

原子層エピタキシー法によって作製された GaAsN 薄膜の作製条件の違いが結晶性に与える影響のラマン分光法による評価

橋本 英明^{a)}・和田 季己^{b)}・横山 祐貴^{c)}・前田 幸治^{d)}・鈴木 秀俊^{e)}

Effects in Growth Conditions on Crystallinity of GaAsN Films Grown by Atomic Layer Epitaxy using Raman Spectroscopy

Hideaki HASHIMOTO, Toshiki WADA, Yuki YOKOYAMA,
Kouji MAEDA, Hidetoshi SUZUKI

Abstract

Effects of growth conditions in GaAsN films prepared by atomic layer epitaxy have been evaluated using Raman spectroscopy. The Raman spectrum were fitted to the LO and TO modes using the Lorentz function. The crystallinity was evaluated from the full width at half maximum of LO peak and the area intensity ratio of LO and TO peak. Crystallinity deteriorated with increasing in the growth temperature. The crystallinity was improved as the results of increasing the film thickness and decreasing of the gas supply duration. The growth temperature at 480 °C had the best crystallinity in GaAsN films.

Keywords: ALE, Raman, GaAsN, Crystallinity

1. はじめに

III-V 族化合物半導体を用いた多接合型太陽電池は、高効率な太陽電池として期待されている¹⁾。現在実用化されている格子整合系多接合太陽電池は、InGaP/(In)GaAs/Ge の 3 接合型太陽電池であり、変換効率は 30%以上である。しかし、GaAs (1.41 eV)セルと Ge(0.67 eV)セルのバンドギャップエネルギー差が大きいため、Ge セルでの過剰エネルギー損失が大きい。そこで GaAs と Ge 間に格子整合し 1 eV 程度のバンドギャップエネルギーを持つ第 3 セルを挟んだ 4 接合型太陽電池が提案されている。この条件を満たす材料として期待されているのが InGaAsN である。しかし、As と N の間の共有結合半径の大きな差や N の強い非混和性などの影響で局所的な歪みや結晶面方位の乱れが生じ、結晶性が悪くなる問題がある。この問題を解決するためには成長表面の制御とその評価が必要である。

そこで、一回の原料供給に対して単原子層で成長が飽和する、セルフリミティング機構により単原子層単位で成長表面の制御が可能な、原子層エピタキシー(ALE)法を用いて成長を行った。本研究の目的は、ALE 法による高品質な GaAsN 薄膜作製の作製条件を導くことが目的である。

2. 実験方法

本研究では、半絶縁性 GaAs(001)基板上に GaAsN 膜を ALE 成長させ、ラマン分光法により評価を行った。試料膜厚の影響を調べるため、膜厚を約 100 nm と 300 nm に成長させたもの、原料供給時間の影響を調べるため、Ga と As の原料供給時間をそれぞれ 3, 4, 6 sec、5, 8, 10 sec と変化させたものを作製した。成長温度はすべての試料において、480, 500, 520 °C で作製した。

本研究で用いた装置の概略図を図 1 に示す。ラマン測定では、分光器は SPEX 社製 Raman Spectrometer 1877 Triple-Spectrometer を使い、回折格子は 1800 本、検出器に Roper Scientific 社製 1340×400 背面照射型 CCD を液体窒素で -115 °C に冷却して用いた。励起光源として、Ar⁺レーザー(488.0 nm)と He-Cd レーザー(441.6 nm)を用いて、室温で後方散乱配置により測定した。波数の校正には Ne ランプを用いて、誤差が ±1 cm⁻¹ 以内に収まるように調整を行った。ラマン分光法における評価深さは、GaAs にお

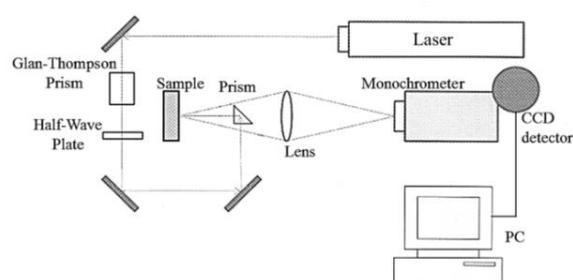


図 1 ラマン測定装置図.

- a) 電気電子工学専攻大学院生
- b) 電子物理工学科学生
- c) 農学工学総合博士課程学生
- d) 電子物理工学科教授
- e) 電子物理工学科准教授

いて、侵入長より Ar⁺レーザーと He-Cd レーザーで、それぞれ約 91 nm と約 33 nm である。

3. 解析

ラマン測定によって得られたラマンスペクトルの一例を図 2 に示す。ローレンツ関数を用いて LO モード(~292 cm⁻¹)と TO モード(~268 cm⁻¹)²⁾に対してピークフィッティングし、半値幅とピーク面積のパラメータを求めた。LO ピークの半値幅は隣接原子間距離の乱れを表し、禁制 TO モードの出現は、結晶の面方位の乱れなどを表す。この LO ピークの半値幅 (LO FWHM) と LO ピークと TO ピークの面積の比 (TO/LO) の二つの指標を用いて結晶性の評価を行った。

GaAs_{1-x}N_x の擬二元系の結晶性において、Ga-As と Ga-N の結合距離が異なるため、局所的に見ると長距離秩序がなくなり、TO 禁制が破れている³⁾。そのため、単純に TO/LO の大小関係を二元系の値と比べて、結晶性の評価することができない。

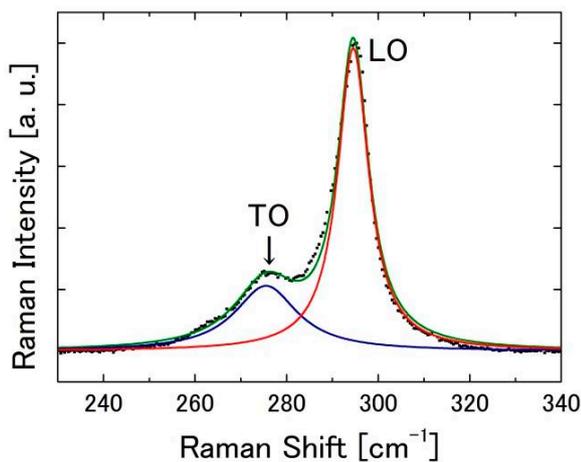


図 2 GaAsN(100)のラマンスペクトル(実線は LO モードのピークと TO モードのピークのフィッティング結果)。

4. 結果と考察

4.1 膜厚の影響

膜厚の異なる GaAsN 試料を Ar⁺レーザーを用いて測定し、LO の半値幅と TO/LO の二つの数値の変化を評価した。図 3 に GaAsN 層 100 nm と 300 nm の LO の半値幅と成長温度の関係を示す。これより、LO の半値幅は成長温度の上昇に伴って増加した。しかし、成長温度 520 °C にて作製した 100 nm については他と傾向が異なった。

図 4 に GaAsN 層 100 nm と 300 nm の TO/LO と成長温度の関係を示す。TO/LO は成長温度の上昇に伴って増加しており、厚さ 300 nm の薄膜は 100 nm のものよりもその傾向が弱く、成長温度の増加に伴う TO/LO の増加

が少なかった。膜厚が厚くなると、成長温度の増加に伴う結晶性の悪化を抑えた。

図 4 より 520 °C の 100 nm は TO/LO が特に大きいにも関わらず、図 3 の LO の半値幅が小さいことから、GaAsN 膜が上手く成長しておらず、基板の GaAs の LO が同時に測定された可能性がある。

以上より、膜厚が厚いと、成長温度の増加に伴う結晶性の悪化を抑えるが、GaAsN 層厚さ 100 nm と 300 nm とともに成長温度 480 °C で LO 半値幅は最小値を取り、TO/LO は同じ値を取ることから、今回作製した条件の範囲では、成長温度 480 °C が最適であった。

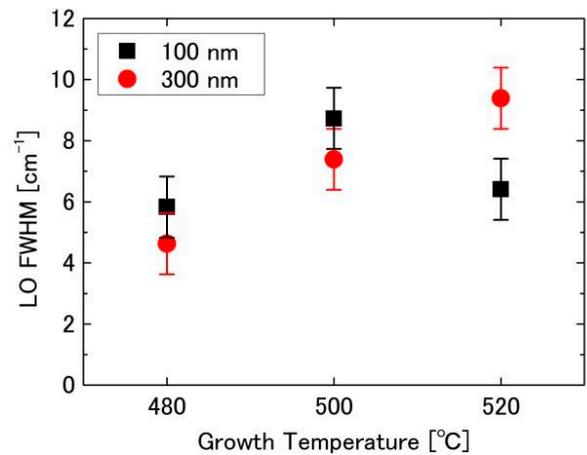


図 3 膜厚の異なる試料 100 nm と 300 nm の成長温度に対する LO 半値幅。

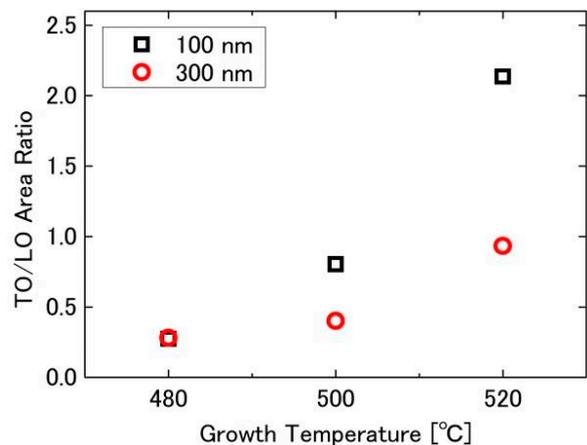


図 4 膜厚の異なる試料 100 nm と 300 nm の成長温度に対する TO/LO。

4.2 原料供給時間の影響

原料供給時間の異なる GaAsN 試料を He-Cd レーザーを用いて測定し、それぞれ LO の半値幅と TO/LO の変化を評価した。図 5 に Ga 原料供給時間の異なる GaAsN 試料の成長温度に対する LO 半値幅の変化を示す。図 5 より、すべての Ga 原料供給時間において、LO 半値幅は成長温

度が低いほど減少していることから、低温成長で結晶性が良くなった。しかし、原料供給時間による差は見られなかった。

次に、図 6 に Ga 原料供給時間の異なる GaAsN 試料の成長温度に対する TO/LO の変化を示す。図 6 より、すべての Ga 原料供給時間において、成長温度が低いほど TO/LO が減少した。その傾向は、Ga 原料供給時間が長いほど大きくなった。

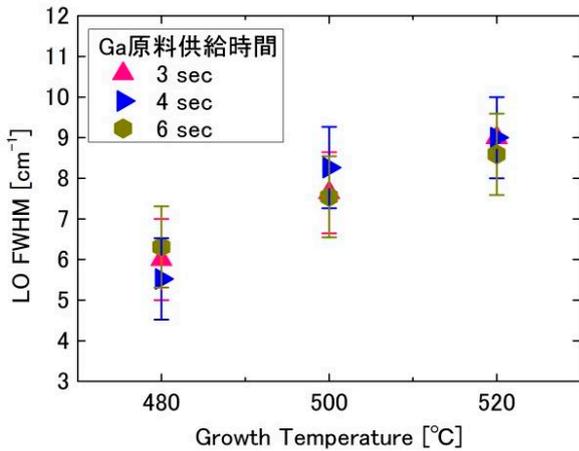


図 5 Ga 原料供給時間の異なる GaAsN の成長温度に対する LO 半値幅。

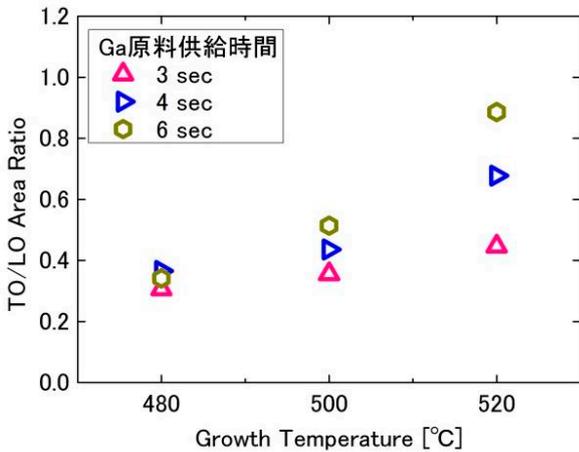


図 6 Ga 原料供給時間の異なる GaAsN の成長温度に対する TO/LO 比。

図 7 に As 原料供給時間を変えて作製した GaAsN の成長温度に対する LO 半値幅の変化を示す。図 7 より、すべての As 原料供給時間において、LO 半値幅は成長温度が低いほど減少していることから、低温成長で結晶性が良くなった。成長温度 500°C においては、As 原料供給時間 5 sec の条件で 480°C と同程度の結晶性の良さを示した。

次に、図 8 に As 原料供給時間を変えて作製した GaAsN の成長温度に対する TO/LO の変化を示す。As 原料供給時間 8、10 秒では成長温度の減少に伴い、TO/LO が減少

した。As 原料供給時間 5 秒では成長温度によらず TO/LO が低くなった。

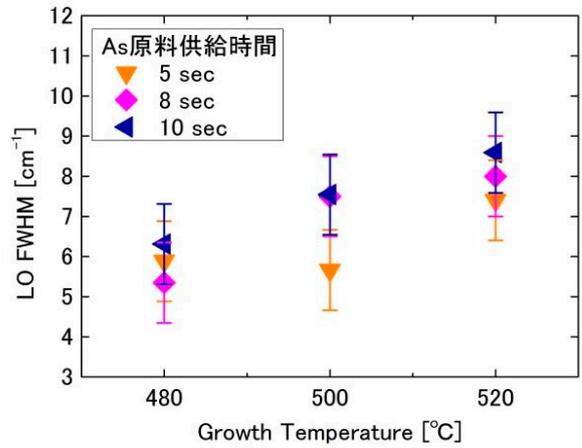


図 7 As 原料供給時間の異なる GaAsN の成長温度に対する LO 半値幅。

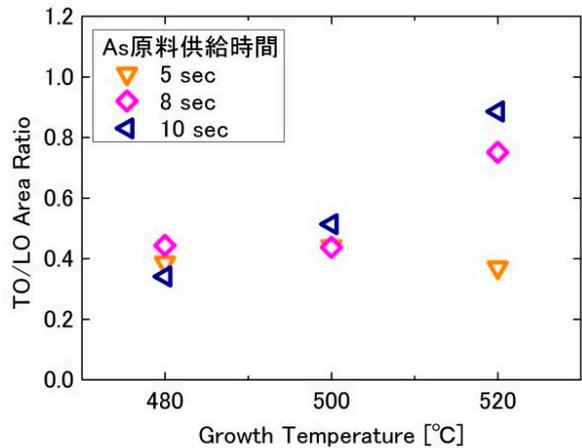


図 8 As 原料供給時間の異なる GaAsN の成長温度に対する TO/LO。

以上より、原料供給時間が結晶性に与える影響は、今回の範囲では原料供給時間が短いほど成長温度の増加に伴う結晶性の悪化を抑えた。すべての条件において、成長温度が低いほど結晶性が良い。これは、成長温度が低いことで、表面原子の脱離量が減少し、欠陥が少なくなったと考えられる。

図 9 では、今回評価した試料の LO 半値幅と TO/LO の関係を示している。図 9 より、TO/LO が 0.5 程度までは LO 半値幅と強い相関があり、どちらのパラメータでも同じように結晶性の評価が行える。しかし、TO/LO が 0.5 付近より高い値から、LO 半値幅は一定の値で飽和した。これは、N を添加したことによる原子配列の乱れによる TO(X)⁴⁾ (X はバンドダイアグラムの X 点に相当) や、LO フォノンと自由キャリアの振動であるプラズモンが相互作用した、LO-プラズモン結合モード (LOPCM) の下分

枝 L(-)⁹が TO の付近に出現し、見かけ上の TO 面積強度が増えた可能性が考えられる。

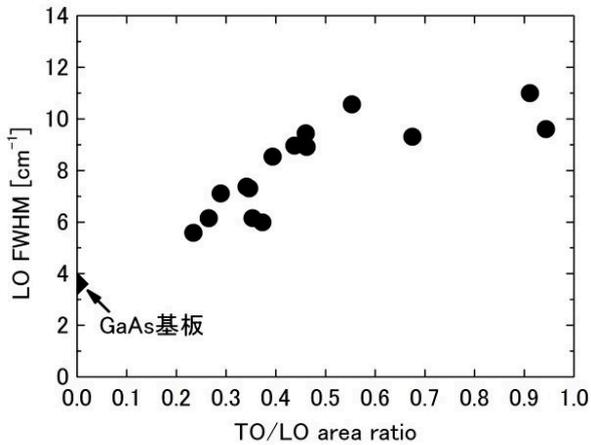


図9 原料供給時間の異なる GaAsN の TO/LO に対する LO 半値幅。

5. 結論

本研究では、ALE 法で作製された GaAsN 試料をラマン分光法により測定し、そのラマンスペクトルを解析し結晶性の評価を行った。その結果、膜厚を変えて作製された GaAsN の測定結果からは、成長温度の増加に伴い結晶

性が悪化するが、膜厚が厚いほどその変化を抑制し、結晶性が良くなった。

次に、原料ガス供給時間を変えて作製した GaAsN の測定結果からは、成長温度の増加に伴い結晶性が悪化するが、原料ガス供給時間が短いほど、その変化を抑制し、結晶性が良くなった。

今回測定したすべての作製条件において、成長温度 480 °C のとき最も結晶性が良い結果となった。

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, *J. Crystal Growth*, Vol.195, pp.409-415, 1998.
- 2) S. Shirakata, M. Kondow, T. Kitatani: Raman studies of lattice and local vibrational modes of GaInNAs prepared by molecular beam epitaxy, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol.66, pp.2119-2122, 2005.
- 3) 中島 信一: 光散乱分光による結晶評価, *化学工業*, Vol.36, pp.501-506, 1985.
- 4) U.Tisch, E.Finkman, S.Prawer, J.Salzman: The atypical temperature evolution of the phonon modes of GaAsN, *Phys. Stat. Sol.*, Vol.1, pp.1554-1559, 2004.
- 5) 中山 正昭: 半導体の光物性, コロナ社, pp.211-216, 2013.