

論文内容の要旨

論文題目 III-V-N 型混晶半導体薄膜の有機金属気相成長と物性評価

氏名 中島 史博

1. 本研究の要旨

ターシャリーブチルアルシン(TBAs)およびターシャリーブチルホスフィン(TBP)を用い、有機金属気相成長(MOVPE)法により GaAsN および GaPN 薄膜を作製し、それぞれ N 濃度 5.1%、7.9%までの N 添加を実現し、GaPN に関しては MOVPE 法により作製された中で最高 N 濃度となった。また N 添加がバンド構造に与える影響に関し、低 N 濃度では不純物バンドモデルを適応できるのに対し、高 N 濃度の試料、特に GaPN 薄膜において Perturbed Host State(PHS)モデルで説明できることを示した。

2. 本研究の背景および目的

III-V-N 型混晶半導体は、N を含まない III-V 型混晶半導体には見られない特有の物性を示すことが分かっている。N 原子のもつ性質(原子半径、電気陰性度など)が As や P に比べ大きく異なることに起因した、GaAs や GaP への N 添加が困難という特徴(非混和性)を有し、N 濃度はせいぜい数%程度に留まり、10%に達するような試料に関する報告例は未だ少ない。また III-V-N 型混晶半導体を特徴付けるもう一つの物性として、低 N 濃度領域においてバンドギャップが大きく下に凸になる、巨大バンドギャップボウイングを挙げることができる。GaAsN 混晶を例にとると、GaAs($E_g = 1.4 \text{ eV}$)に N を添加した場合、バンドギャップエネルギーはもう片方の終端物質である立方晶 GaN($E_g = 3.2 \text{ eV}$)へと単調に増加する、ということが従来の III-V 型混晶半導体で見られる特性であるのに対し、GaAsN の場合数%程度の N 添加でバンドギャップが逆に減少することが実験的に明らかになっている。GaAsN に In を加えた InGaAsN はこの特性を生かし、GaAs 基板上への 1.3/1.55 μm 帯通信用レーザ材料として期待されている。しかしながら、巨大バンドギャップボウイングを説明するためにこれまで複数のモデルが考えられてきたが、いずれも明瞭な確証が得られてはいないのが現状である。

本研究では、N 添加がホスト材料の物性に与える影響をより抽出して調べるため、四元混晶半導体ではなく単純に GaAs や GaP に N を加えた三元 III-V-N 混晶半導体 GaAsN および GaPN を研究対象とした。結晶作製方法として有機金属気相成長(Metalorganic Vapor Phase Epitaxy; MOVPE)法を用いるが、本研究の特徴は、As および P 原料にアルシン(AsH_3)やホスフィン(PH_3)といった水素化物の代わりに、ターシャリーブチルアルシン(Tertiarybutylarsine; TBAs)、およびターシャリーブチルホスフィン(Tertiarybutylphosphine; TBP)を用いて試料作製を行うところにある。TBAs、TBP 共にアルシンおよびホスフィンに比べ低い分解温度を持つため、より非平衡な環境での結晶成長が可能となり 10%を超えるような高濃度領域まで N 添加が実現できることが期待できる。また作製した試料の構造的・光学的評価を行い、高 N 濃度領域における GaAsN および GaPN 薄膜について、特に光学特性に関する知見を得ることを目的とした。

3. 本研究の内容

GaPN 薄膜に関しては、図 1 に示すようにターシャリーブチルホスフィン(TBP)を P 原料に用い成長温

度を 550°C まで下げることで 7.9%にまで及ぶ N 添加に成功した。これは MOVPE 法により作製された GaPN 薄膜では最高 N 濃度とである。N 濃度 3.8%までの GaPN 薄膜では GaP に対し完全に歪んで積層しているのに対し、N 濃度 5.6%以上の GaPN 薄膜において歪み率が 1 より減少したことから部分的な格子緩和が起こっていることが分かった。しかし MB モデルを用いて計算した臨界膜厚と比較すると、N 濃度 2.3%、3.8%の GaPN 薄膜の膜厚は十分臨界膜厚を越えているにもかかわらず、XRD 測定から完全に歪んで積層しているという結果が得られた。これは N 添加に伴い結晶内の転位が N との相互作用により転位の移動が抑制された結果、臨界膜厚を越えても格子歪みが蓄積されていると考えられる。成長温度 550°C で作製した N 濃度 7.9%の GaPN 薄膜では 6.8%の GaPN 薄膜に比べ歪みの緩和が抑制されたことが明らかとなり、これは成長温度を下げたことにより TBP の分解効率が下がり結果として成長速度が減少したことによる GaPN 膜厚の減少に起因すると考えられる。

光学評価を行った結果、N 濃度 0.06%および 0.11%の GaPN 薄膜の 10K での PL スペクトルにおいて NN ペアに束縛された励起子からの発光が支配的となったが、N 濃度 0.7%から 3.8%の GaPN 薄膜の PL スペクトルではブロードな発光ピークを観測し、N 濃度の増加と共にピークは単峰性を示しレッドシフトすることが分かった(図 2)。成長温度が発光特性に与える影響を調べた結果、成長温度を下げるほど発光強度が減少したことを明らかとし、これは表面マイグレーションが阻害された結果非発光再結合中心となるアンチサイトや格子間原子の混入を促進されたことに起因すると考えられる。

分光エリプソメトリ測定からは、図 3 に示すように N 濃度増加と共に GaP のバンド端以下に新たな吸収ピークが現れたことに加え、バンド端から E_0 臨界点にかけてのエネルギー範囲における吸収強度が増大することも明らかとした。このエネルギー領域における振る舞いは、BAC モデルや不純物バンドモデルでは説明できないことから、本研究においては PHS モデルを用いることで説明できることを示した。

GaAsN 薄膜に関しては、図 4 および 5 に示すように As 原料にターシャリーブチルアルシン(TBAs)を用い GaAs(001)基板の上に GaAsN 薄膜を有機金属気相成長(MOVPE)法により、成長温度 500°C、N/V 比 0.975 において N 濃度 5.1%までの GaAsN 薄膜の作製に成功した。XRD 測定において干渉によるブリッジ構造から膜厚を見積もったところ、DMHy 供給量の増加に伴う膜厚の減少を確認した。これは DMHy の分解反応が GaAs 表面に吸着してから促進される Heterogeneous reaction が支配的であることから、過剰に供給された DMHy が成長表面に吸着し As の吸着を阻害したため成長速度が減少したと考えられる。

PL 測定からは、図 6 のように N 濃度 2.75%までの GaAsN 薄膜において、N 濃度増加に伴う PL ピークのレッドシフト、発光強度の減少、ピーク半値幅の増加が観測された。しかしそれより高 N 濃度の試料では低温 10 K においても明瞭な発光は確認できず、非発光再結合中心となる欠陥の混入(N 添加に伴う N 空孔や格子間 N 原子、低温成長による As アンチサイトなど)が原因と考えられる。その温度依存性からは低温領域において禁制対中に形成された局在準位からの発光が支配的となり、その準位の深さは N 濃度に依存していることが分かった。これは N 濃度の増加に伴い N 濃度揺らぎが顕著になり、その揺らぎ幅もそれに伴い大きくなることから説明できる。また高温領域において Bose-Einstein の式をフィッティング関数に用い、0 K の値を外挿して見積もり 300 K での PL ピークエネルギーとの差 ΔE を計算したところ、N 濃度増加に伴い ΔE は 95meV(N 濃度 0%)から 24 meV(アニール処理 N 濃度 5.1%)小さくなっていくことが分かった(図 7)。これはフィッティング関数から得られたデバイ温度に関するパラメータ θ が N 濃度の増加と共に増大していたことから、GaAs のフォノンモードとの相互作用よりもより高波数成分である孤立 N 原子に局在した振動モード(LVM)との相互作用の寄与が大きくなったためと考えられる。

実際に GaAsN 薄膜の格子振動に関する情報を得るため顕微ラマン分光測定を行ったところ、GaAsN 薄膜において新たなピークを 470cm^{-1} 付近に検出し N 濃度の増加に伴いピーク強度が増加していることから、孤立 N 原子に起因した LVM ピークということが明らかとなった。図 8 に示すように、LVM ピーク強

度から計算した N 濃度と格子定数から Vegard 則を適用して求めた N 濃度を比較すると、低 N 濃度領域においては良い一致を示したのに対し、高 N 濃度領域では格子定数から計算した N 濃度に比べ LVM ピーク強度から計算した濃度が小さくなることを明らかとした。これについては LVM が V 族サイトに収まった N 原子に起因するのに対し、格子定数による N 濃度計算はサイトに収まった N 原子だけでなく N 空孔、格子間 N や N クラスターの寄与も含めた値であり、高濃度の N 添加によりそれらの欠陥の混入が促進されたため 2 つの N 濃度にずれが生じたと考えられる。

以上のように、MOVPE 法を用い GaPN および GaAsN 薄膜の作製を行い、有機 V 族原料を用いることで高濃度の N 添加が可能となることを示し、GaPN 薄膜では 7.9%とこれまで MOVPE 法を用いて作製した中では最高濃度となっている。またその構造および光学評価から、特にこれまであまり報告例のない高 N 濃度の GaPN 薄膜を用いたこれらの物性評価が、ボウイング機構の解明に繋がる重要な基礎データになると考えられる。

4. 本論文の構成

第 1 章で、本研究の背景と目的、および本研究で用いた有機金属原料に関する基礎知識を述べる。第 2 章では、結晶作製法である有機金属気相成長(MOVPE)法、および作製した試料の評価方法について述べる。第 3 章では、作製した GaAsN 薄膜の構造および光学評価の結果をまとめる。第 4 章では、GaPN 薄膜の MOVPE 成長、構造および光学評価の結果をまとめ、最後に第 5 章で結論を述べる。

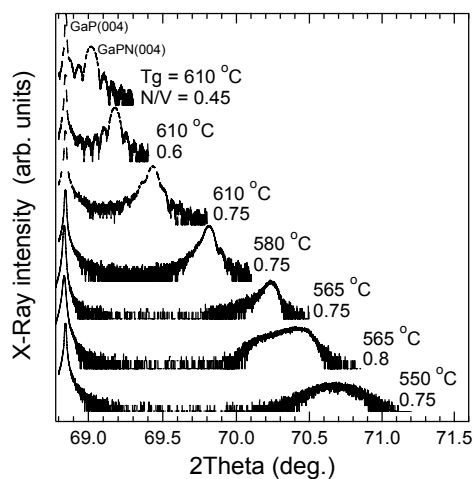


図 1 GaPN 薄膜の(004)2θ-ω スキャン

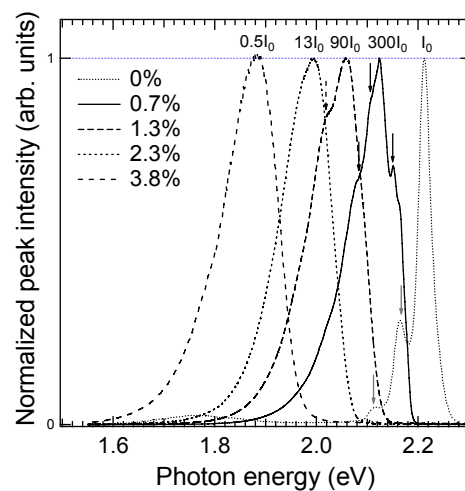


図 2 GaPN 薄膜の PL スペクトル(10K)

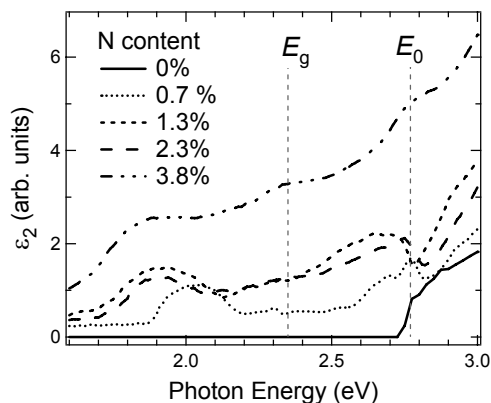


図 3 GaPN 薄膜の分光エリプソメトリスペクトル(300K)

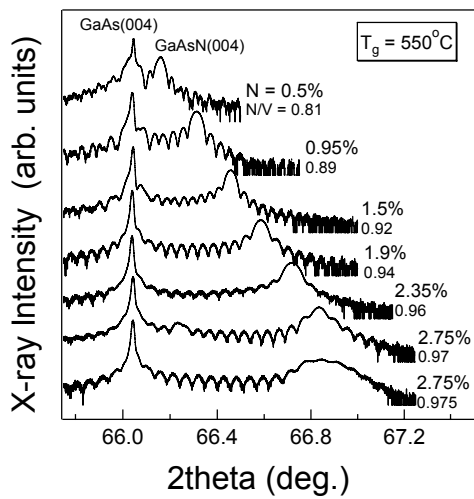


図4 550 °C で作製した GaAsN 薄膜の (004)2θ-ω スキャン

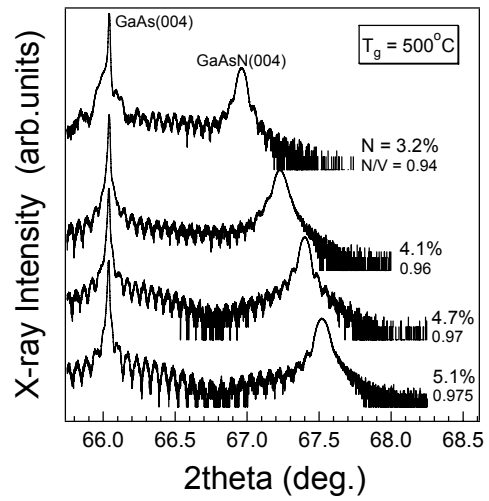


図5 500 °C で作製した GaAsN 薄膜の (004)2θ-ω スキャン

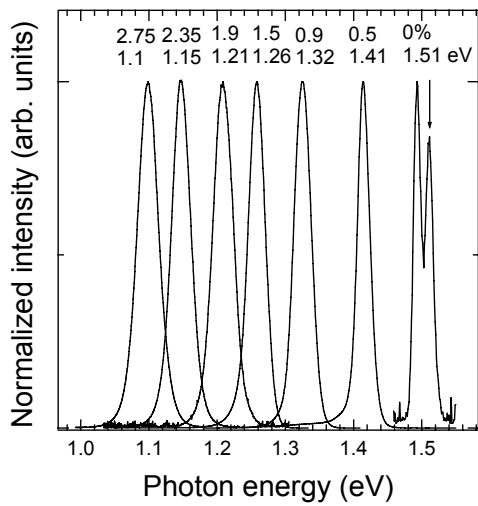


図6 GaAsN 薄膜の PL スペクトル

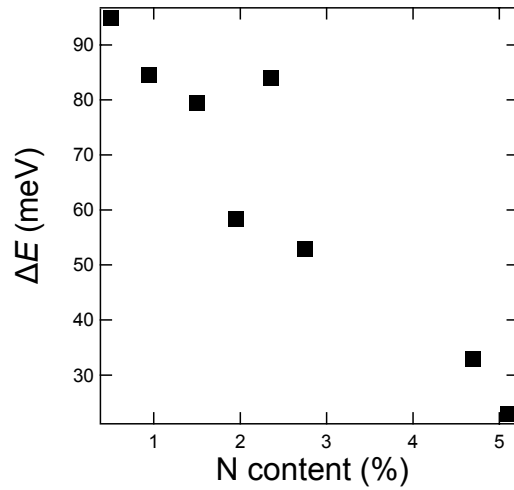


図7 ΔE の N 濃度依存性

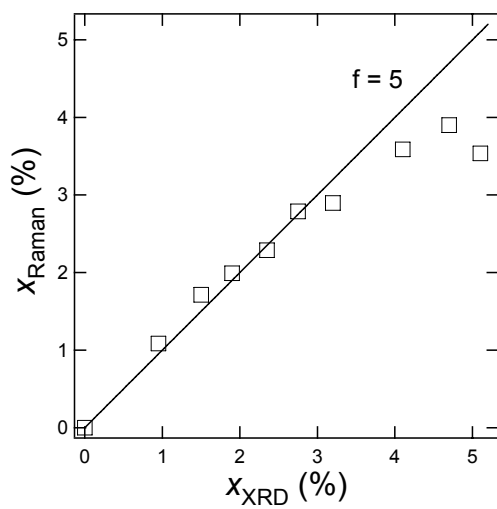


図8 x_{XRD} と x_{Raman} の関係