

第一原理計算による新規赤外発光材料の開拓と原理検証

豊橋技術科学大学 工学研究科 電気・電子情報工学専攻

山根 啓輔

1. はじめに

食品検査、ヘルスマニター、部材の劣化調査などがスマホ内蔵レベルの手軽な分析装置により可能になれば、事故・病気を未然に回避することができる。本研究では多様な分析実績のある赤外線分析装置をマイクロチップに組み込むための技術を開発する。そこでボトルネックとなるのは、長年にわたり未解決のワンチップ化可能な赤外線発光素子の開発である。本研究では、Si 集積回路に親和性の高い新規材料の開拓に独自路線で挑戦する。具体的には、申請者のこれまで蓄積してきた異種デバイス融合技術、結晶成長技術の開発経験を基に、遷移金属系 IV 族元素 (Hf, Zr) に着目し、第一原理計算による材料選定および、原理検証実験を行う。

2. 研究方法

CMOS プロセスラインとの整合性の観点から、新たな IV 族材料 (Hf) を含む III-IV-V 族混晶半導体を探索し、pn 接合を作製する。理論解析には、第一原理計算(CASTEP)を用いる。図 1 に第一原理計算の手順を示す。まず、結晶モデルを再現し、様々な原子の結合状態を導入し、構造変化や遷移状態の理論計算を行う。これまでに、種々の結合状態の形成エネルギーの結合状態を導くことができている。

同様に、ゲルマニウム母材結晶中に Hf や Zr のクラスタや複合体が形成された場合の結晶の安定性、バンド図、吸収係数、格子定数などを計算し、IV 族元素による直接遷移型半導体形成のための制御因子を導く。

国内外の研究状況を鑑み、先行研究のなされていない新たな IV 族材料の開拓を行うことでブレークスルーを狙う。Hf や Zr には Ge よりも原子半径の大きい原子を導入することで、格子定数を大きくして直接遷移ギャップ（結合-反結合準位間のエ

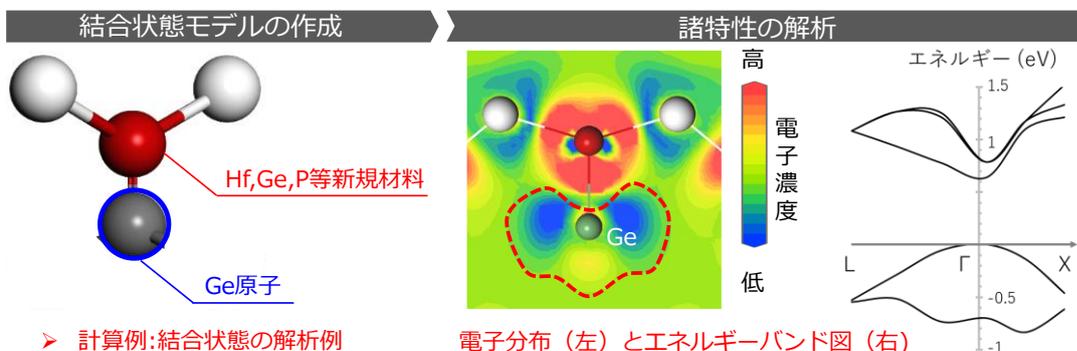


図 1 混晶中の結合状態を調べるための解析例と明らかにする点

エネルギー差)を狭める効果をねらう。さらに、キャリア濃度と格子定数を調整するためのGa,P系材料との混晶化を図る。そのために、Hf, Zr系元素の配列、秩序構造、クラスタ構造など特異構造の視点も含めて、直接遷移型半導体結晶を実現するための制御因子を解明する。

次のフェーズではHfをGeに添加するための装置改造を行い、混晶化するための結晶成長技術を開拓する。前例のない結晶系であるため、現在進めているHf/Geの共晶化実験を通して知見を得る。その後、Hfの電子ビーム蒸着装置を現有の分子線エピタキシー装置に組み込み結晶成長実験を行う。最終段階として、本学の共用施設のLSIプロセスライン(<https://www.eiiris.tut.ac.jp/>)を用いて開発したHf(Zr)Ge系混晶を用いた受発光素子と導波路をSi基板上にモノリシック集積する。

3. 第一原理計算による解析結果

第一原理計算にはCASTEPを使用し、交換相関汎関数および擬ポテンシャルとしてそれぞれGGA-RPBEおよびOTFG ultrasoftを用いた。ダイヤモンド構造の慣用格子を $2 \times 2 \times 2$ スーパーセルとして64原子のGeを配置し、そのうちの1~3原子をHfに置き換えることで組成比を変更した。作成した構造に対し構造最適化を行い、格子定数とその時の結晶構造を出力した。

図2に計算結果の一例を示す。図2(a)にはHf組成と格子定数の関係を示す。また、ひずみによる変形ポテンシャルの値からGe母材に加わる歪が0.577%以上で Γ 点のエネ

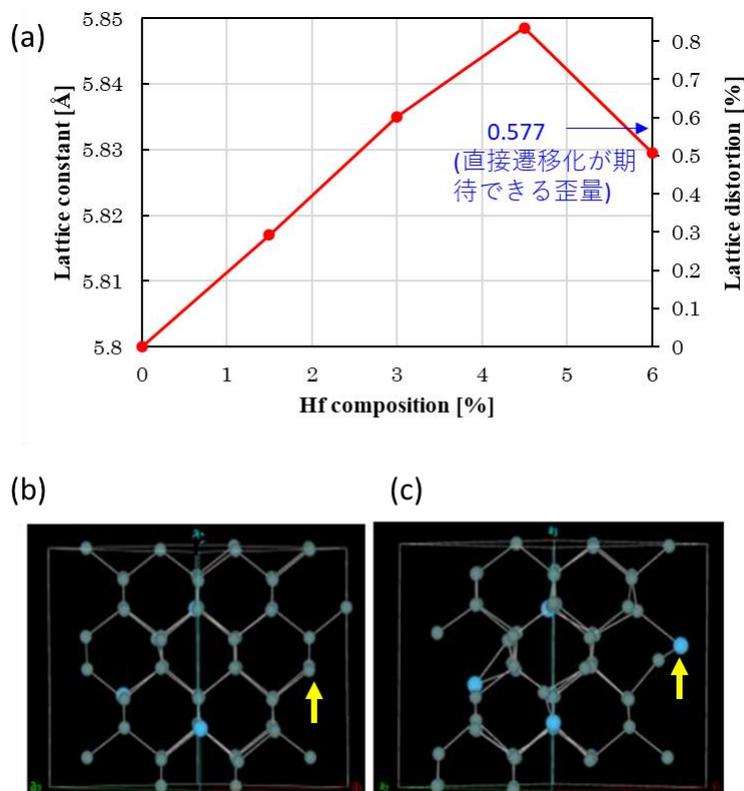
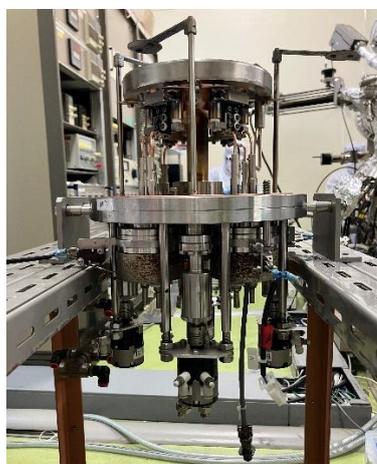


図2 計算結果の一例 (a)Hf組成に対する格子定数の変化, (b) Hf組成 4.5%の構造, (c)Hf組成 6%の構造.

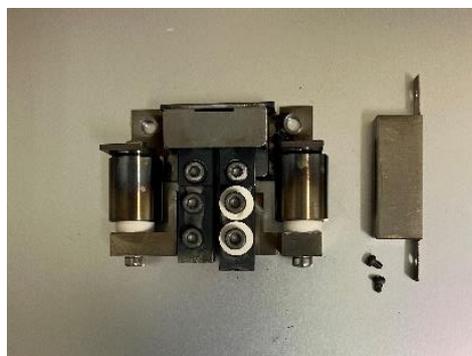
ルギーが X 点のそれを下回り、直接遷移化することが確認されたため¹⁾、その値を図 2(a)の中に示している。格子変形の割合が 0.577%以上で直接遷移化が期待できることから Hf 組成 3%以上が必要であることが分かった。図 2(b)および図 2(c)には Hf 組成がそれぞれ 4.5%, 6%の時の結晶構造を示す。6%では図 2 (c)の黄色矢印の部分のようにダイヤモンド構造が崩れ、構造的に不安定になることが示された。これは、Hf 原子の原子半径が Ge のそれよりも大きいため、ダイヤモンド構造中に納まりきらない組成域が存在することを示唆している。以上の結果から Hf 組成 3~5%程度の範囲が本研究における目標組成になることが明らかになった²⁾。

4. 分子線エピタキシー装置の改造

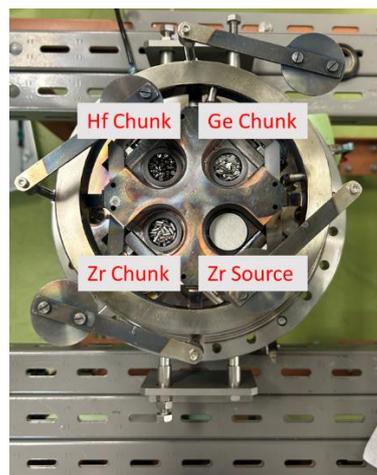
現有の固体ソース分子線エピタキシー(MBE)装置を用い、HfGe を結晶成長させるための装置改造を行った。一般的な分子線源 (クヌーセンセル) では高融点材料である Hf は蒸発温度に達しないため、電子線加熱による蒸着法 (EB 蒸着法) を採用した。図 3 に取



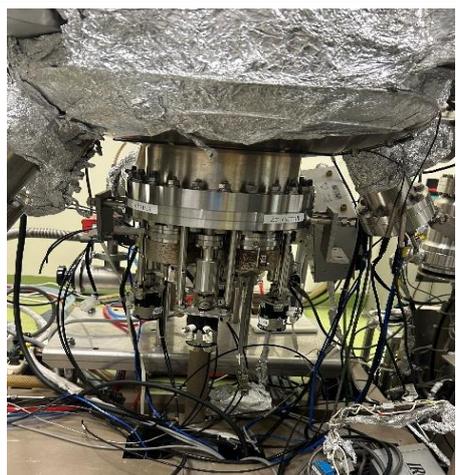
(a) 取付前の EB 蒸着機



(b) フィラメント交換時の様子



(c) 材料投入時の様子



(d) 取付後の様子

図 3 分子線エピタキシー装置への電子ビーム蒸着装置ユニットの取り付け

り付けまでの工程の写真を示す。電子線蒸着装置ユニットを別途保管していた不要になった装置から取り外した。次にフィラメント周りの絶縁や導通箇所を確認し、意図しない放電やリークが生じないように整備した。次に Hf,Ge,Zr の原料を補充しシャッターの開閉、冷却水の配管等を行った。最後に現有の MBE 装置の下部に取り付けた。

蒸着源には粒状の Hf を用いることで、原料間の熱伝導を抑制し、高融点材料が蒸発しやすい状況を作った。実際に装置を稼働させたところ少なくとも 5keV, 300mA までの電子線加熱ができることがわかり、高融点 Hf からの原子線を得ることに成功した。

5. まとめ

本研究では、Si 集積回路に親和性の高い新規発光材料の開拓に独自路線で挑戦することとし、その第一段階として IV 族元素による直接遷移型半導体形成のための制御因子を明らかにすることを目的とした。第一原理計算の結果として、Hf 組成 3~5% 程度の HfGe 混晶では直接遷移型の発光特性を示すことが示された。次にこの結晶を作製するための装置を開発した。電子ビーム蒸着装置を MBE 装置に組み込むことで Hf 原子線を生成することに成功した。今後 GeHf の結晶成長条件を模索し、pn 接合デバイスを実証する。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、(公財)天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

1) 佐々木祐太, 久野倭, 石川靖彦, 山根 啓輔, 発光デバイス応用に向けた Hf 添加 Ge のエネルギーバンドの理論的検討, 第 10 回 応用物理学会名古屋大学学生チューデントチャプター東海地区学術講演会, P-22, 11.3, 2023, 名古屋大学, 愛知県, ポスター発表.

2) 佐々木 祐太, 久野 倭, 石川 靖彦, 山根 啓輔 (豊橋技科大), 発光デバイス応用に向けた HfGe 混晶の理論的検討, 第 71 回 応用物理学会春季学術講演会, 24a-P12-1, 3.22-3.25, 2024, 東京都市大学, 世田谷キャンパス, 東京都, ポスター発表.