

ラマン分光法による窒素分布の異なる GaAsN 薄膜のアニール効果

和田 季己^{a)}・浅生 大輝^{a)}・上田 大貴^{a)}・河野 将大^{b)}
前田 幸治^{c)}・鈴木 秀俊^{d)}

Effects of Annealing in GaAsN Films with Different N Distributions Measured by Raman Spectroscopy

Toshiki WADA, Taiki ASO, Daiki UEDA, Masahiro KAWANO,
Koji MAEDA, Hidetoshi SUZUKI

Abstract

GaAsN thin films with nonhomogenous N distribution which average nitrogen concentration was 0.5% was grown by the atomic layer epitaxy method. The sample was evaluated by Raman spectroscopy. No difference between normal mixed crystal film and most nonhomogenous N distribution film was obtained. It was impossible to directly detect the N nonhomogeneity in dilute N concentration. As a result of annealing these samples, the crystallinity became the best at 700 °C and disordered thereafter. This was not consistent with the result of the mobility change.

Keywords: ALE, Raman, GaAsN, N distribution, annealing, Crystallinity.

1. はじめに

電気エネルギーは主に火力発電によって生み出されており、石油や石炭、天然ガスなどの化石燃料が使用されている。しかし、化石燃料の利用は温室効果ガスの発生や化石燃料の枯渇といった問題がある¹⁾。これらの解決のため、環境への負荷が少なく、枯渇することのないエネルギーを使用する太陽光発電といった再生可能エネルギーの導入を一層進めることが必要である。

太陽電池材料は光吸収層に用いる半導体の種類によって変換効率の限界が決まっている。高効率化の方法として異なる材料を重ね合わせ、幅広い波長の光を吸収することが可能な多接合型太陽電池がある。現在、幅広く使用されている多接合型太陽電池は InGaP/InGaAs/Ge の三接合型太陽電池で、格子定数は全ての層でほぼ等しい格子整合型の太陽電池である²⁾。この三接合型太陽電池では InGaAs と Ge のバンドギャップ差によって Ge 層で多くの熱損失が発生してしまう。そこで熱損失の軽減が期待される、InGaAs と Ge 間に格子整合した $E_g=1.0\text{eV}$ 程度の新材料 (InGaAsN) を導入した 4 接合型太陽電池が提案されている。

しかし、N を添加すると、強い非混和性などにより結晶性や電気特性が悪化することが知られており、その N の分布を調べることは難しい。そこで本研究では、意図的に N 分布を変化させた GaAsN 薄膜を作製し、N の分布の違いがラマン測定の結果にどのような影響を及ぼすか、また、アニール処理が N の分布の違う試料にどのような影響を及ぼすかを調査した。

2. 実験方法

試料は鈴木研究室によって作製され、原子層エピタキシー (ALE) 法により GaAs(001) 面に成長温度 480°C で成長させた GaAsN 薄膜を用いた。作製方法の詳細は³⁾を参照。試料は GaAsN のみ成長させた混晶試料、GaAsN を 1 層と GaAs を 5 層ずつ交互に成長させた 1:5 試料、GaAsN を 1 層と GaAs を 3 層ずつ交互に成長させた 1:3 試料の計 3 つ用意した。これらの試料のモデル図を図 1 に示す。膜全体の平均 N 組成が 0.5% となるように各 GaAsN 層の N 組成を調整した。1:5 試料は GaAsN の N 層の N 濃度が一番高く、かつ N 層と N 層の距離が一番大きいことから N 分布の偏りが一番大きい試料と考えた。

X 線回折測定 (XRD)³⁾ から混晶、1:5、1:3 それぞれの N 組成は 0.56、0.60、0.55% と計算された。目的の平均 N 濃度より少し大きい結果となった。

アニール処理を 500°C から 900°C まで 50°C ずつ温度を上げながら、それぞれ 1 分間で行った。その後、アニール前後でホール効果測定を行った⁴⁾。その測定結果を図 2 に示す。as-grown では 1:5 試料は他の試料に比べて移動度が低い、これは N の偏りが原因ではないかと考えられる。アニール後では全試料でアニール温度が 600°C のとき、移動度は急激に増加し、800~850°C で最も大きい値を示した。このことからアニール温度 800~850°C で移動度が改善されたといえる。

顕微ラマン測定は HORIBA Scientific 社製 LabRAM HR Evolution の顕微ラマン装置を使用し、励起光源として YAG レーザー (波長 532nm) を用いた。レーザーによる試料加熱の影響を受けないよう ND フィルターで 0.4mW に減光した。スポットサイズは 100 μm 、検出器は CCD を用い

a) 工学専攻エネルギー系コース大学院生

b) 農学工学総合研究科物質・情報工学専攻博士課程学生

c) 電子物理工学科教授

d) 電子物理工学科准教授

て後方散乱配置で測定を行った。ラマンシフトを校正するために、測定と同時に Ne ランプを照射し、基準となるピークとした。ラマン分光法によって測定した3つの試料のラマンスペクトルの縦型光学(LO)モード、横型光学(TO)モード、disorder-activated TO (DATO)モード⁵⁾のピークにフィッティングを行い、LO モード半値幅、ピーク強度面積を求めた。

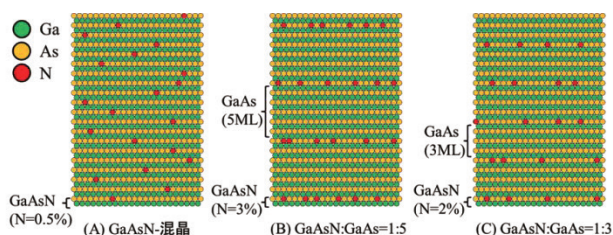


図1 N分布変化 GaAsN,GaAs 交互層詳細[3]

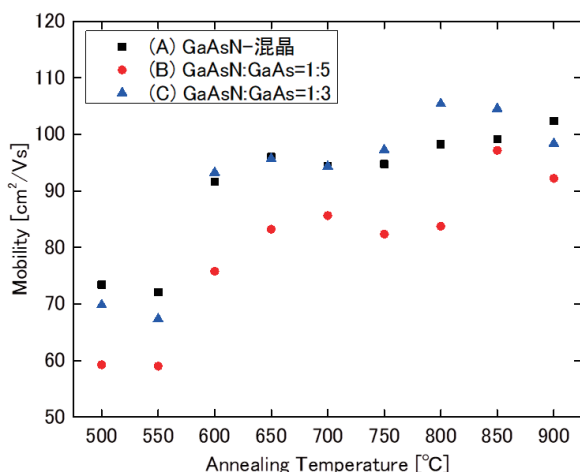


図2 ホール効果測定結果

3. 解析

測定した試料のラマンスペクトルの波数を補正するために Ne ランプを同時に入射した。その一例を図3に示す。282cm⁻¹ 付近に Ne のスペクトルが出現するので、このスペクトルをガウス関数でピークフィッティングを行い、そのピーク位置を求めた。求めた Ne のピーク位置と文献値 (282.37cm⁻¹)からのずれを補正し、ラマンスペクトル波数の誤差を±0.03 cm⁻¹とした。その後、測定したラマンスペクトルから Ne のスペクトルを除去した。その一例を図4に示す。残りの3つのピークをローレンツ関数でフィッティングし同定を行った。この3つのスペクトルから様々な評価を行った。

291cm⁻¹の GaAs-LO モードの LO モード半値幅の広がりから、原子間距離の乱れを評価できる⁶⁾。原子間距離の乱れの分布が大きいほど LO モードの半値幅は大きくなる。269cm⁻¹のピークは GaAs-TO モードのピークである。こ

のモードは、結晶方位の乱れによって禁制モードでも出現した。これにより、TO ピーク強度の大きさから結晶方位の乱れを知ることができる⁶⁾。255cm⁻¹のピークは DATO モードと同定した。これは、結晶の周期性の乱れによって出現する。このような乱れにより、ラマン選択則を満たすことができず、Γ 点以外のすべての振動モードが活性になる⁷⁾。

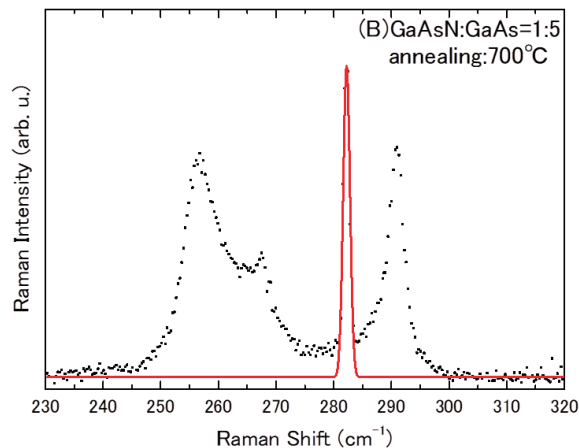


図3 Neのガウスフィッティング結果

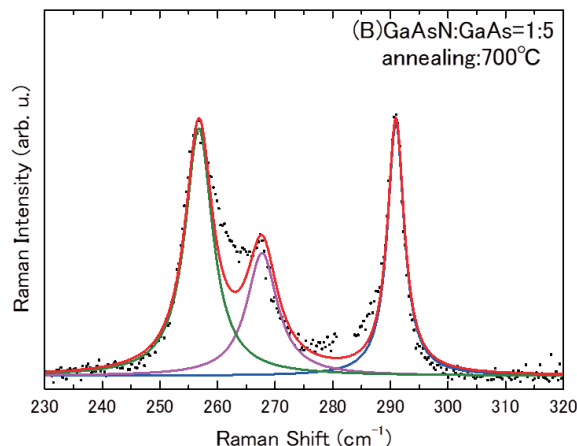


図4 Neを除いた GaAsN のラマンスペクトルのローレンツフィッティング結果

4. 結果・考察

4.1 N分布の異なる試料のラマンスペクトル

N 分布の異なる3つの試料の顕微ラマン測定を行った。その結果を図5に示す。ラマンスペクトルから LO モード半値幅と LO モードのシフトを求めた結果を表1に示す。表1から LO モード半値幅は 1:3 試料が他の試料に比べて大きく、LO モードのシフトは 1:3 試料が他の試料に比べて高波数側にシフトした。1:3 試料は他の試料とは違う傾向を示し、N の偏りが最も大きい 1:5 試料は混晶と類似の傾向を示した。この結果より、本実験のラマンスペクトルの違いから N 分布の明確な違いは見出せなかった。

GaAs の窒化物のラマン測定では、475cm⁻¹ 付近に窒素局在モード(N-LVM)が出現する可能性がある。N-LVM は N

結合に鋭敏なスペクトルである。しかし、本試料では確認できなかった。これは平均 N 濃度が 0.5% と低いことが原因だと考えられる。Liu らによると⁸⁾、N 濃度が 1.5% 以上の試料だと N-LVM を確認できる場合がある。よって、今回の 0.5% より高 N 濃度試料であれば N-LVM を解析し、N の偏りの分布を評価できる可能性がある。

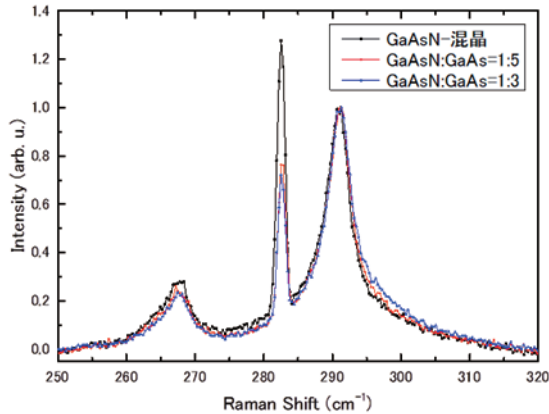


図5 N 分布の異なる試料のラマンスペクトル

表1 N 分布の異なる GaAsN 試料のラマンスペクトルのパラメーター

| GaAsN:GaAs | 混晶 | 1:5 | 1:3 |
|---------------|-------|-------|-------|
| LO 半値幅(cm⁻¹) | 5.8 | 5.9 | 6.3 |
| LO シフト (cm⁻¹) | 290.6 | 290.7 | 290.9 |

4.2 アニールによる影響

図6に1:5試料のアニール後のラマンスペクトルをLOモードのピークで規格化したグラフを示す。

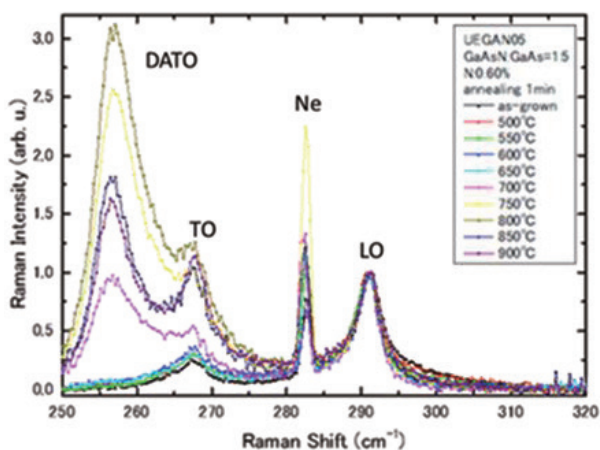


図6 アニールした GaAsN:GaAs=1:5 試料のラマンスペクトル

DATOモードとLOモードの面積比をアニール温度に対してプロットしたグラフを図7に示す。図7から混晶試料と1:5試料はアニール温度700℃からDATOモードが出現し、1:3試料アニール温度650℃からDATOモードが確認

された。DATOモードは結晶方位の乱れが大きい場合出現するため、本試料ではアニール温度650～700℃で結晶構造の乱れが急に始まったことがわかった。

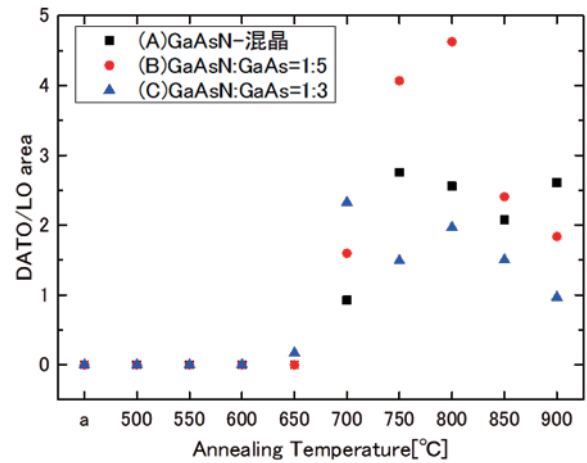


図7 アニール温度と DATO/LO 強度面積比の関係

4.3 GaAs-like LO モード半値幅のアニール温度依存性

図8にLOモード半値幅とアニール温度の関係を示す。全試料でas-grownからアニール温度700℃までLOモードの半値幅が減少した。

LOモードの半値幅は原子間結合の距離の分布によって線幅が増減し、原子の距離が均一だと半値幅は小さくなる。しかし、Nのような不純物が混入すると、原子配列は乱れるので、半値幅が増大する。アニールには格子間Nを除去する効果⁹⁾があると考えられており、LOモードの半値幅が小さくなる原因として、格子間Nの除去によるGa-V結合距離の改善が考えられる。

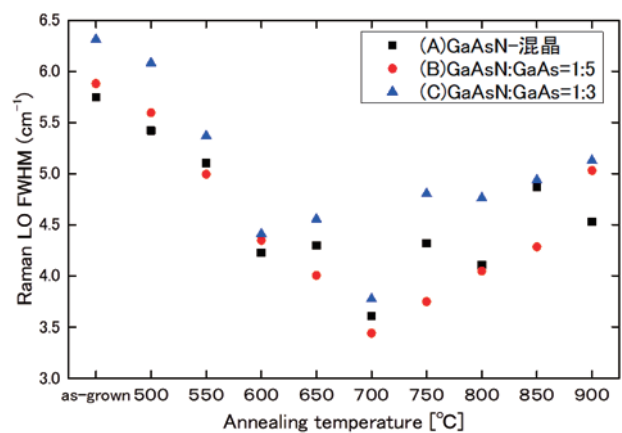


図8 LOモード半値幅とアニール温度の関係

4.4 ラマン測定とホール効果測定と比較

表2に各測定結果のアニール温度⁹⁾と結晶性の関係を示す。移動度はアニール温度800～850℃で最も高い結果となった。しかし、ラマン測定では、アニール温度800～850℃のときにはすでに、結晶方位や原子間距離の乱れを生じている結果を示した。これはラマン測定とホール効果

測定で見ている構造が少し異なるためと思われる。移動度の増加は電子の運動により結晶構造の乱れが散乱に及ぼす効果を表しており、電子と格子の相互作用の効果を含んでいる。一方ラマン散乱は原子間距離やフォノンを直接観察している、この違いが表れたと思われる。

表2 各測定結果のアニール温度と結晶性の関係

| アニール (°C) | 550 | 600 | 650 | 700 | 750 | 800 | 850 | 900 |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 移動度 | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | △ |
| DATO | ○ | ○ | △ | × | × | × | × | × |
| LO 半値幅 | ○ | ○ | ○ | ◎ | × | × | × | × |

5. まとめ

混晶、GaAsN:GaAs=1:5、1:3 の N 分布の異なる GaAsN 試料を顕微ラマン分光測定で測定した。ラマン測定から、LO モード半値幅は 1:3 試料が他の試料に比べて大きく、LO モードのシフトは 1:3 試料が他の試料に比べて高波数側にシフトした。偏りが最も大きい 1:5 試料が混晶と同じ傾向を示したため、本実験では N 分布の明確な違いは評価できなかった。しかし、高 N 濃度試料であれば N-LVM モードを解析し、N 分布の偏りを評価できる可能性がある。

全試料でアニール温度 700°C のとき LO モードの半値幅が最も小さい値を示した。これは格子間 N の除去などによる Ga-V 結合距離の改善が考えられる。

ラマン測定とホール効果測定を比較すると、移動度はアニール温度 800~850°C で最も電気特性が良い結果となった。しかし、ラマン測定では、アニール温度 800~850°C のときにはすでに、結晶方位や原子間距離の乱れが生じていた。ホール効果測定では電子の運動による構造の乱れを、ラマン散乱では原子間距離やフォノンの乱れを観察していることが影響していると考えられる。

参考文献

- 1) 御園生 誠、小島 巖、片岡 俊朗：「絵でわかる自然エネルギー」講談社サイエンティフィック pp.34-36, 2012.
- 2) 変革する太陽電池と新しい宇宙科学ミッション-JAXA 宇宙科学研究所.
<http://www.isas.jaxa.jp/feature/forefront/170823.html>
- 3) D. Ueda, Y. Yokoyama, T. Haraguchi, T. Yamauchi, H. Suzuki. 第 78 回応物学会秋季学術講演会 6p-PA7-4, 2017.
- 4) 吉田 和磨：「ALE 法を用いて作製した GaAsN 薄膜のアニール処理による N 分布と電気特性の関係」宮崎大学工学部電子物理工学科 平成 29 年度卒業論文.
- 5) J. A. Steele, R. A. Lewis, M. Henini, O. M. Lemine, and A. Alkaoud: Raman scattering studies of strain effects in (100) and (311)B GaAs_{1-x}Bi_x epitaxial layers, J. Appl. Phys. 114, 193516, 2013.
- 6) 中島 信一：「ラマン散乱分光による半導体材料の評価」, 『機能材料』 pp.70, 1986.
- 7) 中山 正昭：「応用物理学会結晶工学分科会第 10 回結晶工学セミナーテキスト」 pp.3, 2005.
- 8) H.F. Liu, N. Xiang, S.J. Chua, S. Tripathy: Effect of rapid thermal annealing on the properties of GaNAs thin films grown by molecular beam epitaxy, J. Cryst. Growth 288, pp.44-48, 2006.
- 9) H. Suzuki, H. Sadato, T. Haraguchi, T. Yamauchi, M. Ozeki, and T. Ikari: Effects of gas-flow sequences on the self-limiting mechanisms of GaAsN films grown by atomic layer epitaxy, Thin Solid Films. 540, pp.79-83, 2013.