

# 博士論文

## スパッタリング成長不純物添加 GaN の評価に関する研究

博士（工学）学位論文

2016 年 12 月

東京大学 大学院 工学系研究科  
応用化学専攻

荒川 靖章

## 第1章

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 序論 .....                      | 4  |
| 1.1.III 族窒化物半導体の特性と素子応用 ..... | 4  |
| 1.2.III 族窒化物半導体結晶成長手法 .....   | 7  |
| 1.3.スパッタリング法 .....            | 9  |
| 1.4.パルススパッタ堆積 (PSD) 法 .....   | 11 |
| 1.5.GaN へのドーピング効果 .....       | 13 |
| 1.6.半導体の光学特性と評価 .....         | 14 |
| 1.7.半導体の電気特性と評価 .....         | 20 |
| 1.8.目的 .....                  | 24 |
| 参考文献 .....                    | 25 |

## 第2章

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| PSD 法で作製したノンドープ GaN の評価 ..... | 27 |
| 2.1.背景 .....                  | 27 |
| 2.2 実験方法 .....                | 29 |
| 2.3.表面平坦性および残留不純物濃度の評価 .....  | 29 |
| 2.4.発光特性の評価 .....             | 31 |
| 2.5.まとめ .....                 | 38 |
| 参考文献 .....                    | 39 |

## 第3章

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| PSD 法で作製した Si ドープ GaN の評価 .....       | 41 |
| 3.1 背景 .....                          | 41 |
| 3.2 実験方法 .....                        | 41 |
| 3.3 PSD 法による GaN への Si ドーピング制御性 ..... | 42 |
| 3.4 Si ドープ GaN の発光特性 .....            | 43 |
| 3.5 Si ドープ GaN の電子濃度と電子移動度の関係 .....   | 44 |
| 3.6 Si ドープ GaN の電気特性の温度依存性 .....      | 47 |

|                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.7 Si ドープ GaN の電子輸送特性の評価 .....                                                                                      | 52  |
| 3.8 まとめ .....                                                                                                        | 60  |
| 参考文献 .....                                                                                                           | 61  |
| 第4章                                                                                                                  |     |
| PSD 法により作製した Mg ドープ GaN の評価 .....                                                                                    | 63  |
| 4.1 背景 .....                                                                                                         | 63  |
| 4.2 実験方法 .....                                                                                                       | 63  |
| 4.3 Mg ドーピング制御性の評価および残留不純物濃度の定量 .....                                                                                | 64  |
| 4.4 正孔濃度と正孔移動度の関係 .....                                                                                              | 65  |
| 4.5 正孔移動度の温度依存性 .....                                                                                                | 67  |
| 4.6 Mg アクセプタ準位の価電子帯上端からの深さ .....                                                                                     | 68  |
| 4.7 まとめ .....                                                                                                        | 70  |
| 参考文献 .....                                                                                                           | 72  |
| 第5章                                                                                                                  |     |
| PSD 法による In ドープを用いて作製した InGaN 量子井戸構造太陽電池の評価 .....                                                                    | 74  |
| 5.1 背景 .....                                                                                                         | 74  |
| 5.2 実験方法 .....                                                                                                       | 76  |
| 5.3 太陽電池特性の井戸層 In 組成依存性 .....                                                                                        | 77  |
| 5.4 太陽電池特性の井戸層数組成依存性 .....                                                                                           | 82  |
| 5.5 100 周期 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ MQW 構造太陽電池の電気特性評価 ..... | 86  |
| 5.6 まとめ .....                                                                                                        | 91  |
| 参考文献 .....                                                                                                           | 92  |
| 第6章      まとめと今後の展望 .....                                                                                             | 94  |
| 謝辞 .....                                                                                                             | 99  |
| 発表論文 .....                                                                                                           | 100 |
| 受賞 .....                                                                                                             | 101 |

## 第1章 序論

### 1.1.III 族窒化物半導体の特性と素子応用

III 族窒化物半導体は図 1-1 に示すように、AlN、GaN、InN による混晶を用いることで 0.64[1]から 6.0 eV[2]の範囲で制御可能な直接遷移型のバンドギャップを持っている。そのため、LED、LD といった高効率な発光素子の作製を期待できる。III 族窒化物半導体の研究は、1960 年代には赤崎らによる AlN 結晶の作製[3]や Maruska らによる GaN 結晶の作製等すでに研究が行われていたが、それら結晶の p 型化の達成には至らなかった。当時 GaN 結晶は品質に問題があり、青色 LED の研究は 2.7 eV[4]の直接遷移型バンドギャップを有する ZnSe 材料を用いたものが主流となっていた。しかし、1986 年に天野らが低温バッファ層[5]を用いて高品質な GaN 結晶を作製したことや 1992 年に中村らがアニール処理を用いて Mg ドープ GaN を p 型化[6]したことにより 1993 年に InGaN 混晶を用いた青色 LED の実

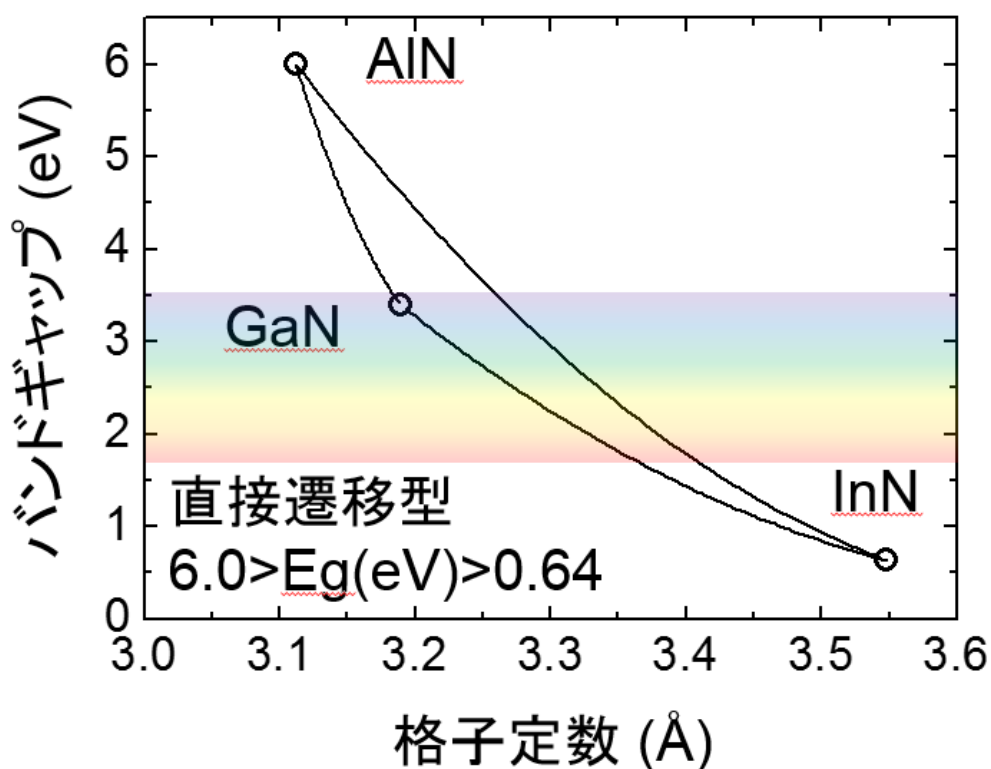


図 1-1 窒化物半導体のバンドギャップ

用化が達成され、今日広く社会へ普及するに至った。

青色 LED の実用化を経て、In/Ga 比を増加した InGaN 混晶を用いて緑色 LED が開発され、より長波長な LED の開発が始まった。しかし InGaN 混晶の In 組成を増加することで、GaN と InGaN の格子定数差に起因した結晶欠陥や、InN と GaN の非混和性から生じる相分離、また GaN と InGaN のヘテロ界面にかかる応力に起因したピエゾ分極が LED の発光特性を低下させる要因となるため、高輝度な長波長 LED の実現は容易ではない。図 1-2 に半導体のバンドギャップと発光効率の関係[7]を示す。In 組成が増加するにつれて InGaN 系 LED の発光効率が低下していることがわかる。III 族窒化物半導体を用いた琥珀色 LED や赤色 LED も作製されているが、琥珀色 LED の発光効率は先に実用化された AlInGaP 系によるものと同等程度であり、赤色 LED ではより低い効率となる。したがって、このような長波

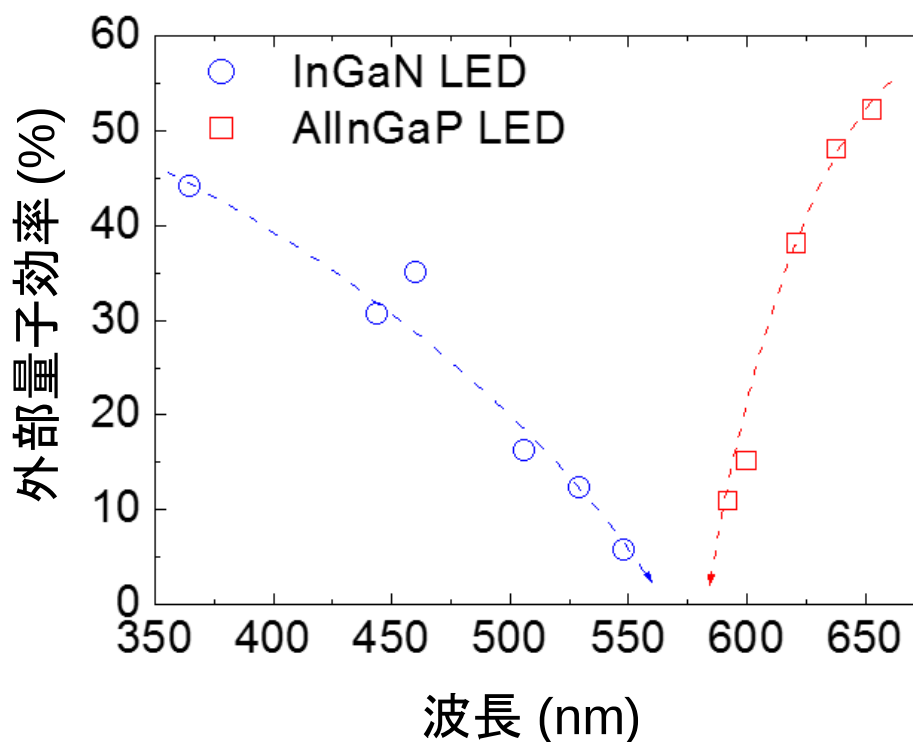


図 1-2 c 面 N 系 LED と P 系 LED の  
発光波長と外部量子効率[7]

長 LED の高効率化には、高 In 組成域における高品質な InGaN 混晶の作製が必要となる。

III 族窒化物半導体はその吸収係数および放射線耐性の高さから太陽電池材料としても有望である。現在、太陽電池材料として直接遷移型の光学バンドギャップ 1.55 eV[8]を有しており、かつ低コストな a-Si: H を用いるのが主流である。しかし、宇宙空間においては、放射線によって生成される結晶欠陥が少数キャリアの再結合準位や p 型 Si の補償中心を形成するため、Si 太陽電池の特性が低下する。一方で III 族窒化物半導体はワイドギャップ半導体であることから比較的高温下においても半導体としての特性を有している。そのため、例えば砂漠のような高温条件下においても太陽電池動作を可能とする。また、InN においては、宇宙空間で放射線によって生成される欠陥準位は伝導体内に存在する。[9]そのため、少数キャリアの再結合中心が発生せず太陽電池特性を大きく低下する要因とはならず、宇宙太陽光発電に用いる材料としても有望である。

さらに表 1-1 に示すように、GaN の絶縁破壊電界は、パワー半導体素子として応用されている Si や SiC よりも大きい。パワー半導体素子の性能指数として用いられることの多い

|                                        | GaN  | 4H-SiC | Si   |
|----------------------------------------|------|--------|------|
| バンドギャップ<br>(eV)                        | 3.4  | 3.3    | 1.1  |
| バンドタイプ                                 | 直接遷移 | 直接遷移   | 間接遷移 |
| 飽和電子速度<br>( $10^7 \text{ cm s}^{-1}$ ) | 2.5  | 2.2    | 1.0  |
| 絶縁破壊電界<br>( $\text{MV cm}^{-1}$ )      | 3.3  | 2.5    | 0.3  |

表 1-1 GaN と他の半導体における物理的特性比較

Baliga 指数[10]においても GaN の値は Si や SiC より良好であり、600 V 程度の中耐圧から 1 kV 以上の高耐圧域を対象に GaN 材料を用いて省電力かつ大電力を目指した素子作製の研究が行われている。また GaN の飽和電子速度においても Si や SiC より大きいことから、50 GHz

以上の高周波帯域における無線通信の達成を目指した研究が行われている。

以上のように、III 族窒化物半導体は青色 LED のみならずさまざまな波長域の発光素子や太陽電池を始めとした受光素子、さらにパワー半導体素子、高周波素子への応用が期待され、現在それら素子の実現に向けた研究が進められている。

### 1.2.III 族窒化物半導体結晶成長手法

GaN 結晶成長に用いられる手法は、表 1-2 に示すように、液相成長法、気相成長法に大別される。液相成長法には、高温・高圧合成法、Na フラックス法、アモノサーマル法などが挙げられる。これらは主に低転位 GaN 基板の作製を目的に用いられている手法であり、素子作製を目的とした薄膜作製には一般的に気相成長法が用いられる。気相成長法には MOCVD 法といった化学気相成長法や、MBE 法、スパッタリング法といった物理気相成長法が知られている。図 1-3 に示すように、これら成長手法は、薄膜を形成する原料が持つエ

|      |      |         |         |
|------|------|---------|---------|
| 結晶成長 | 気相成長 | 物理気相成長  | スパッタリング |
|      |      |         | MBE     |
|      |      | 化学気相成長  | MOCVD   |
|      |      |         | HVPE    |
|      | 液相成長 | 高温・高圧合成 |         |
|      |      | Naフラックス |         |
|      |      | アモノサーマル |         |

表 1-2 一般的な GaN 結晶成長手法

エネルギーが異なることや、製膜速度の差から目標とする膜厚域が異なるといった特徴を有している。さらに、後述するように、用いる原料や成長温度によって膜質が異なることから、所望の薄膜および素子作製には、より適した成長手法の選択が重要である。

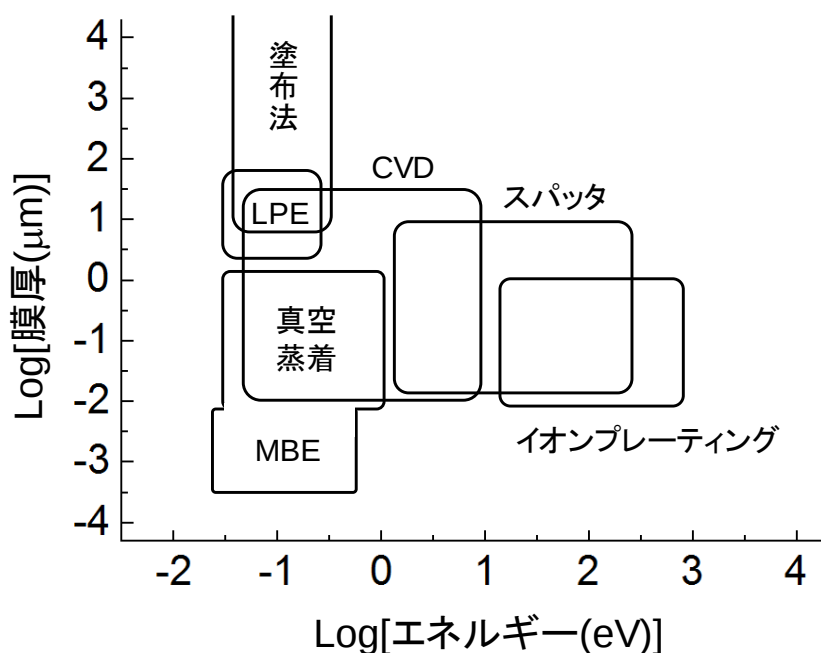


図 1-3 原料原子が有するエネルギーと  
一般的な成長膜厚

産業目的とした薄膜や素子の形成には、1960 年頃より As 系、P 系、N 系半導体分野において MOCVD 法が用いられている。MOCVD 法は III 族原料にトリメチルガリウム (TMGa)、シラン ( $\text{SiH}_4$ )、ビス (シクロペンタジエニル) マグネシウム ( $\text{Cp}_2\text{Mg}$ ) といった有機金属を用いており、V 族原料にアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を、キャリアガスに水素 ( $\text{H}_2$ ) を用いている。結晶成長を行うには原料の熱分解を必要とし、特に N 源である  $\text{NH}_3$  の分解に  $700^\circ\text{C}$  以上の高温条件を要する。さらに、高品質な薄膜形成のために基板を  $1000^\circ\text{C}$  以上と高温に熱するのが一般的である。そのような理由から、シリコンやサファイアといった耐熱性の高い基

板を使用する。通常、薄膜および素子作製に用いられる GaN 結晶の面方位は<0001>であるが、GaN (0001) 面とサファイア (0001) 面およびシリコン (111) 面の格子定数差はそれぞれ約 15%[11]および 17%[12]と大きく、格子不整合から $\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 程度の貫通転位が発生する。さらに GaN とシリコンの大きな熱膨張係数差に起因した GaN 薄膜へのクラック発生を抑制した成長が必要となる。また、薄膜作成過程において、MOCVD 法で使用する有機金属原料から炭素 (C) や水素 (H) 等の不純物取り込みが発生しており、これらが素子特性を劣化する要因として挙げられる。さらに InN の飽和蒸気圧が高いことから、高温条件下で InGaN 混晶の分解が生じ、結晶性低下につながる事が知られている。

一方で MOCVD 法より数百度低い温度で GaN 薄膜を成長可能な手法として分子線エピタキシー (MBE) 法が知られている。MBE 法による結晶成長は高真空中で行われ、III 族原料である金属をクヌーセンセルのるつぼ内で抵抗加熱により蒸発させ基板へ供給する。V 族原料の供給方法は主に二通りあり、プラズマで活性化させた窒素 (N) を基板へ供給する方法と、基板表面へ導入した  $\text{NH}_3$  が基板の熱で分解されることで N が供給される方法に大別される。MBE 法では高品質な薄膜形成が可能であり、もっとも高い電子移動度を有する Si ドープ n 型 GaN[13]や $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と高い電子濃度の Si ドープ n 型 GaN[14]の報告が寄せられている。プラズマによる N 供給を行う MBE 法ではその N 供給量の少なさから一般的に結晶成長速度が 100-200 nm/h と遅く、 $\text{NH}_3$  を N 源とした MBE でも 1  $\mu\text{m/h}$  程度となっている。

[15]

### 1.3.スパッタリング法

スパッタリング法は物理気相成長法の一つであり、真空中で電極間に数百ボルトの電圧を印加することでグロー放電を発生させ、プラズマ化したイオンがターゲットと呼ばれる平板状の原料に衝突し、その原子を基板へ跳ばすことで薄膜が形成される。図 1-4 にターゲットへのイオン衝突によって生じる現象を記載する。まず、高真空中に存在するイオンが

陰極に引き寄せられターゲットに衝突することで 2 次電子等が発生する。発生した 2 次電子はアースへ引き寄せられ、一部の 2 次電子が真空中に導入された不活性ガスをプラズマ化することで安定したグロー放電が持続する。次に、不活性ガスのプラズマ化で生じたイオンが陰極に向かって加速される。途中で 2 次電子によってイオンは中和されるが、加速時に得た運動量を保ってターゲットに衝突する。このようにして 2 次電子およびスパッタ原子が叩き出され、スパッタ原子が基板に到達することで薄膜が形成される。

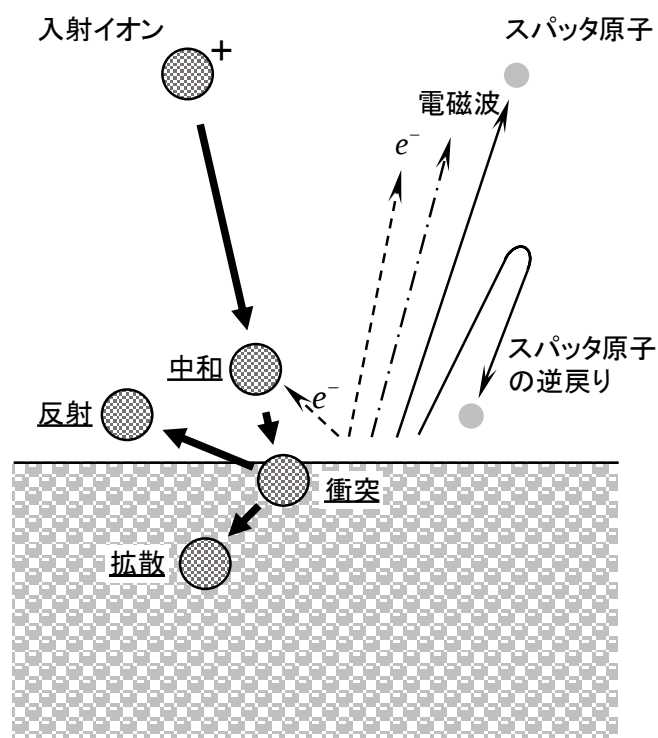


図 1-4 イオン衝突によって起こる現象

薄膜作製手法には、1.2 節で述べた MOCVD 法や MBE 法などさまざまな手法が存在しており、用いる手法によって得られる膜質やプロセスにおける利点も異なってくる。以下にスパッタリング法を用いたエピタキシャル成長の特徴として一般的に知られている項目を

示す。

- (1) 低温成長が可能である。
- (2) ターゲットと組成の近い膜が形成されるため、合金ターゲットを用いることで組成の制御を行うことができる。
- (3) N や O といった反応性ガスをを用いることで化合物薄膜を形成でき、膜質を緻密に制御することができる。
- (4) 金属原料供給源が面状であり、大面積に均一な膜厚を有する薄膜の形成が可能である。
- (5) 薄膜の成長速度が電極への投入電力に対して線形的なため、膜厚制御が容易である。
- (6) 実験装置から量産装置への移行が容易である。

プラズマ化させるガスは、薄膜との反応抑制やスパッタ率の観点から不活性ガスが用いられ、特に経済的な観点から通常 Ar が用いられる。

スパッタリング法はエレクトロニクス産業で重要な真空薄膜作製法として用いられてきたが、III 族窒化物半導体の研究報告数は多くなく、[16, 17]高効率な素子および新規性の高い素子の作製には至っていない。

#### 1.4.パルススパッタ堆積 (PSD) 法

PSD 法は、スパッタリング法を基礎とした物理気相成長法であり、III 族金属を高エネルギー状態で間欠的に供給することで基板表面でのマイグレーションを促進し、低温においても高品質な窒化物薄膜の作製が可能な手法である。このような特性から PSD 法では、こ

れまで使用されていなかった金属基板や有機物の基板を用いることで、大面積およびフレキシブルな素子の作製を期待できる手法である。表 1-3 に PSD 法と MOCVD 法における使用原料と基板温度の差から生じる現象を記載する。

|                  | PSD 法                            | MOCVD 法                                 |
|------------------|----------------------------------|-----------------------------------------|
| 原料               | 不純物を含まない原料を使用しており、不純物混入の抑制が期待できる | 有機金属とアンモニアを使用しており、炭素、シリコン、水素の混入が確認されている |
| 基板温度             | おおよそ RT から 1000°C                | 1000°C 以上                               |
| 基板温度差から生じる現象     |                                  |                                         |
| InGaN 相分離        | 顕著な相分離は発生せず                      | 一般的に相分離が発生する                            |
| InGaN 成長膜厚       | InGaN/GaN 臨界膜厚の 3 倍程度の厚膜成長が可能    | InGaN/GaN 臨界膜厚と比較できる程度の膜厚               |
| InGaN 成長レート      | 1 $\mu\text{m h}^{-1}$ 程度と速い     | 100 $\text{nm h}^{-1}$ 程度と遅い            |
| InGaN 熱分解        | 顕著な分解は観測されない                     | 一般的に熱分解が発生する                            |
| 異種基板の使用          | 低温成長なため、金属基板や有機物基板と選択肢が豊富        | 高温成長なため、一般的にサファイアまたはシリコンを使用             |
| Si 基板上 GaN のクラック | 抑制が可能                            | クラック発生が観測される                            |

表 1-3 PSD 法と MOCVD 法の原料および基板温度の差から生じる現象

MOCVD 法は原料に有機金属とアンモニアを使用しており、主に有機金属から C、Si、H が GaN 薄膜へ混入することが知られている。一方で PSD 法は不純物を含まない原料を使用しており、GaN 薄膜への混入の抑制が期待できる。また、PSD 法では、成長温度が MOCVD 法と比較して数百度低いことから、表 1-3 に記載するような多くの利点が存在する。そして、

スパッタリング法はターゲットの面積を大きくすることで大面積に均一な厚さの薄膜を形成可能であり、この点において同様に物理気相成長法である MBE と比較して優れている。このように PSD 法は薄膜形成に有利な特性を数多く有しており、実際にこれまでに、PSD 法を用いて大面積素子やフレキシブル素子等、窒化物半導体素子の新たな応用を目指して、LED[18, 19]や MISFET[20]、HEMT[21]等の素子が作製されてきた。PSD 法によって 480°C と低温域で作製した長波長 LED では、EL スペクトルから波長 630 nm に単一ピークを観測しており、顕著な相分離を伴わない InGaN 混晶を有していることがわかっている。また、PSD 法でガラス基板上に赤・緑・青色 LED を作製した報告例もあり、注入電流に伴った発光強度増大といった LED 動作を確認している。さらに、PSD 法でガラス基板上に InN 薄膜トランジスタを作製した例も報告されている。ガラス基板は低コストであり大面積化に有利な基板であり、InN は有効質量の小ささから電子移動度が高く、トランジスタ材料として優れている。この報告では、PSD 法で作製したガラス基板上 InN は良好な c 軸配向を有していることが示されている。さらに、その応用である薄膜トランジスタは、 $10^6$  程の on/off 比、 $14 \text{ mA mm}^{-1}$  以上と高い電流密度を示したことから、ガラス基板上の大電流素子作製に有望であることが報告されている。最後に、PSD 法で Si 基板上に作製した AlGaN/GaN HEMT の例では、Si 基板上 III 族窒化物の堆積後、冷却時に発生する、熱膨張係数差に起因したクラック導入の臨界膜厚を低温成長によって増加したことが示されている。また、AlGaN/GaN ヘテロ界面において良好な平坦性を確保することで、二次元電子ガスの移動度  $1360 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、シートキャリア濃度  $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  を達成したことが報告されている。

このように PSD 法を用いることで、これからの社会の要望に応える新規素子の創製が可能であることがわかる。

### 1.5. GaN へのドーピング効果

III-V 族半導体である GaN に不純物をドーピングすることで伝導性を付与しており、n 型また

は p 型ドーパントとして Si または Mg を用いるのが一般的である。不純物ドーピング濃度を変化させることで GaN のキャリア濃度・移動度・比抵抗といった電気特性を制御することが可能であるが、MOCVD 法によって Si ドープの GaN 薄膜が研究され始めた頃、ノンドープ GaN 薄膜の残留ドナー濃度は $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と高く、低濃度ドープによる電子濃度制御は困難であった。また Mg ドープの GaN 薄膜においては、高濃度の残留 H が Mg アクセプタを補償しており、p 型伝導を示さなかった。1989 年、天野らは低速電子線照射 (LEEBI) によって試料中の H 濃度を低減することで Mg アクセプタを活性化し、p 型伝導を実現した。[22] さらに 1992 年、中村らが Mg ドープ GaN に高温アニール処理を施すことによって同様に Mg アクセプタを活性化することを見出し[23]、今日でも用いられる主流な技術となった。

n 型および p 型不純物ドーピングによる電気特性の制御は、先の MOCVD 法において一般的に電子濃度  $10^{16}$  から  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、正孔濃度  $10^{17}$  から  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の範囲で制御可能である。しかし、より低濃度または高濃度なキャリア濃度域で電気特性を制御するには、残留不純物濃度の低減、自己補償効果の抑制等の要因により、その達成は容易ではない。

また III 族元素である In を GaN へドープすることで InGaN 混晶を作製することができる。1.1 節で述べたように InGaN 混晶はバンドギャップを 0.64 から 6.0 eV の範囲で制御可能な直接遷移型半導体であることから主に発光・受光素子へ応用可能であるが、InN と GaN の非混和性に起因した結晶欠陥の発生が知られている。

このような半導体素子の高性能化や LD、VCSEL、縦型パワーデバイス等の新規素子の作製には、n 型および p 型ドーパント、また In 原子といった不純物を ppm から at.% オーダーまで幅広い濃度範囲にわたって任意に制御することが必要不可欠である。しかしながら、スパッタリングを基礎とした PSD 法においてはこのような要素技術の系統的な検討は十分に行われていないのが現状である。

## 1.6. 半導体の光学特性と評価

半導体中に含まれる不純物によって形成されたエネルギー準位に関して、試料に対する

非破壊的な調査法として、光学的評価による調査が古くから行われてきた。光学的評価は大別して光吸収、光反射、発光（ルミネッセンス）を利用したものがあり、半導体の不純物準位の調査には特に、赤外吸収分光法、レーザーラマン分光法、フォトルミネッセンス（PL）法が用いられている。

III-V 族半導体のように結合にイオン性を含む結晶において、格子振動で発生した分極によって、赤外領域における電磁波の吸収および反射が起こる。赤外吸収分光法では、特に不純物によって生じた局在的な格子振動から、含まれる不純物濃度の定量に用いられる。

また、半導体にレーザー光を照射した際、フォノンと相互作用することで非弾性散乱（ラマン散乱）が発生する。ラマン散乱光は、結晶のフォノンエネルギーに応じたシフトを示しており、不純物によって生じた局在モードを観測することで、不純物を含む半導体の歪みやキャリア濃度等を調べる事が可能である。

PL 法は、特に浅いドナーおよびアクセプタ不純物による準位を介した発光エネルギーを高分解能で調べることができ、不純物を含む半導体のバンド構造を調査する方法として広く用いられている。PL 法で観測される代表的な発光を以下に挙げる。

- (1) 電子正孔再結合発光
- (2) 自由励起子発光
- (3) 中性ドナー（アクセプタ）束縛励起子発光
- (4) イオン化ドナー（アクセプタ）束縛励起子発光
- (5) 伝導体－アクセプタ遷移およびドナー－価電子帯遷移発光
- (6) ドナー－アクセプタ対発光
- (7) 等電子捕獲中心による発光
- (8) 殻内遷移による発光

PL 法は、光照射による発光特性の評価法であり、光照射の際に励起により発生する電子正孔対を励起子と呼ぶ。ワイドギャップ半導体である GaN の励起子の束縛エネルギーは 28 meV と大きい。そのため、低温域から室温付近において励起子発光は PL 法における主要な発光過程であり、特に上記各発光に関する調査目的に、低温 PL 測定において多く議論されている。(1) の電子正孔再結合発光については、発光スペクトルを次式のように表すことができる。[24]

$$I \propto \frac{\alpha \tilde{n}^2 u^2}{e^u - 1} \times \frac{np}{n_i^2} \quad \text{式(1-1, a)}$$

$$u = \frac{\hbar \omega}{k_B T} \quad \text{式(1-1, b)}$$

ここで  $\tilde{n}$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $n_i$ ,  $k_B$ ,  $\alpha$ ,  $\omega$  はそれぞれ、屈折率、電子濃度、正孔濃度、真性キャリア濃度、ボルツマン定数、吸収係数、光の振動数である。また  $\hbar = h/2\pi$  であり、 $h$  はプランク定数である。(2) 自由励起子発光は、クーロン力によって束縛状態にあった伝導帯電子と価電子帯正孔の再結合発光である。価電子帯は、構成する p 軌道の角運動量と電子のスピンが相互作用するため、重い正孔バンド、軽い正孔バンド、スピナー軌道相互作用エネルギーだけ分裂したバンドの三つから成る。それぞれの正孔バンドに起因した励起子を順に A 励起子、B 励起子、C 励起子と呼ぶ。自由励起子は、その束縛エネルギーに応じて電子正孔再結合発光より低エネルギーな発光を示す。伝導帯および価電子帯をそれぞれ一つの放物線状に近似したバンドにおいて、励起子束縛エネルギーと励起子の有効ボーア半径は次式で表せられることが知られている。

$$E_b = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{Me^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} \frac{1}{n^2} \quad \text{式(1-2)}$$

$$M = 1/(1/m_e^* + 1/m_h^*) \quad \text{式(1-3)}$$

$$a_B^* = \frac{4\pi\hbar^2 \varepsilon_0 \varepsilon}{Me^2} \quad \text{式(1-4)}$$

ここで、 $\varepsilon_0$ 、 $\varepsilon$  はそれぞれ真空の誘電率と比誘電率であり、 $m_e^*$ 、 $m_h^*$  はそれぞれ電子および正孔の有効質量、また  $n$  は主量子数である。上式からわかるように、励起子束縛エネルギーは有効ボーア半径に反比例する。(3) 中性ドナー（アクセプタ）束縛励起子発光は、半導体に含まれる中性不純物に束縛された励起子による発光であり、束縛エネルギーだけ自由励起子発光より低エネルギー側に観測される。また、束縛励起子は不純物付近に局在化するため運動量分散がなく、鋭い発光スペクトルを示す。不純物濃度が高い場合、自由励起子発光の強度が弱まり、束縛励起子発光の強度が強まる。一方で、励起光強度の増大によって束縛励起子発光が飽和に達した場合、自由励起子発光強度が強く観測される。(4) イオン化ドナー（アクセプタ）励起子発光は、イオン化不純物に束縛された励起子発光であるが、一般的に安定した状態で存在することが難しい。安定して観測するには、イオン化ドナー束縛励起子において電子と正孔の有効質量の比  $m_e^*/m_h^*$  が 1.33 以上、イオン化アクセプタ束縛励起子において  $m_h^*/m_e^*$  が 1.33 以上となる必要がある。[25](5) 伝導帯－アクセプタ遷移およびドナー－価電子帯遷移発光は、それぞれ伝導帯－アクセプタ遷移、ドナー－価電子帯遷移による発光であり、後述するドナー－アクセプタ対発光が観測される温度域よりも高温でのみ観測できる。例えば、ドナーの活性化エネルギー以上かつアクセプタの活性化エネルギー以下の温度であれば、電子は伝導帯、正孔はアクセプタに存在するため、伝導帯－アクセプタ遷移が観測できる。このような遷移の確率は、放物線近似したバンド構造において次式で表される。[26]

$$W(\hbar\omega) = A \left( \frac{\hbar\omega - E_g + E_a}{k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( - \frac{\hbar\omega - E_g + E_a}{k_B T} \right) \quad \text{式(1-3)}$$

ここで、 $E_g$ 、 $E_a$  はそれぞれバンドギャップエネルギー、アクセプタの活性化エネルギーである。(6) ドナー-アクセプタ対 (DAP) 発光は、ドナーおよびアクセプタの活性化エネルギー以下の低温域でのみ観測することができる。DAP 発光では、基底状態におけるイオン化ドナーとイオン化アクセプタによるクーロンポテンシャル、励起状態における中性ドナーおよび中性アクセプタの双極子相互作用を考慮して、発光エネルギーを以下のように表す。

$$\hbar\omega = E_g - (E_a + E_d) + \frac{e^2}{\epsilon_s r} - \frac{e^2 b}{\epsilon_s r^6} \quad \text{式(1-4)}$$

ここで、 $E_d$ 、 $\epsilon_s$ 、 $r$  はそれぞれドナーの活性化エネルギー、静電誘電率、ドナー-アクセプタ間の距離であり、 $b$  は定数である。 $r$  の値は非連続的であるため、観測される発光は輝線スペクトルとなる。しかし、 $r$  の値が大きい場合、異なる  $r$  における発光を分解できずブロードな発光スペクトルを示す。以下に一般的に知られている DAP 発光の特徴を示す。

1. 励起光強度の増大にしたがって、高エネルギーシフトを示す。ドナー-アクセプタ間が離れている ( $r$  が大きい) DAP 発光は遷移確率が低いため、励起光強度増大による飽和が比較的すぐ起こる。したがって、より高エネルギーなドナー-アクセプタ間距離の短い DAP 発光が支配的となる。
2. 不純物の活性化エネルギー以上の高温域まで昇温した場合、ドナーまたはアクセプタからキャリアが放出され、伝導帯または価電子帯を介した遷移へ移行する。したがって、DAP 発光の強度は温度上昇によって低下する。
3. 不純物濃度の増加によって高エネルギーシフトした発光を示す。これは、式(1-4)からわかるように、ドナー-アクセプタ間の距離が減少するためである。

このときのピークエネルギーを次式で表せられることが知られている。

$$\hbar\omega = E_g - (E_a + E_d) + \frac{e^2(\pi N_b)^{\frac{1}{3}}}{\epsilon_s} \quad \text{式(1-5)}$$

ここで、 $N_b$  はより高濃度なドナーまたはアクセプタ濃度である。

(7) 等電子捕獲中心による発光は、構成原子が同族の他原子に置き換えられた場合に起こる現象で、構成原子と置換した原子が電気陰性度および結合長の違いから電荷を帯びることで励起子を束縛した発光を示す。(8) 殻内遷移による発光は、伝導帯および価電子帯による光学遷移ではなく、欠陥に起因して形成された局在するエネルギー準位間での遷移による発光である。

## 1.7.半導体の電気特性と評価

簡便に比抵抗を測定する方法として四探針法が挙げられる。四探針法では、電流端子と電圧端子を分けることで接触抵抗および広がり抵抗に起因した誤差を避けることが可能である。4本の探針を等間隔に並べ、内側2本を電圧端子、外側2本を電流端子とする。探針の間隔を  $S$  とすると、比抵抗は次式で表すことができる。

$$\rho = 2\pi S(V/I) \quad \text{式(1-6)}$$

式(1-6)は  $S$  の値と比較して、試料が無限大に大きいという仮定に基づいている。したがって、探針を配置する位置は、試料の端から少なくとも  $10 S$  以上離す必要がある。また、下地の影響をなくすために、試料の厚さは  $2 S$  以上必要である。

半導体の電気的評価には、比抵抗の他にキャリア濃度と移動度の測定も行うのが常である。C-V 測定は主に浅い不純物の評価に用いられており、比較的簡便に精度良く行うことができる。またホール効果測定はキャリア濃度とともに移動度の測定も行うことができる。

もっとも基本的なホール効果測定は、短冊状に切り出した試料に対して電圧端子、電流端子、磁場がそれぞれ垂直になるように配置する。電流を印加すると、数 kG の磁界の中を流れるキャリアにローレンツ力が働き、キャリアはその電荷の正負にしたがった方向へドリフトする。このような低電界におけるドリフトによって試料中に電荷の偏りが生じるため、キャリアはドリフト方向とは逆向きの力も受けることになる。定常状態ではローレンツ力と電荷の偏りから受ける力が釣り合っており、この際に生じている電位をホール電圧と呼ぶ。電圧端子はホール電圧が生じる方向に配置されており、測定から得られた値からキャリア濃度を算出できる。また、キャリア濃度と比抵抗値から移動度を算出することができる。ホール電圧 ( $R_H$ ) とキャリア濃度 ( $n$ ) の関係および比抵抗 ( $\rho$ )、キャリア濃度、移動度 ( $\mu$ ) の関係を次式に示す。

$$R_H = -\gamma \frac{1}{en} \quad \text{式(1-7)}$$

$$\rho = \frac{1}{en\mu} \quad \text{式(1-8)}$$

ここで、 $e$ は電気素量であり、 $\gamma$ はキャリアの支配的な散乱要因によって決める補正定数である。なお、式(1-7)においてキャリアが正孔の場合は、符号が異なることから、負の符号を外す。キャリアの散乱とは、キャリアが電界によってドリフトする際に不純物、格子欠陥、格子振動と相互作用することで摩擦が起こり、キャリアの移動が妨げられることである。

上述のような短冊状の試料を用意できない場合に適しているのが Van der Pauw 法を含むホール効果測定であり、薄膜試料の測定に一般的に用いられている。測定誤差を防ぐために、薄膜と下地基板の伝導型が異なるように試料の構造を設計する必要がある。Van der Pauw 法は、任意の形状の試料に対してホール効果測定を行うことができるが、測定誤差を防ぐためにも図 1-6 に示すようなクローバー型または正方形を用いるのが良い。ここで、A

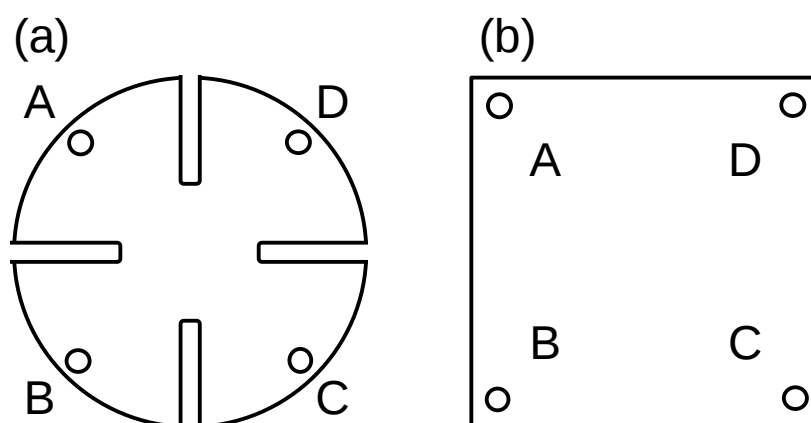


図 1-6 Van der Pauw 法に用いる試料形状

(a) クローバー型、(b)正方形

点と C 点が電流端子、B 点と D 点が電圧端子、試料と垂直方向に磁場  $\mathbf{B}$  が印加されており、試料の厚さを  $d$  とすると、ホール係数  $R_H$  を次式のように求めることができる。

$$R_H = \frac{[V_{BD}(B) - V_{BD}(0)]d}{I_{AC}B} \quad \text{式(1-9)}$$

ここで、 $I_{AC}$  は AC 間を流れる電流である。 $V_{BD}(B)$ ,  $V_{BD}(0)$  はそれぞれ磁場の有無にごとの BD 間の電位である。その後、電流および電圧端子を A 点、C 点および B 点、D 点でそれぞれ交換して測定し、二つの平均値から  $R_H$  を求める。また、A 点、B 点を電流端子、C 点、D 点を電圧端子とすることで、次式に示すように比抵抗  $\rho$  を求めることができる。

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} d \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f \quad \text{式(1-10)}$$

ここで、 $R_{AB,CD} = |V_{CD}|/I_{BC}$  であり、 $f$  は試料の形状、薄膜の等方性、電極位置に起因した不均一性を補正する係数であり、次式で表すことができる。

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh} \left\{ \frac{\exp(\ln 2/f)}{2} \right\} \quad \text{式(1-11)}$$

$$R_{AB,CD} > R_{BC,DA} \quad \text{式(1-12)}$$

キャリア移動度の温度依存性を解析する場合は、キャリアの散乱に対する平均の緩和時間を  $\langle \tau \rangle$  とすると移動度を次式で表すことができる。

$$\mu = \frac{e}{m^*} \langle \tau \rangle \quad \text{式(1-13)}$$

ここで、 $e$ 、 $m^*$ はそれぞれ電気素量、キャリアの有効質量である。また、複数のキャリアの散乱要因を扱う場合、ある散乱要因による平均の緩和時間 $\langle\tau_i\rangle$ を伴う移動度を $\mu_i$ とすると、移動度を次式で表すことができる。

$$\frac{1}{\mu} = \sum \frac{1}{\mu_i} \quad \text{式(1-14)}$$

## 1.8.目的

本研究では、III 族窒化物半導体を用いた新規性の高い素子作製において、既存の結晶成長手法と比較して多くの有利な特性を有するスパッタリング法に着目した。スパッタリング法はエレクトロニクス産業において重要な手法であるが、III 族窒化物半導体作製への応用例は多くなく、特性の良好な GaN の評価に関する報告はまだ寄せられていなかった。一方で、スパッタリング法を基礎として開発された PSD 法では、既に新規性の高い III 族窒化物半導体素子作製を目指した研究が行われていた。しかし、その詳細な諸物性の評価はまだ十分には行われていなかったため、現状における PSD 法で作製した不純物添加 GaN の諸物性解明のための評価を行うことを目的とした。具体的には、まず PSD 法でノンドーパ GaN 薄膜を作製し、発光特性および質量分析から残留不純物濃度について評価を行い、PSD 法における不純物ドーピング GaN の制御可能なキャリア濃度範囲について検討を行った。その後 n 型および p 型ドーパントとして Si および Mg をドーパした GaN 薄膜を作製し、電気特性を評価することで、不純物濃度とキャリア輸送特性との関係を解明する。また、電気特性の温度依存性の評価からキャリアの輸送特性の解析について検討を行う。最後に、PSD 法で In を GaN へドーパすることで作製した InGaN 混晶を太陽電池へと応用し、その太陽電池特性の制御性について検討を行う。また以上の結果から、本手法の III 族窒化物半導体素子作製への有用性を明らかにする。

## 参考文献

- (1) F. Bechstedt, and J. Furthmüller, *J. Crystal Growth* **246**, 315 (2002).
- (2) Q. Yan, P. Rinke, M. Scheffler, and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 121111 (2009).
- (3) I. Akasaki, and M. Hashimoto, *Solid State Commun.* **5**, 851 (1967).
- (4) H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, *J. Appl. Phys.* **76**, 1363 (1994).
- (5) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
- (6) S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L139 (1992).
- (7) S. Nakamura, *MRS Bulletin* **34**, 101 (2009).
- (8) D. E. Carlson, and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **28**, 671 (1976).
- (9) J. Wu, K. M. Yu, W. Shan, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, W. K. Metzger, and S. Kurtz, *J. Appl. Phys.* **94**, 6477 (2003).
- (10) B. J. Baliga, *IEEE Elect. Device Letters* **10**, 455 (1989).
- (11) S.C. Jain, M. Willander, J. Narayan, and R. V. Overstraeten, *J. Appl. Phys.* **87**, 965 (2000).
- (12) H. Lahrech, P. Vennéguès, O. Tottereau, M. Laügt, P. Lorenzini, M. Leroux, B. Beaumont, and P. Gibart, *J. Crystal Growth* **217**, 13 (2000).
- (13) E. C. H. Kyle, S. W. Kaun, P. G. Burke, F. Wu, Y. -R. Wu, and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **115**, 193702 (2014)
- (14) L. Lugani, M. Malinverni, S. Tirelli, D. Marti, E. Giraud, J. -F. Carlin, C. R. Bolognesi, and N. Grandjean, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 202113 (2014)
- (15) Z. Yang, L. K. Li, and W. I. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1686 (1995).
- (16) H. Shinoda, and N. Mutsukura, *Vacuum* **125**, 133 (2016).
- (17) T. T. A. Tuan, D. -H. Kuo, C. -C. Li, and G. -Z. Li, *Materials Sciences and Applications* **6**, 809 (2015).

- (18) J. W. Shon, J. Ohta, K. Ueno, A. Kobayashi, and H. Fujioka, *Sci. Rep.* **4**, 5325 (2014).
- (19) E. Nakamura, K. Ueno, J. Ohta, H. Fujioka, and M. Oshima, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 051121 (2014).
- (20) T. Itoh A. Kobayashi, J. Ohta, and H. Fujioka, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 142104 (2016).
- (21) T. Watanabe, J. Ohta, T. Kondo, M. Ohashi, K. Ueno, A. Kobayashi, and H. Fujioka, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 182111 (2014).
- (22) H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989).
- (23) S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L139 (1992).
- (24) W. V. Roosbroeck, and W. Shockley, *Phys. Rev.* **94**, 1558 (1954).
- (25) F. H. Gertler, H. B. Snodgrass, and L. Spruch, *Phys. Rev.* **172**, 110 (1968).
- (26) D. M. Eagles, *J. Phys. Chem. Solids* **16**, 76 (1960).

## 第2章 PSD 法で作製したノンドープ GaN の評価

### 2.1. 背景

不純物ドーピングによって GaN の諸物性を制御するには、まず高純度な GaN 薄膜を得る必要がある。一般的に薄膜形成過程において薄膜の原料、装置の構成材料、大気などに由来した不純物が薄膜へ混入することが多く、混入した不純物原子が GaN のバンドギャップ内に準位を形成する場合がある。このような不純物原子がドナー、アクセプタ、または補償中心として機能するため、n 型および p 型伝導の制御が困難となる。Ga サイトへ混入した不純物原子によって形成されるエネルギー準位のうち、原子が 4 価の酸化数を取るようなエネルギー準位がバンドギャップ内に存在する場合、そのエネルギー準位はドナー準位として機能する。同様に、2 価の酸化数を取るバンドギャップ内エネルギー準位はアクセプタ準位として機能する。また、不純物によって形成されるエネルギー準位の伝導帯または価電子帯からの深さに応じて、一般的に浅いドナー（アクセプタ）、または深いドナー（アクセプタ）と呼ぶ。これは、ドナーまたはアクセプタの活性化エネルギーが室温の熱エネルギー（約 26 meV）と比較した大小によって決められる。浅いドナー（アクセプタ）は室温でほぼすべてイオン化しており、深いドナー（アクセプタ）はキャリアのトラップ準位の形成、電子正孔対の発生および再結合を起こす。実際に、バンドギャップ内にドナー準位を形成する不純物として Si および O が知られている。また、一般的に混入頻度の高い C は、III 族原子サイトおよび V 族原子サイトの両方に混入の可能性があり、III 族原子サイトへの混入でドナー、V 族原子サイトへの混入でアクセプタとして機能する。このような不純物を両性不純物と呼ぶ。C と同様に IV 族原子である Si も両性不純物ではあるが、高濃度にドーピングする条件以外では通常 III 族原子と置換することでドナーとなる。また、特に MOCVD 法による p 型 GaN 作製時においては、補償中心となる H が高濃度に混入することが知られている。さらに Ti、Fe、Ni、Cu といった 3d 遷移金属においても、Ga サイトに混入することで、図 2-1 に示すようにバンドギャップ内準位を形成することが知られている。[1]ここで、4+、3+、2+は 3d 遷移金属の酸化数を表しており、バンドギャップ内準位のエネルギーは 2

つの酸化状態における平均値を表している。Ti はバンドギャップ内に 4+/3+ のエネルギー準位を有していることから、GaN 結晶に混入することでドナーとなることがわかる。また Ni および Cu は 3+/2+ のエネルギー準位をバンドギャップ内に有することからアクセプタとなることがわかる。Fe は価電子帯付近に 4+/3+ を、伝導体付近に 3+/2+ のエネルギー準位を有することから、通常、n 型 GaN 作製時には 3+/2+ が、p 型 GaN 作製時には 4+/3+ がそれぞれドーパントを補償する。このように、遷移金属には 2 種類以上の異なる酸化数の準位をバンドギャップ内に形成するものもあり、フェルミエネルギーの値によって半導体中で異なった機能を持つ。

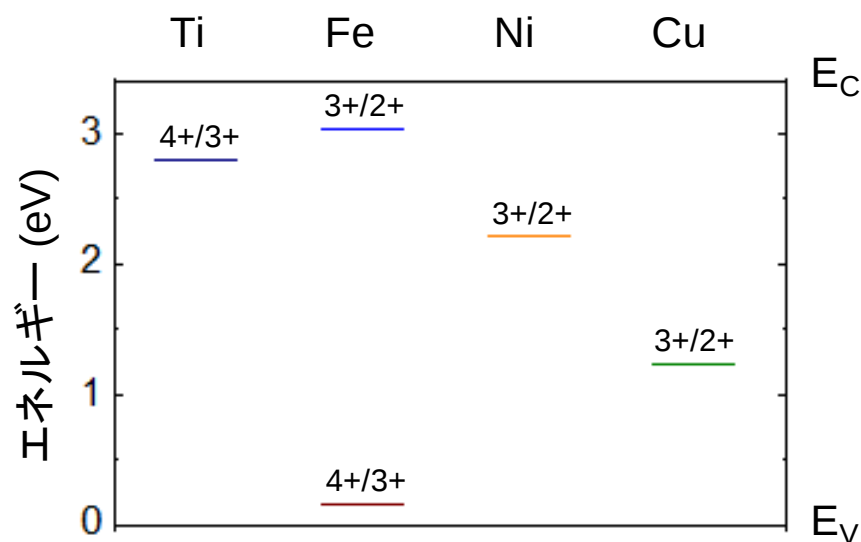


図 2-1 不純物によって形成された  
バンドギャップ内準位[1]

また、構成原子と同族の異種原子は等価電子不純物と呼ぶ。このような不純物はドナーにもアクセプタにもならず基本的に中性であるが、構成原子との電子親和力が大きく異なる場合、等価電子不純物が電荷を帯びることでキャリアをトラップすることがある。以上のように、n 型および p 型ドーピングによる良好な伝導制御を得るためには、これら残留不純

物濃度が低いノンドープ GaN を得ることが重要である。

しかし、スパッタリング法による GaN 薄膜の報告例は少なく、その詳細な諸物性評価に関する検討は十分には行われていない。

第 2 章では、PSD 法で作製のノンドープ GaN 薄膜において、表面平坦性、残留不純物濃度、発光特性について評価を行った。

## 2.2. 実験方法

PSD 法を用いて、ハイドライド気相成長（HVPE）法で作製されたバルク GaN 基板上にノンドープの GaN を約 1  $\mu\text{m}$  堆積した。表面構造の観察に原子間力顕微鏡（AFM）、残留不純物濃度の定量に二次イオン質量分析（SIMS）法、発光特性の評価にフォトルミネッセンス（PL）法を用いた。SIMS 測定は、Evans Analytical Group Inc. に依頼した。また、PL 法による発光特性評価用の試料には GaN テンプレート基板を用いた。ここで GaN テンプレート基板は、サファイア基板上に MOCVD 法または HVPE 法で GaN を堆積した基板を意味する。

## 2.3. 表面平坦性および残留不純物濃度の評価

まず、PSD 法によるノンドープ GaN 薄膜の表面平坦性を評価した。図 2-2 に示した AFM による表面観察の結果から、表面平坦性を表す二乗平方根（RMS）粗さの値は 0.198 nm と小さい値を取っており、平坦な薄膜形成を確認できた。また、Si、C、H、O、Fe、Ti、Ni、Cu について行った SIMS 測定の結果を表 2-1 に示す。もっとも濃度の高い H および Ni で検出限界である  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下と低濃度であり、また他の元素についてもそれぞれ  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下と低濃度であることがわかった。したがって、PSD 法で作製したノンドープ GaN 薄膜において、バンドギャップ内にエネルギー準位を形成する不純物原子の濃度は低く、ドーピングによって広範囲なキャリア濃度で n 型および p 型伝導制御の達成を期待できる結果となった。

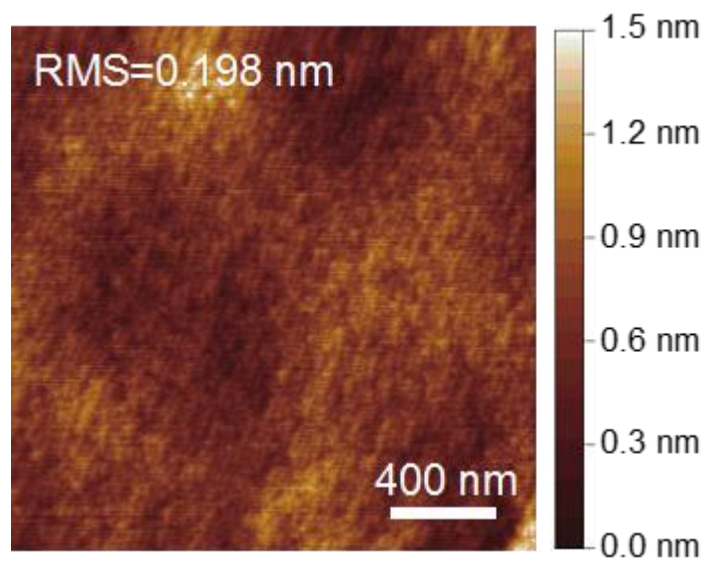


図 2-2 ノンドープ GaN 表面の AFM 像

(単位:  $\text{cm}^{-3}$ )

| 残留不純物 | 濃度                    |
|-------|-----------------------|
| Si    | $1 \times 10^{16}$ 以下 |
| C     | $1 \times 10^{16}$ 以下 |
| H     | $2 \times 10^{16}$ 以下 |
| O     | $1 \times 10^{16}$ 以下 |
| Fe    | $1 \times 10^{15}$ 以下 |
| Ti    | $1 \times 10^{14}$ 以下 |
| Ni    | $2 \times 10^{16}$ 以下 |
| Cu    | $1 \times 10^{16}$ 以下 |

表 2-1 SIMS 測定による残留不純物濃度の定量

#### 2.4. 発光特性の評価

PSD 法で作製したノンドーブ GaN 薄膜について、低温 PL 測定 ( $T=16\text{ K}$ ) を用いて発光特性を評価した。図 2-3 にその結果を示す。また、得られた発光の光子エネルギーと発光再結合過程をまとめた結果を表 2-2 に示す。

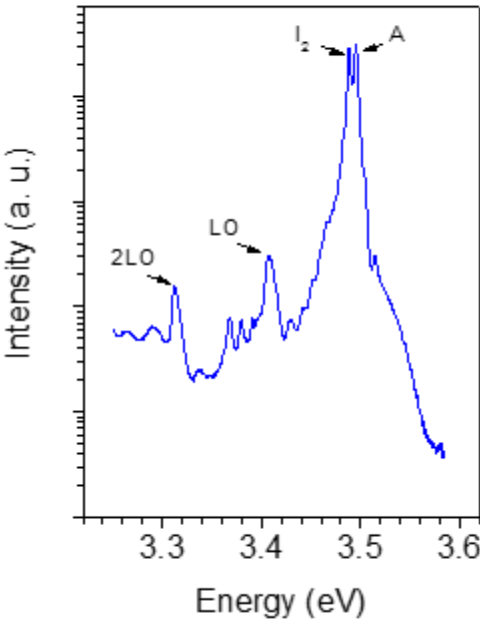


図 2-3 ノンドーブ GaN の  
低温 ( $T=16\text{ K}$ ) PL スペクトル

| (単位: eV) |       |       |       |
|----------|-------|-------|-------|
| A        | $I_2$ | 1LO   | 2LO   |
| 3.495    | 3.488 | 3.407 | 3.312 |

表 2-2 低温 PL ( $T=16\text{ K}$ ) 測定で得られた  
発光と光子エネルギー

得られた発光スペクトルから、光子エネルギー3.495 eVに自由励起子 A 発光を、3.514 eV に B 発光を観測した。また A 発光から 7 meV 低エネルギー側に中性ドナー束縛励起子発光 ( $I_2$ ) を、A 発光から 88.0 および 182.7 meV 低エネルギー側に 1 次および 2 次の縦型光学フォノンを伴ったバンド端近傍発光 (1LO および 2LO) を観測した。またバンド端近傍発光より低エネルギー領域において、GaN 薄膜表面および GaN 薄膜とサファイア基板界面の反射光によるファブリー・ペロー干渉に起因したピークが微弱な強度で観測された。このように PSD 法で作製したノンドープ GaN 薄膜の発光特性は、他の成長手法で作製した既存の試料と同様な定性的説明が可能であることがわかった。

次に A 発光の光子エネルギーについてより詳細に評価を行った。GaN 結晶が応力を受け歪むことでバンドギャップが変化し、それを受けて A 発光は次式に従った光子エネルギーを示すことが知られている。[2]

$$E_A = E_A(0) + a_1 \varepsilon_{zz} + a_2 (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + b_1 \varepsilon_{zz} + b_2 (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \quad \text{式(2-1)}$$

ここで、 $E_A(0)$ は 0 K における A 発光の光子エネルギーで、 $a_1$  および  $a_2$  は静水圧変形ポテンシャル、 $b_1$  および  $b_2$  はそれぞれ二軸性歪における正方晶変形ポテンシャルである。変形ポテンシャルの下付きの数字は、1 が c 軸方向、2 が面内方向を表している。 $\varepsilon_{ii}(ii=xx, yy, zz)$  は  $i$  方向に垂直な面の  $i$  方向の歪を表しており、二軸性歪  $\varepsilon_{ii}$  は以下の式で表される。

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{\parallel} = (a_s - a_0)/a_0 \quad \text{式(2-2)}$$

$$\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{\perp} = (c_s - c_0)/c_0 \quad \text{式(2-3)}$$

$$\varepsilon_{\perp} = -2C_{13}/C_{33} \varepsilon_{\parallel} \quad \text{式(2-4)}$$

ここで、 $a$  および  $c$  はそれぞれ  $a$  軸および  $c$  軸方向の格子定数であり、下付きの  $s$  および  $0$  はそれぞれ試料および基板を表す。また、 $C_{13}$  および  $C_{33}$  は GaN の弾性定数である。図 2-4 に応力歪と A 発光の光子エネルギーの関係について、式(2-2)から式(2-4)を用いた計算値と、PSD 法で作製した試料、また参考値[2 - 5]を載せた。作製した試料には、サファイア基板上に MOCVD 法で GaN を堆積したテンプレート基板を用いた。また参考値として記載した試料は、MOCVD 法で作製したサファイア基板上ノンドープ GaN および 6H-SiC 基板上ノンドープ GaN 、HVPE 法で作製したノンドープの自立バルク GaN である。式(2-2)で計算に用いた変形ポテンシャル[6]を表 2-3 に示す。

| (単位: eV) |       |       |       |
|----------|-------|-------|-------|
| $a_1$    | $a_2$ | $b_1$ | $b_2$ |
| 6.5      | 11.2  | 4.9   | -5.0  |

表 2-3 静水圧変形ポテンシャルおよび  
正方晶変形ポテンシャル[6]

また、式(2-3)で用いる  $c$  軸格子定数は GaN 0002 回折に対して X 線  $2\theta/\omega$  スキャン測定を行うことで得た。自立バルク GaN は基板に起因する応力を受けることはないが、サファイア基板上または SiC 基板上に作製した GaN 薄膜は面内方向に基板からそれぞれ圧縮応力または引張応力を受け、またそれにしたがって  $c$  軸方向にそれぞれ引張応力または圧縮応力が生じる。その結果、A 発光の光子エネルギーは、応力を受けていない自立バルク GaN と比較して、高エネルギー側または低エネルギー側に生じる。実際に、図 2-4 に示す実験値において、サファイア基板上 GaN 薄膜は自立バルク GaN に対して高エネルギー側へ、SiC 基板上 GaN 薄膜は低エネルギー側へシフトしていることがわかる。PSD 法で作製した試料におい

でも、サファイア基板から受ける圧縮応力に起因した A 発光光子エネルギーの高エネルギーシフトを観測した。また、PSD 法で作製した試料の A 発光の光子エネルギーは、MOCVD 法で作製した試料よりも大きくシフトしていることがわかる。A 発光の光子エネルギーのシフトには、基板の種類、バッファー層の有無、成長膜厚といった試料構造における要因や、成長温度、冷却プロセス、格子緩和の有無、ドーピング[7]および点欠陥濃度といった多くの要因が挙げられる。そのため、光子エネルギーシフトの試料間での比較について定量的な議論をすることが難しい。[8, 9]一般的なノンドープ GaN 薄膜作製において、通常 Si、C、O といった不純物混入の可能性が高いことから、点欠陥濃度に着目して定性的な解析を検討

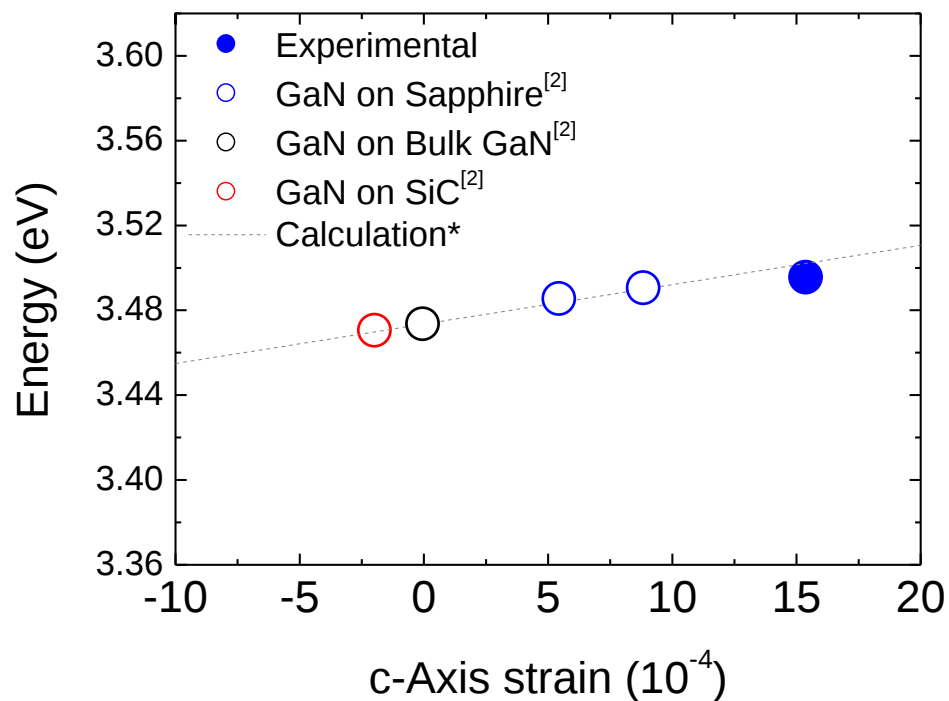


図 2-4 応力歪に対する

自由励起子 A 発光の光子エネルギー

した。Kisielowski らによると、より小さな半径を有する原子が Ga サイトへ混入することで c 軸格子定数の歪が負の方向へシフトする。[10]Si、C、O の原子半径は Ga よりも小さいため、これらの混入は c 軸格子定数の負の方向への歪および A 発光光子エネルギーの低エネルギーシフトを引き起こす。PSD 法で作製した試料は 2.3 節で述べたように Si、C、O といった残留不純物濃度が低い。したがって、このような残留不純物濃度の差に起因して、PSD 法で作製した試料の A 発光光子エネルギーが高エネルギー側へシフトしたと示唆される。

次に、このような A 発光について温度依存性を評価した。測定温度範囲を 16 から 280 K として測定した PL スペクトルを図 2-5 に、PL 測定から得られた A 発光の光子エネルギー温度依存性を図 2-6 に示す。

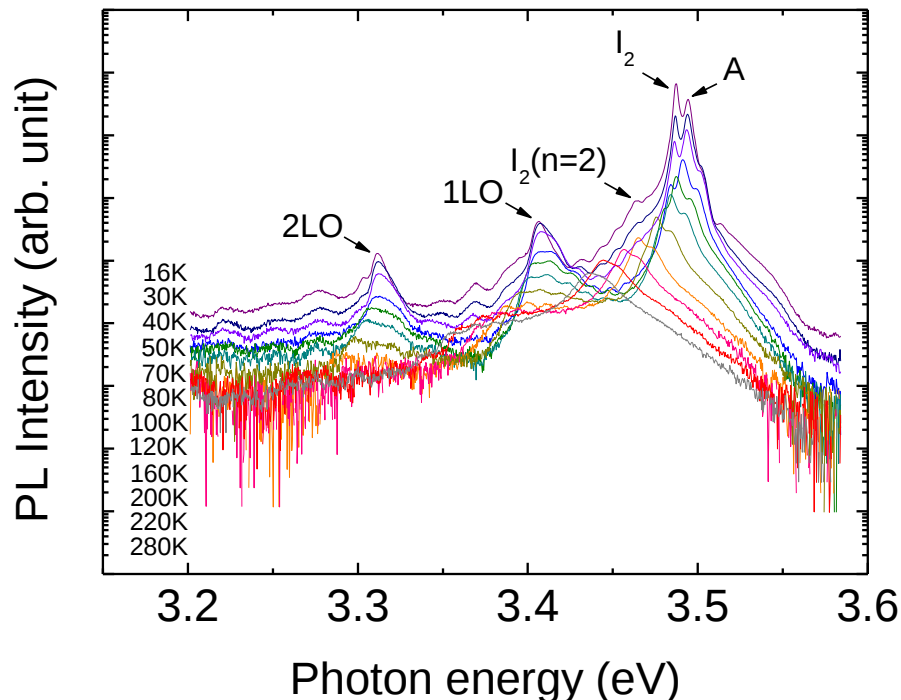


図 2-5 PL スペクトルの温度依存性

図 2-5 に示す PL スペクトルにおいても、図 2-3 と同様の発光が観測された。 $I_2$  発光の光子エネルギーは 16 K から温度の上昇に伴って低エネルギー側にシフトしており、70 K で消光した。一方で、 $I_2$  発光の光子エネルギーは自由励起子 A 発光より束縛エネルギーだけ低エネルギー側に観測されるため、図 2-3 から  $I_2$  の束縛エネルギーは 7 meV 程度であることがわかる。消光した温度 70 K は、中性ドナーに束縛されていた励起子を解離する熱エネルギーと整合性の取れる温度であり、70 K 以上で中性ドナー束縛励起子が自由励起子となっていることがわかる。A 発光といったバンド端近傍の発光において、温度上昇によるバンドギ

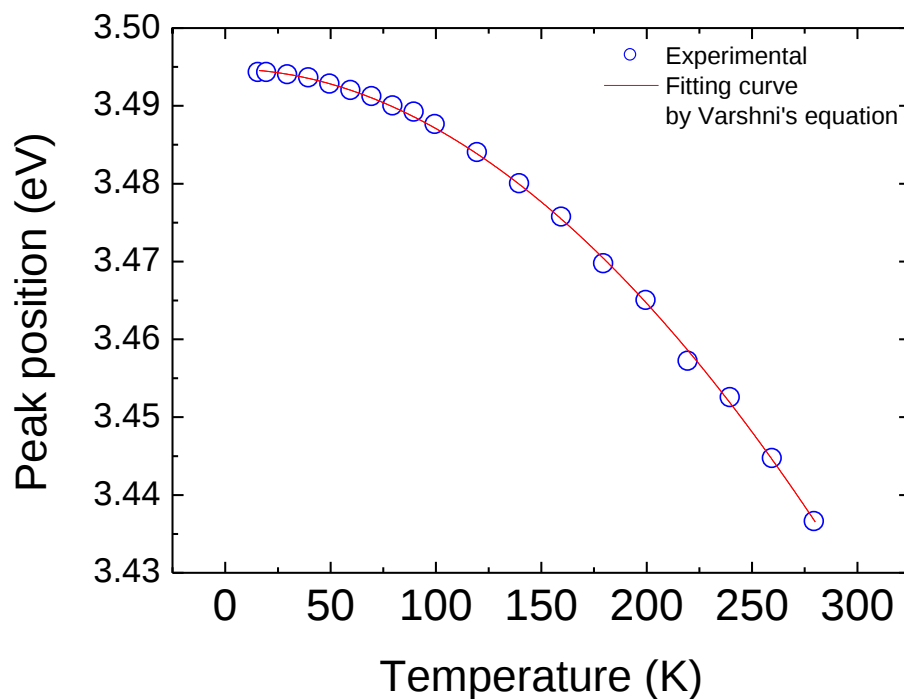


図 2-6 自由励起子 A 発光の  
光子エネルギー温度依存性

ャップ減少に伴って光子エネルギーが低エネルギー側へシフトすることが知られており、これを次式に示す Varshni の半経験則で表すことができる。[11]

$$E(T) = E(0) - \alpha T^2 / (\beta + T) \quad \text{式(2-5)}$$

ここで  $E(0)$  は 0 K における発光の光子エネルギー、 $\alpha$  および  $\beta$  はそれぞれフィッティング・パラメーターである。半導体のバンドギャップの温度依存性はさまざまな要因によって決定されるため、 $\alpha$  と  $\beta$  の値から試料の物性について説明することは難しい。経験上、 $\beta$  の値はしばしば材料のデバイ温度程度の値になることが一般的に知られている。図2-6に実験値および実験値に対する式(2-5)を用いたフィッティング結果を示した。

実験値とフィッティング曲線はよく一致しており、 $E(0)$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  をそれぞれ 3.496 eV、 $-6.6 \times 10^{-4}$  eV

| 試料構造        | $\alpha$ ( $\times 10^{-4}$ eV K $^{-1}$ ) | $\beta$ (K) | Reference |
|-------------|--------------------------------------------|-------------|-----------|
| GaN/サファイア基板 | 6.6                                        | 605         | This work |
| GaN/サファイア基板 | 5.08                                       | -996        | 7         |
| GaN/サファイア基板 | 7.2                                        | 600         | 8         |
| GaN/サファイア基板 | 9.39                                       | 772         | 6         |
| バルクGaN      | 10.8                                       | 745         | 6         |
| GaN/サファイア基板 | 3.75                                       | 270         | 9         |
| GaN/サファイア基板 | 3.75                                       | 310         | 9         |
| GaN/サファイア基板 | 8.32                                       | 835.6       | 10        |
| GaN/サファイア基板 | 10.9                                       | 1194        | 10        |

表 2-4 GaN のバンドギャップ温度依存性に対する

Varshni 則のフィッティング・パラメーター

$K^{-1}$ 、605 Kと見積もることができた。表2-4に参考として自由励起子A発光またはB発光の光子エネルギー温度依存性において、PL 発光スペクトルまたは反射スペクトルから求めた Varshni 則の定数を記載する。[12 - 16]

## 2.5. まとめ

PSD 法を用いてノンドープ GaN 薄膜を作製したところ、RMS 値 0.198 nm と表面平坦性が良好であり、SIMS 測定の結果からすべての元素で  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下と残留不純物濃度が低いことがわかった。したがって、ドーピングによる広範囲なキャリア濃度での n 型および p 型伝導制御が可能であることが示唆された。低温 PL 測定の結果からは、明瞭な自由励起子 A 発光を観測し、その光子エネルギーは GaN/サファイアテンプレート基板から受ける応力と整合性のあることがわかった。さらに、A 発光光子エネルギーの温度依存性は、半導体のバンドギャップ温度依存性の評価に用いられてきた Varshni による半経験則とよく一致していることがわかった。このように PSD 法で作製した GaN 薄膜は、高品質であり、光学特性を他の結晶成長手法から得られた単結晶 GaN 薄膜と同様の評価法によって説明可能であることがわかった。また残留不純物濃度の低さからバンドギャップ内準位が十分低いことが示唆され、良好な伝導制御を可能とする GaN 薄膜が作製可能であることを解明した。

## 参考文献

- (1) U. Gerstmann, A. T. Blumenau, and H. Overhof, Phys. Rev. B **63**, 075204 (2001).
- (2) W. Shan, R. J. Hauenstein, A. J. Fischer, J. J. Song, W. G. Perry, M. D. Bremser, R. F. Davis, and B. Goldenberg, Phys. Rev. B **54**, 13460 (1996).
- (3) R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, and M. Ilegems, Phys. Rev. B **4**, 1211 (1971).
- (4) B. Monemar, Phys. Rev. B **10**, 676 (1974).
- (5) W. Shan, T. J. Schmidt, X. H. Yang, S. J. Hwang, J. J. Song, and B. Goldenberg, Appl. Phys. Lett. **66**, 985 (1995).
- (6) R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, Y. Kawakami, and A. A. Yamaguchi, Phys. Rev. B **81**, 155202 (2010).
- (7) K. Pakula, A. Wyszomolek, K. P. Korona, J. M. Baranowski, R. Stępniewski, I. Grzegory, M. Boćkowski, J. Jun, S. Krukowski, M. Wróblewski, and S. Porowski, Solid State Commun. **97**, 919 (1996).
- (8) B. Monemar, J. P. Bergman, I. A. Buyanova, W. Li, H. Amano, and I. Akasaki, MIJ-NSR **1**, e2 (1996).
- (9) O. Lagerstedt, and B. Monemar, Phys. Rev. B **19**, 3064 (1979).
- (10) C. Kisielowski, J. Krüger, S. Ruvimov, T. Suski, J. W. Ager III, E. Jones, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, and E. R. Weber, M. D. Bremser, and R. F. Davis, Phys. Rev. B **54**, 17745 (1996).
- (11) Y. P. Varshni, Physica **34**, 149 (1967).
- (12) H. Teisseyre, P. Perlin, T. Suski, I. Grzegory, S. Porowski, J. Jun, A. Pietraszko, T. D. Moustakas, J. Appl. Phys. **76**, 2429 (1994).
- (13) O. Lagerstedt and B. Monemar, J. Appl. Phys. **45**, 2266 (1973).
- (14) M. Ilegems, R. Dingle, and R. A. Cogan, J. Appl. Phys. **43**, 3797 (1972).
- (15) A. K. Viswanath, J. I. Lee, C. R. Lee, J. Y. Leem, and D. Kim, Solid State Commun. **108**, 483

(1998).

(16) W. Shan, T. Schmidt, X. H. Yang, J. J. Song, and B. Goldenberg, J. Appl. Phys., **79**, 3691

(1996).

## 第3章 PSD 法で作製した Si ドープ GaN の評価

### 3.1. 背景

現在 GaN 結晶への n 型ドープには Si を用いるのが一般的であり、作製する半導体素子に応じてドープする Si 濃度を制御する必要がある。GaN 結晶が n 型伝導を示すには、活性な Si ドーパントがアクセプタより高濃度である必要があり、その Si ドーピングによる電子濃度制御は一般的に  $10^{16}$  から  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の範囲で行なわれている。

MOCVD 法による n 型 GaN の作製では、III 族原料の前駆体である TMGa や MOCVD 装置に用いられるサセプタ・反応炉壁から Si、C、O といった不純物が意図せず結晶内に取り込まれることが知られている。[1]これらの混入はドーピングによる GaN 結晶の電子濃度制御性を損なう結果となる。また、所望の電気特性を有する半導体素子を作製するには、ドーピング濃度の緻密な制御が必要となる。

第 3 章では、PSD 法で作製した Si ドープ GaN の電子濃度の制御性および電子輸送特性の調査を目的とした評価を行った。

### 3.2. 実験方法

PSD 法で基板上に Si ドープの GaN 薄膜を約  $1 \mu\text{m}$  堆積した。成長用基板は、ドープ濃度  $[\text{Si}] \geq 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の試料に対して Fe ドープの半絶縁性 GaN/サファイアテンプレート基板（転位密度:  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ ）を、ドープ濃度  $[\text{Si}] < 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の試料に対しては HVPE 法で作製した自立 GaN 基板（転位密度:  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ ）を用いた。Si ドーピング濃度は  $10^{16}$  から  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  とした。作製した GaN 薄膜に対して、ホール効果測定用に、Van der Pauw 法のクローバー型パターンをフォトリソグラフィと ICP ドライエッチングを用いて作製し、Ti(20 nm)/Al(60 nm)/Ti(20 nm)/Au(50 nm) 電極を堆積した。

電気特性の評価として用いたホール効果測定では、ResiTest8400（Toyo Corp.）と、解析プロトコル ASTM standard F76[2]を用いて行った。ホール因子は 1 とした。構造特性の評価に SIMS 測定、光学特性の評価に PL 測定を用いた。

### 3.3. PSD 法による GaN への Si ドーピング制御性

PSD 法による Si ドーピング制御性を検証するために、Si ドーピング濃度を  $10^{17}$  から  $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  の範囲で段階的に増加させた GaN 薄膜を作製し、その SIMS 測定を Si ドープ GaN から基板方向に対して行った。サンプル構造は、Si ドープ GaN(約 0.5  $\mu\text{m}$ )/ノンドープ GaN(0.6  $\mu\text{m}$ )/自立 GaN 基板とした。図 3-1 に SIMS 測定によって得られた Si、O の深さ方向の濃度分布を示す。

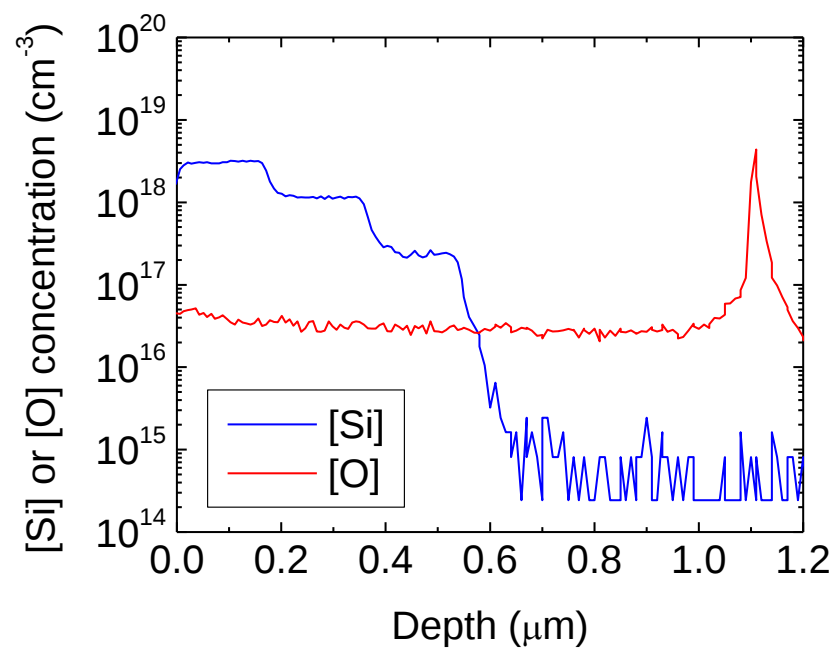


図 3-1 PSD 法で Si ドープ濃度を段階的に変化させて  
作製した GaN の Si と O の深さ濃度分布

基板と成長膜界面では、濃度  $5 \times 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  の O を検出した。これは、成長用基板をチャンバ

内に導入する際に、大気中の O が基板表面に付着したことに起因すると考えられる。深さ 0.0 から 1.0  $\mu\text{m}$  の範囲では、O 濃度は約  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  で一定に保たれており、O 濃度は Si ドーピング濃度に依存しないことがわかった。この結果から、O の混入は結晶成長条件に内因するものではないことが示唆され、成長基板導入の際に持ち込まれるような外因性の O 濃度を低減することで成長膜に取り込まれる濃度を低減できるものと考えられる。深さ方向の Si 濃度分布から、ドーピング濃度を段階的に変化させた GaN の Si 濃度は深さ方向に対してそれぞれ均一な濃度を保持していることがわかった。また異なるドーピング濃度の GaN の界面、Si ドープ GaN とアンドープ GaN の界面がそれぞれ急峻であることから、緻密なドーピング濃度の制御が可能であることがわかった。これらの結果から、PSD 法による GaN の n 型ドーピングでは、異なるドーピング濃度の GaN 界面で急峻な濃度勾配が得られ、さらに深さ方向に均一なドーピング濃度を保持する制御性があることがわかった。

### 3.4. Si ドープ GaN の発光特性

PSD 法で作製した室温の電子濃度  $6.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  である Si ドープ GaN について、PL 測定 of 温度依存性から発光特性を評価した。図 3-2 にその結果を示す。測定温度範囲は 16 から 280 K とした。PL 測定の励起光源には 325 nm の発光波長を持つヘリウムカドミウムレーザーを用い、2 mW の強度で照射した。その結果、16 K で光子エネルギー 3.487 eV に中性ドナー束縛励起子 ( $I_2$ ) の発光ピークを観測した。また、 $I_2$  の発光ピーク位置より 94 meV 低エネルギー側である 3.393 eV に縦型光学 (LO) フォノンを伴ったバンド端近傍の発光を観測した。また 2.4 節と同様に、 $I_2$  発光は温度上昇に対してバンドギャップ減少に従った低エネルギーシフトを示した。このように PSD 法で作製した Si ドープ GaN は、既存の評価手法と同様に発光特性に関する定性的な説明が可能であることがわかった。

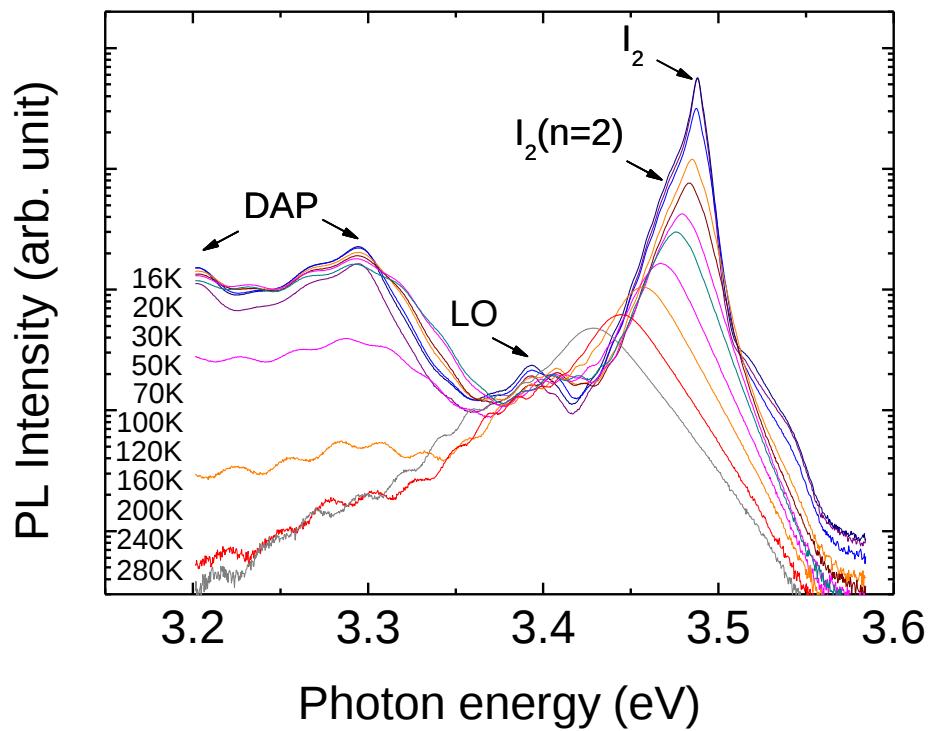


図 3-2 Si ドープ GaN の光学特性の温度依存性

### 3.5. Si ドープ GaN の電子濃度と電子移動度の関係

PSD 法で作製した Si ドープ GaN 薄膜について不純物濃度と電子の輸送特性を評価した。

図 3-3 に Si ドープ GaN の電子移動度とドーピング濃度の関係およびそのフィッティング曲線を示す。電子濃度の減少に対して電子移動度は S 字曲線を描くように増加していることがわかる。

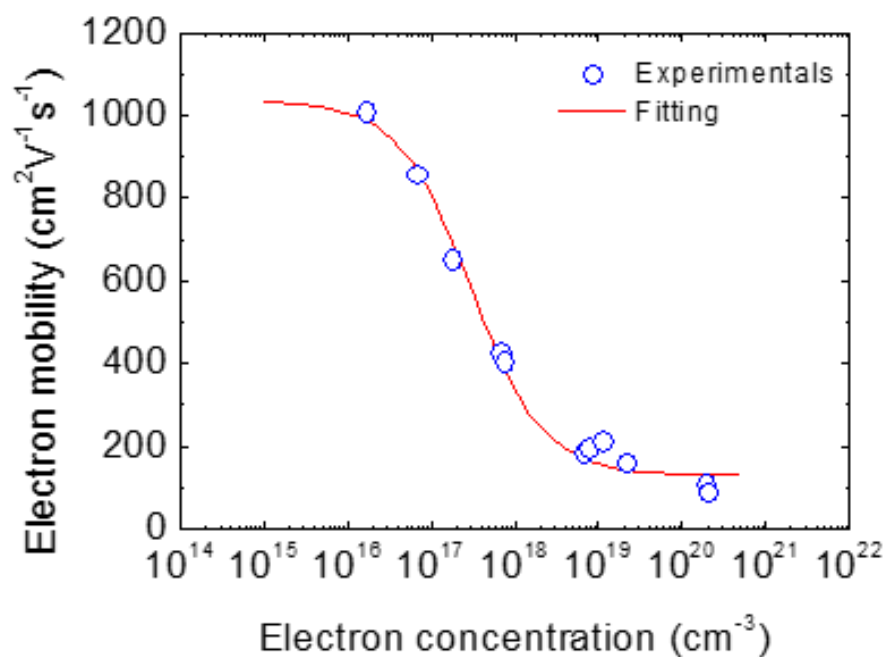


図 3-3 Si ドープ GaN の電子濃度と電子移動度の関係

このような電子濃度と電子移動度の関係は、次式に示す Caughey-Thomas のモデル[3]に合うことが知られている。

$$\mu(N) = \mu_{\min} + \frac{\mu_{\max} - \mu_{\min}}{1 + \left(\frac{N}{N_g}\right)^\gamma} \quad \text{式(3-1)}$$

ここで、 $\mu_{\max}$ ,  $\mu_{\min}$ ,  $N_g$  はフィッティング・パラメーターで、 $\gamma$  は n 型で 1 の値をとる。ドナーは室温ですべて活性化していると仮定し、 $N$  を電子濃度に置き換えてフィッティングを行った。その結果、PSD 法によって作製した Si ドープ GaN に対して  $\mu_{\max} = 1035 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\mu_{\min}$

$= 130 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $N_g = 3.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を得た。一方で Mnatsakanov ら[4]によって、MOCVD 法によって作製した Si ドープ GaN に対する同様のフィッティングから、 $\mu_{\max} = 1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\mu_{\min} = 55 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $N_g = 2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ が得られている。これらの結果は、PSD 法で作製した Si ドープ GaN は MOCVD 法で作製した試料と同等以上に高い  $\mu_{\max}$ ,  $\mu_{\min}$  を得られることを示唆している。実際に PSD 法で作製した Si ドープ GaN の室温での電子濃度と電子移動度は、もっとも低濃度ドープの試料でそれぞれ  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  と  $1008 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、またもっとも高濃度ドープの試料でそれぞれ  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  と  $110 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と高い値を示した。このような PSD 法で作製した低濃度 Si ドープ GaN 薄膜の電子移動度は MOCVD 法で作製した試料と比較しても遜色ない値である。また、高濃度 Si ドープ GaN 薄膜は、表 3-1 に示すように同じ抵抗率を持つ ITO (Indium Tin Oxide) [5]に比べて高い電子移動度および低い電子濃度を有していることが。作製した試料が ITO と比較して低電子濃度であることから、特に近赤外光以上の長波長領域における透過率がより高い透明電極としても有望であることが示唆される。さらに p 型電極と ITO 導電膜を高濃度ドープの Si ドープ GaN とトンネル接合に置き換えることで、素子の直列抵抗の低減を期待できる。また電子濃度  $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  といった高濃度ドープ領域において、MOCVD 法で作製した試料では N サイトに混入した Si がドナーを補償するため、一般的にこのような高い電子濃度を得ることは困難である。このことから PSD 法は高濃度 Si ドープ GaN 作製に有用な手法であることがわかった。

|                                                       | GaN                   | ITO                        |
|-------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| 電子濃度 ( $\text{cm}^{-3}$ )                             | $2.0 \times 10^{20}$  | $8 - 13 \times 10^{20}$    |
| 電子移動度 ( $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) | 110                   | 24 - 27                    |
| 比抵抗 ( $\Omega \text{ cm}$ )                           | $2.85 \times 10^{-4}$ | $1.8 - 2.5 \times 10^{-4}$ |

表 3-1 高濃度 Si ドープ GaN と ITO の電気特性の比較

### 3.6. Si ドープ GaN の電気特性の温度依存性

つぎにPSD法によって作製したSi ドープGaNの電子濃度の温度依存性を図3-4に示す。作製

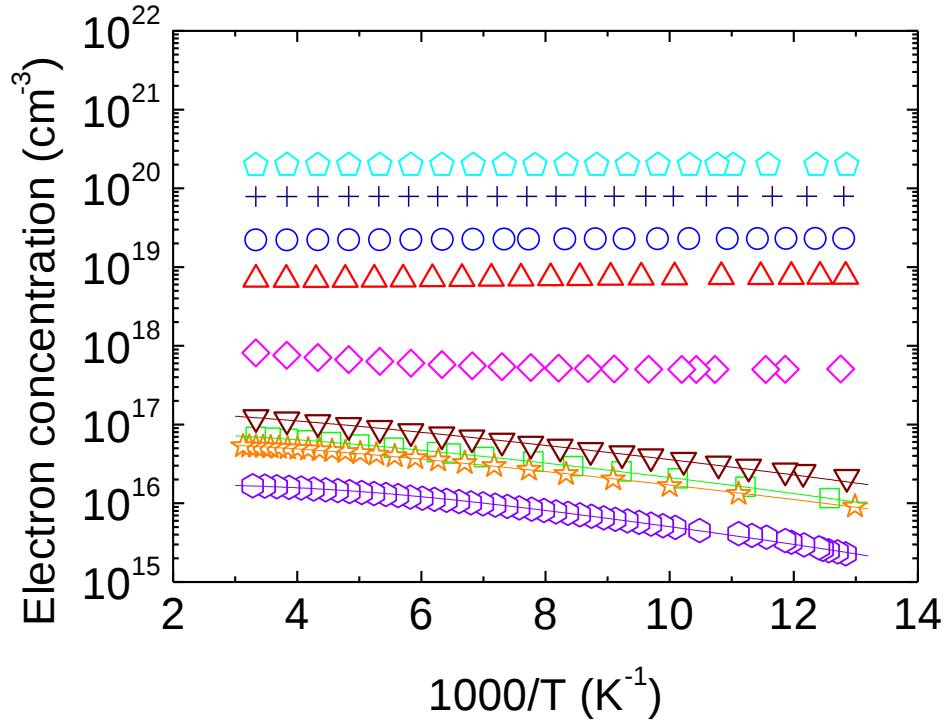


図 3-4 Si ドープ GaN の電子濃度の温度依存性

した試料の電子濃度は $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲であり、測定温度を77から300 Kの範囲で行った。電子濃度 $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の試料は温度変化に対して電子濃度の変化は観測されなかった。このような特性は、Siの高濃度ドーピングによって作製したGaNが縮退半導体となっていることを示唆している。MOCVD法でSi濃度 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度に高濃度ドーピングしたGaNの場合、自己補償効果によって一部のSi原子がドナーとして不活性である[6]ことや窒化シリコンを形成する[7]ことがある。その場合、ドーピングしたSi濃度から予期される電子濃度を得ることはできず、移動度の低下を引き起こす結果となる。しかし、PSD法で作製したGaNについて、電子濃度とシリコン濃度がほぼ等しく、 $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ といった高濃度ドーピング領

域においても良好な電子移動度を示していることから、自己補償効果や窒化シリコンの形成という問題が無視できる程度であると考えられる。

次に、PSD法によって作製したドーピング濃度 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下の試料に対して、次式で示す電荷中性条件を用いてフィッティングを行い、Siドーパントの活性化エネルギーを見積もった。

$$n + N_A^- = p + \sum_{i=1}^m \frac{N_{Di}}{1 + g \exp\left(\frac{E_{Di} - E_F}{k_B T}\right)}, \quad \text{式(3-2)}$$

ここで、 $i$  ( $= 1, 2$ ) はドナーの種類を表し、 $n$ と $p$ はそれぞれ電子濃度と正孔濃度である。 $N_A^-$ と $N_{Di}$ 、 $E_F$ はそれぞれイオン化アクセプタ濃度、ドナー濃度、フェルミエネルギーであり、 $g$ は伝導帯の縮退因子で2の値をとる。フィッティングの結果得られたパラメーターを表3-2にまとめた。ドナー濃度 $N_{D1}$ と $N_{D2}$ は、SIMS測定の結果からそれぞれSi濃度とO濃度と考えられる。補償効果の要因となるアクセプタの濃度はSiドーピング濃度にしがってわずかに増加によらず $1.7 \pm 0.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ でほぼ一定の値を示した。作製したGaNに含まれるアクセプ

| $\Delta E_{D1} \text{ (meV)}$ | $[N_{D1}] \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ | $\Delta E_{D2} \text{ (meV)}$ | $[N_{D2}] \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ | $[N_A] \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ |
|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 21.1                          | $1.79 \times 10^{17}$               | 39.5                          | $9.45 \times 10^{15}$               | $3.19 \times 10^{16}$            |
| 22.0                          | $9.32 \times 10^{16}$               | 41.6                          | $1.40 \times 10^{16}$               | $2.45 \times 10^{16}$            |
| 22.9                          | $5.46 \times 10^{16}$               | 44.6                          | $1.84 \times 10^{16}$               | $1.20 \times 10^{16}$            |
| 23.4                          | $1.92 \times 10^{16}$               | 46.8                          | $1.01 \times 10^{16}$               | $1.14 \times 10^{16}$            |

表 3-2 電荷中性条件から見積もったドナー、  
アクセプタ濃度、およびドナーの活性化エネルギー

タとして考えられるものには、C、ガリウム空孔、ガリウム空孔とOの複合体が挙げられる。

式(3-2) を用いて見積もったSiドナーおよびOドナーの活性化エネルギーをイオン化ドナー濃度 ( $N_D^+ = N_{D1} + N_{D2}$ ) 別にプロットした結果とそのフィッティング曲線を図3-5に示す。

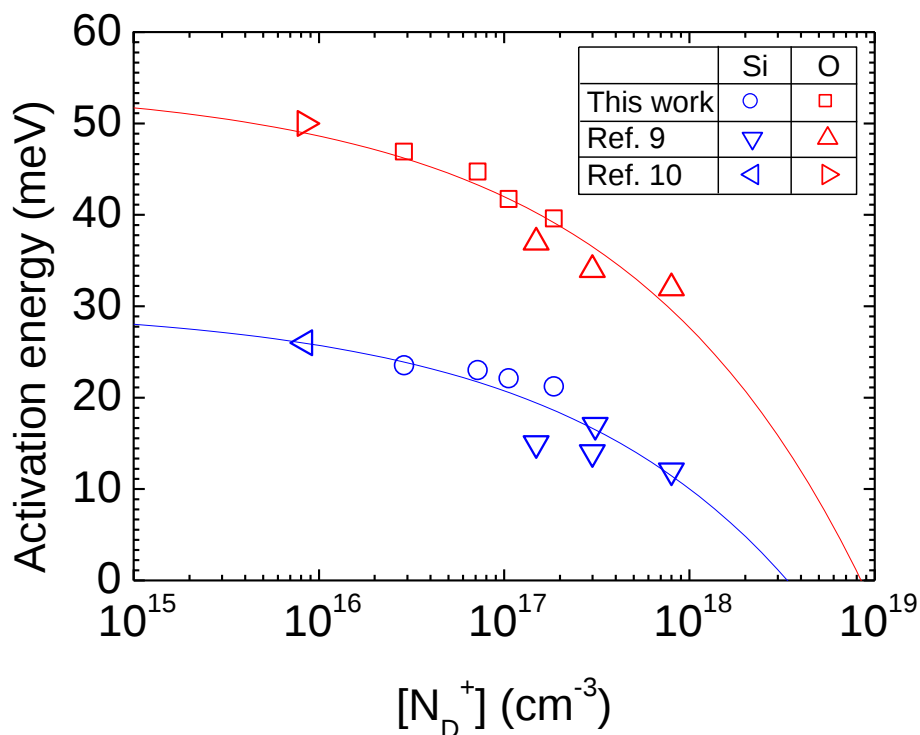


図 3-5 シリコン、酸素ドナーの  
活性化エネルギーのイオン化ドナー濃度依存性

自由キャリアによるクーロンポテンシャルのスクリーニングとイオン化ドナーのクーロンポテンシャルが重なることで、活性化エネルギーは次式に示すようにイオン化ドナー濃度の1/3乗根に比例して減少する。

$$E_D = E_{D0} - a(N_D^+)^{1/3} \quad \text{式(3-3)}$$

ここで  $a$  と  $E_{D0}$  はフィッティング・パラメーターであり、 $E_{D0}$  は伝導帯からみたドナー準位の深さである。また、Si ドナー、O ドナーは室温ですべてイオン化していると仮定した。また Götz らによって得られたデータ[8]、Look らによって得られたデータ[9]も併せて記載した。表 3-2 に示すように、Si ドーピング濃度を減少させるにつれて Si の活性化エネルギーは 21.1 meV から 23.4 meV へ増加した。フィッティングの結果、Si ドナーの  $a$  と  $E_{D0}$  はそれぞれ  $2.0 \times 10^{-5} \text{ meV cm}^{-1}$  と 30.0 meV であった。この値は磁気光学によって求めた値、 $a = 2.1 \times 10^{-5} \text{ meV cm}^{-1}$ [10]と  $E_0 = 29.0 \text{ meV}$ [11]とよく一致している。一方で、O ドナーの  $a$  と  $E_0$  はそれぞれ  $3.0 \times 10^{-5} \text{ meV cm}^{-1}$  と 54.4 meV であった。O ドナーについては、過去の報告例において、32 meV[12]から 78 meV[13]と値が広範囲に及んでいるため、報告例との比較が実験値の確からしさを支持する理由としては不十分であり、より詳細な検討が必要である。

| $E_{D0}$ (Si)<br>(meV) | $E_{D0}$ (O)<br>(meV) | $a$ (Si)<br>$\times 10^{-5}$ | $a$ (O)<br>$\times 10^{-5}$ |
|------------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 30.0                   | 54.4                  | 2.0                          | 3.0                         |

表 3-3 シリコンおよび酸素ドナー準位の  
伝導体下端からの深さと  $a$  値

次に、異なるドーピング濃度ごとに作製した Si ドープの GaN について、電子移動度の温度依存性を検討した。室温の電子濃度が  $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以上である高濃度ドープの試料については、温度に対して電子移動度の値に大きな変化は見られなかった。これは、前述のように試料が縮退半導体となっており、もっとも移動度を制限しているイオン化不純物による散乱の効果が温度に対してほぼ一定であることに起因している。室温電子濃度が  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$

未満となるような、より低濃度ドーパの試料ではいずれの試料も電子移動度が温度依存性を示した。電子移動度は、室温から温度低下にともなって上昇した後、ピークに達し、その後低下した。このような電子移動度の挙動を説明する電子の散乱機構については3.7節で詳細を述べる。低温域における電子移動度のピーク値については、より低濃度ドーパの試料が高い値を示しており、もっとも低濃度ドーパの試料で  $1920 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $T=136 \text{ K}$ ) という値を示した。

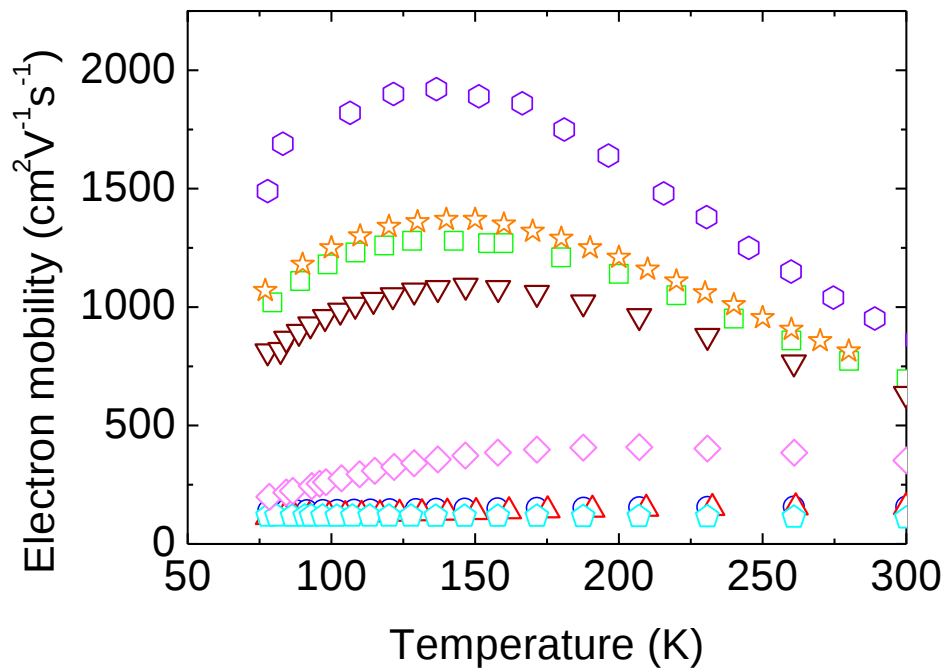


図 3-6 Si ドープ GaN の電子移動度の温度依存性

### 3.7. Si ドープ GaN の電子輸送特性の評価

PSD 法で作製した低濃度 Si ドープ GaN ( $[Si] = 2 \times 10^{16}$ ) についてより詳細な評価を行った。図 3-7 にシリコンを  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  にドープした GaN の RHEED パターン(a) と AFM による表面観察(b) の結果を示す。図 3-7(a) からわかるように明瞭なストリークパターンが観測され、2 次元的な成長モードによって GaN 薄膜が得られていることがわかった。また図 7(b) の AFM 像から原子レベルで平坦なステップ-テラス構造が観測され、ステップ幅は約  $1 \mu\text{m}$ 、またテラス上における二乗平方根粗さは  $0.5 \text{ nm}$  であった。このような良好な平坦性は、ストリーク状の RHEED パターンと整合性の取れる結果である。このような結果から、作製した試料における電子の輸送について、表面粗さに起因した電子散乱は無視できる程度であることが示唆される。

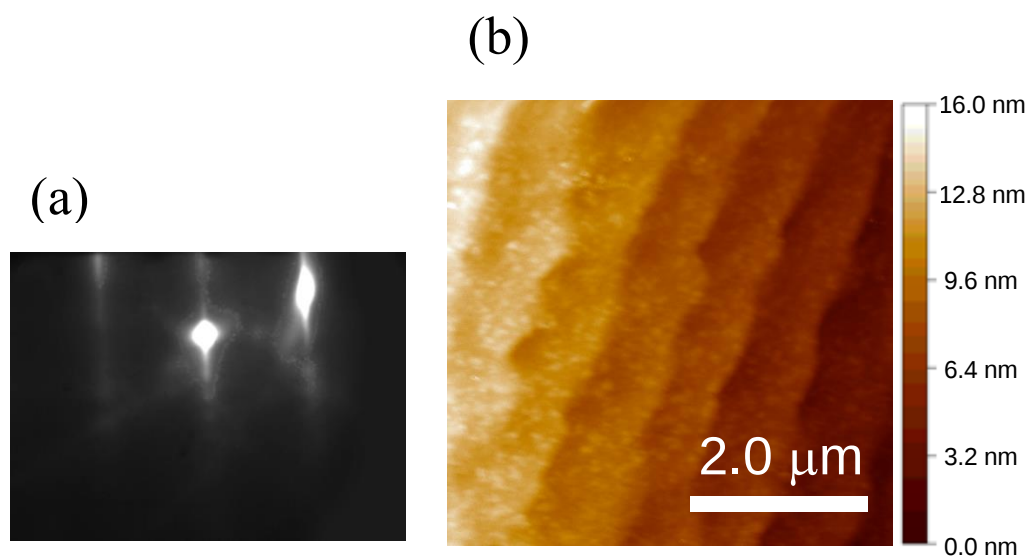
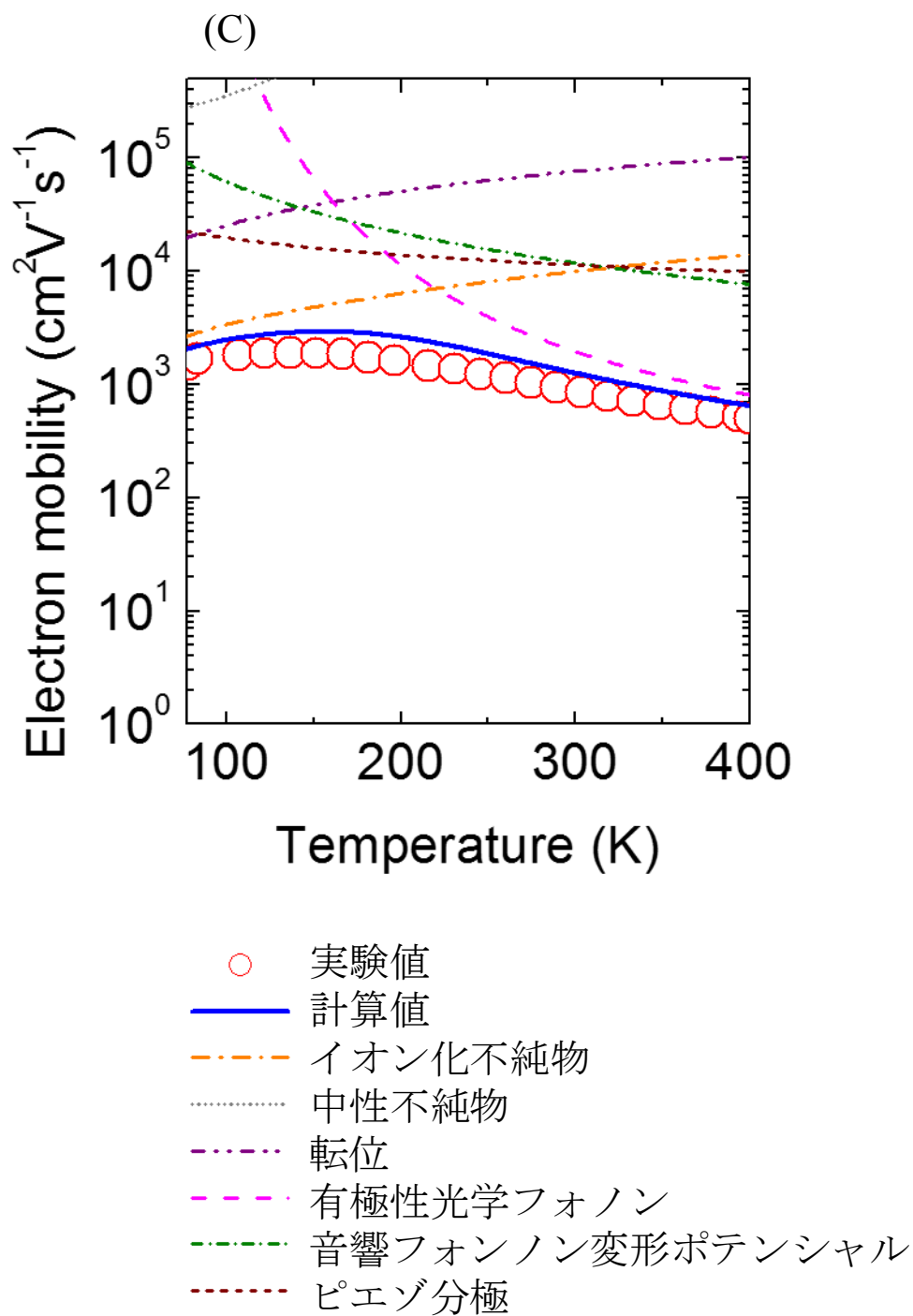


図 3-7 低濃度 Si ドープ GaN( $[N_D]=2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )  
の(a)RHEED パターン、(b)表面 AFM 像、



(c) 電子移動度の温度依存性と

各散乱機構から計算した電子移動度

次に、ホール効果測定の結果と、電子の散乱機構から計算した結果を図 3-7(c) に示す。測定温度は 78 から 400 K とした。電子の移動度は、電子が不純物、格子欠陥、格子振動と相互作用することによって制限される。これは以下に示す Matthiesen 則に従って計算できる。

$$1/\mu_{total} = \sum_i 1/\mu_i \quad \text{式(3-4)}$$

ここで、 $\mu_{total}$  と  $\mu_i$  はすべての散乱機構を考慮した電子移動度と各種散乱機構によって制限された電子移動度である。本研究において、イオン化不純物[14]、中性不純物[15]、転位[16]、有極性光学フォノン[14]、音響変形ポテンシャル[14]、ピエゾ分極[15]による電子の散乱を考慮した。以下に各散乱機構を考慮した電子移動度の計算式を示す。

まず、イオン化不純物散乱による電子移動度は次式で表すことができる。[14]

$$\mu_i = \frac{128\sqrt{2\pi}(\epsilon_0\epsilon_s)^2(k_B T)^{3/2}}{N_I Z^2 q^3 \sqrt{m^*} (\ln(1+b) - b/(1+b))} \quad \text{式(3-5)}$$

ここで、 $\epsilon_0$  および  $\epsilon_s$  は、それぞれ真空の誘電率および GaN の静電誘電率を表す。 $k_B$ 、 $m^*$ 、 $q$  はそれぞれボルツマン定数、電子の有効質量、電気素量であり、 $N_I$  および  $Z$  はイオン化不純物の濃度および電荷数である。また、

$$b = 24m^*(k_B T)L_D^2/\hbar^2 \quad \text{式(3-6)}$$

であり、 $\hbar$  は  $\hbar/2\pi$ 、 $h$  はプランク定数である。また、 $L_D$  はイオン化不純物における Debye のスクリーニング長であり、次式で表される。

$$L_D = \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_S k_B T / q^2 n} \quad \text{式(3-7)}$$

ここで、 $n$  は電子濃度である。

次に、中性不純物散乱による電子移動度は次式で表することができる。[15]

$$\mu_N = \frac{8\pi^3 m^* q^3}{20 N_N \varepsilon_0 \varepsilon_S h^3} \quad \text{式(3-8)}$$

ここで  $N_N$  は中性不純物の濃度である。

音響フォノン変形ポテンシャル散乱による電子移動度は次式で表される。[14]

$$\mu_{DP} = \frac{2\sqrt{2\pi} c_L \hbar^4 q (k_B T)^{-3/2}}{3 D_{ac}^2 (m^{*5/2})} \quad \text{式(3-9)}$$

$C_L$ 、 $D_{ac}$  は GaN の縦弾性定数および音響フォノン変形ポテンシャルである。

音響フォノンに起因したピエゾ分極散乱による電子移動度は次式で表される。[15]

$$\mu_{Piez} = \frac{16\sqrt{2\pi} \hbar^2 \varepsilon_0 \varepsilon_S}{3q P_{\perp}^2 (m^{*3/2}) \sqrt{k_B T}} \quad \text{式(3-10)}$$

ここで  $P_{\perp}$  は、

$$P_{\perp}^2 = 4(21h_{15}^2 + 6h_{15}h_x + h_x^2)/105\varepsilon_0\varepsilon_S c_T + (21h_{33}^2 - 24h_{33}h_x + 8h_x^2)/105\varepsilon_0\varepsilon_S c_L \quad \text{式(3-11)}$$

$$h_x = h_{33} - h_{31} - 2h_{15} \quad \text{式(3-12)}$$

であり、 $h_{15}$ 、 $h_{33}$ 、 $h_{31}$ はそれぞれピエゾ定数である。

有極性光学フォノン散乱による電子移動度は次式で表される。[14]

$$\mu_{POP} = \frac{137 q \exp(T_{LO}/T)}{2m^* \sqrt{\frac{m^* c_{Light}^2}{2k_B T_{LO}} \left[ \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right] \omega_0}} \quad \text{式(3-13)}$$

$T_{LO}$ 、 $c_{Light}$ 、 $\epsilon_\infty$ はそれぞれ、有極フォノンデバイ温度、光速、高周波域における GaN の比誘電率である。

転位散乱による電子移動度は次式で表される。[16]

$$\mu_{Dis} = \frac{30(2\pi)^{1/2} (\epsilon_0 \epsilon_s)^2 a^2 (k_B T)^{3/2}}{N_{Dis} q^3 f^2 L_D m^{*1/2}} \quad \text{式(3-14)}$$

$$L_D = \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_s k_B T / (q^2 n')} \quad \text{式(3-15)}$$

ここで  $a$  および  $f$  は、それぞれ転位に起因したアクセプタとして作用する欠陥の間隔およびその占有率である。また、 $N_{Dis}$  は転位密度、 $n'$  は転位による電荷を遮蔽する有効電荷である。非極性光学フォノンによる散乱といった他の散乱機構は無視できる程度と想定した。表 3-4 に計算に用いた各パラメーター値を記載した。計算の結果、室温付近の電子移動度は有極性光学フォノンに大きく制限されていることがわかった。室温付近から低温になるに従って、有極性光学フォノンによる散乱の効果が減少し、 $T=136 \text{ K}$  でピーク移動度  $1920 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  に到達した。また、 $200 \text{ K}$  以下の低温域ではイオン化不純物による散乱機構がもっとも支配

的となる。温度低下がイオン化不純物散乱による電子移動度に与える影響には、イオン化不純物濃度の減少、電子の持つエネルギーの減少、また  $n$  減少による  $L_D$  の増加が挙げられる。前者 1 項目は電子移動度を増加させ、後者 2 項目は電子移動度を低下させる要因であり、作製した試料においては測定した温度範囲内で  $\mu$  は温度と共に低下した。式(3-5)からもわかるように、イオン化不純物散乱で計算される電子移動度は、補償効果を引き起こすアクセプタの濃度を低減することで、さらに増大させることができる。また、さらに低濃度ドーパの試料作製の際では、イオン化不純物による散乱の効果が低減する一方で、転位に起因したアクセプタ様の欠陥による散乱の効果が大きくなり、その大きさは全温度域においてイオン化不純物散乱によって決まる移動度と同等以上となる。したがって、本試料より低濃度ドーパの試料作製には、 $10^5 \text{ cm}^{-2}$  といったより低転位密度な基板が高い電子移動度を得るために必要である。

| Parameter                                                                        | Literature value |
|----------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Effective mass                                                                   | 0.22 [17]        |
| Static dielectric constant                                                       | 9.5 [18]         |
| High frequency dielectric constant                                               | 5.15 [9]         |
| Longitudinal elastic constant (GPa)                                              | 371 [15]         |
| Transversal elastic constant (GPa)                                               | 126 [15]         |
| Acoustic deformation potential (eV)                                              | 9.2 [9]          |
| Polar phonon Debye temperature (K)                                               | 1057 [9]         |
| Distance between acceptor-like trap centers along a dislocation ( $\text{\AA}$ ) | 5.185 [15]       |

表 3-4 各散乱機構を考慮した

電子移動度の計算に用いたパラメーター

次に、ドナー濃度  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  と中程度に Si ドーピングした試料についても同様の評価を行った。その結果を図 3-8 に示す。本試料ではサファイア上 GaN テンプレート基板を用いたため、転位密度は  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  と高く、転位による散乱の効果が大きいのが特徴として挙げられる。室温付近におけるもっとも電子を散乱する機構は有極性光学フォノンであるが、イオン化不純物散乱と並んで転位による散乱の効果も無視できない程度に大きいことがわかる。本試料の電子移動度は 300 K で  $633 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であり、温度低下に伴って増加したものの 147 K でピーク値  $1090 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  に達した後、転位による散乱およびイオン化不純物散乱の効果を受けて温度と共に低下した。したがって、本試料の電子移動度において、全温度域で転位による散乱の効果が大きく、素子応用を目的とした Si ドーピング濃度  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の n 型 GaN 作製にはサファイア上 GaN テンプレート基板の転位密度は大きすぎるということがわかった。以上の結果から、PSD 法で作製した Si ドープ濃度  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の n 型 GaN においても半導体物性理論で説明可能であると共に、このような中程度のドーピング濃度領域において  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  より低転位密度な基板を用いる必要があることを解明した。

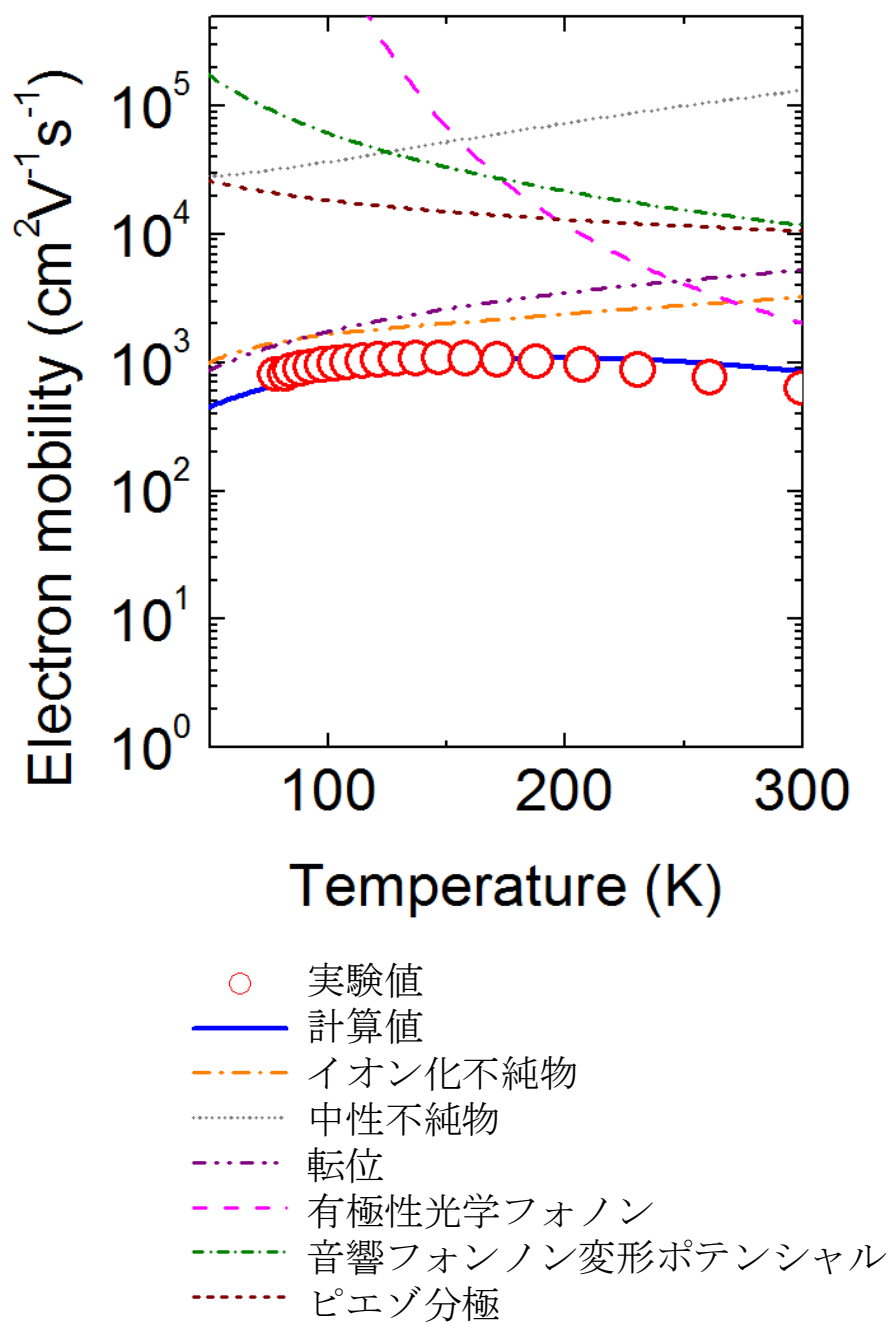


図 3-8 Si ドープ GaN( $[N_D]=2\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) の電子移動度の温度依存性と各散乱機構から計算した電子移動度

### 3.8. まとめ

電子濃度と電子移動度の関係を Caughey-Thomas モデルによって解析したところ、 $\mu_{max} = 1035 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  および  $\mu_{min} = 130 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を得た。 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  と低濃度にドーピングした GaN の室温での電子移動度は  $1008 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であり、電子移動度を制限する散乱機構は極性光学フォノンがもっとも支配的であった。このような室温における電子移動度は MOCVD 法による試料と比較して遜色ない値であり、また制御可能な電子濃度範囲は  $2 \times 10^{16}$  から  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  と MOCVD 法と同等以上に広範囲であった。また、200 K 以下の低温では、イオン化不純物による散乱が支配的であり 136 K で電子移動度は  $1920 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であった。一方で、 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  と高濃度にドーピングした GaN の電子移動度は  $110 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と高い値を示した。この結果から、PSD 法によって作製した高濃度ドーピングの GaN の比抵抗は ITO 透明電極と同程度に低く、透明電極として用いることが可能なエピタキシャル層として有効であることを解明した。さらに、電子移動度の温度依存性における各散乱機構に関する検討から、Si ドーピング濃度  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下の低濃度領域では転位密度  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  以下、ドーピング濃度  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  程度の低濃度領域では転位密度  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  以下の低転位密度な基板を用いる必要があることがわかった。以上のように PSD 法で作製した Si ドープ GaN について、その電子濃度の制御範囲および輸送特性の調査を目的とした評価を行った。

## 参考文献

- (1) D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, and M. E. Twigg, *J. Crystal Growth* **242**, 55 (2002).]
- (2) ASTM Standard F76, Test Methods for Measuring Resistivity and Hall Coefficient and Determining Hall Mobility in Single-Crystal Semiconductors (ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011).
- (3) D. M. Caughey and R. E. Thomas, *Proc. IEEE* **55**, 2192 (1967).
- (4) T. T. Mnatsakanov, M. E. Levinshtein, L. I. Pomortseva, S. N. Yurkov, G. S. Simin, and M. A. Khan, *Solid-State Electron.* **47**, 111 (2003).
- (5) H. Kim, J. S. Horwitz, G. Kushto, A. Piqué, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore, and D. B. Chrisey, *J. Appl. Phys.* **88**, 6021 (2000).
- (6) I. Halidou, Z. Benzarti, Z. Chine, T. Boufaden, and B. E. Jani, *Microelectron. J.* **32**, 137 (2001).
- (7) A. Dadgar, J. Bläsing, A. Diez, and A. Krost, *Appl. Phys. Express* **4**, 011001 (2011).
- (8) W. Götz, N. M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, and W. Imler, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3144 (1996).
- (9) D. C. Look, and J. R. Sizelove, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1133 (2001).
- (10) Y. J. Wang, R. Kaplan, H. K. Ng, K. Doverspike, D. K. Gaskill, T. Ikeda, I. Akasaki, and H. Amano, *J. Appl. Phys.* **79**, 8007 (1996).
- (11) B. K. Meyer, D. Volm, A. Graber, H. C. Alt, T. Detchprohm, A. Amano, and I. Akasaki, *Solid State Commun.* **95**, 597 (1995).
- (12) D. Meister, M. Böhm, M. Topf, W. Kriegseis, W. Burkhardt, I. Dirnstorfer, S. Rösel, B. Farangis, B. K. Meyer, A. Hoffmann, H. Siegle, C. Thomsen, J. Christen, and F. Bertram, *J. Appl. Phys.* **88**, 1811 (2000).
- (13) B. -C. Chung, and M. Gershenson, *J. Appl. Phys.* **72**, 651 (1992).

- (14) K. Seeger, *Semiconductor Physics: An introduction* (Springer, Vienna, 2004).
- (15) E. C. H. Kyle, S. W. Kaun, P. G. Burke, F. Wu, Y. R. Wu, and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **115**, 193702 (2014).
- (16) H. M. Ng, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, N. G. Weimann, and L. F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 821 (1998).
- (17) D. Huang, F. Yun, M. A. Reshchikov, D. Wang, H. Morkoç, D. L. Rode, L. A. Farina, Ç. Kurdak, K. T. Tsen, S. S. Park, and K. Y. Lee, *Solid-State Electron.* **45**, 711 (2001).
- (18) D. C. Look, C. E. Stutz, R. J. Molnar, K. Saarinen, and Z. Liliental-Weber, *Solid State Commun.* **117**, 571 (2001).

## 第4章 PSD 法により作製した Mg ドープ GaN の評価

### 4.1 背景

既に産業での使用が多い MOCVD 法で作製した Mg ドープ GaN には、成長過程で主に有機金属から H が混入することが知られており、その残留 H 濃度はドープした Mg と同程度に高濃度である。[1-4]この残留 H が Mg-N-H 複合体を形成し、Mg アクセプタを補償するため、成長直後の試料は p 型伝導を示さない。p 型伝導を得るには、800°C 以上の高温アニール処理によって H を脱離し Mg アクセプタを活性化する必要がある。[5]しかし、このようにアニール処理を施した p 型 GaN には依然として  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以上の残留 H が残っており、[6]このような残留 H が電流注入に際に拡散することで LED や LD のような素子の信頼性を損なわせる要因となる。[7]さらに、n 型 GaN における H 拡散のエネルギー障壁が高いことから、p 型 GaN 層を最上層としない構造の素子作製において Mg の活性化アニール処理を効率よく行うことが困難である。[8]そのため、高温アニール処理を必要としない p 型 GaN がトンネル接合を用いた素子等の作製に求められる。

一方で、原料系に H を含まない結晶成長手法である PSD 法では、成長過程における GaN への H 混入の抑制が期待できる。また PSD 法は 480°C といった低温で p 型 GaN を作製でき、[9]高温アニール処理を施す必要がない。さらには、第 3 章に記載したように良好な n 型伝導制御が可能な GaN 薄膜を作製できる手法である。そこで第 4 章では、PSD 法を用いて作製した Mg ドープ GaN の詳細な諸物性を評価した。

### 4.2 実験方法

試料の作製には、Fe ドープの半絶縁性 GaN/サファイアテンプレート基板を用いた。Mg ドープ GaN の成長膜厚は約  $1 \mu\text{m}$  とし、Mg ドープ量は  $10^{17}$  から  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  とした。Mg のドーピング制御性の評価および残留 H の定量に SIMS 測定を用いた。電気特性の評価には Van der Pauw 法によるホール効果測定を ResiTest8400 (Toyo Corp.) を用いて行った。解析プロトコルは ASTM standard F76[10]を用い、ホール因子は 1 とした。ホール効果測定用

にクローバー型パターンを用い、その作製にはフォトリソグラフィおよび ICP ドライエッチングを使用した。p 型電極には Pd(30 nm)/Au(100 nm) を用いた。

#### 4.3 Mg ドーピング制御性の評価および残留不純物濃度の定量

図 4-1 に、Mg ドーピング濃度を段階的に増加させて作製した GaN の Mg と H の深さ濃度分布を示す。

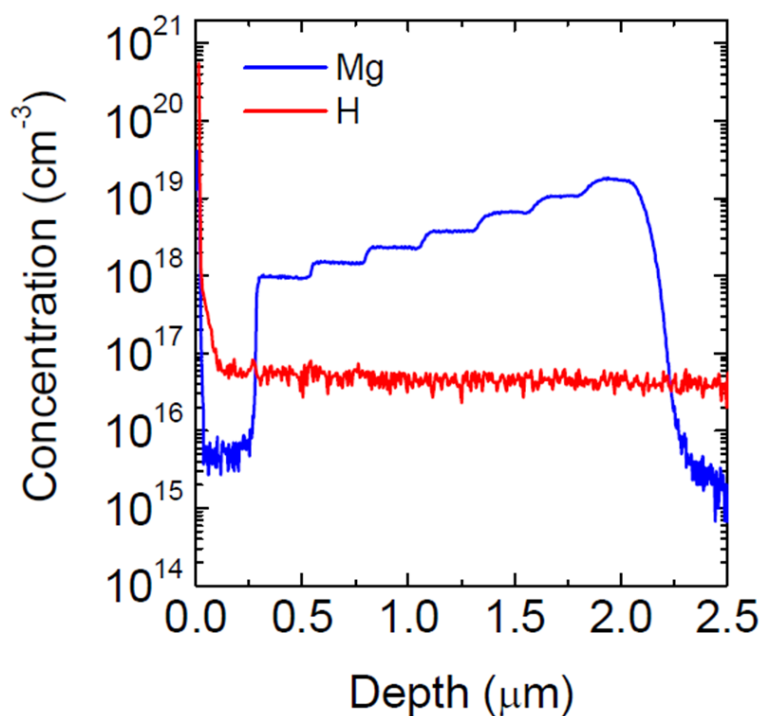


図 4-1 Mg ドープ GaN における  
Mg と H の深さ濃度分布

これらの濃度分布は、成長層から基板方向へ SIMS 測定を行うことで得られた。Mg ドープの前後および Mg ドープ濃度変化の前後において、Mg 濃度勾配は急峻であった。一方で、MOCVD 法で作製した Mg ドープ GaN は、Mg のメモリー効果によってドープ後に緩やかな

Mg 濃度勾配を示すことが知られている。[11]これは反応炉内に Mg 原子が留まることで、Mg ドープ後においても GaN への Mg の取込みが継続され、意図的にドープしていない GaN においても Mg が含まれることで生じる。PSD 法によって作製された Mg ドープ GaN においては、このような緩やかな濃度勾配が見られないことから、Mg のメモリー効果は無視できる程度であることがわかった。したがって PSD 法は、Mg 濃度勾配の急峻な GaN を作製可能であり、界面急峻性の求められる pn 接合やトンネル接合の作製に有効であることがわかった。

また図 4-1 からわかるように Mg のドーピング開始前後および成長中において水素濃度は常に検出限界の  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下に保たれていることがわかった。一方で、MOCVD 法によって作製した Mg ドープ GaN は、その作製過程で Mg ドープ濃度と同程度の濃度で H が混入することが知られている。PSD 法で作製した試料の残留 H が低濃度であったのは、H を含まない原料を用いたためであると考えられる。また残留 O 濃度および残留 Si 濃度は共に検出限界の  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下に保たれていることがわかった。この値はドープする Mg 濃度に対して十分に低い濃度である。これらの結果は、PSD 法が急峻な Mg 濃度勾配を必要とする素子作製に有利であるとともに、残留 H による信頼性を損なうことなく LED や LD といった素子を作製可能であることを示している。

#### 4.4 正孔濃度と正孔移動度の関係

図 4-2 に PSD 法で作製した Mg ドープ GaN の正孔濃度と正孔移動度の関係を示す。また参考のために MOCVD 法によって作製された試料のデータも併せて示した。[12-15] PSD 法で作製した試料はすべてアニール処理を施すことなく p 型伝導を示した。MOCVD 法で作製した Mg ドープ GaN に含まれる多量の残留水素が Mg アクセプタを補償するため、残留水素濃度を低減するために高温アニール処理を必要とする。高温のアニール処理は、InGaIn 混晶を用いる素子に対して結晶性を低下させる要因となり得るほか、ヘテロ界面の急峻性を

損なわせる場合もある。PSD 法の p 型 GaN 作製において活性化アニール処理を要さないことは、このような素子作製に PSD 法が適していることを示している。また、図 4-2 からわかるように正孔濃度の減少に従って正孔移動度が単調に増大しており、Mg を  $7.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  と低濃度にドーピングした GaN の正孔移動度は室温で  $34 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と高い値を示した。さらに正孔濃度を  $10^{16}$  から  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  まで制御可能であり、これは一般的な MOCVD 法と同等以上に広範囲である。

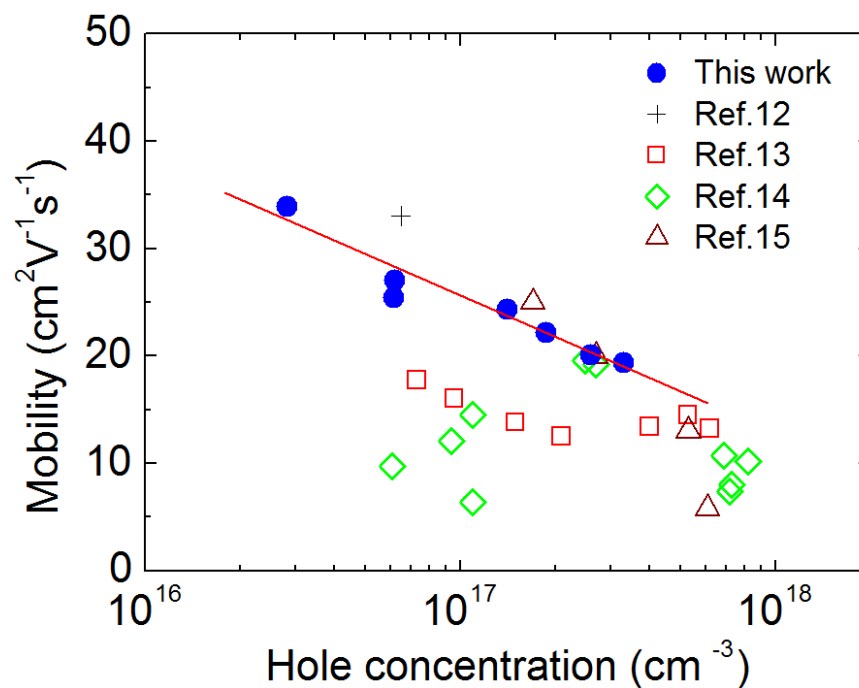


図 4-2 正孔濃度と正孔移動度の関係

#### 4.5 正孔移動度の温度依存性

PSD 法によって作製した Mg ドープ GaN の正孔の輸送機構を解析するために、正孔移動度の温度依存性を評価した。図 4-3 に Mg ドープ濃度を  $7.9 \times 10^{17}$  から  $6.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の範囲で作製した 5 つの試料に対する測定結果を示す。500 K 以上では正孔移動度に Mg ドープ濃度依存性は観測されなかった。正孔の散乱機構を検討した結果、格子振動による正孔の散乱 [12] がすべてのサンプルの移動度を支配的に制限していることがわかった。一方で 175 K 付近の低温域では、Mg ドープ濃度の減少に伴って正孔移動度が增大していることがわかった。作製した試料は、Mg アクセプタのドーピングによって窒素空孔が生じている可能性があり、Mg と窒素空孔の複合体によって空間電荷が形成されていると考えられる。また、Mg アクセプタの活性化エネルギーの高さから、イオン化せず中性の Mg 原子が高濃度に存在していると考えられる。175 K ほどの低温域では、空間電荷や中性不純物による散乱の影響が大きい

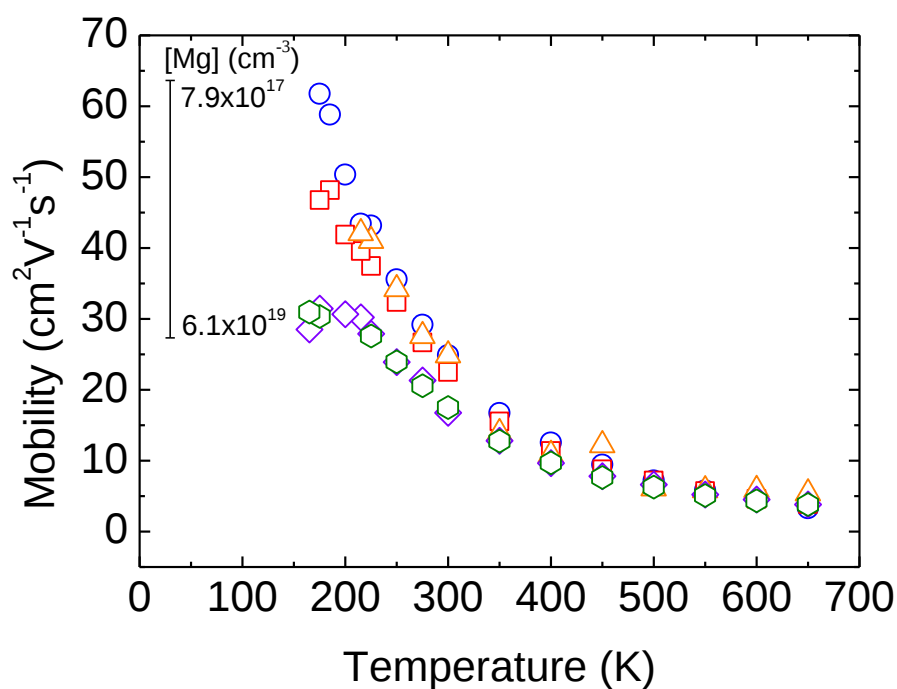


図 4-3 正孔移動度の温度依存性

く、これら散乱中心が Mg ドープ濃度に伴って減少することで正孔移動度が増大したと考えられる。中性不純物による散乱とは、浅い不純物原子において水素原子モデルで説明可能であり、電子で遮蔽された原子核のクーロンポテンシャルによってキャリアが散乱されるものである。 $7.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ともっとも低濃度にドープした試料の正孔移動度は 175 K にて  $62 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と高い値にまで達した。

#### 4.6 Mg アクセプタ準位の価電子帯上端からの深さ

Mg アクセプタ準位の価電子帯からの深さを見積もるために、ホール効果測定から正孔濃度の温度依存性を求めた。図 4-4 に PSD 法で作製した Mg ドープ GaN の正孔濃度の温度依存性と次式に示す電荷中性条件によるフィッティング曲線を記載した。また、測定には 4.5 節と同様の試料を用いた。

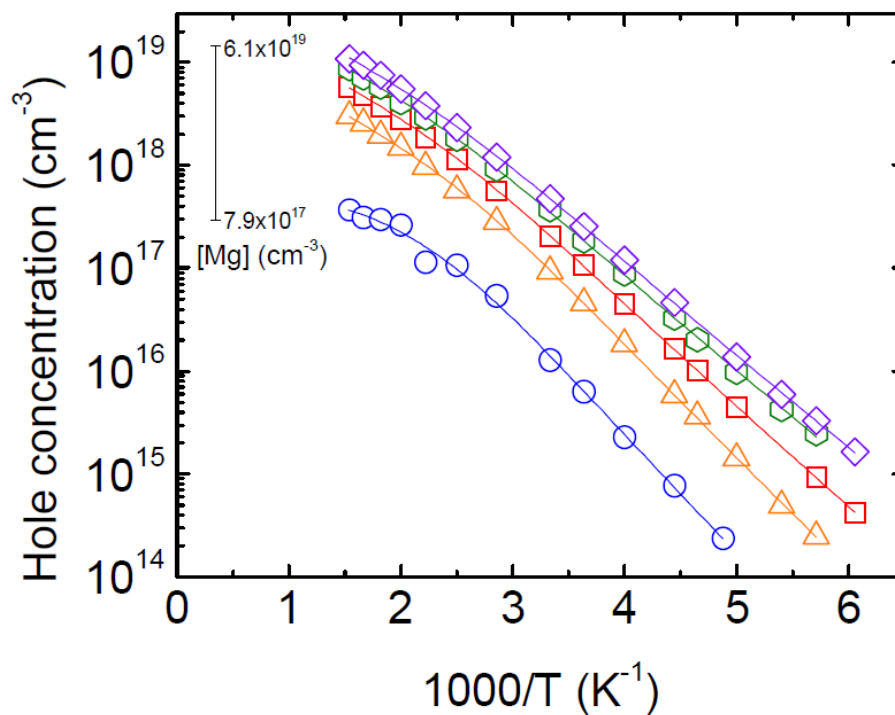


図 4-4 正孔濃度の温度依存性

$$\frac{p(p + N_D)}{N_A - N_D - p} = \frac{N_V}{g} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad \text{式(4-1)}$$

ここで、 $p$ ,  $N_A$ ,  $N_D$  はそれぞれ正孔濃度、アクセプタ濃度、ドナー濃度で、 $N_V$  は価電子帯の有効状態密度である。価電子帯の縮退因子  $g$  は 4 とし、有効状態密度を計算するために正孔の有効質量を 2.2[16]とした。フィッティングから得られたドナーおよびアクセプタ濃度は SIMS 測定から得られた値と整合性のある結果となった。

また、5つの試料に対してフィッティングから得られた Mg アクセプタの活性化エネルギーをイオン化アクセプタ濃度別にプロットした結果とそのフィッティング曲線を図 4-5 に示す。

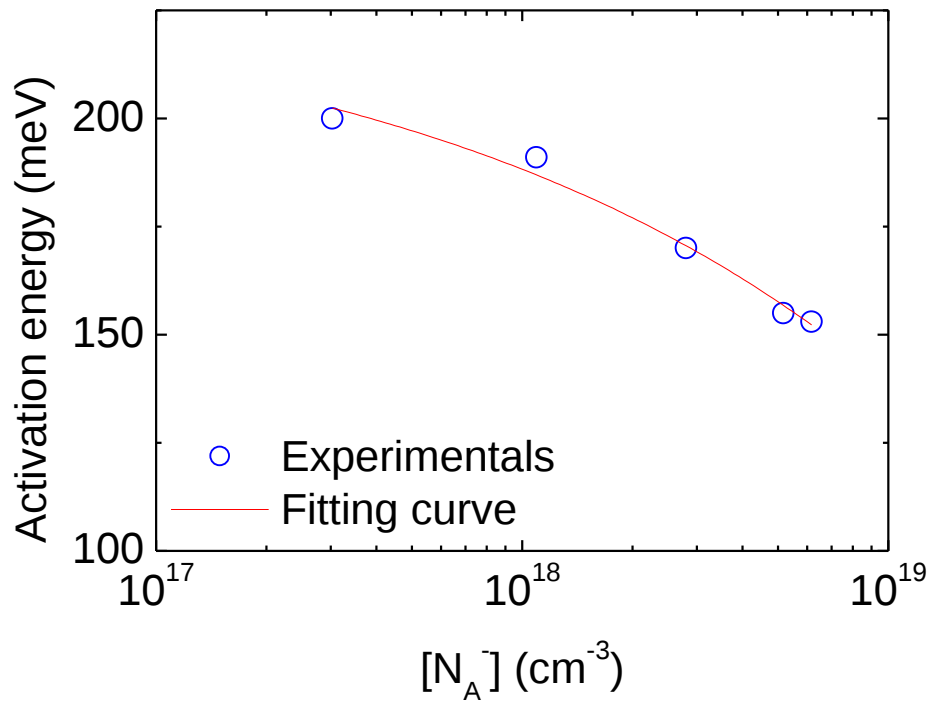


図 4-5 Mg アクセプタの活性化エネルギー

また 3.6 節でも述べたように、自由キャリアによるクーロンポテンシャルのスクリーニングとイオン化ドナーのクーロンポテンシャルが重なることで、次式に示すように Mg 活性化エネルギーはイオン化アクセプタ濃度の 3 乗根に比例して減少することが知られている。

$$E_A = E_{A0} - f \frac{q^2}{4\pi\epsilon_s} (N_A^-)^{1/3} \quad \text{式(4-2)}$$

ここで  $f$  と  $E_{A0}$  はフィッティング・パラメーターであり、 $E_0$  は価電子帯からみたアクセプタ準位の深さである。 $q$  と  $\epsilon_s$  はそれぞれ電気素量と静電誘電率であり、静電誘電率には 9.5 を用いた。実験値とフィッティング曲線はよく一致しており、フィッティング結果から Mg アクセプタの価電子帯上端からの深さは 231 meV と見積もることができた。この値は  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  と低濃度に Mg ドープした GaN を用いて求めたことから、これまでに得られていた値よりも信頼性が高いと考えられる。

#### 4.7 まとめ

PSD 法で作製した Mg ドープ GaN は、諸物性を詳細に評価した結果、高純度であり急峻な Mg 濃度分布および良好な電気特性を有していることがわかった。SIMS 測定から、残留 H 濃度は検出限界である  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  以下であり、酸素、シリコンの残留濃度はそれぞれ  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  程度であった。また、Mg はドープ前後およびドープ濃度変化前後において急峻な濃度勾配を有しており、Mg のメモリー効果が無視できる程度であった。このことから、PSD 法は急峻な濃度勾配を要する pn 接合やトンネル接合の作製に有利であることがわかった。ホール効果測定の結果、作製した Mg ドープ GaN はすべて活性化アニール処理を施すことなく p 型伝導を示した。 $7.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  と低濃度に Mg をドープした GaN の正孔移動度は、室温および 175 K でそれぞれ  $34 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と  $62 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と高い値を示した。また、Mg ア

クセプタ準位の価電子帯上端からの深さをより信頼性の高い値として 231 meV と見積もった。これらの結果から PSD 法は縦型のパワー半導体素子を始めとした III 族窒化物半導体素子作製に有利な手法であることがわかった。

## 参考文献

- (1) H. Xing, D. S. Green, H. Yu, T. Mates, P. Kozodoy, S. Keller, S. P. Denbaars, and U. K. Mishra, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 50 (2003).
- (2) L. Sugiura, M. Suzuki, and J. Nishio, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1748 (1998).
- (3) Y. Ohba, and H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L1367 (1994).
- (4) Y. Nakagawa, M. Haraguchi, M. Fukui, S. Tanaka, A. Sakaki, K. Kususe, N. Hosokawa, T. Takehara, Y. Morioka, H. Iijima, M. Kubota, M. Abe, T. Mukai, H. Takagi, and G. Shinomiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 23 (2003).
- (5) S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **31**, L139 (1992).
- (6) A. Castiglia, J. F. Carlin, and N. Grandjean, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 213505 (2011).
- (7) K. Orita, M. Meneghini, H. Ohno, N. Trivellin, N. Ikedo, S. Takigawa, M. Yuri, T. Tanaka, E. Zanoni, and G. Meneghesso, *IEEE J. Quantum Electron.* **48**, 1169 (2012).
- (8) E. C. Young, B. P. Yonkee, F. Wu, S. H. Oh, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Express* **9**, 022102 (2016).
- (9) E. Nakamura, K. Ueno, J. Ohta, H. Fujioka, and M. Oshima, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 051121 (2014).
- (10) ASTM International, ASTM Standard F76, Test Methods for Measuring Resistivity and Hall Coefficient and Determining Hall Mobility in Single-Crystal Semiconductors (ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011).
- (11) A. Castiglia, J. -F. Carlin, and N. Grandjean, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 213505 (2011).
- (12) J. Suda, and M. Horita, *Proc. CSW2016*, WeB1-1 (2016).
- (13) M. G. Cheong, K. S. Kim, C. S. Kim, R. J. Choi, H. S. Yoon, N. W. Namgung, E. -K. Suh, and H. J. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1001 (2002).
- (14) P. Kozodoy, S. Keller, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, *J. Crystal Growth* **195**, 265 (1998).

- (15) P. Kozodoy, H. Xing, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, A. Saxler, R. Perrin, S. Elhamri, and W. C. Mitchel, J. Appl. Phys. **87**, 770 (2000).
- (16) J. S. Im, A. Moritz, F. Steuber, V. Härle, F. Scholz, and A. Hangleiter, Appl. Phys. Lett. **70**, 631 (1997).

## 第5章 PSD 法による In ドープを用いて作製した InGaN 量子井戸構造太陽電池の評価

### 5.1. 背景

化石燃料の枯渇や原子力発電の問題をうけて、再生可能エネルギーの活用が期待されている。再生可能エネルギーとして発電量の観点から太陽光発電が有望であり、天候に左右されずに大きな発電量を得られる方法として宇宙空間での利用が挙げられる。現在、Si、CdTe、CIGS を用いた太陽電池や、TiO<sub>2</sub> と色素を用いた色素増感太陽電池等が研究されているが、これらは耐放射線性の観点から宇宙空間で使うことができない。一方で、GaAs、InP といった III-V 族化合物半導体は吸収係数が高く、また少数キャリアの拡散長が短いことから薄膜の太陽電池を作製可能である。このような太陽電池は、その動作範囲の狭さから宇宙線の影響が少なく、効率低下の少ない宇宙用太陽電池材料として期待されてきた。実際に研究が行われている InGaP/InGaAs/Ge 構造の太陽電池は、格子整合性が良好であり、3 接合のタンデム型であることから 40%[1]と高い変換効率を示す。現在、このような太陽電池はサブセル間での電流不整合が大きく、さらなる高効率化には InGaAsN といった追加のサブセルが必要であるものの、高品質な薄膜形成の難しさから改善には至っていない。2002 年、InN のバンドギャップが 2 eV ではなく約 0.64 eV[2]と判明したことで、III 族窒化物半導体は、InGaN、InAlN といった混晶を用いて、可視光域すべてにおいてバンドギャップを任意に制御可能となった。このような混晶を用いることで、As 系、P 系で問題となっていた電流不整合の問題を解決可能である。また、III 族窒化物半導体は耐放射線性に優れており、特に InN において宇宙線照射によって発生する欠陥準位が伝導帯内に存在することで、[3]光励起した電子正孔対が再結合する原因である深い準位が形成されず、効率低下の抑制につながる。InAlN は一般的に良好な結晶性を有する薄膜形成が比較的難しく、InGaN 混晶の多重接合型太陽電池 (MJSC) のトップセルへの応用や III 族窒化物半導体のみで構成される MJSC への応用が期待されている。[4, 5]

III 族窒化物半導体を用いた高効率な太陽電池を作製するには、高品質な高 In 組成の

InGaN 結晶を作製する必要がある。しかし MOCVD 法で作製した高 In 組成の InGaN 結晶は、高温での結晶成長であることから一般的に結晶性が良好ではない。実際に InN と GaN 結晶の非混和性から相分離が発生することが知られている。高 In 組成であり相分離を伴わない InGaN 混晶を作製するには高温域で成長する必要であるが、[6]InN の高い蒸気圧から InGaN 混晶を高温成長で得ることが難しく、また成長速度も遅い。さらに、InN と GaN の非混和性から、InGaN 混晶に相分離が発生することも報告されている。[7]このように InGaN 混晶に欠陥が発生することで、太陽電池の開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) や短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) が低い値を示すことが知られている。[8, 9]さらに InGaN/GaN 界面には格子定数差から応力がかかり、臨界膜厚を超える際に界面付近にミスフィット転位が導入され、応力が緩和されることが知られている。ミスフィット転位には、基板に起因した転位が InGaN/GaN 界面で面内方向に動くことで発生するもの、界面付近で  $\{11\text{-}22\}$  面が  $\langle 11\text{-}23 \rangle$  方向に滑ることで発生するもの、[10]バーガーズベクトル  $2/3\langle 11\text{-}20 \rangle$  を有するミスフィット転位[11]などが存在する。後者 2 種のミスフィット転位が導入されることで InGaN 光吸収層の結晶性が劣化し、太陽電池特性の低下につながる。図 5-1 に GaN 基板上 InGaN 薄膜の臨界膜厚曲線を示す。[12-14]

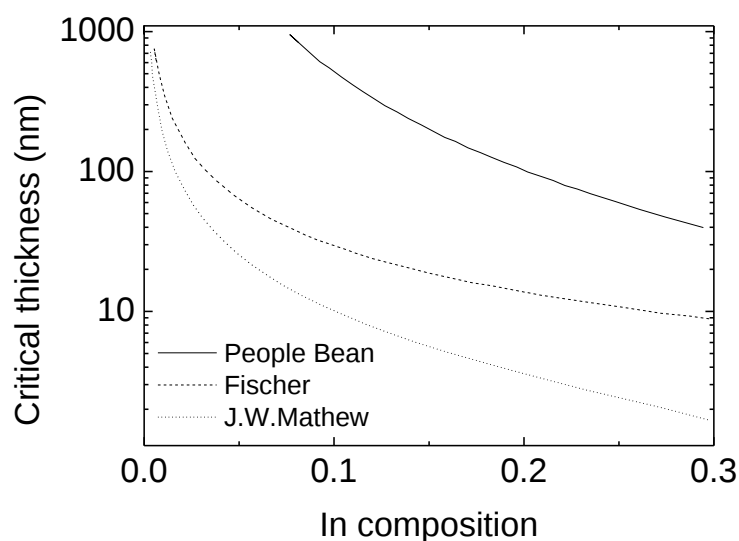


図 5-1 GaN 基板上 InGaN 薄膜の臨界膜厚曲線[12-14]

このように GaN 基板上に In 組成の高い InGaN 混晶を厚膜成長することは一般的に困難とされている。

一方で、PSD 法は低温成長を可能とすることから、高 In 組成であり高品質の InGaN 混晶の作製が可能である。実際に、これまでに 480°C で作製した長波長の InGaN LED は 630 nm に単一ピークの発光を示しており、顕著な相分離を伴わない InGaN 混晶を作製できていることがわかる。[15]また低温成長であることから、ミスフィット転位の導入が抑制され、高品質であり厚膜成長した InGaN 混晶を太陽電池に適用可能であることが示唆される。実際にこれまでも PSD 法をもちいた室温成長によって SiC 基板上 AlN 薄膜の成長において、臨界膜厚を 3 倍以上と大幅に超えた報告が寄せられている。[16]また一般的に多重量子井戸 (MQW) 構造を用いることで歪補償効果が期待でき、InGaN 混晶の厚膜成長が期待できることが知られている。

第 5 章では、低温成長手法である PSD 法を用いて GaN へ In をドーピングすることで、単相であり高 In 組成の高品質な InGaN 薄膜を作製、また InGaN 量子井戸構造太陽電池へと応用し、その特性を評価することを目的とした。

## 5.2. 実験方法

PSD 法を用いて MQW 構造を有する InGaN 太陽電池を作製した。太陽電池の一般的な構造を図 5-2 に示す。作製した InGaN 太陽電池の構造は、p+型 GaN (20 nm)/ p 型 GaN (0.3  $\mu\text{m}$ )/ InGaN MQW / n 型 GaN (1  $\mu\text{m}$ )/ 基板とした。作製した InGaN MQW は  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  構造であり、1.0 nm- $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ / 3.2 nm- $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  (20 周期)、1.0 nm- $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$ / 3.2 nm- $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  (20 および 60 周期)、1.2 nm- $\text{In}_{0.30}\text{Ga}_{0.70}\text{N}$ / 3.2 nm- $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  (100 周期) の 4 種類である。使用した基板は自立 GaN 基板であり、転位密度 $\sim 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ を有する。n 型 GaN および p 型 GaN のドーピング濃度はそれぞれ  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  と  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  とした。Ti(5 nm)/Al(60 nm)/Ti(20 nm)/Au(50 nm)および Ni(5 nm)/Au(5 nm)をそれぞれ n 型電極および p 型

電極として用いた。素子パターンの形成にはフォトリソグラフィおよび ICP ドライエッチングを用い、メササイズを  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  とした。InGaN MQW 構造の評価に X 線回折と PL 測定を、太陽電池の電気特性評価にエアマス 1.5 の光源を 1 sun の強度照射下で電流電圧測定を用いて行った。

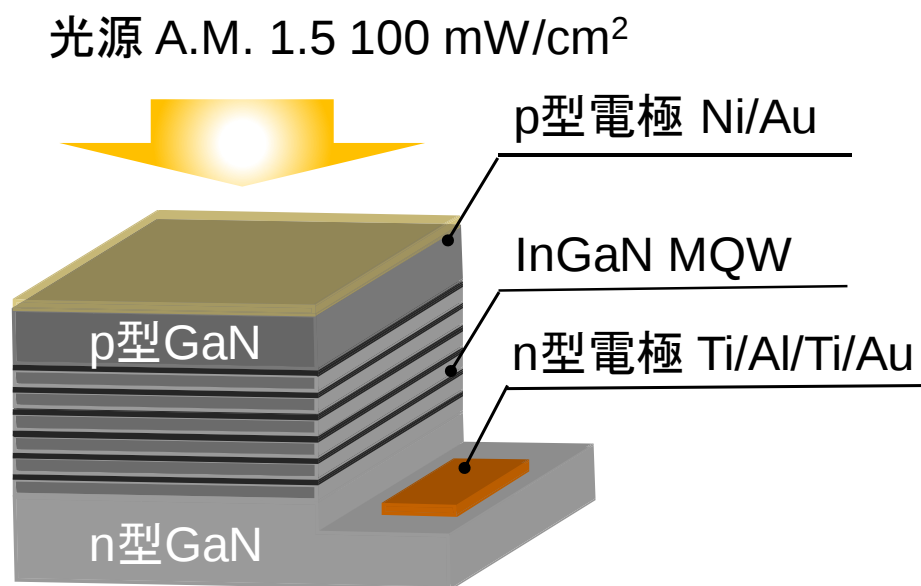


図 5-2 PSD 法で作製した太陽電池の構造

### 5.3. 太陽電池特性の井戸層 In 組成依存性

良好な太陽電池特性を得るためには光吸収層に用いる半導体のバンドギャップを適切に設定する必要がある。ダブルヘテロ構造太陽電池において、バンドギャップ 1.4 から 1.5 eV を有する半導体を光吸収層として用いることが、もっとも高い変換効率を実現する大きな要因とある。そこで本研究では、InGaN MQW 層の In 組成変化が及ぼす太陽電池特性への影響について評価し、高 In 組成 InGaN 混晶を用いることによる太陽電池特性向上への利点について検討した。測定に用いた InGaN 太陽電池の MQW 構造は、1.0 nm-In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N/ 3.2 nm-In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N (20 周期)、1.0 nm-In<sub>0.20</sub>Ga<sub>0.80</sub>N/ 3.2 nm-In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N (20 周期) の 2 種類であ

る。図 5-3 に両サンプルに対して行った XRD 測定  $2\theta/\omega$  スキャンの結果を示す。どちらのサ

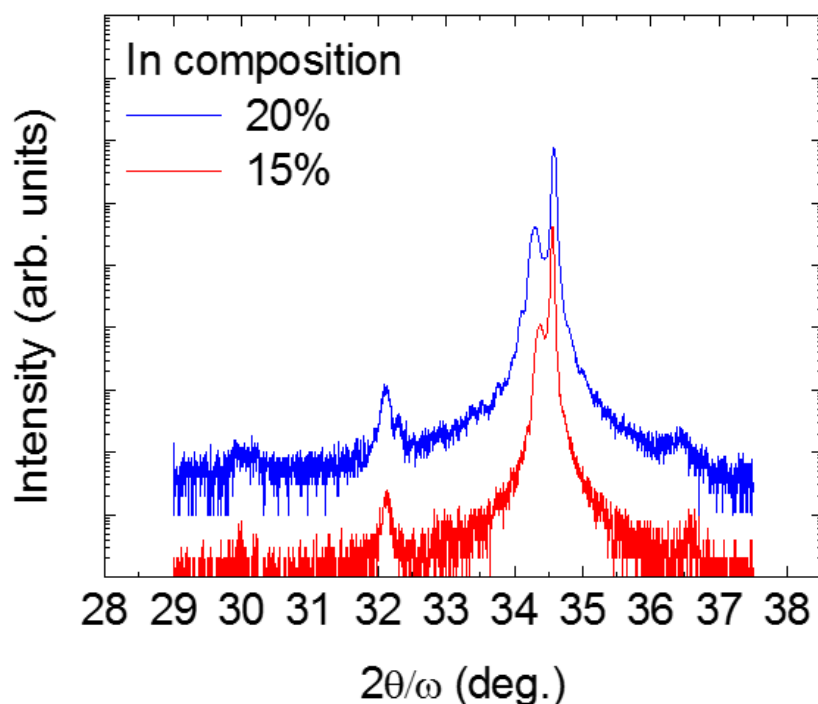


図 5-3 QW In 組成 15%および 20%を有する

### InGaN 太陽電池の XRD $2\theta/\omega$ スキャン

ンプルに対しても InGaN 量子井戸の 0002 回折 0 次に対応するピークが、それぞれの In 組成に対応する  $2\theta$  角に観測された。また、それらのサテライトピークが明瞭に観測され、MQW 構造のヘテロ界面が急峻であることがわかる。また図 5-4 に In 組成 20%を有する試料の InGaN 1015 回折近傍の逆格子マップ測定の結果を示した。その結果、In 組成 20%の MQW 構造は GaN 基板に対して格子緩和することなくコヒーレントに成長していることがわかった。

図 5-5 に室温 PL の結果を示す。両サンプルともに、InGaN MQW に起因する波長 450 nm

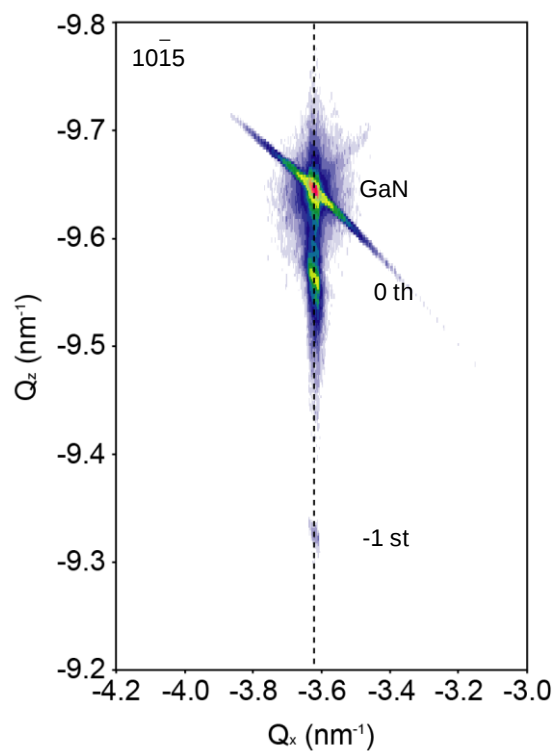


図 5-4 QW In 組成 20%を有する InGaN 太陽電池の  
1015 回折近傍の逆格子マップ

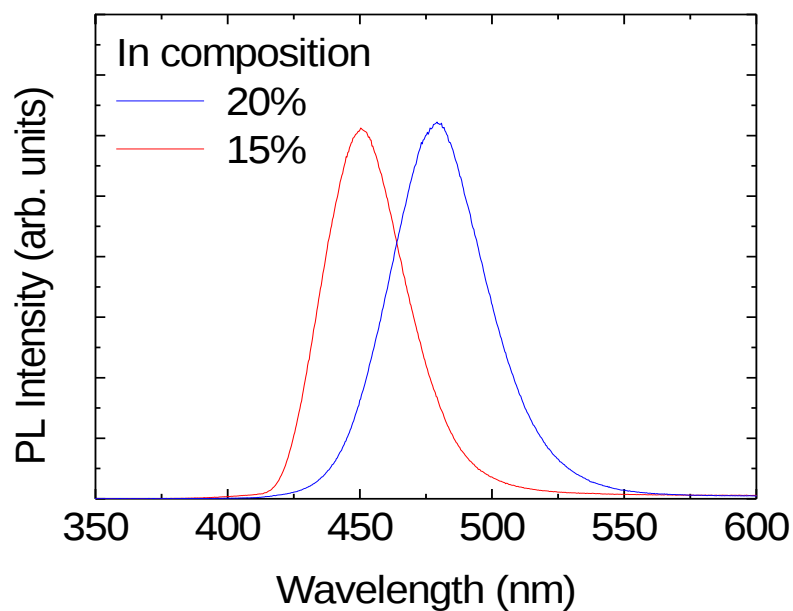


図 5-5 QW In 組成 15%および 20%を有する  
InGaN 太陽電池の室温 PL スペクトル

と 480 nm の単一ピークの発光を観測した。この結果は、作製した InGaN 混晶が顕著な相分離を伴っていないことを示唆している。

次に、両サンプルの電気特性を評価した。電流電圧測定の結果を図 5-6 に、得られた特性値を表 5-1 に示す。

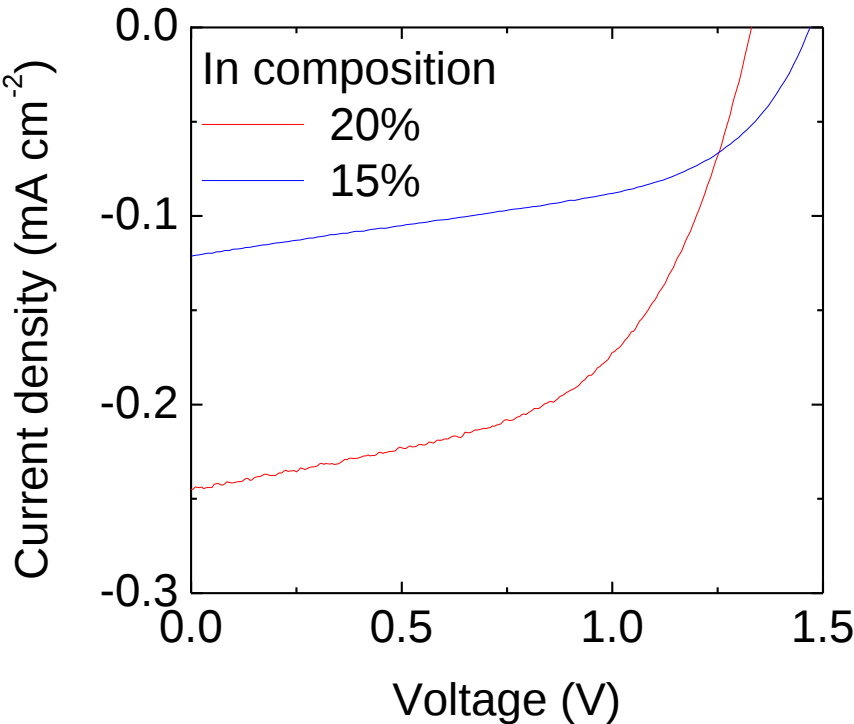


図 5-6 QW In 組成 15%および 20%を有する

InGaN 太陽電池の光照射下での電流電圧特性

|          | 井戸層膜厚 (nm) | $V_{oc}$ (V) | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) |
|----------|------------|--------------|--------------------------------|
| In組成 15% | 20         | 1.47         | 0.12                           |
| In組成 20% | 20         | 1.32         | 0.24                           |

表 5-1 QW In 組成 15%および 20%を有する

InGaN 太陽電池の井戸層膜厚および電気特性

In 組成が 15%から 20%に増加することで開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) は 1.47 V から 1.32 V へと減少した。この減少は MQW における InGaN 混晶のバンドギャップ減少に定性的に一致している。InGaN 混晶のバンドギャップをベガード則によって求めたところ、In 組成 15%および 20%のバンドギャップはそれぞれ 2.80 eV と 2.62 eV であった。ここで GaN と InN のバンドギャップをそれぞれ 3.4 eV[17]と 0.64 eV[2]とし、ボーイングパラメーターを 1.4 eV とした。開放端電圧の減少に対して、 $J_{sc}$  は 0.12 mA/cm<sup>2</sup> から 0.24 mA/cm<sup>2</sup> と増大した。また最大出力の増加分は 0.18 mW/cm<sup>2</sup> であった。この  $J_{sc}$  の増加は、光の吸収量が増大したこと、 $V_{oc}$  低下によって空乏層内にかかる拡散電位方向の電界が増したことで発生した電子正孔対の分離が比較的効率よく行われたためと考えられる。これらの結果から、MQW の In 組成を増加させることで InGaN 混晶に欠陥を導入することなく  $J_{sc}$  を増大することができた。

#### 5.4. 太陽電池特性の井戸層数組成依存性

InGaN MQW 層数の増加による光電流の増大について検討を行った。具体的には、1.0 nm-In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N/ 3.2 nm-In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N 構造の QW を 20 層および 60 層を有する太陽電池を作製し、その太陽電池特性を評価した。図 5-7 に作製した 2 種類の太陽電池について測定した XRD 2 $\theta$ / $\omega$  スキャンの結果を示す。

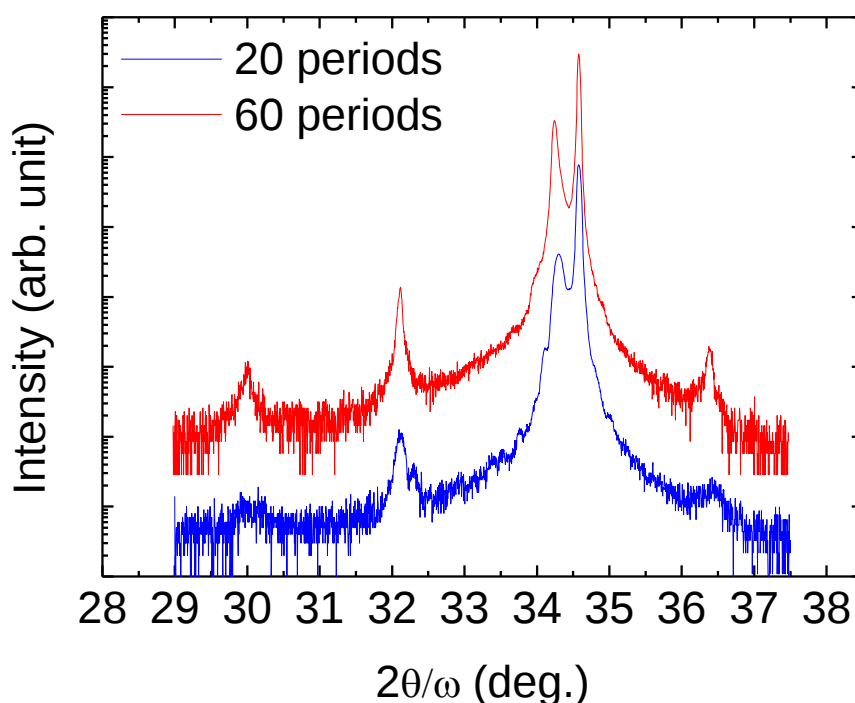


図 5-7 20 および 60 層 In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N MQW を有する  
InGaN 太陽電池の XRD 2 $\theta$ / $\omega$  スキャン

InGaN 0002 回折 0 次に対応する両試料のピークが In 組成 20%に相当する回折角で一致していることがわかる。また、サテライトピークが明瞭に観測され、ヘテロ界面の急峻な MQW を作製できたことがわかった。図 5-8 に両試料に対する室温 PL 測定の結果を示す。

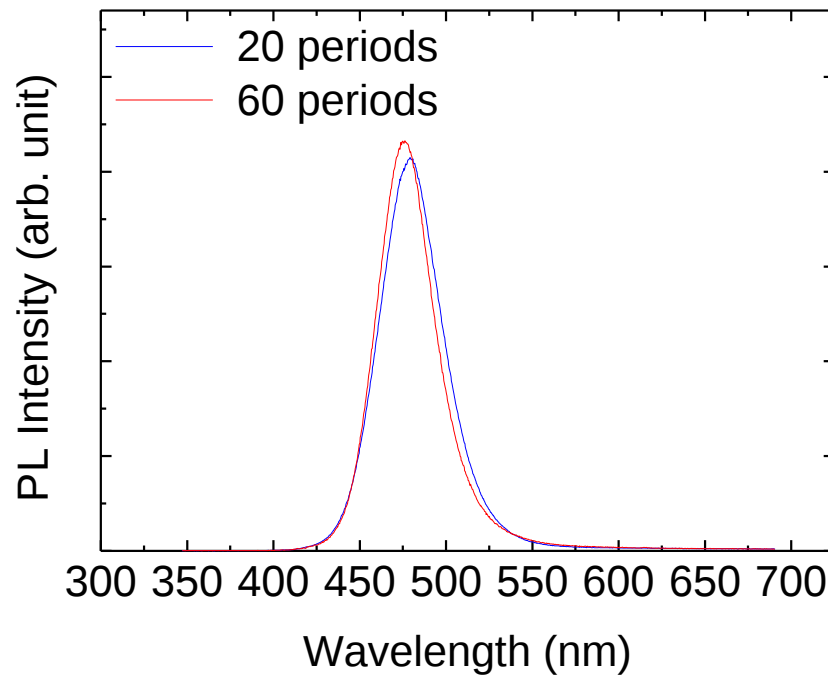


図 5-8 20 および 60 層  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  MQW を有する  
InGaN 太陽電池の室温 PL スペクトル

両試料ともに InGaN MQW に起因した単一ピークの発光が約 476 nm 程に観測され、所望の試料を得られたことがわかった。

この両試料についてエアマス 1.5 光源を 1 sun の強度で光照射した条件下で電流電圧測定を行った。電流電圧測定の結果を図 5-9 に、得られた特性値を表 5-2 に示す。

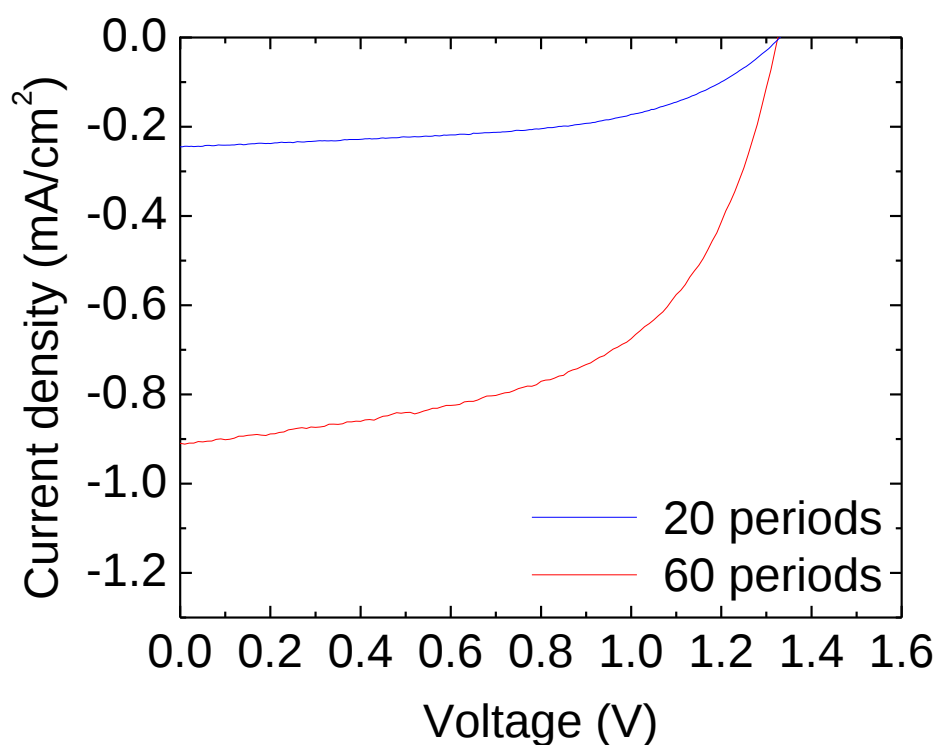


図 5-9 20 および 60 層  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  MQW を有する  
InGaN 太陽電池の X 光照射下での電流電圧特性

|            | 井戸層膜厚 (nm) | $V_{oc}$ (V) | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) |
|------------|------------|--------------|--------------------------------|
| 20 periods | 20         | 1.32         | 0.24                           |
| 60 periods | 60         | 1.32         | 0.91                           |

表 5-2 20 および 60 層  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  MQW を有する  
InGaN 太陽電池の井戸層膜厚および電気特性

図 5-9 に示すように両試料の  $V_{oc}$  はともに 1.32 V と等しいことがわかる。一方で  $J_{sc}$  は QW 層数 20 の試料において  $0.24 \text{ mA/cm}^2$  であったのに対し、QW 層数 60 の試料においては  $0.91 \text{ mA/cm}^2$  と大幅な増大を観測することができた。これは井戸層層数の増加から推測できる以上の  $J_{sc}$  の増加であるが、その理由としては太陽電池作製の条件違いから太陽電池素子としての内部量子効率に差が生じたためと考えられる。

以上の結果から、InGaN 光吸収層の QW 層数増加による太陽電池の光電流増加が有効であることが確認された。

### 5.5. 100 周期 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ MQW 構造太陽電池の電気特性評価

$\text{InGaN}$  光吸収層の  $\text{In}$  組成増加および層数の増加による太陽電池特性の向上が認められたため、より高い電気特性を得るために、 $1.2\text{ nm-In}_{0.30}\text{Ga}_{0.70}\text{N}/3.2\text{ nm-In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  (100 周期) 構造を有する  $\text{InGaN}$  MQW 太陽電池を作製し、その特性を評価した。図 5-10 に  $\text{InGaN}$  太陽電池の  $10\bar{1}5$  回折近傍の逆格子マップ (RSM) の結果を示す。

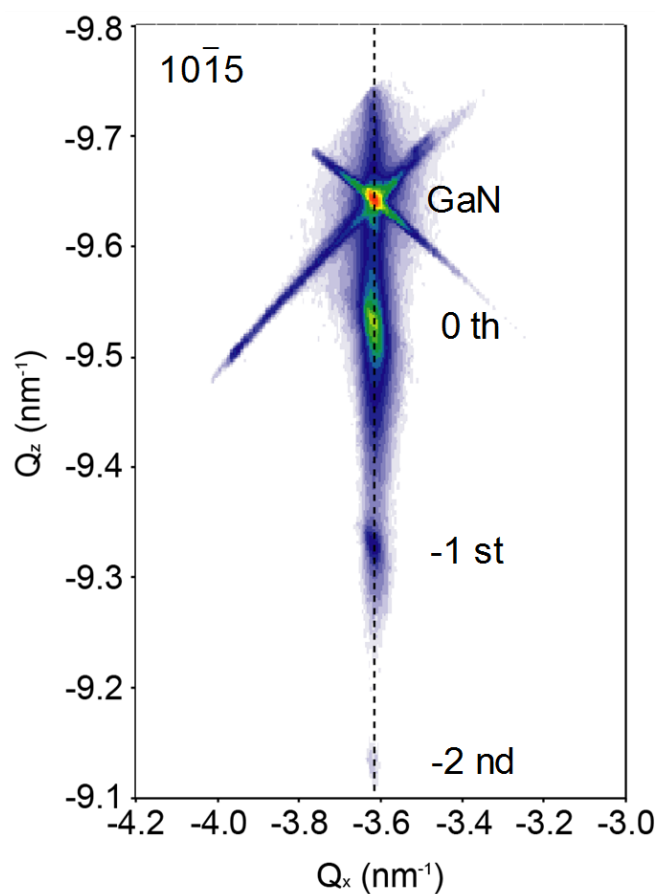


図 5-10 QW  $\text{In}$  組成 30%を有する  $\text{InGaN}$  太陽電池の  
 $10\bar{1}5$  回折近傍の逆格子マップ

$\text{InGaN}$  MQW の 0 次の回折ピークと高次のサテライトピークが観測され、作製した MQW 構造は急峻なヘテロ界面を有していることがわかった。また QW の  $\text{In}$  組成が 30%と高く、総

膜厚が 120 nm と厚膜であっても InGaN MQW 構造が GaN に応力緩和を起こさずに保たれていることがわかった。ヘテロエピタキシャル成長では、界面にかかる応力が成長膜厚に従って増大するため、応力緩和せずに成長できる膜厚に上限があり、応力緩和が開始される膜厚を臨界膜厚と呼んでいる。Holec らが GaN に対する InGaN 薄膜のエネルギーの平衡の観点から臨界膜厚を計算しており[18]、その結果  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{GaN}$  の臨界膜厚は 2 nm 程であることがわかった。また Fischer らによるエネルギー平衡の観点から計算された臨界膜厚[12]と People と Bean らが力学的平衡の観点から計算した臨界膜厚[13]を GaN 基板に対する InGaN 薄膜に応用して計算したところ、 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{GaN}$  の臨界膜厚はそれぞれ 9 nm と 40 nm であった。これらの計算値と実験値の大きな差は、一般的な臨界膜厚のモデルでは高 In 組成の InGaN/ GaN に対して説明がつかないことを示唆している。実際に、D. J. Neufeld らによってコヒーレントに成長した 30 周期の 2.2 nm-InGaN/ 8.0 nm-GaN という構造の多重量子井戸を有する InGaN 太陽電池が報告されている[19]。低温成長であることはミスフィット転位導入の熱的活性が抑制されるため、MOCVD 法と比較して低温な成長が可能である PSD 法は InGaN の厚膜成長に有利な手法である。表 5-3 に、In 組成 26%以上であり結晶性が良好な InGaN 混晶を用いて作製した太陽電池の特性を記載する。表には  $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、In 組成の他に、InGaN 井戸層の層膜厚を記載した。本研究で作製した試料の InGaN 井戸層は他の試料と比較して 2 倍近く厚膜成長できていることがわかる。また、MOCVD 法で作製した  $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{GaN}$  量子井戸構造は 1100°C の高温アニール処理後においてもコヒーレントを保持していることが確認されており[20]、PSD 法で作製した試料においても同様の結果を期待できる。

| V <sub>oc</sub><br>(V) | J <sub>sc</sub><br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | A.M. | 照射強度<br>(sun) | In組成<br>(%)          | InGaN総<br>膜厚(nm)     | 引用<br>文献     |
|------------------------|------------------------------------------|------|---------------|----------------------|----------------------|--------------|
| 1.24                   | 1.76                                     | 1.5  | 1             | 30                   | 120                  | This<br>Work |
| 1.93                   | 2.53                                     | 1.5  | 1.2           | 28                   | 66                   | 21           |
| 2                      | -                                        | *1   | -             | 30                   | 24                   | 8            |
| 1.8                    | 1.09<br>(T=25K)                          | 1.5  | 1             | 28                   | 15                   | 22           |
| 1.95                   | 0.83                                     | 1.5  | 0.1           | 30                   | 27                   | 23           |
| 1.8                    | 2.56                                     | 1.5  | 1             | 35                   | 36                   | 24           |
| 2                      | 2.4                                      | 1.5  | -             | 28                   | 21                   | 25           |
| -                      | -                                        | -    | -             | 26                   | 12.5                 | 26           |
| 2.04                   | 2                                        | 1.5  | 1             | 28                   | 66                   | 19           |
| 1.9                    | 2.07                                     | 1.5  | 1             | 28                   | 30                   | 27           |
| 1.94                   | 1.14                                     | 1.5  | 1             | 29, 20 <sup>*2</sup> | 44, 25 <sup>*2</sup> | 28           |
| 2.01                   | 0.97                                     | 1.5  | -             | 30                   | 36                   | 29           |

\*1 白色光源、フィルター無し

\*2 異なるIn組成の太陽電池2重構造

表 5-3 In 組成 30%以上、高品質 InGaN 混晶を用いた  
窒化物太陽電池の特性および構造比較

図 5-11 に示されるように、InGaN 太陽電池の室温 PL 測定の結果から 540 nm に単一ピークの強く鋭い緑色発光を観測した。この結果は、作製した InGaN 混晶に顕著な相分離が発生していないことを示唆している。

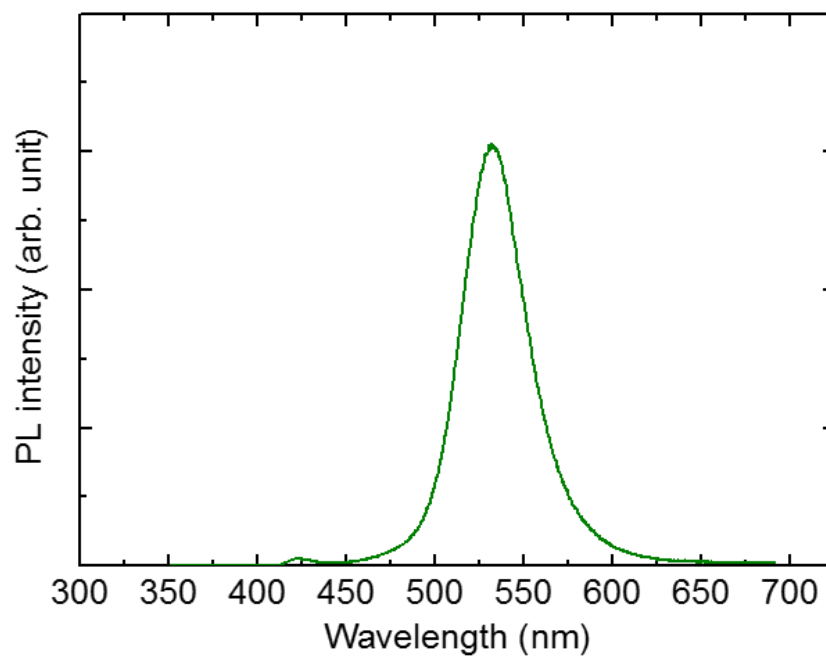


図 5-11 QW In 組成 30%を有する  
InGaN 太陽電池の室温 PL スペクトル

図 5-12 に光照射下での電流電圧測定の結果を示す。

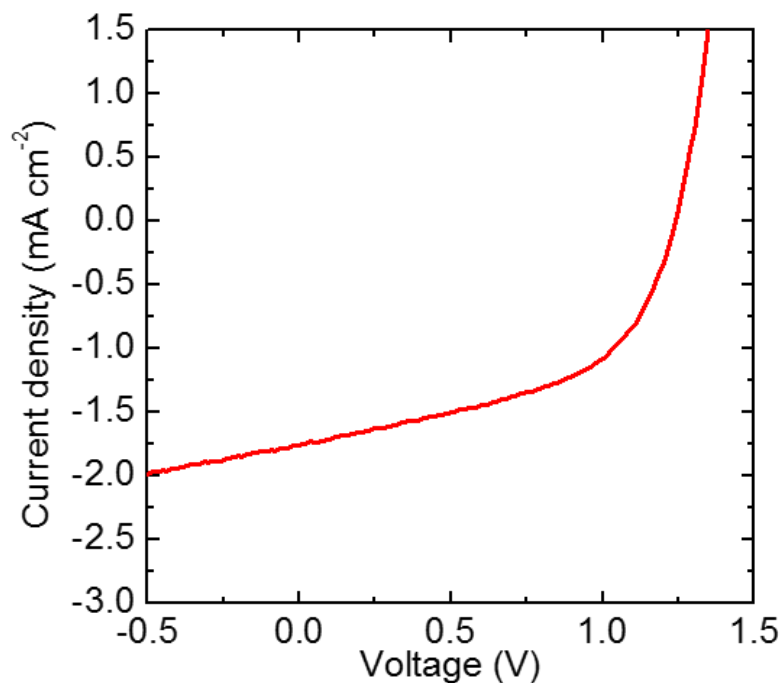


図 5-12 QW In 組成 30%を有する

### InGaN 太陽電池の光照射下での電流電圧特

測定の結果、得られた  $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、フィルファクター (FF)、 $P_{max}$ 、変換効率はそれぞれ 1.24 V、1.76 mA/cm<sup>2</sup>、50%、1.10 mW/cm<sup>2</sup>、1.10%であった。このように窒化物系としては高い  $J_{sc}$  が得られたのは、低温成長によって高 In 組成の InGaN 混晶を厚膜成長することができたためであると考えられる。

## 5.6. まとめ

PSD 法の低温成長を用いることで、窒化物系としては高い短絡電流密度を有する太陽電池を作製できた。PSD 法によって顕著な相分離を伴わない In 組成 30%の InGa<sub>0.3</sub>N 混晶を作製することができた。30%と高 In 組成であり QW 層膜厚 120 nm と厚膜であっても作製した InGa<sub>0.3</sub>N 混晶は GaN に対してコヒーレントに成長していた。光照射下での電流電圧測定の結果、 $V_{oc}$  1.24 V、 $J_{sc}$  1.76 mA/cm<sup>2</sup>、FF 50%、 $P_{max}$  1.10 mW/cm<sup>2</sup>であった。これらの結果から、PSD 法が高 In 組成を有する素子作製に効果的であることがわかった。

## 参考文献

- (1) M. A. Green, M. J. Keevers, I. Thomas, J. B. Lasich, K. Emery, and R. R. King, *Prog. Photov.* **23**, 685 (2015).
- (2) F. Bechstedt, and J. Furthmüller, *J. Crystal Growth* **246**, 315 (2002).
- (3) J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, W. Shan, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, W. K. Metzger, and S. Kurtz, *J. Appl. Phys.* **94**, 6477 (2003).
- (4) J. Wu, *J. Appl. Phys.* **106**, 011101 (2009).
- (5) N. G. Toledo, D. J. Friedman, R. M. Farrell, E. E. Perl, C. T. Lin, J. E. Bowers, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *J. Appl. Phys.* **111**, 054503 (2012).
- (6) I-h. Ho and G. B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2701 (1996).
- (7) H. Sato, T. Sugahara, Y. Naoi, and S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 2013 (1998).
- (8) R. Dahal, B. Pantha, J. Li, J. Y. Lin and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 063505 (2009).
- (9) O. K. Jani, I. Ferguson, C. Honsberg, and S. Kurtz, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 132117 (2007).
- (10) S. Srinivasan, L. Geng, R. Liu, F. A. Ponce, Y. Narukawa, and S. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5187 (2003).
- (11) R. Liu, J. Mei, S. Srinivasan, H. Omiya, F. A. Ponce, D. Cherns, Y. Narukawa, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L549 (2006).
- (12) Fischer, H. Kühne, and H. Richter, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2712 (1994).
- (13) R. People, J. C. Bean, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 322 (1985).
- (14) J. W. Matthews, and A. E. Blakeslee, *J. Crystal Growth* **27**, 118 (1974).
- (15) E. Nakamura, K. Ueno, J. Ohta, H. Fujioka and M. Oshima, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 051121 (2014).
- (16) K. Sato, J. Ohta, S. Inoue, A. Kobayashi and H. Fujioka, *Appl. Phys. Express* **2**, 011003 (2009).
- (17) J. Wu, *J. Appl. Phys.* **106**, 011101 (2009).

- (18) D. Holec, Y. Zhang, D. V. S. Rao, M. J. Kappers, C. McAleese, and C. J. Humphreys, *J. Appl. Phys.* **104**, 123514 (2008).
- (19) C. J. Neufeld, S. C. Cruz, R. M. Farrell, M. Iza, S. Keller, S. Nakamura, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 071104 (2011).
- (20) H. F. Liu, W. Liu, A. M. Yong, X. H. Zhang, S. J. Chua, and D. Z. Chi, *J. Appl. Phys.* **110**, 063505 (2011).
- (21) R. M. Farrell, C. J. Neufeld, S. C. Cruz, J. R. Lang, M. Iza, S. Keller, S. Nakamura, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 201107 (2011).
- (22) M. -J. Jeng, Y. -L. Lee, and L. -B. Chang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 105101 (2009).
- (23) K. Y. Lai, G. J. Lin Y. -L. Lai, Y. F. Chen, and J. H. He, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 081103 (2010).
- (24) R. Dahal, J. Li, K. Aryal, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 073115 (2010).
- (25) S. H. Kim, J. P. Shim, H. H. Park, Y. H. Song, H. J. Park, S. R. Jeon, D. S. Lee, S. H. Yang, and G. M. Yang, *J. Photon. Energy* **4**, 043096 (2014).
- (26) J. Yang, D. G. Zhao, D. S. Jiang, P. Chen, J. J. Zhu, Z. S. Liu, L. C. Le, X. G. He, X. J. Li, H. Yang, Y. T. Zhang, and G. T. Du, *J. Alloy. Com.* **635**, 82 (2015).
- (27) J. -K. Sheu, F. -B. Chen, S. -H. Wu, M. -L. Lee, P. -C. Chen, and Y. -H. Yeh *Opt. Express* **22**, A1222 (2014).
- (28) Z. Bi, J. Zhang, Q. Zheng, L. Lv, Z. Lin, H. Shan, P. Li, X. Ma, Y. Han, and Y. Hao, *IEEE Photonic. Tech. L.* **28**, 2117 (2016).
- (29) Z. Chen, X. Zheng, Z. Li, P. Wang, X. Rong, T. Wang, X. Yang, F. Xu, Z. Qin, W. Ge, B. Shen, and X. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 062104 (2016).

## 第6章 まとめと今後の展望

本研究では、スパッタリング法を基礎とした PSD 法による不純物添加 GaN 薄膜の諸物性を精緻に制御することを目的とした評価を行っており、特に GaN 薄膜内の残留不純物濃度およびドーピング濃度の観点から電気特性について解析を行った。さらに解析結果から、新規性の高い III 族窒化物半導体素子作製に関して、本研究で用いた PSD 法の有用性を検討した。スパッタリング法は、多様な材料で薄膜形成が可能なエレクトロニクス産業の重要な手法として古くから用いられてきたが、III 族窒化物半導体薄膜の形成へ応用された報告は少なく、その諸物性制御技術の未成熟さから素子作製に十分な特性を有する薄膜作製には至らなかった。

III 族窒化物半導体に意図せず混入した残留不純物が半導体の諸物性へ与える影響は大きい。残留不純物には、GaN のバンドギャップ内に準位を形成する元素が含まれることが多く、このような元素がドナー、アクセプタ、または補償中心として機能することで、ドーピングによる電気特性制御を困難なものにする。したがって、PSD 法によるノンドープ GaN 薄膜について残留不純物濃度の定量を行い、その結果から特にドーピングによるキャリア濃度範囲の制御性について検討を行った。バンドギャップ内準位を形成する元素として、一般的に GaN への混入頻度が高い Si、O、H、C といった軽元素や、Fe、Ti、Ni、Cr といった遷移金属が知られている。これらの濃度を SIMS 測定によって定量した結果、軽元素はすべて  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下、遷移金属においてもすべて検出限界である  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下と非常に低い濃度であり、一般的な MOCVD 法によるものと比較して遜色ない濃度であることを明らかにした。したがって、意図せず混入した残留不純物によって形成されるバンドギャップ内の準位密度も低いことから、ドーピングによって n 型および p 型キャリア濃度を広範囲に制御可能であると示唆される。

実際に n 型ドーパントとして Si をドーブした GaN 薄膜について、制御可能な電子濃度範囲を評価するとともに、ドーピング濃度の観点から GaN の電気特性について詳細な解析を

行った。さまざまな Si ドーピング濃度で n 型 GaN 作製を試みた結果、電子濃度を  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  から  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  まで 5 桁と広範囲にわたって制御可能であることを明らかにした。また一般的な半導体物性理論から予測されるような、電子濃度減少にともなった電子移動度増加を観測し、もっとも低濃度に Si ドープした電子濃度  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の GaN は  $1008 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と高い電子移動度を示した。これは、GaN 薄膜中の残留不純物濃度が低いため、電子移動度を決定する電子の輸送特性が、内因的な GaN 材料およびドープした Si の物理的性質のみに起因することを示唆している。また Si を高濃度にドーピングした電子濃度  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の GaN においても電子移動度は  $110 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と高く、その比抵抗は  $2.8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  と極めて低いことを明らかにした。このような良好な電気特性を有する高濃度 Si ドープの n 型 GaN の作製は、現在 MOCVD 法では困難である。また、透明電極材料である ITO と電気特性を比較したところ、同程度の比抵抗値、約四分の一程度に低い電子濃度であることがわかった。したがって、PSD 法による高濃度 Si ドープの GaN は、窒化物光素子電極材料として有望であることを新たに明らかにした。

n 型に続いて、Mg を用いて p 型ドープした GaN 薄膜について、制御可能な正孔濃度範囲を評価するとともに、ドーピングによる Mg 濃度の制御性および H 原子混入に関する検討、また得られた GaN の電気特性について詳細な評価を行った。MOCVD 法による Mg ドープの p 型 GaN 作製では、有機金属に起因した H 原子の混入や Mg のメモリー効果といった現象が確認されてきた。H 原子混入は Mg アクセプタを不活性化するため、p 型伝導を得るためには Mg ドープ GaN にアニール処理を施す必要がある。活性化アニール処理は一般的に  $800^\circ \text{C}$  程度と高温で行われることから、InGaN 混晶のような飽和蒸気圧の高い材料が含まれる試料に対して行うことで、それら薄膜の結晶性の低下およびヘテロ界面の平坦性を損なう可能性が高い。PSD 法による Mg ドープ GaN について SIMS 測定による H 濃度を評価したところ、ドープ濃度に依存せず H 濃度は検出限界以下を保っていることが明らかとなった。そのため、Mg ドープ GaN はすべて活性化アニール処理を施すことなく p 型伝導を示

しており、PSD 法が LED や太陽電池といった InGaN 混晶を含む素子作製に有利な手法であることが示唆される。さらに Mg 濃度について SIMS 測定から評価を行ったところ、ドーピングシーケンスを正確に反映した急峻な濃度分布を得られ、Mg のメモリー効果は無視できる程度であることが判明した。このような Mg ドーピング濃度の制御性は、急峻な Mg 濃度勾配を必要とするトンネル接合や pn 接合の作製に有利であり、p 型 GaN 薄膜作製における PSD 法の優位性を示す結果である。また、さまざまな濃度で Mg ドープの p 型 GaN を作製したところ、正孔濃度を  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  から  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  まで 2 桁と広範囲にわたって制御可能であることを明らかにした。また、正孔濃度  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の試料では正孔移動度が  $34 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と高いことが明らかとした。したがって、PSD 法による p 型 GaN 作製は、特に光素子作製において、既存の MOCVD 法と比較して優れていることが明らかとなった。

InGaN 混晶は特に光素子に用いられることが多く、良好な素子特性を得るためには、高品質な InGaN 混晶を用いる必要がある。既存の InGaN 混晶作製においては、In 組成の増加や InGaN 混晶の厚膜化によって結晶性の低下が確認されている。これらは、InGaN 混晶の高い飽和蒸気圧、InGaN と GaN の格子定数差、InN と GaN の非混和性に起因するものであり、成長温度の低減による改善が期待できる。低温成長手法である PSD 法で In ドープすることで作製した InGaN 混晶を太陽電池素子作製へと応用し、その特性評価を基に、III 族窒化物半導体素子作製における PSD 法の優位性について検討を行った。PSD 法による In 組成 15% および 20% の InGaN 混晶を用いて作製した太陽電池は、In 組成の増加による開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) の減少および短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) の増加を示した。また、In 組成 20% の InGaN 混晶を用いた太陽電池は InGaN 混晶の膜厚増加によって  $J_{sc}$  の増加を示した。これらの結果は、PSD 法で InGaN 太陽電池素子の作製が可能であり、太陽電池特性に対して In 組成の増加および InGaN 混晶の厚膜化が有利であることを示している。そこで、PSD 法で 30% と高 In 組成の InGaN QW を用いた量子井戸構造を QW 総膜厚 120 nm と厚膜成長した太陽電池を作製した。このような高 In 組成の厚膜 InGaN 量子井戸は、転位導入による応力緩和を伴うことなく、

その膜厚は GaN 基板上 InGaN の臨界膜厚の 3 倍と大きく超えていた。臨界膜厚を大きく超えてコヒーレント成長した、In 組成 30%程度の太陽電池の報告例は他になく、PSD 法が InGaN 太陽電池作製に有利な手法であることを示唆している。また低温成長であることから、このような InGaN 混晶は 30%と高 In 組成であるにも関わらず顕著な相分離を伴わないことが明らかとなった。このような特徴から、PSD 法で作製した InGaN 太陽電池は短絡電流密度  $1.76 \text{ mA/cm}^2$  と窒化物系としては高い値を示すことが明らかとなった。

以上のように本研究では、PSD 法を用いて不純物添加により従来手法と遜色ない範囲で n 型および p 型伝導性制御が可能であることを初めて実証するとともに、本手法に特徴的な薄膜成長上の次のような利点を新たに見出した。

- (1) 成長原料に C、H 等を含まないことから、GaN 薄膜の更なる高純度化が期待できること
- (2) 残留 H 濃度が低く p 型 GaN 薄膜の正孔移動度が高いこと
- (3) 電子濃度  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超えた領域においても電子移動度が高く比抵抗が低いこと

上記の利点は次世代 GaN パワーデバイス開発や窒化物半導体発光素子の高効率化につながり得るものであり、PSD 法の産業応用上重要な成果である。また、電子濃度  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超えた GaN を用いる透明電極やトンネル接合の需要が高まった場合、PSD 法が既存の結晶成長手法を代替する可能性があることから、上記の成果が窒化物半導体デバイスの発展に重要であることがわかる。

今後、このような利点とともに低温・スケーラブルといった PSD 法独自の特徴から大面

積フレキシブル素子等新規素子への応用が期待できる。

## 謝辞

本研究の遂行および本論文の作製にあたり、終始に渡り懇切なご指導およびご鞭撻を賜りました東京大学大学院工学系研究科 藤岡洋教授に厚くお礼申し上げます。

本研究の遂行および本論文の作製にあたり、終始懇切なご指導およびご助言をいただきました東京大学生産技術研究所 上野耕平特任助教、東京大学生産技術研究所 太田実雄助教、東京大学生産技術研究所 小林篤特任助教に深く感謝致します。

最後に、日ごろから数々のご協力をいただきました東京大学大学院工学系研究科、藤岡研究室の高野早苗様、小田浩人様、森田眞理様、中村桂子様、伊澤瑠里様、田野明子様ならびに卒業生、在学生の皆様に深く感謝いたします。

## 発表論文

- (1) Y. Arakawa, K. Ueno, A. Kobayashi, J. Ohta, and H. Fujioka,  
“High hole mobility p-type GaN with low residual hydrogen concentration prepared by pulsed sputtering”,  
APL Materials **4**, 086103 (2016).
- (2) Y. Arakawa, K. Ueno, H. Imabeppu, A. Kobayashi, J. Ohta, and H. Fujioka,  
“Electrical Properties of Si-Doped GaN Prepared using Pulsed Sputtering”,  
Applied Physics Letters **110**, 042103 (2017).
- (3) Y. Arakawa, K. Ueno, H. Noguchi, J. Ohta, and H. Fujioka,  
“Low-temperature pulsed sputtering growth of InGaN for solar cell devices”,  
accepted to Japanese Journal of Applied Physics

## 学会発表

- (1) Y. Arakawa, K. Ueno, H. Noguchi, J. Ohta, and H. Fujioka,  
“Low temperature growth of InGaN by pulsed sputtering and its application to photovoltaic devices”,  
The 3rd International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications LEDIA'15, LED4-3, Yokohama, Japan, April, 2015. (英語口頭発表)
- (2) ○荒川靖章、上野耕平、野口英成、太田実雄、藤岡洋  
「InGaN 量子井戸構造太陽電池の作製と評価」(口頭発表)  
応用物理学会第 75 回学術講演会、北海道大学、2014 年 9 月

(3) ○荒川靖章、上野耕平、野口英成、太田実雄、藤岡洋

「PSD 法を用いて成長した高 In 組成 InGaN 太陽電池の作製と評価」(口頭発表)

応用物理学会第 62 回学術講演会、東海大学、2015 年 3 月

## 受賞

(1) 荒川 靖章

“High hole mobility p-type GaN with low residual hydrogen concentration prepared by pulsed sputtering”

APL Materials Excellence in Research Awards, 2016