

立方晶窒化物半導体薄膜の RF-MBE 成長

物質系専攻 56116 河野雅俊

指導教員：尾鍋研太郎（教授）

キーワード：立方晶窒化物半導体、RF-MBE 成長、相純度、フォトルミネッセンス、電気伝導特性

1.背景

現在、GaN 系半導体は青色発光ダイオードなどとして実用化されている[1,2]。GaN は InN、AlN と同様、族窒化物半導体の一つであり、その結晶構造として安定相である六方晶系ウルツ鉱型構造 (h-GaN) と準安定相である立方晶系閃亜鉛鉱型構造 (c-GaN) をとることが知られている。c-GaN は格子整合する基板が存在しない、安定相である六方晶構造が混入しやすいという点で高品質な単結晶薄膜を得ることが困難である。しかしその結晶成長機構や物性への興味のほか、c-GaN は h-GaN よりも高い結晶対称性により電子デバイスとしての特性としてより高い電子移動度が得られると予想され[3]、また Si や GaAs などへき開性を有する基板を用いることができるため、そのへき開面をレーザーダイオードの共振器ミラーとして利用できるといった利点がある。そこで本研究では c-GaN を、最も基本的な成長条件である成長温度及び窒素流量を変化させ作製し、構造的・電氣的・光学的特性に与える影響を系統的に評価した。

2.実験方法

本研究では RF-MBE 法を用いて GaN の結晶成長を行った。基板には半絶縁性の GaAs(001)基板を用いた。この GaAs 基板に成長前処理として、有機溶剤による洗浄及び酸によるエッチングを施した。エッチング後、超純水にて 5 分間の流水洗浄を行い、乾燥窒素を吹き付け十分水滴を除去した後、MBE 準備室に導入した。準備室をロータリーポンプ及びターボ分子ポンプで、成長室へ搬送可能となる十分な真空度 ($\sim 10^{-5}$ Pa) まで真空中に排気した後、成長室内へ搬入を行った。

成長室へ搬入後、基板表面の残留不純物及び酸化膜の除去を行うため 610 $^{\circ}$ 、10 分間のサーマルクリーニングを行った。さらに 580 $^{\circ}$ にて GaAs バッファ層を 200 nm 成長し、続けて 5 分間低温 GaN バッファ層を 14nm 成長した。低温 GaN バッファ層を成長後、成長温度まで基板温度を昇温させ、10 分間アニールした後に GaN 層を 60 分間、250nm 成長した。GaN の成長は、成長温度 700 $^{\circ}$ ~800 $^{\circ}$ 、Ga フラックス 1.5×10^{-4} Pa 窒素流量 1.00sccm~3.00 sccm、RF 出力 300 W にて行った。作製した試料の評価として、X 線回折 (XRD)、反射高速電子線回折 (RHEED) による構造評価、微分干渉顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面及び断面観察、ホール効果測定 (van der Pauw 法) による電気伝導特性評価、フォトルミネッセンス (PL) 法による光学特性評価を行った。

3.結果と考察

図 1 に成長温度 750 $^{\circ}$ 、800 $^{\circ}$ 、窒素流量 1.0~3.0 sccm にて作製した試料の表面 SEM 像を示す。

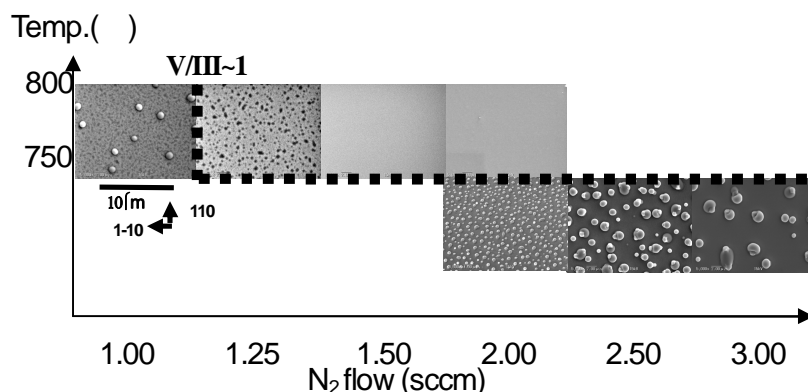


図 1 試料の表面 SEM 像

成長温度 750 の各窒素流量で成長した試料において、Ga ドロップレットが観察された。これより 750 での成長は全て Ga 過剰条件下で行われたことがわかる。成長温度 800 において、窒素流量 1.50 ~ 2.00 sccm で成長した試料ではフラットな表面が観察された。また、1.25 sccm の SEM の表面像では無数のピットを有する表面が観測された。1.00 sccm の表面像はわずかな Ga ドロップレットが観察された。よって表面観察の結果から、成長温度 800 における表面ストイキオメトリー条件は 1.00 sccm と 1.25 sccm の間に存在することを示している。

図 2 に成長温度 800 における GaN 成長終了後の RHEED 像 ($e//\langle 110 \rangle$) を示す。成長終了後の表面観察により、図 2(a) は表面ストイキオメトリー条件よりわずかに Ga-rich、図 2(b) は N-rich 条件となることがわかっている。図 2(a) においては、RHEED パターンはストリークであり、 (2×2) の再構成パターンが観測された。これより Ga-rich 条件にて作製した場合、平坦性の高い二次元的な成長様式を取っていることがわかる。また図 2(b) において、RHEED パターンはスポット状であり、スポットを結ぶ斜めのラインが観測された。これは、表面にファセットが形成されているのを示唆し、表面が荒れていると考えられる。つまり、窒素過剰条件では表面平坦性の低い三次元的な成長形態を取り、かつ六方晶相が派生しやすい (111) 面が形成され易いことを示している。このことは後に示す XRD の結果にも現れている。また、図 3 に窒素流量 2.00 sccm、成長温度 (a) 750、(b) 800 にて作製した試料の断面 SEM 像を示す。GaN と GaAs の界面において、成長温度 750 で作製した試料の断面には、ピットはないが、成長温度 800 で作製した試料の断面には、界面に無数のピットを観測した。これは、成長温度 800 という比較的高温での成長であったために、低温 GaN 層にある多数のピンホールから下地の GaAs バッファ層が解離したためと考えられる。

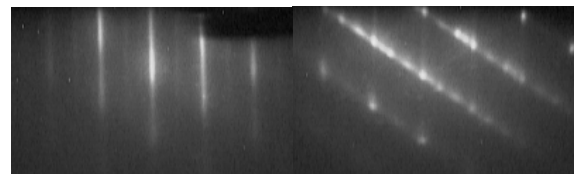


図 2 GaN 成長終了後の RHEED 像
(a) ストイキオメトリー条件付近 (1.25 sccm)
(b) 窒素過剰条件 (2.00 sccm)

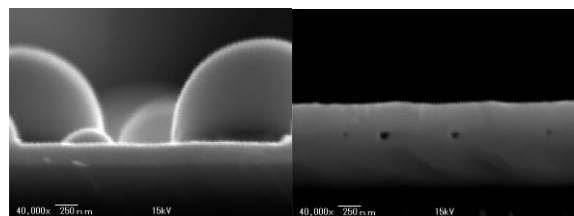


図 3 試料の表面 SEM 像 (a) 750、(b) 800

立方晶相純度を評価するため XRD 測定を行った。図 4 に逆格子マッピング (横軸 2θ 、縦軸) 測定結果より、c-GaN(002) 回折、h-GaN(10-11) 回折と h-GaN(0001) または c-GaN(111) の積分強度比より算出した立方晶相純度の成長条件依存性を示す。図 4 について、黒抜きを N-rich、黒点を Ga-rich とした。

△

立方晶相純度の窒素流量依存性に関して、図 4 より成長温度 700 ~ 750 において、窒素流量増加とともに、立方晶相純度が向上し、双晶の混在率が減少した。これは、低窒素流量だと Ga 過剰条件であるから、Ga ドロップレットが析出し、GaN 成長を阻害し双晶が混在しやすくなっていたためと考えられる。成長温度 775 において、窒素流量増加とともに、立方晶相純度が減少した。これは、ファセットが形成されたために双晶または六方晶が混入しやすくなったと考えられる。成長温度 800 において、表面ストイキオメトリー条件付近の試料 (1.25 sccm) における立方晶相純度が高くなった。成長温度依存性においては、成長温度 700 ~ 775 において立方晶相純度は向上した。これは Ga ドロップレットが生じないために向上したと考えられる。成長温度 800 においては、GaN と GaAs の界面のピットの存在によって、双晶と六方晶が混入しやすくなったために立方晶純度が減少したと考えられる。本研究では成長温度 750、窒素流量 3.00 sccm で最も立方晶相純度が高い 93.1% が得られた。

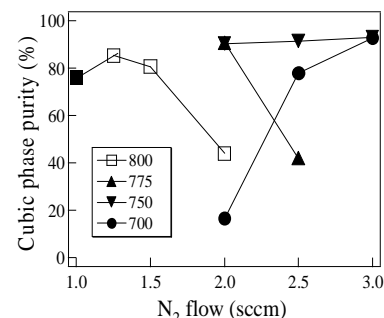


図 4 各成長温度における立方晶相純度
における成長条件依存性

図5に立方晶相純度に対する移動度とキャリア濃度(300K)を示した。

立方晶相純度93.1%の試料のI-V特性が非線形になった。これは、電流がGa_{0.99}N_{0.01}エピタキシャル層の二つの層に流れていると考えられ、移動度が小さい層と移動度の大きい層の平行コンダクションと考えられる。立方晶相純度93.1%以外の試料はI-V特性は線形になった。これは移動度の低い層に流れる寄与が大きいからではないかと考えられる。図5より立方晶相純度が上昇すると、キャリア濃度が下がり、移動度が上がった。これは電流が流れる層が積層欠陥の多い層と少ない層の二つあるのではないかと考えられる。本研究で作製した試料では、立方晶相純度93.1%の試料が最もキャリア濃度が低く、移動度が高かった。室温(300K)では、キャリア濃度 $8.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $118 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、低温(20K)では、キャリア濃度 $9.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $73 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。

図6に光学特性で立方晶相純度に対する立方晶のドナー・アクセプター間のピークエネルギーと立方晶Ga_{0.99}N_{0.01}のピークエネルギーを示した。立方晶のドナー・アクセプター間のピークエネルギーは相純度が上昇するとピークエネルギーは低エネルギー化した。これは、電気的評価の傾向と一致し、ドナーの供給源は積層欠陥の周りの転移などではないかと考えられる。

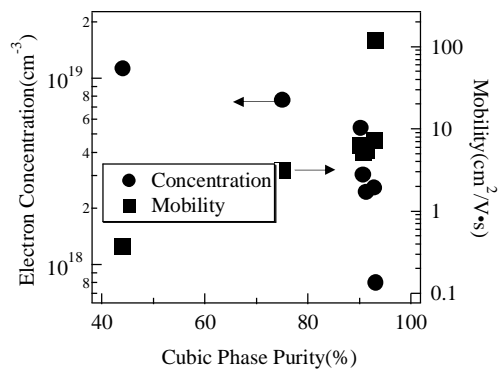


図5 立方晶相純度に対する移動度とキャリア濃度(300K)

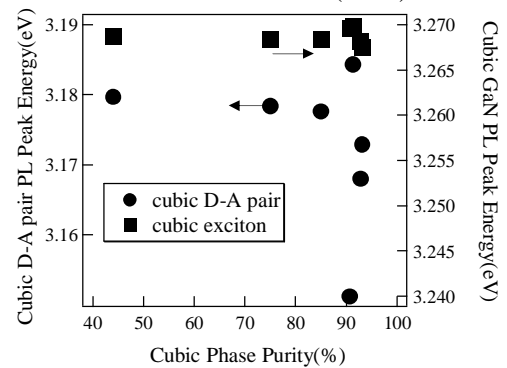


図6 立方晶相純度に対する立方晶のドナー・アクセプター間のピークエネルギーと立方晶Ga_{0.99}N_{0.01}のピークエネルギー(10K)

4. 結論

RF-MBE 法により GaAs(001) 基板上立方晶 GaN の成長を行い、立方晶相純度の窒素流量依存性に関して、成長温度 700 ~ 750 において、窒素流量増加とともに、立方晶相純度が向上し、双晶の混在率が減少した。成長温度 775 において、窒素流量増加とともに、立方晶相純度が減少した。成長温度 800 において、表面ストイキオメトリ条件付近の試料(1.25sccm)における立方晶相純度が高くなった。成長温度依存性においては、成長温度 700 ~ 775 において立方晶相純度は向上し、これは Ga ドロップレットが生じないために向上したと考えられる。成長温度 800 においては、Ga_{0.99}N_{0.01} と GaAs の界面のピットの存在によって、双晶と六方晶が混入しやすくなったために立方晶純度が減少したと考えられる。電気伝導特性では移動度の小さい層と大きい層との平行コンダクションが見られた。電気評価では室温(300K)では、キャリア濃度 $8.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $118 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、低温(20K)では、キャリア濃度 $9.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $73 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。光学特性では立方晶のドナー・アクセプター間のピークエネルギーは相純度が上昇するとピークエネルギーは低エネルギー化した。これは、電気的評価の傾向と一致し、ドナーの供給源は積層欠陥の周りの転移などではないかと考えられる。

[1] S. Nakamura et al., J. Appl. Phys. **76**, 8189 (1994).

[2] S. Nakamura et al., Appl. Phys. Lett. **72**, 2014 (1998).

[3] P. Das, D. K. Ferry : Solid State Electron. **19**, (1976) 851.