

15 結晶工学 | 一般セッション(ポスター講演): 15.1 バルク結晶成長

[20a-P07-1~1] 15.1 バルク結晶成長

[20a-P07-1]

混晶バルクSiGe結晶の機械的特性 III

○荒井 康智¹、内田 茂樹²、神田 剛²、草間 正寛²、椿 浩二²、片野 佳文²、片岡 正巳³、佐々木 新悟³、
佐藤 靖則³、松村 億久³、小八重 竹夫³、川崎 拓也³ (1.宇宙機構、2.トプコン、3.ティーディーワイ)

混晶バルク SiGe 結晶の機械的特性 III

Mechanical properties of bulk SiGe crystals III

○荒井 康智¹、内田 茂樹²、草間 正寛²、神田 剛²、椿 浩二²、片野 佳文²、片岡 正巳³、
佐々木 新悟³、佐藤 靖則³、松村 億久³、小八重 竹夫³、川崎 拓也³

(1.JAXA、2.トプコン、3. ティーディーワイ)

○Y. Arai¹, S. Uchida², Y. Katano², K. Tsubaki², T. Kanda², M. Kusamai², M. Kataoka³, S. Sasaki³,
Y. Sato³, O. Matsumura³, T. Kobae³ and T. Kawasaki³

(1. JAXA, 2. TOPCON, 3. TDY)

E-mail: arai.yasutomo@jaxa.jp

【背景と目的】混晶系SiGe半導体合金は、宇宙用の熱電変換材料、電子デバイス材料等として実用化されており、近年は合金化による高硬化化と3~5 μm および8~12 μm の2波長透過特性を利用した赤外線材料として期待されている。我々は、TLZ法 (Traveling Liquidus Zone method) 等で育成したバルクSiGe結晶について、ナノインデントレーション法によるHardnessの組成依存性、SiGe結晶Gibbs自由エネルギー、圧縮率組成依存性等を用いた密度揺らぎ、多結晶SiGeを利用した体積弾性率・ずり弾性率の組成依存性等を報告してきた[1]。本報告では、Hardnessについて先行研究との比較とを行い、結晶構造や弾性率との相関を議論する。

【結果・考察】 SiGe 結晶の Hardness はエピタキシャル膜[2]とバルク[1, 3]、焼結体[4]、さらに MD 計算[5]で値が異なり、ベンチマークが必要とされている。図 1 に室温における $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 結晶の Hardness について先行研究の報告例を示す[1-5]。▲の MD 計算結果[5]と一点鎖線のエピタキシャル膜の計測値[2] (ナノインデシミュレーション法) は比較的近い組成依存性を示しているが、点線で示した Cz 法バルク結晶の組成依存性[3]は線形依存性に近く、□の焼結体[4]も含めて、エピタキシャル膜とは中間組成の Hardness に数 GPa の差がある。なお、焼結体は Vickers 法、点線のバルク結晶は Knoop 硬度、●の TLZ 法で育成した多結晶はナノインデシミュレーション法で計測されている。図 1 の TLZ-SiGe(●)[1]は組成依存性が Vegard 則より Bowing 則に従うが、薄膜(一点鎖線)のような顕著な硬度の上昇はなく、最大値を示す組成も Si リッチ側(Si70Ge30 付近)にシフトしている。Si80Ge20 組成について Hardness の値を比較すると、TLZ バルク、焼結

体、Cz バルク、エピタキシャル膜結晶の順に大きくなり、粒界やアモルファス物質の介在、結晶粒サイズ等が Hardness に大きく影響していることが判る。本報告では、SiGe 硬さの基準提案を目指して、バルク SiGe 結晶の Hardness と体積・ずり弾性率の関係を整理するとともに、単結晶バルクの音速測定から導出した弾性定数について報告を行う予定である。

【謝辞】本研究の一部は防衛装備庁安全保障技術研究推進制度(JPJ004596)の支援を受けたものである。また、本研究を実施するにあたり、実験・解析に関し多大なご助言を頂いた木下恭一氏に感謝申し上げます。

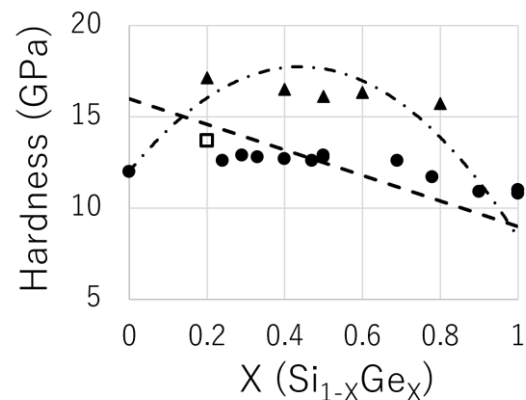


Fig. 1. Hardness of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ crystals. ●:TLZ-Bulk SiGe, □: spark plasma sintering, ▲: MD simulation, dashed line: Bulk SiGe, dashed dotted line: epitaxial layers.

- [1] 荒井、他. 第 71 回 応用物理学会 春季学術講演会.
- [2] B. Roos *et al.*, Solid State Phenom.,**47-48**(1996)509-516.
- [3] I. Yonenaga, Maert.Sci. Eng., A234-236 (1997) 559-562.
- [4] S. Bathula *et al.*, Appl. Phys. Lett., 105 (2014) 061902.
- [5] Van-Trung Pham, Mater. Sci. Semicond. Process., 123, 105568 (2021).

15 結晶工学 | 一般セッション(口頭講演): 15.1 バルク結晶成長

[20p-D62-1~14] 15.1 バルク結晶成長

[20p-D62-1]

Ru-Mo-W 単結晶線材のDewetting マイクロ引き下げ法における偏析挙動および電気抵抗率の組成依存性

○米村 虎太郎^{1,2}、村上 力輝斗²、糸井 椎香³、鎌田 圭^{3,4}、堀合 毅彦^{2,4}、花田 貴²、山路 晃広^{2,4}、吉野 将生^{2,4}、佐藤 浩樹^{2,4}、大橋 雄二^{2,4}、黒澤 俊介^{2,4}、横田 有為^{2,4}、吉川 彰^{2,4} (1.東北大工、2.東北大金研、3.C&A、4.東北大NICHe)

[20p-D62-2]

Mg過剰組成における共晶体構造Mg₂Si/Si熱電結晶の作製と評価

○横田 有為^{1,2}、荻野 拓³、佐藤 浩樹^{2,3}、奥野 敦⁴、堀合 毅彦²、吉川 彰^{1,2} (1.東北大金研、2.東北大NICHe、3.産総研、4.三幸)

[20p-D62-3]

VB法によるFe-Ga単結晶育成条件の改善

○泉 聖志¹、辰宮 一樹¹、佐藤 昌明¹、藤井 源¹、神野 宏太¹、大久保 和彦¹ (1.住友金属鉱山)

[20p-D62-4]

TLZ法により育成したSiGe結晶におけるB濃度とホール移動度の検討

○小島 真一¹、太子 敏則¹、荒井 康智²、木下 恭一³ (1.信州大、2.JAXA、3.明治大)

[20p-D62-5]

FZ法によるZn添加β-Ga₂O₃単結晶の育成

○(M1)漆畑 大地¹、長尾 雅則¹、丸山 祐樹¹、綿打 敏司¹ (1.山梨大工)

[20p-D62-6]

FZ法による[001]に制御したGaFeO₃単結晶の育成

○(M1C)高野 悠太¹、丸山 祐樹¹、長尾 雅則¹、綿打 敏司¹ (1.山梨大学)

[20p-D62-7]

粒界ネットワーク解析を用いたAl₂O₃微小結晶球製造における凝固開始時のメカニズム解明

○(M2)池田 翔太郎¹、沓掛 健太郎^{1,2,3}、工藤 博章⁴、勝部 涼司¹、宇佐美 徳隆^{1,2,5} (1.名大院工、2.名大未来研、3.理研AIP、4.名大院情報、5.名大未来機構)

[20p-D62-8]

溶融凝固法による層状オキシカルコゲナイドの単結晶育成と物性評価

○加藤 隆寛^{1,2}、岩佐 祐希¹、横田 有為³、石田 茂之¹、堀合 毅彦³、吉川 彰³、西尾 太一郎²、永崎 洋¹、荻野 拓¹ (1.産総研、2.東理大、3.東北大)

[20p-D62-9]

Fe添加Lu₂Si₂O₇結晶の育成およびその光学特性

○堀合 毅彦¹、横田 有為²、吉野 将生¹、吉川 彰^{1,2} (1.東北大NICHe、2.東北大金研)

[20p-D62-10]

Ce³⁺,Pr³⁺共添加Lu₂Si₂O₇の単結晶成長およびCe³⁺/Pr³⁺比の最適化

○阿部 柚佳^{1,2}、堀合 毅彦^{2,3}、横田 有為^{2,3}、吉野 将生^{2,3}、村上 力輝斗²、花田 貴²、山路 晃広^{2,3}、佐藤 浩樹^{2,3}、大橋 雄二^{2,3}、黒澤 俊介^{2,3}、鎌田 圭^{2,3}、吉川 彰^{2,3} (1.東北大工、2.東北大金研、3.東北大NICHe)

[20p-D62-11]

AlTaO₄結晶の育成と発光特性評価

○山路 晃広^{1,2}、黒澤 俊介^{1,2}、吉川 彰^{1,2} (1.東北大NICHe、2.東北大金研)

[20p-D62-12]

Y(Ta_{1-x}Nb_x)O₄ single-crystal scintillators

○(D)YUESHEN ZHOU^{1,2}, Dongsheng Yuan¹, Garica Villora¹, Kiyoshi Shimamura^{1,2} (1.NIMS, 2.Waseda Univ.)

[20p-D62-13]

熱処理を通じたCsLiB₆O₁₀結晶中における光散乱欠陥形成機構の調査

○片岡 義博¹、松實 優斗¹、大浦 龍之介²、村井 良多³、高橋 義典³、高澤 秀生¹、宇佐美 茂佳¹、今西 正幸¹、丸山 美帆子¹、森 勇介^{1,3}、吉村 政志^{2,3} (1.阪大院工、2.阪大レーザー研、3.創晶超光)

[20p-D62-14]

内部欠陥低減に向けたSrB₄O₇の種結晶の極性検討

○畠山 朋也¹、小林 大也¹、谷川 淳¹、高澤 秀生¹、村井 良多²、高橋 義典²、五十嵐 裕紀³、南部 誠明⁴、宇佐美 茂佳¹、今西 正幸¹、丸山 美帆子¹、森 勇介^{1,2}、吉村 政志^{2,4} (1.阪大院工、2.創晶超光、3.ギガフォトン、4.阪大レーザー研)

Ru-Mo-W 単結晶線材の Dewetting マイクロ引き下げ法における偏析挙動 および電気抵抗率の組成依存性

Ru-Mo-W single crystal wire segregation behaviour grown by the Dewetting
micro-pulling-down method and relationship between resistivity and composition

東北大工¹, 東北大金研², C&A³, 東北大 NICHe⁴, [○](M2) 米村虎太郎^{1,2}, 村上力輝斗²,
糸井椎香³, 鎌田圭^{3,4}, 堀合毅彦^{2,4}, 花田貴², 山路晃広^{2,4}, 吉野将生^{2,4}, 佐藤浩樹^{2,4},
大橋雄二^{2,4}, 黒澤俊介^{2,4}, 横田有為^{2,4}, 吉川彰^{2,3,4}

Grad. Sch. Eng., Tohoku Univ.¹, IMR, Tohoku Univ.², C&A Corp.³, NICHe, Tohoku Univ.⁴,

[○]Kotaro Yonemura^{1,2}, Rikito Murakami², Shiika Itoi³, Kei Kamada^{3,4}, Takahiko Horiai^{2,4}, Takashi

Hanada², Akihiro Yamaji^{2,4}, Masao Yoshino^{2,4}, Hiroki Sato^{2,4}, Yuji Ohashi^{2,4}, Shunsuke Kurosawa^{2,4},

Yuui Yokota^{2,4}, Akira Yoshikawa^{2,3,4}

E-mail: kotaro.yonemura.q1@dc.tohoku.ac.jp

【背景】

本研究グループが開発した新規 Ru-Mo-W 合金 (Ruscaloy) 単結晶線材は、1600°C、3000 h 以上の真空中加熱への耐久性を有し[1]、有機 EL 薄膜製造に利用される真空蒸着法の運転効率を高める材料として期待されている。一方、Ruscaloy 線材の製造に用いられる単結晶育成法の Dewetting μ -PD 法では、マクロ偏析が生じることで電気抵抗率が変動する。そのため Ruscaloy の製造品質の安定化のために、組成変化の挙動と結晶育成条件を明らかにすることが求められている。Dewetting μ -PD 法におけるマクロ偏析の実効偏析係数 (k_{eff}) は、引下速度によって k_0 から 1 まで変化しうる可能性が指摘されている。そこで本研究では、第一に引下速度と k_{eff} の関係を定量化し、Dewetting μ -PD 法を用いた Ruscaloy の偏析挙動を解明すること、第二に Ru-Mo-W 三元系における組成と電気抵抗率の関係を定量化し、組成変化が電気抵抗率に及ぼす効果を明らかにすることを目的とした。

【実験方法】

純度 99.9%以上の Ru, W, Mo 原料からアーク溶解法にて作製したインゴットを用いて、異なる組成を持つ複数の多結晶ロッド試料 (2 x 2 x 20 mm) を作製し、四端子法により室温での電気抵抗率を測定した。また Dewetting μ -PD method により ϕ 0.8mm の Ru₆₀Mo₁₅W₂₅ 合金の単結晶線材を引き下げ速度 10, 30, 100, 160 mm/min にて作製し、走査電子顕微鏡 (SEM)、電子線後方散乱回折 (EBSD) による組織観察、ICP 質量分析法、波長分散型 X 線分光法 (WDX) による組成分析を行った。

【結果】

引下速度 10, 30, 100, 160 mm/min で育成した線材の長さはそれぞれ 6.79, 6.22, 8.04, 11.34 m であった。Fig.1 に作製した多結晶試験片の電気抵抗率の測定結果から得られた電気抵抗率等高線と各線材の結晶化率に応じた組成変化を示す。当三元系の電気抵抗率は W, Mo の組成増加に伴い単調に増大した。また、線材の組成は育成の経過に応じて Mo, W が減少し、減少量は引下速度の高速化に伴って低減した。30 mm/min 以上の引下速度で育成した線材の組成変化は、抵抗率等高線上での抵抗率変動が $\pm 1\%$ 以下となる組成範囲に収まった。Fig.2 にそれぞれの引下速度における k_{eff} を示す。引下速度の高速化に伴って k_{eff} が 1 に近づいた。電気抵抗率の組成依存性と k_{eff} の引下速度依存性を明らかにした。

[1] R. Murakami, A. Yoshikawa et al., Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 114(2023)106235.

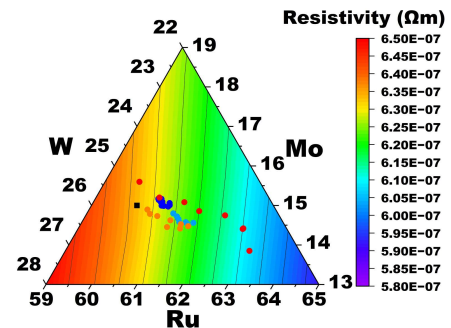


Fig.1: Resistivity map of Ru-MoW ternary system and composition of Ru₆₀Mo₁₅W₂₅ single crystals

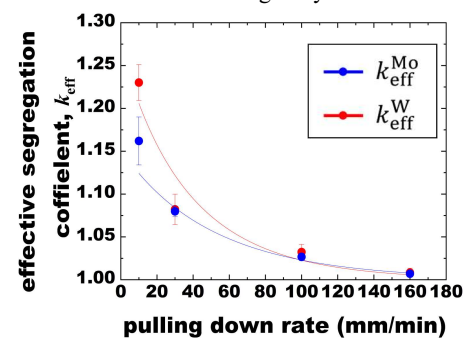


Fig.2: Relationship between k_{eff} and Pulling down rate of grown crystals

Mg 過剰組成における共晶体構造 $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ 熱電結晶の作製と評価

Growth of $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ Thermoelectric Crystals with Eutectic Morphology

from chemical compositions with excess Mg

東北大金研¹, 東北大 NICHe², 産総研³, 三幸⁴

○横田 有為^{1,2}, 荻野 拓³, 佐藤 浩樹^{2,4}, 奥野 敦⁴, 堀合 毅彦², 吉川 彰^{1,2}

IMR, Tohoku Univ.¹, NICHe, Tohoku Univ.², AIST³, SANKO⁴

○Yuui Yokota^{1,2}, Hiraku Ogino³, Hiroki Sato⁴, Atsushi Okuno⁴, Takahiko Horiai²,

Akira Yoshikawa^{1,2}

E-mail: yui.yokota.a5@tohoku.ac.jp

[緒言] 安価で毒性がない元素で構成される熱電材料の Mg_2Si は、環境に配慮した次世代の熱電素子向けの研究が広く行われているものの、性能指数 ZT の向上が課題とされている。これまで、我々は共晶体構造化による Mg_2Si の熱電性能向上を目的に、垂直ブリッジマン(VB)法を用いて共晶体構造 $70\text{mol}\%\text{Mg}_2\text{Si}/30\text{mol}\%\text{Si}$ 結晶を作製し、その特性評価を行ってきた[1,2]。今回は、育成速度を大きくすることで共晶体構造を微細化し、その結果 600°C における ZT を向上させることに成功した。今回は、 $70\text{mol}\%\text{Mg}_2\text{Si}/30\text{mol}\%\text{Si}$ の共晶点から、熱電材料である Mg_2Si の割合を増やした共晶体構造を形成することで熱電特性の向上を目指した。

[実験方法] 出発原料である Mg ($> 2\text{N5}$)および Si ($> 3\text{N}$)粉末を Mg_2Si と Si 共晶点組成である Mg : Si = 47 : 53 ($\text{Mg}_2\text{Si} : \text{Si} = 70 : 30$)およびそこから Mg 側にずらした Mg : Si = 53 : 47 ($\text{Mg}_2\text{Si} : \text{Si} = 80 : 20$), 60 : 40 ($\text{Mg}_2\text{Si} : \text{Si} = 90 : 10$) で秤量・混合し、1 インチ径のカーボン坩堝内に充填した。坩堝の周囲にアルミナ断熱材を設置し、真空チャンバー内 Ar 雰囲気下で高周波誘導加熱により坩堝内の混合粉末を熔融した。熔融原料を坩堝とともに高周波誘導コイル内から引き下げる垂直ブリッジマン(VB)法により結晶育成を行った(Fig.1)。熔融原料を坩堝とともに 10^3 mm/min で下方方向に移動させることで結晶化した。得られた結晶の相分析や局所観察・組成分析を XRD や SEM/EDX で行い、熱電特性のゼーベック係数や電気抵抗率、熱伝導度を測定することで、最終的に各試料の Power Factor と性能指数 ZT を算出した。

[結果・考察] 出発原料を変えて育成した $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ 結晶は、全て Mg_2Si と Si の 2 相のみで構成された共晶体構造を示した。局所構造観察の結果、共晶点組成で作製した $70\text{mol}\%\text{Mg}_2\text{Si}/30\text{mol}\%\text{Si}$ は、結晶全体で Mg_2Si と Si の 2 相で形成された共晶体構造を示した。一方で、Mg 過剰領域で作製した $80\text{mol}\%\text{Mg}_2\text{Si}/20\text{mol}\%\text{Si}$ と $90\text{mol}\%\text{Mg}_2\text{Si}/10\text{mol}\%\text{Si}$ 結晶では、Fig.1(b)に示すように Mg_2Si のクラスターとその周囲に形成された Mg_2Si と Si の共晶体構造が確認された。これは、融液成長中にまず過剰な Mg 分の Mg_2Si 相が形成され、その後、 Mg_2Si のクラスターの周囲に共晶点組成となった融液が Mg_2Si と Si の共晶体構造を形成したことが示唆される。当日は、育成した結晶の熱電特性の評価結果についても報告する。

[1] N. Hayashi, Y. Yokota, *et al.*, *J. Cryst. Growth* 627 (2024) 127533.

[2] 横田他、第 71 回応用物理学会春季学術講演会 (2024) 22p-12N-4.

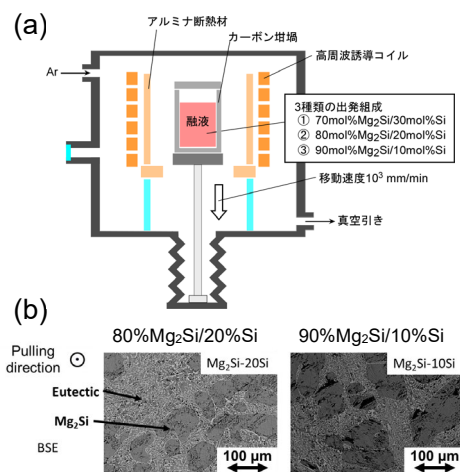


Fig.1. (a) Schematic diagram of VB method. (b) BSE images of $80\text{mol}\%\text{Mg}_2\text{Si}/20\text{mol}\%\text{Si}$ and $90\text{mol}\%\text{Mg}_2\text{Si}/10\text{mol}\%\text{Si}$ crystals.

VB 法による Fe-Ga 単結晶育成条件の改善

Improvement of Fe-Ga single crystal growth conditions by vertical Bridgman method

住友金属鉱山¹

○泉 聖志¹, 辰宮 一樹¹, 佐藤 昌明¹, 藤井 源¹, 神野 宏太¹, 大久保 和彦¹

Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.¹

○Kiyoshi Izumi¹, Kazuki Tatsumiya¹, Masaaki Sato¹, Gen Fujii¹, Kota Jinno¹, Kazuhiko Okubo¹

E-mail: kiyoshi.izumi.d3@smm-g.com

【はじめに】

我々は垂直ブリッジマン(VB) 法を用い、2.6 インチ角の四角柱形状の Fe-Ga 磁歪合金単結晶を育成している[1]。2.6 インチ角の Fe-Ga 単結晶を使用し、IoT (Internet of Things)向けの磁歪式振動発電に使用可能な Fe-Ga 板の加工技術を開発している[2]。今回我々は、2.6 インチ角での Fe-Ga 育成条件を見直し、安定して単結晶を育成することに成功したので、その結果について報告する。

【実験方法】

カーボンヒーターを用いた抵抗加熱式 VB 炉にて、主面方位(100)の Fe-Ga 種子結晶を用い、Ga 濃度 18.5at.% の Fe-Ga 原料を充填し、2.6 インチ角の Fe-Ga 角柱単結晶インゴットを育成した。炉内のカーボン断熱層の構成を変えながら、坩堝降下速度を 2mm/h または 5mm/h とし、試験を継続した。

Fe-Ga 角柱単結晶インゴットは、外観検査および XRD による側面方位測定にて単結晶か否かを評価し、ICP 分析にて Ga 濃度を測定した。

【結果】

1.7 インチ角から 2.6 インチ角への大型化に伴い、多結晶化が多発したため、坩堝降下速度を 2mm/h とし単結晶を獲得したが、種結晶の融解が課題となった。

Fig. 1 に示すように、上部と下部の境界となる円筒状断熱層を厚くし、種結晶格納部分の温度勾配を大きくすることで、種結晶の融解を防止した。更には、坩堝降下速度を 5mm/h にしても安定的に単結晶が育成可能となり、Fig.2 に示す通り Ga 濃度は原料組成に近づいた。

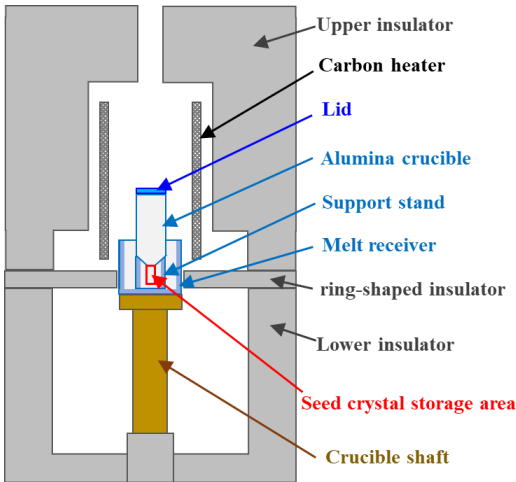


Fig.1 Schematics of vertical Bridgman furnace for Fe-Ga single crystal growth

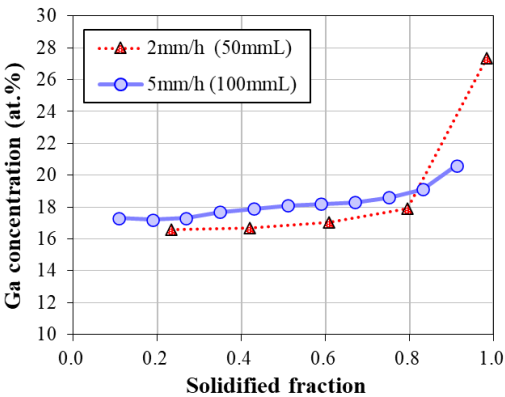


Fig.2 Dependence of Gallium concentration on the solidified fraction about 2.6 inch □ Fe-Ga single crystal

[1] 泉 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-B202-1 (2023)
[2] 泉 他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 22p-12N-6 (2024)

TLZ 法により育成した SiGe 結晶における B 濃度とホール移動度の検討

Study of boron(B) concentration and hall mobility in SiGe crystals

grown by traveling liquidus-zone (TLZ) method

¹信州大, ²JAXA, ³明治大

○小島 真一¹, 太子 敏則¹, 荒井 康智², 木下 恭一³

¹Shinshu University, ²JAXA, ³Meiji University

○Shinichi Kojima¹, Toshinori Taishi¹, Yasutomo Arai², Kyoichi Kinoshita³

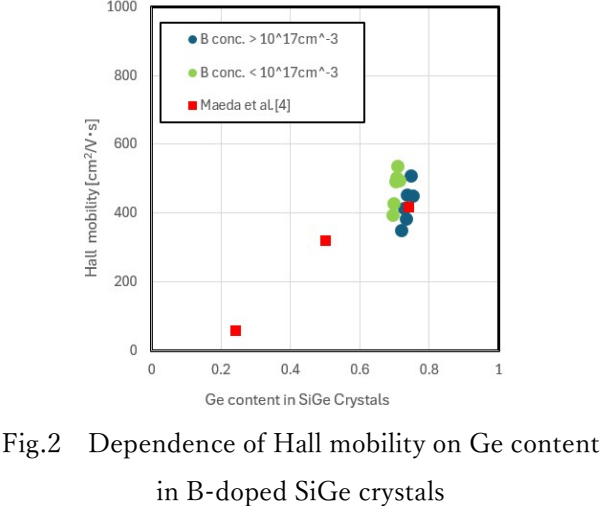
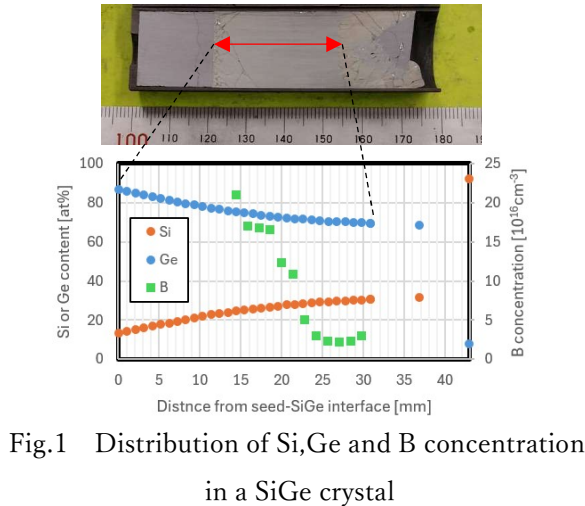
E-mail: 23w2044a@shinshu-u.ac.jp , taishi@shinshu-u.ac.jp

【はじめに】 SiGe は全率固溶体であり、組成を変えることでバンドギャップ等の物性値を Si と Ge の間で連続的に変化させることができるが、CZ 法や VB 法では均一組成の SiGe 結晶を育成することが困難である。また、実用上は不純物濃度の制御が不可欠である。これまでに飽和溶融帯移動法(Traveling Liquidus-Zone : TLZ)[1]による B および P の偏析現象[2, 3]を検討し、均一組成の SiGe において Si, Ge の組成によらず B 濃度は長さ方向で減少し、P 濃度は長さ方向でほぼ均一になることを報告した。本研究では、TLZ による B 添加 SiGe 結晶育成における B 濃度とホール移動度の関係について検討した。

【実験方法】 TLZ 法により B 添加した直径 20mm の SiGe 結晶を育成した。育成した結晶を成長方向に沿って切断し、半割りした片方の試料を鏡面研磨後に EPMA により中心軸上の組成分析を行った。またもう一方の試料を角柱状に切断し、ホール効果によるキャリア濃度測定を実施することで SiGe 結晶中の B 濃度分布およびホール移動度を評価した。

【結果と考察】 育成した SiGe 結晶の成長軸に沿った組成分析結果の代表例を Fig.1 に示す。平均組成は Si_{0.28}Ge_{0.72} であり、B 濃度は成長が進むにつれて 10¹⁷cm⁻³ から 10¹⁶cm⁻³ 台に減少した。ホール効果測定によるホール移動度の評価結果を Fig.2 に示す。Ge 組成比 0.7 から 0.75 におけるホール移動度は 400 から 580cm²/V・s 程度であった。これは報告されている B 添加 Si_{0.26}Ge_{0.74} の移動度[4]に近く、得られた結果は妥当であると判断した。

[1] H. Miyata et al., J. Cryst. Growth **303** (2007) 607.
[2] 水野稔也他, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 25p-F408-9.
[3] 塩原滉太他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 15a-D419-8
[4] T. Maeda et al., J. Appl. Phys. **107** (2015)



FZ 法による Zn 添加 β -Ga₂O₃ 単結晶の育成

Growth of Zn-Doped β -Ga₂O₃ Single Crystals using the FZ method

山梨大¹ [○](M1)漆畑 大地, 長尾 雅則¹, 丸山 祐樹¹, 綿打 敏司¹

Univ. of Yamanashi¹, [○]Daichi Urushibata¹, Masanori Nagao¹, Yuki Maruyama¹, Satoshi Watauchi¹

E-mail: g24tz004@yamanashi.ac.jp

[緒論]

β -Ga₂O₃ は SiC や GaN と比べ、バンドギャップが 4.8~4.9 eV と大きく、高い絶縁破壊電界を有するという点からパワーデバイス材料として期待されている。また、融解凝固により単結晶が育成できることから、低コストで単結晶基板が作製可能であるといった利点もある。 β -Ga₂O₃ はドナー不純物としての Si や Sn を添加することにより *n* 型化が可能であり、 10^{15} ~ 10^{20} cm⁻³ の広い範囲でキャリア(ドナー)密度の制御が実現している[1]。しかし、*p* 型化は困難であり、未だデバイス応用可能な材料の作製に至っていない。その中、 β -Ga₂O₃ に対してアクセプター不純物として働く可能性が報告されている Zn(Zn²⁺)[2, 3]に着目した。本研究では、ルツボによる不純物混入のない浮遊帯域溶融法(FZ 法)により、Zn 添加 β -Ga₂O₃ 単結晶の育成を試み、Zn 添加が結晶育成に与える影響や育成した β -Ga₂O₃ 相の異相析出について調べた。

[実験方法]

Ga_{2-x}Zn_xO_{3-y}(*x* = 0.002 ~ 0.2, Zn: 0.1~10 at%)となるように β -Ga₂O₃(4N)と ZnO(3N)の粉末を秤量した。その後、エタノールにより湿式混合し、700°Cと 1000°Cでそれぞれ 10 h 焼成を行った。作製した粉末をゴムチューブに詰め、冷間等方圧プレス機(CIP)により 300 MPa で加圧し棒状に成型したものを 1450°Cで 10 h 焼結し、原料棒とした。作製した原料棒は、およそ 7 mmφ となった。1.5 kW のハロゲンランプ 4 つを加熱光源(赤外線加熱)とした FZ 装置(株式会社クリスタルシステム : FZ-10000-H-III-VPS-YT)により結晶育成を行った。種結晶には<010>方位の無添加 β -Ga₂O₃ 単結晶を用いた。育成速度を 5 mm/h、雰囲気は合成空気を用いた。Zn 添加した原料粉末を、紫外可視近赤外分光法(UV-Vis)を用いて赤外線領域の吸収について評価した。育成した結晶は走査型電子顕微鏡(SEM)とエネルギー分散型 X 線分光法(EDS)を用いて異相の有無を調べた。また、Zn の固溶限界を調査するため、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)を用いて定量分析を行う予定である。

[実験結果]

無添加の β -Ga₂O₃ は、ハロゲンランプによる加熱(赤外線加熱)によって融解するのに対し、Zn 添加を行った原料棒では、同程度のランプ出力電力で融解が起こらなかった。Zn 添加 β -Ga₂O₃ と無添加 β -Ga₂O₃ 粉末について赤外線領域の吸収を調べたところ、赤外線吸収に大きな低下は確認されなかったことから、原料棒加熱時に酸素欠損が生じて Ga の還元が起こることで赤外線吸収が上昇し、原料棒が融解するものと考え、Zn 添加によって加熱時の酸素欠損が起こりにくくなったものと結論付けた。そこで、種結晶に用いている無添加 β -Ga₂O₃ を融解し、原料棒に接触させることで原料棒を融かし、溶融帯を形成することに成功した。また、Zn 添加量(原料棒)の増加に伴い、結晶育成時のランプ出力電力は低下した。Fig.1 に Zn 添加量 5 at%の原料棒を用いて育成した結晶(a)と育成初期部の SEM 像(b)を示す。原料棒中の Zn 添加量が 5 at%(*x* = 0.1)以上になると育成結晶中に異相として ZnGa₂O₄ の析出が確認された。この母相部分(β -Ga₂O₃ 相)の Zn 濃度を定量することで β -Ga₂O₃ に対する Zn の固溶限界について考察を行う予定である。

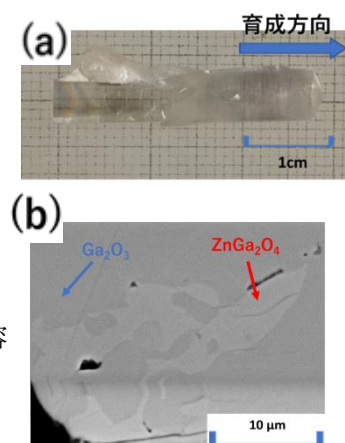


Fig.1 (a)Overall image (b)SEM image of the initial growth region of the grown crystal using 5 at% Zn doped feed rod.

- [1] 東脇正高, ペータ酸化ガリウムデバイス, 応用物理, 90 巻 5 号, 2021.
- [2] A. K. Singh *et al.* Structural and photoluminescence properties of Co-Sputtered p-type Zn-doped β -Ga₂O₃ thin films on sapphire substrates. *Journal of Luminescence*, 260 (2023) 119836.
- [3] Q. Feng *et al.* Catalytic growth and characterization of single crystalline Zn doped p-type β -Ga₂O₃ nanowires. *Journal of Alloys and Compounds*, 687 (2016) 964-968.

FZ 法による[001]に制御した GaFeO₃ 単結晶の育成

Growth of GaFeO₃ single crystals controlled at [001] by FZ method

山梨大¹ [○](M1)高野悠太, 丸山 祐樹¹, 長尾 雅則¹, 綿打敏司¹

Univ. of Yamanashi¹, [○]Yuta Takano¹, Yuki Maruyama¹, Masanori Nagao¹, Satoshi Watauchi¹

E-mail: g24tz012@yamanashi.ac.jp

[緒論]

Ga₂O₃ は大きなバンドギャップを持ち、パワーデバイス等への応用が期待されている。Ga₂O₃ には α 、 β 、 γ 、 δ 、 κ (ϵ) の 5 つの多型がある。準安定相の κ -Ga₂O₃ は強誘電性を持ち、高密度の 2 次元電子ガスを形成するため、高電子移動度トランジスタのバリア材料やゲート誘電体として期待されている[1]。Ga₂O₃ 等を基板結晶として κ -Ga₂O₃ 薄膜成膜の報告がある[2]がマルチドメインであり単ドメインにはなっていなかった。対して、 ϵ -GaFeO₃ の(001)を基板結晶として良好な κ -Ga₂O₃ 薄膜が成膜されたといった報告がなされた[1]。これは ϵ -GaFeO₃ と κ -Ga₂O₃ の格子整合性が高いことが起因していると考えられる。GaFeO₃ は有力なマルチフェロイック材料として注目されていて、単結晶育成や物性測定が報告が多くされている[3]。しかし、GaFeO₃ の成長方位に関する研究が行われていないことから、本研究では、基板単結晶に用いられた ϵ -GaFeO₃ 単結晶に着目し、その単結晶育成における成長方位の同定と育成結晶の結晶性評価を行い、[001]方向に育成方向を制御した結晶育成を試みた。

[実験方法]

出発原料として β -Ga₂O₃(4N)と Fe₂O₃(4N)を用いて、 ϵ -GaFeO₃ 組成(Ga:Fe=1:1 mol)となるように乾式混合後、大気雰囲気下で 1473 K で 12 時間仮焼した。仮焼粉を乾式混合し再度同じ条件で焼成した。焼成粉を乾式混合後、300 MPa の静水加圧で丸棒状に成形し、1573 K で 24 時間焼結して原料棒を作製した。原料棒のサイズは 7~9 mm ϕ ×20~70 mmL であった。作製した原料棒を用いて四稜円面鏡型赤外線集中加熱炉で FZ 法により単結晶を育成した。育成条件として 1.0 MPa の酸素圧が必要であることから[4]、肉厚 5mm の石英管を用いて、育成速度 3mm/h、シャフト回転速度(上/下) 3/20 rpm の条件で結晶育成を行った。種結晶に多結晶棒を用いた育成結晶に対して EBSD 測定や X 線回折装置で(200)のロックンカーブ測定を行い、結晶の成長方位や結晶性を評価した。また、種結晶を[001]に切り出し[001]に制御した ϵ -GaFeO₃ 単結晶の育成を行い、その成長断面の EBSD 測定から成長方位を調べた。

[実験結果]

多結晶体を種結晶として用いた育成では育成成長が 25 mm を超えたあたりから育成終端部に明確な 2 回対称のファセット面が確認された。ファセット面が確認された終端部分の育成結晶を切り出し、EBSD 測定を行った。その結果を Fig. 1 の IPF マップに示す。結晶の成長方向は[100](Fig. 1(b))でファセット面は(001)(Fig. 1(c))であることが明らかとなった。また、育成結晶の(200)に対する X 線ロックンカーブの半値幅は 234 arcsec であり基板結晶で用いられている GaN の半値幅 85.7 arcsec[5]と比べると 3 倍程度大きかった。育成方向が[001]となるように種結晶を切り出して GaFeO₃ 単結晶の[001]に制御した単結晶育成を試みた。EBSD 測定から得られた結果を Fig. 2 の IPF マップに示す。育成結晶の成長断面の大部分は単一の[001]に成長した領域(Fig. 2(b))と確認できたが、一部異なる成長方向に成長した領域が確認された(Fig. 2(c))。これらの結果から、異なる方位に成長した領域のない ϵ -GaFeO₃ 単結晶の[001]育成には育成速度を 3mm/h からさらに遅くする等の育成条件のさらなる最適化が必要であるとわかった。

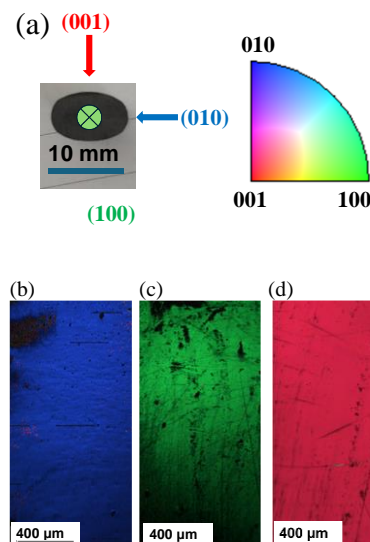


Fig.1 Cross-sectional photographs of grown crystals and IPF mapping obtained by EBSD measurement (a). Cross-sectional photographs of grown crystals (b),(c),(d). IPF mapping for each location

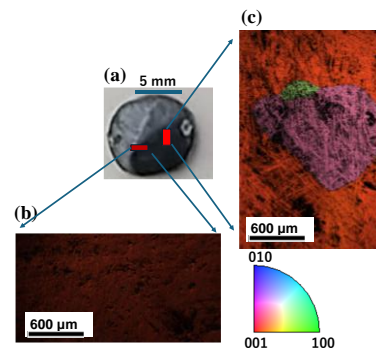


Fig.2 mapping obtained by EBSD measurement of grown crystal with single crystal as seed crystal. (a) Cross section of GaFeO₃ grown crystal, (b) IPF mapping (Single Domain Region), (c) IPF mapping (Multi Domain Region)

- [1] H. Nishinaka *et al.*, *ACS Omega* (2020) **5** 29585–29592
- [2] V.I. Nikolaev *et al.*, *J. Solid State Sci. Technol.* (2020) **9** 045014
- [3] B. Srimathy *et al.*, *Phys. Met. Metallogr.* (2021) **122**, 1234–1240,
- [4] H.J. Van Hook, *J. Am. Ceram. Soc.* (1965) **48** 470–472

粒界ネットワーク解析を用いた Al_2O_3 微小結晶球製造における凝固開始時のメカニズム解明

Elucidation of the mechanism of solidification initiation in the production of Al_2O_3 microcrystal spheres using grain boundary network analysis

名大院工¹, 名大未来研², 理研 AIP³, 名大院情報⁴, 名大未来機構⁵

○(M2) 池田 翔太郎¹, 沓掛 健太郎^{1,2,3}, 工藤 博章⁴, 勝部 涼司¹, 宇佐美 徳隆^{1,2,5}

Grad. Eng. Nagoya Univ.¹, IMASS², AIP, RIKEN³, Grad. Info. Nagoya Univ.⁴, InFuS-Nagoya Univ.⁵

○Shotaro Ikeda¹, Kentaro Kutsukake^{1,2,3}, Hiroaki Kudo⁴, Ryoji Katsube¹, Noritaka Usami^{1,2,5}

E-mail: ikeda.shotaro.c1@s.mail.nagoya-u.ac.jp

【はじめに】 Al_2O_3 微小結晶球は、熱伝導フィルターとして広く実用化されており、 Al_2O_3 の熱伝導率を上昇させることで放熱効率の向上が可能になる。バルクの多結晶材料において、結晶粒界は熱伝導を妨げることから、微小結晶球においても結晶粒が少ないほど熱伝導率が高くなると考えられる。しかし、結晶粒が少ない微小結晶球の製造プロセスは確立されていない。我々は、簡便な装置で大量製造が可能な火炎法に着目し、結晶成長メカニズムの解明に基づき高熱伝導率の結晶成長条件の確立を目指している。これまでに、結晶粒間の相対方位関係を可視化する粒界ネットワーク解析より、結晶成長過程での双晶発生、凝固完了後の小角粒界発生などのメカニズムの推定が可能となった[1]。しかし、凝固開始時のメカニズムは未解明であり、原料が完全に溶融してから凝固したか、原料が部分的に溶融した状態から未溶融原料を起点として凝固したかは分かっていなかった。そこで本研究では、凝固開始時のメカニズム解明に向けた知見獲得を目指した。

【実験方法】焼結体の Al_2O_3 粉末を原料とし、火炎法で製造した微小球結晶を解析した。まず、結晶球を樹脂に埋め込み、研磨して断面出しを行った。次に、EBSD 法で結晶球断面の結晶方位分布を取得し、双晶関係と小角粒界関係を判定し、これらの関係を粒界ネットワークグラフにより可視化した。

【結果と考察】結晶球の結晶方位分布と粒界ネットワークグラフを Fig. 1 に示す。粒界ネットワークグラフはノード（点）とエッジ（線）で構成されており、ノードは結晶粒、エッジは結晶粒界関係に対応している。エッジの色は結晶粒界関係の種類を示している。また、近接するノードが、エッジで結ばれず孤立している場合は、結晶粒間には大角粒界があると推定できる。粒界ネットワーク解析の結果、Fig. 1 (b, d) に示

すように連結性が高いケースとほとんど連結していないケースが存在した。連結性が高いケースは小角粒界と双晶粒界が多い。これらは結晶成長過程や凝固完了後に発生していると推定でき、連結したノード同士は共通の結晶核から成長した結晶粒を示すと考えられる[1]。よって、このケースは結晶成長した領域が大きいことを示しており、原料の大部分または全部が溶融してできたと推定できる。一方で、ほとんど連結していないケースは大角粒界が多い。そこで、ほとんどの溶融・凝固プロセスでは大角粒界が多数形成する可能性は稀であることや、結晶粒径が原料である焼結体と比較して大きいことを考えると、このケースは部分的にしか溶融していなかったと推定される。

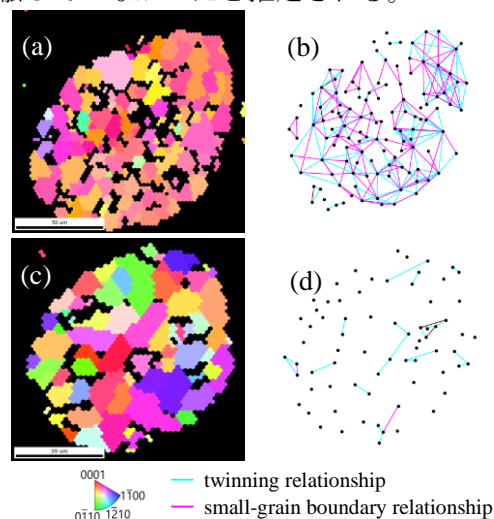


Fig. 1. IPF map (a, c) and grain boundary network graph (b, d) of crystal spheres solidified from a most or all molten state (a, b) or a partial molten state (c, d).

【謝辞】本研究は、JST CREST (JP MJCR17J1) の支援のもと行われた。

【参考文献】[1]池田他, JCCG-52, 06a-P02, 2023

溶融凝固法による層状オキシカルコゲナイドの単結晶育成と物性評価

Single crystal growth by melt-solidification method and physical properties

characterization of layered oxychalcogenide

産総研¹, 東京理科大², 東北大³, [○]加藤 隆寛^{1,2}, 岩佐 祐希¹, 横田 有為³, 石田 茂之¹,

堀合 毅彦³, 吉川 彰³, 西尾 太一郎², 永崎 洋¹, 荻野 拓¹

AIST.¹, Tokyo Univ. Sci.², Tohoku Univ.³ [○]Takahiro Kato^{1,2}, Yuki Iwasa², Yuui Yokota³,

Shigeyuki Isida¹, Takahiko Horiai³, Akira Yoshikawa³, Taichiro Nishio^{1,2}, Hiroshi Eisaki¹

and Hiraku Ogino¹

E-mail: katou.takahiro@aist.go.jp

[背景] 層状複合アニオン化合物は構成元素や結晶構造の自由度が高く様々な機能性を発現するが、分解溶融型であると考えられており、単結晶育成に関してはフラックス法を用いた小型結晶の報告例のみである。 $\text{Sr}_2\text{MCu}_2\text{Se}_2\text{O}_2$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$)は Cu_2Se_2 層と絶縁層である Sr_2MO_2 層を持ち、層状構造に由来する量子効果により、バンドギャップの増加や低熱伝導率による優れた熱電特性が期待されるため、p型透明導電体、熱電材料としての応用が検討されている。最近我々は、これらの化合物が試料を密閉し成分揮発を抑制した環境下において調和溶融型であることを報告した[1, 2]。今回は溶融凝固法を用いてこれらのmmオーダーの単結晶を育成するとともに、物性及びそれらの異方性の評価を試みた。

[実験及び結果] 熱分析により融点を解析した後、固相反応法で合成した多結晶試料を用いて単結晶の育成を行った。多結晶試料をタンマン管に挿入した状態で石英管に封入し、融点以上の温度で48時間焼成後、 2°C/h で徐冷を行った。その結果Fig.1に示すように、 1 mm^2 以上の平板状単結晶を得ることに成功した。これらの単結晶を用いて、4端子法を用いて抵抗率の異方性を評価した。抵抗率は $a(b)$ 軸方向と c 軸方向どちらも半導体的な挙動を示すものの、いずれも温度依存性は小さかった。また、面内方向 $a(b)$ 軸方向に対し、面間方向である c 軸方向は 10^3 倍程度高い抵抗率を示しており、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ などの層状酸化物に見られるような抵抗率の大きな異方性を示した(Fig.2)。育成した単結晶や物性評価の詳細については講演にて議論する。



Fig. 1 溶融凝固法により育成した $\text{Sr}_2\text{CoCu}_2\text{Se}_2\text{O}_2$ の単結晶

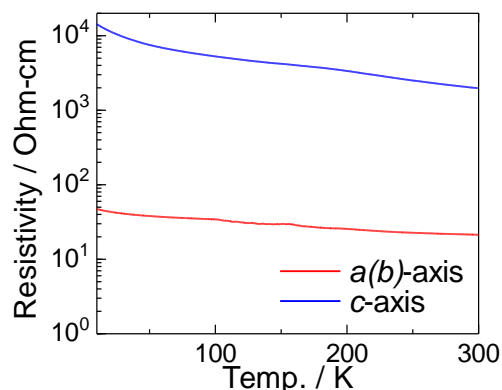


Fig.2 $\text{Sr}_2\text{CoCu}_2\text{Se}_2\text{O}_2$ 単結晶の抵抗率異方性

[1] T. Kato et al., *Ceram. Int.*, **50**, (2024) 21505., [2] 加藤隆寛他, 第84回応用物理学会秋季学術講演会

Fe 添加 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶の育成およびその光学特性

Crystal growth and optical properties of Fe-doped $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

東北大 NICHe¹, 東北大金研² °堀合 毅彦¹, 横田 有為², 吉野 将生¹, 吉川 彰^{1,2}

NICHe, Tohoku Univ.¹, IMR, Tohoku Univ.², °Takahiko Horiai¹, Yuui Yokota², Masao Yoshino¹,

Akira Yoshikawa^{1,2}

E-mail: takahiko.horai.a5@tohoku.ac.jp

【研究背景】 人体を透過する 650~950 nm や光ファイバーの光損失が小さい 800~900 nm といった赤色領域での発光を有するシンチレータは、がんの X 線治療時における線量リアルタイムモニタリングや原子炉内等の過酷な環境下での線量モニタリング応用に向けて近年盛んに研究が行われている。化学的に安定な酸化物結晶に着目すると、遷移金属イオン (Cr^{3+} , Mn^{4+}) を発光中心として微量添加した検討が行われてきているが、発光波長が 720 nm 程度と少し短く、より長波長側に発光を有するシンチレータの開発が求められている [1,2]。さらなる発光の長波長化に向けて、発光中心として Fe^{3+} を用いることに着目した。 Fe^{3+} は四面体配位では ~750 nm 程度の発光を示すが、八面体配位では 800 nm よりも長波長に発光ピークを有することが報告されている [3]。そこで本研究では、歪んだ八面体配位を有する $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ に Fe^{3+} を微量添加した新規赤色発光を有するシンチレータの開発を行うことにした。

【実験方法および結果】

マイクロ引下げ法を用いて ($\text{Fe}_x\text{Lu}_{1-x}$) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($0.002 \leq x \leq 0.030$) の単結晶育成を行った。原料粉末として、純度 99.9% 以上の SiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CeO_2 , Lu_2O_3 を使用し、 $\text{Ar} + 2\% \text{O}_2$ 雰囲気下において、0.03 mm/min で引下げを行うことで単結晶を育成した。育成した試料は、厚さ 1 mm

Fig. 1 Photoluminescence excitation spectra (dashed line) and emission spectra (solid line) of the grown ($\text{Fe}_x\text{Lu}_{1-x}$) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$

で切断・両面鏡面研磨を行い、結晶構造および光学特性評価を行った。

育成した結晶の粉末 X 線回折測定の結果から、すべての結晶において結晶系および空間群が、それぞれ単斜晶系および $C2/m$ であることを確認した。図 1 に育成した ($\text{Fe}_x\text{Lu}_{1-x}$) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ のフォトルミネッセンス励起・発光スペクトルを示す。295nm に $\text{O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ の電荷移動遷移に由来する励起ピークがみられた。また、励起波長 295 nm で励起することで、約 840 nm に $\text{Fe}^{3+} {}^4\text{T}_1 ({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1 ({}^6\text{S})$ 遷移に由来するブロードな発光を得ることができた。

[1] K. Seki, et al., Chem. Lett. 43 (2014) 1213.

[2] B. Malysa, et al., J. Lumin. 171 (2016) 246.

[3] D. Liu, et al., Light: Science & Applications 11 (2022) 112.

Ce^{3+} , Pr^{3+} 共添加 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の単結晶成長および $\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 比の最適化

Single crystal growth of Ce^{3+} , Pr^{3+} co-doped $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

and optimization of $\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ ratio

東北大工¹, 東北大金研², 東北大 NICHe³ ○(M2)阿部 柚佳^{1,2}, 堀合 毅彦^{2,3}, 横田 有為^{2,3},
吉野 将生^{2,3}, 村上 力輝斗², 花田 貴², 山路 晃広^{2,3}, 佐藤 浩樹^{2,3}, 大橋 雄二^{2,3},
黒澤 俊介^{2,3}, 鎌田 圭^{2,3}, 吉川 彰^{2,3}

Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.¹, IMR, Tohoku Univ.², NICHe, Tohoku Univ.³, ○Yuka Abe^{1,2},
Takahiko Horiai^{2,3}, Yuui Yokota^{2,3}, Masao Yoshino^{2,3}, Rikito Murakami², Takashi Hanada²,
Akihiro Yamaji^{2,3}, Hiroki Sato^{2,3}, Yuji Ohashi^{2,3}, Shunsuke Kurosawa^{2,3}, Kei Kamada^{2,3},
Akira Yoshikawa^{2,3}

E-mail: yuka.abe.p5@dc.tohoku.ac.jp

【背景】 Ce^{3+} 添加 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{Ce}:\text{LPS}$) シンチレータは、高い発光量 (26,300 photons/MeV) と速い減衰時間 (~38 ns) などの有望な特性を有している [1]。 $\text{Ce}:\text{LPS}$ はこれらの優れた特性、および高温においても安定した発光効率を示すことから、陽電子放出断層撮影や石油探査装置などへの応用が期待されている。特性改善に向けて、既存のシンチレータにおいて発光中心の共添加に関する研究が広く行われており、 $\text{Ce}:\text{LPS}$ においても Pr^{3+} を共添加することでシンチレーション特性が向上する傾向があることが報告されている [2]。そこで本研究では $\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 比の最適化を目的とし、 Ce^{3+} と Pr^{3+} の比を系統的に変化させた Pr^{3+} 共添加 $\text{Ce}:\text{LPS}$ 単結晶の育成および評価を行った。

【実験方法】出発原料として CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Lu_2O_3 、 SiO_2 粉末を用い、マイクロ引下げ法により結晶育成を行った [3]。種結晶として LPS 単結晶を使用し、 $\text{Ar} + 2\% \text{O}_2$ 雰囲気下において 0.03 mm/min の引下げ速度で育成を行った。なお、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 比の最適化に向けて、 $(\text{Ce}_x \text{Pr}_y \text{Lu}_{1-x-y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の x/y 比を系統的に変化させた。作製した試料は粉末 X 線回折測定、フォトルミネッセンス(PL)測定、発光量、および減衰時間などの結晶構造、光学特性、シンチレーション特性を評価した。

【実験結果】マイクロ引下げ法により、 $(\text{Ce}_x \text{Pr}_y \text{Lu}_{1-x-y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ((x, y) = (0.005, 0.000), (0.002, 0.005), (0.005, 0.005), (0.010, 0.005), (0.000, 0.005)) の組成で透明な結晶の育成に成功した。共添加試料において、 Pr^{3+} 4f-5d 遷移に由来する励起ピーク波長で励起 ($\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$) したときに、 Ce^{3+} 5d-4f 遷移に由来の発光が確認され、 Pr^{3+} 5d 準位から Ce^{3+} 5d 準位へのエネルギー遷移が起こっていることが明らかになった。さらに、 Pr^{3+} 5d-4f 遷移に由来する発光の PL 蛍光寿命測定から、蛍光寿命には $\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 比との濃度依存性があることが明らかになった。

[1] L. Pidol et al., J. Phys.: Condens. Matter, 15 (2003) 2091–2102.

[2] H. Feng et al., IEEE Trans. Nucl. Sci., 61 (2014) 271–275.

[3] A. Yoshikawa et al., Opt. Mater., 30 (2007) 6–10.

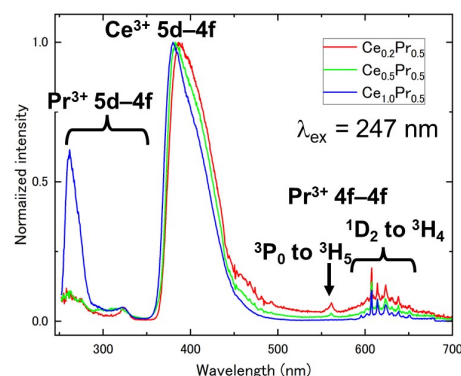


Fig. 1 PL spectra of $(\text{Ce}_x \text{Pr}_y \text{Lu}_{1-x-y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ samples.

AlTaO₄ 結晶の育成と発光特性評価

Crystal growth and luminescent properties of AlTaO₄

東北大 NICHe¹, 東北大金研²,

○山路晃広^{1,2}, 黒澤俊介^{1,2}, 吉川彰^{1,2}

Tohoku Univ. NICHe¹, Tohoku Univ. IMR²

°Akihiro Yamaji^{1,2}, Shunsuke Kurosawa^{1,2}, Akira Yoshikawa^{1,2}

E-mail: akihiro.yamaji.b2@tohoku.ac.jp

近年、近赤外領域発光シンチレータの研究が注目され、その応用先の一つに原子炉建屋等の高線量場でのシンチレータと光ファイバーケーブルを組み合わせた遠隔モニタリングが挙げられる。これまで、我々はCr添加ガーネット結晶を中心に近赤外領域発光シンチレータの研究を行ってきた。これらのシンチレータの発光波長は長くとも760 nm近傍であった。ただ、光ファイバーにおけるレイリー散乱による光損失を抑えるには、より長波長での発光が望まれる。そこで、近赤外発光体として報告されているCr:AlTaO₄に着目した。Cr:AlTaO₄は880 nmに広範な発光を示し、内部量子収率も62.8%ある^[1]。AlTaO₄は粉体やセラミックスでは作製の報告があるものの、結晶育成の報告はほとんどない。そこで、本研究ではCr:AlTaO₄結晶を育成し、その発光特性等を評価した。

純度99.99%の原料粉末を混合しIr坩堝に充填し、高周波加熱マイクロ引下げ法を用いて結晶育成を行った。結晶育成で用いた坩堝はφ3mm径のダイを有し、結晶育成雰囲気は窒素であり、結晶の引き下げ速度は0.05mm/minであった。育成した結晶を粉砕し、粉末X線回折法(粉末XRD)により相同定を行った。

マイクロ引下げ法により育成されたAlTaO₄結晶をFig.1に示す。多数のクラックが見られたが、数ミリ角の透明な結晶体を得られた。また、AlTaO₄結晶の粉末XRDの結果は、過去の文献値(PDF 76-0363)と一致し、単斜晶(C/2m)であることが確認され、異相は検出されなかった。Cr添加の発光特性については本講演で報告する。

【参考文献】 [1] L. Jiang et al., J. Alloy. Compd. 970 (2024) 172544

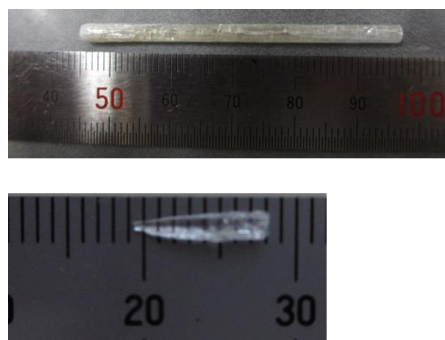


Fig.1 Photographs of as-grown AlTaO₄ crystal (upper) and transparent sample (lower).

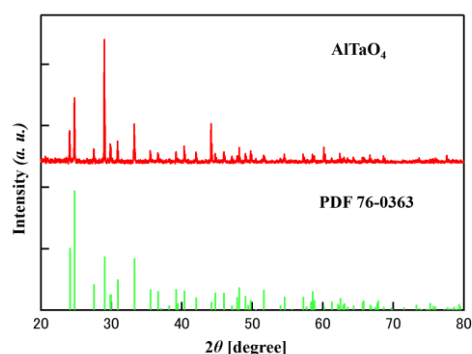


Fig.2 Powder XRD of AlTaO₄ sample.

$\text{Y}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_4$ single-crystal scintillators

National Institute for Materials Science ¹, Waseda Univ. ²

◦ Yueshen Zhou ^{1,2}, Dongsheng Yuan ¹, Encarnación G. Villora ¹, Kiyoshi Shimamura ^{1,2}

E-mail: ZHOU.Yueshen@nims.go.jp

Abstract

Environmental-friendly alternatives to the commercial scintillator CdWO_4 , which contains the toxic element Cd, are highly desired. As potential candidates, in this work the scintillation characteristics of single-crystals of the rare-earth tantalate family $\text{Y}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_4$ are studied. Bulk single-crystals of the Fergusonite structure are grown by the floating-zone (FZ) method covering the whole solid-solution range from YTaO_4 to YNbO_4 . Figure 1(a) shows the stable melt growth of crystals by the FZ. Due to phase transitions upon cooling, transparent single-crystal areas are obtained only partially, as the one seen in the inset. Both YTaO_4 and YNbO_4 exhibit a unique broad X-ray luminescence centered at 339 and 407 nm, respectively. Mixed crystals (up to 2% Nb partial substitution) exhibit both emissions with different ratios depending on composition. The X-ray luminescence spectra are shown in Fig. 1(b). The highest radioluminescence (15900 ph/MeV) and the lowest afterglow (0.008% @ 40 ms) are found for the YTaO_4 crystal. These two characteristics are comparable to those of CdWO_4 . However, the emission shift from UV to visible by Nb-substitution is preferable for Si-photodiode detection, as in the case of CdWO_4 . The optimum Nb concentration for maximum X-ray detection performance is discussed considering the absorption cross-sections, and the emission and detector efficiencies.

Keywords: Tantalates, Single-crystal, Scintillator

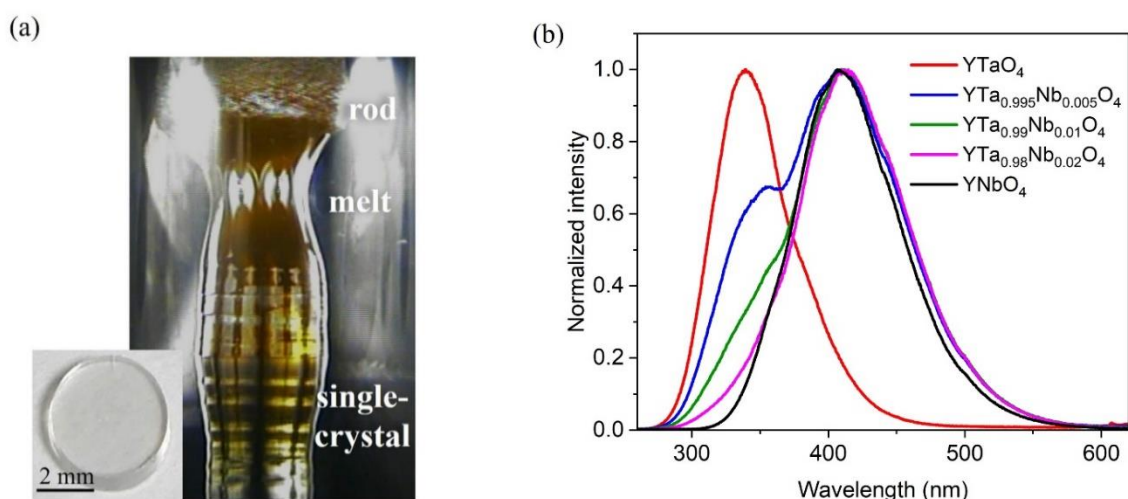


Fig. 1 (a) Photographs of a YTaO_4 crystal growing by the FZ and a transparent both-sides polished plate of 1mm in thickness, (b) X-ray luminescence spectra of $\text{Y}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_4$ single-crystals with Nb-substitutions of 0, 0.5, 1, 2, and 100%.

熱処理を通した CsLiB₆O₁₀ 結晶中における光散乱欠陥形成機構の調査

Investigation of the formation mechanism of light scattering defects in CsLiB₆O₁₀ crystal through thermal treatment

阪大院工¹, 阪大レーザー研², 創晶超光³

○片岡 義博¹, 松實 優斗¹, 大浦 龍之介², 村井 良多³, 高橋 義典³, 高澤 秀生¹

宇佐美 茂佳¹, 今西 正幸¹, 丸山 美帆子¹, 森 勇介^{1,3}, 吉村 政志^{2,3}

Grad. Sch. of Eng., Osaka Univ.¹, ILE, Osaka Univ.², SOSHO CHOKO Inc.³

○Yoshihiro Kataoka¹, Yuto Matsumi¹, Ryunosuke Oura², Ryota Murai³, Yoshinori Takahashi³,
Hideo Takazawa¹, Shigeyoshi Usami¹, Masayuki Imanishi¹, Mihoko Maruyama¹, Yusuke Mori^{1,3}
and Masashi Yoshimura^{2,3}

E-mail: ykataoka@cryst.eei.eng.osaka-u.ac.jp

非線形光学結晶 CsLiB₆O₁₀ (CLBO) の内部には光散乱として観察される点欠陥が含まれており、これまでに熱処理によって著しい増加が生じる現象を報告してきた[1]。また、増加した高散乱領域は表面から時間をかけて消失が進むことも明らかにしている (Fig. 1, 266 nm 光発生方位素子) [2]。CLBO には Cs 欠陥が存在する他、a 軸方向の Cs チャンネルを通して水不純物が侵入することが知られている (Fig. 2) [3, 4]。本研究ではこの光散乱欠陥の増加現象と Cs チャンネルの関係を調べるため、a 軸方位素子に対して新たな熱処理実験を行った。

CLBO 素子 (a×a×c = 5×10×5 mm³, 6 面研磨) を、ガス置換電気炉内に設置して Ar ガス (0.5 L/min) を炉内に流しながら熱処理実験を行った。前回の条件を参考に[1]、素子を 800 °C で 48 h 保持した後、7.3 °C/h の速度で降温した。結晶中の光散乱欠陥は a 軸方向に緑色光レーザーを照射して評価した[2]。素子内部で一様に増加した過去の結果と異なり、特に a 軸方位の表面付近で散乱欠陥が増加していることが明らかになった (Fig. 3)。この結果は欠陥増加が表面 (Cs チャンネル方向) から進行していることを示唆している。Fig. 1 の消失現象も同様に表面から生じることを踏まえ、次の欠陥形成モデルを考察している。加熱中にチャンネルから Cs 成分の拡散と脱離が進み、内部の Cs 欠陥を中心に散乱体が形成される。冷却後、チャンネルから内部に拡散した水不純物が散乱体に吸着して構造変化を引き起こし、高散乱領域を消失させる。今後は引き続きこの欠陥形成モデルの検証を進める他、欠陥抑制技術についても開発する予定である。

本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の「ポスト 5G 情報通信システム基盤強化研究 開発事業」(JPNP20017)、日本学術振興会 (JSPS) の科研費 JP22H01993 の助成を受けて得られた成果である。

[1] 片岡他, 応用物理学会秋季学術講演会, 19a-B202-7 (2023).

[2] 片岡他, レーザー学会学術講演会, F03-19a-IV-01 (2024).

[3] L. Isaenko *et al.*, J. Cryst. Growth, **282**, 407 (2005). [4] L. Kovacs *et al.*, Opt. Mater., **24**, 457 (2003).

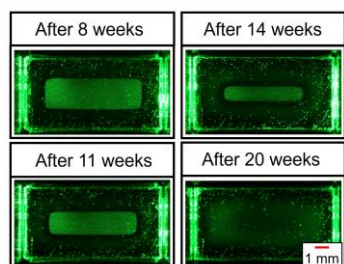


Fig. 1. Temporal changes in the high scattering region after thermal treatment

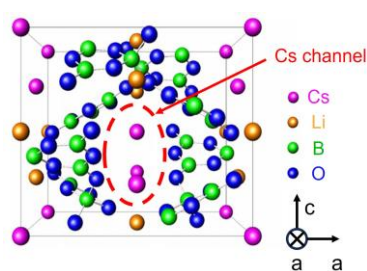


Fig. 2. A projection of the packing feature in a CLBO crystal onto the a-c plane.

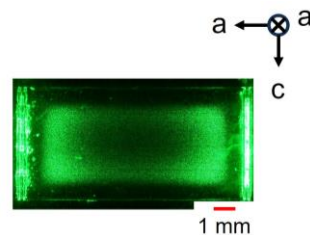


Fig. 3. Observation of light scattering in CLBO sample cut along the a-axis.

内部欠陥低減に向けた SrB_4O_7 の種結晶の極性検討

Investigation of seed polarity of SrB_4O_7 crystal to reduce internal defects.

畠山朋也¹, 小林大也¹, 谷川淳¹, 高澤秀生¹, 村井良多², 高橋義典², 五十嵐裕紀³

南部誠明⁴, 宇佐美茂佳¹, 今西正幸¹, 丸山美帆子¹, 森勇介^{1,2}, 吉村政志^{2,4}

¹ 阪大院工, ² 創晶超光, ³ ギガフォトン, ⁴ 阪大レーザー研

Tomoya Hatakeyama¹, Haruya Kobayashi¹, Jun Tanikawa¹, Hideo Takazawa¹, Ryota Murai²

Yoshinori Takahashi², Hironori Igarashi³, Tomoaki Nambu⁴, Shigeyoshi Usami¹,

Masayuki Imanishi¹, Mihoko Maruyama¹, Yusuke Mori^{1,2}, Masashi Yoshimura^{2,4}

¹Grad. Sch. of Eng., Osaka Univ., ²SOSHO CHOKO Inc., ³Gigaphoton Inc., ⁴ILE, Osaka Univ.

E-mail: hatakeyama@cryst.eei.eng.osaka-u.ac.jp

我々はホウ酸系化合物の一つである SrB_4O_7 (SBO) の優れた紫外光透過特性に着目し, 紫外レーザー用の硝材応用を目指して単結晶育成に取り組んでいる¹⁾. 従来の結晶育成 (+c 軸種結晶) では, a 軸方向成長領域に形成される光散乱欠陥が上記応用への課題となっている. SBO は種結晶の c 軸方向の極性によって成長様式が異なることが報告されており²⁾, これを参考に本研究では - c 軸方向の種結晶を用いて結晶育成を試みた.

3 層式の抵抗加熱炉を用いて, 種結晶部の局所冷却機構を備えた Kyropoulos 法により化学量論比組成原料から - c 軸種結晶により結晶育成を行った. 16 日間の育成期間を経て, Fig.1. に示すような大きさ $32\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 13\text{ mm}$, 重量 14.0 g の単結晶が得られた. + c 軸種結晶から育成した結晶では a 軸方向成長領域に光路状に光散乱欠陥が観察されていたが (Fig.2.(a))³⁾, 今回得られた - c 軸種結晶からの結晶では光散乱欠陥は確認されなかった (Fig.2.(b)).

次に, 深紫外光による損傷耐性を比較するため, ArF エキシマレーザー (パルスエネルギー 1.5 mJ , 波長 193 nm , 繰り返し周波数 3 kHz) を SBO 結晶の a 軸方向成長領域と水晶に対して連続照射し, 透過光出力の経時変化を調べた. その結果, Fig.3. に示すように水晶と SBO 結晶 (+ c) は照射後 100 s から 300 s までの間に透過光出力がそれぞれ $0.082\text{ }\mu\text{J/s}$, $0.063\text{ }\mu\text{J/s}$ の割合で低下したが, SBO 結晶 (- c) では透過光出力の低下はほぼ確認されなかった.

以上の結果から, - c 軸種結晶を用いて得られた SBO 結晶は光散乱欠陥が少なく, レーザ損傷耐性に優れていることが明らかになった. 講演では欠陥低減メカニズムについても考察する.

1) Y. Tanaka, *et al.*, Appl. Phys. Express, **11**, 125501 (2018).

2) A.I. Zaitsev *et al.*, J. Cryst. Growth, **416**, 17 (2015).

3) Y. Tanaka *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys, **61**, 075503 (2022).

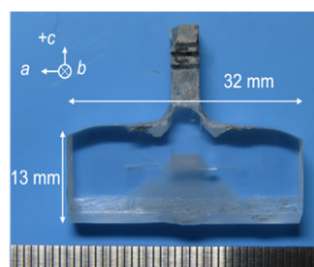


Fig.1. SBO single crystal grown by using a - c -axis seed.

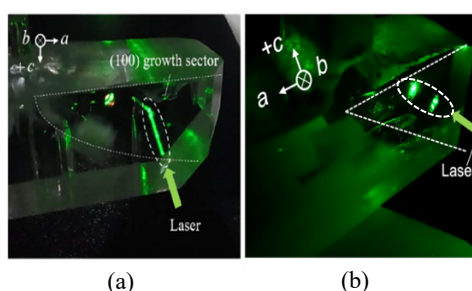


Fig.2. Light scattering of a green laser along the b -axis when pointed at the (a) crystal (+ c)³⁾ and (b) crystal (- c).

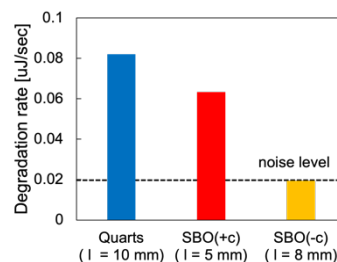


Fig.3. Transmittance degradation under 193 nm laser irradiation (l : Thickness of the sample).

15 結晶工学 | 一般セッション(ポスター講演): 15.2 II-VI族結晶および多元系結晶

[19p-P08-1~1] 15.2 II-VI族結晶および多元系結晶

[19p-P08-1]

加圧式Optical Floating Zone 法を用いた高品質 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 大型単結晶の育成条件と電気輸送特性

○平井 萌々香¹、小海 稜太郎¹、山崎 優樹¹、高橋 拓海¹、井上 禎人¹、進藤 勇²、木村 伸二²、渡辺 崇司²、加瀬 直樹¹、宮川 宣明¹ (1.東理大先進工、2.(株)クリスタルシステム)

加圧式 Optical Floating Zone 法を用いた高品質 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 大型単結晶の育成条件と電気輸送特性

Growth conditions and electrical transport properties of large single crystals of high quality $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ using the pressurized optical floating zone method

東理大先進工¹, (株)クリスタルシステム^{2, ○}(M1)平井 萌々香¹, 小海 稜太郎¹, 山崎 優樹¹, 高橋 拓海¹, 井上 禎人¹, 進藤 勇², 木村 伸二², 渡辺 崇司², 加瀬 直樹¹, 宮川 宣明¹

Tokyo Univ. of Sci¹, Crystal Systems Corp.², [○]Momoka Hirai¹, Ryotaro Kokai¹, Yuki Yamazaki¹,

Takumi Takahashi¹, Tadahito Inoue¹, Isamu Shindo², Shinji Kimura², Takashi Watanabe²,

Naoki Kase¹, Nobuaki Miyakawa¹

E-mail: 8424533@ed.tus.ac.jp

透明導電性酸化物半導体の一種である $(\text{InGaO}_3)_m(\text{ZnO})_n$ 、通称 IGZO、(IGZO-mn)は可視光透過性と Si より高い移動度を持つ特性より、ディスプレイ材料として既に応用されている材料である。一方、大型(cm オーダー)単結晶の育成が困難であるため、バルクにおける基礎物性の解明が遅れていた。そこで当研究室では加圧式 Optical Floating Zone 法を用いることで、世界で初めて IGZO-11 の大型単結晶育成に成功して以来、IGZO-12,13 の良質な大型単結晶育成条件の確立及びその物性評価を行い報告してきた[1,2]。今回は未だに大型単結晶育成報告のない IGZO-14 に注目した。これまでの研究成果より IGZO-1n 系において n の値が大きくなると、Feed rod 内に含まれている Zn 含有量を多くする又は、育成時の印加ガス圧を大きくする必要があることがわかっている。本研究では、IGZO-14 においては 9 気圧での良質な大型単結晶育成条件の確立を目指すと共に、IGZO-11,12 に対して印加ガス圧が結晶成長に与える影響を調べ、IGZO-14 単結晶育成への適応可能性を調べた。

高品質 IGZO-14 大型単結晶の育成条件において、9 気圧下では原料比 $\text{In}:\text{Ga}:\text{Zn} = 1:1:9$ の Feed rod を使用し、Zn の揮発を抑えるため結晶成長速度を速める、且つ高品質化に向け種結晶を利用した積み重ね育成が有効になることを見出した。3 段積み重ねて育成を行なった IGZO-14 の結晶写真と XRD の結果を図 1 に示す。当日は育成した IGZO-14 大型単結晶を用いた物性測定の結果についても発表する。また、育成時における加圧効果に関して LDFZ 法を用いて空気雰囲気 100 気圧まで IGZO-11,12 に対して調べたところ、完全には Zn の揮発を抑えることはできなかったことより、熔融性状はこの印加した圧力範囲では変わらず、分解溶液型の平衡相図となっていると思われる。この IGZO-11,12 の単結晶を用いた圧力効果に対する物性評価の結果においても当日発表する。

【参考文献】 [1] Yusuke Tanaka *et al.* *CrystEngComm* **21** (2019) 2985-2993

[2] Naoki Kase *et al.* *CrystEngComm* **24** (2022) 4481-4495

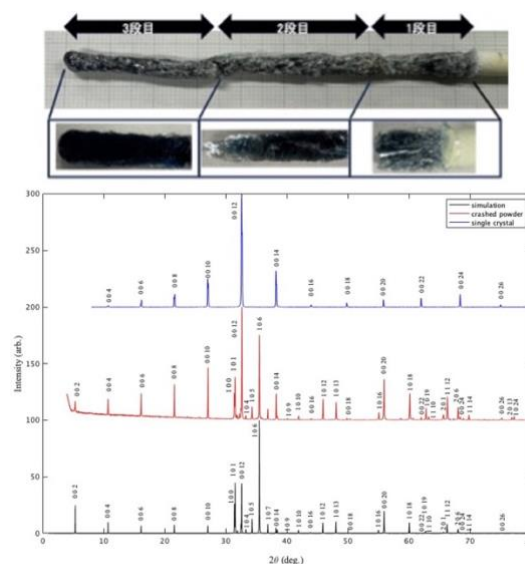


図1 (上)加圧式OFZ法により育成した $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ の結晶棒
(下)IGZO-14のXRD

15 結晶工学 | 一般セッション(口頭講演): 15.3 III-V族エピタキシャル結晶・エピタキシーの基礎

[18a-B2-1~8] 15.3 III-V族エピタキシャル結晶・エピタキシーの基礎

[18a-B2-1]

MBE法によるInAsナノワイヤの異方的成長

○(D)小松 颯¹、赤堀 誠志¹ (1.北陸先端大ナノセ)

[18a-B2-2]

熱輻射発電デバイス応用に向けたInAsSbの結晶成長

○(M1)大田 遵平¹、久野 倭¹、中村 徹哉²、山根 啓輔¹ (1.豊橋技科大、2.宇宙航空研究開発機構)

[18a-B2-3]

SiO₂空洞内でのInP/InGaAsラテラルHBT作製に向けた結晶成長○小林 良碧¹、渡辺 翔太¹、宮本 恭幸¹ (1.東工大)

[18a-B2-4]

サブモノレイヤー積層法における、下地層変調による量子ディスクの作製

○奥泉 陽斗¹、ロカ ロネル¹、神谷 格¹ (1.豊田工大)

[18a-B2-5]

MIC法を用いた多層InAs/GaAs量子ドットにおける歪みのその場観察

○角田 雅弘¹、権 晋寛¹、荒川 泰彦¹ (1.東大ナノ量子)

[18a-B2-6]

InP 基板上低インジウム InAlGaAs キャップを有する InAs 量子ドットの発光波長調整

○権 晋寛¹、角田 雅弘¹、荒川 泰彦¹ (1.東大ナノ量子)

[18a-B2-7]

InAs量子ドット成長に起因する格子不整合歪みを利用した差周波混合によるテラヘルツ電磁波発生

○鈴木 崇斗¹、小島 磨¹、海津 利行^{2,3}、和田 修³、喜多 隆³ (1.千葉工大、2.京大ナノハブ、3.神戸大)

[18a-B2-8]

AlGaAsバリアに挟まれたInGaAs量子ドット-希薄窒化GaNAsトンネル結合構造の円偏光発光特性

○野村 駿介¹、樋浦 諭志¹、高山 純一¹、村山 明宏¹ (1.北大院情報科学)

MBE 法による InAs ナノワイヤの異方的成長

Anisotropic growth of InAs nanowires by MBE

北陸先端大 ナノマテリアルテクノロジーセンター ○(D)小松 颯, 赤堀 誠志

CNMT, JAIST, °Soh Komatsu, Masashi Akabori

E-mail: s2420022@jaist.ac.jp

【背景・目的】

InAs は Si と比べて高い電子移動度、低い電子有効質量、大きな電子 g-因子とスピン軌道相互作用を有している。これらの特徴から、InAs によるナノワイヤやナノシートは次世代 FET 材料やスピン電界効果トランジスタ(スピン FET)[1]等の半導体スピndeバイス材料として注目を集めている。一方、MBE 法による半導体ナノワイヤの成長方法としてハイドロシスキオキサン(HSQ)の表面にできたピンホールを用いる手法が知られおり[2, 3]、我々も同手法により GaAs(001)基板上的 GaAs ナノワイヤ成長[4]、GaAs(111)B 基板上的 GaAs/InAs コアシェルナノワイヤ成長[5]を報告している。今回、GaAs(001)基板上 InAs ナノワイヤの成長を行い、ナノシート成長に繋がりうるナノワイヤ側面の異方的な成長を発見したので報告する。

【実験方法・結果】

GaAs(001)基板表面に、希釈した HSQ(東京応化 OGD Type-12)をスピコートし、大気中で 100℃ 2 分および 300℃ 10 分、MBE 中で 370℃ 2 時間のベーキングを行っている。今回行った InAs ナノワイヤ成長は、ナノワイヤ成長とナノワイヤの異方的成長で構成される。ナノワイヤ成長では、In(BEP $\sim 1.0 \times 10^{-7}$ Torr) と As(BEP $\sim 6.6 \times 10^{-6}$ Torr)を照射し、基板温度 500℃で 4 時間成長を行った。局所的成長では In の BEP を $\sim 7.7 \times 10^{-7}$ Torr に変更し、ナノワイヤ成長と同じ As BEP・基板温度で 4 時間成長を行った。

成長した InAs ナノワイヤの上面 SEM 画像を図 1(a)に、[-1-10]方向から見た断面 SEM 画像を図 1(b)に、いくつかの断面 SEM 画像より集計したナノワイヤ太さの分布を図 1(c)に示す。図 1(a)より、[01-1]・[0-11]方向と[011]・[0-1-1]方向に対しナノワイヤが傾いて成長していることがわかる。図 1(b)より、[01-1]・[0-11]方向のナノワイヤは基板に対し約 35° 傾いていることがわかる。図 1(c)よりナノワイヤ太さは 380 nm と 580 nm 付近の 2 つのピークをもち、これはナノワイヤ側面の異方的な成長に由来するものであった。

【参考文献】

- [1] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. **56**, 665 (1990).
- [2] T. Rieger *et al.*, J. Cryst. Growth **353**, 39 (2012).
- [3] T. Rieger *et al.*, Nano Lett. **12**, 5559 (2012).
- [4] D. Q. Tran, *et al.*, Physica E **99**, 58 (2018).
- [5] D. Q. Tran, *et al.*, J. Cryst. Growth **564**, 126126 (2021).

【謝辞】

本研究は、東芝デバイス&ストレージ(株)学術奨励金および JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2102 の支援を受けたものである。

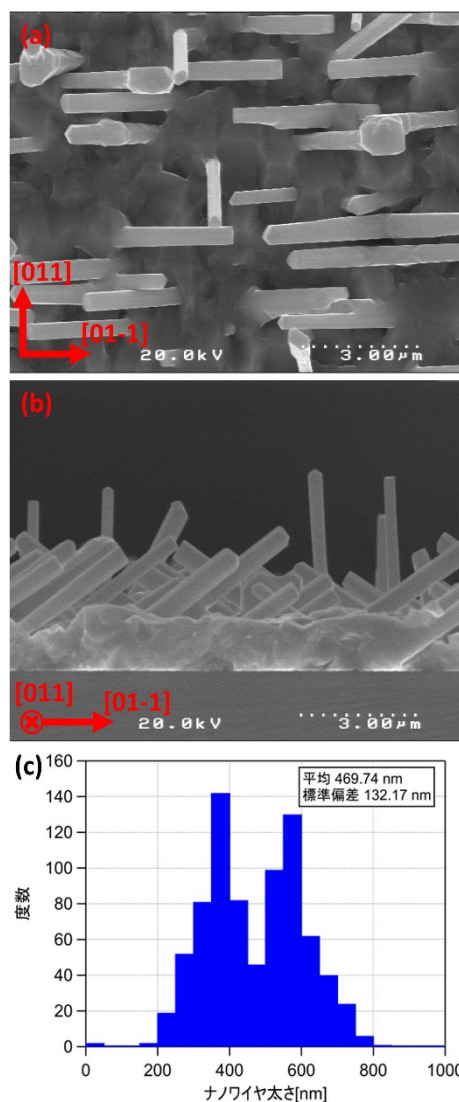


図 1 (a): 上面 SEM 画像
(b): 断面 SEM 画像
(c): ナノワイヤの断面 SEM 画像

熱輻射発電デバイス応用に向けた InAsSb の結晶成長

Growth of InAsSb for Thermoradiative Diode Application

大田 遼平¹, 久野 倭¹, 中村 徹哉², 山根 啓輔¹ (1: 豊橋技科大, 2: 宇宙航空研究開発機構)Junpei Ota¹, Tetsuya Nakamura², Keisuke Yamane¹ (1: Toyohashi Tech, 2: JAXA)E-mail: ota.jumpei.qg@tut.jp, yamane.keisuke.ue@tut.jp

近年、pn 接合の放射冷却現象を利用して発電する熱輻射発電デバイスが提案された[1]。これは、発熱した半導体 pn 接合を深宇宙などの熱源のない空間に向けることで、自然放出が吸収を上回ることによって起電力を発生させるものである。この発電様式では、直接遷移型半導体でかつそのバンドギャップが狭いほど原理的に発電量が上がるとされており[1]、0.1eV 程度がデバイス動作する上での目標値となる。しかしながら現状熱輻射発電に適した狭バンドギャップ材料は未開拓である。本稿では、熱輻射発電デバイス応用に向けて、InAsSbN 系材料の結晶成長について検討した。

Fig.1 に InAsSb および InAsN のバンドギャップと格子定数の関係を示す。InAsN のバンドギャップはバンド反交差モデルを、InAsSb のバンドギャップは二次の非線形因子[2]を考慮して導出した。いずれの材料も格子定数はベガード則を用いて導出した。この図から InAsSb に N を添加することで、GaSb 基板上に疑似格子整合させながら 0.1 eV 帯のバンドギャップを実現し、量子井戸構造などを作製できる可能性がある。本稿では、その実現可能性を検証するため、第一段階として GaSb 基板上に母材となる InAsSb の結晶成長を試みた。

InAsSb の成長には分子線エピタキシー(MBE)装置を用いた。GaSb 基板上に GaSb バッファ層を成長させ、その上に InAsSb を成長させた。なお、InAs, GaSb の成長温度と V/III 比は、事前に RHEED 振動回数から最適化し、InAs, GaSb とともに V/III=3~6, 温度 500°C で良好な結晶成長ができることを確認した。この条件の範囲で InAsSb の結晶成長を行った際の RHEED 像の様子を示す。GaSb バッファ層成長後、InAsSb の成長に直ちに切り替えた場合には Fig.2(a)に示すようなストリークパターンを維持して成長が進行したのに対し、将来的な N 導入などを想定して As 照射下で成長中断を行

った場合には Fig.2 (b)のようなスポットパターンが現れた。Sb 照射下ではこのような変化は見られなかったため、As 照射によって表面で Sb と As の交換や Ga 原子の再配列が生じるものと予想される。以上の結果から、InAsSbN を成長する際の界面制御には As, N の供給タイミングを最適化する必要があることが分かった。

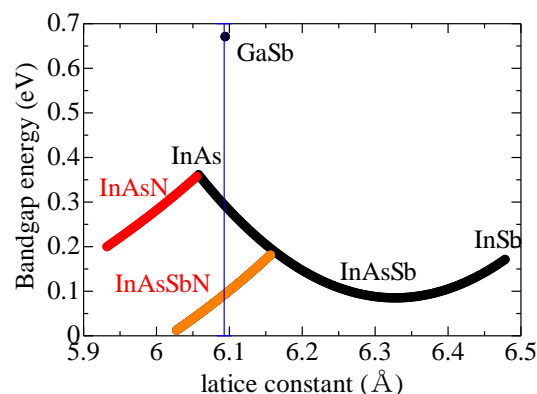


Fig.1 Bandgap of InAsN and InAsSb alloys as a function of lattice constant

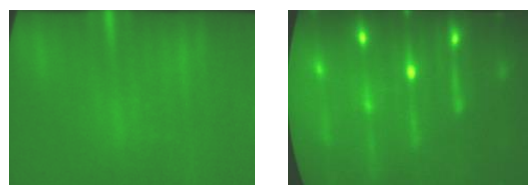


Fig.2 RHEED of InAsSb. (a) without growth interruption, (b) with Growth Interruption.

[謝辞] 本研究の一部は科研費挑戦的研究(萌芽 23K17746), マツダ財団, 東電記念財団の助成のもとに行われた。

[1] Tristan Deppe and Jeremy N. Munday, ASC Photonics, **7**, 1 (2020).

[2] K. Murawski et al, Progress in Natural Science: Materials International, **29**, 472 (2019).

SiO₂ 空洞内での InP/InGaAs ラテラル HBT 作製に向けた結晶成長

Crystal growth for fabrication of InP/InGaAs lateral HBT in SiO₂ cavity

東京工業大学, °(M2) 小林 良碧, (M1) 渡辺 翔太, 宮本 恭幸

Tokyo Institute of Technology, °Kazuki Kobayashi, Shota Watanabe, Yasuyuki Miyamoto

E-mail: kobayashi.k.br@m.titech.ac.jp

【はじめに】絶縁物として SiO₂ を用いたトンネル FET における界面での再結合の少なさ[1]から、SiO₂ 空洞内に横方向にヘテロ接合バイポーラトランジスタ(HBT)を形成することで、同様にキャリア再結合を抑制できると予測される。さらに、空洞内の高さが同じであればエミッタ幅・コレクタ幅が同一の構造となるため、縦型構造で課題とされている寄生容量の削減を行うことができる。そこで、InP/InGaAs のラテラル HBT の作製の前段階として InP の pn 接合ダイオード形成を目標に設定した。本報告では、InP/InGaAs のラテラル HBT の形成が見込める構造を作製し、SiO₂ 空洞内での結晶成長を実施した結果について報告する。

【実験】作製したデバイスの概略図を Figure 1 に示す。p-InP 基板を下地として基板全体に 80nm の SiO₂ を堆積させ、深さ 80nm、直径 1μm・2μm・3μm のホールをドライエッチングで形成させる。空洞を規定する犠牲層として、部分的に Al を高さ 120nm または 360nm で蒸着させる。再び全体に 120nm の SiO₂ を堆積させてから、Al 犠牲層の先端を表出させつつ周囲のみ残るようドライエッチングを行う。その後 Al 犠牲層のウェットエッチングを行い、微小空洞を形成させる。結晶成長は MOVPE 法で、成長条件は成長温度 650℃、0.1 気圧の減圧雰囲気、通常の 100 面での成長速度 1μm/h で InP 層 2μm 分の成長を行った。結晶成長後、空洞内の様子について電子顕微鏡で観察を行った。

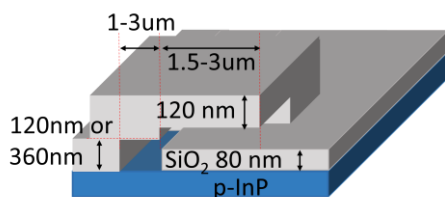


Fig. 1. Schematic SiO₂ of cavity on InP substrate

【実験結果】本実験から 3 つの性質が得られた。1 つ目はホール直径を変えた際の成長の違いである。Figure 2(a)は Al 高さ 120nm での

成長結果である。ホール直径 2μm・3μm では、ホール(赤点線)内部が完全に埋まっておらず、横方向の成長まで進行していないことがわかる。2 つ目は Al 高さを変更することによる成長スピードの違いである。Figure 2(b)は Al 高さを 360nm にしたときの成長結果であり、Figure 2(a)と比較するとホール直径 2μm・3μm においてホール内部が完全に埋まり、わずかにホールの外側まで成長が進んでいた。1μm では結晶成長が空洞の外部まで進行し、縦方向に大きく成長している様子が観察された。これは Al 高さがそのまま空洞の高さとなり、空洞が高いほど供給された材料が成長起点となる InP に到達する確率が増加するためと考えられる。3 つ目は空洞長さを変えた際の成長の違いである。Figure 3 はホール直径と Al 高さを揃え、空洞長さを変化させたときの成長結果である。Fig. 3(a)と Fig. 3(b)の横方向の成長を比較すると、空洞長さを 2 倍にしたことで成長起点までの到達確率が低下し、成長ペースが落ちたと考えられる。

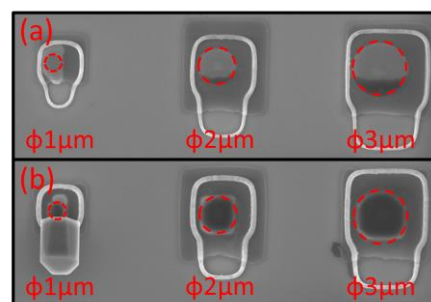


Fig. 2. SEM image of crystal growth, cavity length:1.5μm (a)height:120nm (b)height:360nm

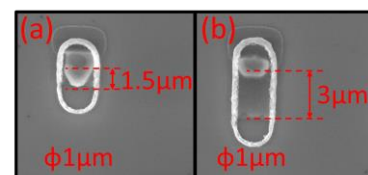


Fig. 3. SEM image of crystal growth, cavity height:360nm (a)length:1.5μm (b) length:3μm

【参考文献】 [1]Convertino, *et al.*, EUROSIOI-ULIS 2017

サブモノレイヤー積層法における、 下地層変調による量子ディスクの作製

Preparation of quantum discs by stacked submonolayer growth with modulated baselayer

豊田工大, [○](D)奥泉陽斗, ロカ ロネル クリスチャン, 神谷 格

Toyota Technological Institute, [○]Haruto Okuizumi, Ronel Christian I. Roca, Itaru Kamiya.

E-mail : sd24502@tti-j.net, roca.ronel@toyota-ti.ac.jp, kamiya@toyota-ti.ac.jp

[背景・目的] InGaAs 量子ディスク (QDisc) は、赤外光を吸収して生成した励起子をアップコンバージョンにより高いエネルギー準位へ遷移させることができる[1]が、その形成は従来の Stranski-Krastanov (SK) 法では容易でない。近年我々は格子定数差のある InAs<1ML と GaAs 数 ML の交互積層で、SK 法より緻密に歪格子を成長できるサブモノレイヤー (SML) 積層法により InAs/GaAs 系の QDisc の形成が可能であることを見出してきた[2]。本研究では、下地に量子ドット (QD) を埋め込み、更にスペーサー層の厚さ調整することで QDisc の形状制御を行った。

[実験方法] 試料は、分子線エピタキシー (MBE) で作製した。GaAs(001)基板を 600°C で酸化膜除去後、GaAs バッファー層 (100nm)、SK 法による InAs QD (2.4 ML)、GaAs スペーサー層 (10, 20 nm)の成長と、SML 積層を行った(図 1)。製作した試料の表面は、原子間力顕微鏡 (AFM) により測定した。

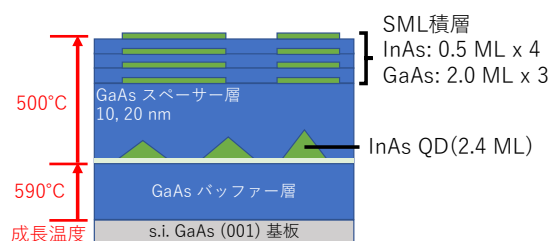


図 1 試料構造概略図

[実験結果] 図 2 に AFM 像を示す。高さ 0.3 nm の島状構造が表面上に分布し、その幅は、GaAs スペーサー層が 10 nm のとき 100 nm 程度、GaAs スペーサー層が 20 nm のとき 200 nm 程度であった。この島の幅は、スペーサー層が薄い程、小さく、高密度になる傾向が見られた。これは、スペーサー層が薄い程、QD からの歪場が、SML 積層

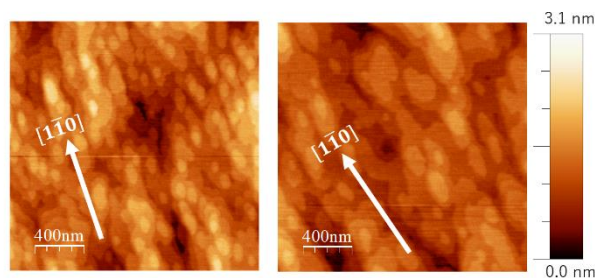


図 2 GaAs スペーサー層厚が (左)10 nm, (右) 20 nm の試料の AFM 像。

中の InAs の選択成長を促したためである。この結果から、下地に QD などの歪層を挿入することで、SML 積層法による QDisc のサイズ制御が示唆された。

[謝辞] 本研究は文科省の補助下、豊田工大スマートエネルギーセンターの一環として行われた。

[参考文献]

[1] D. M. Tex and I. Kamiya, Phys. Rev. B **83** (2011) 081309(R).

[2] R. C. Roca and I. Kamiya, J. Cryst. Growth **593** (2022) 126770; AIP Adv. **11** (2021) 075011.

MIC 法を用いた多層 InAs/GaAs 量子ドットにおける歪みのその場観察 In-situ observation of strain in multi-layer InAs/GaAs quantum dots using MIC method

東大ナノ量子機構 °角田 雅弘, 権 晋寛, 荒川 泰彦

NanoQuine, The Univ. of Tokyo, °M. Kakuda, J. Kwoen, Y. Arakawa

E-mail: kakuda@iis.u-tokyo.ac.jp

InAs/GaAs 系自己形成量子ドット(QD) レーザの利得増大、高温動作化には QD の体積密度増大が重要な要素となる。その手法の 1 つとして層間隔の低減が挙げられるが、歪み増大に伴う上層 QD の面内密度減少などの問題が生じる。我々はインジウム(In)フラッシュ法により QD の高さを減少させることでキャップされていない最上層の QD 面内密度が維持されたことから歪み低減を確認したことを報告した[1]が、キャップされた QD に対しては同様の手法で歪みを評価することは難しい。前回我々は Magnification Inferred Curvature (MIC)法[2]を用いて基板曲率の変化から QD 成長中の歪み変化をその場観察できることを報告した[3]。今回 In フラッシュを行った多層 QD に対し MIC 法でその場観察を行い、基板曲率変化の減少から歪み低減を確認したので報告する。

分子線エピタキシー法により n-GaAs(001)基板上に InAs QD (面内密度 $4\sim5\times10^{10}\text{cm}^{-2}$) を成長した。QD 成長後に GaAs 部分キャップを 3.1~7 nm 成長した後に In フラッシュを行い、さらに GaAs でキャップを行なった。MIC 法で基板曲率を観察しながらこれを繰り返す、12~13 層積層した。

各 QD 層成長後、キャップを行い次の QD 層成長直前の基板曲率を第 1 層成長前(0 層とラベリング)の曲率を 0 として図 1 (a)にプロットした。いずれの試料も積層数に比例して曲率が増大しているが、部分キャップ厚さが小さいほど曲率変化の傾きが小さくなっている(図 1(b))。これは部分キャップ厚さ減少により QD 高さが減少、すなわち QD 体積が減少することで歪みが減少したためと説明される。以上より MIC 法により多層 QD における歪みの低減を確認できた。

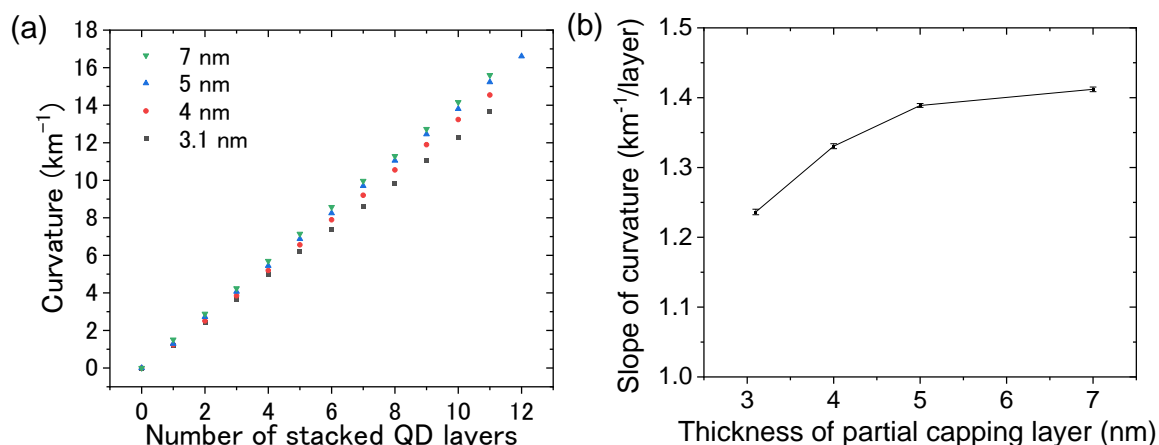


Fig.1 (a) Dependence of curvature of GaAs substrate with stacked InAs QDs on the number of stacked QD layers for various thicknesses of GaAs partial capping layer. (b) Partial capping layer thickness dependence of the slope of the curvature.

[謝辞] 本成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP21029)の結果得られたものである。[参考文献] [1] 角田 他、2019 年春応物 11p-S422-7.

[2] A. Arnoult, J. Colin, Sci. Rep. **11** 1 (2021). [3] 権 他、2024 年春応物 24p-22A-3.

InP 基板上低インジウム InAlGaAs キャップを有する InAs 量子ドットの発光波長調整 **Low-Indium InAlGaAs Capped InAs Quantum Dots on InP for Tunable Emission Wavelength** **東大ナノ量子 [○]権 晋寛, 角田 雅弘, 荒川 泰彦**

NanoQuine, Univ. Tokyo, [○]Jinkwan Kwoen, Masahiro Kakuda, Yasuhiko Arakawa

E-mail: jkkwoen @iis.u-tokyo.ac.jp

InAs/GaAs 量子ドットにおける歪緩和層 (strain reducing layer: SRL) は、高い光学的品質を維持しながら発光波長を長波長化する手法として広く用いられている[1-2]。一方、InP 格子整合 InAlGaAs マトリックス中の InAs QD の発光波長は長距離通信用 C バンド帯よりも長いため、波長制御が必要である。この課題を解決するためにインジウムフラッシュ法などが導入されているが、光学品質を維持しながら波長制御するのは困難であった。本研究では、InP 基板上に成長した InAs QD に低インジウム組成 InAlGaAs 歪緩和層を適用し、発光波長の制御に成功したので報告する。

すべてのサンプルは分子線エピタキシー (MBE) を用いて InP (001) 基板上に成長された。一般的な酸化膜除去が行われた InP 基板上に 100 nm の $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ および 100 nm の $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.24}\text{Ga}_{0.24}\text{As}$ 層が成長された。その後、1 nm の GaAs 層上に InAs 量子ドットが形成された。量子ドットの上には、様々なインジウム組成($x=0.25\sim0.65$)を有する 2.5 nm の $\text{In}_x\text{Al}_{(1-x)/2}\text{Ga}_{(1-x)/2}\text{As}$ SRL が成長された (Fig. 1)。SRL の上には InP 格子整合の 100-nm $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.24}\text{Ga}_{0.24}\text{As}$ 、100-nm $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ 、50-nm $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.24}\text{Ga}_{0.24}\text{As}$ が成長され、室温フォトルミネッセンス(PL)法でその発光を評価した。Fig. 2 は InAlGaAs SRL を適用した PL ピーク波長および発光線幅を示している。SRL のインジウム組成が減少することで、PL ピーク波長の短波長化および線幅の減少が確認できた。

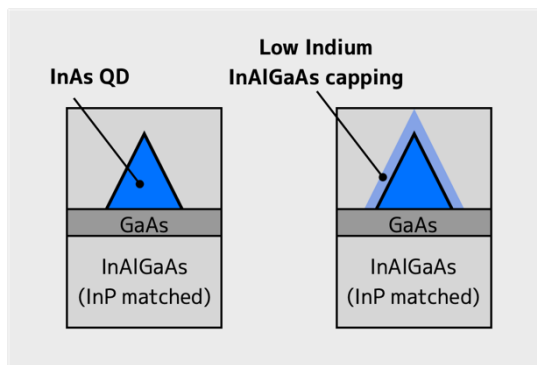


Figure 1 Schematics of the InAs QD structures capped with the simple InP matched and strain-reduced InAlGaAs layer.

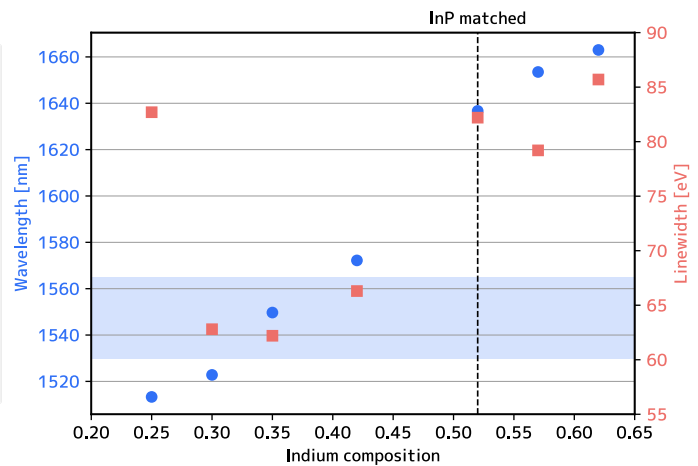


Figure 2 PL peak wavelengths and linewidth of the InAs QDs with various indium compositions of the strain-reduction layer.

[1] K. Nishi, et. al, Appl. Phys. Lett. **74** (8) (1999) [2] M. Sugawara, et. al, Nature Photon. **3** (1) (2009)

この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP16007、JPNP13004)、JST Moonshot R&D JPMJMS2064 および JSPS 科研費 JP23K04598 の助成により遂行された。

InAs 量子ドット成長に起因する格子不整合歪みを利用した差周波混合によるテラヘルツ電磁波発生

Generation of terahertz electromagnetic wave with difference frequency mixing by using lattice mismatched strain due to growth of InAs quantum dot

千葉工大¹, 京大ナノハブ², 神戸大³ ◯鈴木 崇斗¹, 小島 磨¹, 海津 利行^{2,3}, 和田 修³, 喜多 隆³

Chiba Inst. Tech.¹, Kyoto Univ.², Kobe Univ.³, ◯T. Suzuki¹, O. Kojima¹, T. Kaizu^{2,3}, O. Wada³, T. Kita³

E-mail: s21A4082DJ@s.chibakoudai.jp

2 次の非線形光学効果を利用した波長変換法である差周波混合は、2 つのレーザーを非線形光学結晶中でミキシングする方法である。しかしながら、結晶が反転対称性をもつ場合は差周波混合過程が生じないため、電場や歪みのような摂動が必要となる[1, 2]。例えば、エピタキシャル成長に伴う格子不整合歪みによって、above barrier state を励起することで差周波混合によってテラヘルツ電磁波が発生することが報告されている[2]。ところで、典型的な格子不整合系として、GaAs 基板上的 InAs 量子ドットが知られている。そこで、今回我々は、この InAs 量子ドット上に作製した低温成長 GaAs 薄膜を対象として、差周波混合によるテラヘルツ電磁波発生に関する研究を行ったので、その結果について報告する。

試料には、GaAs 基板上に InAs 量子ドットと 50 nm の GaAs スペーサー層を 20 周期成長し、250℃で成長した 30 nm の低温成長 GaAs でキャップした。図 1(a)に、使用した半導体レーザーのスペクトルを示す。フィッティングで求めたエネルギー間隔は、9.43 THz に相当する。図 1(b)に、差周波混合による信号強度の励起光強度依存性を示す。図中の破線は、フィッティング結果である。信号強度は励起光強度に対して明確に 2 乗で増加している。この結果は、差周波混合によってテラヘルツ電磁波が発生していることを示唆している[1, 2]。同様の測定を低温成長 GaAs 薄膜のみの試料で測定したところ、このような結果は得られなかった。したがって、InAs 量子ドットの成長に伴う格子不整合歪みによって低温成長 GaAs 層および GaAs スペーサー層の結晶構造の対称性が破れたために、2 次の非線形分極が発生したと考えられる。

[1] O. Kojima et al., Phys. Rev. Appl. **10**, 044035 (2018).

[2] O. Kojima et al., Appl. Phys. Express **16**, 051002 (2023).

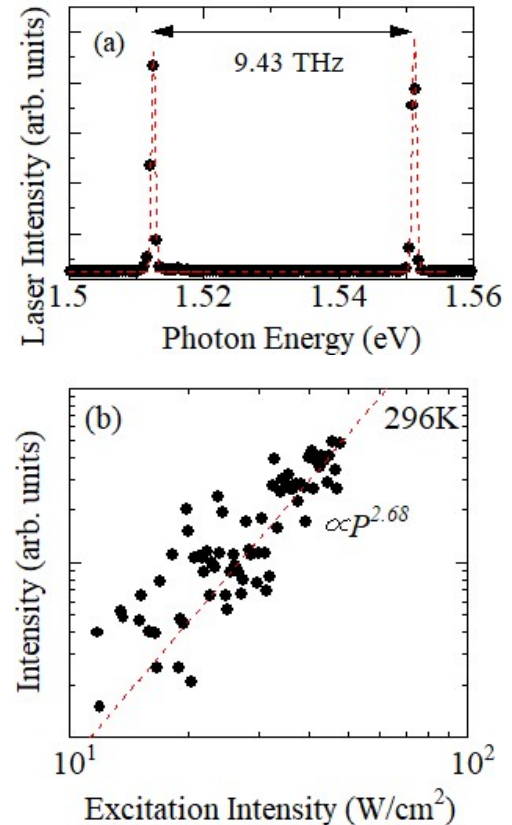


Fig. 1(a) Laser spectrum. (b) Excitation power dependence of signal intensity.

AlGaAs バリアに挟まれた InGaAs 量子ドット-希薄窒化 GaNAs トンネル結合構造の円偏光発光特性

Circularly polarized photoluminescence properties of InGaAs quantum dot-dilute
nitride GaNAs tunnel-coupled structures sandwiched between AlGaAs barriers

北大院情報科学 ○野村 駿介, 樋浦 諭志, 高山 純一, 村山 明宏

Faculty of Information Science and Technology, Hokkaido univ.

○S. Nomura, S. Hiura, J Takayama and A. Murayama

E-mail: nomuras2000@eis.hokudai.ac.jp

III-V族半導体量子ドット(QD)は、強い量子効果によりキャリアのスピンの状態を長時間保持できるため[1]、電子のスピンの偏極を光の円偏光に転写するスピン発光デバイスの活性層への応用が期待されている[2]。しかし、実用上重要な室温では熱エネルギーにより電子が QD から脱離し、バリア層でスピン偏極が高速に失われてしまう。そこで我々は、深い欠陥準位により室温で伝導電子のスピンの偏極を増幅できる希薄窒化 GaNAs 量子井戸(QW)に着目してきた[3]。本研究では、高温での強い発光と高い発光円偏光度の両立に向けて、InGaAs QD と GaNAs QW のトンネル結合構造を AlGaAs バリアに挟んだ試料を作製し、円偏光フォトルミネッセンス(PL)発光特性を調べた。

In_{0.5}Ga_{0.5}As QD と GaNAs QW のトンネル結合試料と、比較用の In_{0.5}Ga_{0.5}As QD 単層試料をブラズマ支援分子線エピタキシー法により作製した (図 1)。内部と同条件で作製した表面 QD の構造を観察したところ、面内密度は $1.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、平均直径は 16 nm であった。図 2(a, b)に室温で得られた各試料の円偏光 PL スペクトルと円偏光度(CPD)を示す。ここで、CPD は円偏光 PL 強度 I_{σ^+} を用いて $\text{CPD} = (I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}) / (I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-})$ と定義する。図 2(a)に示した QD-QW 試料では、1.07 eV 付近の発光が InGaAs QD の基底準位に由来すると考えられ、基底準位と励起準位の両方において CPD が 20 %以上向上した。これは GaNAs QW でスピン偏極が高められた電子が QD に効率よく注入され発光に寄与していることを示している。当日の発表では温度依存性についても議論する。

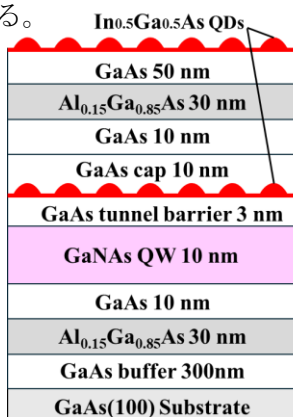


Fig. 1 Schematic of sample structure.

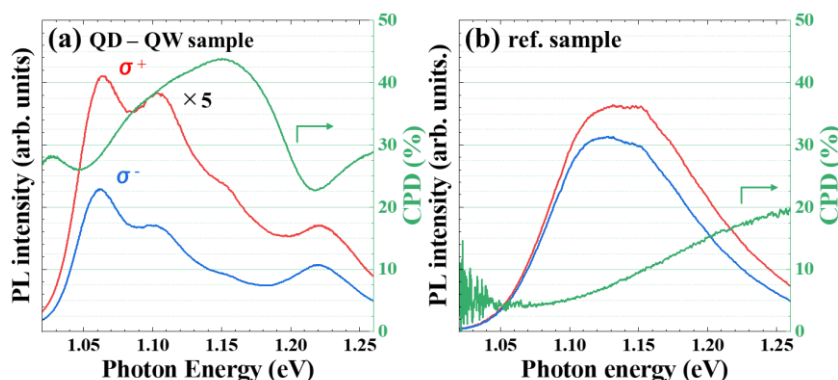


Fig. 2 Circularly polarized PL spectra and corresponding CPD of (a) InGaAs QD – GaNAs QW tunnel-coupled structure and (b) InGaAs QD.

References:

- [1] M. Paillard et al., Phys. Rev. Lett. **86**, 1634 (2001).
- [2] K. Etou et al., Phys. Rev. Appl. **16**, 014034 (2021).
- [3] Y. Huang et al., Nat. Photonics **15**, 475 (2021).

15 結晶工学 | 一般セッション(口頭講演): 15.3 III-V族エピタキシャル結晶・エピタキシーの基礎

[19a-B2-1~8] 15.3 III-V族エピタキシャル結晶・エピタキシーの基礎

[19a-B2-1]

高い光吸収/発光/熱特性を示す2インチSi基板上GaAs/AlGaAsコアシェルナノワイヤ

○峰久 恵輔^{1,2}、橋本 英季^{1,2}、中間 海音^{1,2}、木瀬 寛都¹、佐藤 紫乃¹、高山 純一¹、樋浦 諭志¹、村山 明宏¹、石川 史太郎^{1,2} (1.北大院情報科学、2.北大量集セ)

[19a-B2-2]

MBE法によるパターンSi基板上GaAsナノワイヤ核生成に及ぼすマスクパターンの影響

○中間 海音^{1,2}、肥後 昭男³、石川 史太郎^{1,2} (1.北大情科院、2.北大量集セ、3.東大d.lab)

[19a-B2-3]

分子線エピタキシャル成長したGaAs/GaNAsコア-マルチシェル多重量子井戸構造ナノワイヤの特性

○飯田 竜雅^{1,2}、中間 海音^{1,2}、橋本 英季^{1,2}、峰久 恵輔^{1,2}、石川 史太郎² (1.北大情報科学院、2.北大量集セ)

[19a-B2-4]

希釈窒化物半導体ナノワイヤにおけるアニール処理条件が光学特性へ与える影響

○橋本 英季^{1,2}、飯田 竜雅^{1,2}、後藤 拓翔^{1,2}、峰久 恵輔^{1,2}、中間 海音^{1,2}、石川 史太郎² (1.北大情科院、2.北大量集積セ)

[19a-B2-5]

Exceptional large lattice deformation in highly strained InP/InAs nanowire heterostructures with 3.2% lattice mismatch

○章 国強¹、田中 祐輔¹、日比野 浩樹²、後藤 秀樹³、眞田 治樹¹ (1.NTT物性基礎研、2.関西学院大、3.広島大)

[19a-B2-6]

Selective-area growth of Wurtzite InP/AlInP core-shell nanowires

○(D)ZIYE ZHENG^{1,2}、Yuki Azuma^{1,2}、Junichi Motohisa^{1,2}、Katsuhiko Tomioka^{1,2} (1.Hokkaido Univ, 2.RCIQE)

[19a-B2-7]

ウルツ鉱InPナノワイヤ構造相転移ヘテロ接合縦型トランジスタの評価

○内田 凌聖¹、東 佑樹¹、竹田 有輝¹、鄭 子ヨウ¹、本久 順一¹、富岡 克広¹ (1.北海道大)

[19a-B2-8]

高融点金属マスク上InAs ナノ構造選択成長の評価

○竹田 有輝¹、東 佑樹¹、鄭 子燁¹、本久 順一¹、富岡 克広¹ (1.北海道大)

高い光吸収/発光/熱特性を示す

2 インチ Si 基板上 GaAs/AlGaAs コア-シェルナノワイヤ

GaAs/AlGaAs core-shell nanowires on 2-inch Si substrate
showing high light absorption/emission/thermal properties

北大院情報科学¹, 北大量集セ²

○峰久 恵輔^{1,2}, 橋本 英季^{1,2}, 中間 海音^{1,2}, 木瀬 寛都¹, 佐藤 紫乃¹,
高山 純一¹, 樋浦 諭志¹, 村山 明宏¹, 石川 史太郎^{1,2}

Hokkaido Univ.¹, Hokkaido Univ. RCIQE²,

○Keisuke Minehisa^{1,2}, Hidetoshi Hashimoto^{1,2}, Kaito Nakama^{1,2}, Hiroto Kise¹, Shino Sato¹,
Junichi Takayama¹, Satoshi Hiura¹, Akihiro Murayama¹, Fumitaro Ishikawa^{1,2}

E-mail: minehisa.keisuke@rciqe.hokudai.ac.jp

【はじめに】半導体ナノワイヤ(NW)は数百ナノメートル以下の直径を持つナノスケールデバイスに有望な材料である。GaAs は高い電子移動度と直接遷移型バンド構造を有し、関連化合物とのヘテロ/量子構造を用いてレーザ、トランジスタ、太陽電池などに応用されている。しかし、他の III-V 族半導体と比較して GaAs の表面再結合速度は数桁高く、NW が高い比表面積を持つことからその影響はさらに悪化する。この影響を抑制するために、GaAs コアを AlGaAs シェルで表面パッシベーションすることが有効である¹。これまで我々は、分子線エピタキシー(MBE)法を用いた Ga 自己触媒 Vapor-Liquid-Solid 成長により、2 インチ Si(111)基板上 GaAs/Al_{0.8}Ga_{0.2}As コア-シェル NW の大面積成長を報告している²。今回、同試料に対しデバイス動作温度(室温から高温)における光学特性を評価した結果を報告する。

【実験・結果】試料は室温での反射率測定、300 K から 400 K までのフォトルミネッセンス(PL)測定および時間分解 PL 測定により評価した。可視から近赤外域における反射率測定より、試料は GaAs 吸収端より高いエネルギーで低反射率(2%以下)を示し、基板全体は暗く観察された。得られた反射率に Kubelka-Munk (K-M)変換³を適用し、バンドギャップは 1.41 eV と見積もられ、PL ピークエネルギーとの差からストークスシフトはほぼ存在しないことが示唆された。図 1 に 300 K から 400 K における時間分解 PL 測定の結果を示す。測定範囲でキャリア寿命は 1 ns を超え、これは AlGaAs シェルによって GaAs コアが効果的にパッシベーションされ、表面非発光再結合が抑制されていることを示している。以上より、2 インチ Si 基板全面で光吸収/発光特性を示し、熱特性に優れた NW 試料を作製した。

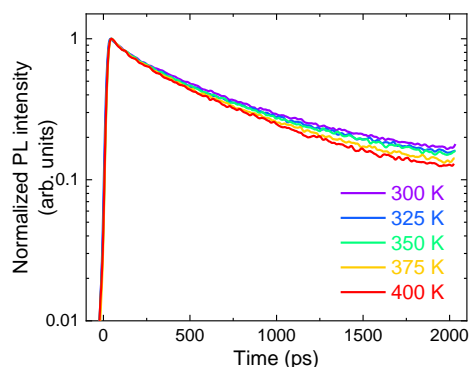


Figure 1. Normalized PL decay curves at temperatures from 300 to 400 K for the GaAs/Al_{0.8}Ga_{0.2}As core-shell NWs.

1. N. Jiang, *et al. Nano Lett.* **13**, 5135 (2013).
2. K. Minehisa, *et al. Nanoscale Adv.* **5**, 1651 (2023).
3. P. Kubelka, *et al. Z. Tech. Phys.* **12**, 259 (1931).

MBE 法によるパターン Si 基板上 GaAs ナノワイヤ核生成に及ぼすマスクパターンの影響

Effect of Mask Pattern on GaAs Nanowire Nucleation on Patterned Si Substrate by MBE

北大情科院¹, 北大量集セ², 東大 d. lab³

○中間 海音^{1,2}, 肥後 昭男³, 石川 史太郎^{1,2}

Hokkaido Univ.¹, Hokkaido Univ. RCIQE², d.lab, the Univ. of Tokyo³

○Kaito Nakama^{1,2}, Akio Higo⁴, Fumitaro Ishikawa^{1,2}

E-mail: nakama.kaito@rciqe.hokudai.ac.jp

GaAs はエレクトロニクスやオプトエレクトロニクスに適した優れた特性を持つ材料であり、高効率太陽電池、発光ダイオード、レーザーなどに応用されている。半導体ナノワイヤ(NW)は格子定数の大きく異なる Si 基板上に格子不整合を克服して GaAs を MBE 成長可能である。Si 基板上の GaAs 系 NW デバイス構造の性質は、NW の位置、均一なサイズ、組成、方位を制御した場合に最適となる。これらの制御と寄生クラスター析出(ナノワイヤ間の平面成長)の抑制を可能とすることから Si 基板上に SiO₂ マスクを堆積させたパターン基板を用いた III-V 族 NW の選択成長が多くの研究により報告されている。本研究では、SiO₂ マスクによってパターンニングされた Si 基板上に成長させた GaAs NWs の初期核生成段階におけるマスクパターンの影響を報告する。

GaAs NWs は、Ga 自己触媒 vapor-liquid-solid (VLS)成長によって成長した。SiO₂ スパッタリング、電子ビームリソグラフィ、誘導結合プラズマ反応性イオンエッチングにより、異なるサイズと周期的なピッチで正方形の開口部を持つパターン基板を作製した。基板上に Ga と As を供給することで成長を開始し、成長中の基板温度は 560°C、As フラックスは 4.45×10^{-6} Torr であった。Ga フラックスは、GaAs(001)基板上での GaAs 薄膜の平面成長速度 0.1 ML/s に合わせ、GaAs NW を 5 分間成長させた。図 1(a)に GaAs NW 成長前 Si 基板の走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示す。図 1(left)に示すようパターン開口一辺の長さを a と定義し、赤の正方形(S₁)で表す。黄色の正方形(S₂)は、一辺 $b = \frac{8}{10}a$ と定義した。図 1(right)は成長後 Si 基板の SEM 画像である。S₁₋₂ = S₁-S₂、S₂ の面積内で核生成した NW をそれぞれ赤、黄色の円で示す。 $a = 500$ nm のパターン基板において各パターン開口の S₁₋₂、S₂ 面積内に存在する NW 本数を累計(約 1000 本より)し、面積比(S₁₋₂ : S₂ = 36 : 64)から NW の核生成数(S_{nw1-2}, S_{nw1})を規格化($S'_{nw1-2} = 64S_{nw1-2}$, $S'_{nw1} = 36S_{nw1}$)、比較した。 $S'_{nw1-2} : S'_{nw1} = 1.7 : 1$ となり、パターン開口辺付近での NW 核生成数の偏析が示唆される。

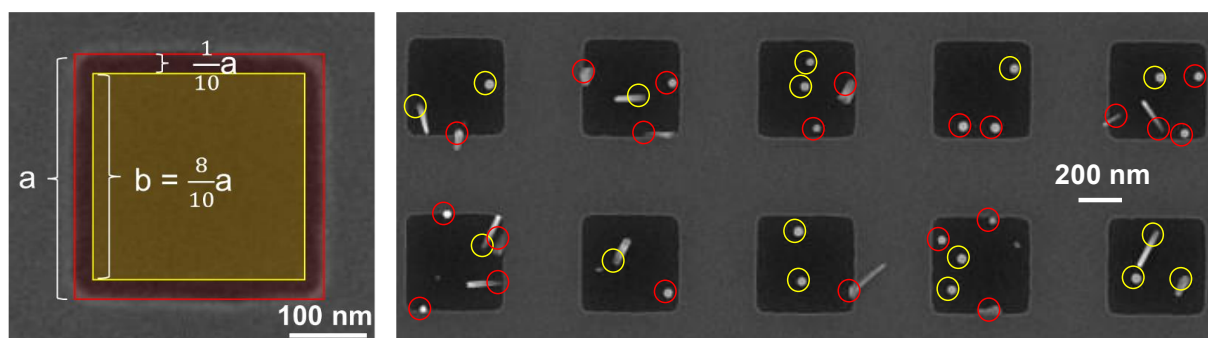


Figure 1. SEM surface observations of the sample showing (left) the definitions of the area a and b at the pre-growth condition and (right) the results after the NWs' growth.

分子線エピタキシャル成長した GaAs/GaNAs コア-マルチシェル 多重量子井戸構造ナノワイヤの特性

Characteristics of GaAs/GaNAs core-multishell multiple quantum well nanowires grown by molecular beam epitaxy

北大情報科学院¹, 北大量集セ²

○飯田 竜雅^{1,2}, 中間 海音^{1,2}, 橋本 英季^{1,2}, 峰久 恵輔^{1,2}, 石川 史太郎²

Hokkaido Univ.¹, Hokkaido Univ. RCIQE²

Ryoga Iida^{1,2}, Kaito Nakama^{1,2}, Hidetoshi Hashimoto^{1,2}, Keisuke Minehisa^{1,2},
Fumitaro Ishikawa²

E-mail : iida.ryoga.y4@elms.hokudai.ac.jp

[はじめに] III-V 族化合物半導体ナノワイヤ(NW)は, 同材料が持つ高い電子移動度と直接遷移型バンド構造を持つナノ材料としてその電子・光デバイス応用が期待される。GaAs に窒素を少量添加した希釈窒化物半導体 GaNAs では, 格子定数の縮小とともにバンドギャップが大幅に減少し, それらに大きな可変性をもたらす。多重量子井戸構造では量子井戸が有するキャリア閉じ込めや井戸間の波動関数相互作用から, これらを制御・活用したデバイスを実現できる。本研究では, 分子線エピタキシー(MBE)法を用いて GaAs NW コアの周囲に GaAs-GaNAs マルチシェル型多重量子井戸を成長し, その構造・光学特性を X 線回折, フォトルミネッセンス(PL)測定, 走査型電子顕微鏡(SEM)測定, 走査透過型電子顕微鏡(STEM)測定およびエネルギー分散型 X 線分析(EDS)により評価した結果を報告する。

[実験・結果] プラズマ支援 MBE 法により, n 型 Si(111)基板上に Ga 自己触媒 VLS 成長で GaAsNW コアを形成し, その外殻に GaAs/GaNAs マルチシェル型多重量子井戸構造を有し, GaNAs 量子井戸積層周期が 1, 2, 3, 5 周期となる 4 種類の試料を作製, 比較検討した。成長後 Si(111)基板上には長さ約 5 μm の良好なナノワイヤが形成されていることを SEM 観察から確認した。各 NW 試料に対する室温 PL 測定結果を Fig.1 に示す。多重量子井戸の少ない積層周期から順に、1115nm, 1133nm, 1150nm, 1154nm にピークを持つ発光を観測した。これは多重量子井戸における井戸間の波動関数の相互作用により, 積層周期の多い試料では分離した低エネルギー側の量子化準位で光学遷移が行われたことが考えられる。STEM による 5 周期 GaAs/GaNAs コア-マルチシェル NW の断面積層構造及び EDS によって得られた窒素濃度分析を Fig.2 に示す。

その結果, 確かな GaAs/GaNAs 多重量子井戸構造を有するナノワイヤが得られていることを確認した。また, 1,2 層目の GaNAs 量子井戸層の窒素濃度が少ない可能性が示唆された。

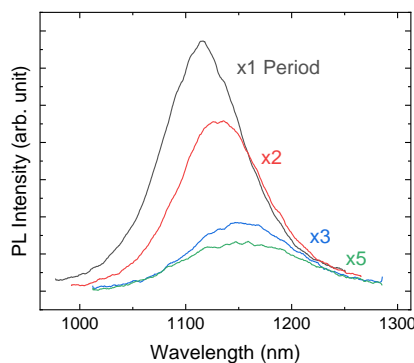


Fig. 1 RT-PL of GaAs/GaNAs core-multishell NWs with varying number of layers.

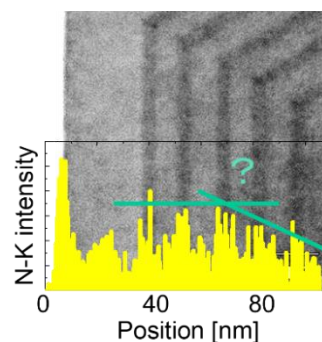


Fig.2 Cross-sectional STEM image and EDS analysis of N content in a 5-period sample

希釈窒化物半導体ナノワイヤにおける アニール処理条件が光学特性へ与える影響 Effect of annealing conditions on optical properties in dilute nitride semiconductor nanowires

北大情科院¹, 北大量集積セ²

○橋本 英季^{1,2}, 飯田 竜雅^{1,2}, 後藤 拓翔^{1,2}, 峰久 恵輔^{1,2}, 中間 海音^{1,2}, 石川 史太郎²

Hokkaido Univ. Info.¹, Hokkaido Univ. RCIQE²

○Hidetoshi Hashimoto^{1,2}, Ryoga Iida^{1,2}, Takuto Goto^{1,2}, Keisuke Minehisa^{1,2}, Kaito Nakama^{1,2},
Fumitaro Ishikawa²

E-mail: hashimoto.hidetoshi@rciqe.hokudai.ac.jp

【はじめに】Ⅲ-V 族化合物半導体ナノワイヤ(NW)は一次元構造材料であり、電子移動度や電子・光子変換効率などに優れる。GaAs に数%の窒素を添加した希釈窒化物半導体では、バンドギャップエネルギーが大幅に減少し、材料の格子定数とバンドギャップに大きな可変性をもたらす。これらの希釈窒化物半導体は赤外波長で動作する次世代光デバイスへの応用が期待されている。一方同材料では、窒素濃度の上昇によって光学特性の劣化および格子不整合が生じる。一般に低温で成長される GaNAs 薄膜では、アニールにより点欠陥が減少し発光特性が改善され、これまでに本研究グループでは同処理が NW でも有効であることを示している.[1] 今回, GaAs NW および希釈窒化物半導体 NW に対して詳細にアニールを変化させた処理を行い、温度がフォトルミネッセンス(PL)発光特性へ与える影響を評価した結果を報告する。

【実験・結果】2 インチ n-Si(111)基板上に分子線エピタキシー(MBE)法により GaAs NW, GaAs/GaNAs および GaAs/GaInNAs コア-シェル NW を成長させた。試料作製後, As の脱離を防ぐため, As₂ フラックス 1.5×10^{-5} Torr 雰囲気中で、温度を 600°C から 850°C まで 50°C ずつ変化させ 1 時間アニール処理を行った。アニール処理前(As-grown)と各温度によるアニール処理後の室温 PL 測定比較により評価を行った。Fig. 1 にそれぞれの室温 PL 測定における PL ピーク半値幅を示す。図より全ての試料で 700°C までのアニール温度上昇に伴う PL ピーク半値幅減少が確認された。これから、アニールにより結晶の欠陥抑制・均質性の改善が得られたと示唆された。750°C 以降ではピークが消失しており、走査型電子顕微鏡観察から同試料の NW 消失を確認した。また、全ての試料で 700°C までのアニール温度上昇に伴う PL ピーク発光強度の増加も確認された。以上より、NW 成長後に 700°C 前後でアニール処理を行うことが光学特性改善に有効であると示唆された。

参考文献 [1] Roman M. Balagula et al
2020 Scientific Reports 10 8216.

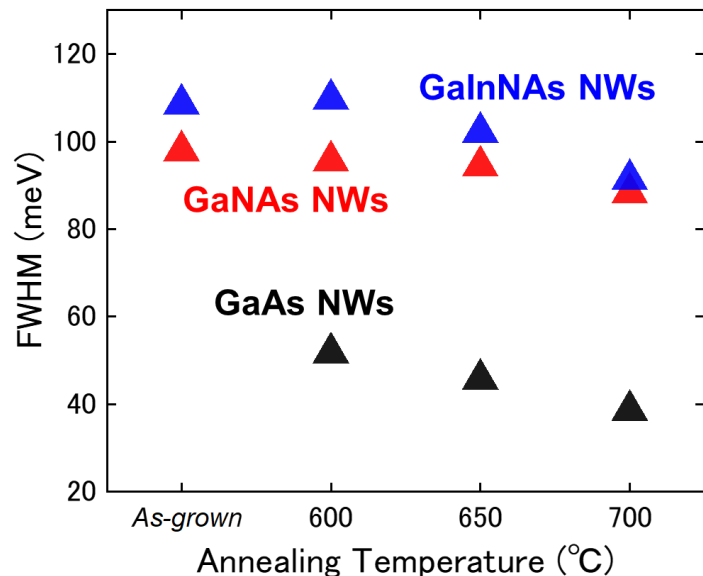


Figure1. Comparison of Full Width at Half Maximum in GaAs, GaAs/GaNAs and GaAs/GaInNAs NW after annealing at various temperatures

Exceptionally large lattice deformation in highly strained InP/InAs nanowire heterostructures with 3.2% lattice mismatch

Guoqiang Zhang^{*1,2}, Yusuke Tanaka¹, Hiroki Hibino³, and Hideki Gotoh⁴, Haruki Sanada¹

¹NTT Basic Research Laboratories, ²NTT Nanophotonics Center, NTT Corporation

³School of Engineering, Kwansei Gakuin Univ., ⁴Research Institute for Nanodevices, Hiroshima Univ.

*E-mail: guoqiang.zhang@ntt.com

It has been known that a nanowire structure can endure higher strain compared with the conventional film structure.¹⁻⁵ Meanwhile, according to both experiments and theories, the capability is widely believed to be limited to the nanoscale diameter, usually < 100 nm.³⁻⁶ Here we report coherent nanowire heterostructures with a diameter and a critical thickness far beyond the previously suggested limitation by studying InP/InAs nanowire heterostructures despite a lattice mismatch as high as 3.2%. We observe exceptional lattice deformation in the heterostructure by spherical aberration corrected scanning transmission electron microscope (Cs-STEM) measurement. We further clarify the strain relaxation mechanism by comparing the lattice deformation in center and edge regions through geometric phase analysis (GPA) for STEM images.

We grow site-controlled InP/InAs nanowires (diameter: 280 nm) on InP (111)B substrates in an MOVPE system via self-catalyzed vapor-liquid-solid (VLS) mode (Fig. 1a).⁷ Site-controlled indium particles are formed at 500 °C via a self-aggregation process by using substrates selectively covered by SiN_x film. InAs disks with varied thickness controlled by growth time (5, 20, 60 s)⁸⁻¹⁰ are grown into InP nanowires to reveal thickness dependence of lattice deformation (Fig. 1b).

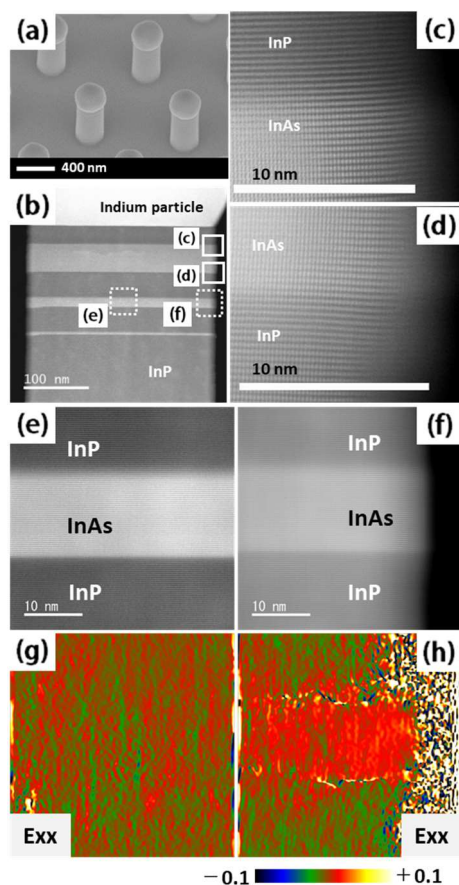


Fig. 1. (a) SEM images (tilt: 38°) of InP nanowires grown on InP (111)B. (b-f) HAADF-STEM images of an InP/InAs heterostructure nanowire. Rectangles shown in (b) correspond to images of (c-f). (g, h) GPA images converted from Figs. 1e and 1f (Exx denotes horizontal direction).

We confirm the coherence of all InP/InAs heterostructures with varied InAs thickness by STEM measurement. The lattice mismatch as high as 3.2% should induce a large lattice deformation. This is directly observed in InP/InAs interfaces in real space. The lattice fringes in Figs. 1c and 1d bend upwards and downwards, respectively. The InAs thickness is 42 nm, far beyond the theoretical critical thickness (~ 9 nm).^{1,2,5} We further analyzed other interfaces (InAs thickness: 14 nm) by GPA study for STEM images to reveal the lattice deformation difference between the center and edge regions (Figs. 1e-1h). It is observed that lattice deformation in the edge region is significantly larger than that in the center region (Figs. 1e, 1h). The exceptional lattice deformation in the edge region largely relaxes strain energy thus makes the coherent interface possible despite the high lattice mismatch.

In summary, we observe exceptional large lattice deformation in highly strained InP/InAs heterostructure in real space. We further clarify the strain relaxation mechanism in nanowire structure with a high lattice mismatch. This work opens new opportunities for heterostructure material candidates beyond the limitation recognized up to now by using a nanowire structure. This work was supported by JSPS KAKENHI (21H01834, 23H01792).

Refs: ¹ Matthews, *et al.*, *Journal of Applied Physics* (1970) **41** (9), 3800. ² People and Bean, *Applied Physics Letters* (1985) **47** (3), 322. ³ Samuelson, *Materials Today* **6** (10), 22-31 (2003). ⁴ Ertekin, *et al.*, *Journal of Applied Physics* (2005) **97** (11), 114325. ⁵ Glas, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* (2006) **74**, 121302. ⁶ Wölz, *et al.*, *Nano Letters* (2013) **13** (9), 4053. ⁷ Zhang, *et al.*, *ACS Nano* **9** (11), 10580-10589 (2015). ⁸ Zhang, *et al.*, *Science Adv.* **5** eaat8896 (2019). ⁹ Zhang, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59** 105003 (2020). ¹⁰ Zhang, *et al.*, *Opt. Continuum* (2024) **3** (2), 176.

ウルツ鉱型 InP/AlInP コアシェルナノワイヤ選択成長 Selective-area growth of Wurtzite InP/AlInP core-shell nanowires

北海道大学情報科学研究院および量子集積センター

○鄭 子ヨウ¹, 東 祐樹¹, 本久 順一¹, 富岡 克広¹

Graduate School of IST and RCIQE, Hokkaido Univ.

○Ziye Zheng¹, Azuma Yuki¹, Junichi Motohisa¹, Katsuhiro Tomioka¹

E-mail: zheng@rciqe.hokudai.ac.jp

[Background and Purpose] Visible light emitting-diodes (LEDs) lack candidate materials for yellow color region with bright and high luminous efficiency. Nitride-related III-Vs and arsenide(As)/phosphide(P)-alloy III-Vs used in blue-green and red LEDs have efficiency drops in yellow wavelength. In this regard, crystal phase transformed WZ P-related III-Vs are expected to solve the issue because the crystal phase transition can change their bandgap from indirect to direct gap in yellow region. Especially, WZ AlInP would covers all visible wavelength by changing the Al content. Recently, all WZ InP/AlInP core-multishell (CMS) NWs have been demonstrated by using the crystal phase transition [1]. However, the detailed controllability of Al content in WZ AlInP shell layer is still unknown. In this study, we characterized the selective-area growth of WZ InP/AlInP core-shell (CS) NWs with various Al content.

[Experimentals] Periodical hexagonal openings were formed on 20-nm-thick SiO₂ masked p-InP (111)A by electron beam lithography and etching. The opening diameter was 30 – 100 nm and pitch was 400 – 2000 nm. Vertical InP core NWs and AlInP shell were grown by low-pressure horizontal MOVPE with H₂ carrier gas. Trimethylindium (TMIn), tertiarybutylphosphine (TBP) and trimethylaluminum (TMAI) were used as source materials. The growth temperature for InP core NWs was 660°C with V/III = 24. For AlInP shells, the growth temperature was varied from 480 to 600°C. The Al content in vapor phase were set to 5% - 90%.

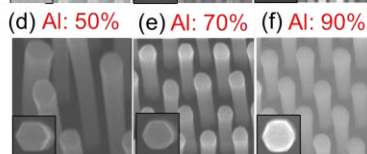
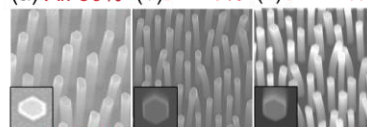
[Results] Figures 1 showed the growth results of InP/AlInP CS NWs with various Al content in vapor phase. The CS NWs grown at 480°C had hexagonal pillar with {-211} vertical facets rotated 30° against the cleavage plane, indicating the WZ phase was transferred to shell layers from core NWs. While in case of the NWs grown at 600°C, the NW side facets became {-110} meaning ZB phase was formed.

The formation of ZB phase at high temperature was originated from the ZB AlInP layer on top of the WZ InP NW. From the ZB AlInP layer, the AlInP grew along downward <111>B direction from the edge of the ZB AlInP/WZ InP. Simultaneously, WZ AlInP shell laterally grew from the WZ InP NW sidewalls. The downward growth of ZB AlInP layer became dominant at high temperature. While the WZ lateral growth was enhanced at low temperature. The competing of the two growth process was due to the different diffusion length of Al/In adatoms. XRD spectra indicated the Al content in solid phase was higher than that of in vapor phase at high temperature and lower than that of in vapor phase at low temperature (Fig. 2). This was because a large number of In adatoms desorbed to vapor phase at high temperature, which resulted in high-Al content in NWs.

[Reference]

[1] F. Ishizaka et al., Nano Lett. **17**, 1350 (2017)

(a) Al: 50% (b) Al: 70% (c) Al: 90%



Figures. 1 SEM images of InP/AlInP CS NWs (a) - (c) AlInP shell growth temperature: 480°C. (d) - (f) AlInP shell growth temperature: 600°C.

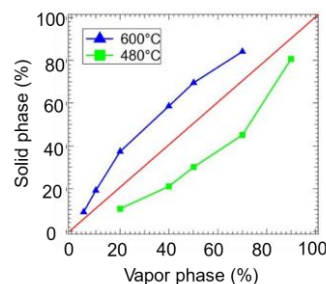


Figure. 2 Al content in solid phase vs vapor phase

ウルツ鉱 InP ナノワイヤ構造相転移ヘテロ接合縦型トランジスタの評価

Characterization of InP crystal phase transition heterojunction vertical transistor

内田凌聖¹, 東佑樹¹, 竹田有輝¹, 鄭子ヨウ¹, 本久順一¹, 富岡克広¹

¹ 北海道大学大学院情報科学院および量子集積エレクトロニクス研究センター

E-mail: uchida.ryosei.b0@elms.hokudai.ac.jp

【はじめに】半導体材料における構造相転移は、結晶構造中の準安定相を安定化し単結晶構造にすることができる。InP ナノワイヤ(NW)の場合、安定構造の閃亜鉛型構造(ZB)に対して、特異な成長条件で準安定構造のウルツ鉱型結晶相(WZ)が単結晶構造になる[1]。このような構造相転移材料の利点は、バンド構造が間接遷移型から直接遷移型へ変化できる点以外に、同一材料だけでヘテロ接合構造を作製できる利点がある。また、この構造相転移ヘテロ接合界面は、Type-II 型のバンド不連続性を示すことが報告されている[2]。本研究は、WZ 構造 InP ナノワイヤを有機金属気相選択成長(MOVPE 選択成長)法で成長し、InP 基板 (ZB 構造) との接合界面で形成される構造相転移ヘテロ接合のバリア構造を縦型ゲートオールアラウンド(VGAA)トランジスタに応用し評価したので報告する。

【実験】スパッタリングによって SiO₂ を 20 nm 堆積した n 型 InP (111) A 基板に、電子線リソグラフィーと ウェットエッチングによって円形状のマスク開口パターンを形成した。InP NW は原料に Diethylzinc (DEZn)、Trimethylindium (TMIn)、Tetraethyltin (TESn)、シラン(Silane: SiH₄)、Tertiarybutylphosphine (TBP)を用いて、成長温度 660°C、供給 V/III 比 24 で MOVPE 成長を行った。作製した InP ナノワイヤに対し、原子層堆積法によりゲート酸化膜(Hf_{0.8}Al_{0.2}O)を 10 nm、スパッタリング法によりゲート電極(W)を 200 nm 成膜した。次に、ベンゾシクロブテン(BCB)ポリマーのスピコート、反応性イオンエッチングによりゲート電極とゲート酸化膜をエッチングし、ゲート構造を作製した。最後にドレイン電極(Ti/Pd/Au)、ソース電極(Ni/Ge/Au/Ni/Au)を蒸着し VGAA トランジスタ構造を作製した。

【結果】図 1 に選択成長した InP NW の SEM 像を示す。図から、へき開面{-1 1 0}面に対し、30 度回転した垂直ファセット面が形成されたことから、InP NW は垂直{-2 1 1}ファセット面と(111)A で囲まれた六角柱構造になることが分かる。図 2 のフォトルミネセンス(PL)スペクトルから、1.33 eV、1.37 eV、1.43 eV にピークをもつ発光が得られた。1.33 eV にピークをもつ発光は ZB 相のバンド端発光、1.43 eV は WZ 相のバンド端発光、1.37 eV は接合界面の Type-II バンドによる発光と考えられる。これらの結果から、選択成長した InP NW は WZ 構造を有しているといえる。図 3 に今回作製した InP 構造相転移ヘテロ接合による VGAA トランジスタの伝達特性を示す。図から、ドレイン電流がゲート電界で変調されるスイッチング特性が得られた。これは構造相転移ヘテロ接合界面のショットキー障壁の電界変調がスイッチング動作に寄与していると考えられる。サブスレッショルド係数は 112 mV/dec であり、閾値電圧は -0.07 V、ゲートリーク電流は 10⁻⁹ - 10⁻³ A/μm であった。他方、ゲートリーク電流 I_{GS} がドレイン電流よりも高いことから、W/Hf_{0.8}Al_{0.2}O/SiO₂ ゲート積層構造のリーク電流成分が大きいことが分かる。これは InP/Hf_{0.8}Al_{0.2}O 界面の高品質化で改善できる。当日は素子性能の改善について議論する。

参考文献

[1] Y. Kitauchi *et al.*, Nano Lett., **10**, 1699-1703 (2010).

[2] A Jash *et al.*, ACS Photonics, **10**, 3143-3148 (2023).

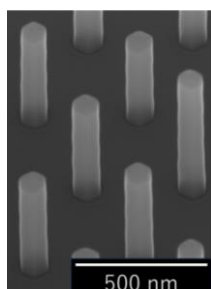


図 1. SEM image showing InP NW array

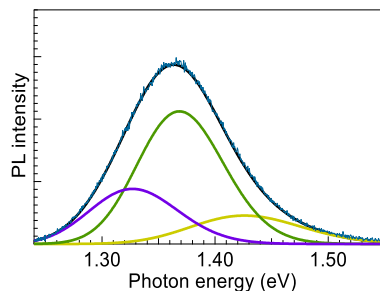


図 2. PL spectra of vertical InP NW-channels.

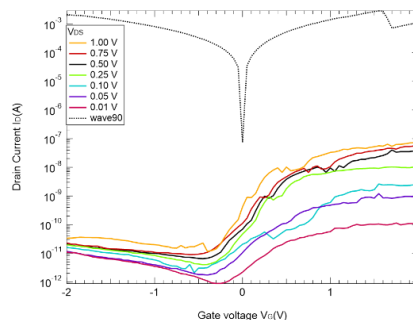


図 3. I_DS - V_GS curve of vertical InP NW-FET.

高融点金属マスク上 InAs ナノ構造選択成長の評価

Characterization of selective-area growth of InAs nanostructures on metal opening mask

北海道大学情報科学研究院および量子集積エレクトロニクス研究センター

○竹田 有輝、東佑樹、鄭子燁、本久 順一、富岡 克広

Graduate School of IST and RCIQE, Hokkaido Univ.

○Yuki Takeda, Yuki Azuma, Ziye Zheng, Junichi Motohisa, Katsuhiro Tomioka

E-mail: yuuki0819t@eis.hokudai.ac.jp

【研究背景】 電界効果トランジスタ(FET)の微細化には、リーク電流や短チャネル効果、低電圧化などの問題がある。これらの課題を解決するトランジスタ構造の1つとして、チャネルの全方位をゲートで覆ったゲートオールアラウンド(GAA)構造がリーク電流の抑制の観点などから注目されている。他方、代替チャネル材料として、Siよりも移動度の高いIII-V族化合物半導体も検討されている。我々はこれまでにIII-Vチャネル材料を用いた縦型GAA(VGAA)トランジスタの集積化と高性能化を目指して、Si上のInAsナノワイヤ(NW)によるVGAA-FETでオフリーク電流の抑制を行ってきた[1]。これらのIII-VNWチャネルによるVGAA-FETの集積回路応用には、Si上でソース端子とともにナノワイヤVGAA-FETを集積する必要がある。そのため本研究では、SiN/W/SiO₂の多層膜高融点金属マスク上におけるInAsナノ構造とナノワイヤ選択成長に関して検討したので報告する。

【実験方法】 図1に高融点金属マスク上のナノ構造選択成長の工程を示す。InAs選択成長は、熱酸化膜SiO₂を形成したSi(111)上にスパッタリング法によりタングステン(W)、窒化シリコン(SiN)を堆積させた。その後、電子ビーム露光とドライ/ウェットエッチングにより開口部を形成した。次いで、基板表面に(111)B極性を形成し[2]、InAs成長を行った。また、VGAA-FETに応用するためにInAs選択成長では、Znパルスドーピングによる真性層、Siドーピングによるn型層、Snパルスドーピングによるn⁺層を成長した。

【実験結果】 図2に成長したInAsナノ構造の選択成長結果を示す。図から、InAsナノ構造が高融点金属マスクにおいて選択成長したことがわかる。成長したナノ構造の形状は、基板表面から15.6°傾いたInAsナノワイヤと、{-110}面と(111)B面で囲まれたヒロック構造が形成された。ナノワイヤ構造については、(111)表面から15.6°傾いた{-110}ファセット面で囲まれた六角柱構造が3方向の等価な<111>A方向に成長していることが分かった。斜め<111>方向に成長したナノワイヤでは、マスク開口部のSi(111)表面が(111)A極性になっていることを示している。他方、ヒロック構造については、垂直方向の(111)B面と斜め方向の(111)A面が混在していると考えられる。これらから、SiN/高融点金属/SiO₂多層マスク構造において、Si(111)最表面原子の極性制御はIn原子が支配的な(111)A面であると考えられる。当日はこれらのナノ構造のファセット成長と成長方向の制御技術について議論する。

参考文献

- [1] H. Gamo *et al.*, IEEE EDL., **41** (2020) 1169 – 1172.
[2] K. Tomioka *et al.*, Nano Lett., **8** (2008) 3475 – 3480.

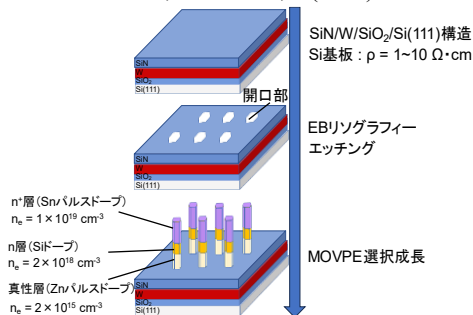


Fig. 1. Selective-area growth of InAs on SiN/W/SiO₂/Si substrates.

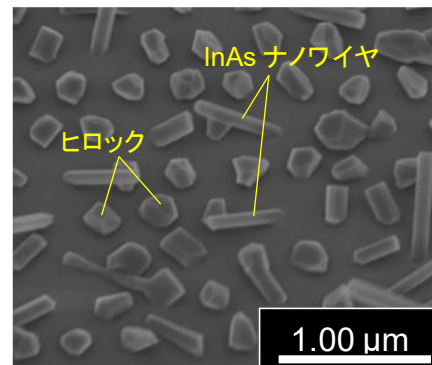


Fig. 2. SEM image of InAs nanostructures on Si (111).

15 結晶工学 | 一般セッション(ポスター講演): 15.3 III-V族エピタキシャル結晶・エピタキシーの基礎

[19p-P09-1~15] 15.3 III-V族エピタキシャル結晶・エピタキシーの基礎

[19p-P09-1]

光伝導度測定によるアンドープGaAs/GaAsN 超格子の評価

○若杉 遼太¹、梅木 蒼生¹、守田 璃子¹、塚崎 貴司¹、藤田 実樹²、牧本 俊樹¹ (1.早大理工、2.一関高専)

[19p-P09-2]

アニールしたSiドープGaAsNの電気的特性

○吉田 知生¹、佐々木 大航¹、塚崎 貴司¹、藤田 実樹²、牧本 俊樹¹ (1.早大理工、2.一関高専)

[19p-P09-3]

PL法を用いたBeドープGaAsNの成長温度依存性の評価

○田中 創太¹、藤田 実樹²、塚崎 貴司¹、牧本 俊樹¹ (1.早大理工、2.一関高専)

[19p-P09-4]

BeドープAlGaAsNにおける電気伝導機構

○小野 芳樹¹、井上 洸¹、南 奈津¹、塚崎 貴司¹、藤田 実樹²、牧本 俊樹¹ (1.早大理工、2.一関高専)

[19p-P09-5]

アンチモンサーファクタントを利用して成長したGaPN混晶のフォトルミネッセンスによる評価

○(M2)八木 航哉¹、斎田 響¹、八木 修平¹、矢口 裕之¹、久野 倭²、山根 啓輔² (1.埼玉大院理工、2.豊橋技科大)

[19p-P09-6]

MBE法を用いたBeドープInSb薄膜の成長と電気的特性評価

○(M2)星野 陸¹、漆戸 祐哉¹、矢口 裕之¹、藤川 紗千恵¹ (1.埼玉大院理工)

[19p-P09-7]

Sb照射によりGaSbを形成したGaAs基板上へのInSbのAsフリー成長

○白川 裕暉¹、額賀 陽平¹、矢口 裕之¹、藤川 紗千恵¹ (1.埼玉大院理工)

[19p-P09-8]

スパッタ法によるSnドープ及びZn変調ドープInSb_{1-x}N_x薄膜成長○藤川 紗千恵¹、有路 結斗¹、矢口 裕之¹ (1.埼玉大学院理工)

[19p-P09-9]

マグネトロンスパッタ法によるInSb_{1-x}N_x 薄膜を用いたPIN 構造の作製○(M1)有路 結斗¹、矢口 裕之¹、藤川 紗千恵¹ (1.埼玉大院理工)

[19p-P09-10]

InSb/Ga_{0.22}In_{0.78}Sb複合チャネルHEMT構造における電子移動度の向上○大場 達久¹、神内 智揮¹、海老原 怜央¹、中島 渉¹、渡邊 一世^{2,1}、山下 良美²、町田 龍人²、原 紳介²、笠松 章史²、遠藤 聡¹、藤代 博記¹ (1.東理大先進工、2.情報通信研究機構)

[19p-P09-11]

ダブルドープInSb/Ga_{0.22}In_{0.78}Sb複合チャネルHEMT構造の電気的特性○(M1C)中島 渉¹、神内 智輝¹、海老原 怜央¹、大場 達久¹、渡邊 一世²、町田 龍人²、山下 良美²、原 紳介²、笠松 章史²、遠藤 聡¹、藤代 博記¹ (1.東理大先進工、2.情報通信研究機構)

[19p-P09-12]

GaSb上InSb量子ドットからの発光波長の積層による長波長化

○小野田 悠人¹、桑原 笑明¹、大湊 空¹、牛頭 信一郎²、藤代 博記¹、遠藤 聡¹ (1.東理大先進工、2.産総研)

[19p-P09-13]

InGaAs量子ドットの積層数を変えたスピン偏極発光ダイオードの研究

○田中 壺¹、沈 承赫¹、江藤 亘平¹、樋浦 諭志¹、高山 純一¹、スバギョ アグス¹、末岡 和久¹、村山 明宏¹ (1.北大院情報科学)

[19p-P09-14]

Carrier dynamics in 2D and 3D SML nanostructures by power-dependent PL

○Ronel Intal Roca¹, Itaru Kamiya¹ (1.Toyota Tech. Inst.)

[19p-P09-15]

CVDダイヤモンド基板上へのGaAs MBE成長(3)

○木内 翔也¹、大島 龍司¹、飯塚 完司¹ (1.日工大)

光伝導度測定によるアンドープ GaAs/GaAsN 超格子の評価

Undoped GaAs/GaAsN superlattice evaluated by photoconductivity measurement

○若杉遼太¹, 梅木 蒼生¹, 守田 璃子¹, 塚崎 貴司¹, 藤田 実樹², 牧本 俊樹¹

(1. 早大理工, 2. 一関高専)

R. Wakasugi¹, A. Umeki¹, R. Morita¹, T. Tsukasaki¹, M. Fujita², T. Makimoto¹

(1. Waseda Univ., 2. NIT, Ichinoseki College)

E-mail: waryou284@ruri.waseda.jp

はじめに AlGaAs/GaAs 超格子では、励起子の閉じ込め効果によって、励起子による光吸収が増加することが報告されている^[1]。ここで、単接合太陽電池において、バンドギャップエネルギーが 1.4 eV 付近で変換効率は最大となる^[2]ため、量子準位間に対応する光が吸収される超格子構造では、井戸層に GaAsN を用いることが望ましい。そこで、本研究では、光伝導度測定を用いてアンドープ GaAs/GaAsN 超格子を評価したので、その結果について報告する。

実験方法 RF-MBE 法を用いて、半絶縁性 GaAs(001)基板上にアンドープ GaAs/GaAsN 超格子を成長した。GaAs と GaAsN の厚さは、それぞれ、19 nm と 1 nm である。成長した層の表面には、電極間隔を 0.5 mm とした 2 つの AuGeNi 電極を蒸着した。そして、分光感度測定装置を用いて、電極間の光照射時と非照射時の差分コンダクタンスを測定した。

結果と考察 GaAs/GaAsN 超格子に対する X 線回折(XRD)測定の結果を Fig. 1 に示す。580 °C で成長した GaAs/GaAsN 超格子では、620 °C で成長した超格子よりもサテライトピークが明瞭に観測されたため、ヘテロ界面の状態が良好であるものと考えられる。次に、GaAs/GaAsN 超格子の光伝導特性を Fig. 2 に示す。ここで、一般的な RF-MBE 法において、GaAs/GaAsN 超格子を成長する際には、窒素プラズマを点灯させた状態でシャッターを開閉させる。しかしながら、シャッターを閉じた状態でも窒素ラジカル源は完全に遮断できないことが報告されている^[3]。このため、本研究でも、障壁層である GaAs には低濃度の N が含まれる。Fig. 2 には、この GaAs 障壁層の光伝導特性も示した。GaAs/GaAsN 超格子は、1.2 ~ 1.35 eV にかけて高い差分コンダクタンスを示した。このエネルギー領域は、障壁層に対応する低濃度の N を含む GaAs のバンドギャップエネルギー(1.36 eV)よりも低いため、量子準位間の光吸収が観測されているものと考えられる。

参考文献 [1] M. Kuramoto *et al.*, Crystal Growth, 425, 333 (2015).

[2] W. Shockley and H. J. Queisser, J. Appl. Phys., 32, 510 (1961).

[3] T. Noda *et al.*, J. Crystal Growth, 227, 496 (2001).

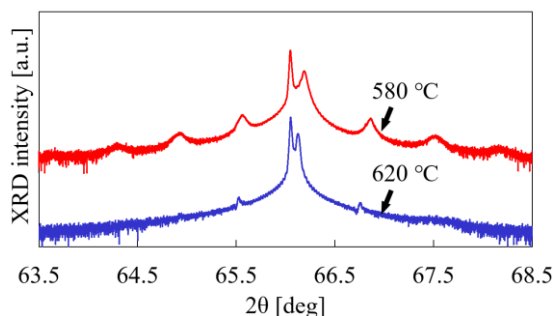


Fig. 1 : XRD spectrum of GaAs/GaAsN superlattice grown at 580 °C and 620 °C.

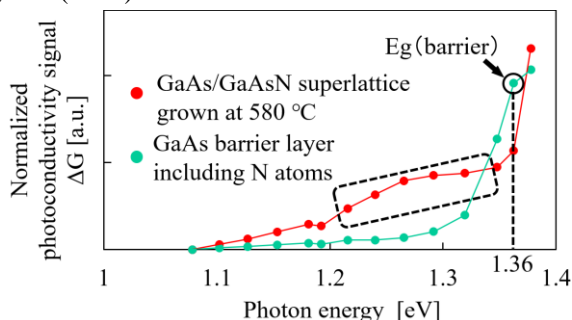


Fig.2 : Photon energy dependence of photoconductivity signal.

アニールした Si ドープ GaAsN の電気的特性

Electrical characteristics of Si-doped GaAsN after annealing

○吉田 知生¹, 佐々木 大航¹, 塚崎 貴司¹, 藤田 実樹², 牧本 俊樹¹

(1. 早大理工, 2. 一関高専)

○T. Yoshida¹, T. Sasaki¹, T. Tsukasaki¹, M. Fujita², T. Makimoto¹

(1. Waseda Univ., 2. NIT, Ichinoseki College)

E-mail: tomoki.yoshida@fuji.waseda.jp

はじめに Si ドープ GaAsN は低い窒素組成 ([N]) 領域において、バンドギャップエネルギーが小さくなる。そのため、Si ドープ GaAsN を利用したトンネルダイオードでは、トンネル抵抗の低減が期待される^[1]。多接合型太陽電池内のサブセル間にトンネルダイオードを応用するには、トンネルダイオード上にトンネルダイオードよりも高い温度でセルを成長する必要がある。従って、比較的低い温度で成長した Si ドープ GaAsN におけるアニール温度依存性の解明が重要である^[2]。そこで、ホール効果測定を用いて Si ドープ GaAsN について評価した。

実験方法 RF-MBE 法によって、半絶縁性 GaAs(001) 基板上に 500 nm の Si ドープ GaAsN を成長した。成長温度は 380 °C であり、Si 不純物濃度は $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とした。また、[N] を 0.1 ~ 0.9 % で変化させた。成長した Si ドープ GaAsN を窒素雰囲気下で 15 分間のアニールを行った。アニール温度は 580 °C および 630 °C である。

結果と考察 [N] = 0.9 % の Si ドープ GaAsN 中の電子濃度の測定温度依存性を Fig. 1 に示す。アニールしていない Si ドープ GaAsN と 580 °C でアニールした Si ドープ GaAsN は、縮退半導体の特性を示した。これに対して、630 °C でアニールした Si ドープ GaAsN に関しては、高温領域では測定温度の増加とともに電子濃度が増加していることから、深い準位から伝導帯への電子の励起が起きているものと考えられる。一方で、移動度が指数関数的に変化したことから、低温領域では局在準位間のホッピング伝導が起きているものと考えられる。また、活性化エネルギーの [N] 依存性を Fig. 2 に示す。アニールしていない Si ドープ GaAsN における活性化エネルギーの報告値^{[3], [4]}と本研究の実験値が近い値を示しているため、深い準位は GaAsN に固有な準位であるものと考えられる。

参考文献 [1] A. Lebib *et al.*, Physica B, 502 (2016) 93.

[2] S. Ahmed *et al.*, Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 3668.

[3] R. L. Field III *et al.*, Physical Review B, 87 (2013) 155303.

[4] T. Tsukasaki *et al.*, J. Crystal Growth, 514 (2019) 45.

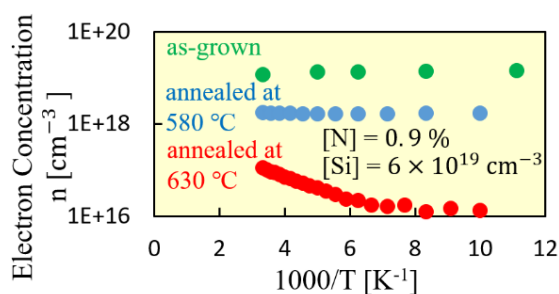


Fig. 1. Temperature dependence of electron concentration in Si-GaAsN.

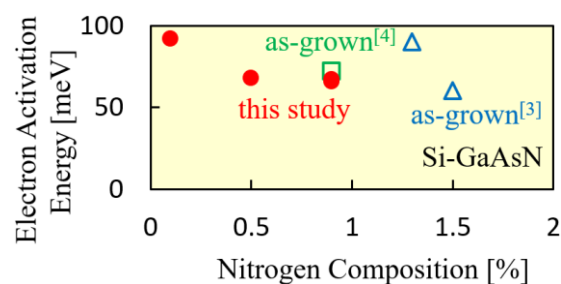


Fig. 2. Nitrogen composition dependence of electron activation energy.

PL 法を用いた Be ドープ GaAsN の成長温度依存性の評価

Growth Temperature Dependence of Be-Doped GaAsN Using PL Characteristics

○田中 創太¹, 藤田 実樹², 塚崎 貴司¹, 牧本 俊樹¹ (1. 早大理工, 2. 一関高専)°S. Tanaka¹, M. Fujita², T. Tsukasaki¹ and T. Makimoto¹

E-mail: so5960ta@fuji.waseda.jp

はじめに : GaAsN 系混晶は、低い窒素組成領域において、窒素組成の増加に伴いバンドギャップが減少するため、GaAsN を HBT のベース層へ応用することが期待されている。ここで、AlGaAs/GaAs HBT のベース層に関して、PL 法を用いて p 型 GaAs ベース層を評価した報告例がある。^[1]そこで、本研究でも、RF-MBE 法を用いて成長した Be ドープ GaAsN の PL 特性を評価した。

実験 : 成長温度を 430 °C から 580 °C として、500 nm の Be ドープ GaAsN を成長した。Be 不純物濃度は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、窒素組成は 0.4 から 0.5 % である。この Be ドープ GaAsN に対して PL 測定を行った。測定温度領域は 10 K から 200 K である。

結果と考察 : Be ドープ GaAsN における PL 発光強度の成長温度依存性を Fig. 1 に示す。測定温度は 10 K である。この結果から 480 °C で成長した Be-GaAsN の PL 発光強度が最も高くなった。低い成長温度では、結晶品質が下がるため発光強度が低下する。一方で、成長温度が上昇すると、Be のアクセプタとしての活性化率が低下する。そのため、不活性な Be が非発光再結合センターとして働くので、高い温度で成長した Be ドープ GaAsN の PL 発光強度が低下したものと考えられる。次に、異なる温度で成長した Be ドープ GaAsN における PL ピークエネルギーの測定温度依存性を Fig. 2 に示す。全ての GaAsN に対して、90 K から 100 K にかけて、PL ピークエネルギーが急激に増加した。低温では、窒素が由来となる局在準位とアクセプタ準位間の発光再結合過程が支配的である。これに対して、高温では、伝導帯とアクセプタ準位間の発光再結合過程が支配的となる。この結果、90 K から 100 K にかけて PL ピークエネルギーが急激に増加した。次に、この PL ピークエネルギーの増加幅について検討する。成長温度が低下することに伴って、90 K から 100 K にかけて増加する PL ピークエネルギーの幅が減少した。この PL ピークエネルギーの幅が減少する現象は、伝導帯からの局在準位の深さに起因するものと考えられる。この現象の原因として、以下のことが考えられる。まず、低温で成長した Be ドープ GaAsN では正孔濃度が高い。そのため、局在準位に到達した電子は、価電子帯の正孔と発光再結合しやすくなる。ここで、局在準位のエネルギーに幅があるとすれば、電子が深い局在準位に到達する前に発光再結合する。この結果、低温で成長した Be ドープ GaAsN では、90 K から 100 K にかけて増加する PL ピークエネルギーの幅が減少したものと考えられる。

参考文献 :

[1] K. Eda and M. Inada, J. Appl. Phys. 62 (1987) 4236.

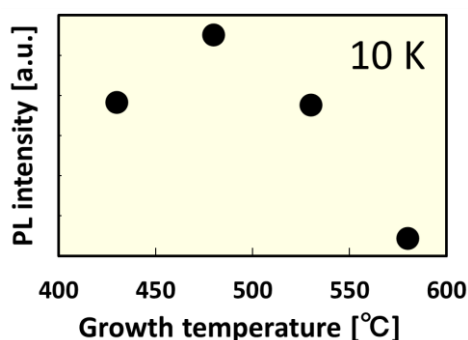


Fig. 1 . Growth temperature dependence of PL intensity at 10 K.

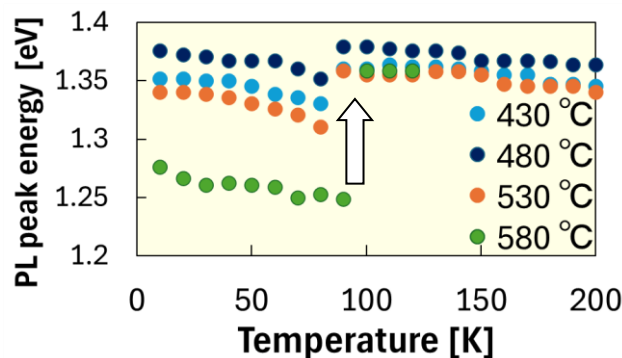


Fig. 2 . Temperature dependence of PL peak energy for Be-doped GaAsN.

Be ドープ AlGaAsN における電気伝導機構

Hole conduction mechanism in Be-doped AlGaAsN

○小野 芳樹¹, 井上 洸¹, 南 奈津¹, 塚崎 貴司¹, 藤田 実樹², 牧本 俊樹¹

(1. 早大理工, 2. 一関高専)

○Y. Ono¹, K. Inoue¹, N. Minami¹, T. Tsukasaki¹, M. Fujita² and T. Makimoto¹

(1. Waseda Univ., 2. NIT, Ichinoseki College)

はじめに: 低い窒素組成([N])の GaAsN では、GaAs と比べて、電子の有効質量が増大することが報告されている^{[1][2][3]}。そして、この GaAsN と比べて、AlGaAsN では、電子の有効質量がさらに増大するものと考えられる。このように、励起子の束縛エネルギーが増大するので、AlGaAsN 中には、励起子が安定に存在することが期待できる。以上のことから、デバイス応用に向けて、不純物ドープ AlGaAsN における電気的特性の解明が必要であるが、不純物ドープ AlGaAsN の電気的特性は報告されていない。そこで、本研究では、Be をドーピングした AlGaAsN において、10 K から 300 K までのホール効果測定を行うことにより、Be ドープ AlGaAsN における電気伝導機構を評価した。

実験方法: RF-MBE 法によって半絶縁性 GaAs(001)基板上に Be ドープ AlGaAs および Be ドープ AlGaAsN を 580 °C で成長した。Al 組成([Al]) は 5 % であり、Be 不純物濃度([Be])は $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。[N]は 0.3~0.6 % で変化させた。

結果と考察: Be ドープ AlGaAs および Be ドープ AlGaAsN における正孔濃度の測定温度依存性を Fig. 1 に示す。まず、Be ドープ AlGaAs は、縮退半導体の性質を示した。次に、高温領域における Be ドープ AlGaAsN では、[N]に依らず、測定温度が減少するのに伴って、正孔濃度が減少した。このような高温での現象は、価電子帯の正孔による伝導が支配的であることを示唆している。これに対して、低温領域では、正孔濃度は一定であった。この理由を解明するために、Be ドープ AlGaAsN における導電率の測定温度依存性を Fig. 2 に示す。低温領域では、対数表示した導電率と T^{-1} が直線の関係を示すことから、最近接ホッピング伝導(NNH)^[4]が支配的な電気伝導機構であるものと考えられる。

参考文献 [1] 南奈津他, 第 83 回秋季応用物理学会講演会, 21a-C101-9 (2022).

[2] J. Ibanez, *et al.*, J. Appl. Phys. 103, 103528 (2008).

[3] F. Eber, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 107, 062103 (2015).

[4] K. Chik and K. Koon, Philosophical Magazine B, 53, 399 (2006).

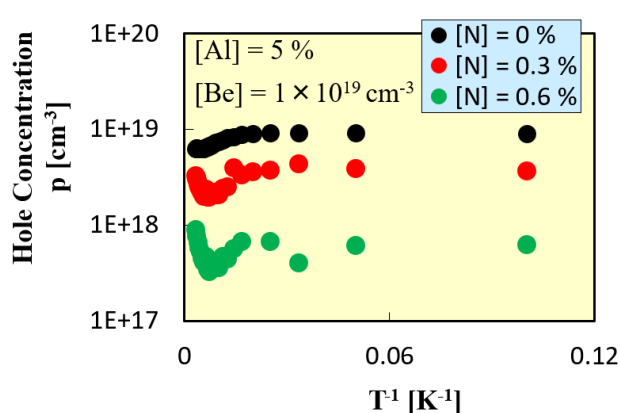


Fig. 1 : Temperature dependence of hole concentration for Be-doped AlGaAs and Be-doped AlGaAsN.

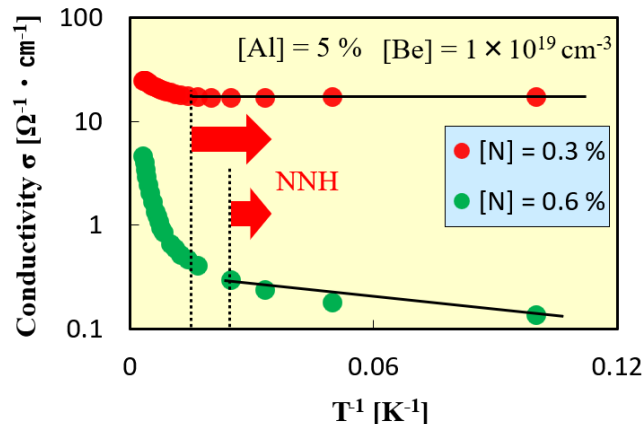


Fig. 2 : Temperature dependence of conductivity for Be-doped AlGaAsN.

アンチモンサーファクタントを利用して成長した GaPN 混晶のフォトルミネッセンスによる評価

Photoluminescence characterization of GaPN alloys grown with Sb surfactant

埼玉大院理工¹ 豊橋技科大²

○(M2)八木 航哉¹, (B4)斎田 響¹, 八木 修平¹, 矢口 裕之¹, 久野 倭², 山根 啓輔²

Saitama Univ.¹, Toyohashi Univ. Tech²

○Kazuya Yagi¹, Hibiki Saida¹, Shuhei Yagi¹, Hiroyuki Yaguchi¹, Yamato Kyuno², Keisuke Yamane²

E-mail: yaguchi@mail.saitama-u.ac.jp

【はじめに】GaPN 混晶は、格子定数や調整可能なバンドギャップの観点から、Si 基板を活用した光デバイス等の新規材料として期待されている[1]。また、GaPN 混晶中のバンドテイルを經由した2段階光吸収を利用した太陽電池の高効率化が期待されている[2]。GaPN の分子線エピタキシャル(MBE)成長時に Sb サーファクタントを導入することで、GaPN 混晶の N 取り込み効率が向上し、光学的特性および表面平坦性の改善が期待される[3]。本研究では、Sb サーファクタントの GaPN 混晶への影響を詳しく調べるために、フォトルミネッセンス(PL)による評価を行なった。

【実験方法】試料には、Sb サーファクタントを利用して GaP 基板上に MBE 成長した GaPN 及び利用せずに成長した同程度の窒素濃度の GaPN を用いた。PL 測定には波長 532 nm の DPSS レーザーを励起光として用いて、測定温度による発光強度の変化などの評価を行った。

【結果及び考察】Fig. 1 に、10 K における GaPN の PL スペクトルを示す。Sb サーファクタントの有無によって、1.8 eV 付近より低エネルギー側でバンドテイルによる発光の違いが見られた。Fig. 2 に、積分 PL 強度の温度依存性を示す。Sb サーファクタントを用いた方が、温度上昇に伴うクエンチングが抑制されたことから、非発光再結合の原因となる結晶欠陥の減少を示すためであると考えられる。

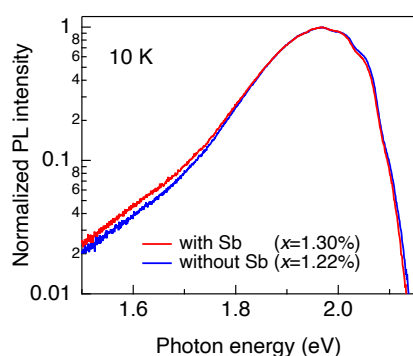


Fig. 1 PL spectra of GaPN grown with and without Sb surfactant.

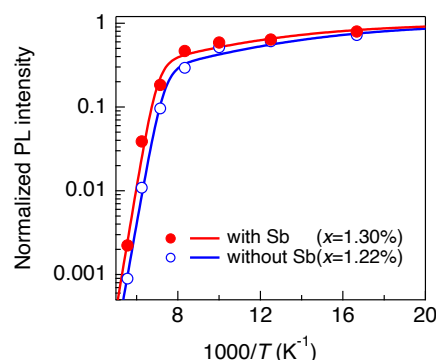


Fig. 2 Temperature dependence of integrated PL intensity of GaPN grown with and without Sb surfactant.

[1] K. Yamane *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **61**, 020907 (2022).

[2] A. Qayoom *et al.*, Phys. Stat. Sol. B **261**, 2300369 (2024).

[3] 山根啓輔他, 第 71 回春応物, 24p-22A-4 (2024).

【謝辞】本研究の一部は、科研費基盤研究(19H02612, 24K07574)、科研費挑戦的研究(萌芽 23K17746)、服部報公会およびマツダ財団の助成のもとに行われた。

MBE 法を用いた Be ドープ InSb 薄膜の成長と電気的特性評価

Growth and electrical characterization of Be-doped InSb thin films by MBE method

埼玉大院理工 [○](M2) 星野 陸, 漆戸 祐哉, 矢口 裕之, 藤川 紗千恵

Saitama Univ., [○]Riku Hoshino, Yuya Urushido, Hiroyuki Yaguchi, Sachie Fujikawa

E-mail: fujikawa@mail.saitama-u.ac.jp

【はじめに】RoSH 条約等の施行により、Hg、Cd 材料等を使用しない遠赤外光デバイスが求められている。InSb_{1-x}N_x 混晶半導体は、N 組成によりバンドギャップエネルギーを小さくすることが可能[1]であり、遠赤外光デバイス構造に有用である。本研究では、高ホール濃度 p 型 InSb 薄膜の実現と温度による電気的特性の影響を調査することを目的に、Be ドープした InSb 薄膜の成長を行い、室温と 77 K による電気的特性評価を行った。

【実験方法】MBE 法により、半絶縁性 GaAs (100) 基板上に GaAs 薄膜を 50 nm ホモエピタキシャル成長した後、Be ドープをした InSb 薄膜 1 μm を成長した。Be のドーピングは、InSb 薄膜成長時に同時供給して行った。Be セル温度は、700~840 $^{\circ}\text{C}$ まで変化させた。Be ドープ濃度は、Be ドープ GaAs 薄膜の電気特性結果から算出した。算出した Be ドープ濃度は、 $4.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $4.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。成長した試料の電気的特性は、Hall 測定等を行って評価した。

【結果及び考察】Fig. 1 は、Be ドープ InSb 層の室温(300 K)と 77 K における Be ドープ濃度とキャリア濃度の関係を示す。300K において Be ドープ濃度 $4.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ で $2.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ という高い正孔濃度が確認された。また、ドープ濃度が $3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下の試料では 300 K においては p 型ではなく n 型を示した。これは、InSb のバンドギャップが 0.17eV と狭いため、室温下でも多数の電子が熱励起されていて、InSb の電子移動度は正孔移動度より 2 桁ほど大きいため、p 型ドーピングを行った試料でもドープ濃度が $3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下では n 型の結果が得られたと推測される。77 K の測定では、300 K で n 型となったドープ濃度 $3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下の試料は、キャリア濃度はほぼ変化しないまま p 型となった。これは、低温での測定により電子の熱励起が抑えられ、正孔密度が電子に比べて高くなったためであると推測される。以上のように本研究では、Be ドープした InSb 薄膜における電子の熱励起の影響を明らかにするとともに、高正孔濃度の実現に成功した。

【謝辞】本研究の一部は、公益財団法人村田学術振興財団、公益財団法人高橋産業経済研究財団、公益財団法人日本板硝子材料工学助成会の援助を受けた。

【参考文献】[1]藤川紗千恵 他, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、22p-P10-2 (2022)

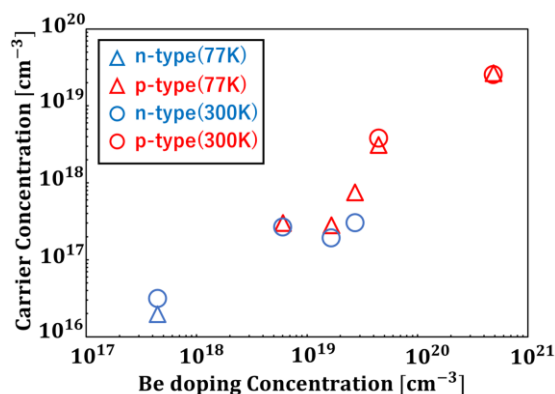


Fig. 1. Relationship between Be doping concentration and carrier concentration at 77K and room temperature (300 K)

Sb 照射により GaSb を形成した GaAs 基板上への InSb の As フリー成長

As-free growth of InSb films on GaAs substrates covered with GaSb by Sb irradiation

埼玉大院理工 [○](M1) 白川 裕暉, 額賀 陽平, 矢口 裕之, 藤川 紗千恵

Saitama Univ., [○]Yuki Shirakawa, Yohei Nukaga, Hiroyuki Yaguchi, Sachie Fujikawa

E-mail: fujikawa@mail.saitama-u.ac.jp

【はじめに】 InSb は、狭バンドギャップ(0.17eV)であり、電子移動度が高いことから赤外線光デバイスや電子デバイス等に有用な半導体材料として注目されている。InSb の成長の多くに GaAs 基板が用いられているが、InSb と GaAs の大きな格子不整合率(14.6%)により生じる結晶欠陥が課題として挙げられる。一方、GaAs と GaSb の格子不整合率は 6.3%であることから、GaAs 基板と InSb 薄膜の間に GaSb 薄膜を形成することで結晶欠陥の低減になる可能性が考えられる。また、通常、GaAs 基板を用いた成長では、サーマルクリーニングと GaAs ホモエピタキシャル成長を行うため、As が用いられるが、GaAs 基板に Sb を直接照射して GaSb 薄膜を形成する As フリーの結晶成長の実現も期待されている。本研究では、As フリー成長の実現を目的に、GaAs 基板のサーマルクリーニング時の照射に As と Sb を用いた場合の InSb 薄膜の比較を行った。

【実験方法】 分子線エピタキシー(MBE)法を用いて、半絶縁性 GaAs (001)基板上にサーマルクリーニング基板温度 720°C(装置表示温度)において、(a) As 照射サーマルクリーニング/GaAs 薄膜(15 nm、成長温度 620 °C、V/III=14)/InSb 薄膜(1 μ m、成長温度 480 °C、V/III =5)、(b)Sb 照射サーマルクリーニング/InSb (1 μ m、成長温度 500 °C、V/III =5) を成長した。成長した試料は、AFM、XRD 測定等で評価を行った。

【結果及び考察】 Fig. 1 は、試料(a)(b)表面の 1 μ m \times 1 μ m スケールの AFM 像を示す。RMS 値は、(a) 0.12 nm、(b) 0.49 nm であった。Fig. 2 は、試料(a)(b)の XRD 2θ スキャンの測定結果を示す。試料(a)は、 $2\theta=56.79^\circ$ に InSb(004)、 66.05° に GaAs(004)の回折ピークが観測された。また、Sb を照射した試料(b)では InSb(004)と GaAs(004)の回折ピークに加えて $2\theta=60.74^\circ$ に小さなピークが観測された。これは GaSb(004)の回折角と一致し、GaAs/InSb 界面に GaSb が形成されたことが確認できた。この結果は、Sb 照射によって GaAs 基板の As が Sb に置換されて、GaSb が形成されたことを示している。

【謝辞】本研究の一部は、公益財団法人村田学術振興財団、公益財団法人高橋産業経済研究財団、公益財団法人日本板硝子材料工学助成会の援助を受けた。

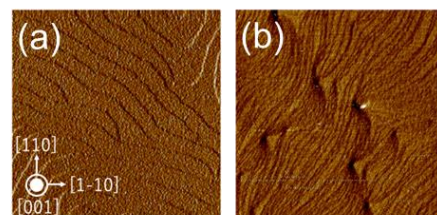


Fig.1. AFM images of InSb thin film surfaces of samples (a) and (b).

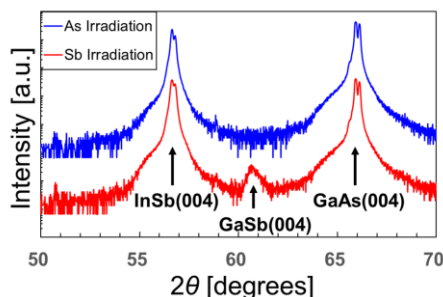


Fig.2. Comparison of XRD 2θ scans of InSb thin films on As-irradiated and Sb-irradiated GaAs(001) sub.

スパッタ法による Sn ドープ及び Zn 変調ドープ InSb_{1-x}N_x 薄膜成長

Growth of Sn doped and Zn modulation doped InSb_{1-x}N_x thin films by sputtering

埼玉大院¹ ○藤川 紗千恵, (M1)有路 結斗, 矢口 裕之

Saitama Univ., °Sachie Fujikawa, Yuto Arijji, Hiroyuki Yaguchi

E-mail: fujikawa@mail.saitama-u.ac.jp

【はじめに】 InSb_{1-x}N_x 混晶半導体は、N 組成によりバンドギャップエネルギーを小さくすることが可能であり、遠赤外光デバイスへの応用が期待できる[1][2]。本研究では、スパッタ法を用いて n 型、p 型 InSb_{1-x}N_x 薄膜実現を目的に、Sn 及び Zn ドープした InSb_{1-x}N_x 薄膜の成長を試み、成長温度や N 組成による電気的特性等への影響を調査した。

【実験方法】 DC/RF マグネトロンスパッタ法を用いて、半絶縁性 GaAs(100)基板上に InSb、Zn、Sn ターゲットを用いて InSb_{1-x}N_x、InSb_{1-x}N_x:Zn、InSb_{1-x}N_x:Sn 薄膜を成長した。Sn は、RF スパッタ電力で最小である 20W にして InSb と同時供給で、60 分間成長した。Zn は、DC スパッタ電力で、成長温度を室温(RT)と 300°Cにおいてドーピングした。Zn の DC スパッタ電力は、最小にしてもドーピングとしては多すぎるため、変調ドーピングを行った。変調ドーピング条件は、1 周期を 5 分とし、最小 RF 電力にした Zn を 0、20、30、60、90、150、300 秒と変化させたものを 10 周期行った。InSb_{1-x}N_x 薄膜の N 導入は、Ar と N₂ ガス流量比を 0、0.02、0.1、0.2、0.5 と変化させて行った。作製した試料は、Hall 測定等によって評価を行った。

【結果】 Fig.1 は、InSb:Zn の室温におけるキャリア濃度を示す。RT 成長では、60 秒以上で p 型を示した。300°C成長では、150 秒以上で p 型を示した。Fig. 2 は、Ar と N₂ 流量比を変化させた InSb_{1-x}N_x:Zn の室温におけるキャリア濃度を示す。Fig. 3 は、InSb_{1-x}N_x:Sn の室温におけるキャリア濃度を示す。これらの結果より、InSbN:Zn は、窒素流量比が 0.02 以下の場合のみ p 型極性が得られ、高い正孔濃度が確認された。InSbN:Sn では全ての試料で n 型キャリア極性が得られ、N₂ 流量比が多くなるにつれてキャリア濃度の低下が確認された。

【謝辞】 本研究の一部は、(公財)池谷科学技術財団、(公財)村田学術振興財団、(公財)旭硝子財団、(公財)高橋産業経済研究財団、(公財)日本板硝子材料工学助成会の援助を受けた。

【参考文献】 [1]藤川紗千恵 他, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、22p-P10-2. (2022) [2]藤川紗千恵 他, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会、21p-P05-9 (2023).

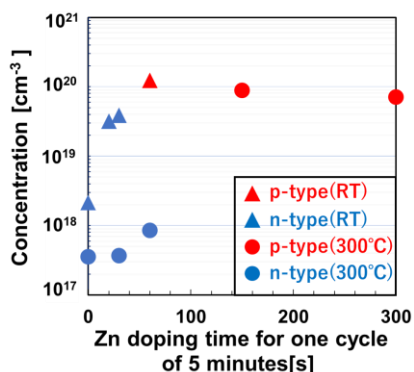


Fig. 1. Carrier concentration in Zn modulation doped InSb thin films grown at RT and 300°C.

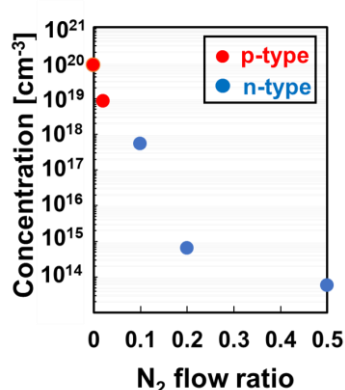


Fig. 2. Carrier concentration in Zn-doped InSb_{1-x}N_x thin films.

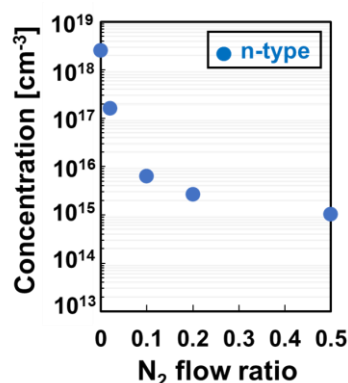


Fig. 3. Carrier concentration in Sn-doped InSb_{1-x}N_x thin films.

マグネトロンスパッタ法による $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ 薄膜を用いた PIN 構造の作製 Fabrication of PIN structure using $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ thin films by magnetron sputtering method

埼玉大院¹ ○(M1)有路 結斗, 矢口 裕之, *藤川 紗千恵

Saitama Univ., °Yuto Ariji, Hiroyuki Yaguchi, *Sachie Fujikawa

*E-mail: fujikawa@mail.saitama-u.ac.jp

【はじめに】大気窓領域である波長 8~14 μm 帯の遠赤外線光デバイスは、医療、農業、防犯、発電など多分野での応用が期待されている。吸収端波長が 7.3 μm である InSb に N を導入することで起こるバンドギャップボーイングにより吸収端波長が長くなる InSbN を用いることで、大気窓領域に対応する遠赤外線光デバイスが実現できる。波長 8~14 μm 帯の遠赤外線域に対応するバンドギャップを持つ $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ 混晶組成比は、N 組成が 0.02~0.1 程度にすることが有効であることが予想される[1][2]。本研究では、スパッタ法により様々な n 型及び p 型基板上に作製した p-InSb/i-InSb_{0.985}N_{0.015}/n-InSb 構造の作製を試みた。

【実験方法】DC/RF マグネトロンスパッタ法により、Fig. 1 のような試料構造と基板に使用した 2 種類の n 型 Si 基板、p 型 Si 基板、p 型 Ge 基板の抵抗率を示す。各種基板上に n 型層と p 型層を InSb , i 層を $\text{InSb}_{0.985}\text{N}_{0.015}$ にした PIN 構造を作製し、Al 電極を形成した。さらに、350°C で 5 分間のアニール処理を行い、その前後での電流密度-電圧特性(J-V)の比較を行った。

【結果及び考察】Fig. 2 は、各種基板上に作製した PIN 構造のアニール処理前の J-V 特性を示す。横軸は正値が順バイアス電圧、負値が逆バイアス電圧を示しており、縦軸は電流密度(J)を示す。結果、p 型基板上試料よりも n 型基板上試料の方が印加電圧に対して大きな電流が流れた。Fig. 3 は、2 種類の n 型 Si 基板上に作製した PIN 構造のアニール処理前後の電流密度を絶対値で表した J-V 特性を示す。 $\pm 2.5\text{V}$ でのアニール処理前の電流密度比(逆方向/順方向)は、n-Si(As)で 0.227、n-Si(Sb)で 0.131 と、後者の方が整流性は良かった。また、n-Si(Sb)のアニール処理後の電流密度比は 0.119 に減少したことから、整流性の改善が確認できた。

【謝辞】本研究の一部は、公益財団法人旭硝子財団、公益財団法人高橋産業経済研究財団、公益財団法人日本板硝子材料工学助成会の援助を受けた。

【参考文献】[1]藤川紗千恵 他, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-P10-2 (2022). [2]藤川紗千恵 他, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 21p-P05-9 (2023).

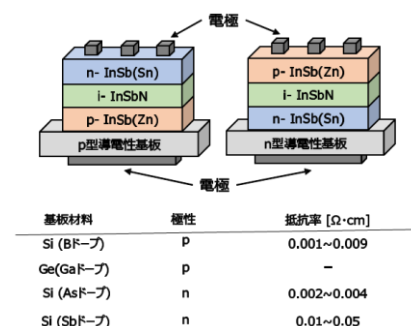


Fig. 1. Sample structure and substrate characteristics.

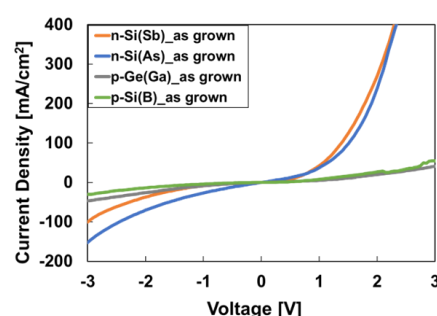


Fig. 2. J-V characteristics of PIN on n-type and p-type substrates.

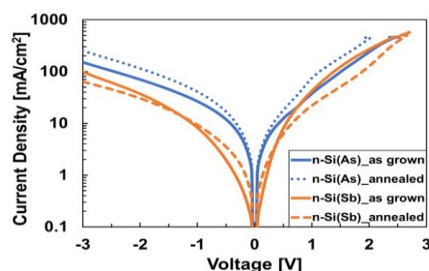


Fig. 3. J-V characteristics before and after annealing on n-type Si substrates.

InSb/Ga_{0.22}In_{0.78}Sb 複合チャネル HEMT 構造における電子移動度の向上

Enhanced electron mobility in InSb/Ga_{0.22}In_{0.78}Sb composite channel HEMT structures

東理大先進工¹, 情報通信研究機構², [○]大場達久¹, 神内智揮¹, 海老原怜央¹, 中島渉¹,

渡邊一世^{2,1}, 山下良美², 町田龍人², 原紳介², 笠松章史², 遠藤聡¹, 藤代博記¹,

Tokyo Univ. of Science¹, National Institute of Info. & Com. Tech.² [○]T. Oba¹, T. Jinnai¹,

R. Ebihara¹, W. Nakajima, I. Watanabe^{2,1}, Y. Yamashita², R. Machida², S. Hara², A. Kasamatsu²,

A. Endoh¹, and H. I. Fujishiro¹

E-mail : fujisiro@rs.tus.ac.jp

背景・目的：我々は、III-V 族化合物半導体の中でも電子の有効質量 m^* の小さな Sb 系材料に着目し、これをチャネル層に用いた HEMT の電気的特性の向上に向けた研究を行ってきた。これまでの研究では、InSb チャネルの 2 次元電子濃度 N_s が低いという問題を克服するために、ステップバッファを用いた GaInSb チャネルを導入し、高い電子移動度 μ と N_s の両立を実現した^[1]。また、GaInSb HEMT を作製し、遮断周波数 $f_t = 342$ GHz を達成した^[2]。本研究では、 m^* の小さい InSb 層を GaInSb チャネル中に挿入した InSb/Ga_{0.22}In_{0.78}Sb 複合チャネルを導入することで更なる μ の向上を図った。

実験：Fig. 1 に S.I.-GaAs(100) 基板上に MBE で成長した InSb/ Ga_{0.22}In_{0.78}Sb 複合チャネル HEMT 構造を示す。チャネル層厚は 20 nm で固定した。InSb メインチャネル層厚 d_{InSb} は 1 nm から 4 nm まで貫通転位の生じない臨界膜厚 8 nm 以内で変化させた。作製した試料の室温と 77 K での μ をホール効果測定で評価し、試料表面の AFM 像からピン留め原子ステップを数えることで貫通転位密度 D_{TD} を算出した。

結果：Fig. 2 に測定した μ と D_{TD} の d_{InSb} 依存性を示す。 μ は d_{InSb} の挿入により増加したが、 $d_{\text{InSb}} = 1$ nm を越えると単調に減少した。77 K でも同様の傾向が見られた。最も高い μ は、 $d_{\text{InSb}} = 1$ nm のときに、室温で 14,500 cm²/Vs、77 K で 19,600 cm²/Vs であった。 μ の増加はチャネル内の平均有効質量 \bar{m}^* が減少したことによるものと考えられる。一方、 D_{TD} は $d_{\text{InSb}} = 1$ nm を越えると単調に増加した。Fig. 3 に室温と 77 K における μ の逆数と D_{TD} の関係を示す。 μ の逆数は D_{TD} に比例した。これは転位散乱の増加が μ の減少を生じさせたことを示しており、臨界膜厚以内で発生した貫通転位の影響が \bar{m}^* の減少の効果を上回ったことを示している。

以上から、InSb/ Ga_{0.22}In_{0.78}Sb 複合チャネル HEMT 構造は、挿入する InSb 層を貫通転位の発生量が抑えられる厚さに制限すれば μ の向上に有効であると結論付けられる。

謝辞：本研究の一部は、JSPS 科研費 20H02211 の補助によって行われた。

参考文献：

[1] M. Hiraoka *et al.*, Phys. Status Solidi A **217**, 1900516 (2020).

[2] 吉田他, 第 71 回春季応物講演予稿集, 24p-52A-2 (2024).

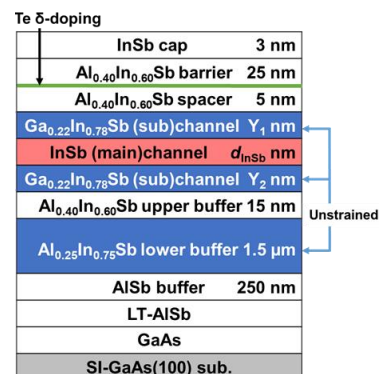


Fig.1 InSb/Ga_{0.22}In_{0.78}Sb composite channel HEMT structures.

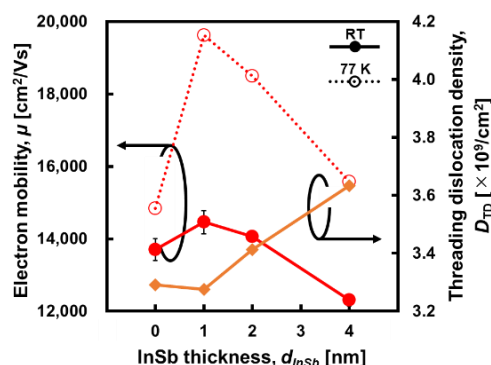


Fig.2 Dependence of electron mobility, μ and threading dislocation density, D_{TD} on d_{InSb} along with at RT and 77 K.

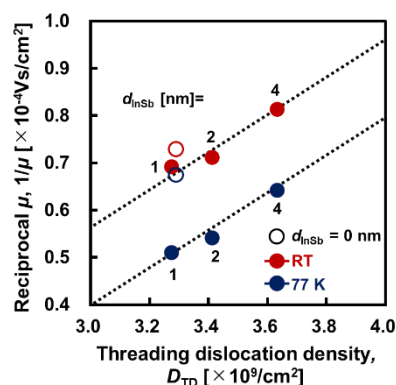


Fig.3 Relationship between Reciprocal μ , $1/\mu$ and D_{TD} at RT and 77 K.

ダブルドーブ InSb/Ga_{0.22}In_{0.78}Sb 複合チャネル HEMT 構造の電気的特性

Electronic properties of double doped InSb/Ga_{0.22}In_{0.78}Sb composite channel HEMT structures

東理大先進工¹, 情報通信研究機構², [○]中島 渉¹, 神内 智揮¹, 海老原 怜央¹, 大場達久¹,

渡邊一世^{2,1}, 町田龍人², 山下良美², 原紳介², 笠松章史², 遠藤聡¹, 藤代博記¹

Tokyo Univ. of Science¹, National Institute of Info. & Com. Tech.² [○]W. Nakajima¹, T. Jinnai¹,

R. Ebihara¹, T. Oba¹, I. Watanabe^{2,1}, R. Machida², Y. Yamashita², S. Hara², A. Kasamatsu²

A. Endoh¹, H. I. Fujishiro¹

E-mail: 8124534@ed.tus.ac.jp

背景・目的:我々は電子の有効質量の小さい InSb 層を GaInSb チャネルに挿入する InSb/Ga_{0.22}In_{0.78}Sb 複合チャネル構造によりステップバッファ GaInSb HEMT 構造の電子移動度 μ の向上を検討した^[1]。本研究では、チャネル層の上下に Te を δ ドープするダブルドーブ構造を採用することで、高い μ を維持しながらシート電子密度 N_s を増加させることを検討した。さらに GaSb 初期核形成層および傾斜バッファ層の導入により格子不整合による貫通転位の発生・伝搬を抑制し^[2]、 μ の更なる向上を目指した。

実験: Fig. 1 に S.I.-GaAs(100)基板上に MBE 法で成長したシングルドーブ InSb/Ga_{0.22}In_{0.78}Sb 複合チャネル HEMT 構造(a)、ダブルドーブ HEMT 構造(b)、傾斜バッファ層/GaSb 初期核形成層を導入したダブルドーブ HEMT 構造(c)を示す。全構造においてチャネル層上側への Te ドープ時間は 70 s で固定し、先行研究よりダブルドーブ HEMT 構造を持つ構造(b)と構造(c)のチャネル層下側へのドーピング時間は 5 s で固定した^[3]。ホール効果測定で電気的特性を評価し、試料表面の AFM 像からピン止め原子ステップを数えることで貫通転位密度 D_{TD} を算出した。

結果: Fig. 3 に 3 種類の構造の μ と N_s を示す。構造(a)と比較して、構造(b)の μ は 2.5%減少し、 N_s は 22.3%増加した。ダブルドーブ構造を用いることにより N_s は単調に増加したが、 μ はリモートクーロン散乱の増加によりやや減少した。Fig. 3 に 3 種類の構造の μ と D_{TD} を示す。構造(c)で $\mu = 19,310 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $D_{TD} = 4.8 \times 10^8/\text{cm}^2$ を得た。構造(b)と比較して、構造(c)の μ は 37.1%増加し、 D_{TD} は 31.4%減少した。この μ の増加は、GaSb 初期核形成層と傾斜バッファ層により転位の発生・伝搬が抑制され、 D_{TD} が減少したことによる。その結果、 $20,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 近い μ が得られた。

謝辞: 本研究の一部は、JSPS 科研費 20H02211 の補助によって行われた。

参考文献: [1] 大場他, 第 85 回秋季応用物理予稿集, (2024).

[2] R. Ebihara *et al.*, Proc. CSW2023, TuC1-4.

[3] 尾曾他, 第 70 回春季応用物理予稿集, 15p-PA05-3 (2023).

InSb	3nm	InSb	3nm	InSb	3nm
Al _{0.4} In _{0.6} Sb	25 nm	Al _{0.4} In _{0.6} Sb	25 nm	Al _{0.4} In _{0.6} Sb	25 nm
Al _{0.4} In _{0.6} Sb	5nm	Al _{0.4} In _{0.6} Sb	5nm	Al _{0.4} In _{0.6} Sb	5nm
Ga _{0.22} In _{0.78} Sb	7.5nm	Ga _{0.22} In _{0.78} Sb	7.5nm	Ga _{0.22} In _{0.78} Sb	7.5nm
InSb	1nm	InSb	1nm	InSb	1nm
Ga _{0.22} In _{0.78} Sb	11.5 nm	Ga _{0.22} In _{0.78} Sb	1.5 nm	Ga _{0.22} In _{0.78} Sb	11.5 nm
Al _{0.4} In _{0.6} Sb	15 nm	Al _{0.4} In _{0.6} Sb	7 nm	Al _{0.4} In _{0.6} Sb	7 nm
		Al _{0.4} In _{0.6} Sb	8 nm	Al _{0.4} In _{0.6} Sb	8 nm
Al _{0.25} In _{0.75} Sb	1500 nm	Al _{0.25} In _{0.75} Sb	1500 nm	Al _{0.25} In _{0.75} Sb	500 nm
				Al _{0.25} In _{0.75} Sb	1211 nm
				AlSb	
AlSb	250nm	AlSb	250 nm	AlSb	75 nm
LT-AlSb		LT-AlSb		GaSb	175nm
SI-GaAs		SI-GaAs		SI-GaAs	

(a)

(b)

(c)

Fig. 1 Schematic views of GaInSb HEMT structures grown in this work.

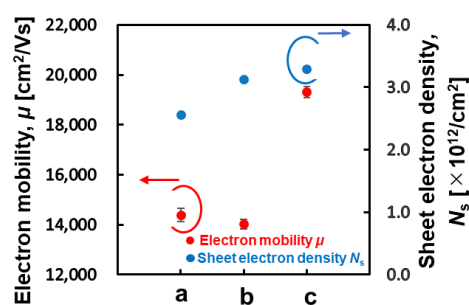


Fig. 2 Comparison of μ and N_s for structures (a), (b), and (c).

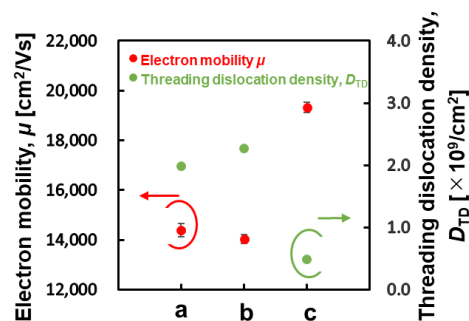


Fig. 3 Comparison of μ and D_{TD} for structures (a), (b), and (c).

GaSb 上 InSb 量子ドットからの発光波長の積層による長波長化 Lengthening Emission Wavelength from InSb Quantum Dots on GaSb by Stacking

○小野田 悠人¹, 桑原 笑明¹, 大湊 空¹, 牛頭 信一郎², 藤代 博記¹, 遠藤 聡¹

(東理大先進工¹, 産総研²)

○Y. Onoda¹, E. Kuwabara¹, S. Ominato¹, S. Gozu², H. I. Fujishiro¹, A. Endoh¹ (TUS¹, AIST²)

E-mail: 8123511@ed.tus.ac.jp

【背景】中赤外領域(2~5 μm)で動作する光学式ガスセンサは非破壊での分子検出が可能であり, 様々な分野で需要が高まっている. ガスセンサに用いる発光素子の発光強度向上の手段として量子ドットを用いる方法がある. 我々は分子線エピタキシー(MBE)法を用いて InSb 量子ドットの形成を試みている. 作製した量子ドットの発光波長は約 1.7 μm であり, 長波長化が課題である[1]. この解決手段として, ドットの近接多層積層がある[2]. 本研究では2層積層量子ドットを作製し, ドットサイズ・密度や PL 特性を調べた. 更に, 量子ドットからの発光エネルギーを計算し, 実験値と比較した.

【実験】InSb 量子ドットは MBE 法により形成した. GaSb(100)基板上に GaSb buffer 層を 133 nm 成長した後に InSb を 2.3 ML 成長した. 2層積層の場合, 単層ドットの上に GaSb spacer 層を 1 nm 成長し, その上に再度 InSb を 2.3 ML 成長した. InSb の成長レートは 0.1 ML/s, V/III 比は 2 とした. ドットサイズ・密度の評価には原子間力顕微鏡を用いた. Fig. 1 に単層と積層 2 層目のドット直径のヒストグラムを示す. 単層ドットの平均直径は 45.5 nm, 積層 2 層目のドットの平均直径は 95.6 nm であり, 2 層目は単層の約 2 倍に増大した. また, 単層に比べ 2 層目は直径の均一性が悪化した. またドット密度は, 単層と積層 2 層目において各々 $1.38 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ と $7.05 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ となり, 2 層積層の方が低くなった. Fig. 2 に単層ドットと 2 層積層ドットの 77 K における PL スペクトルを示す. 2 層積層ドットのほうが単層ドットと比べて低エネルギーで発光した(発光波長: 1.69 μm → 1.85 μm). これは積層により高さ方向にドットが大きくなったためである. また単層, 2 層積層での GaSb のピークに対する相対発光強度はそれぞれ 0.56, 0.20 であった. 2 層積層の強度低下は, 2 層目のドットの巨大化による非発光ドットの増加が原因と思われる.

【計算】量子ドットからの発光エネルギーは有効質量近似により計算した[3]. まず半回転楕円体状単層ドットに関して, 高さ 1 nm, 直径 40 nm とすると発光エネルギーの計算値は 600 meV となり, 実験値(735 meV)よりもかなり小さい. この原因は In-Ga の相互拡散による混晶化と考えられる. そこで, 拡散の影響を数値計算に含めた. 拡散長を 0.65 nm とすると実験値と一致した. この拡散長を用いて同一回転軸を有する 2 層積層ドット (2 層目のドットは高さ 1 nm, 直径 100 nm) の発光エネルギーを計算した. Fig. 3 は 2 層積層ドットにおける発光エネルギーの積層間隔依存性の計算値である. 積層間隔よりも拡散の影響が大きい. 単層ドットにおける拡散長 0.65 nm を用いると積層間隔 0.5 nm で発光エネルギーの実験値 669 meV とほぼ一致する.

【参考文献】

[1] E. Kuwabara *et al.*, Phys. Status Solidi A **221**, 2300659 (2024).

[2] Y. Nakata *et al.*, J. Cryst. Growth **175/176**, 713 (1997).

[3] 小野田他, 2023 秋季応用物理学会, 21p-P05-7.

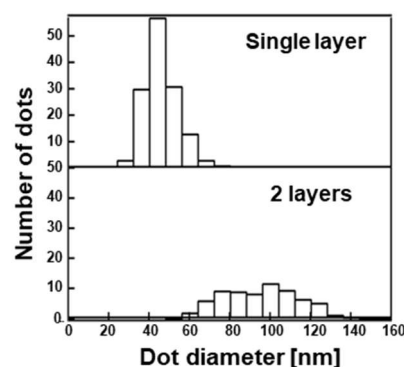


Fig. 1 Histograms of dot diameters for single-layer and 2-layer stacked quantum dots.

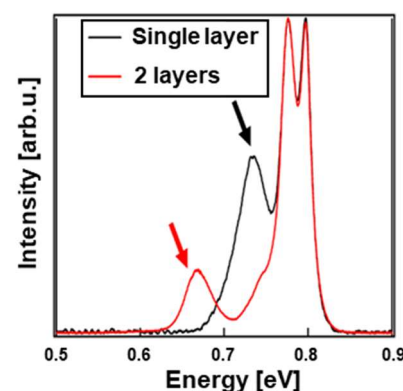


Fig. 2 PL spectra of single-layer and 2-layer stacked quantum dots at 77 K.

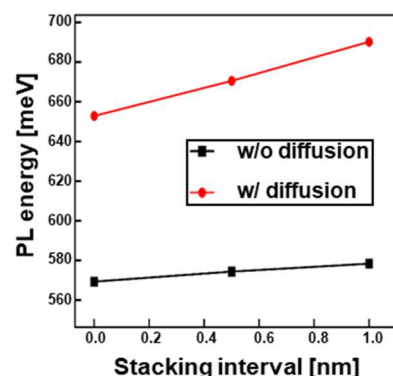


Fig. 3 Stacking interval dependence of calculated PL energy for 2-layer stacked quantum dot.

InGaAs 量子ドットの積層数を変えたスピン偏極発光ダイオードの研究

Study on spin-polarized light-emitting diodes with different stacking numbers of

InGaAs quantum dots layers

北大院情報科学 ○田中 亮, 沈 承赫, 江藤 亘平, 樋浦 諭志, 高山 純一,

スバギョ アグス, 末岡 和久, 村山 明宏

Faculty of Information Science and Technology, Hokkaido Univ.

○I. Tanaka, S. Sim, K. Etou, S. Hiura, J. Takayama, A. Subagyo, K. Sueoka, and A. Murayama

E-mail: tanaka.itsu.w7@elms.hokudai.ac.jp

近年、電力消費なしに情報を保持できる電子スピンメモリと熱損失のない光配線を活用した光電スピン情報基盤が注目されている。なかでも、III-V 族半導体量子ドット(QD)は、電子と正孔が同一空間に閉じ込められることによる高い発光効率[1]とスピン保持特性を示すことから[2]、電子スピンの光変換媒体として最適である。また、QD を多層化することにより発光強度の増大が期待できる。しかし、強磁性体電極から半導体層に電子スピンを注入するスピン偏極発光ダイオード(スピン LED)において、半導体中では電子のスピン偏極が容易に緩和するため[3]、QD の多層化は強磁性体電極から遠い下部の QD 層での電子スピン偏極を低下させる可能性がある。そこで、本研究では QD の積層数を変えたスピン LED を作製し、その電流注入発光(EL)特性を評価した。

試料構造を図 1(a)に示す。試料は p -GaAs(100)基板の上に $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ QD を含む LED 構造を分子線エピタキシーにより成長した。MgO トンネルバリア及び Fe/Au 電極層は電子ビーム蒸着法により作製した。測定温度は 100 K であり、試料面直方向に+3.0 T の磁場を印加した。図 1(b),(c)に注入電流 3 mA と 7 mA における各試料の EL 発光スペクトルを示す。ここで、3 mA のスペクトルピーク強度で規格化している。注入電流を増加させると、1 層試料の方の EL 発光強度が大きく増加した。これは 1 層試料では正孔リッチになっていることを示唆している。一方で、3 層試料では注入電流を増加させると発光ピークがブルーシフトした。これは、注入電流の増加により発光の主体がサイズの小さい下部の量子ドット層に変化したことを示している。

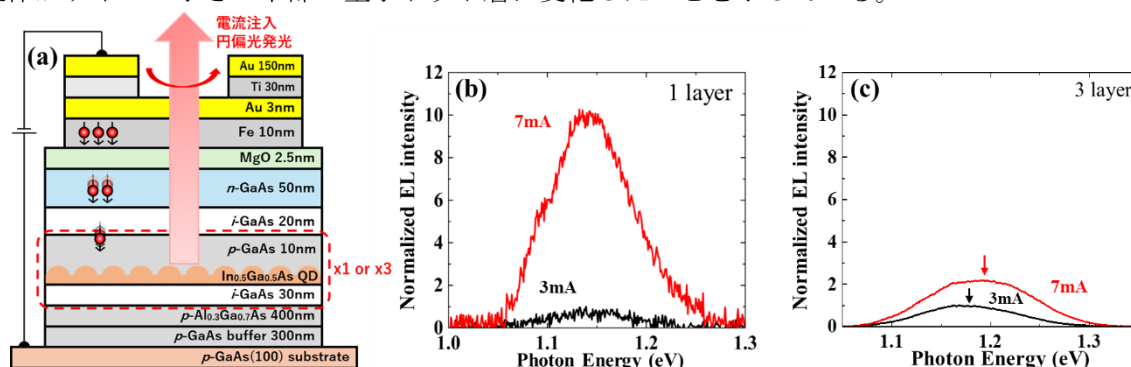


Fig. 1 (a) Schematic illustration of spin-polarized light-emitting diode using 1 and 3 layers of $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ QDs. Normalized EL spectra of (b) 1-layer QD LED and (c) 3-layer QD LED, measured at 100 K with injection currents of 3 mA and 7 mA under a magnetic field of +3.0 T.

References:

- [1] Y. Yang et al., Nat. Photonics **9**, 259 (2015).
- [2] M. Paillard et al., Phys. Rev. Lett. **86**, 1634 (2001).
- [3] K. Etou et al., Phys. Rev. Appl. **16**, 014034 (2021).

Carrier dynamics in 2D and 3D SML nanostructures by power-dependent PL

Ronel Christian Roca and Itaru Kamiya

Toyota Technological Institute

E-mail: roca.ronel@toyota-ti.ac.jp, kamiya@toyota-ti.ac.jp

Stacked submonolayer (SML) growth of InAs/GaAs nanostructures by molecular beam epitaxy (MBE) has been gaining interest as alternative to the conventional Stranski-Krastanov (SK) growth.^{1,2} SML growth involves the alternate and cyclic depositions of <1ML of InAs and ML-thick GaAs. The high degree of control afforded by SML growth is desirable for optoelectronic applications. Furthermore, the ability to prepare either 2D and 3D SML nanostructures provides another degree of freedom in optimization for a variety of applications.³ However, the carrier dynamics in 2D and 3D SML nanostructures are not well understood. In this study, we use power-dependent photoluminescence (PL) measurements to investigate the carrier dynamics in 2D and 3D SML nanostructures.

The sample for the study was grown by MBE on a s.i. GaAs (001) substrate. After oxide desorption at 600°C, a 100-nm GaAs buffer was grown at 590°C. The temperature was then brought down to 500°C, where a 30-nm GaAs layer and the 10-stack InAs/GaAs SML nanostructures. The 1st to 9th stacks of InAs were 0.4ML per cycle, whereas the 10th was 0.9ML. The GaAs spacer was kept at 2.1ML per cycle. The sample was then capped by a 50-nm GaAs layer. The sample was then characterized by PL measurements.

Shown in Fig. 1 are the power-dependent PL spectra of the sample. Note that two distinct peaks are observable in the sample: a narrow peak at 912nm and a broad peak at 953nm. These are attributed to the 2D and 3D SML nanostructures, respectively.¹ In addition, it is can be observed that the at low power (0.34 W/cm²) the two peaks are of comparable intensity, whereas when the power is increased (2.24 W/cm²) the 2D SML peak becomes prominent compared to the 3D SML. Therefore, the data suggests a significant difference between the carrier dynamics in 2D and 3D SML nanostructures

Shown in Fig. 2 is the plot of the integrated PL intensities for the 2D and 3D peaks in Fig. 1 as a function of the excitation power. It can be seen that as the excitation power is increased, the intensities of both 2D and 3D SML peaks also increase. However, the rate of increase is different between the two. The 2D peak emerges with increasing excitation power, surpassing the 3D peak at the crossover point of around 3 W/cm² as shown in the inset of Fig. 2. This suggests that below the crossover, the 3D SML is more efficient at capturing carriers, whereas above the crossover, the 3D SML saturates and the 2D SML become more efficient at capturing carriers. The saturation behavior in the 3D SML peak may be explained by the lower density of states per unit volume as compared to the 2D SML.

In conclusion, the carrier dynamics in 2D and 3D SML nanostructures has been investigated by power-dependent PL measurements. Results have shown that at low power, 3D SML are more efficient, whereas at high power, 3D SML saturates and 2D SML then becomes dominant.

Acknowledgement: This work was supported by the JSPS KAKENHI Grant Number 23K13626 and the MEXT-funded Smart Energy Research Center at TTI.

References:

¹R. Roca & I. Kamiya, Appl. Phys. Lett. **118**, 183104 (2021).

³R. Roca & I. Kamiya, J. Cryst. Growth **593**, 126770 (2021).

²R. Roca & I. Kamiya, Phys. Stat. Sol. B **257**, 2000349 (2021).

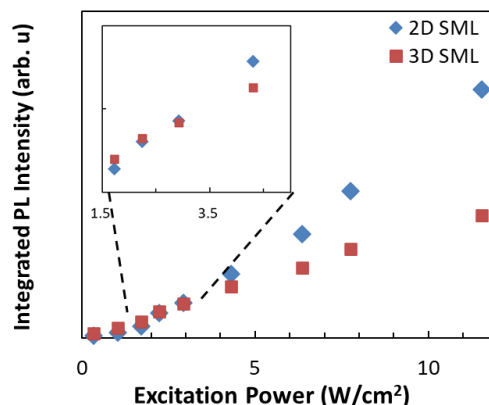
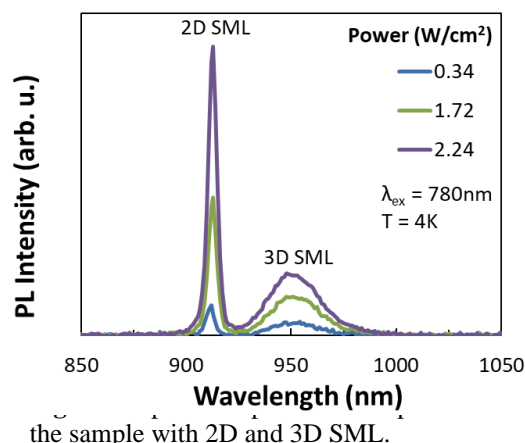


Fig 2. Plot of intensity vs excitation power for the 2D and 3D SML peaks. Inset: magnified plot around the crossover point of ~3 W/cm².

CVD ダイヤモンド基板上への GaAs MBE 成長(3)

Growth of GaAs by MBE on CVD Diamond Substrate (3)

日工大 ^{○(M1)}木内 翔也, 大島 龍司, 飯塚 完司

NIT ^{○(M1)}S. Kiuchi, R. Oshima, K. Iizuka

E-mail: 2236004@stu.nit.ac.jp

1. はじめに

我々は GaAs デバイスのさらなる高出力化には、発生する熱源への対策が必要であると考えている。そこで、基板に熱伝導率の高いダイヤモンドを用いることで、ヒートシンク効果を利用した熱源対策されたデバイスの実現が可能であろうと考えた。

また二段階成長法¹⁾を利用することで、ダイヤモンド上へ GaAs 単結晶を成長する際の格子不整合により生じる結晶欠陥を抑制できることが考えられている。

前回までに我々は、HT-GaAs 層成長直後の巨大島形成²⁾、および、巨大島と HT-GaAs 層の膜厚との関係³⁾について報告した。

今回、基板と成長層との界面近傍でのぬれ層(Wetting Layer : WL)の存在、および、その厚さについて TEM を用いて検討したので報告する。

2. 実験方法

実験に使用した基板は、7 mm 角の単結晶質 CVD ダイヤモンド(001)ウェハである。

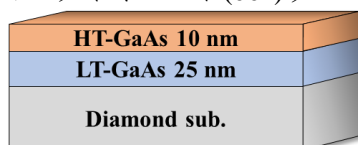


Fig. 1 Sample structure.

Fig. 1 に今回、作製した試料の構造を示す。LT-GaAs 層の成長膜厚を 25 nm とし、その後、HT-GaAs 層を 10 nm 形成した。

そして、成長後の試料断面を TEM 観察した。

3. 実験結果および検討

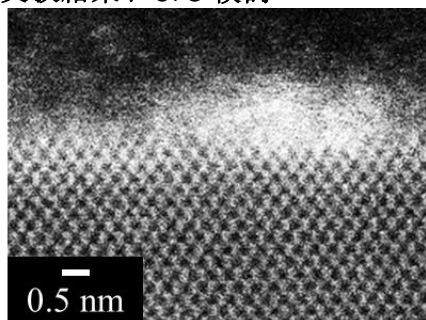


Fig. 2 Cross-sectional TEM image of sample.

Fig. 2 は島状成長移行後のダイヤモンド基板と GaAs 層付近の断面 TEM 像である。ダイヤモンド基板上に非晶質体の層が確認できる。この層は GaAs による WL であると考えられる。WL の膜厚は約 1 nm であり、GaAs 約 3 分子層に相当する。

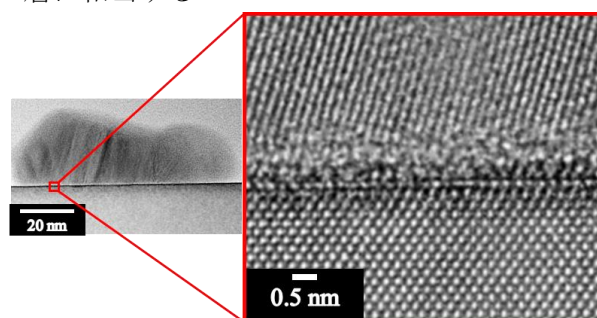


Fig.3 Cross-sectional TEM image of huge island and WL.

また Fig. 3 に HT-GaAs の成長量を増やした場合に形成された巨大島の全体像、および、基板との界面付近の断面 TEM 像を示す。この像からも同様に、基板上に WL が確認できた。これらの結果から、GaAs/ダイヤモンドのように格子不整合度が大きい場合でも 2 次元成長(WL)を介して 3 次元島が成長していることが明らかとなった。

4. 結論

今回、ダイヤモンド基板上に前回同様 MBE により GaAs 単結晶成長を試み、成長後の試料断面を TEM 観察し、WL の存在とその膜厚について検討した。その結果、ダイヤモンド基板上に厚さ約 1 nm の GaAs からなる WL が存在していることが分かった。

参考文献

- 1) M. Akiyama, S. Nishi and K. Kaminishi : Surf. Sci. **174** (1986) 19.
- 2) 木内, 大島, 飯塚, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 21p-P05-10 (2023).
- 3) 木内, 大島, 飯塚, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 25a-P02-5 (2024).

15 結晶工学 | 一般セッション(口頭講演): 15.4 III-V族窒化物結晶

[16a-A21-1~8] 15.4 III-V族窒化物結晶

[16a-A21-1]

劈開ScAlMgO₄基板上GaNのRF-MBE成長における初期過程解析○萩原 宣顕¹、山田 泰弘¹、草山 大生¹、出浦 桃子²、藤井 高志¹、荒木 努¹ (1.立命館大理工、2.R-GIRO)

[16a-A21-2]

ScAlMgO₄基板上InGaNのRF-MBE成長における初期過程解析○久保 祐太¹、鐘 元澤¹、出浦 桃子²、藤井 高志¹、荒木 努¹ (1.立命館大理工、2.R-GIRO)

[16a-A21-3]

PEDOT/PSSを正孔輸送層に用いたScAlMgO₄基板上赤色LED○(M2)加藤 悠真¹、上山 智¹、竹内 哲也¹、岩谷 素顕¹、松山 絵美²、鈴木 敦志²、坂本 龍星¹、伊藤 涼太郎¹ (1.名城大学理工、2.E&E エボリューション (株))

[16a-A21-4]

第一原理計算によるGaNの極性反転界面構造の解析

○河村 貴宏¹、秋山 亨¹、三宅 秀人¹、寒川 義裕²、池田 和久³、谷川 智之³ (1.三重大院工、2.九大応力研、3.阪大院工)

[16a-A21-5]

[分科内招待講演] N極性GaN結晶を用いた高周波トランジスタの開発

○眞壁 勇夫¹ (1.住友電工)

[16a-A21-6]

汎用機械学習ポテンシャルを用いた+c, -c面GaNへの不純物の取込みの解析

○吉田 成輝¹、眞壁 勇夫¹、山村 拓嗣¹、牧山 剛三¹、中田 健¹ (1.住友電工)

[16a-A21-7]

多層極性反転積層構造の作製に向けたN極性GaN/Ga極性GaN
エピタキシャル極性反転プロセス○池田 和久¹、上田 佳奈子¹、上向井 正裕¹、谷川 智之¹、片山 竜二¹ (1.阪大院工)

[16a-A21-8]

極性反転積層構造におけるAlN表面酸化プロセスの研究

○玉野 智大¹、正直 花奈子^{1,2}、赤池 良太^{1,3}、安永 弘樹^{1,3}、中村 孝夫^{1,3}、上向井 正裕⁴、谷川 智之⁴、片山 竜二⁴、三宅 秀人^{1,3} (1.三重大院工、2.京大院工、3.半導体・デジタル未来創造センター、4.阪大院工)

劈開 ScAlMgO₄ 基板上 GaN の RF-MBE 成長における初期過程解析

Analysis on the initial stage of RF-MBE growth of GaN on cleaved ScAlMgO₄ substrates

立命館大理工¹, R-GIRO² Col. of Sci. & Eng.¹, R-GIRO², Ritsumeikan Univ.

○萩原 宣顕¹, 山田 泰弘¹, 草山 大生¹, 出浦 桃子², 藤井 高志¹, 荒木 努¹

[○]N. Hagiwara¹, Y. Yamada¹, T. Kusayama¹, M. Deura², T. Fujii¹, and T. Araki¹

E-mail: re0175ep@ed.ritsumeai.ac.jp

我々は、RF-MBE法を用いた ScAlMgO₄ (SAM) 基板上への高品質(In)GaNの直接成長に取り組んでいる[1,2]。しかし、格子定数差が1.8%程度以下と比較的小さいにもかかわらず、貫通転位密度が高いこと、また GaN の場合、3 分子層程度に相当する (0.84 nm) SAM 基板の高いステップに起因して、準安定相の立方晶 GaN (ZB-GaN) が混在しやすいことが課題である。これらは成長初期過程観察からも明らかになっており、SAM テラス幅の増加 (ステップ密度の低減) が ZB 相混在の抑制に有効であることを見出している[3,4]。一方、SAM の強い c 面劈開性を活用して、ステップ密度の非常に低い劈開基板が得られる。そこで、劈開 SAM 基板上への GaN 成長の初期過程を解析し、通常市販 SAM 基板 (研磨基板) 上の成長と比較した。

Fig. 1 に c 面研磨基板の上部を劈開した前後での SAM 基板の表面 AFM 像を示す。劈開前には 500 nm 程度幅のステップテラス構造が見られたが、劈開後にはステップのない極めて平坦な表面が得られた。劈開により基板厚さは 500 μm から 300 μm に減少した。得られた劈開基板上に、RF-MBE 法により GaN を 1~15 min 成長した。成長温度 700 $^{\circ}\text{C}$ 、Ga フラックス 3.0×10^{-7} Torr、窒素流量 1.0 sccm、プラズマパワー 260 W は固定した。研磨基板上での Ga フラックスは 3.6×10^{-7} Torr であった。この違いは SAM ステップの影響も考えられるが、詳細は検討中である。Fig. 2 に 5 min 成長後の GaN 薄膜の電子線後方散乱回折 (EBSD) 結晶相マップを示す。研磨基板では ZB 相比率が 50%近いのに対し、劈開基板では 14%であった。一方、Fig. 3 に XRD 2θ - ω プロファイルのフリンジから推定した GaN 膜厚の成長時間依存性を示す。劈開基板上では 1~2min 程度の成長開始遅れの発生が示唆され、核発生の起点となるステップの密度が極端に低いために推測される。研磨基板上でも 3 min での ZB 相比率は 1 割程度であったことから、遅れ時間を考慮すると、Fig. 2 における ZB 相比率の違いは実質的な成長時間の違いに起因する可能性もあり、今後さらなる検討が必要である。なお、Fig. 3 の傾きから算出された劈開基板上の成長速度が研磨基板上より 2 割程度減少していることは、Ga フラックスの違いに対応することが示唆される。

謝辞 SAM 基板は(株)福田結晶技術研究所よりご提供いただいた。

[1] T. Araki *et al.*, Appl. Phys. Express **16**, 025504 (2023).

[2] Y. Kubo *et al.*, Phys. Status Solidi B, 2400014 (published online). [3] Y. Wada *et al.*, Phys. Status Solidi B **260**, 2300029 (2023). [4] M. Deura *et al.*, Phys. Status Solidi B, 2400047 (published online).

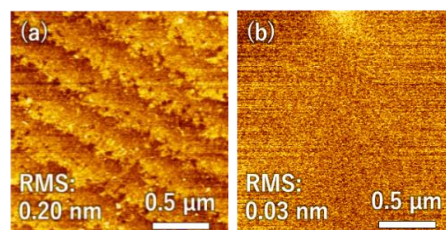


Fig. 1 AFM images of SAM surface (a) before and (b) after cleavage.

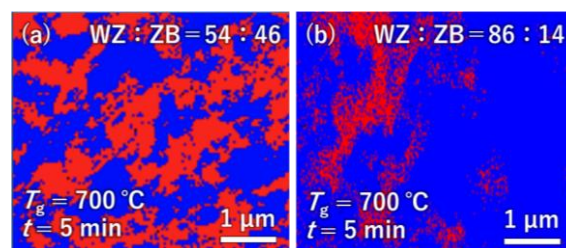


Fig. 2 EBSD maps of GaN films grown on (a) polished and (b) cleaved SAM substrates.

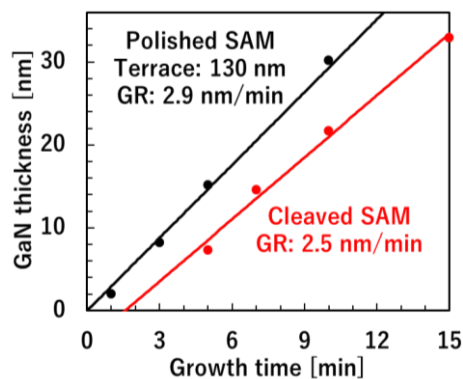


Fig. 3 Growth time dependence of GaN thickness on cleaved and polished SAM substrates.

ScAlMgO₄ 基板上 InGaN の RF-MBE 成長における初期過程解析

Analysis on the initial stage of RF-MBE growth of InGaN on ScAlMgO₄ substrates

立命館大理工¹, R-GIRO² °久保 祐太¹, 鐘 元澤¹, 出浦 桃子², 藤井 高志¹, 荒木 努¹

Col. of Sci. & Eng.¹, R-GIRO², Ritsumeikan Univ.,

°Y. Kubo¹, Y. Zhong¹, M. Deura², T. Fujii¹, and T. Araki¹

E-mail: re0153se@ed.ritsumeai.ac.jp

我々は ScAlMgO₄ (SAM) 基板上への InGaN の RF-MBE 成長に取り組んでいる[1]。しかし、格子整合に近い In 組成でも貫通転位密度が 10^{10} cm^{-2} 台と高いこと、In 組成の精密制御が困難なことが課題である[2]。そこで今回は成長初期過程の解析を行い、Ga_{0.9}N_{0.1} 成長の場合と比較した[3]。

平均テラス幅 500 nm の c 面 SAM 基板上に、RF-MBE により InGa_{0.12}N を 3~60 min 成長した。成長温度 600 °C、Ga フラックス $2.2 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 、In フラックス $3.4 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 、N₂ 流量 1.0 sccm、プラズマパワー 260 W (実効 N フラックス $2.5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$) は固定した。予想 In 組成は 12%、成長速度は 150 nm/h 程度である。一方 Ga_{0.9}N_{0.1} は、平均テラス幅 130 nm の SAM 基板上に、成長温度 700 °C、窒素プラズマは同条件、Ga フラックス $3.6 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ で成長し、成長速度は 180 nm/h 程度である。Fig. 1 に成長時間 3 min および 20 min の InGa_{0.12}N・Ga_{0.9}N_{0.1} の表面 AFM 像を示す。InGa_{0.12}N の方が平坦性は高いが、3 min におけるグレインサイズが Ga_{0.9}N_{0.1} より小さい。また Ga_{0.9}N_{0.1} と異なり、20 min においても c 面が明瞭に形成されていない。これに対応して、20 min 成長後の薄膜の X 線ロッキングカーブ半値幅 (XRC-FWHM) は、Ga_{0.9}N_{0.1} では $(0002)/(10\bar{1}2)=1610/1870 \text{ arcsec}$ 、InGa_{0.12}N は $1930/3080 \text{ arcsec}$ であり、InGa_{0.12}N の配向性の方が低かった。InGa_{0.12}N の成長温度が低いこと、初期に小さなグレインが高密度に発生することで、配向性の低下や c 面形成の遅さをもたらしたと推測される。一方、XRD $2\theta-\omega$ 測定から求めた In 組成の成長時間依存性を Fig. 2 に示す。3 min では In がほぼ取り込まれておらず、成長の進行にともなって In 組成が増加したことが分かる。さらなる検討は必要であるが、成長時間が長いほど In 組成のばらつきが増加することも示唆される。同条件で成長しているにもかかわらず In 組成が大きくばらつくことは、成長初期に In が取り込まれにくいことが影響している可能性がある。In 組成 17% 近傍が格子整合条件のため、初期に In が取り込まれないことは格子不整合の観点からは説明できない。結合エネルギーが Ga-N>In-N であるため[4]、SAM 表面で Ga_{0.9}N_{0.1} が優先的に結晶化した可能性もあるが、詳細は検討中である。組成変調の原因および InGa_{0.12}N 成長に与える影響を解明することで、高品質 InGa_{0.12}N 成長が可能になると期待される。

謝辞 SAM 基板は株式会社福田結晶技術研究所よりご提供いただいた。

[1] Y. Kubo *et al.*, Phys. Status Solidi B, 2400014 (published online). [2] 出浦他, 第 84 回秋季応物, 21p-B101-6 (2023). [3] M. Deura *et al.*, Phys. Status Solidi B, 2400047 (published online). [4] C. Stampfl *et al.*, Phys. Rev. B **59**, 5521 (1999).

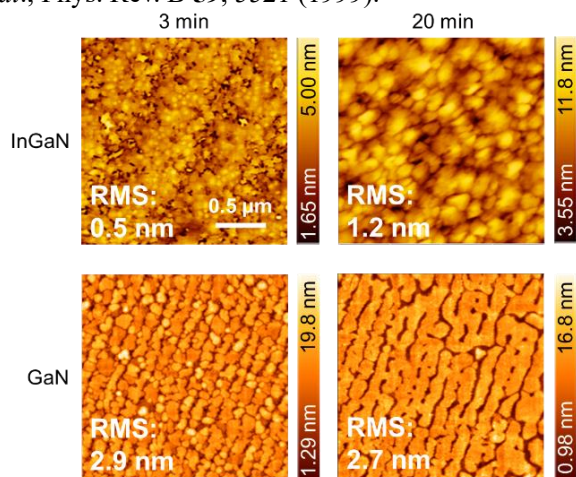


Fig. 1 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -area AFM images of (In)Ga_{0.12}N grown for 3 and 20 min.

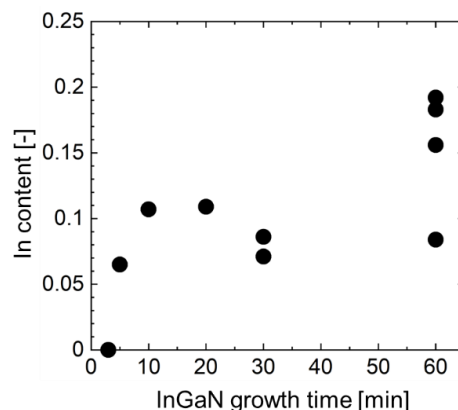


Fig. 2 Growth time dependence of In content in InGa_{0.12}N determined by XRD $2\theta-\omega$ measurements.

PEDOT/PSS を正孔輸送層に用いた ScAlMgO₄ 基板上赤色 LED

Red LED with PEDOT:PSS hole transporting layer on ScAlMgO₄ substrate

名城大学¹, E&E エボリューション(株)², ○(M2) 加藤 悠真¹, 坂本 龍星¹, 伊藤 涼太郎¹, 松山絵美²,
鈴木敦志², 岩谷素顕¹, 竹内哲也¹, 上山智¹

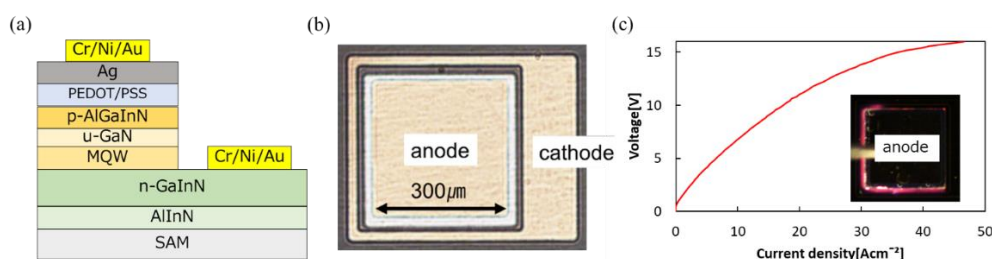
Meijo Univ.¹, E&E Evolution Ltd.², ○Yuma Kato¹, Ryusei Sakamoto¹, Ryotaro Ito¹, Emi Matsuyama²,
Atsushi Suzuki², Motoaki Iwaya¹, Tetsuya Takeuchi¹, Satoshi Kamiyama¹

E-mail: 233428009@ccmailg.meijo-u.ac.jp

【はじめに】窒化物半導体を用いた LED は長波長化するほど外部量子効率が低下する。この要因の一つに長波長 MQW が熱的に不安定で、p-GaN 成長時の熱的負荷により劣化することがあげられる。それを避けるためには p-GaN の低温成長が必要となるが、その場合には低温成長 p-GaN は抵抗が高いことが課題である。本研究では p-GaN を PEDOT/PSS に置き換えた LED 構造を検討した。PEDOT/PSS とは正孔輸送層として働く導電性ポリマーの一種で低抵抗の p 型半導体として機能し、透明性に優れる。また、スピコート法と低温のプリベーキングによる成膜が可能のため、MQW への熱的負荷の低減が期待できる。加えて、ScAlMgO₄(SAM)基板は Ga_{0.83}In_{0.17}N と格子整合することから、赤色 MQW の圧縮ひずみをほぼ半減できる。そこで、SAM 基板上赤色 MQW に PEDOT/PSS を用いた LED を作製し、デバイス特性の評価を行った。

【実験方法】SAM 基板上に MOVPE 法により AlInN バッファ層、n-GaN 下地層、MQW 活性層、u-GaN スペーサ層、p-AlGaInN 層を成長させた。PEDOT /PSS をスピコート法で成膜した後、水や現像液から保護するために スパッタリング法により Ag を全面に成膜した。リソグラフィにより n 層露出用のパターンニングを行い、ドライエッチングを行った。リソグラフィによりパッド電極形成用のパターンニングを行い、真空蒸着法にて電極を形成した。プローバにより電気的特性の評価を行った。

【実験結果】Fig.1(a)に作製したデバイスの断面構造図、Fig.1(b)に素子の顕微鏡写真、Fig.1(c)に J-V 測定結果を示す。電流注入により微小な発光が確認された。しかし、Fig.1(c)に示される通り電流のリークが確認された。これは p-AlGaInN 層と PEDOT/PSS 間の伝導体の障壁が足りず、電子電流のオーバーフローが起きていると考える。



Figures 1 (a) LED structure (b) Micrograph of the device (c) J-V characteristic

【謝辞】本研究の一部は JST-A-STEP (JPMJTR201D)、NEDO 先導研究、および科学研究費補助金基盤研究 A (22H00304) の援助により実施した。本研究を進めるにあたり議論に参加していただいた名古屋大学の天野浩教授に感謝する。

第一原理計算による GaN の極性反転界面構造の解析

First-Principles Calculation of Polarity Inversion Boundary in GaN

三重大院工¹, 九大応力研², 阪大院工³ ○河村 貴宏¹, 秋山 亨¹, 三宅 秀人¹, 寒川 義裕²,
池田 和久³, 谷川 智之³

Mie Univ.¹, RIAM, Kyushu Univ.², Osaka Univ.³, ○Takahiro Kawamura¹, Toru Akiyama¹,
Hideto Miyake¹, Yoshihiro Kangawa², Kazuhisa Ikeda³, Tomoyuki Tanikawa³

E-mail: tkawamura@mach.mie-u.ac.jp

はじめに GaN と AlN の成長においては、AlN 中間層を挿入することによって極性反転が起こることが知られている [1, 2]。GaN に関しては、GaN の酸化層を挿入することによっても極性反転が可能であることが報告されており、AlN 中間層無しに極性反転を起こす技術として期待されている [3]。III-V 族窒化物半導体において、その極性は成長プロセスや結晶品質、さらに最終的なデバイス性能に影響するため適切な極性制御技術が必要であり、そのためには極性反転が起こるメカニズムを明らかにする必要がある。AlN の極性反転に関しては実験・計算双方の観点から多くの先行研究が報告されているが、GaN 酸化層の挿入による GaN の極性反転に関してはほとんど明らかになっていない。そこで本研究では上記の GaN の極性反転が起こるメカニズムを明らかにする事を目的として、第一原理計算を用いて極性反転の界面構造について解析を行った。

計算方法 計算には第一原理計算プログラム Quantum ESPRESSO [4] を用いた。図 1 に示すように N 極性および Ga 極性の GaN 層とその間に酸化層が挿入された 3 種類のスラブモデルを作成した。上下端面は仮想的な H 原子で終端されている。これらのモデルは N 極性から Ga 極性への反転構造を模擬している。各構造の界面エネルギーを Ga ケミカルポテンシャル μ_{Ga} の関数として求め、界面構造の安定性について検討を行った。

結果および考察 図 2 の結果から、界面エネルギーは μ_{Ga} と界面構造に依存して変化しており、今回検討した中では (c) の 4 分子層の $\text{Ga}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ($x:y:z=8:3:5$) で構成された界面構造が最も安定であることが分かった。また、(a) と (b) に対して (c) の界面エネルギーが小さいことから、界面が厚い方がより安定な極性反転界面となる可能性が示唆される。この点に関しては、酸化層の組成および界面の厚さに対する界面エネルギーの依存性についてさらなる検討が必要である。

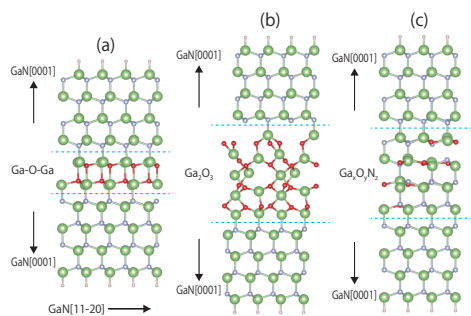


図 1: 極性反転の界面構造: (a) 2 分子層の GaO, (b) 3 分子層の Ga_2O_3 , (c) 4 分子層の $\text{Ga}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ($x:y:z=8:3:5$)

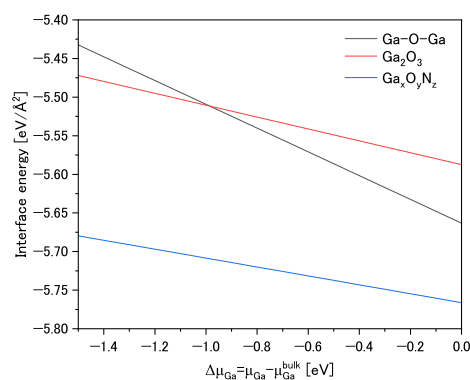


図 2: 極性反転界面の界面エネルギー

[1] K. Shojiki et al., Mater. Sci. Semicond. Process. **166**, 107736 (2023). [2] T. Murata et al., Phys. Status Solidi B, **260**, 2200583 (2023). [3] K. Ikeda et al., Interlayer-Free GaN Epitaxial Polarity Inversion by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, ICMOVPE XXI, 2C-2.5. [4] P. Giannozzi et al., J. Phys.: Condens. Matter, **29**, 465901 (2017).

N 極性 GaN 結晶を用いた高周波トランジスタの開発

Development of N-polar GaN for RF transistors

住友電気工業株式会社 °眞壁 勇夫

Sumitomo Electric Industries, Ltd., °Isao Makabe

E-mail: makabe-isao@sei.co.jp

現在、窒化ガリウム(GaN)の優れた材料特性を生かした、高出力・高効率な高周波トランジスタ (GaN HEMT)が開発され、携帯基地局増幅器用アンプとして GaN を用いた素子が広く採用されている。通信技術の進化と共に、今後も更なる高出力・高効率化が望まれている。

一般に、製品化されている GaN HEMT は、Ga 極性 (0001)面が用いられる。AlGaIn 障壁層直下の GaN チャンネル層に高濃度の 2 次元電子ガス(2DEG)を形成することが可能である。材料特性として、ウェハプロセスで使用するプラズマや薬液処理に対する耐性が強く、かつ良好な熱伝導を有する SiC 基板を母材として良質な結晶を得やすいという利点がある。しかし、素子設計においては、AlGaIn 自身へ導入される応力から、高 Al 組成化が難しく、高濃度の 2DEG が設定できない。応力の影響を緩和するために AlGaIn 層を薄層化することは、結局は 2DEG 濃度を減少させることとなり、高出力化へのトレードオフとなってしまう。

我々は N(窒素)極性(000-1)面を用いた GaN HEMT に着目している。Fig.1 に N 極性 GaN の利点を示す。N 極性は、Ga 極性に対して、分極の向きが反転するため、障壁層上の GaN 層中に 2DEG が形成される。この積層構造は、障壁層の高 Al 組成化を可能にする。2DEG 濃度は障壁層の Al 組成にて、2DEG 位置は GaN チャンネル層にて、各々決定され、設計自由度が大幅に向上する。これまで、N 極性 GaN のデバイス応用が困難であった原因は、結晶成長が非常に難しいことが挙げられる。Fig.2 に開発当初と条件改善した N 極性 GaN 結晶の表面モフォロジを示す。我々は従来の Ga 極性で培った結晶成長技術を活用し、GaN HEMT に必要な高品質 N 極性 GaN 結晶を得ることに成功した。また InAlN 障壁層の採用により、Ga 極性に対し、2 倍以上の高 2DEG 濃度化を達成した。結晶成長をベースに、N 極性 GaN 結晶を用いた GaN HEMT の開発について述べる。

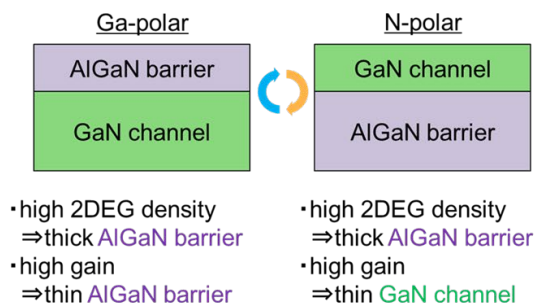


Fig.1 Advantage of N-polar GaN HEMT

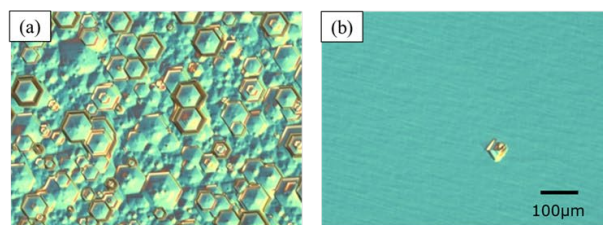


Fig.2 Differential interference contrast microscope images of GaN surface (a) before (b) after improvement of growth conditions.

【謝辞】 この成果は、NEDO（国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）の助成事業「ポスト 5G 情報通信システム基盤強化研究開発事業」(JPNP 20017) の結果得られたものです。

汎用機械学習ポテンシャルを用いた+c, -c 面 GaN への不純物の取込みの解析 Analysis of impurity incorporation into GaN using universal neural network potential

住友電気工業株式会社 °吉田 成輝, 眞壁 勇夫, 山村 拓嗣, 牧山 剛三, 中田 健

Sumitomo Electric Industries, Ltd., °Shigeki Yoshida, Isao Makabe, Takuji Yamamura,

Kozo Makiyama, Ken Nakata

E-mail: yoshida-shigeki1@sei.co.jp

近年、機械学習技術が進展し、材料科学分野においてもその応用が盛んにおこなわれている。中でも機械学習ポテンシャルは第一原理計算と同程度の精度で計算を高速化できるなどの利点から注目を集めている。我々は、N 極性 GaN 成長の解析へ機械学習ポテンシャルの活用を検討しており、Ga 極性と N 極性 GaN の不純物の取込みの差に注目し、解析をおこなった。

不純物の取込みの解析にあたり、汎用機械学習ポテンシャル PFP[1]を使用し、Kempisty ら[2]と同じ手法で計算を実施した。GaN $4 \times 4 \times 10$ のスーパーセルを作成、窒素原子を炭素または酸素に置換し、置換する位置に対する全エネルギーを計算した。スラブ中心をバルクとみなし、そのエネルギーとの差分を計算した。その差が正の場合はバルク中に取り込まれるほうが安定、負の場合は表面に偏析するほうが安定である。図 1 に計算結果を示す。炭素は N 極性では表面に偏析しやすく、Ga 極性では取り込まれやすい。一方で、酸素は Ga 極性では表面に偏析するが、N 極性ではバルク中に取り込まれやすい結果が得られた。続いて計算結果と実際の不純物濃度を比較した。

比較のために、次のようなサンプルを Ga 極性と N 極性同時に MOCVD で成長した。成長レートを変えて GaN を三層成長し、炭素と酸素濃度の極性および成長レートに対する依存性を確認した。図 3 に SIMS 分析の結果を示す。炭素濃度は Ga 極性、N 極性ともに成長レートの低下に伴い減少し、N 極性のほうが Ga 極性よりも低かった。酸素濃度は Ga 極性が検出下限以下であるのに対し、N 極性では $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の酸素が取り込まれている。この実験結果は図 1 の計算結果と一致しており、汎用機械学習ポテンシャルが不純物の取込みの解析に有用であることが示された。

[1] S. Takamoto, et al. Nat Commun 13, 2991 (2022).

[2] P. Kempisty, et. al., Appl. Phys. Lett. 111, 141602 (2017).

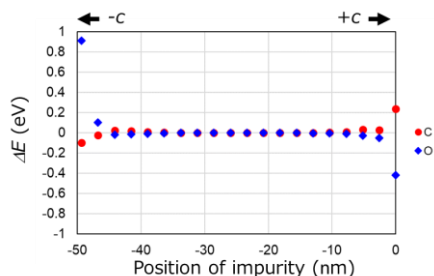


Fig.1 Energy changes in the GaN slab with C and O as a function of the position of impurities.

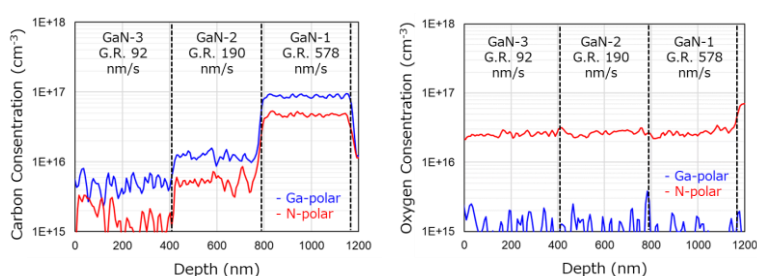


Fig.2 SIMS profiles of Ga-polar (blue) and N-polar (red) GaN samples. The left figure shows carbon concentrations and the right figure shows oxygen concentrations.

【謝辞】この成果は、NEDO（国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）の助成事業「ポスト5G情報通信システム基盤強化研究開発事業」（JPNP 20017）の結果得られたものです。

多層極性反転積層構造の作製に向けた N 極性 GaN/Ga 極性 GaN エピタキシャル極性反転プロセス

Epitaxial Polarity Inversion Process from Ga-polar GaN to N-polar GaN toward Multiple Polarity Inverted Structure Fabrication

阪大院工 ○池田和久, 上田佳奈子, 上向井正裕, 谷川智之, 片山竜二

Osaka Univ. ○K. Ikeda, K. Ueda, M. Uemukai, T. Tanikawa, R. Katayama

E-mail: ikeda.k@qoe.eei.eng.osaka-u.ac.jp

光パラメトリック下方変換 (OPDC) デバイスは、量子情報処理のための量子光源としての応用が期待されている。GaN 極性反転構造を有する横型擬似位相整合 (QPM) 構造により高効率な波長変換デバイスを実現可能である。これまでに、N 極性 GaN から Ga 極性 GaN へのエピタキシャル反転技術を確認したが[1]、高効率化に向けて、3 層以上の極性反転構造を作製するためには Ga 極性から N 極性へのエピタキシャル極性反転が必要となる。本研究では、Ga 極性 GaN から N 極性 GaN へエピタキシャル極性反転させるための酸化プロセスと成長プロセスを最適化した。

作製した試料の断面模式図を Fig. 1 に示す。有機金属気相成長法 (MOVPE 法) を用いて *c* 面サファイア基板の上に Ga 極性 GaN を 4 μm 成長させた後、900 $^{\circ}\text{C}$ の酸素雰囲気中で 1~4 h 酸化処理を行った。その後 MOVPE 法により 1030 $^{\circ}\text{C}$ で 10 min 表面窒化を行い、その上に 1000 $^{\circ}\text{C}$ で膜厚 300 nm の GaN 薄膜を再成長させた。再成長中その場観察における反射率の遷移を Fig. 2 に示す。酸化時間を 1 時間としたとき、再成長開始とともに反射率は急激に減少し、表面にはグレイン状の凹凸構造が形成された。酸化時間を 4 時間まで延ばすと反射率の推移が変化し、再成長初期に急激に増加したのち徐々に減少する傾向を示した。これは N 極性 GaN 薄膜のヘテロエピタキシャル成長の際に発生するヒロック成長時の挙動と類似しており、成長後の表面観察からも六角形状のヒロックが形成されていることを確認した。再成長 GaN の極性を確認するために KOH 水溶液 (60 $^{\circ}\text{C}$ 、3 mol/L) を用いた異方性エッチングを行った。酸化時間 4 h の場合のエッチング前後の表面モフォロジーを Fig. 3 の微分干渉顕微鏡像に示す。KOH エッチング後の表面ではヒロックが消失し、微小な凹凸で構成されたことから再成長膜の極性は N 極性に反転していることが確認できた。以上より、Ga 極性 GaN 表面の積極的な表面酸化とその後の窒化プロセスにより N 極性 GaN へのエピタキシャル極性反転が可能であることが示された。

[1] 池田他, 応物春季講演会, 23a-21C-6 (2024).

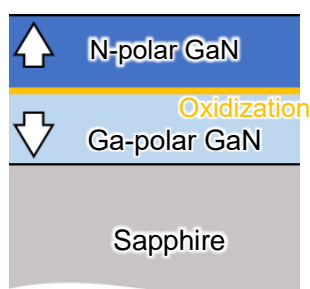


Fig. 1 Schematic of GaN polarity-inverted structure without interlayer.

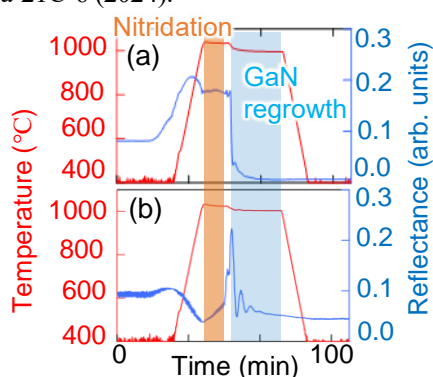


Fig. 2 In-situ temperature and reflectance transients during GaN regrowth. Oxidation times are (a) 1 h and (b) 4 h.

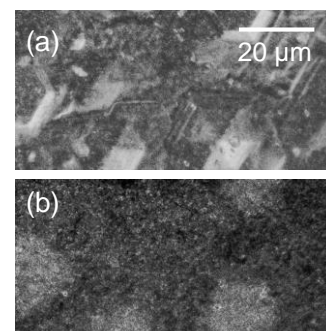


Fig. 3 Differential interference contrast microscope images of regrown GaN (a) before and (b) after KOH wet etching.

極性反転積層構造における AlN 表面酸化プロセスの研究

Study on AlN Surface Oxidation Process for Polarity-Inverted Stacking Structures

三重大¹, 京大院工², 半導体・デジタル未来創造センター³, 阪大⁴

○玉野 智大¹, 正直 花奈子^{1,2}, 赤池 良太^{1,3}, 安永 弘樹^{1,3}, 中村 孝夫^{1,3}, 上向井 正裕⁴,
谷川 智之⁴, 片山 竜二⁴, 三宅 秀人^{1,3}

Mie Univ.¹, Kyoto Univ.², IC-SDF³, Osaka Univ.⁴

○Tomohiro Tamano¹, Kanako Shojiki^{1,2}, Ryota Akaike^{1,3}, Hiroki Yasunaga^{1,3}, Takao Nakamura^{1,3},
Masahiro Uemukai⁴, Tomoyuki Tanikawa⁴, Ryuji Katayama⁴, Hideto Miyake^{1,3}

E-mail: 423m227@m.mie-u.ac.jp

ターゲットとして金属 Al と AlN 焼結体を用いた AlN のスパッタ堆積と対面配置での高温アニール処理 (FFA) により、極性が制御された AlN 膜 (FFA Sp-AlN) を作製し^[1-3]、それらを応用して 4 層極性反転 AlN 薄膜が実現した^[4]。極性反転界面(IDB)形成プロセスには、FFA Sp-AlN 表面の酸化が重要であり、これまでのプロセスでは、主に 1 週間の自然酸化が用いていた。この場合、酸化膜形成に時間を要し、湿度が影響を及ぼすことが懸念される。本研究では、極性反転の制御性の向上を目的として、FFA Sp-AlN 表面の酸化プロセスを検討し、極性反転構造への影響を調べた。

極性反転させる下地基板として N 極性 FFA Sp-AlN を用いた。自然酸化と比較する酸化プロセスとして、純水処理(RT, 5 min)、酸素熱処理(100°C, 10 min)、酸素プラズマ処理(RT, 10 min)の 3 種類を用いた。酸化プロセスの後に Al 極性 FFA Sp-AlN を成膜し極性反転させた。極性反転構造の極性評価には AFM による表面形態観察と、KOH ウェットエッチングを用いた。また、酸化膜の形成評価は、プロセス後の酸素濃度と結合状態を X 線光電子分光法(XPS)で調べた。

2 層積層後 KOH ウェットエッチングにて極性を確認すると、すべての酸化プロセスについて極性反転していた。Fig.1 に、各酸化プロセスを行った N 極性 FFA Sp-AlN 薄膜について、深さ方向の酸素の濃度分布を示す。酸化プロセスにおける表面近傍の酸素濃度分布が大きく異なり、特に純水処理では、最表面から AlN 中にかけて減少していない。また、Fig.2 に酸化プロセスごとの O1s スペクトルを示す。純水処理と酸素熱処理について比較すると、エッチング前のスペクトルは類似しているが、AlN 中では純水処理のスペクトルが高エネルギー側にシフトしていることがわかる。これは、AlN と水が反応していることを示唆している。加えて酸素プラズマ処理については、最表面からスペクトル形状が異なり、異なる結合状態であると考えられる。

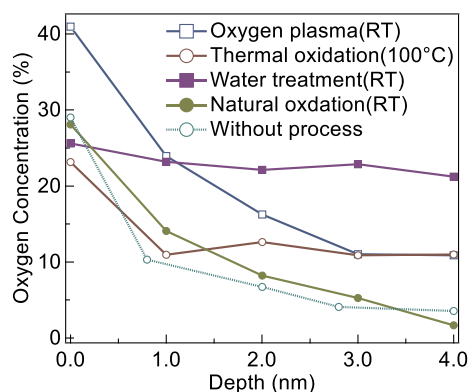


Fig. 1 Depth profiles of oxygen concentration in oxidation layer on the N-polar FFA Sp-AlN.

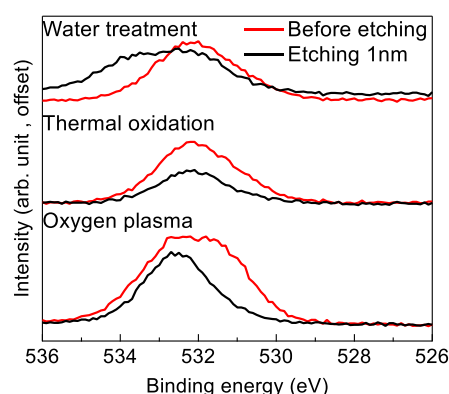


Fig. 2 O1s spectra of AlN films by surface oxidation before etching and after etching of 1 nm.

【参考文献】 [1] H. Honda *et al.*, APEX **16**, 062006 (2023). [2] H. Miyake *et al.*, JCG **456**, 155 (2016). [3] K. Shojiki, *et al.*, MSSP **166**, 107736 (2023). [4] T. Tamano *et al.*, APL., under review.

【謝辞】 本研究の一部は、JSPS 科研費(21K14545, 22H01970, 22K14612)、JST CREST(16815710)、JST FOREST(JPMJFR2301)、NEDO 官民による若手研究者発掘支援事業(21502153-0)、NEDO 先導研究の支援により行われた。

15 結晶工学 | 一般セッション(口頭講演): 15.4 III-V族窒化物結晶

[16p-A21-1~14] 15.4 III-V族窒化物結晶

[16p-A21-1]

凹面鏡を有するGa_N系面発光レーザーの光ファイバー近似○大西 一生¹、樋口 直輝^{1,2}、張 正義^{1,2}、田丸 真稔^{1,2}、濱口 達史^{1,3} (1.三重大iCSDF、2.三重大工、3.三重大院工)

[16p-A21-2]

Ga_N 面発光レーザの共振波長および発光ピーク波長の面内分布○柴原 直暉¹、柳川 光樹¹、西川 大智¹、荒川 将輝¹、竹内 哲也¹、上山 智¹、岩谷 素顕¹ (1.名城大 理工)

[16p-A21-3]

GaInN量子井戸活性層を有する面発光レーザーの閾値電流密度低減と高精度発光波長制御に向けた検討

○荒川 将輝¹、西川 大智¹、柳川 光樹¹、柴原 直暉¹、竹内 哲也¹、上山 智¹、岩谷 素顕¹、野中 健太郎²、倉岡 義孝²、吉野 隆史² (1.名城大理工、2.日本ガイシ(株))

[16p-A21-4]

高反射DBR装荷メンブレン型InGa_N系レーザ構造の提案と試作○佐藤 秀哉¹、高橋 勇貴¹、菊池 昭彦^{1,2} (1.上智大理工、2.上智大半導体研)

[16p-A21-5]

a面AlNテンプレート上へのHVPE法によるホモエピタキシャル成長

○伊藤 駿希¹、赤池 良太^{1,2}、安永 弘樹^{2,3}、中村 孝夫^{1,2,3}、三宅 秀人^{1,2} (1.三重大院工、2.半導体・デジタル未来創造センター、3.研究基盤推進機構)

[16p-A21-6]

AlGa_N 系屈折率導波型 UV-B レーザダイオードの作製○三宅 倫太郎¹、井本 圭紀¹、山田 凌矢¹、齋藤 巧夢¹、丸山 竣大¹、狩野 祥吾¹、佐々木 祐輔¹、岩山 章¹、岩谷 素顕¹、竹内 哲也¹、上山 智¹、三宅 秀人² (1.名城大理工、2.三重大工)

[16p-A21-7]

n型AlN/AlGa_N超格子クラッド層を用いたUVレーザダイオード構造○江端 一晃¹、館野 功太¹、平間 一行¹、熊倉 一英¹、谷保 芳孝¹ (1.NTT物性研)

[16p-A21-8]

加圧・加熱水による基板剥離技術を用いた縦型UV-Bレーザーダイオードの作製

○佐々木 祐輔¹、井本 圭紀¹、山田 凌矢¹、齋藤 巧夢¹、三宅 倫太郎¹、丸山 竣大¹、狩野 祥吾¹、岩山 章¹、岩谷 素顕¹、竹内 哲也¹、上山 智¹、三宅 秀人² (1.名城大理工、2.三重大院工)

[16p-A21-9]

加圧加熱水によるサファイア基板の剥離技術を用いたThin Film LED の作製

○狩野 祥吾¹、井本 圭紀¹、山田 凌矢¹、齋藤 巧夢¹、三宅 倫太郎¹、佐々木 祐輔¹、丸山 竣大¹、岩山 章¹、三宅 秀人²、竹内 哲也¹、上山 智¹、岩谷 素顕¹ (1.名城大・理工、2.三重大・院工)

[16p-A21-10]

AlGa_N系UV-B LDにおける急峻なヘテロ接合界面を適用したデバイス性能

○齋藤 巧夢¹、三宅 倫太郎¹、山田 凌矢¹、井本 圭紀¹、丸山 峻大¹、佐々木 祐輔¹、狩野 祥吾¹、岩山 章¹、三宅 秀人²、上山 智¹、竹内 哲也¹、岩谷 素顕¹ (1.名城大理工、2.三重大院工)

[16p-A21-11]

AlN障壁多重量子井戸からの電子線励起による230 nm帯発光

○岩瀬 怜也¹、赤池 良太^{1,2}、安永 弘樹^{2,3}、中村 孝夫^{1,2,3}、長尾 昌善⁴、村上 勝久⁴、三宅 秀人^{1,2} (1.三重大院工、2.半導体・デジタル未来創造センター、3.研究基盤推進機構、4.産総研デバイス技術研究部門)

[16p-A21-12]

エミッション顕微鏡を用いたUV-C LEDにおける中長期劣化の観察

○本田 善央¹、古澤 優太¹、田中 敦之¹、塚本 涼子¹、宮崎 敦嗣²、坊山 晋也²、奥野 浩司²、斎藤 義樹²、嶋 紘平³、秩父 重英³、石黒 永孝⁴、竹内 哲也⁴、久志本 真希¹、天野 浩¹ (1.名大未来研、2.豊田合成、3.東北大多元研、4.名城大理工)

[16p-A21-13]

分極ドープ層導入による230nm帯AlGaIn far-UVC LEDの特性改善

○(M1)藤本 康平^{1,2}、牟田 実広³、カーン アジマル¹、藤川 紗千恵^{1,2}、矢口 裕之²、祝迫 恭³、平山 秀樹¹ (1.理研、2.埼玉大院理工、3.日本タングステン)

[16p-A21-14]

Revisiting the Growth Temperature Dependence of n-AlGaIn Buffer Layer and Quantum-Well in (228-230 nm)-Band far-UVC LEDs

○Muhammad Ajmal Khan¹, Mitsuhiro Muta², Kohei Fujimoto^{1,3}, Yuya Nagata^{1,3}, Yukio Kashima¹, Eriko Matsuura¹, Sachie Fujikawa³, Hiroyuki Yaguchi³, Yasushi Iwaisako², Hideki Hirayama¹ (1.RIKEN, 2.Nippon Tungsten Co., Ltd. Japan, 3.Saitama University)

凹面鏡を有する GaN 系面発光レーザーの光ファイバー近似 Optical fiber approximation of GaN-based VCSEL with monolithic curved mirror

三重大 iCSDF¹, 三重大工², 三重大院工³,

○大西 一生¹, 樋口 直輝^{1,2}, 張 正義^{1,2}, 田丸 真稔^{1,2}, 濱口 達史^{1,3}

iCSDF, Mie Univ.¹, Faculty of Eng., Mie Univ.², Graduate School of Eng., Mie Univ.³,

○Kazuki Ohnishi¹, Naoki Higuchi^{1,2}, Masayoshi Cho^{1,2},

Masatoshi Tamaru^{1,2}, and Tatsushi Hamaguchi^{1,3}

E-mail: ohnishi@icsdf.mie-u.ac.jp

ヘッドマウントディスプレイ用光源等に有望な GaN 系面発光レーザー(VCSEL)の実用化に向けて研究開発が盛んに行われている. その中でも凹面鏡を用いた GaN 系 VCSEL は, 光の回折損失や散乱損失を抑制できることから二次元アレイ化によって光出力を増加させることが期待できる^[1]. 高効率な VCSEL をウェハ全面で生産するためには緻密な設計とプロセスの高い均一性が不可欠となる. 特に, 二次元アレイ化による高出力化を目指すためには, ウェハ面内でのプロセスの均一性が求められると同時にプロセスの不均一性がデバイス特性に与える影響を解明する必要がある^[2]. 例えば, 反射ミラー形成時に意図せず生じる基板面からの傾斜は, 共振状態を乱し利得を悪化させると予想される. このようなわずかな構造変化による VCSEL の特性悪化の解析には多大な計算コストを要する. そこで我々は, 凹面鏡 VCSEL の導波モードの低コスト解析手法として, 凹面鏡 VCSEL を放物線状の屈折率分布を持つ分布屈折率ファイバーとみなし, 古典的な光ファイバーの理論を用いた解析手法を提案する. 本研究では, 光ファイバー近似を用いて凹面鏡 VCSEL の基本横モードを計算できる手法を開発したので報告する.

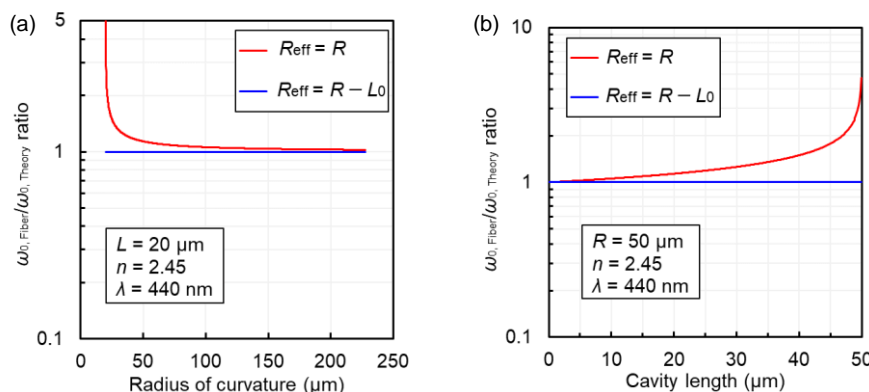
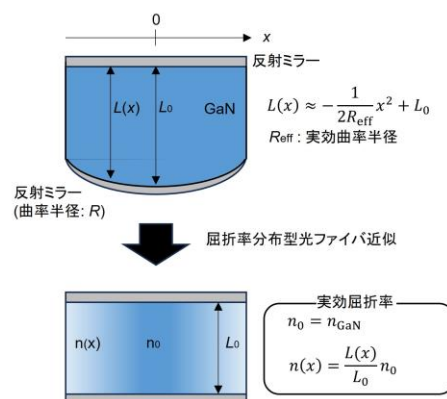
光ファイバー近似のコンセプトを Fig. 1 に示す. キャビティ長 L_0 の VCSEL の両端には反射ミラーが形成されており, 片面は曲率半径 R を持つ凹面鏡である. この際, VCSEL 内には屈折率分布が生じており, Fig. 1 示す関係性と実効曲率半径 R_{eff} を定義することによって, 実効屈折率分布を計算し, 屈折率分布型光ファイバーと近似した. 光ファイバー近似を用いて計算した基本横モードのビーム幅(ω_0 , Fiber)と従来のガウシアンビーム光学^[3]を用いて計算した基本横モードのビーム幅(ω_0 , Theory)の比の曲率半径およびキャビティ長依存性をそれぞれ Figs. 2(a)および(b)に示す. $R_{\text{eff}} = R - L_0$ の時, ω_0 , Fiber は ω_0 , Theory と一致した. 以上より, 光ファイバー近似を用いて VCSEL の基本モードを計算する手法を開発した.

[参考文献]

[1] T. Hamaguchi *et al.*, *Sci. Rep.* **8**, 10350 (2018).

[2] T. Hamaguchi, *Photonics* **10**, 470 (2023).

[3] H. Kogelnik, *Bell Syst. Tech. J.* **44**, 455 (1965).



GaN 面発光レーザの共振波長および発光ピーク波長の面内分布

In-plane distribution of resonance and emission wavelengths in

GaN-based vertical-cavity surface-emitting lasers

名城大・理工¹ ○(M1) 柴原直暉¹, 柳川光樹¹, 西川大智¹, 荒川将輝¹,
竹内哲也¹, 上山智¹, 岩谷素顕¹

Meijo Univ., Naoki Shibahara, Mitsuki Yanagawa, Taichi Nishikawa,
Shoki Arakawa, Tetsuya Takeuchi, Satoshi Kamiyama, Motoaki Iwaya

E-mail: 243428023@ccmailg.meijo-u.ac.jp

GaN 面発光レーザ (VCSEL) の電力変換効率として 20% 以上^[1]が報告されており、高性能な VCSEL 実現には、DBR 中心波長、共振波長、活性層の発光ピーク波長の高精度制御が必要である。我々はその場反射率スペクトル測定により、DBR 中心波長と共振波長の高精度波長制御を報告した^[2,3]。残された発光ピーク波長制御に関して、共振器内に配置された活性層では、共振器の影響を受けて、発光ピーク波長の同定が容易ではない。本研究では、高精度な波長制御実現に向けて、VCSEL 作製途中の上部 DBR が無い構造を用いて、発光ピーク波長の測定を試み、VCSEL ウエハでの上記三つの波長面内分布を評価した。

GaN 基板 (2 インチ 1/4) 上に 40 ペア AlInN/GaN DBR を成長後、反射率スペクトルから DBR 中心波長を測定した。その後、GaInN 活性層を含む構造をその場反射スペクトル測定を用いて DBR 上に再成長させた。そして、上部誘電体 DBR が有る VCSEL 構造と上部 DBR が無い構造 (Fig. 1) を作製した。共振波長は VCSEL 構造の、発光ピーク波長は上部 DBR 無し構造の発光スペクトルから測定した。Fig. 2 に示すように、両構造の室温での発光スペクトル (電流密度 10 kA/cm²) はほぼ一致していることから、上部 DBR 無し構造で発光ピーク波長が測定可能と判断した。Fig. 3 に、VCSEL ウエハにおける上記三つの波長の面内分布を示す。横軸は 2 インチ基板の中心から各素子の距離を示しており、その場測定している領域を赤枠で記した。この領域では設計通り DBR 中心波長と共振波長は一致していた。一方、中心から 17 mm までは DBR 中心波長も発光ピーク波長も均一であったが、共振波長は 6 nm 短波長化していることがわかった。今後は、共振波長、すなわち共振器長の面内均一化が必要である。



Fig. 1 Without top DBR structure

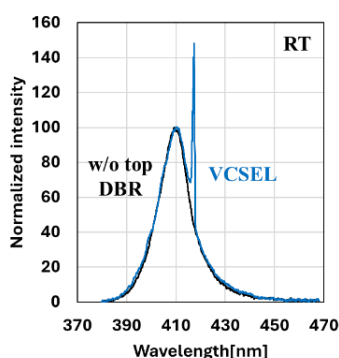


Fig. 2 Emission spectra of VCSEL and without top DBR

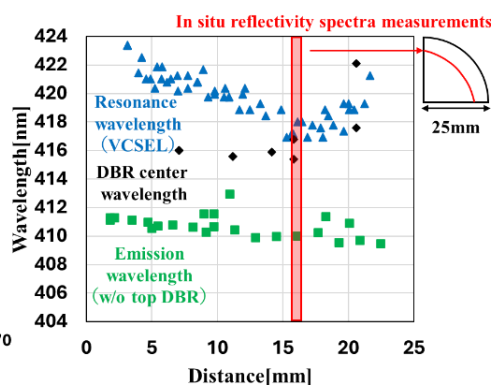


Fig. 3 In-plane distribution of wavelengths

[参考文献] [1] R. Watanabe, et al., Appl. Phys. Lett. 124, 131107 (2024). [2] T. Nagasawa, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 62, 066504 (2023). [3] K. Kobayashi, et al., Phys. Stat. Solidi B, 2400010 (2024)

[謝辞] 本研究の一部は、科研費基盤 A(20H00353)、基盤 S(23H05460) の援助により実施した。

GaInN 量子井戸活性層を有する面発光レーザーの 閾値電流密度低減と高精度発光波長制御に向けた検討

Investigation towards low threshold current density and precise emission
wavelength control in VCSELs with GaInN MQWs

名城大・理工¹, 日本ガイシ(株)² ○(M1)荒川 将輝¹, 西川 大智¹, 柳川 光樹¹, 柴原 直暉¹,
竹内 哲也¹, 上山 智¹, 岩谷 素顕¹, 野中 健太郎², 倉岡 義孝², 吉野 隆史²

Fac.Sci.&Tech., Meijo Univ.¹, NGK Insulators, LTD.², °Shoki Arakawa¹, Taichi Nishikawa¹,
Mitsuki Yanagawa¹, Naoki Shibahara¹, Tetsuya Takeuchi¹, Satoshi Kamiyama¹, Motoaki Iwaya¹,
Kentaro Nonaka², Yoshitaka Kuraoka², Takashi Yoshino²

E-mail: 243428002@ccalumni.meijo-u.ac.jp

我々は、GaN 系面発光レーザー (VCSEL) において、20%を超える電力変換効率を報告した^[1]。更なる効率向上に向けた課題として、閾値電流密度の低減と GaInN 量子井戸活性層の精密な発光波長制御が挙げられる。エピタキシャル成長の観点では、GaInN 量子井戸構造の最適化やその成長温度の精密な制御が必要である。本報告では、我々の標準 (3 nm GaInN/6 nm GaN 5QWs) よりも少ない井戸数^[2]と薄い障壁層を有する GaInN 量子井戸を、基板温度としてサセプタ表面温度を制御した上で成長し、それを組み込んだ LED を GaN 基板上に作製し評価した。

c 面 GaN 基板 (日本ガイシ製) を用い、Fig. 1 に示すような GaInN 量子井戸数が 5 もしくは 3、GaN バリア層厚が 6 nm もしくは 3 nm の計 4 種類の量子井戸構造を有する LED 構造をそれぞれ作製した。井戸数低減は閾値電流低減を、バリア層薄膜化は光閉じ込め係数増大を目指している。さらに、発光波長の制御性検討のために、上記試料成長後、別目的の試料を作製して 2 週間経過した後に、GaInN 量子井戸数が 5、GaN バリア層厚が 6 nm の量子井戸構造を有する LED 構造を連続して 3 回作製した。上記、全 7 試料では、GaInN 量子井戸の発光波長 (410 nm) 制御のために、パイロメータで測定したサセプタ表面温度が同一 (771°C) になるように熱電対で測定したヒーター温度を調節した。Fig. 2 に示すように、室温 PL スペクトル測定 (パルス YAG レーザー : 4 倍波使用) において、3QWs は若干低い強度を示し、バリア層厚は変えても強度変化しなかった。今後 LED による光出力を検討する。また、Fig. 3 に示すように、2 週間離れて作製した LED 構造の 7 試料の PL 発光ピーク波長は ± 2 nm 以内 ($\pm 0.5\%$ 以内) と比較的良好な制御性を示した。

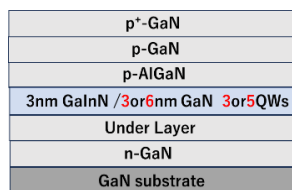


Fig.1: LED wafer structure

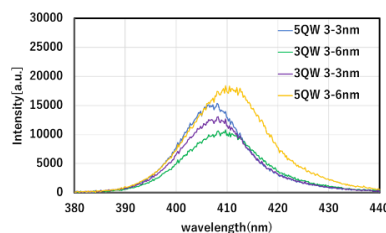


Fig.2: PL measurement results

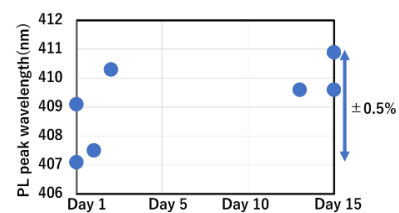


Fig.3: PL peak wavelength shift

[参考文献] [1] R. Watanabe, *et al.*, *APL* **124**, 131107 (2024). [2] J. A. Kearns, *et al.*, *APEX* **15**, 072009 (2022).

[謝辞] 本研究の一部は、科研費基盤 A(20H00353)、基盤 S(23H05460)の援助により実施した。

高反射 DBR 装荷メンブレン型 InGaN 系レーザ構造の提案と試作

Proposal and prototype of high reflective DBRs loaded membrane InGaN based laser structure.

上智大理工¹, 上智大半導体研究所²

○佐藤 秀哉¹, 高橋勇貴¹, 菊池 昭彦^{1,2}

Sophia Univ.¹, Sophia Semiconductor Research Institute²

○Shuya Sato¹, Yuki Takahashi¹, Akihiko Kikuchi^{1,2}

E-mail: kikuchi@sophia.ac.jp

はじめに：窒化物半導体は可視全域をカバーする幅広いバンドギャップと優れた発光効率を有し、次世代デバイスへの応用が期待されている。我々は未来のウェアラブルデバイスとしてレーザスキャン型コンタクトレンズディスプレイの研究を行っている。コンタクトレンズ内にレーザ素子を埋め込む場合、超低閾値動作が必要不可欠である。これまでの研究で GaN に適用可能な低損傷ナノ加工技術である水素雰囲気異方性熱エッチング (HEATE) 法[1]の開発、および FDTD 電磁界シミュレーションによる分布ブラッグ反射鏡 (DBR) の反射率 R と光閉じ込め係数 ξ の制御による超低閾値動作の可能性[2]などについて報告してきた。本研究では、超低閾値動作が期待できる高反射 DBR 装荷メンブレン型 InGaN 系レーザデバイスの構造提案とその試作を報告する。

実験結果：メンブレン型 DBR 装荷 InGaN 系レーザの側面方向の断面模式図を Fig.1 に示す。空気/p-GaN/活性層/n-GaN/AlInN(300nm)/GaN 構造を用い、活性層は $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}(2.5\text{nm})/\text{GaN}(9\text{nm})$ の 4 周期多重量子井戸 (MQW) とした。共振器の両端には HEATE 法による GaN エッチングにより高反射率が期待される空気/GaN DBR を形成する。光閉じ込め係数 ξ を向上させるため、Fig.2 の共振器断面構造モデル図のように、n-GaN 下部の AlInN 層を硝酸エッチングにより共振器を支持するように一部を残して選択除去する。FDTD 法によるモード解析の結果を Fig.2 のモデル構造に重ねて示す。導波路幅 $2\mu\text{m}$ に対して AlInN 幅 100nm が残った状態でも基本モードが得られ、積層方向の光閉じ込め係数 ξ は約 10% と極めて大きな値が期待される。Fig.3 は HEATE 法と硝酸エッチングによって作製した DBR 装荷メンブレン構造の上面 SEM 像である。HEATE 法によって高精度で高垂直性、かつ低損傷な加工が可能であり、提案するレーザ構造の試作に成功した。

謝辞：本研究は、JSPS KAKENHI JP24K00950 の援助を受けて実施された。

参考文献：[1] R. Kita, R. Hachiya, T. Mizutani, H. Furuhashi, and A. Kikuchi, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 046501 (2015). [2] S. Sato et al, 84th JSAP Autumn Meeting (2023), 21a-B101-9.

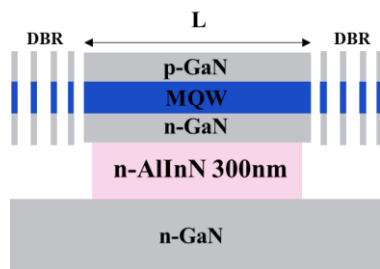


Fig.1 Cross-sectional schematic of a DBR membrane type InGaN based laser along the cavity direction.

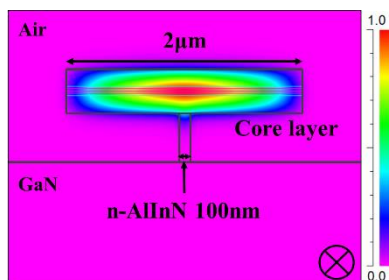


Fig.2 Electric field intensity distribution of propagation mode in a cross-section of membrane cavity simulated by FDTD method.

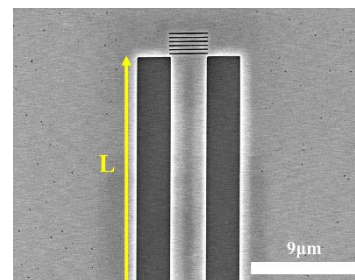


Fig.3 SEM top view image of the edge of a laser cavity fabricated by the HEATE method and nitric acid etching.

a 面 AlN テンプレート上への HVPE 法によるホモエピタキシャル成長

Homoepitaxial Growth on a -plane AlN Template by HVPE

三重大 院工¹, 半導体・デジタル未来創造センター², 研究基盤推進機構³

○(M2)伊藤 駿希¹, 赤池 良太^{1,2}, 安永 弘樹^{2,3}, 中村 孝夫^{1,2,3}, 三宅 秀人^{1,2}

Grad. Sch. of Eng.¹, IC-SDF², ORIP³, Mie Univ.

°Shunki Ito¹, Ryota Akaike^{1,2}, Hiroki Yasunaga^{2,3}, Takao Nakamura^{1,2,3}, Hideto Miyake^{1,2}

E-mail: akaike@elec.mie-u.ac.jp

高 Al 組成での偏光スイッチングに起因する光取り出し効率の低下は、 c 面上発光ダイオード(LED)における課題の一つである。これを解決する方法として、非極性面上への素子形成が期待されている。我々は、スパッタ法 AlN 膜の対面アニール(FFA)により高品質な AlN テンプレート(FFA Sp-AlN)を作製^[1]、また、 r 面サファイア基板上 a 面 AlN 膜(a -AlN)の作製にも本手法が有効であることを報告してきた^[2]。本研究では、この a 面 FFA Sp-AlN テンプレート上に、ハイドライド気相成長(HVPE)法を用いて AlN のホモエピタキシャル成長を行い、HVPE 成長条件が a -AlN の表面形態や結晶性に与える影響を調べた。

サファイアの c 軸投影方向に -4° のオフ角を有する r 面サファイア基板上に、高周波スパッタ法を用いて AlN 膜を 450 nm 堆積し、1650°C で 15 時間の face-to-face 高温アニール処理を施して a 面 FFA Sp-AlN テンプレートを作製した。その後、HVPE 法を用いて 10 分間 AlN を成長させた。このとき、成長温度(T_{HVPE})を 1250-1450°C と変化させ、反応炉圧力 95 kPa、V/III 比 1.875 とした。

Fig. 1 に、 a 面 FFA Sp-AlN テンプレートと HVPE a -AlN の表面粗さ RMS 値の T_{HVPE} 依存性および原子間力顕微鏡(AFM)像を示す。HVPE a -AlN は、 a 面 FFA Sp-AlN テンプレートと比べて RMS 値が大幅に改善されており、 $T_{\text{HVPE}}=1350^\circ\text{C}$ では 0.38 nm と良好な表面平坦性が得られた。また、 T_{HVPE} が低い場合は a 面 FFA Sp-AlN テンプレート表面に見られる m 軸方向に伸びた表面モフォロジーを引き継ぎ、 T_{HVPE} が高くなるにつれて c 軸方向に伸びた表面モフォロジーが現れることがわかった。Fig. 2 に、AlN(11-20)回折における X 線ロックングカーブ(XRC)の半値全幅(FWHM)の T_{HVPE} 依存性を示す。 $T_{\text{HVPE}} \leq 1350^\circ\text{C}$ において、HVPE a -AlN の XRC-FWHM は a 面 FFA Sp-AlN テンプレートと比べて改善された。また、 T_{HVPE} が高くなるにつれて、X 線の m_{AlN} 軸方向入射では XRC-FWHM が増加し、 c_{AlN} 軸方向入射では減少して異方性が拡大した。 $T_{\text{HVPE}}=1300^\circ\text{C}$ で、表面平坦性に優れ、XRC-FWHM の異方性が十分に抑制されることがわかった。

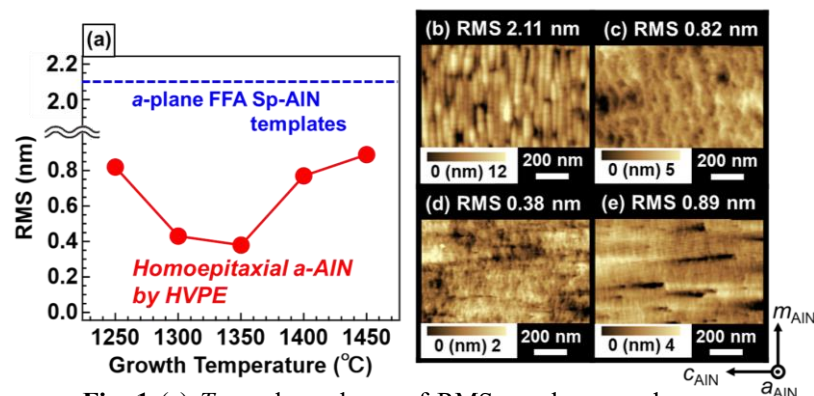


Fig. 1 (a) T_{HVPE} dependence of RMS roughness and $1 \times 1 \mu\text{m}$ AFM images of (b) a -plane FFA Sp-AlN, (c) homoepitaxial a -AlN films by HVPE at (c) 1250°C, (d) 1350°C, and (e) 1450°C.

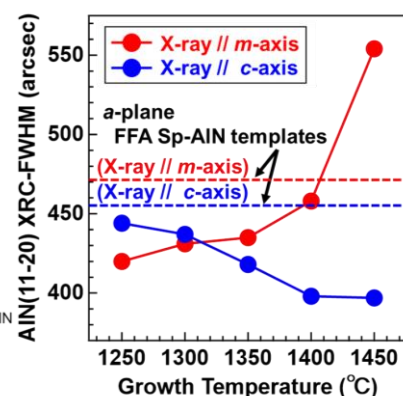


Fig. 2 T_{HVPE} dependence of (11-20) AlN XRC-FWHMs.

【参考文献】 [1] H. Miyake *et al.*, J. Cryst. Growth **456**, 155 (2016). [2] Y. Ogawa *et al.*, J. Appl. Phys. **135**, 193106 (2024).

【謝辞】 本研究の一部は科研費(22H01970)、NEDO「脱炭素社会実現に向けた省エネルギー技術の研究開発・社会実装促進プログラム」、「官民による若手研究者発掘支援事業」、先導研究の支援により行われた。

AlGaN 系屈折率導波型 UV-B レーザダイオードの作製

Fabrication of AlGaN-based UV-B laser diodes with refractive-index waveguide structure

○(M1)三宅倫太郎¹, 井本圭紀¹, 山田凌矢¹, 齋藤巧夢¹, 丸山竣大¹, 狩野祥吾¹, 佐々木祐輔¹, 岩山章¹, 岩谷素顕¹, 竹内哲也¹, 上山智¹, 三宅秀人²,

¹名城大・理工, ²三重大・院・工

○ R. Miyake¹, Y. Imoto¹, R. Yamada¹, T. Saito¹, S. Maruyama¹, S. Karino¹, Y. Sasaki¹, S. Iwayama¹, M. Iwaya¹, T. Takeuchi¹, S. Kamiyama¹, H. Miyake²

Meijo Univ¹, Mie Univ²

[E-mail: 200443073@c alumni.meijo-u.ac.jp](mailto:200443073@c alumni.meijo-u.ac.jp)

本グループでは格子緩和した高品質 AlGaN テンプレート上に UV-B 半導体レーザ(LD)を作製し室温パルス発振を実現している。さらに、高性能 UV-B LD の開発の一環として、利得導波路構造におけるキャリア注入効率の向上、光閉じ込め係数の増加、内部損失の低減により、閾値電流 I_{th} の低減を図っている。閾値電流 I_{th} を低減する一つ的手段として、リッジ導波路構造のような屈折率導波路構造を採用し、横方向の光閉じ込めを大きくすることで UV-B LD の低閾値電流が実現できていることを報告した[1]。本報告では参考文献[1]を基に屈折率導波路構造および利得導波路型の UV-B LD を作製し、特性の評価を行い横方向に光が閉じ込められているのか検証した。

Fig. 1 に作製したデバイスの構造を示す。本検討では(a)参考文献[1]と同様の方法で ICP ドライエッチングと TMAH 溶液を用いたウェットエッチングを組み合わせた屈折率導波路構造および(b)利得導波路型を作製した。作製したデバイスは室温・パルス駆動で光学的特性を評価し、SEM 像・近視野像 (NFP) を観察することで屈折率導波路構造の評価を行った。Fig. 2 に各デバイスの断面 SEM 像および NFP を示す。利得導波路構造と比較して、屈折率導波路構造では光が横方向に閉じ込められていることが確認され、良好な屈折率導波構造が形成されていることが示唆された。一方で、図中の矢印で示した箇所に発光が確認された。これは、エッチングでミラーを形成したことによって発生する段差で、端面から放射された光が反射したためと考えられる。

[1] S. Tanaka *et al*, Appl. Phys. Express **14**, 094009 (2021)

謝辞：本研究の一部は、科研費・基盤研究 A (22H00304)、JST CREST(JPMJCR16N2)、NEDO 先導研究、および JST A-STEP 事業(JPMJTR201D)の援助によって実施された。

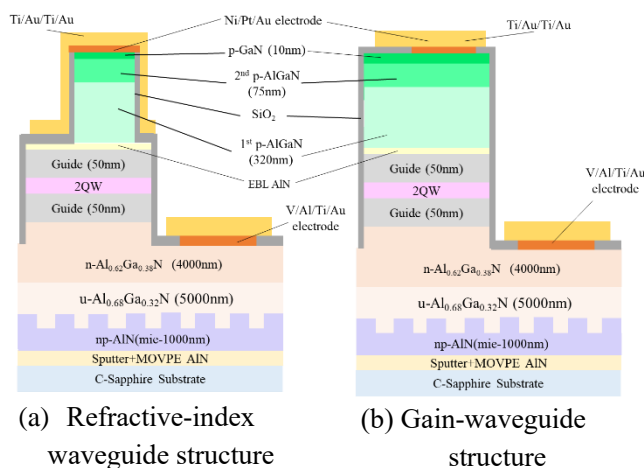


Fig. 1 Schematic sample structure

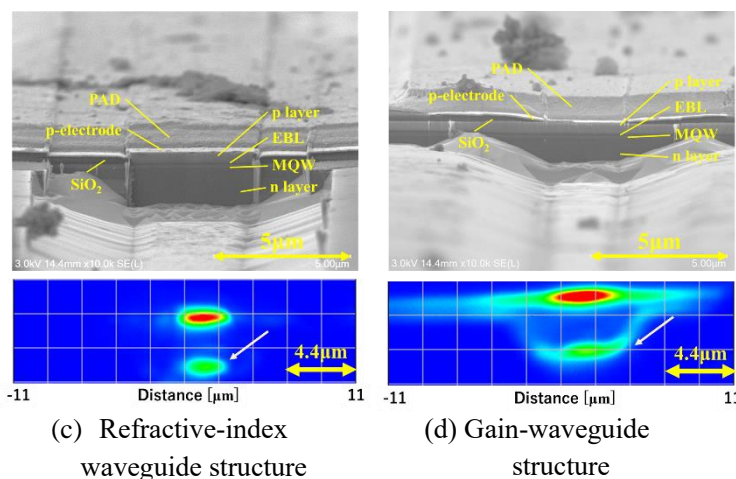


Fig. 2 SEM images and NFPs

n 型 AlN/AlGa_N 超格子クラッド層を用いた UV レーザダイオード構造

UV laser diode structure using n-type AlN/AlGa_N superlattice cladding layer

日本電信電話(株) NTT 物性科学基礎研究所

○江端 一晃, 館野 功太, 平間 一行, 熊倉 一英, 谷保 芳孝

NTT Basic Research Labs. NTT Corp.,

○Kazuaki Ebata, Kouta Tateno, Kazuyuki Hirama, Kazuhide Kumakura, and Yoshitaka Taniyasu

E-mail: kazuaki.ebata@ntt.com

【はじめに】 近年、発振波長 300 nm 以下の AlGa_N 系 UV レーザダイオード (LD)の動作が報告されている^{1,2)}。AlGa_N 系 LD の n 型クラッド層の横方向抵抗を低減するためにはその厚膜化が有効であるが、厚さは臨界膜厚によって制限される。AlN 基板上の AlGa_N 系 LD では、格子緩和を防ぐために 70% の Al 組成を持つ n 型 AlGa_N クラッド層の厚さは 400 nm 程度に設計されている¹⁾。今回我々は AlN 基板上にシュードモルフィック成長させた膜厚 1.5 μm の Si ドープ AlN/Al_{0.63}Ga_{0.37}N 超格子クラッド層を用いた LD 構造を検討した。

【実験方法】 LD 構造は MOVPE 法を用いて AlN (0001)基板上に成長した。LD 構造は、Si ドープ AlN/Al_{0.63}Ga_{0.37}N 超格子クラッド層(1.5 μm)、アンドープ Al_{0.52}Ga_{0.48}N 光ガイド層、AlGa_N 多重量子井戸、アンドープ Al_{0.52}Ga_{0.48}N 光ガイド層、多層化したアンドープ組成傾斜 AlGa_N クラッド層、Mg ドープ組成傾斜 AlGa_N クラッド層、Mg ドープ GaN コンタクト層から成る。Si ドープ AlN/Al_{0.63}Ga_{0.37}N 超格子の平均 Al 組成は約 72%である。比較のために、Si ドープ AlN/Al_{0.63}Ga_{0.37}N 超格子の代わりに Si ドープ Al_{0.7}Ga_{0.3}N 混晶 (350 nm)を n 型クラッド層に用いた LD 構造も作製した。

【実験結果】 図 1 に示す非対称面(-1-124)の X 線逆格子マッピングから、LD 構造中の膜厚 1.5 μm の Si ドープ AlN/Al_{0.63}Ga_{0.37}N 超格子は AlN 基板上にシュードモルフィック成長していることを確認した。次に n 型クラッド層の横方向抵抗を調べるために、LD 構造において Si ドープ AlN/Al_{0.63}Ga_{0.37}N 超格子と Si ドープ Al_{0.7}Ga_{0.3}N 混晶の I - V 特性を電極間隔 10 μm の CTLM パターンを用いて測定した結果を図 2 に示す。LD 構造作製プロセスに用いたプラズマエッチングのダメージにより I - V 特性は非線形的になっているが、50 mA 付近の線形的な領域から直列抵抗を見積もったところ、超格子で 22 Ω 、混晶で 62 Ω であった。ホール効果測定により調べた抵抗率は両者ともに同様に約 0.03 $\Omega\text{ cm}$ であったことから、直列抵抗の違いは主にクラッド層の膜厚によると考えられる。以上から、超格子を用いることで混晶よりも厚い n 型クラッド層をシュードモルフィック成長させることが出来るため、超格子構造は LD の直列抵抗の低減に有効である。この超格子を用いた LD 構造の EL スペクトルを、室温パルス電流注入下で 19.3 kA/cm²の電流密度まで測定した結果を図 3 に示す。高電流注入領域では積分発光強度は急激に増加し、また、289.1 nm に鋭いピークが現れ、誘導放出の開始を示唆していると思われる。

[1] Z. Zhang *et al.*, Appl. Phys. Express. 12, 124003 (2019). [2] K. Sato *et al.*, Appl. Phys. Express.13, 031004 (2020).

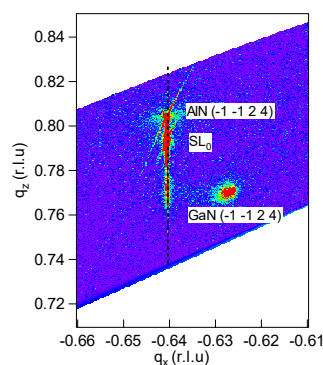


Fig. 1: XRD reciprocal space mapping for (-1 -1 2 4) asymmetric reflection of UV LD structure with Si-doped AlN/Al_{0.63}Ga_{0.37}N SLs.

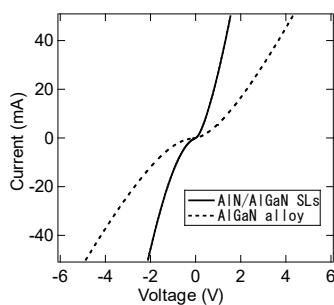


Fig. 2: I - V curves of CTLM pattern fabricated on plasma-etched Si-doped AlN/Al_{0.63}Ga_{0.37}N SLs and Al_{0.7}Ga_{0.3}N alloy at electrode spacing of 10 μm .

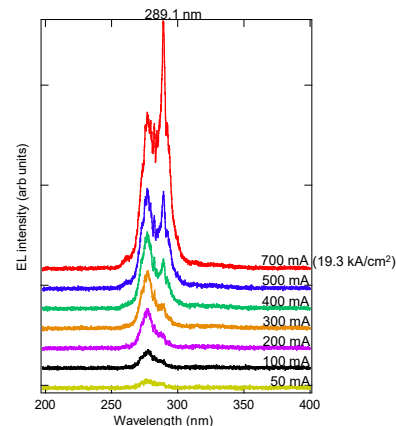


Fig. 3: EL spectra of UV LD structure under pulsed current injection (pulse width of 50 ns and duty ratio of 0.01 %).

加圧・加熱水による基板剥離技術を用いた縦型 UV-B レーザーダイオードの作製

Fabrication of vertical UV-B laser diodes using a substrate exfoliation technique with pressurized and heated water

○(M1)佐々木祐輔¹, 井本圭紀¹, 山田凌矢¹, 齋藤巧夢¹, 三宅倫太郎¹, 丸山竣大¹, 狩野祥吾¹岩山章¹, 岩谷素顕¹, 竹内哲也¹, 上山智¹, 三宅秀人²¹名城大・理工,²三重大・院・工Y. Sasaki¹, Y. Imoto¹, R. Yamada¹, T. Saito¹, R. Miyake¹, S. Maruyama¹, S. Karino¹S. Iwayama¹, M. Iwaya¹, S. Kamiyama¹, T. Takeuchi¹, H. Miyake²¹Meijo University, ²Mie University,Email: 200443036@ccmailg.meijo-u.ac.jp

本グループでは、サファイア基板上に形成した AlN ピラー上に AlGaIn を 3 次元成長させることで格子緩和した AlGaIn にて、UV-B レーザーダイオード(LD)の室温パルス発振を報告した。今後、UV-B LD の高出力化は重要な研究課題である。その実現には、素子サイズを大きくしても電流を均一に注入できることや良好な放熱特性が期待される縦型 UV-B LD の実現が重要である。本報告では、加圧・加熱水による基板剥離技術を用いた縦型 UV-B LD を作製し、室温パルス発振を確認したのでその結果について報告する。

本実験では、横型利得導波路構造の LD において閾値電流密度が 42 kA/cm²でレーザー発振するウェハーを用いて Fig.1 に示す縦型 UV-B LD の作製を行った。作製手順は、p 電極を蒸着し、絶縁層を成膜し、AuSn 接合を用いてウェハーと多結晶 AlN 焼結体の支持基板に共晶接合した。その後、加圧・加熱水を用いてサファイア基板の剥離を行い、CMP 研磨により n-AlGaIn 層を露出させ、ICP エッチングでメサ形成、n 電極の形成後、劈開により共振器の形成を行った。デバイスは、室温パルス駆動で光出力とスペクトルをパワーメーターと高波長分解能の分光器を用いて測定した。

Fig. 2 および Fig.3 に J-V-L 特性および発光スペクトルの電流密度依存性を示す。本 UV-B LD のデータは、共振器長 700 μm、p 電極幅 3 μm のものである。J-V-L 特性から閾値電流密度 23 kA/cm²をスペクトルから自然放出から誘導放出のシフトが確認され縦型 UV-B LD の発振を確認した。

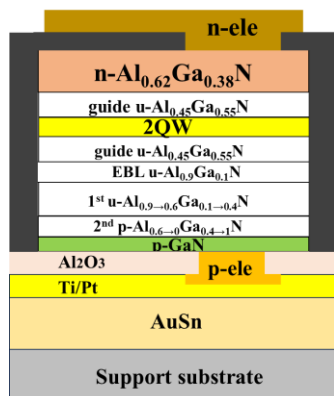


Fig. 1 Device structure

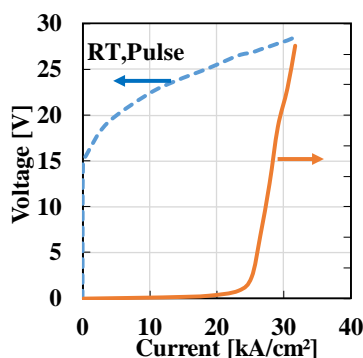


Fig. 2 J-V-L characteristics

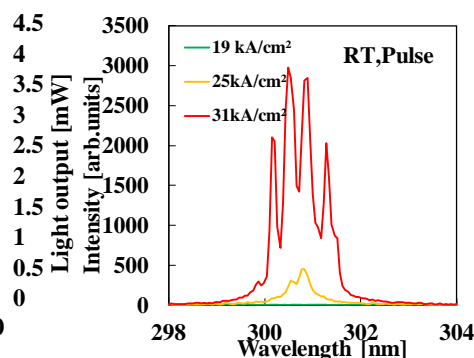


Fig. 3 Emission spectra

謝辞:本研究の一部は、科研費・基盤研究 A(No. 22H00304)、NEDO 先導研究、JST・A-step 事業 (JPMJTR201D) の援助により実施した。

加圧加熱水によるサファイア基板の剥離技術を用いた Thin Film LED の作製 Fabrication of thin film LEDs using sapphire substrate exfoliation technique by pressurized heated water

○狩野祥吾¹, 井本圭紀¹, 山田凌矢¹, 齋藤巧夢¹, 三宅倫太郎¹, 佐々木祐輔¹, 丸山竣大¹
岩山章¹, 三宅秀人², 竹内哲也¹, 上山智¹, 岩谷素顕¹
名城大・理工¹, 三重大学・院工²

○S. Karino¹, Y. Imoto¹, R. Yamada¹, T. Saito¹, R. Miyake¹, Y. Sasaki¹, S. Maruyama¹

S. Iwayama¹, H. Miyake², T. Takeuchi¹, S. Kamiyama¹, M. Iwaya¹

Meijo Univ¹, Mie Univ²

E-mail: 243428016@ccmailg.meijo-u.ac.jp

UV-B 領域の LED は、農業、紫外線硬化、医療などへの応用が期待されている。従来の水銀ベースの UV ランプに比べて、環境に優しく、AlGaN 系の UV-LED の実用化に向けて光取り出し効率の向上が課題とされている。本報告では、フリップチップ構造を採用し、加熱加圧水によるサファイア基板の剥離を行い Thin Film LED を作製した。その結果について報告する。

実験では、UV-B LD の構造を持つウェハーを LED 化し、それを Thin film LED に加工した。通常のリソグラフィ、EB 蒸着、スパッタ法により、n 電極、絶縁膜、p 電極、PAD 電極を形成した。チップ化後、Au/Sn 接合を用いてフリップチップで実装し、加熱加圧水によってサファイア基板を剥離した。その後、剥離したデバイスの IVL 特性を室温・パルス駆動で評価した。剥離したデバイスの評価は、剥離後の状態で行い、光取り出し効率を向上させるための粗面化などのプロセスは適用していない。

サファイア基板剥離前後の外観を Fig.1 に示す。フリップチップで実装されたデバイスからサファイアのみを綺麗に剥離できたことが確認された。次にデバイスの動作結果を Fig.2 に示す。結果として、剥離前後で電流—電圧特性や電流—光出力特性には若干の違いが見られたが、光出力や動作電圧に大きな違いはなく、比較的良好な特性を示した。以上から、加熱加圧水による基板剥離時の明確なダメージは確認されなかった。今後は剥離面の粗面化などを行い、光取り出し効率の改善を進める必要があると考えられる。

謝辞：本研究の一部は、科研費・基盤研究 A (No. 22H00304)、NEDO 先導研究、JST・A-step 事業 (JPMJTR201D) の援助により実施した。

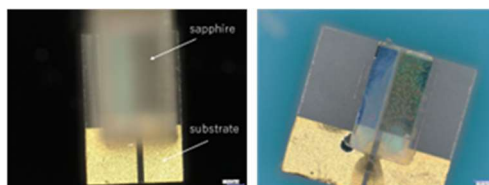


Fig. 1 Photos of device appearance (left: before exfoliation, right: after exfoliation)

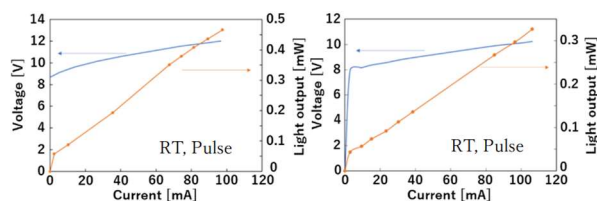


Fig.2 I-V-L curves (left: before exfoliation, right: after exfoliation)

AlGaN 系 UV-B LD における急峻なヘテロ接合界面を適用したデバイス性能

Device performance with sharp heterojunction interface applied in AlGaN-based UV-B LDs

(M1) 齋藤巧夢¹, 三宅倫太郎¹, 山田凌矢¹, 井本圭紀¹, 丸山峻大¹, 佐々木祐輔¹, 狩野祥吾¹

岩山章¹, 三宅秀人², 上山智¹, 竹内哲也¹, 岩谷素顕¹

¹名城大・理工、²三重大・院・工

Takumu Saito¹, Rintaro Miyake¹, Ryoya Yamada¹, Yoshinori Imoto¹, Shundai Maruyama¹,

Yusuke Sasaki¹, Shogo Karino¹, Sho Iwayama¹, Hideto Miyake², Satoshi Kamiyama¹,

Tetsuya Takeuchi¹, Motoaki Iwaya¹

¹Meijo University, ²Mie University,

E-mail: 200443034@ccalumni.meijo-u.ac.jp

我々は、AlGaN 系 UV-B レーザーダイオード (LD) の室温パルス発振に成功し、ピーク光出力 150 mW を達成した[1]。しかしながら、この LD のキャリア注入効率(η_i)はわずか 10%であり、GaInN、AlGaInP、AlGaInAs など他の半導体材料を用いた LD に比べて著しく低い。さらなる光出力向上に向けて η_i の改善が重要な課題である。また、電子ブロック層 (EBL) とガイド層の界面に意図しない Al 組成傾斜層が報告されていることが、 η_i を押し下げる要因として挙げられる[2]。したがって、本研究では MOVPE による急峻なヘテロ界面の成長条件の最適化とそのデバイス結果について報告する。

最初に、ガイド層、EBL、p-AlGaN クラッド層の成長温度を系統的に変化させた結果、ガイド層と EBL の界面に約 25 nm の意図しない組成傾斜構造が、成長温度を 1000°C に設定した際に形成されたことが示された。これに対し、これらの層を全て 850°C で成長させた場合、急峻なヘテロ界面が実現された。しかしながら、850°C で成長したサンプルを用いて LD を作製したところ、LD の抵抗率が著しく上昇し、デバイスは動作しなかった。そこで、EBL を 850°C で成長させた後、クラッド層の最初の 100 nm を 850°C から 1000°C まで徐々に上昇させて成長させた。その後、LD を作製し、室温およびパルス駆動下での J-V-L 特性を評価した。その結果、しきい値電流密度は 15 kA cm⁻² から 11 kA cm⁻² に減少した。結晶成長条件を最適化することで、 η_i が増加し、デバイス性能の向上が示された。詳細については当日報告する。

謝辞：本研究の一部は、科研費・基盤研究 A (22H00304)、JST REST (JPMJCR16N2)、NEDO 先導研究、および JST A-STEP 事業 (JPMJTR201D) の援助によって実施された。

References

[1] R. Kondo et al. Appl. Phys. Lett. **121**, 253501(2020).

[2] Z. Zhang et al. Appl. Phys. Lett. **124**, 061109 (2024).

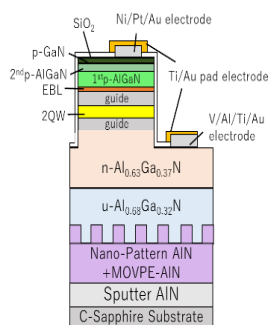


Fig.1 Device Structure

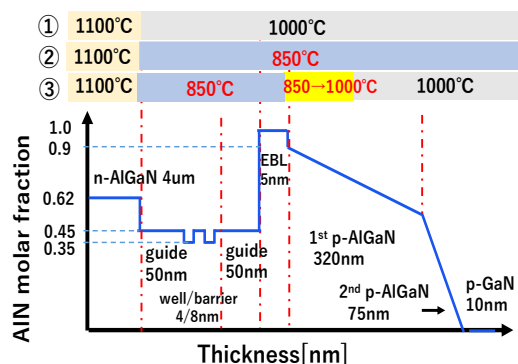


Fig.2 Growth sequence

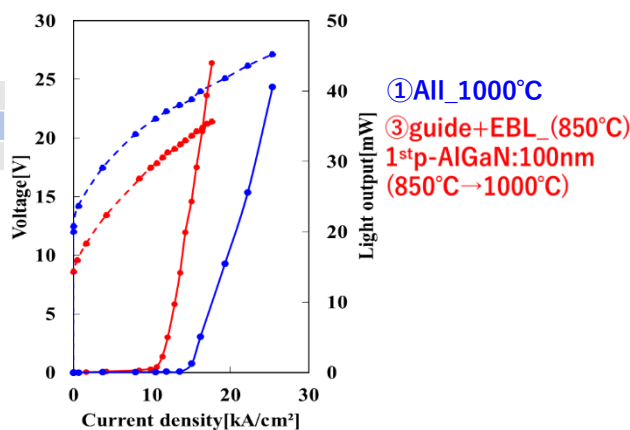


Fig.3 J-V-L curves

AlN 障壁多重量子井戸からの電子線励起による 230 nm 帯発光

Electron Beam-Excited Light Source Emitting at 230 nm Using AlGaIn/AlN Multiple Quantum Wells

三重大 院工¹, 半デセンター², 研基推機構³, 産総研 デバイス技術研究部門⁴

○(M2) 岩瀬 怜也¹, 赤池 良太^{1,2}, 安永 弘樹^{2,3}, 中村 孝夫^{1,2,3}, 長尾 昌善⁴, 村上 勝久⁴, 三宅 秀人^{1,2}

Grad. Sch. of Eng.¹, IC-SDF², OPRI³, Mie Univ., Dev. Tech. Res. Inst.⁴, Advanced Industrial Sci. and Tech.

○Ryoya Iwase¹, Ryota Akaïke^{1,2}, Hiroki Yasunaga^{2,3}, Takao Nakamura^{1,2,3}, Masayoshi Nagao⁴,

Katsuhisa Murakami⁴, and Hideto Miyake^{1,2}

E-mail : akaïke@elec.mie-u.ac.jp

近年、人体にダメージを与えることなく殺菌効果が得られる 230 nm 帯域の紫外線光が注目されている^[1]。固体光源として優れた特長を有する LED において 230 nm 帯発光を得るため高 Al 組成 AlGaIn 系材料が活用されるが、230 nm 帯まで短波長化すると発光効率が著しく低下する。発光効率低下に対して、当グループでは内部量子効率に関連する転位密度についてサファイア基板上にスパッタ法で堆積させた AlN 膜を Face-to-Face 配置で高温アニールを施すことで低転位化させ改善を進めてきた(FFA Sp-AlN)^[2]。しかし、LED の高 Al 組成 p 型 AlGaIn に起因した注入効率の低下を克服するため、p 型層を必要としない電子線励起による光源が 230 nm 帯発光の有望な方法である。本研究では、FFA Sp-AlN 上に成長させた低欠陥密度の発光層を電子線で励起させる光源開発を目指し、発光層の下地層や多重量子井戸構造を検討した。

サファイア基板上に膜厚 450 nm の FFA Sp-AlN テンプレートを作製し、MOVPE 装置内で 1300°C10 分間のサーマルクリーニング、1200°Cで 200 nm の AlN 膜を成長させた。その後 LED で一般に用いられる n 型 AlGaIn(1 μm, 1150°C) / AlGaIn(100 nm, 1150°C)下地層上の多重量子井戸を、n 型 AlN(1 μm, 1200°C) / AlN(100 nm, 1200°C)下地層へ変更し、後者において表面平坦性の改善を確認した。改善した下地層へ AlN 障壁層と AlGaIn 井戸層からなる 10,50 周期多重量子井戸、AlGaIn 障壁層と AlGaIn 井戸層からなる 10,50 周期多重量子井戸を成長させた。作製した試料の模式図を Fig. 1 に示す。50 周期構造におけるカソードルミネッセンス(CL)測定の結果を Fig. 2 に示す。AlN 障壁層多重量子井戸からの発光強度は、AlGaIn 障壁層多重量子井戸に比べ増加したことが確認され、10 周期構造でも同様に AlN 障壁層多重量子井戸の発光強度が増加したことが確認された。これは、障壁層を AlN にすることによって井戸層内へのキャリアの閉じ込めが強くなったことが可能性として考えられる。当日は、Al メタルバック層付き多重量子井戸構造へグラフェンからなる平面型電子源^[3]を用いて光出力を測定した結果についても議論する。



Fig. 1 Schematic image of sample structures of MQWs.

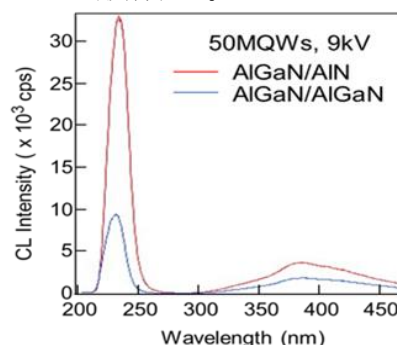


Fig. 2 CL spectra of 50MQWs structures at an acceleration voltage of 9 kV.

【参考文献】 [1] J. Glaab et al., Sci. Rep. **11**, 14647 (2021). [2] H. Miyake et al., J. Cryst. Growth **456**, 155 (2016). [3] K. Murakami et al., J-STAGE **65.4**, 184 (2022).

【謝辞】 本研究の一部は科研費(22H01970)、JST-SICORP (JPMJSC22C1)、NEDO「脱炭素社会実現に向けた省エネルギー技術の研究開発・社会実装促進プログラム」、「官民による若手研究者発掘支援事業」(21502153-0)、先導研究の支援により行われた。

エミッション顕微鏡を用いた UV-C LED における中長期劣化の観察

Observation of medium- and long-term degradation in UV-C LEDs using emission microscope

名大未来研¹, 豊田合成², 東北大多元研³, 名城大理工⁴,

○本田 善央¹, 古澤 優太¹, 田中 敦之¹, 塚本 涼子¹, 宮崎 敦嗣², 坊山 晋也², 奥野 浩司²,
齋藤 義樹², 嶋 紘平³, 秩父 重英³, 石黒 永孝⁴, 竹内 哲也⁴, 久志本 真希¹, 天野 浩¹

Nagoya Univ.¹, Toyoda Gosei², Tohoku Univ.³, Meijo Univ.⁴,

○Y. Honda¹, Y. Furusawa¹, A. Tanaka¹, R. Tsukamoto¹, A. Miyazaki², S. Boyama², K. Okuno²,

Y. Saito², K. Shima³, S. F. Chichibu³, H. Ishiguro⁴, T. Takeuchi⁴, M. Kushimoto¹, and H. Amano¹

E-mail: honda.yoshio.h4@f.mail.nagoya-u.ac.jp

【背景】UV-C LED は水銀代替光源として小型かつ耐環境デバイスとして開発が進んでいるが、通電時の発光効率の低下が顕著で問題となっている。劣化モードは初期の 100 時間以内の急激な劣化と、それ以降の中長期の緩やかな劣化に分けられる。初期劣化では 20-40% 程度の強度減少が観測され、p-AlGaIn 中の H の再分布が原因とされる。一方、中長期劣化のメカニズムについてはこれまで十分な検討がなされていない。本報では中長期劣化のメカニズム解明のため、エミッション顕微鏡による観察を行った結果を報告する。

【実験方法】サファイア基板上に UV-C LED を作製し 1 mm² のフリップチップ型に配置した。発光波長は 280 nm 程度である。温度調整を行わず 350 mA の高温加速通電試験を実施した。通電時間 13 h、113 h、173 h、313 h でサンプルを取り出し、同サンプルの同箇所をエミッション顕微鏡で観察した。観察には 10-100 μ A@4.6 V 程度の順方向電圧を印加した。本観察手法は熱輻射と光輻射の両方に感度があるが、いずれの発光であっても電流のパスを観察していると考えている。

【結果と考察】図 1 にエミッション顕微鏡像を示す。初期劣化途中の 13 h 通電のサンプルでは数 μ m 程度の細かい発光点が観測された。これは、モフォロジーと関連しており、成長ステップに起因する発光と考えられる。一方、中長期の劣化に入ると、数 μ m の発光点に加えて 30 μ m 程度の大きな非発光領域が増加し、位置は通電時間に依存しない。光学的手法による評価[1]では、通電時間が 1000 h 以上でも井戸層の劣化は殆ど見られないことから、このような面内不均一の原因は、電極や p-AlGaIn の抵抗増大、局所的な閾値変化などを反映している可能性がある。

謝辞：本研究は、環境省

「革新的な省 CO₂ 型環境衛生技術等の実用化加速

のための実証事業」に関するものである。

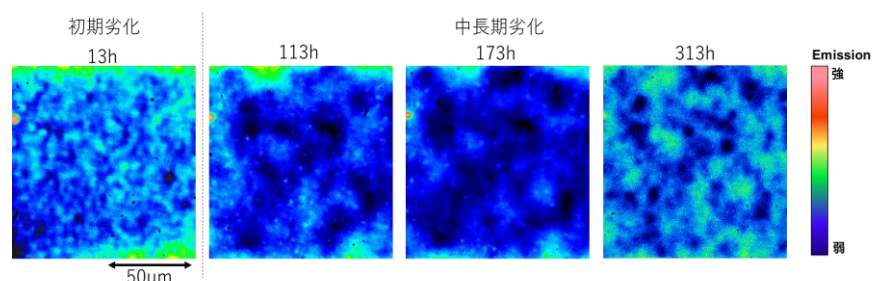


Fig.1 Emission microscopy images of the UV-C LED taken at the operating times of 13, 113, 173, and 313 hrs.

[1] S. F. Chichibu et al., Appl. Phys. Lett. **122**, 201105 (2023).

分極ドーピング層導入による 230nm 帯 AlGaN far-UVC LED の特性改善

Improvement of 230nm AlGaN far-UVC LED with polarization doping layer

理研¹, 埼玉大院理工², 日本タングステン³ (M1) 藤本 康平^{1,2}, 牟田 実広³,

アジマル・カーン¹, 藤川紗千恵^{1,2}, 矢口 裕之², 祝迫 恭³, 平山 秀樹¹

RIKEN¹, Saitama Univ.², Nippon Tungsten³ °Fujimoto Kohei^{1,2}, Mitsuhiro Muta³, M. Ajmal Khan¹,

Sachie Fujikawa^{1,2}, Hiroyuki Yaguchi², Yasushi Iwaisako³, Hideki Hirayama¹

E-mail: kohei.fujimoto@riken.jp

人体の皮膚や目に対する安全性が高く且つウイルス除菌効果も高い 230nm 帯 far-UVC LED が注目され、有人空間における感染症対策用紫外光源として期待されている。我々は前回、分極ドーピング (PD) 透明 p-AlGaN を用いた 230nm 帯 LED の高効率化を報告し[1]、また最近、PD 層による 230nm 帯 LED の動作電圧の低減も報告されている[2]。今回我々は、PD 層を用いた 230nm far-UVC LED の特性改善に関して検討したので報告する。

c 面サファイア/AlN テンプレート上に MOCVD 法を用いて、n-AlGaN 層、4 層量子井戸発光層、AlN 電子ブロック層、組成傾斜 AlGa_{1-x}N PD 層、p-GaN コンタクト層からなる 232nm LED を成長し、電極を形成して常温で EL 測定を行った。組成傾斜 PD 層の膜厚、傾斜の度合い、Mg ドープの有無を変えて、フラット p-AlGaN を用いた 232nm LED に対する特性改善を検証した。動作電圧、電流(I)-出力(P)-外部量子効率(EQE)をベアウェファ条件下で評価した。その結果、PD 層を導入することにより、出力及び EQE は変わらないが、動作電圧が低減する結果が得られ、PD 層の導入で電力変換効率 (WPE) の向上を示唆する結果が得られた。詳細は当日報告する。

文献:[1] N. Maeda, H. Hirayama et al. ICNS-14 (2023), [2] Tim Wenicke et al. ICMOVPE XXI (2024)

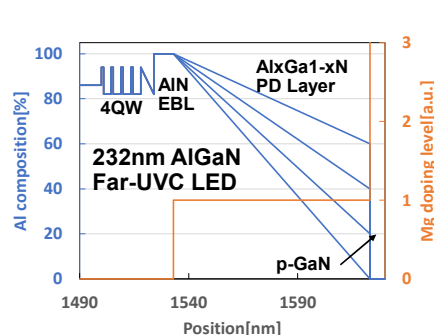


図 1 分極ドーピング 232nm AlGaN LED の Al 組成プロファイル

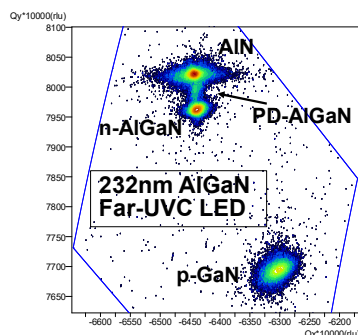


図 2 232nm AlGaN LED の X 線逆格子マッピング

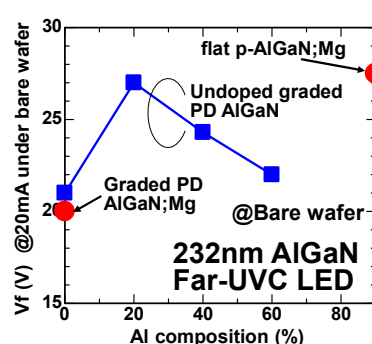


図 3 Vf の p-AlGaN 終端 Al 組成依存性

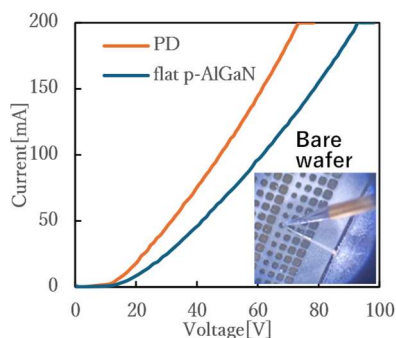


図 4 V-I 特性

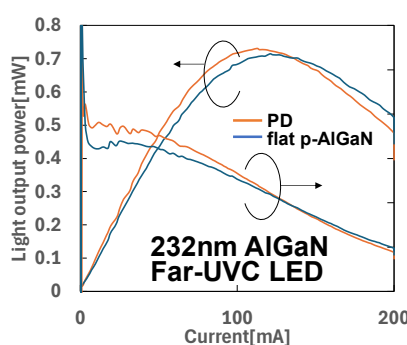


図 5 I-L-EQE 特性

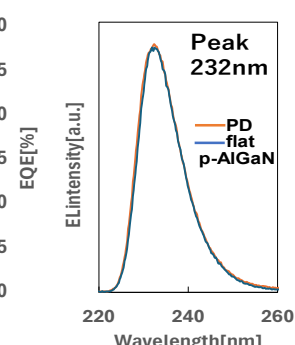


図 6 EL スペクトル

Revisiting the Growth Temperature Dependence of n-AlGaN Buffer Layer and Quantum-Well in (228-230 nm)-Band far-UVC LEDs

M. Ajmal Khan^{1,*}, Mitsuhiro Muta², Kohei Fujimoto^{1,3}, Yuya Nagata^{1,3}, Yukio Kashima¹, Eriko Matsuura¹, Sachie Fujikawa³, Hiroyuki Yaguchi³, Yasushi Iwaisako², Hideki Hirayama¹

¹RIKEN Cluster for Pioneering Research (CPR), 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan

²Nippon Tungsten Co., Ltd., Minoshima 1-2-8, Hakata-ku, Fukuoka-shi 812-0017, Japan

³Saitama University, Saitama 338-8570, Japan

*e-mail: muhammad.khan@riken.jp

United Nations reported that 700-000 patients worldwide die every year from an infection with multidrug-resistant organisms (MROs) [1]. Aluminum gallium nitride-based (228-230 nm)-band far-ultraviolet-C (far-UVC) light sources can safely be used as a germicidal application in both manned as well as in unmanned environments including space station against these MROs including severe acute respiratory syndrome coronavirus 2 (SARS-CoV-2), Influenza, Salmonella, E. Coli, bedbugs, mold and other germs [1]. Previously, the far-UVC LED with emission power of 1.8 mW and the external quantum efficiency (EQE) of 0.32% at peak wavelength of 228 nm on wafer was reported, however the n-AlGaN buffer layer (BL) was not optimized in the context of relaxation ratio [1]. Because the low relaxation ratio underneath the multi quantum-well (MQWs) is critical for the suppression of transvers magnetic (TM)-mode as well as for promoting the transverse electric (TE)-mode emission (along c-axis), shown in Fig. 1(a). Previously, the influence of growth temperature on MQWs in the context of I-V characteristic was not studied. Herein, the growth temperature dependent relaxation ratio and variation of Al-composition in the n-AlGaN BL and electrical properties of (228 - 230 nm)-band far-UVC LED grown on c-Sapphire are investigated. As a result the relaxation ratio in the n-AlGaN BL was successfully reduced from 41.6% to 20%, and the Al-composition was also varied from 85% to 87%, shown in Fig.1(b). Quite high electron concentration as well as low resistivity in n-AlGaN electron injection layer (EIL) was realized. As a result, the light power and EQE were significantly improved to 2.4 mW and 0.40% under pulse-operation and to 1.75 mW and 0.35% under CW-operation (RT) at emission wavelength of 230 nm on bar-wafer. The operating voltage was also reduced from 28 V to 24 V in 230 nm far-UVC LED. We also found that the growth of n-AlGaN BL at 1060-1180°C is advantageous in term of electrical properties but not good option for the optical light polarization (TE-mode and TM-mode). Because the relaxation ratio was enhanced from 20% to 41.6% as a function of the growth temperature, which directly influence the TE-mode emission and deteriorated the light extraction.

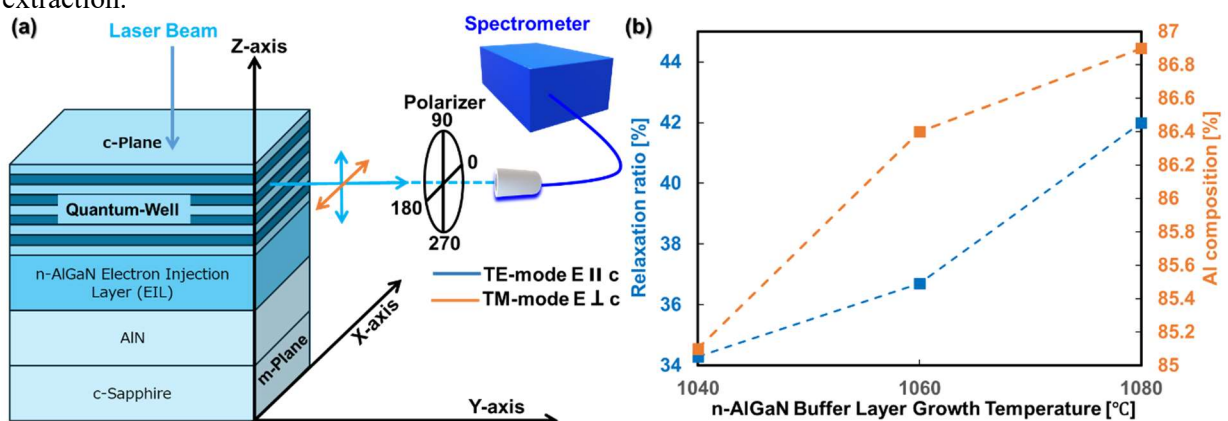


Fig. 1(a) Schematic diagram of the experimental setup for polarized PL measurement and (b). Growth Temperature dependent relaxation ratio and Al-composition in the n-AlGaN buffer layer of 228-230nm)-Band far-UVC LED.

References:

[1] Khan and Hirayama et al. Phys. Status Solidi A 2024, 2400064

15 結晶工学 | 一般セッション(口頭講演): 15.4 III-V族窒化物結晶

[17a-C42-1~9] 15.4 III-V族窒化物結晶

[17a-C42-1]

ナノテンプレート選択成長法により作製したSi(111)基板上InGaN/GaNナノコラム結晶

○星野 航太¹、富樫 理恵^{1,2}、岸野 克己^{1,2} (1.上智大理工、2.上智大ナノテク)

[17a-C42-2]

n-GaNナノワイヤのMOVPE成長時の異常単結晶および異常多結晶の低減

○深水 直斗¹、中川 碧¹、久保田 光星¹、服部 祐汰¹、上山 智¹、竹内 哲也¹、岩谷 素顕¹ (1.名城大理工)

[17a-C42-3]

(10-11)ファセットを有するGaInN系ナノコラム上MQWの検討

○進藤 隆太¹、赤川 広海¹、山口 智広¹、尾沼 猛儀¹、本田 徹¹、富樫 理恵^{2,3}、岸野 克己^{2,3} (1.工学院大、2.上智大ナノテク、3.上智大理工)

[17a-C42-4]

赤色GaInN系量子殻の光学特性向上のためのn-GaInNナノピラミッドのIn組成均一化に関する検討

○中川 碧¹、Weifang Lu²、深水 直斗¹、服部 祐汰¹、久保田 光星¹、上山 智¹、竹内 哲也¹、岩谷 素顕¹ (1.名城大学、2.廈門大学)

[17a-C42-5]

異なるナノコラムサイズをもつ InGaN/GaN ナノコラムの微細集積化

○片桐 颯斗¹、星野 航太²、進藤 隆太³、山口 智広³、関口 寛人¹、富樫 理恵^{2,4}、岸野 克己^{2,4} (1.豊橋技大、2.上智大理工、3.工学院大、4.上智大ナノテク)

[17a-C42-6]

AlGaInナノワイヤアレイ型フォトニック結晶における高Q値化の検討

○舘野 功太^{1,2}、滝口 雅人^{1,2}、佐々木 智¹、江端 一晃¹、若林 勇希¹、大塚 琢馬³、平間 一行¹、熊倉 一英¹、谷保 芳孝¹ (1.NTT 物性研、2.NTT NPC、3.NTT CS研)

[17a-C42-7]

高アスペクト比Eu添加GaNコアシェルナノワイヤの選択OMVPE成長と発光特性評価

○(M2)吉田 遼¹、舘林 潤^{1,2}、羽田 頼生¹、坂部 士昂¹、市川 修平^{1,3}、中島 義賢⁴、芦田 昌明⁵、藤原 康文¹ (1.阪大院工、2.阪大QIQB、3.阪大超高压電顕センター、4.阪大INSD、5.阪大院基礎工)

[17a-C42-8]

プラズモニック結晶デバイス応用を目指したナノコラム選択成長法によるハニカム格子InGaIn/GaNナノコラムの成長

○富山 望¹、工藤 俊介¹、富樫 理恵^{1,2}、岸野 克己^{1,2} (1.上智大理工、2.上智大ナノテク)

[17a-C42-9]

GaN系可視域トポロジカルフォトニック結晶共振器の共振特性解析

○本多 卓人¹、菊池 昭彦^{1,2} (1.上智大理工、2.上智大学半導体研究所)

ナノテンプレート選択成長法により作製した Si(111)基板上 InGaN/GaN ナノコラム結晶

InGaN/GaN nanocolumn crystals on Si(111) substrates
fabricated by nanotemplate selective-area growth

上智大理工¹, 上智大ナノテク² °星野 航太¹, 富樫 理恵^{1,2}, 岸野 克巳^{1,2}

Sophia Univ.¹, Sophia Nanotech. Res. Center², °K. Hoshino¹, R. Togashi^{1,2}, K. Kishino^{1,2}

E-mail: kishino@sophia.ac.jp

はじめに: GaN 系ナノコラム(NC)ではナノ結晶効果が発現され、優れた発光特性を示す。Si 基板上に NC 結晶を作製することで、大面積かつ安価な NC LED が実現される。さらに、フリップチップボンディングによる機能性基板への低ダメージ転写により、LED の発光特性向上が期待できる。これまでに、ナノテンプレート選択成長法[1]によって、MEE-AIN/AlGaIn のバッファ層を成長させることで、Si 基板上において均一な GaN NC 結晶を得た。その上に厚膜 InGaIn 活性層を成長させ、純色性の高い赤色の PL 発光を得た[2]。本研究では、この Si 基板上 InGaIn/GaN NC の成長メカニズムについて、STEM と EDX を用いて詳細に検討した。さらに、pn 接合型 InGaIn/GaN NC LED の作製を行い、発光特性を評価した。

実験・結果: 核形成層として厚さ 25 nm のスパッタ AIN が成膜された Si(111)基板上に、MEE-AIN/AlGaIn バッファ層を成長させた後、ナノテンプレート選択成長法により、厚膜 InGaIn 発光層を有する InGaIn/GaN NC 結晶を作製した。Fig. 1 は作製した NC の BF STEM 像、Fig. 2 は室温 PL スペクトルである。成長によって AIN の膜厚に変化は見られない。MEE-AIN 成長は、スパッタ AIN の持つ混合極性を Ga 極性に揃え、結晶性を向上させる。InGaIn 発光層では、赤色発光かつ 132 nm の厚膜であっても、不整合転位が発生していない。また、高 In 組成 InGaIn の周辺を低 In 組成 InGaIn が覆う、コアシェル構造が自己形成的に得られた。この上に InGaIn/GaN SL キャップ層、AlGaIn EBL 層、p-GaN:Mg を成長させ、pn 接合型 InGaIn/GaN NC LED を作製した。Fig. 3 に EL スペクトルと EL 発光像を示す。得られた EL 発光ピーク波長は 585 nm であった。詳細は当日議論する。

参考文献: [1] K. Yamano *et al.*, Appl. Phys. Lett. **112**, 091105 (2018). [2] K. Hoshino *et al.*, Phys. Status Solidi b, 2400064 (2024). **謝辞:** 本研究の一部は、サムコ科学技術財団の支援を受けて行われた。

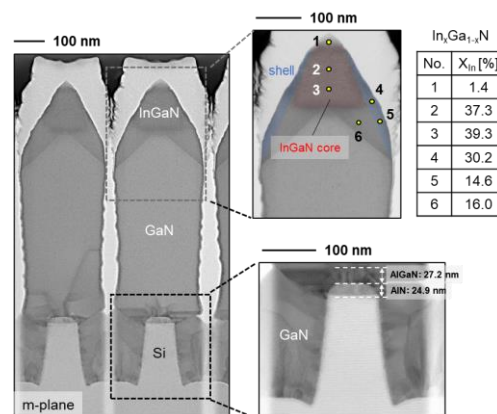


Fig. 1 BF STEM images of InGaIn/GaN NC arrays on Si(111) substrates grown via nanotemplate SAG and EDX analysis of the In compositional distribution of the bulk InGaIn active layer

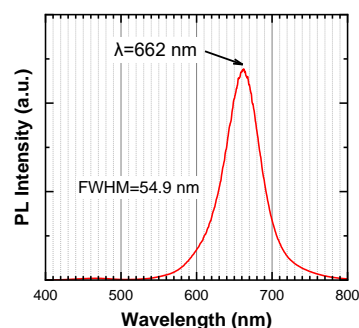


Fig. 2 RT-PL spectrum of the InGaIn/GaN NC arrays excited by 405 nm lasers

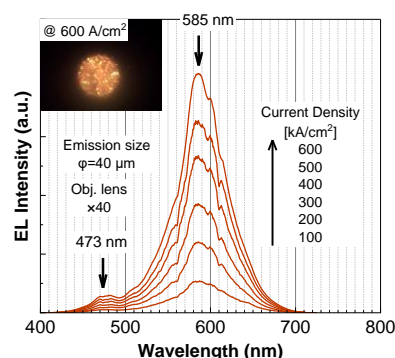


Fig. 3 EL spectrum of the InGaIn/GaN NC LED and emission image at 600 A/cm²

n-GaN ナノワイヤの MOVPE 成長時の異常単結晶および異常多結晶の低減 Reduction of abnormal single crystals and abnormal polycrystals during MOVPE growth of n-GaN nanowires

○深水直斗¹, 中川碧¹, 久保田光星¹, 服部祐汰¹, 竹内哲也¹, 岩谷素顕¹, 上山智¹

(1. 名城大学)

○Naoto Fukami¹, Aoi Nakagawa¹, Kosei Kubota¹, Yuta Hattori¹,

Tetsuya Takeuchi¹, Motoaki Iwaya¹, Satoshi Kamiyama¹

(1. Meijo Univ.)

*E-mail: 243428039@ccmailg.meijo-u.ac.jp

【はじめに】本研究グループは、量子殻を用いた高出力レーザの実現を目指している。ただし、実現にはナノワイヤの均一性確保や各層の膜厚制御、異常成長の抑制の問題があり、n-GaN ナノワイヤ成長時に異常単結晶、異常多結晶が生じることが多く、原因の究明とその抑制が求められ、本研究では異常単結晶、異常多結晶の抑制に関する検討を行った。

【実験方法】本研究ではナノインプリントリソグラフィ加工によってホール径 400 nm、ピッチ 1.2 μm 、GaN の m 軸方向にアライメントした正方格子の SiO_2 パターンを作製し MOVPE 法より n-GaN ナノワイヤを Fig. 1 のように成長させた。成長条件は V/III 比 19、成長時間 185 sec、 SiH_4 2.8×10^{-9} mol/min で固定し、TMG (1.8×10^{-4} と 2.4×10^{-4} mol/min) と成長温度 (1175~1190 $^{\circ}\text{C}$) を変化させその依存性を調べた。作製した試料は平面 SEM を用いて観察することによって評価した。

【実験結果】Fig. 2(a)および(b)に作製した試料の平面 SEM 像を示す。ここでは、(a)にナノワイヤと同じ面方位を持つものを異常単結晶、(b)に一定の面方位を持たないものを異常多結晶と定義してその代表例を示す。Fig. 3(a)および(b)には、それぞれ SEM によって見積もった異常多結晶および単結晶の密度の成長温度依存性を示し、あわせて異なる TMG 流量のデータもプロットした。面内のばらつきが大きかったが、得られた結果の概要としては、異常単結晶の密度は成長温度を増大させることによって低減する傾向が確認された。またその密度は、1185 $^{\circ}\text{C}$ で約 100 cm^{-2} 程度まで低減された。一方で、TMG 供給量に関しては明確な依存性は確認されなかった。また、異常多結晶に関しては、成長温度に対して明確な依存性は確認されなかったが、TMG 供給量を増加することによって 200 cm^{-2} 程度の密度まで低減することができることが確認された。量子殻レーザのデバイスサイズが 1.2×10^{-4} cm^2 程度なので、デバイス内に異常単結晶・異常多結晶が含まれない量子殻レーザが実現できるレベルまで低減することに成功した。

【謝辞】本研究の一部は JST-A-STEP (JPMJTR201D)、NEDO 先導研究、および科学研究費補助金基盤研究 A (22H00304) の援助により実施した。

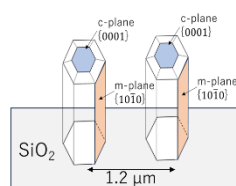


Fig. 1 Sample structure

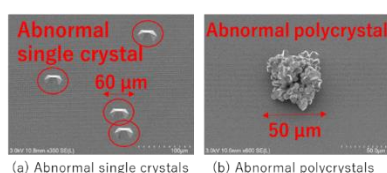


Fig. 2 Abnormal single Crystals(a) and polycrystals(b)

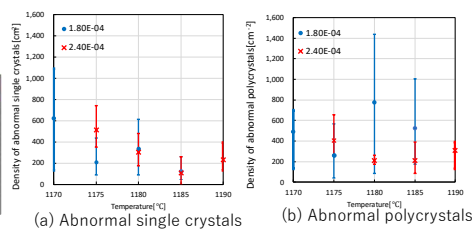


Fig. 3 Density of abnormal single crystals(a) and polycrystals(b)

(10 $\bar{1}1$)ファセットを有する GaInN 系ナノコラム上 MQW の検討 Investigation of MQW grown on GaInN nanocolumns with (10 $\bar{1}1$) facets

工学院大¹, 上智大ナノテク², 上智大理工³ °(M2) 進藤 隆太¹, 赤川 広海¹
山口 智広¹, 尾沼 猛儀¹, 本田 徹¹, 富樫 理恵^{2,3}, 岸野 克巳^{2,3}
Kogakuin Univ.¹, Sophia nanotech.², Sophia Univ.³
°(M2) Ryuta Shindo¹, Hiromi Akagawa¹, Tomohiro Yamaguchi¹,
Takeyoshi Onuma¹, Tohru Honda¹, Rie Togashi^{2,3}, Katsumi Kishino²,
E-mail: cm23040@ns.kogakuin.ac.jp

はじめに GaInN/GaN規則配列ナノコラムは貫通転位フィルタリングや歪み緩和、臨界膜厚の増加から長波長領域での発光効率向上が期待されている。また、半極性面上 GaInN 多重量子井戸(MQW)構造と多重ヘテロ構造における歪み制御は GaInN を用いた高効率赤色 LED に有効である。最近、半極性面上 GaInN/AlGaIn (MQW)を用いた発光径:2.2 μm のナノコラム LED で On-wafer 外部量子効率(EQE):2.1%を報告した[1]。さらに、歪み制御を目的として半極性(10 $\bar{1}1$)面 GaInN ナノコラムバッファ上への GaInN/GaInN MQW 成長について報告した[2]。ここでは半極性面 GaInN ナノコラムバッファ層上に GaInN/GaInN MQW 構造を成長し、そのペア数を変化させてフォトルミネッセンス(PL)発光特性の比較を行った。

実験及び結果 本実験では RF-MBE 法を用いて GaN/サファイア基板上に n-GaN ナノコラムを成長させ、その上に RF 入力パワーを 400W から 300W に変化させながら(10 $\bar{1}1$)面コラムトップを有する n-GaInN ナノコラムバッファ層を成長した。この上に 1, 3, 5 ペアの GaInN/GaInN MQW を成長させた(1 ペア:単一量子井戸, SQW)。

Fig. 1 において, (a)は n-GaInN ナノコラムバッファ層, (b)~(d)はそれぞれ 1, 3, 5 ペアの GaInN/GaInN MQW の鳥瞰 SEM 像である。この鳥瞰 SEM 像より、ペア数を変化させても(10 $\bar{1}1$)面コラムトップ形状が維持され、均一なナノコラムが成長していることが分かる。Fig. 2 に室温 PL 発光スペクトルを示した。ペア数を増加させるとともに、発光強度が増加し、発光波長は長波側にシフトして、5 ペア MQW の発光ピーク波長は 668 nm となった。600 nm 波長域では通常では長波長化とともに GaInN 発光強度は急速に低下する。ここでの PL 発光強度上昇はペア数の増加により発光領域が増えたことによるものと考えられる。また、高 In 組成井戸層を積層するとともに In 取り込みが促進され、発光ピーク波長の長波シフトが起こった。5 ペア MQW のスペクトル半値幅は 62 nm で、更なる改善が必要である。当日は MQW 成長の詳細を議論し、赤色 LED 特性についても述べる。

参考文献

- [1] K. Kishino *et al.*, Appl. Phys. Express 17, 014004 (2024).
[2] H. Akagawa *et al.*, 20th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Italy (2023).

謝辞 本研究の一部は、科研費・基盤研究(C)(#24K08271)の援助を受けて行われた。

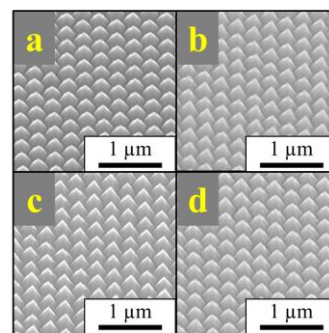


Fig. 1 Bird's-eye view SEM images of n-GaInN Buffer layer(a) and GaInN/GaInN SQW(b), 3pairs MQW (c) and 5pairs MQW (d).

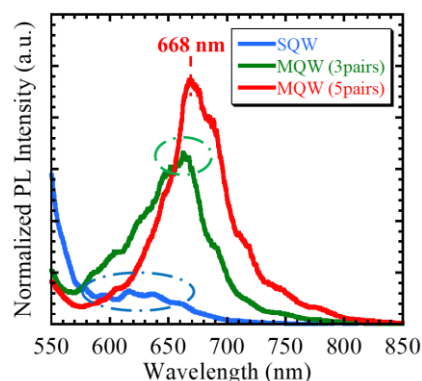


Fig. 2 PL spectra of GaInN/GaInN SQW and 3pairs, 5pairs MQW.

赤色 GaInN 系量子殻の光学特性向上のための n-GaInN ナノピラミッドの In 組成均一化に関する検討

Investigation of compositional uniformity in n-GaInN nanopyramids for improvement of optical property of red GaInN-based multi-quantum-shells

1. 名城大学、2. 厦門大学 ○(M1)中川碧¹、Weifang Lu²、(M1)深水直斗¹、(M2)服部祐汰¹、
(M2)久保田光星¹、上山智¹、竹内哲也¹、岩谷素顕¹

1.Meijo Univ.、2.Xiamen Univ. ○Aoi Nakagawa¹、Weifang Lu²、Naoto Fukami¹、Yuta Hattori¹、
Kosei Kubota¹、Satoshi Kamiyama¹、Tetsuya Takeuchi¹、Motoaki Iwaya¹

Email: 243428031@ccalumni.meijo-u.ac.jp

【はじめに】本研究グループでは、GaInN 量子殻 (MQS) を用いた(1-101)面が支配的な六角ナノピラミッド構造により、ピラミッドの n 層を GaInN にすることで高効率の赤色発光を目指している。GaInN 系量子殻との格子差が減ることで、圧縮歪の低減により高効率で長波長発光が期待できる。しかし、n-GaN NW を用いた従来の構造では(1-101)内で In の組成揺らぎが生じていた[1]。本検討では、n-GaInN の In の均一化を試みた。

【実験方法および結果】本実験では GaN テンプレート上に SiO₂ を膜厚 30 nm スパッタし、ナノインプリントで 320 nm のホールを開けた基板を用いて、2 種類の構造のサンプルを作製した。Fig.1 で示す構造は、再成長時に n-GaN NW を膜厚 50 nm 成長後に n-GaInN を結晶成長させた。Fig.2 で示す構造は、再成長時に n-GaN NW を成長させずに n-GaInN を直接成長させた。その際、n-GaInN の温度、圧力、流量は同条件で行った。ただし、n-GaN NW 無しの構造では、n-GaN NW 相当の成長を補うため成長時間を 1.5 倍にした。結晶構造および光学特性の評価として SEM 観察および、(1-101)面の上部和下部において CL 測定を行い、それぞれのサンプルを比較した。また、CL 測定のピーク波長から Vegard 則によって、ボーイングパラメーターを 1eV とし In 組成を算出した。Fig. 3 の SEM 像から、n-GaN NW ありの成長では c 面の露出がみられ、(1-101)面は上部と下部でコントラストが生じていることが分かった。また、n-GaN NW 無しの成長では c 面の露出が少なく、成長時間が長い m 面が露出しておらずピラミッド状に成長していることが分かった。Fig. 4 の CL スペクトルから、n-GaN NW ありの場合、上部と下部でどちらも 470 nm (In 組成 22 %) と 560 nm (In 組成 37 %) のダブルピークであった。一方 n-GaN NW 無しの場合、半値全幅は広いが In 組成が高く上部で 580 nm (In 組成 40 %)、下部で 575 nm (In 組成 39 %) のシングルピークが観察され、In の組成揺らぎが大幅に低減されることが分かった。n-GaN NW 無しの成長では、下地層とは格子不整合であるが、n-GaInN のみでピラミッドが形成されるため、In の組成揺らぎが大幅に低減されたと考えられる。従って n-GaN NW 無しの成長では、より高効率赤色発光が期待できる。

【参考文献】[1]島綾香他, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集 講演番号 21p-B201-7

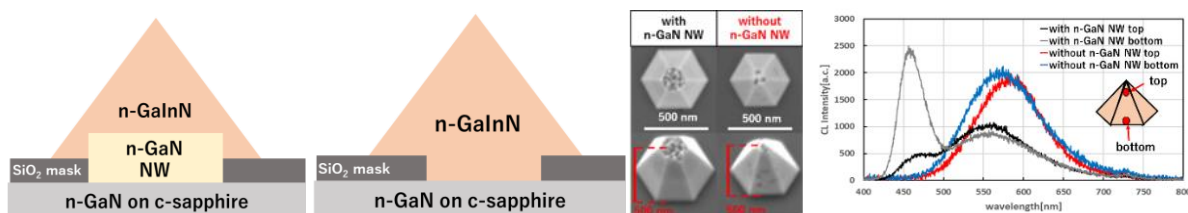


Fig.1 with NW structure

Fig.2 without NW structure

Fig.3 SEM images

Fig.4 CL spectra

【謝辞】本研究の一部は JST-CREST(No. 16815710)、JST-A-STEP (JPMJTR201D)、NEDO 先導研究、および科学研究費補助金基盤研究 A (22H00304) の援助により実施した。

異なるナノコラムサイズをもつ InGaN/GaN ナノコラムの微細集積化

Micointegration of InGaN/GaN nanocolumns with varying nanocolumn sizes

豊橋技大¹, 上智大理工², 工学院大³, 上智大ナノテク⁴Toyohash Tech¹, Sophia Univ.², Kogakuin Univ.³, Sophia Nanotech Center⁴°片桐颯斗¹, 星野航太², 進藤隆太³, 山口智広³, 関口寛人¹, 富樫理恵^{2,4}, 岸野克己^{2,4}°H. Katagiri¹, K. Hoshino², R. Shindo³, T. Yamaguchi³, H. Sekiguchi¹, R. Togashi^{2,4}, K. Kishino^{2,4}

E-mail: katagiri.hayato.gg@tut.ac.jp, sekiguchi@ee.tut.ac.jp

近年、スマートグラスや高解像度のディスプレイ技術が急速に進化しており、実世界と仮想現実界を融合した MR（複合現実）空間による現実の拡張によって、ユーザ間で情報を共有するための新たなプラットフォームの創出が求められている。そこではこのような高密度ディスプレイに利用可能な集積されたマイクロ LED デバイスが必要となり、1cm 角の中に 4K 画質を RGB で実現するために数 μm レベルでの RGB モノリシック集積技術の開拓が求められる。本研究では、ナノコラムサイズによって RGB 集積可能なナノコラム結晶に着目し、異なる直径をもつナノコラムの微細集積化技術について検討したので報告する。

実験では Ti マスク選択成長法を活用し、異なる直径をもつ InGaN/GaN ナノコラムの微細集積化に取り組んだ。Fig. 1 に作製したナノコラムの構造図を示す。GaN テンプレート上に Ti 薄膜を表面に 5nm 堆積後、電子線描画装置およびドライエッチング法により、異なる直径 250 nm (周期 350 nm), 110 nm (周期 150 nm), 75nm (周期 100 nm)の三角格子配列のナノホールパターンを作製した。RF-MBE 法により n-GaN ナノコラムを設定温度 1180°C~1190°C で 60 分間成長した後、InGaN ナノコラムを 910°C で 9 分間成長した。鳥瞰 SEM 像を観察したところ、Fig. 2(a)に示すように、規則的に並んだ高さ 780-930 nm の異なる直径をもつ InGaN ナノコラムが作製された様子が観察された。ナノコラム直径はホール径よりわずかに大きくなり、それぞれ 85nm, 130nm, 261nm であった。蛍光像を観察したところ、直径の違いによって発光色が緑、黄緑、黄色へと変化する様子が観察された(Fig. 2(b)). Fig. 3 に異なる直径での室温フォトルミネッセンス(PL)スペクトルを示す。ピーク波長はそれぞれ 510nm, 570nm, 620nm であり、わずか数 μm の微細領域で異なる発光色を集積できることを示唆している。

謝辞：本研究の一部は、池谷科学技術振興財団の支援を受けて行われた。

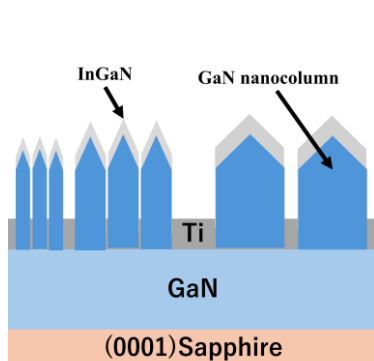


Fig. 1 Structural diagram of InGaN/GaN nanocolumns with different column diameter

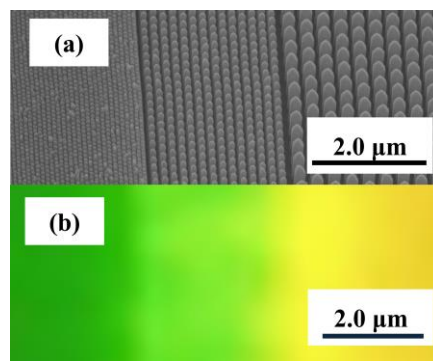


Fig.2 (a) Bird's eye view SEM image and (b) Fluorescence image using a Hg lamp of InGaN/GaN nanocolumns with varying diameters.

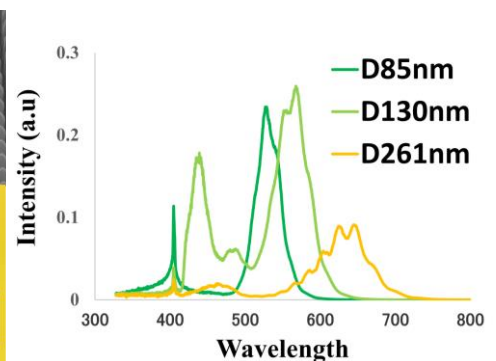


Fig.3 PL spectra of InGaN/GaN nanocolumns with varying diameters

AlGaIn ナノワイヤアレイ型フォトニック結晶における高 Q 値化の検討

Research on AlGaIn nanowire array photonic crystal for high Q factor

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所¹,NTT ナノフォトンクスセンタ², NTT コミュニケーション科学基礎研究所³○館野 功太^{1,2}, 滝口 雅人^{1,2}, 佐々木 智¹, 江端 一晃¹,若林 勇希¹, 大塚 琢馬³, 平間 一行¹, 熊倉 一英¹, 谷保 芳孝¹NTT Basic Research Labs.¹, NTT Nanophotonics Center²,NTT Communication Science Labs.³, NTT Corporation○K. Tateno^{1,2}, M. Takiguchi^{1,2}, S. Sasaki¹, K. Ebata¹,Y. K. Wakabayashi¹, T. Otsuka³, K. Hirama¹, K. Kumakura¹, Y. Taniyasu¹

E-mail: kouta.tateno@ntt.com

フォトニック結晶により微小サイズで高速、高効率の光デバイスが期待される。AlN(0001)基板にコヒーレントに成長した AlGaIn 材料では Al 組成が約 0.7 以上から価電子帯の変化に起因して TM 偏光（電界が基板表面に対して垂直な光）が支配的になる。前回[1]、TM 偏光において光閉じ込めが可能なナノワイヤアレイ型フォトニック結晶レーザの提案を行い、シミュレーションによりコアの Al 組成が 0.8 相当で 700 kA/cm² 程度の閾値を報告した。3D のシミュレーションで得られた Q 値は 530 と低く、Q 値を上げて閾値を下げるためには更なる構造の検討が必要である。今回、高 Q 値化のために構造の最適化を進めた結果を報告する。

図 1(a) で示すようなフォトニック結晶共振器構造において、3D でのコアの Al 組成 0.8 となるように AlGaIn の屈折率を設定し、240 nm 付近の光において Q 値計算を行った。ここでナノワイヤと中央六角柱は SiO₂ で埋め込まれており、z 方向はコアとクラッド、Ni 電極を有する構造である。光のモード計算は COMSOL を用いた。前回の報告の通り、波長に合わせてサイズを変化させる方法では Q 値は 2D で 6800、3D で 530 であった。今回、ナノワイヤの格子間隔、半径、中央の六角形のサイズを最適化することにより、同じモードパターンで Q 値は 2D で 17000、3D で 1900 に増加することができた。上記モデルはデバイス作製の簡便性を考慮して SiO₂ 埋め込みとしてきたが、金属配線行う中央付近のみ SiO₂ 埋め込みとすることで周囲が air となり屈折率差を大きくすることができる。このような構造について air 領域のナノワイヤの半径を変えて計算したところ、図 1(b) に示すように 2D の計算で Q 値が 10 万以上の高い値が得られることがわかった。[1] 館野等, 応物春季講演会, 2024, 22a-21C-2.

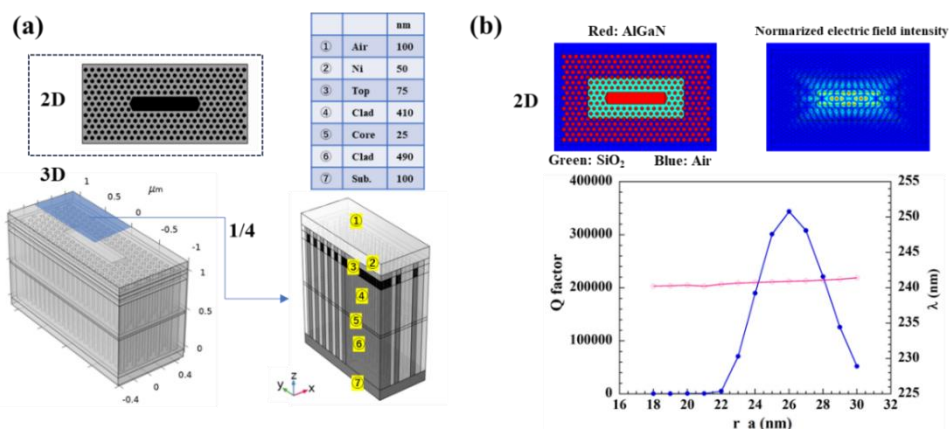


Fig. 1 (a) 2D and 3D device models used in calculations. (b) A 2D device structure having air-enclosed nanowires and the graph of Q factor and wavelength of the eigenmode (upper-right image) depending on the radius (r_a) of the nanowire in the air-enclosed region.

高アスペクト比 Eu 添加 GaN コアシェルナノワイヤの 選択 OMVPE 成長と発光特性評価

Formation and optical characteristics of GaN:Eu/GaN core-shell nanowires with high aspect ratio grown by organometallic vapor phase epitaxy

阪大院工¹, 阪大 QIQB², 阪大超高压電顕センター³, 阪大 INSD⁴, 阪大院基礎工⁵

○吉田 遼¹, 館林 潤^{1,2}, 羽田 頼生¹, 坂部 士昂¹, 市川 修平^{1,3}, 中島 義賢⁴, 芦田 昌明⁵, 藤原 康文¹

Grad. Sch. Eng.¹, QIQB², Research Center for UHVEM³, INSD⁴, Grad. Sch. Eng. Sci.⁵, Osaka Univ.

○R. Yoshida¹, J. Tatebayashi^{1,2}, R. Hada¹, N. Sakabe¹, S. Ichikawa^{1,3}, Y. Nakajima⁴, M. Ashida⁵, Y. Fujiwara¹

E-mail: rvo.yoshida@mat.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】超スマート社会実現に向けた次世代ディスプレイ技術として、超小型プロジェクタや網膜投影ディスプレイ等「マイクロ(ナノ)ディスプレイ」実現への社会的要素が高まっている。我々のグループは、有機金属気相エピタキシャル(Organo Metallic Vapor Phase Epitaxy: OMVPE)法により希土類元素である Eu を添加した GaN (GaN:Eu)を活性層にした赤色発光ダイオード(Light Emitting Diode: LED)の作製に成功しており[1]、それを赤色発光層に用いた同一基板上での 3 原色発光も実現している[2]。さらに、次世代ディスプレイ実現に向け素子サイズを格段に小型化できるナノワイヤ(Nanowire: NW)に注目し、GaN:Eu ナノワイヤ LED の作製や、様々な条件下での Eu 発光の観測に成功している[3,4]。今回、GaN:Eu ナノワイヤ LED の更なる高性能化に向け、高アスペクト比 GaN:Eu/GaN コアシェルナノワイヤの成長技術と、その詳細な光学・構造特性を評価したのでこれを報告する。

【実験方法】本研究では、(0001)サファイア基板上に n-GaN 層成長後、三角格子状に配置した SiO₂ 円孔マスクパターンを電子線描画により形成した。その後、選択 OMVPE 法により n-GaN コア、GaN:Eu 層の順に再成長を行い、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)による構造観察および顕微フオルミネッセンス(Photoluminescence: PL)測定(He-Cd レーザ)、さらに 2 段ミリングによりナノワイヤに断面加工を施し、カソードルミネッセンス(Cathodoluminescence: CL)測定により発光特性評価を行った。

【実験結果】Fig. 1(a)および(b)に今回作製した n-GaN コアナノワイヤと GaN:Eu ナノワイヤの SEM 像を示す。従来の GaN:Eu ナノワイヤ LED[4]では上部(c 面)と側面部(m 面)における発光層の膜厚に分布が生じているため、キャリアの不均一注入が懸念される。そこで、Si 添加によるアンチサーファクタント効果[5]を利用し、高さが 2.1 μm と従来に比して約 4 倍の高アスペクト比な n-GaN コアナノワイヤ (Fig. 1(a))を成長した。次にそれをコアとして、転写可能かつ理想的なコアシェル型 GaN:Eu 層の成長を目指し、低温成長を行ったところ、Fig. 1(b)に示すような径方向に成長が促進された GaN:Eu ナノワイヤが得られた。Fig. 1(c)に今回作製した GaN:Eu ナノワイヤと従来のサンプルとを比較した、10K における PL スペクトルを示す。これまでの報告[3]よりコアシェル状に成長したナノワイヤにおいて OMVPE7 の発光割合が多くなることが判明しており、今回作製したナノワイヤ(Fig. 1(c)赤線)は、コアシェル型に近いスペクトル形状であると推測される。そこで、単一ナノワイヤ中の Eu の発光分布を詳細に観察するため、上面および側壁方向からの CL 測定を行ったところ、上面からの測定よりナノワイヤ中心部・側面の双方から Eu 発光ピークが確認でき(Fig. 1(d))、また側壁の測定からは Eu の発光に分布が生じていることが観測された(Fig. 1(e))。これらの結果は、本構造がコアシェル状に成長していることを示唆するものである。

【謝辞】本研究は科研費「基盤(B) (No.19H02573) (No.24K00925)」「特別推進 (No.18H05212)」「基盤(A) (No.23H00185)」「基盤(S) (No.23H05449)」、村田学術振興財団、サムコ財団、キャノン財団の支援を受けた。

【参考文献】[1] A. Nishikawa, Y. Fujiwara *et al.*, Appl. Phys. Exp. **2**, 071003 (2009). [2] S. Ichikawa, Y. Fujiwara *et al.*, Appl. Phys. Exp. **14**, 031008 (2021). [3] T. Otabara, Y. Fujiwara *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **61**, SD1022 (2022). [4] T. Otabara, Y. Fujiwara *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SG1018 (2023). [5] C. Tessarek *et al.*, J. Cryst. Growth. **14**, 1486 (2014).

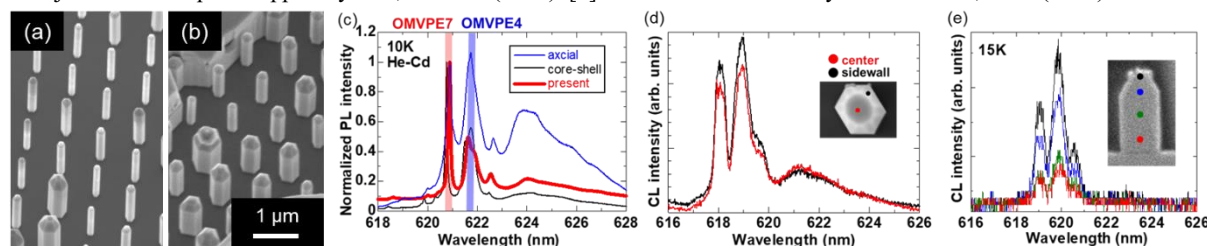


Figure 1 (a)-(b) SEM images of n-core and GaN:Eu/GaN core-shell Nanowires. (c) PL spectra at 10K of GaN:Eu/GaN Nanowires with different configurations. (d)-(e) CL spectra of GaN:Eu/GaN core-shell Nanowires from top and cross-section at 15K. The inset shows SEM images of GaN:Eu/GaN core-shell Nanowires.

プラズモニック結晶デバイス応用を目指した ナノコラム選択成長法によるハニカム格子 InGaN/GaN ナノコラムの成長 Honeycomb-latticed InGaN/GaN nanocolumns grown by nanotemplate selective-area growth for applications to plasmonic crystal devices

上智大理工¹, 上智大ナノテク² ○(M1) 富山望¹, 工藤俊介¹, 富樫理恵^{1,2}, 岸野克巳^{1,2*}

Sophia Univ.¹, Sophia Nanotech.² ○N.Tomiyama¹, S.Kudo¹, R.Togashi^{1,2} and K.Kishino^{1,2*}

*E-mail: kishino@sophia.ac.jp

はじめに: ナノコラム構造に金属を蒸着するとプラズモニック結晶として機能する。ハニカム格子ナノコラムは^[1]、プラズモニックナノコラム LED に適した格子配列を有する。^[1]そこでナノテンプレート選択成長法^[2,3]を用いて、赤色発光増強に適した格子パラメータ(コラム間距離(a)160nm, コラム径(D)150nm)^[1]をもつハニカム格子構造を成長し、赤色発光 InGaN 発光層を内在化させ、結晶評価を行ったので報告する。

実験結果: c 面サファイア基板上 HVPE-GaN テンプレート上に RF-MBE ナノテンプレート選択成長法を用いて、Si ドープ n-GaN ナノコラム、その上に InGaN バルク活性層を成長した。Fig.1 は、成長温度を 1110°C, 1130°C, 1140°C で成長した n-GaN ナノコラムの SEM 像である。1110°C ではコラム間に尖った膜成長がみられたが、1130°C では温度上昇により Ga 離脱量が増加してコラム間膜成長は抑制された。1140°C では Ga 離脱量がより大きくなりコラム成長速度が減少するため、コラム間に膜が成長した。そこで 1130°C で n-GaN ナノコラムを成長させ、続いて成長時間 2min, 5min, 10min で InGaN 成長を行った。Fig.2 に $a=160\text{nm}$, $D=150\text{nm}$ パターンの PL スペクトルを示した。2min で青色域発光がみられたが、5min, 10min では赤色域に光ピーク波長が観察された。これは InGaN のコアシェル構造^[4]が形成され、InGaN コアに基づく長波長発光がみられたからと考えられる。10min における強度の低下はコラム同士の結合によるものと考えられる。詳細については当日議論する。

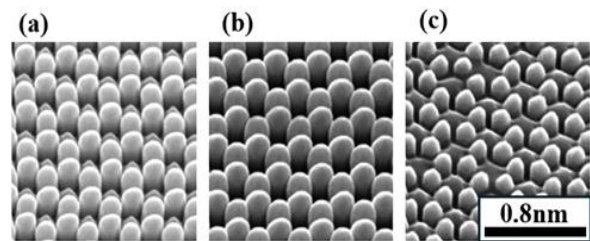


Fig.1 Bird's-eye view SEM images of n-GaN
(a)1110°C (b)1130°C (c)1140°C

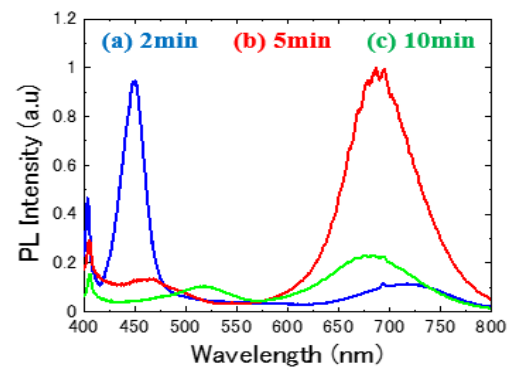


Fig.2 PL spectra of InGaN active layer
 $a=160\text{nm}$, $D=150\text{nm}$

[参考文献] [1] T.Oto *et al.*, Appl. Phys. Express **16**, 115001 (2023). [2] 吉村、富樫、野村、岸野、第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 23p-C200-2 (2022). [3] K.Yamano *et al.*, Appl. Phys. Lett. **112**, 091105 (2018). [4] K.Kishino *et al.*, Appl. Phys. Express **13**, 014003 (2020).

[謝辞] 本研究の一部は、サムコ科学技術財団の支援を受けて行われた。

GaN 系可視域トポロジカルフォトリック結晶共振器の共振特性解析

Analysis of GaN-based topological photonic Resonator in the visible light region

上智大理工¹, 上智大学半導体研究所²

○本多 卓人¹, 菊池 昭彦^{1,2}

Sophia Univ.¹, Sophia Semiconductor Research Institute², °Takuto Honda¹, Akihiko Kikuchi^{1,2}

E-mail: kikuchi@sophia.ac.jp

はじめに: ハニカム格子型トポロジカルフォトリック結晶(PhC)のエッジ状態は、欠陥や急峻な曲げに対して高いロバスト性を持つ一方向光伝搬[1]や、フォトリックバンド端における固有モードの反転を利用したトポロジカルバルクレーザー[2]など、新しいデバイス応用に向けた研究が盛んに行われている。我々は、可視域トポロジカル PhC デバイスの実現に向けて GaN 系 PhC 構造の作製を行ってきた[3][4][5]。本研究では、メンブレン型 GaN 系可視域トポロジカル PhC を用いたリング共振器構造について 3 次元 FDTD 解析を行い、先行研究で実験的に観測した環状発光[5]に類似した電界分布の再現、および共振モードの Q 値の構造依存性を評価した結果を報告する。

解析結果: Fig. 1 に共振器構造の模式図を示す。6 つの正三角形空孔からなる六角形状のクラスタを最小単位とし、クラスタ中心間距離 a_0 を 350nm、GaN 膜厚を 175nm とした。三角形中心からクラスタ中心までの距離 $R_{\text{topo}}=1.05 \times a_0/3$ であるトポロジカル PhC を一辺 3~8 クラスタの六角形状 (L3~L8 共振器) に並べ、その周囲をトリビアル PhC ($R_{\text{triv}}=0.93 \times a_0/3$) で囲み、一辺 14 クラスタからなる正六角形状の共振器構造を設計した。この PhC のグローバルバンドギャップは 521.9~540.3nm であった。L3 共振器では、 R_{triv} を $0.91 \times a_0/3 \sim 0.99 \times a_0/3$ で変化させた構造についても解析を行った。Fig. 2 にバンドギャップ波長付近における L3~L8 共振器の Q 値と L4, L6, L8 キャビティの電界分布を示す。全てにおいてキャビティ周辺部に電界が局在するエッジモードを確認した。Fig. 3 は、 R_{triv} を変化させたときのエッジモードの Q 値の依存性と共振スペクトルの例 (挿入図) である。Q 値は、 $R_{\text{triv}}=0.94 \times a_0/3$ で最大となり、 R_{triv} の増加に伴い減少する傾向を示した。

参考文献: [1] S. Barik et al., New J. Phys., 18, 113013 (2016). [2] ZK Shao et al., Nature Nanotechnology., 15, 67-72 (2020). [3] K. Yoneta et al., Jpn. J. Appl. Phys., 61, SC1078 (2022). [4] Y. Takano et al., META 2023, 4A22-3 (2023). [5] U. Kurabe et al., 71st JASP Spring Meeting, 23a-11E-3 (2024)

謝辞: 本研究の一部は、JSPS 科研費 JP24K00950 の援助を受けて実施された。

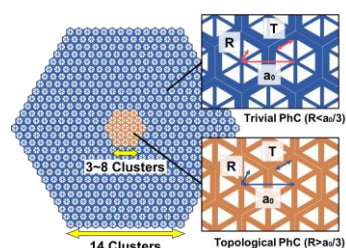


Fig. 1 Schematic diagram of the topological PhC resonator model used for 3D-FDTD analysis.

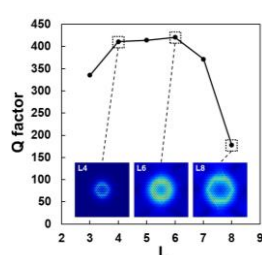


Fig. 2 Q factors for L3~L8 cavities of GaN based membrane topological PhC resonator. Insets are field distribution of resonant modes.

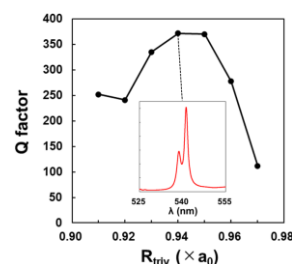


Fig. 3 Q factors of L3 cavity as a function of R_{triv} values of $(0.91 \sim 0.99) \times a_0/3$. Inset is resonant spectrum with maximum Q values.

15 結晶工学 | 一般セッション(口頭講演): 15.4 III-V族窒化物結晶

[18a-C42-1~13] 15.4 III-V族窒化物結晶

[18a-C42-1]

全組成域InGa_NのRF-MBE成長と熱電特性評価○服部 翔太¹、荒木 努¹、出浦 桃子² (1.立命館大理工、2.R-GIRO)

[18a-C42-2]

In_xGa_{1-x}N混晶組成の制御性向上のための単純なMOVPE成長モデルの構築○井村 将隆¹、廣戸 孝信¹、間野 高明¹、糸数 雄吏²、定 昌史² (1.NIMS、2.RIKEN)

[18a-C42-3]

MOVPEによるGaInN混晶薄膜成長におけるHeキャリアガスの効果

○(M1)新井 雄稀^{1,2}、齋藤 太助^{1,2}、尾沼 猛儀²、山口 智広²、本田 徹²、角谷 正友¹ (1.物材機構、2.工学院大)

[18a-C42-4]

光熱偏向分光法によるGa_N/GaInN量子井戸構造の評価○(M2)齋藤 太助^{1,2}、新井 雄稀^{1,2}、尾沼 猛儀²、山口 智広²、本田 徹²、角谷 正友¹ (1.物材機構、2.工学院大)

[18a-C42-5]

窒化物四元混晶AlGaInNのMOVPE成長におけるInNモル分率の制御

○山田 悠斗¹、隈部 岳瑠¹、渡邊 浩崇²、新田 州吾²、本田 善央^{2,3,4}、天野 浩^{2,3,4} (1.名大院工、2.名大IMaSS、3.名大Dセンター、4.名大IAR)

[18a-C42-6]

Ga_N基板上高InNモル分率GaInN量子井戸の成長圧力○(M2)野津 浩太郎¹、柴原 直暉¹、竹内 哲也¹、岩谷 素顕¹、上山 智¹、野中 健太郎²、倉岡 義孝²、吉野 隆史² (1.名城大理工、2.日本ガイシ)

[18a-C42-7]

GaInN量子井戸のPL強度におけるAlInN下地層とGaInN量子井戸との距離依存性

○西川 大智¹、荒川 将輝¹、柳川 光樹¹、柴原 直暉¹、竹内 哲也¹、岩谷 素顕¹、上山 智¹、野中 健太郎²、倉岡 義孝²、吉野 隆史² (1.名城大理工、2.日本ガイシ(株))

[18a-C42-8]

Ga_{0.87}In_{0.13}Nトンネル接合を有する紫色LEDの電気的特性○宇田 陽¹、長田 和樹¹、竹内 哲也¹、上山 智¹、岩谷 素顕¹、田中 崇之¹ (1.名城大理工)

[18a-C42-9]

下部Ga_Nトンネル接合を有するnnpn構造の電気的特性○長田 和樹¹、宇田 陽¹、小林 憲汰¹、竹内 哲也¹、上山 智¹、岩谷 素顕¹ (1.名城大理工)

[18a-C42-10]

InGa_N系赤色LEDの特性における下地超格子層の効果○奥野 浩司¹、五所野尾 浩一¹、大矢 昌輝¹ (1.豊田合成(株))

[18a-C42-11]

PSD法を用いて赤色LED構造をGB-LED下地層上に成長した
GaInN系RGBモノリシックμLEDアレイの作製

○清水 優輝¹、長谷川 直希¹、井村 慧悟¹、末広 好伸¹、岩谷 素顕¹、竹内 哲也¹、上山 智¹、上野 耕平²、藤岡 洋² (1.名城大学・理工、2.東京大学生産技術研究所)

[18a-C42-12]

実装化に向けたステップレス構造GaInN系モノリシックμLEDアレイの作製

○長谷川 直希¹、清水 優輝¹、末広 好伸¹、岩谷 素顕¹、竹内 哲也¹ (1.名城大理工)

[18a-C42-13]

マイクロLEDと神経電極のハイブリッド集積デバイスの開発

○篠原 豪太¹、奥井 歩夢¹、西川 敦²、Loesing Alexander²、鹿山 将³、久我 奈穂子³、佐々木 拓哉³、関口 寛人¹ (1.豊技大、2.ALLOS、3.東北大)

全組成域 InGaN の RF-MBE 成長と熱電特性評価

RF-MBE growth and evaluation of thermoelectric properties of whole-content InGaN

立命館大理工¹, 立命館大 R-GIRO², [○]服部 翔太¹, 荒木 努¹, 出浦 桃子²

Col. of Sci. & Eng.¹, R-GIRO², Ritsumeikan Univ. [○]S. Hattori¹, T. Araki¹, and M. Deura²

E-mail: re0159hk@ed.ritsumei.ac.jp

窒化物半導体の中で InGaN は高い熱電性能を示すと期待されるが、特に高 In 組成領域では結晶成長が難しいため、実験的な熱電特性の報告は In30%程度以下にとどまる[1,2]。我々は熱電特性を包括的に解明するため、全 In 組成域での膜厚 100 nm 以上の高配向・表面平坦な InGaN 熱電薄膜の RF-MBE 成長に取り組んでいる。前回、In 組成 40%以下の InGaN について既報と同等以上の熱電特性値を得た[3]。今回は全 In 組成域の InGaN 成長および熱電特性評価を行った。

c 面 GaN (膜厚 2~4 μm) /sapphire テンプレート基板上に、In 組成 20・40・60・80・100%で膜厚 100 nm 以上のアンドープ InGaN 薄膜を RF-MBE 成長した。窒素プラズマ条件は流量 1 sccm・パワー 300 W に固定し (500 $^{\circ}\text{C}$ での実効 N^* フラックス 3.5×10^{-7} Torr)、In 組成ごとに成長温度・原料フラックス・成長シーケンスを調整した。成長温度は 425~550 $^{\circ}\text{C}$ とし、435 $^{\circ}\text{C}$ 以上で InN が分解するため高 In 組成ほど低温で成長した。In-N より Ga-N の結合力が大きく GaN が優先的に結晶化するため[4]、In 組成は Ga フラックスに対して線型に変化した。表面平坦かつ高配向な薄膜を得るためには、一般には適切なメタルリッチ条件が望ましいが、InN 分解の方が余剰 In 脱離より早いいため、高 In 組成では In ドロップレットが形成されやすい。その場合は DERI (Droplet elimination by radical beam irradiation) 法[5]を活用した。

得られた In(Ga)N はいずれも単一配向で、ほぼ目標どおりの単一 In 組成であり、膜厚は 100~270 nm であった。GaN はテンプレート基板を評価した。Fig. 1 に結晶配向性 (X 線ロッキングカーブ半値幅 (XRC-FWHM)) および表面粗さ RMS (5 \times 5 μm^2 領域 AFM) の In 組成依存性を示す。いずれも中間組成域の値が大きく、InGaN が非混和系であることに起因すると考えられる。ゼーベック係数 S の測定値 (絶対値) を、過去に報告された計算値[1]と併せて Fig. 2 に示す。In 組成が高いほど S の値が低下する傾向は一致している。計算では合金・転位・不純物など複数の散乱過程が考慮されているが、MOVPE 成長した薄膜の一般的な値が仮定されており、さらに転位密度は全 In 組成で一定など、いくつかの条件を仮定している。一方 Fig. 1 から分かるように、実際の InGaN 薄膜の転位密度は In 組成依存性を持つ。膜厚に対して表面凹凸が無視できなくなると表面散乱の効果も影響する。さらにキャリア密度や不純物密度も In 組成依存性を持つことが予想されるため、これらを考慮した詳細な評価が求められる。

謝辞 薄膜熱電特性評価は大阪大学の中村芳明先生・石部貴史先生にご協力いただいた。本研究の一部は、科研費基盤研究(B) (23K26148) の支援を受けて行われた。

[1] A. Szein *et al.*, J. Appl. Phys. **113**, 183707 (2013). [2] Y. Yan *et al.*, Nano Energy **101**, 107568 (2022).

[3] 出浦他、第 84 回応物秋季、21p-B101-11 (2023). [4] C. Stampfl *et al.*, Phys. Rev. B **59**, 5521 (1999).

[5] T. Yamaguchi *et al.*, Appl. Phys. Express **2**, 051001 (2009).

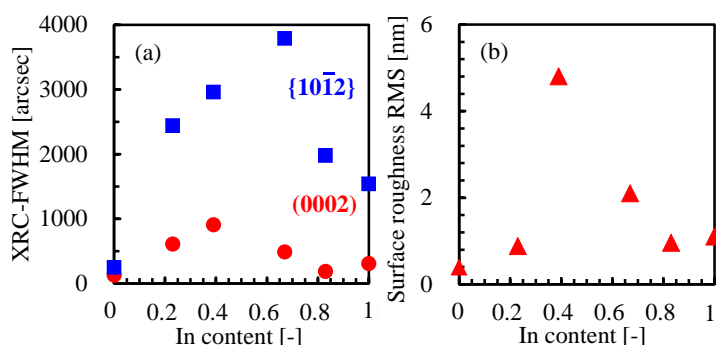


Fig. 1 In content dependence of (a) crystal coherency (XRC-FWHM) and (b) RMS values of surface flatness of InGaN films.

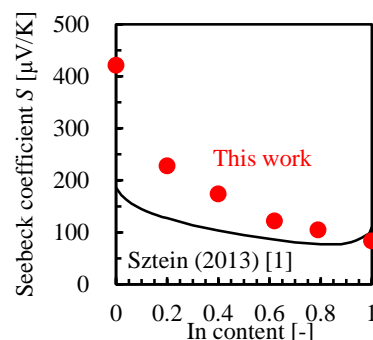


Fig. 2 In content dependence of absolute values of Seebeck coefficient of InGaN films.

In_xGa_{1-x}N 混晶組成の制御性向上のための単純な MOVPE 成長モデルの構築

Simple Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy Model Towards

Improvement of Controllability of In_xGa_{1-x}N Alloy Composition

NIMS¹, RIKEN² °井村 将隆¹, 廣戸 孝信¹, 間野 高明¹, 糸数 雄吏², 定 昌史²
NIMS¹, RIKEN² °Masataka Imura^{1*}, Takanobu Hiroto¹, Takaaki Mano¹, Yuri Itokazu², Masafumi Jo²,
E-mail: Imura.masataka@nims.go.jp

LED 照明や可視光デバイス応用の拡張に向けて、MOVPE 法を用いた In_xGa_{1-x}N 混晶結晶成長が積極的に行われているが、MOVPE 法は化学反応、ガスフロー、物質輸送など複雑な現象を伴うため、これらの現象をすべて考慮した結晶成長モデルを提案するのは容易ではない。また高品質 In_xGa_{1-x}N 混晶を得るためには、InN が脱離モード領域となる高い成長温度を使用する必要があり、更に GaN と InN の物質定数や最適成長条件が大きく異なるため、In_xGa_{1-x}N の混晶組成制御は試行錯誤的に実施されてきた。そこで本研究では、「成長速度が III 族原料の成長寄与率と脱離速度に依存する」という単純な結晶成長モデルを用いて In_xGa_{1-x}N 結晶成長を解析し、同モデルの適応性について調査した。

MOVPE 法を用いて GaN/サファイア基板上に GaN/In_xGa_{1-x}N 超格子構造を形成した。Ga、In、N 原料には、TEGa、TMIn、NH₃ を用いた。超格子構造形成時の成長温度(T_g)と TEGa 供給量は一定値を用い、GaN 及び InN の成長速度を高精度で評価できるように工夫をした。Table I に成長条件 (T_g=700°C)、Fig. 1(a), 1(b)に高分解 XRD 装置にて測定及び解析した 2θ-ω プロファイルと III 族原料供給流量に対する成長速度の関係を示す。ここでは TMIn/MO 比=0.63 を固定し、TEGa と TMIn の供給量と V/III 比を変化させた。Fig. 1(b)より GaN 及び InN の成長速度は原料供給流量に比例して増加し V/III 比に依存していないことが確認できる。そのため、成長速度(GR)を $GR_{III-N} = \gamma_i f_i - \delta_i$ (γ_i : 成長寄与率, f_i :供給流量, δ_i :脱離速度, i :Ga or In) と定義し、各パラメーター(γ_i , δ_i)を算出した。Fig. 1(b)の直線の傾きと切片が γ_i と δ_i に相当し、 γ_{In} は γ_{Ga} と比較して小さく、InN は一定の速度 δ_{In} で脱離していることが確認できる。続いて得られた γ_{Ga} , γ_{In} , δ_{Ga} , δ_{In} を固定し、 f_{Ga} , f_{In} を変化させ、In 組成[x_{In} : $GR_{InN}/(GR_{GaN}+GR_{InN})$]を算出した。その結果、算出した x_{In} は実験結果と良い一致を示し、GaN と InN の成長速度が独立した γ_i と δ_i を用いた単純な結晶成長モデルにより予測できることを明らかにした。また本モデルは、比較的広い結晶成長条件において適応可能であったため、In_xGa_{1-x}N 混晶の組成制御性の向上に有用であると考えられる。

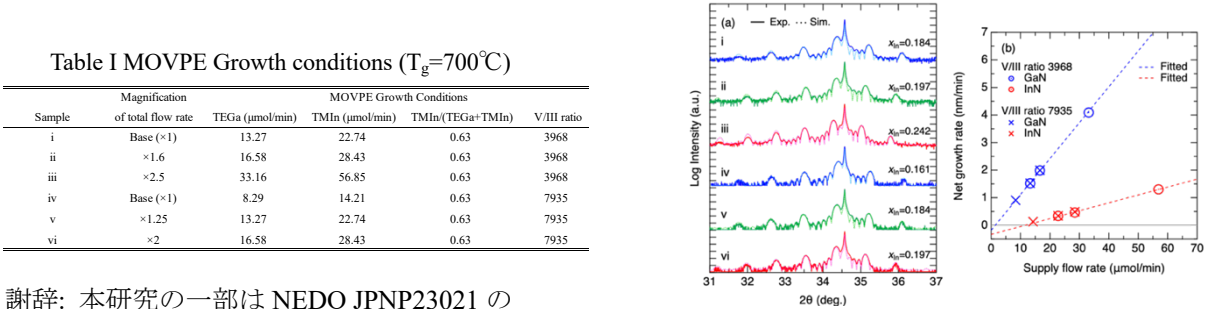


Fig.1 (a) XRD 2θ-ω profiles and (b) Growth rates of GaN and InN as the functions of flow rate of TEG and TMI

謝辞: 本研究の一部は NEDO JPNP23021 の
援助を受けて行われた。

MOVPE による GaInN 混晶薄膜成長における He キャリアガス効果

Impact of He carrier gas on GaInN film growth by MOVPE

物材機構¹、工学院大² ○新井雄稀^{1,2}、齋藤太助^{1,2}、尾沼猛儀²、山口智広²、本田徹²、角谷正友¹

NIMS¹, Kogakuin Univ.², ○Y. Arai^{1,2}, T. Saito^{1,2}, T. Onuma², T. Yamaguchi², T. Honda², M. Sumiya¹

E-mail: cm24003@ns.kogakuin.ac.jp

【はじめに】有機金属化学堆積法 (MOVPE) による高In含有率GaInN薄膜成長はIII-V族窒化物半導体による赤色LED開発において重要である。In原子は成長表面から脱離しやすいのでN₂雰囲気下の低温で成長する。低温ではNH₃の分解効率が低いため、GaInN薄膜中にInドロップレットができたり、残留キャリア濃度が高くなったりする課題がある。新田らのガス質量分析によれば、He雰囲気中で500 °Cより高い温度ではNH₃の分解効率がN₂、H₂、Ar雰囲気よりも高いことが示された[1]。そこで、我々はGaInN薄膜成長時に気相雰囲気をN₂から Heに置き換えることによって低温でもNH₃の分解効率が高くなり、より高品質なGaInN薄膜を成長できるのではないかと考えた。本研究では、MOVPEによるGaInN薄膜成長において、N₂雰囲気成長した場合と比較してInNモル分率や光学特性からHe雰囲気の効果について検討したので報告する。

【実験】MOVPE を用いてサファイヤ基板上 AlN テンプレートに H₂ 雰囲気、1040°Cで GaN を成長した後、キャリアガスを He または N₂に変更し、800~880 °Cで GaInN 薄膜成長を 30 分間行った。GaInN 成長時の流量設定は、III族原料として TMG を 6 sccm、TMIn を 350 sccm、V族原料として NH₃ を 7 SLMとした。また、成長した GaN 上に 800~770°Cで 5 周期の GaInN/GaN の量子井戸構造を作製した。X 線回折で(0002)面の 2θ-ω パターンを LEPTOS7.7 でシミュレーションして GaInN 薄膜の InN モル分率と膜厚を見積もった。

【結果】図1はN₂およびHe雰囲気で成長したGaInN薄膜のInNモル分率の基板温度依存性を示す。基板温度が低くなるとInNモル分率が大きくなる。同じ温度で比較した場合にHe雰囲気の方が高い傾向にあり、820°Cの低い基板温度ではより顕著となる。GaInNとGaNのXRD(0002)回折ピーク周辺の干渉パターンをシミュレーションして求めた膜厚から成長速度を見積もったところ、N₂雰囲気のこの温度範囲では3.7 nm/minとほぼ一定で、870°CのHe雰囲気では4.4 nm/minとHe雰囲気の方が高いことがわかった。Heの高い熱伝導で実際の基板表面温度が減少したためInNモル分率が高くなったとも考えられるが、高い成長速度を考慮すると、新田らが報告するようにNH₃の分解効率が向上してNラジカルがより多く供給される効果がHe雰囲気にあると考えている。低温でInNモル分率の効果が顕著なので、成長速度を考慮して同じ膜厚になるように770°CでGaInN/GaN量子井戸構造を作製し、室温でPL測定を行った。GaInN単膜では全く発光しないが、量子井戸構造からは十分な発光が見られた。N₂雰囲気ではPLピーク波長が563 nm (半値幅42 nm)であったのに対し、He雰囲気では652 nm (半値幅111 nm)であった。これらの結果からHe雰囲気はGaInN薄膜成長においてより高温でもInNモル分率を向上させる効果があると考えられる。

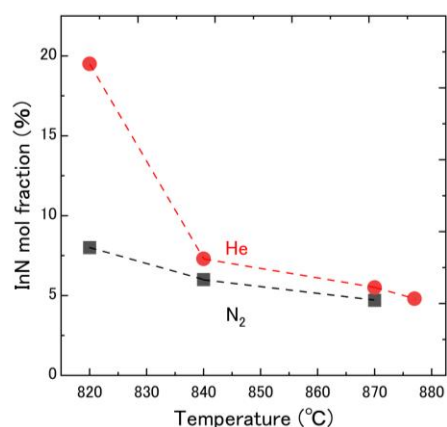


Fig. 1 Dependence of InN mol fraction in GaInN films grown by MOVPE in N₂ or He ambient. The mol fraction was estimated from the simulation of XRD pattern of (0002).

【参考文献】[1] 新田他「富岳」成果創出加速プログラム第1回ミーティング資料 (2021.7.15)

光熱偏向分光法による GaN/GaN 量子井戸構造の評価

Evaluation of GaN/GaN quantum wells by photothermal deflection spectroscopy

物材機構¹, 工学院大², °齋藤太助^{1,2}, 新井雄稀^{1,2}, 尾沼 猛儀², 山口 智広², 本田 徹², 角谷正友¹

NIMS¹, Kogakuin Univ.², °T. Saito^{1,2}, Y. Arai^{1,2}, T. Onuma², T. Yamaguchi², T. Honda², M. Sumiya¹

E-mail: cm23032@ns.kogakuin.ac.jp

【はじめに】現在 III-V 族窒化物による赤色 LED 開発が行われている。そのためには高 In 組成かつ高品質な $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{GaN}$ 量子井戸構造が求められる。我々は He 雰囲気中で GaInN 量子井戸構造を作製するとより高温でも InN モル分率を上げることができ、赤色(652 nm \pm 55 nm)での発光を確認することができた。この量子井戸からの発光をさらに高めたり半値幅を狭くしたりするためには GaInN 量子井戸層の構造を評価して高品質化する必要がある。そこで、X 線回折などの構造評価が困難な GaInN 量子井戸をギャップ内欠陥準位や価電子帯裾状態を評価できる光熱偏向分光法(Photothermal deflection spectroscopy, (PDS))で評価したので報告する。

【実験】試料として MOVPE を用いて、サファイア基板上 AlN テンプレート上に水素雰囲気、約 1000°C で GaN 薄膜を成長した後、気相雰囲気ガスを He または N_2 に変更し、820°C \sim 770°C で成長した5周期の $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{GaN}$ を作製した。また、PDS 測定では極薄 GaInN 量子井戸による吸収端のシフトや価電子帯の裾状態(Urbach-like energy (E_u))の InN モル分率依存性に着目し、GaInN 単層膜との比較を行った。

【結果】Fig.1 に成長温度 820°C から 770°C の範囲で成長した $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ QWs の PDS スペクトルを示す。3.4 eV 付近は下地の GaN からの信号が検出され、GaInN/GaN の成長温度が下がるにつれて(InN モル分率が増加)、PDS 信号強度の左肩が低エネルギー側に従って徐々に高くなっている。そして、GaInN 量子井戸のバンドギャップに相当するあたりから急激に PDS 信号が減少していることがわかる。これは量子井戸が数 nm と薄くても GaInN からの信号を敏感に検出していることを示す。780°C における N_2 雰囲気と He 雰囲気中で成長した試料の PDS 信号を比較すると、He 雰囲気中で成長した試料の PDS 信号が急激に減少する位置がより低エネルギーにあることから、He 雰囲気中で In が効率的に取り込まれたと考えられる。

PDS スペクトル信号強度のバンド端裾を $\exp(\text{photon energy}/E_u)$ で fitting して算出した E_u の値を Fig. 2 に示す。別途 GaInN 単膜(130 nm)で得られた値もプロットした。量子井戸、単膜ともに InN モル分率が増加すると E_u が大きくなる傾向にある。量子井戸の GaInN では InN モル分率が 40% でも E_u の値は 20 % のものよりも低く、量子井戸構造では InN モル分率が増加しても E_u が低くなる傾向にある。GaInN において E_u が混晶化による構造の乱れか In 組成揺らぎを示唆するのか検討しなければならないが、PL 発光特性(波長や半値幅)と E_u との相関を議論する。

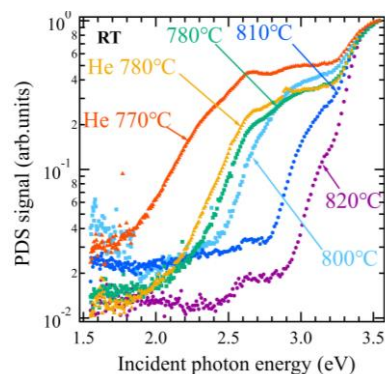


Fig. 1: PDS spectra of 5 periods GaN / GaInN QWs grown at various temperatures in He or N_2 (growth temperature with no remark) ambient.

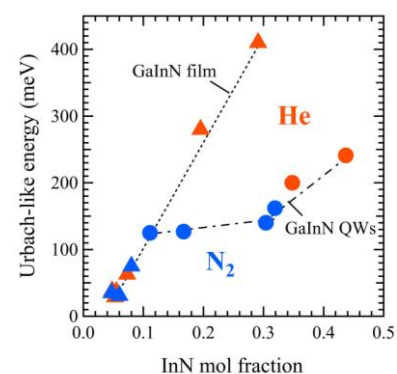


Fig. 2: Values of Urbach-like energy as a function of InN mol fraction for GaInN thin films (triangle) and GaN/GaN QWs (circle). Red and blue represents the growth in N_2 and He ambient

窒化物四元混晶 AlGaInN の MOVPE 成長における InN モル分率の制御

Control of InN Mole Fraction in MOVPE Growth of AlGaInN

名大院工¹, 名大 IMASS², 名大 D センター³, 名大 IAR⁴○山田 悠斗¹, 隈部 岳瑠¹, 渡邊 浩崇², 新田 州吾², 本田 善央^{2,3,4}, 天野 浩^{2,3,4}{Grad. Sch. Eng.¹, IMASS², D Center³, IAR⁴} Nagoya Univ.○Yuto Yamada¹, Takeru Kumabe¹, Hirotaka Watanabe², Shugo Nitta²,Yoshio Honda^{2,3,4}, and Hiroshi Amano^{2,3,4}E-mail: yamada.yuto.i0@s.mail.nagoya-u.ac.jp

[背景・目的] 窒化物四元混晶 AlGaInN は, AlN モル分率(以下, Al 組成)及び InN モル分率(以下, In 組成)を独立に制御することで, バンドギャップ, 分極, 格子定数等の物性値を自在に変化させることができ, 様々な光・電子デバイスへの応用が期待されている. 特に, GaN に格子整合させたまま, 他の物性値を変化させる組成の実現が可能であり, 三元混晶において問題となる臨界膜厚による構造の制約を受けない. しかしながら, AlN, GaN, InN のそれぞれについて, 成長温度をはじめとした最適な結晶成長条件は大きく異なる. そのため, 高品質な結晶の実現はもちろん, 組成の制御に関しても, 複雑な結晶成長条件から選択する必要がある. 特に, 原料気相比のみならず, 成長温度等にも敏感な In 組成の制御は課題である[1]. 我々は, トリメチルアルミニウム(TMA)のⅢ族気相比と固相中への In の取り込みに着目し, 組成変化の傾向を得た[2]. 結果, In 組成は, 成長温度に加え, Al 組成・成長レートに強い影響を受けることが示唆された. そこで本研究では, 厳密な組成制御を目的として, 成長レートを変化させた時の組成変化に着目し, より詳細な影響を検討したので報告する.

[実験方法] MOVPE 法を用いて, c面サファイア基板上に UID-GaN 及び AlGaInN を成長させた. AlGaInN において, 750–845 °Cの各成長温度に対し, ①TMA 気相比(10–50 %)②総Ⅲ族原料供給量(各原料気相比: 一定, TMA 気相比: 50 %)を変更することで, 成長レートを変化させた. このとき, NH₃ 供給量, 成長圧力(440 hPa)は一定である. ラザフォード後方散乱分光法(RBS), 及びエネルギー分散型 X 線分光法(EDX)により組成, X 線回折による ω -2 θ スキャンから膜厚を評価した.

[実験結果と考察] Fig. 1 に示すように, 総Ⅲ族原料供給量の増加に従って, 2.5 nm/min から 15.8 nm/min へと成長レートが上昇した(成長温度: 810 °C). Fig. 2 に総Ⅲ族原料供給量を変化させたときの成長レートに対する In 組成依存性を示す. 750–810 °Cで成長させた全サンプルについて, 成長レートの上昇に伴い, In 組成が増加する傾向が得られた. この傾向は, InGaN と同様であり, 成長レートの上昇に伴い, In の脱離前に固相に取り込まれる効果が顕著になることに起因すると考えられる[3]. さらに, 15.8 nm/min の高成長レート領域において, 750, 775 °Cで成長させた両サンプルの In 組成は漸近し, これらは下地である GaN に格子整合する組成(Al:50 %, In:12 %)に近かった. これは, AlGaInN と GaN の間の a 軸格子定数差に起因する歪みエネルギーを緩和するように In 組成が変化している可能性を示唆している. 750 °Cで成長させたサンプルの成長レートに対する In 組成増加の割合は, 他の成長温度のサンプル(775, 810 °C)に比べ小さく, このことから, 組成に対する歪みエネルギーの影響が示唆される. よって, これらの成長レート及び歪みエネルギーが In 組成に与える影響についての検討は, AlGaInN の組成制御に向けた重要な指針となる.

[謝辞] 本研究は, 科研費 23K26559 の助成を受けたものである.

[参考文献][1] B. Reuters *et al.*, J. Electron. Mater. 42, 5, 826 (2013). [2] Y. Yamada *et al.*, ICMOVPE2024 abstract, PS-1.7, 36 (2024). [3] S. Keller *et al.*, Appl. Phys. Lett. 68 (22), 27 (1996).

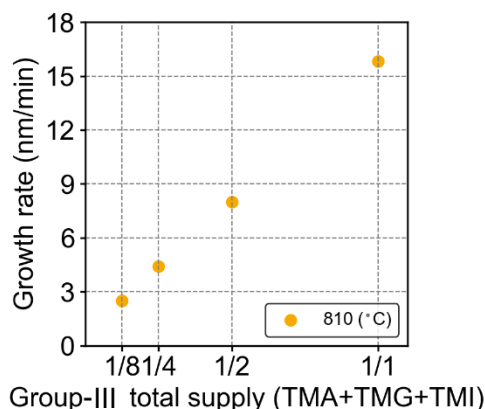


Fig. 1 Growth rate and group-III total supply ((TMA/(TMA+TMG+TMI):50 %)

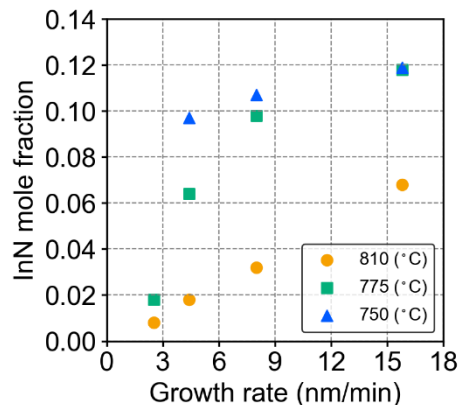


Fig. 2 InN mole fraction and growth rate ((TMA/(TMA+TMG+TMI):50 %)

GaN 基板上高 InN モル分率 GaInN 量子井戸の成長圧力

Growth pressure of GaInN quantum wells with high InN mole fractions on GaN substrates

名城大・理工 野津 浩太郎[○], 柴原 直暉, 竹内 哲也, 上山 智, 岩谷 素顕

日本ガイシ(株) 野中健太郎, 倉岡義孝, 吉野隆史

Meijo Univ., Kotaro Nozu, Naoki Shibahara, Tetsuya Takeuchi, Satoshi Kamiyama, Motoaki Iwaya

NGK Insulators, LTD., Kentaro Nonaka, Yoshitaka Kuraoka, Takashi Yoshino

E-mail: 233428015@ccmailg.meijo-u.ac.jp

高 InN モル分率を有する GaInN 井戸層は、低温での成長が必要になる。そのため、障壁層で昇温過程(井戸層から 150 °C 以上)を設けることで活性層の品質を向上させている^[1,2]。一方で、我々は緑色 VCSEL に向けた活性層形成を目指しており、高い光閉じ込め係数のために数 nm の薄い障壁層が好ましく、昇温過程を設けることは困難である。そこで、高品質 GaInN 量子井戸形成に向けて、別の成長パラメータである成長圧力に着目した。これまでの成長圧力依存性の報告例では、井戸層と障壁層の成長圧力は同一であり、各層での成長圧力が異なる場合を検討した例はほとんどない。今回、各層の成長圧力を変えた GaInN 量子井戸を作製し、その特性を評価した。

試料構造を Fig. 1 に示す。c 面 GaN 基板(日本ガイシ製)上にアンドープ GaN、3 ペアの 2 nm GaInN 井戸層、0.3 nm AlN cap 層、および 1.7 nm GaN 障壁層を積層した。井戸層と障壁層の成長圧力をそれぞれ 10 kPa あるいは 80 kPa とした 4 つの組み合わせを作製した。発光波長を 485 nm ~ 500 nm の範囲にすべく、井戸層の成長圧力が 10 kPa のとき 650 °C、80 kPa のとき 675 °C にした。各試料では、井戸層と障壁層の成長温度は同一である。Fig. 2 に各試料の表面 AFM 像を示す。障壁層が 10 kPa の場合、より小さな RMS 値が得られ、特に、井戸層 80 kPa かつ障壁層 10 kPa の場合には、ステップも観測された。この井戸層 80 kPa かつ障壁層 10 kPa の試料は、Fig. 3 に示すように、室温フォトルミネッセンススペクトル(励起光源: YAG レーザーの 4 倍波)においても、高い発光強度を示した。以上より、高 InN モル分率を有する GaInN 量子井戸構造では、井戸層と障壁層それぞれに適した成長圧力を用いることで、高品質化が可能なが示唆された。

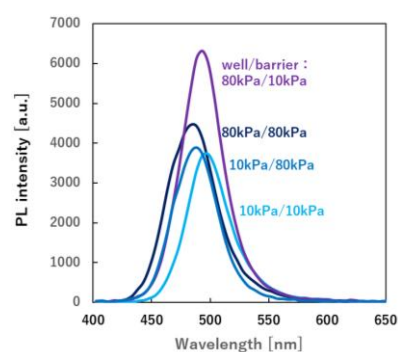
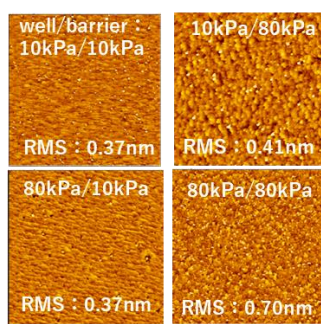
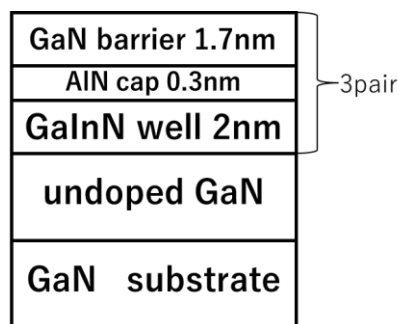


Fig. 1 Sample structure

Fig. 2 AFM images

Fig. 3 RT PL spectra

[参考文献] [1] D. D. Koleske, et al., J. Cryst. Growth, 415, 57 (2015).

[2] S. M. Ting, et al., Appl. Phys. Lett. 94, 1461 (2003)

[謝辞] 本研究の一部は、科研費基盤 S(23H05460)、基盤 A(20H00353)の援助により実施した。

GaNN 量子井戸の PL 強度における AlInN 下地層と GaInN 量子井戸との距離依存性

Dependence on distance from AlInN underlayer to GaInN quantum wells
of PL intensity in GaInN quantum wells

名城大・理工¹, 日本ガイシ(株)² ○(M2) 西川 大智¹, 荒川 将輝¹, 柳川 光樹¹, 柴原 直暉¹,
竹内 哲也¹, 岩谷 素顕¹, 上山 智¹, 野中 健太郎², 倉岡 義孝², 吉野 隆史²

Fac.Sci.&Tech., Meijo Univ.¹, NGK Insulators, LTD.², ○Taichi Nishikawa¹, Shoki Arakawa¹,
Mitsuki Yanagawa¹, Naoki Shibahara¹, Tetsuya Takeuchi¹, Motoaki Iwaya¹, Satoshi Kamiyama¹
Kentaro Nonaka², Yoshitaka Kuraoka², Takashi Yoshino²

E-mail: 233428014@ccalumni.meijo-u.ac.jp

AlInN/GaN DBR を有する面発光レーザー(VCSEL)の高性能化が進められている。本研究では、高品質 GaInN 量子井戸に向けて、水素クリーニングを用いた AlInN 下地層の使用により、GaInN 下地層^[1]よりも LED 構造において高い光出力(1.2 倍)となることを報告した^[2]。一方、AlInN 下地層を VCSEL に適用する際、AlInN は GaN との屈折率差が大きく、共振器内の AlInN 下地層位置により定在波分布が影響を受けるため、その位置設計が必要となる。活性層直下に AlInN 下地層を配置するだけではなく、意図的に活性層から離れた位置に配置する可能性も考えられる。しかし、活性層から位置が離れることで十分な品質改善が得られない可能性もある。本研究では、LED の光出力における GaInN 活性層と AlInN 下地層間の距離依存性を検討した。

Fig. 1 に試料構造を示す。c 面 GaN 基板 (日本ガイシ製) 上に 0.8 μm GaN、高温成長 n-GaN (1050°C)、43 nm n-AlInN、5 nm 組成傾斜 n-AlGaInN、低温成長 n-GaN (800°C)、GaInN 量子井戸 (発光波長 410 nm)、p-AlGaIn、p-GaN を順次積層した。低温成長 n-GaN の層厚を 5、54、74 nm と変化させ、n 層総厚は 470 nm に固定させた。VCSEL 設計では、54 nm は下部 DBR の反射率を高める、DBR 内 AlInN 層と正位相の位置、74 nm はその反射率に影響しない、定在波の節の位置に相当する (Fig. 2)。活性層直下に GaInN 下地層 (30 nm) を有する LED も作製した。Fig. 3 に YAG 4 倍波レーザー励起による室温 PL スペクトルを示す。実験の範囲では、活性層と AlInN 下地層間の距離に関わらず、PL 強度は等しく、GaInN 下地層の約 1.4 倍であった。光出力に影響がないことから、VCSEL 設計において AlInN 下地層の配置位置は少なくとも 74 nm まで自由度がある。

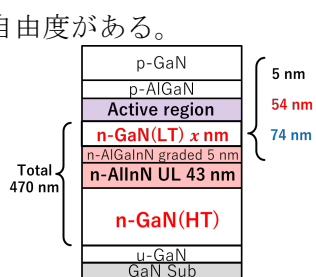


Fig. 1 LED structures

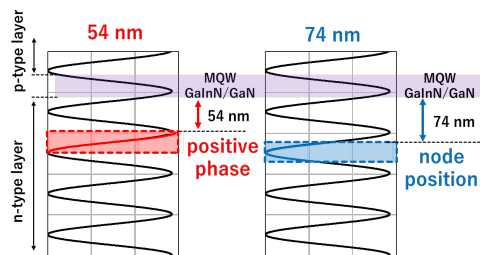


Fig. 2 AlInN underlayer positions

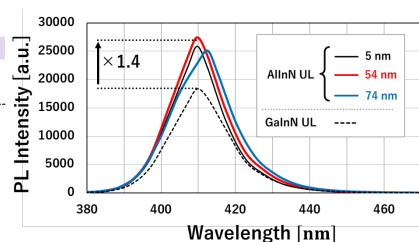


Fig. 3 RT PL spectra

【参考文献】 [1] C. Haller, *et al.*, *APL* **111**, 262101 (2017). [2] T. Nishikawa, *et al.*, *ISPlasma2024* 06aD03O

【謝辞】 本研究の一部は、科研費基盤 A(20H00353)、基盤 S(23H05460)の援助により実施した。

Ga_{0.87}In_{0.13}N トンネル接合を有する紫色 LED の電気的特性

Electrical properties of violet LEDs with Ga_{0.87}In_{0.17}N tunnel junctions

名城大・理工 ○(M2) 宇田陽, 長田和樹, 竹内哲也, 上山智, 岩谷素顕, 田中崇之

Fac. Sci & Tec., Meijo Unvi., H. Uda, K. Osada, T. Takeuchi, S. Kamiyama, M. Iwaya, T. Tanaka

E-mail: 233428006@c alumni.meijo-u.ac.jp

トンネル接合は垂直共振器型面発光レーザをはじめとする様々な光デバイスに応用されており、低光吸収かつ低抵抗なトンネル接合の実現が重要視されている。これまで我々は、GaInN トンネル接合を有する LED において、InN モル分率をできるだけ増やす (35%) ことで、4.8V (5 kA/cm²) の駆動電圧を実現した^[1]。しかし、その GaInN 層からは貫通転位発生が観測された。一方で、GaN トンネル接合の場合は、貫通転位は発生しないが、駆動電圧が 5.3V (5 kA/cm²) と高い^[2]。このことから、低 InN モル分率 GaInN トンネル接合の可能性が示唆され、実際、他研究機関から InN モル分率 6%での低駆動電圧 (3.7 V (100 A/cm²)) が報告されている^[3]。本検討では、貫通転位が抑制され、かつ低光吸収で低抵抗なトンネル接合を目指し、低 InN モル分率 GaInN トンネル接合 LED を作製し、その電気的特性を評価した。

Fig. 1 に今回作製した GaInN トンネル接合 LED の構造を示す。サファイア基板上に波長 410nm で発光する LED を成長させ、さらにその上にトンネル接合部を成長させた。トンネル接合部 GaInN の InN モル分率として、従来の 35%と 13%の 2種類を用意した。上部 n-GaN 層にアノード電極、下部 n-GaN 層にカソード電極を設け、トンネル接合を介して電流を注入した。比較として GaN トンネル接合 LED も用意した。Fig. 2 にそれらの J-V-L 特性を示す。光出力はばらつきの範囲内であった。駆動電圧は、InN モル分率 13%の場合、4.9 V (5 kA/cm²)、3.4 V (100 A/cm²) であり、InN モル分率 35%の場合と比較しても同等であった。さらに、100 A/cm²では、上記他研究機関からの報告値よりも低い値であった。

n-GaN
n+-GaN 15nm
p+-GaInN 2nm
p-GaN
p-AlGaIn
GaInN MQWs
n-GaN
GaN
Sapphire(0001)

Fig. 1 Sample structure

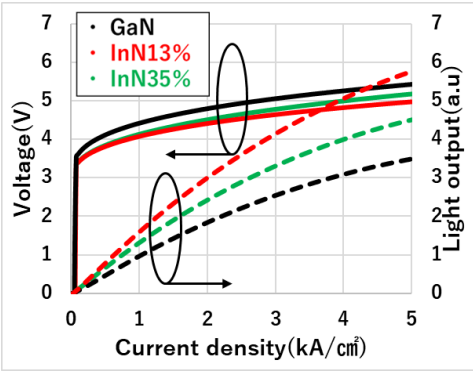


Fig. 2 J-V-L characteristics

[参考文献] [1] T. Takasuka, et al., Appl. Phys. Express 9, 025502 (2016). [2] Y. Akatsuka, et al., Appl. Phys. Express 12, 025502 (2019). [3] Z. J.-Eddine, et al., Appl. Phys. Lett. 118, 053503 (2021).

[謝辞] 本研究は、文部科学省 革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業 JPJ009777、および科研費基盤 S(23H05460)の助成を受けたものです。

下部 GaN トンネル接合を有する npn 構造の電気的特性

Electrical properties of npn structures with bottom GaN tunnel junctions

名城大・理工 ○長田和樹, 宇田陽, 小林憲汰, 竹内哲也, 上山智, 岩谷素顕

K. Osada, H. Uda, K. Kobayashi, T. Takeuchi, S. Kamiyama, M. Iwaya

E-mail: 243428013@ccalumni.meijo-u.ac.jp

緑色 GaInN 量子井戸を有する LED やレーザーでは、分極電荷の存在により電子のオーバーフローが懸念される。一方、下部にトンネル接合を用い、基板側に p 層、表面側に n 層を有する逆構造 LED により、電子のオーバーフロー抑制が期待できる。現状、下部トンネル接合は上部トンネル接合に比べ駆動電圧 (100 A/cm² 時) が 2 V 程度高く [1]、さらなる低抵抗化が必要である。本検討では、低抵抗上部トンネル接合の Mg・Si プロファイル (SIMS) に近い下部トンネル接合の形成を目指し、高 Mg 添加 GaN の成長温度を変化させ、そのプロファイルと電気的特性を評価した。

Fig. 1 に、作製した下部および上部トンネル接合 (TJ) を有する GaN pn ダイオード (npn 構造) を示す。上部トンネル接合では、高 Mg 添加 GaN 上の高 Si 添加 GaN の成長温度を 710°C にすることで、Mg 偏析を抑制している。今回、下部トンネル接合 npn 構造では、高 Si 添加 GaN 上の高 Mg 添加 GaN の成長温度が 710°C、あるいは 1050°C の 2 種類を用意した。Fig. 2 に、上記 3 つのトンネル接合部における Mg・Si プロファイルを示す。710°C の場合は、上部トンネル接合の Mg・Si プロファイル [2] に近いものが得られ、一方で、1050°C の場合は、オーバーラップ領域が約 2 倍に広がっていることがわかった。Fig. 3 に、この 3 つのトンネル接合 npn 構造の J-V 特性を示す。電流密度 100 A/cm² 時の駆動電圧に着目すると、下部トンネル接合では、710°C で 5.2 V、1050°C では 4.2 V であった。参考文献 [1] の駆動電圧 4.5 V (100 A/cm² 時) よりも低い値が得られた。一方、上部トンネル接合の場合、3.8 V であった。下部トンネル接合において、低抵抗化をもたらす Mg・Si プロファイルは上部トンネル接合のプロファイルとは大きく異なることが示唆された。

n contact	n contact
n-GaN	n-GaN
p-GaN	Heavily Si doped GaN 15nm
Heavily Mg doped GaN 10nm	Heavily Mg doped GaN 10nm
Heavily Si doped GaN 15nm	p-GaN
n-GaN	n-GaN
GaN	GaN
Sapphire(0001)	Sapphire(0001)

(a) Bottom TJ npn (b) Top TJ npn

Fig. 1 Sample structures

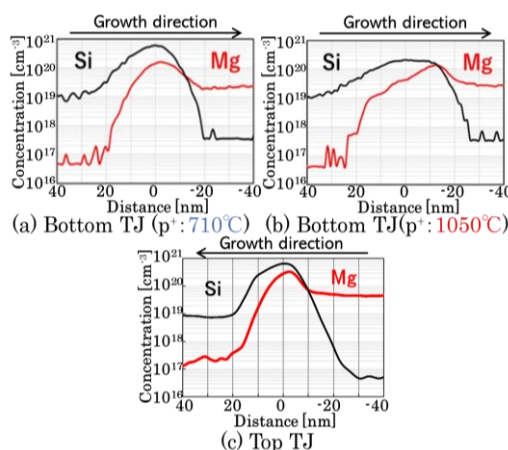


Fig. 2 Mg・Si profiles

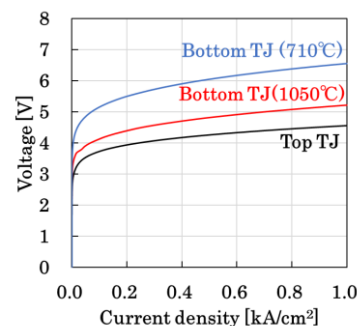


Fig. 3 J-V characteristics

【参考文献】 [1] S. I. Rahman, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 62, 110904 (2023). [2] Y. Akatsuka, et al., Appl. Phys. Express 12, 025502 (2019).

【謝辞】 本研究は、文部科学省 革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業 JPY009777、科研費基盤 S(23H05460)の助成を受けたものです。

InGaN 系赤色 LED の特性における下地超格子層の効果

Effect of underlying superlattice layer on the characteristics of InGaN-based red LEDs

豊田合成株式会社 ○奥野 浩司, 五所野尾 浩一, 大矢 昌輝

Toyoda Gosei Co., Ltd., ○Koji Okuno, Koichi Goshonoo, Masaki Ohya

E-mail: koji.okuno@toyoda-gosei.co.jp

InGaN 系マイクロ LED は次世代ディスプレイの光源として実用化が期待されている^[1]。我々は、p/n 接合間に n 型中間層を介して赤、緑、青色の波長を放射する活性層を持つエピタキシャル層を形成した後、メサ形成と p 型層を再成長させる製造方法を用いてモノリシック型フルカラー LED の実証に成功した^[2-4]。InGaN 系発光素子は信頼性や温度特性が優れているだけでなく、表面再結合の影響が小さい。しかしながら、発光効率は長波長になるほど低くなり、赤色領域における効率はとりわけ低い。モノリシック型フルカラーLED ディスプレイへの商業化にとって、高い発光効率を持つ InGaN 系赤色 LED の実現は重要である。活性層の発光効率向上には、下地層への超格子層の導入が効果的であることが報告されている^[5]。今回、赤色を放射する活性層の直下に導入された超格子層のペア数が LED 特性に与える影響について調査したので報告する。

Fig.1 に示すような下地に青色活性層を有するハイブリッド構造を持つ赤色 LED エピタキシャル構造を形成した^[3,5]。p アノード電極に ITO、カソード電極に Ti/Au を用いた $250\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ の LED 構造を作製した。InGaN/AlGaIn の超格子層は n 型中間層と赤色活性層の間に導入され、そのペア数を変更して LED 特性の調査を行った。Fig.2 に 50mA 通電時の発光強度の超格子ペア数依存性を示す。超格子のペア数が増加するほど光出力が改善した。また、超格子ペア数の増加に伴い順方向のリークが抑制されていた。これら結果は、超格子層が赤色活性層の結晶品質を向上させる効果があることを示唆している。発表では超格子層導入による特性の詳細と発光メカニズムについて議論する。

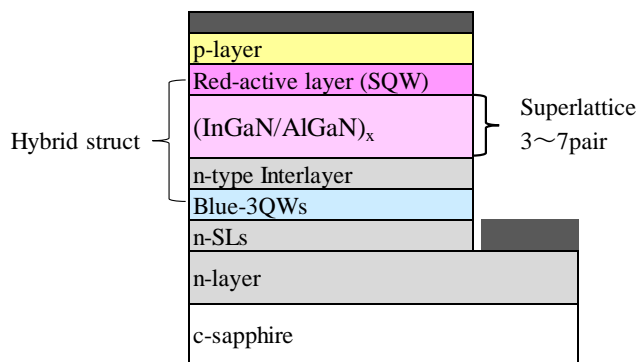


Fig.1 Experimental structure of red LED with hybrid structure

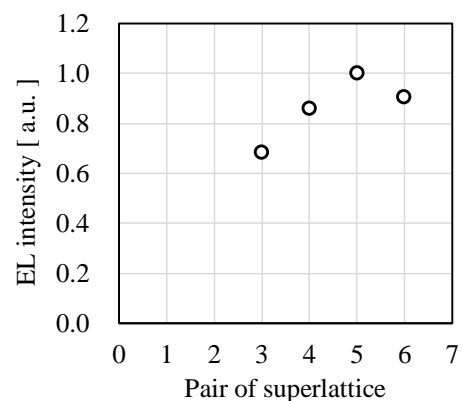


Fig.2 Dependence of EL intensity on the number of superlattice pairs in red LEDs

【参考文献】[1] W. Y. Fu and H. W. Choi, *Phys. Status Solidi RRL*, **16**, 2100628 (2022). [2] K. Goshonoo, et al., *Appl. Phys. Express* **16** 082004 (2023). [3] K. Okuno, et al., *Phys. Status Solidi A* **220**, 2300181 (2023). [4] K. Okuno et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **63** 054001 (2024). [5] D. Iida et al., *Appl. Phys. Express* **9** 111003 (2016)

PSD 法を用いて赤色 LED 構造を GB-LED 下地層上に成長した GaInN 系 RGB モノリシック μ LED アレイの作製

Fabrication of GaInN-based RGB monolithic μ LED arrays with red LED structures grown on GB-LED base layer by PSD.

○清水 優輝¹, 長谷川 直希¹, 井村 慧悟¹, 末広 好伸¹, 岩谷 素顕¹,
竹内 哲也¹, 上山 智¹, 上野 耕平², 藤岡 洋²
名城大学・理工¹, 東京大学生産技術研究所²

°Yuki Shimizu¹, Naoki Hasegawa¹, Keigo Imura¹, Yoshinobu Suehiro¹, Motoaki Iwaya¹,

Tetsuya Takeuchi¹, Satoshi Kamiyama¹, Kohei Ueno², Hiroshi Fujioka²

Fac. Sci. & Tech, Meijo Univ.¹, Institute of Industrial Science, The University of Tokyo²

E-mail: 200443039@ccalumni.meijo-u.ac.jp

【はじめに】GaInN 系材料は同一材料で RGB の実現が可能であり,積層構造によるモノリシック集積により AR/VR ディスプレイへの応用が期待される.GaInN 系デバイスは一一般的に MOVPE 法を用いるが,パルススパッタ堆積(PSD) 法はより低温での成長が可能^[1]であり,高品質な赤色 LED 構造を含む GaInN 系 RGB モノリシック μ LED アレイの作製が期待されるが報告例は無かった.そこで本研究では MOVPE 法による GB-LED 下地層上に PSD 法による赤色 LED 構造を成長させたサンプルを用いて積層型 RGB モノリシック型 μ LED アレイを作製したのでその結果を報告する.

【実験方法】Fig. 1 に積層した RGB-LED の断面構造図を示す.サンプルは青色と緑色の LED と層を繋ぐトンネル接合部を名城大が MOVPE により積層し,赤色 LED を東京大が PSD 法により積層した.この試料を用いて,画素密度 110 ppi, 発光面積 $106 \times 46 \mu\text{m}^2$ の積層型 RGB モノリシック型 μ LED アレイを作製し,光学・電気特性を評価した.

【実験結果】Fig. 2 にデバイス構造の概略図を,Fig. 3 に注入電流密度 50 A/cm^2 時の各色の EL スペクトルを示す.各色の LED の発光ピーク波長は 450 nm, 521 nm, 592 nm であり,立ち上がり電圧は約 4.1 V,3.0 V,4.6 V であった.立ち上がり電圧や赤色のピーク波長などの特性に課題はあるが,同一基板上で RGB の発光を確認でき,PSD 法を用いた GaInN 系 RGB モノリシック μ LED アレイの可能性が示唆された.デバイス特性などについては当日報告する.

【参考文献】[1] Eij Nakamura et al Appl. Phys. Lett. 104, 051121 (2014)

【謝辞】本研究の一部は私立大学研究ブランディング事業, 科研費・基盤研究 A (No. 22H00304), NEDO 先導研究, JST・A-STEP 事業 (JPMJTR201D) の援助によって実施された.

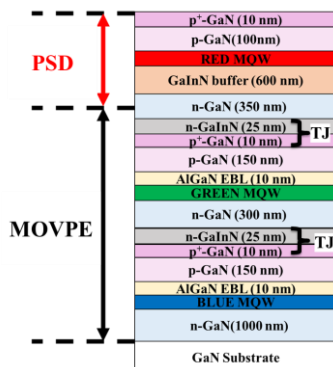


Fig. 1: Cross-sectional structure

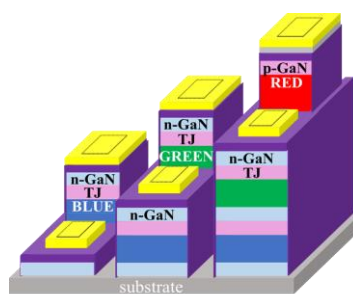


Fig. 2: Device structure overview

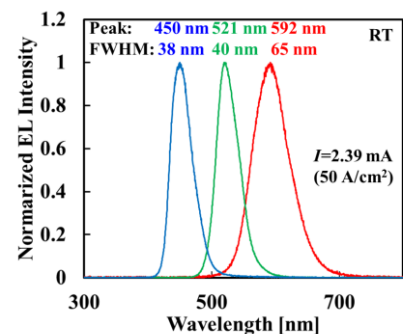


Fig. 3: EL spectra

実装化に向けたステップレス構造 GaInN 系モノリシック μ LED アレイの作製
 Fabrication of Stepless GaInN-based Monolithic μ LED Arrays for Mounting
 名城大・理工 ^{○(M2)}長谷川直希, 清水優輝, 末広好伸, 竹内哲也, 上山智, 岩谷素顕
 Dept. of Mat. Sci. & Eng., Meijo Univ., [°]Naoki Hasegawa, Yuki Shimizu,
 Yoshinobu Suehiro, Tetsuya Takeuchi, Satoshi Kamiyama, Motoaki Iwaya
 E-mail: 233428016@ccmalig.meijo-u.ac.jp

【はじめに】 GaInN 系モノリシック型 LED アレイは高集積化と高輝度化が可能であるため、AR/VR ディスプレイへの応用が期待されている。本研究グループでは、トンネル接合を用いた GaInN 系 RGB フルカラーモノリシック型 μ LED アレイを報告した[1]。このデバイスでは、pn 接合を用いて形成された RGB の LED をトンネル接合で結合した。また、各色の動作にはメサ構造を形成している。しかし、このメサ構造には数百 nm から数 μ m の段差が生じ、実用上、こうした段差を含むアレイの実装は課題となる。本構造では導電ビアを導入することでステップレスな構造を採用し電極形成面が同一高さの積層型 μ LED アレイの作製を行った。

【実験方法】 Fig. 1 に(a)メサ構造と(b)導電ビアを用いたステップレス構造のデバイスを示す。ステップレス構造では、アノード電極をカソード電極と同一面上に形成することで段差のない構造を実現している。そしてメサ構造で削る部分を導電性ビアによって電気接続している。試料は MOVPE 法を用いてトンネル接合層をもつ LED を作製した。この試料を用いて、画素密度 440 ppi のモノリシック型 μ LED アレイを作製した。(b)のデバイス構造図のように、本構造のメサは ICP-RIE を用いて下部 n-GaN 層まで中空の導電ビアを作製した。

【実験結果】 Fig. 2 にステップレス構造の試料(画素密度 440 ppi のモノリシック型 GaInN 系 μ LED アレイ)の顕微鏡写真、Fig. 3 に各 LED の J-V-L 特性を示す。作製したデバイスを断面 SEM で観察すると、段差のない構造が形成されていることを確認され、中空構造を持たないメサ構造と同等のデバイス特性が得られ、良好な発光パターンも確認された。このように電極形成面の同一高さの積層型 μ LED アレイの作製に成功した。

【謝辞】本研究の一部は私立大学研究ブランディング事業、科研費・基盤 A (No. 22H00304)、NEDO 先導研究、JST・A-STEP 事業 (JPMJTR201D) の援助により実施されました。

【参考文献】 [1] T. Saito et al, Applied Physics Express 16, 084001 (2023).

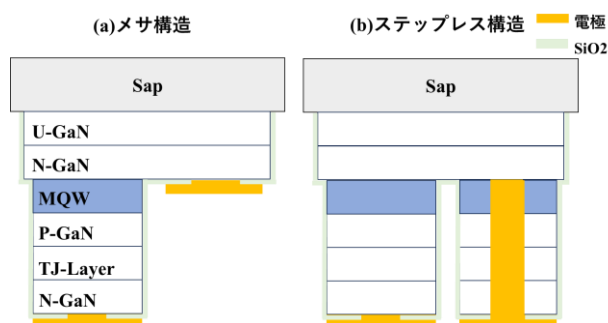


Fig. 1 (a) メサ構造と (b) ステップレス構造の断面デバイス構造図

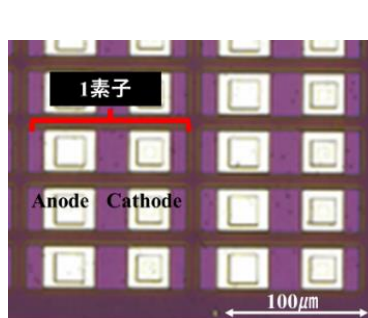


Fig. 2 ステップレス構造のデバイス顕微鏡写真

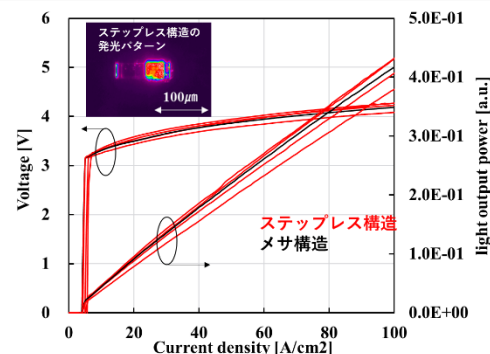


Fig. 3 J-V-L 特性

マイクロ LED と神経電極のハイブリッド集積デバイスの開発

Development of MicroLED/Neural Electrode Hybrid Device

豊技大¹, ALLOS², 東北大³,°篠原豪太¹, 奥井歩夢¹, 西川敦², A. Loesing², 鹿山将³, 久我奈穂子³, 佐々木拓哉³, 関口寛人¹Toyohashi University of Technology¹, ALLOS Semiconductors GmbH², Tohoku University³,°G. Shinohara¹, A. Okui¹, A. Nishikawa², A. Loesing², T. Kayama³, N. Kuga³, T. Sasaki³, H. Sekiguchi¹

E-mail: shinohara.gota.ku@tut.jp, sekiguchi@ee.tut.ac.jp

近年、窒化物半導体を用いたマイクロ LED 技術が注目を集めており、様々な応用が検討されている。我々は、脳機能の解明において注目されている光遺伝学のための光照射ツールとしてマイクロ LED デバイスに着目している。LED の脳深部への低侵襲な挿入を実現するため、Fig. 1 に示すような特殊な針型のマイクロ LED デバイスを開発し、光照射による神経活動の誘発を実証してきた。LED による光照射と同時に神経活動の電気計測ができれば、より詳細な生体活動のメカニズム理解につなげることができる。本研究では、生体内におけるマイクロ LED の光学特性と熱特性を調べ、Fig. 2 に示すような光照射と神経活動計測が可能なマイクロ LED と神経電極のハイブリッド集積デバイスを開発したので報告する。

ハイブリッド集積の実現に向けて、まずマイクロ LED と神経電極のそれぞれのデバイスを作製した。Si 基板上にエピタキシャル成長させた InGaN 系 LED ウェハを用い、n 型電極 (Ti/Au) と p 型電極 (ITO) を形成し、80 μm 角のマイクロ LED を 6 個並べた構造を作製した。その後、Deep-RIE を用いて Si 基板を表面から 100 μm の深さまで針型にエッチングし、Si 基板を裏面から研磨してデバイスを薄くすることで針型マイクロ LED デバイスを作製した。次に、同様の手法により多点 Ti/Pt 電極をもつ針型の神経電極デバイスを作製した。ハイブリッド集積デバイスにおいて光照射により制御された神経活動を観察するために光照射領域に神経電極を配置する必要がある。そこで、それぞれのデバイスの位置関係を明らかにするために、脳組織内での LED 照射による光の広がり分布をシミュレーションした (Fig. 3(a))。神経活動を制御するためには、少なくとも 1 mW/mm^2 の光出力が必要であり、かつ、熱刺激や損傷を避けるためには LED 動作による温度上昇を 1 $^{\circ}\text{C}$ 以下に抑える必要がある。COMSOL を用いて熱上昇のシミュレーションを行ったところ、開発した LED デバイス (量子効率 1~2%) の温度上昇を抑制するには 10 mW/mm^2 以下で動作させる必要があることが明らかとなった (Fig. 3(b))。これはマイクロ LED と神経電極間の距離を 150 μm 以下とする必要があることを示唆している。最後に、フリップチップボンディングを用いて両デバイスを接合することで、デバイス間の平行性を維持しながら 50~120 μm のギャップを持つマイクロ LED と神経電極のハイブリッド集積デバイスを実現した (Fig. 3(c))。

謝辞: 本研究の一部は、科研費(B)(23H01465), キヤノン財団, 大幸財団, 光科学技術研究振興財団, UBE 学術振興財団, および、旭硝子財団の援助を受けて行われた。



Fig. 1 Photograph of a needle-shaped MicroLED device

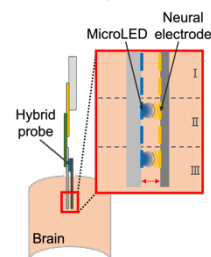


Fig. 2 Diagram of MicroLED/neural electrode hybrid device

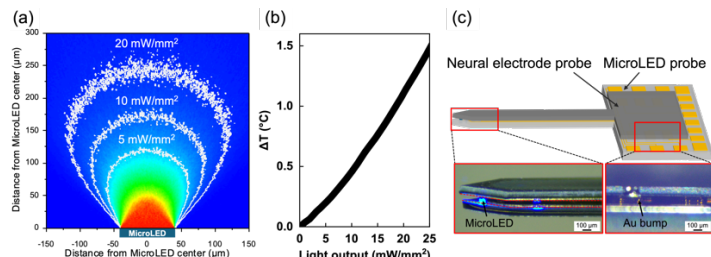


Fig. 3(a) Light spread distribution from 80 μm -square MicroLED, (b) Temperature rise ΔT under 20 ms-pulse drive as a function of light output, (c) Photograph of MicroLED/neural electrode hybrid device

15 結晶工学 | 一般セッション(ポスター講演): 15.4 III-V族窒化物結晶

[18a-P07-1~12] 15.4 III-V族窒化物結晶

[18a-P07-1]

QF-HVPEによる4インチGaN on GaNエピウェハ

○金木 奨太¹、今野 泰一郎¹、森 久¹、藤倉 序章¹ (1.住友化学)

[18a-P07-2]

減圧CVD成長六方晶窒化ホウ素薄膜に対するアニール効果の雰囲気依存性

○竹村 晃¹、大石 泰己¹、青池 琉希¹、太田 颯真¹、高橋 悠真¹、小南 裕子¹、原 和彦^{1,2,3} (1.静岡大院、2.大学院光医工学研、3.静岡大電研)

[18a-P07-3]

減圧CVD成長BN薄膜の多形評価

○太田 颯真¹、青池 琉希¹、高橋 悠真¹、竹村 晃¹、小南 裕子¹、原 和彦^{2,3} (1.静岡大総合研、2.静岡大光医工研、3.静岡大電子研)

[18a-P07-4]

BCl₃を原料に用いる減圧CVDにより成長した六方晶窒化ホウ素薄膜への炭素混入と膜特性への影響○青池 琉希¹、大石 泰己¹、太田 颯真¹、竹村 晃¹、小南 裕子¹、原 和彦^{1,2,3} (1.静岡大総合研、2.静岡大光医工研、3.静岡大電子研)

[18a-P07-5]

ナノコラム結晶成長におけるGaInN/GaInN MQWへのAlN 中間層の挿入効果

○梅本 匠¹、進藤 隆太¹、赤川 広海¹、山口 智広¹、尾沼 猛儀¹、本田 徹¹、富樫 理恵^{2,3}、岸野 克巳^{2,3} (1.工学院大、2.上智大、3.上智大ナノテク)

[18a-P07-6]

半極性GaInN活性層を有するナノコラムの発光バラつき改善

○赤塚 泰斗¹、石沢 峻介¹、掛村 康人¹、両角 浩一¹、宮澤 弘¹、赤坂 康一郎¹、富樫 理恵²、岸野 克巳² (1.セイコーエプソン(株)、2.上智大ナノテク)

[18a-P07-7]

THz波を用いたScAlMgO₄基板上GaN薄膜の屈折率異方性の評価○土田 海渡¹、藤井 高志^{1,2}、岩本 敏志²、出浦 桃子¹、荒木 努¹ (1.立命館大、2.日邦プレシジョン)

[18a-P07-8]

内部量子効率の異なるAlGaIn量子井戸構造におけるキャリア実効拡散長の照射電流依存性

○山口 竜平¹、倉井 聡¹、岡田 成仁¹、赤池 良太²、三宅 秀人²、山田 陽一¹ (1.山口大院創成科学、2.三重大院工)

[18a-P07-9]

電気化学的通電によるAlGaIn/GaNヘテロ構造の電気伝導特性の変化

○森田 廉¹、藤岡 洋²、前田 就彦¹ (1.東京工科大工、2.東大生研)

[18a-P07-10]

電子空乏に近いAlGaIn/GaNヘテロ構造へのオーミック電極形成

○白須 翔¹、森田 廉¹、藤岡 洋²、前田 就彦¹ (1.東京工科大工、2.東大生研)

[18a-P07-11]

プラズマLPE法によるGaN層の成長（Ⅰ）

○三根 秀斗¹、中川 治紀¹、吉田 圭佑¹、篠田 宏之¹、六倉 信喜¹ (1.東京電機大工)

[18a-P07-12]

プラズマLPE法によるGaN層の成長（Ⅱ）

○中川 治紀¹、三根 秀斗¹、吉田 圭佑¹、篠田 宏之¹、六倉 信喜¹ (1.東京電機大工)

QF-HVPE による 4 インチ GaN on GaN エピウェハ

4-inch GaN on GaN epitaxial wafer grown by QF-HVPE

住友化学¹

金木奨太¹, 今野 泰一郎¹, 森 久¹, 藤倉序章¹

Sumitomo Chemical¹

Shota Kaneki¹, Taichiro Konno¹, Hisashi Mori¹, Hajime Fujikura¹

窒化ガリウム (GaN) はその優れた物性から青色 LED・レーザーに加えて高電子移動度トランジスタ (HEMT) や縦型 MOSFET など応用範囲は多岐に渡る。縦型 MOSFET 等を利用した大電流・高耐圧パワーデバイスは耐圧確保のために厚いドリフト層が必須であるが、エピタキシャル成長として主に用いられる有機金属気相成長(MOVPE)法は高いキャリア濃度・膜厚制御性を有する一方で、成長レートが数 $\mu\text{m/hr}$ と低いため厚いドリフト層を成長するには長時間を要する。ハイドライド気相成長(HVPE)法は $100\mu\text{m/hr}$ を超える高い成長レートを実現できるため工業的に優れた成長法である反面、低キャリア濃度の実現が困難かつ膜厚の均一分布が得にくいという問題があった。近年我々は HVPE 法から石英部材を排除し、Quartz-free HVPE (QF-HVPE)とすることで GaN 中の Si, O 不純物を大

幅に低減できることを示し、パワーデバイス応用も可能な低キャリア濃度を実現した^[1]。一方でデバイスの歩留まりに大きく影響する面内均一性に関する報告は 2 インチサイズに留まっている。本発表では 4 インチ GaN on GaN エピタキシャルウェハの面内分布について報告する。

図 1 に代表的な 2 インチ・4 インチ GaN 基板上の QF-HVPE 製 GaN エピタキシャル層の外観写真を示す。いずれも全面鏡面かつピット・ヒロックフリーな表面が得られた。また、図 2 に QF-HVPE 製 4 インチ GaN on GaN エピウェハのキャリア濃度分布を示すように、 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度の低キャリア濃度においても面内分布が均一であり、面内の σ は 6.8% であった。その他特性については当日報告する。

[1] H. Fujikura *et al*, Appl. Phys. Lett. **117**, 012103 (2020).

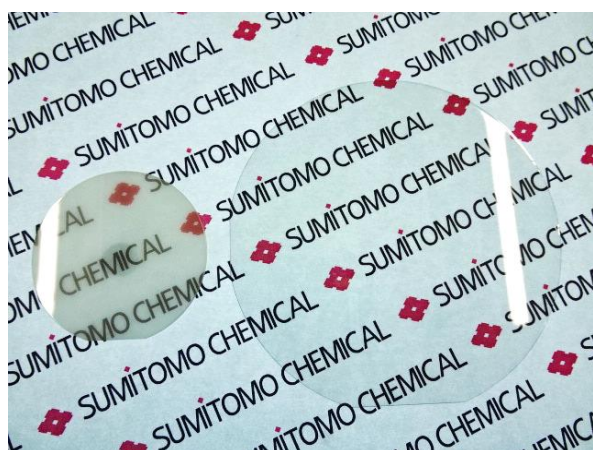


Fig. 1 External view of 2-inch and 4-inch GaN on GaN epi-wafer grown using quartz-free hydride vapor phase epitaxy (QF-HVPE) method.

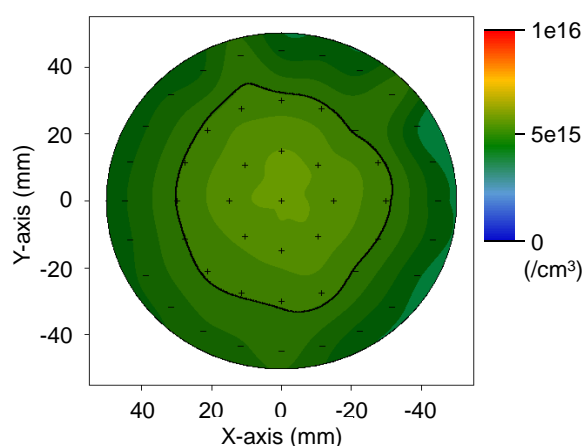


Fig. 2 Carrier density distribution of 4-inch GaN on GaN epi-wafer grown by QF-HVPE method.

減圧 CVD 成長六方晶窒化ホウ素薄膜に対するアニール効果の雰囲気依存性

Dependence of the annealing effect on its atmosphere for the low-pressure CVD

grown hexagonal boron nitride thin films

静岡大学・大学院総合科学技術研究科¹, 大学院光医工学研究科², 電子工学研究所³○竹村 晃¹, 大石 泰己¹, 青池 琉希¹, 太田 颯真¹, 高橋 悠真¹, 小南 裕子¹, 原 和彦^{1,2,3}Shizuoka Univ., [○]A. Takemura,¹ T. Oishi,¹ R. Aoike,¹ S. Ota,¹ Y. Takahashi,¹H. Kominami,¹ K. Hara^{1,2,3}

E-mail: takmeura.akira.20@shizuoka.ac.jp

【緒言】六方晶窒化ホウ素 (h-BN) は、B 原子と N 原子の sp^2 結合からなるハニカム構造の原子層からなる二次元層状化合物である。近年、深紫外領域において波長 215 nm の高効率な励起子発光を示すことが明らかにされたことで h-BN は、新たな深紫外受発光素子への利用が期待されるようになった。本研究室では、 BCl_3 および NH_3 を原料とする減圧化学気相法 (CVD) を用いて h-BN 薄膜の作製条件の最適化を行ってきた。一方、他グループより有機金属気相法やパルスレーザー堆積法で作製した h-BN 薄膜に成長温度より高い温度でポストアニールを施すことで結晶性や発光特性が向上するという報告がされている¹⁻³⁾。本研究室ではこれまでに、 N_2 雰囲気中 1500 °C のポストアニールが発光特性の改善に有効であることを報告している⁴⁾。今回は、 N_2 以外の雰囲気ガスでもポストアニールを行うことにより、アニール効果の雰囲気依存性について調査した。

【実験方法】h-BN 薄膜の作製およびポストアニールには、円筒形状の石英管と W ヒーターから構成される局所基板加熱型 CVD 装置を用いた。原料ガスとして NH_3 ガス (99.99997%) と BCl_3 ガス (0.11% N_2 希釈) を使用し、c 面サファイア上に成長圧力 15 kPa、基板温度 1300 °C で 60 分間成長を行った。評価を終えた試料を再度リアクターに設置し、 N_2 、 NH_3 または H_2 ガス中で 1500 °C、30 分のアニールを行い、膜質の変化を評価した。

【結果と考察】Fig.1 に、アニールを行った前後の試料のカソードルミネッセンス(CL)スペクトルを示す。215 nm の固有励起子発光は、 N_2 および H_2 雰囲気において増大したが、特に H_2 でその変化が顕著に表れた。欠陥・不純物発光強度はすべてのアニール雰囲気で増大したが、 H_2 ではその変化量が最も小さかった。このような発光強度の増加は、アニールにより結晶性が改善されたことを示している。特に H_2 雰囲気で良好な結果が得られた理由としては、その還元性による O と C 不純物の除去や点欠陥の減少に効果的であったためと考えられる。

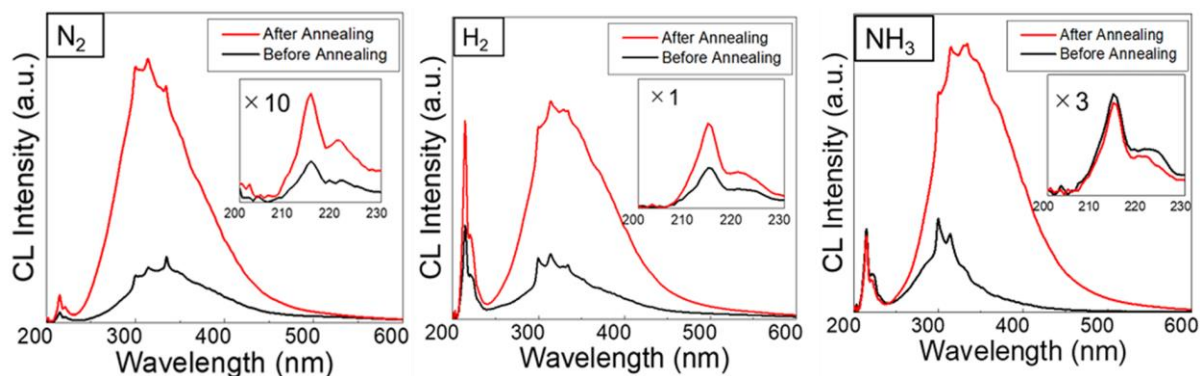


Fig.1 CL spectra of the h-BN thin films and those annealed in different atmospheres.

1) S. Lee et al., Scientific Reports 9, 10590 (2019). 2) G. Wang et al., Cryst. Growth Des. 22, 7207 (2022).

3) 井谷他, 2022 年秋季応用物理学会 21p-B201-13.

4) 大石他, 2023 年秋季応用物理学会 21p-P06-2.

減圧 CVD 成長 BN 薄膜の多形評価

Evaluation of polymorphism of BN thin films grown by low-pressure CVD

静岡大学・大学院総合科学技術研究科¹, 大学院光医工学研究科², 電子工学研究所³○太田 颯真¹, 青池 琉希¹, 高橋 悠真¹, 竹村 晃¹, 小南 裕子¹, 原 和彦^{2,3}Shizuoka Univ., [○]S. Ota¹, R. Aoike¹, Y. Takahashi¹, A. Takemura¹,H. Kominami¹, K. Hara^{2,3}

E-mail: ota.soma.19@shizuoka.ac.jp

【はじめに】六方晶窒化ホウ素 (h-BN) は、グラファイトに類似した層状の結晶構造をもち、熱的・化学的安定性や絶縁性が高いことから、従来はセラミックやルツボとしての応用が主であった。最近では、深紫外 (215 nm) での励起子発光や絶縁性の 2 次元材料であることが注目され、深紫外発光素子や原子シートから構成される次世代の半導体デバイスへの応用が期待されている¹⁾。一方で、新規デバイス応用には大型の結晶が求められることから、本研究室では大面積で高品質な薄膜の作製を目指し、h-BN の化学気相成長 (CVD) に取り組んでいる。これまでに、室温で h-BN に特有な励起子発光を示す薄膜の作製を達成しているが、試料によっては三角形のグレインが形成されることから、菱面体晶窒化ホウ素 (r-BN) も存在している可能性が示唆されていた。そこで、作製した BN 薄膜上について、r-BN を含めた多形の形成について調査を行った。

【試料作製】円筒状の石英ガラス管とタングステンヒーターから構成される局所基板加熱型 CVD 装置を用い、c 面サファイア上に BN 膜の成長を行った。原料および雰囲気ガスは、BCl₃ (0.103%-N₂ 希釈)、NH₃ (99.99997%) および N₂ である。基板の前処理として有機洗浄および N₂ 雰囲気での 1200 °C のサーマルクリーニングを 30 分行った後、BCl₃ および NH₃ の供給量をそれぞれ 0.06 および 150 sccm とし、成長圧力 15 kPa において 60 分成長を行った。膜厚は、約 0.8 μm であった。

【結果と考察】Fig. 1 に、1300 °C で成長した試料の表面 SEM 像を示す。この試料では、形状のそろった三角形のグレインが特徴的に観測された。Fig. 2 に、X 線回折 (XRD) の極点測定の結果を示す。r-BN (101) の回折が明確に観測されたことから、この試料に r-BN が含まれることがわかる。ここで、r-BN (101) 回折が 6 回対称で観測されたのは、r-BN の双晶が形成されたためと考えられる。一方で、Fig. 3 に示すカソードルミネッセンス (CL) スペクトルよりわかるように、この試料は 215 nm において h-BN に特有な励起子発光を示した。これらの結果より、この試料には h-BN と r-BN が混在していると考えられるが、それらの形成のされ方については現在検討中である。

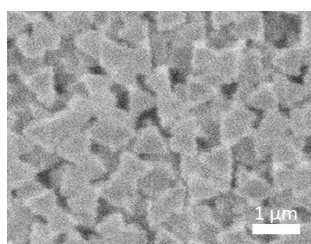


Fig. 1 SEM surface image.

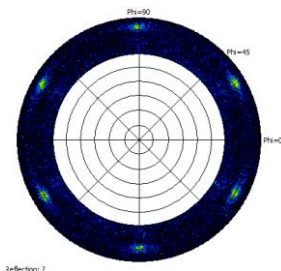


Fig. 2 XRD pole figure recorded for the r-BN (101) diffraction.

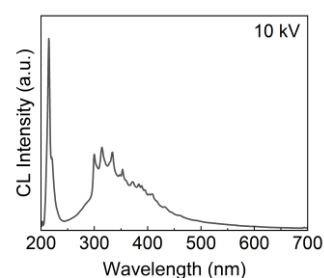


Fig. 3 Room temperature CL spectrum.

1) S. Fukamachi et al., Nature Electronics, 6, 104 (2023). 2) K. Hara et al, Phys. stat. sol., 2400037 (2024).

BCl₃ を原料に用いる減圧 CVD により成長した六方晶窒化ホウ素薄膜への炭素混入と膜特性への影響

Carbon incorporation in hexagonal boron nitride thin films grown by low-pressure CVD using BCl₃ as a source and its effect on the film properties

静岡大学・大学院総合科学技術研究科¹, 大学院光医工学研究科², 電子工学研究所³

○青池 琉希¹, 大石 泰己¹, 太田 颯真¹, 竹村 晃¹, 小南 裕子¹, 原 和彦^{1,2,3}

Shizuoka Univ., ○R. Aoike¹, T. Oishi¹, S. Ota¹, A. Takemura¹, H. Kominami¹ and K. Hara^{1,2,3}

E-mail: aoike.ruki.19@shizuoka.ac.jp

【緒言】六方晶窒化ホウ素 (h-BN) は、sp² 結合した B と N からなる原子シートが積層した化合物である。その優れた熱的・化学的安定性から、従来は主にセラミックス材料として利用されてきたが、波長 215 nm の励起子発光を示すこと¹⁾、またその結晶構造と高い絶縁性から、近年は深紫外光源用蛍光体や二次元材料電子デバイスへの利用が期待されている。そのような応用に向け、本研究室では、大面積かつ高品質な h-BN 薄膜の作製を目指し、原料に BCl₃ ガスおよび NH₃ ガスを使用する減圧化学気相成長 (CVD) に取り組んでいる²⁾。当初は、有機金属化合物と異なり BCl₃ は C を含まないことから、膜中への C 不純物混入の低減が期待されたが、実際には相当量の C が膜中に含まれていることがわかった。本発表では、BCl₃ を用いて作製した h-BN 薄膜について、膜中の C 含有量ならびに C 不純物が膜特性に及ぼす影響を調査した結果について述べる。

【試料作製】h-BN 薄膜の作製には、円筒状の石英反応管とタングステンヒーターから構成される局所基板加熱型 CVD 装置を用いた。BCl₃ ガス (0.103%-N₂ 希釈) および NH₃ ガス (99.99997%) を原料として、c 面サファイア基板上に成長圧力 15 kPa、成長温度 1300 °C で 60 分間成長を行った。

【結果と考察】Fig. 1 (a) に作製した試料の表面走査電子顕微鏡 (SEM) 像を、(b)-(d) に電子線マイクロアナライザ (EPMA) で測定された膜中の B に対する C 濃度、およびカソードルミネッセンス (CL) のマッピングを示す。この試料の平均的な C 濃度は B に対して約 3% であった。微視的には、Fig. (a) と (b) を比較することにより、主に柱状グレイン間に C 濃度の高い領域が位置していることがわかる。CL の面内分布からは、固有励起子発光を含む 215 nm の発光は柱状グレインにおいて観測され、不純物または欠陥発光を含む 335 nm の発光は特に柱状グレイン間の領域で強く観測された。柱状グレインが形成されていない領域には、特定の配向をもたないグレインが存在することから、C 不純物は主にそのような無配向グレインに取り込まれ、300 nm 帯の発光の増大に関与しているものと考えられる。さらに発光特性を改善するためには不純物濃度の低減が不可欠であり、C 源の特定を進めている。

1) K. Watanabe, T. Taniguchi and H. Kanda, Nat. Mater. 3, 404 (2004). 2) K. Hara et al. Phys. Stat. Sol., 2400037 (2024).

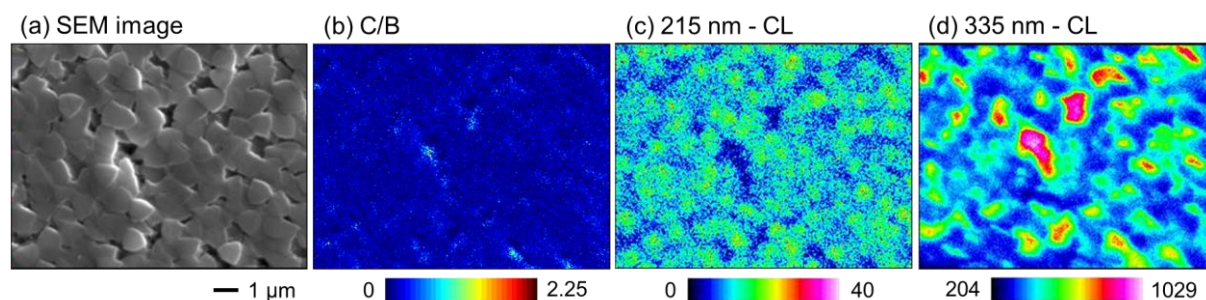


Fig. 1 (a) SEM image, (b) C concentration and (c)-(d) CL mappings at the wavelength of 215 and 335 nm measured for the grown film.

ナノコラム結晶成長における GaInN/GaInN MQW への AlN 中間層の挿入効果 Effect of AlN Interlayer

into GaInN/GaInN MQWs in Growth of Nanocolumn Crystal

工学院大先進工¹, 上智大ナノテク², 上智大理工³ 梅本 匠¹ 進藤 隆太¹ 赤川 広海¹,
山口 智広¹, 尾沼 猛儀¹, 本田 徹¹, 富樫 理恵^{2,3}, 岸野 克巳^{2,3}

Kogakuin Univ.¹, Sophia Nanotech Center², Sophia Univ.³

Takumi Umemoto¹, Ryuta Shindo¹, Hiromi Akagawa¹, Tomohiro Yamaguchi¹,

Takeyoshi Onuma¹, Tohru Honda¹, Rie Togashi^{2,3}, Katsumi Kishino^{2,3}

E-mail: s420014@ns.kogakuin.ac.jp

はじめに 窒化物半導体柱状ナノ結晶(ナノコラム)では, ナノ結晶効果(貫通転位フィルタリング, 歪み緩和効果, 臨界膜厚の増加)が発現され, GaInN 発光効率の向上に寄与する[1]. 我々は赤色域での GaInN 高効率化を目指して, 格子ひずみを低減させるべく, In 組成の小さな GaInN 下地バッファ層上に GaInN/GaInN 多重量子井戸(MQW)を成長させた構造を検討している[2]. しかし, 高 In 組成の GaInN MQW 成長では GaInN の大きな In 組成揺らぎが発生し, 大きな局所ひずみが導入され, GaInN 品質を劣化させ, GaInN 界面の In 組成の急峻性が低下し, MQW 特性が劣化する. この問題を解決するため GaInN 井戸層と障壁層の間に AlN (AlGaIn) 用いた中間層を挿入する手法が活用されてきた[3]. 本研究では GaInN ナノコラムバッファ層上に成長させる GaInN/GaInN MQW の In 組成安定化, 歪みの低減化を狙って, AlN 中間層挿入効果を検討した. AlN 中間層の成長時間を 0, 5, 10, 20 秒と変化させながら, ナノコラムの鳥瞰 SEM 像, フォトルミネッセンス(PL)発光スペクトルを観測し, AlN 中間層挿入による結晶特性の変化を調べた.

実験及び結果 RF-MBE 法を用いて, 周期 100~600 nm の規則配列ナノコラムを成長した. 最初に, n-GaN を 300 nm 成長させ, 続いて, ヒーター温度 898°C, 室素流量 2.0 sccm で n-GaInN バッファ層を 50 分成長させた. ここでは, RF 入力パワーを 400 W, 350 W, 300 W と段階的に変化させて, 半極性 GaInN トップになるように制御した. その上に 5 ペアの GaInN/GaInN MQW を成長させながら, AlN 中間層挿入を行い, その成長時間を 5, 10, 20 秒として変化させた.

Fig. 1(a)は AlN 中間層を挿入しない時, (b), (c), (d)はそれぞれ AlN 成長時間を 5, 10, 20 秒として挿入した時の鳥瞰 SEM 像である. AlN 中間層の成長時間を増加させても形状は著しく変化しなかった. Fig. 2 にはそれらの結晶の室温 PL 発光スペクトルを示す. MQW に注目すると, AlN の成長時間が 5, 10 秒では発光ピーク波長は長波化し, 20 秒では短波化した. また, AlN 層の成長時間を増加させるにつれて長波長領域におけるこれらの発光スペクトルの半値全幅(FWHM)が減少し, 成長時間 20 秒の FWHM は 48 nm と赤色域ではトップ水準となった. AlN 中間層挿入によって In 組成揺らぎが低減化し, さらに界面急峻性が向上したためであると考えられる.

参考文献

[1] K. Kishino and H. Sekiguchi, Chap. 2 in Novel Compound Semiconductor Nanowires, ed. F. Ishikawa and I. A. Buyanova (Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore, 2017).

[2] 赤川 広海等, 第 83 回応用秋季講演会, 20p-B201-2 (2022).

[3] Jumpei Yamada *et al.*, 2023 Nanotechnology 34, 435201 (2023).

謝辞 本研究の一部は, 科研費・基盤研究(C)(#24K08271)の援助を受けて行なわれた.

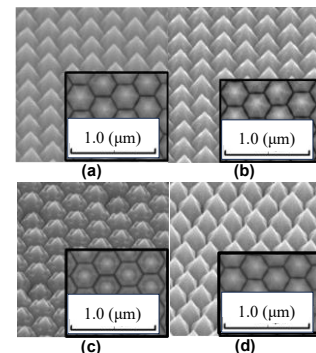


Fig. 1 SEM images of AlN inserted nanocolumns for each second.

(a)0s, (b)5s, (c)10s, (d)20s.

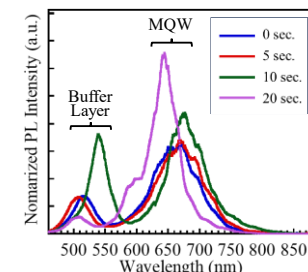


Fig. 2 PL spectrum of AlN inserted nanocolumns for each second.

半極性 GaInN 活性層を有するナノコラムの発光バラつき改善

Improving luminescence variation of nanocolumns with semi-polar faceted GaInN active layers

セイコーエプソン(株)¹, 上智大ナノテク² °赤塚泰斗¹, 石沢峻介¹, 掛村康人¹,

両角浩一¹, 宮澤弘¹, 赤坂康一郎¹, 富樫理恵², 岸野克巳²

Seiko Epson Corp.¹, Sophia Univ. Nanotech. Res. Center², °Y. Akatsuka¹, S. Ishizawa¹

Y. Kakemura¹, K. Morozumi¹, H. Miyazawa¹, K. Akasaka¹, R. Togashi², K. Kishino²

E-mail: Akatsuka.Yasuto@exc.epson.co.jp

【研究背景】高輝度かつ低消費電力動作可能なディスプレイ光源として、マイクロ LED の開発が進んでいる。特に GaInN 系ナノコラムは、ナノ構造に起因する転位屈曲効果や歪み緩和効果と周期配列構造に起因する光取り出し効果により高効率な赤色発光が期待できる^{[1],[2]}。一方で、意図しない結晶面の混在やクラックによって、隣接ナノコラム間に発光バラつきが生じていることが分かっている^[3]。本研究では、発光バラつき改善による赤色発光の高効率化を目的とした。

【実験・結果】MOVPE 法にて成膜した c 面サファイヤ基板上 GaN テンプレートに Ti マスク選択成長 RF-MBE 法を用いて n-GaN ナノコラムを成長した。次に、GaInN/GaN 超格子(SL) を介して形成した半極性(10-11)ファセット面上に GaInN/(Al)GaN 活性層および p-(Al)GaN 層を成長した^[4]。SEM-CL でナノコラム間の発光特性を測定し、TEM を用いて結晶構造を解析した。図 1 に示すバラつき改善前の評価結果から SL 層にて(10-11)面以外の結晶面が混入し、隣接ナノコラム間で発光強度バラつきが生じていることが分かった。SL 層の結晶面を均一化するため、層構造および各層の成長条件を検討した。その結果を図 2 に示す。図 2 中の断面 TEM 像より、均一な(10-11)面 SL 層上に活性層が形成されていることを確認した。また、CL 像よりナノコラム間の発光強度バラつきが劇的に改善していることを観測した。実験/評価結果の詳細は、当日報告する。

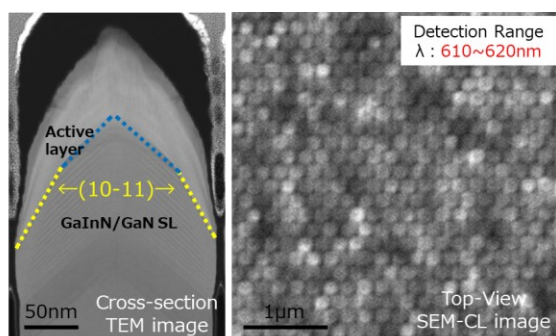


Fig1. Nanocolumns with **non-uniform** crystal planes

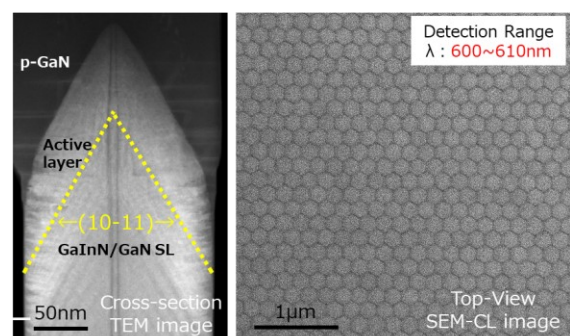


Fig2. Nanocolumns with **uniform** crystal planes

【参考文献】 [1] H. Sekiguchi et al.:Appl. Phys. Lett. 96, 231104 (2010), [2] K. Kishino and K. Yamano: IEEE J. Quantum Electron. 50, 538 (2014) [3] 赤塚他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 21p-P06-8, [4] J. Yamada et al., Nanotechnology 34 435201 (2023)

【謝辞】本研究の一部は、文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ事業の支援により、奈良先端科学技術大学院大学で実施された。

THz 波を用いた ScAlMgO₄ 基板上 GaN 薄膜の屈折率異方性の評価

Evaluation of anisotropy of refractive index of GaN thin film on ScAlMgO₄ substrate using terahertz wave

立命館大¹, 日邦プレシジョン²

○土田 海渡¹, 藤井 高志^{1,2}, 岩本 敏志², 出浦 桃子¹, 荒木 努¹

Ritsumeikan Univ.¹, NIPPO PRECISION²

°K. Tsuchida¹, T. Fujii^{1,2}, T. Iwamoto², M. Deura¹, and T. Araki¹

E-mail: re0173kp@ed.ritsumei.ac.jp

我々は、RF-MBE 法による SAM 基板上への GaN の直接成長に成功している[1]。その膜厚および電気特性を評価するため、テラヘルツ時間領域分光エリプソメトリ (Terahertz time-domain spectroscopic ellipsometry; THz-TDSE) を活用した非接触・非破壊評価手法の開発に取り組んできた[2]。その過程で、膜厚が 1 μm を下回ると解析が困難になることが分かってきた。この原因の 1 つとして、SAM 基板および GaN 薄膜の複素屈折率の一軸異方性、すなわち c 軸方向と c 面内方向で複素屈折率が異なることが考えられる。これまではその影響は小さいとして、光学的に等方な材料と仮定してきた。しかし、s 偏光は入射角によらず c 面内方向の屈折率のみに応答するのに対し、p 偏光は c 軸方向と c 面内方向の両方の屈折率に応答するため、得られる応答信号は入射角に依存する。したがって、70°入射である THz-TDSE においては、屈折率の異方性を考慮した解析が必要である。屈折率異方性の影響を調べる手法として、透過型 THz-TDS を THz-TDSE に組み合わせることが有効であると考えられる。SAM 基板は絶縁性基板かつワイドギャップであり、THz 波に対して透明であるため、透過測定が可能であることから、測定精度の高い透過型 THz-TDS が適用可能である。これは垂直入射であり c 面内方向の屈折率のみに応答するため、THz-TDSE における s 偏光に対する屈折率 n_s の推定が可能である。得られた n_s を THz-TDSE 測定の解析に利用することで、p 偏光に対する屈折率 n_p が推定できる。

提案手法の有効性を検討するため、まず、SAM 基板の屈折率の異方性を評価した。SAM 基板の複素屈折率 $n_s \cdot n_p$ の実部 (屈折率) および虚部 (消衰係数) の周波数依存性を Fig. 1 に示す。実部・虚部ともに n_s と n_p は一致せず、その傾向も異なり、屈折率異方性があることが分かった。この違いは解析に影響する可能性がある。また、この結果を用いて GaN 薄膜に対しても同様の解析を行い、GaN の屈折率異方性の影響を検討する。

[1] T. Araki *et al.*, Appl. Phys. Express **16**, 025504 (2023).

[2] H. Watanabe *et al.*, Phys. Status Solidi B, 2400017 (published online).

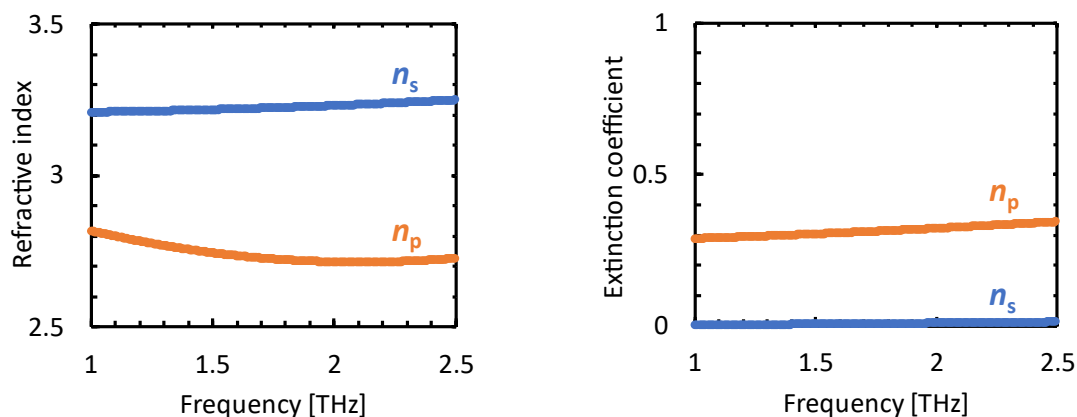


Fig. 1 Complex refractive indices (refractive index and extinction coefficient) of s- and p-polarized light waves of SAM substrate.

内部量子効率の異なる AlGaIn 量子井戸構造における キャリア実効拡散長の照射電流依存性

Incident beam current dependence of carrier effective diffusion length
in AlGaIn quantum well structures with different internal quantum efficiencies

山口大院創成科学¹, 三重大院工²

○山口竜平¹, 倉井聡¹, 岡田成仁¹, 赤池良太², 三宅秀人², 山田陽一¹

Yamaguchi Univ.¹, Mie Univ.²

○R. Yamaguchi¹, S. Kurai¹, N. Okada¹, R. Akaike², H. Miyake², Y. Yamada¹

E-mail: d023vgu@yamaguchi-u.ac.jp

近年 AlGaIn 混晶半導体を用いた深紫外光源の開発が急速に進展している。しかしながら、発光波長の短波長化に伴い内部量子効率(IQE)が低下する。低転位基板の開発が進む一方で[1], IQE 低下への弊点欠陥の影響が顕在化すると考えられる。カソードルミネッセンス(CL)法は貫通転位密度の標準的評価法として確立されており、さらには CL 像中の暗点近傍の発光強度プロファイルをフィッティングすることで求めた実効拡散長 L_{eff} を用いて点欠陥の振る舞いが評価されている[2,3]。また、電流値増加に伴う L_{eff} の増加傾向が観察され、励起キャリア密度増加に伴う非輻射再結合中心の充填過程と関連付けた議論してきた[4]。本研究では、貫通転位密度が同等で IQE が異なる AlGaIn 多重量子井戸(MQW)構造において、CL 評価より得た L_{eff} の照射電流依存性を評価し、IQE との関係について比較した結果について報告する。

試料は m 軸方向に 0.2 度オフした c 面サファイア上 face-to-face アニールスパッタ AlN(FFA Sp-AlN)テンプレート[1]を基板として、MOVPE 法により AlN 層 200 nm, n 型 AlGaIn 層 600 nm を介して成長した AlGaIn/AlGaIn MQW 構造(井戸幅 2 nm, 10 pair)である。IQE が 90% (Sample A), 41% (Sample B)と大きく異なる 2 試料に対して CL 評価を行った。IQE は励起強度-温度依存 PL 法により求めた。CL 測定は加速電圧 3.0 kV, 照射電流 18.9~153.5 pA, 室温で行った。

Sample A, B における CL 強度像中の暗点密度はほぼ同程度($\sim 3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$)であるのに対して、IQE はそれぞれ 90, 41%と大きく異なった。また CL 強度像中の暗点における CL 強度プロファイルを $I(r) = I_0 - I_d \exp(-r/L_{\text{eff}})$ でフィッティング解析することにより L_{eff} を求め、その照射電流依存性を評価した。ここで、 I_0 は貫通転位から離れた CL 強度、 I_d は貫通転位での CL 強度の減少分、 r は貫通転位からの距離を示す。Fig. 1 に各試料に対する L_{eff} の電流依存性を示す。 L_{eff} は sample A において大きかった。これは高 IQE の試料において点欠陥による非輻射再結合の影響が小さいことを反映している。また、いずれの試料においても電流値増加に伴う L_{eff} の増加傾向が確認された。電流に対する L_{eff} の増加傾向は高 IQE の Sample A においてより顕著であった。これは、高 IQE の試料において点欠陥による非輻射再結合中心が急速に充填されたと理解することができる[5]。また IQE の増大に伴い、高 IQE な Sample A では L_{eff} に飽和傾向が確認されており、非輻射再結合中心の充填に必要なキャリア密度が少ないことを示唆している。IQE と L_{eff} の電流依存性に相関が見られ、その振る舞いが非輻射再結合中心の充填モデルにより定性的に理解できることがわかった。

本研究の一部は JSPS 科研費 JP22K04184, JP22H01970, 経済産業省 戦略的基盤技術高度化支援事業 JPJ005698, NEDO 先端研究プログラムの助成を受けて行われた。

[1] H. Miyake *et al.* J. Cryst. Growth **456**, 155 (2016)., [2] S. Ichikawa *et al.* Phys. Rev. Appl **10**, 064027 (2018)., [3] S. Kurai *et al.*, AIP Adv. **13**, 045319 (2023)., [4] 大西他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-B101-13., [5] H. Murotani *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, 011003 (2019).

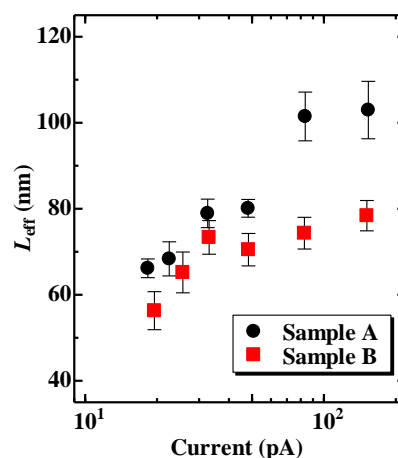


Fig. 1. Current dependence of effective diffusion length L_{eff}

電気化学的通電による AlGaN/GaN ヘテロ構造の 電気伝導特性の変化

Change of electrical properties of electrochemical energization

AlGaN/GaN hetero structure

東京工科大学¹, 東京大学生産技術研究所²

°(M1)森田 廉¹, 藤岡 洋², 前田 就彦¹

Tokyo University of Technology¹, Institute of Industrial Science, the University of Tokyo²

Ren Morita¹, Hiroshi Fujioka², Narihiko Maeda¹

E-mail: g512404351@edu.teu.ac.jp

GaN 系デバイスの作製において近年必要性が高まる低速度かつ低損失なエッチング技術の開発を目的に、我々はこれまでに n-GaN を陽極酸化後にウェットエッチングする 2 段階ウェットエッチング法を提案した[1]。この手法において陽極酸化 n-GaN は除去される被エッチング部だが、我々は新規材料としてのデバイス応用も念頭に陽極酸化による電気伝導特性の変化検討をし[2]、異なる印加電圧(無通電、4, 6 V)条件で電圧依存性を調べた[3]。今回、電気化学的通電による AlGaN/GaN ヘテロ構造の電気伝導特性の変化を順バイアス(陽極酸化)、更にそれに加えて逆バイアスで調べたので報告する。

AlGaN/GaN ヘテロ構造試料には、2 nm i-GaN/25 nm Al_{0.25}Ga_{0.75}N/1 nm AlN/300 nm i-GaN/Si substrate 試料を使用した。10×10 mm²に切り出した試料の中央部 2×2 mm²の領域を Fig. 1 に示すように電解液中にて異なる印加電圧(-1, 2 V)で 60 min 電気化学的通電を行った。その後、ホール効果測定用素子に加工し、通電領域に対して温度依存性 Hall 効果測定(78~473 K)を行い Hall 移動度、電子濃度の温度依存性を調べた結果を Fig.2, 3 に示す。

まず 2 V の陽極酸化通電では、Hall 移動度は無通電に比べ室温で比較すると約 91 % と大幅に減少し、一方、電子濃度は約 2.5 % 増加した。一方、逆バイアス-1 V での通電では、Hall 移動度の減少は約 57 % と小さく、また、電子濃度の増加はわずか約 2 % であった。このように、順バイアス(陽極酸化)と逆バイアスとでは異なる電気伝導性の変化が観察されるという興味深い結果が得られた。機構は現在検討中である。

[1] Kiyoto et.al, JJAP 58 SCCD18 (2019).

[2] Kamio et.al, JJAP 62 110907 (2023). [3] Kamio et.al, Phys. Status Solidi 2300585 (2024).

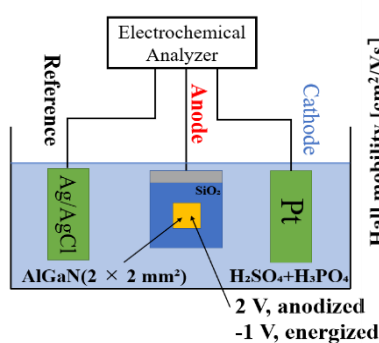


Fig. 1 AlGaN/GaN ヘテロ構造サンプルへの電気化学的通電の概略図

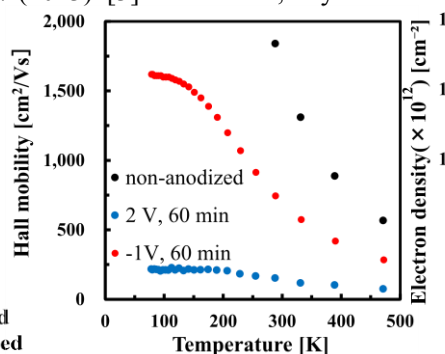


Fig. 2 ホール移動度の温度依存性

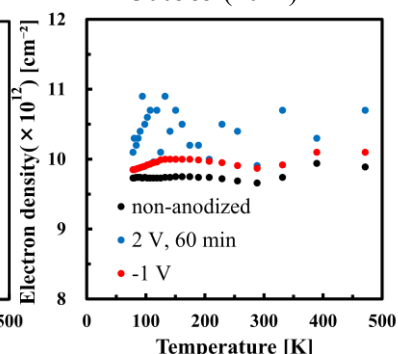


Fig. 3 電子濃度の温度依存性

電子空乏に近い AlGaN/GaN ヘテロ構造へのオーミック電極形成

Forming ohmic electrodes

on the almost electron-depleted AlGaN/GaN heterostructures

東京工科大学¹, 東京大学生産技術研究所²

°(M1)白須 翔¹, (M1)森田 廉¹, 藤岡 洋², 前田 就彦¹

Tokyo University of Technology¹, Institute of Industrial Science, The University of Tokyo²

°Sho Shirasu¹, Ren Morita¹, Hiroshi Fujioka², Narihiko Maeda¹

E-mail: g51240230c@edu.teu.ac.jp

センサー応用等で電子空乏に近い AlGaN/GaN ヘテロ構造を活用することで感度の向上が期待できる場合がある。そのような応用を念頭において、今回我々は電子空乏に近い AlGaN/GaN ヘテロ構造へのオーミック電極形成について検討したので報告する。

電子空乏に近い AlGaN/GaN ヘテロ構造として、1.5 nm GaN cap/6 nm AlGaN(Al=0.21)/2 μ m GaN /Buffer/p-Si substrate なる試料を用いた。本構造へのオーミック電極構造としては、Fig.1 で示すように、(i) ソース・ドレイン電極領域の下をエッチングしないでオーミック電極を形成した構造、(ii) 6 nm エッチングしてから電極を形成した構造、(iii) 12 nm エッチングしてから電極を形成した構造の3つの構造を作製した。オーミック電極は、20 nm Ti/80 nm Al/20 nm Ti/200 nm Au なる層構造を堆積した後、窒素雰囲気中でアニール (850°C, 1 min.) することで形成した。電極下のエッチング深さを 0, 6, 12 nm とした構造の I-V 特性を Fig.2 に示す。エッチング深さが 6 nm の試料で最も高い電流値が得られた。素子特性の安定したエッチング深さが 0, 6 nm の試料の I-V 測定を室温 (23°C)、100、150°Cにて行い、電流値 (@1 V) の温度依存性を調べた結果を Fig.3 に示す。エッチング深さ 0 nm の試料は温度を上げるにつれ電流が増加し、電流特性にオーミック接触部の抵抗の温度依存性が反映されている。一方、エッチング深さ 6 nm の試料は温度を上げるにつれ電流が減少するという高温でフォノン散乱によるチャネル電子移動度が低下した結果を反映し、本オーミック構造が正常に機能していることを示した。このように、AlGaN 層を少し残した電極構造により、電子空乏に近い AlGaN/GaN ヘテロ構造へのオーミック電極形成が可能であることがわかった。

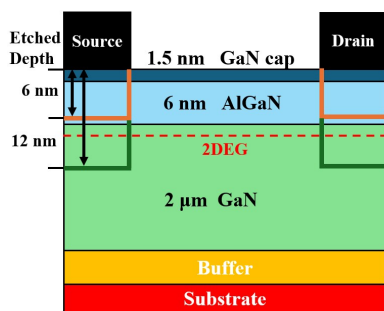


Fig.1 ソースドレイン領域のエッチング深さが 0, 6, 12 nm の時の試料構造

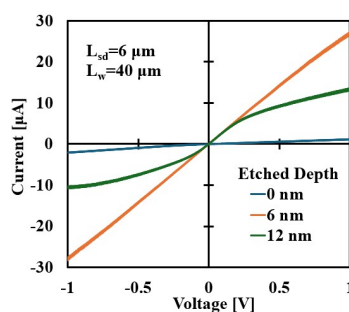


Fig.2 エッチング深さが 0, 6, 12 nm の試料の電流電圧特性

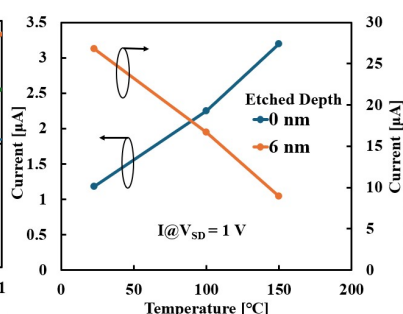


Fig.3 エッチング深さが 0, 6 nm の時の電流値(@1V)の温度依存性

プラズマ LPE 法による GaN 層の成長 (I)

Growth of GaN layer by plasma-enhanced LPE method (I)

東京電機大工, °三根 秀斗, 中川 治紀, 吉田 圭佑, 篠田 宏之, 六倉 信喜

School of Engineering, Tokyo Denki University

°Syuto Mine, Haruki Nakagawa, Keisuke Yoshida, Hiroyuki Shinoda, Nobuki Mutsukura

E-mail: 23kmh21@ms.dendai.ac.jp

1. はじめに

我々は、窒素プラズマ中の N 原子を液体 Ga へ供給することにより GaN 層の成長が可能な液相エピタキシー (Liquid Phase Epitaxy : LPE) 法 (プラズマ LPE: Plasma-enhanced LPE) [1,2] について検討を行っている. この方法では成長装置内を真空状態にするため, 不純物が極めて少ない結晶成長が可能となる. 今回は, プラズマ LPE 法を用いた GaN 層の成長に成功したので報告する.

2. 実験方法

2.1. Ga の堆積

スパッタリング法を用いて, α - Al_2O_3 (0001) 基板上に Ga を堆積した. ターゲットには Ga(6-N)を, 反応ガスには $\text{Ar}(6\text{-N})$ を用いた. プラズマの発生には高周波電力を用いた.

2.2. GaN 層の成長

プラズマ LPE 法を用いて GaN 層の液相成長を行った. 反応ガスには $\text{N}_2(6\text{-N})$ を用いた. Ga/ Al_2O_3 表面へ窒素プラズマを照射させることで, Ga と Al_2O_3 界面に GaN 層を成長した.

2.3. GaN 層の評価

成長した GaN 層の評価には, 電界放出型走査電子顕微鏡 (SEM) や X 線回折 (XRD) 装置等を用いた.

3. 実験結果

Fig. 1 は, Al_2O_3 基板上に形成された Ga の表面 SEM 像である. 基板上に多数の Ga ドロップレットが見られた. Fig. 2 は, Ga ドロップレットの形成後に窒素プラズマを照射した結果

得られた表面の SEM 像である. Ga ドロップレットは消失し, 表面に六角形状の構造が見られた. また, XRD 測定より, GaN からのピークが現れていることが解った. 尚, 詳細については当日報告する.

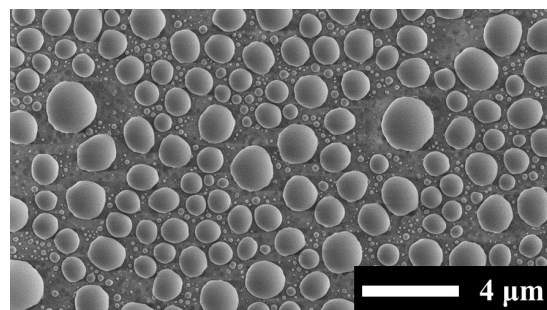


Fig. 1 Surface SEM image of Ga droplets.

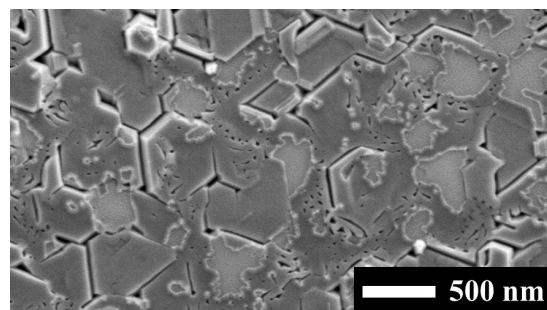


Fig. 2 Surface SEM image of GaN layer.

謝辞

本研究の一部は, 文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業 (課題番号: 24UT-0050) の支援を受けて実施されました.

参考文献

- [1] Daniel F. Jaramillo-Cabanzo et al., Cryst. Growth. Des., 19 (2019) 6577.
- [2] S.V. Novikov et al., J. Cryst. Growth., 354 (2012) 44.

プラズマ LPE 法による GaN 層の成長 (II)

Growth of GaN layer by plasma-enhanced LPE method (II)

東京電機大工, °中川 治紀, 三根 秀斗, 吉田 圭佑, 篠田 宏之, 六倉 信喜

School of Engineering, Tokyo Denki University

°Haruki Nakagawa, Syuto Mine, Keisuke Yoshida, Hiroyuki Shinoda, Nobuki Mutsukura

E-mail: 24kmh09@ms.dendai.ac.jp

1. はじめに

我々は、液相エピタキシー (Liquid phase epitaxy: LPE) 法の 1 つであるプラズマ LPE (Plasma-enhanced LPE) 法を用いて GaN 層の成長について検討を行っている。本方法は、基板上に液体 Ga を堆積したのち、窒素プラズマ中の N 原子を液体 Ga へ供給することで、GaN 層を成長することができる^[1]。

今回は、プラズマ LPE 法を用いて GaN 層の成長を行い、成長初期におけるメカニズムについて検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1. Ga の堆積

スパッタリング法を用いて、 α -Al₂O₃(0001) 基板上に Ga を堆積した。ターゲットには Ga(6-N)を、反応ガスには Ar(6-N)を用いた。プラズマの発生には高周波電力を用いた。

2.2. GaN 層の成長

プラズマ LPE 法を用いて、GaN 層の液相成長を行った。反応ガスには N₂(6-N)を用いた。Ga/Al₂O₃ 表面へ窒素プラズマを照射させることで、Ga と Al₂O₃ 界面に GaN 層を成長した。

2.3. GaN 層の評価

成長した GaN 層の評価には、電界放出型走査電子顕微鏡 (SEM) や X 線回折 (XRD) 装置等を用いた。

3. 実験結果

Ga/Al₂O₃ 表面への窒素プラズマの照射において、N 原子量が比較的少ない条件にて GaN 層を成長した。その表面 SEM 像を Fig. 1 に、

XRD パターンを Fig. 2 にそれぞれ示す。Fig. 1 から、Ga ドロップレットの周辺には六角形や三角形のファセットが多く見られた。また、Fig. 2 より、 $2\theta=34.5^\circ$ 付近に六方晶 GaN(0002) 面または立方晶 GaN(111)面からのピークが見られた。これらのことから、プラズマ LPE 法による GaN 層の成長において、成長初期のメカニズムについて検討が可能である。当日は、窒素プラズマの照射時間に関する検討についても報告する予定である。

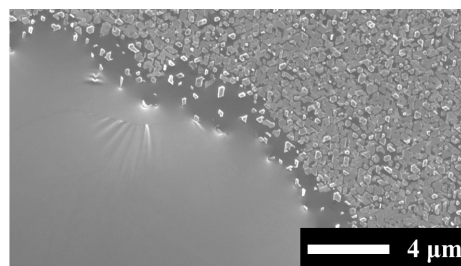


Fig. 1 Surface SEM image of GaN layer.

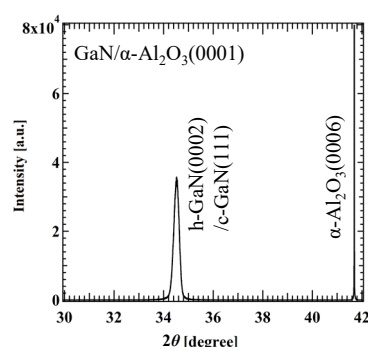


Fig. 2 XRD pattern of GaN layer.

謝辞

本研究の一部は、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業 (課題番号: 24UT-0050) の支援を受けて実施されました。

参考文献

- [1] Daniel F. Jaramillo-Cabanzo et al., Cryst. Growth Des., 19 (2019) 6577.

15 結晶工学 | 一般セッション(口頭講演): 15.4 III-V族窒化物結晶

[19a-C42-1~9] 15.4 III-V族窒化物結晶

[19a-C42-1]

Naフラックス法におけるメルトバックを利用した低転位GaN結晶成長における多結晶の低減

○鷺田 将吾¹、今西 正幸¹、村上 航介¹、宇佐美 茂佳¹、丸山 美帆子¹、吉村 政志^{1,2}、森 勇介¹ (1.阪大院工、2.阪大レーザー研)

[19a-C42-2]

反射X線トポグラフィ像の転位スポットサイズによるGaN基板中の貫通転位種の同定

○兼近 将一¹、山口 聡²、岸田 佳大²、伊勢川 和久²、北住 幸介²、木本 康司² (1.名古屋大学、2.豊田中研)

[19a-C42-3]

高酸素濃度を有するOVPE-GaN基板のCMP特性

○中瀬 仁太¹、高見 文宣¹、滝野 淳一¹、隅 智亮¹、岡山 芳央¹ (1.パナHD)

[19a-C42-4]

高キャリア濃度OVPE-GaNの電気化学エッチングに関する特性

○(B)横井 創吾¹、宇佐美 茂佳¹、今西 正幸¹、隅 智亮²、滝野 淳一²、岡山 芳央²、伊藤 瞭太³、秦 雅彦⁴、田中 敦之⁵、本田 善央⁵、天野 浩⁵、丸山 美帆子¹、吉村 政志⁶、森 勇介¹ (1.阪大院工、2.パナソニックホールディングス(株)、3.住友化学(株)、4.伊藤忠プラスチック(株)、5.名大未来研、6.阪大レーザー研)

[19a-C42-5]

4H-SiC(000-1)上HVPE-AlN成長における成長前水素アニールがピット形成に与える影響

○佐藤 嵐士¹、村上 尚¹ (1.東京農工大院BASE)

[19a-C42-6]

THVPE法による歪緩和InGaN 中間層上InGaN 多重量子井戸成長

○山田 千帆¹、中井 慧¹、村上 尚¹ (1.東京農工大院BASE)

[19a-C42-7]

ベイズ最適化を活用したGaN薄膜のスパッタ成長

○齋藤 明紀¹、金武 凜樹¹、山田 直臣¹ (1.中部大学)

[19a-C42-8]

焼結体ターゲットを用いた GaN 薄膜のパルススパッタ成長

○(M1)野村 航平¹、板東 廣朗²、上岡 義弘²、楠瀬 好郎²、召田 雅実²、上向井 正裕¹、谷川 智之¹、片山 竜二¹ (1.阪大院工、2.東ソー株式会社)

[19a-C42-9]

Mg含有GaNスパッタリングターゲットの作製と評価

○加納 絵梨沙¹、板東 廣朗¹、三崎 日出彦¹、上岡 義弘¹、召田 雅実¹ (1.東ソー株式会社)

Na フラックス法におけるメルトバックを利用した 低転位 GaN 結晶成長における多結晶の低減

Reduction of polycrystals in low dislocation GaN crystal growth using meltback in the Na-flux method

阪大院工¹, 阪大レーザー研² ○鷲田 将吾¹, 今西 正幸¹, 村上 航介¹,

宇佐美 茂佳¹, 丸山 美帆子¹, 吉村 政志^{1,2}, 森 勇介¹

Grad. Sch. of Eng., Osaka Univ.¹, ILE, Osaka Univ.²

○Shogo Washida¹, Masayuki Imanishi¹, Kosuke Murakami¹,

Shigeyoshi Usami¹, Mihoko Maruyama¹, Masashi Yoshimura¹, Yusuke Mori¹

E-mail: washida@cryst.eei.eng.osaka-u.ac.jp

【背景】 窒化ガリウム (GaN) を用いた縦型パワーデバイスの実現には低転位な GaN 基板が必要である。さらなる低転位化に向け、我々は未飽和の Ga-Na 融液内におけるメルトバックを利用する手法を新たに提案した^[1]。種結晶表面にメルトバックを起因とする凹凸を形成し、その表面上に結晶成長をすることで $\{10\bar{1}1\}$ 面等のファセットによる成長が誘起される。ファセットによる成長中に転位が会合及び対消滅し転位密度の低減がみられた。しかしながら、当該手法ではメルトバック時に種結晶から分離した結晶を起点とする多結晶の発生が問題となっていた。種結晶からの結晶分離を抑制するためには、メルトバック条件を緩和することが有効であると考えられるが、表面の凹凸が縮小しファセットによる転位低減効果が小さくなる懸念がある。したがって、本研究では多結晶低減とファセットによる転位低減の両立のため、メルトバック条件を窒素圧力及び温度により制御し、メルトバック後の結晶表面状態及び多結晶への影響を調査した。

【実験と結果】 まず、Na フラックス製 GaN 結晶をメルトバックさせるため Ga-Na 融液を未飽和にする。通常の結晶成長では窒素圧力及び温度を 3.0 MPa 及び 880°C とするが、メルトバック促進のため窒素圧力及び温度を 1.0 MPa 及び 880°C (条件 A) と 2.0 MPa 及び 900°C (条件 B) とした。Ga-Na 融液への窒素溶解量が平衡状態になるまで、昇温後 GaN 結晶を 24 h 気相中に保持し、その後、結晶を 6 h 融液に浸漬した。作製したサンプルの重量の低下からメルトバックレートを算出した。また、サンプルをへき開し Fig. 1 に示すような断面走査型電子顕微鏡 (SEM) 像から結晶表面の凹凸高さを計測した。条件 A のメルトバックレートは 21.3 mg/h、凹凸高さは 18-150 μm であったのに対し、条件 B のメルトバックレートは 11.0 mg/h、凹凸高さは 14-82 μm だった。よって条件 B によるメルトバックレートが低く、メルトバックレートの低下に伴い凹凸高さが低下することがわかった。次に、条件 B によるメルトバック後に続けて結晶成長を行い、結晶の成長量及び多結晶量を調査した。Fig. 2 に今回育成した結晶と従来の条件である 1.0 MPa 及び 900°C において 1 h メルトバックした後結晶成長した結晶の光学像を示す。従来条件におけるメルトバックレートが 36.2 mg/h 及び育成結晶及び多結晶の重量が 0.02 g 及び 0.73 g であったのに対し、条件 B においては 0.85 g 及び 0.0 g と多結晶が発生しなかった。よって、メルトバックレートの低下により多結晶低減及びファセット成長の両立が可能だと考えられる。表面凹凸高さは小さくなっておりファセット成長領域の縮小も予想されるが、この転位密度への影響は今後調査する。

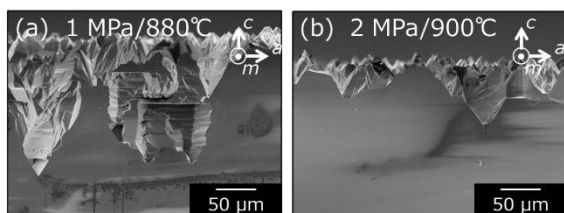


Fig. 1. Cross-sectional SEM images of crystals which were melted under (a) 1.0 MPa/880°C (condition A) or (b) 2.0 MPa/900°C (condition B).

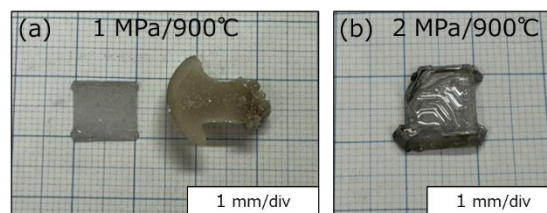


Fig. 2. Optical images of crystals which were grown after melting under (a) 1.0 MPa/900°C (conventional condition) or (b) 2.0 MPa/900°C (condition B).

【参考文献】

[1] S. Washida *et al.*, ICNS-14, GR12-6 (2023).

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費 JP24KJ1636 の助成を受けたものです。

反射 X 線トポグラフィ像の転位スポットサイズによる GaN 基板中の貫通転位種の同定

A Study on the Classification of Threading Dislocations in GaN Substrates by Spot Size
using X-ray Topography High-Resolution Images

名大¹, 豊田中研² ○兼近将一¹, 山口聡², 岸田佳大², 伊勢川和久², 北住幸介², 木本康司²

Nagoya Univ.¹, Toyota Central R&D Labs., Inc.²

○M. Kanechika¹, S. Yamaguchi², Y. Kishida², K. Isegawa², K. Kitazumi², Y. Kimoto²

E-mail: kanechika.masakazu.z0@f.mail.nagoya-u.ac.jp

[研究の目的]

縦型 GaN パワーデバイスの実用化には、高品質な GaN 基板が必要であるが、市販基板の転位密度は $10^5 \sim 10^6/\text{cm}^2$ であり、刃状、らせん、混合転位が多数含まれている。転位種ごとにデバイス特性への影響は異なる[1]ため、非破壊で転位種を分類する方法が求められている。その有力な方法として、反射 X 線トポグラフィが挙げられる。本研究では、放射光による単色 X 線および高解像度デジタル X 線カメラを活用し、反射 X 線トポグラフィにより得られた転位のスポットサイズのみに着目して転位種の同定を検討した。

[実験]

アモノサーマル法によって成長された GaN 結晶を用いた。SPring-8 の放射光 (BL16B2) を用い、回折条件としては 0008 反射を用いた。今回は、 $1.3\text{mm} \times 1.3\text{mm}$ の領域に限定して、X 線カメラ (XSight MicronTM LC) を用いた。トポグラフィ像における転位スポットサイズは転位周辺の歪場を反映しているため、そのサイズはエッチピットサイズと同様な関係 (らせん > 混合 > 刃状) と考えた。スポットサイズと転位種の相関を調べるため、エッチピットおよび断面 TEM 観察を行った。

[結果]

図 1 にトポグラフィ像、図 2 に同領域のエッチピットの顕微鏡写真を示す。トポグラフィ像のスポットとエッチピットの位置は対応している。今回、トポグラフィ像において大サイズの L2 と中サイズの M2 に着目した。これらは、エッチピットでも同様な大小関係が確認できる。断面 TEM で観察したところ、L2 はらせん転位、M2 は混合転位であった。トポグラフィ像におけるスポットサイズのみで転位種の同定できる可能性を得た。今後の非破壊転位種の検出に活用する。

[参考文献] [1] T. Narita *et al.*, scientific reports (2022) 12:1458.

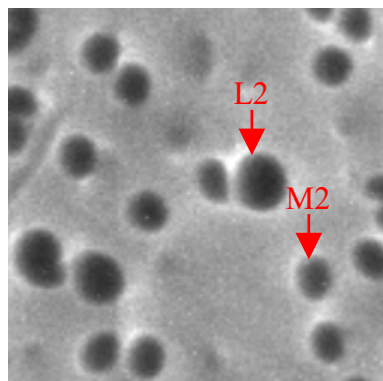


図 1 トポ像 ($70\mu\text{m} \times 70\mu\text{m}$) ←g

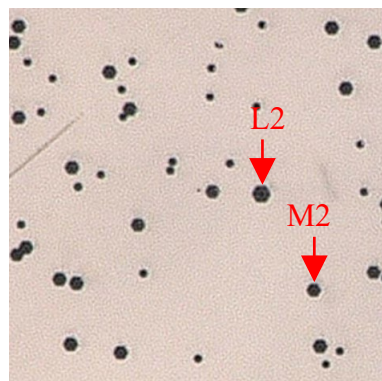


図 2 エッチピット

高酸素濃度を有する OVPE-GaN 基板の CMP 特性

CMP Properties of OVPE-GaN Substrates with High Oxygen Concentration

パナソニックホールディングス株式会社

○中瀬 仁太, 高見 文宣, 滝野 淳一, 隅 智亮, 岡山 芳央

Panasonic Holdings Corp.

○Jinta Nakase, Fuminori Takami, Junichi Takino, Tomoaki Sumi, Yoshio Okayama

E-mail: nakase.jinta@jp.panasonic.com

Oxide Vapor Phase Epitaxy (OVPE) 法は低転位密度 ($2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$) かつ低電気抵抗 ($9.77 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) な GaN 基板を作製可能な手法であり、縦型 GaN パワーデバイスの性能向上への寄与が期待されている[1]。デバイスの製造にはダメージフリーかつ平坦な基板が不可欠であり化学機械研磨 (CMP) は重要な工程である。しかし OVPE-GaN 基板に対する CMP プロセスはいまだ確立されていない。そこで本研究では、OVPE-GaN に対して種々の条件で CMP を行い、その特性を評価した。

OVPE-GaN 基板を 13 mm 角に切り出し、機械研磨を行った。その後+c 面に市販シリカスラリーと不織布パッドを用いて 100 分間の CMP を施した。ここでは実験結果の一例を示す。表面粗さは原子間力顕微鏡により評価し、研磨速度 (MRR) を研磨前後の重量変化から求めた。3 μm 角の範囲の表面粗さは $R_a = 0.08 \text{ nm}$ であり、 $\text{MRR} = 1060 \text{ nm/h}$ であった。比較のため HVPE 法で作製された市販 GaN 基板 (転位密度: $\approx 6 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 、比抵抗: $\approx 2.0 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$) に同一条件で 600 分間の CMP を施した。その結果、HVPE-GaN の表面粗さは $R_a = 0.07 \text{ nm}$ であり、 $\text{MRR} = 90 \text{ nm/h}$ であった。各々の結果を Fig. 1 と Fig. 2 に示す。GaN の CMP では酸化剤の添加により表面の Ga-O 結合の割合が増加し、MRR が向上すると報告されている[2]。Dynamic Secondary-Ion Mass Spectroscopy により測定した OVPE-GaN と HVPE-GaN の酸素濃度は $1.3 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ と、 $2.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ であった。これらの結果から、高濃度に酸素添加された OVPE-GaN は Ga-O 結合を多く有し、高い MRR が得られたと考えられる。本講演ではその他の研磨条件を含め、各種評価結果について詳細を述べる。

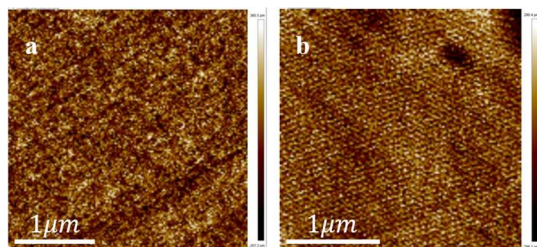


Fig. 1. AFM Images of the (a)OVPE-GaN and the (b)HVPE-GaN.

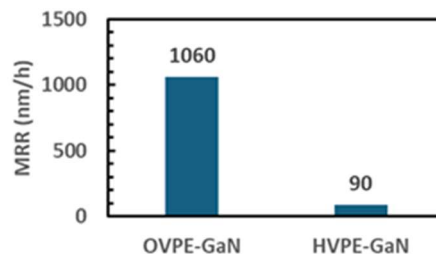


Fig. 2. MRR of the OVPE-GaN and the HVPE-GaN.

【謝辞】本研究の一部は環境省「革新的な省 CO2 実現のための部材や素材の社会実装・普及展開加速化事業」の支援を受けて行われた。

【参考文献】

[1] J. Takino et al., Jpn. J. Appl. Phys. **60** 095501 (2021).

[2] Y. Zhu et al., Mater. Sci. Semicond. Process. **138** 106272 (2022).

高キャリア濃度 OVPE-GaN の電気化学エッチングに関する特性

Characteristics on electrochemical etching of high carrier concentration OVPE-GaN

阪大院工¹, パナソニックホールディングス(株)², 住友化学(株)³,
 伊藤忠プラスチック(株)⁴, 名大未来研⁵, 阪大レーザー研⁶,
 ○(B)横井創吾¹, 宇佐美茂佳¹, 今西正幸¹, 隅智亮², 滝野淳一², 岡山芳央², 伊藤瞭太³,
 秦雅彦⁴, 田中敦之⁵, 本田善央⁵, 天野浩⁵, 丸山美帆子¹, 吉村政志⁶, 森勇介¹
 Grad. Sch. of Eng., Osaka Univ.¹, Panasonic Holdings Corp.², Sumitomo Chemical Co., Ltd.³,
 Itochu Plastics Inc.⁴, IMaSS Nagoya Univ.⁵, ILE, Osaka Univ.⁶,
 ○S. Yokoi¹, S. Usami¹, M. Imanishi¹, T. Sumi², J. Takino², Y. Okayama², R. Ito³,
 M. Hata⁴, A. Tanaka⁵, Y. Honda⁴, H. Amano⁵, M. Maruyama¹, M. Yoshimura⁶, and Y. Mori¹
 E-mail: yokoi@cryst.eei.eng.osaka-u.ac.jp

【研究背景】窒化ガリウム(GaN)はその優れた物性から、高効率な半導体パワーデバイスの社会実装に向けて研究が進められている。GaN は電気化学エッチングで溶解させることが可能であることが報告されており^[1], 半導体プロセスへの応用が期待されている。一方, GaN の電気化学エッチング特性についての報告の多くはキャリア濃度が $10^{16} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の領域にあり^[2], 高濃度にドーピングされた n^+ -GaN に対するエッチングの報告は少ない。我々がバルク GaN の作製法として開発を進めているオキサイド気相成長(OVPE)法は, III族原料として Ga_2O を使用することから GaN 結晶中に酸素不純物が高濃度で取り込まれ 10^{20} cm^{-3} を超えるキャリア濃度となる^[3], この特性を利用し, 本実験では OVPE 法を用いてエピタキシャル成長させた高キャリア濃度 n^+ -GaN に対する電気化学エッチングの加工性を調査した。

【実験・結果】HVPE 法で作製された市販の GaN 基板の上に, 育成時の III 族原料の供給量を調整しキャリア濃度に差をつけた OVPE-GaN をエピタキシャル成長させた。リファレンスには種基板として使用した Si ドープ, アンドープ GaN 基板を使用した。それぞれの GaN 基板を陽極, プラチナ(Pt)電極を陰極として, 印加電圧 13 V の水酸化カリウム 1 mol/L 水溶液中で電気化学エッチングを行った後, サンプルを走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて評価を行った。断面の観察から OVPE-GaN 層は $3000 \mu\text{m/h}$ を超える速度でエッチング可能であることが確認された。OVPE-GaN がエッチングにより表面が大きく削りとられた(Fig. 1)のに対し, Si ドープ GaN は c 軸方向への微細なエッチングにより多孔質に変化するとどまり, アンドープ GaN はエッチングが進行しなかった。これらのエッチレートとキャリア濃度の関係を Fig. 2 に示す。以上の結果は, 高キャリア濃度の GaN が電気化学エッチングによって容易に加工可能であることを示唆する。



Fig. 1. OVPE-GaN substrate almost removed by etching

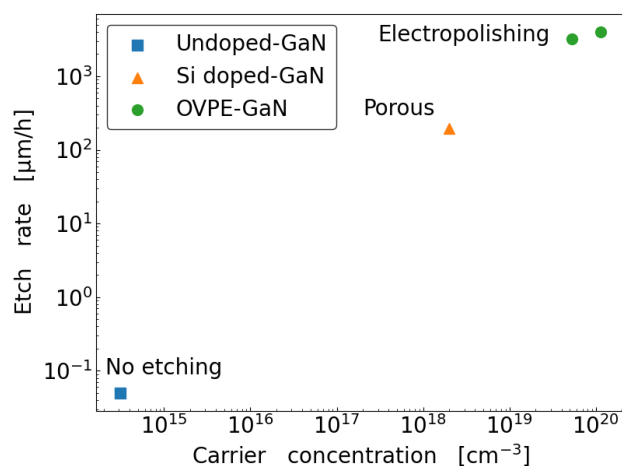


Fig. 2. Relationship between carrier concentration and etch rate

【参考文献】

- [1] W. J. Tseng *et al.*, J. Phys. Chem. C, **118**, 29492–29498 (2014).
- [2] Y. Zhang *et al.*, Phys. Status Solidi B **247**, 1713–1716 (2010).
- [3] J. Takino *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, SC1043 (2019).

【謝辞】

本研究の一部は環境省「革新的な省 CO2 実現のための部材 (GaN) や素材 (CNF) の社会実装・普及展開加速化事業」の委託を受けて行われた。

4H-SiC(000-1)上 HVPE-AIN 成長における 成長前水素アニールがピット形成に与える影響

Effect of H₂ annealing on pit formation in HVPE-AIN growth on 4H-SiC(000-1)

東京農工大院 BASE [○](M1)佐藤嵐士, 村上尚

Tokyo University of Agriculture and Technology, Arashi Sato and Hisashi Murakami

E-mail: murak@cc.tuat.ac.jp

AINはAlGa系深紫外発光デバイスの基板材料として有望な半導体材料である。近年では、高い深紫外透過性及び低い転位密度を有する AIN ウエハ作製が報告されているが¹⁾、現状の AIN 基板は、高価格かつ小口径のものに限られる。本研究では、比較的安価で大口径の基板が入手可能な 4H-SiC に着目し、HVPE 法による 4H-SiC 基板上 AIN 成長の検討を行った。今回は、AIN 成長前の基板水素処理により意図的に表面にステップバンチングを起こし、様々なマクロステップ表面上での AIN 成長を行い、ピット形成挙動や AIN 厚膜の結晶品質への影響について調査を行った。

AIN 成長には縦型の石英反応管を用い、AlCl₃ 及び NH₃ を原料ガスとして使用した。初期基板には 4 度オフ 4H-SiC(000-1)基板を用い、1375 °C に加熱した成長部で AlCl₃ と NH₃ を反応させることで AIN を成長した。意図的なステップバンチングのために、AIN 成長前に 1375 °C にて SiC(000-1)基板を H₂ 雰囲気下で表面アニール処理した。

Fig.1 に成長前水素アニール時間を 10~60 分に変化し、AIN 膜を 3 µm 成長した際の鳥瞰 SEM 像を示す。水素アニール時間の変化により AIN 成長層表面に現れるピット密度及び大きさが変化し、60 分の時はピットが形成されず平坦化したことから、ステップバンチングによって出現するマクロステップの高さやテラス幅が水素アニールの時間によって変化し、ステップ端での AIN 成長の挙動が変化した結果であると考察した。アニール直後の表面モロロジーや結晶品質への影響については当日報告する。

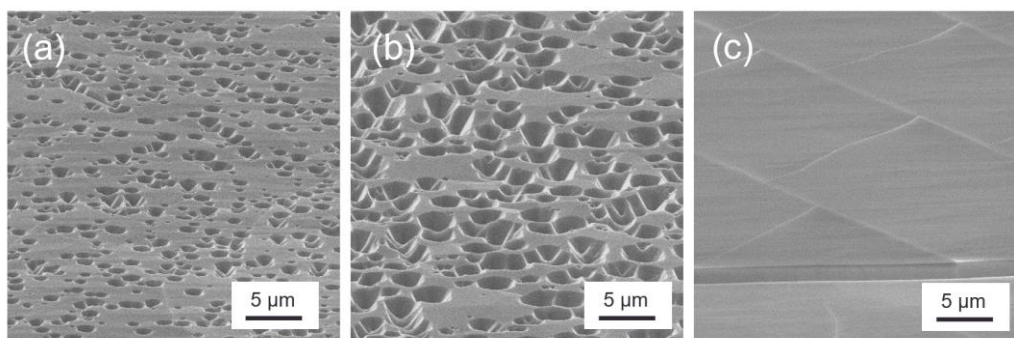


Fig.1 Bird's-eye view SEM micrographs of AlN layers grown on 4H-SiC (000-1) substrate:

(a) Annealing time 10min. (b) Annealing time 20min. (c) Annealing time 60min.

参考文献

- 1) T. Nagashima *et al.*, J. Cryst. Growth, **540**, 125644 (2020).

THVPE 法による歪緩和 InGaN 中間層上 InGaN 多重量子井戸成長 Growth of InGaN-based MQW on strain-relaxed InGaN intermediate layer via THVPE

東京農工大院 BASE °(M2) 山田千帆, (M1) 中井慧, 村上尚

Tokyo University of Agriculture and Technology, °Chiho Yamada, Satoru Nakai, Hisashi Murakami,

E-mail: s236826v@st.go.tuat.ac.jp

III 族窒化物混晶半導体の一つである $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ は、In 組成比によってバンドギャップエネルギーを制御でき、可視光全域に渡って光の受発光が可能な材料として研究が活発に行われている。現在、青～緑色領域の短波長領域において外部量子効率(EQE)=80%以上の高効率な InGaN 系発光デバイスが実用化されているが、長波長領域では高効率な発光デバイスの実用化に至っていない。これは、In 組成の増加に伴う多重量子井戸(MQW)中の InGaN 活性層に加わる歪の増大により、結晶品質や In 取りこみ効率の低下が引き起こされるためと考えられ、その解決方法として、InGaN 活性層中の歪を低減する歪緩和 InGaN 層の導入が挙げられる^[1]。本研究では、InGaN の成長法として、原料に金属三塩化物を用いるトリハライド気相成長(THVPE)法を提案している。THVPE 法は、高温域で優れた組成制御性を示すほか^[2]、N 極性 GaN 基板上 InGaN 成長において、理論上計算される値よりも大きい臨界膜厚を示す特異な現象を有する。これらの特徴から、THVPE 法は高品質な InGaN 活性層の成長に有用である。本研究では、活性層の高品質化と In 取り込み向上を目的として、THVPE法を用いて歪緩和 InGaN 層上に InGaN 多重量子井戸層を成長し、歪緩和 InGaN 中間層導入の効果を調査した。

InGaN エピタキシャル成長において III 族原料および V 族原料に GaCl_3 、 InCl_3 および NH_3 を用いた。N 極性 GaN 基板上に In 組成 9%、歪緩和率 10~30%の歪緩和 InGaN 中間層を 840°Cで成長後、InGaN(30nm)/GaN(70nm)MQW 構造を 870°Cで 10 周期成長した。

Fig.1 に、歪緩和 InGaN 中間層の歪緩和率に対する InGaN 活性層の発光波長および In 組成を示す。緩和率 0%の点は、GaN 基板上に直接 MQW を成長した際のデータを示している。InGaN 中間層の歪緩和率の増加と共に、InGaN 活性層の発光波長および In 組成の増加が確認された。この In 組成の増大から、InGaN 活性層中の歪の低減が示唆された。また、InGaN 活性層からの PL 発光スペクトルの半値幅は InGaN 中間層の歪緩和率に関わらず一定であった。したがって、THVPE 法による歪緩和 InGaN 中間層上の成長により、結晶品質を維持した高 In 組成 InGaN 活性層成長の可能性が示唆された。

[1] P. Chan *et al.*, Appl. Phys. Express **14**, 101002 (2021).

[2] K. Hanaoka, H. Murakami *et al.*, J. Cryst. Growth., **318**, (2011).

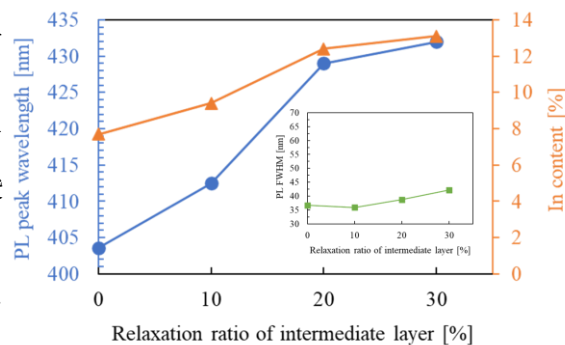


Fig 1. Indium content, PL peak wavelength and its FWHMs of InGaN active layers as a function of relaxation ratio of intermediate layer.

ベイズ最適化を活用した GaN 薄膜のスパッタ成長 Sputter-growth of GaN thin Films utilizing Bayesian optimization

中部大院工 ○齋藤明紀, 金武凜樹, 山田直臣

Chubu Univ. ○A. Saito, R. Kanetake, N. Yamada

E-mail: n-yamada@isc.chubu.ac.jp

【背景と目的】現在 GaN 層の成長は有機金属気相成長法 (MOCVD 法) を用いるの主流である。一方、スパッタ法は低温で高品質な薄膜を低コストで成長できる特徴がある。しかし、GaN 焼結体ターゲットを用いたスパッタ成長の研究例は少なく、最適な成長条件が確立されているとは言い難い。そこで、本研究ではインフォマティクス技術の一つであるベイズ最適化[1]を活用し、GaN 薄膜の最適な成長条件を探索した。

【実験】GaN ターゲット (東ソー製) を用いた RF マグネトロンスパッタ法により c-Al₂O₃ 上へ GaN 薄膜をエピタキシャル成長させた。変化させた成長パラメータは、成長温度 (T_g)、全圧 (P)、窒素流量比 (F_{N_2}) の3つとした。X線回折法で結晶性を評価した。GaN の 002 ピークの強度と半値幅をそれぞれ I_{GaN} と w 、GaN エピ層の膜厚を t 、Al₂O₃ の 006 ピークの強度を I_{sap} とし、結晶性 Y を次のように定義した。

$$Y = \frac{(I_{GaN}/I_{sap})}{w} \cdot \frac{1}{t}$$

T_g 、 P 、 F_{N_2} を説明変数、 Y を目的変数とし [$Y=f(T_g, P, F_{N_2})$]、 Y が最大化するようにベイズ最適化した。その際、カーネル関数にラジアル基底関数 (RBF)、獲得関数に上限信頼境界 (UCB) を採用した。

【結果と考察】

ベイズ最適化による Y 値の推移を Fig. 1 に示す。5 つの学習データを元にベイズ最適化したところ、結晶性が大幅に向上した。第 2 ループ目 (Data ID = 7) で最適化が完了し、その後は同じ成長条件がプログラムから提案されるようになった。その条件でもう一度成長させたところ (Data ID = 8)、第 2 ループ目と同様の Y 値が得られ、最適化が完了していることを再確認した。

Y 、 T_g 、 F_{N_2} 、 P の相関係数のヒートマップを Fig. 2 に示す。 T_g と F_{N_2} は、 Y と正の相関があり、相関係数 (r) はそれぞれ 0.67 と 0.55 であった。一方、 P は

Y と負の相関を有しており、 $r=-0.44$ であった。つまり、結晶性を向上させるには、① T_g を高くして基板に到達した原子 (Ga, N) のマイグレーションを促進すること、② F_{N_2} を高くして GaN 成長表面からの窒素脱離を抑制すること、③ P を低くしてスパッタ原子の運動エネルギーのロスを抑え、成長表面に到達したときに十分な運動エネルギーを持たせることが重要であることがわかった。

ベイズ最適化はスパッタによる GaN 成長の条件確立に有効であることがわかった。本手法は MOCVD 法等にも適用可能と予想される。

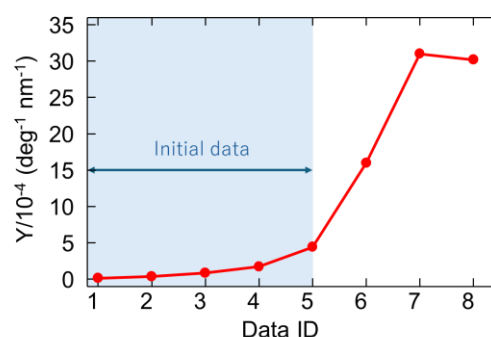


Fig. 1 Evolution of crystallinity Y via Bayesian Optimization.

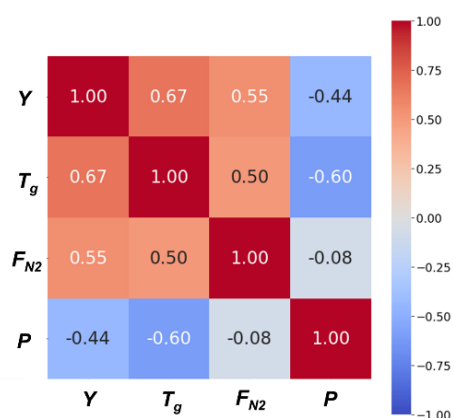


Fig. 2 Heatmap of the correlation matrix showing the relationships between the objective variable (Y) and explanatory variables (T_g , F_{N_2} , and P).

【参考文献】

1. H. Xu et al., *Sci. Technol. Adv. Mater. Meth.* **3**, 2 (2023).

焼結体ターゲットを用いた GaN 薄膜のパルススパッタ成長

Pulsed Sputtering Growth of GaN film using Sintered Target



阪大院工¹, 東ソー株式会社² ○(M1)野村 航平¹, 板東 廣朗², 上岡 義弘²,

楠瀬 好郎², 召田 雅実², 上向井 正裕¹, 谷川 智之¹, 片山 竜二¹

Osaka Univ.¹, Tosoh Corp.², °Kohei Nomura¹, K. Bando², Y. Ueoka²,

Y. Kususe², M. Mesuda², M. Uemukai¹, T. Tanikawa¹, R. Katayama¹

E-mail: nomura.k@qoe.eei.eng.osaka-u.ac.jp

InGaN LED や GaN HEMT などの窒化物半導体デバイスのオーミック電極用途として、低温で高品質膜を形成可能なスパッタ法による低抵抗 GaN 薄膜の成膜技術が注目を集めている。GaN のスパッタ成膜では金属ガリウムまたは GaN 焼結体がターゲットとして用いられるが、焼結体ターゲットは金属ガリウムターゲットと比べ耐環境性に優れ、安定したプロセスが期待できる。本研究では、パルススパッタリング法を用いて焼結体ターゲットを用いた GaN 薄膜のホモエピタキシャル成長を行い、スパッタリング条件が及ぼす GaN 薄膜の品質への影響について調べた。

成長用基板に *c* 面 GaN テンプレートを用いて、基板温度 550~600 °C で GaN 薄膜を 1 時間、N₂/(Ar + N₂)比 0%のときのみ 2 時間成長させた。成長圧力を 10 Pa で一定とし、供給ガスの N₂/(Ar + N₂)比(分圧比)を変化させた。表面モフォロジーはガス比によって顕著に変化した。Ar のみを用いて N₂/(Ar + N₂)比 0%で成長させると表面には高密度の Ga 液滴が析出し (Fig. 1(a))、わずかに N₂を導入して N₂/(Ar + N₂)比 2%とすると、Ga 液滴の密度は著しく低減した (Fig. 1(b))。さらに N₂分圧を増加させ N₂/(Ar + N₂)比 5%で成長させると、Ga 液滴は消失し高密度のピットが発生した (Fig. 1(c))。成長レートは Ga 液滴密度と相関があり、N₂/(Ar + N₂)比の増加に伴い Ga 液滴密度が減少し成長レートが増加した (Fig. 2(a))。非対称 10 $\bar{1}$ 1 反射の X 線ロッキングカーブ (XRC) 測定 (Fig. 2(b))から成長膜の結晶性を評価したところ、N₂/(Ar + N₂)比 5%で成長させた試料ではブロードなプロファイルが裾に現れ、テンプレートと比較してスパッタ成長膜の結晶性の悪化が示唆された。一方、N₂/(Ar + N₂)比 0%で成長させた試料ではこのような裾は見られず、テンプレートの品質を引き継いで高品質な GaN 薄膜が成長している可能性が示唆された。以上から、焼結体ターゲットを使用したスパッタリング成長においても N₂ ガスを導入した反応性スパッタリングによる表面ストイキオメトリの制御が必要で、下地層の結晶品質を引き継いでホモエピタキシャル成長させるためには Ga 液滴が表面に析出する Ga リッチ側に最適条件が存在することが分かった。当日は成長条件が及ぼす電気特性や光学特性への影響についても議論する。

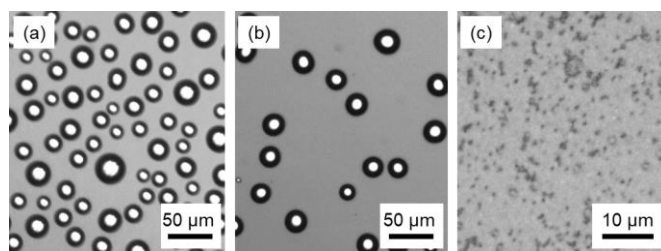


Fig. 1. Optical microscope images of GaN films grown with N₂/(Ar + N₂) ratio of (a) 0%, (b) 2% and (c) 5%.

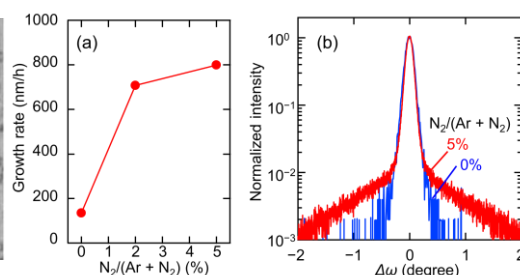


Fig. 2. (a) Growth rate and (b) XRC for skew symmetric 10 $\bar{1}$ 1 reflection.

Mg 含有 GaN スパッタリングターゲットの作製と評価

Fabrication and evaluation of Mg-containing GaN sputtering targets

東ソー株式会社 °加納 絵梨沙, 板東 廣朗, 三崎 日出彦, 上岡 義弘, 召田 雅実

Tosoh Corporation , °Erisa Kano, Koo Bando, Hidehiko Misaki, Yoshihiro Ueoka, Masami Mesuda

E-mail: masami-mesuda-uy@tosoh.co.jp

【緒言】

スパッタリング法を用いた GaN の成膜は、従来の MOCVD 法のような大量のアンモニアや除害設備が不要なため、より低コストかつ低毒性なプロセスとして期待されている。

当社では、独自の焼結技術による高密度・低酸素な GaN 焼結体ターゲットを開発しており、サファイア基板上で MOCVD 法と同等の X 線ロックアップカーブ半値幅を持つ GaN の成膜 [1]、スパッタ GaN 薄膜の内部応力制御[2]を報告している。さらに、量産装置に適用可能な φ12 インチサイズや角型大型ターゲットの作製も検討中である (Fig. 1)。



Fig. 1 280×110 mm GaN target

スパッタ GaN 薄膜の各種デバイスへの適用にあたり、ドーパントとなるターゲットと GaN ターゲットとの co-スパッタにて p 型・n 型 GaN を作製可能だが、正確なドーパ量の制御が困難である。そこで、過去の講演会にて n 型ドーパントである Si の含有量を精密に制御した GaN ターゲットを開発したことを報告した[3]。本研究では、p 型ドーパントである Mg を含有した GaN ターゲットについて検討を行った。

【実験方法および結果】

開発した Mg 含有 GaN ターゲットの外観を Fig. 2 に、その物性を Table 1 に示す。開発した Mg 含有 GaN ターゲットは $4.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の Mg を含み、アンドープ品と比較しても同等レベルの酸素量、密度を有するターゲットが得られた。

これより、Mg を含有した GaN 薄膜を単一のターゲットを用いたスパッタ法にて作製できる可能性が示された。詳細は講演会にて報告する。

Table 1 Physical properties of the developed GaN target.

	un-doped GaN	Mg-doped GaN
Metal purity	5N	4N *
Oxygen content (wt.%)	<0.1	0.105
Density (g/cm ³)	>4.7	4.7

*Excluding Mg



Fig. 2 Mg-doped GaN target.

[1] M. Mesuda *et al.*, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 15a-1D-10 (2015).

[2] Y. Suemoto *et al.*, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 10p-N102-8 (2021).

[3] K. Bando *et al.*, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 25a-21C-6 (2024)

15 結晶工学 | 一般セッション(口頭講演): 15.4 III-V族窒化物結晶

[19p-C42-1~15] 15.4 III-V族窒化物結晶

[19p-C42-1]

III族窒化物半導体ヘテロ構造中の縦光学フォノンエネルギーの輸送過程

○石谷 善博¹ (1.千葉大工)

[19p-C42-2]

Condition of phonon transport augmentation at GaInN/GaN heterointerface

○(DC)KhaingShwe TheeEi¹, Tatsuya Asaji¹, Bei Ma¹, Daisuke Iida², Mohammed A. Najmi², Kazuhiro Ohkawa², Yoshihiro Ishitani¹ (1.Chiba Univ., 2.KAUST)

[19p-C42-3]

フォノン・励起子・輻射モデルにより解析した超薄膜AlN/GaN/AlN量子井戸中の2次元励起子の運動エネルギー輸送過程

○(D)地崎 匡哉¹、石谷 善博¹ (1.千葉大院工)

[19p-C42-4]

 n^{++} -GaN—uid-GaNマイクロストライプ構造からのLO様フォノン共鳴放射における光反射層導入効果○吉川 大樹¹、林 伯金¹、Hnin Lai Lai Aye¹、上野 耕平²、藤岡 洋²、石谷 善博¹ (1.千葉大院工、2.東京大院)

[19p-C42-5]

THz-TDSEによるMgイオン注入したGaN単結晶の電気特性評価(IV)

○藤井 高志^{1,2}、王 丁丁¹、出浦 桃子¹、岩本 俊志²、須山 篤志³、荒木 努¹ (1.立命館大学、2.日邦プレシジョン、3.イオンテクノセンター)

[19p-C42-6]

光熱偏向分光法による欠陥密度定量化に向けたGaNバルク評価

○角谷 正友¹、藤倉 序章²、中野 由崇³、小出 康夫¹、本田 徹⁴ (1.物材機構、2.住友化学(株)、3.中部大、4.工学院大)

[19p-C42-7]

GaNトンネル接合中に形成されたバンドギャップ内準位の解析

○(M1)近藤 泉樹¹、市川 颯人¹、宇田 陽¹、今井 大地¹、竹内 哲也¹、宮嶋 孝夫¹ (1.名城大院理工)

[19p-C42-8]

GaNの光熱偏向分光スペクトルと吸収係数の関係に関する考察

○夏目 果代子¹、野田 幸樹¹、西畑 陽貴¹、今井 大地¹、三好 実人²、竹内 哲也¹、宮嶋 孝夫¹ (1.名城大院理工、2.名工大)

[19p-C42-9]

光熱偏向分光法による GaN の熱物性解析に対する液体媒質の影響

○(M1)田中 翔¹、野村 麻友¹、山迫 希¹、今井 大地¹、宮嶋 孝夫¹ (1.名城大院理工)

[19p-C42-10]

GaN/Al_{1-x}In_xN多重積層構造におけるバンドギャップ内準位の解析

○(M1)西畑 陽貴¹、野田 幸樹¹、小林 憲汰¹、夏目 果代子¹、今井 大地¹、竹内 哲也¹、宮嶋 孝夫¹ (1.名城大院理工)

[19p-C42-11]

高純度GaN結晶の内部量子効率マッピング測定

○佐野 昂志¹、藤倉 序章²、今野 泰一郎²、金木 奨太²、市川 修平¹、小島 一信¹ (1.阪大院工、2.住友化学株式会社)

[19p-C42-12]

k・p摂動法による低In組成領域におけるInGaNの変形ポテンシャルの決定

○森 恵人¹、山口 敦史²、市川 修平¹、小島 一信¹ (1.阪大院工、2.金沢工大院工)

[19p-C42-13]

InGaN単一量子井戸におけるフォトルミネセンス寿命の波長依存性

○新保 樹¹、土佐 宏樹¹、山口 敦史¹、岩満 一功²、富谷 茂隆² (1.金沢工大、2.奈良先端大)

[19p-C42-14]

ストライプコアGaN基板上InGaN量子井戸における光音響・発光同時計測および時間分解PL測定の顕微ラインスキャン

○神野 翔綺¹、森 恵人¹、山口 敦史¹、草薙 進²、蟹谷 裕也²、富谷 茂隆²、工藤 喜弘² (1.金沢工大、2.ソニーセミコンダクタソリューションズ)

[19p-C42-15]

Time-resolved photoluminescence study on red InGaN hybrid single-quantum-wells under selective excitation conditions

○(D)Zhaozong Zhang¹, Ryota Ishii¹, Kanako Shojiki¹, Mitsuru Funato¹, Daisuke Iida², Kazuhiro Ohkawa², Yoichi Kawakami¹ (1.Kyoto Univ., 2.KAUST)

III 族窒化物半導体ヘテロ構造中の縦光学フォノンエネルギーの輸送過程

Energy transport processes of longitudinal optical phonon at heterostructures of

III-nitride semiconductors

千葉大院工 °石谷 善博

Chiba Univ., °Yoshihiro Ishitani

E-mail: ishitani@faculty.chiba-u.jp

半導体デバイスの多くは電子-フォノン相互作用により動作特性が左右されるため、この相互作用制御が試みられている。熱電素子では熱伝導の低下が望まれる一方でトランジスタや発光デバイスでは非熱平衡フォノン排除が求められる。現在の排熱は外部素子の取付けや基板材料の選択などであり、電子-フォノン相互作用特性に合わせてデバイス内部からフォノン排除を図るものではない。特に LO フォノンとの相互作用が重要になる。我々は励起子とフォノンの相互作用がどのように励起子状態へ影響するか、特に励起子準位におけるポピュレーションバランスの変化や励起子の解離過程に対する LO フォノン過程の重要性を示してきた。フォノン排除については、様々な研究があり、特に分子動力学法などを用いた輸送計算がなされている。フォノンの各モードにおける寿命は近年の第一原理計算の進歩により計算され、熱伝導率も実験値と近いものが得られている。一方実験による研究では、我々はヘテロ界面でのフォノンの輸送について欠陥における輸送の低減および混晶組成の揺らぎを使った界面での輸送過程を調べてきた。しかし、薄膜内で生成された LO フォノンがどのように膜内に広がり、それが膜界面を通して輸送されてゆくかについての考察は殆どない。LO フォノンのライフタイムに関する報告も 1 ps を切るものから 3ps 程度まで分散しており、また LO モードやその他の光学モードの分解速度は議論されているが群速度の速い音響モードまでの分解までを考察しなければ、熱エネルギーの外部への取り出しに対する方策の検討は困難であると思われる。本報告では、LO フォノン過程の重要性と LO フォノン生成から輸送できる音響フォノンへの分解までのプロセスとこれが、GaInN/GaN 界面にどのような影響を与えているか、またこの界面での熱輸送過程がどのように決まっているかについての考察を示す。LO フォノン過程の重要性については、GaN の励起子発光スペクトルにおいて放出されるフォノンエネルギー量に対するスペクトル変化で考察される。励起子のエネルギー準位間のバランスはフォノンを含めたダイナミクス計算でおおよそ説明できることを示す。LO の界面輸送過程では $E_2(\text{high})$ モードへの分解過程が界面を介して発生することの重要性をアンチストークスおよびストークスラマン信号の時間分解計測結果から得られる LO モードや $E_2(\text{high})$ モードの寿命、エネルギーの大きい音響モードの寿命により考察される。その結果、LO フォノンエネルギーをどのようにして界面を通して輸送できる可能性があるかに関する考察を示す。

本研究は科研費 16H06425, 24K01360 の支援により行われた。

Condition of phonon transport augmentation at GaInN/GaN heterointerface

Thee Ei Khaing Shwe¹, Tastuya Asaji¹, Bei Ma¹, Daisuke Iida², Mohammed A.

Najmi², Kazuhiro Ohkawa², and Yoshihiro Ishitani¹

Chiba Univ. ¹, KAUST²

E-mail: ishitani@faculty.chiba-u.jp



III-nitrides are applied to high-power devices and infrared-ultraviolet light-emitting devices. Many of the operational functions of electronic and photonic devices are suppressed by temperature increases, where the control of phonon dynamics is indispensable. It is known that heat energy transport is suppressed by heterointerfaces. It is reported that the heat conductivity of GaN on sapphire is suppressed to 10 % of the bulk material when the thickness is 100 nm. Although many theoretical reports have been published on the issue of heterointerface, we can find few experimental reports on the phonon transport mechanism. It is known that GaInN crystals have high spatial nonuniformity of alloy composition and strain, which suggests a chance to investigate the phonon transport at various strains and alloy compositions at heterointerfaces as the combinatorial method.

The samples were a Ga_{0.91}In_{0.09}N film (sample A) and another Ga_{1-x}In_xN film (sample B) on n⁺-GaN(3.5μm) templates grown by a metal-organic vapor phase epitaxy system on α-Al₂O₃ substrates. The film thicknesses were 100 nm and 110 nm, respectively. The InN mole fraction x in the Ga_{1-x}In_xN film of sample B was gradually increased from 0 to 0.17. The higher-energy branches of the E₂ phonon modes of the GaInN and GaN films were characterized using a microscopic Raman imaging system with two lasers of 532-nm (signal probing) and 325-nm (heating and signal probing). The surrounding temperature of the sample was kept at 296 K. The observation system comprises a monochromator with a focal length of 81 cm, a grating with 2400 or 3600 grooves/mm, and a CCD camera.

Figure 1(a) shows a histogram of the number of pixels in the image of the decrement of the E₂(high) energy: ΔE_{E2H} of the GaN template when the two lasers are incident on the same position. This figure reveals that sample B includes regions with higher ΔT or higher thermal transport at the heterointerface than sample A, despite almost the same average x of 0.085 as 0.09 of sample A. Figure 1(b) shows ΔE_{E2H} of the GaN layer by irradiating the 325-nm laser with the power of 16 mW in the same region. ΔE_{E2H} or ΔT values of the GaN layer in the vicinity of the positions of ①, ②, and ③ are higher than those in the other regions. According to Fig. 1(c), the phonon transport is thought to be high at interfaces comprising materials with closer E₂(high) mode energies.

This research is partly supported by KAKENHI (16H06425 and 24K01360)

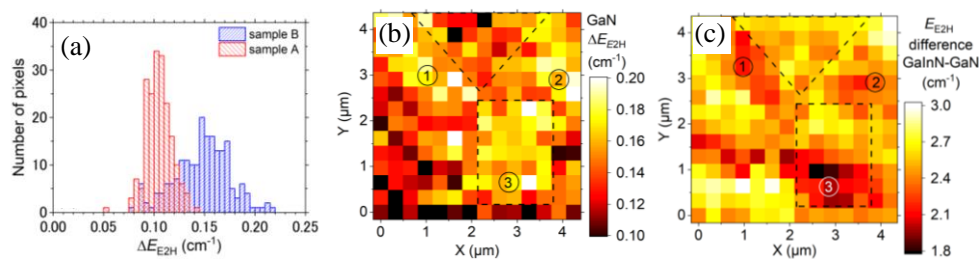


Figure 1. Mapping images of the decrements of the E₂(high) energy and its decrease of the GaN layer by irradiating the 325-nm laser ΔE_{E2H} for sample B, (a) histograms for the two samples, (b) mapping images of (b) ΔE_{E2H} , and the difference in E₂(high) energy between the GaN and GaInN layers.

フォノン・励起子・輻射モデルにより解析した超薄膜 AlN/GaN/AlN 量子井戸中の 2 次元励起子の運動エネルギー輸送過程

Process of kinetic energy transfer of two-dimensional exciton in ultra-thin AlN/GaN/AlN quantum well analyzed by phononic-excitonic-radiative model

千葉大院工, ○(D) 地崎 匡哉, 石谷 善博

Chiba Univ., ○Masaya Chizaki, Yoshihiro Ishitani

E-mail: ishitani@faculty.chiba-u.jp

電子正孔プラズマ状態に比べて発光確率の高い励起子を利用した高効率な発光デバイスの開発が期待されているが、ワイドギャップ半導体において電流注入型レーザで励起子発振を利用した例は少ない。量子井戸のような 2 次元系における 1S 励起子の束縛エネルギーはバルク結晶に比べ 4 倍大きいことが知られている。また、1 分子層 GaN を用いた AlN/GaN/AlN の超薄膜量子井戸中の 2 次元励起子は、バルク GaN に比べて 8 倍高い束縛エネルギーを持つことが第 1 原理計算により報告されている [1]。完全熱平衡状態では超薄膜中の励起子の安定化が期待されるが、非熱平衡状態下では 3 次元系に比したエネルギー準位の間隔の増加やそれによる遷移確率の変化は励起子・電子正孔プラズマ状態のポピュレーション分布を変化させ、励起子の発光速度に影響を与える可能性がある。ところが、非熱平衡状態を含めた 2 次元励起子の安定的存在条件の体系的学理は未構築である。これまで我々は、水素プラズマのダイナミクスを記述する衝突輻射 (CR) モデルを参考にフォノン・励起子・輻射 (PXR) モデルを構築し、3 次元系バルク結晶における励起子ダイナミクスを高い主量子数状態やプラズマ状態を含めて理論的に解析してきた [2-4]。

本研究では 3 次元系の PXR モデルを超薄膜量子井戸中の 2 次元励起子へと応用し、主量子数 $n_{||}$ が 4 までの励起子とプラズマ状態のポピュレーションをレート方程式により計算した。状態遷移過程としては、輻射再結合、電子衝突過程、縦光学 (LO) および縦音響 (LA) フォノンとの相互作用を考慮した。Figure 1 に各準位間のポピュレーションの流れを示す。フォノン温度 (T_p)、電子正孔温度 (T_{eh})、励起子温度 (T_X) が全て 100 K の場合 [Fig. 1(a)], 連続状態から 1S 励起子状態への緩和は「連続状態から LO 放出による直接遷移」と「連続状態から $n_{||} \geq 2$ 励起子へ向かって LA 放出によりラダーライクに緩和後、LO 放出により $n_{||} \geq 2 \rightarrow 1S$ へ遷移」の経路が存在する。一方、電子系の温度 (T_{eh} と T_X) が 400 K に上昇した場合 [Fig. 1(b)], 高い運動エネルギーを持った連続状態は $n_{||} = 2$ へ LO 放出による高速な緩和が可能となる。これにより、400 K では「連続状態 $\rightarrow n_{||} = 2 \rightarrow 1S$ 状態」という緩和経路が支配的となる。この遷移過程は、 $n_{||} = 2$ の運動エネルギーを低くする一方、1S 状態の運動エネルギーを高くする効果がある。よって、励起子解離の主な原因であるフォノンの温度を低下させたとしても電子系の温度の上昇はフォノン過程を誘発し、1S 励起子の運動量分布は温度 T_X で決まる分布よりも高い運動量まで広がり、励起子輻射再結合の速度を低下させる可能性がある。

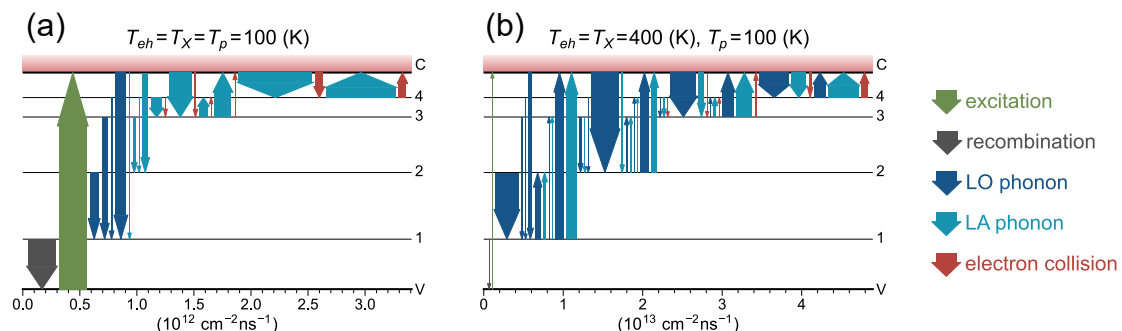


Figure 1. Dependence of population flows on electron-system temperatures of electron-hole (T_{eh}) and exciton (T_X) temperature. (a) $T_{eh} = T_X = 100$ K. (b) $T_{eh} = T_X = 400$ K. Phonon temperature (T_p) is 100 K. Excitation carrier density is 10^{11} cm^{-2} .

参考文献

- [1] D. Bayerl *et al.*, Appl. Phys. Lett. **115**, 131101 (2019). [2] K. Oki *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 205204 (2017).
[3] M. Chizaki *et al.*, J. Luminescence **243**, 118603 (2022). [4] M. Chizaki *et al.*, Mater. Sci. Semicond. Process. **148**, 106794 (2022).

n^{++} -GaN-uid-GaN マイクロストライプ構造からのLO様フォノン共鳴放射における光反射層導入効果

Effect of introducing an optical reflective layer on LO-like phonon resonance emission from n^{++} -GaN-uid-GaN micro stripe structures

千葉大院工¹, 東京大院², [○]吉川大樹¹, 林 伯金¹, Hnin Lai Lai Aye¹, 上野耕平², 藤岡洋², 石谷善博¹

Chiba Univ.¹, Univ. of Tokyo.² Daiki Yoshikawa¹, Bojin Lin¹, Hnin Lai Lai Aye¹, Kohei Ueno², Hiroshi Huzioka², Yoshihiro Ishitani¹,

E-mail: ishitani@faculty.chiba-u.jp

これまで、我々は GaAs や GaP などの半導体に表面に形成した金属-半導体ライン&スペース(グレーティング)構造(図1)から縦光学(LO)フォノンエネルギーに共鳴する赤外光放射を観測した[1-4]。このストライプ構造による発光は GaN をはじめとするワイドギャップ半導体材料においても観測された[3]。これまでに SI-GaN 上の n^{++} -GaN のストライプ構造からの放射ピークは、uid-GaN 上に Au ストライプ構造を作製した試料からの放射より低周波数側に位置することが分かっている。また、サファイア基板からの強い放射ピークは共通に見られた。本研究では、 n^{++} -GaN の Au 代替機能の詳細とサファイア由来のピークを低減することを目的とした構造を作製してこれらの効果を検討した。

試料は、SI-GaN 上に直接 n^{++} -GaN($[n]=2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, $0.9 \mu\text{m}$)を成長してストライプ構造を作製したものおよび、サファイア基板上的 n^{++} -GaN($[n]=2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, $1.0 \mu\text{m}$)/uid-GaN($[n]<1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $0.6 \mu\text{m}$)/ n^{++} -GaN($[n]=1.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, $1.0 \mu\text{m}$)/SI-GaN:Fe($3.5 \mu\text{m}$)の最上層 n^{++} -GaN をストライプ構造としたものであった。 n^{++} -GaN($[n]=2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, $1.0 \mu\text{m}$)の幅が $7.5 \mu\text{m}$ 、赤外光の放射窓となる uid-GaN の幅が $2.5 \mu\text{m}$ であった。結晶はパルススパッタ法で作製された。前者の試料では n^{++} -GaN 上に Au を 20nm 蒸着した。

図2は、実験で観測されたスペクトルと FDTD によるシミュレーション結果が一致することを示す。この結果は、金属/半導体界面の欠陥の影響がなくなったことが理想的スペクトルが得られる原因となったと考えられる。図3にサファイア上の n^{++} -GaN 層の有無による発光スペクトルの変化を示す。この n^{++} -GaN を形成した試料ではサファイア基板に由来する 880cm^{-1} 付近のピークが観測されておらず、 n^{++} -GaN 層がサファイア由来の発光を遮蔽していることがわかる。一方、 500cm^{-1} 付近に新たなピークが観測された。このピークは偏光依存性がないため、LO フォノンに関係する放射ではないと考えられる。 700cm^{-1} 付近のピークの構造が複雑である。これらの複雑なピーク構造は n^{++} -GaN 層による電気双極子放射の多重反射や誘電関数の変化に起因すると考えられるが、今後さらなる調査が必要である。

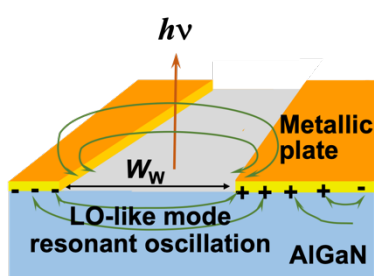


図1 金属-半導体マイクロストライプ構造

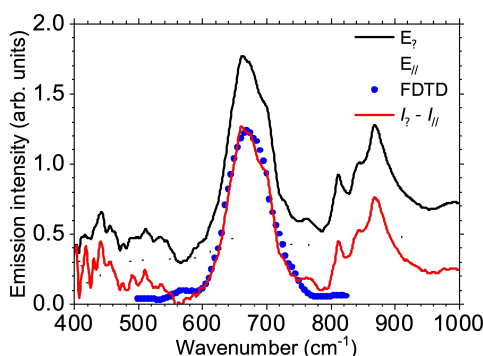


図2 FDTD と実験で得られた発光スペクトル

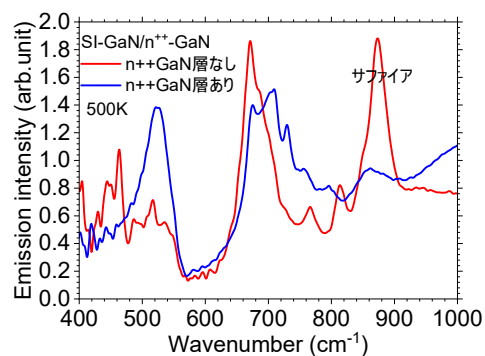


図3 n^{++} -GaN 層によるサファイア基板からの発光の遮蔽

参考文献

- [1] Y. Ishitani *et al.* Appl. Phys. Lett. **113**, 192105 (2018)
- [2] Hnin Lai Lai Aye, Y. Ishitani *et al.* Infrared Phys. Technol. **134**, 104924 (2023)
- [3] B. Lin, Y. Ishitani *et al.* J. Phys. D: Appl. Phys. **57**, 035102 (2023)
- [4] B. Lin, Y. Ishitani *et al.*, Appl. Phys. Lett., in press

THz-TDSE による Mg イオン注入した GaN 単結晶の電気特性評価 (IV)

Evaluation of Electrical Properties of Mg Ion-implanted GaN Single Crystals using THz-TDSE (IV)

立命館大¹, 日邦プレシジョン², イオンテクノセンター³ (M2)王 丁丁¹, 藤井 高志^{1,2},
出浦 桃子¹, 岩本 敏志², 須山 篤志³, 荒木 努¹

Ritsumeikan Univ.¹, Nippo precision Co., Ltd², Ion Technology Center Co., Ltd.³

D. Wang¹, T. Fujii^{1,2}, M. Deura¹, T. Iwamoto², A. Suyama³, and T. Araki¹

E-mail: tafujii@fc.ritsumei.ac.jp

我々は、GaN への Mg イオン注入後に AlN 保護膜を形成し、大気圧下での活性化アニールが可能か検討している[1]。Mg 活性化の程度を確認するには注入層の電気特性測定が必要であるが、そのためには、一般的に保護膜剥離や p 型 GaN に適した電極作製が必要である。そこで我々は、THz 時間領域分光エリプソメトリー (THz Time-Domain Spectroscopic Ellipsometry: THz-TDSE) の適用を提案しており、非接触・非破壊かつ保護膜を剥離せずに、Mg イオン注入層のキャリア濃度、移動度、導電率の測定が可能であることを示した[2]。今回は、イオン注入層の厚みを確定するためにボックスプロファイルを持つ Mg イオン注入層を形成し、THz-TDSE 測定を実施した。

直径 2 インチ c 面 GaN 自立基板 (キャリア濃度 $\sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$) 上にアンドープ GaN エピタキシャル膜 (厚さ $\sim 15\text{ }\mu\text{m}$) を MOVPE 成長した。これを 10 mm 角に切断した後、Fig. 1 に示すプロファイルで Mg をイオン注入した。THz-TDSE 測定には、日邦プレシジョン製の TaraEvaluator[®]を用いた。AlN 保護膜形成および活性化アニールなしのサンプルを THz-TDSE 測定して求めた $\tan\Psi$ スペクトルを Fig. 2 に示す。注入層の厚さを 300 nm に固定し、注入層を p 型と仮定し、Fresnel 式と Drude 式によるシミュレーションの結果も Fig.2 に示す。また、解析により得られた電気特性値を Table 1 に示す。THz-TDSE 測定では抵抗率の解析結果は信頼性が高い。GaN エピタキシャル膜の抵抗値は $7.8\text{ }\Omega\text{cm}$ でありイオン注入層の抵抗率は注入前より大きくなっていることがわかった。しかし活性化アニール前であることから、キャリア濃度と移動度の値は信頼性が低い。今後、このサンプルに AlN 保護膜形成および活性化アニールを行い、AlN 保護膜を剥離せずに THz-TDSE を用いてイオン注入層の非接触・非破壊測定を行い、電気特性を求める。

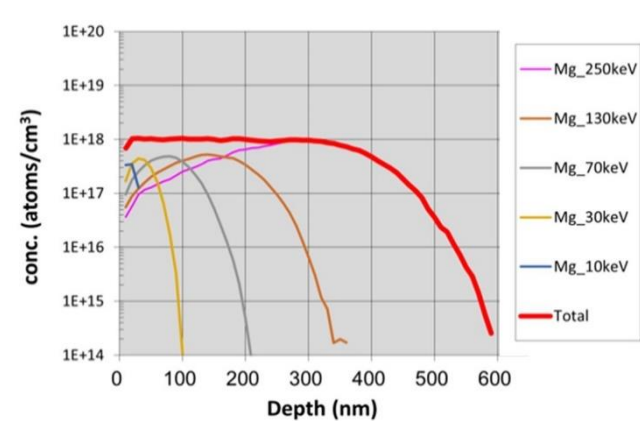


Fig. 1: Simulation results of Mg implantation profiles in GaN.

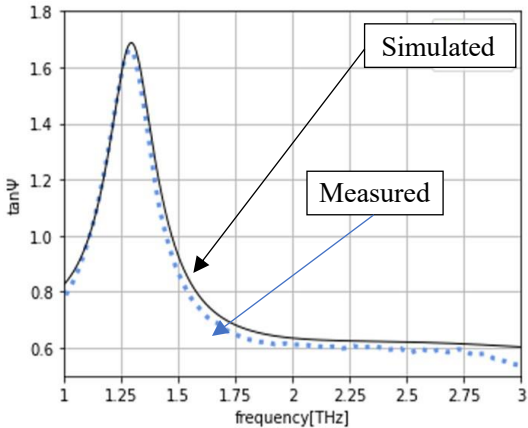


Fig. 2: $\tan \psi$ spectra of THz-TDSE of implanted GaN before annealing.

Table 1: Electrical properties of the sample in Fig. 2 obtained using THz-TDSE.

Type	Resistivity (Ωcm)	Carrier Density (cm^{-3})	Mobility ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
P	31	1×10^{16}	20

[1] D. Wang *et al.*, ICNS14, TuP-CH-15 (2023). [2] 王他, 第 70 回春季応物, 17p-PB07-15 (2024).

光熱偏向分光法による欠陥密度定量化に向けた GaN バルク評価

Characterization of GaN bulk by photothermal deflection spectroscopy for quantitative analysis of defect density

物材機構¹, 住友化学株², 中部大工³, 工学院大工⁴

○角谷正友¹, 藤倉序章², 中野由崇³, 小出康夫¹ 本田徹⁴

NIMS¹, Sumitomo Chemical co.ltd.², Chubu Univ.³ Kogakuin Univ.⁴

OM. Sumiya¹, H. Fujikura², Y. Nakano³, Y. Koide¹, and T. Honda⁴

E-mail: SUMIYA.Masatomo@nims.go.jp

【はじめに】我々はこれまで光熱偏向分光法 (Photothermal deflection spectroscopy: PDS) を用いて III-V 族窒化物半導体材料のギャップ内欠陥準位の評価を行ってきた[1]。PDS にはイオン注入のような電気的・光学的に不活性な材料でもギャップ内の深い欠陥準位を検出できる特徴があるが、III-V 族窒化物半導体の PDS 評価では欠陥密度の定量性に欠けることが課題となっている。今回、GaN バルク基板を PDS で評価した後、同一試料をギャップ内準位の欠陥密度を定量評価できる定常光容量分光法 (Steady-state photocapacitance spectroscopy: SSPC) で評価した。2つの手法で得られたスペクトルを比較することによって PDS から GaN バルクのギャップ内欠陥密度の定量的な評価について検討したので報告する[2]。

【実験】HVPE で成長した+c GaN バルク、m-GaN バルク(キャリア濃度 $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) および+c GaN バルク基板上に MOCVD で成長した 5 μm 厚 GaN 薄膜を PDS および SSPC で評価した。また、石英フリー反応管 HVPE で成長した低カーボン濃度で絶縁性の高い GaN バルク(住友化学社製)についても同様の評価を行った。PDS、SSPC 測定ともに分光した光を照射して2つのエネルギー準位間の電子励起に関連する物理量を検出する点で共通している。非輻射再結合による発熱を検出する PDS で得られる相対的な吸収係数と SSPC で電気容量変化から評価された欠陥密度を比較して、均一に欠陥が分布していると仮定して PDS スペクトルのギャップ内信号強度から欠陥準位密度の定量化した。

【結果】図1(a)に GaN バルクと 5 μm 厚の GaN 薄膜の PDS スペクトルを示す。GaN バルクは MOCVD-GaN 薄膜に比べて価電子帯上部の傾きが緩く、ギャップ内の PDS 信号強度が高い。いずれの試料でも 2.6 eV や 2.2 eV 付近にピークを持つ欠陥準位が観測された。同じ試料の SSPC スペクトルを図 1(b)に示す。SSPC から求められた欠陥準位密度の大小はギャップ内の PDS 信号強度と関連していた。m-GaN bulk の 2.6 eV 付近の欠陥密度(SSPC スペクトルのベースライン(点線))は $2.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と求められた。MOCVD-GaN 薄膜の SSPC での欠陥密度は $1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と1桁減少しており、PDS スペクトルでギャップ内信号強度が GaN バルクより1桁低いことを反映していた。バンド端での PDS で規格化した 2.6 eV での信号強度(図1(a)の矢印の値:欠陥状態密度相当)は SSPC で求めた欠陥密度とほぼ線形的に比例していた。2.2 eV の欠陥密度についても同様な関係が得られた。次に石英フリーHVPE で作製した GaN バルクに対して同様の評価を行った。高い絶縁性のため SSPC では測定できなかったが、PDS では評価でき 2.6 eV での信号強度が 10^{-3} 以下まで減少した。図 1

で得られた関係から $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の欠陥密度と見積もることができた。今後 GaN バルクの品質が向上して絶縁性が向上するとPDSは欠陥密度評価に有効な手法となりうる。

【謝辞】本研究の一部は文科省「省エネルギー社会の実現に資する次世代半導体研究開発」の支援を受けた。

[1] M. Sumiya et al., APEX **11**, 021002 (2018)., [2] M. Sumiya et al., J. Crys. Growth **635**, 127701 (2024).

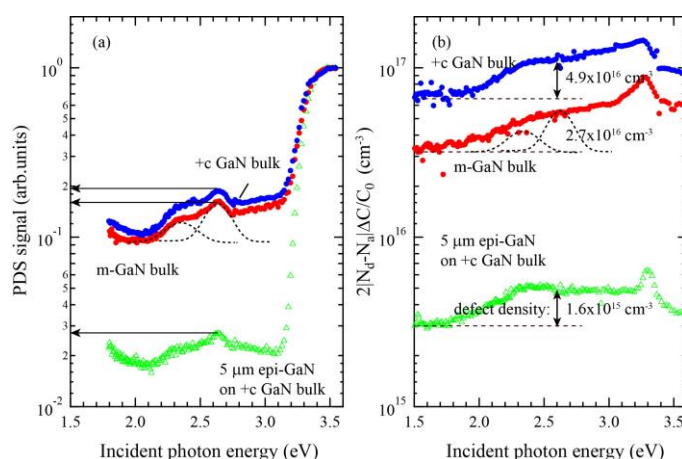


Fig.1 (a) PDS and (b) SSPC spectra for GaN bulks and MOCVD-GaN film on GaN bulk.

GaN トンネル接合中に形成されたバンドギャップ内準位の解析

Analysis of the in-gap states in GaN-based tunnel junctions

名城大院理工¹, [○](M1) 近藤泉樹¹, 市川颯人¹, 宇田陽¹, 今井大地¹, 竹内哲也¹, 宮嶋孝夫¹

Meijo Univ.¹, [○]M. Kondo¹, H. Ichikawa¹, H. Uda¹, D. Imai¹, T. Takeuchi¹, and T. Miyajima¹

E-mail: *243428018@ccmailg.meijo-u.ac.jp, **idaichi@meijo-u.ac.jp

深紫外 LED における活性層への正孔注入¹⁾や面発光レーザーにおける電流狭窄²⁾など、窒化物半導体デバイスにおいて GaN 系トンネル接合(TJ)の活用が進んでいる。低抵抗な TJ には急峻な pn 接合界面が必要とされていることに対し、竹内らは MOCVD 法で作製した GaN-TJ において、pn ドーピング領域がお互いにオーバーラップする緩やかな接合界面により低抵抗化することを報告した³⁾。この要因として、バンドギャップ内に形成された準位を介した電気伝導が予想されているが⁴⁾、逆バイアス下でトンネル電流が流れることや、TJ 領域が僅か 20nm 程度と薄いため、電氣的、光学的に TJ 中のバンド内準位を評価することは困難性が高いと考えられる。これに対し我々は、薄膜における光吸収に対し高感度な光熱偏向分光法(PDS 法)により、GaN-TJ 試料において GaN バンド端近傍から 2.7eV にかけて PDS 信号強度の増大を観測し、これが TJ 領域のバンド内準位に由来することを報告した。今回は、p⁺⁺-GaN および、n⁺⁺-GaN 試料と比較することにより、観測された PDS 信号の起源について解析を進めたため報告する。

図 1 に示すように、GaN/sapphire テンプレート上に p⁺⁺-GaN、n⁺⁺-GaN のみを積層した試料では、参照用 GaN/sapphire テンプレートに対する信号強度の増大は観測されなかった。図 2 にこれらの試料の室温における規格化 PL スペクトルを、図 3 に GaN-TJ の PDS 信号から参照用 GaN テンプレートの信号（内挿図参照）を差し引いた差分スペクトルを示す。p⁺⁺-GaN では 2.8~3.3eV で、n⁺⁺-GaN では 2.0~2.5eV で参照用 GaN テンプレートに対する PL 強度増大が観測されたのに対し、GaN-TJ ではその間に相当する 2.5~2.8eV においても PL 強度が相対的に増加している。よって図 3 に示す PDS 信号強度の増大は、TJ の形成や、Mg と Si の共添加由来する可能性が考えられる。今後は GaN-TJ で観測された PDS 信号および PL スペクトルの関連や、その起源、そして電気伝導機構との相関について解析を進める。

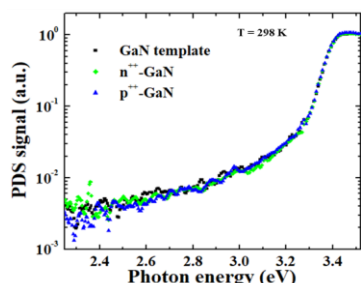


図1 n⁺⁺-p⁺⁺-GaNのPDSスペクトル

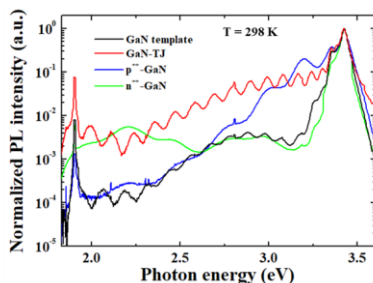


図2 GaN-TJ, n⁺⁺-p⁺⁺-GaNのPLスペクトル

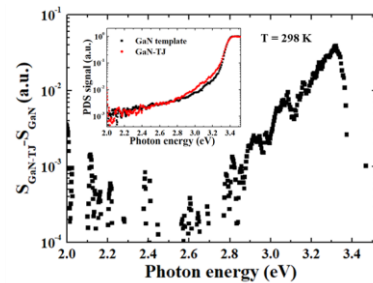


図3 GaN-TJ, テンプレートのPDS差分スペクトル

1) Nagata, *et al.*, APEX, **14**, 084001 (2021). 2) Kiyohara, *et al.*, APEX, **13**, 111003(2020). 3) Akatsuka, *et al.*, APEX, **12**, 025502 (2019).

4) Fedisson, *et al.*, APL, **72**, 22 (1998). 5) 市川, 他 第 84 回 秋季応物, 22p-B101-9 (2023).

【謝辞】本研究の一部は科研費基盤研究 S (No. 23H05460)、基盤 C (No. 22K04956)、文部科学省 革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業 JPJ009777 名城大学総合研究所研究成果展開事業費の支援を受けて行われた。

GaN の光熱偏向分光スペクトルと吸収係数の関係に関する考察

Considerations of the relationship between photothermal deflection spectra and absorption coefficient spectra in GaN

名城大院理工¹, 名工大², °夏目 果代子^{1*}, 野田 幸樹¹, 西畑 陽貴¹,

今井 大地^{1**}, 三好 実人², 竹内 哲也¹, 宮嶋 孝夫¹

Meijo Univ.¹, Nagoya Inst. of Tech.², °K. Natsume¹, K. Noda¹, H. Nishihata¹,

D. Imai¹, M. Miyoshi², T. Takeuchi¹, and T. Miyajima¹

E-mail: * 233418013@ccmail.meijo-u.ac.jp, **idaichi@maiyo-u.ac.jp

バンドギャップ内に形成された電子状態は非発光再結合やレーザー素子における光吸収損失を引き起こすため、その理解と制御が必要である。これまで我々は、薄膜の光吸収に対し高感度な特徴を有する光熱偏向分光法(PDS 法)により、AlInN 混晶薄膜^[1]や GaN 系トンネル接合^[2]においてギャップ内準位の評価を報告してきた。PDS はバンド内準位を介した非輻射再結合(熱)を、試料表面近傍を通過させたプローブ光の偏向として観測して光吸収を評価しており、ギャップ内領域での信号強度は吸収係数と膜厚の積に比例する。^[3] 非輻射再結合が支配的な試料ではギャップ内の吸収係数の定量評価が報告されてきたが^[4]、GaN をはじめとする窒化物半導体では輻射性の深い準位が存在するため、PDS スペクトルから直接的に吸収係数を定量評価することは困難と考えられる。そこで今回我々は、GaN のギャップ内光吸収過程を PDS と透過率測定(OT)双方で評価し、GaN における PDS スペクトルと吸収係数の関係およびその定量性についての検討を行った。

測定試料には HVPE 成長自立 GaN 基板(膜厚 350 μm , 以下 HVPE-GaN とする)および MOCVD 成長 GaN(膜厚 2.2 μm)/sapphire テンプレートを用いた。図 1 に PDS および OT から見積もった吸収係数スペクトルを示す。HVPE-GaN では PDS スペクトルと OT から見積もった吸収係数スペクトル形状がよく一致しており、ギャップ内光吸収後のエネルギー緩和過程において非輻射再結合が支配的であると考えられる。そこで、HVPE-GaN のバンド内吸収後のエネルギー緩和過程では非輻射再結合確率が 1 であると仮定し、HVPE-GaN の PDS スペクトルを OT から見積もった吸収係数に重ねた際と同様の定数を乗じて GaN テンプレートの PDS スペクトルを吸収係数スペクトルに変換した。図 2 に GaN/sapphire テンプレートの PDS および OT から見積もった吸収係数スペクトルを示す。PDS から見積もった吸収係数スペクトルは OT から見積もったものと比較的良好一致を示したが、PDS では吸収係数が低く見積もられている。PDS 信号には輻射過程が含まれないため、OT から見積もった値に対し低くなることが考えられる。変換方法の精度も含めて詳細にこの差を解析することで、GaN における PDS スペクトル定量化の可能性や、ギャップ内準位を介したキャリア再結合過程の解明につながることを期待される。

[1] D. Imai et al., JAP, **135**, 035703(2024).

[2] 市川他., 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-B101-1(2023).

[3] O. Ambacher et al, JJAP, **37**, 745-752 (1998).

[4] N. M. Amer et al, Semiconductors and Semimetals, vol. 1. Part B, Academic, London, 1984, p. 83.

【謝辞】本研究の一部は科研費基盤研究 S (No. 23H05460)、基盤研究 C (No. 22K04956)、名城大学総合研究基盤支援事業費の支援を受けて行われた。

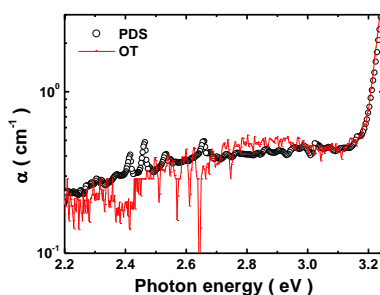


図 2 GaN 基板と GaN テンプレートの PDS 法及び OT から見積もった吸収係数スペクトル。

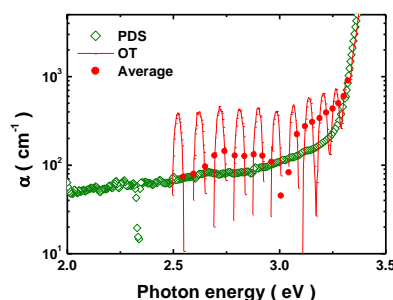


図 1 GaN テンプレートの PDS および OT から見積もった吸収係数スペクトル。赤丸は光学干渉の平均値を示す。

光熱偏向分光法による GaN の熱物性解析に対する液体媒質の影響

Effect of Liquid Medium on the Thermal Characterizations of GaN

using Photothermal Deflection Spectroscopy

名城大院理工¹, °田中 翔^{1*}, 野村 麻友¹, 山迫 希¹, 今井 大地^{1**}, 宮嶋 孝夫¹

Meijo Univ.¹, °K. Tanaka¹, M. Nomura¹, N. Yamasako¹, D. Imai¹, and T. Miyajima¹

E-mail: *243428029@ccmailg.meijo-u.ac.jp **idaichi@meijo-u.ac.jp

GaN 系光・電子デバイスにおいて熱物性の理解と制御はデバイス特性向上において重要な要素の一つである。我々は半導体結晶の熱拡散 (熱伝導) 率を非接触かつ簡易的に評価する手法として、光熱偏向分光(PDS)法に着目している。[1, 2] 一般にバンド内準位を介した光吸収過程評価に用いられる PDS 法は、光励起による熱発生を、試料表面近傍を通したプローブ光の偏向としてロックインアンプで検出しているため、信号の位相成分から熱物性評価が可能であることが III-V 族化合物半導体等で報告されている。[3] 我々は本手法の GaN への適用可能性を検討し、GaN の熱物性を反映した位相スペクトルを得るためには試料-プローブ光間距離 x_0 を 10 μm 程度まで近づける必要があることを報告した。[2] これは試料を浸す液体媒質での位相変化が測定信号に大きく影響するためである。そこで今回は、PDS による熱物性解析の観点から最適な液体媒質について検討した。

PDS 信号強度および位相成分の周波数依存性は熱拡散方程式に基づく理論式によりシミュレーションした。[4] 液体媒質は揮発性が低く、試料及び人体に無害、さらに熱物性解析の観点では高熱伝導であることが望ましい。そこで現状使用しているフロリナートよりも熱伝導率が約 9 倍高い純水を候補として、GaN 基板における位相信号の周波数依存性を理論計算した [図 1(a)(b)]。フロリナートに対し純水では、周波数増加に伴う位相信号の総変化量が減少し、それによりスペクトルに対する GaN の熱伝導率変化の影響がより明瞭になった。図 2 に HVPE 成長自立 GaN 基板を用いて測定した位相信号の周波数依存性を示す。フィッティングより見積もった純水の場合の x_0 は、フロリナートの場合よりも遠くなっているが、位相信号の総変化量は減少し、熱伝導率の高い純水により液体媒質での位相変化が抑制されていることを確認した。よって、 x_0 の制御に加えて液体媒質に純水を用いることで、PDS による GaN の熱物性解析精度向上が期待できる。

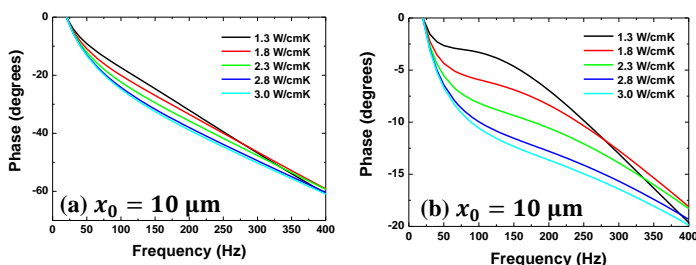


図 1 理論計算より見積もった位相信号の周波数依存性 (a)フロリナート, (b)純水

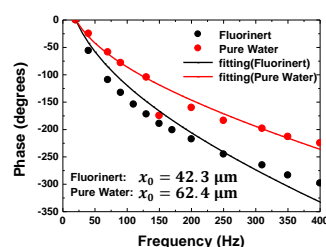


図 2 HVPE-GaN(膜厚 350 μm)における位相信号の周波数依存

[1] 野村,他, 第 84 回 秋季応物, 21p-P06-12 (2023). [2] 野村, 他, 第 70 回 春季応物, 17p-B401-13 (2024).

[3] Saadallah, et al., JAP, **69**, 12 (1991). [4] Rosencwaig, et al., JAP **47**, 64-69 (1976).

謝辞 本研究の一部は科研費基盤研究 C(No. No.22K04956)、豊田理研スカラーの助成を受けた。

GaN/Al_{1-x}In_xN 多重積層構造におけるバンドギャップ内準位の解析Analysis of sub-bandgap energy states in a GaN/Al_{1-x}In_xN multilayer structure名城大院理工¹, ○(M1)西畑 陽貴^{1*}, 野田 幸樹¹, 小林 憲汰¹, 夏目 果代子¹,今井 大地^{1**}, 竹内 哲也¹, 宮嶋 孝夫¹Meijo Univ.¹, °H. Nishihata¹, K. Noda¹, K. Kobayashi¹, K. Natsume¹,D. Imai¹, T. Takeuchi¹, T. Miyajima¹

E-mail: *243428033@ccmailg.meijo-u.ac.jp, **idaichi@meijo-u.ac.jp

Al_{1-x}In_xN 混晶は In 組成 17%近傍で GaN と a 軸格子整合するため、GaN 系面発光レーザー(VCSEL)の分布ブラック反射鏡(DBRs)等に応用されている^[1]。しかし、AlN と InN の間にはたらく強い非混和性や最適成長温度差から、バンド端近傍での大きな局在状態形成やバンドギャップ内準位形成が報告されており^[2]、これらのバンド内に形成された電子状態のデバイス特性への影響が懸念されている。VCSEL では自己吸収や反射損失への寄与が懸念されるが、膜厚 100 nm 以下の Al_{1-x}In_xN 混晶ではバンド内光吸収過程の評価が困難であった。これに対し我々は、光吸収に対し高感度な光熱偏向分光法(PDS)法を用いて Al_{1-x}In_xN 混晶薄膜^[3]や Al_{1-x}In_xN/GaN 多重積層構造^[4]におけるバンド内光吸収過程の観測を報告した。今回は、Al_{1-x}In_xN/GaN 多重積層(ML)構造試料で観測された光吸収の起源についての解析を進めたため報告する。

試料は MOCVD 法により GaN/sapphire テンプレート上にコヒーレント積層された 15 周期の Al_{0.804}In_{0.196}N(40 nm)/GaN(10 nm)ML 試料である (図 1)。図 2(a)に 5 K および室温におけるフォトルミネッセンス(PL)と 5 K における励起 PL(PLE)スペクトルを示す。3.6 eV に Al_{1-x}In_xN のバンド端近傍発光が観測され、PLE は 3.51 eV で検出した。低温 PLE のシグモイド関数によるフィッティングから見積もられた有効バンドギャップは 4.02 eV、ストークスシフトは 0.41 eV であった。PLE スペクトルは 3.5 eV 付近まで裾を引いている一方、図 2(b)に示す室温 PDS 測定で検出された光吸収は 3.0 eV 付近まで裾を引いており、室温 PL ピークよりも低エネルギー側に位置している。よって、PDS 法により観測されたスペクトルは、PLE で観測された Al_{1-x}In_xN/GaN-ML 構造における Al_{1-x}In_xN 層のバンド端近傍の裾状態とは異なり、ML 構造のバンドギャップ内に形成された非輻射性準位に由来すると考えられる。

[1] T. Takeuchi et al., RPP, **82**,012502 (2019) [2] S. F. Chichibu et al., JAP. **116**, 213501 (2014)[3] D. Imai et al., JAP, **135**, 035703 (2024). [4] 野田他, 第 71 回春季応用物理学会 22p-21C-12 (2024) .

謝 辞 本研究の一部は科研費基盤研究 C(No.22K04956),基盤研究 S(No.23H05460)の支援を受けて行われた。

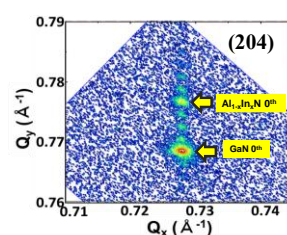
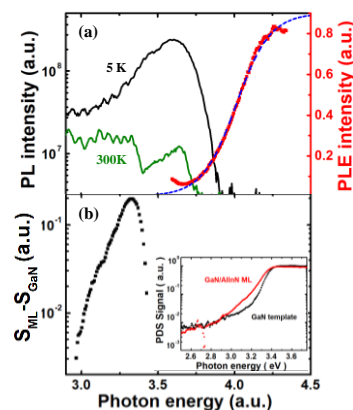
図1 Al_{1-x}In_xN/GaN 多重積層試料の X 線回折逆格子マッピング

図2 (a)多重積層試料のPL,PLEスペクトル (b)多重積層試料とGaNの差分PDSスペクトルと PDSスペクトル(内挿図)

高純度 GaN 結晶の内部量子効率マッピング測定

Internal quantum efficiency mapping measurements of highly pure GaN crystals

阪大院工¹, 住友化学株式会社²○佐野 昂志¹, 藤倉 序章², 今野 泰一郎², 金木 奨太², 市川 修平¹, 小島 一信¹Osaka Univ.¹, Sumitomo Chemical Co. Ltd.²°Koshi Sano¹, Hajime Fujikura², Taichiro Konno², Shota Kaneki²,Shuhei Ichikawa¹, and Kazunobu Kojima¹

E-mail: koshi.sano@sfm.eei.eng.osaka-u.ac.jp

【研究背景】 GaN 基板上に作製される高耐圧パワーデバイスや可視・紫外の光デバイスの信頼性向上にむけて、GaN 基板における点欠陥(不純物や空孔欠陥など)を削減・定量することは重要である。炭素は GaN 中の外因性点欠陥の一種であり、バンドギャップ内に深い準位を形成することで GaN 系デバイスの性能を低下させることが知られている。例えば、n 型 GaN 中の炭素は Shockley-Read-Hall 型の非輻射再結合中心として働き、バンド端近傍発光の量子効率(QE)を低下させる[1]。最近の研究では、反応炉の高温領域から石英を除去した石英フリーHVPE 法(QF-HVPE)によって、炭素濃度の低い($[C] = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) GaN 結晶が得られることが報告されている[2]。我々は、外部量子効率と内部量子効率(IQE)を定量するために、積分球を用いた全方位フォトルミネッセンス(ODPL)分光法を開発してきた。これまでに ODPL 法によって、GaN における QE と $[C]$ の強い相関が報告されている[3]。しかし、試料を積分球内に設置する必要があるため、試料の大きさに制限があった。最近、試料を積分球の外側に配置する ϕ 配置の構造が開発され[4]、大型基板への ODPL 測定が可能となった。そこで本研究では、ODPL 測定の ϕ 配置と自動 XY ステージを組み合わせることで、QF-HVPE 製 GaN 基板の IQE マッピング測定を行った。

【実験条件・結果】 励起強度が 5 W/cm^2 のときの IQE マッピング測定結果および測定結果のヒストグラムをそれぞれ Fig. 1(a), (b)に示す。ここで、測定の刻み幅は $500 \mu\text{m}$ 刻みであり、Fig.1(a)の縦軸が大きくなる方向が基板中心側である。Fig. 1(a)より、IQE の面内分布があることが分かる。面内の 3 点(IQE がそれぞれ A: 3.70%, B: 3.28%, C: 2.27%)について、二次イオン質量分析法を行い $[C]$ を定量した。3 点の $[C]$ はそれぞれ $2.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $2.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $2.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ であり、 $[C]$ がほぼ同様であるのにも関わらず IQE に明確な差があることが明らかになった。詳細は当日報告する。

【参考文献】 [1] J. L. Lyons, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 152108 (2010). [2] T. Kimura, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 182104 (2021). [3] K. Sano, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **124**, 231101 (2024). [4] K. Kojima, *et al.*, *Appl. Phys. Express* **12**, 062010 (2019).

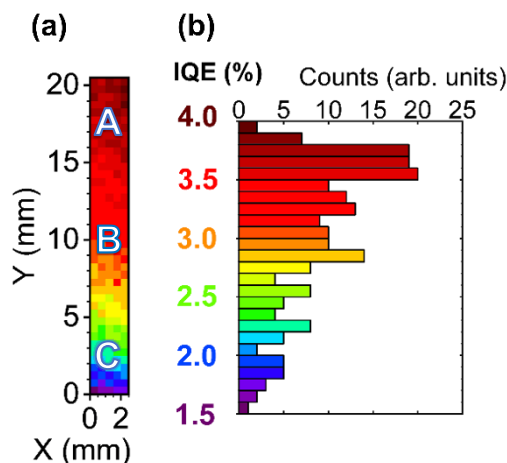


Fig. 1: (a) IQE mapping measurements for QF-HVPE GaN. (b) Histogram of the IQE mapping results.

$k \cdot p$ 摂動法による低 In 組成領域における InGaN の変形ポテンシャルの決定**Determination of deformation potentials for InGaN with low In composition region based on the $k \cdot p$ perturbation theory**阪大院工¹, 金沢工大院工² ○森恵人¹, 山口敦史², 市川修平¹, 小島一信¹Osaka Univ.¹, Kanazawa Inst. of Tech.²○Keito Mori-Tamamura¹, Atsushi A. Yamaguchi², Shuhei Ichikawa¹, Kazunobu Kojima¹E-mail: mori@sfm.eei.eng.osaka-u.ac.jp

窒化物半導体の価電子帯構造は歪みを制御することでエネルギーの相対関係(偏光特性)を変化させることができる[1]。とりわけ、半極性面 GaN 基板上 InGaN 量子井戸(QW)のように、面内に異方的な歪みがある系では、In 組成や結晶面方位によって偏光特性が変化するため、レーザ構造の設計の際に偏光方向が重要になってくる。この偏光特性を正確に理解するためには、歪みによるエネルギー変化を表す変形ポテンシャルの正確な値が必要である。これまでに、GaN や AlN の全ての変形ポテンシャルは、Ishii らによって正しい値が決定されているが[3, 4]、InN に関しては多数の報告がなされているものの(例えば文献 3 など)、擬立方晶近似を用いたり自由度があったり、必ずしも正しいとは限らない可能性がある。

そこで、本研究では、InGaN-QW における正確な偏光特性を予測可能にするために、InN(特に低 In 組成領域における InGaN)の変形ポテンシャル($D_3 \sim D_6$)を、 $k \cdot p$ 摂動法[5]を基に決定した。過去の研究では、 c 面 GaN 基板上 InGaN-QW に一軸性応力を印加し、その際の外部歪みと偏光度の関係から、InN(InGaN)の変形ポテンシャル D_5 のみを独立に決定している[6]。今回はさらに、この D_5 を基にして、InGaN-QW における価電子帯最上部の 2 つのバンド間のエネルギー差 ΔE の計算を行い、多数の報告が上がっている、様々な In 組成や面方位における ΔE の実験値をフィッティングして、実験値を再現するような変形ポテンシャル(D_3, D_4, D_6)を求めた。まず、 m 面 ZnO 基板上 InGaN 膜[7]と m 面 GaN 基板上 InGaN-QW の ΔE について理論解析を行い、 D_3 と D_4 を決定した(せん断歪み成分がないため D_6 を無視できる)。ここで、ZnO 基板上と GaN 基板上とで、InGaN にかかる歪みが異なることを利用して、 D_3 と D_4 の自由度を除去している。その後、半極性面 InGaN-QW における ΔE の実験値に合うように、残った D_6 を決定した。Fig. 1 と Fig. 2 には、それぞれ、(11-22)面 InGaN-QW と $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ -QW における ΔE の In 組成依存性と結晶面方位依存性が示されている。これらを見ると、良好なフィッティング結果になっていることが分かる。そして、以上の方法で得られた InN の変形ポテンシャルは、 $D_3 = 2.8 \text{ eV}$, $D_4 = -9.0 \text{ eV}$, $D_5 = -0.4 \text{ eV}$, $D_6 = -11.5 \text{ eV}$ となった。バンドギャップのように、InGaN の変形ポテンシャルもボーイングしている可能性はあるが、少なくとも In 組成の比較的小さい領域(~ 0.4)では、正しく計算できる値であると考えている。以上により、InGaN(InN)における全ての変形ポテンシャルを決定できた。

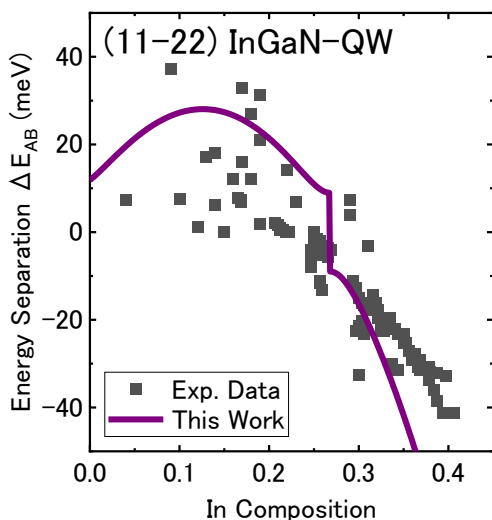


Fig. 1 A comparison of experimental data (squared plots) and theoretical calculation results (violet curve) for ΔE as a function of In composition in (11-22) InGaN-QW structures.

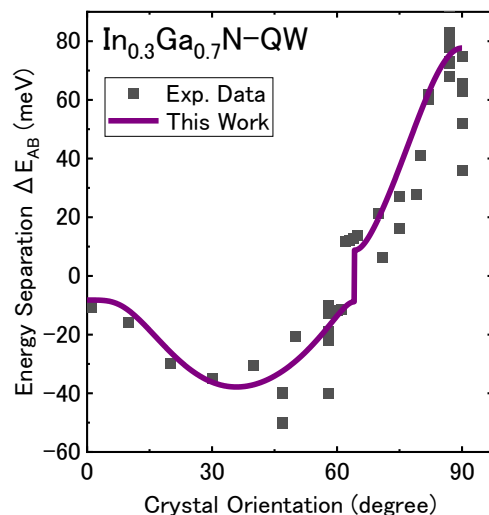


Fig. 2 A comparison of experimental data (squared plots) and theoretical calculation results (violet curve) for ΔE as a function of crystal orientation in $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ -QW structures.

文献 [1] 市川修平ら, 第 71 回春季応物, **23p-21C-143** (2024). [2] R. Ishii *et al.* PRB **81**, 155202 (2010). [3] R. Ishii *et al.* PRB **87**, 235201 (2013). [4] I. Vurgaftman *et al.* JAP **94**, 3675 (2003). [5] S. L. Chuang *et al.* PRB **54**, 2491 (1996). [6] 森恵人ら, 信学技報 **123**, LQE2023-66 (2023). [7] H. Tamaki *et al.* APL **99**, 061912 (2011).

InGaN 単一量子井戸におけるフォトルミネセンス寿命の波長依存性 Detailed analysis of wavelength dependence of photoluminescence lifetime in an InGaN single quantum well

金沢工業大学 大学院 電気電子工学専攻¹, 奈良先端科学技術大学院大学²

○新保樹¹, 土佐宏樹¹, 山口敦史¹, 岩満一功², 富谷茂隆²

Kanazawa Institute of Technology¹, Nara Institute of Science and Technology²

°Itsuki Shimbo¹, Hiroki Tosa¹, Atsushi A. Yamaguchi¹, Kazunori Iwamitsu², Shigetaka Tomiya²

E-mail: c6401193@st.kanazawa-it.ac.jp

窒化物半導体は、原理的に深紫外から赤外までの幅広い波長域の発光デバイスを実現できる可能性があり、この魅力的な特性から研究開発が活発に行われている。しかしながら、窒化物半導体のデバイスシミュレータは市販されているものの、Si 半導体素子におけるシミュレータのような精度でのシミュレーションはまだまだ不可能な状態である。これは、窒化物半導体内部でのキャリアダイナミクスの理解が不十分であるためであると考えられ、その解明が強く求められている。

本研究では InGaN 単一量子井戸(SQW)を用いて、その発光(PL)寿命の波長依存性を調べることで、SQW 内のキャリアダイナミクスを考察した。使用した SQW のエピ膜は、Sapphire 基板と SQW の間に厚い InGaN 下地層(UL: Under Layer)が挿入された構造をしている。UL 付き SQW 内の欠陥密度は、UL なし SQW と比べ小さいことが知られており、キャリアダイナミクスに対する欠陥による影響を最小限に抑えることができ、真のキャリアダイナミクスを観測できると考えられる[1]。このことから、各発光波長の PL 寿命を解析することにより InGaN-SQW 内のキャリアダイナミクスの理論モデルを考察できると考えた。本研究で用いた InGaN-SQW with UL 試料の PL ピーク波長は室温で 441 nm である。励起光にはピコ秒 Ti: Sapphire レーザの第二高調波(385 nm)を用い、レンズを用いて試料表面に焦点を合わせてビームを絞った。発光は 55 cm 分光器で分光し、マイクロチャンネルプレート光電子増倍管で検出し、単一光子計数法により PL 時間分解測定を実施した。PL decay curve は発光波長 1 nm 毎に測定し、PL 寿命の波長依存性（以後、PL 寿命スペクトルと呼ぶ）を解析した。そして、この測定を様々な温度下で行った。

極低温から室温まで 50 K 毎に温度を変化させたときの PL 寿命スペクトルを図 1 に示す。これを見ると、低温での PL 寿命スペクトルは大きく波長に依存しているが、温度が上がるにつれてその依存性がなくなっていることがわかる。これは、低温においては、輻射再結合寿命の波長依存性がある[2]、あるいは、高エネルギー側の状態では低エネルギー準位に落ちる過程が存在することにより、その準位の寿命が短くなる[3]、ということで大きな波長依存性が観測される（ノコギリ状になっているのは、phonon replica の影響）のに対し、高温では、非輻射再結合の影響が強くなり、依存性が見られなくなる、と解釈できる。この解釈は、図 2 に示す PL スペクトル温度依存性からも妥当性が示される。図 2 を見ると、PL 強度が 50 K を境に急激に減少しており、非輻射再結合が支配的になっていることを表している。これらの結果は、InGaN 量子井戸におけるキャリアダイナミクスの一端を示しており、デバイスシミュレータにも知見を活かせる可能性がある。今後は、UL のない SQW 試料などで同様の測定と解析を行う予定である。

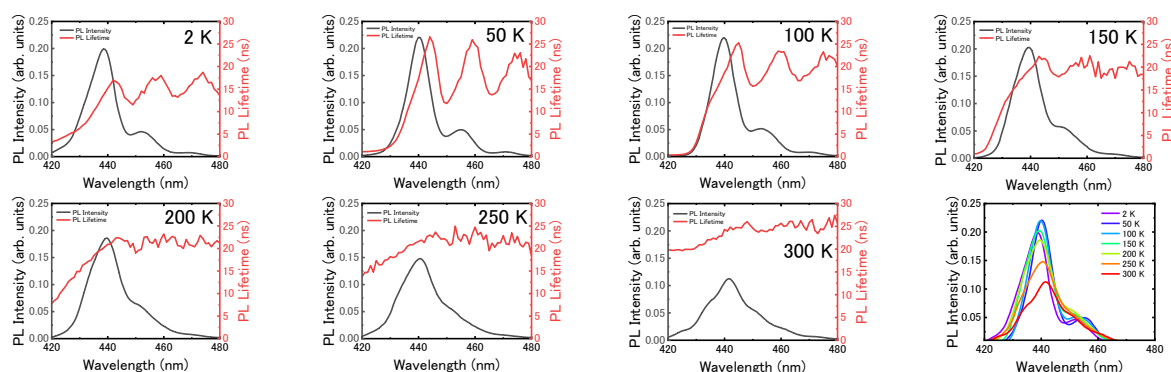


Fig.1 The PL spectra (black) and the lifetime spectra (red) for the InGaN-SQW sample at 2 K, 50 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K, and 300 K.

Fig.2 Temperature dependence of PL spectrum in the InGaN-SQW sample.

- 文献** [1] C. Haller *et al.* Appl. Phys. Lett. **113**, 111106 (2018)
[2] M. Sugawara Phys. Rev. B **51**, 10743 (1995)
[3] C. Gourdon *et al.* Phys. Stat. Sol. (B) **153**, 641 (1989)

ストライプコア GaN 基板上 InGaN 量子井戸における光音響・発光同時計測
および時間分解 PL 測定の高微ラインスキャン

Microscopic line-scanning of simultaneous photo-acoustic & photoluminescence and time-resolved photoluminescence measurements in InGaN-quantum wells on a stripe-core GaN substrate

金沢工業大学¹, ソニーセミコンダクタソリューションズ²

○神野翔綺¹, 森恵人^{1*}, 山口敦史¹, 草薙進², 蟹谷裕也², 富谷茂隆^{2**}, 工藤喜弘²

(* 現所属は大阪大学, ** 現所属は奈良先端科学技術大学院大学)

Kanazawa Institute of Technology¹, Sony Semiconductor Solutions Corporation²

○Shoki Jinno¹ Keito Mori-Tamamura^{1*} Atsushi A. Yamaguchi¹

Susumu Kusanagi² Yuya Kanitani² Shigetaka Tomiya^{2**} Yoshihiro Kudo²

(Currently affiliated with * Osaka University, **NAIST)

E-mail: c6301136@st.kanazawa-it.ac.jp

InGaN 量子井戸 (QW) は発光デバイスの活性層として広く使用されているが、QW 内のキャリアダイナミクスは依然として謎に包まれている。我々は、これまで光音響 (PA) とフォトルミネッセンス (PL) 同時測定を用いて InGaN-QW のキャリアダイナミクスを研究してきた。この手法では、輻射再結合によって生成される光と非輻射再結合によって生成される熱を、それぞれ PL および PA 測定で検出し、内部量子効率 (IQE) を正確に推定することが原理的に可能である。さらに、時間分解 PL (TRPL) 測定を組み合わせることで、輻射および非輻射再結合寿命を得ることができる。今回、これらの手法を用いて、InGaN-QW 試料の光学特性の面内分布を評価した。使用した試料は、300 μm 周期で転位密度が大きく変化する「ストライプコア」GaN 基板上に成長した InGaN-QW である。この試料では、光学品質が空間的に大きく変化すると考えられ、発光と発熱の相補的な空間変化やそれに対応した PL 寿命の変化が観察できると考えられる。PA および PL 測定の励起光源には半導体レーザーダイオード ($\lambda = 375 \text{ nm}$) を、TRPL 測定には Ti:サファイアレーザーの第二高調波 ($\lambda = 375 \text{ nm}$) を使用した。どちらの測定も対物レンズ (40 倍) で励起光を集光した (スポット径は約 2 μm)。ラインスキャン測定は、高転位密度領域と低転位密度領域を含む 440 μm の範囲で実施し、TRPL 測定は時間相関単一光子計数法で行った。Fig.1 に示す PA・PL 同時ラインスキャン測定の結果を見ると、転位密度が高いと思われる領域 (位置: 30 μm , 330 μm) で PA 強度が局所的に大きくなり、同時に PL 強度が小さくなっていることがわかる。光励起されたキャリアは、輻射再結合か非輻射再結合のいずれかで再結合するため、転位密度の高い領域では発光が弱くなり、発熱が増えている、と考えられる。Fig.2 は TRPL 測定による PL 寿命のラインスキャン結果を示しており、PL 強度と同様に PL 寿命も高転位密度領域で劇的に減少しているが、Fig.3 に示す PL 寿命と PL 強度の比は空間的にあまり変化していない。そのため、PA・PL 強度の空間的变化は主に高転位密度領域において非輻射再結合寿命が短くなっていることによるものと考えられる。今回の測定では、下地の基板に励起光が吸収されて基板内でも発熱が起こっており、それが PA 信号に混入してしまっているため、InGaN QW の IQE を正しく求めることができなかったが、今後その補正を行っていくことで、IQE や輻射・非輻射再結合寿命の空間分布を求めていく予定である。

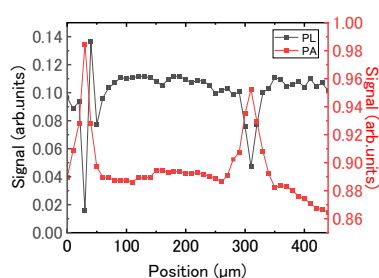


Fig.1 Experimental results of microscopic line-scan simultaneous PA (red) and PL (black) measurements in the InGaN-QW sample. Dislocation density is high at a period of $\sim 300 \mu\text{m}$.

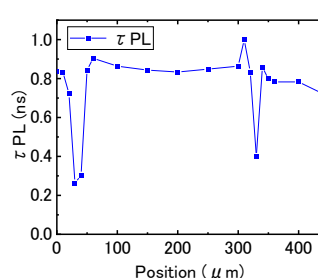


Fig2. Experimental results of microscopic line-scan TRPL measurements in the InGaN-QW sample. PL decay times are plotted as a function of position.

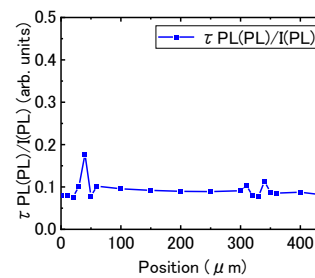


Fig.3. Position dependence of the ratio of PL decay time to PL intensity, which corresponds to radiative lifetime (relative value).

Reference [1] T. Nakano, *et al.*, Proc. SPIE 9748 (2016), 97481W. [2] A. A. Yamaguchi, *et al.*, Proc. SPIE 10104 (2017), 010409. [3] A. A. Yamaguchi, *et al.*, IEICE Trans. Electron. **E101-C**, 527 (2018). [4] K. Mori-Tamamura, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62** (2023) 105501. [5] K. Mori-Tamamura, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **63** (2023) 01SP19.

Time-resolved photoluminescence study on red InGaN hybrid single-quantum-wells under selective excitation conditions

° Zhaozong Zhang ^{1,*}, Ryota Ishii ¹, Kanako Shojiki ¹, Mitsuru Funato ¹, Daisuke Iida ², Kazuhiro Ohkawa ², and Yoichi Kawakami ¹

¹Kyoto University, ²King Abdullah University of Science and Technology (KAUST)

*E-mail: zhang.zhaozong.28n@st.kyoto-u.ac.jp

[Background] InGaN has been utilized in the development of light-emitting diodes (LEDs) covering the entire visible spectrum by modulating the indium (In) content. However, as the In composition increases, InGaN LEDs tend to exhibit lower emission efficiencies and more inhomogeneous emissions due to the lower crystalline quality of the active regions. Various strategies have been proposed to enhance the emission efficiency. Notably, Iida *et al.* demonstrated efficient red InGaN LEDs by employing a hybrid quantum well (QW) structure with an external quantum efficiency (EQE) of 4.3%. [1] To further increase the EQE of red InGaN LEDs, it is essential to estimate the internal quantum efficiency (IQE) and deeply understand the carrier dynamics. However, the selective time-resolved study has yet to be conducted for red InGaN hybrid SQWs.

[Experiment] In order to estimate the IQE and investigate the carrier dynamics of red InGaN LEDs, we performed power-dependent time-integrated and time-resolved photoluminescence (PL) measurements on a red InGaN LED with a hybrid QW structure at 6 K and 293 K. A PL setup with 10 μm laser spot diameter was developed. A 513-nm continuous wave (CW) laser diode and a 508-nm pulsed laser diode served as the excitation sources. The CW laser diode was employed to estimate the maximum IQE at 293 K. The pulsed laser diode was used to measure both the IQE and PL lifetime (τ_{PL}).

[Result] Figure 1 illustrates the power dependence of (a) IQE, (b) τ_{PL} , and (c) radiative (τ_r) and non-radiative (τ_{nr}) recombination lifetime at 6 K and 293 K. As excitation power density increased, the IQE at 6 K initially kept 100% but then monotonically decreased to 30 %, whereas the IQE at 293 K increased to a maximum value of 5.9% [Fig. 1(a)], which was lower than the IQE (24.0%) estimated by Hou *et al.* [2], possibly due to their overestimation under non-selective excitation. Their overestimation may have been caused also by their assumption that the IQE at 6 K remains at 100% under different excitation power densities. Both the τ_{PL} at 6 K and 293 K exhibited a monotonic decrease with increasing excitation energy density [Fig. 1(b)]. They are much longer than those estimated by Hsiao *et al.* [3], but closely match those estimated by Li *et al.* [4]. The τ_r and τ_{nr} [Fig. 1(c)] were derived from the IQE and τ_{PL} , where the τ_r values are much longer than those of InGaN blue and green LED [5, 6]. At 6 K, the τ_r was almost constant, while the τ_{nr} shortened monotonically as excitation energy density increases, indicating that the efficiency droop at 6 K is attributed to the shortening of the τ_{nr} . At 293 K, as excitation energy density increased, both the τ_r and τ_{nr} decreased monotonically, where the τ_r exhibited a more rapid decrease. This faster decrease in τ_r accounts for the initial increase in IQE at 293 K. However, at high excitation energy density, the decrease in τ_r weakened, while the continuous reduction in the τ_{nr} led to the nearly saturated behavior in IQE. Therefore, our study suggests that to enhance the IQE in red InGaN LEDs, the τ_r should be shortened and the decrease in τ_{nr} should be suppressed.

[Acknowledgment] This work was partly supported by JST, Grant Number JPMJFS2123, KAUST Research Funding under Award No. ORA-2022-5313 and BAS/1/1676-01-01.

[References] [1] D. Iida *et al.*, *AIP Adv.* **12**, 065125 (2022). [2] X. Hou *et al.*, *Opt. Express* **29**, 30237-30243 (2021).

[3] F. Hsiao *et al.*, *Discover Nano* **18**:77 (2023). [4] L. Li *et al.*, *70th spring JSAP* 16a-B401-8 (2022).

[5] T. Badcock *et al.*, *APL* **109**, 151110 (2016). [6] K. Tamamura *et al.*, *JJAP* **62**, 105501 (2023).

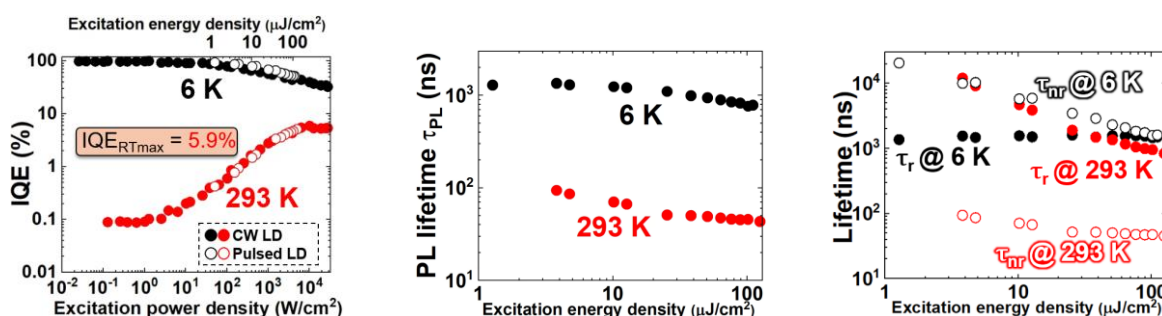


Fig. 1 Power dependence of (a) IQE, (b) τ_{PL} , and (c) τ_r and τ_{nr} .

15 結晶工学 | 一般セッション(口頭講演): 15.4 III-V族窒化物結晶

[20a-A24-1~9] 15.4 III-V族窒化物結晶

[20a-A24-1]

格子整合AlInN上GaNの逆テーパー型メサ形成の検討

○大島 孝仁¹、井村 将隆¹、大島 祐一¹ (1.NIMS)

[20a-A24-2]

GaN/AlN 共鳴トンネルダイオードのヘテロ界面急峻性の改善

○高橋 一嘉¹、山田 悠斗¹、渡邊 浩崇²、本田 善央^{2,3,4}、天野 浩^{2,3,4} (1.名大院工、2.名大IMASS、3.名大Dセンター、4.名大IAR)

[20a-A24-3]

縦型GaN pnダイオードの逆バイアス下でのリークメカニズムの検討

○隅 智亮¹、半田 浩之¹、小川 雅弘¹、鶴見 直大¹、滝野 淳一¹、田村 聡之¹、岡山 芳央¹ (1.パナソニックホールディングス株式会社)

[20a-A24-4]

QST基板上へのBGaN成長におけるバッファ層の影響評価

○林 敦景¹、西川 瞬¹、松本 倖汰²、伊藤 範和²、田中 岳利²、中原 健²、井上 翼¹、青木 徹³、中野 貴之^{1,3} (1.静大院工、2.ローム株式会社、3.静大電研)

[20a-A24-5]

長波長中性子照射によるSi基板及びQST基板上に作製したBGaN検出器の中性子検出特性評価

○安藤 光佑¹、西川 瞬¹、櫻井 辰大¹、川崎 晟也²、日野 正裕⁴、本田 善央⁵、天野 浩⁵、松本 倖汰⁶、伊藤 範和⁶、田中 岳利⁶、中原 健⁶、井上 翼¹、青木 徹³、中野 貴之^{1,3} (1.静岡大、2.名古屋大、3.静岡大電研、4.京都大複合研、5.名古屋大IMaSS、6.ローム株式会社)

[20a-A24-6]

PEDOT:PSSを正孔輸送層に用いたGaInN系緑色LEDの作製

○(M1)坂本 龍星¹、加藤 悠真¹、伊藤 涼太郎¹、上山 智¹、岩谷 素顕¹、竹内 哲也¹、松山 絵美²、鈴木 敦志² (1.名城大学、2.E&Eエボリューション(株))

[20a-A24-7]

下部トンネル接合を有する500 nm GaInN端面発光レーザーダイオード

○東 莉大¹、竹内 哲也¹、岩谷 素顕¹、上山 智¹ (1.名城大 理工)

[20a-A24-8]

円偏光InGaN LED構造の作製と特性評価

○村田 雄生¹、市川 修平^{2,1}、戸田 晋太郎³、藤原 康文^{4,5,6}、小島 一信¹ (1.阪大院工、2.阪大電顕センター、3.アルバック協働研、4.立命館大学総合科学技術研究機構、5.阪大産研、6.阪大エマージングサイエンスデザインR3センター)

[20a-A24-9]

発光・受光兼用ダイオードの提案と作製指針

○安藤 勇歩¹、市川 修平^{1,2}、小島 一信¹ (1.阪大院工、2.阪大電顕センター)

格子整合 AlInN 上 GaN の逆テーパ型メサ形成の検討

Study on reverse tapered mesa formation of GaN on lattice-matched AlInN

○大島 孝仁¹, 井村 将隆¹, 大島 祐一¹, °Takayoshi Oshima¹, Masataka Imura¹, Oshima Yuichi¹

NIMS¹, NIMS¹

E-mail: OSHIMA.Takayoshi@nims.go.jp

【背景】我々は、縦型 GaN デバイスで正ベベル終端の実現を目指して、逆テーパ加工プロセスを検討している。前回の春応物では、GaN と格子整合した AlInN を犠牲層として用い、ドライエッチングとウェットエッチングによって、逆テーパ加工に成功したことを報告した[1]。今回は、追加実験で、得られた知見について報告する。

【実験と考察】 $+c$ 面配向 GaN (2.83 μm)/AlInN (195 nm)/ GaN (2.83 μm)/ c 面 sapphire に対して、 BCl_3/Cl_2 ドライエッチングにより、上部 GaN と AlInN 層の m 面を削り出し、135 °C の熱リン酸中でウェットエッチングを行った。Fig. 1 は、各段階の断面 SEM 像である。ウェットエッチングにより、まず AlInN 層上部がサイドエッチングされ、その上部の GaN が $-c$ 面側から速やかにエッチングされて、安定な $\{10\bar{1}2\}$ ファセットが現れることで逆テーパ形状が形成されていた。

ここで、注目すべきは、アンダーカットエッチング端部で AlInN 層が多く残されていることである。そのため、実際にこのプロセスで要求される AlInN 層厚は非常に小さいと考えれる。これは、縦型デバイスを想定した場合、AlInN 層による直列抵抗[2]の影響が低減されるため望ましい。

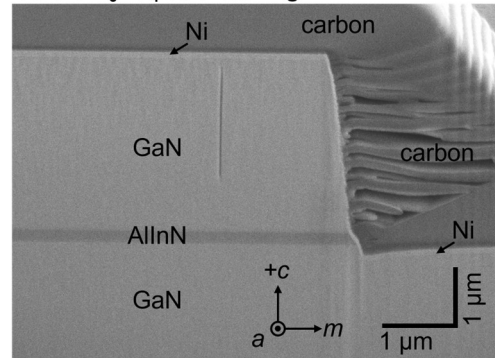
発表時には、六角形のメサ形成についても報告する。

【謝辞】本研究は、TIA 連携プログラム 探索推進事業かけはしの支援を受けて実施した。

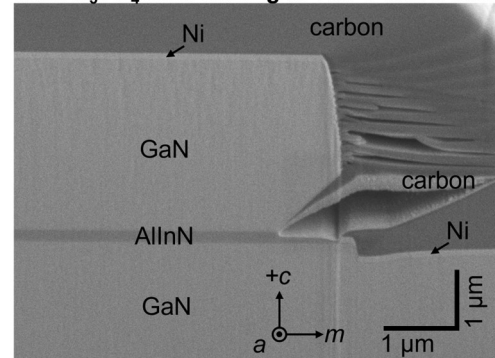
[1] 大島孝仁 他, 春季応物, 23a-21C-2 (2024).

[2] M. Miyoshi et al., J. Vac. Sci. Technol. B **38**, 052205 (2020)

before H_3PO_4 acid etching



after H_3PO_4 acid etching at 135°C for 20 min



after H_3PO_4 acid etching at 135°C for 55 min

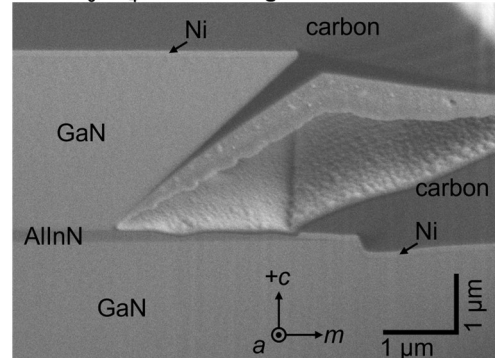


Fig. 1 Cross-sectional scanning electron microscopy (SEM) images showing the reverse tapering of $+c$ -oriented GaN on a lattice-matched AlInN layer. The Ni and carbon layers are conductive and protective layers that were deposited prior to the focused ion beam milling. The electron beam incidence was tilted by 54° with respect to surface normal.

GaN/AlN 共鳴トンネルダイオードのヘテロ界面急峻性の改善

Improvement of heterointerface steepness of GaN/AlN Resonant Tunneling Diodes

名大院工¹, 名大 IMaSS², 名大 D センター³, 名大 IAR⁴
○高橋 一嘉¹, 山田悠斗¹, 渡邊 浩崇², 本田 善央^{2,3,4}, 天野 浩^{2,3,4}
Graduate School of Eng., Nagoya Univ.¹, IMaSS, Nagoya Univ.²,
Deep Tech Serial Innovation Center, Nagoya Univ.³, IAR, Nagoya Univ.⁴
○Kazuki Takahashi¹, Yuto Yamada¹, Hirotaka Watanabe², Yoshio Honda^{2,3,4}, Hiroshi Amano^{2,3,4}
E-mail: takahashi.kazuki.v7@s.mail.nagoya-u.ac.jp

【背景】0.1THz~10THz 領域の電磁波であるテラヘルツ波は、イメージングなど幅広い応用が期待されているが、室温動作可能であり小型かつ高出力なテラヘルツ光源は実現されていない。共鳴トンネルダイオード(RTD)は室温で高速動作可能かつ小型であるため、その候補として注目されている。実際に GaAs 系 RTD を用いた発振器では 1.92 THz の発振が報告されているが、単体素子出力が数 μW 程度と小さいことが課題である[1]。RTD 発振器の出力はピーク電流密度とバレー電流密度の比(PVCR)に比例する[2]ため、従来の GaAs 系よりも大きな伝導帯バンドオフセットを有している窒化物系 RTD に着目した。これまでに、有機金属気相成長(MOVPE)法を用いて作製した室温 GaN/AlN RTD における負性微分抵抗を確認し、動作電圧の低減と高電流密度化を報告してきた[3]。しかし、PVCR は 1.2 程度と GaAs 系 RTD に比べ小さく改善が必要である。低い PVCR となる要因の一つとして、GaN/AlN ヘテロ界面の急峻性の乱れが報告されている[4]。本研究では、熱によるヘテロ界面の乱れを抑制する目的で低温成長での GaN/AlN 界面を有する RTD の作製評価を行った。

【実験方法】 MOVPE 法により、作製した試料構造と成長温度の模式図を Fig. 1 に示す。GaN/AlN では成長温度を 810℃, 960℃で成長させた。この時、810℃ではキャリアガスを N_2 として、ピットを抑制する目的で TMI を供給した。構造評価に PL と XRD、表面モフォロジーの評価には微分干渉顕微鏡と原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。

【実験結果】 XRD 及び PL 測定からは In の混入によるピークは確認されなかった。次にヘテロ界面の平坦性を評価するために、1 つ目の障壁層である UID-AlN 成長後の試料表面モフォロジーの評価を行った。微分干渉顕微鏡像からは低温成長を用いた場合でもピットは観察されなかった。これは TMI_{in} を導入したことにより Indium がサーファクタントとして働き、低い成長温度でも Ga と Al 原子のマイグレーションが促進していることが考えられる。AFM からは AlN の表面粗さ(RMS)は成長温度が 960℃の試料で 0.73nm であったのに対し、成長温度 810℃で TMI を供給した試料で 0.15nm と改善がみられた。ここで得られた GaN/AlN 界面が RTD の電気特性に与える影響について議論を行う。

【謝辞】 本研究は、科研費 JP23H01866・JP22H00213 の助成を受けたものです。

【参考文献】 [1] T. Maekawa *et al.*, Appl. Phys. Express **9**, 024101 (2016) [2] M. Asada *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **47**,4375 (2008) [3]岩田他, 第 70 回春応物(2023) [4] A. Grier *et al.*, J. Appl. Phys. **118**, 224308 (2015)

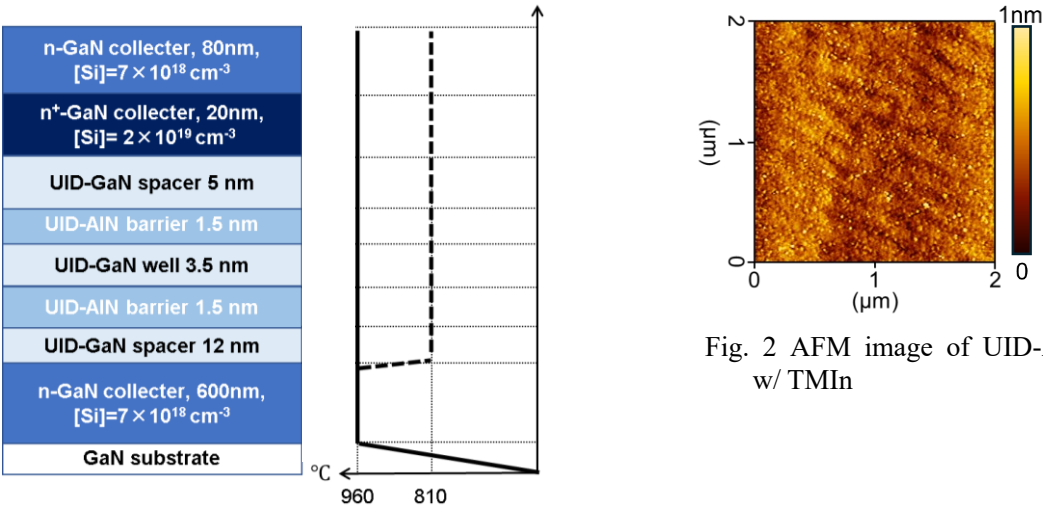


Fig. 1 Schematic of the device structure and growth temperature

縦型 GaN pn ダイオードの逆バイアス下でのリークメカニズムの検討

Causes of leakage current of vertical GaN p-n junction diodes under reverse bias

パナソニックホールディングス株式会社

○隅 智亮, 半田 浩之, 小川 雅弘, 鶴見 直大, 滝野 淳一, 田村 聡之, 岡山 芳央

Panasonic Holdings Corp.

◦Tomoaki Sumi, Hiroyuki Handa, Masahiro Ogawa, Tsurumi Naohiro, Junichi Takino, Tamura Satoshi, Yoshio Okayama

E-mail: sumi.tomoaki@jp.panasonic.com

縦型 GaN パワーデバイスの社会実装に向けた取り組みが進められている。しかし、縦型デバイスの pn 接合部では逆バイアス下でリーク電流が発生してしまうことがある。転位の影響が主に考えられていたが、Kachi らの報告により[1]、転位以外の影響を考えることも重要となった。近年ではエピタキシャル層の表面荒れと pn ダイオードでのリークとの相関について報告され[2]、表面荒れについての研究が進んだ [3, 4]。本報告では、Metal organic chemical vapor epitaxy (MOVPE)法で作製された GaN 縦型 pn ダイオードの逆バイアス下でのリークの原因について考察し報告する。

Oxide vapor phase epitaxy (OVPE)法により製造された転位密度 $1\times 10^5\text{ cm}^{-2}$ 程度、キャリア濃度 $>5\times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ の GaN 基板上に、MOVPE 法により n-GaN を $7\text{ }\mu\text{m}$ 成長させたエピタキシャル膜を作製した。また、同条件で作製された n-GaN 層を有する pn ダイオードも作製した。n-GaN 層のキャリア濃度は $8\times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ 、p-GaN 層のキャリア濃度は $2\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 程度を狙いとした。逆バイアス下での I-V 特性、表面の微分干涉顕微鏡像、Atomic force microscopy (AFM)像、多光子フォトルミネッセンス(MPPL)像を取得した。

図 1 は pn ダイオードの逆バイアス下での I-V 特性である。リーク電流が低いもの（低リーク品: Low-leakage）、ある電圧で急激にリークするもの（ブレイク品: Breakdown）、低い電圧から徐々にリーク電流が増加するもの（高リーク品: High-leakage）の 3 種類に分類できることが分かった。

低リーク品では、転位が基板と同等程度と見積もられるものの他に異常は見られなかった。ブレイク品では、MPPL 像より n-GaN 層中に異常発光点が見られ、高キャリア濃度箇所が存在して、その箇所では逆バイアス下での空乏層の発達が抑えられたと考えられる。

高リーク品では、微分干涉顕微鏡像及び AFM 像から、ステップ状の稜線構造が発達して、表面が荒れていた。さらに n-GaN 層のみのものを、AFM で詳細に分析したところ、稜線構造は稜の左右で原子ステップのテラス幅が異なる面から構成されていることが分かった。すなわち、平均的なオフ角は基板のオフ角と同等だが、微小な領域ではオフ角が若干大きい領域と小さい領域が出現していることになる。オフ角が小さくなると急激に C の取り込みが増加するため[5]、n-GaN 層でのキャリア濃度の濃淡が存在すると考えられた。そこで、Scanning microwave microscopy (SMM) によりキャリア濃度分布を測定すると、稜線構造領域ではキャリア濃度が高い領域と低い領域が見られた。これらは、逆バイアス下において電界が集中する領域が存在する可能性を示している。

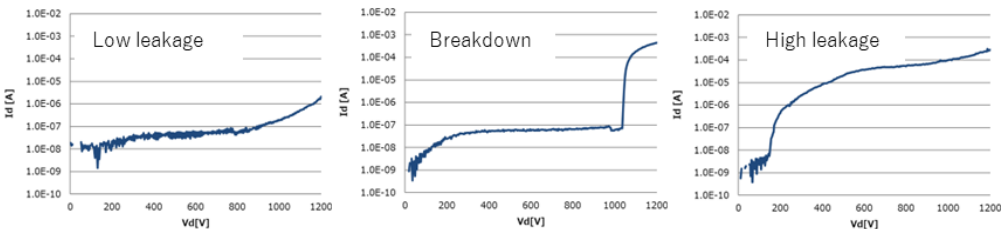


Figure 1. Reverse I-V curves of GaN pn diodes.

【謝辞】本研究の一部は環境省「革新的な省 CO2 実現のための部材や素材の社会実装・普及展開加速化事業」の支援を受けて行われた。

【参考文献】

[1] T. Kachi et al., Sensors and Materials, **25**, No. 3, 219 (2013). [2] I. C. Kiziyalli et al., Microelectron Reliab. **55**, 1654 (2015).
[3] H. Fujikura et al., Appl. Phys. Lett. **113**, 152101 (2018) [4] 大西他、第 83 回応用物理学会秋季学術講演会、21a-C200-1(2022)
[5] K. Shiojima et al., Phys. Stat. Sol. B **257**, No. 4, 1900561 (2020).

QST 基板上への BGaN 成長におけるバッファ層の影響評価

Evaluation of the influence of buffer layer on BGaN growth on QST substrates

¹ 静大院工, ² ローム株式会社, ³ 静大電研○林敦景¹, 西川瞬¹, 松本倅汰², 伊藤範和², 田中岳利², 中原健², 井上翼¹, 青木徹³, 中野貴之^{1,3}Shizuoka Univ.¹, ROHM², R.I.E. Shizuoka Univ.³○A. Hayashi¹, S. Nishikawa¹, K. Matsumoto², N. Ito², T. Tanaka², K. Nakahara², Y. Inoue¹, T. Aoki³,
T. Nakano^{1,3}E-mail: hayashi.atsuhiko.20@shizuoka.ac.jp

【緒言】中性子捕獲断面積の大きい B 原子を含む BGaN は新たな中性子検出器として期待されている[1]。これまでに、 Al_2O_3 , Si, QST などの各基板上に高品質な GaN バッファ層を形成した後、BGaN 層の結晶成長が行われていた[2]。しかしながら、GaN バッファ層上の BGaN には格子定数差による引っ張り歪みが生じクラックが発生するため、高品質な BGaN 結晶および高 B 組成の BGaN 結晶の作製が困難であった。そこで、GaN との熱膨張係数差が小さい QST 基板上に GaN 層を含まない AlGaIn バッファ層を形成することで、引っ張り歪を抑制した BGaN 成長を目指した。本研究では、Al 組成制御によりバッファ層の格子定数を制御し、歪の異なる BGaN 成長について評価を実施した。

【実験方法】BGaN 結晶は有機金属気相エピタキシー(MOVPE)法を用いて作製した。III 族原料には TMGa, TMB を使用し、V 族原料には NH_3 を使用した。テンプレートは、Si, QST 基板上に GaN バッファ層を形成した GaN テンプレートおよび $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ バッファ層を形成した $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ テンプレートを用いた。各テンプレート上に BGaN 層を成長させ、構造特性評価を行った。

【結果】各テンプレート上に BGaN を $1.0\ \mu\text{m}$ 成長し、光学顕微鏡による表面観察によりクラック生成について評価を行った。各基板の GaN テンプレート上に成長した BGaN 層にはクラックが発生しており、特に Si 基板上の BGaN はクラックの発生が顕著であった。一方、AlGaIn テンプレート上に成長した BGaN は、GaN 上に成長した BGaN と比較してクラックの発生が減少した。AlGaIn テンプレート上に形成された BGaN は引張応力が抑制されたことで、クラックの発生が抑えられたと考えられる。QST 基板と Si 基板を比較した場合に、Si 基板は AlGaIn テンプレートにおいてもクラックが確認された。これは、Si 基板が QST 基板と比べて GaN との熱膨張係数差が大きいことに起因していると考えられる。

次に、BGaN 層にかかる応力を X 線逆格子マッピング測定により評価した。図 1 に QST 基板上の GaN および AlGaIn テンプレートにおける逆格子マップを示す。測定結果より、AlGaIn テンプレートにおいて、BGaN は $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$ より格子定数が大きく、圧縮応力がかかっていることが確認された。各層の格子定数の関係から、基板から徐々に格子定数が大きくなる構造で形成されていることが確認された。一方、GaN テンプレートにおいては、GaN 層の a 軸長が BGaN 層よりも小さくなっており、下地の AlGaIn 層の影響を受けて圧縮歪がかかった状態で BGaN 層が成長している可能性が示唆された。

これらの結果より、QST 基板上への BGaN の結晶成長において、AlGaIn バッファ層を用いた歪制御手法により、高品質 BGaN 結晶の可能性を示唆している。

【参考文献】 [1] T. Nakano, *et al*, JAP. **130** (2021) 124501 [2] S. Nishikawa, *et al*, ICNS14, TuP-GR-26

【謝辞】本研究の一部は、科研費補助金(16H03899, 19H04394, 23H00099)、の援助により実施された。実験に使用した QST 基板は信越化学株式会社より提供をいただいたものを使用している。

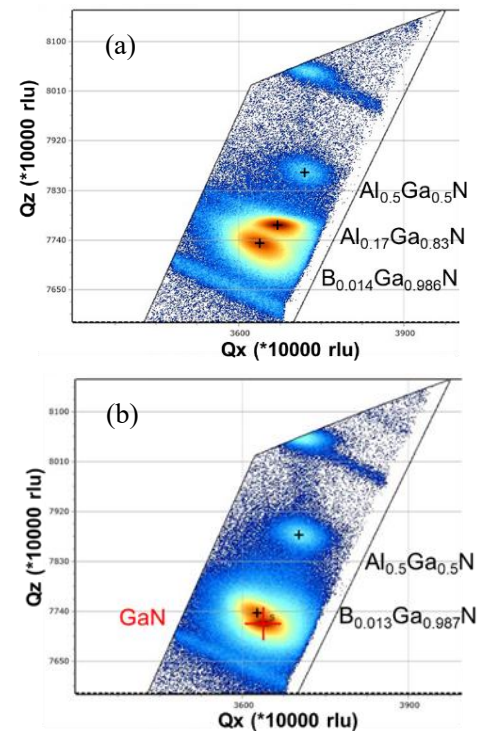


Fig. 1 Reciprocal space maps of the BGaN (10-14) (a) QST- $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$ -template, (b) QST- GaN-template

長波長中性子照射による Si 基板及び QST 基板上に作製した BGaN 検出器の中性子検出特性評価

Evaluation of neutron detection characteristics of BGaN detectors grown on Si and QST substrate by using long wavelength neutron

¹ 静大院工, ² 名大院工, ³ 静大電研, ⁴ 京大複合研, ⁵ 名大 IMASS, ⁶ ローム株式会社

○安藤光佑¹, 西川瞬¹, 櫻井辰大¹, 川崎晟也², 日野正裕⁴, 本田善央⁵, 天野浩⁵

松本倅汰⁶, 伊藤範和⁶, 田中岳利⁶, 中原健⁶, 井上翼¹, 青木徹³, 中野貴之^{1,3}

Shizuoka Univ.¹, Nagoya Univ.², R.I.E.³, KURNS.⁴, IMASS Nagoya Univ.⁵, ROHM⁶

○K. Ando¹, S. Nishikawa¹, T. Sakurai¹, S. Kawasaki², M. Hino⁴, Y. Honda⁵, H. Amano⁵

K. Matsumoto⁶, N. Ito⁶, T. Tanaka⁶, K. Nakahara⁶, Y. Inoue¹, T. Aoki³, T. Nakano^{1,3}

E-mail: ando.kosuke.20@shizuoka.ac.jp

【緒言】BGaN は大きな中性子捕獲断面積を持つ ¹⁰B 原子を含むことから、新規中性子検出半導体として提案され開発が行われている^[1]。これまでの研究において、Al₂O₃ 基板を用いた BGaN デバイスが作製されてきたが、中性子イメージングセンサーの実現に向けて大口径化が難しいなどの課題があった。そこで大口径化が容易な Si および QST 基板上への BGaN 中性子検出器の開発が検討されている^[2]。ここで QST 基板とは Qromis 社によって GaN と熱膨張係数が一致するように開発された新規 Si 系基板である。これまでに各基板上への BGaN 検出器作製および検出特性評価が行われてきたが、詳細な中性子検出特性評価には至っていなかった。本研究では各基板上に作製した BGaN 検出器について、長波長中性子ビームを用いた中性子照射実験により、BGaN 中性子検出器の中性子検出特性評価を実施した。

【実験方法】本研究で使用したデバイスは、有機金属気相エピタキシー(MOVPE)法を用いて、Si および QST 基板上に BGaN 層: 3.5 μm を成長させ、各成長基板にデバイスプロセスを実施した BGaN-pin ダイオード検出器を用いた^[2]。BGaN 中性子検出器(電極サイズ: 500 μmΦ)の放射線検出特性評価として、α 線照射実験(線源: ²⁴¹Am)と JRR-3 の MINE-1(中性子波長: ≥8 Å、中性子束: 1 × 10⁶ n・cm⁻²・sec⁻¹)^[3]にて中性子照射実験を実施した。また、放射線シミュレーションコード(PHITS Ver. 3.26)^[4]を用いて、得られたエネルギースペクトルを評価した。

【結果および考察】各基板上に作製した BGaN 中性子検出器に対して長波長中性子照射および α 線照射を行った。各照射測定により得られたエネルギースペクトルを Fig. 1 に示す。長波長中性子照射により、各検出器において中性子捕獲エネルギーピークの検出を達成した。各検出ピークにおいて中性子検出ピークが α 線検出ピークよりも低チャネルシフトしており、中性子捕獲時に検出するエネルギーが α 線検出時よりも小さくなっていることが示唆された。これは、有感層膜厚が 3.5 μm と薄いため、中性子捕獲位置によっては生成荷電粒子が有感層外へ脱出し中性子捕獲反応時の検出エネルギーが低くなっていることが原因として考えられる。

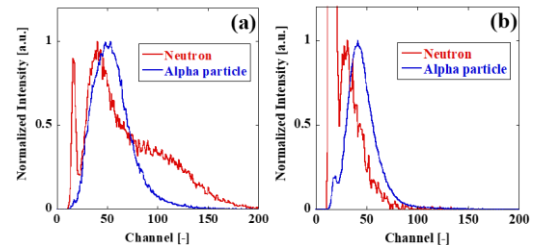


Fig. 1 Energy spectrum of BGaN detector on (a) Si and (b) QST substrate irradiated neutron and α-particle.

次に、各ピークプロファイルより検出エネルギースペクトルの半値全幅(FWHM)を導出し、検出特性評価を実施した。検出エネルギースペクトルは、中性子捕獲反応の基底状態および第一励起状態に由来した多重ピークプロファイルで構成され、そのモデルフィッティングを実施し、FWHM 値を算出した。算出した FWHM 値は Si 基板: 65.3%、QST 基板: 58.7%となり、α 線測定値の FWHM 値(Si 基板: 79.8%、QST 基板: 67.7%)よりも小さい値となった。これは、中性子捕獲反応の生成エネルギーは α 線照射よりもバラツキが小さいことを示唆している。また、QST 基板の FWHM 値が Si 基板よりも小さいことから、QST 基板上の BGaN 結晶の結晶性が良いことを示唆している。この結果は、XRD 測定による構造特性評価とも同様の傾向であり、熱膨張係数差による歪応力が QST の方が小さく、降温プロセスによる結晶性の劣化を抑制したことを示唆している。

【参考文献】[1] T. Nakano, *et al.*, J. Appl. Phys. **130** (2021) 124501 [2] S. Nishikawa, *et al.*, ICNS14 (2023) TuP-GR-26 [3] 日野正裕他, 波紋 **31**(2021) p36-37 [4] T. Sato *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol. **61** (2024) pp127-135

【謝辞】本研究の一部は、科研費補助金(19H04394、23H00099)の援助、日本原子力研究開発機構の施設共用制度、名古屋大学未来材料・システム研究所における共同利用・共同研究により実施された。実験に使用した QST 基板は信越化学株式会社より提供をいただいたものを使用している。

PEDOT:PSS を正孔輸送層に用いた GaInN 系緑色 LED の作製

Fabrication of GaInN-based green LED with PEDOT:PSS as a hole transport layer

○(M1)坂本龍星¹, (M2)加藤悠真¹, (M1)伊藤涼太郎¹, 松山絵美²、鈴木敦志²、
岩谷素顕¹、竹内哲也¹、上山智¹

1:名城大学、2:E&E エボリューション (株)

°R. Sakamoto¹, Y. Kato¹, R. Ito¹, E. Matsuyama², A. Suzuki², M. Iwaya¹, T. Takeuchi¹, S. Kamiyama¹

1: Meijo Univ. 2:E&E Evolution Ltd.

E-mail: 243428020@ccmailg.meijo-u.ac.jp

【はじめに】窒化物系 LED では長波長化するほど外部量子効率が低下する。この一因として、長波長 MQW が熱的に不安定であり、p-GaN 成長時の熱的負荷に耐えられず劣化してしまうことが挙げられる。そのため本研究では、p-GaN を PEDOT:PSS に置き換えた PEDOT-LED 構造を検討した。本グループでは、青色波長領域での PEDOT-LED の発光を報告した。長波長領域での発光に向けて、本発表では緑色波長領域での PEDOT-LED の作製について報告する。

【実験方法】青色および緑色 PEDOT-LED の作製では、サファイア基板上に MOVPE 法により Fig. 1 に示す n-GaN、GaInN 活性層、p-AlGaIn-EBL を成長させた。EBL の厚さおよび組成は、各色で最も光るように最適化した条件を使用した。1cm 角に割ったウェハーにスピコート法と 160℃でのプリベーキングにより PEDOT:PSS をウェハー全面に低温成膜した後、PEDOT を水や現像液から保護するためにスパッタリング装置にて Ag を全面に成膜した。リソグラフィにて n 層露出用のパターニングを行った後、Ar プラズマにより Ag、PEDOT、半導体のエッチングを行い n 層を露出させた。リソグラフィによって pad 電極形成用のパターニングを行い、真空蒸着装置により電極を形成した。LED 作製後、プローバーにて室温で I-V-L 特性の測定を行った。

【実験結果】Fig.2 に発光スペクトル、Fig.3 に I-V 特性、Fig4 に I-L 特性の測定結果を示す。結果として電流注入により 550nm 近傍で発光ピーク波長を示した。青色 PEDOT-LED と比較すると、緑色の光出力は約三分の一に低下した。活性層の PL 強度や LED の発光パターンは同程度であったことから、キャリアの注入効率が低下していると考えられる。今後その要因の解析と改善が重要である。

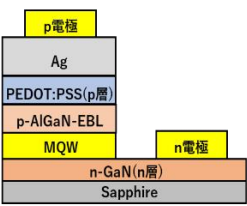


Fig 1.LED Structure

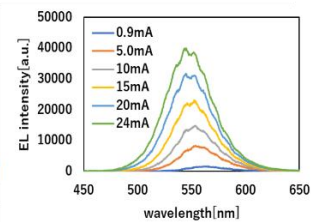


Fig 2.Emission spectrum

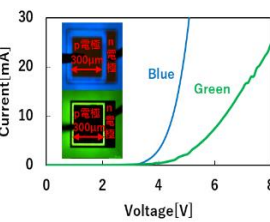


Fig 3.I-V characteristic

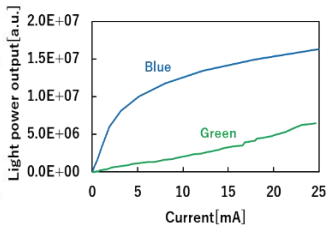


Fig 4.I-L characteristic

【謝辞】本研究の一部は JST-A-STEP (JPMJTR201D)、NEDO 先導研究、および科学研究費補助金基盤研究 A (22H00304) の援助により実施した。

下部トンネル接合を有する 500 nm GaInN 端面発光レーザーダイオード

500 nm GaInN edge-emitting laser diodes with bottom tunnel junctions

名城大学¹, 東莉大¹, 竹内哲也¹, 岩谷素顕¹, 上山智¹

Meijo Univ.¹, Rita Higashi¹, Tetsuya Takeuchi¹, Motoaki Iwaya¹, Satoshi Kamiyama¹

E-mail: 243428037@ccalumni.meijo-u.ac.jp

下部トンネル接合コンタクトを用いて、基板側から表面に向けて電流を流すことができる逆構造発光素子において、注入効率が改善することが期待されている。近年、下部トンネル接合を有する緑色 LED で発光強度が増加することが報告されている^[1]。また、下部トンネル接合を用いた青色端面発光レーザーダイオード (LD) において、波長 450 nm、しきい値電流密度 3.4 kA/cm² の室温発振が報告されている^[2]。一方、青色領域よりも注入効率の低い緑色領域^[3]での、下部トンネル接合を用いたレーザー動作の報告はない。本研究では、下部トンネル接合を有し、波長 500 nm 以上で動作する端面発光 LD を作製し、評価した。

作製した LD 構造を Fig. 1 に示す。GaN 基板上に下部 n クラッド層、トンネル接合、続いて p クラッド層、GaInN 量子井戸活性層、そして上部 n クラッド層を有する LD 構造を MOVPE 法によりエピタキシャル成長させ、リッジ幅 15 μm、共振器長 1.5 mm の端面発光 LD を作製した。また、比較用として同じリッジ幅と共振器長を有し、p 層が上部に存在する端面発光 LD (Reference LD) を作製した。Fig. 2 に、両素子の室温パルス駆動時 (パルス幅 500 nsec、duty 比 0.1 %) の J-V-L 特性を示す。また、Fig. 3 に、下部トンネル接合を有する LD (電流密度 12 kA/cm² 時) と、Reference LD (電流密度 6.0 kA/cm² 時) の発光スペクトルを示す。下部トンネル接合を有する LD では波長 502 nm、しきい値電流密度 11 kA/cm²、スロープ効率 0.14 W/A、Reference LD では波長 510 nm、しきい値電流密度 4.0 kA/cm²、スロープ効率 0.65 W/A でのレーザー動作が確認された。我々が知る限り、下部トンネル接合を有する、波長 500 nm 以上での初めてのレーザー動作である。しかし、下部トンネル接合を用いた逆構造による注入効率の改善は見られなかった。また、電流密度 5.0 kA/cm² 時の駆動電圧も 12 V と、Reference LD に比べ約 5.0 V 高い。下部トンネル接合を用いた逆構造で、しきい値電流密度が増加し、スロープ効率が低下する要因を明らかにする必要がある。

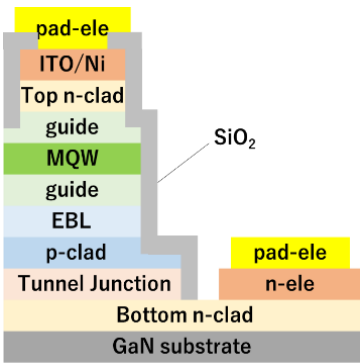


Fig. 1 LD structure

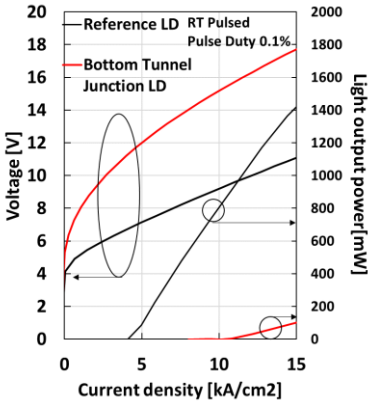


Fig. 2 J-V-L curves

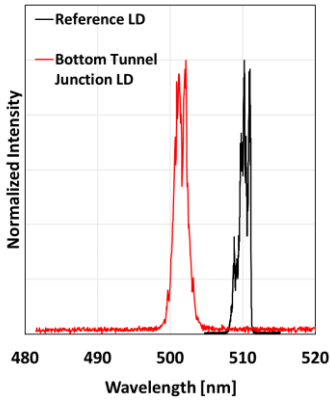


Fig. 3 EL spectra

参考文献 [1] H. Turski, *et al.*, ECS 9, 015018 (2020) [2] H. Turski, *et al.*, Proc. of SPIE Vol. 11280 1128010-1 (2020).

[3] D. Kasahara, *et al.*, AP 4, 072103 (2011)

謝辞 本研究の一部は、科研費基盤 A(20H00353)、基盤 S(23H05460)の援助により実施した。

円偏光 InGaN LED 構造の作製と特性評価

Fabrication and characterization of circularly polarized InGaN LED structure

阪大院工¹, 阪大超高圧電顕センター², アルバック協働研³, 立命館大総合科学技術研究機構⁴,阪大産研⁵, 阪大エマージングサイエンスデザイン R3 センター⁶○村田 雄生¹, 市川 修平^{1,2}, 戸田 晋太郎³, 藤原 康文⁴⁻⁶, 小島 一信¹Grad. Sch. of Eng., Osaka Univ.¹, Research Center for UHVEM, Osaka Univ.²,ULVAC Inc.³, Research Organization of Science and Technology, Ritsumeikan University⁴,SANKEN, Osaka University⁵, R3 Institute of Newly-Emerging Science Design, Osaka University⁶○Yuki Murata¹, Shuhei Ichikawa^{1,2}, Shintaro Toda³, Yasufumi Fujiwara⁴⁻⁶, Kazunobu Kojima¹

E-mail: yuki.murata@sfm.eei.eng.osaka-u.ac.jp

円偏光(CP)はその特異な性質から通信、バイオイメージング、3D ディスプレイをはじめ多岐にわたる分野で応用が期待されており、単一素子化に大きな注目が集まっている[1]。我々はこれまでに、直線偏光した InGaN 発光ダイオード(LED)と、一次元周期構造からなるメタサーフェスを組み合わせた円偏光素子を提案し、有限差分時間領域法(FDTD)に基づくシミュレーションを用いて、上記デバイスが高効率動作可能であることを示してきた[2]。本研究では、半極性(20 $\bar{1}$) InGaN 量子井戸(QW)を直線偏光光源とし、Si₃N₄ メタサーフェスを組み合わせた LED 構造を実際に作製することで、円偏光発光を確認したため報告する。

有機金属気相成長法により、(20 $\bar{1}$) GaN テンプレート上に、6 周期の InGaN/GaN QW を有する LED 構造を作製した。つづいて LED 構造上に Si₃N₄ 薄膜を高周波マグネトロンスパッタリング法により製膜し、電子ビームリソグラフィ、反応性イオンエッチングを用いて周期的な 1 次元のストライプ構造を形成した(Fig. 1)。ストライプ構造は FDTD シミュレーションに基づき、幅 125 nm、周期 200 nm、高さ 430 nm に設計し、面内偏光方向に対して 45° の角度をなすように配置した。作製した試料に対して、室温下で偏光フォトルミネッセンス(PL)測定を実施し(He-Cd レーザ励起)、得られたスペクトルを Fig. 2 に示す。得られた発光のうち、右回り成分(σ_+) が左回り成分(σ_-)に比べて十分強く観察された。円偏光度(P_{CP})を評価したところ、ピーク波長において $P_{CP} \sim 0.26$ が得られた[メタサーフェス作製前の面内直線偏光度(P_{LP})は約 0.41]。すなわち円偏光変換効率($\eta = P_{CP}/P_{LP}$)は約 70%であり、メタサーフェスにより高効率な円偏光変換が可能であることが明らかとなった。これらの結果は、可視光域における InGaN 系円偏光素子が作製可能であることを示すものである。

[1] J. Lu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 4144 (2024). [2] Y. Murata *et al.*, *ICNS-14*, LN2-6 (2023).

【謝辞】本研究の一部は、池谷科学技術振興財団 No. 0361019-A、JSPS 科研費 No. 23H05449、ARIM of MEXT No. JPMXP1224OS1038 の助成を受けたものです。

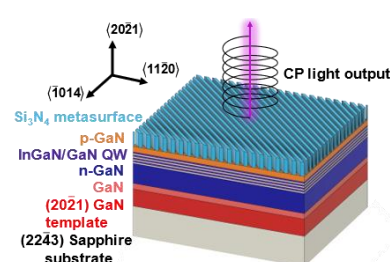


Fig. 1 Schematic diagram of a fabricated CP light emitter in this study.

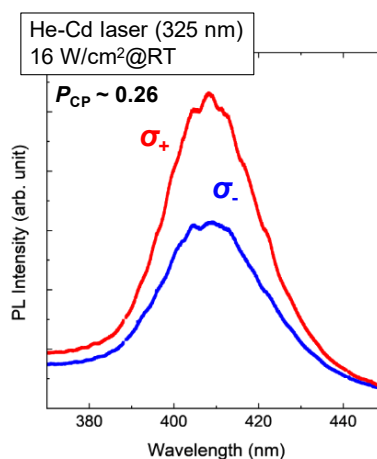


Fig. 2 PL spectra obtained from the CP-LED structure. It is to note that emission lines of He-Cd lasers near 388 nm and 440 nm are excluded.

発光・受光兼用ダイオードの提案と作製指針

Proposal and Design of Light -Emitting and -Receiving Diodes

阪大院工¹, 阪大電顕センター²,[○](M1)安藤 勇歩¹, 市川 修平^{1,2}, 小島 一信¹

Grad. Sch. Eng., Osaka Univ.¹, Research Center for UHVEM, Osaka Univ.²

[○]Yuuho Andou¹, Shuhei Ichikawa^{1,2}, and Kazunobu Kojima¹

E-mail: yuuhoo.andou@sfm.eei.eng.osaka-u.ac.jp

[はじめに] 発光ダイオード(LED)やフォトダイオード(PD)を組み合わせたシステムは、次世代コンピューティングや可視光通信等への応用が期待されており、現在注目が集まっている。また、デバイスの小型化を目指した高密度化や多機能化も強く求められてる。現状では光源と受光デバイスが切り離されているが、その両者の機能を一体化することでデバイスの小型化、光伝送路の一本化によるデバイス設置の易化が出来る。そこで、我々は両者の機能を単一デバイスで担う発光・受光兼用ダイオード(LERD)を提案する。本研究では、高効率な発光と高集積化が可能な GaN 系半導体に着目した。一般に、GaN 系 LED は量子井戸構造を用いて発光効率を上昇させるが、PD の受光感度の上昇のためには光吸収層を厚くとる必要があり、両者はトレードオフの関係にある。したがって、LERD には適した活性層厚が存在することが想定される。本研究では、広く社会に普及している高効率(0001)InGa_N/Ga_N pin 型 LED を対象として、i 層厚を変化させた際の LERD の特性変化を計算し、最適構造を検討したので報告する。

[計算条件と結果] Fig. 1 に計算に用いた LERD の構造を示す。(0001)GaN 基板上の n 型 GaN 層 100 nm、In 組成 13 %の InGa_N 層 ($x = 2\text{--}70\text{ nm}$)、p 型 GaN 層 100 nm を定義し、LERD の発光・受光面積は $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ とした。今回の計算では LERD の性能は、順バイアス時の LERD から出射された光が対象物で反射され、反射光の一部を逆バイアス下の LERD 自身が受光することを想定し、光電流密度の大きさをを用いて評価した。LERD は受光、発光ともに定常状態で動作するものとし、反射光の受光面上での強度 I_{inc} を、発光強度 I_{emi} の 1 %と設定した。発光モードでは注入電流密度 100 A/cm^2 、受光モードでは逆バイアス 3 V を仮定した。本研究では、1 次元のシュレディンガー・ポアソン方程式に基づいたシミュレーションを行い、最適構造を検討した。

LERD の光電流密度と外部量子効率(EQE)の x 依存性を Fig. 2 に示す。EQE は発光時、受光時のものをそれぞれ示している。図より、上記で述べたトレードオフにより、 $x \sim 20\text{ nm}$ 程度で LERD の光電流密度は飽和傾向を示し、より厚膜の条件では、発光効率の低下と共に緩やかに光電流密度が減少することが明らかになった。このことから、LERD の性能は x に大きく依存することを示している。本結果は、LERD の動作実現に向けて重要な設計指針を与えるものである。

[謝辞] 本研究の一部は、関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団の助成を受けたものです。

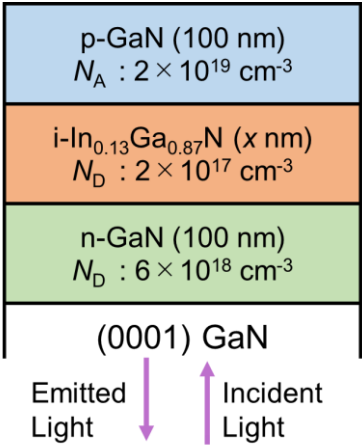


Fig. 1 Schematic image of a LERD device.

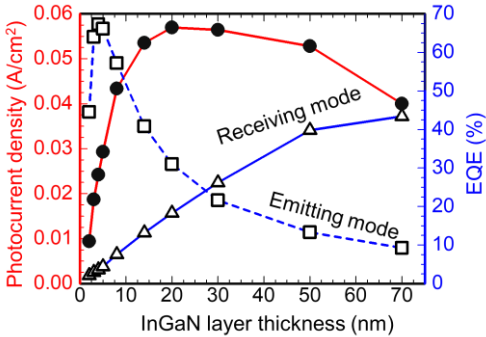


Fig. 2 Dependence of LERD EQE in light emitting and receiving mode and photocurrent density on InGa_N layer thickness assuming 1% of $I_{\text{inc}}/I_{\text{emi}}$.

15 結晶工学 | 一般セッション(口頭講演): 15.4 III-V族窒化物結晶

[20p-C42-1~6] 15.4 III-V族窒化物結晶

[20p-C42-1]

サファイア基板上AlNテンプレートの検討(1)-成長モード依存性-

○奥野 浩司^{1,2}、武藤 響己²、三浦 聖央²、大矢 昌輝¹、齋藤 義樹^{1,2}、石黒 永孝²、上山 智²、岩谷 素顕²、竹内 哲也² (1.豊田合成(株)、2.名城大・理工)

[20p-C42-2]

サファイア基板上AlNテンプレートの検討(2)-AlGaN核形成層の効果-

○奥野 浩司^{1,2}、武藤 響己²、三浦 聖央²、大矢 昌輝¹、齋藤 義樹^{1,2}、石黒 永孝²、上山 智²、岩谷 素顕²、竹内 哲也² (1.豊田合成(株)、2.名城大・理工)

[20p-C42-3]

サファイア基板上AlNテンプレートの検討(3)-基板剥離-

○(M1)三浦 聖央¹、藤田 真帆¹、浜島 直紀¹、岡 龍乃介¹、竹久 哲平¹、武藤 響己¹、竹内 哲也¹、上山 智¹、岩谷 素顕¹、石黒 永孝¹、奥野 浩司^{1,2}、齋藤 義樹^{1,2} (1.名城大理工、2.豊田合成(株))

[20p-C42-4]

固相成長により作製されたAlNバルク基板上的AlGaN系量子井戸構造の作製

○井本 圭紀¹、三宅 倫太郎¹、山田 凌矢¹、齋藤 巧夢¹、丸山 竣大¹、佐々木 祐輔¹、狩野 祥吾¹、岩山 章¹、上山 智¹、竹内 哲也¹、岩谷 素顕¹、佐藤 洋介²、阿閉 恭平²、野中 健太郎² (1.名城大・理工、2.日本ガイシ(株))

[20p-C42-5]

AlN上分極ドーパ組成傾斜AlGaN層の正孔濃度におけるMg添加の影響

○竹久 哲平¹、高畑 勇汰¹、岡 龍乃介¹、武藤 響己¹、浜島 直紀¹、三浦 聖央¹、石黒 永孝¹、岩谷 素顕¹、上山 智¹、竹内 哲也¹、齋藤 義樹²、奥野 浩司² (1.名城大理工、2.豊田合成)

[20p-C42-6]

半極性AlN(10-13)成長におけるm面サファイア基板の傾斜効果

○沈 旭強¹、児島 一聡¹ (1.産総研)

サファイア基板上 AlN テンプレートの検討(1)-成長モード依存性-

AlN template on sapphire substrate (1) -Growth mode dependence-

豊田合成¹, 名城大・理工², [○]奥野 浩司^{1,2}, (M1)武藤 響己², (M1)三浦 聖央², 大矢 昌輝¹,

齋藤 義樹^{1,2}, 石黒 永孝², 上山 智², 岩谷 素顕², 竹内 哲也²

Toyoda Gosei¹, Meijo Univ.², [○]K. Okuno^{1,2}, H. Muto², S. Miura², M. Ohya¹,

Y. Saito^{1,2}, H. Ishiguro², S. Kamiyama², M. Iwaya², T. Takeuchi²

E-mail: koji.okuno@toyoda-gosei.co.jp

ウィルスや細菌の不活化に有効な UVC-LED は、一般的に安価なサファイア基板上に成長させた AlN テンプレート層上に形成される。UVC-LED の高効率化の為に、低転位密度かつクラックを持たない AlN 層が必要される。大きな格子不整合差となるサファイア基板上に高品質な AlN 層を得る為には、核生成層(NL)、三次元成長層(3DL)、二次元平坦化層(2DL)の順に AlN 層の成長モードを制御することが重要である。しかしながら、AlN の Al 原料の表面拡散が低いため、平滑な表面を持つ AlN を成膜するには、3DL の粗さを抑え、かつ 2DL 成長を促進するために 1200℃ 以上の高温成長が必要となる。加えて、サファイア基板上 AlN 層においてはクラック発生を抑制する必要がある。本報告では、1200℃以下の比較的低い成長温度で、低い貫通転位密度、およびクラック形成が抑制された平坦な AlN 層を実現する為の NL、3DL、2DL の成長条件を検討したので報告する。

3μm 厚の AlN 層は MOCVD 法によりサファイア基板上に成長させた。H₂ 中 1200℃でサーマルクリーニングを行った後、AlN-NL、AlN-3DL、および AlN-2DL をそれぞれ約 1180、1000、および 1170℃ で成長させた。2DL の成長では、1200℃以下での III 族原子の表面拡散を促進するために、TMGa を導入した Ga ドープ AlN 成長技術を応用した[1]。Fig.1 に各層の原子間力顕微鏡(AFM)画像を示す。NL、3DL および 2DL までの成長モードを制御した結果、ピットおよびクラックを持たない平坦な表面の AlN 層が得られた(Fig.1(d))。クラックの形成は、各層における成長温度と成長モードに強く依存していることが確認された。AlN 層の AlN(10-12)と(0002)の X 線ロッキングカーブは、それぞれ約 400 および 270arcsec であった。発表では、成長温度と成長モードに着眼した高品質 AlN 層を実現させる為の成長メカニズムについて議論する。

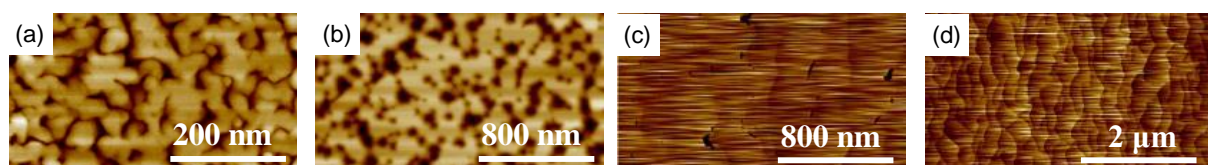


Figure 1. AFM images of (a) NL, (b) 3DL, (c) 2DL, and (d) Ga-doped 2DL

【参考文献】 [1] S. Katsuno et al., Jpn. J. Appl. Phys. 56 (2017) 015504

【謝辞】 本研究の一部は環境省「革新的な省 CO₂ 型感染症対策技術等の実用化加速のための実証事業」の援助により実施した。

サファイア基板上 AlN テンプレートの検討 (2) -AlGaN 核形成層の効果-

AlN template on sapphire substrate (2) -Effect of AlGaN nucleation layer-

豊田合成¹, 名城大・理工², [○]奥野 浩司^{1,2}, (M1)武藤 響己², (M1)三浦 聖央², 大矢 昌輝¹,

齋藤 義樹^{1,2}, 石黒 永孝², 上山 智², 岩谷 素顕², 竹内 哲也²

Toyoda Gosei¹, Meijo Univ.², [○]K. Okuno^{1,2}, H. Muto², S. Miura², M. Ohya¹,

Y. Saito^{1,2}, H. Ishiguro², S. Kamiyama², M. Iwaya², T. Takeuchi²

E-mail: koji.okuno@toyoda-gosei.co.jp

AlGaN 系 UVC-LED はウイルスや細菌の不活化に有効であるが、そのエネルギー変換効率は現状～4 % [1] 程度であり改善が急務である。特に、サファイア基板上に形成された LED の発光層から放射された光の取出効率は、エピタキシャル層とサファイア基板、および空気との屈折率差に起因する LED 素子内部での全反射によって低いことが問題である。全反射の影響を抑制する為には、加工基板 [2] や基板剥離技術 [3]、封止構造 [4] の応用が必要となる。今回我々はレーザリフトオフ (LLO) によるサファイア基板剥離技術に着眼し、レーザーアブレーションによる分解を促進させる為に、犠牲層となるサファイア基板上 AlN 層の核形成層を AlN から AlGaN へ変更する検討を行った。そして、核形成層の Ga 組成を変化させた時のサファイア基板上 AlN 層の結晶品質について調査したので報告する。

3μm 厚の AlN 層は MOCVD 法によりサファイア基板上に成長させた。H₂ 中 1200℃ でサーマルクリーニングを行った後、核生成層 (～1180℃)、三次元成長層 (～1000℃)、二次元平坦化層 (～1170℃) の順に成長させ、連続して UVC-LED 構造を成膜させた。核形成層の AlGaN の Ga 組成は、核形成層成長時の TMGa と TMAI の供給比を変更することで 0～12% の間で変化させた。LED 構造の表面は核形成層の組成に関わらず同様な平坦性、表面形状を保っていた。Fig.1 は、AlN 層の X 線ロッキングカーブの核形成層の Ga 組成依存性を示しており、Ga 組成によって結晶品質の悪化は確認されなかった。発表では、AlGaN 核形成層を持つ AlN 層の結晶品質と UVC-LED 特性の詳細について議論する。

【参考文献】 [1] M. Kneissl, et al., Nat. Photonics, 13, 233 (2019). [2] H. Fujikura, et al., Appl. Phys. Express 13 025506 (2020). [3] Y. Honda, et al., LEDIA-SP-08. [4] K. Okuno et al., Jpn. J. Appl. Phys. 63 034003 (2024)

【謝辞】本研究の一部は環境省「革新的な省 CO₂ 型感染症対策技術等の実用化加速のための実証事業」の援助により実施した。

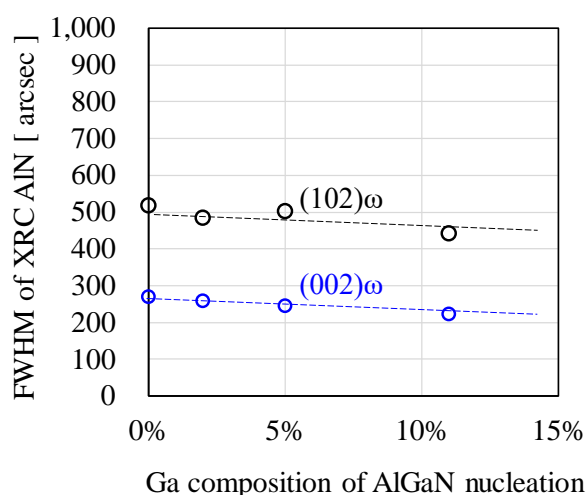


Figure 1. Group III gas phase ratio dependence of FWHM of XRC AlN

サファイア基板上 AlN テンプレートの検討 (3) -基板剥離-

AlN template on sapphire substrate (3) -substrate exfoliation-

名城大・理工¹ ○三浦 聖央¹, 藤田 真帆¹, 浜島 直紀¹, 岡 龍乃介¹, 竹久 哲平¹,
武藤 響己¹, 竹内 哲也¹, 上山 智¹, 岩谷 素顕¹, 石黒 永孝¹
豊田合成² 奥野 浩司^{1,2}, 齋藤 義樹^{1,2}

Meijo Univ.¹, ○S. Miura¹, M. Fujita¹, N. Hamashima¹, R. Oka¹, T. Takehisa¹, H. Muto¹,
T. Takeuchi¹, S. Kamiyama¹, M. Iwaya¹, H. Ishiguro¹
Toyoda Gosei², K. Okuno^{1,2}, Y. Saito^{1,2}

Email : 243428043@ccmailg.meijo-u.ac.jp

深紫外 LED の光取り出し効率改善には、基板剥離が有効であり、その手法の一つとして可視 LED で用いられたレーザーリフトオフ (LLO) が考えられる。しかし、深紫外 LED における LLO に関する報告は多くなく、特に AlN を直接励起できるレーザーで剥離させた例は少ない [1]。また、LLO 時に界面に形成される Al ドロップレットの再接着が基板剥離を困難にさせる可能性も指摘されている [2]。今回、AlN を励起可能なレーザーを用いつつも、光吸収の促進と Al ドロップレット形成の抑制を意図して、サファイア基板上に直接 AlGaIn 層を成長させた試料で LLO を行った。その AlGaIn 層の効果と剥離機構に関する結果を報告する。

Fig.1 に示す、1 mm 角 LED チップの p 側全面を支持基板と接合した試料を作製した。LED チップには、サファイア上に AlN 層を直接積層した場合と、その間に 50 nm Al_{0.65}Ga_{0.35}N 光吸収層を挿入した場合を用意した。LLO には、ArF エキシマレーザー（波長：193 nm、設計ビームサイズ：1.1×1.3 mm²、エネルギー密度：0.58 J/cm²）を使用した。Fig.2 は、1 回照射後の光学顕微鏡像である。AlGaIn 光吸収層の導入により、照射時の変質面積の拡大が確認された。Fig.3 は Fig.2 (b) の断面 SEM-EDS 像である。空隙が存在し、剥離が確認できた一方、Ga の EDS 信号より、AlGaIn 光吸収層は分解せず、サファイア基板が分解していることが示唆された。さらに、複数回照射により上記試料全面の基板剥離に成功した。剥離前後で同等の PL 強度が得られ、剥離時における活性層へのダメージは生じていないと考えられる。

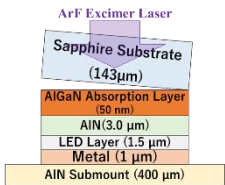


Fig.1 Sample structure for LLO

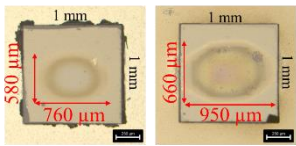


Fig.2 Micro scope images after single shot

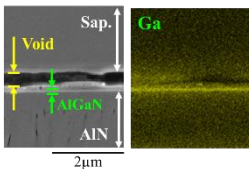


Fig.3 Cross-sectional SEM-EDS images after single shot

【参考文献】 [1] H. Aoshima, et al., Phys. Status. Solidi C 9, No.3-4, 753-756 (2012). [2] K. Shojiki, et al., Appl. Phys. Express 15, 051004(2022).

【謝辞】 本研究の一部は環境省「革新的な省 CO₂ 型感染症対策技術等の実用化加速のための実証事業」の援助により実施した。

固相成長により作製された AlN バルク基板上の AlGaN 系量子井戸構造の作製

The fabrication of AlGaN quantum well structure grown on bulk AlN substrate fabricated by solid phase epitaxy

名城大・理工¹, 日本ガイシ(株)²

○井本圭紀¹, 三宅倫太郎¹, 山田凌矢¹, 齋藤巧夢¹, 丸山竣大¹, 佐々木祐輔¹, 狩野祥吾¹
岩山章¹, 上山智¹, 竹内哲也¹, 岩谷素顕¹, 佐藤洋介², 阿閉恭平², 野中健太郎²
○Y. Imoto¹, R. Miyake¹, R. Yamada¹, T. Saito¹, S. Maruyama¹, S. Sasaki¹, S. Karino¹
S. Iwayama¹, S. Kamiyama¹, T. Takeuchi¹, M. Iwaya¹, Y. Sato², K. Atsuji² and K. Nonaka²

Meijo Univ¹, NGK INSULATORS, LTD.²
E-mail: 233428005@ccmailg.meijo-u.ac.jp

[はじめに]最近,固相成長により作製されたバルク AlN 基板の開発および大口径化について報告がされている[1].しかし,この基板の上に積層された結晶の品質や発光特性は報告されていなかった.本報告では,固相成長により作製されたバルク AlN 基板の上にコヒーレントに AlGaN の量子井戸を積層し,発光特性を評価したことに加えて,バルク AlN 基板をナノピラー加工して,その上に積層した UV-B のレーザーを試作した結果について報告を行う.

[実験方法]本実験では初めに基板にコヒーレントに成長となるように発光波長 250 nm 付近の組成の AlGaN 量子井戸構造を Fig.1(a)のように積層した.作製したサンプルは YAG レーザー($\lambda=213$ nm)を用いて,PL 発光強度の温度特性を測定した.次に[2]と同様の手法により,ナノピラーを作製しその上に UV-B の電流注入レーザー構造を積層した.また,そのサンプルは ICP エッチングとウェットエッチングにより,共振器長 300 μm の Fig.1(b)に示す光励起レーザーを作製し,YAG レーザー($\lambda=266$ nm)で評価を行った.

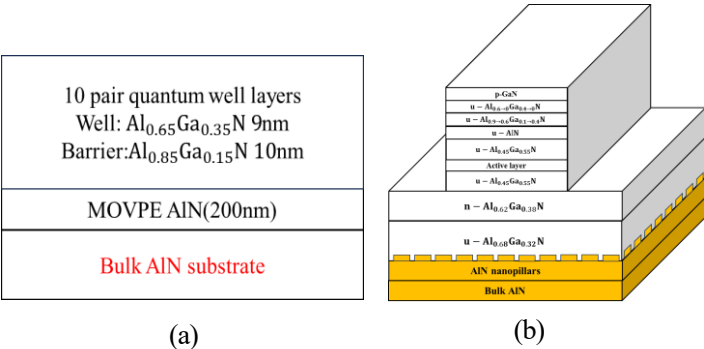


Fig.1 AlGaN 量子井戸構造(a)と光励起レーザー構造(b)

[実験結果]Fig.2 に AlGaN の量子井戸構造を PL 測定によって見積もった規格化積分強度の温度特性の結果を示す.測定の際の励起パワー密度は 60 kW cm^{-2} で測定した.その結果として 4 K に対して 300 K における内部量子効率 は 70 % 程度と見積もられた.次に, Fig.3 に光励起レーザー特性を示す.測定したサンプルは 299 nm において単一ピークで発光し,しきい値パワー密度 95 kW cm^{-2} で発振した.このことから,固相成長によって作製されたバルク AlN 基板は深紫外領域の AlGaN 結晶の成長基板としてポテンシャルを持っていることが示唆された.

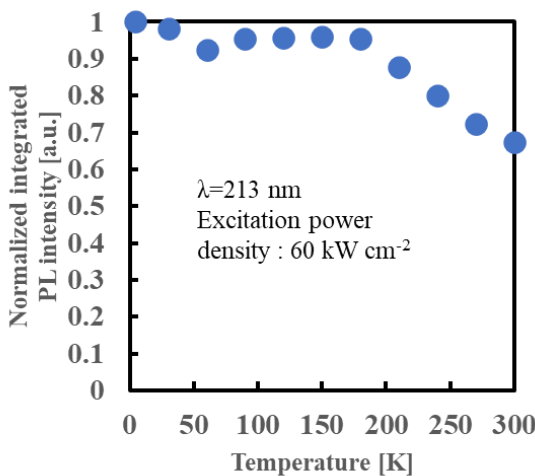


Fig.2 規格化積分 PL 強度の温度特性

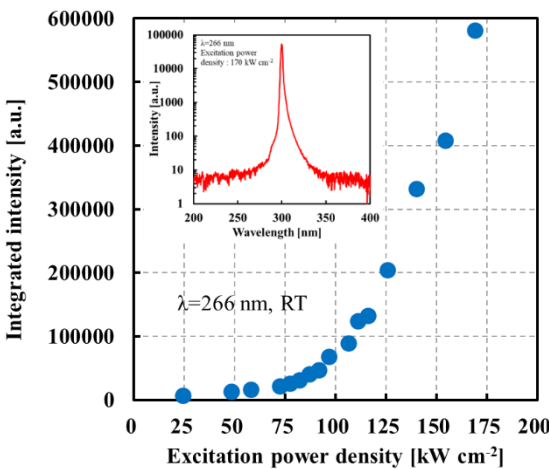


Fig.3 光励起レーザー特性

謝辞:本研究の一部は, 科研費・基盤研究 A(22H00304), JST CREST(JPMJCR16N2), NEDO 先導研究, および JST A-STEP 事業(JPMJTR201D) の援助によって実施された.

[1]佐藤洋介 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 24a-21C-1 2024 年 3 月 24 日

[2] Y. Imoto *et al*, *Phys. Status Solidi A* **2024**, 2300988

AlN 上分極ドーピング組成傾斜 AlGa_xN 層の正孔濃度における Mg 添加の影響

Influences of Mg doping on hole concentration
in polarization-doped AlGa_xN graded layer on AlN

(M1) 竹久 哲平¹、高畑 勇汰¹、岡 龍乃介¹、武藤 響己¹、浜島 直紀¹、三浦 聖央¹、
石黒 永孝¹、岩谷 素顕¹、上山 智¹、竹内 哲也¹、齋藤 義樹²、奥野 浩司²
¹名城大・理工、²豊田合成株式会社

T. Takehisa¹, H. Takahata¹, R. Oka¹, H. Muto¹, N. Hamashima¹, S. Miura¹,
H. Ishiguro¹, M. Iwaya¹, S. Kamiyama¹, T. Takeuchi¹, Y. Saito², K. Okuno²
¹Fac. Sci & Tec, Meijo Univ., ²TOYODA GOSEI Co., Ltd.

Email: 243428028@ccalumni.meijo-u.ac.jp

深紫外 LED や深紫外レーザーには、分極ドーピングによる組成傾斜 AlGa_xN 層が採用されている。一方で、この分極ドーピング組成傾斜 AlGa_xN 層の正孔濃度を直接測定した報告例は少ない。さらに、Ga_{0.35}N 上では Mg 添加をしない組成傾斜 AlGa_xN 層での正孔濃度に関する報告例はあるものの [1]、AlN 上で Mg 添加をしない組成傾斜 AlGa_xN 層での正孔濃度に関する報告例は我々が知る限りない。今回、我々は AlN 上で AlGa_xN コンタクト層を有し、Mg を添加した組成傾斜 AlGa_xN 層で p 型を示した試料 [2] をベースに、Mg 添加しない試料を作製し、ホール効果測定を行い、比較した。

AlN テンプレート上に Mg 添加がある場合とない場合の 60 nm 組成傾斜 Al_xGa_{1-x}N (x:0.9→0.35) 層、10 nm Mg 添加 Al_{0.35}Ga_{0.65}N コンタクト層を積層した試料を用意した (Fig. 1)。ホール測定用試料として、上記コンタクト層での並列伝導を防止するため、このコンタクト層をエッチングした。その後、Ni/Au 電極を蒸着させた。Fig. 2 に、この試料の IV 特性を示す。いずれも測定範囲において良好なオーミック特性が得られた。Fig. 3 にキャリア濃度の温度依存性を示す。Mg 添加の有無にかかわらず、室温から 150 K まで p 型伝導が確認された。一方で、Mg 添加をしない場合の室温での正孔濃度は、 $5.1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であり、Mg 添加をした場合は $1.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ であった。この正孔濃度の差異と Mg 添加の関連性について、今後検討する。

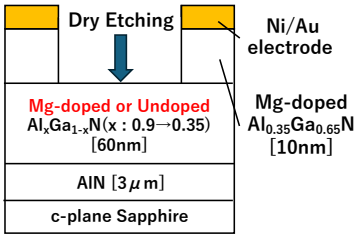


Fig. 1 Hall Sample structure

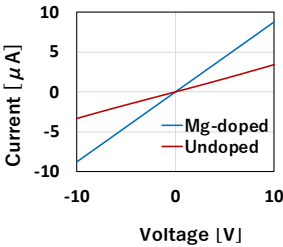


Fig. 2 I-V of Hall sample

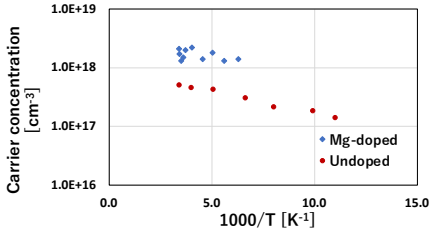


Fig. 3 Temperature dependence of carrier concentration

【参考文献】 [1] T. Kumabe et al., Appl. Phys. Lett.122, 252107 (2023) [2] H. Takahata et al., Phys. Status Solidi A, 2400054 (2024)

【謝辞】本研究の一部は環境省「革新的な省 CO₂ 型感染症対策技術等の実用化加速のための実証事業」および JSPS 科研費基盤 S (23H00276) の助成を受けた。また、ホール効果測定の温度依存性に関して、名古屋大学本田善央教授の御協力をいただいた。

半極性 AlN (10-13) 成長における m 面サファイア基板の傾斜効果

Effects of the vicinal m-Al₂O₃ (10-10) substrates on the semipolar AlN (10-13) growth

産総研 °沈旭強、児島一聡

AIST °X.Q. Shen and K. Kojima

E-mail: xq-shen@aist.go.jp

はじめに:窒化物半導体は次世代光デバイス・電子デバイス用材料として大きく期待されている。その中に AlN が紫外領域発光デバイス及びパワーデバイスの応用に非常に重要である。我々は環境に優しい高温成長可能なアンモニアフリー高温有機金属気相成長法(AFHT-MOCVD)を開発し[1]、この成長技術を用い従来困難である m 面サファイア(10-10)基板上に高品質な半極性(10-13)面 AlN エピ膜の成長に成功し、その評価を行った[2,3]。今回、この高品質な半極性面 AlN 薄膜成長に使われた m 面サファイア基板の傾斜効果を調べたので、その結果を報告する。

実験: 微傾斜 m 面サファイア基板上への半極性(10-13)AlN ヘテロエピタキシャル成長は AFHT-MOCVD 成長法を用い行われた。成長には次のような m 面サファイア基板を使用した: ジャスト基板(< 0.2°)、[0001]Sapphire と [11-20]Sapphire 方向に傾斜している微傾斜基板 (傾斜角度: 2.0°、3.0° と 6.0°)。結晶成長は同一成長条件で行われた[2]。

結果: 図 1 に SEM 観察によるジャスト基板(< 0.2°)及び[11-20]Sapphire 方向に傾斜している微傾斜基板 (傾斜角度: 2.0°)上に成長された半極性(10-13)AlN エピ膜の表面モロロジーを示す。ジャスト基板(< 0.2°)上に成長された AlN 表面に多数の大きな三角形状穴が存在し(図 1(a))、平坦部分と穴部分が共存していることが分かった。それに対し、[11-20]Sapphire 方向に傾斜している微傾斜基板上に成長された AlN 表面(図 1(b))が均一的に平坦である。XRD 評価の結果、ジャスト基板上に成長された AlN エピ膜にツインが混入していることに対し、微傾斜基板上に成長された AlN エピ膜がツインフリーであることが分かった。断面 STEM 観察により上記の結果が確認された。詳細について当日に発表する。

謝辞: 本研究の一部は JSPS 科研費 JP20H02643 の助成を受けたものである。

[1] X.Q. Shen et al. CrystEngComm 20 (2018) 7364.

[2] X.Q. Shen et al. APEX 13 (2020) 035502.

[3] X.Q. Shen et al. CrystEngComm 25 (2023) 5296.

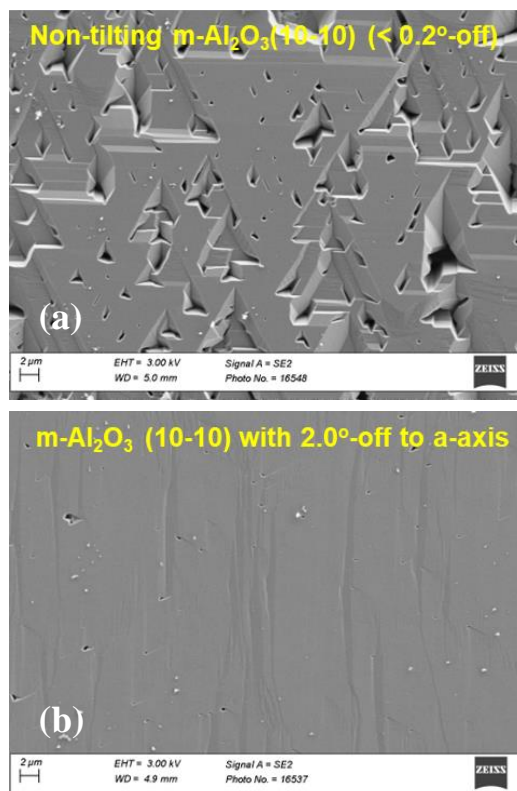


図 1 成長された半極性 (10-13) AlN エピ膜の表面 SEM 像: (a) ジャスト基板 (< 0.2°)、(b) [11-20]Sapphire 方向に傾斜している 2.0°-off 微傾斜基板

15 結晶工学 | 一般セッション(ポスター講演): 15.5 IV族結晶, IV-IV族混晶

[18p-P10-1~2] 15.5 IV族結晶, IV-IV族混晶

[18p-P10-1]

プラズマCVDによる絶縁基板上の高配向Geワイヤ成長

○植松 実生¹、小林 信一¹ (1.東京工芸大工)

[18p-P10-2]

Molecular Beam Deposition for the Synthesis of Germanium Sulfide Crystals: Exploring Optimal Growth Conditions

○(M1)Bowen MA^{1,2}, Qinqiang ZHANG¹, Ryo MATSUMURA¹, Naoki FUKATA^{1,2} (1.NIMS, 2.Univ. of Tsukuba)

プラズマ CVD による絶縁基板上的高配向 Ge ワイヤ成長 Growth of Vertically Oriented Ge Wires on Quartz Substrate by PECVD

東京工芸大工, [○](M1) 植松 実生, 小林 信一

Tokyo Polytechnic Univ., [○]Mihaeru Uematsu and Shin-ichi Kobayashi

E-mail: m2462001@st.t-kougei.ac.jp

【はじめに】情報処理・通信システムの高度化により、Si 集積回路の分野では高速動作素子が強く求められ、その実現には Si よりも高移動度材料である Ge の導入が重要視されている。また、太陽電池などの光学素子分野においても Ge の適用による赤外領域での光励起特性の向上が求められている。Ge は Si よりも高キャリア移動度・狭バンドギャップであるという特徴に加え、Si と物理的・化学的整合性が高いことから、Ge を導入した高性能デバイス実現への期待は大きい。

我々は、絶縁基板上的の低欠陥 Ge 成長の研究を進めており、石英ガラス基板上に垂直方向に配向する Ge ワイヤを、プラズマ(PE)CVD 法による Au を触媒とした VLS(Vapor-Liquid-Solid)法により実現した。

【実験】真空蒸着法で厚さ 1.4nm の Au 膜を石英ガラス基板上に成膜した。試料を平行平板型 PECVD 装置に移し、水素プラズマ処理した後、GeH₄ ガスを用いた PECVD で Ge 膜を成膜した。励起周波数 150MHz、基板温度 320°C である。水素プラズマ処理は投入電力 250mW/cm²、H₂ ガス流量 10sccm、全圧 16Pa で 10 分間行い、PECVD では投入電力 160mW/cm²、GeH₄ ガス流量 1sccm、H₂ ガス流量 9sccm、全圧 20Pa で成膜時間は 20 分である。成膜した試料は FE-SEM で評価した。

【結果・考察】水素プラズマ処理後に Au は粒状(粒径 ~10nm、密度 1.6×10^3 個/ μm^2)に凝集する。Figure 1 に Ge 成膜後の断面 SEM 写真を示す。基板温度が Au-Ge の共晶点温度(360°C)に近いいため、VLS 成長が起こり、Ge ワイヤが成長する(高さ 2.3 μm)。しかし、PECVD を用いたことで基板と Ge ワイヤの間には、熱 CVD による VLS 成長では見られない Ge 膜(膜厚 1.2 μm)が成長する。また Ge ワイヤはテーパ状になっており、根元幅は 0.8 μm である。これはワイヤ頂点での VLS 成長による垂直方向成長のみならず、ワイヤ側面に吸着する反応前駆体や Ge 膜側から泳動した反応前駆体による横方向成長も起こるためである(Fig.2)。ワイヤ密度は 0.56 本/ μm^2 であり、Au 粒子密度に比べて 4 桁減少するが、成長したワイヤは基板垂直方向に配向した。TEM 観察からはワイヤ中に Ge 結晶が確認されており、垂直配向 Ge ワイヤの成長機構について検討を進めている。

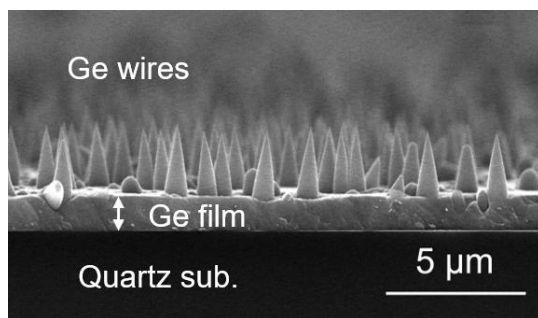


Fig. 1. Cross-sectional SEM image of Ge wires.

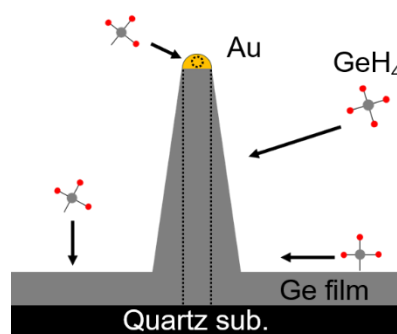


Fig. 2. Schematic illustration of Ge wire growth.

Molecular Beam Deposition for the Synthesis of Germanium Sulfide Crystals: Exploring Optimal Growth Conditions

Research Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials
Science (NIMS)¹, Univ. of Tsukuba²

°Bowen Ma^{1,2}, Qinqiang Zhang¹, Ryo Matsumura¹, Naoki Fukata^{1,2}

E-mail: s2420337@u.tsukuba.ac.jp

Introduction

Germanium sulfide (GeS_x), as a layered semiconductor material, has attracted considerable attention due to its potential applications in optoelectronics, electronic devices, and energy storage^[1]. There have been reports on the synthesis methods for GeS crystals, including Chemical Vapor Deposition (CVD) and Physical Vapor Deposition (PVD) ^[2,3]. Here, we propose to employ Molecular Beam Deposition technology for the synthesis of GeS_x crystals.

Experiment section

After cleaning the silicon (100) substrate coated with a 100-nanometer-thick layer of thermal oxide, we utilized a solid-source Ge cell in a molecular beam deposition apparatus to deposit amorphous Ge with 3 nm thickness at room temperature. Subsequently, at the same temperature, we co-deposited Ge, and S for ~10 nm using both solid-source K-cell, and plasma cracking cell, responsibly [Fig. 1(a)]. The sample was then heated up to a temperature ranging from 500°C to 600°C and maintained for 20 to 40 minutes. During this heating process, we continuously supplied Ge and S sources to facilitate the growth of GeS crystals on the substrate. [Fig. 1(b)]

Results and Discussion

Raman spectroscopy (Fig. 2) reveals significant crystallization in the samples heated and held at 550°C and 600°C for 20 minutes, with the main Raman peak located at 310 cm^{-1} . Auger electron spectroscopy (AES, Fig. 3) further confirms the presence of germanium (Ge) and sulfur (S) in the crystallized sample, suggesting that the crystalline material is likely a compound of Ge and S. We will discuss for the detail during the presentation.

Reference

- [1] Hu Z et al, 2019 Nanotechnology 30 252001
- [2] Nakamura M., et al, 2020 Crystal Growth 547 125813
- [3] Zhang Q., et al, 2023 ACS Appl. Nano Mater 6920

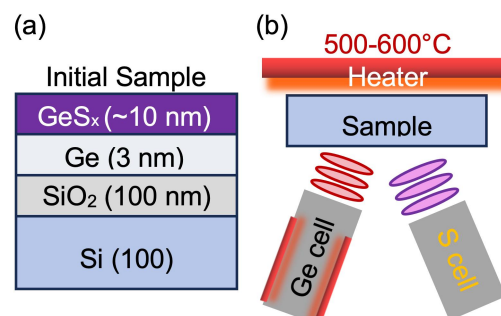


Fig. 1(a) Schematic of initial sample structure and (b) heating process

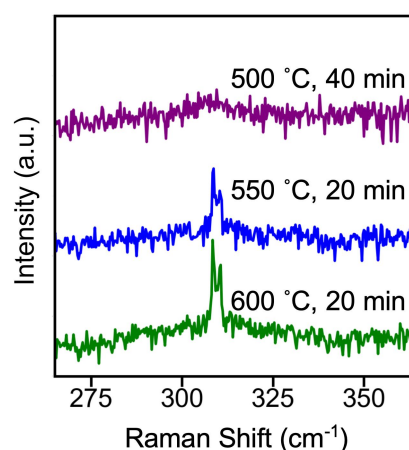


Fig. 2 The Raman spectroscopy results of the samples with various heating temperatures.

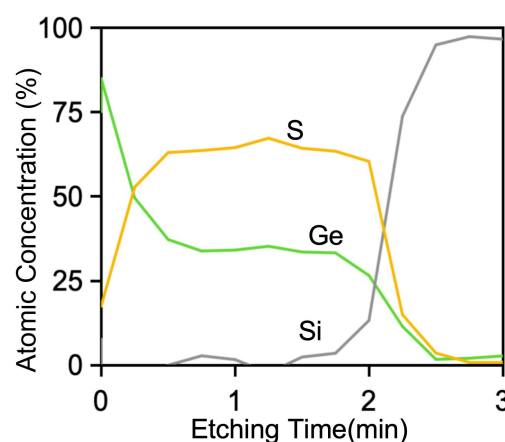


Fig. 3 Depth profile of atomic concentration of sample after the process (550°C 20min).

15 結晶工学 | 一般セッション(口頭講演): 15.5 IV族結晶, IV-IV族混晶

[19a-B5-1~9] 15.5 IV族結晶, IV-IV族混晶

[19a-B5-1]

[第56回講演奨励賞受賞記念講演] 空間相関モデルを用いたSiGe内の原子配列に関する考察

○横川 凌^{1,2}、伊藤 佑太¹、前田 唯葉¹、荒井 康智³、米永 一郎⁴、小椋 厚志^{1,2} (1.明治大理工、2.明治大MREL、3.JAXA、4.東北大)

[19a-B5-2]

PL分光法による無ひずみ単結晶バルクSi_{1-x}Ge_xのバンドギャップエネルギー評価○伊藤 佑太¹、横川 凌^{1,2}、箕輪 卓哉¹、荒井 康智³、米永 一郎⁴、小椋 厚志^{1,2} (1.明治大理工、2.明大MREL、3.JAXA、4.東北大)

[19a-B5-3]

単結晶歪Si_{1-x}Sn_xのバンド構造評価(II)○石崎 寛規¹、横川 凌^{1,2}、箕輪 卓哉¹、黒澤 昌志³、小椋 厚志^{1,2} (1.明治大理工、2.明大MREL、3.名大院工)

[19a-B5-4]

Si上Ge埋め込み成長におけるトレンチ側壁の傾斜効果

○前田 匠海¹、Piedra-Lorenzana Jose A.¹、山根 啓輔¹、飛沢 健¹、中井 哲弥²、石川 靖彦¹ (1.豊橋技科大、2.SUMCO)

[19a-B5-5]

ナノチャネルスパッタエピタキシーによる歪み緩和GeSn薄膜成長

○石丸 賢昇¹、田中 信敬¹、國吉 望月²、小林 拓真¹、志村 考功^{1,3}、渡部 平司¹ (1.阪大院工、2.アルバック協働研、3.早大IPS)

[19a-B5-6]

高Sn組成Ge_{1-x}Sn_xエピタキシャル層の結晶性に堆積速度が及ぼす影響○中塚 理^{1,2}、壁谷 汰知¹、柴山 茂久¹、坂下 満男¹、黒澤 昌志¹ (1.名大院工、2.名大未来研)

[19a-B5-7]

転写を用いたInP格子整合系GeSnOI MSMフォトディテクターの試作

○前田 辰郎¹、石井 裕之¹、張 文馨¹、高木 孝明²、柴山 茂久²、黒澤 昌志²、中塚 理² (1.産総研、2.名大院工)

[19a-B5-8]

GeSiSn/GeSn二重障壁構造のエピタキシャル成長におけるH₂導入効果○柴山 茂久¹、石本 修斗¹、坂下 満男¹、黒澤 昌志¹、中塚 理^{1,2} (1.名大院工、2.名大未来研)

[19a-B5-9]

高濃度n型ドーピングに向けたP/Ga共添加Ge結晶の成長

○(M1C)石津 岳¹、古藤 良翔¹、母良田 友¹、石川 靖彦¹、山根 啓輔¹ (1.豊橋技科大)

空間相関モデルを用いた SiGe 内の原子配列に関する考察

Consideration on atomic position of SiGe by spatial correlation model

○横川 凌^{1,2}、伊藤 佑太¹、前田 唯葉¹、荒井 康智³、米永 一郎⁴、小椋 厚志^{1,2}

(1.明治大理工、2.明治大 MREL、3.JAXA、4.東北大)

○R. Yokogawa^{1,2}, Y. Ito¹, Y. Maeda¹, Y. Arai³, I. Yonenaga⁴, and A. Ogura^{1,2}

(1. Meiji Univ. 2. MREL 3. JAXA 4. Tohoku Univ.)

E-mail: r_yokogawa@meiji.ac.jp

【背景と目的】 ラマン分光法は結晶中の応力、組成、温度とラマンシフトの相関から、SiGe 薄膜やデバイス評価に幅広く用いられている。SiGe ラマンスペクトルは、組成によってラマンシフトが変化し、同時に低エネルギー側に非対称ブロードニングが生じる。これはランダムな原子配列によって運動量保存則の緩和が生じ、ブリルアンゾーン中心(Γ点)以外の光学フォノンも励起されることに起因する。混晶のラマン散乱では空間相関モデル[1]を用いて解析することで混晶内の相関距離を把握することができる。前回、我々はX線非弾性散乱法(IXS)で観測したSiGeフォノン分散曲線と空間相関モデルを組み合わせて、SiGeのラマンスペクトルの非対称ブロードニングを精度よく再現できることを報告した[2]。本研究ではSiGeラマンスペクトルの空間相関モデルから得られた相関距離を基に、SiGe内の原子配列について報告する。

【実験】 試料はCz法[3]で作製されたGe組成16%のバルクSiGe、および飽和溶融帯移動法[4]で作製されたGe組成32、45%のバルクSiGeを用いた。光学フォノン分散測定はSPRING-8のBL35XUに設置されたIXS装置を用いた。ラマン分光分析では開口数0.5および0.9の対物レンズを使用し、励起光源の波長、分光器の焦点距離はそれぞれ532 nm、2,000 mmのラマン分光器を用いた。回折格子は1,800 (Si-Si、Si-Geモード)と2,400 mm⁻¹ (Ge-Geモード)を用いた。

【結果・考察】 バルクSi_{0.55}Ge_{0.45}のGe-Geモードラマンスペクトルを空間相関モデルでフィッティングした結果をFig. 1に示す。モデル式は

$$I(\omega) \propto \int_0^1 \frac{\left| \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{4\alpha^2}\right) \right|^2}{[\omega - \omega(q)]^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} dq$$

を用い(q : 運動量、 L : 相関距離、 α : 空間相関重み付けパラメータ、 ω : ラマンシフト、 $\omega(q)$: フォノン分散曲線、 Γ_0 : 自然幅)[5]、 $\omega(q)$ はIXSで得られたLOモードフォノン分散曲線を基に再現し、 α はRoodenkoモデルを適用した[6]。結果、IXSで得られたフォノン分散を基に組み立てた空間相関モデルを用いることで、Si-Siモード[2]に加えGe-Geモードラマンスペクトルの非対称ブロードニングを精度良く再現できることが分かった。空間相関モデルを用いてバルクSi_{0.55}Ge_{0.45}における相関距離 L および自然幅(フォノン寿命の逆数) Γ_0 を分析した結果を

Table 1に示す。バルクSi_{0.55}Ge_{0.45}中ではSi-Si相関距離が一番長いことが分かり、一方でSi-Ge相関距離が一番短いことが明らかになり、原子配列が完全にランダムではないことを示唆する結果となった。さらに自然幅に関してはGe-Geモードが一番大きく、Ge原子が関与している振動モードの光学フォノン寿命は短くなる傾向を示した。以上、非対称なSiGeラマンスペクトルに対し適切な空間相関モデルを用いることで、SiGe内の原子配列および微細構造を厳密に予測することができると考える。

【謝辞】 本研究は JASRI (課題番号: 2019A1678、2019B1750、2020A0662、2020A1463)の承認、および科研費(21K14201、24K17313)の支援により実施した。

[1] P. Parayanthal *et al.*, Phys. Rev. Lett. **52**, 1822 (1984). [2] 横川 他、第 71 回春季応用物理学会、23p-22A-8 (2024). [3] I. Yonenaga, J. Cryst. Growth **275**, 91 (2005). [4] K. Kinoshita *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 04DH03 (2015). [5] K. Nagata *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 032401 (2014). [6] K. Roodenko *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 115210 (2010).

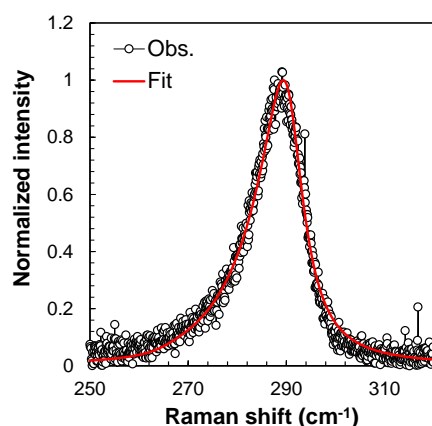


Fig. 1 Raman spectral fitting of Ge-Ge mode for bulk Si_{0.55}Ge_{0.45} using spatial correlation model.

Table 1 Correlation length and line width of vibration modes for bulk Si_{0.55}Ge_{0.45}.

Vibration mode	L (nm)	Γ_0 (cm ⁻¹)
Si-Si	10	3.0
Si-Ge	4.6	5.4
Ge-Ge	8.2	8.1

PL 分光法による無ひずみ単結晶バルク $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ のバンドギャップエネルギー評価 Bandgap Energy Evaluation of Strain-Free Bulk $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ by Photoluminescence Spectroscopy

○伊藤 佑太¹、横川 凌^{1,2}、箕輪 卓哉¹、荒井 康智³、米永 一郎⁴、小椋 厚志^{1,2}
(1. 明治大理工、2. 明大 MREL、3. JAXA、4. 東北大)

○Y. Ito¹, R. Yokogawa^{1,2}, T. Minowa¹, Y. Arai³, I. Yonenaga⁴, and A. Ogura^{1,2}

(1. Meiji Univ., 2. MREL, 3. JAXA, 4. Tohoku Univ.)

e-mail: yuta_ito@meiji.ac.jp

【序論】SiGeはFETのチャネルや熱電素子の材料として有用性が示されており[1,2]、次世代デバイスへの応用が期待されている。バンドギャップは半導体の最も基本的な物性でありデバイスの設計において非常に重要なパラメータとして、正確な理解が必要である。SiGeの物性値の多くは多結晶バルク SiGe および薄膜の実験値からの導出[3, 4]が行われてきたが粒界、ひずみ、基板等の影響を完全に排除することは困難である。Si と Ge 単結晶の物性値からのベガード則による導出も行われているものの組成に対するバンドギャップの依存性が線形、二次曲線などで正しく表記されるかさえ明確ではない。上記背景を踏まえ、無ひずみ単結晶バルク $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の PL 分光測定を行い、Ge 組成とバンドギャップの関係を実測することを本研究の目的とする。

【実験方法】Czochralski 法により作製した Ge 組成 16, 61, 70, 72%[5]及び Traveling Liquidus Zone 法により作製した 32, 45%[6]の単結晶バルク SiGe から準備した計 6 試料を調べた。なお、これら試料は事前に X 線回折法により単結晶であり、かつ無ひずみであることを確認した。ステージ温度 35 K で Diode Pumped Solid State レーザ (波長: 532 nm、出力: 115 mW) を照射し、波長約 0.9-1.7 μm に光検出感度を有す InGaAs diode 検出器により PL 分光測定を行った。

【結果・考察】Fig. 1 に各 Ge 組成の単結晶 SiGe バルクから取得された PL スペクトルを示す。各スペクトルにおいて高エネルギー側に Non-Phonon (NP) 線、その低エネルギー側に Si-Si、Si-Ge、Ge-Ge mode の Transverse-Optical フォノン線、Transverse-Acoustic フォノン線が確認できる。観測された NP 線より導出したバンドギャップと Ge 組成の関係を Fig. 2 に示す。調べた範囲ではあるが、単結晶バルク SiGe より得られた Ge 組成に対するバンドギャップエネルギーの関係は Weber と Alonso により報告された多結晶バルク SiGe による関係式[3]と概ね類似したふるまいである。ただし、Ge 組成 32, 45, 61% で約数十 meV 高エネルギー側にあることが分かり、これは従来の多結晶試料では、ひずみや粒界における光散乱等の影響によりバンドギャップエネルギーが低く見積もられた可能性がある。以上、単結晶無ひずみバルク SiGe を用いて、次世代 SiGe デバイス作製のためのバンドギャップの組成依存性を確かめた。

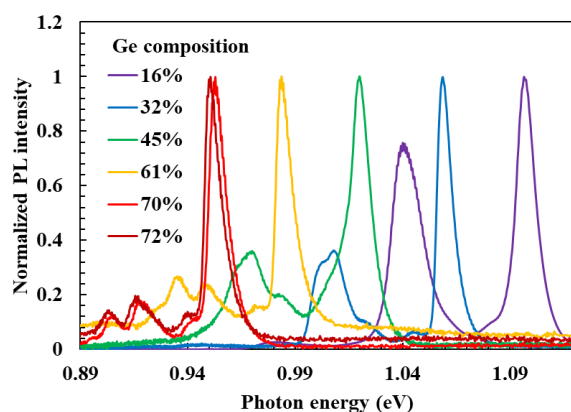


Fig. 1 PL spectra of the bulk $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ at 35 K.

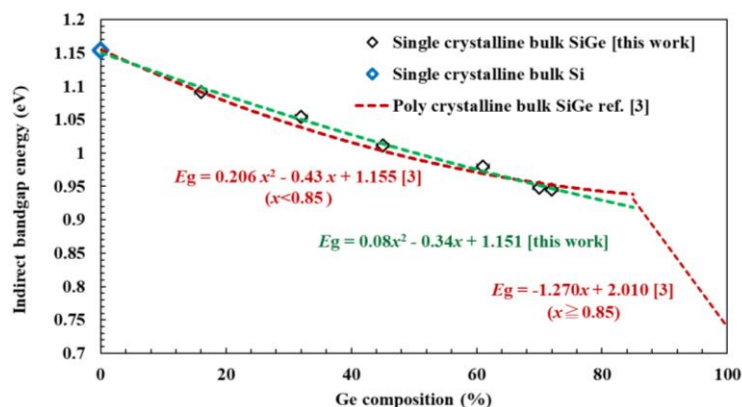


Fig. 2 Compositional dependence of bandgap energy ($x < 0.85$) obtained from NP line of the bulk $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sample.

【参考文献】

- [1] R. J. Carter *et al.*, ECS Trans., **85**(6), 3 (2018). [2] M. Wagner *et al.*, Semicond. Sci. Technol. **22**, S173 (2007). [3] J. Weber and M. I. Alonso, Phys. Rev. B **40**, 5683 (1989). [4] R. Braunstein *et al.*, Phys. Rev. **109**, 695 (1958). [5] I. Yonenaga, J. Cryst. Growth **275**, 91 (2005). [6] K. Kinoshita *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 04DH03 (2015).

単結晶歪 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ のバンド構造評価(II)Evaluation of Band Structure in Strained Single Crystalline $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ (II)○石崎 寛規¹、横川 凌^{1,2}、箕輪 卓哉¹、黒澤 昌志³、小椋 厚志^{1,2}

(1. 明治大理工、2. 明大 MREL、3. 名大院工)

○H. Ishizaki¹, R. Yokogawa^{1,2}, T. Minowa¹, M. Kurosawa³, A. Ogura^{1,2}

(1. School of Sci and Technol., Meiji Univ., 2. MREL, 3. Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ.)

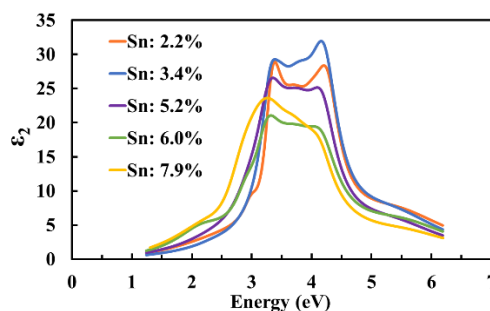
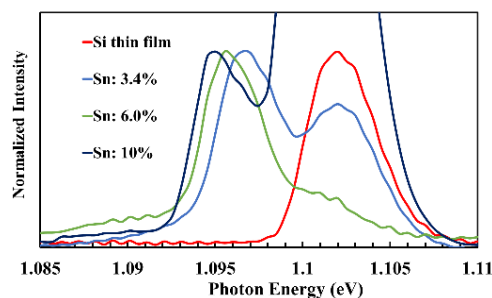
E-mail: ce231005@meiji.ac.jp

【序論】シリコンスズ ($\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$) は Si に Sn を添加することにより間接遷移型から直接遷移型に変化することが予測されている。また、Si デバイスとの親和性の高さから Si フォトニクス等の次世代光デバイスへの応用が期待されている[1,2]。間接遷移型から直接遷移型となる Sn 組成のクロスオーバー点は様々なシミュレーションによって予測されているが、未だ明らかになっていない。従って、実測定によるバンド構造および光学特性の検証が不可欠である。上記背景を鑑み、本研究では、分光エリプソメトリー (SE: Spectroscopy Ellipsometry) 及び Photoluminescence (PL) 法を用いてバンドギャップエネルギーを測定し、単結晶 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ におけるバンド構造と Sn 組成の関係を実測定した。

【実験方法】分子線エピタキシー (MBE: Molecular Beam Epitaxy) 法及びスパッタリング法により Si 基板上に成長させた $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0.022, 0.034, 0.052, 0.060, 0.079$) 薄膜を準備した。さらに、 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層と Si 基板の間に SiGe バッファ層が挿入されている $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0.10, 0.15$) 薄膜を MBE 法により準備した[3]。これらの試料は X 線回折二次元逆格子空間マッピングによりエピタキシャル成長を確認した。SE 測定では波長範囲 200-1600 nm のキセノンランプを用い、入射角 70° で測定した。PL 測定ではステージ温度 10 K の条件で、He-Cd レーザー (波長: 325 nm、励起光出力: 15 mW) を用いて測定した。

【結果・考察】SE で測定した単結晶 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0.022, 0.034, 0.052, 0.060, 0.079$) の複素誘電関数の虚部を Fig. 1 に示す。約 3.4 eV に Γ 点及び Λ 点における直接遷移に起因する鋭いピークが確認でき、Sn 組成の増加とともに低エネルギー側へシフトしている。これにより、 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ の直接バンドギャップの縮小が示唆された。試料温度 10 K で得られた PL スペクトルを Fig. 2 に示す。単結晶 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0.034, 0.060, 0.10$) において $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ のバンド端発光が確認された。このバンド端発光及び横光学フォノンアシストエネルギーより間接バンドギャップ

を算出した結果、Si 薄膜では約 1.157 eV であるのに対し、 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ では約 1.151 eV 程度であった。これは Sn 組成増加に伴い間接バンドギャップがわずかに縮小することを示唆している。間接バンドギャップの縮小と比較して、直接バンドギャップの 3.41 eV から 3.07 eV への縮小は大幅に減少している。従って、 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ は Sn 組成増加に伴い直接遷移型に近づいていることが実測的にも示唆された。これらの結果から単純に外挿してクロスオーバー点を導出すると Sn 組成は約 47.2% となる。以上の結果から直接遷移型を得るには約 50% の Sn 添加が必要であると考えられる。

Fig. 1 Imaginary part of the complex dielectric function (ϵ_2) of $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$.Fig. 2 PL spectra of $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ and Si thin film at 10 K.

【参考文献】

- [1] 佐原 敬太 他、第 83 回応用物理学会秋季学術講演会、21p-A106-3 (2022).
- [2] M. Kurosawa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **106**, 171908 (2015).
- [3] K. Fujimoto *et al.*, Appl. Phys. Express **16** 045501 (2023).

Si 上 Ge 埋め込み成長におけるトレンチ側壁の傾斜効果

Tilting effect of sidewalls on trench-filling growth of Ge on Si

豊橋技科大¹, SUMCO², [○](M2)前田 匠海¹, Jose A. Piedra-Lorenzana¹,

山根 啓輔¹, 飛沢 健¹, 中井 哲弥², 石川 靖彦¹

Toyohashi Univ. of Tech.¹, SUMCO Corp.², [○]Takumi Maeda¹, Jose A. Piedra-Lorenzana¹,

Keisuke Yamane¹, Takeshi Hizawa¹, Tetsuya Nakai², Yasuhiko Ishikawa¹

E-mail: maeda.takumi.vo@tut.jp, ishikawa@ee.tut.ac.jp

1. はじめに

Si 上 Ge エピタキシャル層をフリースペース近赤外受光器に応用するには, 高効率受光の観点で膜厚数 μm の Ge 層が必要となる. 成長速度の低い超高真空/低圧化学気相堆積(UHV/LP-CVD)法で数 μm の Ge 層を短時間形成する方法として, Si(001)基板上へのトレンチ埋め込み成長を提案した[1]. トレンチを[110]方向から 45° 傾いた[100]方向に形成することで側壁の{010}面からの Ge 成長を利用でき, 成長時間を短縮できる[1]. 深さ $1\mu\text{m}$ のトレンチアレイを埋め込んだ結果を報告している[2]. 今回は, より深いトレンチへの埋め込み成長及びトレンチ側壁の傾斜効果について報告する.

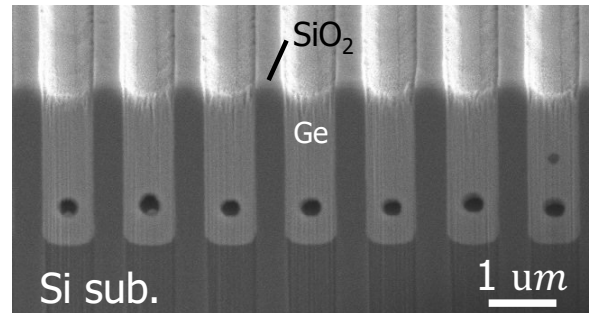
2. 実験方法

熱酸化 SiO_2 層が形成された Si(001)基板を用いた. i 線リソグラフィとドライエッチングにより, Si 基板表面に[100]方向に沿ったトレンチアレイを形成した. トレンチ幅はパラメータとして変化させ($0.5, 0.7, 0.9\mu\text{m}$), トレンチの間隔(Si フィン幅)も変化させた($0.3, 0.5, 0.7\mu\text{m}$). ドライエッチングの条件を変えることで, 側壁が垂直なトレンチと傾斜したトレンチ(角度約 84°)を形成した. トレンチの深さは $2\mu\text{m}$ 以上とした. 次に UHV-CVD 法により Ge をエピタキシャル成長した. 原料ガスには Ar 希釈 9% GeH_4 を用い, 成長時の圧力は約 5Pa (分子流領域)とした. GeH_4 ガスの平均自由行程は 0.2cm 程度と見積られ[1], トレンチ底部までガスを十分に供給できると期待される. まず膜厚 50nm の Ge 緩衝層を 370°C の低温で成長し, 続いて 600°C に昇温し, 合計 500nm の Ge を成長した.

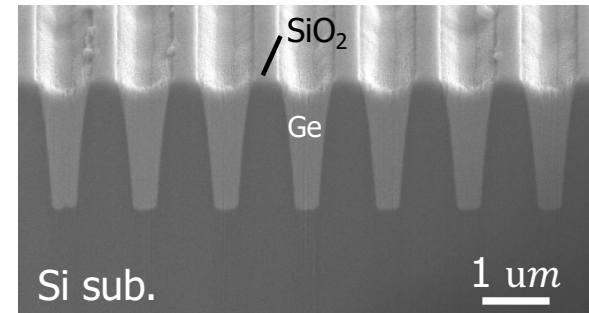
3. 実験結果

Fig. 1(a)にトレンチ側壁が垂直な場合の典型的な断面走査電子顕微鏡(SEM)像を示す. トレンチを Ge 層で完全に埋め込むことができず, 空洞が形成された. トレンチ側壁の上部において Ge 層が若干厚くなり, 左右の側壁から成長した Ge 層が上部で一体化したことが原因と考えられる. 一方, Fig. 1(b)のように側壁が傾斜

していると空洞の形成が抑制され, トレンチを Ge でほぼ埋め込むことができた. Si 平坦面上($0.5\mu\text{m}$)の約 4 倍に匹敵する膜厚約 $2\mu\text{m}$ の Ge 層を形成できた.



(a) Vertical sidewalls



(b) Inclined sidewalls

Fig. 1 Typical cross-sectional SEM images (Trench width $0.7\mu\text{m}$, Si fin width $0.5\mu\text{m}$)

4. まとめ

トレンチ深さを $2\mu\text{m}$ 以上とした場合の Ge 埋め込み成長を検討した. トレンチ側壁が垂直な場合, トレンチを Ge 層で完全に埋め込むことはできず, 空洞が形成された. トレンチ上部において, 左右の側壁から成長した Ge 層が一体化したためと考えられる. トレンチ側壁を傾斜させることにより, 空洞の形成が抑制され, 良好な埋め込みが可能となった.

参考文献

- [1] K. Kato et al., J. Electron. Mater. 52, 5066 (2023).
- [2] T. Maeda et al., Jpn. J. Appl. Phys. 63, 03SP29 (2024).

ナノチャネルスパッタエピタキシーによる歪み緩和 GeSn 薄膜成長

Strain-relaxed GeSn thin film growth by nano-channel sputter epitaxy

阪大院工¹, アルバック協働研², 早大 IPS^{1,3}

○石丸 賢昇¹, 田中 信敬¹, 國吉 望月², 小林 拓真¹, 志村 考功^{1,3}, 渡部 平司¹

Osaka Univ.¹, ULVAC, Inc.², Waseda Univ.³,

°K. Ishimaru¹, N. Tanaka¹, M. Kuniyoshi², T. Kobayashi¹, T. Shimura^{1,3}, H. Watanabe¹

E-mail: ishimaru@ade.prec.eng.osaka-u.ac.jp

【緒言】IV族半導体である Ge のバンド構造は Sn 添加により直接遷移型に変調する。そのため、GeSn は Si 基板上にモノリシック集積可能な受発光素子材料として注目されている。しかし、Si 基板上に高品質な GeSn 単結晶膜を成長する手法は確立されていない。これまでに我々はスパッタリング法による Ge 基板上への高品質 GeSn 膜のエピタキシャル成長を実証してきた[1]。しかし、圧縮歪みを内包した擬似整合での成長であるため、Sn 添加によるバンド変調効果が相殺されていた。そこで本研究では、歪み緩和した GeSn 膜を成長するため、ナノチャネルエピタキシーを検討した。

【実験及び結果】洗浄した Ge(001)基板上に室温で SiO₂ 膜を 20 nm スパッタ成膜した。次に、電子線リソグラフィとウェットエッチングにより 130 nm×130 nm の開口（ナノチャネル）を形成した（Fig. 1a）。比較のため 2 μm×2 μm のマイクロチャネルも作製した。これらの基板上に基板温度 500°C で GeSn (Sn:5.3%) を 1 μm スパッタ成膜した。Fig. 1b1, b2 に各試料の断面 TEM 像を示す。マイクロチャネルでは GeSn/Ge 界面で多数の欠陥が生じ、GeSn 膜表面まで伝搬している。一方、ナノチャネルでは界面、膜中に欠陥が生じているが大幅に欠陥が低減されている。Fig. 1c にナノチャネル GeSn の PL スペクトルを示す。SiO₂ マスクを使用せずにスパッタ法で成長した GeSn 膜と比較すると、PL ピークがレッドシフトし、発光強度も増加していることが確認できる。これはナノチャネルエピタキシーにより GeSn 膜の圧縮歪みが緩和したことを示している。【謝辞】本研究の一部は JSPS 科研費(23K22798)および文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ事業 JPMXP1224OS1018 の支援を受けた。

【参考文献】 [1] N. Tanaka *et al.*, APEX 16, 095502 (2023).

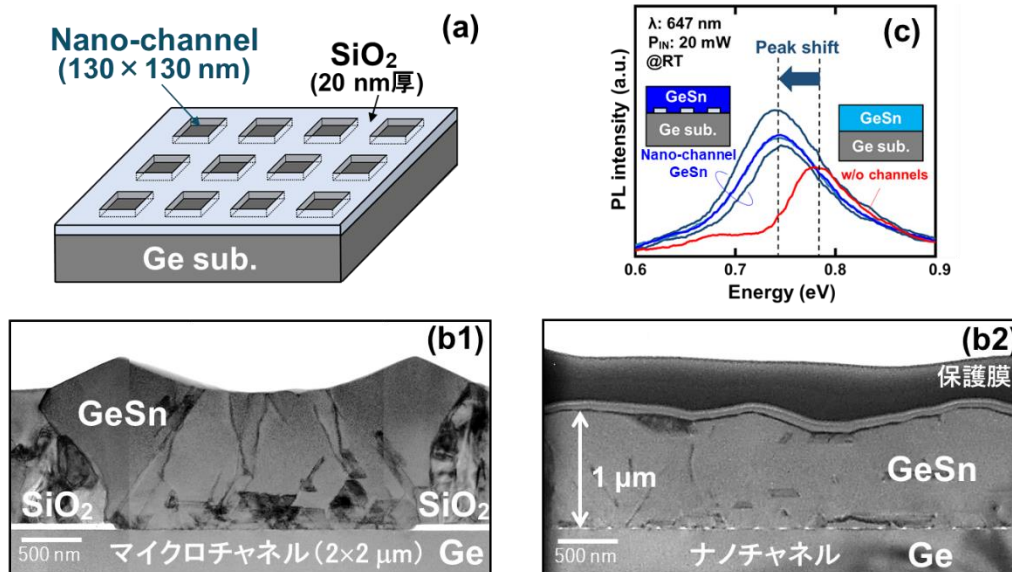


Fig. 1. (a) Nano-channel pattern on Ge substrate. (b1, b2) Cross-sectional TEM images of GeSn layers formed by micro- and nano-channel epitaxy. (c) Photoluminescence spectra of GeSn layers formed by nano-channel epitaxy. The reference is the spectrum of the GeSn layer obtained by sputter epitaxy without using SiO₂ mask.

高 Sn 組成 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ エピタキシャル層の結晶性に堆積速度が及ぼす影響

Influence of Deposition Rate on Crystallinity of High-Sn-Content $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ Epitaxial Layers

名大院工¹, 名大未来研² °中塚 理^{1,2}, 壁谷 汰知¹, 柴山 茂久¹, 坂下 満男¹, 黒澤 昌志¹

Grad. Sch. Eng., Nagoya Univ.¹, IMaSS, Nagoya Univ.²

°O. Nakatsuka^{1,2}, T. Kabeya¹, S. Shibayama¹, M. Sakashita¹, and M. Kurosawa¹

E-mail: nakatsuka@nagoya-u.jp

【序論】高 Sn 組成 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 混晶層は、直接遷移化、バンドギャップ狭小化という特長を持ち、Si 集積回路プロセスとの親和性にも優れることから、中・遠赤外センサ、赤外マイクロ LED などの集積デバイス応用に期待されている。我々は、大格子定数 InP 基板上の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ エピタキシャル成長に関して、分子線エピタキシー法に比較して 4 倍程度の高速堆積が可能なスパッタリング法の活用により、Sn 析出領域の拡大を抑制し、25%の高 Sn 組成 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ エピタキシャル層をより広い範囲で形成できることを、以前、報告した[1]。今回、スパッタリング法における堆積速度の変化が、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ エピタキシャル層の結晶性や電子物性に及ぼす影響について、より詳細に調査した。

【試料作製】基板には、抵抗率 $10^7 \Omega\text{cm}$ の高抵抗 InP(001)ウェハを用いた。基板を硫酸溶液で化学洗浄後、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下の真空中で 450°C 、1 時間の熱処理を行い、清浄表面を得た。その後、RF スパッタリング法を用いて、膜厚 100 nm の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を成長温度 170°C で堆積した。設計 Sn 組成は 25%とし、Ge および Sn スパッタガンの各出力を調整し、堆積速度 2.9、4.2、6.1、9.0、および 13.1 nm/min の試料をそれぞれ作製した。

【実験結果および考察】いくつかの堆積速度における $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層堆積直後の反射高速電子線回折 (RHEED) パターンを図 1 に示す。最大の堆積速度 13.1 nm/min の試料においては、主に $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の 3 次元島状のエピタキシャル成長を示すスポット状のパターンが観測されており、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ エピタキシャル層が支配的に形成されることがわかる。一方で、堆積速度が 9.0 nm/min まで低下すると、多結晶成長を示すリング状の回折パターンが観測される。さらに堆積速度を 2.9 nm/min まで低下すると、リング状パターンは消失する一方で、 $1/3\{111\}$ 積層欠陥に由来すると見られる弱い回折スポットが観測される (図 1(a)中の矢印)。

各試料に対する顕微ラマン散乱スペクトルの測定から、いずれの試料においても 25%程度の高 Sn 組成 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 形成に対応する Ge-Ge 結合ピークが観測された。同スペクトルからは、Sn 組成 6%~10%の低 Sn 組成 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 領域の形成も確認された。光学顕微鏡観察の結果と総合して、堆積速度増大によって、低 Sn 組成領域の面積割合を減少できることがわかった。原子間力顕微鏡 (AFM) による表面構造観察からは、堆積速度増大とともに二乗平均粗さ (RMS) が 5 nm から 4 nm まで低減した。これらの結果より、スパッタリング法で統一された条件下でも $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 堆積速度の増大が、薄膜の結晶性や平坦性の改善に効果的であることが明確化された。講演当日は、諸分析結果に基づき、結晶成長や電子物性に堆積速度が及ぼす影響を総合的に議論する予定である。

【謝辞】本研究の一部は、JST/CREST (No. JPMJCR21C2)、JST/さきがけ (No. JPMJPR21B6)、および JSPS/科研費 (No. 21H01809) による支援の下、実施されました。

【参考文献】[1] 壁谷汰知ほか、2023 年 JSAP 秋季学術講演会、23a-A602-7.

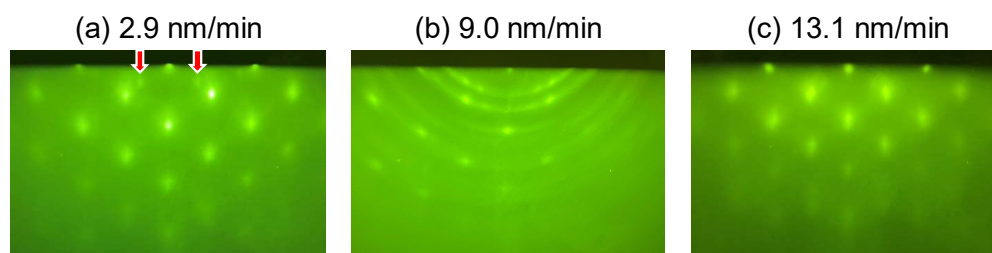


Figure 1. RHEED patterns of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{InP}$ samples prepared with the $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ deposition rate of (a) 2.9, (b) 9.0, and (c) 13.1 nm/min.

転写を用いた InP 格子整合系 GeSnOI MSM フォトディテクターの試作 InP-lattice-matched GeSnOI MSM Photodetector by Layer Transfer Technique

産総研¹, 名大院工² ○前田辰郎¹, 石井裕之¹, 張文馨¹

高木孝明², 柴山茂久², 黒澤昌志², 中塚理²

AIST¹, Nagoya University², Tatsuro Maeda¹, Hiroyuki Ishii¹, Wen-Hsin Chang¹,
Komei Takagi², Shigehisa Shibayama², Masashi Kurosawa², and Osamu Nakatsuka²

E-mail: t-maeda@aist.go.jp

【背景と目的】近年、GeSn を使った高品質な結晶成長やその赤外領域の光電子特性の研究の進捗が著しいが、Sn 組成 10%を超える GeSn 膜は結晶成長が困難なことから、その物性を含めて未知な部分が多い。これまでに我々は、InP 基板に格子整合した GeSn 膜の結晶成長に着目し、Sn 組成 25%を超える膜の結晶成長が可能であることを示してきた。今回、この GeSn/InP 基板の接合と InP 基板の除去で GeSnOI 構造を作成し、GeSn 膜単膜の MSM フォトディテクターの試作をしたので報告する。

【結果と考察】結晶成長には MBE 法もしくはスパッタ法を用い、InP 基板に格子整合するように Sn 組成を制御して成膜を実施した。図 1 に、InP 基板上に成長した GeSn エピタキシャル薄膜の転写方法を示す。GeSn 表面は Sn の析出等による凹凸が一部にあるため BCB(Benzocyclobutene)樹脂を使って SiO₂/Si 基板と接合させ、InP 基板を塩酸で選択的に除去することで GeSnOI 構造を得た。さらに、GeSnOI 構造のメサ加工と GeSnOI 表面の Al₂O₃ パッシベーション膜形成後、Ni/Au 金属でコンタクトを形成し平面型の MSM フォトディテクターを作製した。図 2 は、転写前後での GeSn 膜の移動度の比較である。移動度の劣化は見られず、転写による GeSn 層へのプロセスダメージは少ないと判断できる。逆に移動度は向上傾向で、これは Al₂O₃ 膜が GeSnOI 表面を効果的にパッシベーションした結果と予想される。図 3 は、1550nm の光を照射した際の、光電流の照射パワー依存性である。センシング領域は、50 x 100 μm² である。GeSnOI MSM の IV は、オーミック特性を示すものの、暗電流は ~1x10⁻⁵ A 程度と極めて高く、光電流の検出には適さない。暗電流の低減には、電極との界面にキャリアの障壁層を入れるのが効果的であるが、同時に光電流の検出感度の低下も招く。そこで、バイアス条件は 10mV と出来るだけ小さくし暗電流値を極力下げた状態にした上で、光電流をロックイン検出した。検出下限は、数 1pA 程度である。照射パワーが 0.04W/cm² から光電流の検出を確認し、1W/cm² まで線形的な増加を確認した。しかしながら、感度は ~3 x 10⁻⁶ A/W 程度と極めて低いことがわかった。また、光電流の電極間ギャップ長依存は観測できなかったことから、GeSn 層中で発生するフォトキャリアの大多数が電極に辿り着くことなく GeSn 層内で消失している可能性が高い。GeSn 膜のホール測定の結果からは、P 型のキャリア密度が 1x10¹⁹ cm⁻³ 程度であり、欠陥などによる意図しないキャリアの発生が観察されており、この欠陥がフォトキャリアの捕獲や再結合中心になっていると予想される。したがって、GeSn 膜の結晶性の向上、キャリア濃度低減が強く望まれる結果となった。

【謝辞】本研究は JST CREST (JPMJCR21C2)、JST さきがけ(JPMJPR21B6)の支援を受けたものです。

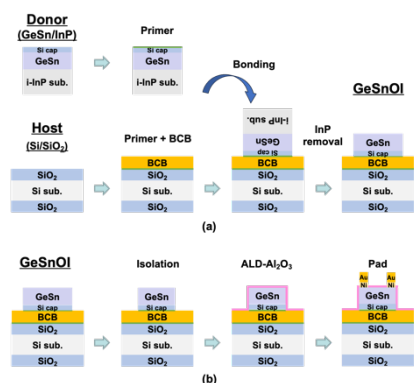


Fig. 1. Schematic of the process flow for (a) the layer transfer of InP-lattice-matched GeSn films on insulator and (b) fabrication of MSM photodetectors.

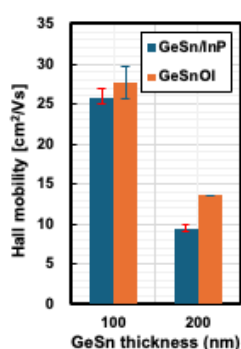


Fig. 2. Hall hole mobility of GeSn/InP and GeSnOI with different GeSn thicknesses.

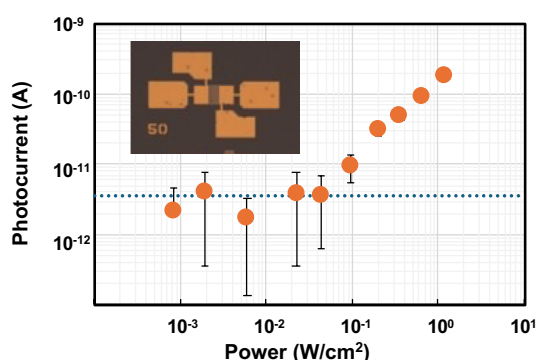


Fig. 3. The dependence of photocurrent on the incident power under 1550 nm light illumination with a bias of 10 mV. Blue dotted line is the noise level of our photocurrent measurement system. The inset shows the image of GeSnOI MSM photodetector.

GeSiSn/GeSn 二重障壁構造のエピタキシャル成長における H₂ 導入効果

Effect of H₂ introduction on epitaxial growth of GeSiSn/GeSn double barrier structure

名大院工¹, 名大未来研² ◯柴山 茂久¹, 石本 修斗¹, 坂下 満男¹, 黒澤 昌志¹, 中塚 理^{1,2}

Nagoya Univ.¹, IMASS, Nagoya Univ.² ◯Shigehisa Shibayama¹, Shuto Ishimoto¹,

Mitsuo Sakashita¹, Masashi Kurosawa¹, and Osamu Nakatsuka^{1,2}

E-mail: s-shibayama@nagoya-u.jp

[序論] Beyond 5G を担う次世代超高速無線通信システムではテラヘルツ帯通信に注目が集まっており、その光源として、室温で約 2 THz での発振報告^[1]のある共鳴トンネルダイオード (RTD) が有望視されている。我々は、既存 CMOS プロセスとの親和性に優れる IV 族半導体での RTD 実現を目指している。これまで、格子定数とバンドギャップを独立に制御できる IV 族三元混晶、GeSiSn^[2]を用いた GeSiSn/GeSn/GeSiSn 二重障壁構造 (DBS) を有する RTD の理論的な構造設計を行い、H₂ 雰囲気成長を駆使してデバイス試作したところ、共鳴トンネル効果に由来する負性微分抵抗の発現に実験的に成功した^[3]。しかし動作温度は 10 K という低温である。動作温度の高温化に向けて、GeSiSn や GeSn 膜中やヘテロ界面における欠陥密度低減によるバックグラウンド電流低減が必要不可欠である。

今回、GeSiSn や GeSn 層のエピタキシャル成長における H₂ ガス導入が各層の結晶性に与える影響に注目し、結晶性およびヘテロ界面急峻性の改善を検討した結果について報告する。

[試料作製] p-Ge(001)基板に対し化学洗浄および超高真空中熱処理による表面清浄化を行った後、分子線エピタキシー法により、図 1(a)に示す構造のエピタキシャル成長を行った。DBS 構造の各層の厚さは、我々の先行研究結果^[4]に基づいて設計してある。図 1(a)に、各層に対する H₂ ガス導入の有無、および成長温度を示した。(A) GeSiSn と GeSn 層の両方に H₂ ガスを導入した場合、(B) H₂ ガス導入をしなかった場合、(C) GeSn 層に対してのみ H₂ ガスを導入した場合の 3 条件で成長させた試料を準備した。なお、成長時の圧力は、H₂ ガス導入時は $\sim 10^{-2}$ Pa とし、導入なしの条件では $\sim 10^{-6}$ Pa とした。

[結果および議論] 図 1(b)は各試料の GeSiSn barrier 層、GeSn well 層、GeSiSn barrier 層成長直後の反射高速電子線回折 (RHEED) パターンである。下から上に、成長順で示している。GeSiSn と GeSn 層共に H₂ を導入した場合、第一層目の GeSiSn 層成長直後において、エピタキシャル成長を示すスポット状パターンに加えて、双晶成長に由来するスポット状パターンも観察された (図中黄色矢印)。その後、成長進行にともないエピタキシャル成長を示すスポット状パターンは丸状に近づき、双晶に由来するスポット状パターンの強度も増大したことから、島状構造形成・双晶や多結晶に近い構造の形成が促進されたことを示唆している。

一方で、H₂ 導入しなかった場合と GeSn 層にのみ H₂ 導入した場合では、エピタキシャル成長を示すスポット状パターンがストリーク形状に近い場合、平坦なエピタキシャル成長が実現できていると期待できる。最後の GeSiSn 層成長後には、双晶に由来するスポット状パターンも観察されるが、その強度は、GeSn 層にのみ H₂ を供給した試料の方が弱い。したがって、GeSn 層にのみ H₂ 導入した場合に、最も高品質にエピタキシャル成長できる可能性がある。X 線回折逆格子空間マッピングおよび透過電子顕微鏡による断面観察からも (掲載省略)、GeSn 層への選択的 H₂ 導入が、GeSiSn/GeSn ヘテロ構造の高品質形成に有効であることが分かった。

[謝辞] 本研究は JST さきがけ (JPMJPR21B6)、一部は、JST CREST (JPMJCR21C2) および JSPS 科研費 (基盤 B, 21H01809) の支援を受けて実施された。

[1] T. Maekawa *et al.*, *APEX* **9**, 024101 (2016). [2] P. Moontragoon *et al.*, *JAP* **112**, 073106 (2012). [3] S. Ishimoto *et al.*, *SSDM F-4-03* (2023). [4] 柴山ら, 第 71 回 応用物理学会春季学術講演会 (2024) 24p-P14-3.

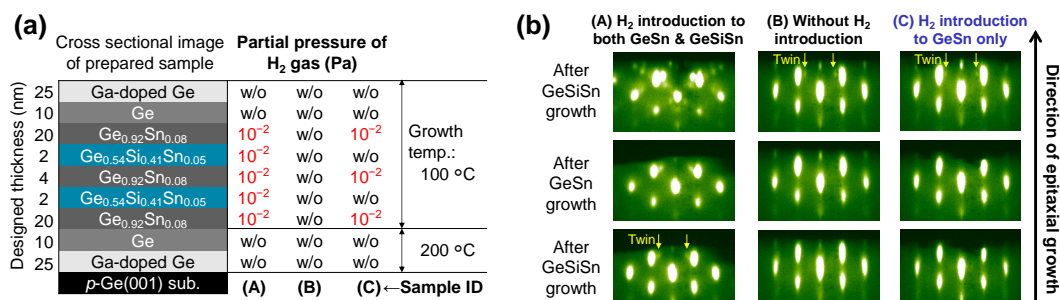


Figure 1 (a) Cross-sectional image of stacked structure used in GeSiSn/GeSn RTD. The growth conditions of each layer such as designed thickness, the H₂ gas partial pressure, and the growth temperature were shown. (b) in-situ RHEED patterns of GeSiSn barrier, GeSn well, and GeSiSn barrier for the three samples; (A) the sample with the H₂ introduction to both GeSiSn and GeSn, (B) without the H₂ introduction, and (C) with the H₂ introduction to the GeSn layer only.

高濃度 n 型ドーピングに向けた P/Ga 共添加 Ge 結晶の成長

Growth of P/Ga codoped Ge for heavily doped n -type Ge

石津岳, 古藤良翔, 母良田友, 石川靖彦, 山根啓輔 (豊橋技科大)

Gaku Ishizu, Haruto Koto, Tomo Horota, Yasuhiko Ishikawa, Keisuke Yamane (Toyohashi Tech.)

E-mail: ishizu.gaku.ge@tut.jp, yamane.keisuke.ue@tut.jp

光デバイスをシリコン基板上に集積する技術としてシリコンフォトンクスが注目されているシリコンとプロセス親和性の高いゲルマニウム(Ge)を用いて発光素子を実現する方法の一つとして、高濃度にリン(P)を導入することにより、 n -Ge 中で直接遷移的な発光を実現する試みがされている[1]。しかしながら、Ge 結晶中のリンの濃度は、固溶限($2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)以下の $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 程度に留まっていることから、未だ高効率発光には至っていない[2]。本研究では、P をドナーとし、ガリウム(Ga)を共添加することにより、Ge 結晶中の P の固溶限($2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)を超えた不純物濃度を実現できたので報告する。

結晶成長には固体ソース分子線エピタキシー(MBE)装置を使用した。Ge, Ga 原料は K セルにより供給し、P 原料はバルブドクラッカーセルにより供給した。Fig. 1 に作製したサンプルの層構造を示す。SIMS 分析を想定し、Ge 基板上に成長温度を変化させながら Ge:P,Ga と Ge:P 多層膜を交互に 50 nm ずつ成長した。Table.1 に成長条件を示す。

Fig.2 に多層膜成長時の RHEED パターンを示す。Ge:P,Ga および Ge:P ともに、成長温度 700°C から 500°C までストリークパターンを維持して成長した。Fig.3 に SIMS 分析結果を示す。Ge:P,Ga 層では最大で $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の P および Ga が検出され、Ge 中の P の固溶度を超える P 濃度が実現されている。比較対象となる Ge:P 層では P 濃度は最大でも固溶限程度に収まっている。したがって、Ga 共添加により、P の固溶限を超える P 濃度を実現できた。

ここで、Ge:P,Ga 層中において Ga および P の濃度は同程度と読み取れるが、SIMS 分析の性質上どちらの濃度が高いかを断定することは難しい。仮に両者の間に 10^{19}cm^{-3} 台の濃度差がある場合や、P のドーパントとしての活性化率が Ga を上回れば高濃度 n 型ドーピングが実現できる可能性を示唆している。また、今回得られた不純物濃度は Ge 結晶中において 1% 近くに達しており、III-V 族結晶と IV 族結晶が混晶化できることも示唆している。この

ことから、 n 型ドーピング特性に限らず、新たな混晶の物性も期待できる結果といえる。

【謝辞】

本研究は科研費基盤研究(B) #24K00923 および池谷科学技術振興財団の助成のもと行われた。

Table.1 Growth conditions

500°C	Ge:P
550°C	Ge:P,Ga
600°C	Ge:P
650°C	Ge:P,Ga
700°C	Ge-sub.

Ge Flux : $2 \times 10^{-5} \text{ Pa}$
P Flux : $4 \times 10^{-6} \text{ Pa}$
Ga Flux : $1.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$
$T_{\text{growth}} : 700^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$

Fig.1 Sample Structure

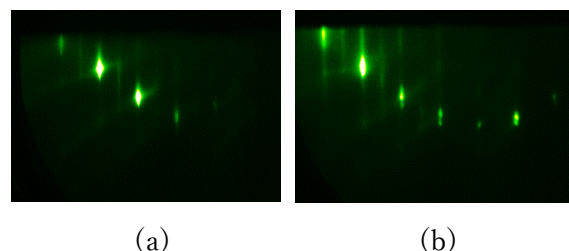


Fig.2 RHEED patterns of Ge:P,Ga layers grown at (a) 700°C (b) 500°C

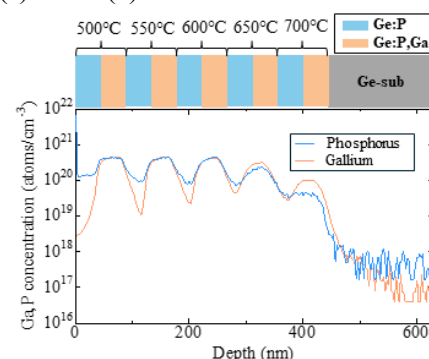


Fig.3 SIMS profiles of Ge:P,Ga and Ge:P layers grown at different temperatures

[1] T.K.P. Luong et al., Thin Solid Films **557**, 70 (2014).

[2] Naoki Higashitarumizu, Yasuhiko Ishikawa, Optics EXPRESS **25**, 21286 (2017).

15 結晶工学 | 一般セッション(口頭講演): 15.5 IV族結晶, IV-IV族混晶

[19p-B5-1~16] 15.5 IV族結晶, IV-IV族混晶

[19p-B5-1]

Ge-on-Si(111)へのクラック発生の観測とその抑制

○芝原 夕夏¹、菊岡 柊也¹、長尾 優希¹、溝口 稜太¹、山田 道洋¹、浜屋 宏平^{2,3}、澤野 憲太郎¹ (1.都市大、2.阪大基礎工 CSRN、3.阪大 OTRI)

[19p-B5-2]

選択的イオン注入によるSi(111)上の歪みSiGe/Geへのクラック伝搬抑制

○溝口 稜太¹、長尾 優希¹、芝原 夕夏¹、相川 茉由¹、山田 道洋¹、浜屋 宏平^{2,3}、澤野 憲太郎¹ (1.都市大、2.阪大基礎工 CSRN、3.阪大 OTRI)

[19p-B5-3]

Ge-on-Insulator上マイクロブリッジの作製と共振発光の観測

○吉川 修¹、井上 貴裕¹、小田島 綾華¹、石川 陸¹、横木 亮河¹、澤野 憲太郎¹ (1.都市大)

[19p-B5-4]

Si上Ge p-i-n LEDの作製と室温EL発光特性

○今井 広¹、青木 宇宙¹、菊岡 柊也¹、澤野 憲太郎¹ (1.都市大)

[19p-B5-5]

Ge on insulator 構造を用いた横型SiGe スピン伝導素子の作製

○大木 健司¹、菊岡 柊也²、吉川 修²、鋤釣 一³、森本 敦己³、山本 圭介³、宇佐見 喬政^{1,5}、服部 梓⁴、澤野 憲太郎²、浜屋 宏平^{1,5} (1.阪大基礎工CSRN、2.都市大理工、3.九大総理工、4.阪大産研、5.阪大OTRIスピン)

[19p-B5-6]

Co₂FeAl_{0.5}Si_{0.5}/Ge-pn接合を介した室温スピン信号の観測

○大木 健司¹、上田 信之介¹、菊岡 柊也²、山田 道洋²、藤井 峻平¹、宇佐見 喬政^{1,3}、澤野 憲太郎²、浜屋 宏平^{1,3} (1.阪大基礎工CSRN、2.都市大理工、3.阪大OTRIスピン)

[19p-B5-7]

分子線エピタキシー法を用いたメチル化ゲルマナン薄膜の形成

○中山 敦稀¹、松本 一步¹、柴山 茂久¹、坂下 満男¹、中塚 理^{1,2}、黒澤 昌志¹ (1.名大院工、2.名大未来研)

[19p-B5-8]

偏析GeSn極薄結晶の形成に向けたGe_{1-x}Sn_xエピタキシャル膜の表面処理

○松本 泰河¹、大田 晃生²、横川 凌^{3,4}、黒澤 昌志¹、坂下 満男¹、中塚 理¹、柴山 茂久¹ (1.名大院工、2.福岡大理、3.明治大理工、4.明治大MREL)

[19p-B5-9]

ポストアニールによるSn添加多結晶Ge薄膜(≤50nm)の粒径欠陥の不動態化

○橋本 隆¹、古賀 泰志郎¹、梶原 隆司¹、佐道 泰造¹ (1.九大システム情報)

[19p-B5-10]

分子線堆積法によるIV族カルコゲナイド薄膜の絶縁膜上成長

○松村 亮¹、張 秦強¹、馬 博文^{1,2}、Mahmoud Ahmed^{1,2}、深田 直樹^{1,2} (1.物質・材料研究機構、2.筑波大)

[19p-B5-11]

High Pressure Annealing Towards the Solid-Phase Crystallization of Thin-Film Germanium Sulfide

○Ahmed Mahmoud^{1,2}, Qinqiang Zhang¹, Ryo Matsumura¹, Naoki Fukata^{1,2} (1.NIMS, 2.Univ. of Tsukuba)

[19p-B5-12]

Growth of Uniform GeS Thin Films by Aluminum Catalyst

○Qinqiang Zhang¹, Ryo Matsumura¹, Naoki Fukata¹ (1.MANA-NIMS)

[19p-B5-13]

フレキシブル熱電変換素子応用に向けた多結晶Ge薄膜の低温合成と高出力因子の実現

○(DC)野沢 公暉¹、末益 崇¹、都甲 薫¹ (1.筑波大学院)

[19p-B5-14]

多結晶Ge層の厚膜合成とガラス上分光感度の初実証

○前田 真太郎^{1,2}、石山 隆光^{1,2}、末益 崇¹、都甲 薫¹ (1.筑波大院、2.学振特別研究員)

[19p-B5-15]

Si薄膜の二次電池負極応用 -界面層挿入による特性向上-

○江藤 葉¹、野沢 公暉¹、伊藤 玲音¹、末益 崇¹、都甲 薫¹ (1.筑波大)

[19p-B5-16]

スクリーン印刷と焼成による厚いGe-rich領域を伴うSiGe薄膜のSi基板上的エピタキシャル成長

○伊藤 耕平¹、勝部 涼司¹、今井 友貴²、宮本 聡^{1,2}、鈴木 紹太³、南山 偉明³、ダムリン マルワン^{3,4}、宇佐美 徳隆^{1,2,5} (1.名大院工、2.名大未来機構、3.東洋アルミ、4.阪大院工、5.名大未材研)

Ge-on-Si (111)へのクラック発生の観測とその抑制

Observation of crack generation in Ge-on-Si(111) and its suppression

芝原夕夏¹、菊岡柊也¹、長尾優希¹、溝口稜太¹、山田道洋¹、浜屋宏平^{2,3}、澤野憲太郎¹

¹ 東京都市大学、² 阪大基礎工 CSRN、³ 阪大 OTRI

Y. Shibahara¹, S. Kikuoka¹, M. Nagao¹, R. Mizoguchi¹, M. Yamada¹, K. Hamaya^{2,3}, K. Sawano¹

¹Tokyo City Univ., ²CSRN, Osaka Univ., ³OTRI, Osaka Univ.

E-mail: g2381241@tcu.ac.jp

1. はじめに

Si (111)基板上に高品質 Ge (111)膜を結晶成長することで、Si プラットフォーム上の次世代フォトニックデバイス、スピンドバイス等への応用が期待できる。Ge 薄膜は、膜厚を増加させるほど、貫通転位密度は減少し結晶性が向上すると期待できる一方、Si との熱膨張差により導入される引っ張り歪みによる結晶欠陥発生も危惧される。今回我々は、Ge 薄膜にクラックが発生すること、パターニング手法[1]によってその抑制が可能であることを報告する。

2. 実験方法と結果と考察

3 インチ Si (111)ウェハー上に、フォトリソグラフィーを用いて Fig. 1 のような円形メサパターンを形成し、固体ソース MBE を用いて Ge 膜を成長した。比較としてパターニングなしのウェハー上にも成長した。2 段階成長法により、40 nm の Ge 層を 350 °C で成長後、1-3 μm の Ge 層を 700 °C で成長した(Fig. 1)。

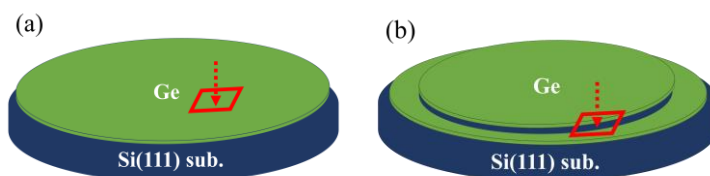


Fig. 1 Ge on Si (111) (a) without and (b) with patterning.

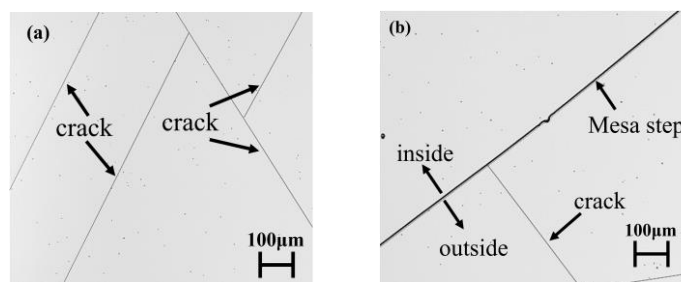


Fig. 2 Laser microscope surface images for Ge-on-Si (111) (a) without and (b) with patterning.

成長後の表面形状をレーザー顕微鏡で観察した。Fig. 2 (a)はパターニングを施していない試料 (Ge 膜厚 3 μm)の表面像である。この表面像から多くのクラックが Ge 膜内に形成されていることが分かったが、膜厚 2 μm 以下の Ge 膜からはクラックは観測されなかった。Ge 膜の引っ張り歪みは 0.2 %程度であり、以上の結果をその臨界膜厚と比較すると妥当な結果といえる。一方、Fig. 2 (b)は円形パターニングを施した試料の表面像であり、メサステップの外側で発生しているクラックが、ステップ内側に伝搬していないことが分かる。つまり、Ge へのクラック発生をパターニングによって抑制可能であることを示している。本研究の一部は科学研究費補助金(24H00034, 23H05455, 23H05458, 21H04635)の支援を受けて行われた。

[1] Y. Wagatsuma et al., Appl. Phys. Express 14 025502(2021).

選択的イオン注入による Si(111)上の歪み SiGe/Ge へのクラック伝搬抑制 Suppression of crack propagation in strained SiGe /Ge on Si(111) by selective ion implantation

東京都市大¹, 阪大基礎工 CSRN², 阪大 OTRI³

溝口 稜太¹, 長尾 優希¹, 芝原 夕夏¹, 相川 茉由¹, 山田 道洋¹, 浜屋 宏平^{2,3}, 澤野 憲太郎¹

Tokyo City Univ.¹, CSRN, Osaka Univ.², OTRI, Osaka Univ.³

R. Mizoguchi¹, M. Nagao¹, Y. Shibahara¹, M. Aikawa¹, M. Yamada¹, K. Hamaya^{2,3}, K. Sawano¹

E-mail: g2481280@tcu.ac.jp

1. はじめに

近年 Ge(111)は、電子移動度が高いことや、フォトニックデバイス、スピントロニクスへの応用が可能であることから注目されている[1]。また、Ge(111)上の歪み SiGe は、歪み導入による特性向上が期待されている。これまでに我々は、Ge-on-Si へ選択的イオン注入による局所欠陥導入をすることで、歪み SiGe 層に生じるクラックの伝搬を抑制できることを報告した[2]。本研究では、Si(111)基板表面へ選択的イオン注入を行うことで、さらにクラック伝搬抑制効果が向上し、高品質な歪み SiGe/Ge 構造が成長可能であることを報告する。

2. 実験方法、結果・考察

Si(111)基板に、一辺 600 μm の正方形パターンの外部のみ選択的にイオン注入を行った。その後、2 段階成長法により MBE で Ge 層を成長し、続けて歪み SiGe 層を成長した(Fig. 1)。歪み SiGe 層膜厚は、臨界膜厚を超える 250 nm としている。Fig. 2 に SiGe 成長前の Ge 層表面のレーザー顕微鏡像、および AFM 像を示す。イオン注入部分は欠陥導入により表面荒れが生じているが、正方形のイオン未注入領域は高い平坦性を保ち、高品質な Ge 層が形成されている。Fig. 3 は歪み SiGe 層成長後の表面像である。同条件でイオン注入を施していない Si 基板上に成長した試料では、全面にクラックが発生している一方、イオン注入を施した試料ではクラックが全く見られていない。これは正方形外部の欠陥領域の存在でクラックの伝搬が抑制されたためであると考えられる。以上の結果より、選択的イオン注入法が歪み SiGe を利用した各種デバイス応用に非常に有望であることを示している。本研究の一部は科研費 (21H04635, 23H05458, 23H05455, 24H0034) の支援を受けて行われた。

[1] K. Hamaya et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 51, 393001 (2018).

[2]長尾他、2024 春応物

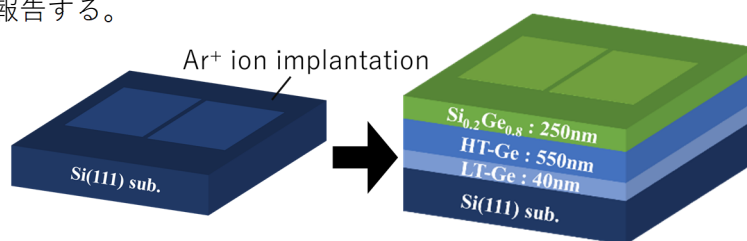


Fig. 1 Fabrication procedure of strained SiGe on Ge-on-Si(111) with selective ion implantation.

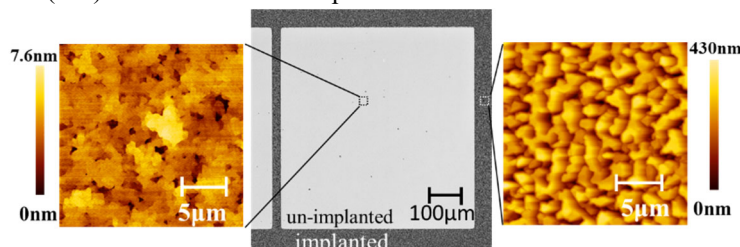


Fig. 2 Laser microscope and AFM surface images for Ge grown on selectively ion-implanted Si(111).

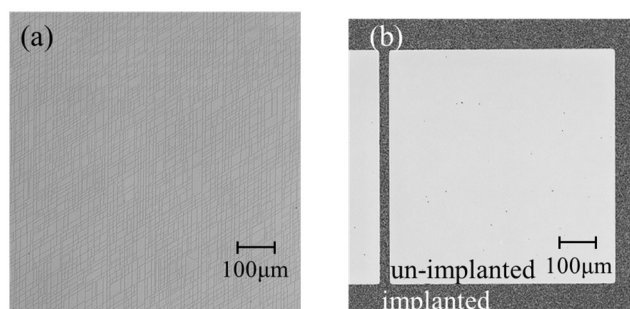


Fig. 3 Laser microscope surface images for the strained SiGe layers on (a) without and (b) with selective ion implantation into Si(111).

Ge-on-Insulator 上マイクロブリッジの作製と共振発光の観測

Fabrication of microbridges based on Ge-on-Insulator and observation of resonant light emission

東京都市大学 ○吉川修, 井上貴裕, 小田島綾華, 石川陸, 横木亮河, 澤野憲太郎

Tokyo City University

○Shu Yoshikawa, Takahiro Inoue, Ayaka Odashima, Riku Ishikawa, Ryoga Yokoki, Kentarou Sawano

E-mail: g2381279@tcu.ac.jp

1. はじめに

近年 Si プラットフォーム上の発光素子応用へ向けて Ge が注目を集めている。Si 上に Ge をエピタキシャル成長させた Ge-on-Si (GOS)では、Ge に引っぱり歪みが導入され、直接遷移確率が向上し発光効率が向上する。さらに、マイクロブリッジ構造を形成し Si 上から Ge を浮遊させることで、歪みを向上させ、大きな発光効率の向上が期待される[1]。しかし、Ge の下部のSiを選択エッチングする際に、(111)面が出てしまい、完全に浮遊させるのが難しい。そこで GOS と貼り合わせ法を組み合わせた Ge-on-Insulator (GOI)を形成すると、HF による BOX 層の選択エッチングにより容易に浮遊可能となる。さらに、GOI は GOS よりも大きな歪みが加わっているため、浮遊させた後により大きな歪み導入が期待される。本発表では GOI 上にマイクロブリッジを形成し、非常に大きな発光効率向上を確認したので報告する。

2. 実験方法・結果

Fig. 1 に試料作製プロセスを示す。Si (100)基板上に固体ソース MBE を用いて、低温 Ge 層 ($T_g = 350^\circ\text{C}$, 40nm)、高温 Ge 層 ($T_g = 700^\circ\text{C}$, 700 nm)を成長させ、アニール($T = 800^\circ\text{C}$)を行い、結晶性の改善を行った。この試料と熱酸化 Si (111)基板をアンモニア溶液処理後、室温で直接貼り合わせ、アニールを行うことで基板を結合させた。その後、機械研磨にて最上部の Si 層を 100 μm 程度まで薄くした後、KOH による選択エッチングにて完全に除去した。さらに CMP によって欠陥を多く含む低温 Ge 層を除去し、GOI を完成させた。この GOI にフォトリソグラフィでブリッジ構造をパターンニングし、ドライエッチングにより Si までエッチングした。最後に HF によって BOX 層を選択エッチングすることでブリッジを浮遊させた。

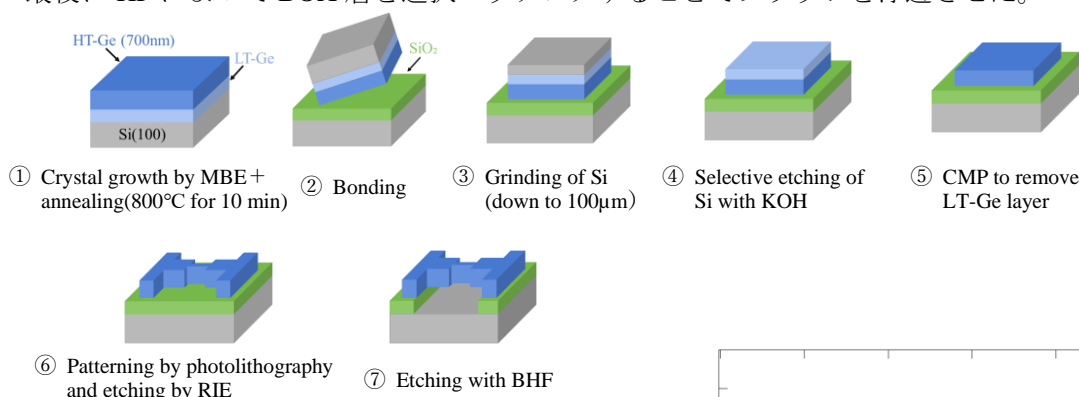


Fig. 1 Fabrication procedure of GOI Bridges.

Fig. 2 にマイクロブリッジ中心部から得られた室温 PL スペクトルを示す。ブリッジ形成により、ブリッジ形成前の GOI と比べ非常に大きな発光強度の増大、長波長側へのピークシフトが見られた。特に、ブリッジ幅 3 μm では、5 μm と比べ、より長波長側に強い共振ピークが確認できる。これはブリッジ内への光の強い閉じ込めの効果であると考えている。以上より、GOI 上に形成した歪み Ge マイクロブリッジは Si フォトニクスにおける高効率発光デバイスへの応用が期待できる。本研究の一部は科研費 (21H04635, 23H05458, 23H05455, 24H0034) の支援を受けて行われた。

[1] M. J. Suess et al. Nat. Photonics 7: 466, 2013

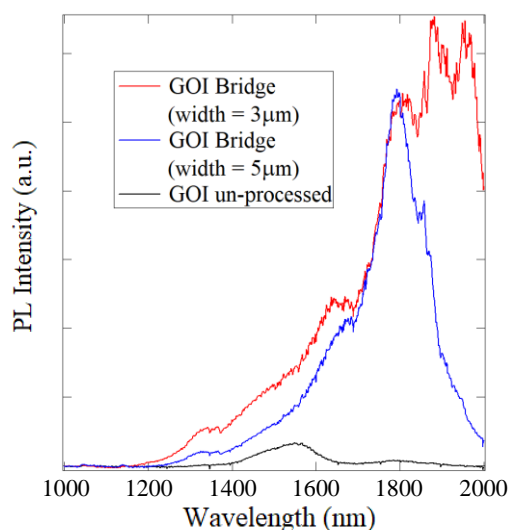


Fig. 2 Room temperature PL spectra for GOI microbridges and un-processed GOI.

Si 上 Ge p-i-n LED の作製と室温 EL 発光特性

Fabrication of Ge p-i-n LEDs on Si and room-temperature EL emission characteristics

東京都市大学 総合研究所 ○今井 広、青木 宇宙、菊岡 柊也、澤野 憲太郎

○H. Imai, S. Aoki, S. Kikuoka, K. Sawano Adv. Res. Lab., Tokyo City Univ.

E-mail: g2381215@tcu.ac.jp

1. はじめに 近年、チップ消費電力を削減するために光電融合技術が注目され、Si プラットフォーム上の光源として、Si 上に直接エピタキシャル成長が可能である Ge が注目されている。特に、Si 上に成長させることで歪みが導入され、直接遷移確率が増大する。我々はこれまでに、Ge-on-Si(100)構造を用い、試料表面と裏面に電極を配置した両面電極構造 LED を作製し、室温 EL 発光を得ている[1]。しかしながら、この構造では、Ge/Si 界面近傍の欠陥層をキャリアが流れるため、キャリアの損失が問題であった。そこで本研究では、より発光効率を高めるため、上部で電極を取ることで、欠陥層を電流が流れない LED 構造を作製し、低注入電流で非常に強い室温 EL 発光を観測したので報告する。

2. 試料作製 Fig. 1 に、作製した Ge-on-Si LED 構造の模式図を示す。Ge p-i-n 構造は、固体ソース MBE を用いて成長した。初めに、2 段階成長法を用いて n 型 Si(100)基板上に、高品質な引っ張り歪み Ge 層を成長させた。高温 Ge 層(HT-Ge 層)には Ga をドーピングし、次に 350°C に下げて、Ge 活性層(i-Ge 層)と P ドープ Ge 層 500 nm を成長させた。低抵抗コンタクト形成のために、P の δ ドーピングを行った。その際、表面偏析を防ぐために、2 原子層の極薄 Si 層(UT-Si 層)を挿入した。最後に、Ge 層(7 nm)にてキャッピング(Ge cap)を行った。成長した基板をフォトリソグラフィと反応性イオンエッチングによって Ga ドープ層までエッチングして、円形メサ型ダイオードにした。最後に、メサ上部と Ga ドープ層にコンタクトとして Au を蒸着し、さらにダイオード周囲をメサエッチングした。

3. 結果と考察 Fig. 2 に室温で得られた EL スペクトルを示す。注入電流密度を上げていくと電流密度が 0.6 kA/cm² を超えたあたりで急激に発光強度が上昇し、1780 nm 付近に強いピークが現れ、さらに長波長側で鋭いピークが現れた。両面電極構造に比べてより低注入電流で強い発光が得られ、これは、上部電極のみの LED 構造とすることで、Ge/Si 界面近傍の欠陥層をキャリアが流れなくなった効果と考えられる。以上の結果より、本研究で作製した Ge p-i-n LED は、Si プラットフォーム上の光源（レーザー）実現の高い可能性を有する有望な構造であると言える。

本研究の一部は、科学研究費補助金(21H04635, 23H05458, 23H05455, 24H00034)の支援を受けて行われた。

[1] K. Yamada et al., APEX 14, 045504 (2021).

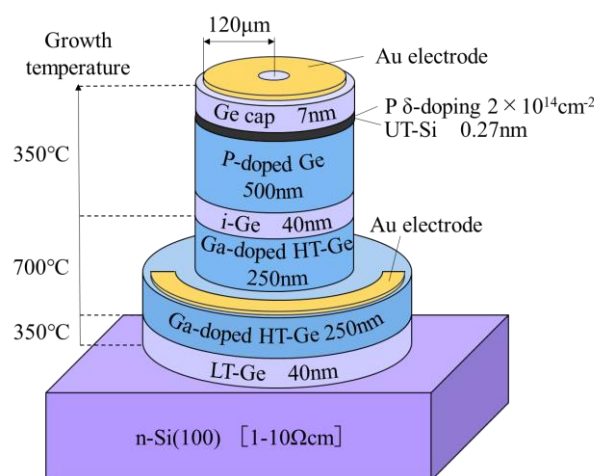


Fig. 1 Fabricated Ge p-i-n LED structure

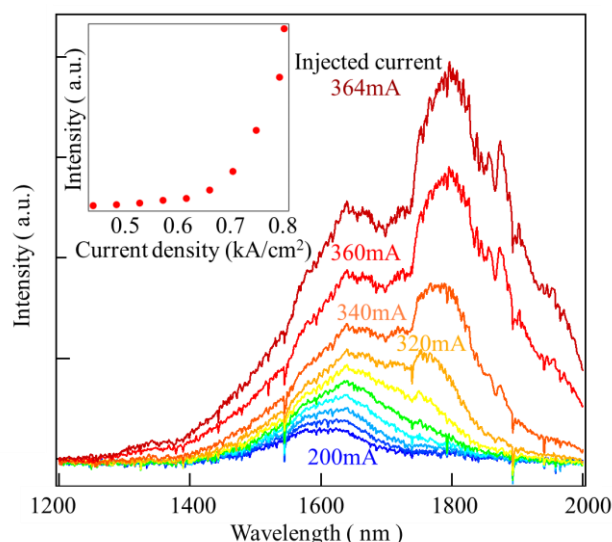


Fig. 2 Room-Temperature EL spectra for Ge p-i-n LEDs. The inset shows the EL intensity at 1777 nm as a function of current density.

Ge on insulator 構造を用いた横型 SiGe スピン伝導素子の作製

Fabrication of lateral SiGe spin transport devices on Ge on insulator

阪大基礎工 CSRN¹, 都市大理工², 九大総理工³, 阪大産研⁴, 阪大 OTRI スピン⁵

○大木健司¹, 菊岡柊也², 吉川修², 鎌釣一³, 森本敦己³,

山本圭介³, 宇佐見喬政^{1,5}, 服部梓⁴, 澤野憲太郎², 浜屋宏平^{1,5}

CSRN, Osaka Univ.¹, Adv. Res. Lab., Tokyo City Univ.², IGSES, Kyushu Univ.³,

SANKEN, Osaka Univ.⁴, OTRI, Osaka Univ.⁵

Kenji Oki¹, Shuya Kikuoka², Osamu Yoshikawa², Hajime Kuwazuru³, Atsuki Morimoto³,

Keisuke Yamamoto³, Takamasa Usami^{1,5}, Azusa N. Hattori⁴, Kentarou Sawano², Kohei Hamaya^{1,5}

E-mail: u614419h@ecs.osaka-u.ac.jp

我々は Ge 系半導体スピンドバイスの実現に向けて、チャネル材料に歪み $\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}$ を導入することで Ge に比べて室温でのスピン拡散長の向上に成功してきた[1]. 今後、光スピンドバイス等に応用するためには、Ge on insulator (GOI)構造上に歪み SiGe 層を形成し、スピンドバイスを実現する必要がある. 本研究では、GOI 構造を作製する過程で CAlyst-Referred Etching (CARE)処理を導入することで Ge 層を平坦化し、その上の SiGe 層及び強磁性体層の品質の向上を図った.

Fig. 1 に作製した構造の模式図を示す. 熱酸化炉で Si(111)基板に作製した SiO_2 層と、分子線エピタキシー(MBE)を用いて Si(111)基板に Ge を ~ 540 nm 結晶成長した GOS 基板を貼り合わせた後、GOS 側の Si を機械研磨と TMAH ウェットエッチングで除去した. 露出した Ge 層を CARE 法で平坦化した後、MBE 法で歪み $\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}$ 層 ~ 140 nm, P(リン)層を δ ドープした Ge 層を ~ 10 nm, Fe 終端層を ~ 0.7 nm, $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ (CFAS)強磁性層を ~ 10 nm 成長した.

Fig. 2 にウェットエッチングで露出した Ge 層表面(a), CARE 後の Ge 層表面(b), SiGe 層を成長させた表面(c)の AFM 結果を示す. CARE を利用することで Ge 層の表面粗さが改善され、SiGe 層を成長した後の表面も RMS を 1.0 nm 程度に抑えることに成功している. Fig. 3 には GOI 上 SiGe に作製した横型スピン素子の SEM 写真を示す. 講演会ではスピン伝導特性に関しても報告する.

本研究は、JSPS科研費(19H05616, 24H00034), 文部科学省「スピントロニクス学術研究基盤と連携ネットワーク拠点(Spin-RNJ)」の支援を受けて行われた.

[1] T. Naito *et al.*, Phys. Rev. Applied **18**, 024005 (2022).

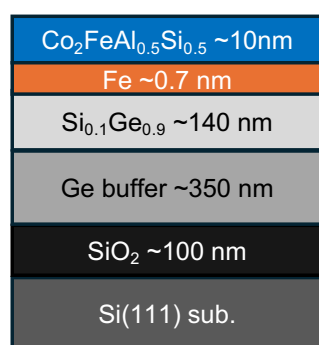


Fig. 1: Schematic of the CFAS/Fe/SiGe structures grown on GOI.

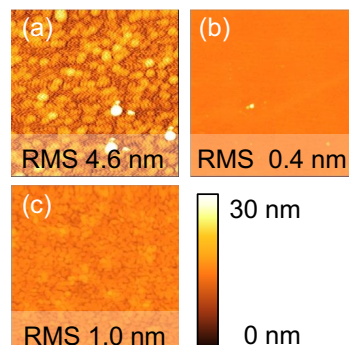


Fig. 2: AFM images of the GOI structure after (a) the wet etching and (b) CARE process and (c) SiGe surface.

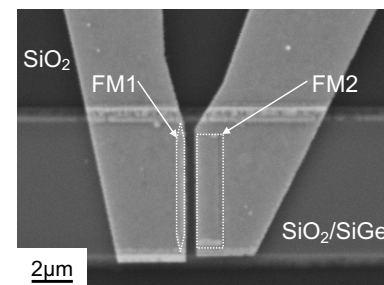


Fig. 3: SEM image of the fabricated lateral spin-valve device.

Co₂FeAl_{0.5}Si_{0.5}/Ge-*pn* 接合を介した室温スピン信号の観測

Observation of room-temperature spin signals through Co₂FeAl_{0.5}Si_{0.5}/Ge-*pn* junctions

阪大基礎工 CSRN¹, 都市大理工², 阪大 OTRI スピン³

○大木健司¹, 上田信之介¹, 菊岡柊也², 山田道洋², 藤井竣平¹,

宇佐見喬政^{1,3}, 澤野憲太郎², 浜屋宏平^{1,3}

CSRN, Osaka Univ.¹, Adv. Res. Lab., Tokyo City Univ.², OTRI, Osaka Univ.³

Kenji Oki¹, Shinnosuke Ueda¹, Shuya Kikuoka², Michihiro Yamada², Shunpei Fujii¹,

Takamasa Usami^{1,3}, Kentarou Sawano², Kohei Hamaya^{1,3}

E-mail: u614419h@ecs.osaka-u.ac.jp

Ge を用いたスピン MOSFET 構造が研究されているが[1], ゲートスタック構造を低温で作製する制約があるため, MOSFET 動作に種々の課題が残っている. もし, 電流の ON/OFF 制御に量子力学的バンド間トンネル (BTBT) 伝導の制御を使用したトンネル FET(TFET)構造と, スピン注入技術を融合できれば, スピン TFET の実現も期待される. 今回, 室温でスピン伝導の観測実績がある横型スピバルブ (LSV) デバイス構造[2]に TFET の制御部となる *pn* 接合構造を組み込んで, 室温スピン伝導の観測に挑戦した.

Fig. 1 は作製した Co₂FeAl_{0.5}Si_{0.5}/Ge-*pn* 接合[(a)]とその構造を有する LSV 素子[(b)]の模式図である. *pn* 接合は *n*⁺Ge 層(140 nm, *n* = 1 × 10¹⁹ cm⁻³)と *p*⁺Ge 層(7 nm, *p* = 1 × 10¹⁹ cm⁻³)から成り, スピン注入源は Fe 層(0.7 nm)と強磁性ホイスラー合金である Co₂FeAl_{0.5}Si_{0.5} 層(10 nm)の 2 層構造である[2]. 電気特性およびスピン輸送の測定のために, 電子線ビームリソグラフィと Ar イオンミリングを使用して LSV デバイス構造に微細加工した. Fig. 2 には 295 K で測定した 2 端子局所スピン信号を示す. 8 K から 295 K の範囲において明瞭な局所スピン信号されたが, *p*⁺Ge 層を介しているために, *n*⁺Ge 層のみの場合[2]と比較してスピン信号の減少が観測された.

本研究は JSPS 科研費(19H05616, 24H00034)、文部科学省「スピントロニクス学術研究基盤と連携ネットワーク拠点(Spin-RNJ)」の支援を受けて行われた.

[1] K. Yamamoto *et al.*, Mat. Sci. Semicon. Proc. **167**, 107763 (2023). [2] M. Yamada *et al.*, NPG Asia Mater. **12**, 47 (2020).

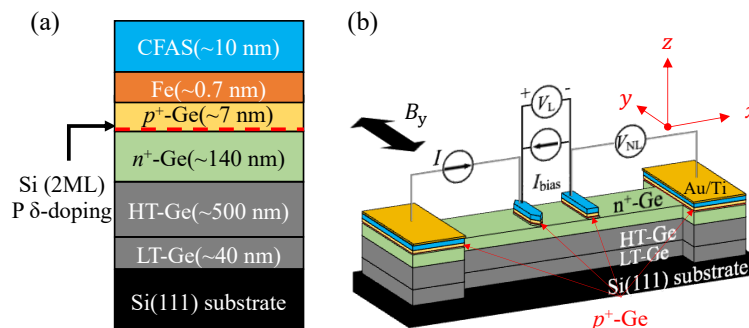


Fig. 1: (a) Schematic of the cross section of the grown FM/SC heterostructures on Si(111). (b) Schematic of the fabricated LSV device and terminal configurations of four-terminal nonlocal and two-terminal local magnetoresistance measurements.

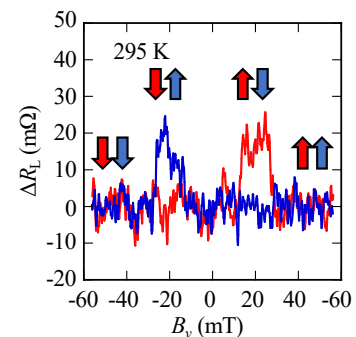


Fig. 2: Local magnetoresistance curve of the fabricated device at 295K.

分子線エピタキシー法を用いたメチル化ゲルマナン薄膜の形成 Formation of methylated germanane layers by molecular beam epitaxy

名大院工¹, 名大未来研²

○中山 敦稀¹, 松本 一步¹, 柴山 茂久¹, 坂下 満男¹, 中塚 理^{1,2}, 黒澤 昌志¹

○Atsuki Nakayama¹, Kazuho Matsumoto¹, Shigehisa Shibayama¹, Mitsuo Sakashita¹,
Osamu Nakatsuka^{1,2}, and Masashi Kurosawa¹

(1. Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ., 2. IMASS, Nagoya Univ.)

E-mail : nakayama.atsuki.r0@s.mail.nagoya-u.ac.jp, kurosawa@nagoya-u.jp

【研究背景】 座屈した Ge 原子層にメチル基を修飾したメチル化ゲルマナン(GeCH_3)は、水素化ゲルマナン(GeH)に比べ熱安定性に優れることが明らかとなっている[1]. 加えて、バルク Si や Ge に比べ高い正孔移動度($1.4 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (アームチェア方向)[2])を持つと予測されており、次世代半導体材料としての応用が期待されている. 先行研究のほとんどにおいて、フレーク状の試料合成が行われてきた. 最近では、フレーク状 GeCH_3 を用いたバックゲートトランジスタにおいて比較的高い正孔移動度($380 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ @室温)が報告されている[3]. 我々は、結晶のサイズや方位が制御された薄膜状の試料を用いれば、移動度の異方性の検証も容易になると考えている. その足がかりとして、今回は分子線エピタキシー法により形成した CaGe_2 エピタキシャル層から GeCH_3 薄膜の形成に取り組んだので報告する.

【実験方法および結果】 GeCH_3 薄膜の形成手順は以下の通りである. 分子線エピタキシー法を用い、 $\text{Ge}(111)$ 基板上に CaGe_2 薄膜(膜厚:20 nm, 基板温度:560 °C)を形成した. メチル基修飾プロセスは、フレーク試料に関する先行研究[4]を参考に行った. 具体的には、室温・窒素雰囲気中において、薄膜試料をヨードメタン溶液($\text{CH}_3\text{I}:\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}=3:1:6$ (モル比))に4日間浸漬させた. 最後に、残留した CaI_2 を取り除くため CH_3CN で洗浄した.

X 線回折法(XRD)を用い、薄膜試料の結晶構造を評価した. CaGe_2 薄膜からは、回折角 $2\theta = 17.36^\circ$ および 35.12° にそれぞれ $2\text{H-}\text{CaGe}_2$ 002 および 004 に帰属されるピークが観測された(Fig. 1(a)). ヨードメタン溶液に浸漬後、これらの回折ピークは消失し、回折角 $2\theta = 10.09^\circ$ に GeCH_3 002 に帰属される新たなピークが出現した(Fig. 1(c)). これは粉末試料に関する先行研究[1]の報告と一致する. また、 GeH 薄膜試料の 002 の回折角(14.87°) [5]よりも低角度側に位置しており、メチル基修飾により層間距離の 47%増大に対応する($\text{GeH}:0.60 \text{ nm} \rightarrow \text{GeCH}_3:0.88 \text{ nm}$). 以上、薄膜試料においても、ヨードメタン溶液浸漬による GeCH_3 薄膜の形成を確認できた.

【謝辞】本研究の一部は、JSPS 科研費(Nos. 22H05456, 23K17760, 24H00850)により実施されました.

【参考文献】[1] S. Jiang *et al.*, Nat. Commun. **5**, 3389 (2014). [2] Y. Jing *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 4252 (2015). [3] Y. Hiraoka *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 030905 (2024). [4] Clement Livache *et al.*, Appl. Phys. Lett. **115**, 052106 (2019). [5] 松本一步ら, 第71回応用物理学会春季学術講演会, 23a-22A-2 (2024).

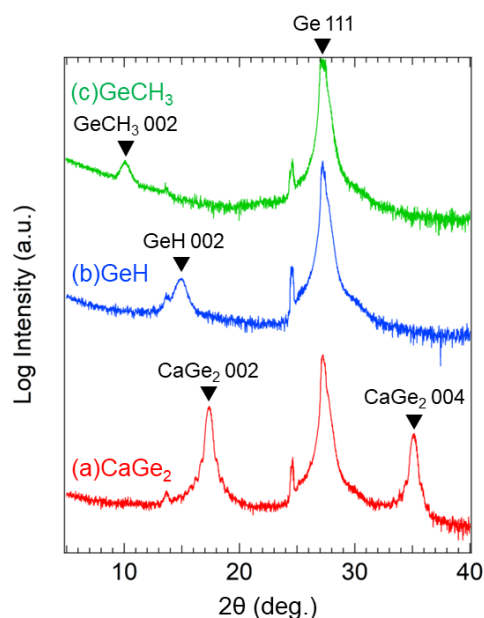


Figure 1 XRD $2\theta/\omega$ scans obtained from CaGe_2 layers on $\text{Ge}(111)$ substrates (a) before and (c) after methylated treatment in the iodomethane solution. The immersion time was 4 days. For comparison, that for GeH layers synthesized from CaGe_2 layers is also shown in (b) [5].

偏析 GeSn 極薄結晶の形成に向けた $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ エピタキシャル膜の表面処理

Surface treatment of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ epitaxial layer

toward the formation of ultra-thin segregated GeSn crystal

名大院工¹, 福岡大理², 明治大理工³, 明治大 MREL⁴

○松本 泰河¹, 大田 晃生², 横川 凌^{3,4}, 黒澤 昌志¹, 坂下 満男¹, 中塚 理¹, 柴山 茂久¹

Nagoya Univ.¹, Fukuoka Univ.², Meiji Univ.³, MREL⁴

○Taiga Matsumoto¹, Akio Ohta², Ryo Yokogawa^{3,4},

Masashi Kurosawa¹, Mitsuo Sakashita¹, Osamu Nakatsuka¹, and Shigehisa Shibayama¹

E-mail: matsumoto.taiga.k0@s.mail.nagoya-u.ac.jp, s-shibayama@nagoya-u.jp

【研究背景】ポストグラフェン材料として注目を集めているIV族二次元材料の中でも、我々はゲルマネンよりも更に大きなバンドギャップを有すると考えられる GeSn 極薄膜 (GeSn-NS) の合成を目指している。大気中でも安定な形でIV族二次元材料合成が可能な表面偏析法^[1,2]を応用し、これまで、Al/ $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ (111)構造からの表面偏析法により、GeSn-NS が合成可能であることを実証した^[3]。しかし、GeSn 偏析層は非晶質構造であり、その結晶化が課題である。Al/ $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 界面に $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の酸化物が存在しており、これが偏析層および Al の結晶性や層交換現象に影響を与えていると考えられる。

本研究では、偏析 GeSn-NS 結晶化に向けた足掛かりとして、Al 成長前の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ エピタキシャル膜の表面処理方法を検討し、酸化物を含有しない GeSn 偏析が出来る可能性を明らかにしたので報告する。

【試料作製手順】Ge(111)基板上に分子線エピタキシー (MBE) 法により、膜厚 20–30 nm の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ (111) (Sn 組成:10%) を、成長温度 150 °C でエピタキシャル成長した。続いて、先行研究^[4]を参考に 1% の希釈フッ酸溶液 (DHF) や、DHF および塩酸 (HCl) との混合溶液を用いて $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 表面酸化物除去を検討した。その後、抵抗加熱蒸着法にて膜厚 30 nm の Al 層を、堆積温度 100 °C で堆積した。一部試料では、Al 層堆積前に 300 °C、30 min の真空中加熱処理による表面清浄化を実施した。

【結果および議論】Fig.1 に、DHF に対して HCl を様々な割合で混合した溶液に浸漬した後の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 表面の、Ge および Sn 酸化物の割合と対応する原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示す。Ge および Sn 酸化物の割合は、X 線光電子分光 (XPS) 法から Ge 3d および Sn 3d_{5/2} 光電子スペクトルを取得し、0 価のピークに対する酸化物ピークの面積強度比に対応する。HCl 濃度増大にともない、Ge および Sn 表面酸化物が共に減少することが分かる。特に HCl 濃度が 20% の場合では、AFM 像から、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 特有の粒上表面が現れたことから、酸化物が有効的に除去できたことが示唆される。

Fig.2 は、Al を堆積した試料の XPS Ge 3d および Sn 4d 光電子スペクトルである。DHF のみの表面洗浄では、表面偏析 GeSn に、Ge および Sn 酸化物が含まれるのに対し、20%-HCl と DHF との混合溶液浸漬した後に真空中熱処理を行った試料では、偏析物の含有酸化物量を低減できることが分かった。

以上より、DHF と HCl の混合溶液が $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の表面酸化物除去に有効であること、および $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の表面処理方法の改善により、偏析 GeSn の含有酸化物の除去も可能であることが分かった。

[1] M. Kobayashi *et al.*, *JJAP* **59**, SGGK15 (2020). [2] K. Matsushita *et al.*, *JJAP* **61**, SH1012 (2022). [3] 松本泰河 他, 2023 年 第 84 回 応用物理学会 (秋季), 22p-P03-1. [4] M. Bouschet *et al.*, *Microelectronic Eng.* **253**, 111663 (2022).

本研究は JSPS 科研費 (挑戦的研究 (萌芽), 23K17745), 一部はキャノン財団, JST PRESTO (JPMJPR21B6), JST CREST (JPMJCR21C2), JSPS 科研費 (基盤 B, 21H01809, 22H01524) の支援を受けて実施された。

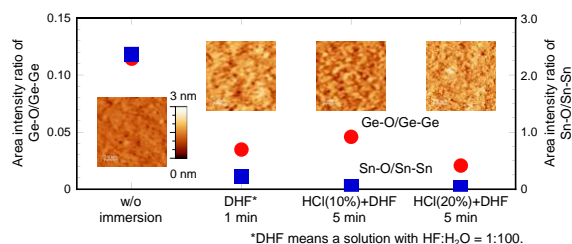


Fig.1 Area intensity ratio of oxide peak and 0⁺ peak of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ surface and corresponding AFM images after immersing into DHF and HCl mixture solutions.

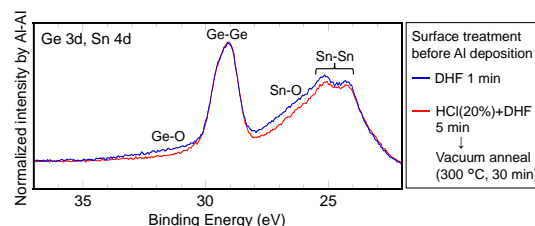


Fig.2 Ge 3d and Sn 4d core-line spectra normalized by Al-Al signals of Al2p spectra for Al/ $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ (111) structure subjected to the surface treatment of (a) DHF immersion for 1 min and (b) DHF and 20%-HCl mixtures for 5 min and vacuum annealing.

ポストアニールによる Sn 添加多結晶 Ge 薄膜(≤50nm)の
粒径欠陥の不動態化

Passivation of grain-boundary-defects in Sn-doped polycrystalline Ge thin films (≤50nm)
by post annealing

九大・システム情報 橋本 隆, 古賀 泰志郎, 梶原 隆司, 佐道 泰造
Kyushu Univ., R. Hashimoto, T. Koga, T. Kajiwara, T. Sadoh

E-mail : hashimoto.ryu.521@s.kyushu-u.ac.jp

【はじめに】 高性能薄膜デバイス実現のため、Si より高キャリア移動度を有する Ge が注目されている[1]。我々は、絶縁基板上における Ge 薄膜の固相成長を検討し、微量 Sn 添加とキャップおよび下地層の付加により Ge 薄膜(膜厚:≤50nm)の移動度が向上することを明らかにしてきた[2,3]。しかし、移動度が向上するものの、キャリア濃度が上昇する課題も明らかになっている[3]。今回、ポストアニールによりキャリア濃度の低減を実現したので報告する。

【実験方法】 石英基板上に a-Si 下地(膜厚:10nm)を堆積し、その上に a-GeSn 層(Sn:濃度 2%, 膜厚:50nm)と a-Si キャップ(5nm)を堆積した(Fig.1)。その後、N₂ 中で熱処理(450℃, 20h)を行った。

【結果と考察】 熱処理後の試料の移動度とキャリア濃度を Fig. 2 に”SPC”として示す。高い移動度(約 300cm²/Vs)を示すが、キャリア濃度も約 1x10¹⁸cm⁻³ と高い。キャリア濃度の低減を目指し、N₂ 中でポストアニール(500℃, 4h)を行った(Fig. 2 の”PA1”)。しかし、移動度、キャリア密度ともにほとんど変化しなかった。次に、キャップを除去してポストアニールを行った(Fig. 2 の”PA2”)。高い移動度を維持しつつ、キャリア濃度が約 50%も低減することが明らかとなった。粒界解析を行った結果を Fig. 3 に示す。ポストアニール後、粒界トラップ密度が約 36%も減少することが明らかとなった。この現象は、ポストアニール雰囲気中に含まれる微量 O₂ による粒界欠陥の不動態化[4]に起因すると考えられる。【文献】 [1] Miyao, JJAP 56, 05DA06 (2017), [2] Xu, APL 115, 042101 (2019), [3] Nagano, MSSP 165, 107692 (2023), [4] Kabuyanagi, TSF 557, 334 (2014).

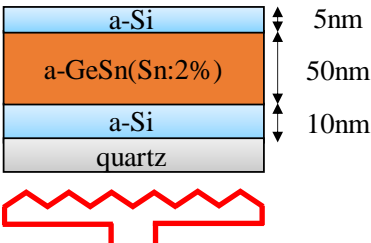


Fig.1 Initial sample structure.

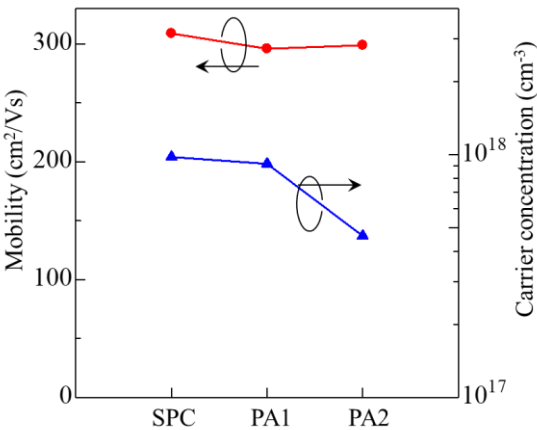


Fig.2 Carrier mobility and carrier concentration.

	SPC	PA2
E _B (meV)	4.2	4.3
Q _t (cm ⁻²)	5.6 × 10 ¹¹	3.6 × 10 ¹¹
N (cm ⁻³)	1.0 × 10 ¹⁸	4.3 × 10 ¹⁷

Fig.3 Summary of energy barrier height E_B, trapping state density Q_t at grain boundaries, and carrier concentration N before and after PA2.

分子線堆積法による IV 族カルコゲナイド薄膜の絶縁膜上成長

Growth of IV-VI thin-films on insulator by molecular beam deposition

物質・材料研究機構 MANA¹, 筑波大学²

○松村 亮¹, 張 秦強¹, 馬 博文^{1,2}, Ahmed Mahmoud^{1,2}, 深田 直樹^{1,2}

NIMS-MANA¹, Univ. Tsukuba²

○Ryo Matsumura¹, Qinqiang Zhang¹, Bowen Ma^{1,2}, Ahmed Mahmoud^{1,2}, Naoki Fukata^{1,2}

E-mail: MATSUMURA.Ryo@nims.go.jp

【背景】

硫化スズ(SnS_x)や硫化ゲルマニウム(GeS_x)などの IV 族カルコゲナイド材料は、次世代トランジスタや太陽電池、リチウムイオン電池の負極材など、幅広い応用が期待されている。その成長手法として気相法[1], 反応スパッタリング法[2]等が報告されているが、今回我々は高い真空度で清浄堆積が期待でき、膜厚制御性も良好な分子線堆積法を検討したので報告する。

【実験手法】

100 nm 厚の熱酸化膜を有する Si(100)基板を洗浄後、分子線堆積装置(ベース圧: $\sim 10^{-6}$ Pa)にて基板加熱(T_{sub} : RT-500°C)を行いながら Sn と S を供給し、 SnS_x 堆積を試みた。Sn 供給源としては固体ソース K セルを用いた一方、通常の S 分子は反応性に劣る 8 員環構造を取るため、S 蒸発源の先端に Ar プラズマ発生室を有するクラッキングセルを用いた[Fig. 1]。

【結果】

成膜後の試料の XRD 測定結果を Fig. 2 に示す。 T_{sub} : 200-300°C にて堆積した試料において $\text{SnS}(400)$ 由来のピークが観測され、 SnS の結晶化が示唆された。一方 T_{sub} : 350°C 以上の試料ではピークが消失しているが、膜厚評価の結果、これらの試料では SnS 膜の消失が確認されたことから[Fig. 3]、これは基板温度上昇に伴う SnS の再蒸発に起因すると考えられる。また膜中の Sn/S 組成比については SnS の化学量論比を維持していることが判明した[Fig. 3]。当日は同手法を用いて GeS_x 成長を試みた結果についても報告する予定である。

[1] Q. Zhang et. al., ACS Appl. Nano Mater. 6, 6920 (2023)

[2] 茂田井大輝他, 第 71 回応物春季 23p-12L-10 (2024)

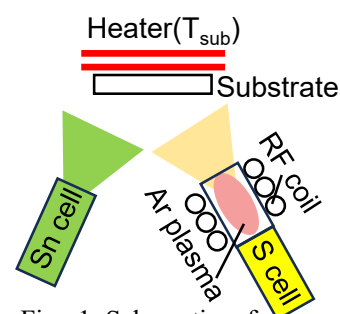


Fig. 1 Schematic of the experiment

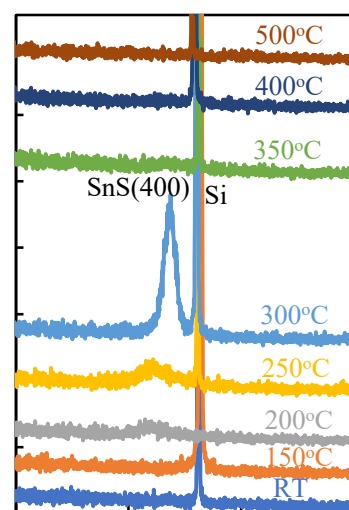


Fig. 2 XRD result of samples fabricated with various T_{sub}

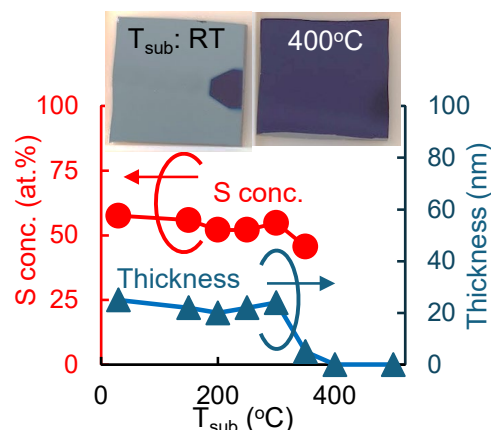


Fig. 3 S concentration and film thickness after deposition with various T_{sub} . Photos of samples are shown as insets.

High Pressure Annealing Towards the Solid-Phase Crystallization of Thin-Film Germanium Sulfide

National Institute for Materials Science - Research Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA)¹, The University of Tsukuba², [○]Ahmed Mahmoud^{1,2}, Qinqiang Zhang¹, Ryo Matsumura¹, Naoki Fukata^{1,2}

E-mail: mahmoud.ahmedmohammedfuad@nims.go.jp

Introduction and Background

Germanium Sulfide (GeS) is a direct, 1.65 eV-band gap semiconducting material with a 2D staggered layered structure reminiscent of Black Phosphorus and huge potential in optoelectronics^[1]. Previous GeS synthesis attempts have been limited to randomly sized and aligned nano and microstructures that can prove challenging for device usage^[2,3].

A systemic procedure for the synthesis of controlled-size facet-aligned GeS via high-pressure solid-phase crystallization is investigated in this work.

Experimental Procedure

Films of germanium and sulfur simultaneously deposited onto silicon and quartz substrates via molecular beam deposition were heated for varying lengths of time at up to 400 °C under one and five atmospheres of flowing pressurized nitrogen gas. The reaction setup schematic is represented in Fig 1.

Results and Discussion

Fig 2 showcases the clear effect that pressure has on the reaction; Fig 2a is the as-deposited germanium-sulfur. Annealing at one atmosphere and 250 °C for even 30 minutes causes the deposited material to vaporize (Fig 2b), in contrast to the five atmospheres that resulted in the intact film of the sample presented in Fig 2c.

Auger electron spectroscopy helps explain the progression of the annealing process. Clean 1:3 ratio Ge:S is observed in molecular-beam deposited germanium-sulfur (Fig 3a). On the other hand, 1:1 Ge:S regions have been observed in samples that have been heat treated for four hours under five atmospheres (Fig 3b) even if the surface appears to be dominated by germanium-rich layers. It is also interesting to see sulfur migration from the typically hotter film-substrate interface. Research is ongoing to determine the crystallinity of the resultant phases.

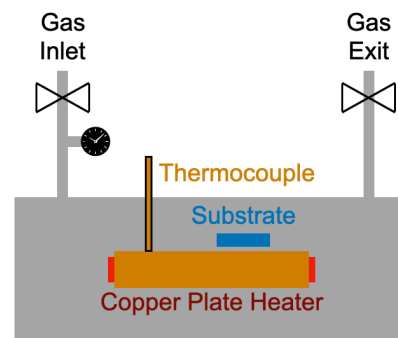


Fig 1. Illustration of the high pressure annealing apparatus

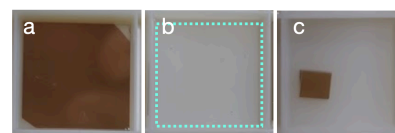


Fig 2. On quartz; as-deposited (a), annealed at 1 atm (b) and 5 atm (c) films

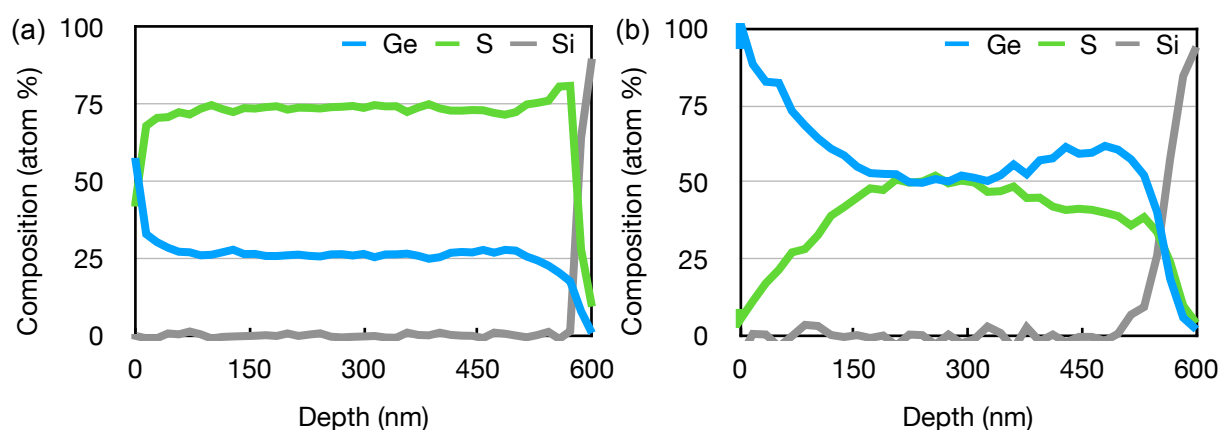


Fig 3. Elemental composition profiles of molecular-beam deposited (a) and 400°C, 4hr, 5atm-annealed germanium-sulfur (b) determined via auger electron spectroscopy

References

- [1] Sutter et al, *ACS Nano* 2019, 13, 8, 9352-9362 [2] Zhang et al, *ACS Appl. Nano Mater.* 2023, 6, 8, 6920-6928 [3] Vaughn et al, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 43, 15170-15172

アルミニウム触媒による均一な GeS 薄膜の成長

Growth of Uniform GeS Thin Films by Aluminum Catalyst

物質・材料研究機構 ナノアーキテクトニクス材料研究センター

○張 秦強, 松村 亮, 深田 直樹

NIMS-MANA, °Qinqiang Zhang, Ryo Matsumura, Naoki Fukata

E-mail: FUKATA.Naoki@nims.go.jp

【Background】

Two-dimensional layered semiconductors have been considered as one of the candidates for development of next-generation functional electronics and optoelectronics [1]. Previously, we introduced the synthesis of large-area germanium monosulfide (GeS) using the pre-deposited amorphous GeS method [2]. However, it is prone to forming bulk-like GeS clusters compared to GeS thin films. In this abstract, we proposed to use the aluminum (Al) catalyst for growth of uniform GeS thin films restraining the formation of bulk-like GeS clusters simultaneously.

【Experimental methods and results】

Fig. 1(a) shows the substrates with and without the deposited Al catalyst. Then, the substrates were loaded in a quartz tube to grow GeS using the vapor transport method with T_{c1} of 440 °C and T_{c2} of 420 °C (Fig. 1(b)). The growth of GeS thin films without the Al catalyst shows a large and black area consisting of the bulk-like GeS clusters (Fig. 2(a)). The bulk-like GeS clusters can be significantly restrained by applying the Al catalyst layer before the growth of GeS (Fig. 2(b)). However, a large number of holes are observed in GeS films. This can be further improved by heating the substrate at 120 °C for deposition of Al catalyst (Fig. 2(c)). The achieved uniform GeS thin films is likely ascribed to the higher density and less grain boundaries of Al comparing to that of without heating. The insets of Raman spectra indicate the crystallization of GeS thin films in good agreement of our previous studies. The growth of GeS thin films with a target thickness of less than 30 nm is being optimized. Other results, such as the evaluation of the thickness, surface condition, substrate effect and so forth will be presented at the conference.

[1] E. Sutter et. al, ACS Nano, 13(8), 9352-9362, (2019).

[2] Q. Zhang et. al, ACS Appl. Nano Mater., 6(8), 6920-6928, (2023).

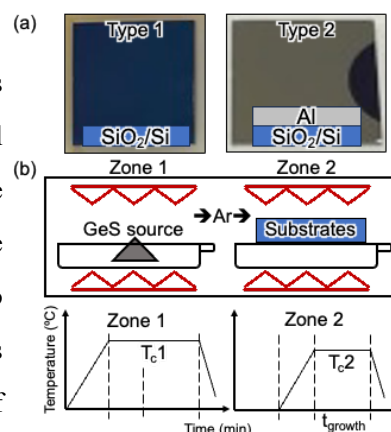


Fig. 1. Schematics for experiments.

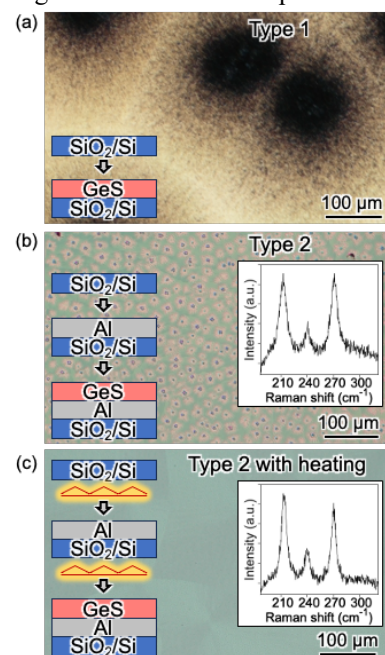


Fig. 2. Observations for the grown GeS thin films.

フレキシブル熱電変換素子応用に向けた 多結晶 Ge 薄膜の低温合成と高出力因子の実現

High Power Factors in Low-Temperature Polycrystalline Ge Thin Films for Flexible Thermoelectric Generators

¹筑波大院 数理物質 : °野沢公暉¹, 末益崇¹, 都甲薫¹

¹Univ. of Tsukuba: K. Nozawa¹, T. Suemasu¹, and K. Toko¹

E-Mail: nozawa.koki.td@alumni.tsukuba.ac.jp

【はじめに】 多結晶 Ge はその狭いバンドギャップに起因して、環境発電に適した温度帯で高い熱電性能を示す。加えて、低温結晶化 (< 500 °C) が可能なため、フレキシブル熱電変換素子への展開も期待されてきた。しかしながら、熱電特性に有利な、高い移動度を維持した低温でのドーパント活性化は実現されてこなかった。一方で我々は、固相成長法の高度化により、プラスチックの耐熱温度以下で高移動度 Ge 膜を実現してきた[1-4]。本研究では、ドーパントを同時蒸着した Ge 膜に対して固相成長を施した。実験の結果、プラスチックの耐熱温度以下ながら、高移動度・高キャリア密度を実現するとともに、IV 族多結晶半導体として最高の出力因子 (PF) が得られたので報告する。

【実験方法】 ガラス基板上に Ge とドーパント (n 型:P, p 型:Ga) を同時蒸着し、非晶質 Ge 膜 (200 nm) を成膜した。これら試料に対して、N₂ 雰囲気中で熱処理 (450 °C, 5 h) を施し、固相成長を誘起した。その後、Ar 雰囲気下でポストアニール (PA: 500 °C, 5 h) を施した。

【結果・考察】 初めに P 添加による n 型伝導制御を行った (Fig. 1)。電子密度は 10^{18} - 10^{19} cm⁻³ の範囲で制御されるとともに、電子移動度は単結晶に匹敵する値が得られている。更に、 PF は、優れた電気特性を反映し、最大で $2940 \mu\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ が得られた。続いて、Ge に対して Ga 添加を行い、p 型伝導制御をおこなった (Fig. 2)。電気特性は Ga 添加量と堆積温度に強く影響された。また、Ga 添加 Ge においても、単結晶並みの電気特性が得られた。 PF は良好な電気特性を反映し、最大で $1210 \mu\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ が得られた。本研究の Ge 薄膜は低プロセス温度にも関わらず、高温域 (> 1000 °C) で合成された PF に匹敵・凌駕しており、フレキシブル熱電変換素子の発展に寄与する成果である (Fig. 3)。当日は本 Ge 薄膜を用いて作成したフレキシブル熱電変換素子の特性についても発表する。

[1] K. Toko *et al.*, Sci. Rep. 12, 14941 (2017).

[2] K. Nozawa *et al.*, APL. 122, 201901 (2023).

[3] K. Nozawa *et al.*, ACS AELM. 5, 1444 (2023).

[4] K. Nozawa *et al.*, Adv. Elec. Mater. 2300875 (2024).

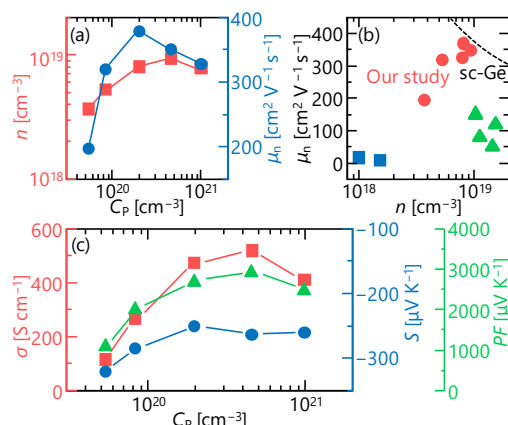


Fig. 1. (a) Electrical characteristics of Ge as a function of P concentration (C_p). (b) Benchmark of n-type Ge, with the dotted line indicating single-crystal Ge (sc-Ge). (c) Thermoelectric performance of P-doped Ge.

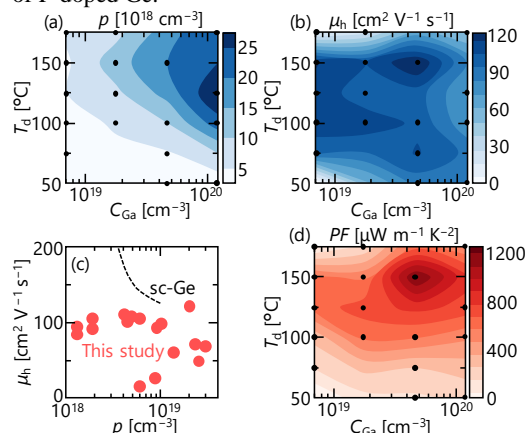


Fig. 2. Ga concentration (C_{Ga}) and deposition temperature (T_d) dependence of (a-c) electrical and (d) thermoelectric properties.

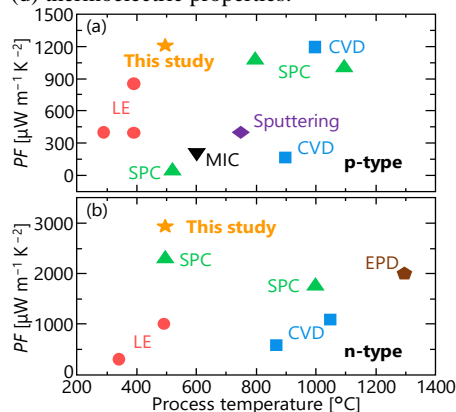


Fig. 3. Comparison of PF at room temperature obtained in this study among (a) p-type and (b) n-type polycrystalline group IV semiconductor.

多結晶 Ge 層の厚膜合成とガラス上分光感度の初実証

Thick polycrystalline Ge layer synthesis and first demonstration of photoresponsivity on glass

筑波大院¹, 学振特別研究員² ◯前田 真太郎^{1,2}, 石山 隆光^{1,2}, 末益 崇¹, 都甲 薫¹

Univ. of Tsukuba, ◯S. Maeda, T. Ishiyama, T. Suemasu, K. Toko

E-mail: maeda.shintaro.tg@alumni.tsukuba.ac.jp

【はじめに】多接合太陽電池の低コスト化には、Geを始めとする長波長光吸収用ボトムセル材料を安価な基板上に合成することが鍵となる。しかし、絶縁体上のGe薄膜においては、粒界や欠陥誘起アクセプタにより分光感度が得られた例すらない。これまで我々は固相成長法において、堆積時加熱[1]、Sn添加[2]、下地層の挿入[3,4]、核発生の制御[5]により、多結晶 Ge 薄膜の劇的な大粒径・低欠陥化を達成し、最高キャリア移動度を更新してきた。今回、これらの手法を重畳して、さらなる低粒界密度・低欠陥に取り組むとともに、分光感度の実証と太陽電池の作製を試みた。

【実験方法】裏面電極にAlを蒸着したSi(111)基板と、下部電極としてTiN膜を蒸着したSiO₂基板に、非晶質(a-)Si下地層(~1 nm)とa-Ge(50 nm)を分子線堆積した。ただし、a-Ge層は125 °Cで加熱堆積している[1]。次に、N₂雰囲気中にて熱処理(375 °C)して固相成長(SPC)を誘起し、Ar雰囲気中でポストアニーラ(500 °C)を行った。さらにエピタキシャル成長(MBE)により、二段階で光吸収層(合計 500 nm)を形成した(Type A)。また、比較のためにSi基板から直接エピタキシャル成長させた単結晶 Ge 薄膜(Type B)と堆積時加熱をしない従来の固相成長 Ge 薄膜(Type C)を合成した。分光感度測定の際、表面にITO透明電極を蒸着した。

【結果・考察】Fig. 1より、a-Siの界面層の挿入によりエピタキシャル成長を防止した試料(Type A,C)では、固相成長により多結晶化することが確認された。特にType Aでは非晶質を加熱堆積することで、大粒径化する効果[1]が発現した。結晶粒径は従来法(Type C)と比較して一桁以上大きく、粒界密度が大きく低減したことが判る。電気的特性を評価した結果、膜中のアクセプタ欠陥によってすべてp型伝導を示した[6]。単結晶膜(Type B)ではSi基板との格子不整合に起因した欠陥により、正孔密度が高く(~10¹⁸ cm⁻³)、正孔移動度は低いと考えられる。多結晶膜では粒界密度の減少により、アクセプタ欠陥の低減と高移動度化をもたらす[1,2,4,5]。したがって、始めに大きな結晶粒の多結晶膜を合成し、それを引き継ぎながら厚膜化したType Aで最も低い正孔密度と最も高い正孔移動度が得られた。分光感度特性を評価した結果、Type AにおいてGe特有の長波長帯での吸収に起因する分光感度スペクトルが確認された。さらにSiO₂基板上に展開した場合も分光感度が確認された。一方でType BではGe/Si界面において、Type Cでは粒界においてキャリアの再結合が顕著であったため、分光感度が得られなかったと推察される。以上、ガラス基板上の多結晶 Ge 薄膜において、初めて分光感度を実証した。当日は分光感度のさらなる向上に向けたGe層の厚膜化についても議論する。

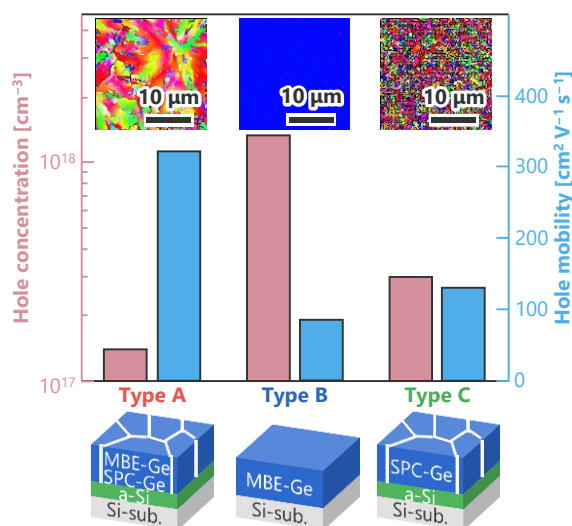


Fig. 1 Sample Structure, EBSD analysis and Hall effect characteristics for three types of Ge thin films formed on high-resistance p-Si substrates.

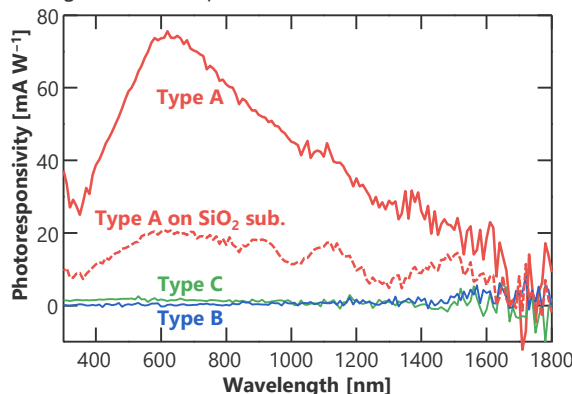


Fig. 2 Photoresponsivity for three types of samples with a bias of +0.5 V applied.

[1] K. Toko *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 16981 (2017).

[2] K. Moto *et al.*, *Sci. Rep.* **8**, 14832 (2018).

[3] C. Xu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **115**, 042101 (2019).

[4] T. Imajo *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.* **4**, 269 (2022).

[5] S. Maeda *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **23**, 5535 (2023).

[6] T. Imajo *et al.*, *Sci. Rep.* **8**, 14941 (2022).

Si 薄膜の二次電池負極応用 –界面層挿入による特性向上–

Application of Si thin film to the anode of rechargeable battery

–Improved properties by insertion of interlayer–

筑波大院 °江藤 葉, 野沢 公暉, 伊藤 玲音, 末益 崇, 都甲 薫

Univ. of Tsukuba °Y. Eto, K. Nozawa, R. Ito, T. Suemasu, K. Toko

E-mail: s2420271@u.tsukuba.ac.jp

【はじめに】高い比容量を持つ Si はグラファイトに代わる有望な負極材料であり、全固体薄膜電池への応用も期待されている[1]。しかし、充放電過程における Si 薄膜の膨張収縮に起因した亀裂、および剥離による負極特性の劣化が課題であった[2,3]。本研究では、Si 薄膜の負極特性向上を目指し、Si/基板界面への界面層挿入効果を調査した。その結果、充放電時の Si 薄膜の剥離が抑制されるとともに、顕著な充放電特性の向上に繋がったため報告する。

【実験方法】Mo 箔上に界面層 (C、Ge、Mo、Fe、各 10 nm 厚) と Si 層 (250 nm 厚) をスパッタ堆積した (Figs. 1(a), (b))。二次電池負極特性評価のため、Mo 箔上 Si 膜を金属 Li と対向させ、電解液に 1 M LiPF₆ in EC/DEC (1:1 v/v) を用いた二極式セルを作製し、充放電試験を行った。更に試料様態評価のため、充放電後のセルを分解し、SEM、EDX により試料の表面様態を観察した。

【結果・考察】初めに各試料のレート特性を取得した (Fig. 2)。界面層なしの試料においては 60–80 サイクルにおける容量が初期容量の 30% 程度まで低下している。一方で、界面層挿入した試料は 60 サイクルまでで界面層なしの試料の容量以上を示しながらも、界面層なしの試料に比べて、60 サイクル以降の明らかな容量回復がみられる。

界面層挿入による Si 負極特性向上の原因を明らかにすべく、充放電後の試料に対し SEM 像と EDX 像を取得した (Fig. 3)。取得した像から、界面層の有無に関わらず、Si 膜には体積膨張・収縮に起因した亀裂が確認できる。ここで、界面層の種類により表面構造が異なることから、界面層が亀裂の生じ方に影響を与えることが判る。また、界面層なしの試料においては Si 膜の剥離が顕著に見られた一方で、界面層挿入した試料では剥離の明らかな抑制が確認された。この剥離抑制は、界面層の挿入による Si 薄膜と基板の密着性向上によるものと推察している。

以上、界面層挿入による Si 負極特性の向上に成功するとともに、特性向上の原因が剥離抑制にあることを実証した。当日は界面層膜厚の変調効果についても議論する。

[1] X. Su *et al.*, *Advanced Energy Materials*, 4, 1300882 (2014).

[2] K. Nozawa *et al.*, *ACS Applied Nano Materials*, 5, 17264 (2022). [3] X. Zuo *et al.*, *Nano Energy*, 31, 113(2017).

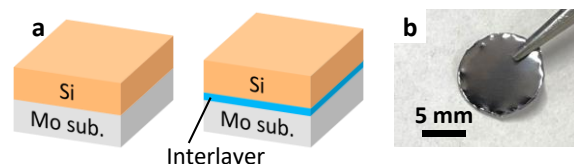


Fig. 1. (a) Schematic of the samples. (b) Photograph of a sample after the thin-film deposition.

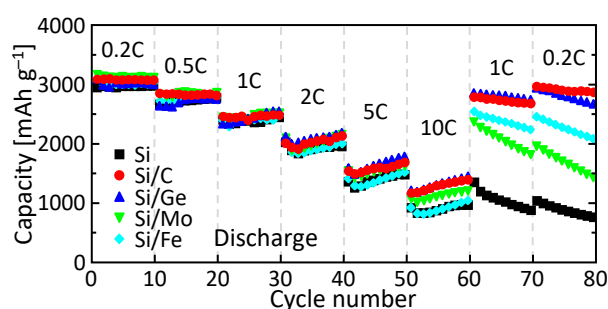


Fig. 2. Current-rate testing at current densities ranged from 0.1 to 10 C, every 10 cycles of the Si anode in coin-type cell.

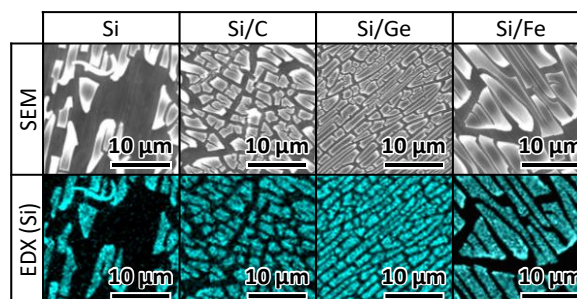


Fig. 3. SEM and EDX images of the sample surfaces after 20 cycles of charge and discharge at a current density of 1C.

スクリーン印刷と焼成による厚い Ge-rich 領域を伴う SiGe 薄膜の Si 基板上へのエピタキシャル成長

Epitaxial growth of SiGe with thick Ge-rich regions on Si substrates by screen-printing and annealing

¹名大院工, ²名大未来機構, ³東洋アルミ, ⁴阪大院工, ⁵名大未材研

○伊藤 耕平¹, 勝部 涼司¹, 今井 友貴², 宮本 聡^{1,2}, 鈴木 紹太³, 南山 偉明³,
ダムリン マルワン^{3,4}, 宇佐美 徳隆^{1,2,5}

¹Grad. Eng., ²InFuS Nagoya Univ., ³Toyo Aluminium K.K., ⁴Osaka Univ., ⁵IMaSS Nagoya Univ.

○Kohei Ito¹, Ryoji Katsube¹, Yuki Imai², Satoru Miyamoto^{1,2}, Shota Suzuki³, Hideaki Minamiyama³,
Marwan Dhamrin^{3,4}, Noritaka Usami^{1,2,5}

E-mail: ito.kohei.n2@s.mail.nagoya-u.ac.jp

【背景】III-V 族半導体多接合太陽電池は、透過損失と光励起キャリアの熱化損失の低減により太陽光スペクトルの広範囲を活用可能であることから、単接合太陽電池を超えるエネルギー変換効率が期待できる。しかし、現行プロセスでは基板として高コストな単結晶 Ge または単結晶 GaAs を必要とするため、多接合太陽電池を普及させるには低コスト基板作製技術の確立が必要である。これまで、Al-Ge ペーストのスクリーン印刷と焼成により、傾斜 Ge 組成を有する歪み緩和 SiGe 薄膜を Si 基板上にエピタキシャル成長できることを報告してきた[1]。既報のプロセスでは III-V 族上層セルと格子整合可能な Ge 組成を実現できておらず、III-V 族多接合型太陽電池の作製の仮想基板とするには、高 Ge 組成化が求められる。本研究では、凝固シミュレーションに基づき Al-Ge ペーストの組成と焼成温度を調整することで異なる 2 条件を選定し、厚い Ge-rich 領域を伴う SiGe 薄膜の作製を試みた。

【実験方法】Si(111)基板上に厚さ約 60 μm の Al-Ge ペーストをスクリーン印刷した。尚、Ge 含有量は 60 および 80 mol%とした。その後、900 および 1050 $^{\circ}\text{C}$ の Ar 雰囲気中で焼成を行った。最後に、化学エッチングと化学機械研磨 (CMP) により表面の Al-Ge 残留物を除去した。SiGe 薄膜の断面構造および組成は SEM 観察により評価した。また、SiGe 薄膜の表面形状はレーザー共焦点顕微鏡観察により分析した。

【結果と考察】Fig. 1(a)に Ge 含有量 80 mol%の Al-Ge ペーストを 1050 $^{\circ}\text{C}$ で焼成した場合の断面 SEM 像を示す。Fig. 1(a) の各領域に対する EDS 組成分析の結果、試料表面側の SiGe 薄膜中に Ge 組成が 80 mol%を超える領域が約 30 μm 成長していることが分かった。しかし、試料表面全体にわたってクラックが観察され (Fig. 2(a))、SiGe 層上への III-V 族半導体層のヘテロエピタキシャル成長を考えると問題である。一方、Ge 含有量 60 mol%の Al-Ge ペーストを 900 $^{\circ}\text{C}$ で焼成した場合、試料表面側の SiGe 薄膜中に約 10 μm の Ge 組成が 80 mol%を超える領域が観察され (Fig. 2(a))、かつ明瞭にクラックの少ない SiGe 薄膜が得られた (Fig. 2(b))。前述のクラックの発生は、SiGe と Si との体膨張係数の差、あるいは SiGe/Si 界面の格子不整合に起因すると考えられる。本研究では、凝固シミュレーションに基づいて SiGe/Si 界面の格子不整合が同程度になるようにペースト組成と焼成温度を選択した。よって、クラックの主な発生要因は SiGe と Si の体膨張係数の差であり、900 $^{\circ}\text{C}$ での低温焼成がクラック発生数の低減に繋がったと推測される。以上のとおり、安価な III-V 族化合物半導体多接合太陽電池作製に向け、Al-Ge ペースト組成および焼成温度を制御することにより、高 Ge 組成な SiGe/Si 仮想基板の作製可能性が示された。

【謝辞】本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業(JPJN14004)および JST COI-NEXT(No. JPMJPF2204)の支援を受けたものである。

【参考文献】[1] K. Fukuda *et al.*, Sci. Rep. **12**, 13770 (2022).

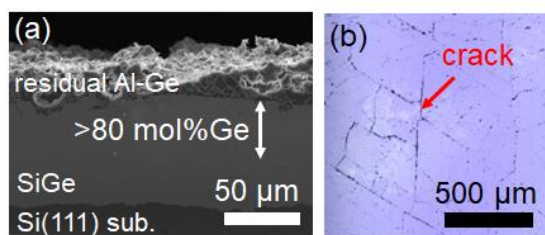


Fig. 1: (a) Cross-sectional scanning electron and (b) laser scanning confocal micrographs of the surface of the Al-Ge(80 mol%Ge)/Si sample after annealing at 1050 $^{\circ}\text{C}$.

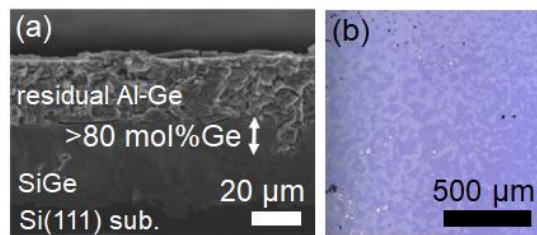


Fig. 2: (a) Cross-sectional scanning electron and (b) laser scanning confocal micrographs of the surface of the Al-Ge(60 mol%Ge)/Si sample after annealing at 900 $^{\circ}\text{C}$.

15 結晶工学 | 一般セッション(口頭講演): 15.6 IV族系化合物 (SiC)

[18a-C41-1~7] 15.6 IV族系化合物 (SiC)

[18a-C41-1]

水素またはフッ素イオン注入を行った4H-SiC中の基底面転位のUV照射による積層欠陥拡張比較

○西尾 義司¹、太田 千春¹、飯島 良介¹ (1.東芝研開センター)

[18a-C41-2]

高エネルギーイオン注入による積層欠陥拡張抑制のメカニズム解析

○原田 俊太¹、坂根 仁²、加藤 正史³ (1.名古屋大、2.住重アテックス、3.名工大)

[18a-C41-3]

単ドメインエピタキシャル成長による3C-SiC光陰極性能向上

○加藤 正史¹、Rho Kongshik¹、藤田 隼¹ (1.名工大)

[18a-C41-4]

SiC昇華法における成長速度と原料内温度分布の関係

○西澤 伸一¹、齋藤 渉¹ (1.九大応力研)

[18a-C41-5]

蛍光4H-SiCの成長レートと不純物濃度に関する検討

○坂 卓磨¹、秋吉 翔太¹、水野 大誠¹、高橋 直暉¹、赤澤 絵里²、鈴木 敦志²、Lu Weifang³、上山 智¹、竹内 哲也¹、岩谷 素顕¹ (1.名城大理工、2.E&Eエボ株、3.厦門大)

[18a-C41-6]

シングルイベント効果の理解を目指した窓形成SiCダイオードへのフェムト秒レーザー照射

○田岡 知樹¹、牧野 高紘²、富田 卓朗¹ (1.徳島大院創成、2.量研機構)

[18a-C41-7]

高酸素圧熱酸化によるSiO₂/SiC界面単一光子源の偏光制御○(M2)大山 倫句¹、土方 泰斗¹ (1.埼玉大理工研)

水素またはフッ素イオン注入を行った 4H-SiC 中の基底面転位の UV 照射による積層欠陥拡張比較

Comparison of single Shockley-type stacking fault expansion in 4H-SiC under ultraviolet illumination after hydrogen or fluorine ion implantation

(株) 東芝 研究開発センター °西尾 譲司, 太田 千春, 飯島 良介

Corporate R&D Center, Toshiba Corp., °Johji Nishio, Chiharu Ota, and Ryosuke Iijima

E-mail: johji.nishio@toshiba.co.jp

【はじめに】4H-SiC エピ層への水素イオン注入によって基底面転位(BPD)が単一ショックレー型積層欠陥(1SSF)に拡張するのを抑制できることが報告され、信頼性問題解決のための技術として注目されている[1-4]。拡張抑制機構として、イオン注入による Si ダングリングボンドの終端を想定し、結合エネルギーの大きいフッ素を注入種に選んで水素イオン注入の場合と比較を行った。

【実験方法】エピ層表面付近にハーフループアレイ(HLA)を伴い、エピ層をほぼ貫通した BPD を有する試料を用い、イオン注入による濃度ピーク深さを $0.6\ \mu\text{m}$ となるように水素、フッ素それぞれの注入加速エネルギーを決めた。共通するドーズ量は $1 \times 10^{13}\ \text{cm}^{-2}$ とし、フッ素イオン注入の場合は 1×10^{11} から 1×10^{13} まで変化させた試料にそれぞれ UV 照射を行って 1SSF が拡張する様子を PL イメージングにより調べた。また、拡張停止深さは断面透過電子顕微鏡(TEM)により計測し、抑制効果を定量的に比較した。

【結果】Fig. 1 にイオン注入前後の比較として UV 照射前の PL イメージを示す。フッ素イオン注入後では表面近傍に存在が確認されていた HLA からの PL 発光が消失しており、水素イオン注入による影響と同じ傾向が既に確認された。UV 照射による 1SSF の拡張は、イオン注入の届いていないと思われるエピ層の深い部分でのみ観察され、深さ $0.6\ \mu\text{m}$ 以浅では今回行った UV 照射 12 h の中では確認されなかった。この現象はエピ層深さ $10\ \mu\text{m}$ にピーク濃度を形成するように行った水素イオン注入試料に対する UV 照射結果[4]を再現している。拡張速度は、Fig. 2 に示すように水素イオンの場合よりもフッ素イオン注入時に 1SSF を確認できた深い部分での拡張速度を抑制する効果の大きいことが分かった。また TEM による 1SSF 拡張停止深さは Fig. 3 に示すように注入イオン種およびドーズ量に依存していることが分かった。いずれにしても水素イオン注入よりもフッ素イオン注入の方が 1SSF 拡張に対する抑制効果の大きいことが示された。

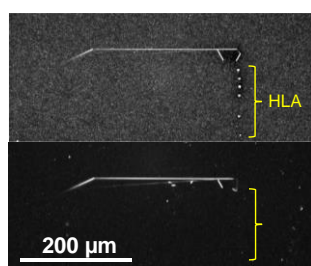


Fig. 1 PL image of HLA-accompanied BPD, before (upper) and after (lower) F ion implantation, acquired by 750-nm highpass filter.

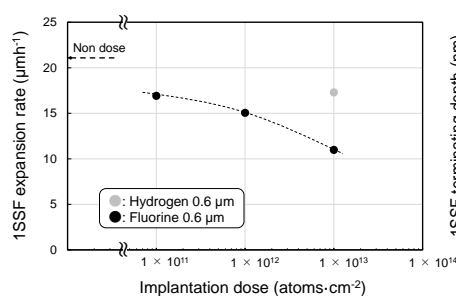


Fig. 2 Dependence of ion implantation dose on the 1SSF expansion rate.

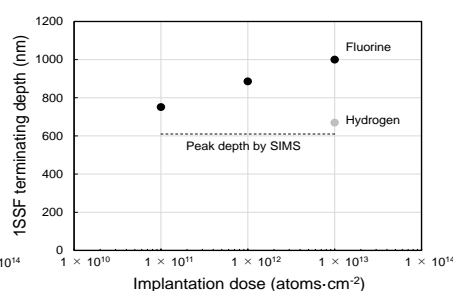


Fig. 3 1SSF termination depth dependence on ion implantation dose.

- [1] S. Harada, T. Mii, H. Sakane, and M. Kato, Sci. Rep. **12**, 13542 (2022).
- [2] M. Kato, O. Watanabe, T. Mii, H. Sakane, and S. Harada, Sci. Rep. **12**, 18790 (2022).
- [3] S. Harada, H. Sakane, T. Mii, and M. Kato, Appl. Phys. Express **16**, 021001 (2023).
- [4] 西尾、太田、飯島、第 71 回応用物理学会春季学術講演会 23a-52A-8 (2024).

高エネルギーイオン注入による積層欠陥拡張抑制のメカニズム解析 Analysis of the Mechanism for Suppressing Stacking Fault Expansion through High-Energy Ion Implantation

名古屋大¹、住重アテックス²、名工大³ ○原田 俊太¹、坂根 仁²、加藤 正史³

Nagoya Univ.¹, SHI-ATEX², NITech³ ○Shunta Harada¹, Hitoshi Sakane², Masashi Kato³

E-mail: shunta.harada@nagoya-u.jp

SiC バイポーラデバイスでは、エピタキシャル層や基板界面付近の基底面転位 (BPD) からの積層欠陥 (SF) の拡張が順方向特性を劣化させ、SiC パワーデバイスの広範な普及を妨げる要因の一つとなっている[1]。我々は、これまでの研究において、半導体プロセスに用いられるプロトン注入によって、積層欠陥の拡張が抑制されることを明らかにしてきたが、その詳細なメカニズムについては不明な点も多い[2-5]。本研究では、高エネルギーイオン注入による積層欠陥拡張抑制メカニズムを解明するために、ヘリウムとプロトンの高エネルギーイオン注入を行い、紫外光照射による積層欠陥拡張挙動を調査した。

実験には、エピタキシャル層の膜厚が 12 μm 、窒素濃度 $8.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の 4 度オフ 4H-SiC エピタキシャルウェハを用いた。3.6 MeV の加速エネルギーでヘリウムを、0.95 MeV の加速エネルギーでプロトンを注入し、その後、1873 K で 30 分間の熱処理を行った。X 線トポグラフィによりエピタキシャル層に伝播した基底面転位の位置を確認し、波長 355 nm の紫外光を照射強度 6 Wcm^{-2} で 1 時間照射を行い、X 線トポグラフィによって積層欠陥の拡張挙動を観察した。

Figure 1 には、UV 照射後の X 線トポグラフィ像が示されており、ヘリウムとプロトンの注入試料における積層欠陥の拡張抑制効果を比較している。ヘリウムとプロトンのドーズ量は、TRIM コードによる計算によって、表面から 9.5~10.5 μm における単位面積当たりの点欠陥量 (N_{defect}) が一致するように決められている。積層欠陥拡張の挙動を見ると、ヘリウム、プロトンいずれの場合も、点欠陥量が $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の場合には積層欠陥の拡張が完全に抑制されるのに対して、点欠陥量が $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の場合には、積層欠陥の拡張が不完全であった。このことから、積層欠陥拡張抑制挙動は、注入されるイオン種によらず、導入される点欠陥の量に対応することが明らかとなり、高エネルギーイオン注入によって形成する点欠陥が、積層欠陥拡張の抑制において重要な役割を果たすことが示唆された。

【謝辞】本研究の一部は、NEDO 助成事業 (JPNP20004) の支援を受けて実施された。

【参考文献】 [1] A. Tanaka et al., J. Appl. Phys. 119 (2016) 095711. [2] S. Harada et al., Sci. Rep. 12 (2022) 13542. [3] M. Kato et al., Sci. Rep. 12 (2022) 18790. [3] M. Kato et al., Sci. Rep. 12 (2022) 18790. [4] S. Harada et al., Appl. Phys. Express 16 (2023) 021001. [5] M. Kato et al., Jpn. J. Appl. Phys. 63 (2024) 020804

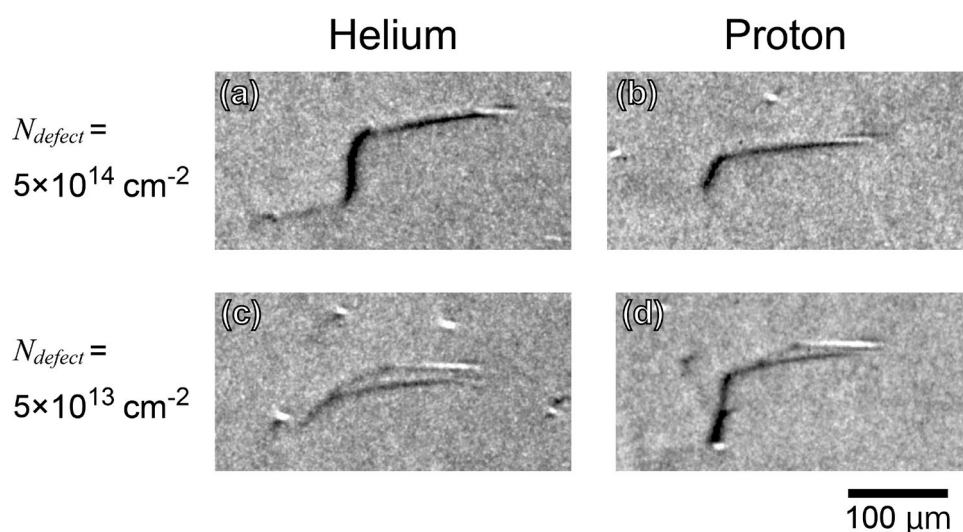


Figure 1. 平均点欠陥密度 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の(a)ヘリウム注入試料、(b)プロトン注入試料と、平均点欠陥密度 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の(c)ヘリウム注入試料、(d)プロトン注入試料の紫外光照射後の X 線トポグラフィ像。

単ドメインエピタキシャル成長による 3C-SiC 光陰極性能向上

Performance improvement of 3C-SiC photocathodes by growth with a single domain epitaxial layer

名工大 ○加藤 正史、Rho Kongshik、藤田 隼

NITech ○Masashi Kato, Rho Kongshik, Jun Fujita

E-mail: kato.masashi@nitech.ac.jp

3C-SiC はパワーデバイスとしてのみならず、太陽光水分解用の光陰極としても期待される材料である[1]。ただし現状のエネルギー変換効率は理論的に予測されるものよりもかなり低く[2]、その原因として 3C-SiC の結晶に欠陥が多く含まれていることが考えられる[3,4]。4H-SiC 基板上に 3C-SiC を成長すれば、Si 基板に比べ積層欠陥密度が低減できるが、ダブルポジショニングバウンダリー(DPB)が発生するという課題がある。溶液成長において DPB は基板に $\langle 1\ \bar{1}00 \rangle$ 方向のオフ角を導入することで低減できることが報告されている[5]。そこで本研究では 4H-SiC 基板上に $\langle 1\ \bar{1}00 \rangle$ 方向のオフ角を形成し、エピタキシャル層を成長することで光陰極の性能向上を試みた。

試料は on-axis 半絶縁性 4H-SiC 基板上に成長させた厚さ 100 μm の Al ドープ p 型 3C-SiC エピタキシャルウェハ ($N_A < 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) から切り出したものである。ただし、基板上の一部は斜め研磨により (0001) Si 面から $\langle 1\ \bar{1}00 \rangle$ 方向に 0.2° 傾いており、on-axis と 0.2° off 基板上のエピタキシャル層の 2 種類が存在する。試料のキャリア寿命は、355 nm のパルスレーザーを用いたマイクロ波光伝導度減衰(μ -PCD)法により測定した。Ti/Al/Ni オーミックコンタクトは、蒸着とその後の Ar ガス中 1000 $^\circ\text{C}$ 、5 分間のアニールによって試料のエピ層側に作製した。光電気化学特性の測定は 3 電極系で実施し、電解液には 1 mol/L の H_2SO_4 水溶液を、光源として 100 mW/cm^2 のソーラーシミュレーターを使用した。

Fig. 1 は成長層を電子線後方散乱回折 (EBSD)で観察した結果であり、(a)に off 基板上、(b)に on 基板上のエピ層のドメインマップを示す。off 基板上のものは全体が同じ結晶方位のドメインであるが、on 基板上のものは、ランダムにドメインの結晶方位が反転しており DPB が存在していることがわかる。つまり、 $\langle 1\ \bar{1}00 \rangle$ 方向の off を導入することで、3C-SiC のドメインを単一に制御できたことがわかる。 μ -PCD 法により測定されたキャリア寿命は off 基板上エピ層で 120 ns、on 基板上のエピ層で 60 ns であり、単ドメイン化によりキャリア寿命が長くなっていることがわかった。光電気化学特性を Fig. 2 に示すが、光電流も off 基板上のエピ層の方が大きな値を示しており、単ドメイン化により光陰極特性が向上した。

【謝辞】本研究は ENEOS 水素基金、JSPS Japanese-German Graduate Externship (Grant No. 2019/R1) および Deutsche Forschungsge- Meinschaft under GRK2495/E の補助を受けて行われた。

【文献】[1] M Kato et al., Inter. J. Hydrogen Energy 39, 4845-4849 (2014). [2] M. Kato et al., Appl. Phys. Express. 13, 026506 (2020). [3] M. Kato et al., Mater. Lett., 254, 96-98 (2019). [4] M. Kato et al., Jpn. J. Appl. Phys. 55, 01AC02 (2016). [5] K. Seki et al., Mater. Sci. Forum. 311, 740-742 (2013).

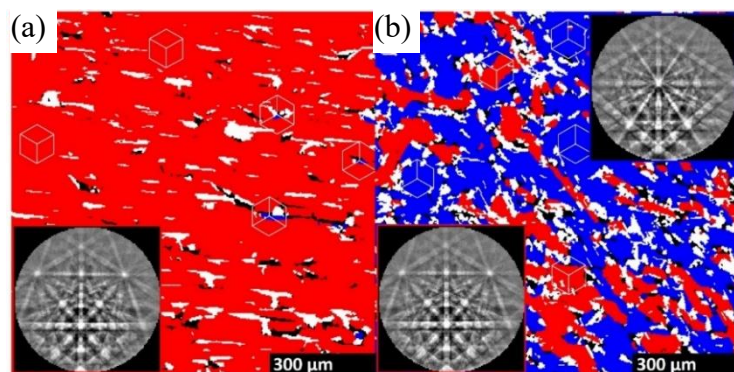


Fig. 1. EBSD maps for the epilayers (a) on off-axis and (b) on-axis substrates. The domains orientations with 3C-SiC the normal direction // 111 of 3C-SiC are shown with blue and red colors, and the insets corresponding EBSD patterns.

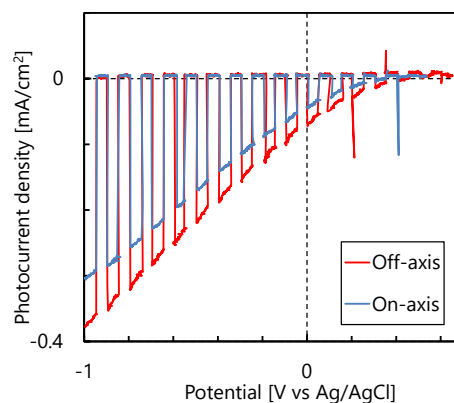


Fig. 2. Photoelectrochemical characteristics for the epilayers on off-axis and on-axis substrates.

SiC 昇華法における成長速度と原料内温度分布の関係

Effect of Temperature Distribution in Source Powder

on Growth Rate of SiC Sublimation Process

九大応力研 °西澤 伸一, 齋藤 渉

Kyushu Univ., °Shin-ichi Nishizawa, Wataru Saito

E-mail: s.nishizawa@riam.kyushu-u.ac.jp

【はじめに】SiC パワーデバイス、Si と比較して MOSFET（ユニポーラデバイス）の高耐圧域への適用拡大、Si では固体化できていない遮断機などへの適用など、新しい応用技術に対して多くの期待を集めている。これら SiC パワーデバイス社会実装実現のためには、その出発材料である SiC ウェハ製造技術の確立、向上が重要である。ここでは製造効率向上の観点で、昇華法を取り上げ、成長速度と原料内温度の関係について、数値解析により検討したので報告する。

【数値解析】図 1 に、数値解析の簡易モデル図を示す。数値解析には、STR 社製 Virtual Reactor を用い、るつぼおよび断熱材を含めたるつぼ内構造を変え、特に原料内温度分布と成長速度について検討した。なお、成長速度は、るつぼ中心軸上での垂直方向の速度と定義した。

【結果および考察】図 2 に数値解析で得られた原料内温度分布と昇華ガス流速の関係の一例を示す。高周波加熱炉では、一般にるつぼ側壁に誘導電流が集中し加熱される。そのため、図 2 左図のように、るつぼ側壁に最高温度域が形成される。原料粉末から発生した昇華ガスは、主として温度分布に対応して、等温線に直交する方向に輸送される。図 2 左図では、昇華ガスは原料内で上下方向に輸送され、単結晶成長に寄与するのは上方へ輸送される昇華ガスのみである。一方、図 2 右図は、原料内の上下一方向の温度分布が形成されており、昇華ガス全体が上方に効率よく輸送され、図 2 左図と比較しておよそ 2 倍の単結晶成長速度が得られている。昇華ガス圧は昇華温度に依存することから、原料内温度の絶対値、および分布・勾配を最適化することで、成長速度を上げることができる。

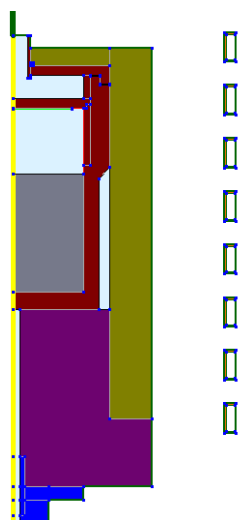


図 1 昇華法解析モデル

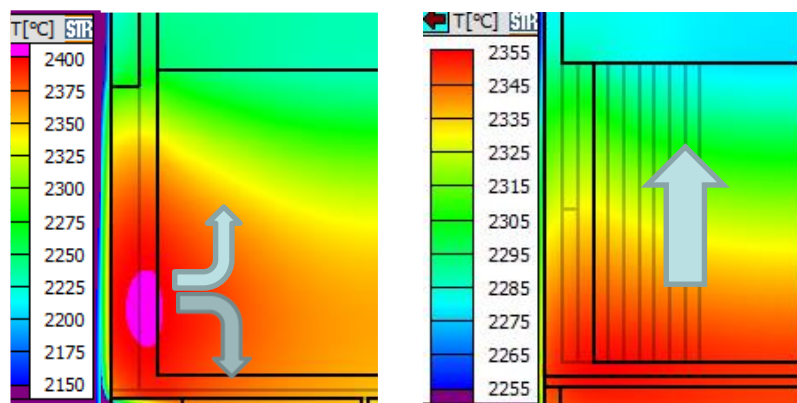


図 2 原料内温度分布と物質流束の関係例

蛍光 4H-SiC の成長レートと不純物濃度に関する検討

Study on growth rate and impurity concentrations in fluorescent 4H-SiC

○坂卓磨¹, 秋吉翔太¹, 水野大誠¹, 高橋直暉¹, 赤澤絵里², 鈴木敦志², W. Lu³, 上山智¹, 竹内哲也¹, 岩谷素顕¹

1: 名城大, 2: E&E エボリューション (株), 3: 厦門大学

○T. Ban¹, S. Akiyoshi¹, M. Mizuno¹, N. Takahashi¹, E. Akazawa², A. Suzuki², W. Lu³, S. Kamiyama¹, T. Takeuchi¹, M. Iwaya¹

1: Meijo Univ., 2: E&E Evolution Ltd., 3: Xiamen Univ.

E-mail: 243428036@ccmailg.meijo-u.ac.jp

【はじめに】SiC アクセプタの B、ドナーの N を共添加すると、DAP 発光によりピーク波長が 540~560nm のブロードな白色光が得られ、これを蛍光 SiC と呼ぶ^[1,2]。蛍光 SiC の発光効率低下の要因としてオージェ非発光再結合がある。これを抑制するためには伝導帯の自由電子濃度、 N_D-N_A を低減することが効果的である。また、SiC は間接遷移半導体であるため吸収係数が小さく、100 μm 以上の膜厚が必要となる。したがって、高成長レートと低 N_D-N_A を両立した作製条件の確立が重要である。本研究では、高成長レートと低 N_D-N_A により高効率発光を実現するための成長条件について検討した。

【実験方法】試料は近接昇華法で作製し、SiC 原料には多結晶 SiC、種基板には 4H-SiC 単結晶基板、ドーパントソースには粉体 BN をそれぞれ使用した。コイルにより誘導加熱し、コイル位置を変化させ温度勾配を制御した。SiC 原料からコイルの軸方向中央までの距離を、試料 1 は 113.5mm、試料 2、3 は 133.5mm に設定し、試料 2、3 の方をより大きい温度勾配で作製した。成長温度は試料 1、2 を 1910 $^{\circ}\text{C}$ 、試料 3 を 1940 $^{\circ}\text{C}$ 、成長時間は全て 60 分に設定した。温度勾配と成長温度の増加による N_D-N_A 、発光特性の変化を調べた。 N_D-N_A の値は $\mu\text{-PCD}$ の測定結果と過去の SIMS 結果を比較して見積もった。 $\mu\text{-PCD}$ は生成した過剰キャリアのライフタイムをマイクロ波反射率の時間変化から測定する手法である。PL 強度は 325nm の He-Cd レーザーで測定した。

【結果と考察】作製した試料の結果について説明する。成長レートは、温度勾配と成長温度の増加により 15.7 $\mu\text{m}/\text{h}$ から 65.7 $\mu\text{m}/\text{h}$ まで増加した。Figure1 に室温での PL スペクトルを示す。PL 強度についても、温度勾配と成長温度の増加により約 2 倍向上した。PL 強度が増加したことから、いずれの試料も励起光を十分に吸収する膜厚があったため、発光効率が向上したと考えられる。また、 N_D-N_A は $3.9 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ から $2.0 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ まで低減されており、これはオージェ非発光再結合が抑制されたことによる効果であることが示唆された。Si-site には B、C-site には N が入り、高 C/Si 比ほど B の添加濃度が高い^[3]。成長温度の上昇による N_D-N_A 減少は、SiC 原料からの C 供給量増加で高 C/Si 比になり、 N_A が増加したためである。高成長レートと高効率発光が温度勾配と成長温度の増加で実現した。

【参考文献】

[1] S. Kamiyama, et al. j. Appl. Phys.99, 093108 (2006).

[2] W. Lu, et al. Scientific reports 7, 9798 (2017)

[3] David J. Larkin, et al. Appl. Phys. Lett. 65, (1994)

【謝辞】本研究課題の一部は文科省・私立大学研究ブランディング事業の援助によって実施された。

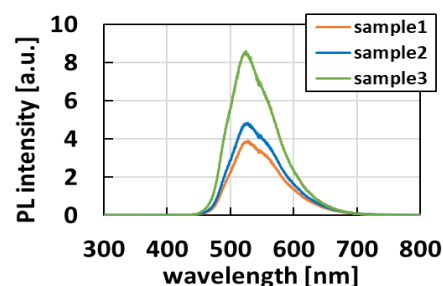


Figure1. PL spectrum

シングルイベント効果の理解を目指した窓形成 SiC ダイオード へのフェムト秒レーザー照射

Femtosecond laser irradiation on window-formed SiC diodes for understanding the single-event effects

徳島大院創成¹, 量研機構², 〇田岡 知樹¹, 牧野 高紘², 富田 卓朗¹

Tokushima Univ.¹, QST.², Taoka Tomoki¹, Takahiro Makino², Tomita Takuro¹

E-mail: tomita@tokushima-u.ac.jp

人工衛星をはじめとした宇宙機は、宇宙線と呼ばれる高いエネルギーを持った放射線に晒される。放射線による半導体デバイスの障害には、徐々にデバイスの性能が劣化するトータルドース効果やはじき出し損傷効果のほか、デバイスの破壊や誤動作を引き起こすシングルイベント効果が存在する[1]。シングルイベント効果を評価・研究するためには重イオンビームを使用することが一般的であるが、照射施設や利用時間、利用コストなどの問題がある。

そこで、近年ではイオンビーム照射のほかに超短パルスレーザーを用いたシングルイベント効果の研究が行われている。時間軸に対し非常に短いパルス幅を持ち、また非常に高いピーク強度を持つ超短パルスレーザーは、照射対象物への熱的影響を抑えつつ高いエネルギーを与えることができる。加えて、任意の位置への繰り返しイオン入射を模擬できるため、シングルイベントのような高速現象の評価に最適な手法である。しかし、本手法の Si デバイスへの応用は多く報告されているものの、SiC デバイスへ用いられた例はほとんどない。

本研究では市販ダイオードへのレーザー照射と信号取得実験から、SiC シングルイベント現象研究へのレーザー応用方法の確立を目指した。実験では、対物レンズで焦点を調節した、波長 400 nm の青色パルスレーザー光をデバイスの感受部へ照射するために形成した窓から照射した。

Fig.1 の右に表面、左に裏面に FIB を用いて形成した穴を、Fig.2 に表面、Fig.3 に裏面よりレーザーを照射し、900 V の逆バイアスを印加した際に得られた波形を示す。裏面から照射を行った方が立ち上がり時間の短く、鋭い信号が得られた。レーザー照射に伴いデバイスが劣化している可能性があるため、シングルパルス照射による低減や劣化の影響等、今後検討を行う予定である。

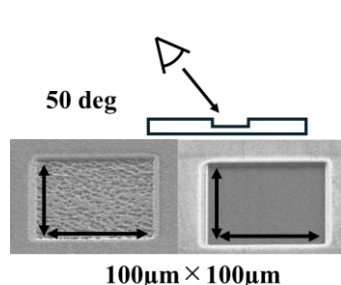


Fig.1 Created window

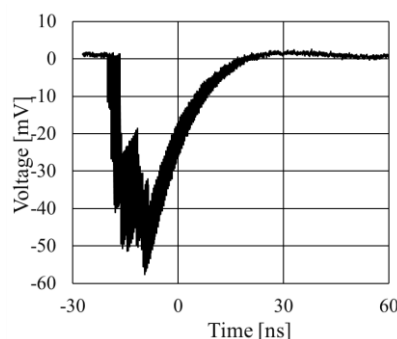


Fig.2 Waveform(Rear)

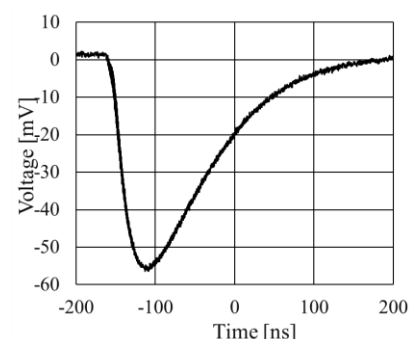


Fig.3 Waveform(Front)

[1]半導体に対する三つの放射線影響とその照射試験, 小野田忍、ソフトエラー(などの LSI における放射線効果)に関する第 1 回勉強会, (2011)

高酸素圧熱酸化による SiO₂/SiC 界面単一光子源の偏光制御

Polarization control of SiO₂/SiC interfacial single-photon sources by high-oxygen pressure thermal oxidation

埼玉大理工研 [○](M2) 大山 倫句, 土方 泰斗

Saitama Univ., [○]Rinku Oyama, Yasuto Hijikata

E-mail: r.oyama.685@ms.saitama-u.ac.jp

1. はじめに

SiC 基板の熱酸化で形成される酸化界面単一光子源 (表面 SPS) は, 室温で高輝度かつ電氣的制御が可能である特徴をもつが, 詳細な欠陥構造が不明なため, 特性の制御などに課題がある. 偏光特性の制御は量子応用上重要だが, 表面 SPS は 4H-SiC 基板基底方向の 3 方向の偏光が存在し[1-3], 高密度に形成するとデバイス応用が困難であった. 一方, 酸素関連欠陥に対する第一原理計算の結果によれば[4], 酸素圧によって形成されやすい欠陥種はそれぞれ異なる事が明らかとなった. そこで本報告では, 表面 SPS の形成密度や偏光の制御を目指し, 酸素圧力を変えて表面 SPS を形成し, 各酸素圧での発光特性を比較検討した.

2. 実験および結果

試料は, 4H-SiC 基板 (n 型エピタキシャル膜厚 5.4 μm, キャリア濃度 $1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, Si 面 4° オフ角) に対して酸素分圧 1.0 atm, 2.0 atm で 700°C, 5 分間の Dry 酸化したものを用い, PL 測定は波長 532 nm, 出力 0.7 mW のレーザで励起し, 共焦点顕微鏡を用いて室温で行った. PL マッピングで得られた発光点について, 受光側偏光子を 0°, +45°, 90°, -45° と切り替え, 励起光の偏光角を回転させ, 式(1)で定義される直線偏光度 P_{lin} の変化を調べた.

$$P_{lin} = \sqrt{S_1^2 + S_2^2} / S_0 \quad (1)$$

ただし, S_0 – S_2 はストークスパラメータ ($S_0 = I_0 + I_{90^\circ}$, $S_1 = I_0 - I_{90^\circ}$, $S_2 = I_{45^\circ} - I_{-45^\circ}$) であり, 添字は偏光子の回転角度である. Fig.1. は, 異なる酸素分圧で酸化した試料の面内 PL マッピングと, それぞれの試料の 3 つの表面 SPS に対し P_{lin} の偏光角依存性を求めた結果を示す. いずれも 180° 周期で変動していたため, 式(2)で与えられる正弦関数に基づきフィッティングを行った.

$$P_{lin} = A \sin(\phi + \phi_0) + y_0 \quad (2)$$

その結果, 1.0 atm で酸化したサンプルにおける発光点の偏光特性は過去の報告のように 3 回対称性がみられたが, 2.0 atm で酸化したサンプルでは単一方向の偏光特性が観測された. Si 面 (4° オフ) というほぼ等方的な面から異方性発光を観測した原因は明らかでないが, 例えば, 高圧酸化によって界面酸化モードが発現し[5], 基板オフ角に起因するステップ-テラス構造を引き継いで SPS が形成したと考えれば説明が付く. 今後, 低オフ角の基板を用いることでこの仮説の検証を行いたい.

[謝辞] 本研究の一部は科研費

(21H04553, 22H01517, 22K18292) 及び JST A-STEP (JPMJTR22R) の支援によって行われた.

[参考文献]

[1] A. Lohrman et al. APL 108, 021107 (2016).

[2] Y. Abe et al. APL 112, 031105 (2018).

[3] M. Kaneko et al. APL Mater. 11, 091121 (2023).

[4] Y.-I. Matsushita et al., Appl. Surf. Sci. 464, 451 (2019).

[5] D. Goto and Y. Hijikata, J. Phys. D 49, 225103 (2016).

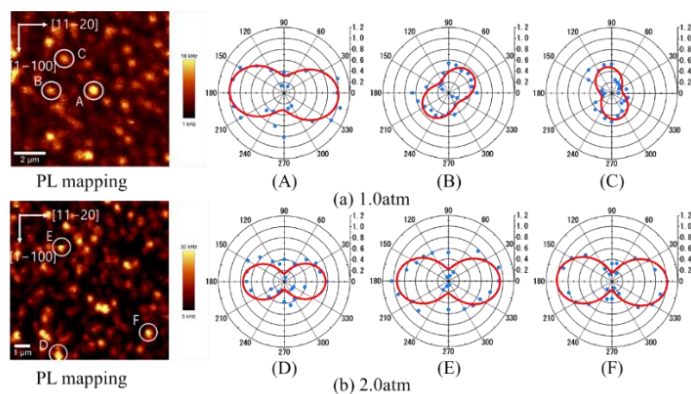


Fig. 1. In-plane PL mapping and polarization characteristics of SPS

(Blue plotted points are experimental values, red lines are fitting curves using eq. (2))

15 結晶工学 | 一般セッション(ポスター講演): 15.6 IV族系化合物 (SiC)

[18p-P11-1~3] 15.6 IV族系化合物 (SiC)

[18p-P11-1]

多枚数近接昇華 (MCSS) 法による4H-SiC成長速度の温度依存

○佐藤 瑞樹¹、菊地 潤¹、成田 克¹、長澤 弘幸²、千葉 哲也³ (1.山形大工、2.CUSIC、3.ドライケミカルズ)

[18p-P11-2]

多枚数近接昇華 (MCSS) 法でのSiC原料の昇華特性

○菊地 潤¹、佐藤 瑞樹¹、成田 克¹、長澤 弘幸²、千葉 哲也³ (1.山形大工、2.CUSIC、3.ドライケミカルズ)

[18p-P11-3]

4H SiC MOSFETの単一光子源に対する光検出磁気共鳴(ODMR)の試み

○(M2)堀内 颯介¹、島袋 聞多¹、春山 盛善²、牧野 俊晴²、加藤 宙光²、岡本 光央²、原田 信介²、梅田 享英¹ (1.筑波大、2.産総研)

多枚数近接昇華 (MCSS) 法による 4H-SiC 成長速度の温度依存 Temperature Dependence of Growth Rate of 4H-SiC by Multi-Wafer Close-Space Sublimation (MCSS) Method

山形大工¹, CUSIC², ドライケミカルズ³, [○](M1)佐藤 瑞樹¹, 菊地 潤¹,

成田 克¹, 長澤 弘幸², 千葉 哲也³

Yamagata Univ.¹, CUSIC², DryChemicals³ [○]Mizuki Sato¹, Jun Kikuchi, Yuzuru Narita¹,

Hiroyuki Nagasawa², Tetsuya Chiba³

E-mail: narita@yz.yamagata-u.ac.jp

【背景】多枚数近接昇華 (MCSS) 法は等温下において原料基板 (Source) と種基板 (Seed) を対向させ、相対的に蒸気圧の高い Source から Seed 上へと物理的蒸気輸送 (PVT) を引き起こすことで結晶を成長させる方法で、同時に多枚数の Seed 上への結晶成長が可能である。我々は CVD 製多結晶 3C-SiC ウェハからなる Source と、4°オフ 4H-SiC(0001)ウェハの Seed を対向させることで、同時に 4 枚の Seed 上へのホモエピタキシャル成長を実現した[1,2]。この際の結晶成長速度は Seed-Source 間の蒸気圧勾配に支配される。そこで、Seed と Source それぞれの飽和蒸気圧を定める要因である温度に対する結晶成長速度の依存性を調べたので報告する。

【実験方法】飽和蒸気圧は結晶の極性や面方位にも依存するため、本研究では Source として(111)配向 CVD 製多結晶 3C-SiC と焼結により作製した無配向多結晶 6H-SiC の 2 種類を用いた。Seed は1°オフ 4H-SiC{0001}表面にあらかじめ Step-Alignment[®]を施して立方最密充填構造を露出させた。Source と Seed の設置は参考文献[2]と同様とし、対向する面極性の組み合わせを違えた 6 種類の Source-Seed 対に対して同時に MCSS 成長を施した。MCSS 成長は大気圧 Ar 雰囲気中にて、1950°C、2000°C、2050°Cのいずれかの所定の温度に 1 時間保持した。この際の Source と Seed の間隔は 600~700 μm である。成長した SiC の膜厚は加熱前後の Seed の重量変化から算出した。

【実験結果】無配向の多結晶 6H-SiC からなる Source に対向する Seed 表面では、その面極性に関係なく温度の上昇とともに成長速度は増加する。一方、極性面がある 3C-SiC を Source として使用した場合は Source-Seed 間の極性面の組み合わせによって異なる成長速度の温度依存性が認められる。Fig.1 には C 極性 3C-SiC からなる Source に対向する Seed 上における成長速度の温度依存を示す (成長速度がマイナスの領域は成長ではなく昇華を意味する)。この図は 1950°Cにおいて昇華を示す Seed の C 面が、温度上昇とともに成長に転ずることが分かる。一方で、Seed-Si 面ではすべての温度で SiC 成長が認められ、その成長速度は 2000°C以上で飽和傾向を示す。MCSS では Seed と Source 表面のそれぞれにおいて昇華と成長が同時に進行し、一定温度下において動的平衡を保つと考えられる。これに加え、Source-Seed 間の平衡蒸気圧とその組成は面極性の組み合わせによっても異なるため、成長速度と昇華速度は温度によって一義的に定まらないと考えられる。発表当日は、成長前後の表面形態を提示したうえで、昇華と成長特性について議論する。

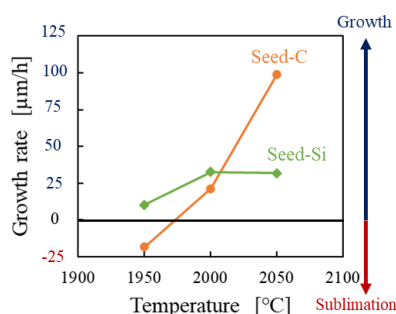


Fig. 1 Temperature dependence of the growth rate using C-face 3C-SiC as source.

【参考文献】 [1] 長澤弘幸, 日本国特許, 第 6720436 号

[2] 長澤弘幸, 成田克, 千葉哲也, 応用物理学会第 70 回春季学術講演会, 15p-A301-12.

多枚数近接昇華 (MCSS) 法での SiC 原料の昇華特性

Sublimation Characteristics of SiC Source by Multi-Wafer Close-Space Sublimation (MCSS) Method

山形大工¹, CUSIC², ドライケミカルズ³ ○(M1)菊地 潤¹, 佐藤 瑞樹¹, 成田 克¹,
長澤 弘幸², 千葉 哲也³

Yamagata Univ.¹, CUSIC², DryChemicals³ ○Jun Kikuchi¹, Mizuki Sato¹, Yuzuru Narita¹,
Hiroyuki Nagasawa², Tetsuya Chiba³

E-mail: narita@yz.yamagata-u.ac.jp

【研究背景】多枚数近接昇華 (MCSS) 法は等温下において相対的に飽和蒸気圧の高い原料基板 (Source) から飽和蒸気圧の低い種基板 (Seed) への物理的蒸気輸送 (PVT) を活用して結晶を成長させる技術であり, SiC のバルク結晶成長法として知られる改良 Lely 法のような温度勾配を必要としない。このため, 同時に複数の Source-Seed 対を用いて SiC 結晶を成長することが可能であり [1,2], あえて結晶成長速度を高めてインゴットを製造する必要がない。ただし, PVT による原料分子の輸送量は気相中における蒸気圧勾配に依存し, かつ Seed (または Source) 表面における平衡蒸気圧は対向する Source (または Seed) 表面の飽和蒸気圧の影響を受ける。すなわち, MCSS による SiC 結晶成長を制御しその再現性や均一性を高めるためには, Seed 上における結晶成長速度のみならず, Source の昇華特性も把握する必要がある。そこで, 本研究では対となる Seed と Source 双方の面極性の組み合わせを変えつつ, Source の昇華特性を把握した。

【実験方法】本研究では極性面 (Si 面または C 面) が露出する Source として (111) 配向 CVD 製多結晶 3C-SiC 基板と, これら極性面との比較として焼結製の無配向多結晶 6H-SiC 表面が露出する Source も用いた。3 種類の Source 表面に 600~700 μm の距離を隔てて対向する Seed として 4H-SiC (0001) Si 面, ならびに (000-1) C 面の 2 種類を用いた。異なる表面の組み合わせからなる 6 種類の Source-Seed 対 (Source-C 面/Seed-C 面, Source-C 面/Seed-Si 面, Source-Si 面/Seed-C 面, Source-Si 面/Seed-Si 面, Source-無配向面/Seed-Si 面, Source-無配向面/Seed-C 面) を参考文献 [2] と同様にカーボン製のつばに載置し, 大気圧 Ar 雰囲気下の誘導加熱装置を用いて加熱した。ただし, 昇華特性の温度依存性を調べるため, 1 時間の保持温度は 1950°C, 2000°C, 2050°C とした。昇華した SiC の膜厚は加熱前後の Source の重量変化から算出した。

【実験結果】Fig.1 には極性面からなる Source の昇華速度の温度依存性を示す。図中の●が Source-C 面/Seed-C 面, ○が Source-C 面/Seed-Si 面, ▲が Source-Si 面/Seed-C 面, △が Source-Si 面/Seed-Si 面の Source-Seed 対における Source の昇華速度である。本実験条件の範囲ではすべての Source において昇華が認められる。特に昇華速度が高い Source-Seed 対は Source-C 面/Seed-C 面で, 次いで Source-C 面/Seed-Si 面, Source-Si 面/Seed-C 面, そして Source-Si 面/Seed-Si 面の順であることから, Source (3C-SiC) の飽和蒸気圧は C 面が Si 面を上回り, これが Seed 上における SiC 成長速度の向上をもたらすと期待できる。一方, Source-無配向面は Source-C 面よりもさらに高い昇華速度を示す。発表当日は, 昇華前後の Source 表面 SEM 像などの結果も参照し, SiC の昇華過程について詳述する。

【参考文献】[1] 長澤弘幸, 日本国特許, 第 6720436 号. [2] 長澤弘幸, 成田克, 千葉哲也, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 15p-A301-12.

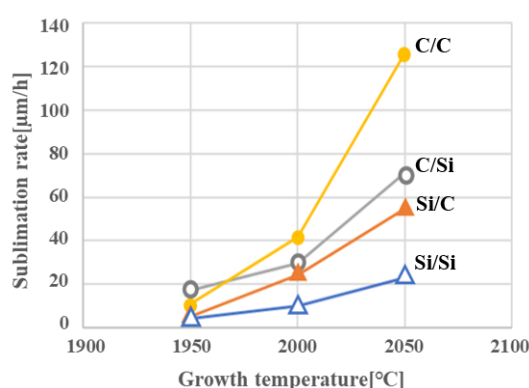


Fig. 1 Temperature dependence of the sublimation rate on 3C-SiC source.

4H-SiC MOSFET の界面単一光子源に対する光検出磁気共鳴(ODMR)の試み A trial of optically detected magnetic resonance (ODMR) for interfacial single photon sources in 4H-SiC MOSFET

筑波大学¹, 産総研², [○]堀内颯介¹, 島袋聞多¹,

春山盛善², 牧野俊晴², 加藤宙光², 岡本光央², 原田信介², 梅田享英¹

Univ. of Tsukuba¹, AIST.², [○]S. Horiuchi¹, B. Shimabukuro¹,

M. Haruyama², T. Makino², H. Kato², M. Okamoto², S. Harada², T. Umeda¹,

E-mail: s2320301@u.tsukuba.ac.jp

【研究背景】 共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡(CFM)を使った単一光子源(SPS)の研究が炭化ケイ素(4H-SiC)においても盛んに行われている。SiC では、表面酸化[1,2]あるいは MOS(Metal Oxide Semiconductor)界面[3,4]に界面欠陥による SPS (界面 SPS) の存在が報告され注目を集めている。しかし、界面 SPS がスピン欠陥かどうか(電子スピンをもつか)は明らかになっておらず、スピンをもつことを証明するための光検出磁気共鳴(ODMR)実験に成功した例はまだない。私達の研究室ではC面ウェット酸化の4H-SiC MOSFET (Field Effect Transistor)のチャネル領域に、ダイヤモンド NV センターよりも室温輝度が高い界面 SPS が発生することを報告している[3]。また、この界面にスピン1の界面欠陥(P8 センター、ゼロ磁場分裂 1.2—1.4GHz)が発生することを報告している[5]。本研究ではC面ウェット酸化界面において界面 SPS に対する ODMR 実験を試みた。

【実験内容・結果】 試料は産総研製の *n* チャネル横型 C 面ウェット酸化 4H-SiC MOSFET (最大電界効果移動度: $90\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$) を使用した。チャネル上には、フォトリソグラフィーで ITO(Indium Tin Oxide)製の光学窓を作りこんだ(図 1(a))。ODMR 用のマイクロ波ワイヤー (Au ワイヤー) は図 1(a)のような配置で光学窓上に設置した。さらに、MOSFET の各電極にもワイヤーボンディングを施し、電圧・電流印加下で実験ができるようにした。CFM ならびに ODMR 実験は、ダイヤモンド NV センター用に最適化された産総研の室温 CFM 装置を使用した。この装置では NV センターを約 70kcounts/s の輝度で検出することができる。光学窓付き 4H-SiC MOSFET のチャネル領域で観察した界面 SPS の CFM 画像を図 1(b)に示す。本発表では ODMR 実験のための測定試料の作りこみをはじめ、図 1(b)の界面 SPS に対する ODMR について報告する。

[1] A. Lohrmann *et al.*, Nat. Commun. **6**, 7783(2015). [2] Y. Hijikata *et al.*, J. Phys. Commun. **2**, 111003(2018). [3] Y. Abe *et al.*, App Phys Lett. **112**, 031105 (2018). [4] T. Nakanuma *et al.*, App. Phys. Lett. **123**, 102102 (2023). [5] T. Umeda *et al.*, App Phys Lett. **115**, 151602(2019).

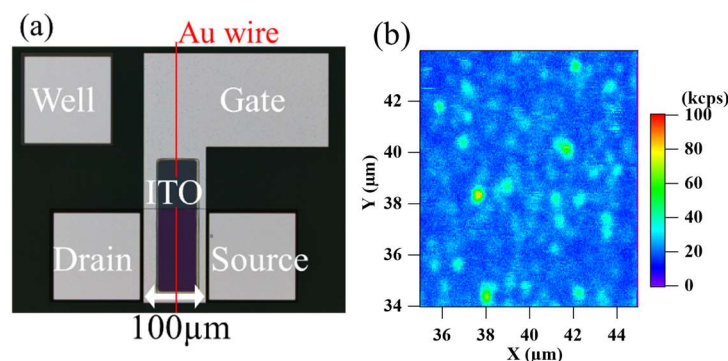


Fig.1. (a) SiC MOSFET with optical window for ODMR measurement (b)CFM image in channel region of Optical window

15 結晶工学 | 一般セッション(口頭講演): 15.7 結晶評価, 不純物・結晶欠陥

[17a-B2-1~9] 15.7 結晶評価, 不純物・結晶欠陥

[17a-B2-1]

4H-SiCエピタキシャル成長層に存在する傾斜TEDの解析

○太田 千春¹、西尾 譲司¹、櫛部 光弘¹、飯島 良介¹ (1.東芝研開センター)

[17a-B2-2]

Enhanced Hole Conductivity in Magnesium-Intercalated GaN Superlattice Probed by Terahertz Time-Domain Ellipsometry

○Verdad Agulto¹, Toshiyuki Iwamoto^{1,2}, Kosaku Kato¹, Jia Wang³, Hiroshi Amano³, Makoto Nakajima¹ (1.Osaka Univ., 2.Nippo Precision Co., Ltd., 3.Nagoya Univ.)

[17a-B2-3]

CZ-Ga₂O₃単結晶成長時における結晶と融液の透明度と結晶ねじれの関係○柿本 浩一¹、富田 健稔²、Vladimir Kochurikhin²、鎌田 圭¹、中野 智³、吉川 彰⁴ (1.東北大 NICHe、2.株式会社C & A、3.九大 応力研、4.東北大 金研)

[17a-B2-4]

理論計算によるSiGe混晶の安定原子配置の特徴分析

○(M2)別宮 響¹、野田 祐輔³、末岡 浩治² (1.岡山県大院情報系工、2.岡山県大情報工、3.九工大院情報工)

[17a-B2-5]

遷移選択フォトルミネッセンス測定の実証

○牛頭 信一郎¹ (1.産総研)

[17a-B2-6]

全無機ペロブスカイト型半導体混晶CsSn_xPb_{1-x}Br₃の格子定数とバンドギャップの組成依存性○浅原 礼旺¹、阿部 将大²、堀 顕子²、五月女 真人³、近藤 高志^{1,3} (1.東大工、2.芝浦工大、3.東大先端研)

[17a-B2-7]

Si系分子イオン注入エピタキシャルウェーハのFeゲッターリング挙動(2)

○廣瀬 諒¹、榎田 亜由美¹、門野 武¹、小林 弘治¹、鈴木 陽洋¹、永友 翔¹、栗田 一成¹ (1.株式会社SUMCO)

[17a-B2-8]

電子線照射後の回復熱処理温度がSi中欠陥準位の発光再結合信号に与える影響

○原口 佑斗¹、岩切 孝洋¹、原田 知季¹、碓 哲雄¹、福山 敦彦¹、佐々木 駿²、三次 伯知² (1.宮崎大工、2.株式会社SUMCO)

[17a-B2-9]

結晶方位分布を考慮した機械学習による結晶欠陥発生予測

○(M2)鳥居 和馬¹、原 京花¹、沓掛 健太郎^{1,2,3}、工藤 博章⁴、勝部 涼司¹、宇佐美 徳隆^{1,2,5} (1.名大院工、2.名大未来研、3.理研 AIP、4.名大院情、5.名大未来機構)

4H-SiC エピタキシャル成長層に存在する傾斜 TED の解析

Analysis of an oblique threading edge dislocation in 4H-SiC epilayer.

(株)東芝 研究開発センター °太田 千春, 西尾 譲司, 櫛部光弘, 飯島 良介

Corporate R&D Center, Toshiba Corp.,

°Chiharu Ota, Johji Nishio, Mitsuhiro Kushibe, and Ryosuke Iijima

E-mail: chiharu.ota@toshiba.co.jp

【はじめに】4H-SiC には複数の貫通欠陥が存在し、代表的なものは貫通螺旋転位(TSD)、貫通刃状転位(TED)、貫通混合転位(TMD)である。TED は $\mathbf{b} = 1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ のバーガーズベクトルをもち、同じバーガーズベクトルをもつ基底面転位(BPD)と相互変換する。また、TED の代表的な伝播方向は $[0001]$ 方向であるものの、 $[0001]$ 方向より 15° 前後の傾斜の存在が認められている[1]。今回、 $[0001]$ 方向より大きく傾斜した TED を確認したため[2]、その転位の構造を詳細に解析した。

【実験方法】4H-SiC エピタキシャル成長層中で、BPD へ変換が起こった傾斜 TED を評価対象とした。事前の平面および断面透過型電子顕微鏡(TEM)像から、この傾斜 TED の向きは、 $[0001]$ 方向から $[11\bar{2}0]$ 方向へ約 65° 傾斜した向きであることが分かっている。このサンプルを高倍率で平面 TEM 観察することにより、傾斜貫通転位の構造解析を行った。

【結果】Fig. 1 に平面 TEM 観察像を示す。Fig. 1(b)より、傾斜 TED は完全転位ではなく、2 本の部分転位から構成されていることが分かる。2 本の部分転位間距離は最小で 5-6 nm、最大で 10 数 nm 程度であり、数 10 nm 程度と認識されている BPD の部分転位間距離に比べると小さい値であった。また、事前の断面 TEM 結果から、傾斜角度が安定して 65° 程度である Fig.1(b)左側の領域では、部分転位間距離が相対的に狭く、約 5-6 nm 程度であることが分かった。これらの結果から、 $(\bar{1}100)$ 方向の断面において、 $[0001]$ 方向から 65° の角度で部分転位が基板側から表面側に伝播したと考えると、この伝播した面は $(11\bar{2}14)$ 面であると算出された。(Fig. 2) これまで TED は c 軸 $[0001]$ 方向の完全転位、BPD は基底面上のショックレー型部分転位対と定義されていたが、定義から外れる転位構造の存在が明らかになった。

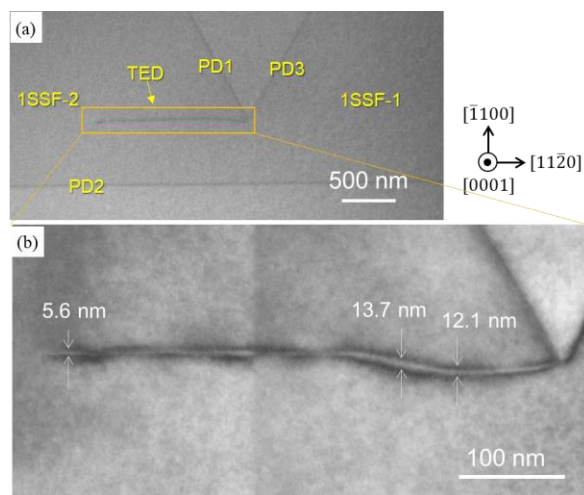


Fig. 1. Plan-view TEM image of the oblique threading dislocation

(a) BF image and (b) enlarged image.

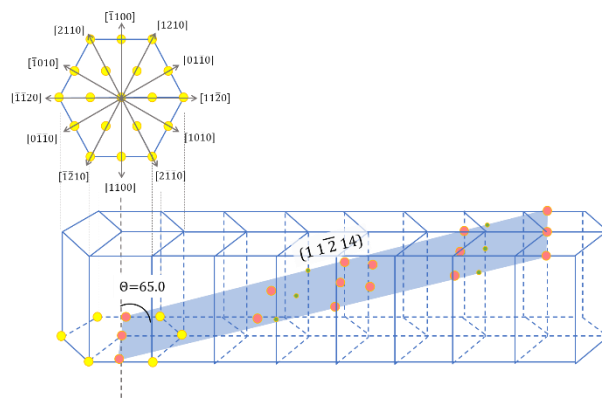


Fig. 2. The $(11\bar{2}14)$ plane with the oblique threading dislocation.

[1] M. Nagano et al., Japanese Journal of Applied Physics 52 04CP09 (2013)

[2] 太田、西尾、飯島 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 22p-P05-3 (2024)

Enhanced Hole Conductivity in Magnesium-Intercalated GaN Superlattice Probed by Terahertz Time-Domain Ellipsometry

Osaka Univ.¹, Nippo Precision Co., Ltd.², Nagoya Univ.³, Verdad C. Agulto¹, Toshiyuki

Iwamoto^{1,2}, Kosaku Kato¹, Jia Wang³, Hiroshi Amano³, Makoto Nakajima¹

E-mail: verdad.agulto.ile@osaka-u.ac.jp

Interstitial intercalation of two-dimensional (2D) Mg into a bulk GaN lattice has recently been demonstrated by annealing a metallic Mg film on GaN at atmospheric pressure [1]. This Mg-intercalated GaN superlattice (MiGS) structure significantly enhances conductivity along the out-of-plane direction (*c*-axis) due to the compressive strain from intercalation. However, the van der Pauw method is inadequate for detecting this enhancement as it only measures in-plane resistivity. Here we demonstrate the use of terahertz time-domain ellipsometry (THz-TDE) to probe the effective conductivity of p-type GaN, including the contributions from both in-plane and out-of-plane directions. THz spectroscopy techniques, such as THz-TDE, are nondestructive, contact-free methods to characterize carrier transport properties in semiconductors [2,3]. THz-TDE measures the change in polarization of THz waves reflected from the sample at oblique incidence. From these measurements, the sample's relative permittivity and, consequently, its conductivity properties are determined.

Figure 1a shows the THz complex conductivity spectra obtained from THz-TDE measurements of p-type GaN with and without the MiGS structure (see Fig. 1b for the sample schematic). For the p-type GaN sample with MiGS, the measured optical response reflects the effective conductivity of the combined p-type GaN and MiGS phase. The spectra were fitted to the Drude model, where the real part of the conductivity extrapolated to zero frequency corresponds to the DC conductivity, and the crossover frequency of the real and imaginary parts relates to the scattering time. The crossover frequency is found to be similar for both samples, at around 1.2 THz, corresponding to a scattering time of about 0.13 ps. On the other hand, the p-type GaN without MiGS has a DC conductivity of 61.2 S/m, while the p-type GaN with MiGS exhibits a significantly increased conductivity of 379 S/m. This measured conductivity is considered an average for the in-plane and out-of-plane directions. Note that both p-type GaN layers were fabricated with the same initial Mg doping concentration of $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [1]. Hall-effect measurements later revealed hole concentrations of

$1.63 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (without MiGS) and $3.03 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (with MiGS). The slightly increased hole density (almost 2×) cannot fully account for the observed conductivity enhancement (~6×) in the p-type GaN with MiGS. The significantly increased conductivity, yet almost unchanged scattering time, strongly indicates a higher mobility (approximately 3× average increase) due to a potentially reduced effective mass. Uniaxial compression of GaN modifies the band structure, reordering the valence bands, which reduces the effective mass of holes along the *c*-axis. As a result, the hole mobility is improved owing to the dominance of split-off hole bands and the small effective mass of split-off holes along the *c*-direction [1]. The THz-TDE findings provide indirect evidence of the enhanced out-of-plane mobility in p-type GaN with the MiGS structure. Improvements to the current THz-TDE capabilities are underway, allowing for the separate evaluation of the in-plane and out-of-plane properties.

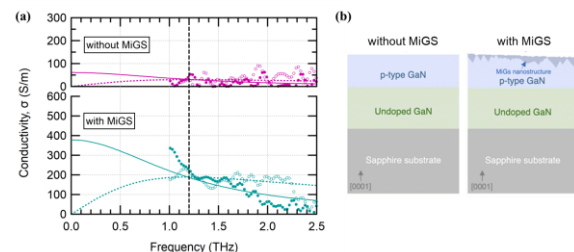


Fig. 1. (a) Complex conductivity spectra of p-type GaN with and without MiGS, fitted to the Drude model, showing the real part (solid circles, solid curves) and the imaginary part (hollow circles, dashed curves). The vertical dashed line indicates the crossover frequency where the real and imaginary parts intersect. (b) Schematic drawings of the samples with and without MiGS.

Acknowledgements

This work was partly supported by JST ASPIRE program, grant JPMJAP2311. This work was also partly supported by JKA and its promotion funds from AUTORACE.

References

- [1] J. Wang et al., *Nature* (2024).
<https://doi.org/10.1038/s41586-024-07513-x>
- [2] V. C. Agulto et al., *Sci. Rep.* **11**, 18129 (2021).
- [3] V. C. Agulto et al., *Appl. Phys. Lett.* **118**, 042101 (2021).

CZ-Ga₂O₃ 単結晶成長時における結晶と融液の透明度と結晶ねじれの関係

The effect of transparency of a crystal and the melt on twisting

during CZ-Ga₂O₃ growth東北大 NICHe¹, (株)C&A², 九大応力研³, 東北大金研⁴○柿本 浩一¹, 富田 健稔², Vladimir V. Kochurikhin², 鎌田 圭^{1,2}, 中野 智³, 吉川 彰^{1,2,4}NICHe, Tohoku Univ.¹, C&A Co.², RIAM, Kyushu Univ.³, IMR, Tohoku Univ.⁴○Koichi Kakimoto¹, Taketoshi Tomida², Vladimir V. Kochurikhin², Kei Kamada^{1,2}, Satoshi Nakano³,Akira Yoshikawa^{1,2,4}

E-mail: koichi.kakimoto.a4@tohoku.ac.jp

【はじめに】 Ga₂O₃ 酸化物単結晶は、パワーデバイス用結晶の候補の一つとして注目を浴びている。また、Ga₂O₃ に限らずチョクラルスキー法を用いた酸化物単結晶育成中に、結晶のねじれが問題となっている[1]。本報告では、チョクラルスキー法を用いた Ga₂O₃ 単結晶成長中の結晶育成炉内の3次元温度、流動解析を行った。特に、結晶と融液中の内部輻射が温度分布に与える効果について解析を行った。

【解析手法】本計算では、独自に開発した計算コードを用いて Ga₂O₃ 単結晶成長中の温度速度分布と固液界面形状を解析した。内部輻射の解析には、Rosseland 近似を用いた[2]。

【結果】Fig. 1 (a)と(b)は、それぞれ結晶と融液が不透明と透明時の3次元温度分布を示す。これにより、結晶が透明の場合は、結晶上部の温度が不透明の場合に比べて高いことがわかる。さらに、結晶上部においては両者とも熱伝導度の非対称性に基づく温度分布も確認できる。また、計算結果より、結晶の透明性が融液の透明性よりも、融液温度分布に対して大きな影響を持つことが分かっており、結晶の透明性が結晶のねじれの一つの原因となることがわかる。

参考文献： [1] K. Kamada, et al., J. Cryst. Growth 352 (2012) 91-94.

[2] K. Kakimoto et al., J. Cryst. Growth 640 (2024) 127724

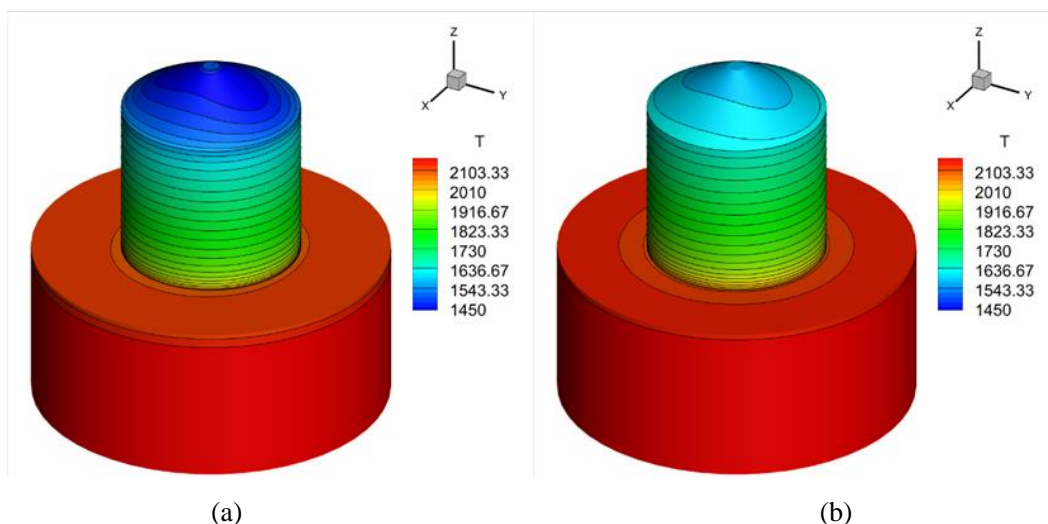


Fig. 1 Temperature distributions in the transparent (a) and opaque (b) crystal and the melt.

謝辞：この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業 (JPNP21005) の結果得られたものである。

理論計算による SiGe 混晶の安定原子配置の特徴分析

Feature analysis of stable atomic configuration in SiGe alloys by theoretical simulation

岡山県大院情報系工¹, 九工大院情報工², 岡山県大情報工³,

○(M2) 別宮 響¹, 野田 祐輔², 末岡 浩治³

Grad. Sch. Comput. Sci. Syst. Eng., Okayama Pref. Univ.¹, Kyushu Inst. Technol.²,

Fac. Comput. Sci. Syst. Eng., Okayama Pref. Univ.³,

○H. Bekku¹, Y. Noda², K. Sueoka³

E-mail: h.bekku1@gmail.com

近年、密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算を用いた半導体材料の解析は広く行われているが、IV族混晶系を対象とした計算の報告は少ない。更に、SiGe 混晶を対象とした計算では、計算に用いる結晶構造モデルの妥当性がほとんど議論されていない[1,2]。我々の先行研究では、64 原子モデルの $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ($x=0.125\sim0.875$) に対して第一原理計算と遺伝的アルゴリズム (GA) を実行し、各組成における安定原子配置を求めた。特に $x=0.5$ の組成では、既知構造である Zincblende 型よりもエネルギー的に安定な原子配置を発見することに成功した[3]。

本研究では、探索数を前回より増やした GA のシミュレーションを実行し、新たに発見した安定原子配置の物性値を分析した。探索した全ての構造について、ボルツマン分布による各元素の配位数の統計平均を算出し、SiGe 混晶の安定原子配置の特徴を分析した。配位数の統計平均の計算結果から、SiGe 混晶中の原子は同じ元素同士で結合した方がエネルギー的に安定であることが明らかになった。計算結果の詳細は当日報告する。

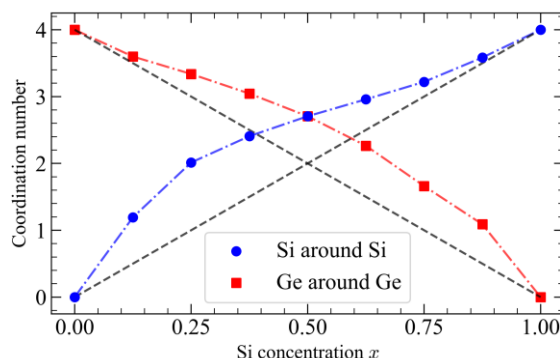


Fig. 1 The expected values of the coordination number of $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ with respect to x

参考文献

- [1] M. H. F. Sluiter and Y. Kawazoe, *Mater. Trans.* **42**, 2201-2205 (2001).
- [2] J. Anavisha et al., *AIP Conf. Proc.* **2708**, 020006 (2022).
- [3] 別宮 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 23p-A602-13, 熊本, 2023 年 9 月.

謝辞

本研究は、JST-CREST「情報担体を活用した集積デバイス・システム」(研究課題:狭ギャップ IV 族混晶による赤外多帯域受発光集積デバイス, JPMJCR21C2)における成果である。

遷移選択フォトルミネッセンス測定の実証

Demonstration for transition selective photoluminescence

産業技術総合研究所¹ ○牛頭 信一郎¹AIST¹, °Shin-ichiro Gozu¹

E-mail: s-gozu@aist.go.jp

半導体フォトルミネッセンス (PL) 測定は、簡便かつ得られる情報の多さから活用されている。PL スペクトルは一般に複数の遷移からの発光が含まれ重なっている。そこでフィッティングによるピーク分離が行われ、ピーク (遷移) の数を増やせば実験と一致しやすくなるが、解釈が難しくなる。一方、遷移の性質によって、ライフタイム (τ) が決まる。この τ の違いを利用して複数分子からの蛍光を識別する方法が開発されている^[1]。この識別には 1. 励起レーザーを周期的に変調しその周波数を変化させ、2. 位相感応検出器 (例えばロックインアンプ) による選択的な蛍光検出、によって行われる。図 1 は速度の異なる遷移の励起レーザーからの蛍光応答の模式図である。この図の通り、遅い遷移は励起に追従できず、交流振幅(A)、位相(Φ)が変化していく。そこで、検出位相角度 (θ) を変化させながら分光することで、遷移を識別できる。そこで、本研究ではこの手法を利用して半導体からの PL の遷移選択を目指した。測定したサンプルはバルク InAs である。PL 測定系は FTIR をベースに構成した^[2]。図 2 は変調無し (DC) と 100kHz で変調した励起レーザーからの θ 依存 PL 測定結果である。図内矢印は不純物準位エネルギーから計算される発光位置である。この図の通り、 θ に応じてピークに変化が見え、それぞれの角度で 1 つの遷移の検出角がほぼ 90° になり見えなくなっている。バルク半導体からの PL はバンド間

(BtoB) やドナー / アクセプターバンド間 (D_0B, BA_0) 等からの発光が見られ、そのエネルギーが近い位置にあるため分離が難しい。本測定では θ に応じて遷移選択が出来ているため識別が容易になっており、このサンプルの PL は 3 つの遷移含まれていると考えられる。

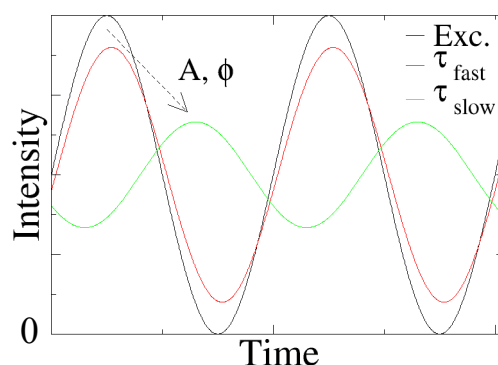
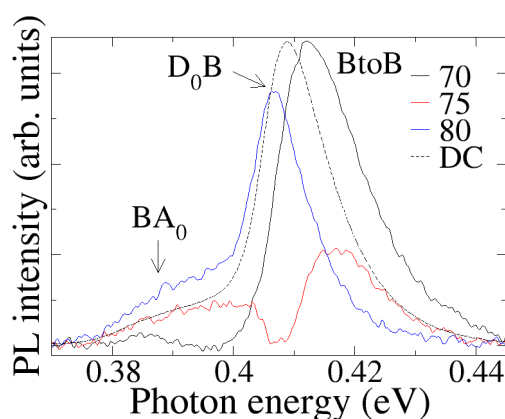


図 1 ハーモニック励起とその応答

図 2 検出角度 (θ) 依存 PL スペクトル

[1] D. M. Jameson *et. al.*, Appl. Spectrosc. Rev., 20, 55(1984). [2] 牛頭, 第 84 回応用物理秋季学術講演会, 21p-P05-6

全無機ペロブスカイト型半導体混晶 $\text{CsSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ の 格子定数とバンドギャップの組成依存性

Lattice constants and bandgap energies of all-inorganic metal halide perovskite-type
semiconductor alloy $\text{CsSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$

○浅原礼旺¹, 阿部将大², 堀顕子², 五月女真人³, 近藤高志^{1,3}

(東大工¹, 芝浦工大², 東大先端研³)

○Reo Asahara¹, Masahiro Abe², Akiko Hori², Masato Sotome³, Takashi Kondo^{1,3}

(School of Eng., Univ. of Tokyo¹, Shibaura Inst. Tech.², RCAST, Univ. of Tokyo³)

E-mail: asahara@castle.t.u-tokyo.ac.jp

ハロゲン化金属ペロブスカイト(化学組成: ABX_3)は、多くがキャリア寿命の長い直接遷移型半導体であり太陽電池などへの応用が期待されている。各サイトのイオン ($\text{A} = \text{Cs}^+$, CH_3NH_3^+ , $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ など, $\text{B} = \text{Pb}^{2+}$, Sn^{2+} など, $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) を様々な比で置換することで安定な混晶を作製でき、格子定数(a)やバンドギャップエネルギー(E_g)のチューニングが可能である[1]。中でも、無機イオンのみで構成される熱的安定性の高い全無機ペロブスカイト混晶 $\text{CsSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) は、 $E_g = 1.7 \sim 2.3$ eV であるため、シリコンタンデム太陽電池に適しており最近注目されている[2]。しかし、本混晶系については a の報告値はばらついており、 E_g についても励起子吸収ピークの分離評価がされていなかった[1, 2, 3]。そこで本研究では、 $a(x)$, $E_g(x)$ を高い精度が期待される単結晶 XRD と蒸着薄膜の光吸収スペクトルによって評価した。

HBr 水溶液と H_3PO_2 水溶液の混酸に CsBr 粉末(1 mmol)および $\text{PbBr}_2 + \text{SnBr}_2$ 粉末(計 1 mmol)を溶解させ、140 °C までの昇温後 1 °C/h で徐冷する水熱合成法で単結晶試料を作製した。得られた単結晶を乾燥窒素フローで温度を 300 K に保ちながら単結晶 XRD 解析を行うことで a を評価した(図 1a)。得られた $a(x)$ は先行研究(ref. 3)と比較的よく一致した。また、洗浄したガラス基板(1.1 mm 厚)に、 CsBr , PbBr_2 と SnBr_2 を化学量論比となるように真空共蒸着(成長速度: 0.5 Å/s)することで薄膜試料(厚み~500 nm)を作製した。薄膜の光吸収スペクトルを励起子吸収を考慮してフィッティング解析し E_g を評価した結果、先行研究(ref. 2)より各組成で約 100 meV 大きい値が得られた (図 1b)。講演では、単結晶の組成決定法についても議論する。

[1] Y. Xian *et al*, J. Phys. Chem. C **124**, 13434-13446 (2020).

[2] H. A. Schwartz *et al*, ACS Appl. Mater. Interfaces **13**, 4203-4210 (2021).

[3] A. Karmakar *et al*, ACS. Mater. Lett. **3**, 261-267 (2021).

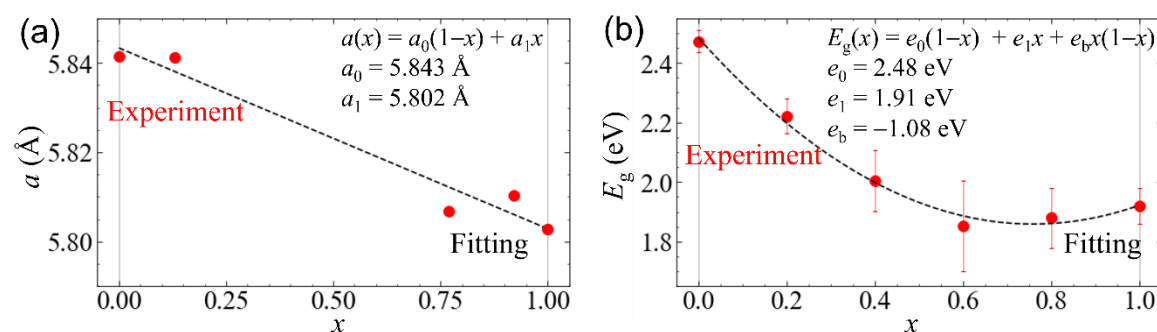


Fig.1. (a) $a(x)$ of $\text{CsSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ single crystal. (b) $E_g(x)$ of $\text{CsSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ thin film.

Si 系分子イオン注入エピタキシャルウェーハの Fe ゲッターリング挙動 (2)

Fe gettering behavior of SiH_x and C_2H_y mixture molecular-ion-implanted silicon epitaxial wafer (2)

廣瀬 諒[○], 柗田 亜由美, 門野 武, 小林 弘治, 鈴木 陽洋, 永友 翔, 栗田 一成

SUMCO CORPORATION

E-mail: rhirose@sumcosi.com

【背景】

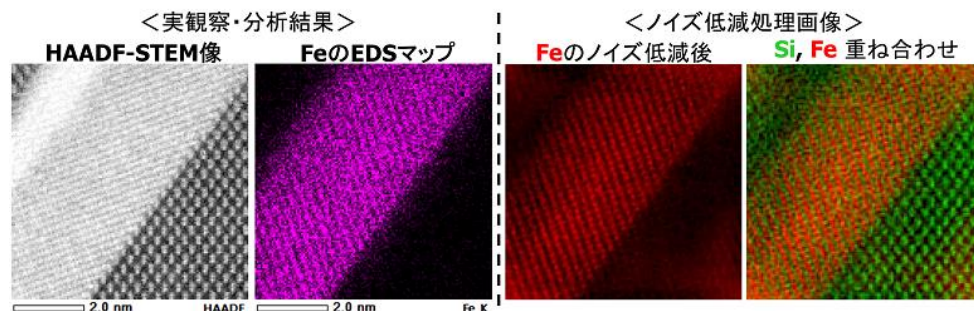
CMOS イメージセンサの高感度化に寄与することを目的として、分子イオン注入技術を用いた近接ゲッターリング技術の開発に取り組んでいる。Si 系分子イオン注入技術は SiH_x^+ および C_2H_y^+ をイオンビームに混合して注入することで、炭素ドーズ量の低い C_2H_y^+ 比率が低い条件においても、重金属を捕獲可能なゲッターリングシンクを形成する技術である^(1,2)。前回の春季応用物理学会では C_2H_y^+ 比率の変化に伴う Fe 捕獲挙動の違いを報告した⁽³⁾。今回は C_2H_y^+ 比率が低い条件で形成されるゲッターリングシンクとなるイオン注入欠陥の Fe 捕獲挙動および形態を調査したので報告する。

【実験方法】

300 mm シリコンウェーハに SiH_x^+ が 95.5%、 C_2H_y^+ が 4.5% の比率で混合した Si 系分子イオン注入を加速エネルギー 80 keV、ドーズ量 5.0×10^{14} ions/cm² で実施した。エピタキシャル成長はイオン注入面に 5 μm 実施した。Fe を裏面から加速エネルギー 180 keV、ドーズ量 : 1.0×10^{13} atoms/cm² で注入することで Fe 汚染を実施した。Fe の拡散熱処理は 1000°C・2h で均一拡散させた後、700°C・18h の熱処理を実施した。イオン注入欠陥の構造分析は STEM 観察および STEM-EDS 分析で行った。STEM-EDS 分析結果は分析結果を高速フーリエ変換(FFT)した像に対して、ノイズ低減処理を行った後に逆 FFT で再変換行うことによりノイズ低減処理像とした。

【結果・考察】

図にイオン注入欠陥を HAADF-STEM 観察および STEM-EDS 分析結果とその結果を画像解析した結果を示す。実観察結果から、Fe はイオン注入欠陥内部で周期的に配列していることがわかる。また、ノイズ低減処理画像の重ね合わせにおいて Si と Fe が交互に整列していることから、Fe は母体となる Si 結晶面の間に Fe が規則的に挿入される形態で捕獲されていることが推察される。



図：イオン注入欠陥の HAADF-STEM 像とノイズ低減処理後の STEM-EDS 分析結果

- 【参考文献】 1) R. Hirose *et al.*, M SSP, 135, 106063 (2021). 2) R. Hirose *et al.*, M SSP, 174, 108226 (2024). 3) R. Hirose *et al.*, 第 71 回応用物理春季学術講演会, 24a-12F-9 (2024).

電子線照射後の回復熱処理温度が Si 中欠陥準位の 発光再結合信号に与える影響

Effect of Annealing Temperature after Electron Irradiation on Radiative Recombination of Defect Levels in Si

宮崎大工¹, 株式会社 SUMCO², °原口 佑斗¹, 岩切 孝洋¹, 原田 知季¹, 碓 哲雄¹,
福山 敦彦¹, 佐々木 駿², 三次 伯知²

Univ. of Miyazaki¹, SUMCO Corporation², °Yuto Haraguchi¹, Takahiro Iwakiri¹, Tomoki Harada¹,
Tetsuo Ikari¹, Atsuhiko Fukuyama¹, Shun Sasaki², Noritomo Mitsugi²

E-mail: hk19042@student.miyazaki-u.ac.jp

1. はじめに

一部のパワーデバイス作製時には Si 基板への電子線照射とその後の回復熱処理が行われる。そこで形成される欠陥準位を再結合中心として利用することでデバイスのスイッチング特性を改善できる。しかし形成される欠陥準位の微視的構造は依然として不明であり、早急に解明する必要がある。我々はこれまでに光励起キャリアの非発光再結合を測定する圧電素子光熱変換分光 (PPT) 法や深い準位のトラップを測定する過渡容量分光 (DLTS) 法の結果から、電子線照射後の回復熱処理によって照射直後には見られなかった新たな欠陥準位が導入されたことを報告した¹⁾。本研究では PL 測定を行い、回復熱処理温度の違いが欠陥準位に与える影響を議論した。

2. 試料詳細・実験方法

本研究では *n* 型 Si 基板 (以下 noIR) に電子線照射 (800 kV, 2 MGy) のみを行った試料 IR0 に加えて、電子線照射後に 250~600°C で 20 分間の回復熱処理を行った試料 IR250, IR400, IR500, IR550, IR600 を用意した。PL 測定は LD 励起固体レーザー (473 nm) を試料に照射し、発光再結合による発光を分光した後、InGaAs マルチチャンネル検出器で検出した。測定波長は 800~1800 nm で、測定温度は 4 K で行った。

3. 実験結果・考察

Fig. 1 に 4 K で得られた PL スペクトルを示す。電子線照射のみ行った IR0 では E_g ($=1.12$ eV) 付近の信号強度が減少し、低エネルギー側には炭素と酸素の複合欠陥準位起因の C-line が出現した。熱処理温度が上がると C-line と約 0.775 eV のピークが減少し、スペクトルは noIR

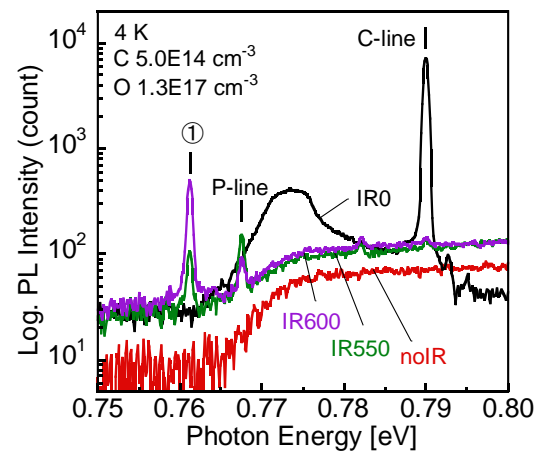


Fig. 1: PL Spectra of electron beam irradiated Si at 4 K

のものに近づいた。そして IR600 では電子線照射前にはほぼ一致するスペクトルが得られた。これらの結果から 600°C で 20 min の熱処理によって Si の結晶構造が十分に回復していることが分かった。しかし、IR550 と IR600 では、これまで報告されていなかった新たなピーク① (0.761 eV) が観測された。このピーク強度は炭素濃度と正の相関関係を示したことから、熱処理時に混入した窒素と炭素および酸素の複合欠陥起因の可能性もある²⁾。あるいは、C-line の減少に伴って出現したことから、その起源である炭素と酸素の複合欠陥が変化した結果、発光ピークが低エネルギー側へ現れた可能性もあり、詳細な議論が必要である。

参考文献

- 1) 原口 佑斗 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 23a-B205-9, (2023).
- 2) A. Dornen *et al.*, J. Elec. Mater., **17**, 2, 121-125, (1988).

結晶方位分布を考慮した機械学習による結晶欠陥発生予測

Prediction of crystal defect generation by machine learning

considering crystal orientation distribution

名大院工¹, 名大未来研², 理研 AIP³, 名大院情報⁴, 名大未来機構⁵

○(M2) 鳥居 和馬¹, 原 京花¹, 沓掛 健太郎^{1,2,3}, 工藤 博章⁴, 勝部 涼司¹, 宇佐美 徳隆^{1,2,5}

Grad. Eng. Nagoya Univ.¹, IMASS², AIP RIKEN³, Grad. Info. Nagoya Univ.⁴, InFus⁵

○Kazuma Torii¹, Kyoka Hara¹, Kentaro Kutsukake^{1,2,3}, Hiroaki Kudo⁴, Ryoji Katsube¹, Noritaka Usami^{1,2,5}

E-mail: torii.kazuma.j2@s.mail.nagoya-u.ac.jp

【はじめに】多結晶材料において結晶欠陥の存在は材料の機械的、物理的、光学的特性に影響する。例えば機械的強度は粒界密度に強く依存し、熱伝導率は点欠陥の存在により低下する。そのため、結晶欠陥の発生機構の解明と制御が重要である。これは本研究で解析対象とした太陽電池の基板材料の一種である多結晶 Si でも同様であり、バルク中に含まれる転位クラスターがキャリア再結合の要因となって変換効率に悪影響を与えるため、転位クラスターの発生機構解明と抑制が求められる。しかし、多結晶組織は非常に複雑であり、転位クラスターの発生機構の全体像解明には至っていない。先行研究では多結晶組織の光学像と蛍光 (PL) 像から畳み込みニューラルネットワーク (CNN) を用いて組織と転位クラスター発生の関係解析が行われたが^[1]、単独の光学像には結晶組織を特徴づける要素の 1 つである結晶方位の情報が欠落している。本研究では方位情報を含む学習モデルを構築して先行研究の結果と比較することで、結晶方位分布が転位クラスター発生に及ぼす影響を検討した。

【実験方法】まず、多結晶 Si ウエハにテクスチャ処理を施し、内部の結晶方位を反映した表面構造を得た。次に、光の入射方向を変更可能な輝度測定装置でウエハの光学像を、PL イメージング装置で PL 像を撮影した。光学像からは粒や粒界等の組織形状が観察可能であり、PL 像からは転位クラスターの分布が確認できる。また本研究で

は、光学像の輝度値分布が相対的な結晶方位分布を反映している点を利用し、光の入射方向を 45° ずつ変えて撮影した 4 枚の光学像の輝度データを連結することで擬似的な結晶方位データとして使用した。最後に、CNN を用いて光学像から特徴量を抽出し、入力画像の中心ピクセルが転位クラスターを含むか判定するモデルを構築した。この時、結晶方位の転位発生への寄与を調査するため、結晶方位を含まない入力 (GBI)、光学像 1 枚 (OI-1)、光学像 4 枚 (OI-4) のそれぞれで学習したモデルの精度を比較した。

【結果と考察】テスト用ウエハについて、結晶方位情報を含む訓練済みモデルを用いて転位の有無の判定を行った結果を Fig. 1 に示す。各ピクセルについて転位クラスターが存在する箇所を白で表している。正解値と比較すると、主な存在箇所を正しく予測できていることがわかる。また、各モデルの予測精度の比較を Table 1. に示す。比較した中で結晶方位情報を最も多く含む OI-4 モデルの予測精度は 98%、転位判定の分離性を表す AUC (Area Under the Curve, ROC 曲線によって囲まれる面積の大きさは) 98%以上を示した。これは、先行研究におけるモデル (OI-1) と比較しても高い精度であり、転位クラスター発生において結晶方位分布が重要性を持つことが示された。

【謝辞】

本研究は、JST CREST (JP MJCR17J1) の支援のもと行われた。

【参考文献】

[1] K. Hara et al., *APL Mach. Learn.* 1, 036106 (2023).

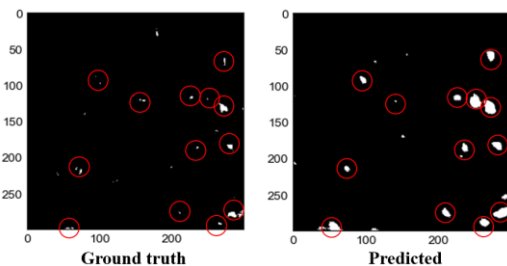


Fig. 1. Ground truth and predicted image of the spatial distribution of dislocation clusters.

Table 1. Comparison of prediction accuracy for the models with various input data.

Input data	Accuracy	AUC
GBI	0.883	0.572
OI-1	0.960	0.961
OI-4	0.981	0.987

15 結晶工学 | 一般セッション(口頭講演): 15.7 結晶評価, 不純物・結晶欠陥

[17p-B2-1~9] 15.7 結晶評価, 不純物・結晶欠陥

[17p-B2-1]

高濃度B添加<110>方位CZ-Si単結晶の転位挙動の観察

○松村 尚^{1,2}、成松 真吾¹、斎藤 広幸¹、福井 勇希²、太子 敏則² (1.グローバルウェーハズ・ジャパン、2.信大工)

[17p-B2-2]

[110]方位でのCZ-Si単結晶育成における種子づけ時の熱ショック転位挙動の検討

○藤 倫太郎¹、塚田 大喜¹、干川 岳志¹、斎藤 広幸²、松村 尚²、太子 敏則¹ (1.信大工、2.グローバルウェーハズ・ジャパン株式会社)

[17p-B2-3]

CZ-Si単結晶育成における種子づけ界面直下の形状と応力分布解析

○(M1C)塚田 大喜¹、藤 倫太郎¹、干川 岳志¹、斎藤 広幸²、松村 尚^{1,2}、太子 敏則¹ (1.信大工、2.グローバルウェーハズ・ジャパン)

[17p-B2-4]

RTPウェーハにおける残留空孔の形態に関する研究

○須藤 治生¹、岩城 浩也^{1,2}、早川 兼¹ (1.グローバルウェーハズジャパン、2.岡山県大院情報系工)

[17p-B2-5]

RTPウェーハのBMD析出核 (VO_x) 構造に関する理論的研究○岩城 浩也^{1,2}、須藤 治生¹、早川 兼¹、神山 栄治¹、末岡 浩治³ (1.グローバルウェーハズ・ジャパン、2.岡山県大院情報系工、3.岡山県大情報工)

[17p-B2-6]

Si ウェーハの表面熱酸化膜中のCristobalite 相

○神山 栄治^{1,2}、末岡 浩治² (1.グローバルウェーハズ・ジャパン(株)、2.岡山県立大)

[17p-B2-7]

シリコン結晶基板の品質と点欠陥 第二世代 (12) 同位体と真正点欠陥の不均一

○井上 直久¹、川又 修一¹、奥田 修一¹ (1.大阪公大 放射線研究センター)

[17p-B2-8]

シリコン結晶の高感度赤外吸収と赤外欠陥動力学/第二世代 (25) 格子間窒素単量体, Ni

○井上 直久¹、川又 修一¹、奥田 修一¹ (1.大阪公大 放射線研究センター)

[17p-B2-9]

シリコン結晶中の低濃度炭素の測定/第二世代(28)赤外吸収のmiddle, inner phonon band対策 (1)

○井上 直久¹、奥田 修一¹、川又 修一¹ (1.大阪公大 放射線研究センター)

高濃度 B 添加<110>方位 CZ-Si 単結晶の転位挙動の観察

Dislocation behavior in heavily Boron-doped <110> oriented CZ-Si single crystals

グローバルウェーハズ・ジャパン株式会社¹, 信大工²

○松村 尚^{1,2}, 成松 真吾¹, 斉藤 広幸¹, 福井 勇希², 太子 敏則²

GlobalWafers Japan Co., Ltd.¹, Shinshu Univ.²

Hisashi Matsumura^{1,2}, Shingo Narimatsu¹, Hiroyuki Saito¹, Yuki Fukui², Toshinori Taishi²

E-mail : Hisashi_Matsumura@sas-globalwafers.co.jp

【背景】 Nanosheet 構造の先端 Logic デバイスでは、正孔の移動度の観点から面方位(110)のシリコンウェーハが注目されている[1]。前報告では、B 濃度 $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ の<110>方位結晶を育成し、結晶育成方向と平行に伝播する{111}すべり面転位がネック部終端まで残留しやすく、無転位化には種結晶の方位を<110>から傾けることが有効であることを報告した[2]。<100>結晶では高濃度 B 添加による転位の挙動が詳しく研究されており[3]、本報告では<110>結晶においても高濃度 B 添加による転位の挙動を把握することを目的とした。

【実験方法】 直径 120mm×高さ 100mm の石英ルツボに 11N の多結晶シリコン原料 1kg と金属ボロンを充填し、炉内を Ar 雰囲気、圧力を 30torr としてから加熱して融液を形成した。初期融液中の B 濃度は $1.5 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ とし、<100>、<110>方位のノンドープの種結晶(7×7mm 断面)を用いて結晶を育成した。育成した結晶のサイズは、ネック径 3~4mm、ネック長 50mm、直胴部径 60mm、直胴長 90mm とした。育成した結晶は、育成軸方向に{110}面に沿って板状に切断し、砥粒によるラッピング、フッ硝酸でエッチングし、約 0.7mm 厚さのサンプルを作製した。得られた試料を X 線トポグラフ(Rigaku XRTmicron)により、透過法、(220)および(400)回折で評価し、転位の挙動を観察した。

【結果と考察】 Fig.1 は育成した結晶のネック部の X 線トポグラフ像である。<100><110>両結晶共に種結晶の着液界面近傍に種結晶と育成結晶の間の格子定数差によるミスフィット転位が高密度で発生していた。<100>結晶では固液界面に垂直に伸長する転位線が観察されたが、ネック終端部では無転位化した。これらの転位は、すべり系に従って発生した 2 本のミスフィット転位が交差することで発生する、Lomer-Cottrell の不動転位と考えられている[3]。一方、<110>結晶では育成方向に真っすぐに伸長する{111}すべり面転位がネック終端まで残留した。<100>結晶では、すべり系に従わない転位が結晶外周に向かって移動しているのに対して、<110>結晶では、すべり系に存在する転位を形成しやすいため育成方向に真っすぐに伸び、他の{111}すべり面転位には変化しない様子が確認された。これは、侵入型不純物原子の B が転位周辺の不安定な応力場を緩和するコットレル雰囲気結晶成長が進み、{111}すべり面転位の径方向への移動が抑制されたためと考えられた。

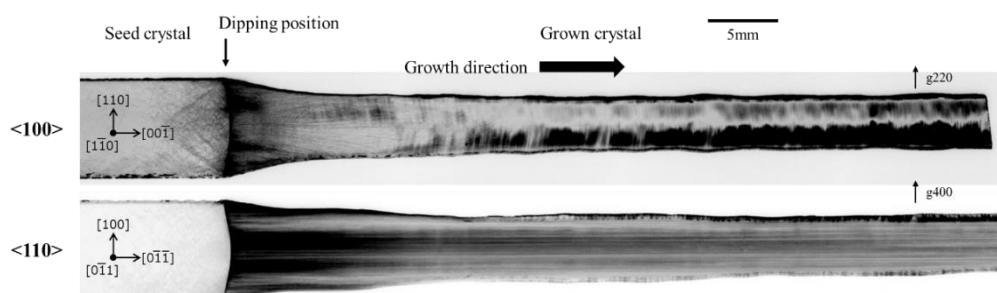


Fig. 1. X-ray topographic images of neck portions for <100> and <110> Si crystal growth

[1] D. Namiuchi et al., Materials Science in Semiconductor Processing 113 (2020) 105052.

[2] 松村ら 2024 年春応物 24p-12F-3

[3] T. Taishi et al., J. Cryst. Growth 275 (2005) e2147-e2153.

[110]方位での CZ-Si 単結晶育成における種子づけ時の熱ショック転位挙動の検討

Dislocation behavior due to thermal shock in [110]-oriented CZ-Si single crystal growth

信大工¹, グローバルウェーハズ・ジャパン株式会社²

○藤倫太郎¹, 塚田大喜¹, 干川岳志¹, 斉藤広幸², 松村尚^{1,2}, 太子敏則¹

Shinshu Univ.¹, GlobalWafers Japan Co., Ltd.²

Rintaro To¹, Hiroki Tukada¹, Takeshi Hoshikawa¹, Hiroyuki Saito², Hisashi Matsumura^{1,2}, Toshinori Taishi¹

E-mail : 22w2069b@shinshu-u.ac.jp, taishi@shinshu-u.ac.jp

【背景】これまで LSI デバイスには主に (100)のシリコンウェハーに使用されているが、今後、正孔の移動度の観点から(110)のシリコンウェハーの使用が期待されている[1]。CZ 法による[100]シリコン単結晶育成において、融液表面への種子づけの際に生じる熱ショック転位は種結晶に高濃度の B 添加することで抑制される[2]が、[110]結晶育成ではすべり面である{111}が成長方向に平行であるため、成長結晶中の転位挙動が懸念される。本報告では、B を添加した[110]種結晶での種子づけ時の熱ショック転位の挙動を検討した。

【実験方法】直径 120mm、高さ 100mm の石英るつぼに多結晶シリコン原料 1kg を充填し、無添加および B 濃度 5×10^{18} 、 $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の $7 \times 7 \text{ mm}^2$ 断面の無転位[110]種結晶を用いて結晶育成を行った。その際、成長結晶中の B 濃度は種結晶の B 濃度と一致させた。育成した結晶から成長方向に平行に厚さ約 1.3 mm のウェハを切り出し、HF : HNO₃ = 1:4 の混合液で非選択エッチングし、得られた試料中の転位を X 線トポグラフィにより分析、評価した。

【結果と考察】 Fig. 1 は、B 濃度 (a) 1×10^{15} 、(b) $5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ の種結晶を用いて育成した結晶の種子づけ界面近傍の X 線トポグラフである。ともに種結晶中に熱ショック転位が観察され、種子づけ界面を介して成長結晶側に伝播しているが、種結晶中の B 濃度が高い (b)において、熱ショック転位の密度が減少し転位発生が抑制されていることがわかった。(b)では種子づけ界面上には成長面に対し 35°の方向に熱ショック転位がわずかに発生しているが、成長結晶中ではその転位が成長方向に平行な{111}に沿って伝播していることが観察された。

[1] 斎藤 真澄、小林 茂樹 東芝レビュー 63 (2008) L54-57.

[2] T. Taishi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 39(2000) L191-194.他

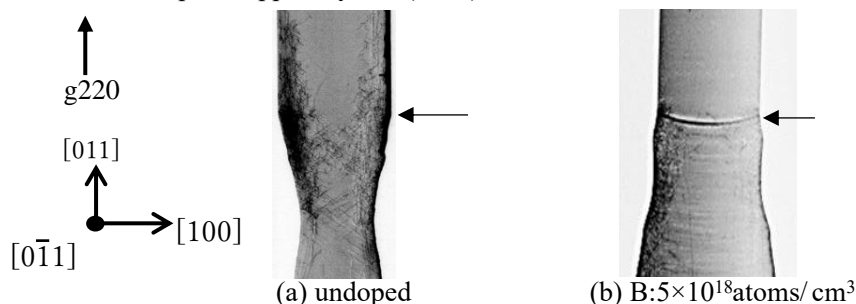


Fig.1. X-ray topographic images near the seeding interface grown using [110] seeds.

(An arrow indicates the seeding interface between the seed and the grown crystal.)

CZ-Si 単結晶育成における種子づけ界面直下の形状と応力分布解析

Numerical analysis on the distribution of stresses below the seeding interface in CZ-Si crystal growth

信大工¹, グローバルウェーハズ・ジャパン株式会社²○(M1C) 塚田 大喜¹, 藤 倫太郎¹, 干川 岳志¹, 斎藤 広幸², 松村 尚^{1,2}, 太子 敏則¹Shinshu Univ.¹, GlobalWafers Japan Co., Ltd.²°(M1C) Hiroki Tsukada¹, Rintaro To¹, Takeshi Hoshikawa¹, Hiroyuki Saito²,Hisashi Matsumura^{1,2}, Toshinori Taishi¹

E-mail: 24w2019c@shinshu-u.ac.jp, taishi@shinshu-u.ac.jp

【背景】近年、実用化が進められている CFET などの先端 Logic デバイスにおいて、移動度の観点から既存の面方位(100)の基板材料に置き換わる面方位(110)のシリコンウエハが注目されている[1]。[100]シリコン結晶の育成において高濃度 B 添加種結晶の使用により熱ショック転位が抑制されるが、種子づけ界面直下の形状により種結晶の外側に成長した結晶中に転位が発生することが報告されている[2]。本研究では、実際に育成した[100]、[110]シリコン結晶中の転位挙動を踏まえて Si 単結晶育成の数値解析を行い、様々な結晶形状による応力分布の変化について検討する。

【実験方法】バルク結晶育成に特化した解析ソフトウェア CGSim を用いて、CZ 法における種子づけ界面直下の成長結晶中の応力について解析を行った。現在使用している育成炉のモデルを構築し、融液量 1kg、直径 120mm の石英るつぼ、種結晶は $7 \times 7 \text{ mm}^2$ 断面、長さ 70mm として、育成時に熱電対より得られた温度データや結晶形状を考慮した結晶育成の数値解析を実施した。

【結果と考察】Fig.1 に結晶形状が種結晶と(a)同じ形状、(b)太い形状で構築したモデルでの温度分布（左側）及び応力分布（右側）の数値解析の結果を示す。(b)の太い形状では(a)とは異なり、界面直下の成長結晶側にも大きな応力が生じていることがわかる。この分布の違いは結晶の形状変化による温度分布や融液内対流の変化によるものと考えられる。Fig. 2 は B 濃度 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の[110]種結晶を用いて育成した結晶の種子づけ界面近傍の X 線トポグラフィである。界面直下の種結晶よりも太くなった部分から成長方向に平行に転位が発生しており、Fig.1(b)の結果と対応している。

[1] 斎藤真澄, 小林茂樹, 東芝レビュー 63 (2008) 54-57.

[2] T. Taishi et al., J. Cryst. Growth 258 (2003) 58-64.

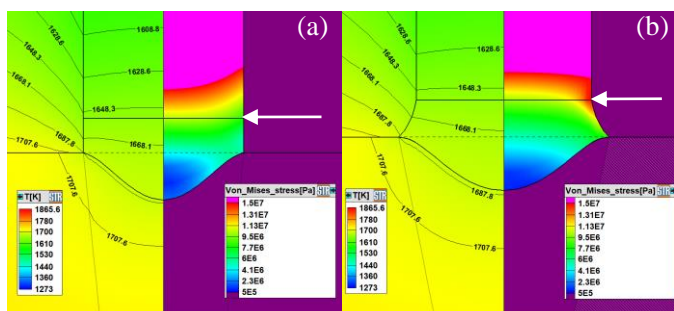


Fig. 1. Numerical calculated results of temperature distribution (left) and stress distribution (right) near the seed interface during CZ-Si crystal growth. (a) Same diameter, (b) Larger diameter than the seed (arrow indicates seed interface).

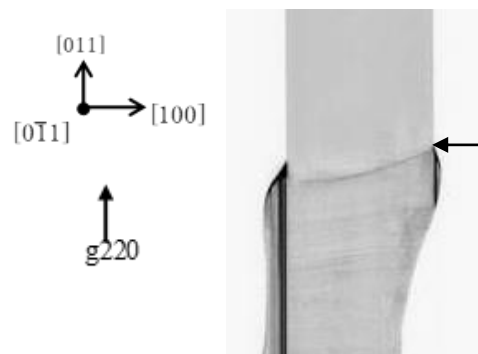


Fig. 2. An X-ray topographic image near the seeding interface of a Si crystal using a B-doped Si seed with a B concentration of $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

RTP ウェーハにおける残留空孔の形態に関する研究

Modification of Residual Vacancies in RTP Wafers

グローバルウェーハズ・ジャパン株式会社¹, 岡山県大院情報系工²

○須藤 治生¹, 岩城 浩也^{1,2}, 早川 兼¹

GlobalWafers Japan Co., Ltd.¹, Graduate School of Computer Science and Systems Engineering,
Okayama Prefectural Univ.²,

○Haruo Sudo¹, Hiroya Iwashiro^{1,2} and Ken Hayakawa¹

E-mail: Haruo_Sudo@sas-globalwafers.co.jp

【緒言】

酸化性雰囲気下、1300°C 以上の Rapid Thermal Process (RTP) は、Czochralski (CZ)-Si ウェーハ中の Grown-in 欠陥を効果的に消去し、且つ、バルク部において酸素析出を促進させることができる[1]。酸素析出が促進する理由は、RTPによってSiウェーハ中に高濃度の原子空孔（以下、空孔）が残留するためであり、酸素析出物の密度は、残留空孔濃度のおよそ4乗に比例することがわかっている[2]。しかしながら、残留空孔を直接観察することは困難であるため、その残留形態は未だ明らかになっていない。残留空孔の形態を調査し、酸素析出物へと変化するメカニズムを明らかにすることは、Siウェーハの更なる高品質化のために重要である。本大会では、RTPで空孔を高濃度に残留させたSiウェーハについて、電子スピン共鳴法 (Electron Spin Resonance: ESR) にてバルク部の Si ダングリングボンド密度の変化を調査した結果について報告する。

【実験】

直径 300 mm、P 型 (ボロンドープ)、結晶面方位 (001) の鏡面研磨された Si ウェーハを用いた。酸素濃度は、 $1.3 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ (old ASTM)、窒素濃度は、 $2.2 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ である。熱処理は、A: 1350°C RTP にて高濃度の空孔を残留させた条件、B: 1350°C RTP 後に再び低温の RTP を行って残留空孔を極力消滅させた条件、C: 1350°C RTP 後に 1000°C、70 min の酸素析出熱処理を施した条件である。ESR 測定は、ウェーハ表面の Si ダングリングボンド (P_b センター) の影響を極力排除するため、フッ硝酸で表層をエッチングした。その後、外部磁場を基板面に垂直に印可し 10K にて測定した。

【結果】

全サンプルともに、 $g=2.006$ 付近にバルク中における Si ダングリングボンドに起因する ESR 信号が観測された。図 1 に、熱処理なしのサンプルの Si ダングリングボンド密度を 1 とした場合の相対密度を示す。高濃度の空孔を残留させた条件 A では Si ダングリングボンド密度が増大し、再び空孔を消滅させた条件 B では Si ダングリングボンド密度は低下した。この結果から、残留空孔周辺には Si ダングリングボンドが存在していると考えられた。RTP 後に酸素析出熱処理を施した条件 C は Si ダングリングボンド密度が最も高く、これは酸素析出物 (SiO_2) と Si 結晶の界面に存在する Si ダングリングボンド (P_b センター) を観測していると考えられた。

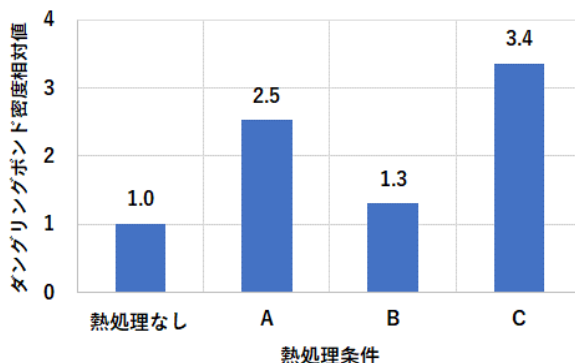


Fig. 1 Relative comparison of Si dangling bond density

参考文献

- [1] K. Araki, et al., ECS J. Solid State Sci. Technol. 2 (3), 66 (2013).
- [2] H. Sudo, et al., ECS J. Solid State Sci. Technol. 8 (1), 35 (2019).

RTP ウェーハの BMD 析出核 (VO_x) 構造に関する理論的研究

Theoretical Study on Structure of BMD Nuclei (VO_x) in RTP Wafers

グローバルウェーハズ・ジャパン株式会社¹, 岡山県大院情報系工², 岡山県大情報工³

○岩城 浩也^{1,2}, 須藤 治生¹, 早川 兼¹, 神山 栄治¹, 末岡 浩治³

GlobalWafers Japan Co., Ltd.¹, Graduate school of Computer Science and systems Engineering,
Okayama Prefectural Univ.², Okayama Prefectural Univ.³

○Hiroya Iwashiro^{1,2}, Haruo Sudo¹, Ken Hayakawa¹, Eiji Kamiyama¹, and Koji Sueoka³

E-mail : Hiroya_Iwashiro@sas-globalwafers.co.jp

シリコン (Si) ウェーハへ侵入した金属不純物のゲッターリングサイトとして機能することが知られる Bulk Micro-defect (BMD) の形成手法の 1 つに Rapid Thermal Process (RTP) がある。RTP によって生成された高濃度の原子空孔 (V) は酸素 (O) と空孔-酸素複合体 (VO_x) を形成し、BMD の析出核形成に寄与すると考えられる[1]。RTP ウェーハの VO_x 形態は、Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) による分析で少なくとも VO_4 の存在が検出されている[2]。また、BMD 密度と V 濃度には相関がある事が判明しており、BMD 密度は V 濃度の 4 乗に比例する[3]。これより、BMD 析出核の形態は 4VO_4 と推定される。 VO_4 の安定構造は先行研究より提案されているが[4]、 4VO_4 の具体的な安定構造を提案した先行研究はない。そこで、本研究では、第一原理計算を用いて、 VO_4 が 4 個集まる際の結合エネルギー (E_b) を算出し、 4VO_4 の安定構造を探索した。

計算モデルは、Si 原子 512 個からなる立方体モデルを用意した。この Si モデルに VO_4 を 4 個配置するが、無作為に配置した場合、計算を行うモデル数が非常に多くなる。そこで、本研究では、2 回対称性を有する V 配置、3 回対称性を有する V 配置、2 回対称性と 3 回対称性両方を有する V 配置の 3 種類を考慮する。これらの V 配置へ、O を 16 個配置し 4VO_4 構造を作成した。作成した 4VO_4 モデルの全エネルギーを第一原理計算より求め、 VO_4 が 4 個集まる E_b を算出した。

計算の結果、3 回対称性を有する V 配置より、2 回対称性を有する V 配置の方が E_b は大きくなる結果となった。3 回対称性を有する V 配置は、2 回対称性を有する V 配置に比べ、V 同士の距離が離れている。そのため、 VO_4 同士が強く結びつくことができず、エネルギー的に不安定になったと考えられる。また、2 回対称性を有する V 配置の中でも、図 1 に示す 4VO_4 構造の E_b が最も高くなり、3.6 eV を示した。これは、 VO_4 が 4 個集まる事でエネルギー利得がある事を示しており、RTP で導入された VO_4 が BMD へ成長する過程で 4VO_4 の形態となる可能性は十分にある。

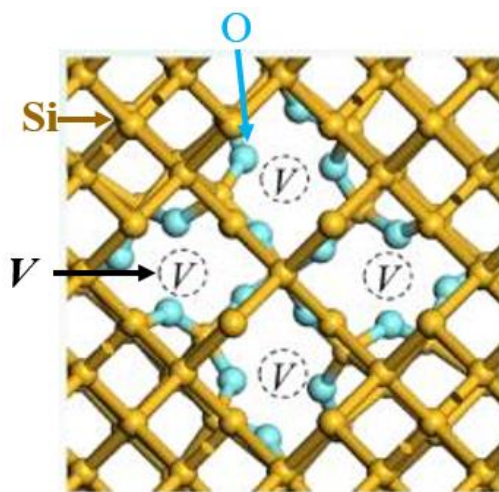


Fig. 1. The Most stable structure of 4VO_4 .

- [1] R. Falster, V. V. Voronkov, F. Quast, physica status solidi (b), Volume 222, Issue 1, pp. 219-244.
- [2] V. Akhmetov, G. Kissinger, and W. von Ammon, Physica B, 404 (2009) p.4572.
- [3] Haruo Sudo, et al., ECS Journal of Solid State Science and Technology, 8(1)P35-40(2019)
- [4] G. Kissinger, et al., Journal of The Electrochemical Society, 158(4) H343-H346(2011)

Si ウェーハの表面熱酸化膜中の Cristobalite 相

Cristobalite phase inside thermally-oxidized films on Si wafers

¹グローバルウェーハズ・ジャパン(株), ²岡山県立大情報工 [○]神山栄治 ^{1,2}, 末岡浩治 ²¹ GlobalWafers Japan Co., Ltd., ² Okayama Pref. Univ., [○]E. Kamiyama^{1,2}, K. Sueoka²

E-mail: ejkamiyama@aol.com

当グループではこれまで, Si 結晶を酸化して得られる SiO₂ 膜の原子構造について, Si 結晶の酸化に際して格子間 Si の放出を伴わずに Si 結晶の構造を引き継いだ β -Cristobalite (Ideal) (C) と格子間 Si 放出により生成する α -Quartz (Q) の「合金」のモデルを提唱してきた [1,2]. このモデルにおいて, 第一原理計算から得られる膜のエネルギーから, 熱平衡を仮定することで, 大半が Q となるものの, 一定量の C も残存することを示した [2]. 実際の酸化においては, 格子間 Si の放出がランダムに起こるものと考えられることから, 上述のモデルの C と Q の配列も無秩序に発生し, 結果として得られる膜がアモルファスになると推定していた.

ところで, Si 表面を熱酸化した SiO₂ 膜/Si 界面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した結果は, 1980 年代から報告されている. しかし, SiO₂ 膜の結晶構造については, 決定的な結果が得られていなかった. ところが, TEM 観察で用いる電子線により試料に入るダメージを極力避けることで, SiO₂ 膜/Si 界面で, 格子間 Si の放出を行わない β -Cristobalite /Si 基板構造である Pseudo-

Cristobalite モデルが 2012 年に提案された [3]. 本報告では, この Pseudo-Cristobalite モデルを第一原理計算により調査し, まず, この構造の出現可能性について考察する [4].

図 1(a)に提案された Pseudo-Cristobalite モデルを示す. これを初期構造として作成したモデルの β -Cristobalite 構造は, 第一原理計算による構造最適化の途中から構造が崩れ, (b)のような構造となって計算が終了した. この(b)の構造では, 酸素 1 原子あたり, 1.7 eV もエネルギーが低く安定であった. すなわち, (a)構造が極めて不安定であったことになるが, それでも実際に TEM で観察されたことは興味深い.

また, 構造最適化で得られた図 1(b)の SiO₂ の結晶構造は, 1970 年代から知られる β -Cristobalite の別の構造(Another)である [5]. Si 基板との整合性を調べるため, SiO₂ 1 分子当たりのエネルギーの格子定数依存性を計算したものが図 2 である. この結果から, Another Structure は, Quartz に次いで, Si との整合性 (緑線が Si の格子定数を示す) の良いことが分かった.

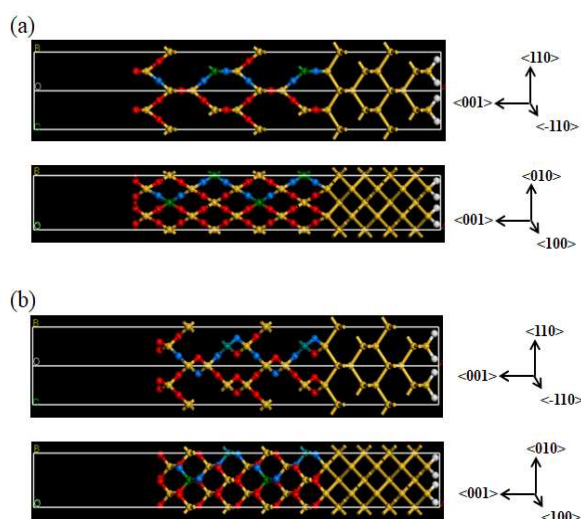


図 1 (a) Pseudo-Cristobalite モデル(Ideal), (b)構造緩和後のモデル(Another の β -Cristobalite), [4]

参考文献

[1] 神山他 2023 年春応物 15a-D511-7. [2] 神山他 2023 年秋応物 19a-B201-5; E. Kamiyama and K. Sueoka, *J. Appl. Phys.* **134**, 115301 (2023). [3] K. Kimoto, et. al, *AIP Adv.* **2**, 042144 (2012). [4] E. Kamiyama and K. Sueoka, submitted to *AIP Adv.* [5] A. F. Wright and A. J. Leadbetter, *Philos. Mag.* **31**, 1391 (1975).

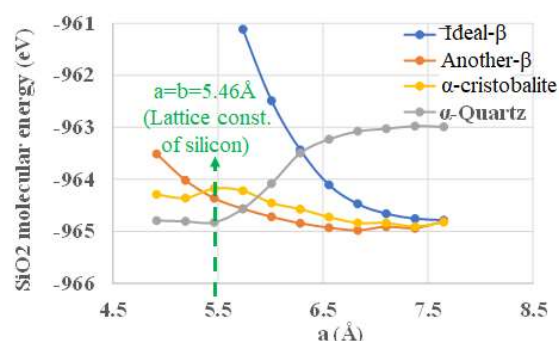


図 2 各種 SiO₂ の Si との整合性 [4]

Quality of silicon substrate and point defects: 2nd generation

(12) Nonuniformity of isotopes and intrinsic point defects

Radiation Research Center, Osaka Metropolitan Univ.¹ °N. Inoue¹, S. Kawamata¹ and S. Okuda¹

シリコン結晶基板の品質と点欠陥 第二世代 (12) 同位体と真正点欠陥の不均一

大阪公立大放射線研究センター¹ °井上直久¹, 川又修¹, 奥田修¹, E-mail: inouen@omu.ac.jp

In 2019, isotope enriched Si sphere replaced the kilogram prototype [1]. In addition to the brain and neural network in the LSI period and the heart and blood network in the power device period [2], Si became the base of science and social life. Improvement of quality and understanding of Si crystal is necessary. Carbon impurity, reducing the lattice parameter, is the largest source of error [3]. We analyzed the measured 1-D map of lattice parameter (LP) [4] by the segregation kinetics and found the practically carbon-free ($2 \times 10^{14}/\text{cm}^3$) region and estimated the ideal LP is 1.8×10^{-8} larger than the measured minima [5]. There are two possible nonuniformities left, of isotopes and point defects [6]. We examine them here.

Isotopes There has been no examination on the isotope nonuniformity in Si. Previously, we have re-examined the segregation of elements in Si by Trumbore [7]. It was found that the distribution coefficient and solid solubility have the linear relationship in log-log plot. Si and Ge have nearly equal characteristics (Fig. 1 [8]). Lattice parameter of isotope-enriched crystal was reported to be larger in 3×10^{-5} per mass [9]. Assuming that atomic radius of isotope has the same tendency, the change of distribution coefficient is estimated to be equal to that. Hydrogen and oxygen isotope “fractionation factors between ice and water,” $\alpha(\text{D})_{\text{i-w}}$ and $\alpha(\text{18O})_{\text{i-w}}$, were reported to be close to 1, 1.0028 and 1.0206, respectively [10]. Fig. 2 shows the log-log plot of segregation coefficient vs. mass ratio. Assuming that it has the linear relationship, those of ^{30}Si and ^{29}Si are estimated by extrapolated to be about 1.0005 and 1.0001, close to 1.

Intrinsic point defects We estimated the LP change by point defects assuming the concentration of $10^{14}/\text{cm}^3$ to be -2×10^{-9} and $+8 \times 10^{-10}$, respectively for vacancies and interstitials [6]. It is difficult to define the point defect concentration in liquid Si. Thus, we consider the change of equilibrium concentration under growth at different interface temperatures, higher under lower growth rate at higher temperature. Formation energy of point defect is about 4 eV [11]. Two degrees temperature change was calculated to result in the concentration change of about 3%. We must consider the diffusion at high temperature. The diffusion coefficient near melting point is known to be $10^{-4} - 5 \text{ cm}^2/\text{s}$, so that nonuniformity is considered to be homogenized [12]. We thank Dr. Voronkov, Profs. H. Hashizume of Tokyo Tech, M. Ando of KEK and J. Yoshimura of Yamanashi U. for discussion.

[1] International System of Units, 19-th ed. [2] Inoue, JSAP 2019S, 16p-M111-9 [3] Windish PSS A, 118, 379 (1990) [4] Waseda, IEEE Trans. Instrum. Meas. 66, 1304 (2017) [5] Inoue, JSAP 2023A, 19p-BZ01-5 [6] Inoue, JSAP 2022A, 20p-C206-8 [7] Trumbore, Bell Syst. Technical J. 1960, 205 [8] Inoue, Electrochem. Soc. Proc. 2002-20, 127 [9] Wille, Phys. Rev. Lett. 89, 285901 (2002) [10] Suzuki, Mass Spectroscopy, 21, 229 (1973) [11] Nakamura, SSP, 82-84, 25 (2002) [12] Fukuda, Nippon Steel Technical Report, 83, 54 (2001).

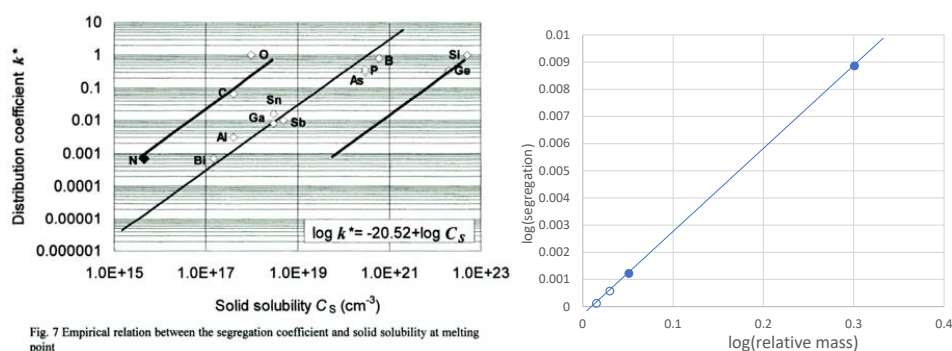


Fig. 7 Empirical relation between the segregation coefficient and solid solubility at melting point

High sensitivity infrared absorption spectroscopy and infrared defect dynamics of silicon crystal/

2-nd generation (25) Single interstitial nitrogen, Ni

シリコン結晶の高感度赤外吸収と赤外欠陥動力学/第二世代 (25) 格子間窒素単量体, Ni

Radiation Research Center, Osaka Metropolitan Univ.¹ °N. Inoue¹, S. Kawamata¹ and S. Okuda¹大阪公立大学放射線研究センター¹, °井上直久¹, 川又修一¹, 奥田修一¹E-mail: inouen@omu.ac.jp

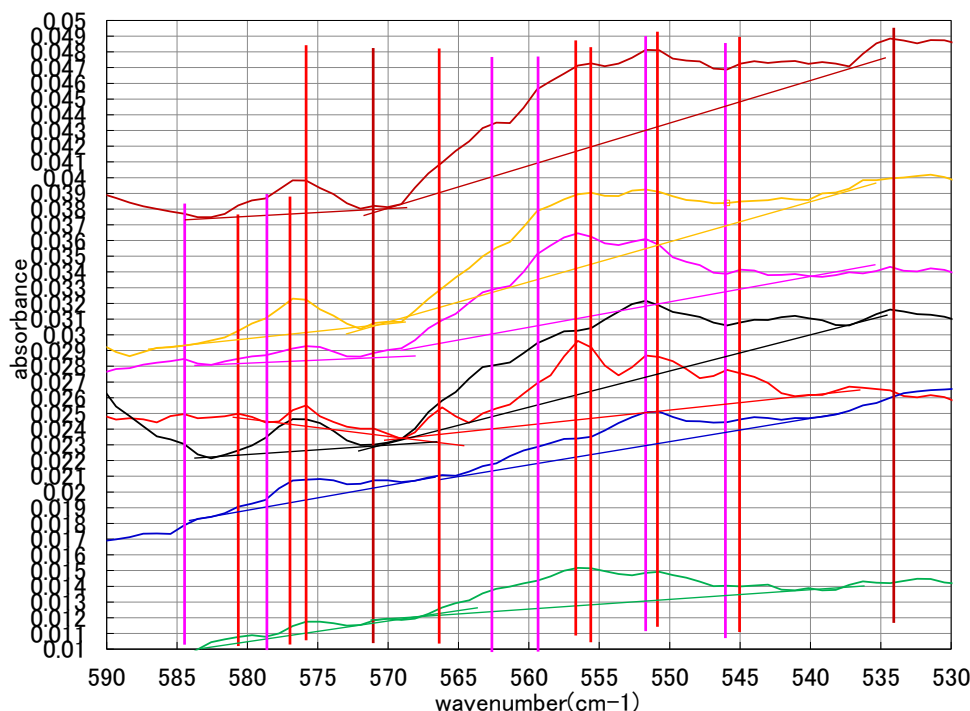
Nitrogen in Si has been thought to mainly form NiNi pair (Si-N-Si-N rectangle), and N concentration was measured by its infrared absorption [1, 2]. On the other hand, various IR absorption bands were observed either in implanted [3] or as-grown Si [4]. We examined them further, assigned, and constructed the database [5]. Among them we found high amount of Ni both in CZ and FZ as-grown Si [6]. By annealing, it forms NiOi chain in CZ Si whereas it forms VNs in FZ Si [7]. This suggests the V-rich character of the FZ samples.

Recently, it has been reported that the deep level in annealed NFZ Si degrade the lifetime of power device [8]. The deep level formation was found in 1985 and thought to be due to VVNN [9]. We attributed it, however, to VNs from Ni [7]. Therefore, we examined Ni in old CZ crystals, those used in the round-robin measurement around 2000 [10] here.

Absorption bands at 551 and 556 cm⁻¹ were observed also. In addition, absorption at 575 cm⁻¹ was found. We examined if the old crystals were I-rich. Previously we thought O2i in as-grown CZ Si might suggest I-rich character of the crystal [11]. O2i absorption is located at 1012 and 1062 cm⁻¹ [12]. We found the ONO, double pair absorption at 855 cm⁻¹ [13, 14, 15]. Alt confirmed 1064 cm⁻¹ absorption later [16]. It was observed that the 1604 cm⁻¹ absorption accompanies 1062 cm⁻¹ absorption in the old crystals, suggesting the I-rich character.

In summary, it is important to measure Ni concentration in as-grown Si, and examine I-rich character from O2i absorption. We thank Prof. Londos of Athens Univ. for discussion.

[1] Abe, Electrochem. Soc. PV 81-5, 54 (1981) [2] Jones, Phys. Rev. Lett. 72, 1882 (1994) [3] Stein, Appl. Phys. Lett. 47, 1339 (1985). [4] Wagner, Appl. Phys. A46, 73 (1988) [5] Inoue, JSAP 2022S, 26p-E104-10 [6] Inoue, JSAP2020S, 15p-D411-4 [7] Inoue, JSAP2023A, 19p-B201-6 [8] Kajiwara, JJAP, 62 07550 (2023) [9] Abe, MRS Proc. 59, 537 (1985) [10] Inoue, Solid State Phenomena, 95-96, 489-494 (2004) [11] Inoue, JSAP 2012A, 11a-F3-8 [12] Murin, Phys. Rev. Lett. 80, 93 (1998) [13] Inoue, Solid State Phenomena. 108-109, 609 (2005) [14] Inoue, Physica B, 376-377, 101 (2006) [15] Fujita, Physica B, 401-402, 159 (2007) [16] Alt, J. Appl. Phys. 106, 103511 (2009).



Measurement of carbon concentration in silicon crystal/ 2-nd generation

(28) Solution of middle and inner phonon band problems in infrared absorption (1)

°Radiation Research Center, Osaka Metropolitan U.¹, °N. Inoue¹, S. Okuda¹, S. Kawamata¹

シリコン結晶中の低濃度炭素の測定/第二世代 (28) 赤外吸収の middle, inner phonon band 対策 (1)

大阪公立大放射線研究センター¹, °井上直久¹, 奥田修一¹, 川又修一¹E-mail: inouen@omu.ac.jp

Low temperature IR, base of science and society

In 2019, the isotope-enriched silicon sphere replaced the kilogram prototype [1]. About $2 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ carbon is included in it [2], changing lattice parameter, affects the accuracy of kilogram unit. **Measurement of carbon concentration in Si became the base of science and society** which is performed by **low T infrared absorption (IR) according to the ASTM Standard [3]. Low temperature IR measurement** is widely used in leading Si suppliers since '70s [4-8].

1-st Generation IR for LSI period

In 1975 LSI (DRAM) research projects started. We began IR study and established two basic procedures: (1) 560-640 cm^{-1} baseline and (2) $0.8 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ calibration factor [9] Unknown carbon concentration in the reference and the calibration factor were determined statistically assuming the result of CPAA was correct. All results of the round-robin measurement were used without checking the performance of the individual instrument. Our proposal was included in the ASTM Standard revision in 1990 [10] in which the instrumental detection limit was assumed to be $5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$. It turned into the existing SEMI Standard. It was confirmed that carbon does not affect the defects in Si below $10^{16}/\text{cm}^3$ [11]. Carbon did not take attention in the LSI period.

2-nd generation IR for power device period Around 2005, power device in the hybrid car took attention. It utilizes the radiation-induced CO pair [12]. We have developed the **2-nd generation IR for the "power device period"** since 2005 when we measured $10^{14}/\text{cm}^3$ at RT [13]. There are three key techniques, (1) **preparation of carbon-free reference sample** established in 2008 [14], (2) **way to estimate the instrumental detection limit** shown in 2021 [15], and (3) **solution of the interfering fractional phonon band problem** established in 2016 [16]. The basic part was transferred to world's leading Si suppliers through the round robin measurement using samples with C down to $10^{14}/\text{cm}^3$ [17].

There are three kinds of phonon bands (1) outer at 575 and 625 cm^{-1} , (2) middle at 612 cm^{-1} and (3) inner phonon bands at 600 and 608 cm^{-1} , located at the inflection points of the phonon absorption band [16]. The outer phonon bands are distinct at concentration above $10^{15}/\text{cm}^3$, but are well separated from the carbon band. Drawing the baseline within the outer phonon bands between 590 and 618 cm^{-1} solves the problem [16]. We call it the middle baseline and call the conventional 560-640 cm^{-1} as the long baseline. Middle phonon band becomes comparable to the carbon band of around $5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ concentration. Both bands overlap at the intermediate region. Fortunately, the middle phonon band is nearly 0 at the carbon peak, and does not affect the carbon peak height. The middle baseline is the solution also. Measurement of $2-3 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ was established by this procedure.

Inner phonon bands are comparable and too close to the carbon band at C concentration around $10^{14}/\text{cm}^3$ at RT. We have developed the solution as will be described in detail in the next time. Short baseline between 600 and 610 cm^{-1} works well at RT. (3) **Low temperature IR measurement** is widely used in leading Si suppliers since '70s. We found its new advantage, separation of the inner phonon bands from the carbon band due to sharpening at liq. N temperature. Measurement of $10^{13}/\text{cm}^3$ was demonstrated [18]. **Calibration for liq. N temp is necessary.** (4) **Measurement of poly-Si** down to $10^{14}/\text{cm}^3$ was also established [8]. We thank Hemlock Semiconductor Operations LLC (USA) for collaboration in sample preparation and low T measurement and Prof. Kolbesen for discussion.

[1] International System of Units 9-th ed [2] Andreas, 48, S1-13 (2011) [3] Zakel, Metrologia, 48, S14 (2011) [4] Endo, Anal. Chem. 44, 2258 (Komatsu, 1972) [5] Kolbesen, SSE, 25, 759 (1982). [6] Huang, JECS, 138, 576 (Hemlock, 1991) [7] Porrini, SSP, 108-109, 591 (MEMC, Wacker, 2005) [8] Inoue, ECS Trans. 86-10, 105 (2018). [9] Inoue, ASTM STP960, 365 (1987) [10] ASTM F-1391, SEMI MF-1391 [11] Hoshikawa, JJAP 20(S1) 241 1981 [12] Sugiyama, 17 Int. Symp. Power Sem. Devs & ICs, 243 2004 [13] Inoue, SSP, 108-109, 609 [14] Inoue, JSAP 2008S, 29p-X-15 [15] Inoue, JSAP 2021A, 10p-N203-9 [16] Inoue, PSS C, 13, 842 [17] Watanabe, JSAP 2016S, 20a-H113-8 [18] Inoue, JSAP 2024S, 24p-12F-7.

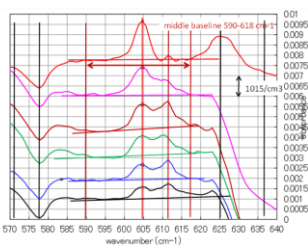
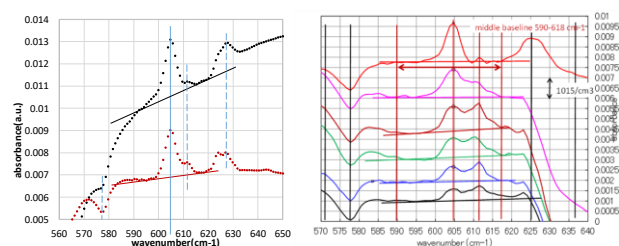


Fig. 1 Outer phonon bands at 575 and 625 cm^{-1} and middle baseline. Fig. 2 Middle phonon band at 612 cm^{-1} and middle baseline.

15 結晶工学 | 一般セッション(ポスター講演): 15.7 結晶評価, 不純物・結晶欠陥

[18p-P12-1~3] 15.7 結晶評価, 不純物・結晶欠陥

[18p-P12-1]

クロマト結晶化の発見

○(M1C) 劔持 由宇¹、秋葉 菜々子¹、桐生 みか¹、堀内 宏明²、奥津 哲夫¹ (1.群馬大院理工、2.京都府立大)

[18p-P12-2]

水/オイル界面から溶出する溶質分子の空間濃度分布シミュレーション

○(M2) 松井 暖奈¹、堀内 宏明²、奥津 哲夫¹ (1.群馬大院理工、2.京都府立大)

[18p-P12-3]

GEO-X衛星に向けた MEMS 技術を用いた超軽量X線望遠鏡の開発

○(D) 森下 弘海¹、江副 祐一郎¹、石川 久美¹、沼澤 正樹¹、伊師 大貴²、山田 裕大¹、石川 怜¹、森本 大輝¹、石牟礼 碧衣¹、小笠原 勇翔¹、宮内 俊英¹、世良 直也¹、中川 悠¹、福島 優¹、満田 和久³、森下 浩平⁴、中嶋 一雄⁵ (1.東京都立大学、2.宇宙科学研究所、3.高エネルギー加速器研究機構、4.九州大学、5.東北大学)

クロマト結晶化の発見

Chromatographic crystallization



群馬大院理工¹, 京都府立大² ○(M1C) 劔持 由宇¹, 秋葉菜々子¹, 桐生みか¹,
堀内宏明², 奥津 哲夫¹

Gunma Univ.¹, Kyoto Prefectural Univ.² ○(M1C) Yu Kenmochi¹, Nanaki Akiba¹, Mika KiRyu¹,

Hiroaki Horiuchi², Tetsuo Oukutsu¹

E-mail: t241a036@gunma-u.ac.jp

はじめに 結晶化は化学物質の単離・精製、さらにはその立体構造を求める上で必要不可欠な工程である。近年、金ナノ粒子の添加によるタンパク質の結晶化促進¹⁾やタンパク質濃縮²⁾が報告されている。当研究室では金薄膜によりタンパク質以外の有機物の結晶化が誘起されることを発見している。さらにこの時結晶は滴下した溶液の外側に同心円状に析出する。結晶が析出する距離は溶質によって異なる。本研究ではこの現象を利用し、液滴からの距離の異なる 2 種類の溶質が存在する溶液から結晶が析出する現象を発見した。この現象は結晶化の空間分離として興味深い。

実験 試薬は、アラニン(Ala)、メチオニン(Met)、アスパラギン酸(Asp)、システイン(Cys)を用いた。ガラスに金を蒸着させた金薄膜にそれぞれの飽和水溶液を滴下し、乾燥による蒸発を防ぐためにパラフィンオイルで覆った。さらに 2 種類のアミノ酸を飽和で混合し同様に結晶化させ、その結晶の液滴からの距離を求めた。

結果と考察 Fig.1 に結晶を示す。溶質が一種類のときは一重に液滴外同心円状に結晶が析出した。混合溶液では同心円状に二重に結晶が得られた。Cys では単体でも二重に結晶が析出し、混合溶液では三重に結晶が析出した。単体のときと混合溶液で液滴からの距離に近い値が得られた。このことから混合溶液から結晶化による空間分離されて結晶化が起きていると考えた。

このとき結晶が液滴外に析出した現象について推測される結晶化機構を Fig2 に示す。液滴からオイルへ溶質が移動し、オイル中の溶質が金薄膜に捕捉され、捕捉された溶質が結晶化したと考えた。

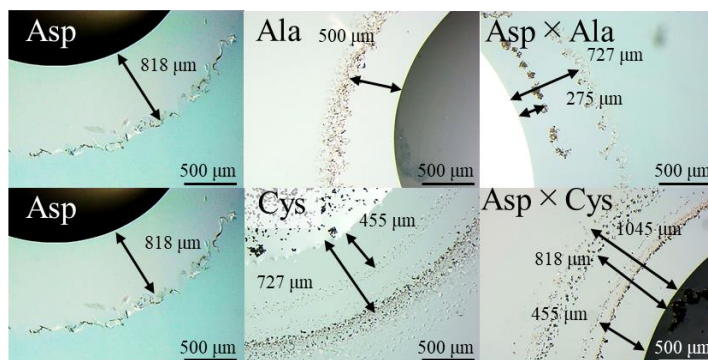


Fig1. Crystal Pictures



Fig.2 Possible extra-droplet crystallization mechanism

参考文献

- 1) S.Ko, et al., *Cryst. Growth Des.*, 17, 497-503(2017).
- 2) A. Wang, et al., *J. Proteome Res.*, 5, 1488-1492(2006).

水/オイル界面から溶出する溶質分子の空間濃度分布シミュレーション

Simulation of spatial concentration distribution of solute molecules eluting from the water/oil interface

群馬大院理工¹, 京都府立大² ◯(M2) 松井暖奈¹, 堀内宏明², 奥津哲夫¹

Gunma Univ, ◯Haruna Matsui, Tetsuo Okutsu

E-mail: t231a093@gunma-u.ac.jp

金ナノ構造を施したガラス基板上に、アミノ酸の飽和水溶液を滴下しオイルで覆うと、液滴から数百 μm 離れたところで同心円状に結晶が析出した(Fig. 1)。Fig. 2 に結晶が液滴から離れて析出する現象について想定されている結晶化メカニズムを示す。金薄膜上にアミノ酸飽和水溶液を滴下すると、溶液中の溶質がオイル相へ少量移動する。このときの濃度分布は紫のようになってると考える。この濃度が閾値を超えた位置で金に捕捉され、二次元核形成が起こり、結晶化すると考えている。しかし、Fick の法則から考えると、液滴の界面で濃度が最も高くなり、結晶ができるはずである。そこで、本研究ではオイル相へ溶出する溶質分子の濃度分布をランダムシミュレーションで考察した。ランダムウォークシミュレーションの仮定を Fig. 3 に示す。x=1, y=1 に粒子を出現させると、90%の確率でx=0つまり液滴内に戻り、10%の確率で液滴の外側へ移動するとした。また、粒子がx=2の位置の時、30%の確率で進み、30%の確率で戻り、40%の確率で金に吸着するとした。このようにして、シミュレーションを行い、結晶化実験の結果と対応させて液滴から離れて結晶が析出するメカニズムを考察した。

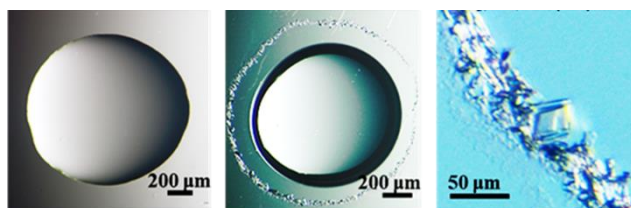


Fig. 1 Photo of glycine crystals

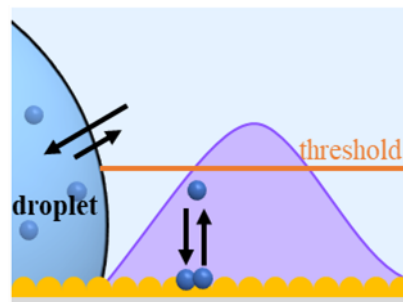


Fig. 2 Spatial distribution of solutes

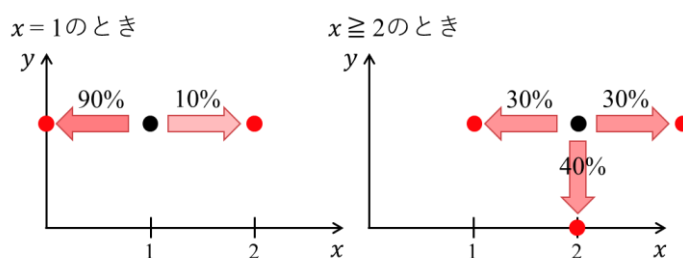


Fig.3 Simulation

GEO-X 衛星に向けた MEMS 技術を用いた超軽量 X 線望遠鏡の開発 Development of an ultra-lightweight X-ray telescope using MEMS technologies for GEO-X

東京都立大学¹, 宇宙科学研究所², 高エネルギー加速器研究機構³, 九州大学⁴, 東北大学⁵
○(D) 森下 弘海¹, 江副 祐一郎¹, 石川 久美¹, (P) 沼澤 正樹¹, (P) 伊師 大貴², (M2) 山田 裕大¹,
(M2) 石川 怜¹, (M2) 森本大輝¹, (M1) 石牟礼 碧衣¹, (M1) 小笠原 勇翔¹, (M1) 宮内 俊英¹, (B) 世
良 直也¹, (B) 中川 悠¹, (B) 福島 優¹, 満田 和久³, 森下 浩平⁴, 中嶋 一雄⁵, 金森 義明⁵

Tokyo Metropolitan Univ.¹, ISAS/JAXA², KEK³, Kyushu Univ.⁴, Tohoku Univ.⁵

○(D) Hiromi Morishita¹, Yuichiro Ezoe¹, Kumi Ishikawa¹, (P) Masaki Numazawa¹, (P) Daiki
Ishi², (M2) Yudai Yamada¹, (M2) Rei Ishikawa¹, (M2) Daiki Morimoto¹, (M1) Aoi Ishimure¹,
(M1) Yuto Ogasawara¹, (M1) Shunei Miyauchi¹, (B) Naoya Sera¹, (B) Haruka Nakagawa¹, (B) Yu
Fukushima¹, Kazuhisa Mitsuda³, Kohei Morishita⁴, Kazuo Nakajima⁵, Yoshiaki Kanamori⁵

E-mail: morishita-hiromi@ed.tmu.ac.jp

我々は第25太陽活動周期に合わせて打ち上げを目指す地球磁気圏 X 線撮像衛星 GEO-X (GEOspace X-ray imager) への搭載を目指した MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術を用いた X 線望遠鏡の開発を進めている [1]。直径 10 inch、厚さ 400 μm の Si 基板にドライエッチングで幅 20 μm の微細穴を約 45000 個開け、その側壁を反射鏡とする。エッチング後の反射鏡の表面粗さは 10-20 nm rms 程度と粗く、X 線を反射させるのに必要な表面粗さ (1 nm rms @ 1-10 μm スケール) が難しいため、高温水素アニールによって反射面を平滑化する。さらに反射鏡の形状精度を上げるためアニールで生じる反射鏡両端のバリや落ち込みといった部分を約 100 μm 研削研磨で取り除く。その後、宇宙からの平行 X 線を集光させるために高温塑性変形により 2 枚の Si 基板をそれぞれ異なる曲率 R1000 及び R333 mm の球面形状に変形する。また、反射率向上のため原子層堆積法を用いて重金属である Pt を 20 nm 程度成膜する。最後に 2 枚の曲がった Si 基板を専用の組み立て装置を用いて X 線を照射しつつ μm 及び秒角の精度で位置合わせし、組み立てることで Wolter I 型の MEMS X 線望遠鏡が完成する。基板が薄いため原理的に世界最軽量の X 線望遠鏡を実現できる。

基板は JAXA 宇宙研のドライエッチング装置、東北大のアニール装置、都立大の変形装置、産業技術総合研究所の膜付装置等を用いて製作し、JAXA 宇宙研 30 m ビームラインで組み立てる。これらの工程をほぼインハウスで行い、GEO-X で要求される焦点距離 250 mm、視野 5 \times 5 deg、広がった放射への感度指標である Grasp 10 cm² deg² @ 0.6 keV を達成する望遠鏡とする。GEO-X は月付近の高度 (~30-60 R_E) から俯瞰的な広視野の軟 X 線撮像分光 (0.3-2 keV) により磁気圏からの電荷交換 X 線を観測して、X 線による地球磁気圏の大局構造の可視化を世界で初めて実現する超小型衛星計画である。

我々は望遠鏡性能向上のためプロセスの改善と、衛星のフライトモデル前の性能実証モデル (エンジニアリングモデル: EM) の製作及び X 線による性能評価を行った。本講演では MEMS X 線望遠鏡の開発の進捗と EM の性能について発表する。

[1] Ezoe et al., 2023 J. Astron. Telescope Instrum. Systems, 9, 034006, 2023