

ナローバンドギャップ領域希薄窒化物半導体薄膜の 結晶成長技術開拓と物性解析

埼玉大学 大学院理工学研究科 藤川紗千恵

Development of Crystal Growth Techniques and Physical Property Analysis of Narrow-Bandgap Dilute Nitride Semiconductors Thin Films

Sachie Fujikawa

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

波長 8~14 μm の遠赤外光デバイス応用に向け、DC/RF 反応性マグネトロンスパッタ法を用いて、III-V 族半導体の中でも最もバンドギャップエネルギーの低い InSb 結晶に新たに窒素を導入した 希薄窒化物半導体 InSbN 薄膜の結晶成長技術の開拓、n 型 p 型ドーピングを行い、物性解析を行った。さらに、それらを活用したデバイス構造を作製し有用性の検証を行った。その結果、窒素を制御することで InSbN 薄膜の作製が可能であることがわかった。さらに、n 型や p 型ドーピングを行った $\text{InSb}_x\text{N}_{1-x}$ 薄膜において、高電子濃度化、高正孔濃度化に成功した。また、N 組成を変化させた p 型、n 型ドーピング InSbN において、N 組成の増加に伴い電気特性が悪化する様子を確認した。さらに、PIN 構造を作製し、室温における J - V 測定において僅かな整流性を確認することができた。

For device applications in the far-infrared wavelength range of 8–14 μm , we have investigated the crystal growth of dilute nitride semiconductor InSbN thin films, in which nitrogen is newly incorporated into InSb, one of the lowest bandgaps III–V semiconductors, using DC/RF reactive magnetron sputtering. Both n-type and p-type doping were carried out, followed by comprehensive characterization of their electrical properties. Furthermore, device structures based on these films were fabricated to evaluate their applicability. As a result, we found that it is possible to fabricate InSbN thin films by controlling the nitrogen content. In addition, we succeeded in increasing electron concentration and hole concentration in $\text{InSb}_x\text{N}_{1-x}$ thin films with n-type and p-type doping. We also confirmed that the electrical properties deteriorated with increasing nitrogen content in p-type and n-type doped InSbN with varying nitrogen content. Furthermore, a PIN structure was fabricated, and slight rectification was confirmed in current–voltage (J – V) measurements at room temperature.

1. はじめに

遠赤外線光は、医療・宇宙・産業・災害分野、各種ガス検知、栽培促進、発電等様々な分野での応用が期待できる。特に波長 8~14 μm は、大気の影響が少ないことから様々な応用に活用が期待できる¹⁾。現在、遠赤外領域で使用されている受光デバイス材料としては、HgCdTe（水銀カドミウムテルル）材料を用いた MCT 光導電素子や MCT 光起電力素子が広く使用されている。しかし、水俣条約により 2020 年以降、水銀使用製品の製造・輸出入を原則禁止され、さらに、RoHS（有害物質規制）命令で材料に鉛、水銀、カドミウムまたは 6 価クロムの 4 物質を非含有にしなければ EU 加盟国に輸出することができなくなった。そのため、上記条約から自ずと規制が念頭に置かれ、環境負荷低減した新規材料を用いた受光センサ実現が必要不可欠である。

GaInNAs 等の III-V 族半導体材料では、N 添加したものの特徴として下記の事項が報告されている。Kondow et. al. による GaInNAs のバンドラインナップの計算によると、窒素原子を添加することで、格子定数を小さくし、バンドギャップを小さくするとともに、伝

導体、価電子帯のエネルギーレベルがともに下がり、ヘテロ接合における伝導体のバンド不連続が極めて大きくなると見積もられるという報告がされている。そこで、InSbN でも同じ III-V 族半導体であることから InSb に N を添加することで、同じような挙動になる可能性があると予想した。実際にはどのような挙動を示すのか、バンド構造の詳細はどうかなどを解明することが必要となる。また、ナローバンドギャップ領域の材料としては、RoHS 規制が出来たことにより、規制材料を使用しない光デバイス開発がこれからの社会に必須であり、大変意義のある研究である。InSbN 薄膜の成膜法としては、分子線エピタキシャル成長法 (MBE) や有機金属化学気相成長法 (MOCVD) による報告はあるものの、スパッタ法による成膜に関する報告はない²⁻⁴⁾。スパッタ法は、他の成膜方法に比べ、大面積可能であり、装置メンテナンスが容易で安価である特長を持つ。

本研究では、スパッタ法を用いて、有害規制物質を含まないナローバンドギャップ半導体である III-V 族半導体の中でも最もバンドギャップエネルギーの低い InSb 結晶に新たに窒素を導入した InSbN 結晶の窒素組成を制御することにより波長 8~14 μm で活用可能な InSbN 薄膜、デバイス構造を視野に高キャリア濃度の n 型、p 型薄膜を目指し、高品質成長技術の開拓と物性解析を行った。さらに、n 型 p 型層を導入したヘテロ構造構築を行い、動作検証を行い有用性の検証を行った。

2. 実験方法

DC/RF マグネトロンスパッタスパッタ法を用いて、半絶縁性 GaAs(001)上に $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ 薄膜の作製を行った。金属ターゲットは、In-Sb (50 : 50 at%)、n 型ドーパントとして Sn、p 型ドーパントとして Zn を用いた。成長圧力は 0.5 Pa、InSb の DC スパッタ電力 100 W、基板回転速度 10 rpm は固定した。Sn ドーピングには RF 電源、Zn ドーピングには、DC 電源を用いた。不活性ガスには、Ar ガスを用いた。作製した試料は、XRD、ホール効果測定、SIMS 測定等によって評価した。

3. 結果と考察

3.1 InSb 薄膜の成長温度依存性

InSb 薄膜の成長温度による結晶構造への影響を調査した。試料は、成長温度を室温(RT)、150°C、300°Cと変化させて GaAs(100)基板上に InSb を成膜した。

Fig. 1 は、成長温度を変化させて成膜した InSb 薄膜の XRD 結果を示す。成長温度上昇に伴い(111)面、(220)面、(311)面のピーク強度が増加しすることを確認した。また、多結晶膜が作製されていることが確認された。

3.2 $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ 薄膜の N 流量依存性

N_2 ガス流量を変化させた $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ 薄膜の N 組成への影響を調査した。試料は、成長温度を 300°Cに固定し、 $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ 薄膜の N 導入は、Ar と N_2 ガス流量比を 0、0.02、0.1、0.2 と変化させて $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ 薄膜を成膜した。

Fig. 2 は、成長温度 300°Cで成膜した $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ 薄膜の XRD 結果を示す。 N_2 流量が多く

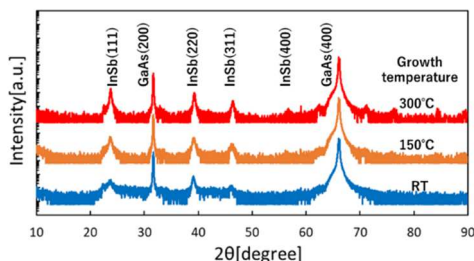


Fig. 1 XRD 2θ - θ scan of InSb thin films grown at different temperatures

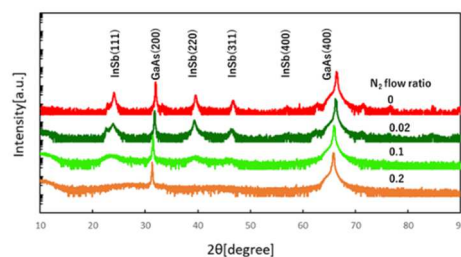


Fig. 2 XRD 2θ - θ scan of $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ thin films

なるほど InSb のピーク強度が弱くなることが確認できた。試料(C)では(111)面と(220)面でブロードなピークが観測し、試料(d)ではピークを観測できなかった。試料(C)のブロードなピークに対してガウス関数でフィッティングを行い、角度を求めたところ InSb(111)が 23.74 [deg.]、InSb(220)が 39.58 [deg.]であった。Vegard 則とこの角度から N 組成は 2.7% と見積もられた。SIMS 測定により明らかになった N 組成は、(A) 0%, (B) 1.5%, (C) 7.5%, (D) 11% であった。試料(C)について、XRD 測定の結果から算出した N 組成(2.7%)と比較すると、SIMS 測定で得た結果の方が約 4.3%大きい結果となった。これは、XRD 測定では結晶系内で Sb と置換した割合を表しているのに対し、SIMS 測定では結晶格子内に取り込まれた N も検出されているからであると考えている。以上の結果から、スパッタ法の成長条件制御によって $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ 薄膜の N 組成を変化させられることがわかった。

3.3 $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$:Sn 薄膜の電気的特性

n 型 $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ 薄膜実現を目的に、Sn ドープした $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ 薄膜の成長を試み、成長温度や N 組成による電気的特性等への影響を調査した。Sn は、RF スパッタ電力で最小である 20 W にして InSb と同時供給で、60 分間成長した。 $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ 薄膜の N 導入は、Ar と N_2 ガス流量比を 0、0.02、0.1、0.2、0.5 と変化させた。

Fig. 3 は、 $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$:Sn の室温におけるキャリア濃度を示す。この結果、 InSbN:Sn では全ての試料で n 型キャリア極性が得られ、 N_2 流量比が多くなるにつれてキャリア濃度の低下が確認された。

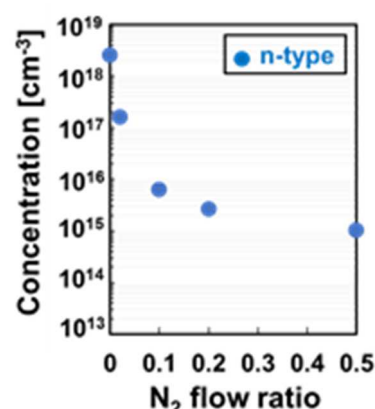


Fig. 3 Carrier concentration in Sn-doped $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ thin films.

3.4 $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$:Zn 薄膜の電気的特性

p 型 $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ 薄膜実現を目的に、Zn ドープした $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ 薄膜の成長を試み、成長温度や N 組成による電気的特性等への影響を調査した。

試料は、成長温度は室温(RT)と 300°Cにおいて Zn ドーピングを行った。Zn の DC スパッタ電力は、最小にしてもドーピングとしては多すぎるため、変調ドーピングを行った。変調ドーピング条件は、1 周期を 5 分とし、最小 RF 電力にした Zn を 0、20、30、60、90、150、300 秒と変化させたものを 10 周期行った。 $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ 薄膜の N 導入は、Ar と N_2 ガス流量比を 0、0.02、0.1、0.2、0.5 と変化させた。

Fig. 4 は、 $\text{InSb}:\text{Zn}$ の室温におけるキャリア濃度を示す。RT 成長では、60 秒以上で p 型を示した。300°C成長では、150 秒以上で p 型を示した。Fig. 5 は、Ar と N_2 流量比を変化させた $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$:Zn の室温におけるキャリア濃度を示す。この結果より、 InSbN:Zn は、

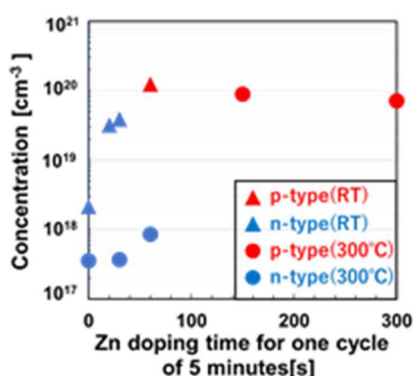


Fig. 4 Carrier concentration in Zn modulation doped InSb thin films grown at RT and 300°C.

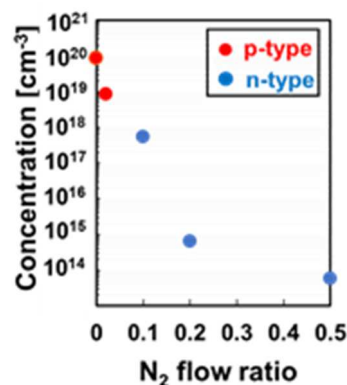


Fig. 5 Carrier concentration in Zn-doped $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ thin films.

窒素流量比が 0.02 以下の場合のみ p 型極性が得られ、高い正孔濃度が確認された。

3.5 様々な基板上の PIN 構造の J - V 特性比較

様々な n 型及び p 型基板上に作製した p-InSb / i-InSb_{0.985}N_{0.015}/n-InSb 構造の作製を試みた。

Fig. 6 のような試料構造と基板に使用した 2 種類の n 型 Si 基板、p 型 Si 基板、p 型 Ge 基板の抵抗率を示す。各種基板上に n 型層と p 型層を InSb, i 層を InSb_{0.985}N_{0.015} にした PIN 構造を作製し、Al 電極を形成した。さらに、350°C で 5 分間のアニール処理を行い、その前後での電流密度-電圧特性(J - V)の比較を行った。

Fig. 7 は、各種基板上に作製した PIN 構造のアニール処理前の J - V 特性を示す。横軸は正値が順バイアス電圧、負値が逆バイアス電圧を示しており、縦軸は電流密度(J)を示す。結果、p 型基板上試料よりも n 型基板上試料の方が印加電圧に対して大きな電流が流れた。

Fig. 8 は、2 種類の n 型 Si 基板上に作製した PIN 構造のアニール処理前後の電流密度を絶対値で表した J - V 特性を示す。 ± 2.5 V でのアニール処理前の電流密度比(逆方向/順方向)は、n-Si(As)で 0.227、n-Si(Sb)で 0.131 と、後者の方が整流性は良かった。また、n-Si(Sb)のアニール処理後の電流密度比は 0.119 に減少したことから、整流性の改善が確認できた。

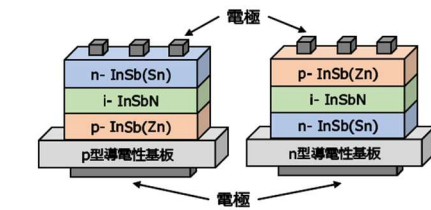


Fig. 6 Sample structure and substrate characteristics.

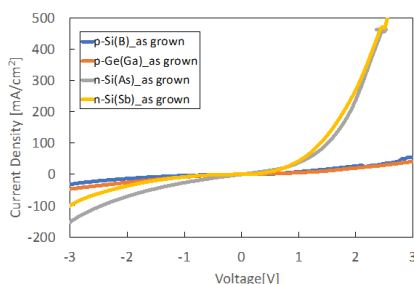


Fig. 7 J - V characteristics of PIN on n-type and p-type substrates.

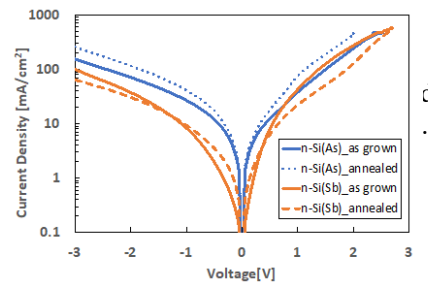


Fig. 8 J - V characteristics before and after annealing on n-type Si substrates.

4. 結論

DC/RF マグネトロンスパッタ法により、Ar と N₂ の流量比率を変化させて InSb_{1-x}N_x 薄膜の作製に成功した。XRD 測定では、ピークシフトが観測され、N が導入できている事が確認できた。さらに、SIMS 測定により、N が混入されていることを確認した。窒素流量が多いほどアモルファスになりやすいことを確認した。ホール効果測定により、N 組成が多くなるにつれ電子移動度が低くなることがわかった。

InSbN:Sn では、全ての試料で n 型キャリア極性が得られ、N₂ 流量比が多くなるにつれてキャリア濃度の低下が確認された。InSb:Sn 薄膜において、高い電子濃度が確認された。

InSbN:Zn は、窒素流量比が 0.02 以下の場合のみ p 型極性が得られ、高い正孔濃度が確認された。

次に、PIN (p-InSb/i-InSbN/n-InSb) 構造を作製し J - V 測定を行った。順電流と逆電流の比で整流性を評価したところ、整流性が確認され、n-Si(Sb)基板試料の方が n-Si(As)基板試料よりも特性が良かった。また両基板試料とも、アニール処理による微小な整流性の改善が見られた。

5. 謝辞

本研究は、令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) T. Ashley, T.M. Burke, G.J. Pryce, A.R. Adams, A. Andreev, B.N. Murdin, E.P. O'Reilly, C.R. Pidgeon, "InSb_{1-x}N_x growth and devices", Solid-State Electronics, 47, pp.387-394 (2003).
- 2) M. Merrick, T. J. C. Hosea, B. N. Murdin, T. Ashley, L. Buckle et al. "Bandgap Bowing In InSb_{1-x}N_x Investigated With A New Fourier Transform Modulated Spectroscopy Technique For The MidInfrared", AIP Conf. Proceeding, 772, 295 (2005).
- 3) Y.J. Jin, X.H. Tang, C. Ke, D.H. Zhang, "InSb_{1-x}N_x alloys on GaSb substrate by metal-organic chemical vapor deposition for long wavelength detection", Thin Solid Films 616, pp.624-627 (2016).
- 4) Nimai C. Patra, Sudhakar Bharatan, Jia Li, Michael Tilton, and Shanthi Iyer, "Molecular beam epitaxial growth and characterization of InSb_{1-x}N_x on GaAs for long wavelength infrared applications", Journal of Applied Physics, 111, 083104 (2012).