

RF-MBE 法による MgO(001)基板上立方晶 III 族窒化物半導体の作製と評価

物質系専攻 66111 片岡 敬弘
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、XRD マッピング、フォトルミネッセンス

1. 背景

InN、GaN、AlN などの III 族窒化物半導体は、結晶構造として安定相であるウルツ型構造（六方晶）と準安定相である閃亜鉛型構造（立方晶）をとることが知られている。立方晶 III 族窒化物半導体は、専ら六方晶の応用が進んでいる本材料系の可能性を拓げる材料として注目する。立方晶 AlGaIn (c-AlGaIn) はこれまで 3C-SiC ないし GaAs 基板上に成長した例があるが[1,2]、基板の結晶性や格子不整合の問題などがあった。とくに GaAs 基板においては、800 °C という高温成長であるために、基板の熱損傷が起き、界面に空孔が発生してしまうという問題があった。一方、MgO 基板は、格子不整合度が c-AlGaIn に対して 4.0~6.9 % と比較的小さく、GaAs 基板上のように熱損傷が起きない。これらのことから、800 °C 以上の高温成長を要する AlGaIn 成長において有利である。またバンドギャップが 7.1 eV と大きいために絶縁性透明基板として c-AlGaIn の全組成域での光吸収測定や電気伝導測定が可能という利点もある。そこで本研究では、立方晶 GaN (c-GaN) または c-AlGaIn を MgO 基板上に作製し、成長条件が構造的、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 MgO(001)基板上の c-GaN または c-AlGaIn の成長を試みた。基板の前処理として、有機溶媒によってきれいにした後、MBE 準備室内に導入した。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になってから成長室内へ搬送した。成長室へ搬送後、真空加熱処理を行って基板表面に付着している残留不純物の除去を行った。RF-MBE 法を用い、GaN を成長温度 750~800 °C、Ga フラックス 1.25×10^{-4} Pa、窒素流量 0.5~1.5 sccm、RF 出力 400 W、成長時間 60 分とし、c-GaN の最適な成長条件を探った。さらに GaN を成長

温度 800 °C、Ga フラックス 1.25×10^{-4} Pa、窒素流量 0.5 sccm、RF 出力 400 W、成長時間 180 分、または AlGaIn を成長温度 800 °C、 $[Al] / ([Al] + [Ga])$ フラックス比 $r = 0.05$ ($([Al] + [Ga]) = 1.31 \times 10^{-4}$ Pa)、窒素流量を 0.5~1.0 sccm、RF 出力 400 W、成長時間 180 分として成長を行った。作製した試料について X 線回折測定 (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、フォトルミネッセンス法、透過測定による光学評価を行った。

3. 結果と考察

図 1 に成長温度 750 °C または 800 °C、窒素流量 0.5~1.5 sccm、成長時間 60 分にて作製した c-GaN の表面 SEM 像を示す。成長表面には球状の突起があるが、これは、塩酸エッチングにより除去されることから Ga ドロップレットであることが分かる。成長温度 750 °C および 800 °C とともに高窒素流量側 (窒素流量 1.5 sccm) では試料表面に Ga ドロップレットは観察されなかったが、低窒素流量側 (0.5~1.0 sccm) では試料表面に Ga ドロップレットが見られなかったため、Ga ドロップレットの有無の境界をストイキオメトリー条件と判断した (図中の点線)。

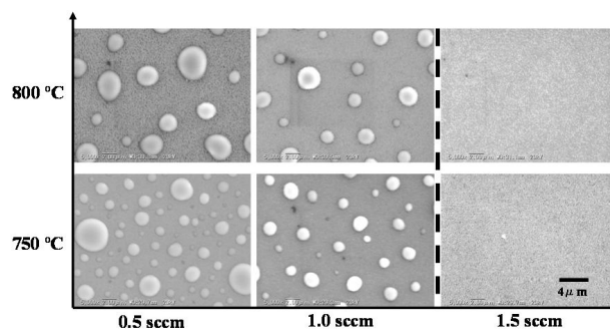


図 1 試料の表面 SEM 像

図 2 に成長温度 800 °C において GaN 成長開始後 30

分経過時点の RHEED 像を示す。GaN 成長開始直後は全ての試料において c-GaN からのスポットパターンを観察した。また図 2 に示すように、成長が進むにつれ、わずかに Ga 過剰の場合はストリーク状のパターンが見られた。このことから平坦性の高い二次元的な成長が生じている事がわかる。一方、窒素過剰の場合には c-GaN のスポットパターンと同時に多結晶のリングパターンおよび六方晶 GaN (h-GaN)からのスポットパターンが見られた。このことから表面平坦性の低い三次元的な成長が生じていることがわかる。

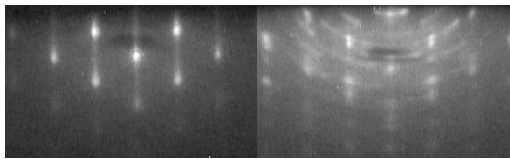


図 2 GaN 成長 30 分経過時の RHEED 像
 ストイキオメトリ条件に対して(左)わずかに Ga 過剰(右)窒素過剰条件(電子線の入射方向は<110>方向)

図 3 に図 1 に示した試料の AFM 像を示す。窒素過剰条件では RHEED 像観察の結果に見られたように、三次元成長形態をとっていることを反映して、表面粗さ (RMS 値) が大きくなっている。

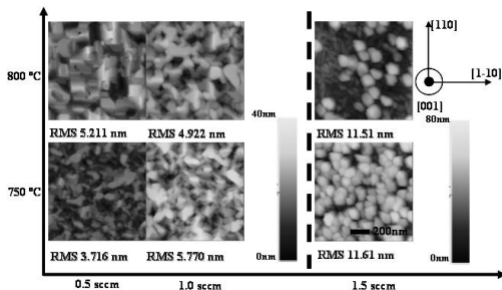


図 3 試料の AFM 像

図 4 に成長温度 800 °C、窒素流量 0.5 sccm で成長した GaN の XRD マッピング測定の結果を示す。MgO(002)回折及び c-GaN(002)回折からのピークのほか、h-GaN(1-101)回折ピークが $\omega = \pm 7^\circ$ において見られる。これは立方晶(111)面と六方晶(0001)面の面内原子配列が等価であるために立方晶(111)面から六方晶(0001)面が生じるからである。

また、図 5 に c-GaN(002)回折と h-GaN(1-101)回折の積分強度比より算出した立方晶相純度の窒素流量依存性を示す。高窒素流量側では相純度は 50%ないし 60%程度であるのに対して、低窒素流量側では 90%程

度と顕著な向上が確認できる。これはストイキオメトリ条件よりもわずかに窒素過剰だと、窒素原子が Ga 原子の表面マイグレーションを阻害するためである。

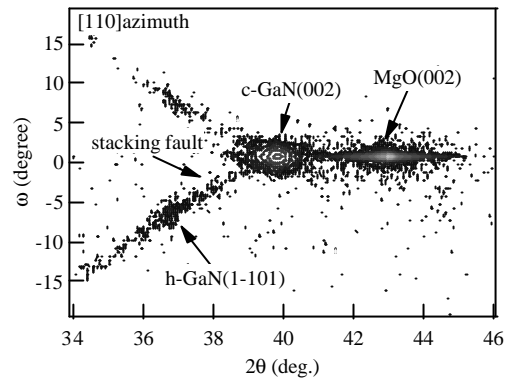


図 4 c-GaN の X 線逆格子マッピング

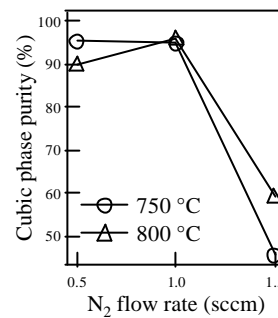


図 5 方晶相純度の窒素流量依存性

次に、SEM 断面観察から GaN の膜厚が 100 nm 程度以下とみられて、光学特性の評価が不十分であったので、膜厚を厚くすることを試み、c-GaN を成長温度 800 °C、窒素流量 0.5 sccm、c-AlGa_{1-x}N を成長温度 800 °C、窒素流量 0.5~1 sccm と変化させ、それぞれ成長時間 180 分で成長した。この条件で成長した c-GaN 及び c-Al_xGa_{1-x}N ($x = 0.05, 0.14$) の XRD 2θ - ω スキャンの結果を図 6 に示す。Al 添加によって、c-Al_xGa_{1-x}N(002) 回折ピークが高角側にシフトしたことから Al の取り込みが確認できた。窒素流量の増加とともに Al 濃度が 14 %から 5 %に顕著に減少している。これは Sapphire 基板上的 InGa_{1-x}N の結果と同様に[3]、窒素供給が Ga の脱離を抑制しているためである。また、回折強度も Al 濃度の増加にともなって減少している。これは、より表面拡散しにくい Al の表面被覆率が增大する事に起因して結晶品質が低下したためであると考えられる。また、膜厚は SEM 断面観察より、c-GaN で約 300 nm、c-Al_xGa_{1-x}N ($x = 0.05$) で約 700 nm、c-Al_xGa_{1-x}N ($x = 0.14$) で約 200 nm 程度であった。

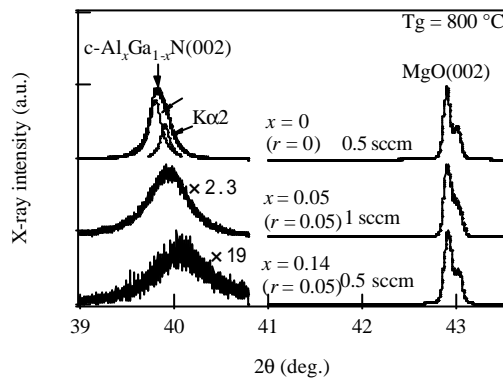


図6 XRD 2θ-ωスキャンプロファイル

図7に成長温度 800 °Cにおける c-GaN、c-Al_xGa_{1-x}N の低温 PL 測定の結果を示す。塩酸 (9.8N、室温) で 60 分間エッチングすることにより試料表面の Ga ドロップレットを除去し、He-Cd レーザーの散乱を抑制した。c-GaN は 3.27 eV に、立方晶 Al_xGa_{1-x}N は Al 濃度が 5 %、14 % と増えるにともない、3.42 eV、3.48 eV と高エネルギー側へシフトした。また、GaAs 基板上の PL ピークの Al 濃度依存性の報告例[4] と比較すると、本研究で得られた c-AlGa_xN の方が若干高エネルギーで発光が観測された。これは熱膨張係数が c-GaN で $3.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、MgO で $9.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、GaAs で $6.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と MgO の方が GaAs よりも大きいことにより、MgO 基板上に成長した方が大きく歪んでしまうためであると考えられる。また、XRD(113)回折での測定結果より求めた MgO 基板上的 c-GaN 及び c-Al_xGa_{1-x}N の歪み率は c-GaN、c-Al_xGa_{1-x}N ($x = 0.05$) で 0.40 % ($a_{||} = 4.515$ 、 $a_{\perp} = 4.517$) c-Al_xGa_{1-x}N ($x = 0.14$) で 0.44 % ($a_{||} = 4.488$ 、 $a_{\perp} = 4.491$) であり、2 軸性圧縮歪みを受けていることが分かる。

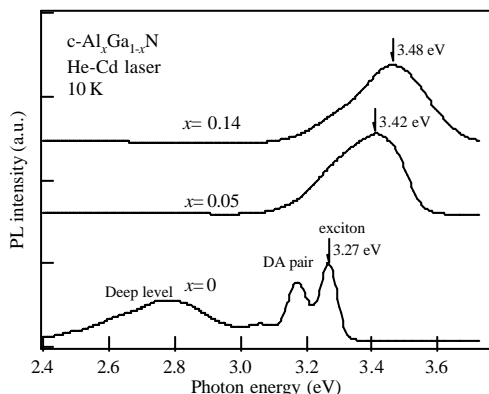


図7 c-Al_xGa_{1-x}N の PL スペクトル

図8に室温において測定した c-GaN、c-Al_xGa_{1-x}N の透過測定から求めた吸収係数のエネルギー依存性を示す。c-GaN は 3.17 eV、c-Al_xGa_{1-x}N は 3.36 eV、3.51 eV と Al 濃度が増えるにしたがって高エネルギー側へシフトしている。

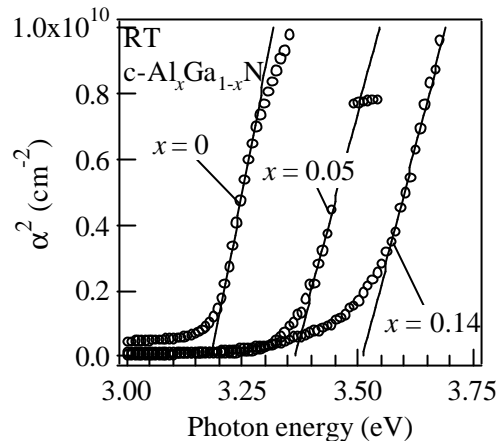


図8 c-Al_xGa_{1-x}N における透過スペクトルから求めた吸収スペクトル

4. 結論

RF-MBE法を用いて MgO(001)基板上 c-GaN の成長を行い、GaN 成長では立方晶相純度の高い結晶を得ることに成功し、膜厚の厚い試料では相純度 98.4% のものも得られている。AlGa_xN の成長においても c-AlGa_xN の作製に成功した。10 K にて、c-GaN は 3.27 eV 付近、c-Al_xGa_{1-x}N は $x = 0.05$ で 3.42 eV 付近、 $x = 0.14$ で 3.48 eV 付近より PL 発光を確認した。さらに、MgO が透明基板であることにより、透過測定において室温での吸収端が GaN では 3.17 eV、c-Al_xGa_{1-x}N では $x = 0.05$ で 3.36 eV、 $x = 0.14$ で 3.51 eV であることを確認することに成功した。本研究は MgO 基板をそのまま用いての直接成長であるが、基板のアニールを行い平坦なステップテラス構造を利用するなどにより、更なる結晶の高品質化の余地は十分にある。

【参考文献】

- [1] H. Okumura *et al.*, J. Cryst. Growth **341-345**, 201/202 (1999).
- [2] A. Nakadaira *et al.*, Appl. Phys. Lett. **70**, 2720 (1997)
- [3] H. Komaki *et al.*, J. Cryst. Growth. **305**, 12 (2007)
- [4] 呉軍：東京大学大学院工学系研究科、学位論文 (1998)

【論文・学会発表】

1. 片岡 他 第 55 回応用物理学関連連合講演会(2008 年 3 月 27 日)「RF-MBE 法による MgO(001)基板上立方晶 AlGa_xN の結晶成長」(予定).