

令和 6 年 5 月 30 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2023

課題番号：19K05295

研究課題名(和文) 高品質GaAsN系超格子の成長と励起子に関する研究

研究課題名(英文) Research on growth of high-quality GaAs-based superlattices and stable excitons

研究代表者

牧本 俊樹 (Makimoto, Toshiki)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：50374070

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)：RF-MBE法を用いて、GaAsN、AlGaAsNおよびGaAsN系超格子の高品質化を行った。高品質のGaAsNに対しては、室温で励起子に関連する光伝導スペクトルが得られた。GaAsN中の電子の有効質量が重くなるので、励起子の束縛エネルギーが大きくなった結果、室温でもGaAsN中の励起子が安定に存在することを示唆している。また、高品質のAlGaAsNとAlGaAsN/GaAsN超格子を成長することにより、PL発光を初めて観測することに成功した。

以上に加えて、S-shape特性、不純物ドーパドGaAsNの結晶構造、GaAsN中の電子の有効質量、不純物ドーパドAlGaAsNに関する研究成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、窒素組成の低いGaAsNにおいて、励起子の束縛エネルギーが高くなることに注目して研究を進めた。そして、室温において励起子が安定に存在していることを示す実験結果を得ることができた。励起子が安定に存在する場合には、光の吸収が促進されることが知られている。したがって、高品質のGaAsNを用いた薄膜太陽電池では、効率が高くなることが期待される。

また、励起子の束縛エネルギーがさらに高くなることが期待できるAlGaAsNやAlを含むGaAsN系超格子に関して、高品質の薄膜を成長することが可能になった。したがって、今後のGaAsN系超格子に関する励起子などの光学特性の研究の発展が期待される。

研究成果の概要(英文)：GaAsN, AlGaAsN, and GaAsN-based superlattices (SLs) were grown by radio-frequency plasma-assisted solid-source molecular beam epitaxy (RF-MBE) to improve their crystal qualities. As a result, a peak related to an exciton was observed at room temperature in a photoconduction spectrum of GaAsN, showing the stable exciton exists in GaAsN. This result is ascribed to the larger binding energy of an exciton for GaAsN, since the electron effective mass of GaAsN becomes heavier compared with GaAs. A photoluminescence spectrum was also observed for AlGaAsN, since its crystal quality was much improved. In addition to the above experimental results, we obtained the experimental results related to the S-shape characteristics for GaAsN, the crystal structure of GaAsN, the electron effective mass of GaAsN, and the electrical conduction characteristics of intentionally doped AlGaAsN. Furthermore, we grew high-quality AlGaAsN/GaAsN SL to optimize its growth conditions and their structure parameters.

研究分野：半導体工学

キーワード：GaAsN MBE 励起子 PL 光伝導 超格子 AlGaAsN 電気伝導

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の原因となる CO₂ の削減や化石燃料が枯渇する懸念を払拭するために、太陽電池が注目されている。この太陽電池の研究開発には、大きく分けて二つの方向性がある。一つは、新しい材料や大量生産に適した製造方法を使うことにより、安価な太陽電池を作製する方向性である。もう一つは、コストはかかるものの、高効率の太陽電池を作製する方向性である。このような高効率の太陽電池を作製する方法の一つとして、当研究室では、AlGaAs/GaAs 超格子を用いた太陽電池を作製してきた。そして、室温において超格子中に安定して存在する励起子による光吸収を確認し、その励起子による光吸収が増加することを実証した[1]。しかしながら、AlGaAs/GaAs 超格子の光吸収端のエネルギーが大きいため、単接合型太陽電池の効率が最も高くなる 1.4 eV 付近[2]よりも、光吸収端のエネルギーが大きくなる。このため、AlGaAs/GaAs 超格子では、太陽電池の効率をある程度以上高くすることができないという新たな課題が発生していた。そこで、超格子中の GaAs の代わりに、バンドギャップエネルギーの小さな半導体材料を用いる必要がある。

窒素組成が 10%以下の GaAsN では、バンドギャップボーイングと呼ばれる現象が起こる。この現象により、GaAsN 中の窒素組成が増加するとともに、GaAsN のバンドギャップエネルギーは減少することが報告されている。[3]さらに、窒素組成が増加するとともに、電子の有効質量が増加することも報告されている。[4]一般的に、III-V 族化合物半導体では、バンドギャップエネルギーが減少すると電子の有効質量は減少する傾向があるが、GaAsN にはこの傾向が当てはまらない。このように、GaAsN は他の III-V 族化合物半導体とは異なった性質を持つが、高品質の GaAsN を成長するのは困難であるという課題がある。

2. 研究の目的

GaAs 系半導体では、AlGaAs や GaAs を利用した多彩な超格子構造を作製できる。そこで、本研究では、GaAs 系半導体の一つであり、バンドギャップエネルギーが小さく、電子の有効質量が大きな GaAsN に注目した。そして、まずは、高品質の GaAsN を成長することを目指した。さらに、このような高品質な GaAsN を GaAs やバンドギャップエネルギーの大きな AlGaAs と組み合わせることにより、束縛エネルギーの高い励起子の生成を目指した。

3. 研究の方法

窒素プラズマを用いた分子線エピタキシー法 (RF-MBE 法) では、炭素を含む原料ガスを用いないので、成長した GaAsN 中に炭素が混入する恐れが少ない成長方法である。そこで、本研究では、RF-MBE 法を用いて、高品質の GaAsN や GaAsN 系超格子を成長することを目指した。さらに、成長した薄膜に対して、主として、以下の測定方法を用いることにより、薄膜の特性を評価した。

- ・結晶構造を解析するための X 線回折法
- ・発光特性の評価するためのフォトルミネッセンス法
- ・光吸収特性を評価するための光伝導特性
- ・電気伝導特性を評価するためのホール効果測定

4. 研究成果

(1) GaAsN 発光特性

GaAsN では、フォトルミネッセンス (PL) ピークエネルギーが測定温度とともに高エネルギー側へ変化する S-Shape 特性が報告されている [3, 5, 6] が、この S-Shape 特性を示す原因は、必ずしも明らかになっていない。そこで、この S-Shape 特性を解明することを目的に、まずは、アンドープ GaAsN に対して PL 測定を行った。高温で観測されるバンド間遷移の PL ピークエネルギーは、測定温度に対して緩やかに変化した。これに対して、局在準位に関連する低温での PL ピークエネルギーは、測定温度に対して急激に変化した。また、PL 励起光強度が増加すると、S-shape 特性が観察されなくなる実験事実 [7] は、S-Shape 特性を発生させる局在準位の状態密度が小さいことを示唆している。これらのことから、S-Shape 特性は、GaAsN 中の N 組成の揺らぎに起因するのではなく、伝導帯端付近に形成される N クラスタ準位に起因するものだと考えられる。

GaAsN 中に高い濃度の Si あるいは Be 不純物をドーピングすることにより、S-shape 特性が消失する現象を初めて観測した。このように S-Shape 特性が消失する理由として、不純物濃度が高くなることによって、伝導帯あるいは価電子帯に存在するキャリアの寿命が短くなることが挙げられる。そこで、このような S-shape 特性を解明するために、時間分解 PL 測定により、Be 不純物濃度を変化させた GaAsN 中のキャリアの寿命を測定した。レーザー光の照射を停止した後では、PL 発光強度が減衰する。この減衰過程には、2 つの時定数が存在した。長い時定数の値は、Be 濃度や測定温度に依存せず一定であったので、GaAsN 中の準位に関連する発光であるものと考えられる。また、励起光強度の強い時間分解 PL 測定では、S-shape 特性が観測されなかったため、この準位の状態密度は低いものと考えられる。したがって、Be を高濃度にドーピング

した GaAsN では、バンド間遷移のキャリアの寿命が短くなったために、S-shape 特性が消失したものと考えられる。[8]

(2) GaAsN 中の電子の有効質量

前項において、濃度の高い Si 不純物を含む Si ドープ GaAsN では、S-Shape 特性を示さないことを明らかにした。[7]本研究では、この PL 特性を利用することによって、GaAsN 中の電子の有効質量を評価する方法を新たに提案した。[7]そして、この新たに提案した方法を用いて、GaAsN 中の電子の有効質量の窒素組成依存性を測定した。GaAsN 中の電子の有効質量の窒素濃度依存性を図 1 に示す。 m_0 は静止した電子の質量である。本研究で提案した方法で得られた有効質量は、従来から用いられているラマン散乱分光法[4]やサイクロトロン共鳴吸収分光法[9]によって測定された有効質量にほぼ等しかった。このように、GaAs に比べて、GaAsN 中の電子の有効質量が大きいので、GaAsN 中の励起子の束縛エネルギーが大きくなることが期待できる。

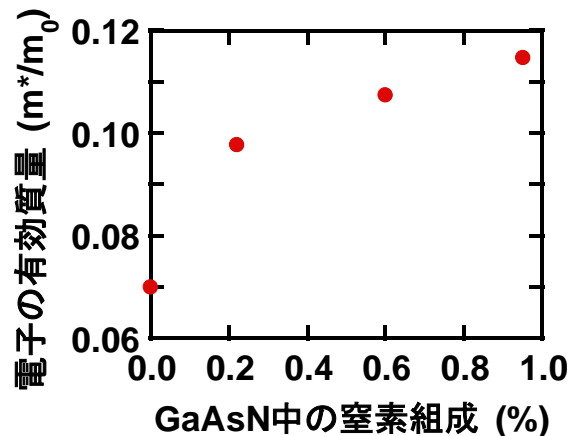


図 1 : GaAsN 中における電子の有効質量の窒素濃度依存性

(3) GaAsN の光吸収特性

Si ドープ GaAsN に対して、光伝導特性を室温で評価した。窒素組成が 0.8% の Si ドープ GaAsN と Si ドープ GaAs の光伝導スペクトルを図 2 に示す。Si ドープ GaAsN の光伝導スペクトルにおいて、GaAsN のバンド端である 1.35 eV 付近に光伝導のピークを観測した。このピークに関して詳細に検討したところ、このピークは励起子に由来する可能性が高いことがわかった。前項で述べたように、GaAsN 中の電子の有効質量が大きいので、励起子の束縛エネルギーが大きくなることが期待できる。したがって、GaAsN のバンド端付近において光伝導ピークが観測できたことは、室温でも GaAsN 中の励起子が安定に存在することを示している。

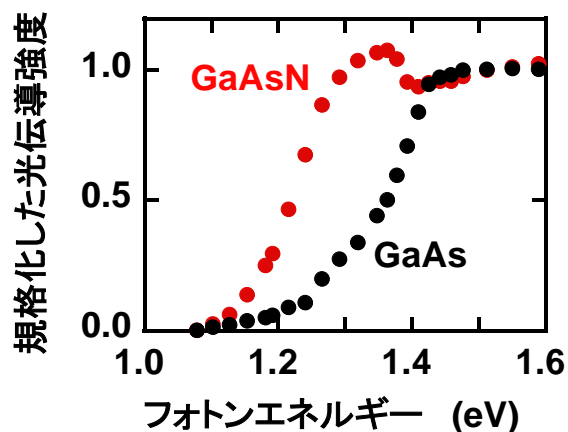


図 2 : Si ドープ GaAsN の光伝導スペクトル

また、光伝導スペクトルから、GaAsN 中の多数キャリアの寿命も評価した。その結果、GaAsN 中の多数キャリアの寿命は、GaAs 中の多数キャリアの寿命と同程度であることを明らかにした。これらの結果は、本研究の RF-MBE 法で成長した GaAsN が高品質であることを示している。

(4) GaAsN の電気伝導特性

高濃度の Si 不純物をドープした GaAsN を 380°C で成長した。そして、この GaAsN 中の電子濃度に対するアニール温度依存性を評価した。[10] Si ドープ GaAsN 中の電子濃度のアニール温度依存性を図 3 に示す。図中の温度は、アニール温度を示している。380°C で成長した GaAsN に比べて、420°C でアニールした GaAsN では、電子濃度が減少しなかった。そして、この電子濃度は測定温度に依存しな

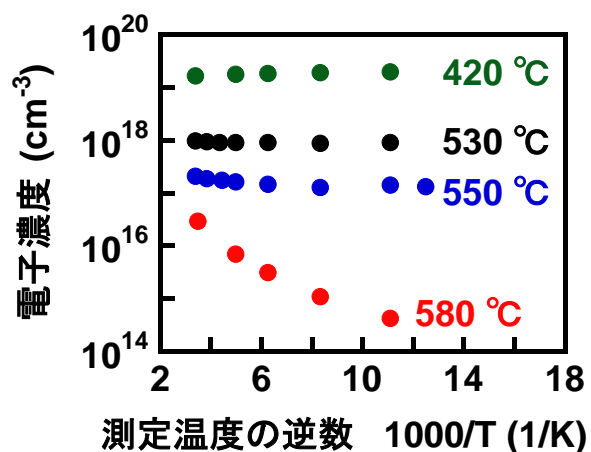


図 3 : Si ドープ GaAsN 中の電子濃度のアニール温度依存性

ったので、電子濃度が高いために、この Si ドープ GaAsN は縮退していることがわかる。これに対して、530°C 以上のアニールを行うことにより、GaAsN 中の電子濃度が減少した。特に、580°C でアニールした GaAsN では、電子濃度が測定温度に依存していることから、GaAsN 中に深い準位が存在していることがわかる。550°C でアニールした GaAsN でも、室温付近で電子濃度が若干上昇していることから、浅い準位と深い準位が混在しているものと考えられる。以上のことから、深い準位の状態密度は 10^{18} cm^{-3} 程度であることを明らかにした。また、この深い準位に関しては、アンドープ GaAsN でも観測されることから、GaAsN 固有の深い準位であるものと考えられる。そして、第(1)項で述べた時間分解 PL の測定結果も考慮すると、この深い準位は、S-shape の原因となる N クラスター準位である可能性が高い。[10]

(5) 不純物ドープ GaAsN の結晶構造

不純物をドーピングした GaAsN に対する X 線逆格子マッピングを測定した。その結果、不純物をドーピングすることにより、GaAsN の c 軸方向の揺らぎが減少することを明らかにした。この理由として、不純物と窒素原子が結合することにより、格子間に存在する窒素原子が減少したことが考えられる。このように、格子間の窒素原子を減少させることによって、GaAsN の結晶構造の品質が向上することがわかった。

(6) AlGaAsN の成長と評価

品質が高いことが期待できる 580°C などの比較的高温で成長した AlGaAsN に関しては、従来の X 線回折スペクトルにおいて、AlGaAsN に対応する鋭いピークが得られていなかった。このように、比較的高温で成長した AlGaAsN の特性が良くなかったために、AlGaAsN の PL 発光も報告されていなかった。これに対して、本研究では、成長条件を最適化することにより、580°C で成長した AlGaAsN の X 線回折スペクトルにおいて、AlGaAsN 層に対応する鋭いピークを観測することができた。そして、この AlGaAsN に対する PL スペクトルを図 4 に示す。図中の温度は、測定温度を示している。図 4 に示すように、AlGaAsN の PL 発光を初めて観測することに成功した。これらの結果は、本研究の RF-MBE 法で成長した AlGaAsN が高品質であることを示している。

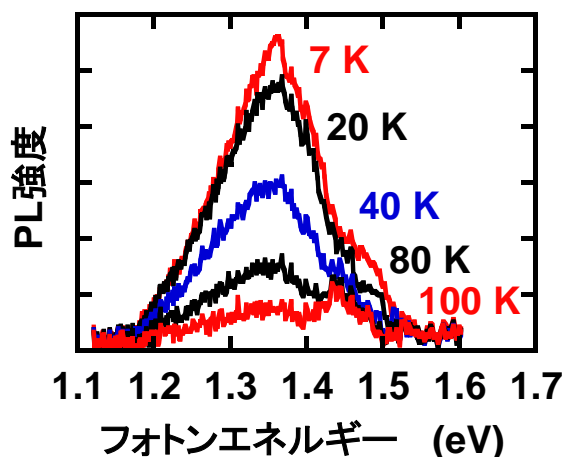


図 4 : AlGaAsN の PL スペクトル

従来の研究では、意図的に不純物をドーピングした AlGaAsN の電気伝導に関する報告は無かった。本研究の RF-MBE 法で成長したアンドープ AlGaAsN の抵抗は、高い値を示した。この結果は、意図的に不純物をドーピングすることにより、AlGaAsN の伝導性を制御できる可能性があることを示している。そこで、本研究において、AlGaAsN へ Be 不純物を意図的にドーピングしたところ、AlGaAsN における p 型の電気伝導特性を初めて確認することができた。そして、AlGaAsN 中の Al 組成が高くなるとともに、Be アクセプタ準位が深くなることも明らかにした。

(7) GaAsN/GaAs 超格子および AlGaAsN/GaAsN 超格子の成長と評価

比較的高温の 580°C で成長した GaAsN/GaAs 超格子では、X 線回折スペクトルにおいて、超格子のサテライトピークが観測された。これに対して、さらに高温の 620°C で成長した GaAsN/GaAs 超格子では、サテライトピークの強度が弱くなった。高温の 620°C では、GaAsN 中の窒素原子が成長中に脱離するために、ヘテロ界面が乱れることに対応しているものと考えられる。このように、品質の高い GaAsN 系超格子を成長するためには、成長温度の最適化が必要であり、RF-MBE 法では 580°C 付近での成長が適していることがわかった。

さらに、前項で示したように、AlGaAsN の PL 発光を観測することができたので、AlGaAsN/GaAsN 超格子を成長した。その結果、Al を含む GaAsN 系超格子からの初めての PL 発光を観測した。このように、励起子の束縛エネルギーが高くなることが期待できる Al を含む GaAsN 系超格子を成長できたことにより、室温でも安定な励起子に関する研究の基礎を築くことができた。このため、今後の AlGaAs/GaAsN 系超格子に関する励起子などの光学特性の研究への発展が期待される。

(8) 参考文献

- [1] M. Kuramoto, H. Urabe, T. Nakano, A. Kawaharazuka, J. Nishinaga, T. Makimoto and Y. Horikoshi, J. Cryst. Growth, 425, 333, (2015).
- [2] W. Shockley and H. J. Queisser, J. Appl. Phys., 32, 510 (1961).
- [3] K. Uesugi and I. Suemune, Jpn. J. Appl. Phys., 36, L1572 (1997).

- [4] J. Ibanez, R. Cusco, E. Alarcon-Llado, L. Artus, A. Patane, D. Fowler, L. Eaves, K. Uesugi and I. Suemune, *J. Appl. Phys.*, 103, 103528 (2008).
- [5] H. Yaguchi, S. Kikuchi, Y. Hijikata, S. Yoshida, D. Aoki and K. Onabe, *phys. stat. sol. (b)*, 228, 273 (2001).
- [6] C. Chen, Y-B. Han, X-J. Wang, P-P. Chen, J-B. Han and L. Li, *J. Alloys Compd.*, 699, 297 (2017).
- [7] T. Tsukasaki, R. Hiyoshi, M. Fujita and T. Makimoto, *Cryst. Res. Technol.*, 56(3) 2000143 (2021).
- [8] T. Tsukasaki, H. Sumikura, T. Fujimoto, M. Fujita and T. Makimoto, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 41, 052702 (2023).
- [9] F. Esser, O. Drachenko, A. Patane, M. Ozerov, S. Winnerl, H. Schneider and M. Helm, *Appl. Phys. Lett.*, 107, 062103 (2015).
- [10] T. Tsukasaki, N. Mochida, M. Fujita and T. Makimoto, *Physica B*, 625, 413482 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tsukasaki Takashi, Mochida Naoki, Fujita Miki, Makimoto Toshiki	4. 巻 625
2. 論文標題 Electrical properties of heavily Si-doped GaAsN after annealing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physica B: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 413482 ~ 413482
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.physb.2021.413482	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takashi Tsukasaki, Ren Hiyoshi, Miki Fujita, and Toshiki Makimoto	4. 巻 56
2. 論文標題 Photoluminescence Mechanism in Heavily Si-Doped GaAsN	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystal Research Technology	6. 最初と最後の頁 2000143
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/crat.202000143	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 T. Tsukasaki, H. Sumikura; T. Fujimoto; M. Fujita, and T. Makimoto
2. 発表標題 Slow Photoluminescence Lifetime of Heavily Be-doped GaAsN
3. 学会等名 36th North American Conference on Molecular Beam Epitaxy (NAMBE 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 南奈津、塚崎貴司、藤田実樹、牧本俊樹
2. 発表標題 フォトルミネッセンス特性を用いたSiドーピングGaAsNにおける有効質量の評価
3. 学会等名 第83回秋季応用物理学会講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上洸、角田拓優、塚崎貴司、藤田実樹、牧本俊樹
2. 発表標題 X線逆格子マッピングによる不純物ドーブGaAsNの評価
3. 学会等名 第83回秋季応用物理学会講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田唯人、塚崎貴司、清水光一郎、牧本俊樹
2. 発表標題 光伝導測定によるSi-GaAsNの評価
3. 学会等名 第82回秋季応用物理学会講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 角田 拓優、塚崎 貴司、椎野 直樹、藤田 実樹、牧本 俊樹
2. 発表標題 高濃度BeドーブGaAsNにおけるBe-N形成
3. 学会等名 第81回秋季応用物理学会講演会 9p-Z01-1 (2020年9月)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤本 卓雅、塚崎 貴司、椎野 直樹、藤田 実樹、牧本 俊樹
2. 発表標題 高濃度BeドーブGaAsNのフォトルミネッセンス特性
3. 学会等名 第81回秋季応用物理学会講演会 9p-Z01-2 (2020年9月)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大竹浩二郎、清水光一郎、塚崎貴司、藤田実樹、牧本俊樹
2. 発表標題 PL測定を用いたアンドープGaAsNにおける局在準位の評価
3. 学会等名 第80回秋季応用物理学会講演会 19a-PB5-2
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤森 郁男、塚崎 貴司、藤田 実樹、牧本 俊樹
2. 発表標題 RF-MBE法で成長したGaAsNにおけるEgのN組成依存性
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会 13p-PA5-2
4. 発表年 2020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
---------	---------