

2009年9月

立方晶 III 族窒化物半導体の RF-MBE 成長と評価

物質系専攻 076115 角田 雅弘

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、ホール測定

1. 背景と目的

III 族窒化物半導体の結晶構造は六方晶が安定であるが、準安定相として立方晶をとることが知られている。しかし立方晶の成長には六方晶が混入するなど、高い結晶品質を得るには至っていない。

立方晶 AlGaN(c-AlGaN)の成長基板としては GaAs、SiC などが主に用いられている[1,2]が、これらの基板は可視光域で不透明であるため光学測定に制限があり、また GaAs 基板は高温で表面に熱損傷が起り、界面にボイドが生じるという問題がある。そこで本研究では可視光域で透明であり、熱損傷の起きない MgO を基板として用いることで高品質成長を実現し、立方晶窒化物半導体の物性解明を目指した。とくに立方晶 GaN(c-GaN)と c-AlGaN の薄膜成長を行い、成長条件が結晶品質、光学および電気特性に与える影響を系統的に評価した。

2. 実験方法

c-GaN、c-AlGaN を RF-MBE 法を用いて MgO(001)基板上に成長させた。基板結晶は前処理として有機溶媒により超音波洗浄を行い、また成長室内で 960 °C で 30 分間の加熱クリーニングを行い、表面に付着した不純物を脱離させた。

まず、c-AlGaN の成長を行った。成長条件は III 族フラックス $[Ga]+[Al]=1.31\times 10^4$ Pa、Al フラックス $[Al]=0.65\sim 2.62\times 10^5$ Pa、Al フラックス比 $r=[Al]/([Al]+[Ga])=0.05\sim 0.2$ 、成長温度 $T_g=840\sim 950$ °C、窒素流量 1.0~2.0 sccm、RF 出力 400 W、成長時間 90 分とした。また $r=0$ の場合である c-GaN の成長も行った。成長条件は $[Ga]=1.31\times 10^4$ Pa、窒素流量 1.0 sccm、 $T_g=800, 950$ °C で他の条件は c-AlGaN と同じである。そして成長条件の違いが構造特性に与える影響を調べ、最適な成長条件を探った。

次にドーピング特性を調べるため、同様に Si ドープ立方晶 GaN の成長を行った。成長条件は $[Ga]=1.31\times 10^4$ Pa、Si セル温度 900~1150 °C、 $T_g=800$ °C、窒素流量 1.0 sccm、RF 出力 400 W、成長時間 180 分とした。作製した試料についてドーピングが結晶性に与える影響、また物性値の変化を調べるため、構造特性、光学特性、電気特性の評価を行った。

評価方法として、表面及び断面観察はノマルスキー型顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)、構造評価は反射高速電子線回折(RHEED)、X 線回折測定(XRD)、光学評価はフォトルミネッセンス(PL)測定、透過スペクトル測定、電気評価はホール効果測定 (van der Pauw 法) により行った。

3. 結果と考察

c-AlGaN の成長では Al 濃度 $x=0.30$ までの試料が得られた。また Al フラックス比一定のもとで成長温度、窒素流量の違いにより Al 濃度に違いが生じ、窒素流量が小さいほど Al 濃度が増大する傾向にある(図 1)。これは Al 原子と N 原子との結合力が Ga 原子と N 原子とに比べ大きく、また Ga

の飽和蒸気圧が Al よりも高いため、窒素流量が小さいと Al 原子が Ga 原子よりも結晶中へ取り込まれやすくなるためである。

XRD 逆格子空間マッピング測定の結果からは、III 族過剰条件下では Al 濃度が大きくなるほど立方晶相純度が低下した(図 2)。またロッキングカーブ測定の結果からは結晶配向性が悪化した。これは表面拡散の小さい Al 原子が増加することで積層欠陥、六方晶混入の要因となる(111)ファセットが生じやすくなるためである。このことは高 Al 濃度 c-AlGa_N の作製において課題となる。また窒素過剰条件下では III 族過剰条件下よりも立方晶相純度、結晶配向性ともに悪化した。これは過剰な N 原子が III 族原子の表面拡散を妨げてしまい、(111)ファセットを生じやすくなるためと考えられる。一方、温度による結晶性の違いについては、高温では安定相の六方晶が成長しやすくなる傾向がある一方、原子の表面マイグレーションが増大し、(111)ファセットの形成を抑制することが予想される。しかし III 族過剰条件では立方晶相純度の温度依存性は見られなかったため、これらの効果が六方晶混入に与える影響は小さいと考えられる。一方窒素過剰条件では、c-AlGa_N の相純度は高温成長により III 族過剰条件下からの悪化が減少しているが、c-GaN では相純度の悪化が見られた。すなわち窒素過剰・Al 混入という表面拡散が非常に悪くなる状況では、高温成長により相純度を向上する効果があることが分かった。

以上より高 Al 濃度 c-AlGa_N の作製では高温成長が六方晶混入を抑制する効果が見られるのではないかと推測される。しかし現時点では Al 濃度の最大は 30% であり、まず基板のアニールによる平坦化などにより(111)ファセットの形成を抑え、高 Al 濃度 c-AlGa_N の成長を可能にする必要があり、その後温度による違いを調べることで六方晶混入の抑制効果が明らかになると考えられる。

PL 測定では $x=0.18$ までの c-AlGa_N でバンド端発光が見られた。図 3 より発光ピーク位置は Al 増大とともに高エネルギー側へシフトした。また PL 測定が高温になるにつれ、発光ピーク位置は低エネルギー側へシフトするという通常バンド端発光の振る舞いを示すが、シフト量は c-GaN に比べ小さくなっていった。シフト量の減少の理由は結晶中の Al の濃度が空間的に揺らいでいるため、発光端が局在するというモデルで説明される。

電気測定としてホール測定を試みた。しかし c-AlGa_N の抵抗値が高く、ホール測定によりキャリア密度、移動度を求めることはできなかった。抵抗率は c-GaN で $\sim 10 \text{ cm} \cdot \Omega$ であり、c-AlGa_N はさらに高い値であった。

Si ドープ c-GaN の成長では、Si セル温度 900~1000 °C の試料でアンドープ c-GaN よりも立方晶相純度、結晶配向性がわずかに向上した(図 4)。これは Si 原子がサーファクタントとして機能し、(111)

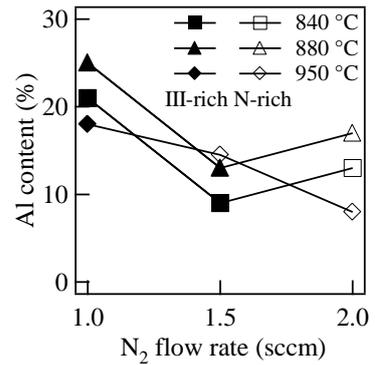


図 1 Al 濃度の成長温度・窒素流量依存性($r=0.1$)

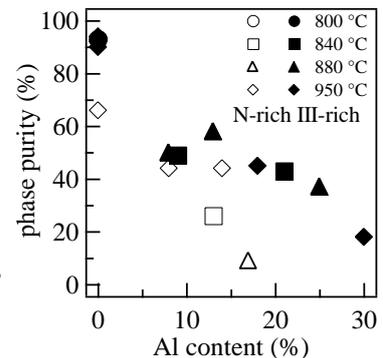


図 2 立方晶相純度の Al 濃度依存性

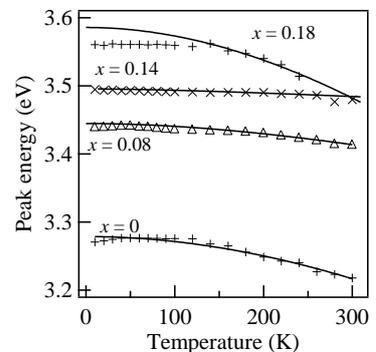


図 3 PL 発光ピーク位置の温度依存性

ファセットの形成を抑制したためと考えられる。しかし 1100 °C 以上では相純度、結晶配向性は悪化した。これは過剰な Si 原子により積層欠陥が生じたためと考えられる。

電気測定では Si ドープにより c-GaN は低抵抗化し、Si セル温度 1000~1150 °C ではホール測定によりキャリア伝導型が n 型であることが確認できた。またキャリア密度は 1000~1100 °C で単調に増加し、1150 °C で飽和し、最大 $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった(図 5)。移動度は 12~27 cm^2/Vs で Si セル温度 1100 °C までは温度に対する傾向は見られなかった。したがって 1100 °C すなわち $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ までは結晶性、電気特性を悪化させずに Si をドーピングすることが可能であった。他の基板では GaAs 基板[3]で Si ドープにより最大でキャリア密度 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 82 cm^2/Vs という報告があり、キャリア密度は大きい値であったが移動度は劣っていた。移動度が劣るのは結晶性が劣っていることが原因と考えられる。これは立方晶相純度と相関があるため、より高い相純度を達成できる成長方法により、移動度も高まると考えられる。

4. まとめ

RF-MBE 法により c-AlGaIn、Si ドープ c-GaN を MgO 基板上に成長した。x=0.30 までの c-AlGaIn を作製したが、立方晶相純度は Al 濃度が大きくなるにつれ低下した。一方、成長温度が立方晶相純度に与える影響は、窒素過剰条件下の c-AlGaIn では高温成長により相純度の悪化が抑制された。Si ドープ c-GaN の作製では最大キャリア密度 $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の試料が得られ、Si がドナーとして有効であることが確認された。また移動度の最大値は 27 cm^2/Vs であった。

参考文献

- [1] J. Wu, H. Yaguchi and K. Onabe, Appl. Phys. Lett. **73**, 193 (1998).
- [2] H. Okumura, H. Hamaguchi, T. Koizumi, K. Balakrishnan, Y. Ishida, M. Arita, S. Chichibu, H. Nakanishi, T. Nagatomo and S. Yoshida, J. Cryst. Growth **189/190**, 390 (1999).
- [3] D. J. As, A. Richter, J. Busch, B. Schöttker, M. Lübbbers, J. Mimkes, D. Schikora, K. Lischka, W. Kriegseis, W. Burkhardt and B.K. Meyer, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **5S1**, W3.81 (2000).

学会発表

1. 2008 年秋季第 69 回応用物理学会学術講演会 角田雅弘、片山竜二、尾鍋研太郎
「RF-MBE 法による MgO(001)基板上立方晶 AlGaIn の結晶成長(II)」
2. 2009 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会 角田 他
「RF-MBE 法による MgO(001)基板上 Si ドープ立方晶 GaN の薄膜成長」(予定)

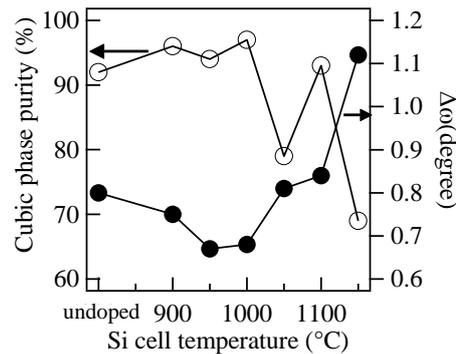


図 4 Si ドープ c-GaN の立方晶相純度とロッキングカーブ半値幅

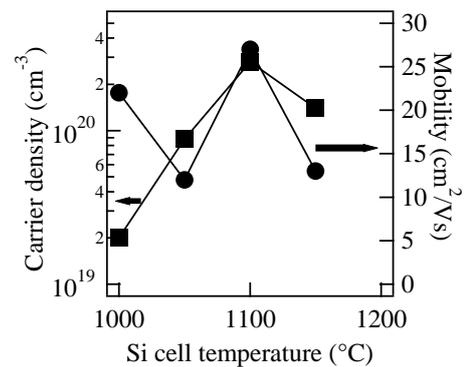


図 5 Si ドープ c-GaN のキャリア密度と移動度