

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 31 日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510133

研究課題名(和文) ボウイングを利用した赤外領域半導体材料

研究課題名(英文) Semiconductor Materials for Infra-Red Region using Band-Gap Bowing.

研究代表者

小柴 俊 (Koshiba, Shyun)

香川大学・工学部・教授

研究者番号：80314904

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では窒素組成に応じてGaNaNsの禁制帯幅が非線形的に変化するボウイング現象を利用してInを用いない赤外領域の電子・工学材料の実現を目的としてGaNaNs/GaAs多重量子井戸をドーブしたGaAsでサンドイッチしたp-i-n構造を作製し、その電氣的・光学的特性を評価した。作製されたp-i-n構造は期待される整流特性を示し、GaNaNsによる光起電力の向上が観測された。また順方向で電流を注入することでGaNaNs量子井戸からの発光が窒素温度のほか室温においても観測され、GaNaNsの可能性を明らかにした。上記の成果は2件の英語論文と招待講演1つを含む3件の国際会議発表に結実している。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the electrical and optical properties of p-i-n junction structures in which undoped GaNaNs/GaAs multiple quantum wells (MQWs) were sandwiched by p- and n-doped GaAs layers. The samples were formed on the GaAs (001) substrates by plasma assisted molecular beam epitaxy (RF-MBE) using the modulated N radical beam method. We prepared several samples for various GaNaNs MQW structures. The result of I-V characterization showed lower threshold voltages of GaNaNs/GaAs p-i-n junctions. The photovoltaic effects were also observed under 1 SUN by solar simulator. The conversion efficiency was slightly improved by insertion of the GaNaNs/GaAs MQWs, which was confirmed by photo current measurements. The electroluminescence (EL) measurements showed slightly different spectra to those of photoluminescence (PL) and the EL intensities were almost proportional to the applied currents. The room temperature EL measurement revealed strong electron confinement of GaNaNs/GaAs MQW.

研究分野：ナノ・マイクロ科学

科研費の分科・細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ機能材料 エピタキシャル成長 - 化合物半導体 窒化物半導体 GaNaNs 室温発光

## 1. 研究開始当初の背景

### 【窒化物半導体GaNA<sub>s</sub>の可能性と現状】

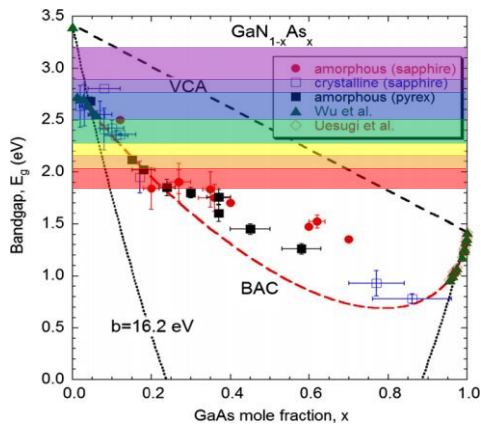


図1-1 GaNA<sub>s</sub>の禁制帯幅がNとAsの組成比によって変化の様子。図中 VCA(黒破線) ベガード則による予想。BAC(赤破線)はバンド非交差法による計算予想。(K. M. Yu *et al.*, PSS, C8, 7-8 2503)

GaAsのV族のAsをNで置換すると、バンド幅が大きく減少するボウイング現象が生じ、Nの組成が1%変化するごとに100meV以上バンドギャップが変化。これは、III-N-V族化合物半導体が、窒素組成の制御により、紫外から遠赤外の領域をカバーする光学材料になり得る可能性を示唆している。GaNA<sub>s</sub>を井戸層にしたヘテロ構造を考えるとバンドギャップの差を大きくとることができ、強いポテンシャル変調を実現し耐高温のデバイスや高出力デバイスを実現することができる。上記のようにIII-N-V族化合物半導体は大きな可能性があり、さまざまな研究がなされている。しかしながらその多くは単層薄膜または単一量子井戸にとどまっておらず多層量子井戸や超格子など複雑なナノ構造の報告は極めて少ない。またGaAsにNを数%混入させたGaNA<sub>s</sub>やGaNに数%のAsを混入したGaNA<sub>s</sub>の報告はあるものの窒素組成を10%以上に大きくしたGaNA<sub>s</sub>の報告はなくバンドギャップやバンドラインナップ等の基本的な電気的・光学的特性は十分解明されていない。原因として2つ

の要因があり解決が必要である。

#### 1. 格子定数に起因する問題

NとAsの原子半径の差が大きいため、GaAsに3%の固溶限界を越えてNを固溶させた場合、不安定組成領域(miscibility gap)ができる。このことは均一な組成の超格子作成を困難にするうえ、超格子面内での組成ゆらぎが結晶欠陥の発生を促し、本来の特性を阻害する事。

#### 2. 窒素供給方法に起因する問題。

N<sub>2</sub>分子は反応性が乏しいためプラズマによるNラジカル化が用いられている。しかしプラズマソースの点火手順は複雑かつ不確実であることに加え分子線シャッターによるon/off特性が悪い。このため急峻なヘテロ界面は望めないこと。

これらの事情により良質なGaNA<sub>s</sub>の作製が困難であり、電気的・光学的性質が十分明らかでないことからの赤外領域材料としてのデバイス実用報告例がないのが現状である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は窒化物半導体GaNA<sub>s</sub>について従来の数%窒素濃度から数十%の窒素濃度領域にまで拡大し、GaNA<sub>s</sub>の持つボウイング現象を明らかにし、同現象を利用することでシリコン基板と整合しシリコン技術と整合性の高いインジウムフリーの赤外領域ナローバンドギャップ材料の開発することである。GaNA<sub>s</sub>の電気的・光学的性質を明らかにし、デバイスへの応用を図るためGaNA<sub>s</sub>を井戸層にした多重量子井戸をpドープGaAs層とnドープGaAs層でサンドイッチしたGaNA<sub>s</sub>多重量子井戸(MQW)P-i-n構造を作製し、電流-電圧(I-V)特性、光吸収、光起電力、電流注入発光(EL)、フォトルミネッセンス(PL)測定などの実験を行い機能性材料としての可能性を探った。

## 3. 研究の方法

GaNAs多重量子井戸 (MQW) P-i-n構造の作製においては、GaNAs多重量子井戸部分の作製当研究室で開発した「窒素ラジカル変調ビーム制御法」を用いて作製した。「窒素ラジカル変調ビーム制御法」ではGaNAs層の成長時のみ窒素セルのプラズマを点火することで非窒化合物層への混入を低減することができる。分子線エピタキシーに導入された窒素ガスはRFプラズマにより窒素ラジカルとして半導体基板表面に入射されGa原子とは反応した。窒素プラズマ装置にはSVT社製のRF4.5を用い、分子線エピタキシー装置はVG社製のV80をクライオポンプで増強したものを持ちいた。

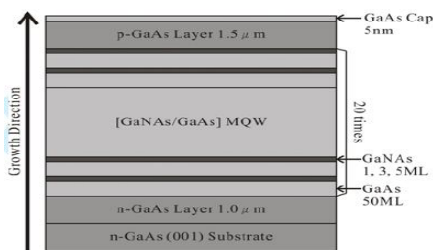


図 3-3 GaNAs p-i-n 構造の模式図

図3-3はのように n 型GaAs (001) 基板の上に Si ドープGaAs層 (n 層) を約 1 μm 成長したのち「窒素ラジカル変調ビーム制御法」により GaNAs/GaAs 多重量子井戸 (i 層) を作製し、その上に Mg ドープGaAs 層 (p 層) を約 1.5 μm 成長し、最後に GaAs の cap 層でカバーした。i 層である多重量子井戸の構造が異なるいくつかのサンプルを作製して比較をおこなった。GaNAs 層の厚みは 1ML, 3ML, 5ML の 3 種類、GaAs 層の厚みは 50ML、量子井戸の繰り返し数 n は n=10, 20, 30 である。

作製した、試料は X 線回折法による構造解析確認の後、劈開によって 3mm 四方程度の佐サイズに切った後、In ソルダーをもちいて Al 製の試料ホルダーに固定し表面の隅に電極を介して金ワイヤーを配線して電流-電圧 (I-V) 特性、光吸収、光起電力、EL 等の電気的特性評

価を行った。

光吸収測定ではハロゲンランプからの白色光線は分光器を介して単色化されたのち凸レンズによる集光とホモジナイザーによる均質化してクライオスタットに内部において 77 K の温度に調整されたサンプルに照射される。吸収により生じたキャリアは電極を介して電気信号として PC に収容し入射光エネルギーと吸収係数との関係を明らかにした。

PL 測定では励起光源に DPSS レーザー (532nm) または Nd:YAG レーザー (532nm) の第 2 高調波を用い、液体窒素につけた状態 (77K) または室温 (300K) で測定した。EL 測定では試料部分と受光分析測定部分を PL 測定と共通にして行い、PL と EL のスペクトルを直接比較することを可能にした。光起電力 (PVC) 測定ではソーラーシミュレーターを用いて 1 SUN ( $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ) の入射条件で室温測定した。

#### 4. 研究成果

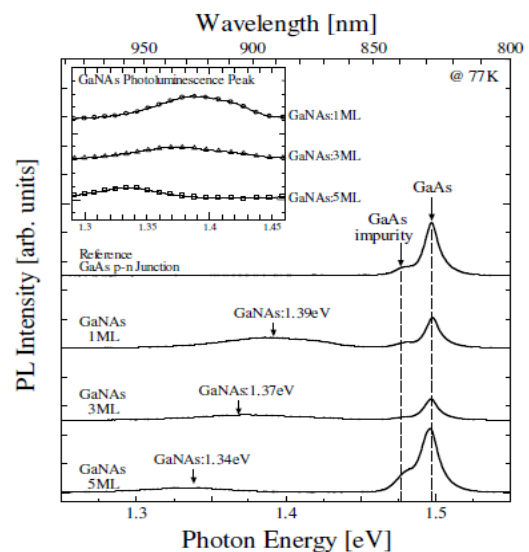


図 4-2 GaNAs p-i-n の PL スペクトラム。GaAs p-n 接合の結果も示す。

PL 測定の結果、全てのサンプルから GaNAs 量子井戸からの発光がブロードな形状のピークとして 1.3~1.4eV の領域に観測された。インセットはこれらのピークを拡大して表示し

ている。量子井戸からの発光ピーク形状がブロードなのはGaNA<sub>s</sub>層の歪により井戸幅や窒素組成に揺らぎが生じているためである。量子井戸からの発光が井戸幅の大きくなるにつれてレッドシフトしているのは量子閉じ込めの低下による。

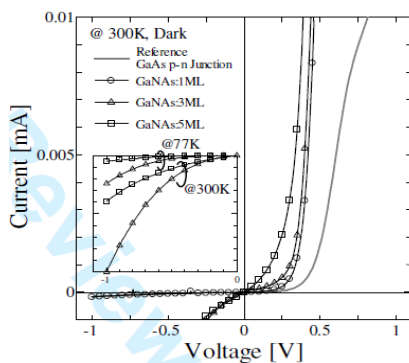


図 4-3 GaNAs p-i-n の I-V 測定結果。 比較用 GaAs p-n 接合の結果も示す。

I-V測定結果、GaNAs層が 1 MLのサンプル(○印)は 77Kでも室温においても良好な整流特性を示した。逆方向バイアスのブレイクダウン電圧の温度による変化からトンネリングによるZener機構によるGaNAs量子井戸の準位を介したトンネリングが想定される。量子井戸の準位の間隔は井戸幅が小さいほど離散化しており、隣り合う量子井戸の準位が共鳴することで電子がトンネル移動するが井戸幅が小さく順位が離散化している場合、大きな逆バイアスが必要であり上記の実験結果に対応しているものと思われる。さらにGaAsのp-n接合(実線)と比較した場合、順方向の電流の立ち上がりがGaNAs p-i-n構造のほうが低電圧で電流が立ち上がっており、GaNAs井戸層の幅が大きいほど立ち上がり早い。このことはGaNAsのバンドギャップがGaAsのそれよりも小さいこと、量子井戸の基底準位が井戸幅が大きいほど低いことを反映している。

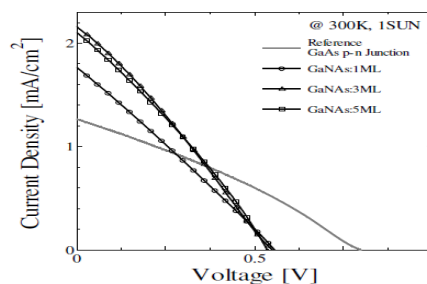


図 4-5 GaNAs/GaAs 多重量子井戸 p-i-n 構造の光起電力 I-V 測定曲線。

GaNAs量子井戸p-i-n構造の光起電力測定の結果からGaNAsの挿入により開放端電圧VocがGaAsの時の約0.8Vから約0.5Vに減少していることが明らかとなった。これはGaNAsのバンドギャップが小さいため拡散電位も小さくなったためと思われる。一方で短絡電流密度のほうは増加しておりGaAsの約1.2A/cm<sup>2</sup>からGaNAs厚み3, 5MLの場合は約2.1A/cm<sup>2</sup>に増加している。

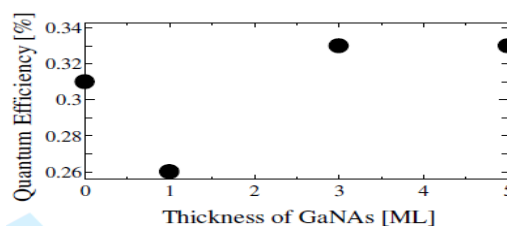


図 4-6 GaNAs/GaAs 多重量子井戸 p-i-n 構造の光起電力効率の GaNAs 層厚み依存性。

量子効率GaNAs層の厚みが増大するにつれて向上しており、3ML, 5MLの試料はGaAsの効率を超えている。まだサンプルの構造が太陽電池として最適化されておらず各層の厚み、井戸の繰り返し数、キャリア濃度、表面電極の材質や構造等を見直すことで大きく改善されるものと思われる。光起電力測定における電流の増大はGaNAs層の吸収によることが光吸収測定の結果あきらかとなっている。

EL測定用サンプル構造ではGaNAs量子井戸層の厚みは 1 MLとして積層数nを10,20,30とした。

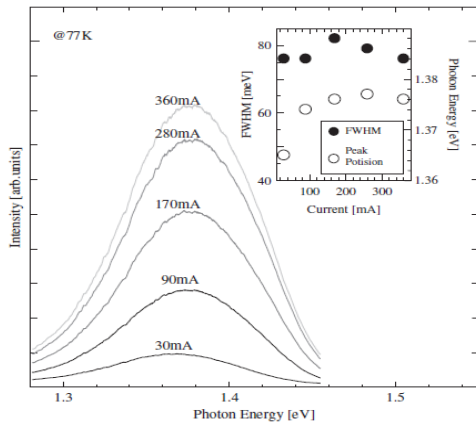


図 4-10 GaNAs/GaAs 多重量子 p-i-n 構造の各電流値に対する EL 発光スペクトル測定結果。インセットはピーク発光エネルギーと半値幅の電流依存性。

EL スペクトルでは GaNAs 多重量子井戸からの発光はフォトルミネッセンスで見られたように 136meV 付近の幅広いピークとして観測された。電流の値が 30mA から 360mA に増加に従って発光強度が増加し、発光エネルギーが 10 数 meV ブルーシフトしたがピーク形状は大きく変わることはなく半値幅も 80meV 程度のみであった。

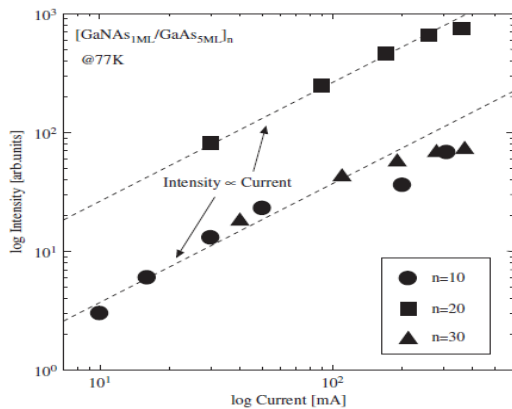


図 4-11 GaNAs/GaAs 多重量子 p-i-n 構造の電流値に対する EL 発光強度。

GaNAs 多重量子井戸 p-i-n 構造の EL 強度の電流依存性では電流に発光強度がほぼ比例していることがわかる。これは流れるキャリア同士が GaNAs 量子井戸内部で一定の割合で発光性の再結合していることを示している。また

n=20 のものが同一電流値において他のサンプルの約 10 倍の強度が観測されているが発光性再結合が高いことを示している。多重量子井戸の発光の場合、量子井戸の繰り返し数が多いほうが再結合サイト多いため有利である一方、量子井戸の繰り返し数を大きくした場合、n-層と p-層が離れるため反対側に近い量子井戸に到達するキャリアが減ってしまい発光強度に寄与しなくなるうえに積層回数を増やすことは歪エネルギーの増大、結晶性の低下をもたらすため積層回数が大きすぎると発光強度の低下となり、繰り返し数 n には最適値が存在すると考えられる。今回の実験では n=20 が最も発光強度が大きい今後の更なる議論が必要である。

同一の分光、受光システムを用いた PL と EL スペクトルの比較では GaAs の発光は PL では観測されるが EL では観測ない。これは PL で励起に使われたレーザーが GaAs をも励起しており、GaAs 層においても発光性の再結合が生じているのに対して EL では拡散するキャリアが多重量子井戸層で再結合してしまい GaAs 層で再結合するものが極めて少ないことを示している。

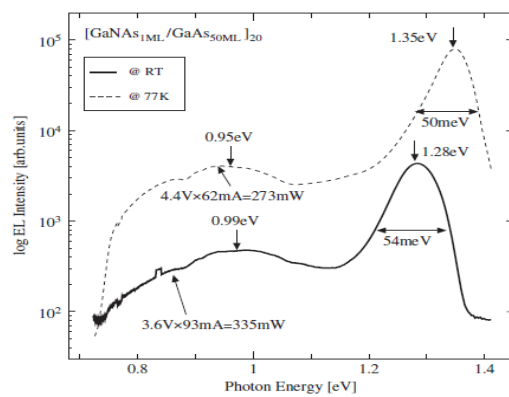


図 4-13 GaNAs/GaAs 多重量子 p-i-n 構造の室温と 77K における EL 発光。

室温の GaNAs 量子井戸からの発光は 77K の場合と比較して強度は 10 分の 1 以下になったが 1.28eV 付近に明確に観測されており、その

形状も半値幅が少し増えたものの大きく変わっていない。このことはGaNs/GaAs量子井戸の閉じ込めポテンシャルが大きい室温においてもキャリアを捕獲していることを示し、室温においても発光が観測されるほど結晶性が良好なことからGaNs/GaAsヘテロ構造のデバイスが実用になる可能性を表している。

## まとめ

これらの結果から GaNs の In を用いない赤外領域の電子・光学材料としての可能性を見出すことができた。研究成果は 2 件の査読付き学術論文発表と招待講演 1 件を含む 3 件の国際学会発表に結実している。

これらの研究を行うに当たって様々な方々のご協力やご指導を得ることができた。東京大学物性研究所先端分光部門の秋山英文教授、高橋敏男教授、豊田工業大学の榊裕之教授、香川大学の鈴木孝明教授、高橋尚志教授、中西俊介教授、馮旗教授、田中康弘准教授、鶴町徳昭准教授、宮川勇人准教授の各研究室の方々に様々な協力・支援を頂いた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- 1) K. Arimoto; M. Shiraga; H. Shirai; S. Takeda; M. Ohmori; H. Akiyama; T. Mochizuki; K. Yamaguchi; H. Miyagawa; N. Tsurumachi; S. Nakanishi; S. Koshiba "Electrical and Optical Properties of GaNs/GaAs MQW p-i-n Junctions", Transactions of the Materials Research Society of Japan, 査読有 37, 2(2012), p193-196
- 2) N. Ohta; K. Arimoto; M. Shiraga; K. Ishii; M. Inada; S. Yanai; Y. Nakai; H. Akiyama; T. Mochizuki; N. Takahashi; H. Miyagawa; N. Tsurumachi; S. Nakanishi; S. Koshiba, "GaNs/GaAs MQWs p-i-n junctions grown by RF-MBE using modulated nitrogen radical beam source", J. Cryst. Growth, 査読有 378 (2013), p.150-153

[学会発表] (計 7 件)

- 1) " GaNs/GaAs Nano Structures Grown by Modulated

- Nitrogen Beam Epitaxy and their Optical and Electrical Properties ", "BIT Congress Inc., 2nd Annual Nano-S&T-2012," Qingdao China, 2012.10, 国際会議, 査読有り、招待講演, Shyun Koshiba
- 2) " Electroluminescence of GaNs/GaAs MQWs p-i-n Junctions Grown by RF-MBE using Modulated Nitrogen Radical Beam Source The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy-MBE2012 Material Research Society of Japan (MRS-Japan), "Nara, Nara", 2012.09, 国際会議, 査読有り, Natsumi Ohta; Kohei Arimoto; Masahiro Shiraga; Kenta Ishii; Masatoshi Inada; Shunnsuke Yanai; Yuuko Nakai; Hidefumi Akiyama; Toshimitsu Mochizuki; Toshio Takahashi; Naoshi Takahashi; Hayato Miyagawa; Noriaki Tsurumachi; Shunnsuke Nakanishi; Shyun Koshiba
  - 3) " Electrical and Optical Properties of GaNs/GaAs MQW p-i-n Junctions", The 21st MRS-Japan Academic Symposium, Material Research Society of Japan (MRS-Japan), "Yokohama, Kanagawa", 2011.12, 国際会議, 査読有り, Kohei Arimoto; Masahiro Shiraga; Hideto Shirai; Shunnsuke Takeda; Masato Ohmori; Hidefumi Akiyama; Toshimitsu Mochizuki; Kenzo Yamaguchi; Hayato Miyagawa; Noriaki Tsurumachi; Shunnsuke Nakanishi; Shyun Koshiba
  - 4) "InGaNs 系量子構造の光学特性評価", 応用物理学会中国四国支部・日本物理学会四国支部・物理教育学会中国支部 2011 年度 学術講演会, 応用物理学会, 日本物理学会, 物理教育学会, 鳥取大学鳥取キャンパス, 2011.07, 国内会議, 中森 章絵; 福村 博信; 矢内 俊輔; 白神 昌明; 戎 麻里; 宮川 勇人; 鶴町 徳昭; 中西 俊介; 小柴 俊
  - 5) "InGaNs 系量子構造の光学特性評価", 応用物理学会中国四国支部・日本物理学会四国支部・物理教育学会中国支部 2011 年度 学術講演会, 応用物理学会, 日本物理学会, 物理教育学会, 鳥取大学鳥取キャンパス, 2011.07, 国内会議, 太田 奈津美; 有本 昂平; 福村 博信; 矢内 俊輔; 戎 麻里; 宮川 勇人; 鶴町 徳昭; 中西 俊介; 小柴 俊
  - 6) "ドーブした GaS/GaNs ヘテロ pn 接合の作製および電気特性評価", 応用物理学会中国四国支部・日本物理学会四国支部・物理教育学会中国支部 2011 年度 学術講演会, 応用物理学会, 日本物理学会, 物理教育学会, 鳥取大学鳥取キャンパス, 2011.07, 国内会議, 有本 昂平; 戎 麻里; 矢内 俊輔; 福村 博信; 白井 英登; 中西 俊介; 鶴町 徳昭; 宮川 勇人; 小柴 俊
  - 7) "GaP 基板上における GaNs/AlNs 超格子の作製", 応用物理学会中国四国支部・日本物理学会四国支部・物理教育学会中国支部 2011 年度 学術講演会, 応用物理学会, 日本物理学会, 物理教育学会, 鳥取大学鳥取キャンパス, 2011.07, 国内会議, 矢内 俊輔; 中井 裕子; 伊藤寛; 宮川 勇人; 鶴町 徳昭; 中西 俊介; 高橋 尚志; 高橋 敏男; 小柴 俊

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者 小柴 俊 (香川大学)

研究者番号 : 8 0 3 1 4 9 0 4