

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05335

研究課題名(和文)ドーピングによる非化学量論的化合物ScNの光・電気特性制御

研究課題名(英文)Control of optoelectronic properties of non-stoichiometric compounds ScN by impurity doping

研究代表者

大垣 武(OHGAKI, Takeshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・電子・光機能材料研究センター・主任研究員

研究者番号：80408731

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：大きな非化学量論的組成を有する半導体である窒化スカンジウム(ScN)にドーピングを施し、そのキャリア濃度、バンドギャップの制御を試みた。

ScN薄膜は、分子線エピタキシー法により作製し、高品質薄膜を成長させるための合成プロセスの探索、キャリア制御のためのH、Mgドーピング、バンドギャップ制御のためのAl、Ga、Inの固溶やヘテロ成長について検討した。さらに、プラズマ照射装置を作製し、合成したScN薄膜に、窒素プラズマ照射処理、水素プラズマ照射処理を施し、その光・電子特性について評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

窒化スカンジウムは、窒化ガリウム系デバイスの実用化に伴い、新しい半導体として期待されている材料である。ScNは、岩塩型結晶構造の窒化物半導体であり、大きな非化学量論的組成を示し、実用化されている従来の半導体とは大きく異なる材料である。

本研究では、ScNの半導体素子への応用の可能性を検討するとともに、岩塩型結晶構造の機能性材料としての可能性や、大きな非化学量論的組成をもつ化合物へのドーピングについての知見を得ることも目的とした。

研究成果の概要(英文)：We attempted to control the carrier concentration and band gap of scandium nitride (ScN), a semiconductor with a large non-stoichiometric composition, by impurity doping.

ScN films were grown by molecular beam epitaxy. Development of a synthesis process for high-quality ScN films, H and Mg doping for carrier control, and solid solution and heteroepitaxial growth of Al, Ga, and In for band gap control were investigated. Furthermore, a plasma irradiation system was fabricated and nitrogen plasma and hydrogen plasma irradiation treatments were applied to the synthesized ScN films to evaluate the possibility of controlling their optical and electrical properties.

研究分野：結晶成長

キーワード：窒化スカンジウム ドーピング 光・電子特性 非化学量論的化合物 薄膜

1. 研究開始当初の背景

窒化ガリウム (GaN) に代表される IIIb 族窒化物半導体の光・電子デバイス研究の進展に伴い、ScN の半導体分野への応用が期待されている。例えば、111 配向 ScN と c 軸配向 GaN の小さな格子不整合を利用したヘテロ構造や、Sc の固溶によるウルツ鉱型 IIIb 族窒化物のバンドギャップ制御などが挙げられる。

Sc は、用途が限られているために高価な元素の部類に含まれるが、地球上に豊富に存在し、資源的に恵まれた材料である。その地殻存在度は、In は勿論のこと、Ga よりも豊富に存在する。その窒化物である ScN は、岩塩型結晶構造の化合物であり、非化学量論的組成に起因する欠陥から生成された高濃度キャリアを有する n 型半導体である。しかしながら、高純度・高品質単結晶が得られていなかったため、その光学特性、電気特性には不明な点が多く、例えば、バンドギャップは 0.9~1.3eV であるとの報告や、2.1~2.4eV であるとの異なる報告がなされている。ScN の特徴的な物性の一つとして、高い電子移動度が挙げられる。ScN はアンドープ結晶でも 10^{19} ~ 10^{21}cm^{-3} の高電子濃度を有しているが、その高い電子濃度にもかかわらず、室温で約 $150\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を超える移動度を示す。このことは、大きな非化学量論的組成に起因すると考えられる欠陥を制御できれば、ヒ化ガリウム (GaAs) に匹敵する電子移動度を利用した半導体素子を実現する可能性を示している<引用文献①, ②>。

しかしながら、ScN を用いた半導体素子を実現するために必須である、キャリア制御の可能性については、十分に検討されている状況ではない。近年、スパッタリング法により作製された Mg ドープ ScN 薄膜において、p 型伝導が報告されたが、これまでに他研究機関からの再現、及び、p-n 接合の実現は報告されていない。同様に、バンドギャップ制御に関しては、ウルツ鉱型結晶構造の GaN への Sc の固溶に関する研究は実施されているが、岩塩型結晶構造の半導体素子応用を視野に入れた ScN への適当な元素の固溶は、まったく検討されていない状況である。さらに、これらの研究に必須である、高品質な岩塩型窒化物薄膜の合成プロセスでさえ、十分に検討されていない状況である。

2. 研究の目的

本研究は、岩塩型結晶構造をもつ ScN の半導体素子への応用を目指した基礎研究として、(1) 高品質 ScN 薄膜の合成プロセスの探索、(2) ドナー、アクセプタ添加によるキャリア制御、(3) バンドギャップエンジニアリングを試みた。本研究によって、非化学量論的化合物 ScN へのドーピングの有効性が示唆されれば、他の岩塩型窒化物との固溶・積層化等も検討され、半導体としてのみならず、新たな機能性材料としての岩塩型窒化物が注目されると期待される。本課題は、ScN を対象とした研究ではあるが、岩塩型機能性材料の可能性、非化学量論的化合物へのドーピングの 2 点についても、新たな知見を得ることを目的としている。

(1) 高品質 ScN 薄膜の合成プロセスの探索

本研究では、十分な結晶品質をもつ ScN 薄膜を用いて、ScN へのドーピングを検討する必要がある。そのため、MBE 法を用いて非化学量論的組成の制御などの合成条件の精密化を実施しながら、高品質薄膜の合成に適したプロセスを探索した。

(2) ドナー、アクセプタ添加によるキャリア制御

ドナーとして H、アクセプタとして Mg の添加を検討した。H は近年、半導体中でドナーとして機能すると注目されている元素であり、Mg は、第一原理計算からドープメントとして有望であると見出された元素である。また、報告されている p 型伝導 ScN の合成においても、Mg がアクセプタとして添加されている。

(3) バンドギャップエンジニアリング

Sc と同じ 3 価の陽イオンとして、IIIb 族窒化物半導体の構成元素である Al、Ga、In を固溶した ScN 薄膜の合成を実施した。Al は Sc よりもイオン半径が小さく、Ga と In は Sc よりもイオン半径が大きい元素であり、岩塩型 ScN のバンドギャップエンジニアリングが期待される。さらに、ウルツ鉱型結晶構造である GaN との積層化についても検討した。

3. 研究の方法

薄膜合成は、MBE 装置を用いて実施した。Sc、Mg、Al、Ga、In は K-cell の供給温度を制御して供給し、N は N_2 ガスをラジカル源により活性化して供給した。Sc、Mg、Al、Ga、In の供給量は、フラックスモニターによる計測から精密に調整し、非化学量論的組成の異なる ScN が得られる条件、すなわち、N 過剰成長条件と Sc 過剰成長条件を制御して ScN 薄膜の合成を行った。成長中は RHEED 観察を行い、成長様式を観察した。また、H ドーピングについては、プラズマ照射装置を用いて、MBE 法で作製した ScN 薄膜に H プラズマ照射処理を行った。

合成した ScN 薄膜は、XRD 測定、TEM 観察などを用いて結晶構造、微構造を評価し、Hall 効果測定、透過率測定などを用いて電気特性、光学特性を評価した。

4. 研究成果

(1) 高品質 ScN 薄膜の合成プロセスの探索

高品質 ScN 薄膜の合成プロセスを確立するため、成長用基板や、成長条件の探索を行った。非化学量論組成の制御は、N 供給条件を固定し、K-cell からの Sc 供給量を変化させて行った (図 1)。

岩塩型 ScN の成長には、同じ岩塩型結晶構造の MgO 単結晶やコランダム型のサファイア単結晶が適していたが、特にサファイア r 面単結晶基板を用いたヘテロエピタキシャル成長の場合に、高品質な (100) 配向 ScN 薄膜が得られた。このヘテロ成長では、図 2 に示すように、サファイア r 面の垂直方向から数度 tilt 成長した(100)配向 ScN が成長し、その tilt 角と薄膜の結晶性が成長条件に大きく依存していることを明らかにした (図 3)。また、合成時の Sc/N 供給比により、成長する ScN 薄膜の結晶性、非化学量論的組成が大きく変化することも明らかにした。この特異な成長様式、非化学量論的組成の制御を利用して、従来の報告値よりも高い電子移動度 (約 $250\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) を有する高品質な薄膜を実現する合成プロセスを見出した。

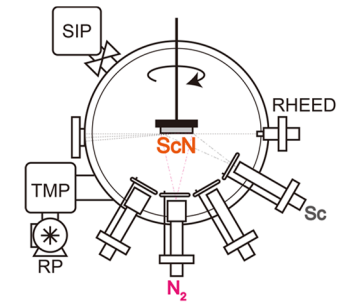


図 1 MBE 装置の概略図

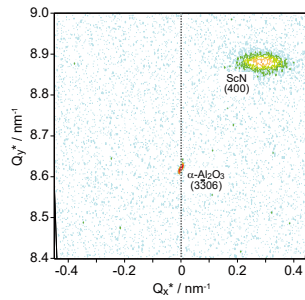


図 2 サファイア r 面基板上に作製した ScN 薄膜の逆格子マッピング

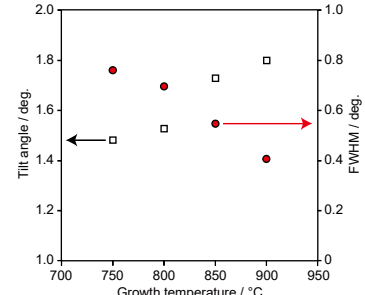


図 3 tilt 角と結晶性の成長温度依存性

(2) ドナー、アクセプタ添加によるキャリア制御

ドナーとして機能する H のドーピングを試みるため、プラズマ照射装置を作製し (図 4)、MBE 法で作製した ScN 薄膜に N プラズマ照射処理、H プラズマ照射処理を実施した。プラズマ照射処理で用いた N プラズマ、H プラズマの分光スペクトルからは、原子状の窒素、水素に由来する強いピークが確認され、イオン成分の少ない、反応性の高い活性種が生成されていることが確認された。図 5 に、真空、N プラズマ、H プラズマ照射を施した ScN 薄膜のキャリア濃度、移動度のプラズマ照射時間に対する変化を示す。真空中での加熱処理

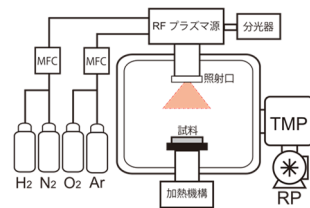


図 4 プラズマ照射装置の概略図

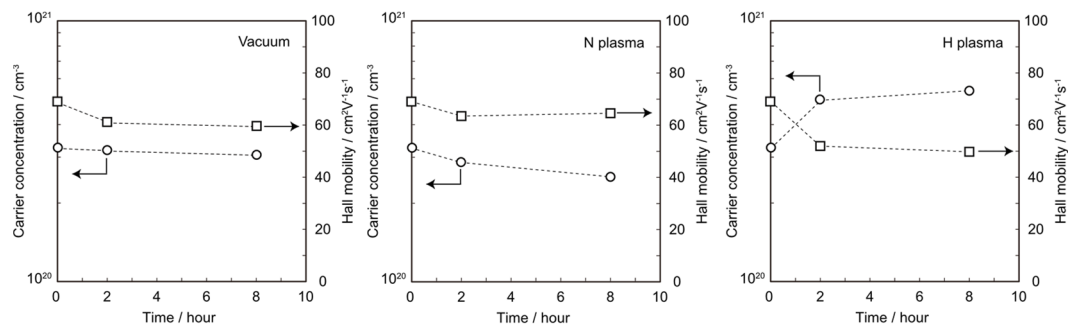


図 5 真空、N プラズマ照射、H プラズマ照射処理を行った ScN 薄膜のキャリア濃度と電子移動度

のみ施した試料は、未処理の試料と比べ、キャリア濃度、移動度ともに大きな変化は見られなかった。一方、N プラズマ照射を施した試料では、移動度に大きな変化は見られなかったが、キャリア濃度の減少が確認された。これは、ScN に N が固溶したことによる、非化学量論的組成の変化に起因したキャリア濃度の減少であると考えられた。H プラズマ照射を施した試料は、キャリア濃度が増加し、移動度は低下した。これは、ScN に H がドーピングされて H が浅いドナー準位を形成したことによるキャリア濃度の増加と、イオン化したドナーによるキャリア散乱の増加に伴う移動度の低下であると考えられた。

Mg ドーピングに関しては、K-cell からの Mg 供給量に依存した ScN 薄膜の抵抗率の変化は確認されたが、p 型 ScN は得られなかった。Sc と Mg の蒸気圧差が大きいこと、Mg のドーピング量が十分ではないことが原因であると考えられた。成長温度の低温化、成長後の処理などを検討する必要がある。

(3) バンドギャップエンジニアリング

ScN への Al、Ga、In の固溶では、Al、Ga において、バンドギャップの増大が確認された。特に Al を固溶させた ScN 薄膜のバンドギャップの変化は顕著にみられ、石英ガラス基板に作製した多結晶薄膜においても、可視光を透過し、高い電気伝導度を示したため、透明導電体としての用途も期待される結果が得られた。In においては、明確なバンドギャップの変化は確認されなかったが、ノンドーパ ScN 薄膜に比べ、結晶性の高い ScN 薄膜が得られた。これは、InN と ScN の分解温度、In と Sc の蒸気圧の差が大きいため、ScN の成長様式が変化したためであると考えられた。

新しい窒化物半導体のヘテロ接合として期待されている ScN と GaN のヘテロ接合に関しては、格子整合する ScN (111) と GaN(0001)について検討し、ScN(111)薄膜上への GaN 成長、GaN (0001) 薄膜上への ScN 成長を試みた。ScN 薄膜上に成長させた GaN 薄膜は、低温成長では閃亜鉛鋅型とウルツ鋅型の GaN が混在したが、高温成長において(0001)配向したウルツ鋅型 GaN をエピタキシャル成長させることに成功した。GaN 薄膜上に成長させた ScN 薄膜は、(111) 配向した岩塩型 ScN 薄膜が得られたが、結晶の対称性から面内方向に 180° 回転した双晶が生成してしまうことが明らかになった。

<引用文献>

- ① J.P. Dismukes et al., J. Cryst. Growth, 13/14, 365 (1972)
- ② T. Ohgaki et al., J. Appl. Phys., 225, 093704 (2013)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大垣 武・坂口 勲・大橋 直樹
2. 発表標題 MBE法で作製したScN薄膜の非化学量論的組成と電気特性
3. 学会等名 2024年 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 大垣 武・坂口 勲・大橋 直樹
2. 発表標題 MBE法によるGaN/ScNヘテロ構造の作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大垣 武、坂口 勲、大橋 直樹
2. 発表標題 MBE法により成長させたScN薄膜へのプラズマ照射の影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2021年年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------