

氏 名	はせがわ しょう 長谷川 将
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 1 0 8 4 号
学位授与の日付	令和 5 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 電子システム工学専攻
学 位 論 文 題 目	分子線エピタキシー成長 GaAsBi 系混晶の物性と光デバイス 応用
審 査 委 員	(主査)教授 吉本 昌広 教授 山下 兼一 准教授 西中 浩之 助教 蓮池 紀幸

論文内容の要旨

本論文は、GaAsBi 系混晶の分子線エピタキシー (MBE) 法による結晶成長とそれら混晶の物性解明と光デバイスへの応用について述べたものである。

第一章で序論、第二章で実験方法について述べた後、第三章では、四元混晶 GaNAsBi の MBE 法について述べた。MBE 成長条件と組成がバルク結晶の光学品質に与える影響を明らかにした。また、多重量子井戸構造を製作し、構造評価の結果を成長メカニズムにもとづいて議論した。

第四章では、Ga(N)As(Bi)混晶における光学フォノン・プラズモン結合現象について、ラマン散乱分光の実験結果をもとに解析した。GaAsBi では強力な光励起された縦波光学フォノン・プラズモン結合 (LOPC) モードが観測された。この現象を Bi 誘起局在準位による正孔捕獲によって説明した。一方、GaNAs 及び GaNAsBi では、微弱な光励起 LOPC モードが観測された。また、それら現象を上手く利用することで、ラマン分光法により GaAsBi/GaAs ヘテロ構造のキャリア閉じ込め効果を評価できることを示した。

第五章では、Ga(N)AsBi 光デバイスの製作と特性評価について述べた。Ga(N)AsBi 太陽電池を試作して解析し、それらの性能を制限する物性的要因を議論した。GaAsBi 薄膜上に PEDOT:PSS をスピコートすることで製作した有機無機太陽電池では、Bi 添加による短絡電流の劣化は観測されなかったが、バンドギャップ約 1 eV の太陽電池の開放電圧が 0.29 V と低いことが課題となった。四元混晶 GaNAsBi の太陽電池材料としての性能を評価するために、GaAs/GaNAsBi ダブルヘテロ構造 pin 型太陽電池を試作した。GaAsBi に少量(1%以下)の窒素でも添加すると、太陽電池の短絡電流密度が著しく低下したが、熱処理により短絡電流密度は約 6.5 倍に改善した。

さらに、GaAsBi/GaAs 界面に着目し、少数キャリアデバイスの性能を向上させるヘテロ構造の成長方法を提案した。GaAsBi/GaAs 界面に組成傾斜層を挿入することでバンドギャップと開放電圧のオフセット (W_{oc})は 0.51 V まで改善した。この値は、バンドギャップ 1.0 eV の多接合太陽電池として期待されている他の材料 GaInNAs(Sb)などと同等かそれ以上の値である。エレクトロルミネッセンス測定から、組成傾斜層を挿入することで非放射再結合を 1/50 に抑制できることを示した。これらの結果から、組成傾斜層が GaAsBi からなる太陽電池や発光素子などの少数キャリアデバイスの性能を向上させることを示した。以

上をまとめて、第六章で結論と今後の展望を述べた。

論文審査の結果の要旨

GaAsBi 系混晶は、「発振波長の温度無依存化」および「オージェ再結合の抑制」が期待できる次世代の光通信用半導体レーザ材料であるという二つの特長が、結晶の創製からレーザ発振が得られる程度の品質まで研究を後押ししてきたが、未だ実用に耐えうるデバイスは実現できていない。本研究では、GaAsBi 系混晶の MBE 成長から始まり、基礎物性の解明、光デバイスの実験的な実証まで取り組んでいる。

第三章では、四元混晶 GaNAsBi の成長条件やアニール条件と、フォトルミネッセンス強度を指標とする結晶品質との関係を詳細に調べ、高品質の GaNAsBi を得る条件を明確にしている。さらに、GaNAsBi/GaAs 多重量子井戸 (MQW) 構造の成長を行っている。MQW 構造に対する X 線回折および透過型電子顕微鏡観察、二次イオン質量分析から Bi 吸着層による表面再構成の遷移時間に起因する N と Bi の分布に数 nm 程度のズレがあることを見出している。この結果は、太陽電池や発光素子を製作する際の重要な知見となった。

第四章では、GaAsBi と GaNAsBi、GaNAs について、ラマン散乱分光の縦波光学フォノン・プラズモン結合 (LOPC) モードを詳細に解析している。GaAsBi では強い光励起 LOPC モードを、GaNAsBi と GaNAs では大きく減衰した光励起 LOPC モードを観測した。これらの結果は N 誘起局在準位による電子移動度の低下で説明でき、フォトルミネッセンス特性、フォトリフレクタンス特性および結晶欠陥密度と整合性があることを示した。この LOPC モードに関する詳細な知見を基盤として、GaAsBi/GaAs ヘテロ構造に閉じ込められた光励起キャリア密度を、誘電応答関数モデルに基づくラマンスペクトルの形状解析により求め、GaAsBi/GaAs 伝導帯オフセットの増加による電子のオーバーフローの抑制を初めて実証した。また Bi 組成が 4% 以上ではキャリア閉じ込め効率と光学品質がトレードオフの関係にあることを示した。以上のように、基本物性に関する深い理解を築いたうえで、デバイス設計で重要なキャリア閉じ込めに関する知見を得ている。

第五章では、Ga(N)AsBi 太陽電池を実験的に実証し、それらの性能を制限する物性的な要因を議論している。GaAsBi 太陽電池を試作し GaAsBi の性能を評価したのち、GaAs/GaNAsBi ダブルヘテロ構造 pin 型太陽電池を試作した。GaAsBi に 1% 以下の少量の N を添加すると、太陽電池の短絡電流密度が著しく低下した。熱処理により短絡電流密度は 6.5 倍に改善した。Ga(N)AsBi の Urbach エネルギーの比較から、N の添加に伴う局在準位の導入により開放電圧が低下した。さらに、新しい提案として GaAsBi/GaAs 界面に組成傾斜層を挿入することで開放電圧を従来の GaInNAs(Sb) などと同等かそれ以上の値まで改善した。また、組成傾斜層の挿入により非輻射再結合を 1/50 に抑制できた。以上により、Ga(N)AsBi 混晶の基礎物性からくる性能限界と、組成傾斜層という新しいアプローチの効果を明確にした。

本論文は上記の通り、ラマン散乱分光を用いて GaAsBi 系混晶の基礎物性について詳細な知見を得るとともに、デバイス設計で重要なキャリア閉じ込めの知見を得ている。さらに、Ga(N)AsBi 混晶の基礎物性に起因するデバイス性能の限界と組成傾斜層という新しい界面制御法の効果を明らかにしており、学術的意義を有し高く評価できる。

本論文は申請者を筆頭著者とする2編を含む査読を経た計4編の原著論文を基礎としている。

- (1) **S. Hasegawa**, K. Kakuyama, H. Nishinaka and M. Yoshimoto, “*PEDOT:PSS/GaAs_{1-x}Bi_x organic-inorganic solar cells*”, Japanese Journal of Applied Physics, **58** (2019) 060907 (4 pages). DOI 10.7567/1347-4065/ab1e97
- (2) H. Kawata, **S. Hasegawa**, J. Matsumura, H. Nishinaka and M. Yoshimoto, “*Fabrication of a GaAs/GaNAsBi solar cell and its performance improvement by thermal annealing*”, Semiconductor Science and Technology, **36** (2021) 095020 (6 pages) . DOI 10.1088/1361-6641/ac13af
- (3) H. Kawata, **S. Hasegawa**, H. Nishinaka and M. Yoshimoto, “*Improving the photovoltaic properties of GaAs/GaAsBi pin diodes by inserting a compositionally graded layer at the hetero-interface*”, Semiconductor Science and Technology, **37** (2022) 065016 (7 pages). DOI 10.1088/1361-6641/ac66fa
- (4) **S. Hasegawa**, N. Hasuike, K. Kanegae, H. Nishinaka and M. Yoshimoto, “*Raman scattering study on dilute nitride-bismide GaNAsBi alloys: behavior of photo-excited LO phonon-plasmon coupled mode*”, Japanese Journal of Applied Physics, **62** (2023) 011003 (12 pages). DOI 10.35848/1347-4065/acb2a4