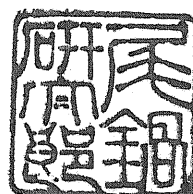


東京大学 大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 修士論文

論文題目：

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

指導教員： 尾鍋 研太郎 教授



学籍番号： 66111

氏名： 片岡 敬弘

平成 20 年 1 月

## 目次

第1章	緒言	
1.1	III-V 族窒化物半導体	1
1.2	立方晶 III 族窒化物半導体	1
1.3	本研究の目的	3
1.4	本論文の構成	3
第2章	実験装置及び評価方法	
2.1	分子線エピタキシー法(MBE 法)	5
2.2	反射高エネルギー電子線回折	7
2.3	原子間力顕微鏡	9
2.4	走査型電子顕微鏡	9
2.5	X 線回折法	10
2.6	六方晶相と双晶混入形態とその評価方法	13
2.7	フォトルミネッセンス (PL) 分光法	14
2.8	透過測定法	15
第3章	MgO(001)基板上立方晶 GaN の成長と評価	
3.1	成長手順	16
3.2	微分干渉顕微鏡観察	19
3.3	RHEED 観察	20
3.4	SEM 観察	23
3.5	AFM 観察	24
3.6	X 線回折測定	26
3.7	まとめ	43
第4章	MgO(001)基板上立方晶 AlGa <sub>N</sub> の成長と評価	
4.1	成長手順	44
4.2	RHEED 観察	45
4.3	SEM 観察	45
4.4	AFM 観察	46
4.5	X 線回折測定	47
4.6	まとめ	51
第5章	立方晶 GaN と立方晶 AlGa <sub>N</sub> の光学特性	
5.1	立方晶 GaN と立方晶 AlGa <sub>N</sub> の PL 測定	52

5.2	MgO(001)基板上立方晶 GaN と立方晶 AlGaN の透過測定 .....	55
5.3	まとめ .....	57

## 第 6 章 Sapphire(0001)基板上の AlN 成長と評価

6.1	成長手順 .....	58
6.2	微分干渉顕微鏡観察 .....	60
6.3	SEM 観察 .....	61
6.4	AFM 観察 .....	62
6.5	X 線回折測定 .....	64
6.6	まとめ .....	72

## 第 7 章 MgO(001)基板上の AlN 成長と評価

7.1	成長手順 .....	73
7.2	RHEED 観察 .....	74
7.3	微分干渉顕微鏡観察 .....	75
7.4	SEM 観察 .....	76
7.5	AFM 観察 .....	78
7.6	X 線回折測定 .....	78
7.7	まとめ .....	87

## 第 8 章 総括 .....

88

参考文献

謝辞

# 1 章 緒言

本章ではまず III-V 族窒化物半導体について紹介し、さらに本研究がとくに対象とした立方晶 III 族窒化物半導体について述べ、本研究の目的および本論文の構成について述べる。

## 1.1 III-V 族窒化物半導体<sup>[1]</sup>

元素周期表の III 族に含まれる元素と V 族に含まれる N との化合物が III 族窒化物半導体である。一般的には B, Al, Ga, In と N との化合物である BN, AlN, GaN, InN が二元系の III 族窒化物である。中でも AlN (6.2 eV), GaN (3.5 eV), InN (約 0.64 eV) の材料は InGaN, AlGaIn という混晶半導体を作製することによって、深紫外、可視、赤外の受光ないし発光素子への応用が期待されている。

窒化物半導体が今日のように各種デバイスに適用できるようになったのは、GaN 単結晶薄膜エピタキシャル成長の成功 (1986 年) が技術上の突破口となったことによると言える。すなわち、サファイア ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 基板上に有機金属気相成長 (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE) 法により GaN を成長させる際に、AlN 低温堆積緩衝層を挿入することにより、結晶品質の優れた GaN 薄膜が初めて実現した[2]。その後、Si ドープによる n 型電導制御 [3]、Mg ドープ[4]と電子線照射による p 型化[5]が達成された。その結果、1989 年に Amano, Akasaki らによって GaN 系半導体で初めて pn 接合型発光ダイオード (Light Emitting Diode:LED) が実現された[5]。90 年代に入って InGaIn を発光層に用いた高輝度青色 LED が世界で初めて商品化され[6]、今日においても、GaN 系 LED の研究は盛んに行われており、発光色も緑色、黄色、赤色そして紫外にまで広がり、白色 LED への応用が期待されている[7-9]。さらに、GaN 半導体の電子デバイスとして、高周波動作の限界である遮断周波数にして 100GHz を超える FET が実現されている[10]。さらに AlN を用いて世界最短波長の 200 nm の LED の作製に成功したという事も報告もされ、窒化物半導体の可能性が広がっている [11]。

## 1.2 立方晶 III 族窒化物半導体

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鉱型構造 (六方晶) と準安定相である閃亜鉛鉱型構造 (立方晶) をとることが知られている (図 1.2.1)。LED, レーザーダイオードに用いられているのは安定相である六方晶構造である。結晶基板として利用可能なバルク結晶が存在しなかったために一般的に六方晶構造を有する基板の (0001) 面を用いて成長が行われる。このため、ヘテロ接合を形成すると、歪みが生じてピエゾ電界が発生する。それが原因で活性層に注入した電子と正孔が引き離され、発光遷移確率が低くなる。一方で、立方晶の (001) 面は無極性であるためにこのような内部

電場は生じない。さらに、立方晶III族窒化物の電気伝導特性、光学特性および構造特性などの物性は解明されていないところが多く、その物性に興味を持たれている。また、準安定相である立方晶は安定相である六方晶と凝集エネルギー差は10 meV/atom程度[12]と小さいために、適切な成長条件により高品質な立方晶構造を作製することが可能である。

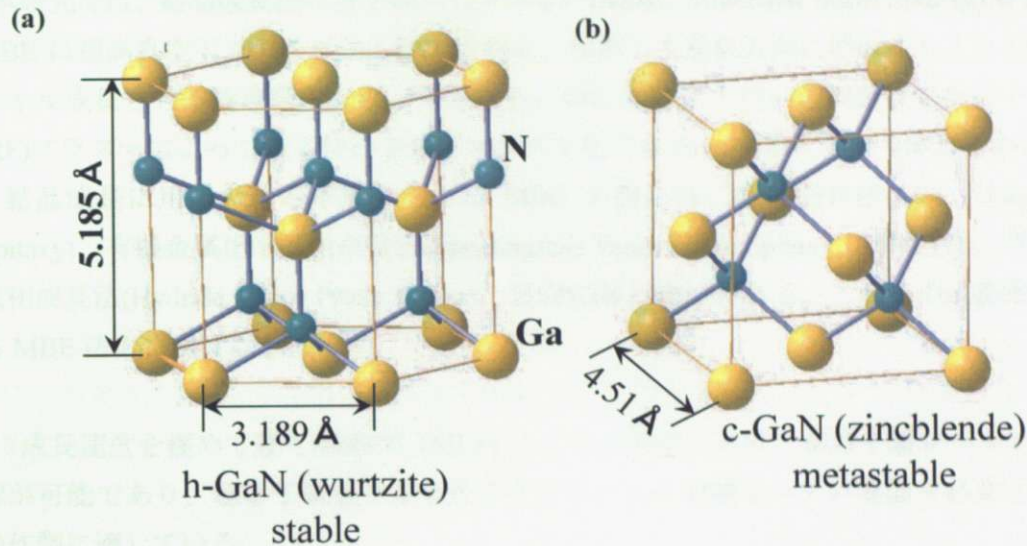


図1.2.1 III族窒化物半導体の結晶構造 (a)六方晶 (b)立方晶

立方晶構造の作製例として、GaN については GaAs(001) [13-17], Si(001)[18]および 3C-SiC(001)[19-21] 基板など、InN については GaAs(001)[22], YSZ(001)[23] および 3C-SiC(001)[24]基板などが、AlN については MgO(001)[25]および Si(001)[26,27]基板などを用いて成長が試みられている。

表 1.2.1 に立方晶窒化物半導体と立方晶基板の格子不整合度および熱膨張係数を示す。GaAs(001)基板が c-GaN および c-AlN に対して格子不整合度がそれぞれ 20.2%ないし 22.1%程度であるのに対して、MgO(001)基板は 4.0%または 6.9%であり、c-GaN および c-AlN の成長に対して有利であることがわかる。

表 1.2.1 立方晶窒化物半導体および立方晶基板

基板	格子定数 (Å)	c-GaN に対する 格子不整合 (%)	c-AlN に対する 格子不整合 (%)	熱膨張係数 (K <sup>-1</sup> )
c-GaN	4.5	-	+2.7	$3.2 \times 10^{-6}$
c-AlN <sup>[28]</sup>	4.38	-2.7	-	-
Si(001)	5.43	+6.9	+19.0	$3.59 \times 10^{-6}$
GaAs(001)	5.65	+20.2	+22.1	$6.0 \times 10^{-6}$
3C-SiC(001)	4.36	-3.4	-0.9	$6.6 \times 10^{-6}$
MgO(001)	4.21	-6.9	-4.0	$9.7 \times 10^{-6}$

### 1.3 研究の目的

c-AlGaN は分子線エピタキシー(MBE)法およびMOVPE法を用いて、これまで3C-SiC ないし GaAs 基板上に成長した例があるが[29-33]、これらの基板による光吸収の為にその物性評価が困難であった。とくに GaAs 基板においては、RF-MBE 法を用いて成長が行われたが、800 °C という高温成長であるために、基板の熱損傷が起き、界面にボイドが発生してしまうという問題があった[34]。一方で、MgO 基板は格子不整合度が c-AlGaN に対して 4.0~6.9 % と比較的小さく、GaAs 基板のように熱損傷が起きない。さらに、バンドギャップエネルギーが 7.1 eV と大きいために絶縁性透明基板として c-AlGaN の全組成域での光透過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、RF-MBE 法を用いて、c-GaN または c-AlGaN を MgO 基板上に作製し、成長温度および窒素流量が構造的に与える影響を系統的に評価し、さらに、MgO 基板が透明基板であるという利点をいかして透過測定を試み吸収端を評価した。また、立方晶 AlN を作製する前の段階として、汎用性の高い Sapphire 基板上に六方晶 AlN の結晶成長を試み、成長条件が構造特性に与える影響を調べた。

### 1.4 本論文の構成

本論文は以下の全 8 章で構成されている。

第 1 章：本研究の背景と目的について説明する。

第 2 章：本研究で用いた結晶成長法である RF-MBE 法の原理について述べる。そして、表面観察に用いた走査電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)、構造評価方法として用いた X 線回折測定、光学評価方法として用いたフォトルミネッセンス(PL)測定ないし透過測定に関して述べる。

第 3 章：MgO(001)基板上に RF-MBE 法を用いて作製した c-GaN に関して、表面観察および構造評価の結果と考察について述べる。

第 4 章：c-GaN に Al を添加することにより、更なるワイドギャップ化を狙い、RF-MBE 法により MgO(001)基板上に c-AlGaN を作製する。さらに、Al の添加および窒素流量が表面および構造特性に与える影響について表面観察および構造評価の結果と考察について述べる。

第 5 章：第 5 章および第 6 章で述べた c-GaN ないし c-AlGaN についてバンドギャップエネ

ルギーを調べるために PL 測定を行った。MgO(001)基板が透明基板であることを利用して、透過測定により吸収端を調べた。その結果と考察について述べる。

第6章:MgO 基板上に立方晶 AlN を作製する前の段階として、汎用性の高い Sapphire 基板上に六方晶 AlN の結晶成長を試み、成長条件が構造特性に与える影響を調べた。

第7章:MgO(001)基板上に立方晶 AlGa<sub>N</sub> の終端物質である立方晶 AlN の作製を試みた。作製した AlN に関して、表面観察および構造評価の結果と考察について述べる。

第8章:本論文の総括を述べる。

## 第2章 実験方法と評価方法

### 2.1 分子線エピタキシー法<sup>[35,36]</sup>

本研究では、結晶成長法に分子線エピタキシー(MBE : Molecular Beam Epitaxy)法を用いた。MBE は超高真空下で分子ビーム状の原料を、加熱した基板表面に照射することでエピタキシャル成長させる物理吸着法の一つである。特に本研究で用いる装置は窒素分子を高周波(RF)プラズマによって原子状の窒素にプラズマ化できる RF-MBE という装置である。

結晶成長に用いられる手法としては MBE の他には、液相成長法(LPE : Liquid Phase Epitaxy)、有機金属化学気相成長法(Metalorganic Vapor Phase Epitaxy : MOVPE)、やハライド気相成長法(Hydride Vapor Phase Epitaxy : HVPE)等が挙げられる。これらの成長法とは異なる MBE 法の特徴は以下に示す。

- ・成長速度を極めて遅く(数秒で 1ML)することが可能であり、単原子層レベルでの膜厚制御が可能であり、超格子構造や多重量子井戸といった急峻なヘテロ界面を必要とする構造の作製に適している。

- ・ $\sim 10^{-9}$  Pa 程度の超高真空下で結晶成長を行うため、基板最表面への不純物の付着が極めて少なく、高純度のエピタキシャル結晶を作製することができる

- ・超高真空下での結晶成長であるため、結晶成長中に反射高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction ; RHEED) に代表される各種分析法を用いた成長中その場観察が可能であり、その結果を成長制御にフィードバックすることができる。

- ・各蒸着源セルにあるメカニカルなシャッターや各セルの温度を制御することによって、成長方向の混晶の組成分布、不純物ドーピングの分布を任意に高精度で制御することができる。

次に本研究で用いた MBE 装置について述べる図 2.1.1。成長を行う成長室と、前処理を行った基板を大気中から導入する準備室の 2 室を有している。また、RHEED 装置、真空ポンプ、クヌーセンセル、活性窒素源、四重極質量分析器(Quadrupole Mass Analyzer : Q-mass)からなる。RHEED は成長中の試料をその場観察で構造評価を行うために用いる。Q-mass は成長室にどの質量の分子がどの程度の分圧で成長室内に存在するかを調べるために用いる。また結晶成長時には成長室はシュラウドに液体窒素を導入して冷却し、成長室内の不純物分子を内壁に吸着させ、基板に残留不純物が混入することを抑制している。

真空排気においては、準備室がロータリーポンプ(Rotary Pump : RP)とターボ分子ポンプ



(Turbo Molecular Pump : RP)、成長室がロータリーポンプとターボ分子ポンプに加えてチタンゲッターポンプ(Titanium Getter Pump : TGP)とイオンポンプ(Ion Pump : IP)を使用している。

真空計はピラニ真空計と電離真空計を使用している。アイドリング状態での真空度は準備室で  $10^{-6}$  Pa、成長室で  $10^{-8}$  Pa であり、成長室の最高到達圧は  $10^{-9}$  Pa を実現している。

本研究において、Ga および Al は固体ソースをクヌーセンセル内のるつぼに入れて加熱し、原料を蒸発させて分子線の状態で結晶を堆積した。本研究では  $1.25 \times 10^{-4}$  Pa の Ga フラックスを照射するために、Ga クヌーセンセル内を  $850^\circ\text{C}$  程度で加熱した。また、 $6.25 \times 10^{-6}$  Pa ないし  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa の Al フラックスを照射するために Al クヌーセンセル内を  $970^\circ\text{C}$  または  $1130^\circ\text{C}$  程度で加熱した。

本研究で用いた RF プラズマ源について述べる。窒素源は高純度窒素ガスを RF プラズマ装置でプラズマ励起して得られる窒素ラジカルを使用した。窒素分子はその解離エネルギーが大きいためそのままでは反応性が低く、基板上に直接照射するだけでは窒化物を成長することができない。この為に高周波を用いて活性な窒素ラジカルとして基板に供給する必要がある。RF プラズマ装置を用いて、窒素ガスをプラズマ励起すると、原子状窒素(N)、分子状イオン( $\text{N}_2^+$ )、中性分子( $\text{N}_2$ )が発生する。この中で原子状窒素が主に成長に寄与すると考えられている。また、分子状イオンは結晶表面にダメージを与え、結晶品質の低下を招くので、RF プラズマ窒素源の先端にイオン偏向電極を取り付け、基板に分子状イオンが当たらないようにしている。窒素流量は  $0.5 \sim 4.5$  sccm で変化させ、RF 出力は  $400$  W および  $500$  W、イオン偏向電極は  $230$  V とした。

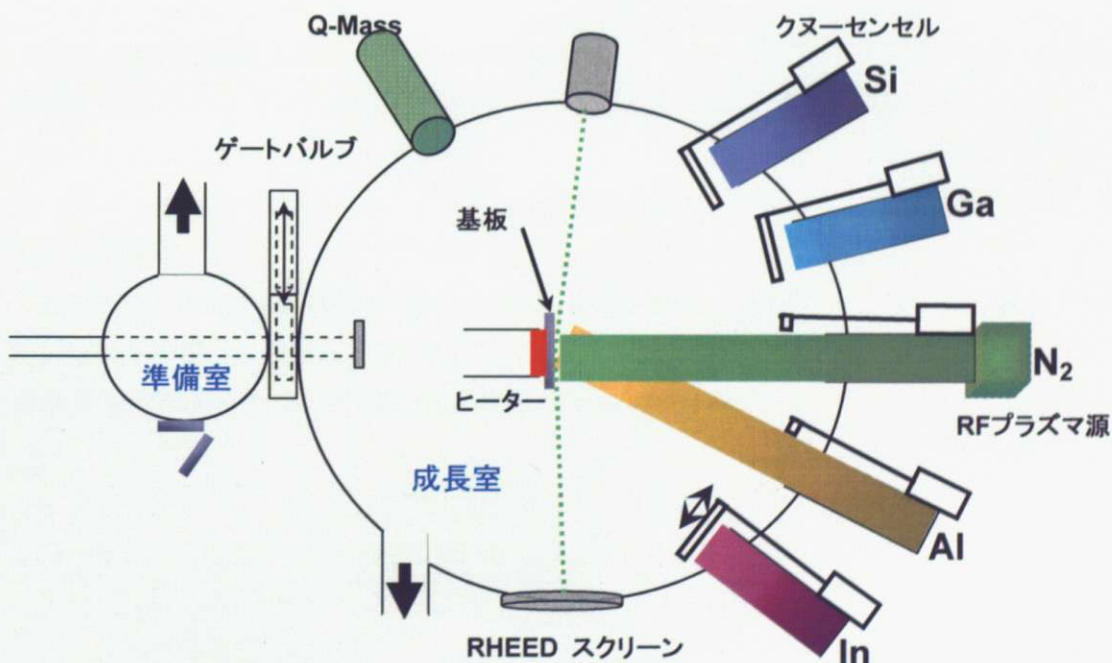


図 2.1.1 MBE 装置の模式図

## 2.2 反射高エネルギー電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED) [37]

本研究では、基板表面にすれすれに電子線を入射し、その反射強度や回折像を調べることで、結晶成長中の表面の状態を知ることのできる反射高速電子回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED) を用いた。

また、分子線の供給に影響を与えないことが RHEED における利点である。図 2.2.1 に電子銃の概要図を示す。

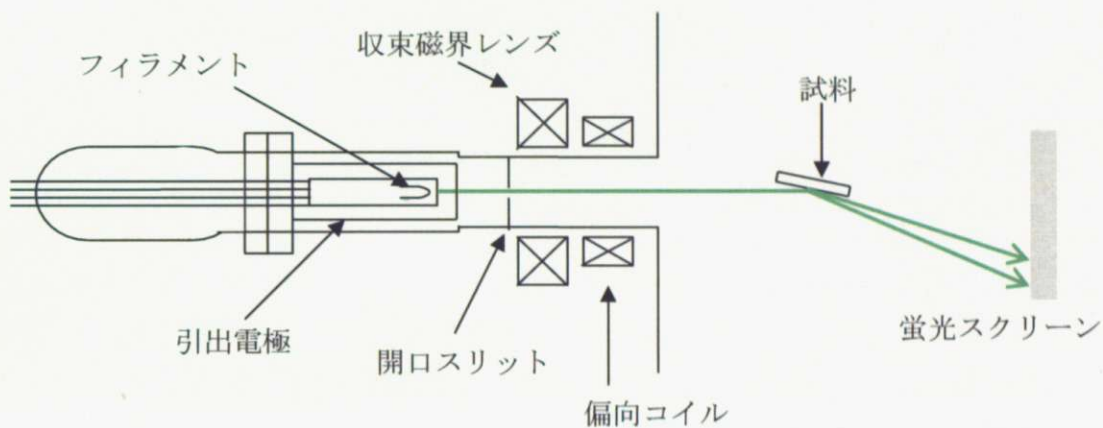


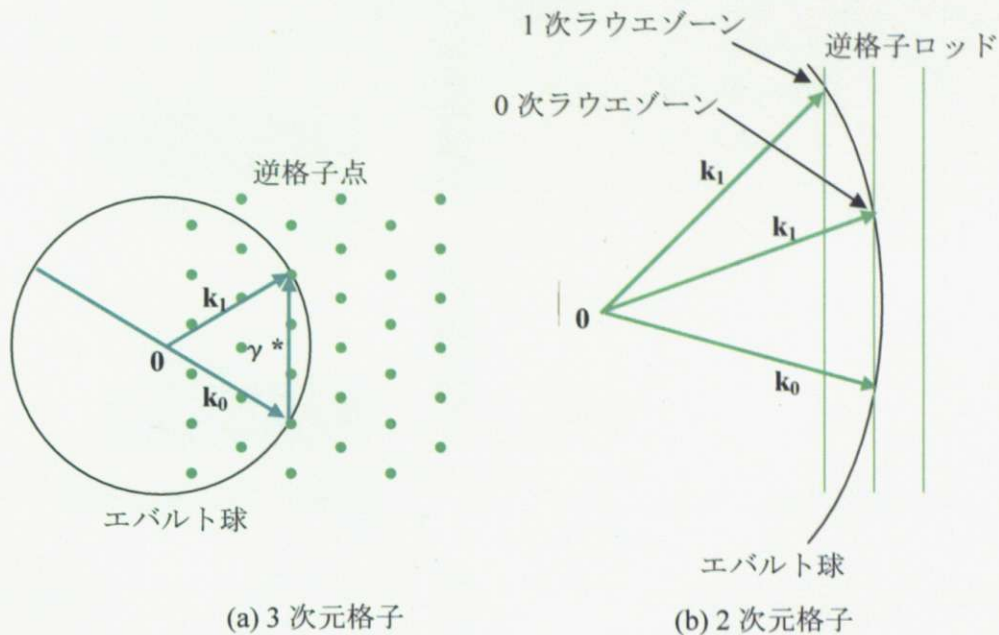
図 2.2.1 電子銃の概略図

次に、3次元格子での電子ビームの回折条件について考える。(図 2.2.2 (a)) 回折条件は、入射ビームのベクトルを  $\mathbf{k}_0$ 、回折電子ビームのベクトルを  $\mathbf{k}_1$ 、逆格子ベクトルを  $\boldsymbol{\gamma}^*$  とするとラウエの式より

$$\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1 = \boldsymbol{\gamma}^* \quad (2.2.1)$$

で表される。

RHEED では電子の入射角が浅いために、結晶表面は2次元格子として電子線に作用する。2次元格子の場合、垂直方向の次元に対して周期性が無いために、図 2.2.2 (b)に示すように結晶格子面に垂直な方向に伸びた1次元のロッド状になる。



(a) 3次元格子

(b) 2次元格子

図 2.2.2 RHEED の回折条件

この逆格子ロッドとエバルト球（半径 $|k_0|$ ）が交わる点がスクリーンに像となって現れてくる。よって、理想的な 2 次元格子の場合、回折点はスクリーン上に小さな輝点となって現れるはずであるが、実際の成長では、成長核やアイランド及びその他の結晶欠陥が分布している。このため逆格子ロッドはある程度の太さを持つことになる。この結果、蛍光スクリーン上の像は、ロッドの方向に長細いストリーク状となる（図 2.2.3 (b)）。しかし、表面の凹凸が数原子層を超えるとこのような像は生じなくなるため、ストリークの出現は一つの平坦性の目安と考えられている。

さらに平坦性が増すと図 2.2.3 (a)に示すようにリングのラインが観測される。

成長表面の凹凸が激しくなり、3 次元アイランドが形成されると、これらのアイランドを透過回折した電子ビームの寄与が大きくなりスポットの像が現れる（図 2.2.3 (c)）。この像から結晶構造を推定することが可能である。

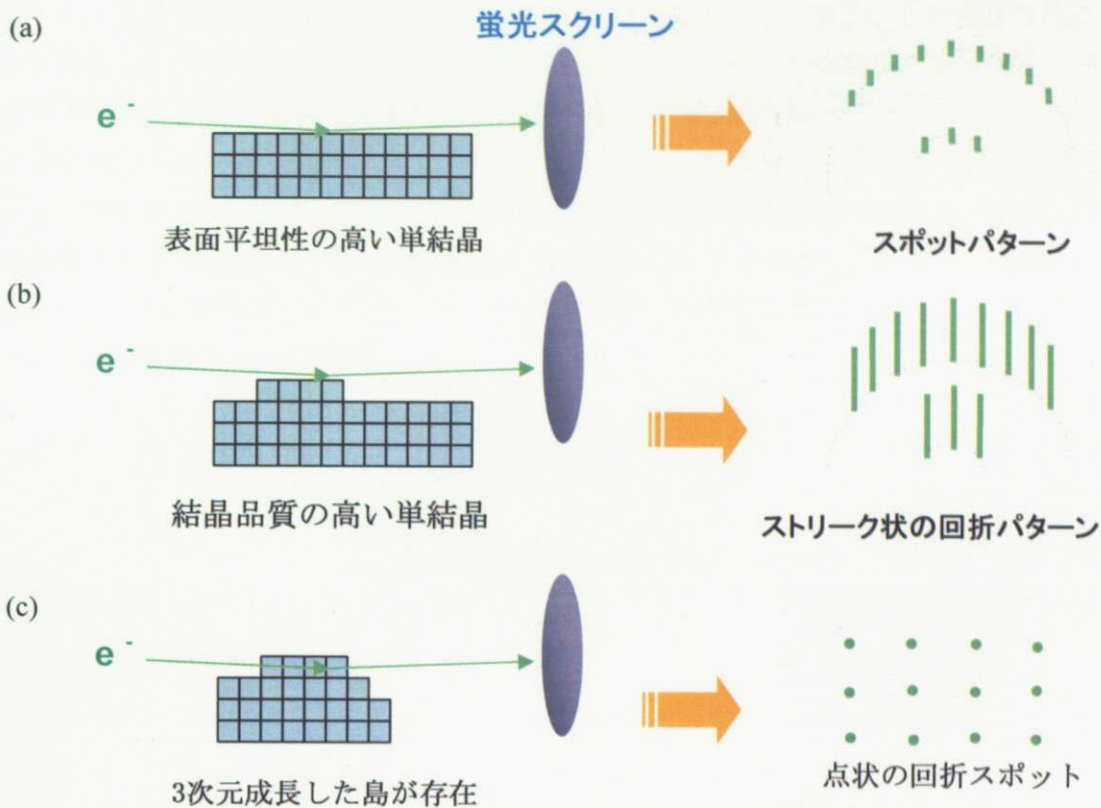


図 2.2.3 RHEED における電子線回折像の模式図

### 2.3 原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy : AFM) [38]

得られた試料の平坦性およびモフォロジーを観察するために AFM を用いた。AFM はカンチレバーとよばれる先端に探針がついた小さなてこを用いて、試料との間に働く斥力もしくは引力を測定する。この探針と試料表面を微小な力で接触させ、カンチレバーのたわみ量が一定になるように探針・試料間距離 (Z) をフィードバック制御しながら水平 (X、Y) に走査することで、表面形状を画像化する。

ここで、表面粗さを示す RMS 値は以下のように求められる。

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i (Z_i - Z_{ave})^2}{N}} \quad (\text{式 2.3.1})$$

( $Z_i$  : 各データの Z 値  $Z_{ave}$  : 全 Z 値の平均  $N$  : データ数)

### 2.4 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy : SEM) [39]

本研究において、得られた試料の表面および断面を観察するために走査型電子顕微鏡を用いた。

固体試料に電子線を照射すると、表面層あるいは内部でその物質の原子と衝突して散乱さ

れたり、電子を励起あるいは電離させてエネルギーを失ったりするなどの相互作用をする。その結果として、試料表面からの反射電子の生成、二次電子の放出、オージェ電子の放出、連続 X 線および特定 X 線などが起こる。SEM は、試料表面に電子線を走査しながら照射し、その照射点から出る二次電子を形像して、主として試料表面の凹凸に由来する構造を観察するものである。図 2.4.1 に SEM の原理図を示す。細く収束された電子ビームで、試料表面を操作する。電子ビームは試料表面から二次電子をたたき出す。二次電子は集められて増幅され、その増幅器の出力を CRT の信号とする。本研究では加速電圧は 15 ないし 20 kV で×5000 および×10000 で観察した。

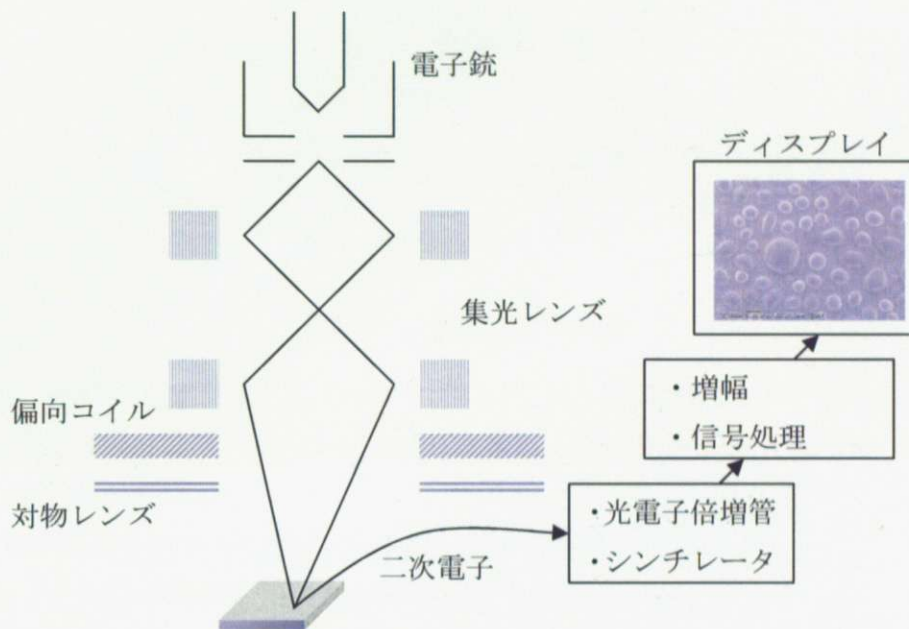


図 2.4.1 SEM の原理図

## 2.5 X 線回折法 (X-ray Diffraction : XRD) [40]

本研究では、X 線回折 (XRD) 法を用いて、作製した試料の同定、結晶品質 (配向性、歪み) および逆格子マッピング測定による立方晶、六方晶、双晶の積分強度比から求めた立方晶の相純度を用いるために用いた。

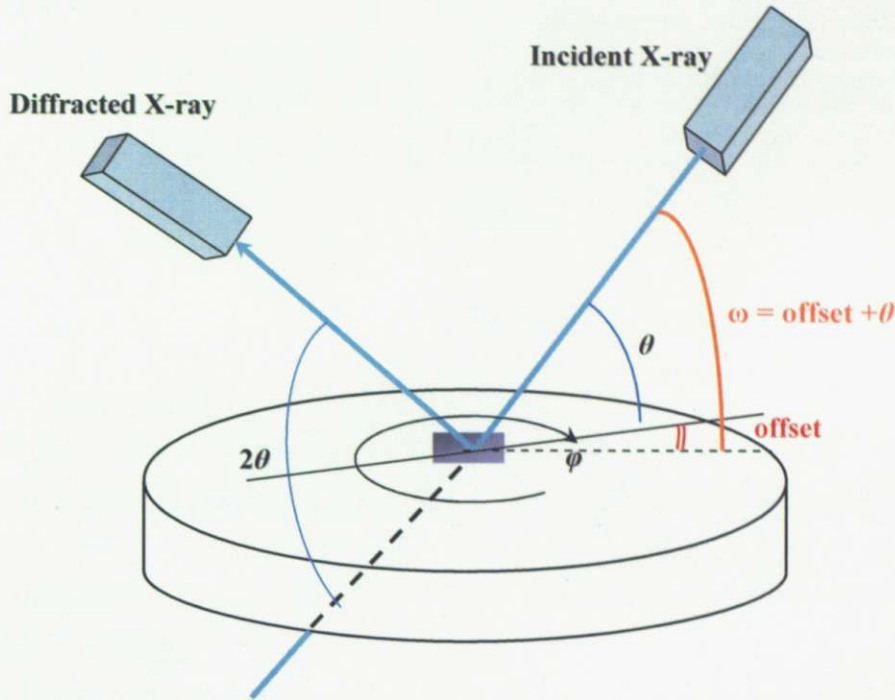


図 2.5.1 XRD 法の模式図

X線は、波長 0.1~数百 Å、エネルギー 0.1~100 keV の電磁波であり、高電圧で加速した熱電子を金属のターゲットに衝突させて発生させる。本研究では Cu の K α 線 (1.5405 Å) を用いて XRD 測定を行った。

XRD 法は物質中の原子の配列を知る最も有力な手段である。

ある原子 1 個からの散乱 X 線の振幅は散乱因子  $f$  と呼ばれ、

$$f = \int \rho(r) \cdot \exp\{2\pi i / \lambda \cdot (S - S_0)r\} dv \quad (2.5.1)$$

で表される。ここで、 $S_0$ 、 $S$  は入射 X 線と散乱 X 線の単位ベクトル、 $\rho(r)$  は原子核から  $r$  だけ離れた位置での電子密度である。

結晶により回折される X 線は、単位格子中の全ての原子の X 線波の和である。 $n$  番目の原子の位相差は、 $2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$  で表せるため、結晶構造因子  $F(hkl)$  として、

$$F(hkl) = \sum f_n \cdot \exp\{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)\} \quad (2.5.2)$$

となる。ある結晶面 ( $hkl$ ) の回折 X 線の強度  $I(hkl)$  は、構造振幅  $F(hkl)$  の 2 乗に比例するが、結晶面によっては対称性によって強度がゼロになる場合がある。これを消滅則という。

閃亜鉛鉱型構造の場合  $h$ 、 $k$ 、 $l$  の偶数と奇数が混ざった場合にゼロになる。

また、結晶面の面間隔  $d$ 、結晶面と X 線の入射角と反射角  $\theta$ 、波長  $\lambda$  との間に

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (\text{式 2.5.3})$$

の関係があるときに、回折現象が観察される。これを Bragg の条件と呼ぶ (図 2.5.2) 合わせて、立方晶および六方晶における格子面間隔  $d$  と面指数 ( $hkl$ ) および格子定数の関係式を表

2.5.1 に示す。

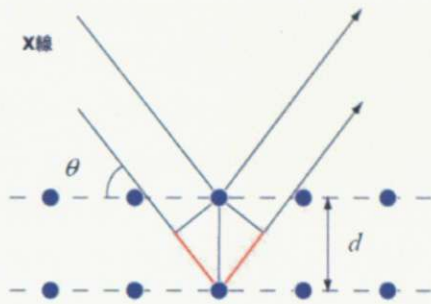


表 2.5.1 格子面間隔と格子定数の関係

結晶構造	面間隔と面指数の関係
立方晶系	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$
六方晶系	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{1}{c^2}l^2$

図 2.5.1 Bragg の条件

本研究では、 $2\theta-\omega$ 、 $\omega$ スキャン(ロックンクカーブ測定)、逆格子マッピングおよび(113)非対称面による歪みの評価測定の4つの評価を行った。以下これらの測定モードについて説明する。

・  $2\theta-\omega$ スキャン測定

試料の $\omega$ 回転と検出器の $2\theta$ 回転を同時に行いながらスキャンする方法である。このモードでは、回折ピークの $2\theta$ より、式(2.5.3)を用いて回折に寄与する格子面間隔 $d$ を求めることができる。その値から格子定数を算出し、結晶の構成物質の同定及び混晶の組成比などを見積もることができる。

・  $\omega$ スキャン測定 (ロックンクカーブ測定)

検出器の回転角 $2\theta$ を固定して、試料面を回転させるスキャン方法である。これは入射してきたX線の入射角と反射角の差を表している。結晶の配向がそろっている場合(図2.5.2(a))は、 $\Delta\omega$ は小さくなる。また、結晶の配向がそろっていない場合(図2.5.2(b))は $\Delta\omega$ の値は大きくなる。 $\omega$ スキャンを行うことにより結晶の配向性を評価することができる。

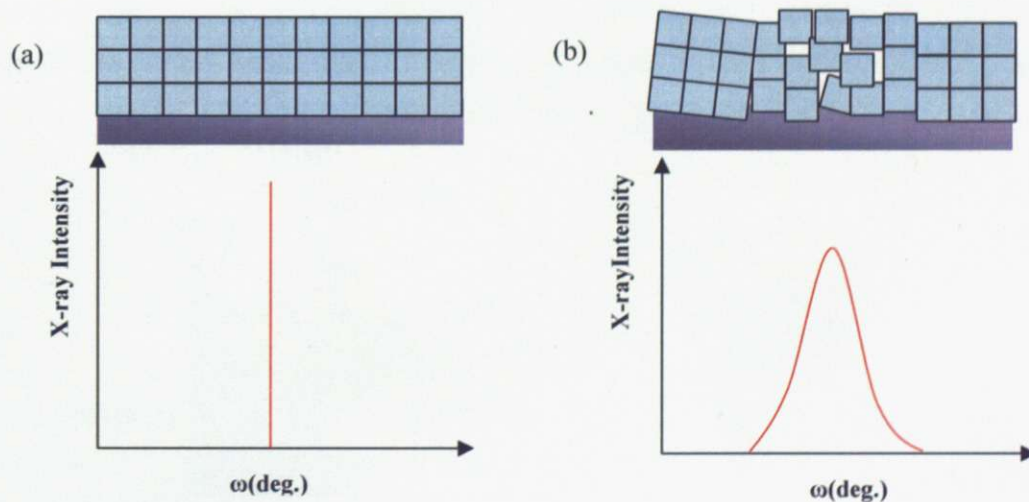


図 2.5.2  $\omega$  スキャン (ロックンクカーブ) 測定

・逆格子マッピング

2θ-ω スキャンとωスキャン測定を組み合わせた測定法であり、ωを少しずつずらしながら2θ-ωスキャンを行い、得られた回折強度を横軸2θ、縦軸ωとして3 次元的にプロットすることにより、格子面間隔と配向性を同時に評価できる。この非対称面での測定により歪みの評価が可能である。

また、XRD 法より得られる情報についてまとめた (表 2.5.2)

表 2.5.2 XRD 法より得られる情報

要素・量	ピークの有無	面間隔 $d$	半値幅	積分強度
情報	結晶・非晶質の判定	格子定数	結晶性 ( $\Delta\omega$ ) 格子歪みの揺らぎ ( $\Delta 2\theta$ )	結晶化度

2.6 六方晶相と双晶混入形態とその評価方法<sup>[41]</sup>

MgO(001)基板や GaAs(001)基板など、立方晶構造を有する基板上への c-GaN および c-AlGaN 成長を行う場合、安定相である六方晶相が立方晶(111)及び六方晶(0001)からなる双晶の混入により高品質な立方晶の成長にとって問題となる。c-GaN を例に混入形態について述べる。

c-GaN(111)面と h-GaN(0001)面の原子配列が同じため、図 2.6.1 (a) のように一旦 c-GaN(111) ファセットが形成されるとそこから h-GaN が発生する。また、図 2.6.1 (b) のように c-GaN の(111)面から双晶が発生し、高品質な c-GaN 成長を妨げる。この評価方法としては、立方晶及び六方晶又は双晶からの X 線回折積分強度を測定すればよい。六方晶において h-GaN(1-101)回折からの積分強度と h-GaN(0002)回折からの積分強度比がほぼ 1 とみなせるために 7°傾いた位置を用いる方法が知られている。h-GaN(1-101)面は図 2.6.1 のように c-GaN(001)面に対して 7°程度傾いており、六方晶相のみが有する回折である。本研究においても、立方晶、六方晶および双晶の積分強度比より立方晶相純度を評価した。

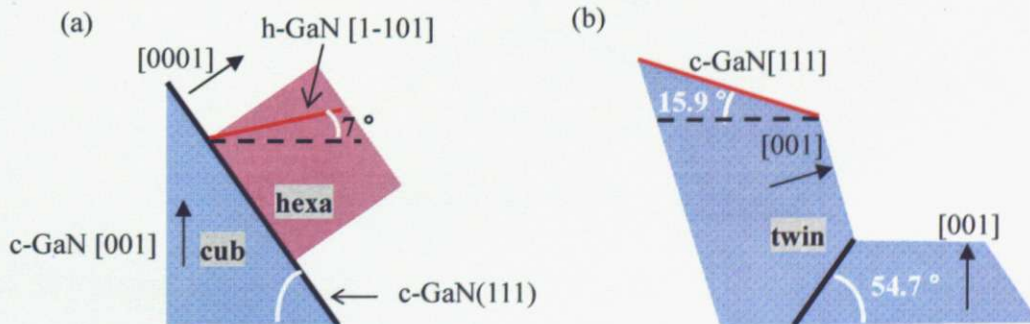


図2.6.1 {111}ファセットからの (a) 立方晶および (b) 双晶混入形態の模式図



また、六方晶は立方晶のあらゆる(111)面から混入するために(111)A、(-1-11)A、(-111)B、(1-11)B 全ての面に c 軸配向して発生した h-GaN の(1-101)回折を[110]と[1-10]の 2 方向からスキャンを行う必要がある (図 2.6.2)

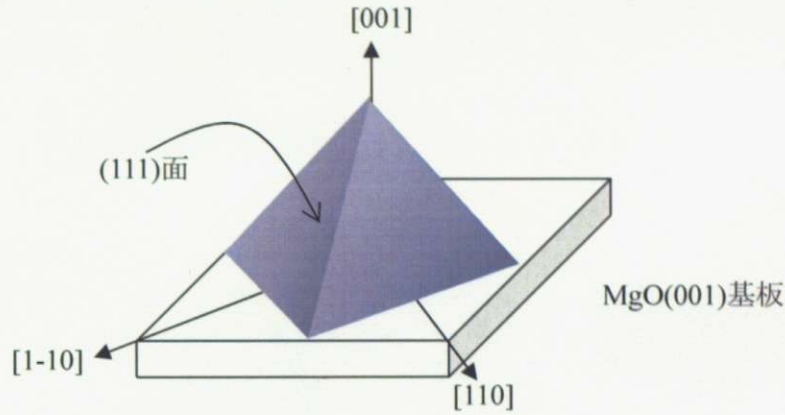


図 2.6.2 c-GaN の(111)面

## 2.7 フォトルミネッセンス分光法<sup>[42]</sup>

光照射によって電子が高エネルギー状態に励起されてから発光するものをフォトルミネッセンスと呼ぶ。試料のエネルギーギャップよりも大きなエネルギーの光を照射すると、電子-正孔対が生じ、バンド内緩和をした後、光放射を行って電子-正孔再結合を行う (図 2.7.1)。本研究では c-AlGaN が紫外領域でバンドギャップエネルギーを持つことと、その不純物によるドナーとアクセプター対 (D-A ペアー) からの発光に注目し 320 ~ 600 nm 程度の波長でその発光エネルギーまたは温度依存性および混晶組成との関係を調べた。

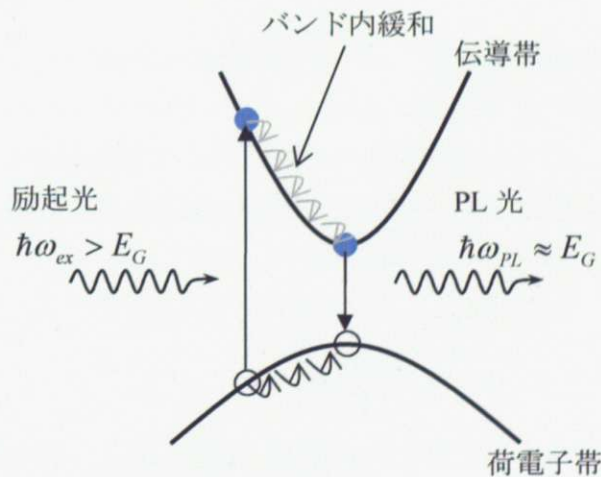


図 2.7.1 フォトルミネッセンスの原理

PL 測定系の構成図を図 2.7.2 に示す。試料は冷凍機によって 10 K 程度まで冷却することが可能であり、直流電流を介してヒーターを制御することで、温度を調整している。試料は Cu の試料ホルダーにボンドで貼り付けて、クライスタット内に保持される。励起光には

He-Cd レーザー(325nm)を用いて、レンズで収束させて試料に照射した。検出器は光電子倍增管(Photomultiplier tube : PMT)を用いて、回折効率を特定の波長に集めるためにブレース波長は 300 nm を用いた。励起光は 1000Hz 程度の周波数でチョッピングし、試料表面から発生したルミネッセンスも同じ周波数を持つ光に変調され、変調周波数を参照信号としてロックインアンプを用いて、信号のロックイン計測を行った。

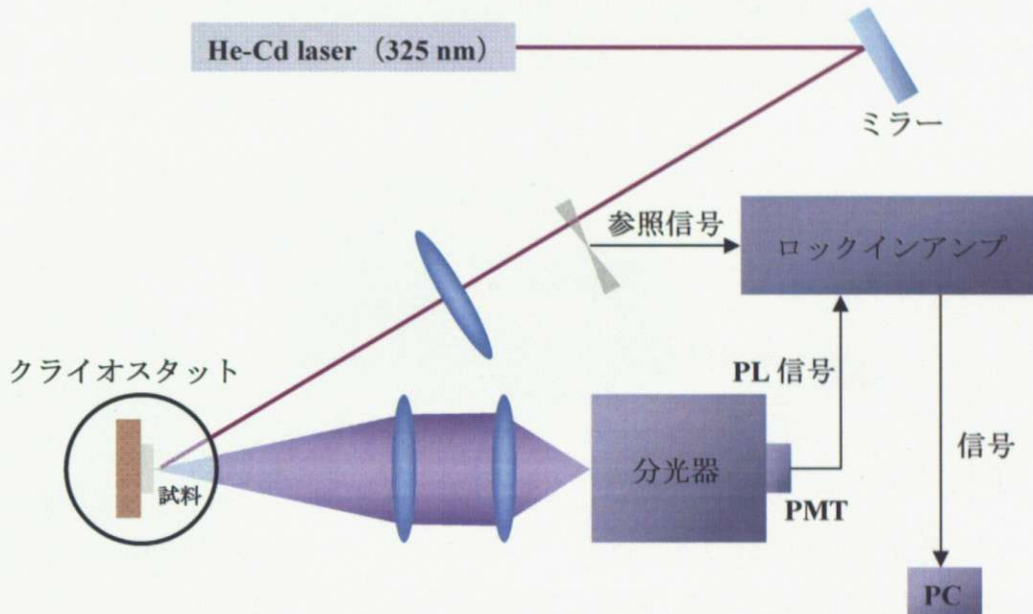


図 2.7.2 PL 装置模式図

## 2.8 透過測定法<sup>[42,43]</sup>

透過測定法とは、光の波長を変化させながら、試料を透過する前後の光の強度を測定する方法である。物質中を光が進むとき、光は物質との相互作用により吸収され、次第に減衰していく。この減衰の度合いを表す係数を吸収係数 $\alpha$ とする。試料を透過する前の光の強度を $I_0(x)$ 、試料を透過した後の光の強度を $I(x)$ とし、光が距離 $x$ だけ進んだとすると、

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (2.8.1)$$

と表される。また、この式(2.8.1)より有限の膜厚 $d$ は $\alpha$ と

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.8.2)$$

という関係が導かれる。一方、電子(正孔)の直接遷移による吸収スペクトルは、伝導帯の底、荷電子帯の頂上放物線状であると仮定すると、吸収係数 $\alpha$ は

$$\alpha \propto (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8.3)$$

と表され、 $\alpha^2 = 0$ となる位置が禁制帯幅である。本研究では、吸収端を調べるために透過測定を行った。

## 第3章 MgO(001)基板上立方晶 GaN の成長と評価

### 3.1 成長手順

MgO(001)基板 (10 × 10 × 0.5 mm) を用いて c-GaN の結晶成長を試みた。基板ホルダーにはインコネル<sup>1</sup>製の円筒状のバネ固定式の基板ホルダーを用いた。図 3.1.1 にバネ固定式の基板ホルダーの模式図を示す。ホルダー表面に溶接されたインコネル製の板の隙間に W 製のつめ (厚さ 0.2 mm) を挟み込んで基板を固定した。

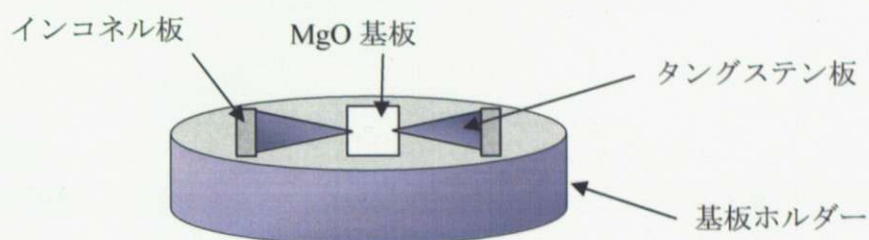


図 3.1.1 バネ固定式基板ホルダーの模式図

#### ・基板の前処理

成長に用いた MgO 基板は、アセトン、メタノールの順に 5 分間、超音波洗浄したものを、その後、乾燥窒素でブローし十分に溶媒を除去したものを基板ホルダーに固定して、MBE の準備室内に導入した。

#### ・基板の温度較正、及び昇温

基板の温度較正には GaAs(001)基板の表面再構成の温度依存性を用いた。図 3.1.2 の RHEED 像に示すように初めは基板の表面には非結晶構造を反映してハローパターンが観察できるが、昇温していくとスポットパターンに変化する。これは、GaAs 基板に形成されていた非晶質の酸化膜が脱離し、単結晶基板の最表面が露出したためである。本研究では GaAs 基板の酸化膜脱離パターンであるスポットパターンが明瞭に観察できた温度を 580°C とし、その時のパイロメーターの値を補正した。昇温に関しては、基板表面の吸着物の脱離による急激な圧力の上昇を防ぐために、基板ヒーター出力 40% (400°C) までは 2%/min、そこから先は 1%/min で 75% (900°C) まで昇温した。

<sup>1</sup> インコネルはインコ社(International Nickel Company)の商品名であり、Ni をベースとし、Fe、Cr、Nb、Mo 等の合金である。

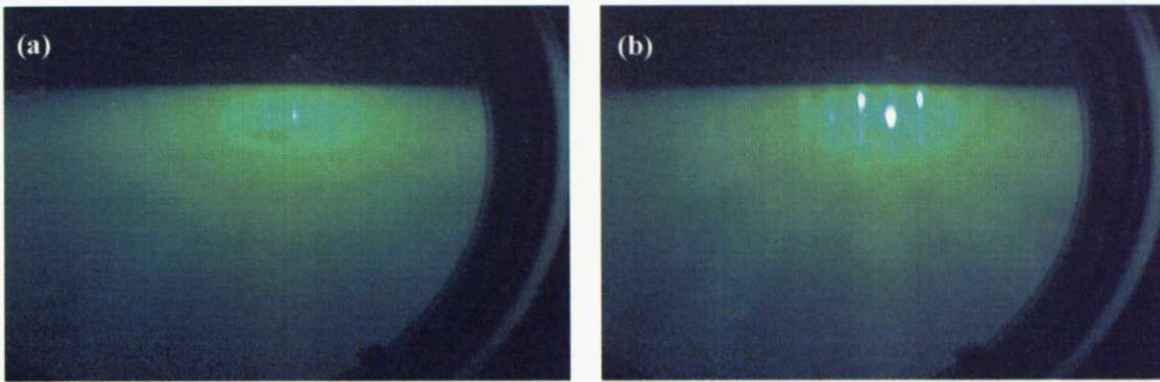


図 3.1.2 酸化膜脱離前(a)と後(b)の RHEED 像 ([1-10]azimuth)

### 立方晶 GaN 成長

図 3.1.3 に成長手順を、表 3.1.1 に成長条件をまとめ、表 3.1.2 に各成長温度に対する窒素流量を示す。

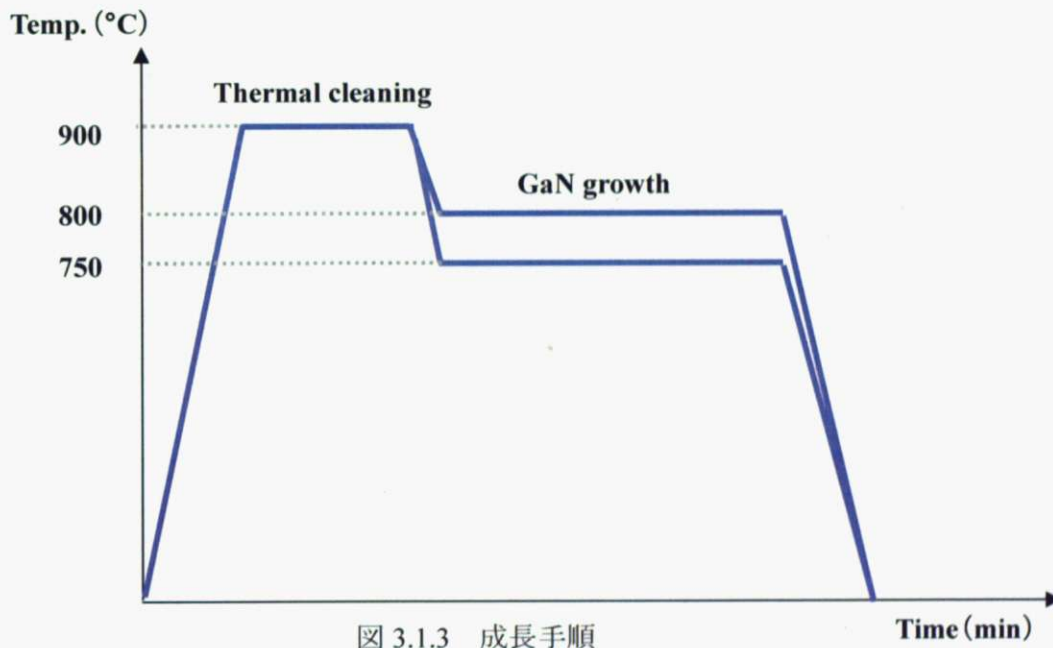


図 3.1.3 成長手順

表 3.1.1 成長条件

	Thermal cleaning	GaN
時間 (min)	30	60
成長温度 (°C)	900	750, 800
Gaフラックス (Pa)		$1.25 \times 10^{-4}$
窒素流量 (sccm)		0.5 ~ 1.5

表 3.1.2 試料の成長温度と窒素流量

成長温度 (°C)	窒素流量 (sccm)
750	0.5, 1.0, 1.5
800	0.5, 1.0, 1.5

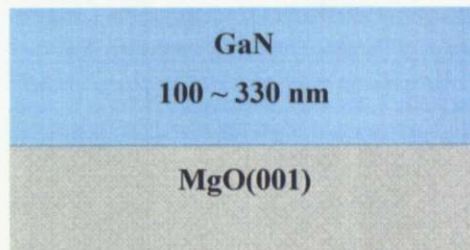


図 3.1.4 試料構造

### 立方晶 GaN 厚膜成長

膜厚を厚くし、緩和した膜に近づけることによって、積層欠陥の減少および配向性の向上を狙い成長を行った。図 3.1.5 にその成長手順を、表 3.1.3 に成長条件を示す。



図 3.1.5 成長手順

表 3.1.3 成長条件

	Thermal cleaning	GaN
時間 (min)	30	90, 180
成長温度 (°C)	900	800
Gaフラックス (Pa)		$1.25 \times 10^{-4}$
窒素流量 (sccm)		0.5

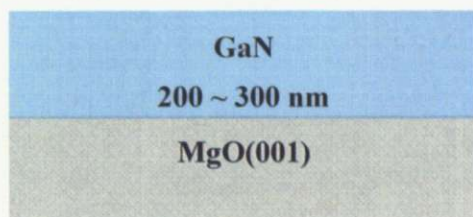


図 3.1.5 試料構造

## 3.2 微分干渉顕微鏡観察

微分干渉顕微鏡観察を行った (図 3.2.1)。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わかる。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たので、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 (図中の赤線)。

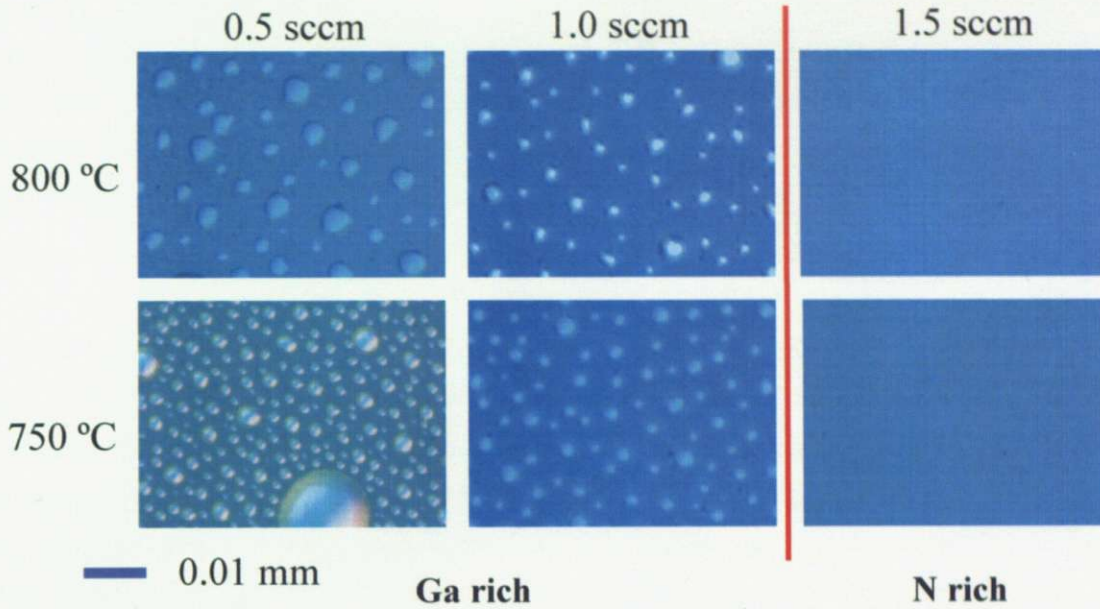


図 3.2.1 成長温度 750~800°C、窒素流量 0.5~1.5sccm、成長時間 60 分にて成長した MgO(001)基板上の GaN の微分干渉顕微鏡像

### 3.3 RHEED 観察

#### サーマルクリーニング

図 3.3.1 に MgO 基板のサーマルクリーニング前とサーマルクリーニング終了 30 分後の RHEED 像を示す。サーマルクリーニング前の RHEED 像はぼやけており、そのパターンも不明瞭なのに対して、サーマルクリーニング後は比較的明瞭なパターンになった。サーマルクリーニング前の不明瞭なパターンは表面吸着物もしくは表面が荒れていることによるものが原因であると考えられる。したがって、昇温後に表面吸着物が脱離および乱れた原子配列が再配列し、ステップとテラスを有する構造になり、比較的明瞭なストリークパターンになったと考えられる。しかしながら、ストリークパターンであるが依然としてその線幅が広いのは、絶縁性の MgO 基板に高エネルギーの電子線が入射し、チャージアップにより入射電子線とその回折ビームがぼやけたためであると考えられる。

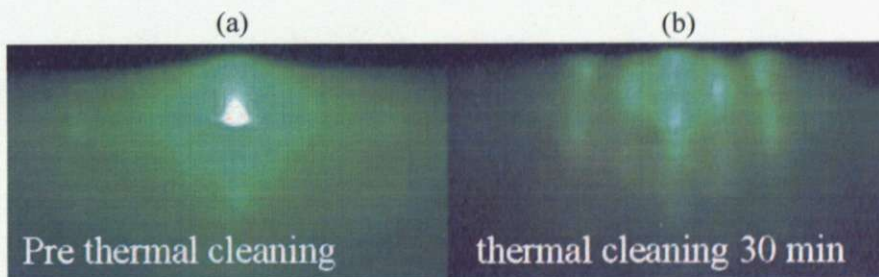


図 3.3.1 MgO(001)基板における RHEED 像

((a)サーマルクリーニング前 (b) サーマルクリーニング終了 30 分後)

**GaN 成長 (成長時間 60 分)**

図 3.3.2 および図 3.3.3 に MgO 基板上に成長した各成長温度および窒素流量における GaN の成長開始 5, 15, 30, 45 分後, 成長終了直後 (60 分) の RHEED パターンを示す (電子線の入射方向は[110]方向)。GaN 成長開始時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 750 °C および 800 °C とともにストイキオメトリー条件よりも Ga 過剰(0.5 sccm ないし 1.0 sccm) の場合は成長が進むにつれ, 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ことがわかる。しかしながら成長時間が経過するにつれて, RHEED パターンは弱くなった。これは, Ga 過剰であるために Ga ドロップレットが析出し, これに電子線が遮られたためであると考えられる。一方, 窒素過剰 (1.5 sccm) 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。

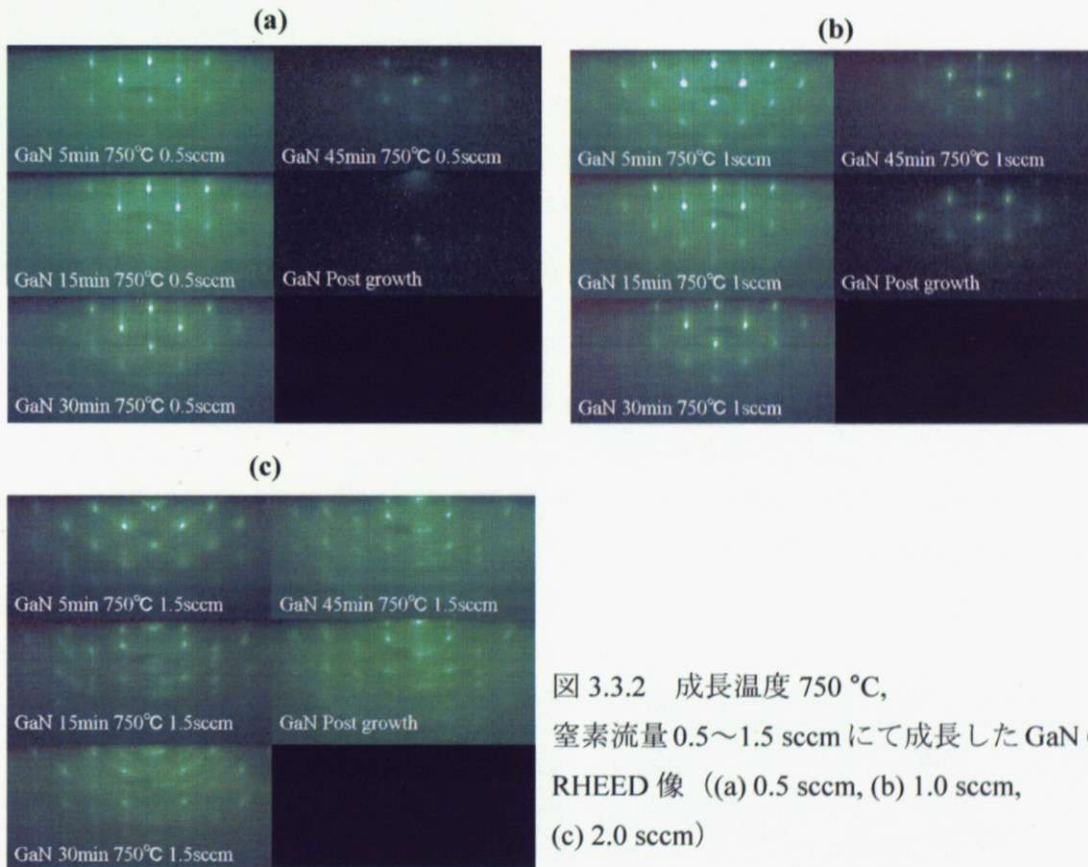


図 3.3.2 成長温度 750 °C, 窒素流量 0.5~1.5 sccm にて成長した GaN の RHEED 像 ((a) 0.5 sccm, (b) 1.0 sccm, (c) 2.0 sccm)



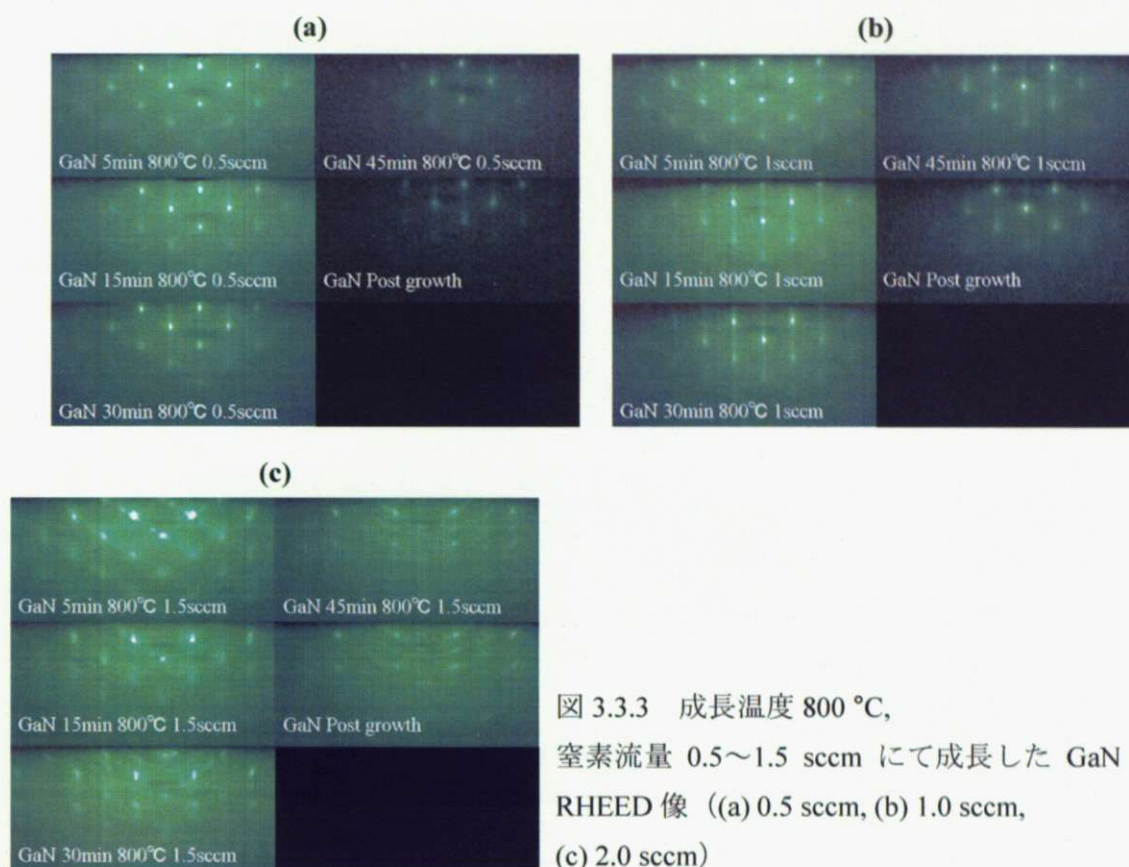


図 3.3.3 成長温度 800 °C, 窒素流量 0.5~1.5 sccm にて成長した GaN の RHEED 像 ((a) 0.5 sccm, (b) 1.0 sccm, (c) 2.0 sccm)

### GaN 成長時間 90 分および 180 分

図 3.3.4 に成長時間 90 分および 180 分の GaN の RHEED パターンを示す (5, 15, 30, 45, 60 分, 成長終了直後 (90 分および 180 分))。成長時間 90 分および 180 分の試料ともに成長開始 60 分後には図 3.3.1 と同様に RHEED 像は弱くなった。これは, Ga ドロップレットが表面に析出し, 電子線が散乱されたためである。また, 成長温度 800 °C, 0.5 sccm の試料では成長開始 15 分後から強いスポットパターンのほか, それらを結ぶ斜めのラインが見える。これは試料表面からファセットが形成されていることを示している。

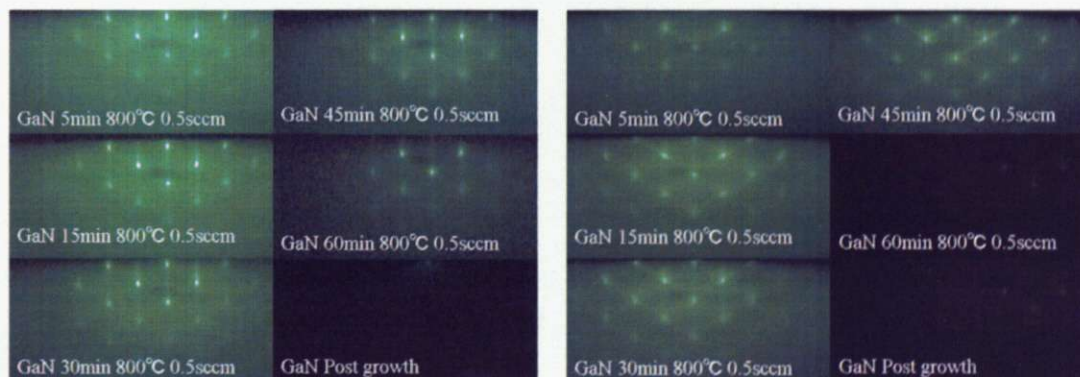


図 3.3.4 成長温度 800 °C, 窒素流量 0.5 sccm, 成長時間 90 分および 180 分にて成長した GaN の RHEED 像 (左: 成長時間 90 分, 右: 成長時間 180 分)

### 3.4 SEM 観察

#### GaN 成長時間 60 分

図 3.4.1 に成長時間 60 分の GaN 薄膜 SEM 表面観察および断面 SEM 観察像を示す。表面観察（上図）においては、微分干渉顕微鏡像と同様にストイキオメトリー条件よりも Ga 過剰の場合は Ga ドロップレットの析出が見られる。また断面観察（下図）より膜厚は、窒素流量の増加にともなって膜厚が増加している。これは Ga が固相中に取り込まれたためであると考えられる。一方で、成長温度の増加にともなって膜厚は減少している。これは Ga が再蒸発したためであると考えられる。

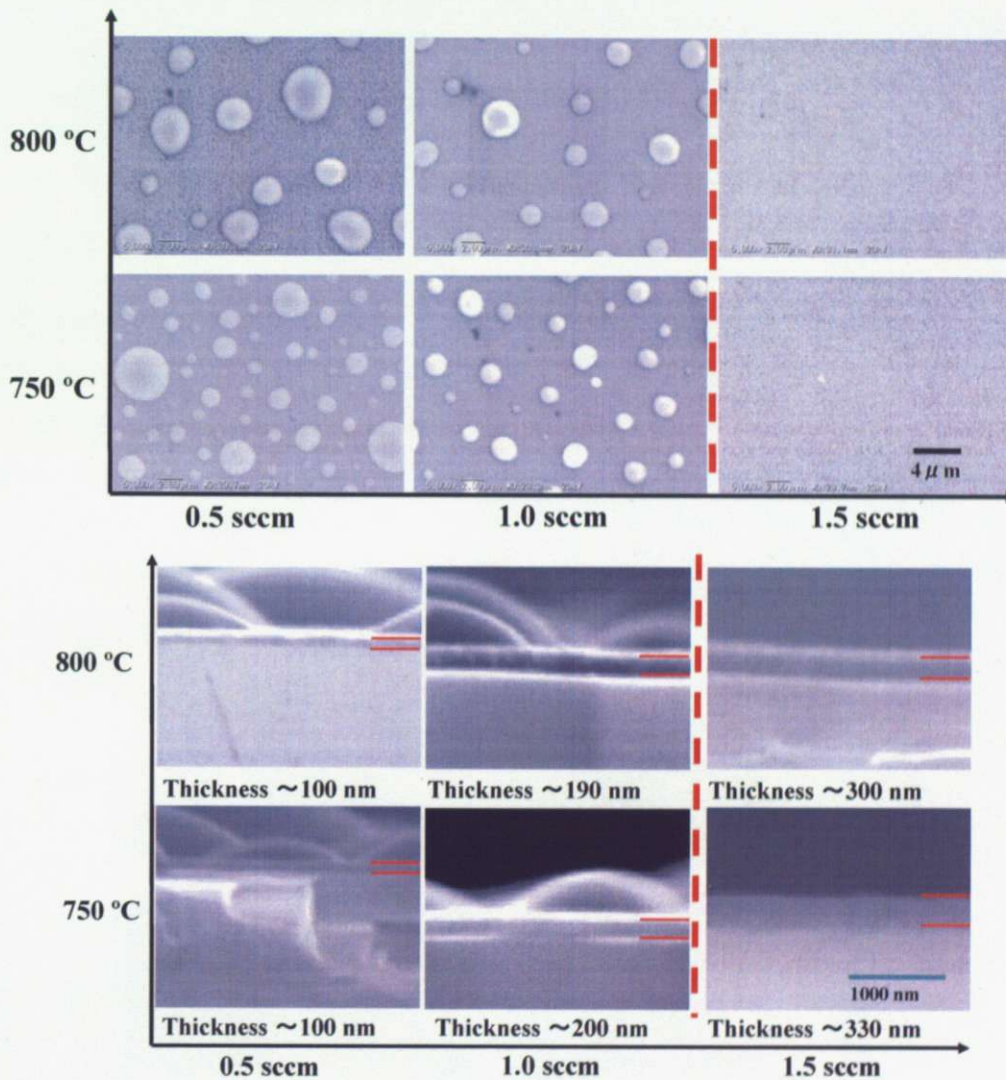


図 3.4.1 成長温度 750~800°C, 窒素流量 0.5~1.5sccm, 成長時間 60 分における MgO(001)基板上の GaN の SEM 像 (上図: 表面 下図: 断面)

### GaN 成長時間 90 分および 180 分

図 3.4.2 に成長温度 800 °C、窒素流量 0.5 sccm、成長時間 90 分および成長時間 180 分の GaN 薄膜の断面 SEM 観察像を示す。膜厚は成長時間 90 分で 200 nm、成長時間 180 分で 300 nm 程度であった。

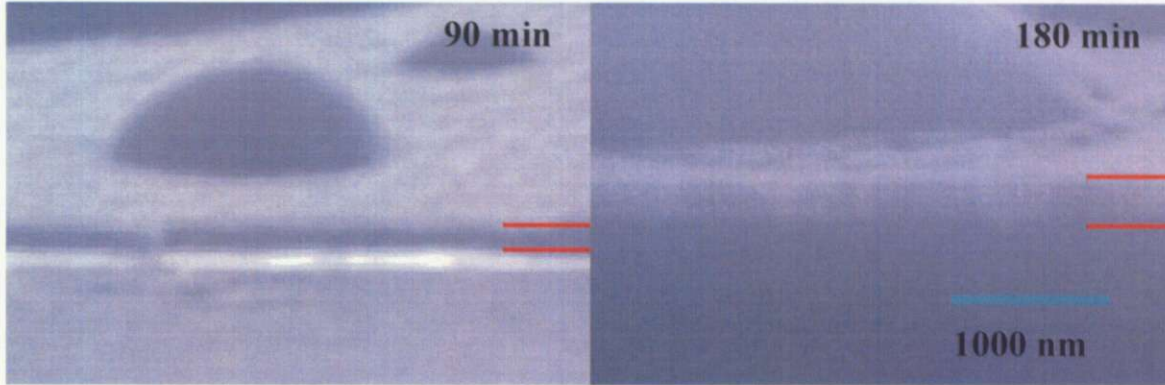


図 3.4.2 成長時間 90 分および 180 分の GaN 薄膜の断面 SEM 観察像

## 3.5 AFM 観察

### GaN 成長時間 60 分

GaN を成長温度 750~800 °C、窒素流量 0.5~1.5 sccm、成長時間 60 分にて成長した GaN 薄膜の AFM 像を図 3.5.1 に示す。窒素過剰条件では RHEED 像観察の結果に見られたように、過剰な窒素により Ga の表面拡散が阻害されたことに起因して、三次元成長形態をとっている。このことを反映して表面粗さ (RMS 値) が大きくなっている。一方で、成長温度 800 °C、窒素流量 0.5 sccm の試料表面には正方形のグレインがある。これは立方晶構造を反映しているものと考えられる。

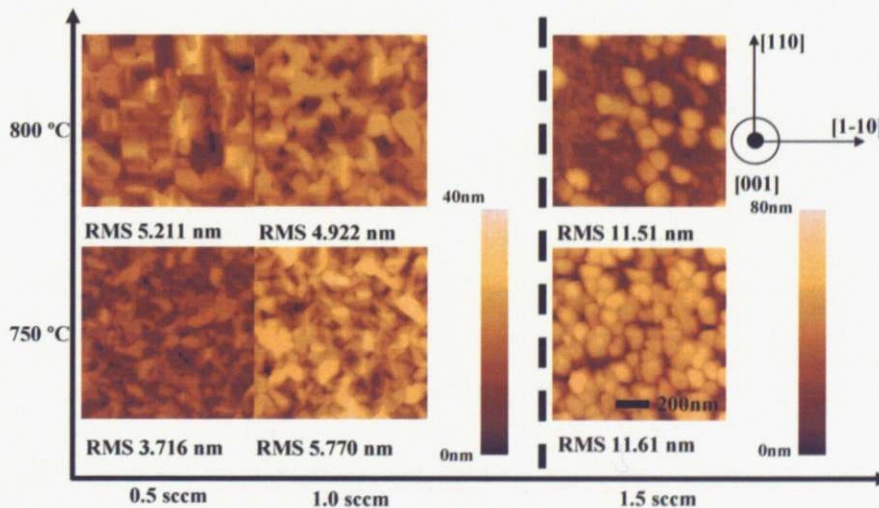


図 3.5.1 成長温度 750~800°C、窒素流量 0.5~1.5sccm、成長時間 60min における MgO(001)基板上の GaN の AFM 像

**GaN 成長時間 90 分および 180 分**

GaN を成長温度 800 °C、窒素流量 0.5 sccm、成長時間 90 分および 180 分にて成長した GaN 薄膜の AFM 像を図 3.5.2 に示す。成長時間 90 分および成長時間 180 分で成長した GaN 薄膜ともに RMS 値は 60 分の場合と変化はなかった。

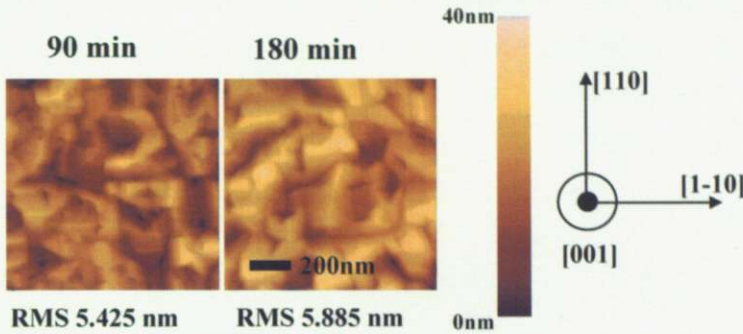


図 3.5.2 成長温度 800 °C、窒素流量 0.5 sccm、成長時間 90 分および 180 分にて成長した GaN 薄膜の AFM 像

図 3.5.3 に成長温度 750 °C および 800 °C における RMS 値の窒素流量依存性を示す。また、成長温度 800 °C、窒素流量 0.5 sccm、成長時間 90 分ないし成長時間 180 分のものも示す。成長温度 750 °C および 800 °C において成長した試料ともにストイキオメトリー条件よりも Ga 過剰の場合に RMS 値は減少し、表面平坦性が向上していることがわかる。

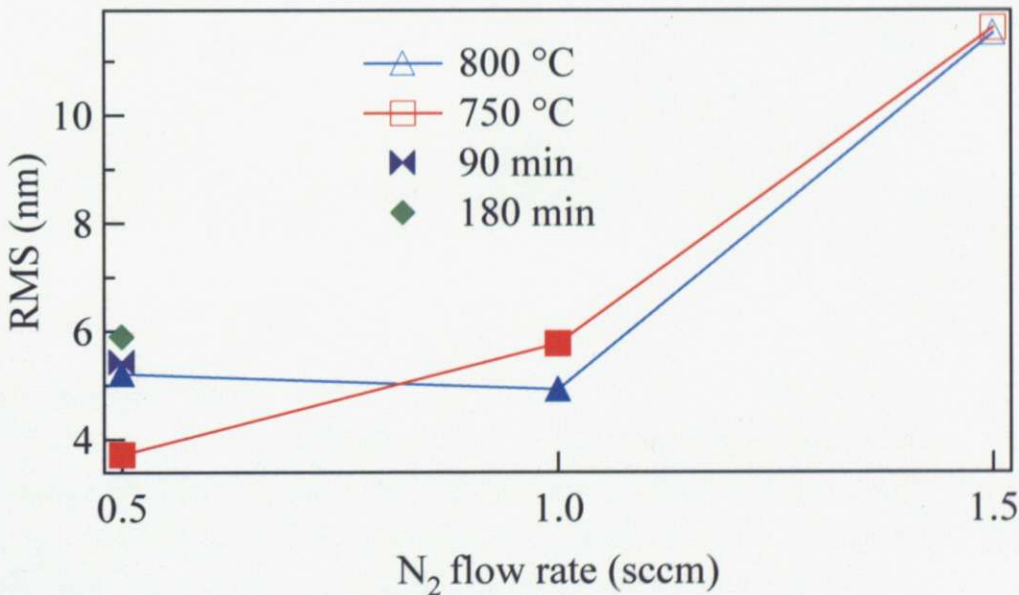


図 3.5.3 成長温度 750 °C および 800 °C における RMS 値の窒素流量依存性（白抜きは窒素リッチ、中塗り Ga リッチ）

次に、図 3.5.4 に GaN 成長中の成長最表面の様子を模式化したものを示す。黄色い玉が Ga 原子、青い玉が窒素原子を表している。まず、窒素過剰の場合には、成長最表面におい

て Ga 原子と結合した窒素原子が表面を覆っている。ここに Ga 原子が到達すると、強い窒素結合により Ga 原子は十分な表面マイグレーションがなされないまま結晶に取り込まれ、表面平坦性が悪化する。

一方で、表面ストイキオメトリー条件よりもわずかに Ga 過剰の場合には、成長最表面においては常に窒素結合が Ga 原子に覆われているため、反応性の強い窒素原子にとらわれることなく Ga 原子の表面マイグレーションが促進され、表面平坦性および結晶配向性が向上する。さらに Ga 過剰の場合には、成長の初期から Ga ドロップが形成され表面平坦性が悪くなり、結晶品質の低下が生じるとして、説明ができる。

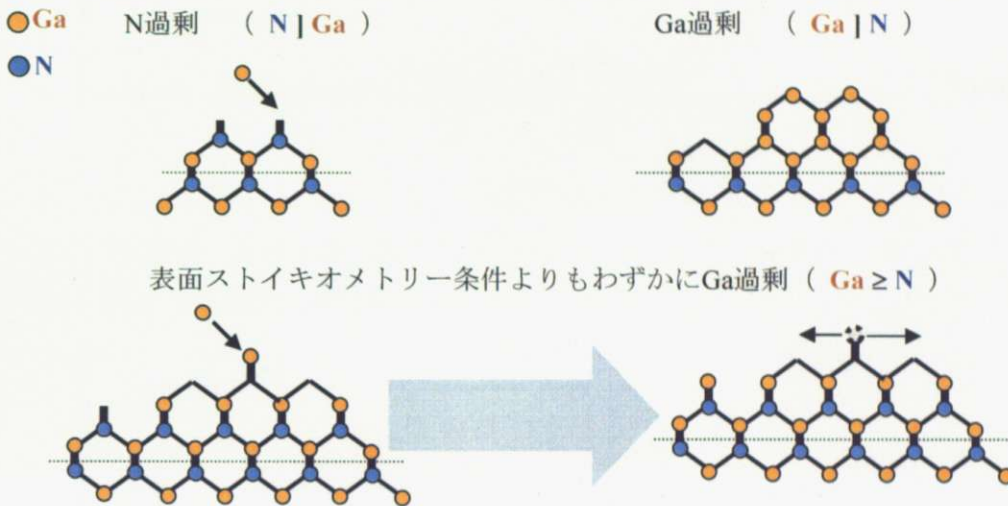


図 3.5.4 GaN 成長最表面における表面マイグレーションの模式図

### 3.6 X線回折測定

#### ・ 2θ-ω スキャン測定

#### GaN 成長時間 60 分

図 3.6.1～図 3.6.2 に各成長温度における XRD2θ-ω スキャンの結果を示す（ピーク強度は MgO(002)回折ピークで規格化してある）。2θ = 40°付近に c-GaN(002)回折ピークが見られる。もっとも強く幅の狭い c-GaN(002)回折ピークはストイキオメトリー条件よりも Ga がわずかに過剰（窒素流量 1 sccm）の場合であった。また、窒素過剰（1.5 sccm）の場合は 2θ = 34.5°付近に h-GaN(0002)回折ピークが見られる。これは、AFM 像でもみられたように、窒素過剰の場合だと、窒素原子が成長表面の Ga 原子のマイグレーションを抑制するために表面平坦性が悪化し、六方晶が混入してしまうことを示している。

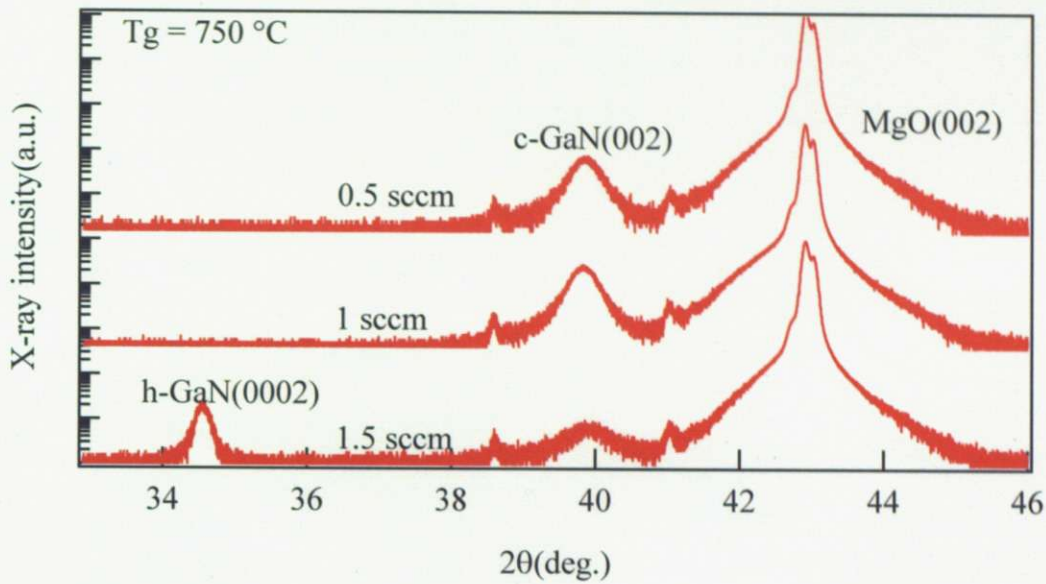


図 3.6.1 成長温度 750 °C, 成長時間 60 分における 2θ-ω スキャン (ピーク強度は最大値で規格化してある)

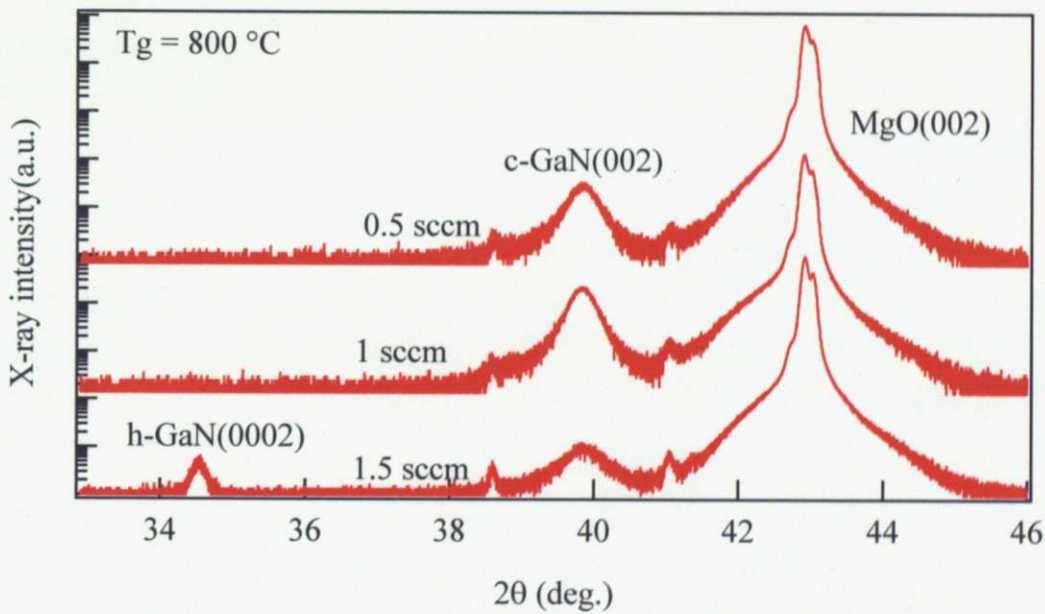


図 3.6.2 GaN 成長における 2θ-ω スキャン (ピーク強度は最大値で規格化してある)

### GaN 成長時間 90 分および 180 分

GaN 薄膜を成長温度 800 °C, 窒素流量 0.5 sccm, 成長時間 90 分および 180 分にて成長した GaN 薄膜の XRD 2θ-ω スキャンを図 3.6.3 に示す。成長時間が長くなるにつれて c-GaN(002) 回折ピーク強度が強くなっていることがわかる。これは断面 SEM 観察像でもみられたように膜厚が増加したことに起因していると考えられる。

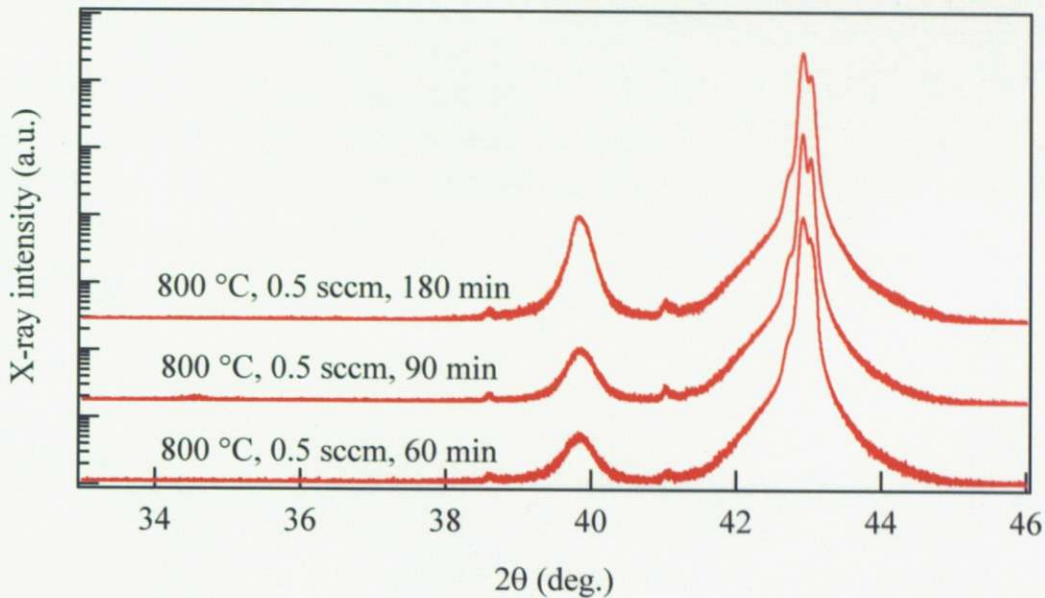


図3.6.3 成長温度800 °C, 成長時間60分, 90分および180分における $2\theta$ - $\omega$ スキャン(ピーク強度は最大値で規格化してある)

図3.6.4に成長温度750 °Cおよび800 °Cにおける $\Delta 2\theta$ の窒素流量依存性を示す。また、成長温度800 °C, 窒素流量0.5 sccm, 成長時間90分ないし成長時間180分の測定値も示す。成長温度750 °Cおよび800 °Cにおいて成長した試料ともにストイキオメトリー条件よりもGa過剰(1 sccm)の場合に $\Delta 2\theta$ は減少した。このことから、ストイキオメトリー条件よりもGa過剰の場合にc-GaNの組成の揺らぎが小さくなり結晶品質が向上していることがわかる。一方で、窒素過剰の場合に $\Delta 2\theta$ は増加し、結晶品質が悪化していることがわかる。また、成長時間180分のGaN薄膜では $\Delta 2\theta$ の値は最も小さく $\Delta 2\theta = 0.245^\circ$ であった。これは界面付近では歪みの不均一が多いと予測されるが、膜厚を厚くすることによって、緩和した膜に近づいたためであると考えられる。

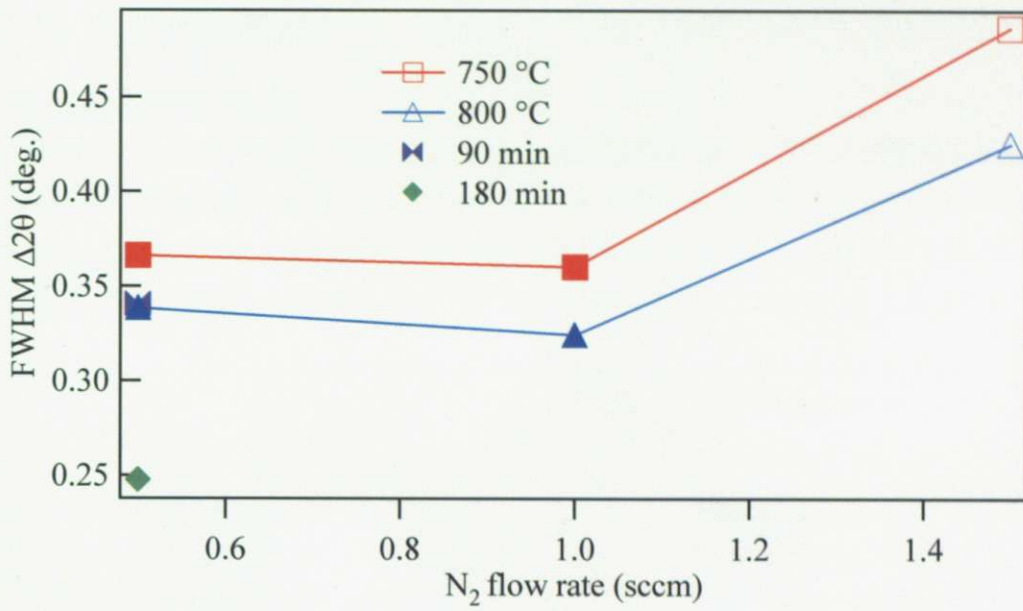


図 3.6.4 成長温度 750 °C および 800 °C における  $\Delta 2\theta$  の窒素流量依存性 (白抜きは窒素リッチ, 中塗りは Ga リッチ)



## ・ $\omega$ スキャン測定

### GaN 成長時間 60 分

図 3.6.5 に各成長温度における  $\omega$  スキャンの結果を示す（ピーク強度は最大値で規格化してある）。成長温度 750 °C および 800 °C とともに窒素流量の増大とともにピークの幅がブロードになっている。これは、窒素原子が Ga 原子の表面マイグレーションを抑制するために、表面平坦性が悪化し配向性にばらつきが生じてしまったためであると考えられる。

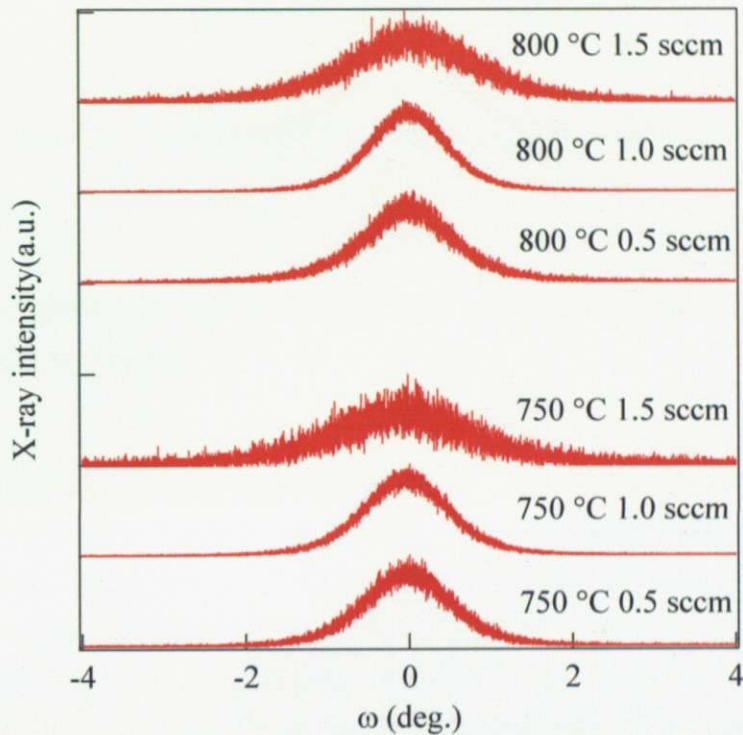


図 3.6.5 成長温度 750~800°C, 窒素流量 0.5~1.5sccm, 成長時間 60 分における  $\omega$  スキャン（ピーク強度は最大値で規格化してある）

### GaN 成長時間 90 分および 180 分

GaN を成長温度 800 °C, 窒素流量 0.5 sccm, 成長時間 90 分および 180 分にて成長した GaN 薄膜の  $\omega$  スキャンの結果を図 3.6.6 に示す。ピークの幅が狭くなっていることがわかる。これは、成長時間が長くなるにつれ膜厚が厚くなったことに起因して緩和した膜に近づき、結晶配向性が向上したためである。

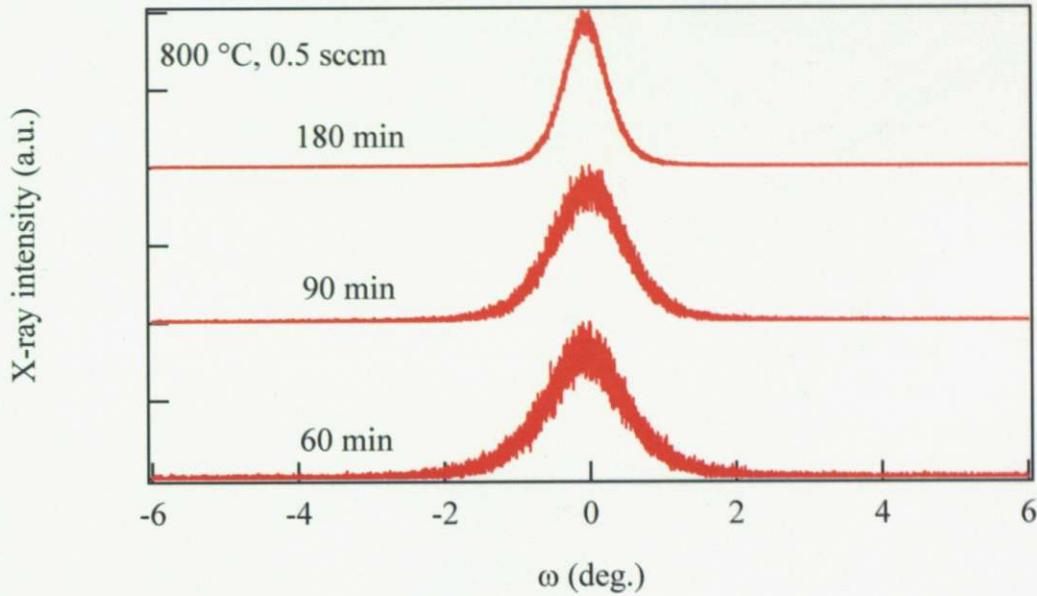


図 3.6.6 成長温度 800 °C, 成長時間 60 分, 90 分および 180 分における  $\omega$  スキャン(ピーク強度は最大値で規格化してある)

図 3.6.7 に成長温度 750 °C および 800 °C における  $\Delta\omega$  の窒素流量依存性を示す。また, 成長温度 800 °C, 窒素流量 0.5 sccm, 成長時間 90 分ないし成長時間 180 分のものも示す。成長温度 750 °C および 800 °C において成長した試料ともにストイキオメトリー条件よりもわずかに Ga 過剰の場合に  $\Delta\omega$  は減少した。このことから, ストイキオメトリー条件よりもわずかに Ga 過剰の場合に c-GaN の結晶配向性が向上していることがわかる。また, 成長時間 180 分の GaN 薄膜の  $\Delta\omega$  の値が最も小さく  $\Delta\omega = 0.7293^\circ$  であった。これは  $\Delta 2\theta$  結果同様, 膜厚を厚くしたために欠陥が減少し, 結晶の配向がそろったためであると考えられる。

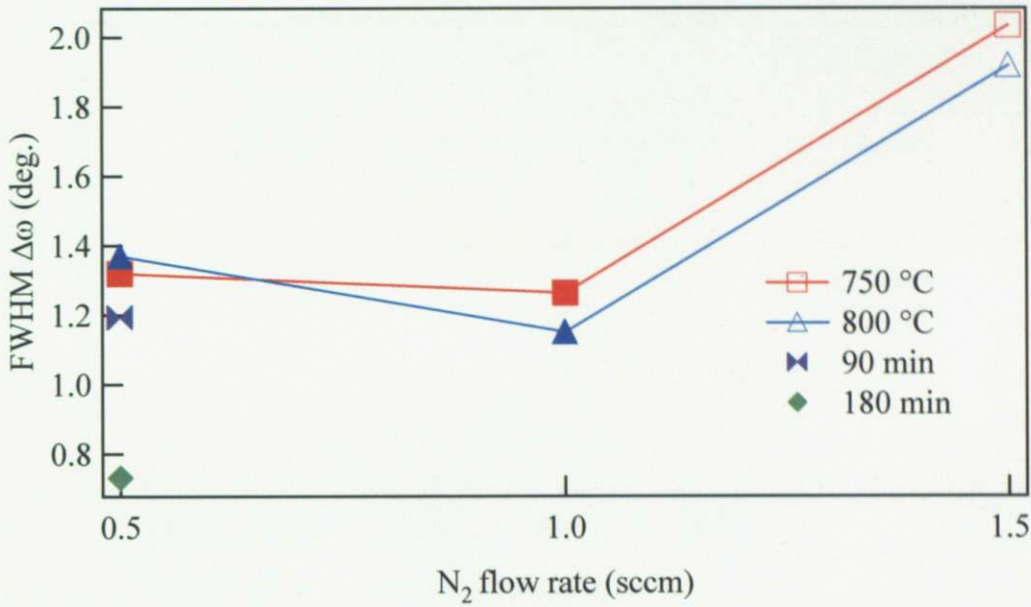


図 3.6.7 成長温度 750 °C および 800 °C における  $\Delta\omega$  の窒素流量依存性 (白抜きは窒素リッチ, 中塗りは Ga リッチ)

### ・ $\phi$ スキャン測定

c-GaN(001)面が MgO(001)面に対してどのような方向で成長しているかを調べるために c-GaN(113)および MgO(111)における XRD  $\phi$  スキャン測定を行った。図 3.6.8 に成長温度 800 °C, 窒素流量 0.5 sccm, 成長時間 180 分における  $\phi$  スキャン測定の結果を示す。 $[100]_{MgO}/[100]_{c-GaN}$  の面内結晶方向関係を保って成長していることがわかる。また、この他の全ての試料においても同様の傾向が見られた。

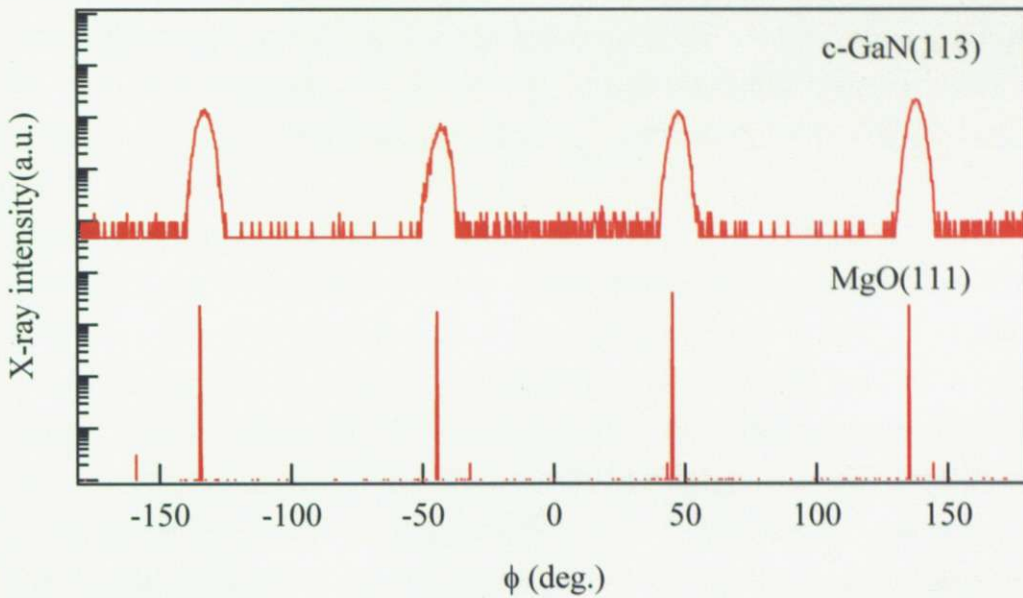


図 3.6.8 c-GaN(113)と MgO(111)の $\phi$ スキャン。(c-GaN は成長温度 800, 窒素流量 0.5sccm, 成長時間 180 分の条件で成長)

### ・逆格子空間マッピング測定

XRD 逆格子空間マッピング測定により六方晶の混入形態を調べた。各試料において X 線を[110]と[1-10]方向から入射して測定した。

#### 成長時間 60 分

図 3.6.10～図 3.6.15 に各成長条件における XRD 逆格子空間マッピング測定結果を示す。成長温度 750 °C にて成長した GaN 薄膜では、いずれの窒素流量においても、c-GaN(002)回折からのピークがみられ、c-GaN(002)回折ピークから積層欠陥 (stacking fault) が発生していることがわかる。これは図 3.6.9 (a)に示すように、立方晶 GaN(111)面の原子配列と六方晶 GaN(0001)面の原子配列が同じであることに起因して、立方晶の(111)面から六方晶の(0001)面が発生したためである。そのうえ、窒素流量 0.5 sccm および 1.0 sccm では、Ga(004)回折ピークもみられることから Ga 過剰であることがわかる。一方で、窒素過剰 (1.5 sccm) の場合、 $\omega = \pm 7^\circ$ 付近に h-GaN(1-101)回折ピークが、そして $\omega = \pm 12^\circ$ 付近に h-GaN(1-102)回折ピークがみられる。これらの回折ピークは先ほど述べたように立方晶 GaN(111)面から発生した六方晶 GaN(0001)における回折ピークである。さらに、 $\omega = \pm 15^\circ$ 付近に h-GaN(0002)回折からのピークがみられる。これは図 3.6.9 (b)に示すように立方晶(111)面から双晶が発生したことによるものである。また、この h-GaN(0002)回折ピークは $\omega$ が  $15^\circ$ 付近に限らず $-15^\circ$ から $+15^\circ$ の広範囲に広がっていることがわかる。これは、窒素過剰であるために、窒素プラズマによって成長最表面が荒らされ、平坦性が悪化した結果、様々な配向性をもった h-GaN が発生したためである。

成長温度 800 °C においても、六方晶の発生は成長温度 750 °C と同様の傾向が見られるが、窒素流量 0.5 sccm および 1.0 sccm では、Ga(004)回折ピークが見られない。これは成長温度が高いために Ga が再蒸発してしまったこと、または Ga の融点が 29.8 °C と低く、成長終了後に室温まで降温しても Ga が結晶化されにくいことが原因であると考えられる。

**成長時間 90 分および 180 分**

成長温度 800 °C、窒素流量 0.5 sccm、成長時間 90 分および 180 分の GaN 薄膜の X 線逆格子空間マッピング測定の結果を図 3.6.15 または図 3.6.16 に示す。いずれの試料からも c-GaN(002)回折ピークがみられる。成長時間 90 分の試料では、約 7 °傾いた六方晶 GaN(1-101)および約 15 °傾いた双晶がみられた。これらの回折ピークは成長時間 60 分の試料では明瞭にみられなかったが、これは成長時間の増加により GaN の膜厚が厚くなったこと（成長時間 60 分で 100 nm 程度、成長時間 90 分で 200 nm 程度）に起因してピーク強度が相対的に強くなったためであると考えられる。一方で成長時間 180 分の試料では約 7 °傾いた六方晶 GaN(1-101)からの回折ピーク強度は弱くなり、双晶からの回折ピークはみられない。これはさらに長時間成長であるために膜厚が増大して（300 nm 程度）、緩和した膜に近づき、結晶性が向上したこと、または欠陥の減少によって結晶配向性が向上したことが原因であると考えられる。

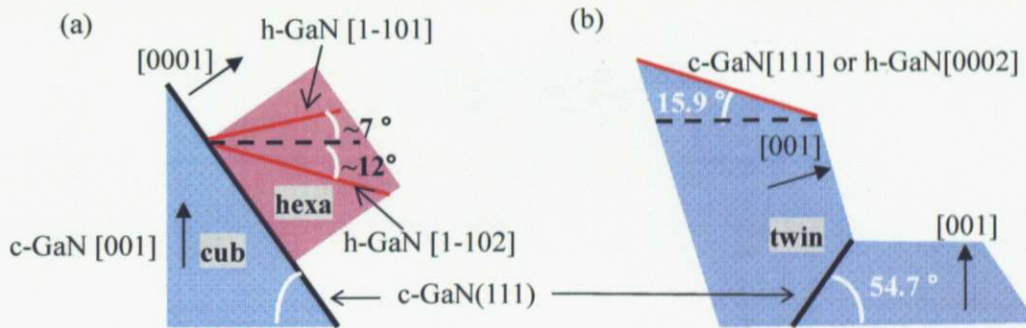


図3.6.9 {111}ファセットからの (a) 立方晶および (b) 双晶混入形態の模式図

GaN 成長時間 60 分

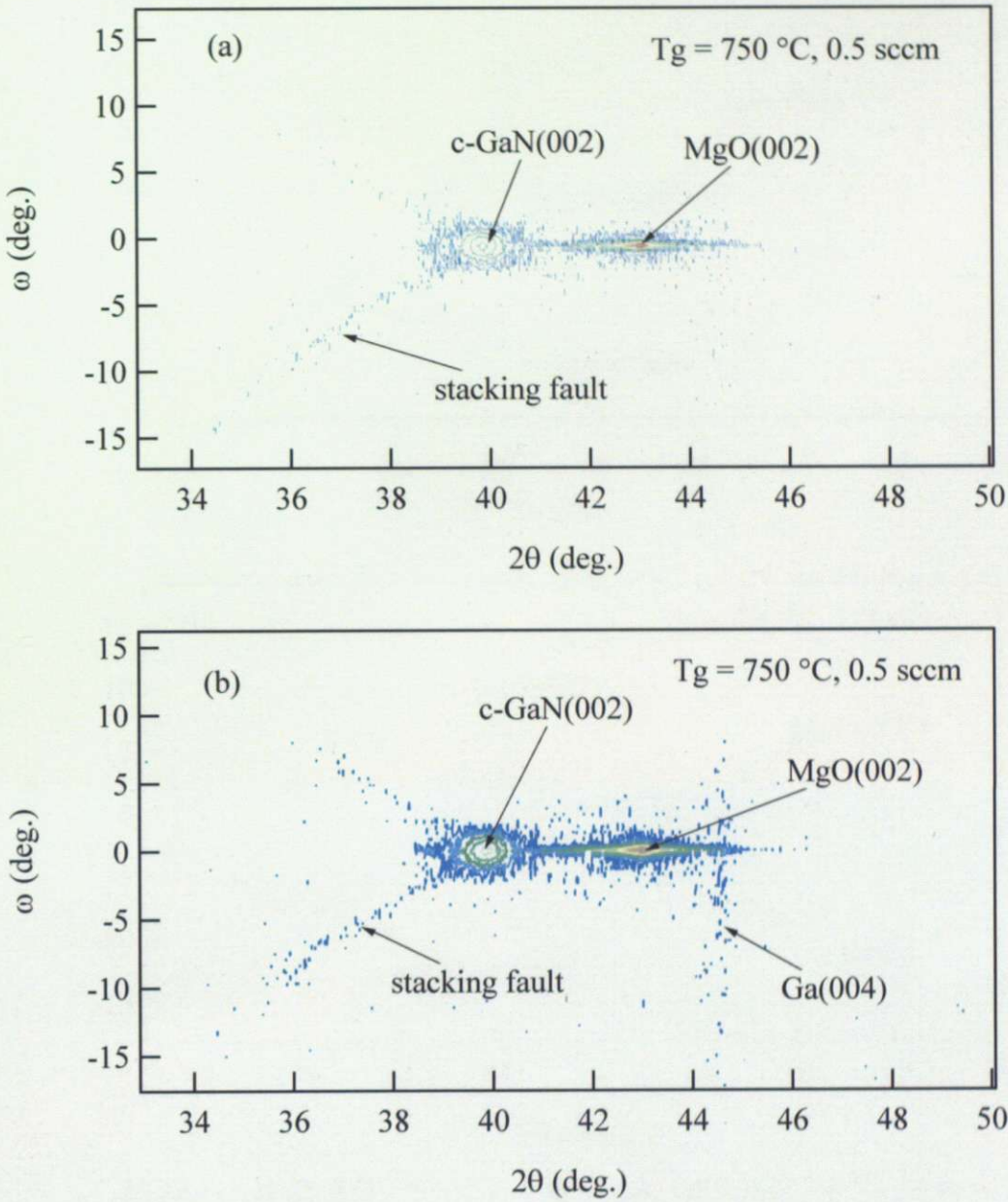


図 3.6.10 XRD 逆格子マッピング測定結果 (成長温度 750 °C, 0.5 sccm, X 線入射方向は(a) [110], (b) [1-10])

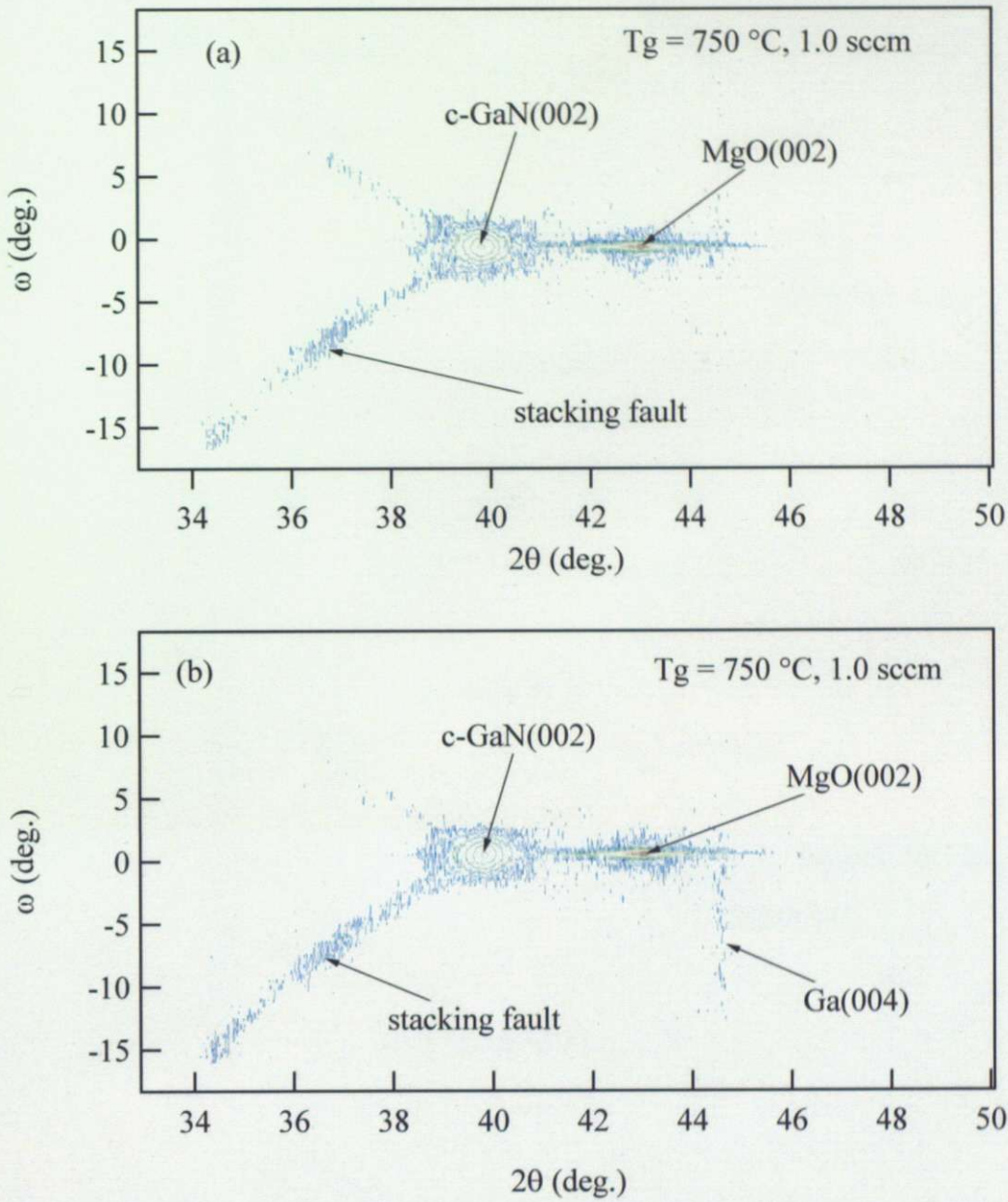


図 3.6.11 XRD 逆格子マッピング測定結果 (成長温度  $750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1.0\text{ sccm}$ , X線入射方向は (a)  $[110]$ , (b)  $[1-10]$ )

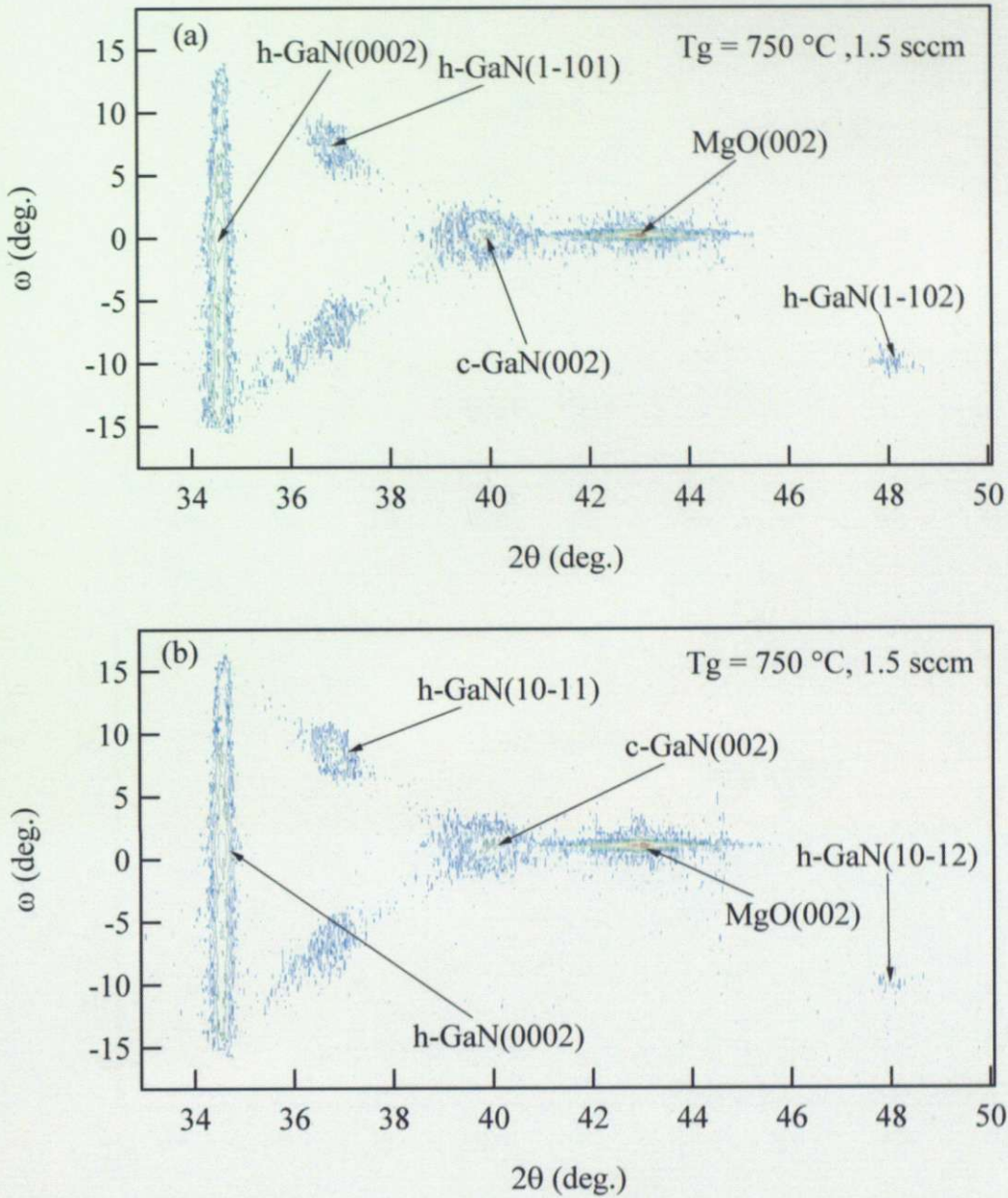


図 3.6.12 XRD 逆格子マッピング測定結果 (成長温度  $750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1.5\text{ sccm}$ , X 線入射方向は (a)  $[110]$ , (b)  $[1-10]$ )



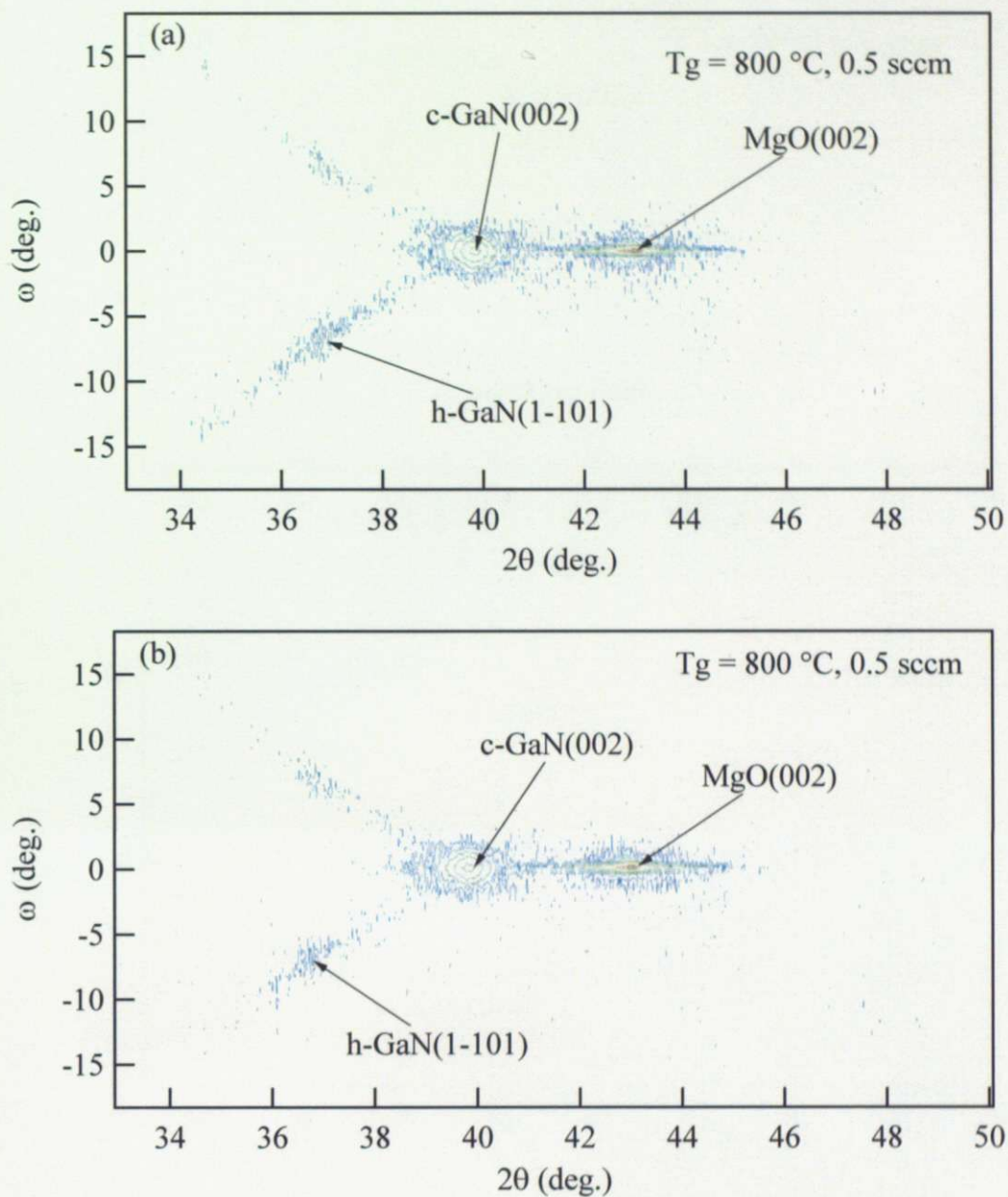


図 3.6.13 XRD 逆格子マッピング測定結果 (成長温度 800 °C, 0.5 sccm, X 線入射方向は (a) [110], (b) [1-10])

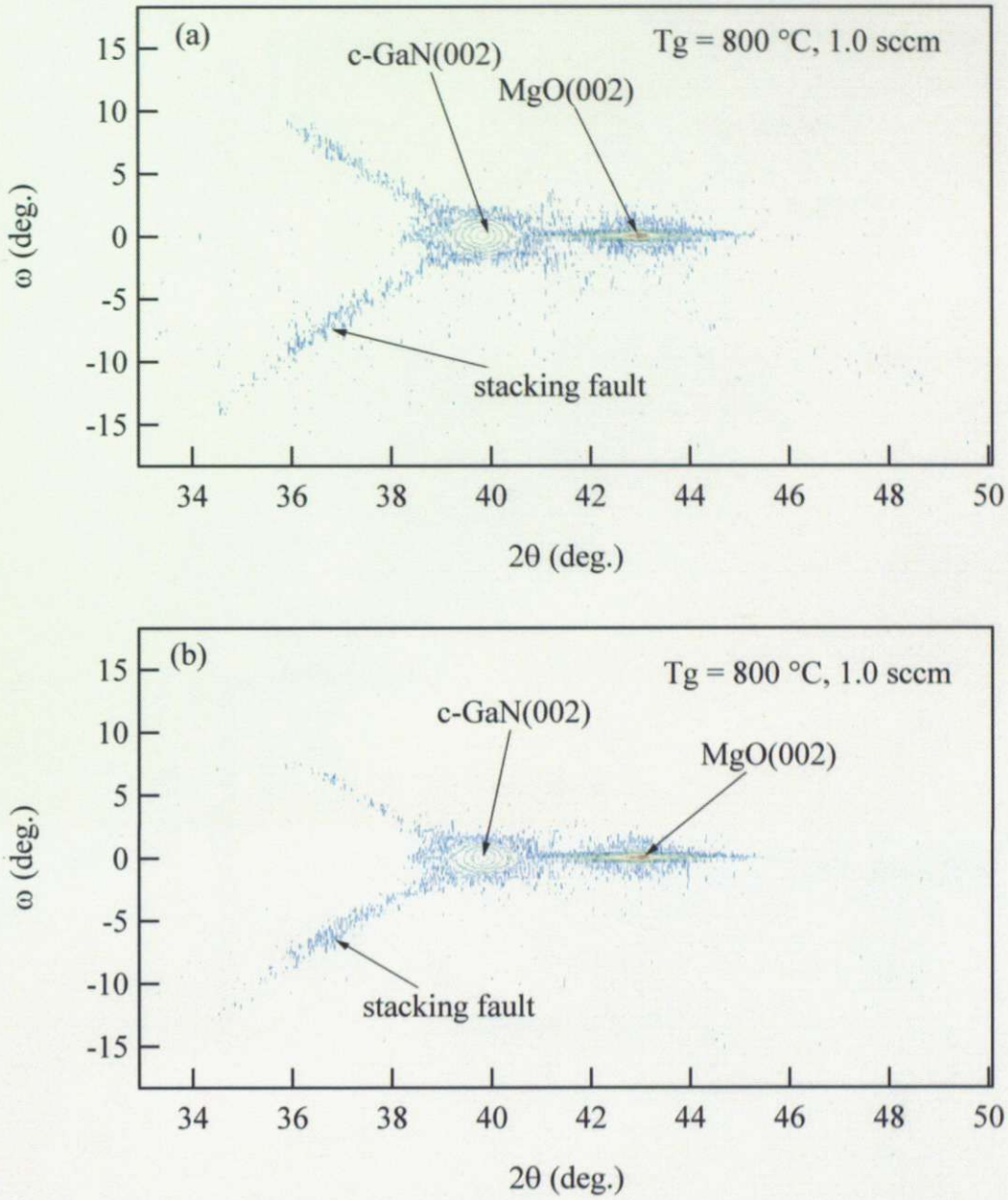


図 3.6.14 XRD 逆格子マッピング測定結果 (成長温度 800 °C, 1.0 sccm, X 線入射方向は (a) [110], (b) [1-10])

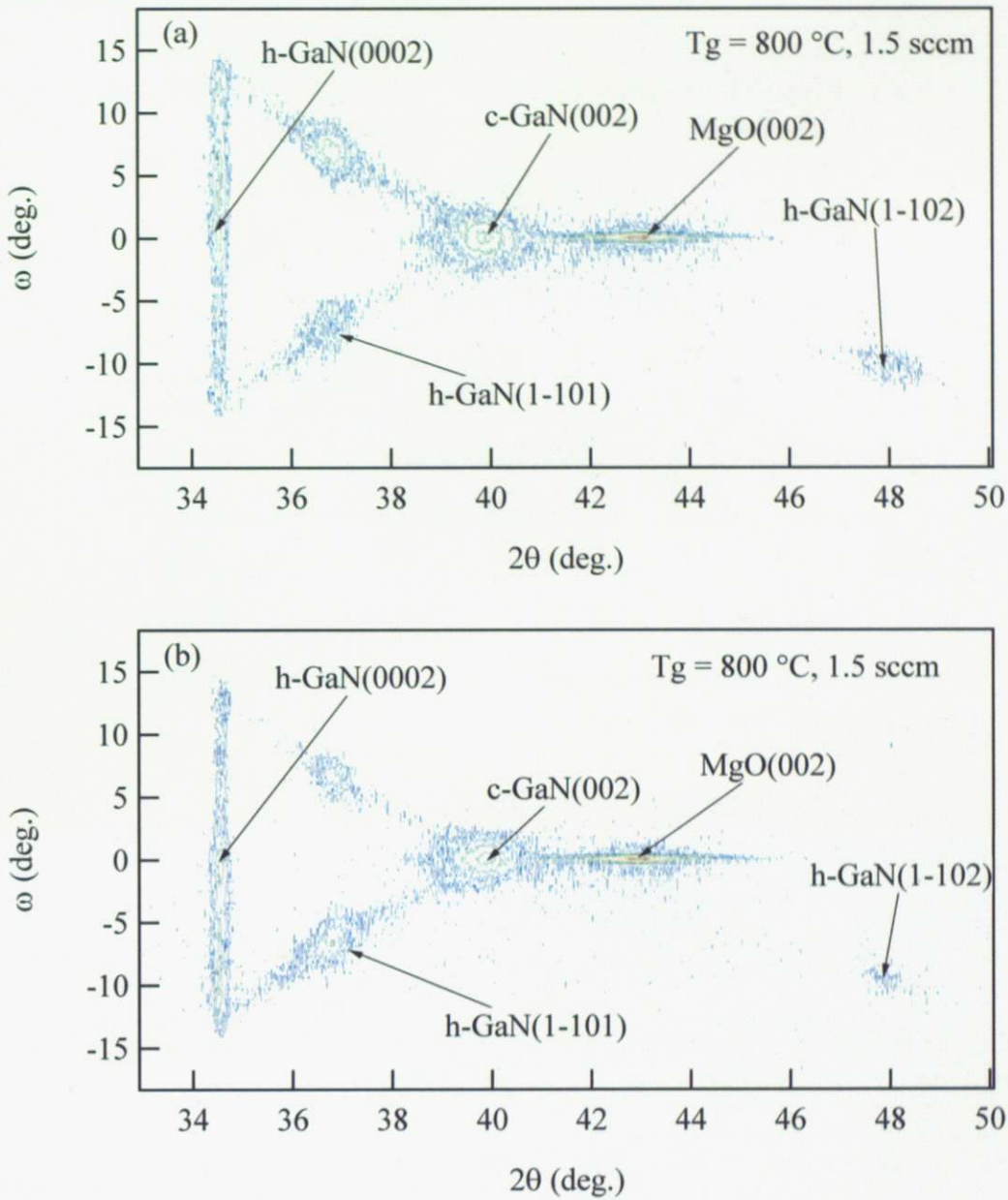


図 3.6.15 XRD 逆格子マッピング測定結果 (成長温度  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1.5\text{ sccm}$ 。X 線入射方向は (a)  $[110]$ , (b)  $[1-10]$ )

GaN 成長時間 90 分および 180 分

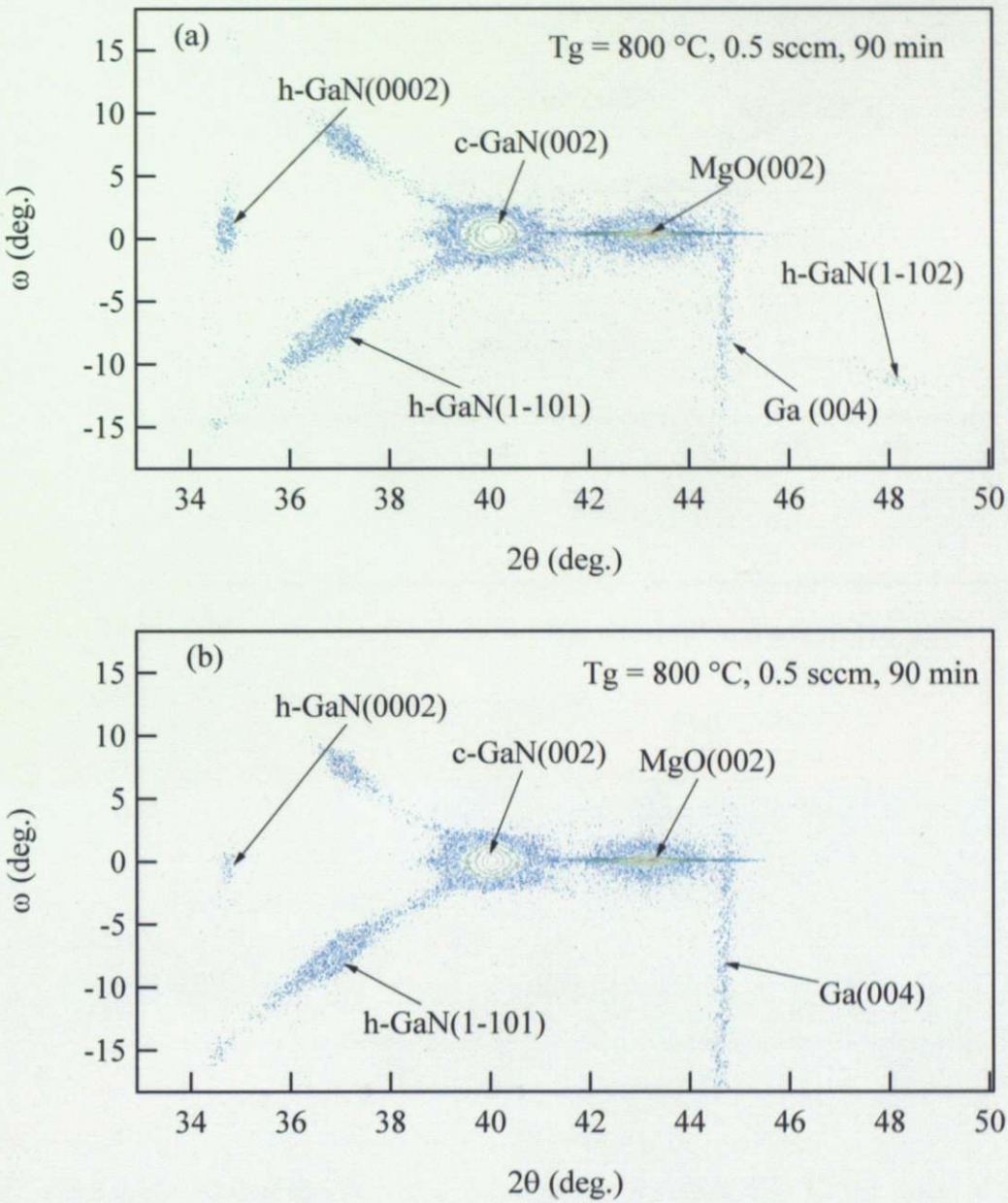


図 3.6.16 XRD 逆格子マッピング測定結果 (成長温度 800 °C, 0.5 sccm, 成長時間 90 分, X 線入射方向は (a) [110], (b) [1-10])

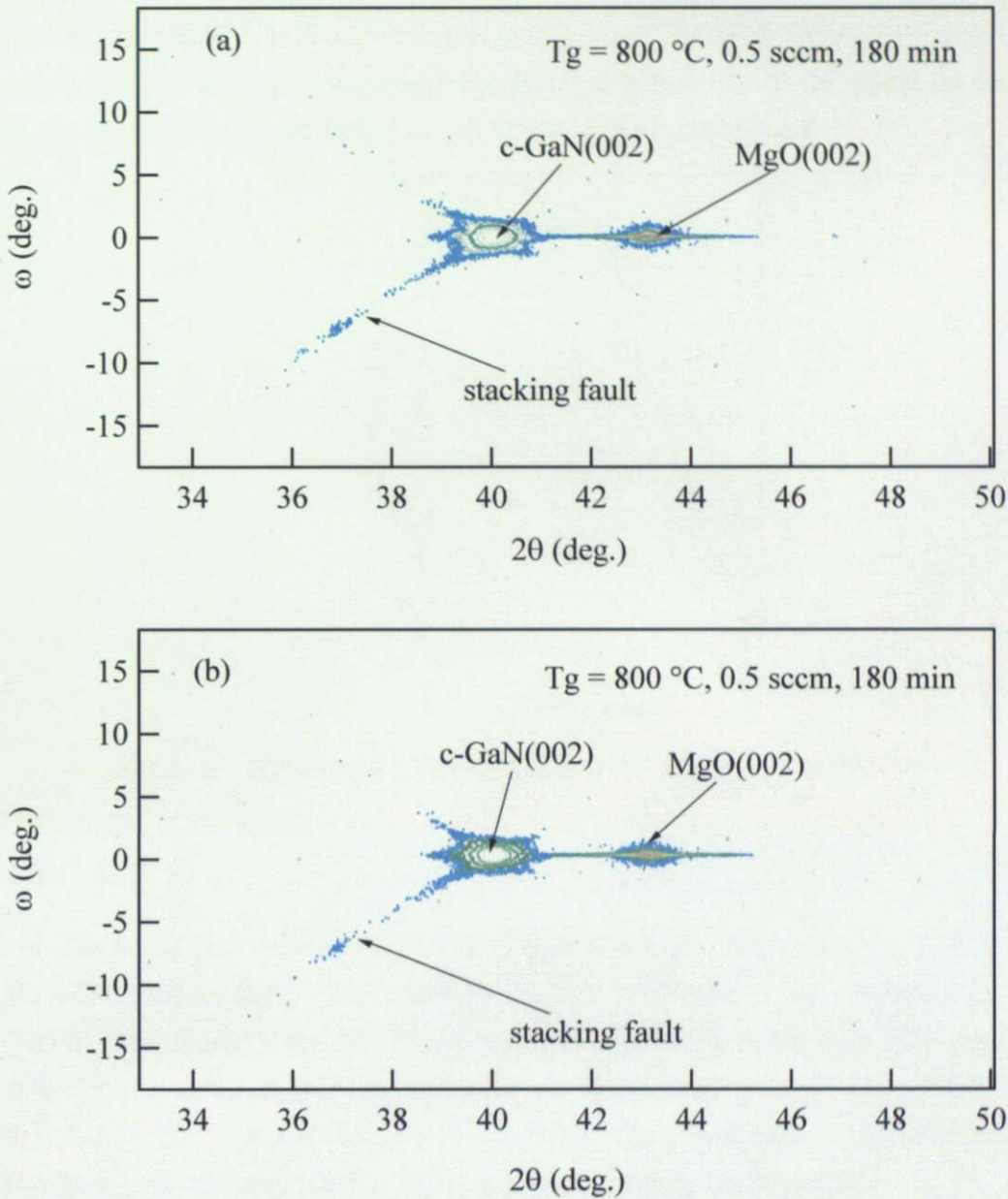


図 3.6.17 XRD 逆格子マッピング測定結果 (成長温度 800 °C, 0.5 sccm, 成長時間 180 分, X 線入射方向は (a) [110], (b) [1-10])

図 3.6.10～図 3.6.17 の XRD 逆格子マッピング測定結果から 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図 3.6.18 に示す。成長時間 60 分, 成長温度 750 °C および成長温度 800 °C で成長した GaN 薄膜では窒素流量の減少とともに立方晶相純度が 50%ないし 60%程度から 90%程度と顕著な向上が確認できる。これは Ga 原子の表面マイグレーションが促進された結果, 平坦な成長面を維持することで積層欠陥や六方晶相の混入を抑えられたためである。一方で, 窒素過剰 (1.5 sccm)

の場合では立方晶相純度は低下している。これは過剰な窒素プラズマによって表面の平坦性が悪化した結果、{111}ファセットが形成されそこから積層欠陥が発生したためである。本研究において最も高い相純度を有する試料は成長温度 800 °C、窒素流量 0.5 sccm、成長時間 180 分で成長した GaN 薄膜で立方晶の相純度が 98.4 %であった。

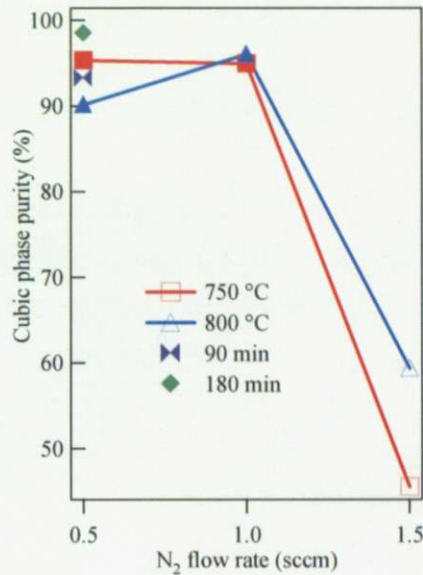


図3.6.18 立方晶相純度の窒素流量依存性(白抜きは窒素過剰条件)

### 3.7 まとめ

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 (300 nm 程度) では相純度 98.4%のものも得られている。各成長温度における結晶品質の窒素流量依存性に関して、ストイキオメトリ条件付近で Ga 過剰の場合には、結晶配向性および相純度が向上した。これは、Ga 原子の表面マイグレーションが促進されたためである。一方で、ストイキオメトリ条件付近で窒素過剰の場合は結晶配向性および相純度が減少した。これは窒素ボンドが成長最表面における Ga 原子の表面マイグレーションを阻害したためである。

## 第4章 MgO(001)基板上立方晶 AlGaN の成長と評価

前章では MgO 基板上に立方晶相純度の高い立方晶 GaN の成長に成功した。Al を添加することにより、さらなるワイドギャップ化を目指して立方晶 AlGaN の作製を試みた。

### 4.1 成長手順

MgO(001)基板を用いて c-AlGaN の結晶成長を試みた。基板を成長室に搬入するまでの手順は3章と同様である。

図 4.1.1 に成長手順を、表 4.1.1 に成長条件をまとめた。3章で述べた c-GaN の成長条件を参考に成長温度 800 °C、窒素流量を 0.5 sccm または 1.0 sccm, Al+Ga 分の Al フラックスで定義した  $r$  を 0.05 とし、成長時間 180 分で AlGaN 薄膜を成長した。

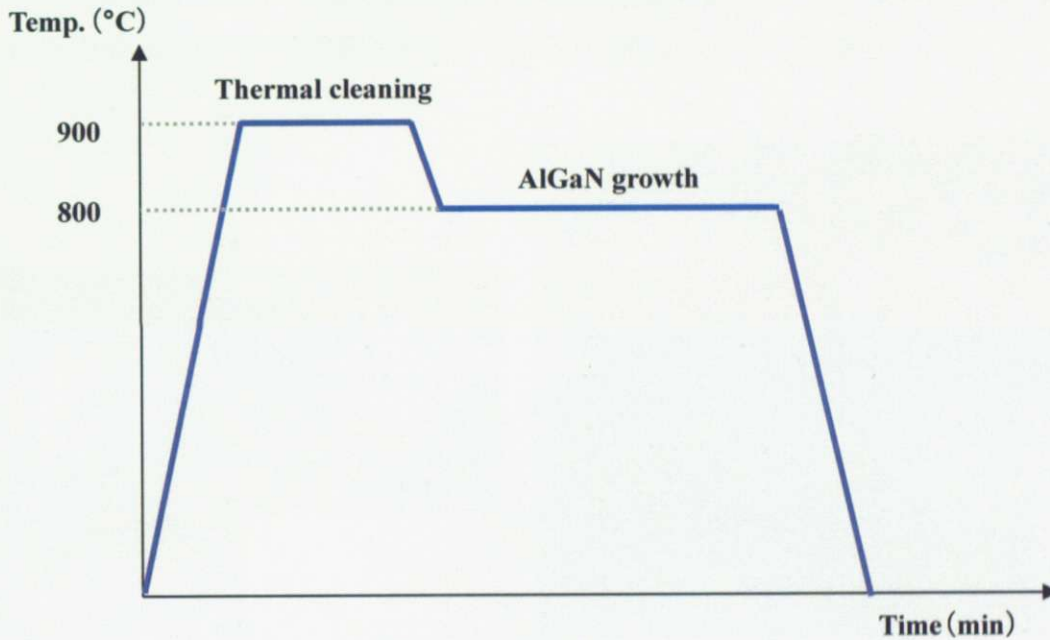


図 4.1.1 成長手順

表 4.1.1 成長条件

	Thermal cleaning	AlGaN
時間 (min)	30	180
Al+Gaフラックス (Pa)		$1.3.1 \times 10^{-4}$
$r = [Al]/([Al]+[Ga])$		0.05
窒素流量 (sccm)		0.5 ~ 1.0
RF出力 (W)		400

## 4.2 RHEED 観察

図 4.2.1 に AlGaN の RHEED パターンを示す。成長開始直後から窒素流量 0.5 sccm および 1.0 sccm の AlGaN 薄膜において c-AlGaN からのスポットパターンを確認した。また、窒素流量 0.5sccm の試料では成長開始5分後から強いスポットパターンの他、それらを結ぶ斜めのラインが見える。これは表面が荒れ、ファセットが形成されていることを示している。その後、RHEED パターンは成長開始 45 分後に消えてしまった。これは成長条件がストイキオメトリー条件よりも Ga 過剰であるために、Ga ドロップが試料表面に析出して、電子線が散乱されてしまうためであると考えられる。

一方で、窒素流量 1.0 sccm の試料では、成長開始 5 分後からストリークパターンが見えている。このことから、表面平坦性の高い二次元成長をしていることがわかる。なお、成長開始 75 分まで RHEED パターンが見える。これは窒素流量を増加しているために、Ga が固相中に取り込まれ、Ga ドロップの析出が減少したためであると考えられる。

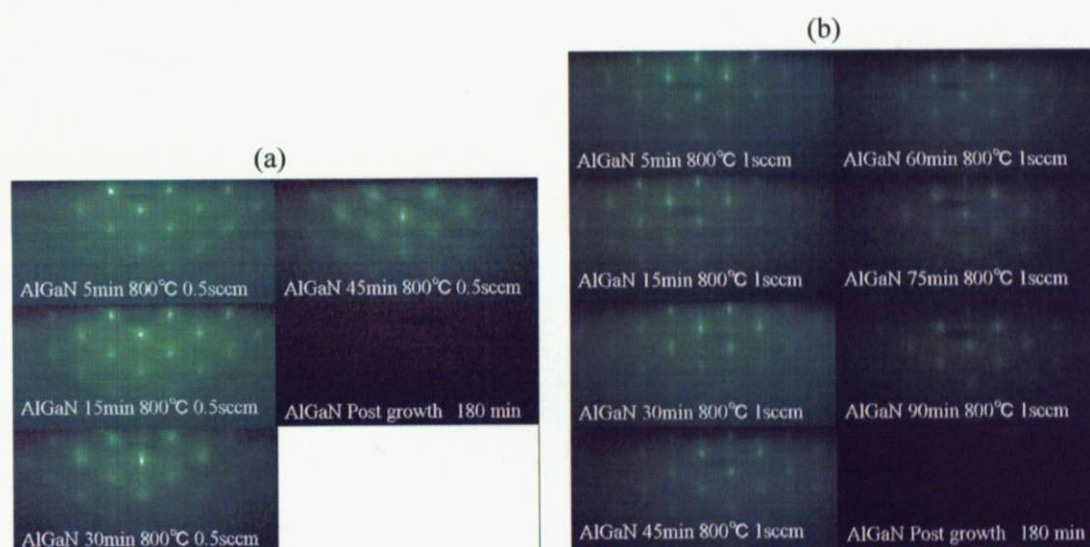


図 4.2.1 成長温度 800 °C, 窒素流量 0.5~1.0sccm, 成長時間 180 分にて成長した AlGaN の RHEED 像 (a) 0.5 sccm, (b) 1.0 sccm

## 4.3 SEM 観察

図 4.3.1 に成長温度 800 °C,  $r = 0.05$ , 窒素流量 0.5~1.0 sccm, 成長時間 180 分における断面 SEM 観察像を示す。窒素流量が増えるにつれ膜厚が増加した。これは固相中に Ga が取り込まれたためである。



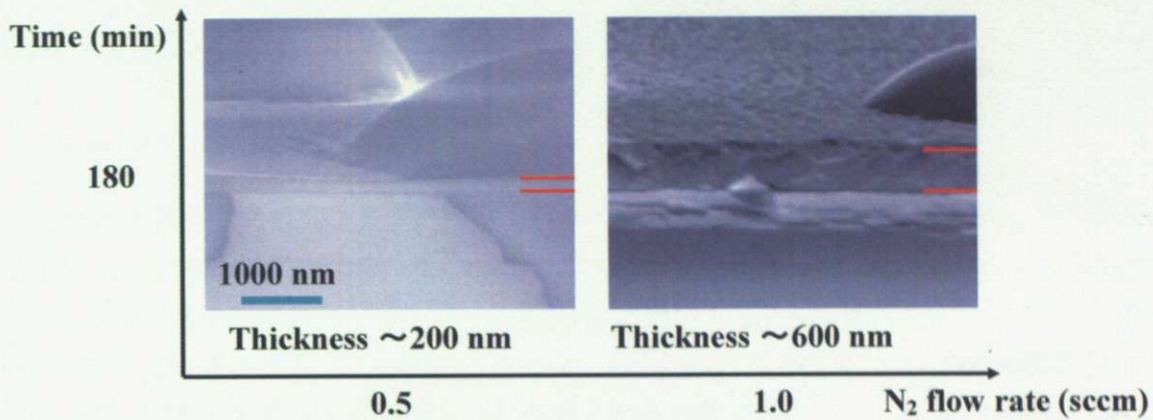


図 4.3.1 成長温度 800 °C,  $r = 0.05$ , 窒素流量 0.5~1.0 sccm, 成長時間 180 分における断面 SEM 観察像

#### 4.4 AFM 観察

図 4.4.1 に成長温度 800 °C,  $r = 0.05$ , 窒素流量 0.5 ~ 1.0 sccm, 成長時間 180 分における c-AlGaIn の AFM 像を示す。参考に成長温度 800 °C, 窒素流量 0.5 sccm, 成長時間 180 分における c-GaN の AFM 像を示す。窒素流量が増えるにつれ RMS 値が減少し, 表面平坦性が向上している。これは断面 SEM 観察の結果からわかるように膜厚が増加したこととともなって欠陥が減少したためであると考えられる。

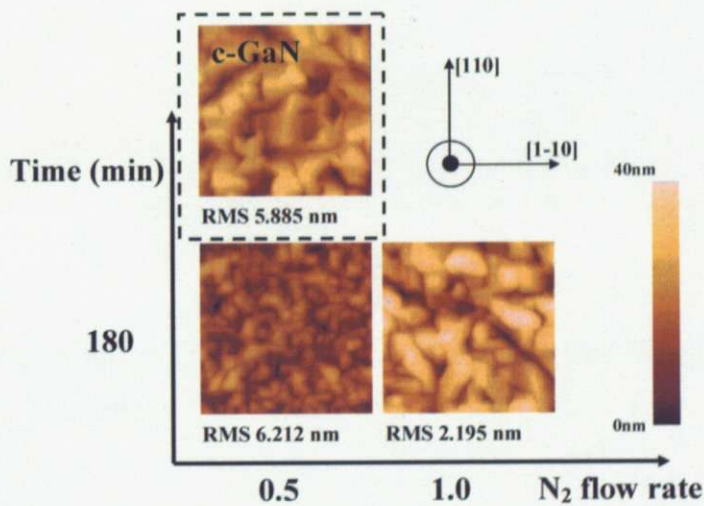


図 4.4.1 成長温度 800 °C,  $r = 0.05$ , 窒素流量 0.5 ~ 1.0 sccm, 成長時間 180 分における AFM 像

## 4.5 X線回折測定

### ・ 2θ-ω スキャン測定

Al 濃度を算出するために 2θ-ω スキャンを行った。その結果を図 4.5.1 に示す。Al 添加によって、c-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>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 0.5 sccm で c-GaN と c-AlGa<sub>x</sub>N を比較すると c-AlGa<sub>x</sub>N のピークがブロードで強度が弱くなっていることがわかる。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。一方で  $r = 0.05$  では、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 Al と N の結合が Ga と N の結合よりも強いということと、Al の蒸気圧が Ga の蒸気圧よりも低いということに起因して Al に比べて Ga が固相中に取り込まれにくいためであると考えられる。この傾向は Sapphire 基板上的 InGa<sub>x</sub>N の結果<sup>[44]</sup>と同様であった。

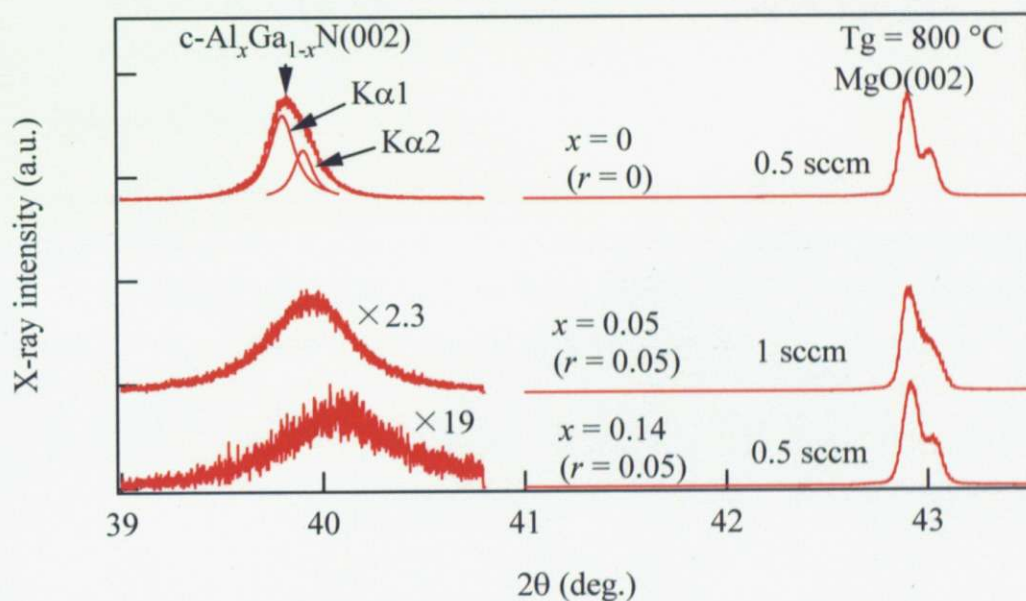


図 4.5.1 成長温度 800 °C, 窒素流量 0.5~1.0 sccm, 成長時間 180 分における c-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N の XRD 2θ-ω スキャンプロファイル

### ・ ω スキャン測定

図 4.5.2 に図 4.5.1 に示した試料の ω スキャンの結果を示す。Al が増加するにつれて、ω スキャンピークの半値全幅が大きくなり、結晶の配向性が低くなっていることがわかる。これは先ほどの結果同様、表面拡散しにくい Al の表面被覆率が增大することによって結晶品質が低下したためであると考えられる。

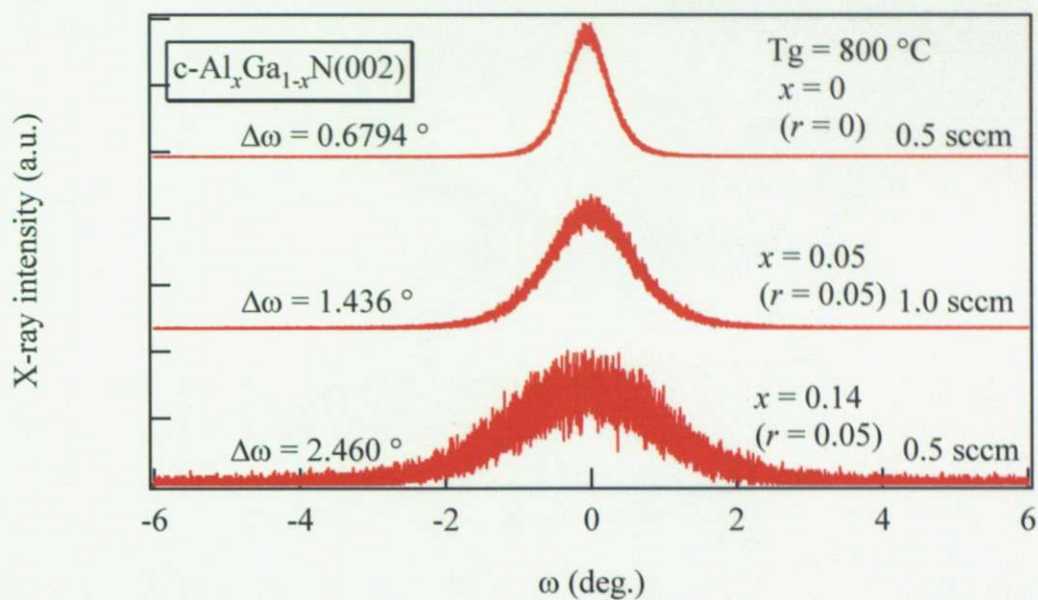


図 4.5.2 成長温度 800 °C, 窒素流量 0.5~1.0 sccm, 成長時間 180 分における  $c\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  の XRD $\omega$  スキャンプロファイル

#### ・逆格子空間マッピング測定

$c\text{-AlGaN}$  の六方晶の混入を調べるために XRD 逆格子空間マッピング測定を行った。図 4.5.3 および図 4.5.4 にその結果を示す。各試料において X 線を  $\langle 110 \rangle$  と  $\langle 1-10 \rangle$  方向から入射している。Al 濃度 5% および 14% の試料ともに積層欠陥から  $h\text{-AlGaN}(1-101)$  回折ピークが現われている。このことから  $c\text{-AlGaN}(111)$  面から六方晶が発生していることがわかる。

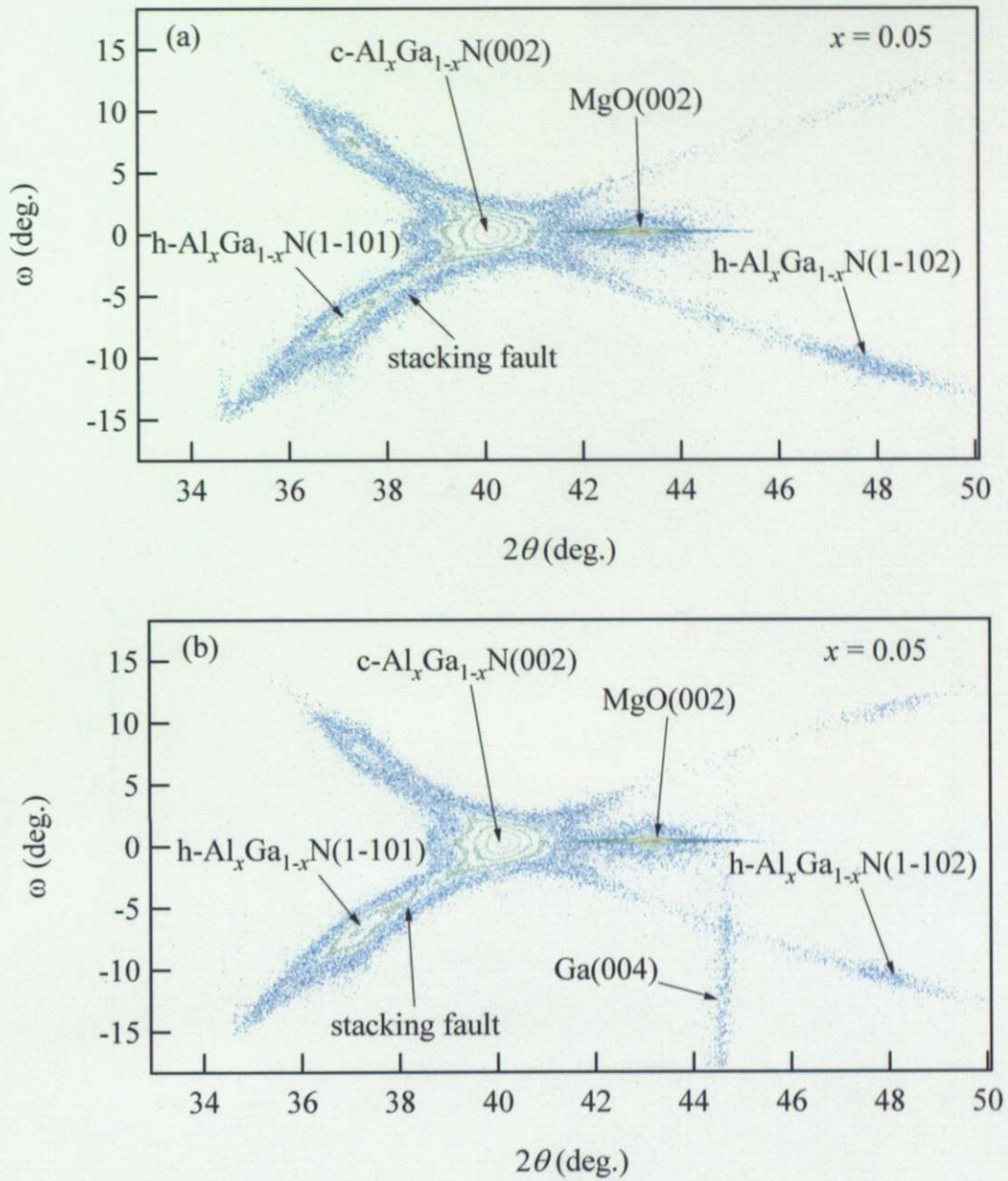


図 4.5.3 c-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N ( $x = 0.05$ ) の XRD 逆格子空間マッピング測定結果  
 (X 線の入射方向は (a)  $\langle 110 \rangle$ , (b)  $\langle 1-10 \rangle$  方向)

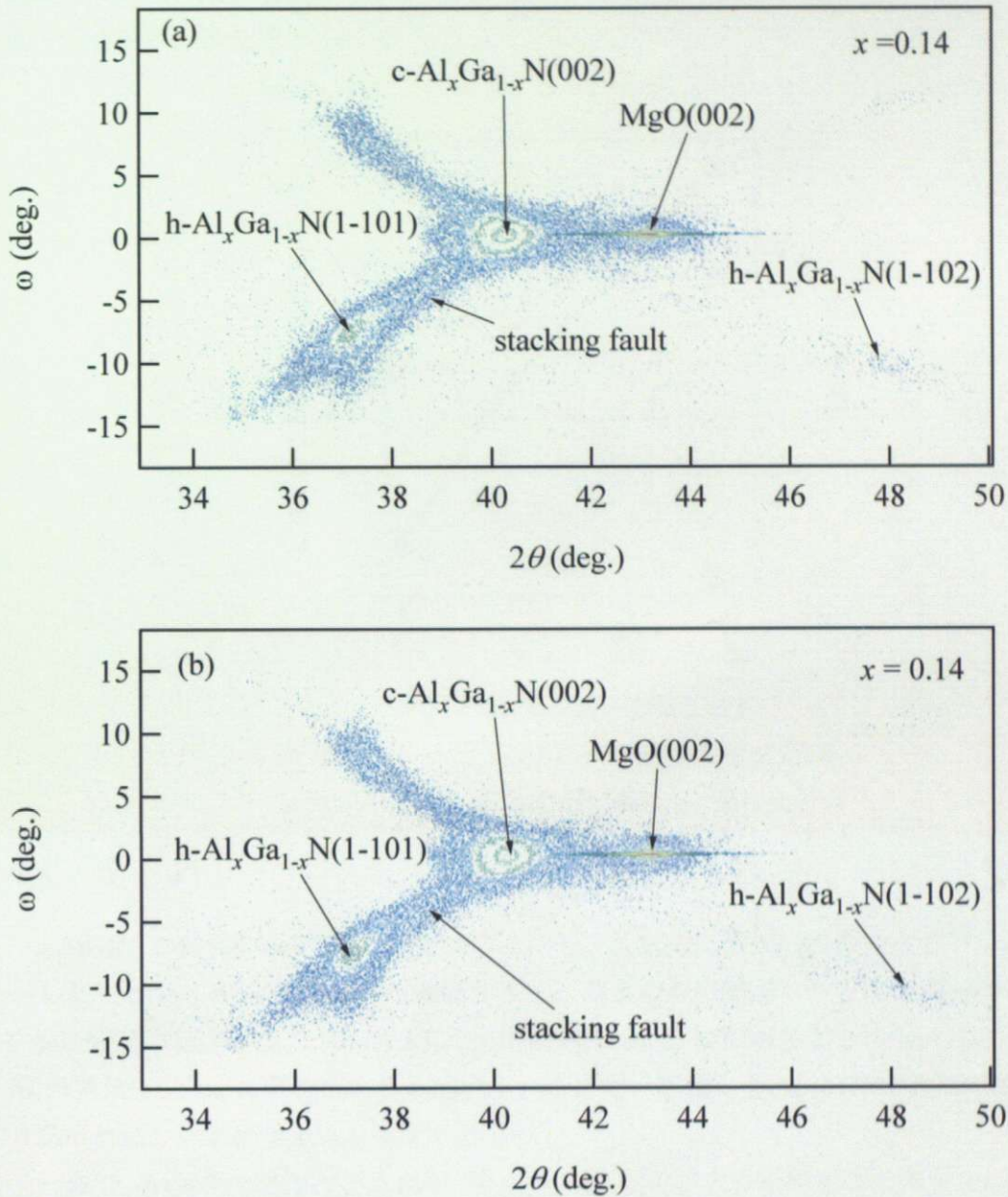


図 4.5.4 c-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N ( $x = 0.14$ ) の XRD 逆格子空間マッピング測定結果  
(X 線の入射方向は (a)  $\langle 110 \rangle$ , (b)  $\langle 1-10 \rangle$  方向)

XRD 逆格子空間マッピング測定結果から c-AlGa<sub>x</sub>N(002)回折と h-AlGa<sub>x</sub>N(1-101)回折の積分強度比より立方晶相純度を算出した。図 4.5.5 に c-AlGa<sub>x</sub>N の立方晶相純度および  $\omega$  スキャンピークの半値全幅の Al 濃度依存性を示す。Al 濃度の増加とともに  $\omega$  スキャンピークの半値全幅が増加している。これは表面拡散のしにくい Al 原子の表面被覆率が增大することに起因して結晶配向性が低下したためであると考えられる。また、六方晶の混入も増加していることがわかる。これは Al の表面マイグレーションが低いために、成長表面が荒れた結果、 $\{111\}$ ファセットが形成され、そこから六方晶が発生したためであると考えられる。このこ

とから六方晶の混入を抑制するには成長温度を上げて Al 原子の表面マイグレーションを促進する必要があると考えられる。

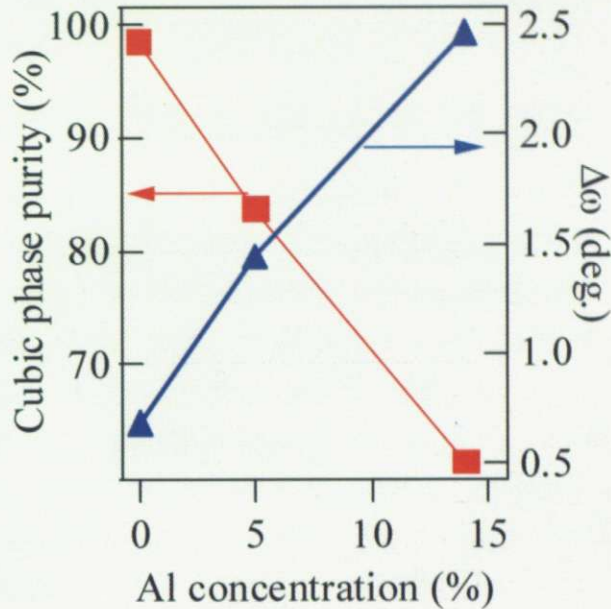


図 4.5.5 c-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N の立方晶相純度および  $\omega$  スキャンピークの半値全幅の Al 濃度依存性

#### 4.6 まとめ

c-AlGa<sub>x</sub>N の成長において、Al 添加によって、c-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>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 % に顕著に減少した。これは Al と N の結合が Ga と N の結合よりも強いということと、Al の蒸気圧が Ga の蒸気圧よりも低いということに起因して Al に比べて Ga が固相中に取り込まれにくいためであると考えられる。

一方で、Al 濃度の増加にともなって結晶配向性および立方晶相純度が減少した。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。よって、六方晶の混入を抑制するには成長温度を上げて Al 原子の表面マイグレーションを促進する必要があると考えられる。