

報告番号	甲 第 13129 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **GeSn/GeSiSn** ヘテロ構造の形成および光電特性の制御に関する研究
(Study on formation and control of optoelectronic property of GeSn/GeSiSn heterostructures)

氏 名 福田 雅大

論 文 内 容 の 要 旨

近年の情報化社会は更なる発展が見込まれており、情報通信機器を構成する Si 系集積回路のより一層の性能向上が必要とされる。これまでに、集積回路の性能向上は基本構成素子である金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタの微細化により達成されてきた。これに伴い素子間を接続する金属配線も微細化されてきた。しかし、金属配線においては微細化により遅延時間が増大し、集積回路の動作速度に顕著に影響を与えるようになった。集積回路の更なる高性能化には金属配線に変わる配線技術の導入が要求される。

そこで、Si 系集積回路への光電融合技術の導入による光配線化が注目されている。光配線への置き換えにより、金属配線の限界を超える高速動作化や通信量の増大が予測されている。この技術の実現には集積回路への受光素子、発光素子、導波路および変調器の混載が必要とされる。発光素子以外に関しては既存の Si プロセスとの親和性の高い IV 族元素による素子形成が報告されており、発光素子集積が残された課題である。

発光素子材料の候補としては、III-V 族化合物半導体が挙げられており、Si 上への直接形成や貼り合せによる集積が検討されている。しかし、直接形成においては結晶成長の困難さ、貼り合せではプロセスの煩雑さが問題となる。既存の Si プロセスとの親和性の観点から、発光素子においても他の光学素子と同様に IV 族元素による形成が求められる。そこで、新規発光素子材料として $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 二元混晶が注目されている。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ は Sn 組成を 8.5%以上とすることで III-V 族半導体と同様な直接遷移型半導体となり、高い発光効率が期待できる。近年、光励起による $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ レーザーの報告が多くなされている。しかし、レーザー発

振温度が 110 K の低温にとどまっております、実用化には電流注入による室温でのレーザー発振が必要とされる。

既に室温でのレーザー発振を達成している III-V 族化合物半導体を参考にすると、室温でのレーザー発振に向けて、ヘテロ構造の形成によるキャリア閉じ込めが必要不可欠と考えられる。このヘテロ構造においては、価電子帯および伝導帯端オフセット (ΔE_V および ΔE_C) が 26 meV ($=k_B T @ \text{室温}$) 以上かつ type-I のエネルギーバンド構造が望ましい。クラッド層材料としては Ge が 1 つの候補であるが、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ との ΔE_C が小さく電子の効果的な閉じ込めが期待できない。そこで、新規クラッド層材料として $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 三元混晶が提案されている。 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}$ ヘテロ接合において Si および Sn 組成の増大により ΔE_V および ΔE_C が増加する。特に Si 組成 28% 以上で ΔE_V および ΔE_C がそれぞれ 100 meV を超える type-I のエネルギーバンド構造の形成が実験的に証明された。このような高エネルギーバンドオフセットは $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ構造においても期待できる。

これまでに、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ構造の形成や光学特性が報告されている。しかし、ヘテロ構造形成に化学気相成長法を用いており、この成長手法で使用する原料ガスの影響で Si 組成を増大できず、 ΔE_C が小さく電子の閉じ込めが不十分であった。本研究では、高 Si 組成 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層を有するヘテロ構造形成手法として分子線エピタキシ (MBE) 法を用いた。MBE 法は物理的な蒸着手法であるため、高 Si 組成化が期待できる。

本研究では、光電融合に応用可能な IV 族半導体レーザー形成に向けて、高エネルギーバンドオフセットおよび直接遷移型 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ を有する $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ構造の形成および光電特性の制御を目的とした。

第 3 章では、高い ΔE_V および ΔE_C が期待できる高 Si 組成を有する $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ クラッド層を導入した $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造の形成を試みた。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の成長温度をそれぞれ 150 および 200 °C の低温に制御することで、Sn 析出なく二重ヘテロ構造を Ge 基板に pseudomorphic にエピタキシャル成長できた。 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の Si 組成の増大に伴い、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の点欠陥密度の増大が示唆された。これは、Si 組成増大により $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の最適な成長温度が上昇し、実際の成長温度 (200 °C) との乖離が大きくなった結果、下層の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の結晶性が劣化したことに起因していると考えられる。

形成したヘテロ構造のエネルギーバンド構造を調査した。 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の Si 組成の増大に伴い、 $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.908}/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ界面の ΔE_V が増大した。また、理論計算からエネルギーバンドギャップを算出し価電子帯端位置に足し合わせ、 ΔE_C を見積もった。 ΔE_C も ΔE_V と同様に Si 組成の増大に伴い増加した。 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の価電子帯端位置は $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.908}$ よりも低エネルギー側、伝導帯端位置は高エネルギー側に存在しており、高エネルギーバンドオフセットを有する type-I のエネルギーバンド構造の形成が示唆された。本構造により電子および正孔共に効果的なキャリア閉じ込めが期待できる。一方で、理論計算から 1.3% の大きな圧縮歪により $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層は間接遷移型であると予測された。

さらに、エネルギーバンド構造や結晶性が発光特性に与える影響をフォトルミネッセンス (PL) 分光測定により調査した。クラッド層に Ge を用いて二重ヘテロ構造を形成することで、単層 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ と比較して PL 発光強度が増大した。また、クラッド層を Ge から $\text{Ge}_{0.66}\text{Si}_{0.23}\text{Sn}_{0.11}$ に置き換えることで、さらに発光強度が増大した。これは、 ΔE_C の増大により、より効果的に電子を $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層に閉じ込めることができた結果であると考えられる。一方で、より Si 組成の高い $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ をクラッド層として用いた場合、 ΔE_V および ΔE_C が大きいにもかかわらず発光強度が減少した。前述した $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の点欠陥密度の増大と統合して考えると、点欠陥が非発光再結合中心として働いたため、発光強度が減少したと推察される。結晶性と高エネルギーバンドオフセットの両立が重要であることがわかった。

第 4 章では、二重ヘテロ構造中の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の歪緩和による直接遷移化を目指し、下層の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の歪緩和による大格子定数化を試みた。歪緩和の手法として仮想 Ge 基板およびイオン注入 Ge 基板に着目した。どちらの手法とも基板表面付近の欠陥により形成した薄膜の歪緩和を促進する手法である。本研究では、イオン注入種として B を用いた。

基板として仮想 Ge 基板を用いた場合、積層欠陥の導入が示唆されたものの二重ヘテロ構造のすべての層が仮想 Ge 基板にエピタキシャル成長した。しかし、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の歪緩和率 (DSR) は 22% と見積もられ、理論計算から間接遷移型であると予測された。直接遷移化には更なる歪緩和の促進が必要である。この試料の PL スペクトルを取得したところ、発光は観測されなかった。これは、歪緩和により導入された貫通転位が発光を妨げるためであると考えられる。

基板として B イオン注入 Ge 基板を用いた場合、イオン注入後 N_2 雰囲気中で 550°C 、1 分間熱処理を施すことで二重ヘテロ構造がエピタキシャル成長した。エピタキシャル成長には、熱処理によるイオン注入ダメージの回復が必要不可欠であることがわかった。この手法で形成した二重ヘテロ構造中の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の DSR は 46% であり、理論計算から直接遷移型であることが推察された。この試料の PL スペクトルにおいては、仮想 Ge 基板上に形成した試料と異なり発光ピークが観測された。PL ピークの測定温度依存性から、このピークは直接遷移由来であると推定され、歪緩和による $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の直接遷移化が達成されたといえる。一方で、第 3 章の二重ヘテロ構造と比較すると発光強度は約 1/10 となってしまった。これは、歪緩和による貫通転位の導入が原因であると考えられる。

イオン注入 Ge 基板上に形成した二重ヘテロ構造の発光強度増大を目指して、 N_2 雰囲気中で 300°C において熱処理を施した。5 分間熱処理を施すことで PL 発光強度が増大した。これは、熱処理による結晶性の改善と歪緩和の促進による $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の Γ 点と L 点のエネルギー差が増加したことに起因していると考えられる。

第 5 章では、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の高結晶性と直接遷移化の両立に向けて、歪緩和によらない直接遷移化を検討した。具体的な手法の 1 つとして $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の高 Sn 組成化が挙げられ、Sn 組成 17% で直接遷移化が可能であると予測されている。もう一つの手法として、n 型ドーピングによる擬似的な直接遷移化が挙げられる。本章では、以上の 2 つの手法を検討した。

Ge_{1-x}Sn_x層の膜厚を 10 nm とすることで、15%の高 Sn 組成 Ge_{1-x}Sn_x層を有する二重ヘテロ構造を歪緩和させずに形成できた。この際、1層目の Ge_{1-x₁}Si_{x₁}Sn_{y₁}層の成長温度を 200 °C、2層目の Ge_{1-x₂}Sn_{x₂}層および3層目の Ge_{1-x₃}Si_{x₃}Sn_{y₃}層の成長温度を 150 °C とすることで、成長中の Sn 析出を抑制した。しかし、第3章の二重ヘテロ構造と発光強度を比較すると、約 1/2 に減少した。X線回折の結果から、点欠陥密度の増大が原因であると考えられる。

間接遷移型の Ge_{1-x}Sn_xへの n 型ドーピングによる擬似的直接遷移化を試みた。ドーパントには、サーファクタント効果が報告されている Sb を用いた。Sb を 10²⁰ cm⁻³ドーピングした試料においても Ge_{1-x}Sn_x層は歪緩和せずに Ge 基板に pseudomorphic にエピタキシャル成長した。Sbドーピングを施さなかった場合、および Sb ドープ濃度 10¹⁸ cm⁻³の場合、PL測定から発光は観測されなかった。これに対し、Sb ドープ濃度を 10¹⁹ cm⁻³とすると発光が観測された。さらに、Sb ドープ濃度を 10²⁰ cm⁻³に増大すると、PL 発光強度が約 7 倍に増大した。この結果は、Sb ドープ濃度増大によるサーファクタント効果による結晶性の向上と伝導帯の電子密度の増大の 2 つの効果に起因していると考えられる。また、Sb ドープ濃度 10²⁰ cm⁻³ 試料の PL スペクトルの測定温度依存性から、得られた発光ピークは直接遷移由来であることがわかった。この結果は、高濃度の Sb ドーピングにより、Ge_{1-x}Sn_x層が擬似的に直接遷移化することを示唆している。

さらに、擬似的直接遷移化した n⁺-Ge_{1-x}Sn_xを用いた二重ヘテロ構造を形成し、発光強度の更なる増大を目指した。しかし、クラッド層にドーピングなし、および Sb を 10¹⁸ cm⁻³ドーピングした Ge_{1-x₁}Si_{x₁}Sn_{y₁}を用いた二重ヘテロ構造からは発光が観測されなかった。ヘテロ界面のエネルギーバンド構造の考察から、ヘテロ界面に形成された三角ポテンシャルの幅が小さいため正孔が Ge_{1-x₁}Si_{x₁}Sn_{y₁}層へ抜け出し、Ge_{1-x}Sn_x層に閉じ込められないことに起因すると考えられる。そこで、より大きな ΔE_Vにより Ge_{1-x}Sn_xへの正孔の閉じ込めが可能な n⁺-Ge_{1-x}Sn_x/n-Si_{1-x}Ge_xヘテロ構造を形成したところ、発光が観測された。n-Si_{1-x}Ge_xを用いた二重ヘテロ構造化により更なる発光強度の増大が期待される。