

令和元年6月25日現在

機関番号：17601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17515

研究課題名(和文)原子層エピタキシー法を用いた希薄窒化物半導体の窒素空間分布制御

研究課題名(英文)Controlling N distribution in dilute nitride semiconductor materials by atomic layer epitaxy

研究代表者

鈴木 秀俊 (Suzuki, Hidetoshi)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号：00387854

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：GaAs中に数%程度のN原子を含む希薄窒化物半導体は、GaAsNは、多接合太陽電池の材料として期待されているが、N原子導入による電気特性悪化が問題となる。この原因として、膜中のN原子の空間分布の偏りが指摘されているが、直接観察することは困難であった。本研究では、原子1層ごとの原子分布が可能な原子層エピタキシー法を用い、N原子分布を意図的に制御したGaAsN薄膜の作製に成功した。また、作製した試料の電気特性評価から、N原子の分布が、電気特性に影響を与える事を直接観察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、希薄窒化物半導体中のN原子分布を意図的に制御した薄膜の作製に成功し、N原子分布が電気特性に影響を与えることを直接観察した。この結果は、本材料系の高品質化に重要な知見であるとともに、希薄窒化物半導体の物性を明らかにする上での学術的意義が大きい。本材料系は、太陽電池以外にもレーザーあるいは光電子集積回路への応用も期待されたおり、新規デバイス作成へにつながる成果である。

研究成果の概要(英文)：GaAsN, which is one of dilute nitride semiconductor materials, has been expected as a material for multi-junction solar cells, however, its electrical properties were poor to apply actual devices. One of possible origin for this degradation is suggested to be inhomogeneous distribution of N atoms in GaAsN.

In this study, we have been grown GaAsN films with intentionally controlling N distribution by atomic layer epitaxy, which can control growth film in single atomic layer. We directly observed that N distribution in GaAsN films modified electrical properties of the films.

研究分野：結晶工学

キーワード：希薄窒化物半導体 原子層エピタキシー 太陽電池 結晶成長 窒素局在準位

1. 研究開始当初の背景

III-V 族化合物半導体である GaAs あるいは GaP の V 族元素の数%を、窒素(N)原子に置換した希薄窒化物半導体 GaAsN あるいは GaPN は、バンドギャップエネルギー(E_g)が大きく減少する事が知られている。As や P に比べて原子半径の小さな N 原子の導入により格子定数は減少するが、さらに III 族の Ga をより原子半径の大きい In に置換し InGaAsN あるいは InGaPN といった混晶にする事で、格子定数を変化させずに E_g を制御する事が可能となる。そのため、光吸収層として厚い膜を堆積する必要がある太陽電池の分野において、Ge や Si に格子整合可能な材料として期待されている。しかし、V 族原子を N 原子に置換する事により、キャリアの移動度および少数キャリア寿命が大きく低下してしまう事が問題となっている。この原因は、N 原子を含んだ点欠陥や、N 原子分布の不均一が指摘されているが、N 原子による特異なバンド構造の理解が重要だと考えられている。

希薄窒化物半導体の E_g の低下は Band-Anticrossing(BAC)理論によって理解されている。孤立した N 原子は伝導帯と重なる形で窒素局在準位(E_N)を作る。N 原子濃度が上昇すると、 E_N はバンドとなり、伝導帯(E_M)と相互作用し E_+ と E_- の 2 つの準位に分離する。ここで E_- が実質的な伝導帯となり、元々の伝導帯下端よりエネルギーが小さくなり E_g 減少につながる。GaAsN においては、 E_N の値として 1.64 eV 程度が指摘されている[1]。この値で定性的には E_g の変化を説明するため、N 組成依存性や温度依存性等の詳細はあまり議論されていない状況である。一方で、GaAs あるいは GaP 中の窒素原子が不純物濃度程度である場合は、近接する N 原子同士でペアを形成しその距離の違いによって伝導帯下端近傍に不連続なエネルギー準位群を形成する事が知られている[2]。N 原子濃度が不純物濃度から数%程度になった際は、これらの準位群が不純物バンドとなり平均化されて観察されているため、先述の E_N の値で多くは定性的には説明可能であったと考えられる。しかし、厳密には N の空間分布の違いによって N 原子同士の距離が変化し E_N が変化する事が予想される。

実際に、これまでに我々は GaAsN 膜に関して、フォトリフレクタンス(PR)法を用いて N 組成が 0.3~1.0% の GaAsN 膜に関して E_+ と E_- を測定することで E_N を精密に評価した結果、N 組成の増加に対して 1.66 から 1.57 eV まで減少し[3]、N 組成が同じでも成長手法が異なると変化する事を見いだしている[4]。

E_N は伝導帯構造を決定する値であり、電子の移動度およびキャリア寿命に大きく影響ことが予想され、実際に先述の異なる成長手法で作製した GaAsN 膜では移動度およびキャリア寿命の向上を観察している[5]。ここで、異なる成長手法とは、「原料ガスを断続供給することにより原子の表面拡散を促進する」、あるいは「成長基板の微傾斜により原子ステップ密度を増加させて原子の結晶への取込みサイトを制御する」といった手法であり、N 原子の空間分布を変化させている事が期待されるが、実際の空間分布は分かっていない。

2. 研究の目的

本研究では、最終的には GaAsN 膜中の N 原子の空間分布と E_N の関係を明らかにし、 E_N の変化が電気特性に与える影響を知る事を目的とした。そこで、具体的には以下の試料の作製と評価を行った。

(1) N 原子の分布を明示的に変化させた GaAsN 薄膜の作製

N 原子の分布を明示的に変化させる成長手法として、原子層エピタキシー(ALE)法を適用する。本手法は、III 族および V 族の原料ガスをパルス状にして交互に基板に供給し、それぞれ原子 1 層で成長が自動的に停止する自動停止機構(SLM)を利用して、原子 1 層で成長を制御する手法である。本研究ではこれを応用して、平均 N 組成を固定したまま、N 原子の空間分布が異なる GaAsN 薄膜の作製を試みる。

(2) N 原子の空間分布の違いが E_N に与える影響の解明

平均 N 組成を系統的に変化させて、それぞれの N 組成で N 原子の空間分布が異なる GaAsN 薄膜を作製し E_N を測定し、N 原子の空間分布と E_N の関係を明らかにする。

(3) N 原子の空間分布の違いが電気的特性に与える影響の解明

上記試料の電気的特性(キャリア移動度)を測定し、 E_N と比較を行ない、 E_N の変化が電気特性に与える影響を明らかにする。

3 . 研究の方法

本研究では、以下の手法で N 原子の空間分布を制御した GaAsN 薄膜の作製と評価を行った。

(1) N 原子の分布を明示的に変化させた GaAsN 薄膜の作製

N 原子の分布を明示的に変化させる成長手法として、原子層エピタキシー(ALE)法を適用する。本手法では、原料ガス供給シーケンス A および B(図 1(a),(b))を用いて各原料をパルス状にして交互に基板に供給する。作製条件を適切に制御する事により自動停止機構(SLM)が働き、GaAs あるいは GaAsN の原子 1 層(図 1(c),(d))が完成される。

本研究では、ガスシーケンス A および B を組み合わせる事で、N 原子の空間分布制御を試みる。制御した例を図 1(e)-(g)に示す。シーケンス B のみ繰り返して成長を進めると、すべての V 族原子層に N 原子が分布する(図 1(e))。一方、シーケンス B を 1 回と A を 1-2 回ずつ交互に繰り返す事で、N 原子を含んだ V 族原子層が 1-2 層毎に分布するように制御できる(図 1(f)-

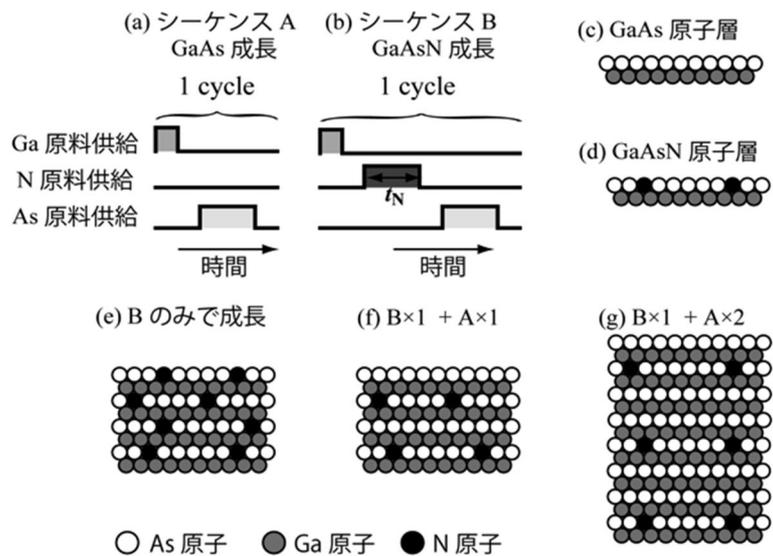


図 1: GaAs および GaAsN 作製の原料ガス供給シーケンス (a),(b)と、それぞれ 1 サイクルで作製した原子層の模式図 (c),(d)。また、各シーケンスを組み合わせで作製した GaAsN

(g))。また、それぞれの層内の N 原子密度は、N 原料供給時間(t_N)により制御が可能である。ここで、GaAsN 原子層を M 層成長するのに対して GaAs 原子層を N 層導入した薄膜を(M:N)と表記する。つまり、(1:5)は GaAsN、GaAs 原子層をそれぞれ 1,5 層を組み合わせさせた構造を複数層積層した薄膜を示している。また、(1:0)は GaAsN 層のみで構成された薄膜を示す。

(2) N 原子の空間分布の違いが E_N に与える影響の解明

GaAsN に対してフォトリフレクタンス(PR)法を適用し、得られた E_- および E_+ から正確な E_N を算出する。 E_N は、室温で得られた PR スペクトルに対し Aspnes の 3 次微分式で Fitting することにより求めた E_- と E_+ から算出した。変調電界を発生させる励起光源には Ar⁺ レーザー(波長 488 nm、光強度 3.0 mW)を用いた。表面反射を測定するためのプローブ光は、45° で試料に入射した。

(3) N 原子の空間分布の違いが電気的特性に与える影響の解明

電気特性は、ホール効果を用いて測定したキャリアの移動度と濃度の温度依存性から評価する。キャリア移動度の温度依存性より、各キャリア散乱機構各の影響を分離し、N 分布の偏りがどの散乱機構に影響を与えるかを明らかにする。

4. 研究成果

(1) N 原子の分布を明示的に変化させた GaAsN 薄膜の作製

ALE 法を用いて意図的に N 分布を制御して作製した GaAsN 薄膜の XRD 測定結果を図 2,3 に示す。図 2 は 004 回折点近傍の XRD パターンを示す。いずれも GaAs 基板の高角側の同じ位置に GaAsN 薄膜ピークとフリンジピークが観察される。つまり、平均 N 組成と総膜厚が同じ薄膜が得られたことを示している。

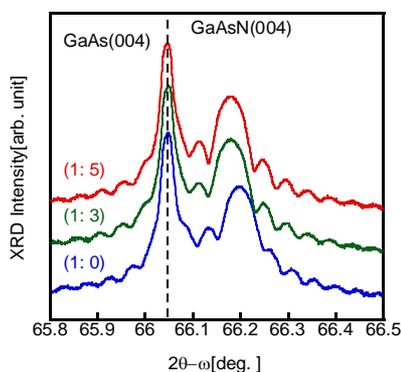


図 2: 意図的に N 分布を制御して作製した GaAsN 薄膜の(004)面近傍の XRD パターン。

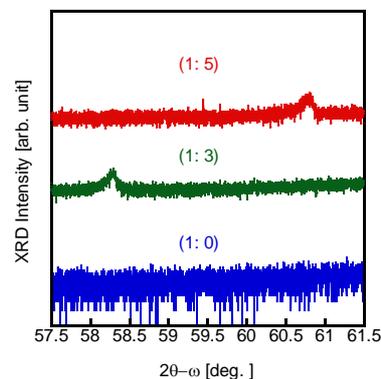


図 3: 意図的に N 分布を制御して作製した GaAsN 薄膜の広範囲 XRD パターン。

次に、より広範囲で XRD パターンを測定した結果を図 3 に示す。(1:3)および(1:5)では、(1:0)には観察されないピークが現れた。これは N 原子を導入した層を周期的に積層したことによる超格子回折だと考えられる。そこで、回折強度シミュレーションとの比較を行った。ピークの強度に関しては、測定値と計算値で同程度であった。これは、N 原子の他の原子層への拡散が小さい事を示す。ピーク位置に関して、計算値より測定値はより広角側であり、想定 of 1.1 倍程度であった。ピークの半値幅は、計算値より大きい。これは、構造の周期が一様でなく、乱れがあると考えられる。

以上のように、設計より周期と均一性で少し乱れがあるものの、成長方向に N 原子分布を意図的に制御した GaAsN 薄膜の成長に成功した。

(2) N 原子の空間分布の違いが E_N に与える影響の解明

研究途中の PR 装置不具合により、大きな目標であった E_N の測定は 2018 年度までには間に合わなかった。当初計画した科研費の期間外ではあるが、2019 年度も研究を継続しており、試

料準備および装置不具合が解消されたことから、近日中に測定し報告を行う予定である。

(3) N 原子の空間分布の違いが電気的特性に与える影響の解明

N 分布を変化させて成長させた GaAsN 薄膜のキャリア濃度と移動度の測定温度依存性を図 4 に示す。全ての試料でキャリアタイプは p 型を示した。キャリア濃度は全て 10^{18} cm^{-3} 程度で(1:5)は(1:0)の 1.15 倍、(1:3)は(1:0)の 0.64 倍程度となった。正孔移動度は(1:0)、(1:3)では 220 K、(1:5)では 240 K で極大になった。80 ~ 140K の範囲ではいずれも同じ傾きで変化しており、イオン化不純物散乱の影響が支配的だと考える。(1:5)のみ移動度が小さいのは、キャリア濃度が多いことと対応している。140 ~ 300K の範囲では、(1:0)と(1:3)はほぼ同様の変化をしているが、極大近傍では(1:3)が大きい。一方(1:5)は、この温度範囲で他の試料と変化の傾きが異なっており、支配的なキャリア散乱機構が他と変化した可能性を示している。

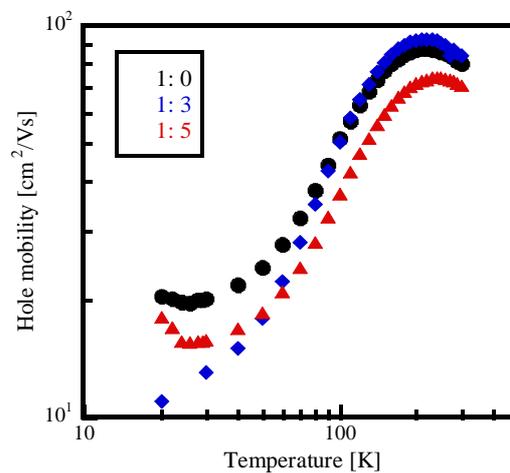


図 4: 意図的に N 分布を制御して作製した GaAsN 薄膜のホール移動度の測定温度依存性。

移動度の温度依存性から、Matthiessen 則を仮定して各散乱過程への分離を行なった。ここで、フォノン散乱、イオン化不純物散乱と合金散乱からの寄与を考慮し、以下の式を用いてフィッティングを行った。

$$\frac{1}{\mu_{exp}} = \frac{1}{\mu_{II}} + \frac{1}{\mu_{Al}} + \frac{1}{\mu_{Ph}}$$

ここで、 μ_{exp} は測定した移動度であり、 μ_{II} 、 μ_{Al} 、 μ_{Ph} はそれぞれイオン化不純物散乱、合金散乱、フォノン散乱によって制限された移動度である。本実験で使用した GaAsN 薄膜の N 組成が 0.4% と小さいことと、N 原子導入の影響が主に伝導帯に与えられることから、音響フォノン散乱は GaAs と等しいと仮定し、文献値を用いた[6]。イオン化不純物散乱および合金散乱はそれぞれ $\mu_{II} = C_{II} T^{2/3}$ および $\mu_{Al} = C_{Al} T^{-1/2}$ とし、係数をフィッティングパラメータとした。

まず、イオン化不純物散乱の回帰係数の逆数(C_{II}^{-1})と各試料のキャリア濃度の平均値の関係を図 5 に示す。 (C_{II}^{-1}) はイオン化不純物濃度に比例する。(1:0)、(1:3)のイオン化不純物濃度は同程度であるのに対し、(1:5)は大きい。イオン化不純物とキャリア濃度が比例しないため、これらの薄膜では、補償していると考えられる。図中の点線は補償率が一定として (1:0)、(1:3)の下を通るように引いた。(1:0)、(1:3)と比べ(1:5)では補償率が高く、他の薄膜よりも、多くの不純物を取り込まれていることが示唆される。

次に、各試料の合金散乱の回帰係数の逆数(C_{Al}^{-1})の関係を図 6 に示す。合金散乱は、理論的に

はV族の組成の積 $x(1-x)$ に依存し、組成により一定である。しかし、今回は組成がほぼ同じなのに関わらず、(1:3)より(1:0)が大きく、(1:5)がさらに高い値を示した。以上の結果は、N分布の不均一化により、合金散乱と同様の温度依存性を示す散乱体の数が増加した事を示唆する。さらに、(1:0)のように毎層 GaAsN 層を積層するよりも、(1:3)のように適度に GaAs 層を挿入することで、散乱体数を低減し電気特性が向上できる可能性が示された。

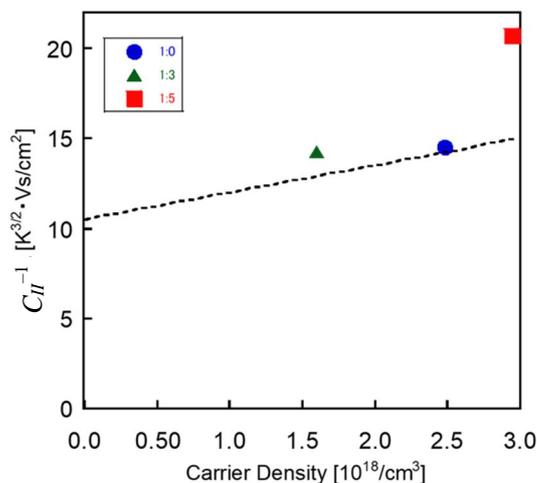


図 5: 意図的に N 分布を制御した GaAsN 薄膜に対するイオン化不純物の寄与。

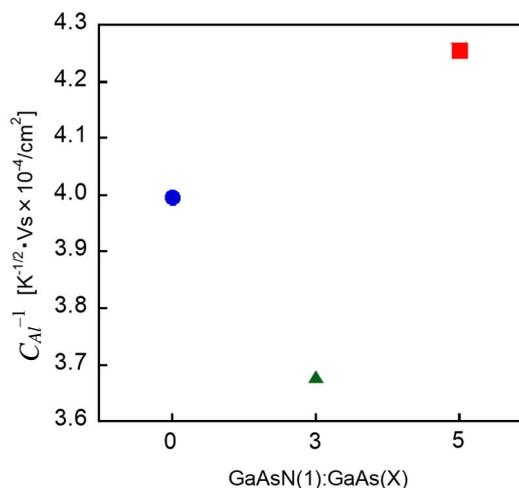


図 6: 意図的に N 分布を制御した GaAsN 薄膜に対する合金散乱の寄与。

[参考文献]

- [1] W. Shan, et al.: *Phys. Rev. B* **62** (2000) 4211.
- [2] T. Kita, et al.: *Physical Review B*, **77** (2008) 193102.
- [3] W. Ding, et al.: *Energy Procedia*, **60** (2014) 63.
- [4] H. Suzuki, et al.: *J. Cryst. Growth*, **384** (2013) 5.
- [5] T. Honda, et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 08KD06.
- [6] H. Suzuki et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) 6910.

5 . 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 5 件)

- M. Kawano, H. Suzuki, et al. 2019 International Conference on Solid State Devices and Materials (口頭発表予定), 2019 年
 河野 将大、鈴木 秀俊 他、第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019 年
 上田 大貴、鈴木 秀俊 他、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年
 横山 祐貴、鈴木 秀俊 他、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年
 M. Horikiri, H. Suzuki, et al. 2016 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2016 年

6 . 研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名：福山 敦彦

ローマ字氏名：Atsuhiko Fukuyama

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。