

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05346

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中の窒素分布三次元制御

研究課題名(英文)Three-dimensional distribution control of nitrogen atoms in dilute nitride films using 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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、希薄窒化物半導体であるGaAsN膜において、N原子の空間分布を三次元で制御したGaAsN薄膜の作製と実際のN分布の評価を行なった。

三次元制御には、1原子層毎に成長が制御可能な原子層エピタキシー(ALE)法による成長方向のN原子分布制御と、微傾斜基板を利用した表面ステップによる面内のN分布制御を併用した。

ステップ密度を系統的に変化させた基板上へのGaAsN成長により、表面のステップ近傍とテラス上でのN原子の取り込み量を定量的に明らかにした。この結果を利用して微傾斜基板上への3次的に分布を制御した成長を試み、成長方向と[110]方向の2方向への分布を制御した超構造の作製を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

GaAsN等の希薄窒化物半導体は、Nを導入することでGeやSiに格子整合可能でバンドギャップエネルギーを1-2 eVに制御可能であることから、多接合型太陽電池等への応用が期待されている。しかし、N導入による電気特性の悪化が問題である。特性悪化の原因としてN分布の不均一が指摘されているが、実際のN分布の観察は難しい。そこで本研究では、意図的にN分布を制御したGaAsN薄膜を作製を試み、成長方向と成長面内でN分布を意図的に制御したGaAsN薄膜の作製手法を確立した。今後本手法により作製したGaAsN薄膜の電気特性評価により、N分布の影響が明らかになることが期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we fabricated GaAsN thin films in which the spatial distribution of N atoms was three-dimensionally controlled. The N distribution in the GaAsN films was confirmed.

For three-dimensional control, the atomic layer epitaxy (ALE) method, which can control the growth of each atomic layer, was used to control the nitrogen distribution in the growth direction, and the in-plane nitrogen distribution was controlled by surface steps using vicinal GaAs substrates.

By GaAsN growth on substrates with systematically changed step densities, we have quantitatively clarified the amount of N atoms incorporated near the steps and on the terraces of the surface.

Using the above result, we have successfully grown GaAsN super lattice with controlling N distribution in three-dimensional.

研究分野：結晶成長

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

### 1. 研究開始当初の背景

GaAs や GaP といった III-V 族化合物半導体の V 族原子の数%を、窒素(N)原子に置換した希薄窒化物半導体は、Si や Ge に格子整合可能しつつバンドギャップエネルギー( $E_g$ )を広範囲(1~2eV)で制御可能である。そのため、格子整合させた多接合太陽電池や光電子集積回路に期待されている。これは、N 原子の導入により、格子定数と  $E_g$  が共に減少する特徴に由来する。さらに、III 族を原子半径の大きい In 等に置換し InGaAsN あるいは InGaPN 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。

本材料系の実用化への問題点は、N 原子の導入によるキャリア移動度や少数キャリア寿命の急激な減少である。この原因の一つとして N 原子分布の不均一が指摘されている。様々な手法で成長や電気改善が図られているが、N 分布を直接観察することが困難なため、電気特性との関連の完全な理解には至っていない。希薄窒化物半導体の N 組成は数%程度であり、顕微鏡法等で分布を直接観察することは困難である。走査型近接場顕微鏡を用いた微小領域での発光波長観察や、断面の走査型顕微鏡観察により分布を評価した例もあるが、いずれも観察手法が特殊であり、多くの薄膜の電気特性との比較は難しい。

さらに、N 原子分布の不均一性は、本材料系の特徴である  $E_g$  の変化とも関連する。N 原子導入による  $E_g$  の減少は、窒素局在準位( $E_N$ )と母体材料の伝導帯の相互作用によって説明されている[W. Shan, et al.: Phys. Rev. B 62 (2000) 4211.].。これまで、定性的には  $E_g$  の変化を説明するため、組成等に関わらず一定の  $E_N$  が用いられてきた。一方で、N 原子濃度が不純物濃度程度の場合、隣接する N 原子同士の距離の応じて異なるエネルギー準位を形成する[T. Kita, et al.: Physical Review B, 77 (2008) 193102.].。つまり、N 原子間の距離でエネルギー準位が変化する以上、膜中の N 分布の違いで  $E_N$  が変化する可能性がある。実際、N 分布が変化することが“期待される”成長手法を用いた薄膜では、同じ N 濃度でも  $E_N$  が変化した[W. Ding, et al.; Energy Procedia, 60 (2014) 63.].。この場合も、N 分布を直接観察することが困難なため、 $E_N$  との直接的な対応は得られていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、GaAsN 中の窒素分布が  $E_N$  および電気特性に与える影響を明らかにするために、以下の3点を目的とした。

- (i) N 原子の空間分布を三次元で制御した GaAsN 薄膜の作製
- (ii) 実際の N 分布の評価
- (iii) N 原子の空間分布が  $E_N$  および電気特性に与える影響の解明

### 3. 研究の方法

まず、微傾斜基板により、原子ステップが均等に存在する表面を準備する(図 1 a,c)。次に、N 原料を供給する。N 原料として有機ガスを用いた場合、ステップ端の原子種により N 取り込み量が変化する[H. Saito, et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L1644.].。Ga ステップでは N 取り込みが増加するが、As ステップでは変化しないか減少する。そこで、Ga ステップにより、面内の N 原子位置を制御する(図 1 b,d)。さらに As、Ga 原料の順番で供給することで、GaAsN を 1 原子層(ML)完成させる(図 1 e)。この時、原子層成長なので各層間のステップ位置関係は固定である。同様の手順を N 原料供給有り、無しの場合を組み合わせることで成長方向の N 分布の制御を行う(図 1 f,g)。さらに、基板微傾斜の角度および方位を変化させ、表面ステップの密度および種類を変化させることで N 原子の面内位置を制御する(図 1 h,i)。この手法により、成長面内および成長方向に超構造を作製し、N 原子の三次元空間分布を制御する。

また、本研究のもう一つ重要な点は、(ii)の実際に作製した GaAsN 薄膜中の N 分布評価である。前述の手法により、面内 N 分布の制御が“期待される”薄膜の成長は可能である。しかし、実際の N 分布が分からなければ、単に成長条件と電気特性の比較になってしまい、本材料系の本質的な特徴は明らかにならない。前述の通り、膜中の N 組成が少なく N 分布の直接観察は困難である。しかし、本手法での N 分布制御が成功

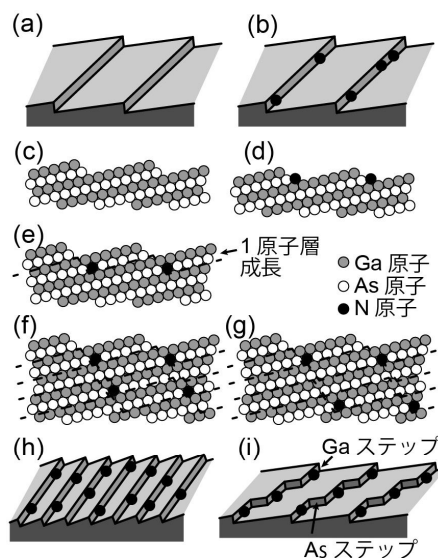


図 1 : N 分布制御手法の模式図。N 原料供給前の表面 (a) および断面 (c)。 (a)(c) で表した表面への N 原料供給後の表面 (b) および断面 (d)。 (b),(d) で表した表面への As、Ga 原料供給後の断面 (e)。 GaAsN および GaAs 成長の原子層成長を組み合わせることで成長方向への N 分布制御 (f),(g)。表面のステップ状態制御による面内の N 分布制御 (h),(i)。

すれば、面内および成長方向に超周期構造を有する薄膜となる。この超構造を利用し、X線回折(XRD)法による超構造の測定によって実際の膜中のN分布評価を行う。

N分布制御成長とその評価が実現すれば、電気特性およびの $E_N$ 評価はこれまでにGaAsN薄膜に適応された手法であり、N分布が与える影響を議論することが可能となる。

#### 4. 研究成果

テラスとステップへのNの取り込みを評価するため、微傾斜角度が異なる各基板上に同じ条件で作製したGaAsN薄膜中のN組成を比較した結果を図2に示す。縦軸はN組成で横軸はGa-stepの密度である。ALEを用いたGaAsN成長においては、As-step密度の変化はN組成に影響を与えず、Ga-step密度の増加とともにN組成は減少した。この結果は、Ga-step近傍でN原子の取り込み方がテラスにおける取り込み量より小さいことを示している。そのため、ステップおよびテラスにおけるNの取り込み量の算出を試みた。N原子の表面拡散距離を $\lambda_N$ 、ステップ及びテラスでのN原子の混入割合を $I_{Ns}$ 、 $I_{Nt}$ 、ステップ間隔を $L$ としたとき、N組成[N]は、

$$[N] = (2\lambda_N)/L \cdot I_{Ns} + (L - 2\lambda_N)/L \cdot I_{Nt} = 2\lambda_N(I_{Ns} - I_{Nt})L^{-1} + I_{Nt}$$

と表すことできる。ここで $L^{-1}$ はGa-step密度に対応する。N原子の拡散距離 $\lambda_N$ は文献[H. Suzuki, et al.: Jpn. J. Appl Phys., 49 (2010) 04DP08]の値0.33 nmを用いた。実験結果に対して最小二乗法より一次関数で近似直線を得た。得られた式を図2に示す。ここからステップとテラスにおける混入割合の値 $I_{Ns} = 1.4\%$ 、 $I_{Nt} = 2.7\%$ が得られた。

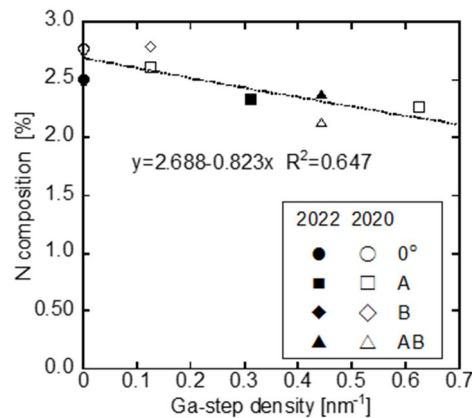


図2: Ga-step 密度に対する N 組成の変化

上記の実験で得られたテラスとステップでのN原子の取り込み量の違いを利用し、成長面内と成長方向のN分布を制御したGaAsN超構造薄膜の作製を試みた。成長方向のN分布は、ALEによるGaAsN原子層成長1サイクルとGaAs原子層成長5サイクルを交互に行うことで制御した。面内方向のN分布は表面ステップにより制御した。ここでは(001)面から[110]方向に5度微傾斜した基板上の結果を示す。なお、この基板を5Aと呼称する。5A基板ではGa-stepが現れる。先の実験で得られたN原子の混入割合 $I_{Ns} = 1.4\%$ 、 $I_{Nt} = 2.7\%$ 、5A基板上でのテラス長 $L = 32.31$ を用いると、5A基板上でのステップおよびテラスでの取り込みはそれぞれ0.29、2.14%と見積もられた。5A基板では、原子8個並んだテラスに対して原子ステップが導入される表面構造となる1サイクルで各テラス上に8個原子が成長した場合に、ちょうど成長速度1 ML/cycleとなる。5A基板上の成長速度は0.9375 ML/cycleであったため、1サイクルあたりテラスに7.5原子分の成長と考える事ができる。今回の超構造はGaAsN層1サイクルにGaAs層5サイクル、つまり6サイクルで大きな周期になっている。原子は分割できないので、全てのテラスで前半1~3サイクルでは7原子、後半4,5,6サイクルでは8原子成長していると考えて構造を見積もった。この構造を図3(a)に示す。縦軸と横軸はそれぞれ[001]と[110]方向であり、黒丸がN原子を含むV族サイト、濃い灰色と薄い灰色の丸がそれぞれAs、Ga原子を表す。図3(a)の実線は基板の微傾斜面に平行な面である。見積もった5A超構造の原子配列構造から、逆空間中の超格子回折位置を計算した結果を図3(b)に示す。図中黒丸が基本周期による逆格子点、それ以外は超構造に起因する逆格子点である。

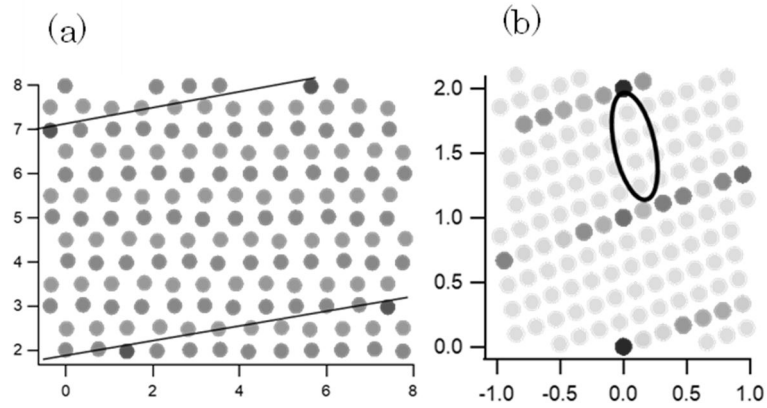


図 3: 5A 超構造の(a)実格子と(b)逆格子

5A 基板の上に作製した超構造に対して超格子起因の回折ピーク検出を目的とし、図 3(b)に丸で示した位置近傍の RSM 測定を行った結果を図 4 に示す。(004) 回折点方向に伸びるストリーク状の回折ピークが見られ、超構造の形成が確認された。超構造ピークは[001]軸から面内方向にズれており、成長方向だけでなく(001)面内にも N 分布の周期が存在することを示している。超格子回折ピークから見積もった N 分布周期は、成長方向と(001)面内でそれぞれ 19.3 と 222 であった。以上より、本手法を用いることにより成長方向だけでなく成長面内にも N を制御できた超構造の作製を実現できたと考える。

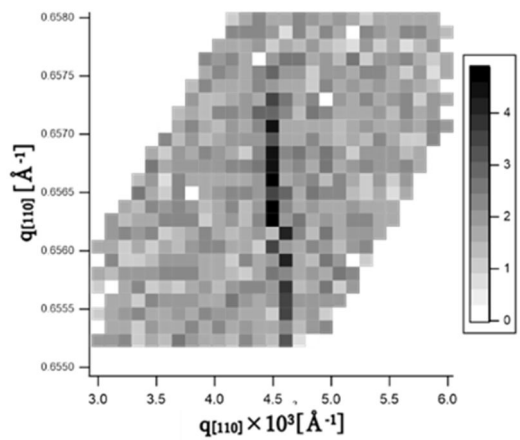


図 4: 5A 超構造の超格子回折近傍の RSM 図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高木 俊作、河野 将大、中島 凌、鈴木 秀俊
2. 発表標題 原子層エピタキシー法を用いて意図的にNを制御したGaAsN膜中のN分布評価
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中島 凌、河野 将大、峰松 遼、原口 智宏、鈴木 秀俊
2. 発表標題 ALE法で意図的にN分布を変化させたGaAsN薄膜のアニール処理によるN分布と電気特性への影響
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
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
---------	---------