

GaAsN 薄膜の原子層エピタキシー成長におけるドーパントSi 供給順序が電気特性に与える影響

著者	堀切 将, 横山 祐貴, 鈴木 秀俊, 碓 哲雄, 福山 敦彦
雑誌名	宮崎大学工学部紀要
巻	45
ページ	115-118
発行年	2016-07-31
URL	http://hdl.handle.net/10458/5883

GaAsN 薄膜の原子層エピタキシー成長におけるドーパント Si 供給順序が電気特性に与える影響

堀切 将^{a)}・横山 祐貴^{b)}・鈴木 秀俊^{c)}・碓 哲雄^{d)}・福山 敦彦^{e)}

Effects of Si Dopant Gas Flow Sequence on Electrical Properties of GaAsN Films Grown by ALE

Masaru HORIKIRI, Yuuki YOKOYAMA, Hidetoshi SUZUKI,
Tetsuo IKARI, Atsuhiko FUKUYAMA

Abstract

The effects of Si dopant gas flow sequence on electrical properties of GaAsN films have been investigated. The Si-doped and non-doped GaAsN films were grown on semi-insulating GaAs(001) substrate at substrate temperatures of 480, 500 and 520 °C by atomic layer epitaxy (ALE). The non-doped GaAsN films grown by ALE were *p*-type due to residual carbon atoms worked as acceptor. The Si doped films were also *p*-type, however carrier density and mobility were smaller than those of the non-doped films. The difference on carrier density between non-doped and Si-doped films was consistent with Si concentration in the films. Decrease of carrier mobility could be explained by increasing ionized scattering caused by Si. These suggested that Si atoms worked as donor.

Keywords: ALE, Si-doped GaAsN, Sequence, Hall, Electrical Properties

1. はじめに

InGaAsN は高効率多接合太陽電池として期待されているが¹⁾, N の添加による少数キャリアのライフタイムや移動度の低下が問題となっている。その原因として、N 起因の欠陥や N の不均一分布が考えられており²⁾, まずは In を含まない GaAsN の特性向上が必須である。これまでに化学ビームエピタキシー(CBE)法を用いた研究で、従来の結晶成長で作製したものよりも優れた電気的特性を持つ GaAsN の作製が報告されている^{3,4)}。CBE 法は、他の成長法よりもステップやテラスなどの成長表面構造に敏感であることから、高品質な GaAsN 薄膜を成長させるには、成長表面を制御しながら成長を行うことが重要であると考えられている。この条件を満たす成長法に Atomic Layer Epitaxy (ALE)法があり、同法は Self-Limiting Mechanism (SLM)により原子層単位で成長表面の制御が可能である。我々の研究グループでは ALE 法を用いた SLM 条件下での non-doped GaAsN 薄膜作製を実現している¹⁾。デバイス利用には導電性を制御する必要があり、これまで GaAsN

薄膜への Si 原子のドーピングを試みている。SLM 機能時、Si 原料を供給する表面を Ga 終端面(on-Ga)あるいは As 終端面 (on-As)と変化した場合には、Si 原子の吸着サイトが As あるいは Ga サイトとなり、アクセプタあるいはドナーと異なる電気特性を示す事が期待される。しかし、実際の導電性は確認されていない。

そこで本研究では、ALE 法で Si 原料の供給順序を変化させて GaAsN 薄膜を作製し、Si の混入量、キャリアタイプ、キャリア濃度、移動度に与える影響を明らかにする事を目的とした。また、ALE では薄膜作製時に原料起因の C が膜中に混入し電気特性に影響を与えるため^{5,6)}、残留 C 濃度の評価も行なった。

2. 実験

本研究では、ドーパント Si の供給を on-As 又は on-Ga で行った Si-doped GaAsN 薄膜を 14.5×17.5 mm² サイズの半絶縁性 GaAs(001)基板上に ALE 法を用い成長させた。また、比較のため Si を供給していない non-doped GaAsN 薄膜の作製も行なった。基板は、成長開始前に基板上の酸化膜除去の為に As 原料雰囲気下で 550°C で 5 分間熱アニール処理を行った。原料ガスにはトリシジメチルアミノヒ素([N(CH₃)₂]₃As)、トリメチルガリウム((CH₃)₃Ga)、モノメチルヒドラジン(CH₃N₂H₃)を使用し、ドーピング材料にはモ

a) 応用物理学専攻大学院生

b) 物質・情報工学専攻大学院生

c) 電子物理工学科准教授

d) 電子物理工学科特任教授

e) 電子物理工学科教授

ノメチルシラン(CH₃SiH₃), キャリアガスには H₂ を用いた。図 1 に Si ドーピングを行なった際の原料供給シーケンスの詳細を示す。Ga 原料、N 原料、As 原料、Si 原料の供給時間はそれぞれ 6s、10s、10s、1s で、原料間にパージガス H₂ を 1s 供給した。また、non-dope GaAsN 薄膜作成時のシーケンスは Ga(6s)→N(10s)→As(10s)とした。全シーケンスで cycle 数は 360 cycle とし、SLM 機能時の膜厚は約 100 nm である。GaAsN 薄膜の成長温度は GaAs 成長時に SLM が働く温度範囲を考慮し 480、500、520°C で変化させた。作製した試料の成長速度、N 組成、結晶性の評価には、X-Ray Diffraction (XRD)測定を用いた。

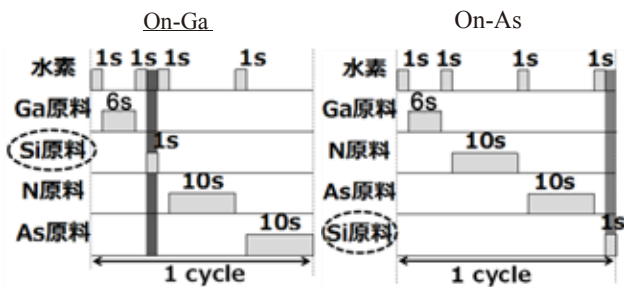


図 1. Si 供給順序変化試料のガスシーケンス

電気特性として、キャリアタイプ、キャリア濃度、移動度を室温でのホール効果測定により評価した。ホール測定用試料には、作製した試料を 5.0×6.0 mm² に劈開したものをを用い、電極には銀を用いた。電極の直径は 0.5 mm である。膜と電極間の接触抵抗を減らすため⁷⁾電極蒸着後に 400 °C で 30 分間アニール処理を行った。

膜中の Si および残留 C 濃度 ([Si]および[C])は Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)により評価した。SIMS 測定には、一つの GaAs 基板に Si 供給順序を変化させた GaAsN 薄膜を複数層成膜した試料を用いた。各 GaAsN 層の間には GaAs 層を作製した。SIMS 測定用試料の模式図を図 2 に示す。各 GaAsN 層と中間の GaAs 層の成長時の cycle 数はそれぞれ 140 と 35 cycle とし最表面にはキャップ層として GaAs を 140 cycle で積層した。同じ構造の試料を、成長温度 480、500、520°C でそれぞれ作製し、評価を行った。

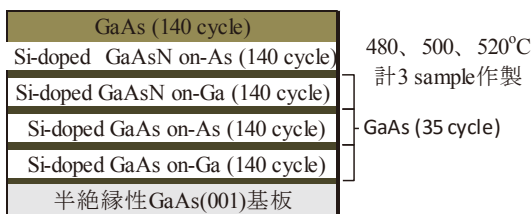


図 2. SIMS 測定用試料の構造模式図。

3. 実験結果および考察

成長温度 500°C 時の Si 供給順序変化試料の XRD 測定結果の比較を図 3 に示す。Si 供給順序に関係なく全試料で膜厚は 100 nm 程度であり、SLM が機能していることを確認

した。GaAsN ピーク付近の周期的に現れるピークはフリンジと呼ばれるもので、全シーケンスでシャープなフリンジが見られ結晶性も良いことが分かった。GaAsN のピーク位置から non-dope 試料の N 組成は 1.9%であることが分かった。また、Si-dope 試料の N 組成は 1.8%であり Si 供給によって N 組成が約 0.1%減少した。成長温度 480°C、520°C で作製した Si-dope 試料の N 組成はそれぞれ 2.7%、0.9%であり、成長温度 500°C の場合と同様に Si 供給により N 組成が 0.1%程減少した。この原因として Si-dope 試料では non-dope 試料と比べて N 原料を供給してから次に N 原料が供給されるまでの時間が長く、表面から N 原子が脱離したことなどが考えられる。作製した GaAsN 薄膜で SLM が機能したかどうかを表 1 にまとめた。480、520°C の on-Ga 試料を除く全ての Si -dope 試料で SLM の機能を確認できた。

Si 濃度、C 濃度を SIMS により測定したところ Si 供給順序や成長温度に関係なくいずれも 10¹⁹ [1/cm³]程度であり、on-As よりも on-Ga の方が不純物濃度が多いことが分かった。500°C 成長時では Si 濃度、C 濃度はそれぞれ on-As の 1.4 倍、1.2 倍となった。このことから、Si および C 原子は As 終端面よりも Ga 終端面に吸着しやすいと考えられる。また、全成長温度で Si 濃度は C 濃度よりも 1.4 倍程高いことが分かった。Si 供給順序変化による電気特性への影響を評価するため、以降 N 組成がほぼ等しく全シーケンスで SLM が機能した 500°C 成長試料を中心に議論する。

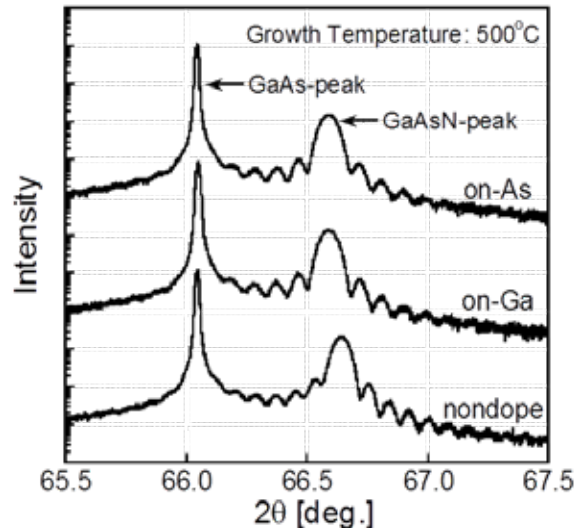


図 3. XRD による 500°C 成長時の

Si 供給順序試料比較

表 1. 各成長温度、供給順序での SLM 機能の有無

		nondope	on-Ga	on-As
成長 温度 [°C]	480	○	×(SLM 無)	○
	500	○	○(SLM 有)	○
	520	○	×	○

Si ドーピングによる導電性への影響を評価する上で、まず残留 C がドナーとして機能するか、アクセプタとして機能するかを確認することは重要である。non-dope GaAsN 試料は、ホール効果測定より、 p 型でキャリア濃度が $6.7 \times 10^{18} [1/\text{cm}^3]$ あった。non-dope GaAsN 試料中の C 濃度は $1.6 \times 10^{19} [1/\text{cm}^3]$ 程度であり、このことから残留 C が高い活性化率でアクセプタとして機能していると考えられる。

次に Si 供給順序が電気特性に与える影響について調べた。Si 供給順序に関係なく on-As、on-Ga どちらも p 型を示した。図 4 は 500°C 成長 Si 供給順序変化試料の正孔濃度および移動度を比較したものである。横軸に Si 供給順序、縦軸に(左)正孔濃度、(右)キャリア移動度を示している。正孔濃度、キャリア移動度は Si 供給により non-dope 試料よりそれぞれ 1/3、2/3 程に減少した。この結果は、Si 供給順序に関係なく Si がドナーとして機能している可能性を示唆している。つまり、Si 供給によるキャリア濃度の減少は、non-dope 試料中に存在したアクセプターをドナーとして働く Si が電荷補償したことによるもので、移動度の減少はドーパンドとして働く Si 原子によるイオン化不純物散乱増加の影響と考えられる。

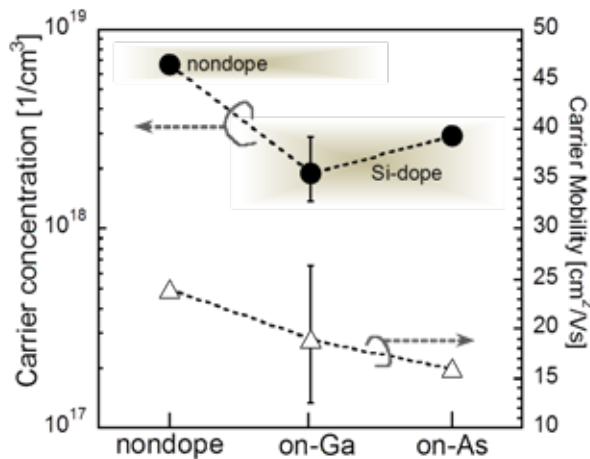


図 4. 500°C 成長 Si 供給順序変化試料の室温におけるキャリア濃度

そこで、キャリアの散乱がイオン化不純物散乱によるものかを確認するため、キャリア散乱は格子散乱とイオン化不純物散乱のみと仮定し、式(1)を用いてホール測定により求めた移動度(μ_{Hall})より、イオン化不純物散乱による移動度(μ_{ion})を見積もった。ここで、格子散乱による移動度(μ_{phonon})は GaAs に等しいとし、300K 時の nondope-GaAs の移動度($400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)⁸⁾の値を用いた。

$$\frac{1}{\mu_{\text{Hall}}} = \frac{1}{\mu_{\text{phonon}}} + \frac{1}{\mu_{\text{ion}}} \quad (1)$$

図 5 は横軸に SIMS により求めた GaAsN 膜中の Si 濃度と C 濃度の和、縦軸にイオン化不純物散乱により影響を受ける移動度の逆数 $1/\mu_{\text{ion}}$ を示したものである。 480°C 成

長 non-dope GaAsN 以外では、不純物濃度($[\text{C}]+[\text{Si}]$)増加に伴い $1/\mu_{\text{ion}}$ は線形に増加していた。したがって、これらの試料での Si ドープによる移動度の減少は、Si がドナーとして働いた事によるイオン化不純物散乱の増加と考えて矛盾が無い。しかし、 480°C 成長 non-dope GaAsN では他の試料の傾向から大きく外れており、Si によるイオン化不純物散乱増加だけでなく他の散乱要因増加の可能性が高いことが示された。

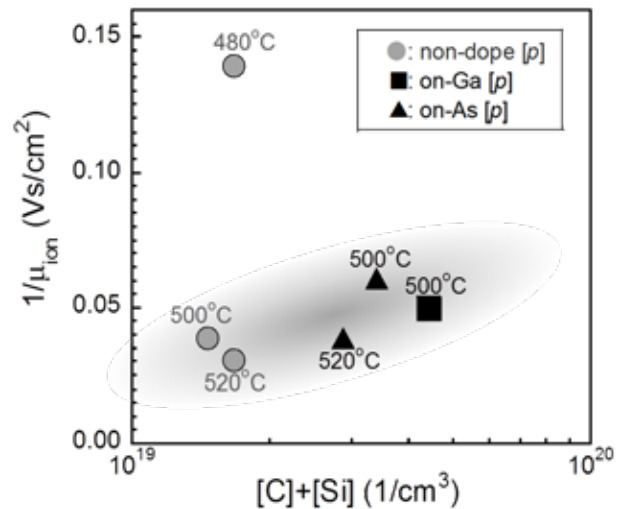


図 5. Si 供給順序、成長温度変化試料のキャリア移動度比較

Si がドナーとなり電荷補償で正孔濃度が減っていることが考えられるため、(2)式を用いて Si がドナーとして働いている濃度(n_{Si})を見積り、 n_{Si} を SIMS により測定した Si 濃度($[\text{Si}]$)と比較し、シーケンスの違いが Si 原子の活性化率に与える影響を見積もった。ここで、 $p_{\text{Si-dope}}$ はホール測定により求めた Si 供給試料のキャリア濃度であり、 $p_{\text{non-dope}}$ は同成長温度で成長させた non-dope 試料のキャリア濃度である。

$$n_{\text{Si}} = p_{\text{non-dope}} - p_{\text{Si-dope}} \quad (2)$$

成長温度 500°C における Si 供給 on-As と on-Ga の n_{Si} と $[\text{Si}]$ の比較を図 6 に示す。いずれのシーケンスでも n_{Si} は $[\text{Si}]$ と比較して低い値を示した。Si は IV 族元素であり実際にはアクセプターやドナーサイトのみに入るのではなくどちらのサイトにも入りうる。このため、ホール測定結果から見積もった n_{Si} は $[\text{Si}]$ よりも低くなったと考えられる。また、Si 供給順序変化によらず $[\text{Si}]$ に対する n_{Si} の割合は同程度であった。これは、on-As、on-Ga どちらの供給順序でも Si の活性化率は変わらないことを示している。

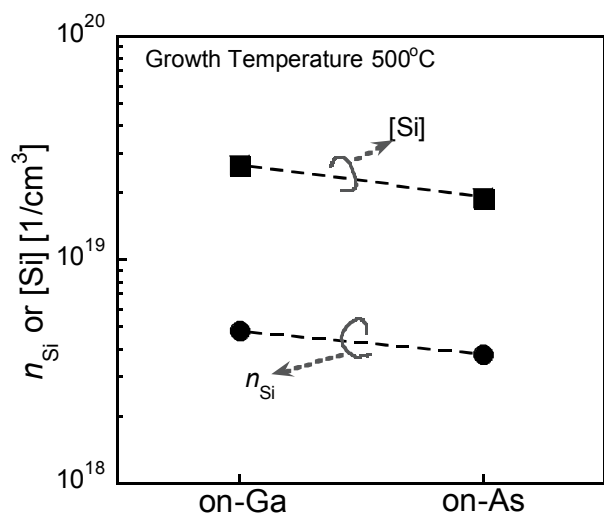


図 6. Si 供給順序変化試料の SIMS による Si 濃度と Hall 測定から見積もった活性な Si 濃度比較

4. 結論

本研究では、原子層エピタキシー法を用いた GaAsN 薄膜作製において、ドーパント Si を Ga 終端面(on-Ga)、As 終端面(on-As)で供給することで、導電性の制御を行うことが出来るのかを調べた。異なる Si 供給順序によって作製した GaAsN 膜中の、Si および C 濃度は SIMS から、キャリアタイプ、キャリア濃度、移動度はホール測定から評価した。

成長温度 500°C 試料のみ、全てのシーケンスで SLM が機能したため、電気特性の評価は主に 500°C 成長試料で行った。まずドーパント Si の影響を評価する前に、原料分解時に発生する残留 C がドナー、アクセプターどちらのサイトに入るかを non-dope 試料の電気特性から調べた。nondope-GaAsN は 6.7×10^{18} [1/cm³] と非常に高濃度の p 型を示し、残留 C は高い活性化率でアクセプターとして機能していることが分かった。次に、Si 供給順序変化試料の電気特性評価を行った。on-Ga 試料、on-As 試料共に p 型を示し、キャリア濃度、移動度は Si-dope 試料のどちらも nondope 試料よりも減少した。キャリア濃度および移動度の変化量と膜中の Si 濃度の比較から、キャリア濃度の減少は C アクセプターと Si ドナーの電荷補償によるものであり、移動度の減少は Si ドーパント増加によるイオン化不純物散乱の影響と考えることができる。以上より、Si は供給順序によらず主にドナーとして機能していると結論づけた。さらに、ドナーとして活性な Si 濃度の Si 供給順序変化による違いを、nondope 試料と Si-dope 試料のキャリア濃度変化と Si 濃度により見積もった。その結果、Si 供給順序変化は Si の活性化率には影響しないことが分かった。

参考文献

- 1) D.J. Friedman, J.F. Geisz, S.R. Kurtz, J.M. Olson: "1-eV solar cells with GaInNAs active layer", Cryst. Growth. Vol. 195, p. 409, 1998.
- 2) H. Suzuki, H. Sadato, T. Haraguchi, T. Yamauchi, M. Ozeki, T. Ikari: "Effects of gas-flow sequences on the self-limiting mechanisms of GaAsN films grown by atomic layer epitaxy", Thin Solid Films. Vol. 540, pp. 79-83, 2013.
- 3) T. Honda, K. Ikeda, M. Inagaki, H. Suzuki, N. Kojima, Y. Ohshita, M. Yamaguchi: "Effect of Low Growth Rate in Chemical Beam Epitaxy on Carrier Mobility and Lifetime of p-GaAsN Films", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 50, p. 08KD06, 2011.
- 4) H. Suzuki, A. Fukuyama, T. Ikari: "Acceptor Levels due to a Complex Including the Nitrogen-Hydrogen Bond in GaAsN Films Grown by Chemical Beam Epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 49, p. 04DP08, 2010.
- 5) S.R. Kurtz, J.F. Geisz, B.M. Keyes, W.K. Metzger, D.J. Friedman, J.M. Olson, R.R. King, N.H. Karam: "Effect of growth rate and gallium source on GaAsN", Appl. Phys. Lett. Vol. 82, p. 2634, 2003.
- 6) K. Nishimura, H. Suzuki, K. Saito, Y. Ohshita, N. Kojima, M. Yamaguchi: "Electrical properties of GaAsN film grown by chemical beam epitaxy" Physica B Vol. 401, p. 343, 2007.
- 7) 株式会社日立製作所, 日立超エル・エス・アイ・エンジニアリング株式会社. 岡 徹, 望月 和浩, 寺野 昭久, 平田 宏治: オーミック電極の形成方法. 特開平 10-27764
- 8) 高橋 清: 森北電気工学シリーズ 4 半導体工学(第 2 版) 半導体物正の基礎, 森北出版株式会社, p. 314, 1993.