

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 21 年度

修士論文

立方晶 III 族窒化物半導体の
RF-MBE 成長と評価

2009 年 7 月 14 日提出

指導教員：尾鍋 研太郎 教授

学籍番号：076115

氏名：角田 雅弘

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.1.1 III族窒化物半導体	1
1.1.2 立方晶 III族窒化物半導体	1
1.2 研究の目的	3
1.3 本論文の構成	4
第2章 実験装置及び評価方法	5
2.1 分子線エピタキシー法(MBE)	5
2.2 反射高速電子線回折(RHEED)	7
2.3 X線回折法	8
2.3.1 2θ - ω スキャン	9
2.3.2 ロッキングカーブ測定	9
2.3.3 逆格子空間マッピング測定	10
2.4 走査電子顕微鏡(SEM)	12
2.5 原子間力顕微鏡(AFM)	12
2.6 フォトルミネッセンス(PL)法	13
2.7 透過測定法	14
2.8 ホール効果測定	15
第3章 立方晶 AlGaN の作製と評価	16
3.1 立方晶 AlGaN の作製条件	16
3.1.1 成長温度、窒素流量依存性	18
3.1.2 Al フラックス比の異なる試料の作製	23
3.2 立方晶 AlGaN の構造評価	27
3.3 立方晶 AlGaN の光学特性評価	34
3.3.1 PL 測定	35
3.3.2 透過測定	38
3.4 立方晶 AlGaN の電気特性評価	40
3.5 まとめ	42

第4章 Si ドープ立方晶 GaN の作製と評価.....	44
4.1 Si ドープ立方晶 GaN の作製.....	44
4.2 XRD による構造評価.....	51
4.3 Si ドープ立方晶 GaN の光学特性.....	55
4.4 Si ドープ立方晶 GaN の電気特性.....	56
4.5 まとめ.....	60
 第5章 結論.....	 61
 参考文献.....	 62
謝辞.....	64

第1章 序論

1.1 研究の背景

まず、本研究の背景として III 族窒化物半導体と、本研究で扱う立方晶 III 族窒化物半導体について述べる。

1.1.1 III 族窒化物半導体

III 族窒化物半導体とは、III 族元素である Al, Ga, In と窒素との化合物半導体、すなわち AlN, GaN, InN およびこれらの混晶を指す。これらは直接遷移型半導体であり、InN の 0.6 eV から GaN の 3.4 eV、AlN の 6.2 eV と赤外から深紫外の波長領域に対応するバンドギャップを持つため、InGaN, AlGaIn という混晶を作製することにより、これらの波長域をカバーする受光、発光デバイスへ応用が可能である。

このように III 族窒化物半導体のデバイスへの応用が注目されるようになった経緯として、サファイア基板上 GaN 薄膜の結晶成長時における AlN 低温バッファ層の導入により結晶欠陥が減少し結晶品質が向上した[1]こと、従来、作製が難しいとされていた p 型伝導に関して Mg ドープ GaN の電子線照射処理により良好な p 型特性をもつものが得られ、これにより pn 接合型の青色発光ダイオード(LED)が作製された[2]などの研究があり、1990 年代初頭には初めて GaN 系青色 LED の量産化・市販化が達成された[3]。その後は結晶品質、デバイス作製技術の進展による発光効率増大や Al, In の添加による発光波長の短波長、長波長化の研究が盛んに行われている。

1.1.2 立方晶 III 族窒化物半導体

III 族窒化物半導体は図 1.1 に示すように、結晶構造として主に六方晶系の wurtzite 型構造と立方晶系の zincblende 型構造をとることが知られており、AlN, GaN, InN のいずれも wurtzite 型を安定相に、zincblende 型を準安定相にとる。前節で述べたデバイス応用には全て安定相である wurtzite 構造が用いられている。

結晶構造の違いは、zincblende[111]方向と wurtzite[0001]方向について原子が積層されていくと考えた場合、wurtzite ではある原子に対してその第三近接原子が直上に位置するのに対し、zincblende では第二近接原子と第三近接原子のボンドが wurtzite のものと比較し 60 度回転しているため、第三近接原子は直上に存在しない。このため、2つの結晶構造の間には結合エネルギーの差が生じる。第三結合原子との距離は直上にあるほうが近い場合、構成する2つの原子間の結合について共有結合性が大きい場合は距離が近い zincblende 型、イオン結合性が大きい場合は距離が近い wurtzite 構造をとる傾向にある。GaAs などの多くの III-V 族化合物半導体は安定相として zincblende 構造をとるのに対し、III 族窒化物半導体は窒素

の電子親和力が大きいためイオン結合性が大きく、安定相として wurtzite 構造をとる。

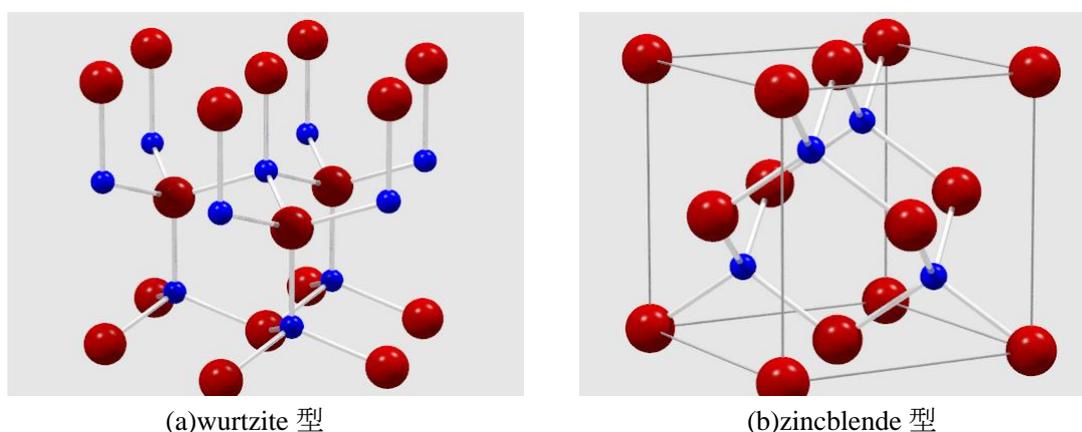


図 1.1 (a)wurtzite 型と(b)zincblende 型結晶構造

III 族窒化物半導体において立方晶構造は準安定相であるため、熱平衡条件下での結晶成長では作製できない。しかし分子線エピタキシー法(MBE: Molecular beam epitaxy)や有機金属気相成長法(MOVPE: Metal organic vapor phase epitaxy)などの非平衡条件下での結晶成長法を用い、また同じ立方晶構造などの基板を用いることで立方晶 III 族窒化物半導体を作製可能である。

立方晶はその利点として六方晶より結晶対称性が高いことから、キャリアのフォノン散乱が小さく、電子移動度が高いことが理論的に予測されている[4]。このためより高速に動作するトランジスタが作製可能であるなど、電子デバイスの性能向上につながると期待されている。欠点としては、立方晶の成長中に六方晶の混入が起こり、高品質な結晶が作製しにくいという点がある。これに対しては成長温度など適切な成長条件の探索により解消できると期待されている。

これまでの研究としては、六方晶において GaN の研究が非常に多く行われてきたことから、立方晶においても GaN の研究が多く、その派生として AlGa_N、InGa_N の研究も多く行われている。本研究で取り扱う立方晶 AlGa_N に関してはいくつかの研究例[5,6]があり、本研究室でも片岡が研究を行った[7]が、Al 原子の表面マイグレーションが小さいことにより結晶品質が低下するという問題があり、また終端物質である AlN について研究例[8,9]が少なく、各種物性値を高精度で決定できるような結晶は得られていないという現状がある。

立方晶窒化物半導体の成長基板としては GaAs、3C-SiC、MgO が知られている。これらの物性をまとめたのが表 1.1 である。GaAs は従来から c-GaN の成長を中心に基板として多く利用されてきた[10,11,12]。しかし格子不整合度は c-GaN に対して 20%と非常に大きい。また高温で表面に熱損傷が起こり、界面にポイドが生じるという問題がある。さらにバンドギャップが 1.4 eV と c-GaN に比べ小さいため、透過吸収測定が行えないという問題がある。3C-SiC[13]は格子不整合度が-3.4%と 3 種の中ではもっとも小さい。また GaAs にあつた熱損

傷の問題もない。しかしバンドギャップが小さいため、やはり透過吸収測定が行えない。また以前は 3C-SiC 自体の結晶性があまり良いものが得られていなかったこともあり、研究例は GaAs ほど多くはない。本研究で扱う MgO[14,15]は格子不整合度が-6.9%と、GaAs に比べると小さく、AlGaN に対しては Al 濃度が増すと格子不整合は小さいほうへ近づく。また融点が約 2800 °C と非常に高いため、熱的安定性も良く、バンドギャップエネルギーは 7.1 eV と高いため c-AlGaN の全波長域で透明であり、透過吸収測定を行うことができる。さらに絶縁性のため、電気測定において基板への電気伝導を考慮する必要がないという利点がある。

表 1.1 立方晶窒化物半導体の成長基板の物性

	c-GaN に対する 格子不整合度(%)	熱的安定性	バンドギャップ エネルギー(eV)
GaAs	20	悪い	1.4
3C-SiC	-3.4	良い	2.2
MgO	-6.9	良い	7.1

立方晶窒化物半導体のドーピング特性については、c-GaN に Si をドーピングし n 型の伝導型となった報告が GaAs 基板上の成長[16,17]や、Si 基板上に SiC バッファ層を用いた成長[18]などでなされている。Si は IV 族元素であるため、III 族の Ga と V 族の N のどちらにも置換しうる事が予想され、それぞれドナー、アクセプターとして働くと考えられる。しかし N の原子半径は Si より小さい一方、Ga の原子半径は Si とそれほど変わらないため、Si はほぼ Ga 原子と置換しドナーとして働き、伝導型は n 型となる。また、Mg[19,20,21]や C[22,23]のドーピングにより p 型の伝導型となった報告がある。しかし立方晶窒化物半導体そのものの作製の困難さに起因して、ドーピング特性についてもさらなる研究の余地があると考えられる。

1.2 研究の目的

以上の背景を踏まえ、六方晶の混入により高品質な結晶が得られていない立方晶 GaN、AlGaN 系混晶半導体について、RF-MBE 成長を行う。基板には熱安定性が高く、また光学および電気測定に有利な MgO を用いた。その際、各種成長条件を変えて成長を行うことで、成長条件が結晶の品質に与える影響を調べ、高品質な結晶を得るための成長条件の最適化を行う。そして光学的、電氣的測定を行うことで、成長条件が各種物性値に与える影響を調べ、欠陥混入などのメカニズムについて知見を得ることを目的とする。また立方晶 GaN のドーピング特性について調べるため、Si ドーピングを行い各種物性値の評価を行った。そして、いまだ結晶成長の報告例が乏しい立方晶 AlN の結晶成長を目指し、結晶成長条件の指

針を与えることを目的とする。

1.3 本論文の構成

本論文は以下の全 5 章で構成されている。

第 1 章では本論文の背景、研究目的を述べる。

第 2 章では本研究の実験方法について述べる。まず結晶成長法である分子線エピタキシー装置について説明し、次に結晶評価方法である反射高速電子線回折、X 線回折法、原子間力顕微鏡、フォトルミネッセンス測定法、透過吸収測定法、ホール測定法について説明する。

第 3 章ではアンドープ立方晶 AlGa_{0.5}N 混晶の結晶成長とその評価について述べる。結晶成長法は分子線エピタキシー法を用い、酸化マグネシウム基板上に立方晶 AlGa_{0.5}N 混晶を結晶成長した。その際成長温度、III 族、窒素フラックス比を変化させることで、各種構造特性、光学特性に与える影響について述べる。

第 4 章では Si ドープ立方晶 GaN をアンドープの場合と同様に作製し、Si ドープ量が各種構造特性、光学特性、電気特性に与える影響について述べる。

第 5 章は本研究のまとめとし、結論を述べる。

第2章 実験装置及び評価方法

本章では、本研究に用いた結晶成長法及び評価方法とその原理について述べる。

2.1 分子線エピタキシー法(MBE)

本研究では、結晶成長法として分子線エピタキシー(MBE: Molecular Beam Epitaxy)法[24]を用いた。分子線エピタキシー法とは、超高真空($\sim 10^{-8}$ Pa)に保たれたチャンバー内に結晶成長基板を置き、目的とする結晶の原料となる単体や化合物を加熱、クラッキングなどにより基板に照射することで結晶成長を行う真空蒸着法の一つである。

特に本研究で用いる RF(Radio Frequency)-MBE 法は、窒素分子を RF コイルによってプラズマ化し、得られた原子状窒素を窒素源として用いる方法である。原子状窒素を用いるメリットとして、解離エネルギーが大きいため結晶に取り込まれにくい窒素分子の代わりに反応性の高い窒素原子を用いることで、結晶成長速度を大幅に向上することができるという点が挙げられる。

本研究の RF-MBE 装置の概略図を図 2.1 に示す。MBE 装置は成長室と準備室から構成され、ゲートバルブで仕切られている。成長室に基板を搬入する際には、まず準備室に基板を搬入した後真空引きを行い、十分真空度が高くなったところでゲートバルブを開けて基板を超高真空に保たれた成長室に搬入する。このようにすることで成長室が大気にさらされることがなく、高い真空度を維持できる。

真空排気系として準備室にはロータリーポンプ(RP: Rotary Pump)とターボ分子ポンプ(TMP: Turbo Molecular Pump)、成長室には RP、TMP、イオンポンプ(IP: Ion Pump)、チタンゲッターポンプ(TGP: Titanium Getter Pump)が備わっており、アイドリング状態では準備室が 10^{-6} Pa 台、成長室が 10^{-8} Pa 程度の真空度である。

窒素原料源である RF プラズマ窒素源の最大 RF 出力は 500W であり、マスフローコントローラ(MFC)により 0.01 sccm 刻みで最大 5 sccm までの範囲で、導入する窒素流量を制御可能である。導入する窒素としては純度 99.9999%(6N)の乾燥窒素を用いた。また RF プラズマ源からは中性の原子状窒素のほかイオン化した窒素分子も発生するが、イオン成分は結晶表面を荒らして結晶性を低下させるため、これを防ぐために RF プラズマ窒素源の出口にはイオン偏向電極が取り付けられている。イオン偏向電極に電圧を印加することでイオン化した窒素を偏向させ、中性成分のみを基板に照射できるようになっている。本研究では全て電圧を 230 V に設定して用いた。

また III 族原料として、金属アルミニウム(純度 99.999%: 5N)、金属ガリウム(純度 99.999999%: 8N)、ドーピング用原料としてケイ素を用いた。アルミニウム、ガリウム、ケイ素原料は PBN 製のつぼに入れられ、つぼは抵抗加熱ヒーターと熱電対が付属したセルに収められており、温度を設定することで原料が加熱され、分子線として照射される仕組

みとなっている。原料の温度はPID制御の温調器により一定に保たれるようになっている。原料温度と分子線として照射されるフラックスの値の関係は、るつぼ内の原料の残量などによって変化するため、成長のたびにフラックスモニター（電離真空計）によりBEP(Beam Equivalent Pressure)を測定し、これをフラックスの値として一定となるように温度の調整を行っている。また、結晶成長中は常に一定温度としているが、成長前後にフラックスの値を調べ、フラックスの値が変化していないことを確かめている。

成長室内の残留不純物の分析のため、四重極型質量分析計(Q-mass: Quadruple mass spectrometer)が備わっている。これにより成長室を大気にさらした後のベーキングや、成長前の基板の加熱クリーニングでの不純物の減少をモニターすることができる。

また本研究室のMBE装置には、成長中のその場観察装置として反射高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED)像を得るための電子銃とスクリーンが備わっている。これについては2.2節で説明する。

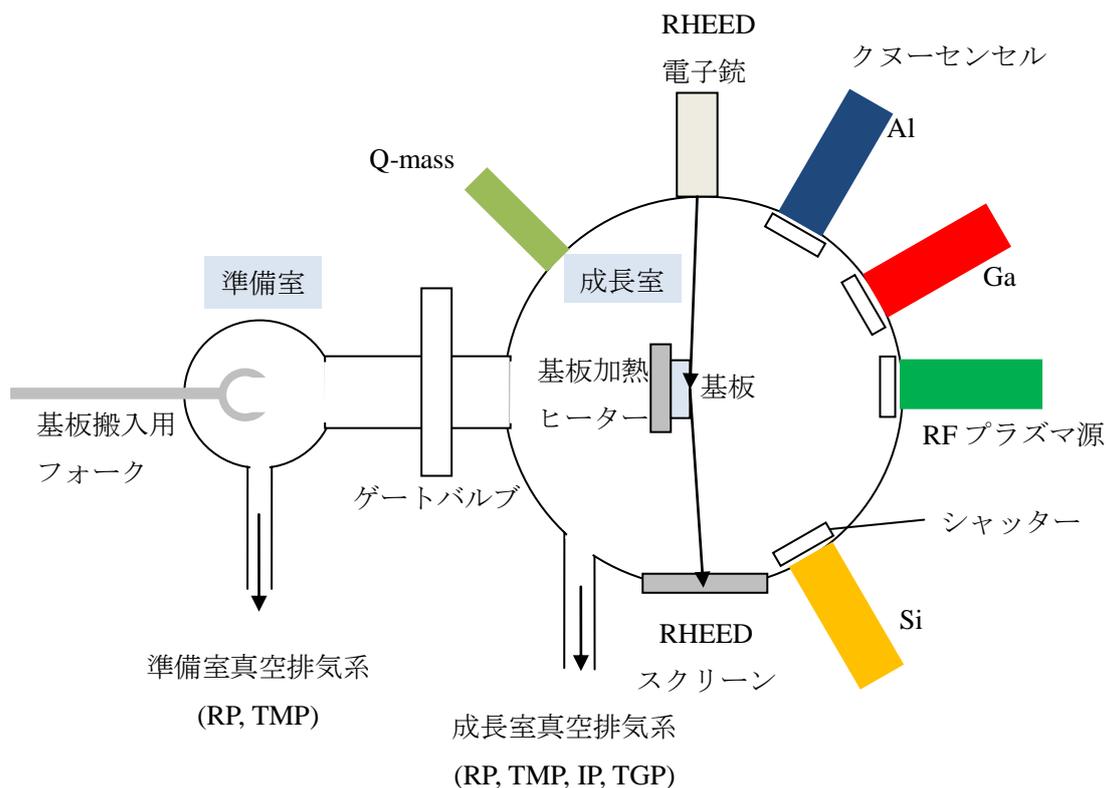


図 2.1 RF-MBE 装置の概略図

2.2 反射高速電子線回折(RHEED)

反射高速電子線回折(RHEED)[25]とは試料表面に非常に浅い角度で高速の電子線を入射し、その回折電子線を像としてとらえることで、回折強度、回折パターンから試料表面の結晶構造の情報を得る手法である。本研究では成長中の結晶構造および表面平坦性の変化を調べるために RHEED を用いた。

電子線の回折条件は入射電子線の波数ベクトルを \mathbf{k}_0 、回折電子線の波数ベクトルを \mathbf{k}_1 、結晶の逆格子ベクトルを \mathbf{G} とすると、ラウエの条件より

$$\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G} \quad (2.1)$$

で表わされる。

この回折条件を求める手法として、エバルト球を用いる方法がある。図 2.2 のように \mathbf{k}_0 の終点に逆格子点が存在するように \mathbf{k}_0 の始点を取り、 \mathbf{k}_0 を半径とする球 (エバルト球) を描く。この球面上に逆格子点が存在すると、エバルト球の中心からこの点を結ぶベクトルが、 \mathbf{k}_1 となるような回折が存在する。

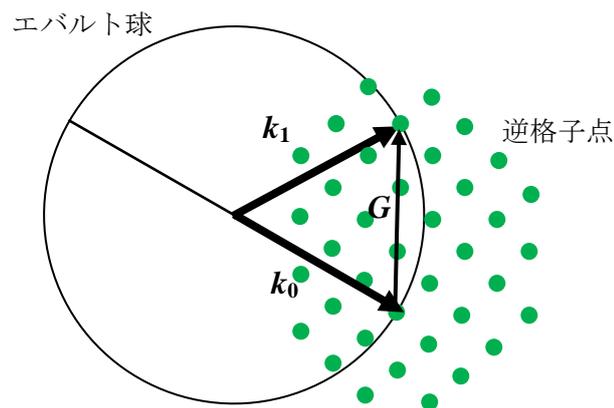


図 2.2 エバルト球と回折条件

結晶表面の状態と RHEED のパターンとの対応について述べる。図 2.3 中央に示すように結晶表面が原子層レベルで平坦であると、表面に垂直方向の結晶の周期が無窮大とみなせるので、逆格子空間においては逆格子点ではなく逆格子ロッドとなる。このロッドとエバルト球との交点が回折スポットとして見られるが、一般には平坦な領域は有限の大きさのアイランドとして分布しているため、逆格子ロッドは有限の太さを持つ。したがってこのロッドとエバルト球との交点は、下のようにロッドの長さ方向に伸びたストリークパターンとなる。さらに図 2.3 左のように表面原子の種類により、エネルギー的に安定となるように元の結晶の整数倍の周期を持つ表面再構成が起こると、ストリークパターンの間にはその整数で分割するような新たなストリークパターンが見られる。一方、表面が粗い場合は三次元の結晶からの回折とみなせるため、図 2.3 右のように逆格子点とエバルト球の交

点であるスポット状のパターンが見られる。以上のように RHEED パターンから表面の平坦性を評価することができる。

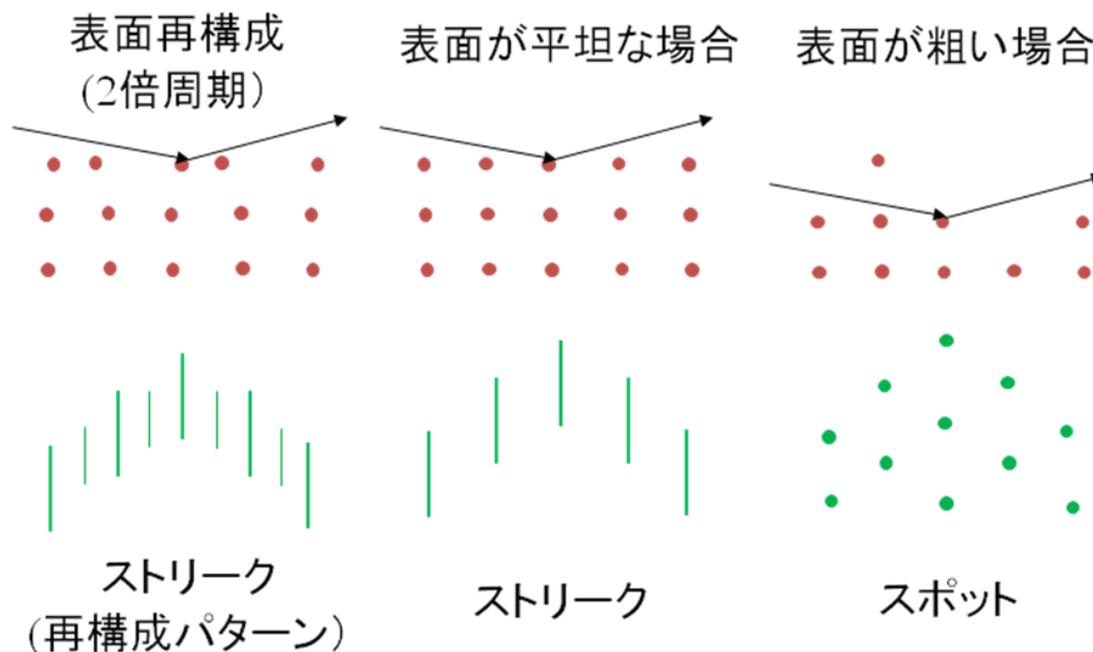


図 2.3 結晶表面構造と RHEED パターン

2.3 X 線回折法

X 線回折(XRD: X-ray Diffraction)法とは、X 線を結晶に入射し、結晶からの X 線の回折強度を測定することにより、結晶構造や結晶の配向性、ひずみなどを評価する手法である。

本研究では作製した立方晶窒化物半導体薄膜の混晶組成、立方晶相の相純度、結晶配向性を測定するために X 線回折法を用いた。

本研究で用いた XRD 装置は四軸型 XRD 装置であり、結晶に対する X 線入射方位(ω)と入射方位に対する検出器の方位(2θ)、基板の面内入射方位(ϕ)、X 線入射面に垂直な面からの傾き(ψ)が独立に制御可能である。図 2.4 に XRD 装置の概略図を示す。

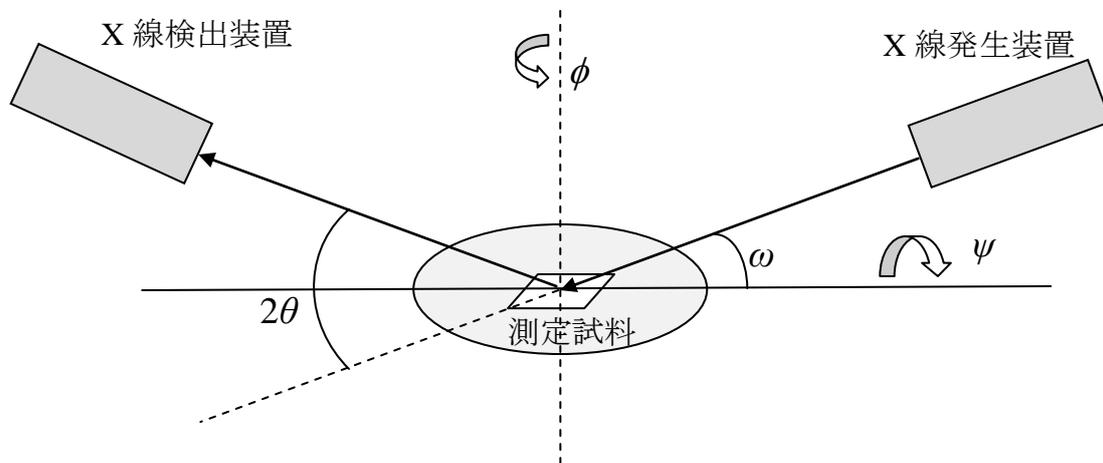


図 2.4 四軸型 XRD 装置の概略図

2.3.1 2θ - ω スキャン

2θ - ω スキャンとは、前述の検出器方位(2θ)と X 線入射方位(ω)を $\Delta\theta = \Delta\omega$ の関係を保ちながらともに動かす測定法である。このとき、オフセット角 $\omega - \theta$ は一定であり、基準面に対しこのオフセット角を持つような結晶面からの回折を検出する。この回折ピーク位置から格子面間隔 d を求め、格子定数を求めることができる。

Vegard 則による混晶組成比の決定

混晶の物性解明のためには、まずその混晶の組成を決定することが必要である。ある結晶 A と B の格子定数をそれぞれ a_A , a_B とした時、その混晶 A_xB_{1-x} の格子定数 a_{AB} は

$$a_{AB} = xa_A + (1-x)a_B \quad (2.2)$$

のように元となる結晶の格子定数とその組成で内分した値となる。これを Vegard 則という。

したがって混晶の格子定数 a_{AB} を XRD 2θ - ω スキャンにより求めれば、その混晶の組成が求められる。本研究では、 $c\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(002)$ 面からの回折ピーク位置より、その組成を求めた。

2.3.2 ロッキングカーブ測定

X 線ロッキングカーブ(XRC: X-ray Rocking Curve)測定とは、 2θ をある回折ピーク位置に固定し、 ω 方向にスキャンすることで結晶の配向性を評価する測定法である。エピタキシャル成長した結晶は、基板に対しある方位関係を持っているが、実際には原子配列の乱れなどにより局所的に方位がまちまちとなる。すなわち、配向性が低くなる。この方位の揺らぎは ω スキャンでのピークの広がりとして検出される。図 2.5 にその模式図を示す。

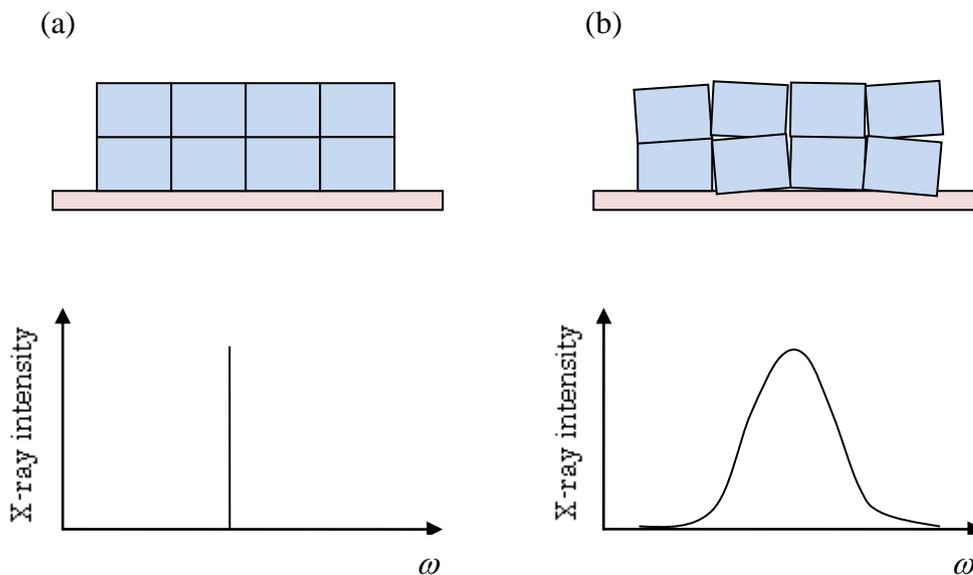


図 2.5 結晶配向性とロックンクカーブ
 (a)配向性に乱れがない場合(理想的な場合) (b)配向性に乱れがある場合

図 2.5(a)のように結晶配向がそろっている場合、ロックンクカーブ測定においてある ω の値においてのみ回折が起きるため、ロックンクカーブはデルタ関数状となる。しかし実際には図 2.5(b)のように配向性の乱れが存在するため、ロックンクカーブは広がりを持つ。この曲線はガウス関数状となるため、その半値全幅(FWHM)を用いることで結晶配向性が定量的に評価可能となる。

2.3.3 逆格子空間マッピング測定

逆格子空間マッピング測定とは、XRD 2θ - ω スキャンと ω スキャンを組み合わせ、平面上に 2θ 方向と ω 方向の2軸をとり、回折強度をマッピングしたものである。

本研究で用いる測定では、オフセット角 ω - θ を少しずつ変えながら 2θ - ω スキャンを繰り返し行い、マッピングを作成した。

マッピング測定からは基板に対し任意の傾きを持つ任意の回折面からのピークを検出することができる。したがって立方晶成長における(111)ファセット面からの六方晶(0002)面の成長などを1枚のマッピングデータからとらえることができ、立方晶相純度を計算するのに用いることができる。

六方晶混入形態と立方晶相純度の計算

立方晶III族窒化物における六方晶混入は以下のモデルで説明される。立方晶 zincblende 構

造の(111)面と六方晶 wurtzite 構造の(0001)面の原子配列は同一で、結晶構造に起因して原子間距離がわずかに異なるのみである。したがって立方晶(111)面が結晶成長中に生じると、そこから六方晶構造(0001)面が成長しうる (図 2.6)。立方晶(111)面は(001)面に対し 54.7 ° 傾いており、そこから発生した六方晶(0001)面も同じ角度だけ傾く。したがって XRD マッピング測定によりこの角度のオフセットを持った六方晶の回折が現れる。

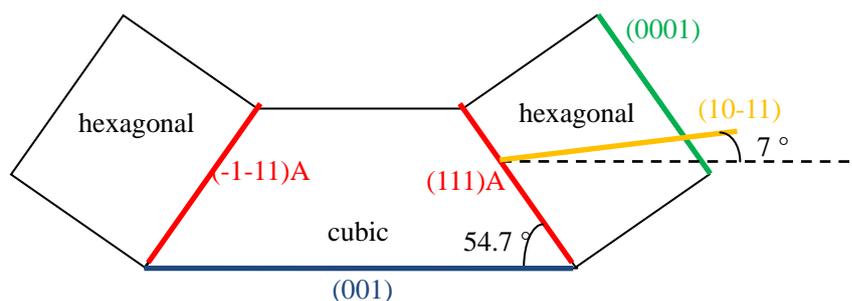


図 2.6 六方晶混入のモデル

立方晶相純度の計算は、マッピングデータにおける立方晶と六方晶のある適当な回折面からのピーク強度を、それぞれ立方晶と六方晶の体積に変換することで行える。

ある回折面からの回折強度は以下の式で表わされる[26]。

$$I = I_0 |F|^2 M V L N^2 e^{-2M} \quad (2.3)$$

I_0 : 入射 X 線強度

F : 構造因子

M : 配向因子

V : 体積因子

L : ローレンツ偏光因子

N : 単位体積当たりの単位格子数

e^{-2M} : 温度因子

式(2.3)は任意の回折面に用いることができるが、例えば六方晶(0002)回折は 54.7 ° のオフセット角を持ち、本研究で用いた XRD 装置では測定できない。また立方晶(111)回折と極めて近い回折角 2θ を持つため、装置の分解能により解析に困難を伴う。そこで六方晶(10-11)を考えると、図 2.6 に示すようにオフセット角はおよそ 7 ° であり、さらに立方晶の回折ピークが付近に存在しない角度であるため、測定に用いるのに適当である。また、立方晶に対しては(002)回折が対称面であるため測定可能であり、六方晶の回折ピークとも重ならないため適当である。したがって以下では立方晶(002)回折と六方晶(10-11)回折を用いて立方

晶相純度を評価する。

c-GaN と h-GaN が同体積存在する場合、c-GaN(002)と h-GaN(10-11)との回折強度比は

$$I_{h\text{-GaN}(10-11)}/I_{c\text{-GaN}(002)}=1.06 \quad (2.4)$$

となる。立方晶 GaN の成長ではその対称性から(111)A, (1-11)B, (-111)B, (-1-11)A の 4 面のファセットから生じた異なる六方晶グレインが存在することに注意すると(図 2.6)、立方晶相純度は

$$\frac{1.06 \times I_{c\text{-GaN}(002)}}{1.06 \times I_{c\text{-GaN}(002)} + I_{h(111)} + I_{h(1-11)} + I_{h(-111)} + I_{h(-1-11)}} \times 100 \quad (2.5)$$

で求められる。

2.4 走査電子顕微鏡(SEM)

走査電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)は集束した高速の電子線を試料表面に照射し、発生した二次電子を検出し表面を観察する顕微鏡である。電子線を試料表面に走査することで像が得られる。光学顕微鏡よりも高倍率の像が得られることが特長である。また、物質による二次電子の発生割合の違いからヘテロ界面を SEM 像のコントラストとして観察可能である。本研究ではノマルスキー顕微鏡よりもさらに微小領域での表面モフォロジーを観察するため、また作製した試料を基板ごと劈開し、断面を観察することで薄膜の膜厚を測定するために SEM を用いた。

2.5 原子間力顕微鏡(AFM)

原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscopy)は、試料表面と探針との間の原子間力により表面の凹凸像を得る顕微鏡である。本研究で用いた AFM はカンチレバーに取り付けられた探針を試料表面に微小な力で接触させ、カンチレバーのたわみ量が一定となるように探針と試料表面との距離をフィードバック制御しながら走査することで表面像を得る。

本研究では高倍率での表面モフォロジー(走査範囲~1 μm)および表面粗さの定量化として、表面高さの RMS 値を算出するために AFM を用いた。RMS 値は以下のように求められる。

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i (Z_i - Z_{ave})^2}{N}} \quad (2.6)$$

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

2.6 フォトルミネッセンス(PL)法

フォトルミネッセンス(PL: Photoluminescence)[27]とは、半導体に光を入射し、励起された電子と正孔が再結合し、発光する現象のことである。通常は半導体のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を入射し、バンド端発光を測定することでバンドギャップを見積もることができる。また、バンド間のドナーやアクセプターなどの不純物準位からの発光を測定することにより、不純物準位の深さを見積もることができる。

本研究で用いた PL 測定装置の概略図を図 2.7 に示す。励起光源としてヘリウム - カドミウム(He-Cd)レーザー(励起光波長 325 nm)を用いた。試料はクライオスタット中に置かれ、約 10 K から 300 K までの温度で測定が可能である。試料からのルミネッセンスはレンズにより集束され、分光器に入る。そして分光器で単色化された光を光電子増倍管で電気信号へ変換、増幅した。レーザーと試料の間にはチョッパーを設置し、およそ 1200 Hz でレーザーを断続的に照射し、光電子増倍管からの電気信号をロックインアンプで位相検波することで検出感度を高めた。

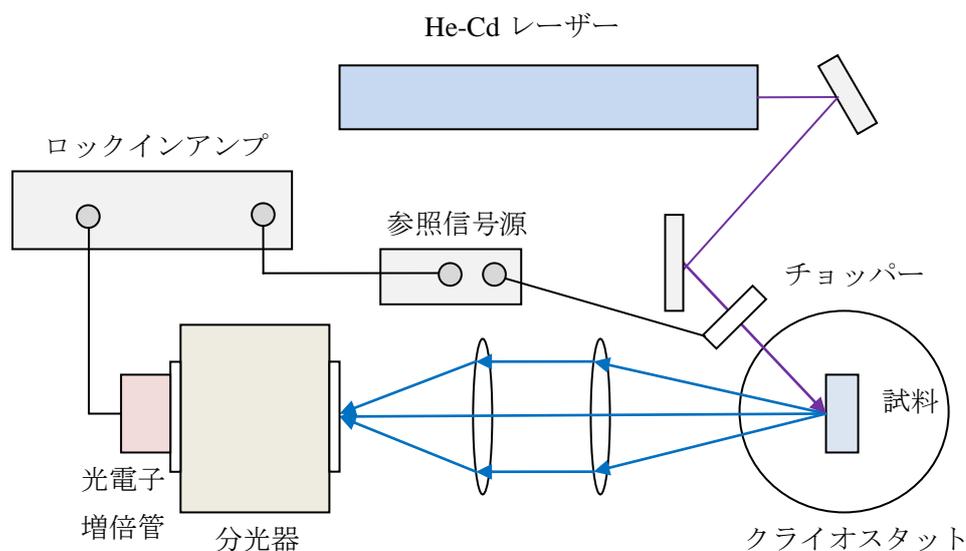


図 2.7 PL 測定装置の概略図

2.7 透過測定法

透過測定法とは、物質の透過スペクトルを測定することでそのバンド構造を解析する方法である。本研究ではバンドギャップの大きさを求めるために用いた。

物質中を光が進むとき、光は物質と相互作用し吸収され、減衰していく。強度 I_0 の光を入射したとき、距離 d だけ光が進んだ位置での光の強度 $I(x)$ は

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (2.7)$$

と表わされる。ここで α は吸収係数であり、物質の吸収の度合いを表す。

一方、半導体中での電子正孔対の直接遷移による光の吸収の場合、伝導帯の底、価電子帯の頂上が放物線状であると仮定すると、吸収係数 α は

$$\alpha \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (2.8)$$

と表わされる。したがって α^2 を光のエネルギーに対しプロットし、バンド端付近からの立ち上がりで直線となる部分から外挿して $\alpha^2 = 0$ となる位置を求めることで、バンドギャップの大きさを求めることができる(図 2.8)。

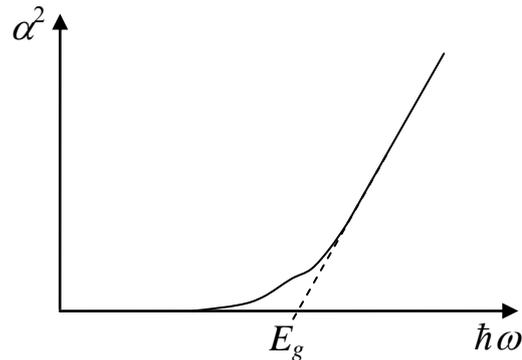


図 2.8 吸収係数と禁制帯幅

注意点として基板上に作製した薄膜の透過スペクトルを測定する場合、測定波長域で基板が透明でなくてはならない。本研究で基板として用いた MgO はバンドギャップエネルギー E_g が 7.1 eV (175 nm) であり、 c-AlGaIn の全組成域で最も E_g が大きい c-AlIn よりも大きい。したがって MgO 基板上 c-AlGaIn は全組成域で透過測定を行うことが可能である。

本研究で用いた透過測定装置の概略図を図 2.9 に示す。本研究ではキセノンランプを白色光源として用い、分光器により単色化して入射光源とした。また分光器の波長を変えることで透過スペクトルを測定した。PL 測定と同様に、入射光はチョッパーを通し、透過光は分光器を通したのち光電子増倍管により得られた電気信号をロックイン検波することにより、迷光を排除し試料からの透過光のみが測定されるようにした。

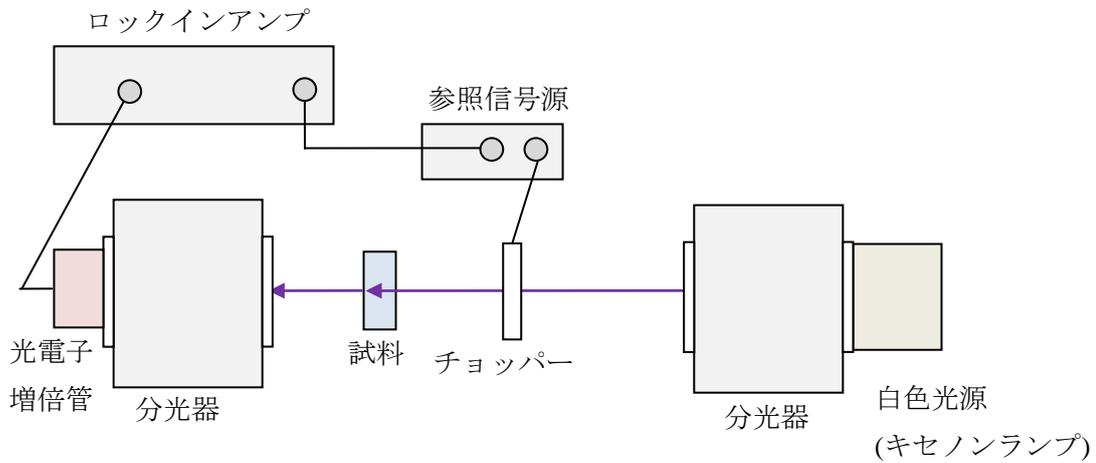


図 2.9 透過測定装置の概略図

2.8 ホール効果測定

ホール効果(Hall effect)とは、図 2.10(a)のように磁場中の物質に対し磁場と垂直方向に電流を流すと、ローレンツ力により磁場、電流と垂直方向に電圧(ホール起電圧)が生じる現象のことである。このホール起電圧を測定することにより、キャリアの種類(電子、正孔)、キャリア密度、キャリア移動度が求められる[27]。本研究では薄膜試料のホール効果測定に適した van der Pauw 法を用いた。van der Pauw 法は任意の形状の試料に用いることができるが、図 2.10(b)のように正方形試料の頂点付近に 4 個の電極を形成する手法が、作製が容易で誤差も小さいため、このように測定用試料を作製しホール効果測定を行った。

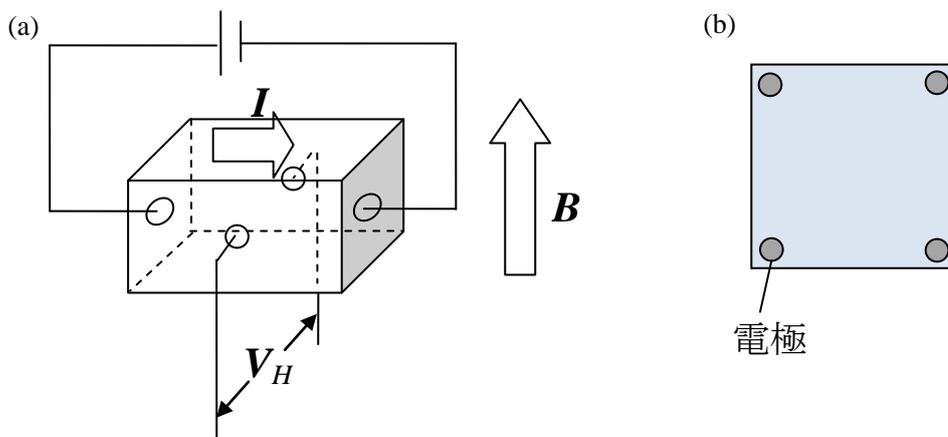


図 2.10 (a)ホール効果の模式図 (b)van der Pauw 法用の正方形試料

第3章 立方晶 AlGaN の作製と評価

初めに c-AlGaN の作製について述べる。本研究室では以前に片岡が同様に c-AlGaN の作製を行った[7]が、Al 濃度が増加するにつれ立方晶相純度が減少し、作製に成功した最高の Al 濃度は 26%でこの試料の相純度は 36%であった。また、この時の成長温度は 850 °C であったが、片岡は他にサファイア基板上に六方晶 AlN を成長しており、成長温度 700 °C から 900 °C の範囲では高温ほど結晶性の良い AlN が得られていることが分かっている。したがって高 Al 濃度 c-AlGaN の成長においても、850 °C より高温で成長を行うことで結晶性が改善、また相純度が向上するのではないかと考え、成長を行った。

3.1 立方晶 AlGaN の作製条件

MgO(001)基板(10 mm×10 mm×0.5 mm)上に c-AlGaN の作製を行った。MgO 基板はアセトン、メタノールによる超音波洗浄を 5 分間ずつ行った後、乾燥窒素によるブローを行い、溶媒を除去した。基板は基板ホルダー（胴体：インコネル¹製、プレート：モリブデン製）に 2 枚のツメ（タングステン製）とネジ（モリブデン製）により固定した（図 3.1）。

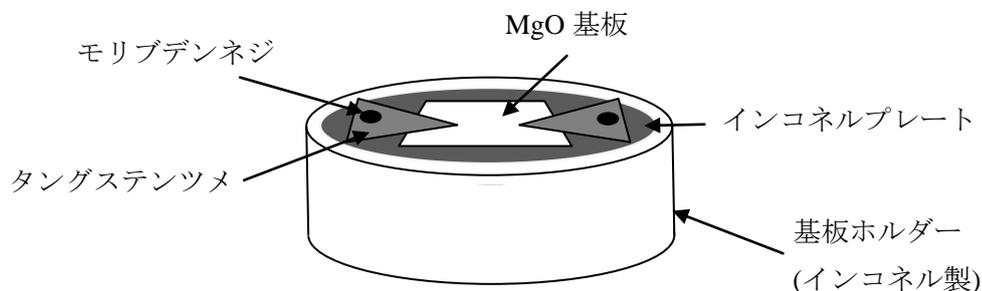


図 3.1 基板ホルダーの模式図

温度較正

上で説明した基板ホルダーを用いて結晶成長を行う前に、まず基板温度の較正を行った。較正には MgO 基板の中央にアルミニウムを四角形の形状に蒸着したものを用いた（図 3.2(a)）。

¹インコネルはスペシャルメタル社の商品名であり、Ni をベースとし、Fe、Cr、Mn 等の合金である。

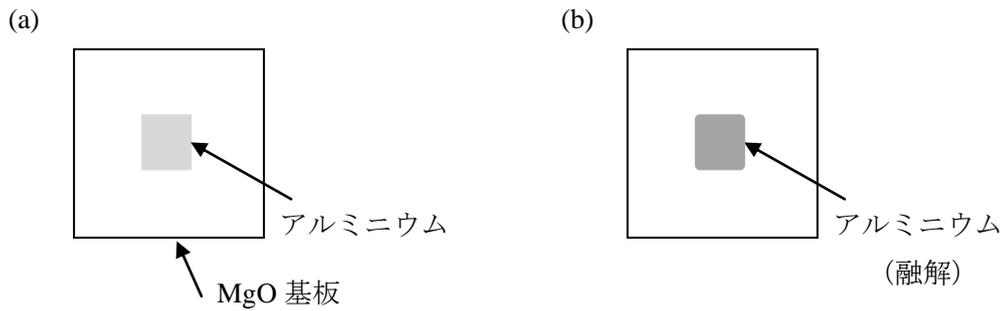


図 3.2 温度較正用のアルミニウム蒸着 MgO 基板の模式図
(a)アルミニウム融解前 (b)アルミニウム融解後

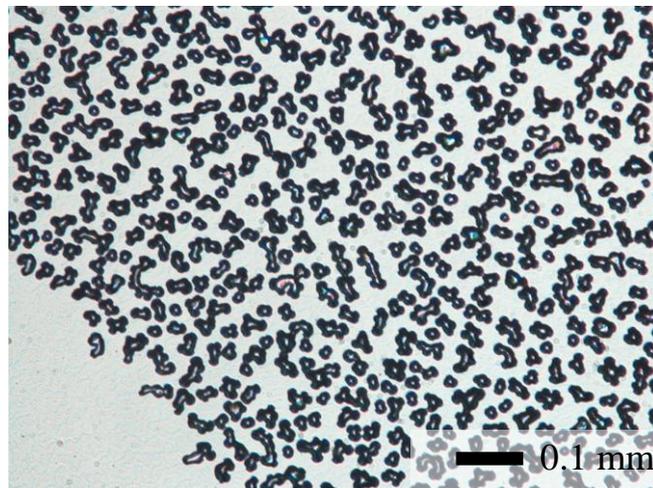


図 3.3 融解したのち冷えて固まったアルミニウム蒸着膜のノマルスキー顕微鏡像

アルミニウム蒸着膜が融解すると表面張力により、角が丸まり (図 3.2(b))、一様な膜がボールアップして隙間を持つ構造となる (図 3.3) ため、色が黒くなる。アルミニウムの融点は $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ であるので、アルミニウム蒸着 MgO 基板を MBE 装置内でゆっくりと昇温し、これらの変化が起きた時の基板ヒーターの出力を $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ とした。そして放射温度計により基板表面の温度を測定し、その温度が $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ となるように放射率の補正を行った。次にヒーターの出力を変化させて放射温度計の指示値を記録し、ヒーターの出力と基板温度の対応表を作製して以後の結晶成長に用いた。

加熱クリーニング

結晶成長直前に MBE 成長室内で MgO 基板を加熱クリーニングした。これは基板表面に付着した不純物を加熱により脱離させるためである。不純物の脱離にはできるだけ高温にすることが望ましいが、MgO は融点が約 $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ と非常に高く、基板の熱損傷を考慮しな

くてよいため、加熱クリーニングは基板加熱ヒーターの最大出力で行った。このときの温度は約 960 °C である。時間は脱ガスの値を考慮し 30~40 分行った。図 3.4 に加熱クリーニング前と後の MgO(001)基板の RHEED 像を示す。RHEED 入射方向は[110]である。加熱クリーニング前ではスポット状であった立方晶 MgO の回折パターンが加熱クリーニング後ではストリークパターンに変化している。これは加熱クリーニングにより表面に吸着していた不純物が脱離し、また MgO 基板表面の原子が再配列し、平坦性が向上したためと考えられる。いずれの像もぼやけているが、これは MgO 基板が絶縁性であり、RHEED 電子銃からの電子によりチャージアップしたためである。

加熱クリーニング後、ヒーター出力を成長温度に対応する出力に設定し、温度が落ち着いたところで c-AlGaIn の成長を開始した。

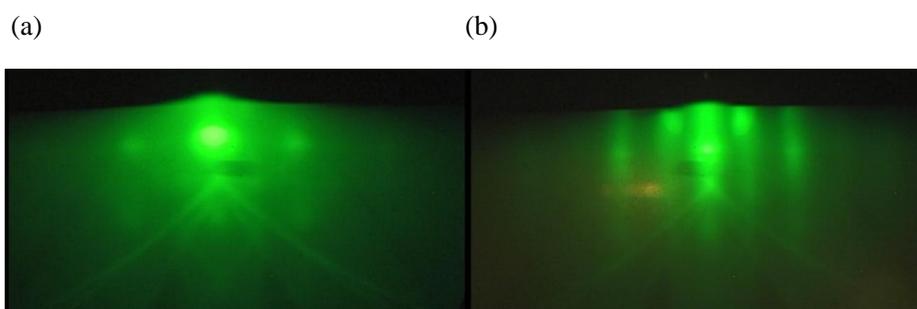


図 3.4 加熱クリーニングによる MgO 基板の RHEED 像の変化
(a)加熱クリーニング前 (b)加熱クリーニング (30 分) 後

3.1.1 成長温度、窒素流量依存性

まず Ga フラックス、Al フラックスを固定し、成長温度と窒素流量を変えることで結晶品質にどのような変化が起こるか調べた。Ga フラックス $[Ga] = 1.18 \times 10^{-4}$ Pa、Al フラックス $[Al] = 1.31 \times 10^{-5}$ Pa であり、全 III 族フラックスに対する Al フラックスの割合 $r = [Al]/([Ga]+[Al])$ は 0.10 である。

成長温度は 840 °C、880 °C、950 °C、窒素流量は 0.5、1.0、1.5 sccm と条件を変えて成長を行った。RF プラズマの出力は 400 W、成長時間は 90 分である。成長シーケンス、試料構造をそれぞれ図 3.5、図 3.6 に示す。

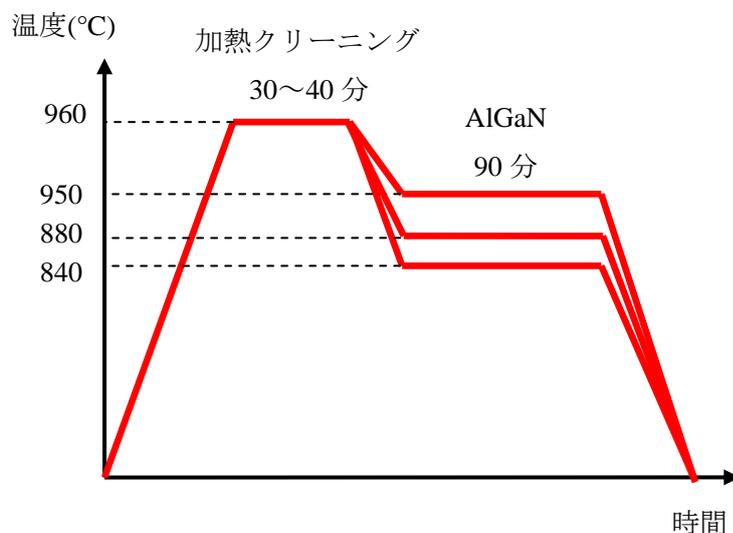


図 3.5 c-AlGaN の成長シーケンス

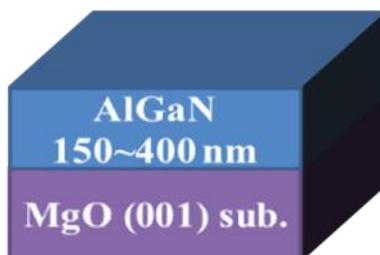


図 3.6 c-AlGaN の試料構造

作製した試料のノマルスキー顕微鏡像を図 3.7 に示す。窒素流量の少ない条件下ではドロップレットがみられる。これは成長表面において III 族原子が窒素原子に対し過剰であったため、III 族原子が凝集したものである。一方、窒素流量が多い条件下ではドロップレットは見られない。この条件では窒素過剰であったと考えられ、表面ストイキオメトリー（成長表面での原料原子の組成が化学量論比に一致する）条件はこの間に存在すると考えられる。表面ストイキオメトリー条件は図 3.7 に赤い点線で示してある。表面ストイキオメトリー条件は高温側で低窒素流量側にずれる傾向がある。これは高温で III 族原子が表面から再脱離するためである。

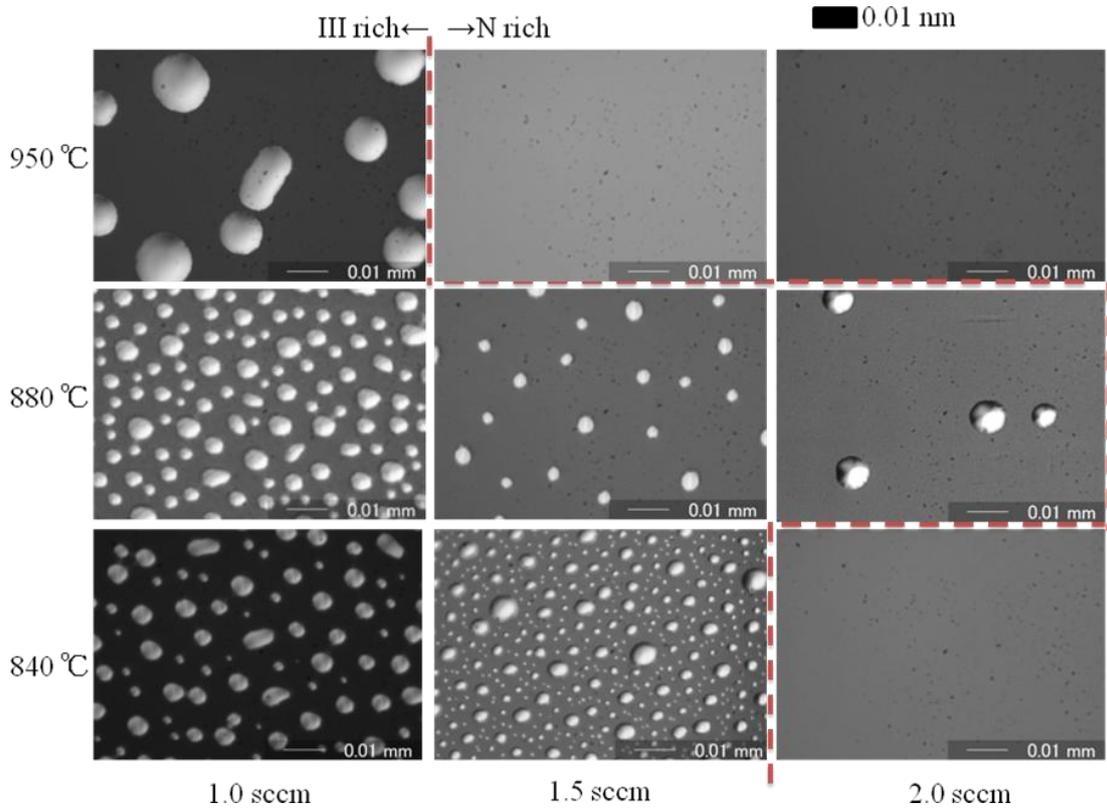


図 3.7 c-AlGaIn のノマルスキー像 (点線は表面ストイキオメトリ条件を示す)

成長中の RHEED 像を III 族過剰条件下 (図 3.8) と窒素過剰条件下 (図 3.9) の場合について示す。電子線入射方向は [110] である。III 族過剰条件下では成長とともにスポットパターンからストリークパターンに近づき、回折強度が弱くなっている。これは成長とともに平坦性が改善されるが、ドロップが凝集し電子線が遮られるためである。窒素過剰条件下では回折強度はあまり弱くならないが、スポットパターンのままである。これは窒素過剰条件下では、窒素原子と Ga、Al 原子の結合力が強く、成長表面に達した Ga、Al 原子が表面マイグレーションをせずに速やかに窒素原子と結びつき、三次元的な成長となったためと考えられる。また立方晶の回折スポットの周りに六方晶のスポットが見える。これは三次元成長に起因して立方晶 (111) フェースが生じ、その面から積層欠陥として六方晶 (0001) が成長したためである。

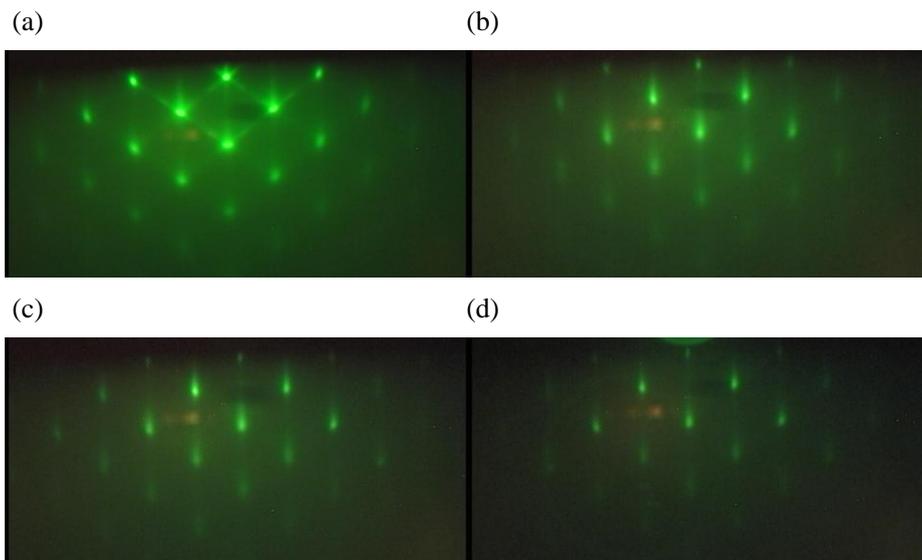


図 3.8 III 族過剰条件（窒素流量 1.0 sccm）下の成長中 RHEED 像
 (a) 成長開始 5 分後 (b)30 分後 (c)60 分後 (d)成長終了後 成長温度は 840 °C

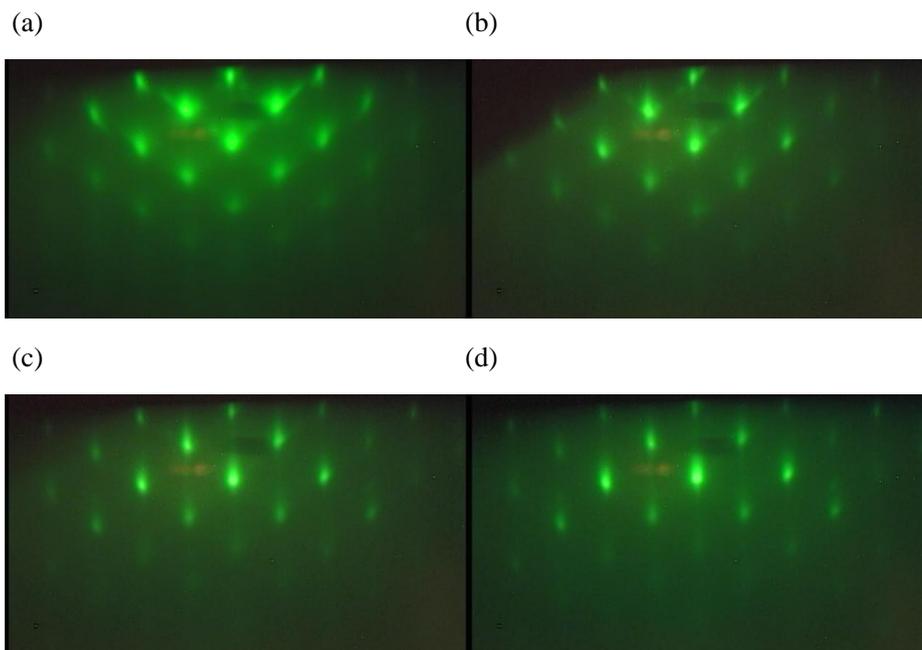


図 3.9 窒素過剰条件（窒素流量 2.0 sccm）下の成長中 RHEED 像
 (a) 成長開始 5 分後 (b)30 分後 (c)60 分後 (d)成長終了後 成長温度は 840 °C

表面モフォロジー観察

作製した c-AlGaN の表面モフォロジー観察として、AFM 観察を行った。図 3.10 に各成長条件の AFM 像を示す。図中の赤線は表面ストイキオメトリー条件であり、各 AFM 像のキャプションは表面高さの RMS 値である。

各 AFM 像から、[110]、[1-10]方向の辺をもつ長方形のグレインが見られる試料があることが分かる。これは c-AlGaN の立方晶構造を反映したものと考えられる。しかしながら成長温度、窒素流量に関して表面モフォロジーに明確な傾向があるわけではない。またグレインサイズが結晶に取り込まれる原子の表面マイグレーション性を反映すると考えた場合、窒素流量低下、成長温度上昇とともにグレインサイズが増大すると考えられる。しかし成長温度については高温ほどグレインサイズが大きい傾向が見えるが、窒素流量については明確な傾向は見られない。ただしこれに関しては各成長条件に関して Al 濃度が異なるため、一律に比較できないのではないかと考えられる。表面高さの RMS 値についても同様であり、表面平坦性を示すパラメータであるが、単純に成長温度が高いほど、または窒素流量が少ないほど、平坦性が向上しているといった傾向は見られない。

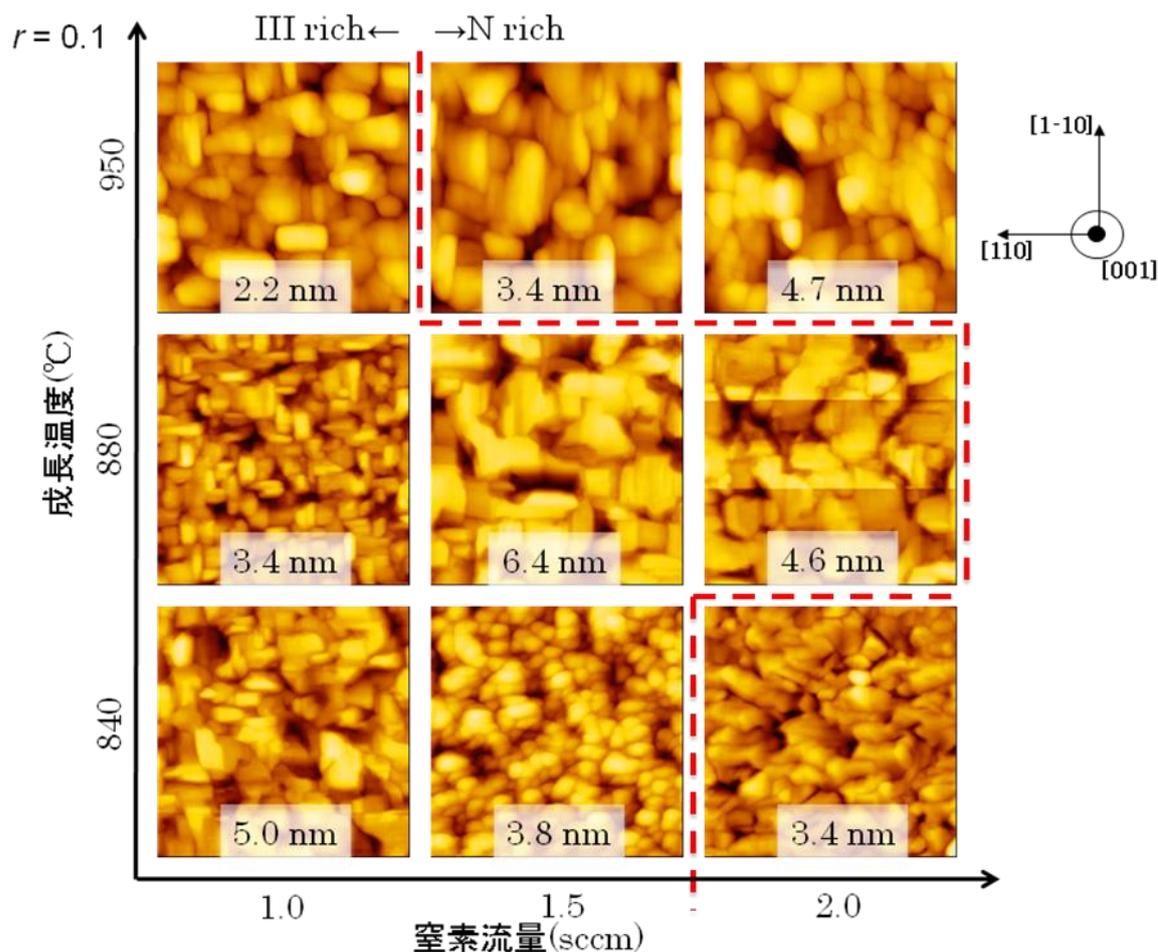


図 3.10 立方晶 AlGaN の AFM 像

3.1.2 Al フラックス比の異なる試料の作製

前節に述べた結果を踏まえ、Al フラックス比を変えて同様に c-AlGaN の成長を行った。Al フラックス比は $r=0, 0.05, 0.20$ とし、それぞれの条件において結晶性向上のため III 族過剰となるように窒素流量または成長温度を変えて成長を行った。 $r=0$ は c-GaN の作製であり、c-AlGaN の Al 濃度 0% の場合として参照用に用いた。また $r=0.20$ は、より高 Al 濃度の c-AlGaN の作製を目指し行った。以下にそれぞれの成長条件と作製した試料のノマルスキー顕微鏡像、AFM 像を示す。なお、同じフラックス比で系統的に成長条件を変えた試料を作製していないため、以降の構造および光学評価では全てのフラックス比をまとめた評価においてのみ、これらの試料を使用した。

$r=0$ (c-GaN)

$r=0$ の場合として Ga フラックス $[Ga] = 7.8 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ と $1.31 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の 2 つの試料を作製した。その他の成長条件は共通で、窒素流量 1.0 sccm、成長温度 950 °C、RF プラズマの出力 400 W、成長時間 90 分である。

図 3.11 に作製した試料のノマルスキー顕微鏡像、図 3.12 に AFM 像を示す。ノマルスキー顕微鏡像から $[Ga] = 7.8 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ で窒素過剰条件、 $[Ga] = 1.31 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ では Ga 過剰条件であることが分かる。また AFM 像から、窒素過剰条件では Ga 過剰条件に比べグレインサイズが小さい。これは過剰な窒素によって Ga 原子が十分に表面をマイグレーションせずに結晶中に取り込まれるためである。

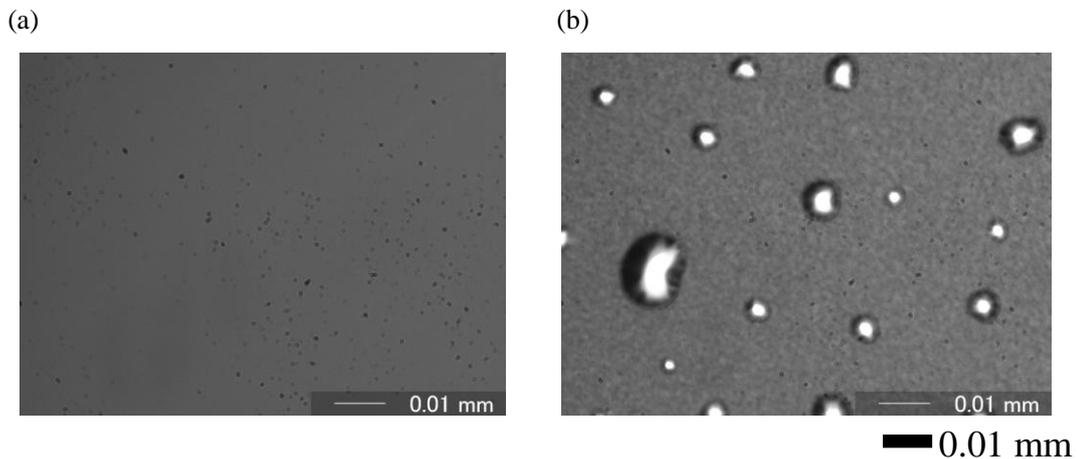


図 3.11 $r=0$ の試料のノマルスキー顕微鏡像
(a) $[Ga] = 7.8 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ (b) $[Ga] = 1.31 \times 10^{-4} \text{ Pa}$

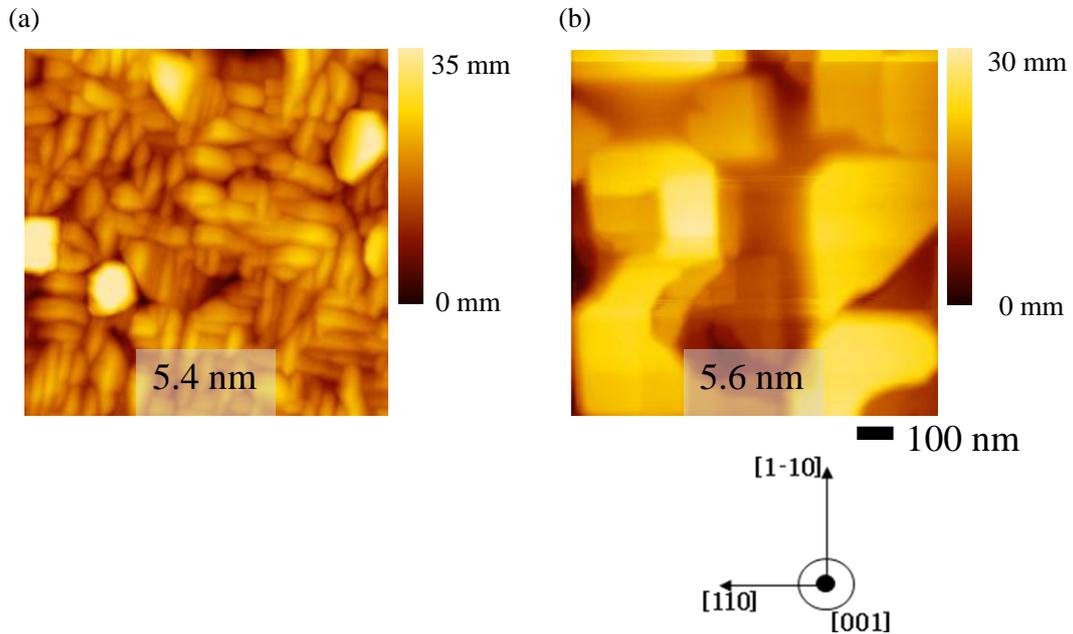


図 3.12 $r=0$ の試料の AFM 像 (a) $[Ga] = 7.8 \times 10^{-5}$ Pa (b) $[Ga] = 1.31 \times 10^{-4}$ Pa

$r=0.05$

成長条件は Ga フラックス $[Ga] = 1.25 \times 10^{-4}$ Pa、Al フラックス $[Al] = 6.3 \times 10^{-6}$ Pa、窒素流量 1.0 sccm と固定し、成長温度を 800 °C、825 °C、875 °C、900 °C と変えて成長を行った。RF プラズマの出力は 400 W、成長時間は 90 分である。

図 3.13 に作製した試料のノマルスキー顕微鏡像、図 3.14 に AFM 像を示す。ノマルスキー顕微鏡像から成長温度 800 °C では III 族過剰の成長条件、825 °C 以上では窒素過剰の成長条件であることが分かる。この理由は III 族原子のうちほとんどを占める Ga 原子が、高温で成長表面から脱離しやすくなるためである。これは本研究室の河野が行った研究[29]の結果と一致している。また AFM 像から窒素過剰条件では III 族過剰条件に比べグレインサイズが小さくなっており、また RMS も大きくなっている。これもこれまでの試料と同じく、過剰な窒素により III 族原子の表面マイグレーションが抑制されたためと考えられる。

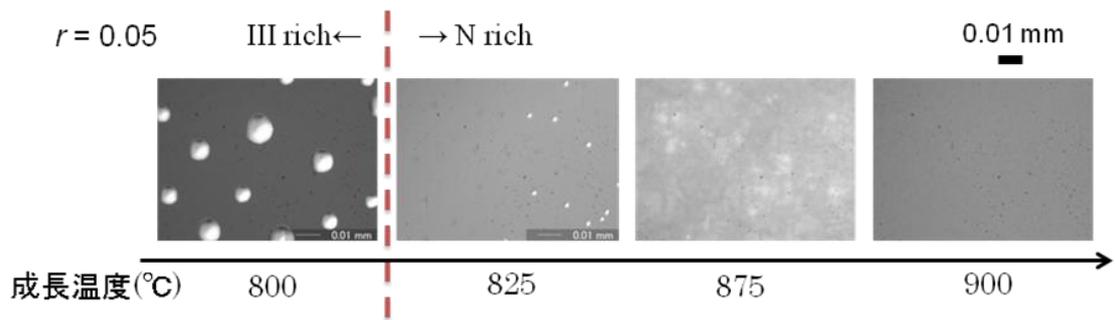


図 3.13 $r=0.05$ の試料のノマルスキー顕微鏡像

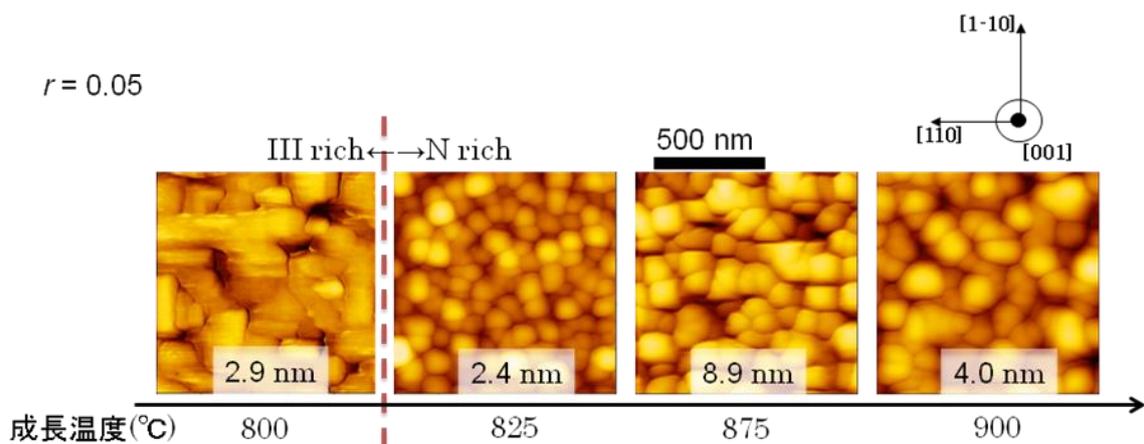


図 3.14 $r=0.05$ の試料の AFM 像

$r=0.20$

$r=0.20$ の試料は Ga フラックス $[Ga] = 1.26 \times 10^{-4}$ Pa、Al フラックス $[Al] = 3.1 \times 10^{-5}$ Pa、窒素流量 2.0 sccm と Ga フラックス $[Ga] = 6.3 \times 10^{-5}$ Pa、Al フラックス $[Al] = 1.6 \times 10^{-5}$ Pa、窒素流量 1.0 sccm の 2 つの条件で成長を行った。成長温度は 950 °C、RF プラズマの出力は 400 W、成長時間は 90 分である。

図 3.16 に作製した試料のノマルスキー顕微鏡像、図 3.17 に AFM 像を示す。ノマルスキー顕微鏡像からどちらの成長条件においても III 族過剰の成長条件であることが分かる。また小さい r の試料と比べ、同一の窒素流量でドロップが多くみられる。これは Al 原子が Ga 原子よりも脱離しにくいいため、Al 原子の割合が増加するにつれ、より III 族過剰になるためと考えられる。また AFM 像からフラックスの小さい成長条件でグレインサイズが大きくなり、RMS が減少している。これは III 族と窒素のフラックス比は変わらないが、窒素流量の絶対値が小さくなることで III 族原子の表面マイグレーションが増大したためと考えられる。

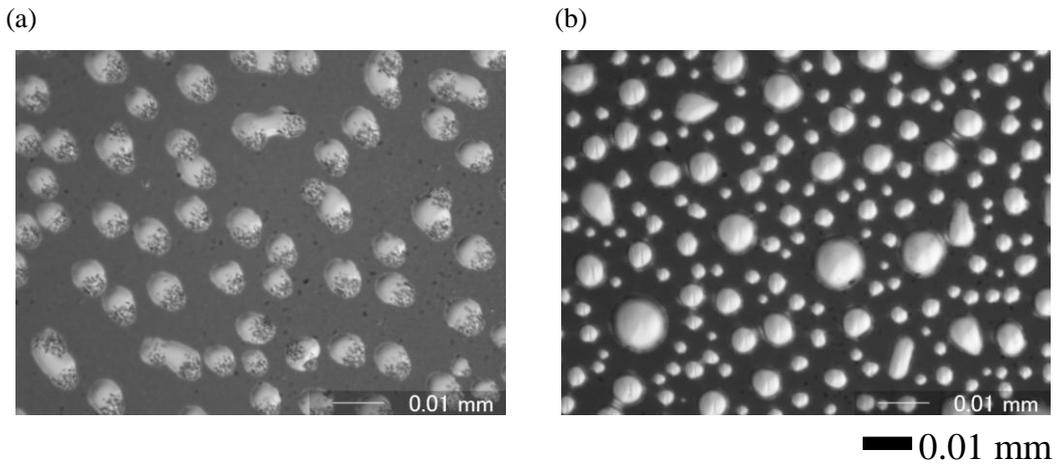


図 3.15 $r=0.20$ の試料のノマルスキー顕微鏡像
 (a) $[\text{Ga}] = 1.26 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、 $[\text{Al}] = 3.1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、窒素流量 2.0 sccm
 (b) $[\text{Ga}] = 6.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、 $[\text{Al}] = 1.6 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、窒素流量 1.0 sccm

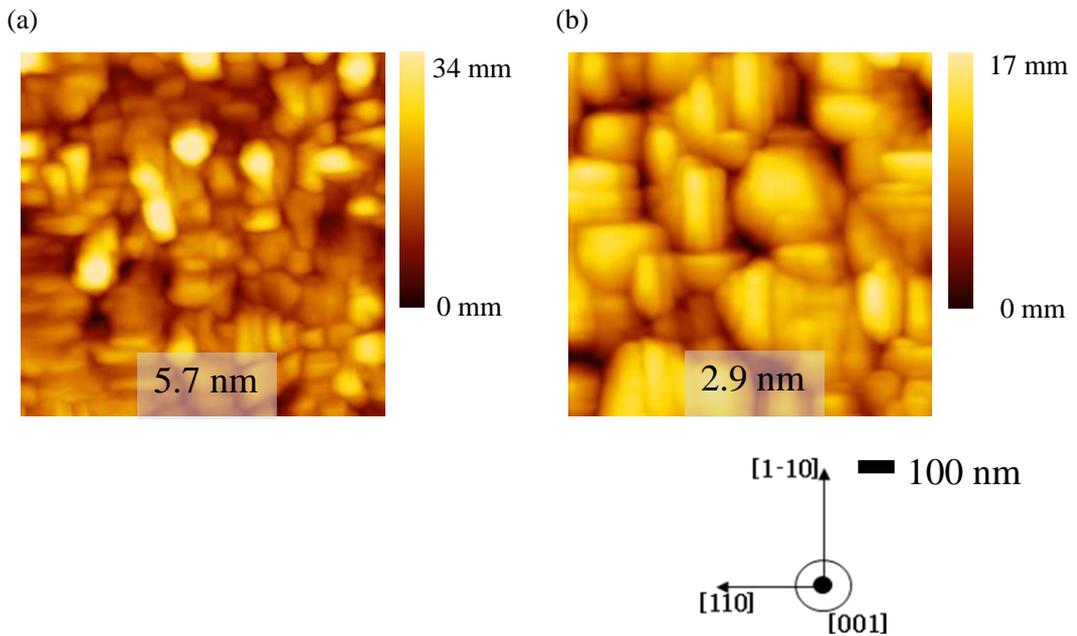


図 3.16 $r=0.20$ の試料の AFM 像
 (a) $[\text{Ga}] = 1.26 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、 $[\text{Al}] = 3.1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、窒素流量 2.0 sccm
 (b) $[\text{Ga}] = 6.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、 $[\text{Al}] = 1.6 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、窒素流量 1.0 sccm

3.2 立方晶 AlGaN の構造評価

作製した c-AlGaN の構造評価として、XRD による 2θ - ω スキャン、ロックンクカーブ測定、逆格子空間マッピング測定を行った。

2θ - ω スキャンによる Al 濃度の見積もり

2θ - ω スキャンの回折ピーク位置から、Vegard 則により c-AlGaN 中の Al 濃度の見積もりを行った。測定した回折面は c-AlGaN(002)面である。図 3.17 に $r = 0.10$ で作製した一連の試料の 2θ - ω スキャンの結果を示す。いずれの試料も 40° 付近に c-AlGaN(002)面からの回折ピークが見られる。このピークから格子面間隔を求め、Vegard 則により Al 濃度を求め、成長温度ごとに窒素流量に対してまとめたものを図 3.18 に示す。

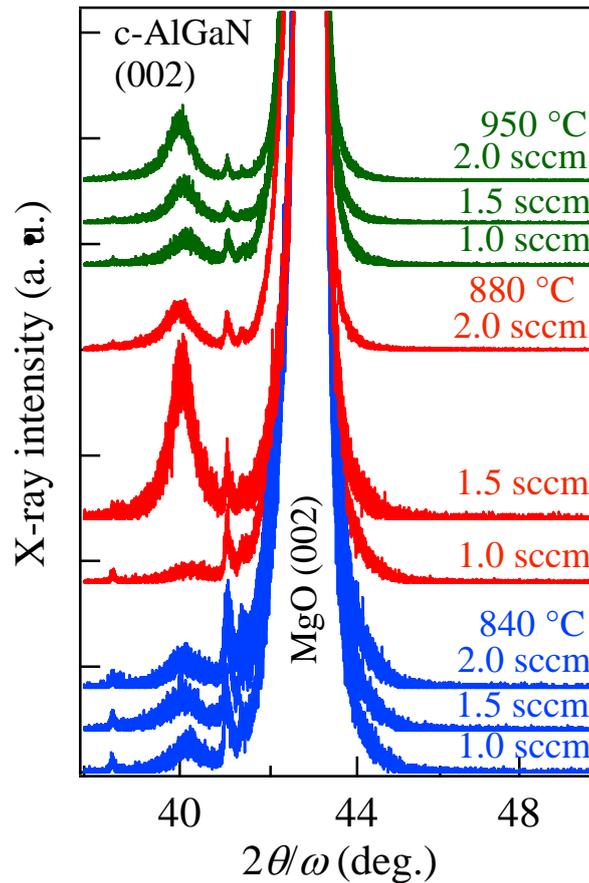


図 3.17 c-AlGaN($r = 0.10$)の XRD 2θ - ω スキャンプロファイル

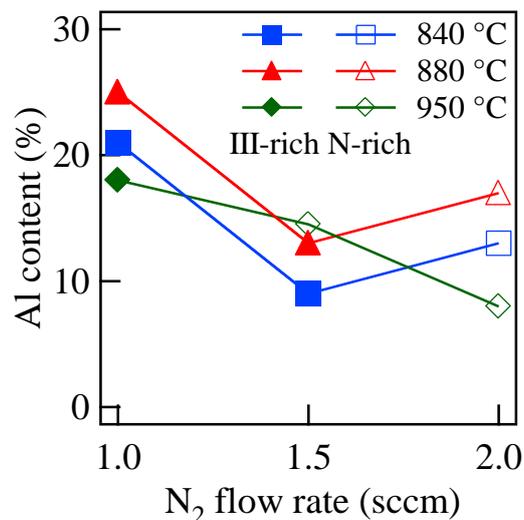


図 3.18 c-AlGaN($r = 0.10$)の Al 濃度の成長温度および窒素流量依存性

図 3.18 において III 族過剰条件下において窒素流量が小さくなると、Al 濃度が增大している。これは Al 原子と Ga 原子の結晶への取り込まれやすさの違いに起因している。III 族原子と窒素原子との結合力は、Al 原子が Ga 原子よりも強い。また Al の蒸気圧は Ga の蒸気圧よりも小さく、成長表面から脱離しにくい。これらの効果から III 族過剰条件下では窒素流量が小さくなると Al 原子が優先的に結晶中に取り込まれ、Al 濃度が増加する。一方、表面ストイキオメトリ条件の前後では窒素流量に対し Al 濃度はあまり変わらない。これは十分な窒素があり、結晶中に取り込まれる Al 原子と Ga 原子の割合が変わらなくなるためと考えられる。

ロックンクカーブ測定

結晶配向性を評価するために X 線ロックンクカーブ測定を行った。測定した回折面は c-AlGaN(002)面である。図 3.19 に各成長温度でのロックンクカーブを、図 3.20 にロックンクカーブの FWHM(半値全幅)をまとめたものを示す。

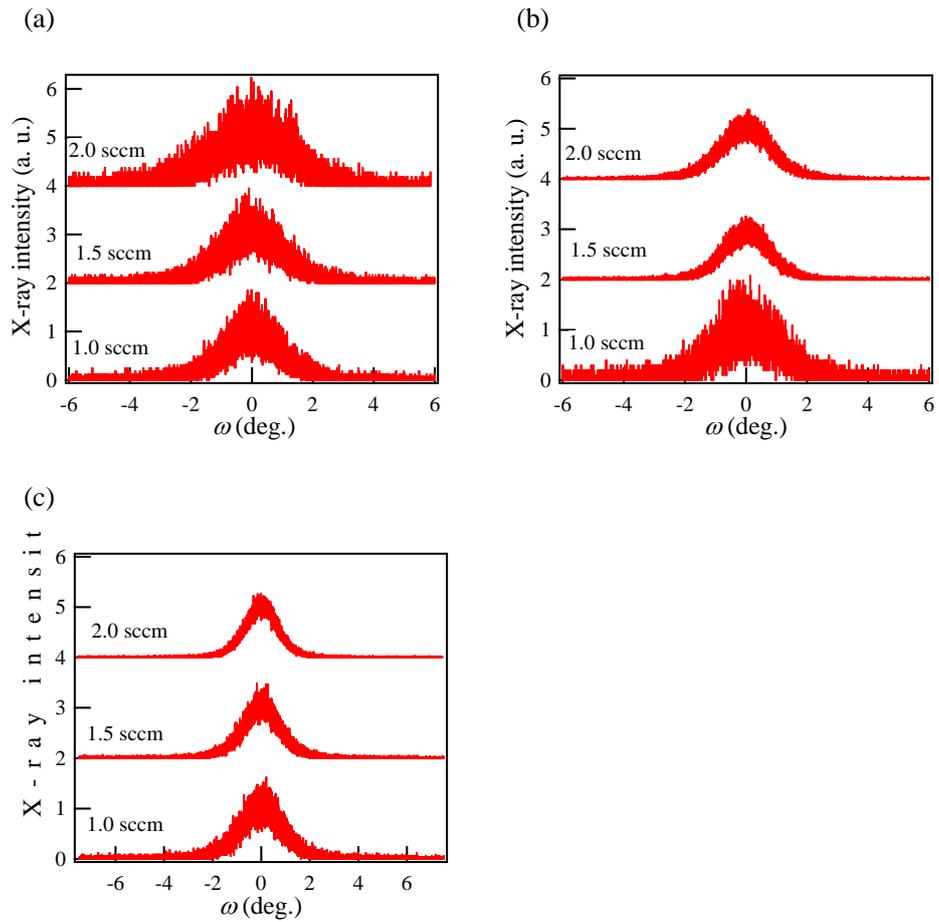


図 3.19 X 線ロックンングカーブ (a)成長温度 840 °C (b)880 °C (c)950 °C
(ロックンングカーブはピーク強度で規格化している)

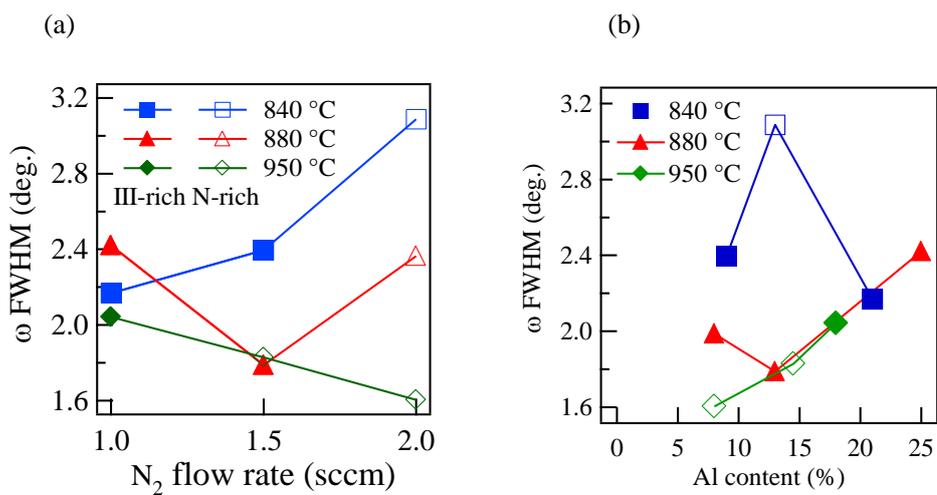


図 3.20 X 線ロックンングカーブの FWHM (a)横軸：窒素流量 (b)横軸：Al 濃度

図 3.20(a)より、成長温度 840~880 °C では窒素過剰条件下では III 族過剰条件に比べ FWHM が低下している。これは RHEED の項で述べたとおり、三次元的な成長となり平坦性が低下し、また積層欠陥の混入により、結晶配向性が低下したためと考えられる。また成長温度が高くなると FWHM が減少する傾向にある。これは原料原子の、特に Al 原子の表面マイグレーションが増大し平坦性が向上し、配向性の低下が抑制されるためと考えられる。なお 950 °C では窒素過剰条件下で III 族過剰条件下よりも FWHM がやや減少しており、窒素過剰条件下で結晶配向性が低下するという今までの結果に反しているように見えるが、これは結晶中に取り込まれる Al の濃度が小さくなるために結晶性の低下が減少するためであり、見かけ上減少しているだけである。そこで Al 濃度に対する FWHM をとった図 3.20(b) をあらためて見ると、950 °C では III 族過剰と窒素過剰の違いなく Al 濃度に対し FWHM は単調に増加している。したがって窒素過剰で結晶配向性の低下が抑制されたというわけではない。しかし 840 °C の場合のように窒素過剰で FWHM が低下するということはなく、また同程度の Al 濃度で比較した場合、950 °C では窒素過剰、880 °C では III 族過剰という試料同士では 950 °C の試料で FWHM が同じか、より小さくなっている。したがって結晶配向性向上には高温成長が有効であり、950 °C での結果から特に窒素過剰条件での結晶性の低下の抑制に有効であることがわかった。

逆格子空間マッピング測定

c-AlGa₂N の相純度を評価するため逆格子空間マッピング測定を行った。そして c-AlGa₂N(002)面と六方晶 AlGa₂N(1-101)面からの回折積分強度から立方晶相純度を求めた。図 3.21~図 3.24 に成長温度が高温側と低温側についてそれぞれ III 族過剰条件と窒素過剰条件の XRD 逆格子空間マッピングの結果を示す。また各試料の Al 濃度と相純度との関係をまとめたものが図 3.25 である。

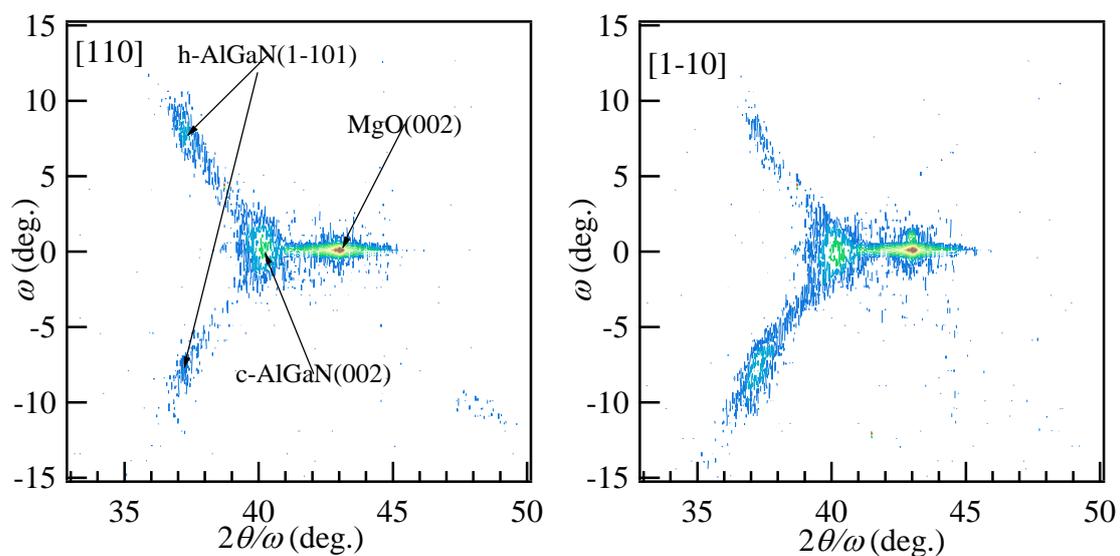


図 3.21 XRD 逆格子空間マッピング(成長温度 840 °C 窒素流量 1.0 sccm III 族過剰条件)
Al 濃度 21% 立方晶相純度 43%

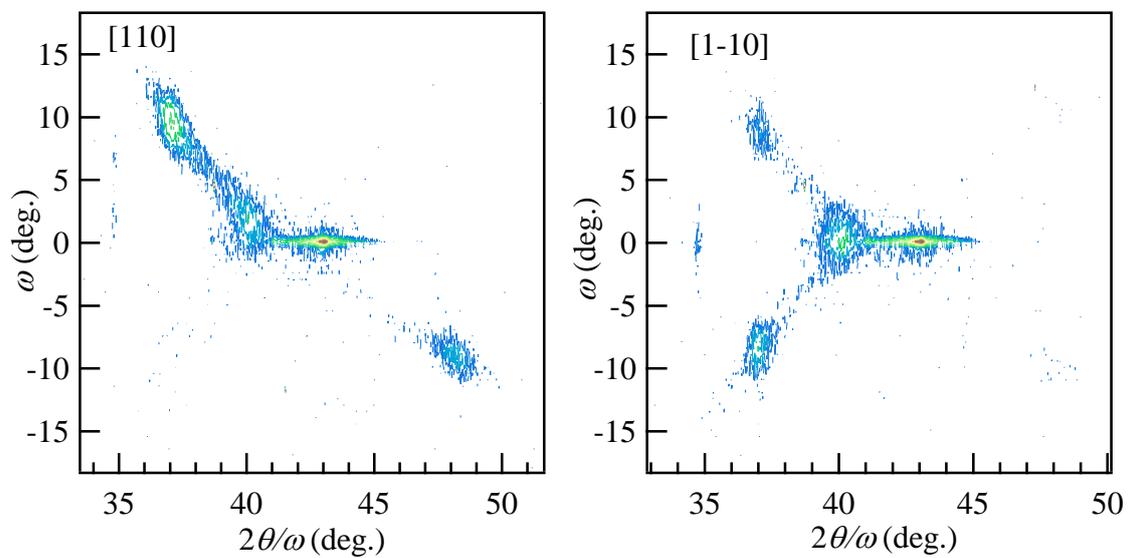


図 3.22 XRD 逆格子空間マッピング(成長温度 840 °C 窒素流量 2.0 sccm 窒素過剰条件)
Al 濃度 13% 立方晶相純度 26%

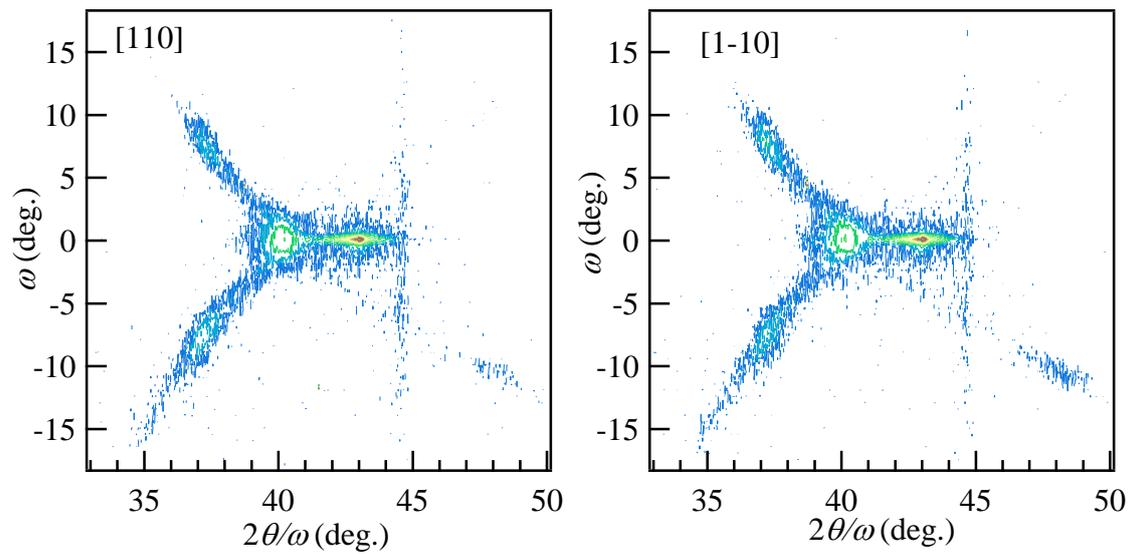


図 3.23 XRD 逆格子空間マッピング(成長温度 950 °C 窒素流量 1.0 sccm III 族過剰条件)
Al 濃度 18% 立方晶相純度 45%

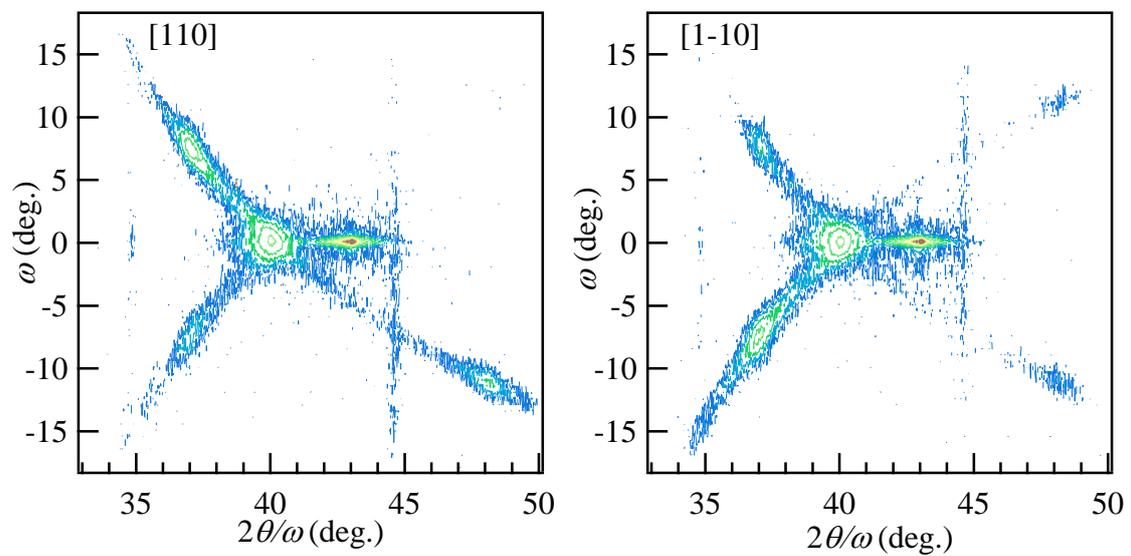


図 3.24 XRD 逆格子空間マッピング(成長温度 950 °C 窒素流量 2.0 sccm 窒素過剰条件)
Al 濃度 8% 立方晶相純度 44%

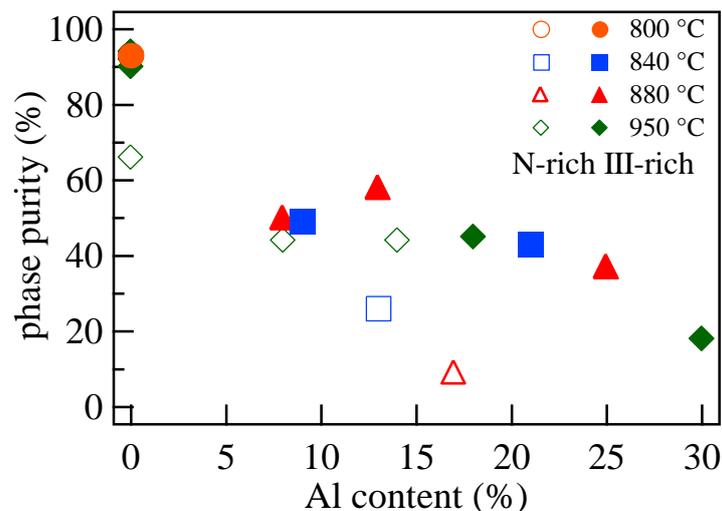


図 3.25 立方晶相純度の Al 濃度依存性

図 3.21～図 3.24 のマッピングにおいて立方晶の 4 つのファセット面から発生した六方晶の強度について、偏りが見られる試料がある。zincblende 構造では(111)A 面(Ga 面)と(1-11)B 面(N)面が存在し、化学的性質が異なるため六方晶の混入の起こりやすさが変わることが考えられる。同じ zincblende 構造を持つ GaAs 基板では(1-11)B 面から六方晶が発生しやすいことを、本研究室において片山[28]、河野[29]が報告している。本研究においても成長した c-GaN に(111)A 面、(1-11)B 面という違いが生じると考えられる。しかし本研究で用いた MgO 基板は岩塩構造であり、{111}面に A 面、B 面という違いはない。したがって同一グレイン中ではその方位は一定であると考えられるが、グレインごとに c-GaN の A 面、B 面が MgO 基板の{111}の 4 つの面に対しどの方位を向いているかはランダムになると考えられる。AFM の結果から各グレインのサイズは大きくても 200 nm のオーダーであるのに対し、XRD で測定される試料の範囲は数 mm のオーダーであるため、明らかにその中に含まれるグレインの数は非常に大きく、グレインの方位がランダムに決まるならば強度の偏りは見えないと考えられる。したがってファセット形成の方位の偏りをもたらす何らかの要因があったと考えられるが、詳細は不明である。考えられる要因としては、基板に存在していたキズなどがステップのように機能して成長方位を偏らせたことや、面方位が(001)just 方位からわずかにずれがあったことなどが考えられる。本研究で使用した MgO 基板は、酸化物基板で基板表面の平坦化に使われる大気中アニールをしておらず、原因の候補として考えられ、より詳細を調べるためには大気中アニールをした基板での成長を行い、比較する必要があると考えられる。

立方晶相純度の Al 濃度依存性を調べると(図 3.25)、Al 濃度増大とともに立方晶相純度が減少している。これは Al 原子の低いマイグレーションのため、Al が増加するにつれ表面平坦性が低下し、(111)ファセットの形成、六方晶相の発生へとつながるためである。また成

長条件が与える影響については、III 族過剰条件下では成長温度による立方晶相純度の違いはあまり見られず、Al 濃度により依存している。成長温度が相純度に与える影響について考えると、まず熱力学的に六方晶は安定相、立方晶は準安定相であるため、高温では六方晶が成長しやすくなる。また、Al 原子のマイグレーションの低さについては、温度増大とともに増大することが考えられる。よって高温成長では前者は六方晶の混入を増加させ、後者は減少させて互いに打ち消しあう方向に働くため、この成長温度範囲(840 °C~950 °C)ではあまり温度により相純度が変化しなかったと考えられる。一方窒素過剰条件下では、III 族過剰条件より同じ Al 濃度における立方晶相純度が低下している。これはすでに述べた通り過剰な窒素により III 族原子の表面マイグレーションが妨げられ、平坦性が低下しフェレットの形成、六方晶の混入が起こるためである。しかし成長温度が高いと相純度の低下が抑えられる傾向が見られる。これは窒素過剰条件下では平坦性低下による六方晶混入の効果が強いいため、成長温度が上昇したときの平坦性の回復による相純度向上の効果が、安定相の増加による相純度低下の効果を上回ったためと考えられる。しかし、c-GaN では窒素過剰による相純度の低下が高温成長においても見られる。この違いから、Al 混入および窒素過剰条件という、表面拡散が非常に低くなる状況において高温成長による相純度低下の抑制の効果があるといえる。このことを踏まえると、より高い Al 濃度の c-AlGaIn 成長においては高温成長によって相純度が向上する可能性が考えられる。

3.3 立方晶 AlGaIn の光学特性評価

作製した c-AlGaIn の光学特性評価として、PL 測定、透過測定を行った。

III 族過剰条件下で作製した試料は、表面に III 族元素のドロップレットが見られる。PL 測定ではこのドロップレットが励起光、PL 光の散乱要因となり信号強度が落ち、また透過測定においても散乱要因となり、正確に吸収係数を見積もることができなくなる。そのためまず塩酸エッチングにより試料表面のドロップレットの除去を行った。

塩酸エッチングは 37%濃塩酸を用い、室温で行った。またエッチング時間は試料のドロップレットの量に応じて調整し、10~60 分の間で行った。ここで長時間塩酸に試料を浸すと、端面から薄膜が剥がれ始め、やがてすべて薄膜が剥がれ落ちてしまうという現象が起こった。これは基板の MgO が若干ながら塩酸に溶けるため、薄膜と基板の界面の MgO が溶けたため、薄膜が剥がれたと考えられる。そのため塩酸エッチング中に薄膜が剥がれ始めたらそこで中止し、多少ドロップレットが残っていてもそのまま測定に用いた。しかし残ったドロップレットが試料表面を覆う面積は非常に小さいため、あまり誤差はないと考えられる。

3.3.1 PL 測定

最初に PL 測定について述べる。励起光源として He-Cd レーザー(波長 325 nm)を用いた。

作製した試料のうち、成長温度 950 °C のものが室温でもバンド端発光が見られるなど、良好な発光特性を示した。そこで、高温成長が光学特性に与える影響を詳しく調べるため、片岡が 800 °C~850 °C で成長を行った試料[7]と比較を行った。図 3.26 に c-AlGaN の温度 10 K における PL スペクトルを示す。まず、3.4 eV 程度の領域で c-AlGaN のバンド端付近からのブロードな発光ピークが見られる。発光ピーク位置は Al 濃度増大とともにブルーシフトしており、バンドギャップの増大を示している。AlN、GaN の励起子結合エネルギーは六方晶の場合でそれぞれ 44^[30]~80^[31] meV、25 meV と室温のエネルギー以上の値をもつため、これは励起子発光のピークと考えられる。また参照用の c-GaN は 3.26 eV 付近の励起子発光のほかに 3.17 eV 付近に D-A ペアからの発光も見られるが、c-AlGaN にはそのようなピークは見られない。また Al 濃度が増加するにつれ発光ピークはブロードになる。これは結晶中の Al 濃度の空間揺らぎが濃度増大とともに大きくなるため、バンドギャップも空間揺らぎが生じ、発光ピークがブロード化するためと考えられる。また成長温度が高くなると、Al 濃度が近いサンプルを比較した場合に発光ピークがナロー化している。これは Al 原子のマイグレーションが増大した結果、Al 濃度の空間揺らぎが減少したためと考えられる。

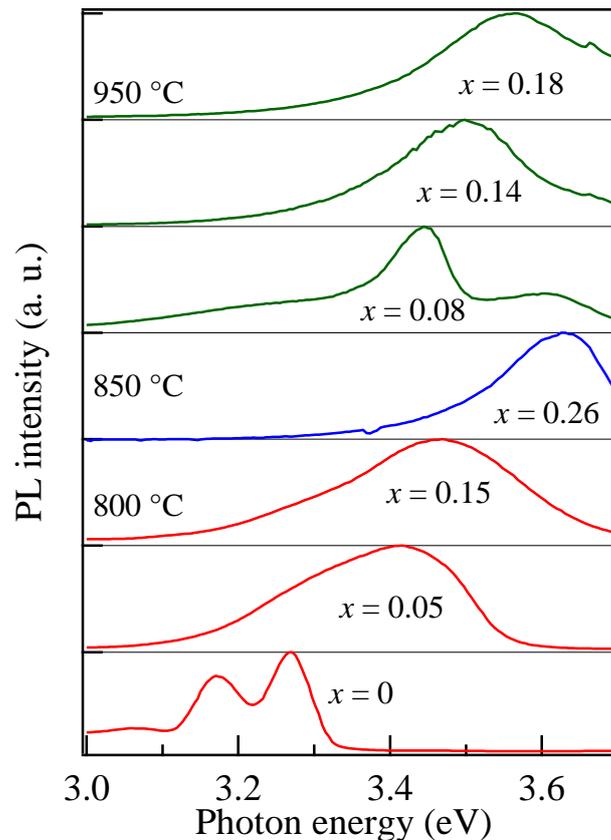


図 3.26 立方晶 AlGaInN の PL スペクトル(測定温度 10 K)

800 °C、850 °C の試料は片岡が作製したもの[7] PL 強度はピーク強度で規格化してある

次に PL の温度特性を評価した。励起子発光ピーク位置の温度特性をまとめたものが図 3.27 である。図 3.27 において実線は Varshni の式

$$E_g = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (3.1)$$

でフィッティングを行ったものである。ここで E_0 は 0 K でのバンドギャップ、 α 、 β はバンドギャップの温度依存性を表すパラメータである。 $\alpha > 0$ であるのでバンドギャップは温度上昇とともに減少するが、図のように 100 K 付近までの低温では温度であまりバンドギャップが変化せず、式(3.1)に一致しない。これは混晶の組成揺らぎによるものと考えられる。

混晶中では空間的な組成揺らぎによりバンドギャップが揺らいでいる。図 3.28 に組成揺らぎと PL スペクトルの関係のモデルを示す。低温では安定なバンドギャップの小さい位置からの発光が優勢であるが、温度上昇に伴いキャリアが熱励起され、よりエネルギーの高い準安定な位置にも移動できるため、その位置からの発光が増大する。結果として発光ピーク位置は高エネルギー側にシフトするため、温度上昇によるバンドギャップエネルギー減少効果と打ち消しあい、あまり発光ピークは変わらないと考えられる。

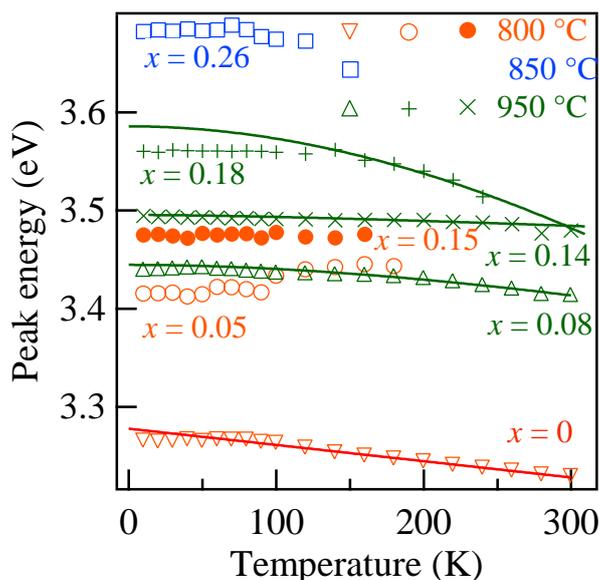


図 3.27 PL 励起子発光ピーク位置の温度特性

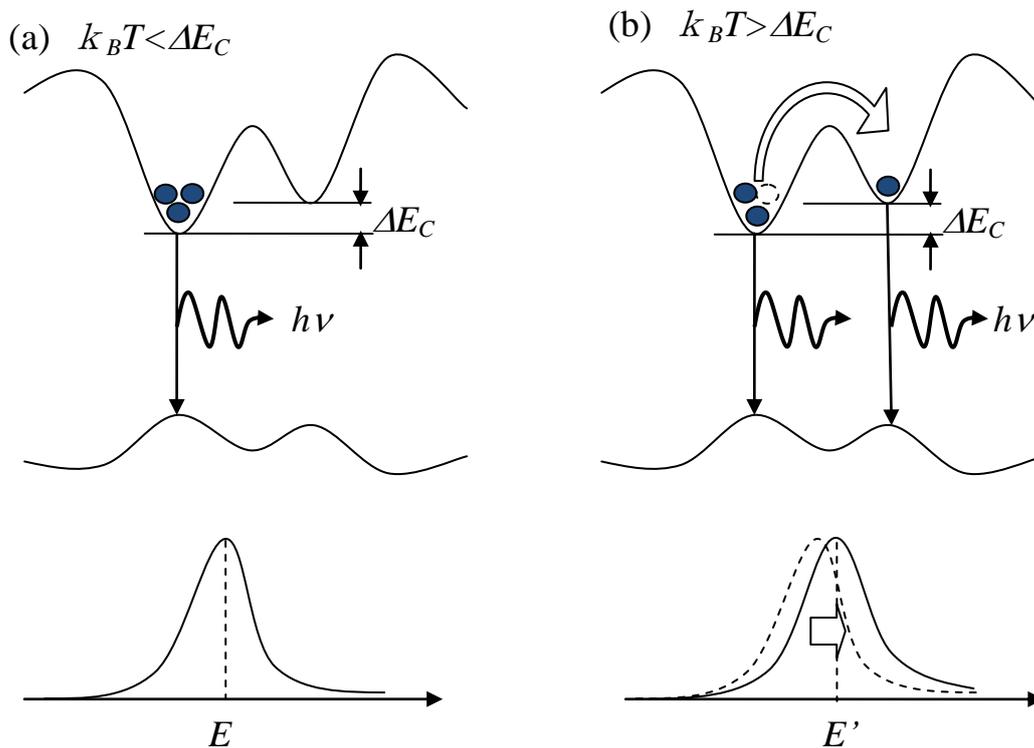


図 3.28 バンドの空間揺らぎと発光位置変化のモデル

(a)低温の場合 (b)高温の場合

バンド端付近の PL 発光位置をまとめたものが図 3.29 である。Al 濃度増大とともに PL 発光位置がシフトしていく様子がわかる。図 3.29 には測定温度 10 K の場合について成長温度 800 °C と 950 °C の結果を示している。成長温度の違いを考えると、残留キャリア濃度に違いが生じる可能性があり、この場合キャリアの縮退領域ではバンドギャップのブルーシフト量も変化するため、PL 発光位置に違いが生じると考えられる。しかしシフト量は全く同じ Al 濃度の試料は得られておらず、試料間のばらつきも大きいため、成長温度の違いによる PL 発光位置の違いははっきりとは見えず、残留キャリア濃度の違いについて調べることはできなかった。

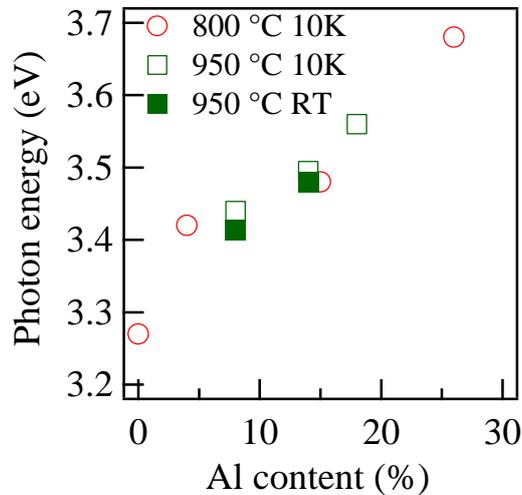


図 3.29 PL 励起子発光位置の Al 濃度依存性

3.3.2 透過測定

次に透過測定を行った。測定では MgO 基板の測定も行い、各試料の透過光強度から MgO 基板の透過光強度を割ることで、各試料の c-AlGa_N 薄膜部分のみの透過スペクトルを算出した。

図 3.30 に各試料の吸収スペクトルについて、吸収係数の二乗に換算したものを縦軸にとり示す。ここで吸収端は Al 濃度増加とともに高エネルギー側にシフトしている。また吸収端から高エネルギー側でのスペクトルが直線になっているが、これは直接遷移型のバンドギャップを持つことを示している。しかし Al 濃度が大きくなるにつれ吸収端近傍でのテールが長くなっており、これは六方晶の混入の増大により結晶品質が低下してしまうためである。

吸収スペクトルから吸収端を外挿により求め、まとめたものが図 3.31 である。ここで成長温度 800 °C の試料[7]と比較すると、成長温度 950 °C の試料は同じ Al 濃度で吸収端のエネルギーが 100 meV ほど大きい傾向にあることがわかる。一方、PL 測定の結果から同じ Al 濃度で励起子発光のピーク位置は 800 °C と 950 °C とでほぼ変わらないため、950 °C でストークスシフト量が増大するという結果が得られた。この原因として組成揺らぎの増大によるものと、残留キャリア濃度増大による Burstein-Moss シフトによるものが考えられるが、組成揺らぎは PL 測定の結果から高温成長で減少していると考えられるため、このストークスシフトの増大は残留キャリア濃度の増大によるものと考えられる。

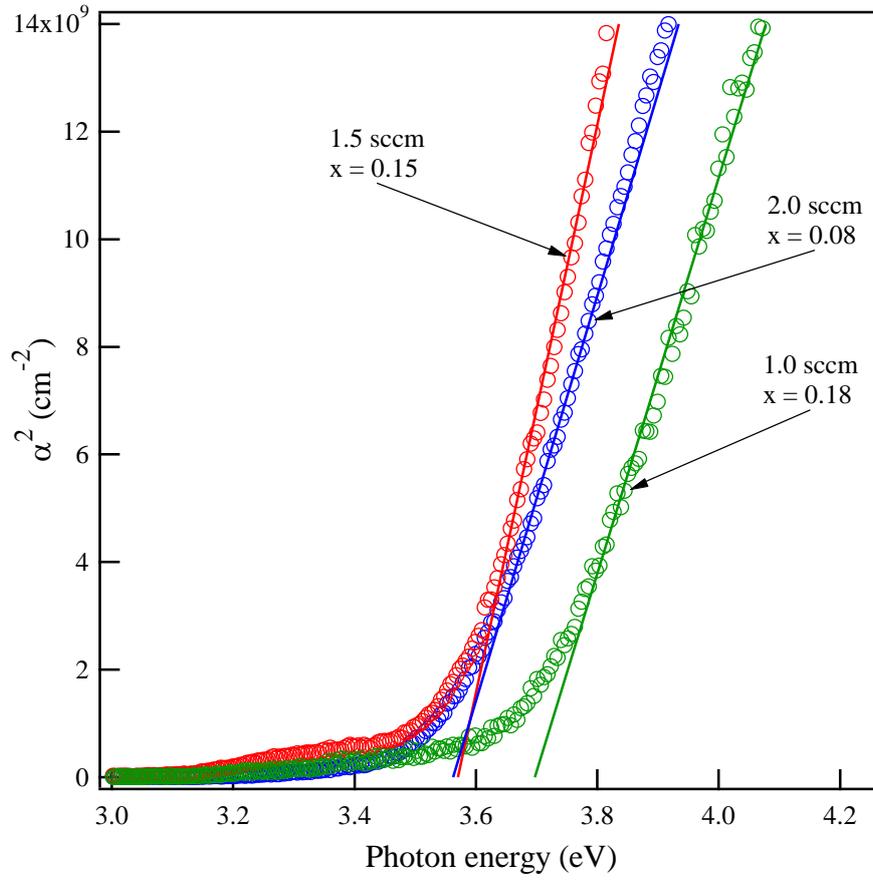


図 3.30 c-AlGaIn の透過スペクトル(吸収係数に換算)

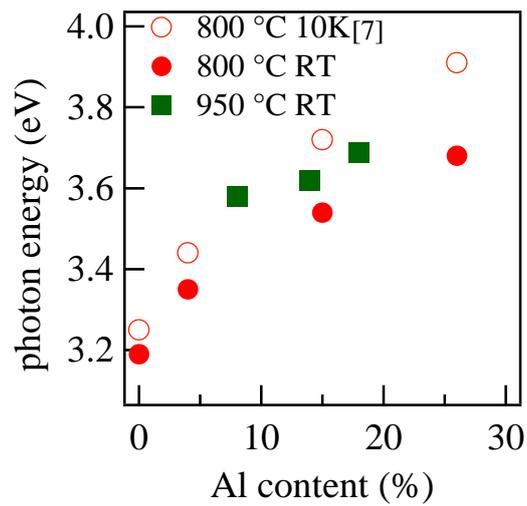


図 3.31 吸収端の Al 濃度依存性

3.4 立方晶 AlGaN の電気特性評価

作製した c-AlGaN の電気特性を評価するため、また前節で述べた残留キャリア濃度が高
温成長で増大することを確認するため、I-V 測定、ホール測定を行った。

測定する試料は光学測定と同様、塩酸エッチングにより Ga、Al ドロップレットを除去し
たものを用いた。電極は In を用いた。

最初に c-AlGaN と In 電極との間の接合がオーム性となっているかを調べるため、また抵
抗率を見積もるため、I-V 測定を行った。

まず、In をはんだごて（最高設定温度 450 °C）で試料四隅に熱接着して電極とし、I-V 測
定を行った。

アンドープの c-AlGaN では、抵抗が非常に大きく、I-V 測定が不可能であった。アンドー
プの c-GaN においては I-V 測定が可能であった。図 3.32 にその I-V 特性を示す。I-V 特性
の測定範囲は-1.0 μ A~1.0 μ A である。このアンドープ立方晶 GaN の成長条件は、成長温度
950 °C、Ga フラックス 1.31×10^{-4} Pa、窒素流量 1.0 sccm、成長時間 90 分である。膜厚はおよ
そ 200 nm である。図より、I-V 特性はほぼ線形、すなわち抵抗値が一定となっており、In
電極との間で良好なオーミックコンタクトが取れていることがわかる。しかし抵抗値はお
よそ 50 k Ω と大きい。この値と膜厚より抵抗率を算出するとおよそ 10 cm $\cdot\Omega$ である。これは
本研究室の河野が作製した GaAs 基板上 c-GaN[29]の値と比べても 2 桁ほど大きい。このよ
うな違いが生じた理由として、相純度の低下による移動度の低下が考えられる。しかしど
ちらの試料も相純度は 94%程度でありあまり変わらない。他の要因として、GaAs 基板上の
成長ではまず GaAs バッファ層、GaN 低温バッファ層を成長した後に c-GaN の成長を
行っているため、これらのいずれかの層が低抵抗となっていてその抵抗値を見てしまった
可能性がある。一方、本研究では絶縁性の MgO 基板の上に直接 c-GaN を成長しているため、
c-GaN 以外の抵抗値を見ている可能性は少ないと考えられる。したがって本研究結果の値の
ほうが本来のアンドープ c-GaN の抵抗率に近いと考えられる。今後、結晶性の向上により
その物性値がより明らかになると考えられる。

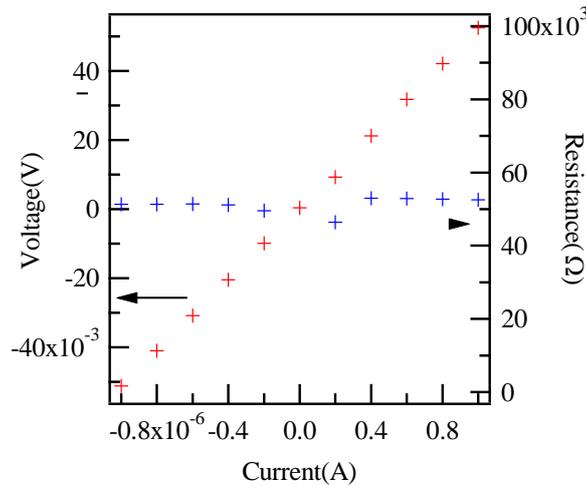


図 3.32 アンドープ c-GaN の I-V 特性と抵抗値

次に c-AlGaIn で同様に In 電極の作製を試みた。しかし電極間の抵抗が非常に高く (10 MΩ 以上)、I-V 測定を行えなかった。c-GaN から Al を混入すると、低 Al 濃度 ($x \sim 0.1$) であっても抵抗率が大きく増大することが分かった。この理由として、キャリアの供給源となる浅い不純物準位が Al の混入によって、より深い準位に変化したことや、不純物の密度が減少したことが考えられる。これらは PL 測定における浅い不純物からの発光ピーク位置やその強度を解析することで確かめられると考えられる。3.3 節の PL 測定結果からは c-GaN において D-A ペアからの発光がバンド端近傍に見られ、このドナー・アクセプターがキャリアを供給し、電気伝導に寄与していると考えられる。しかし c-AlGaIn では組成揺らぎに起因し、バンド端発光ピークがブロードになっており D-A ペア発光ピークは見えない。したがって不純物準位が深い位置になることと不純物密度の減少のどちらが c-AlGaIn の抵抗率増大に寄与しているかは確かめられなかった。

このように c-AlGaIn は抵抗率が非常に高く I-V 測定が行えず、また c-GaN も後述のように測定ノイズが相対的に高くなり、ホール効果測定を行うことができなかった。そこで抵抗値の高さが c-GaN、c-AlGaIn 層の抵抗率の高さ以外にも要因がある可能性を考えた。考えうる可能性として、試料と In 電極との間の接触抵抗が高くなっているためというのが挙げられる。そこで接触抵抗の減少を目指し、In 電極のアニールを行った。

In 電極のアニールは窒素雰囲気下で 500 °C、5 分間行った。しかし抵抗値に変化は見られなかった。現在のアニール装置では 500 °C 以上に温度を上げられないため、接触抵抗の減少を確認することはできなかった。そこで以下では全て、簡便のため In 電極の接着ははんだごてにより行った。

c-GaN について I-V 特性を測定した後、伝導型、キャリア濃度とキャリア移動度を見積もるためホール測定を試みた。しかし c-GaN の抵抗値が高いため、ホール電圧を測定するこ

とができなかった。この詳細は以下のとおりである。Van der Pauw 法においてホール電圧を検出するのは電流と対角方向の電極間電圧であるが、電流を流すとここに試料の不均一性、電極の非対称性に起因する電圧降下も生じる。これは磁場を印加しない時でも現れるオフセットとして扱えるので、磁場の大きさを変えずに正負を変えて測定し、その電圧差を 1/2 とすることでホール電圧を算出することができる。しかし測定を繰り返し行ったところ、ホール電圧の値、さらに符号まで測定ごとにまちまちであった。これは抵抗値が高いため電圧降下が大きくなり、その測定誤差にホール電圧が埋もれてしまい、測定できなかったと考えられる。

そのためアンドープ c-GaN の伝導型、キャリア濃度、移動度はいずれも見積もることができなかった。アンドープ c-GaN については成長の際に III 族か窒素のどちらが過剰であるかにより、n 型もしくは p 型の伝導を示すという報告[32]があるが、これについても確認はできなかった。

また、アンドープ c-AlGaIn については上で述べたとおり、抵抗が非常に大きく(10 M Ω 以上)、In 電極との間にオーミックコンタクトが取れているのかも不明なため、ホール測定を行うことができなかった。

3.5 まとめ

MgO(001)基板上に c-AlGaIn の成長を行った。XRD 2θ - ω スキャンから Al 濃度 30%までの c-AlGaIn の作製に成功した。XRD 逆格子空間マッピング測定から、Al 濃度の増加とともに立方晶相純度、結晶配向性は低下し、Al 濃度 30%において立方晶相純度 18%、ロックンブカーブ半値幅 2.6 $^\circ$ となった。これは Al 原子の低い表面マイグレーション性によるものである。また窒素過剰条件において III 族過剰条件より相純度、結晶配向性が低下した。これは窒素増加により III 族原子の表面マイグレーションが低下するためである。したがって良好な結晶品質の試料を得るためには低窒素流量での成長が必要である。

成長温度依存性については、III 族過剰条件での成長の場合、800 $^\circ\text{C}$ から 950 $^\circ\text{C}$ の範囲では高温ほど結晶配向性がよいが、立方晶相純度はあまり違いが見られない。これは高温で Al の表面マイグレーションが増加するため平坦性が向上するが、同時に安定相である六方晶が成長しやすくなるためと考えられる。一方窒素過剰条件では高温成長で立方晶相純度の低下が抑えられている。これは c-AlGaIn のみで見られ、c-GaN では見られないため、窒素過剰で Al 混入という表面拡散が非常に低くなる状況では、高温成長が相純度向上に効果があるといえる。

光学特性の評価では高温成長の試料で室温での PL 測定でバンド端発光が見られ、光学特性の改善が確認された。また PL 測定と透過測定の結果から高温成長においてストークスシフト量が増大していた。これは残留キャリア濃度の増大による Burstein-Moss シフトが要因と考えられる。

Burstein-Moss シフトを確かめるためホール効果測定によりキャリア濃度を算出しようと試みた。しかし抵抗値が非常に高いため、測定装置の問題により測定が行えなかった。c-AlGaN は $x \sim 0.1$ の低アルミ濃度においても c-GaN に比べ抵抗値が非常に大きい。これは Al の混入によりキャリアの供給源となる浅い不純物準位が深い準位になることや、不純物密度の減少が理由と考えられるが、PL 測定の結果からはこれらを確かめることは出来なかった。

第4章 Si ドープ立方晶 GaN の作製と評価

次にドーピングによる物性の違いを調べるため、Si ドープ c-GaN の成長を行った。

1章で述べたように Si ドープ c-GaN のキャリア伝導型は n 型であることが報告されているが、これらは GaAs 基板や Si 基板上の SiC バッファ層上に成長が行われている。GaAs 基板上に成長を行う場合、GaAs バッファ層、低温 GaN バッファ層部分での伝導によりキャリア密度、移動度が正確に見積もられていない可能性がある。そこで MgO 基板上に Si ドープ c-GaN の成長を行うことでより正確な物性値が得られると期待される。

4.1 Si ドープ立方晶 GaN の作製

Si ドープ c-GaN の成長に用いるドーパントの Si は他の MBE 用固体原料と同じく、固体 Si を加熱することによりクヌーセンセルから照射した。セルヒーターにより最高 1200 °C まで加熱することができるが、Si の蒸気圧は低いため、1200 °C でもフラックスモニターにより BEP を測定することはできなかった。そのため Si フラックスは Si セル温度により表すことにする。この場合、成長ごとに温度とフラックスの関係がずれている可能性があるが、Si の照射量は非常に少ないため、成長を繰り返してもセル内部の Si の量はそれほど変わらず、温度とフラックスの関係はあまり変わらないと考えられる。

成長条件

Si ドープ c-GaN の成長条件は、成長温度 800 °C、Ga フラックス 1.31×10^{-4} Pa、窒素流量 1.0 sccm、成長時間 180 分であり、Si セル温度を 900 °C から 1150 °C まで 50 °C 刻みで変化させた。また同じ条件でアンドープの c-GaN も作製した。成長シーケンスを図 4.1 に、試料構造を図 4.2 に示す。

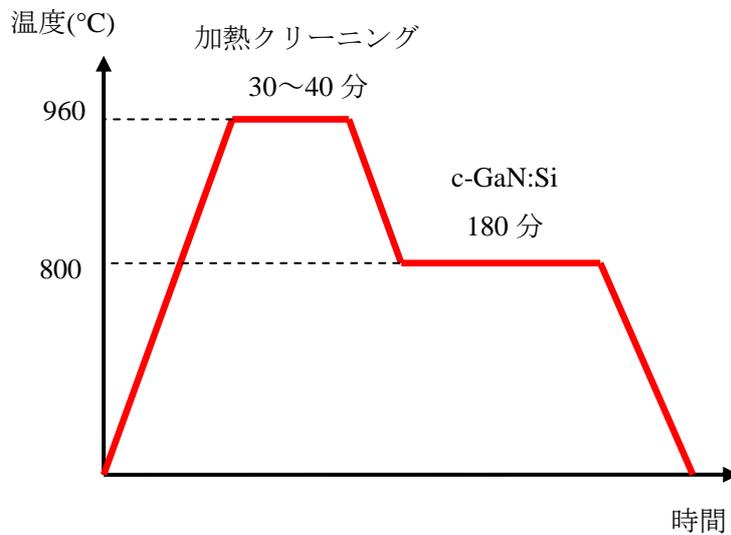


図 4.1 Si ドープ立方晶 GaN の成長シーケンス

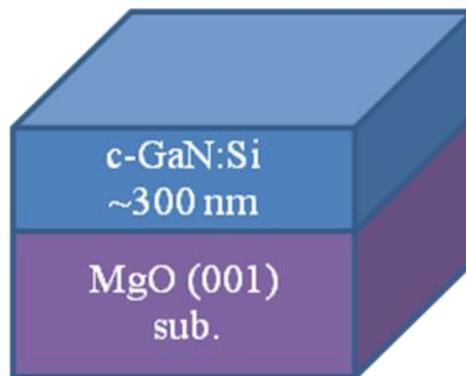


図 4.2 Si ドープ c-GaN の試料構造

RHEED 像観察

まず成長開始後から成長終了までの RHEED 像を図 4.3～図 4.5 に示す。

図 4.3 はアンドープ c-GaN、図 4.4 および図 4.5 はそれぞれ Si セル温度 900 °C と 1150 °C で作製した c-GaN の RHEED 像である。アンドープ c-GaN では成長開始直後は立方晶のスポットパターンが強く見られ、成長とともにストリークパターンへ移行していく様子が見える。したがって成長とともに表面が平坦化し、六方晶の混入も抑えられていることが分かる。また、全体の強度が弱くなっていくのは成長表面が Ga ドロップレットに覆われる面積が増加していくためであり、これは III 族過剰条件での成長で共通のものである。Si セル温度 900 °C の試料でも同様にスポットパターンからストリークパターンへ移行していく様子が見え、アンドープの場合と比較するとあまり差はない。以上より RHEED 像で厳密に比

較を行うのは難しく、より詳しい結晶性の評価には XRD 測定を行う必要がある。

Si セル温度 1150 °C の試料では、回折パターンの形状は先に述べた 2 つの試料とあまり変わらないが、成長進行に伴う回折強度の減少が速くなっている。これは窒素に対する Ga の供給比が大きく、結晶表面を覆う Ga ドロップレットの面積が大きくなったためと考えられる。Ga フラックス量、窒素流量、成長温度という表面ストイキオメトリ条件を決めるパラメータは全ての試料において同一に設定して成長を行ったが、このようにばらつきがあったことから、実際の成長条件が設定値からずれてしまったと考えられる。これはフラックスモニターの指示値が実際の値からずれているなど、MBE 装置上の問題と考えられるが、現時点ではこのばらつきを抑える手段がないため、XRD による構造評価の結果と合わせて光学的、電気的特性を評価することで成長条件のばらつきを考慮に入れることにする。

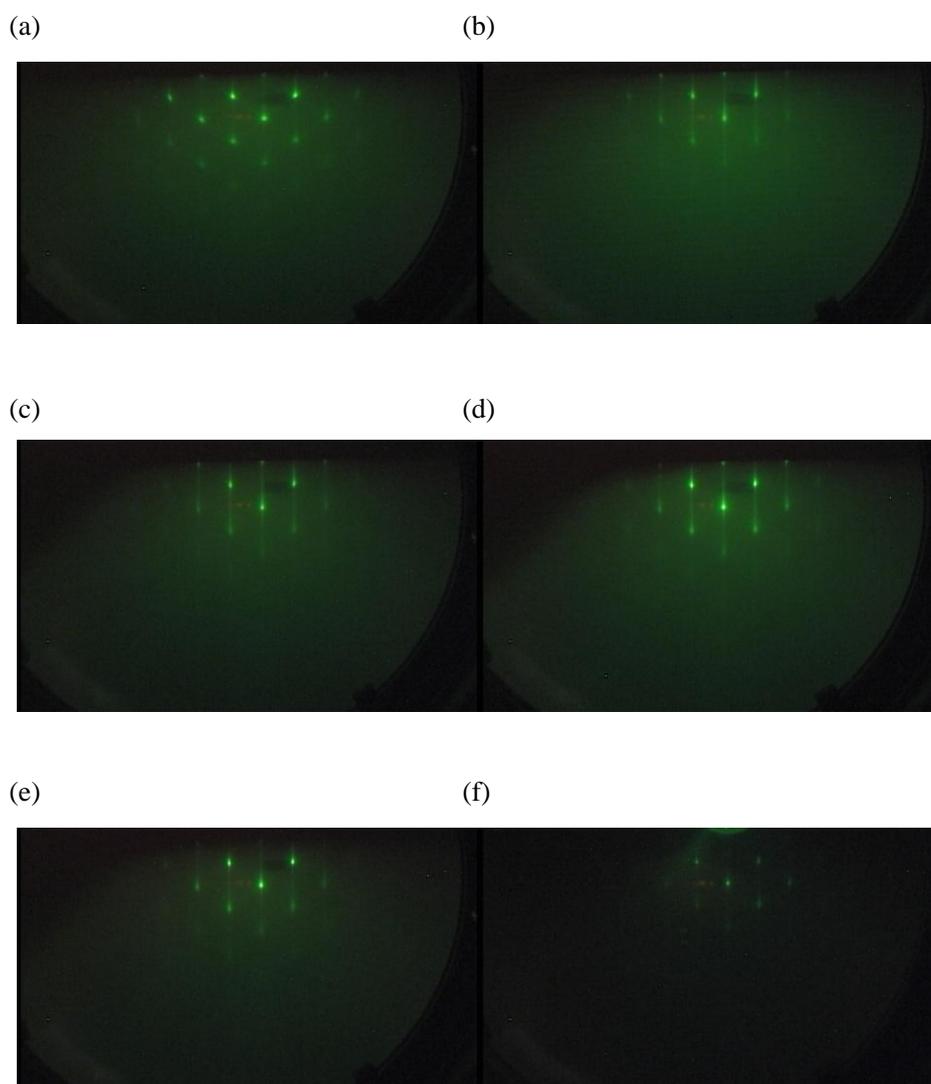


図 4.3 アンドープ立方晶 GaN の成長中 RHEED 像

(a) 成長開始 5 分後 (b)30 分後 (c)60 分後 (d)90 分後 (e)120 分後 (f)成長終了後

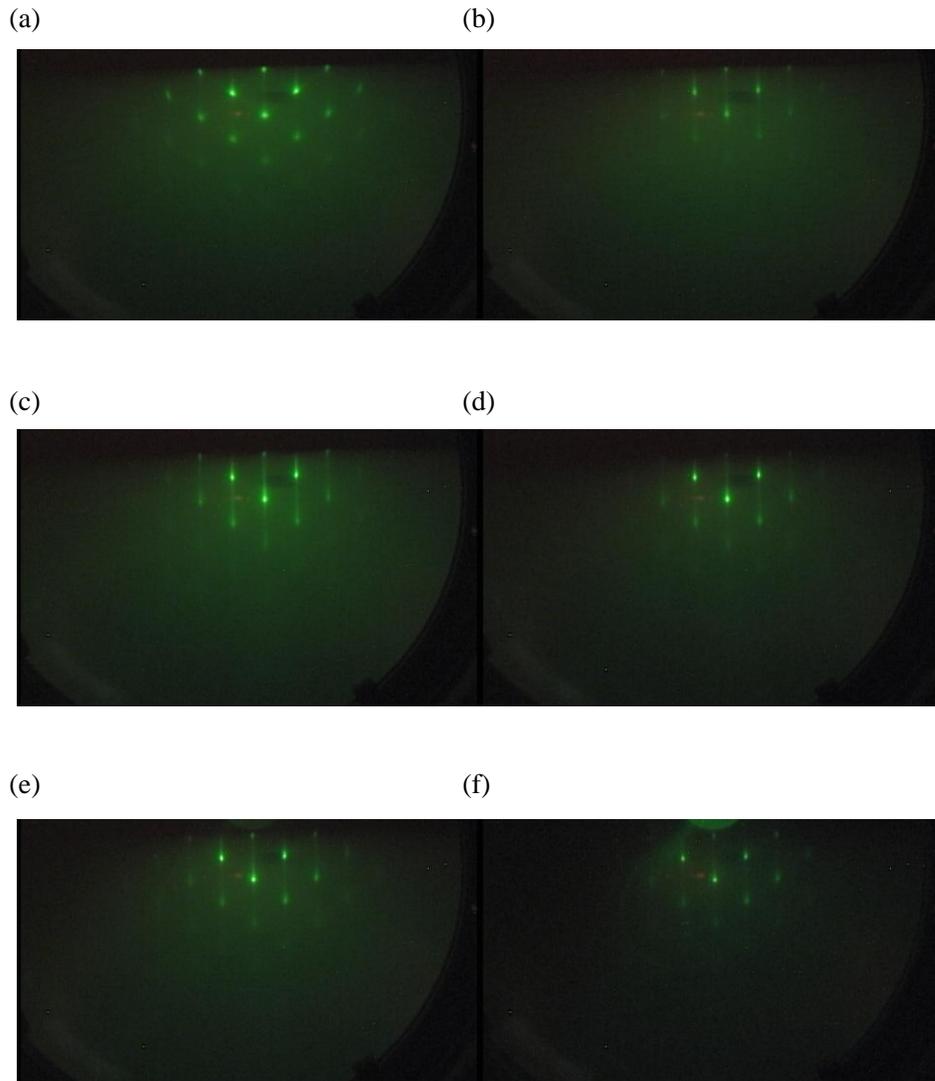


図 4.4 Si セル温度 900 °C で作製した Si ドープ立方晶 GaN の成長中 RHEED 像
(a) 成長開始 5 分後 (b)30 分後 (c)60 分後 (d)90 分後 (e)120 分後 (f)成長終了後

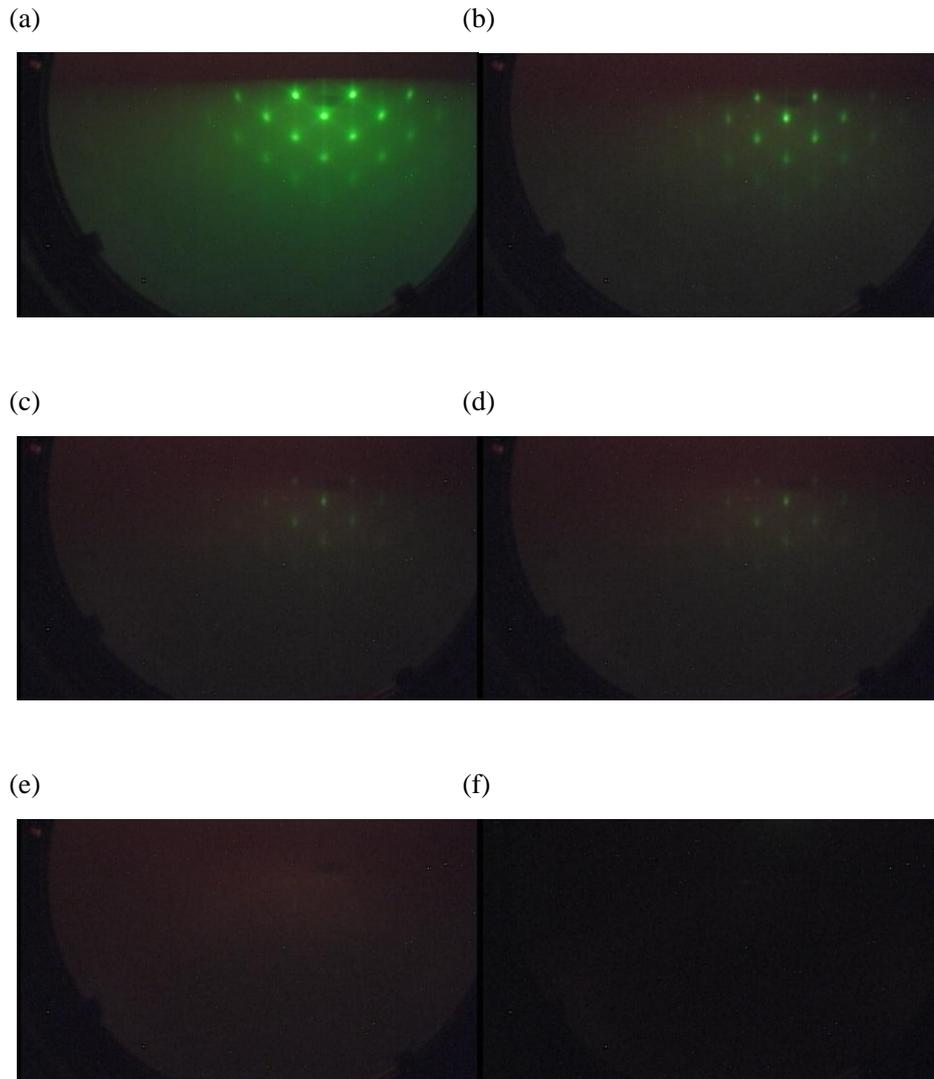


図 4.5 Si セル温度 1150 °C で作製した Si ドープ立方晶 GaN の成長中 RHEED 像
 (a) 成長開始 5 分後 (b)30 分後 (c)60 分後 (d)90 分後 (e)120 分後 (f)成長終了後

以上の RHEED 像の回折パターンからは、c-GaN の成長において Si ドープによる結晶性の低下および六方晶の混入量増加は全ての成長シーケンスにおいて顕著には見られず、問題とならないことが分かった。

ノマルスキー顕微鏡による表面観察

作製したアンドープおよび Si ドープの試料についてノマルスキー顕微鏡により表面観察を行った(図 4.6)。全ての試料で Ga ドロップレットが見られ、Ga 過剰での成長条件であったことが分かる。ただし Ga ドロップレットの量は RHEED 像の結果と同様に、試料によってばらつきがあった。

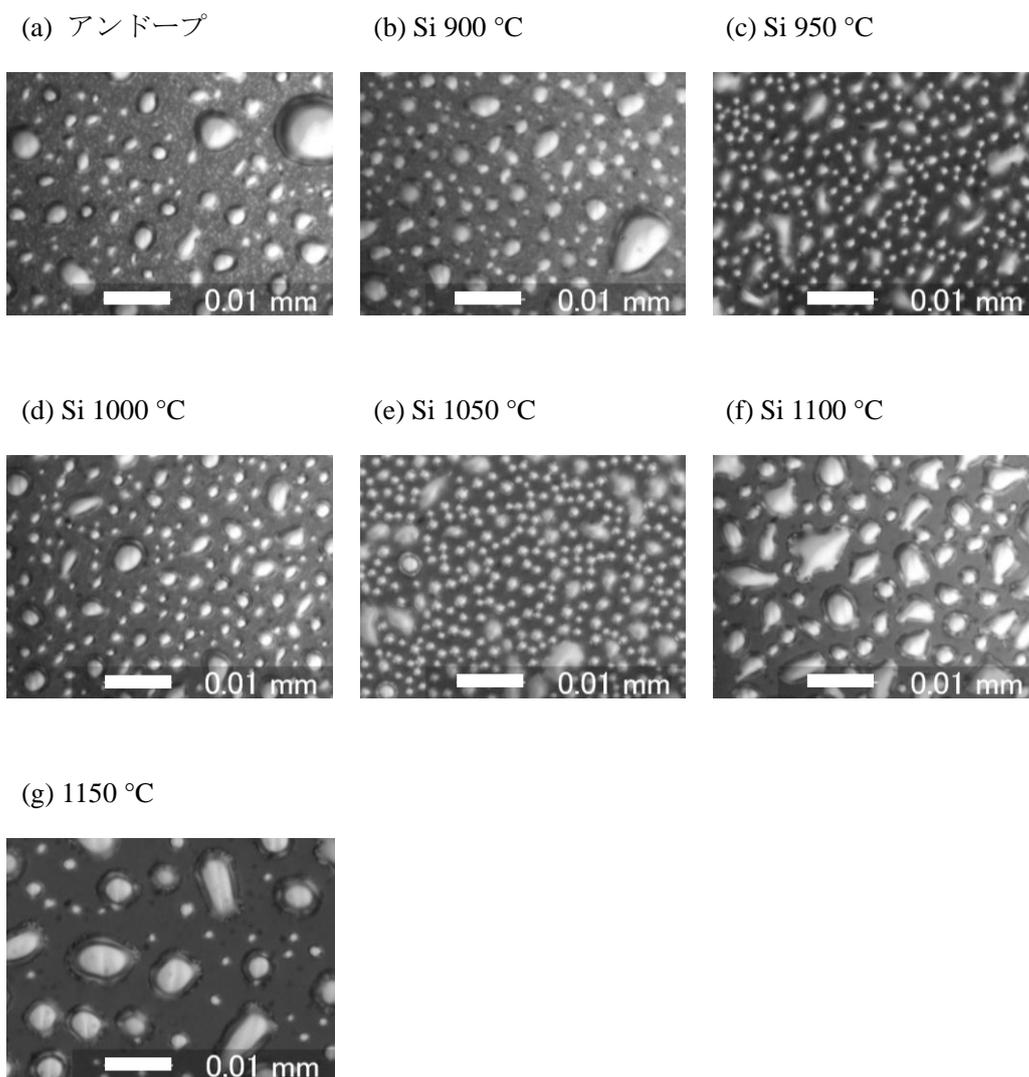


図 4.6 アンドープおよび Si ドープ c-GaN の表面ノマルスキー像

断面 SEM 像による膜厚評価

作製した試料を劈開し、断面を SEM により観察し、膜厚の測定を行った。測定した各試料の膜厚を表 4.1 にまとめた。膜厚は 200 ~ 350 nm であり、前述した Ga ドロップレットの量と同様にばらつきが大きい。Ga ドロップ量との関係を調べると、ドロップ量が多いほど膜厚が小さい傾向がある。これはドロップ量が多くなり薄膜表面を覆う割合が増えると、原料が供給され成長が進行する GaN 結晶表面の面積が小さくなり、成長速度が小さくなるためと考えられる。本来は、膜厚はほぼ一定となるようにするべきだが、前述のように現時点ではこのばらつきを抑えることはできていない。

表 4.1 Si ドープ c-GaN の膜厚

Si セル温度(°C)	(アンドープ)	900	950	1000	1050	1100	1150
膜厚(nm)	340	300	350	300	200	340	300

AFM による表面モフォロジー評価

作製した試料の表面モフォロジー評価のため、AFM 像を撮影した。Si ドープ量の違いによる表面モフォロジーの違いは見られない。一方、表面高さの RMS 値はアンドープの 10 nm から Si セル温度 1100 °C の 6 nm まで減少している。これは Si 原子が界面活性効果をもたらし、表面が平坦化されたためと考えられる。しかし、六方晶 GaN では界面活性効果はドープ量が $5 \times 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$ 程度までの小さな領域のみで見られ、それ以上の Si ドープでは平坦性が低下するという報告がある[33]。本研究では以下の 4.3 節に述べるように Si セル温度 1100 °C の試料で、キャリア密度が $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であったが RMS 値は減少していた。この違いは立方晶が六方晶よりも表面平坦性が悪いため、Si ドープによる界面活性の効果が大きく作用するためと考えられる。しかし[33]は MOVPE により作製した試料であり、成長法の違いによる可能性も考えられる。

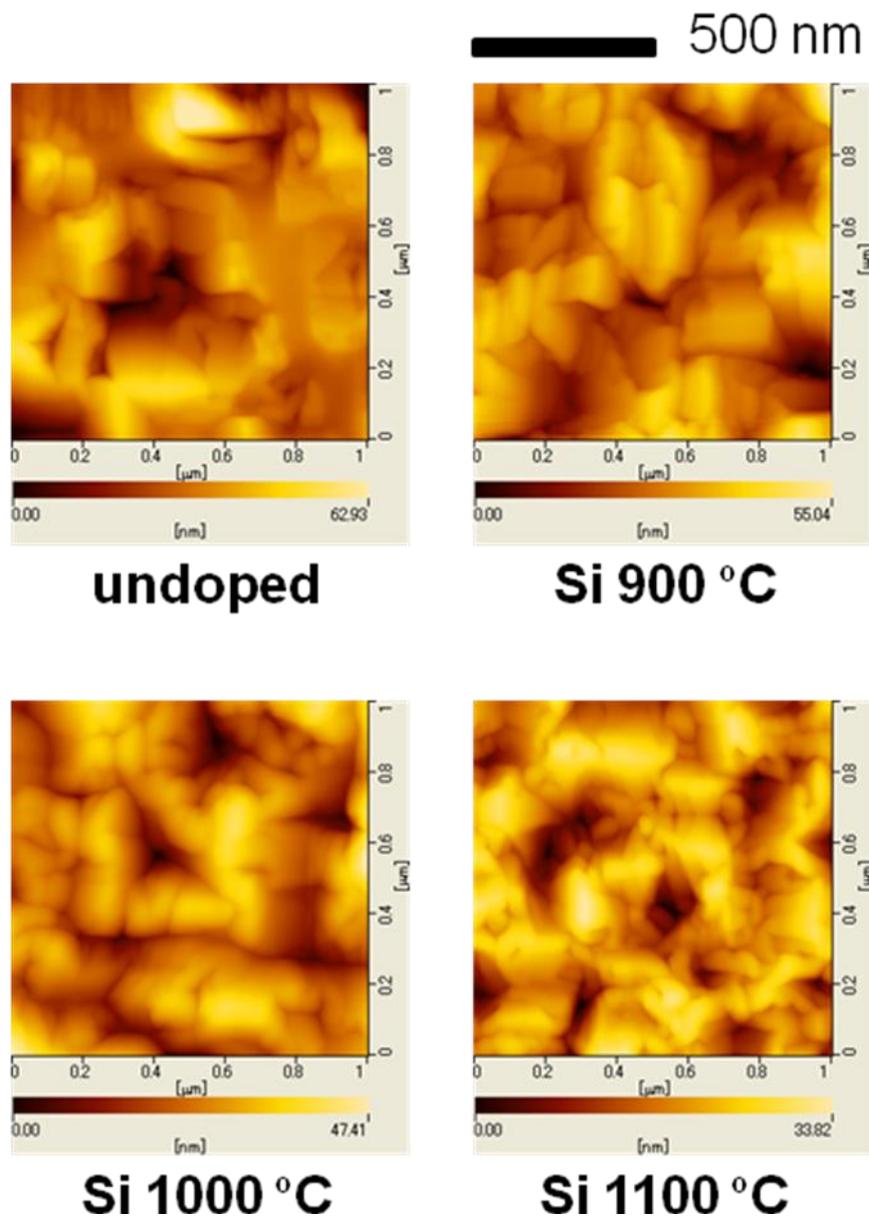


図 4.7 Si ドープ c-GaN の AFM 像

4.2 XRD による構造評価

作製した Si ドープ立方晶 GaN について XRD 2θ - ω スキャン、ロックンクカーブ測定、逆格子空間マッピング測定により構造評価を行った。

2 θ - ω スキャン

まず各試料について2 θ - ω スキャンを行った結果を図 4.8に示す。全ての試料において40°付近に c-GaN(002)からの回折ピークが見られ、Si セル温度 1150 °C までの全ての温度範囲で立方晶の成長が行われていることが確認できた。

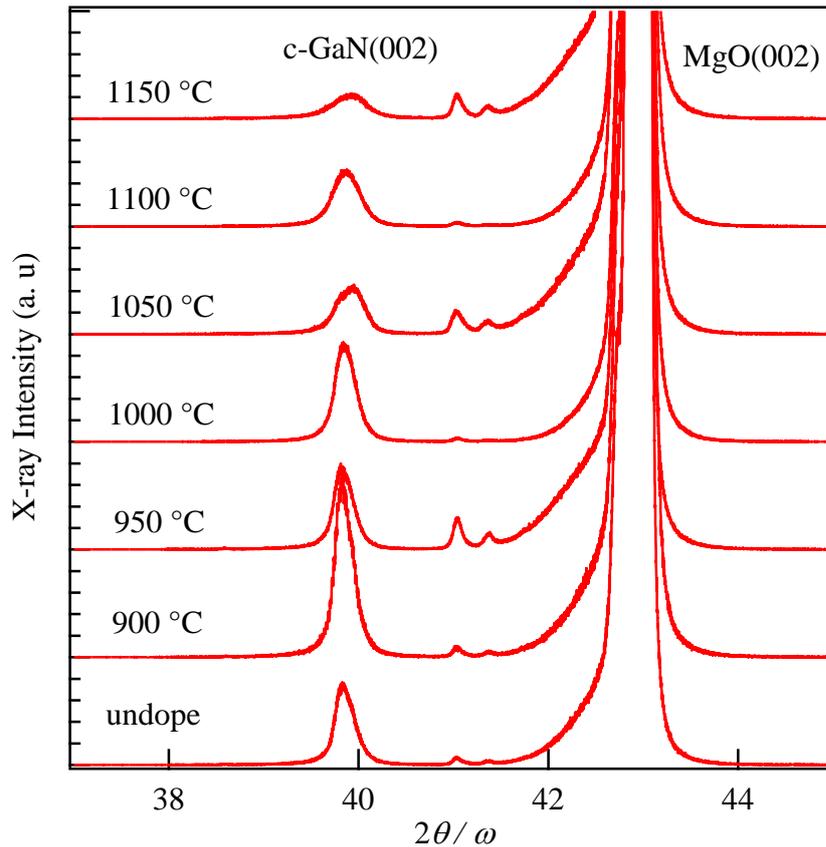


図 4.8 Si ドープ c-GaN の 2 θ - ω スキャンプロファイル

ロックインカーブ測定および逆格子空間マッピング測定

次に c-GaN(002)の回折ピークに対し、結晶配向性を評価するためロックインカーブ測定を行い、ロックインカーブの半値全幅を算出した。

また立方晶相純度を評価するため逆格子空間マッピング測定を行った。図 4.9 に Si セル温度 900 °C の試料、図 4.10 に 1100 °C の試料、図 4.11 に 1150 °C の試料の逆格子空間マッピングをそれぞれ示す。

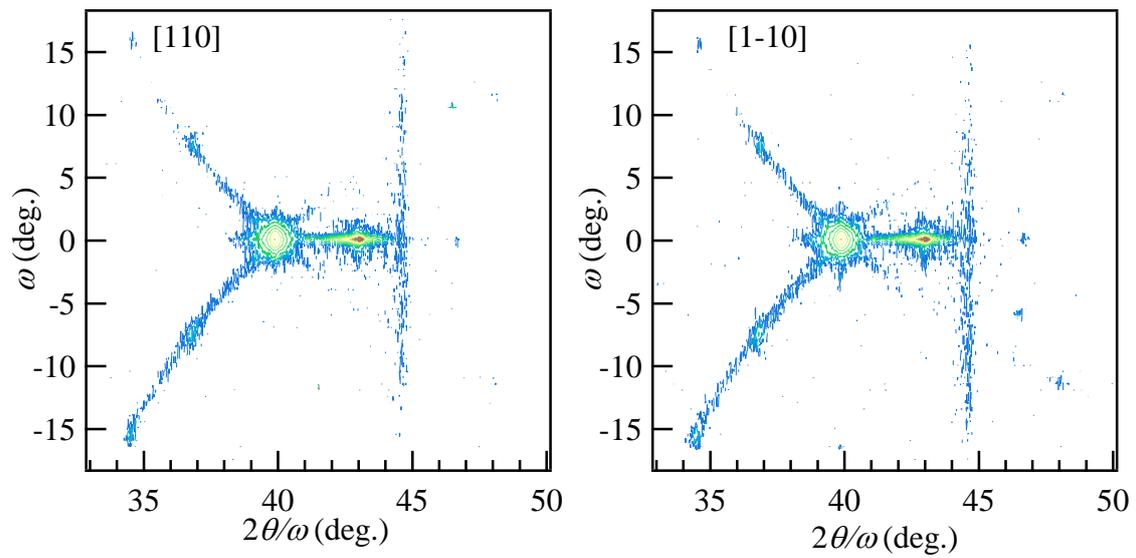


図 4.9 Si セル温度 900 °C の試料の XRD 逆格子空間マッピング

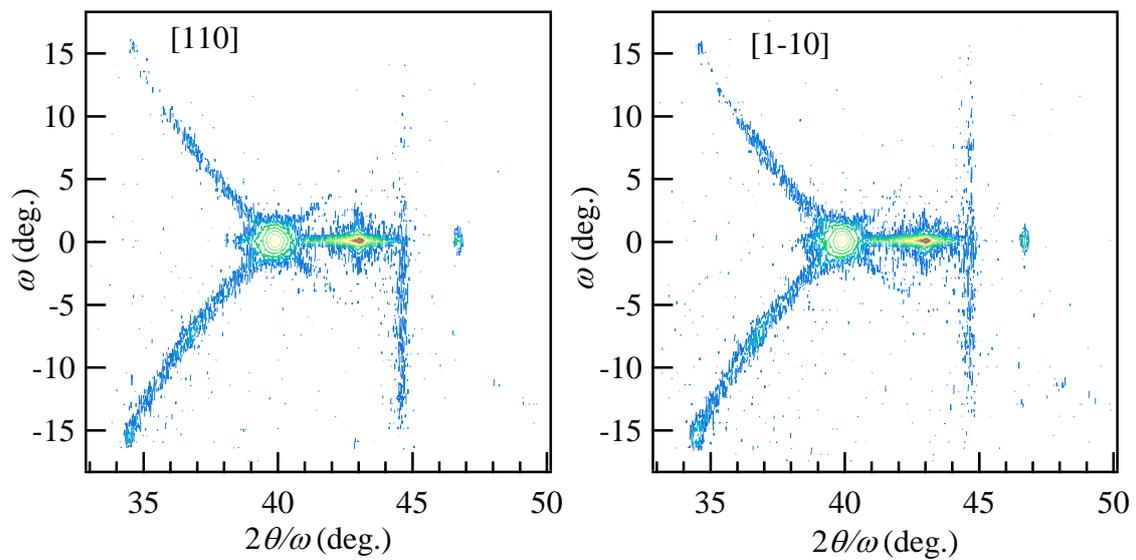


図 4.10 Si セル温度 1100 °C の試料の XRD 逆格子空間マッピング

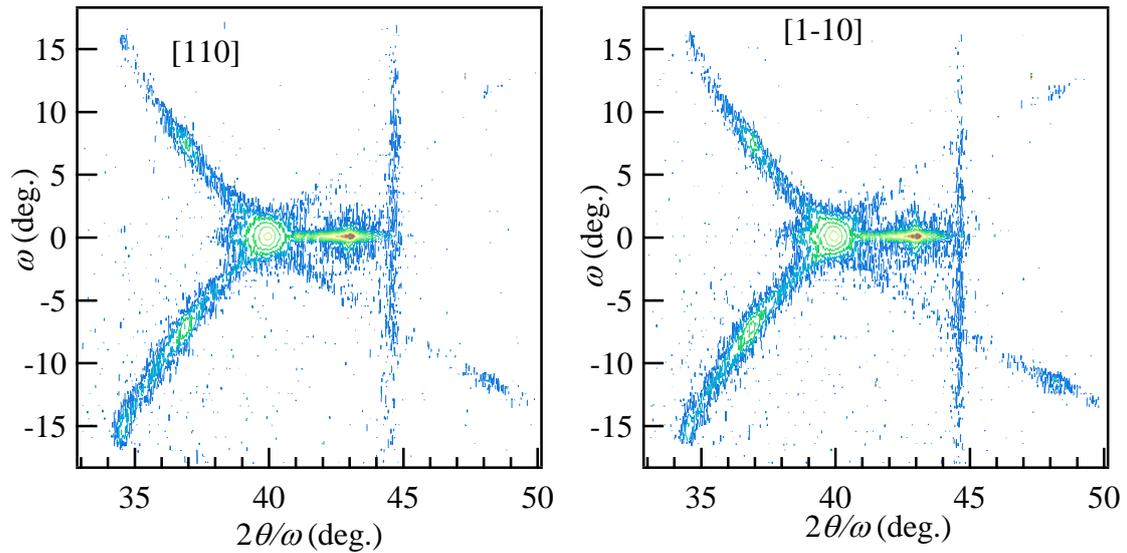


図 4.11 Si セル温度 1150 °C の試料の XRD 逆格子空間マッピング

いずれの試料もアンドープの試料と同様に、 $2\theta = 40^\circ$ 付近の $c\text{-GaN}(002)$ 回折が対称面に見られ、また $h\text{-GaN}(10\text{-}11)$ 面からの回折が対称面から 7° 傾いた面から見られた。よって六方晶混入の過程はアンドープの場合と変わらないといえる。

しかし Si セル温度 900°C と 1100°C の試料では六方晶からの回折の強度はあまり変わらないのに対し、 1150°C では六方晶からの回折が強くなっている。したがって Si セル温度 1150°C という過剰な Si ドープでは、六方晶の混入が増大することが分かった。

結晶性と六方晶混入との関係を調べるため、ロックンクカーブ半値全幅(FWHM)と立方晶相純度をまとめたのが図 4.12 である。相純度の計算はアンドープの場合と同様に立方晶(002)回折と六方晶(10-11)回折の積分強度から行った。

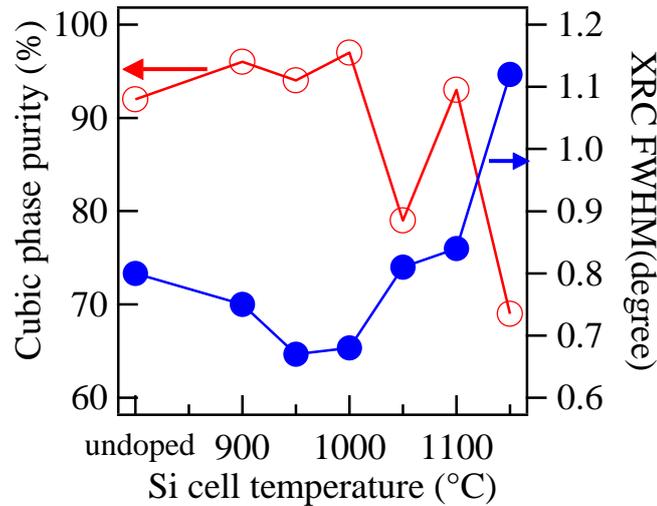


図 4.12 立方晶相純度とロッキングカーブ FWHM の Si セル温度依存性

図 4.12 からわかるように、まず立方晶相純度が高い試料ほどロッキングカーブ FWHM は小さい。これはアンドープの場合と同じであり、六方晶混入と結晶配向性の低下が結び付いているためである。Si セルの温度依存性は 1000 °C までは相純度、FWHM が若干改善している。これは Si 原子の界面活性効果により Ga 原子、N 原子の表面マイグレーションが増大したため、(111)ファセットの形成、六方晶混入が抑えられたためと考えられる。しかし 1110 °C 以上では相純度、FWHM は低下し、1150 °C では立方晶相純度が 69%、FWHM が 1.12° となった。これは過剰な Si ドーピングにより積層欠陥が生じ、結晶性が低下したためと考えられる。結果をまとめると、1100 °C までは界面活性効果が上回り、アンドープの試料と同じかそれよりも良い立方晶相純度、FWHM であった。したがって 1100 °C までは Si ドープによる結晶性の低下の問題を考えなくてよいといえる。

4.3 Si ドープ立方晶 GaN の光学特性

作製した Si ドープ c-GaN について光学特性を評価するため、PL 測定を行った。

まずアンドープの場合と同様に、試料の HCl エッチングにより表面の Ga ドロップを除去した。励起光源は He-Cd レーザーを用い、10~300 K の温度範囲で測定を行った。

図 4.13 (a)にアンドープ c-GaN と高濃度 Si ドープ c-GaN の 10 K での PL スペクトル、(b)に励起子発光ピーク位置を示す。

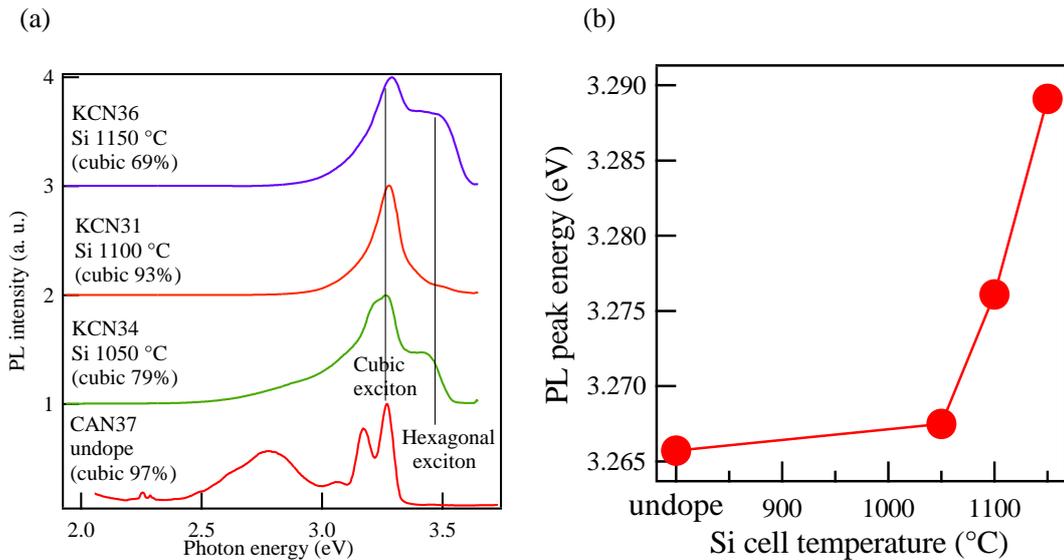


図 4.13 (a)Si ドープ c-GaN の PL スペクトル(測定温度 10 K)
(b)c-GaN 励起子発光ピーク位置

PL スペクトルについて、3.4 節で述べたようにアンドープ c-GaN では励起子発光と D-A ペア発光がそれぞれ 3.26 eV、3.17 eV に見える。Si ドープにより励起子発光の幅が広がり、D-A ペア発光が見えなくなっている。また励起子発光のピーク位置が高エネルギー側へ移動する。

D-A ペア発光のピーク位置はキャリア密度に依存するため、Si ドープ量の違う試料ではシフトが見られると考えられるが、上述のように励起子発光に隠れてしまい確認することができなかった。一方、励起子発光のピーク位置は Si ドープにより高エネルギー側へシフトした。これはキャリア密度が高くなり伝導帯がキャリアで満たされ、吸収および発光ピークが高エネルギー側へシフトすることによるものである。また、発光ピークの幅の広がりも、伝導帯がキャリアで満たされるというモデルで説明される。

また Si ドープにより発光強度が増大する傾向があった。これはドープされた Si 原子が非発光結合中心の不活性化に寄与したものと考えられる。

4.4 Si ドープ立方晶 GaN の電気特性

Si ドープ c-GaN について電気特性評価を行った。

1 章で述べたように、Si ドープ c-GaN の伝導型は n 型であることが報告されている。そこで作製した Si ドープ c-GaN に対しホール測定を行い、電気特性を評価した。ホール測定を行うに当たり、まず In 電極がオーミック性の接触となっていることを確認するため、またアンドープの場合で抵抗値が高いためにホール測定が不可能であったことを踏まえ、抵抗値が下がっていることを確認するために I-V 測定を行った。

I-V 測定では全ての試料で I-V 特性が線形であった。したがって In 電極はオーミック性となっていることが確認された。このうち、Si セル温度 1100 °C の試料の I-V カーブと抵抗率を図 4.14 に示す。

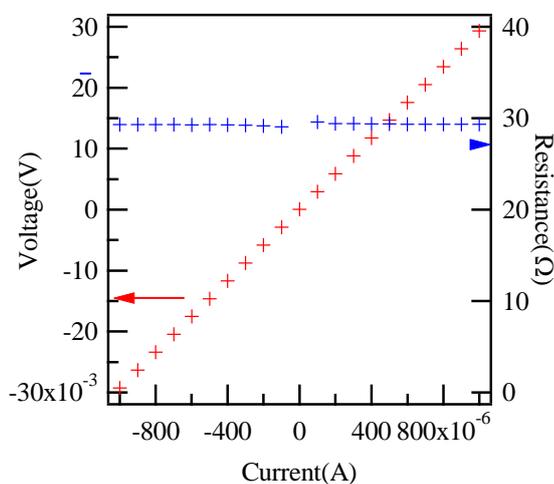


図 4.14 Si セル温度 1100 °C の試料の I-V カーブと抵抗率

それぞれの試料の抵抗率をまとめたものを図 4.15 に示す。Si ドープの抵抗率をアンドープの場合と比較すると、Si セル温度 900 °C においてアンドープの場合に比べおよそ 1/10 になっており、Si セル温度が上がるにつれ抵抗率は下がる。そして Si セル温度 1100 °C で飽和し、抵抗率は $8.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ であった。

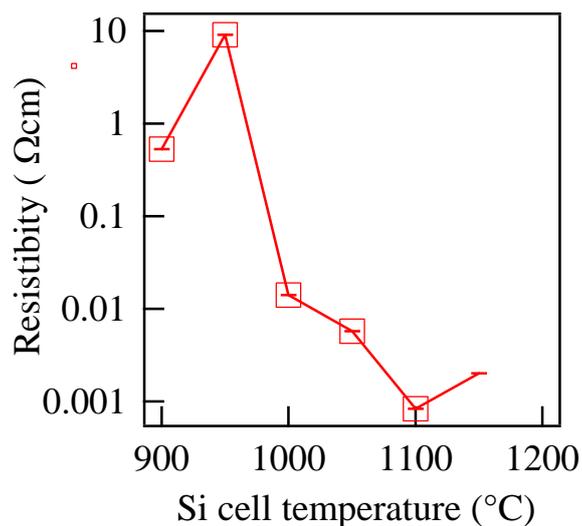


図 4.15 Si ドープ c-GaN の抵抗率

ホール効果測定

I-V 測定で試料の抵抗が十分小さくなり、オーミックとなっていることを確認した後、van der Pauw 法によるホール効果測定を行った。

ホール効果測定は迷光によるキャリアの励起を防止するため、暗所で行った。測定温度は室温であり、測定磁場の磁束密度は 0.3 T である。

Si セル温度 900 °C、950 °C の試料ではホール効果測定は行えなかった。これはアンドープの場合と同様に、抵抗値が高いことに起因しホール電圧が測定誤差に隠れてしまうためである。Si セル温度 1000 °C 以上の試料ではホール測定を行うことができた。これらの試料は全て伝導型が n 型であった。またホール電圧の値からキャリア密度、移動度を算出した。図 4.16 にその結果を示す。

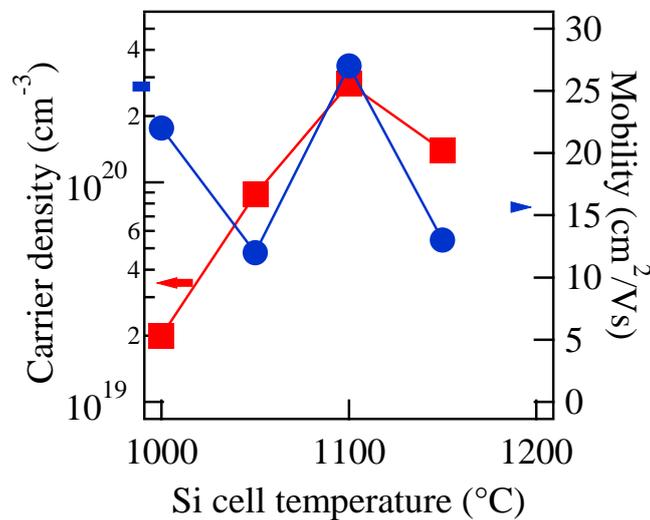


図 4.16 Si ドープ c-GaN のキャリア密度と移動度

キャリア密度は Si セル温度が高くなるにつれ増加し、1000 °C で $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、1100 °C で $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ となり飽和した。これにより抵抗率の減少が 1100 °C で飽和したことが説明される。一方、移動度は 12~27 cm^2/Vs でありばらつきが大きいですが、Si セル温度に対し明確な依存性を持たない。移動度は一般にキャリア密度に依存し、キャリア密度が高くなるにつれ移動度は下がる。これはドーパントがキャリアの散乱要因としても働くためである。しかし移動度がばらつくものの減少傾向が見られないのは、相純度低下による結晶性の低下などによる移動度の低下の効果が強いことが原因として考えられる。そこでこのことを確かめるため、移動度を相純度に対してプロットしたのが図 4.17 である。

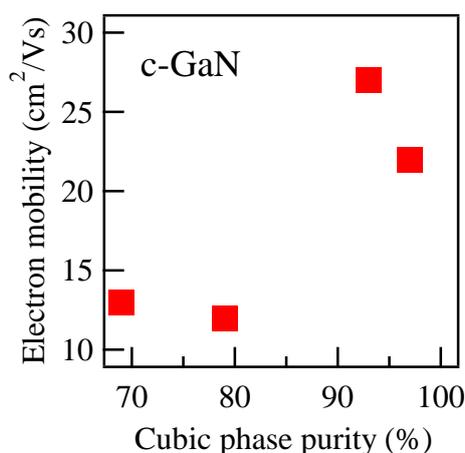


図 4.17 立方晶相純度と移動度との関係

図 4.17 より立方晶相純度と移動度にはおおむね正の相関があり、相純度低下が移動度減少の要因となっていることが分かる。今後 Si ドープ量が移動度に与える影響を調べるために、相純度が同じ試料を作製し比較する必要がある。

RF-MBE 法により Si ドープ c-GaN についてホール測定を行った研究[16]ではキャリア密度が $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で飽和したという報告がある。Si の原料は本研究と同様に Si 単体を用いている。成長温度は $720 \text{ }^\circ\text{C}$ で本研究より低く、Si の取り込まれやすさに違いが出たことが Si ドープ量に差が出た理由と考えられるが、詳細は不明である。また移動度は最大 82 cm^3 と報告されており、本研究の移動度よりも大きい。これは上で述べたように本研究の立方晶相純度、結晶性が劣っているためと考えられる。Si ドープ量としては十分大きな値を達成していることから、今後の課題は移動度向上のための相純度および結晶性の向上であるといえる。

温度特性

キャリア密度の温度特性を調べるため、試料を液体窒素(温度 77 K)中に浸し、ホール効果測定を行った。結果を表 4.2 に示す。

キャリア密度は 300 K と 77 K でいずれの試料についてもあまり変わらなかった。これはキャリアが縮退するほどキャリア密度が高いためと考えられる。なお測定した試料のうち最低のキャリア密度は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であったので、このキャリア密度以下で縮退が起り始めると考えられる。

表 4.2 各測定温度のキャリア密度 (単位: cm^{-3})

測定温度/Si セル温度	1000 °C	1050 °C	1100 °C	1150 °C
77 K	3.1×10^{19}	7.7×10^{19}	3.0×10^{20}	2.4×10^{20}
300 K	2.0×10^{19}	8.3×10^{19}	2.8×10^{20}	2.0×10^{20}

4.5 まとめ

Si ドープ c-GaN 薄膜を c-AlGaN の場合と同様に MgO 基板上に作製した。その際、Si セル温度を変えることで Si ドープ量の異なる一連の試料を作製した。Si ドープ量の増加により表面粗さが減少した。これは Si 原子の界面活性効果によるものと考えられる。また Si セル温度が 900 °C ~ 1000 °C では六方晶混入率とロッキングカーブ半値幅も減少し、表面平坦性の向上が作用したと考えられる。しかしそれ以上の温度では低下した。これは過剰な Si ドープにより積層欠陥が発生したためと考えられる。また Si ドープにより抵抗率は減少し、Si ドープ量の多い領域ではホール測定により伝導型が n 型であることが確認された。また Si ドープの増加によりキャリア密度が $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ へと増加し飽和した。キャリア密度の増大は PL 測定での励起子発光ピーク位置のブルーシフトからも確かめられた。移動度は $12 \sim 27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ とばらつき、立方晶相純度と相関があるものの、Si ドープ量との関係は不明であった。これを調べるため、立方晶相純度が同じ試料同士で比較する必要がある。また他の研究と比較すると、Si ドープ量は高い値であったが移動度は劣っていた。これは相純度及び結晶性が劣っていたためと考えられ、これらの向上が今後の課題である。

第5章 結論

本研究では c-GaN、c-AlGaN を MBE 法により MgO 基板上に成長を行い、窒素流量、成長温度を変化させることで構造的、光学的特性に与える影響を評価し、そのメカニズムについて考察を行った。また Si ドープ c-GaN の成長を同様に行い、Si ドープが構造特性、光学特性、電気特性に与える影響を評価し、ドーピングの有効性について考察を行った。

c-AlGaN の成長では最大 Al 濃度が 30% の試料が得られ、このときの相純度は 18% であった。Al 濃度 0% すなわち c-GaN の成長では相純度が最大 94% であり、Al 濃度増大とともに相純度は低下した。このため、より高 Al 濃度の立方晶 c-AlGaN の作製には困難が予想される。成長条件が立方晶相純度に与える影響は、III 族過剰条件において窒素過剰条件よりも相純度が高いが、III 族過剰条件で温度による相純度の向上は見られなかった。しかし窒素過剰条件では高温成長による相純度の改善が見られ、これは表面マイグレーションの増大の効果が表れたことを示唆している。以上を踏まえると相純度の向上、Al 濃度の増加を目指すには別の手段が必要と考えられる。例としては、表面マイグレーションを向上するため、交互原料供給などの MEE(Migration Enhanced Epitaxy)が挙げられる。また RHEED 像から成長開始初期から六方晶の発生が見られることを踏まえ、MgO 基板を酸素雰囲気下でアニールすることで平坦化するといったことも挙げられる。光学特性の評価では高温成長の試料で室温での PL 測定でバンド端発光が見られ、光学特性の改善が確認された。また PL 測定と透過測定の結果から高温成長においてストークスシフト量が増大していた。これは残留キャリア濃度の増大と考えられるが、ホール効果測定によりキャリア濃度を算出しようと試みたものの、測定装置の問題により不可能であった。

Si ドープ c-GaN の成長では Si ドープにより表面平坦性、立方晶相純度、結晶配向性が向上した。これは Si 原子の界面活性効果によるものと考えられる。ただし過剰な Si ドープでは積層欠陥発生により立方晶相純度、結晶配向性は低下した。伝導型は n 型となり、Si ドープ量の増加によりキャリア移動度が増加し、最大で $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。したがって Si はドナーとして有効に機能しているといえる。また移動度は最大 $27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。他の基板上に作製された試料と比較すると移動度は劣っていたが、移動度は相純度と相関があるため、相純度の向上を達成することにより移動度もさらに高まると考えられる。

参考文献

- [1] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986)
- [2] H. Amano, M Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989)
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, *Appl. Phys.* **76**, 8189 (1994)
- [4] B.E.Foutz, L.F.Eastman, U.V.Bhapkar and M.S.Shur, *Appl.Phys.Lett.* **70**(21), 2849 (1997)
- [5] H.Okumura, H. Hamaguchi, T. Koizumi, K. Balakrishnan, Y. Ishida, M. Arita, S. Chichibu, H. Nakanishi, T. Nagatomi, and S. Yoshida, *J.Cryst.Growth* **189/190**, 390 (1998)
- [6] J. Wu, H. Yaguchi and K. Onabe, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 193 (1998)
- [7] 片岡敬弘、東京大学大学院新領域創成科学研究科 修士論文(2008)
- [8] S. Okubo, N. Shibata, T. Saito, and Y. Ikuhara, *J.Cryst.Growth* **189/190**, 452 (1998)
- [9] Margarita P. Thompson, Gregory W. Auner, Tsvetanka S. Zheleva, Kenneth A. Jones, Steven J. Simko, and James N. Hilfiker *J. Appl. Phys.* **89**, 3331 (2001)
- [10] S. Miyoshi, K. Onabe, N. Ohkouchi, H. Yaguchi, R. Ito, S. Fukatsu and Y. Shiraki, *J. Cryst. Growth* **124**, 439 (1992)
- [11] H. Okumura, S. Misawa and S. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1058 (1991)
- [12] D. Schikora, M. Hankeln, D.J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow and F.Henneberger, *Phys. Rev. B* **54** (12), R8381 (1996)
- [13] H. Okumura, S. Miwasa, T. Okahisa and S. Yoshida, *J. Cryst. Growth* **136**, 361 (1994)
- [14] V. K. Lazarov, J. Zimmerman, S. H. Cheung, L. Li, M. Weinert and M. Gajdardziska-Josifovska, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 216101 (2005)
- [15] R. Suzuki, A. Kawaharazuka and Horikoshi, *J. Cryst. Growth* **301/302**, 478 (2007)
- [16] D. J. As, A. Richter, J. Busch, B. Schöttker, M. Lübbers, J. Mimkes, D. Schikora, K. Lischka, W. Kriegseis, W. Burkhardt and B.K. Meyer, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **5S1**, W3.81 (2000)
- [17] Z. Q. Li, H. Chen, H. F. Liu, L. Wan, M. H. Zhang, Q. Huang, J. M. Zhou, N. Yang, K. Tao, Y. J. Han, and Y. Luo, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3765 (2000)
- [18] D. Wang, S. Yoshida and M. Ichikawa, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2472 (2002)
- [19] M. E. Lin, G. Xue, G. L. Zhou, J. E. Greene and H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 932 (1993).
- [20] D. J. As, T. Simonsmeier, B. Schöttker, T. Frey and D. Schikora, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1835 (1998).
- [21] E. Martinez-Guerrero, B. Daudin, G. Feuillet, H. Mariette, Y. Genuist, S. Fanget, A. Philippe, C. Dubois, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, P. Aboughe Nze, T. Chassagne, Y. Monteil, H. Gamez-Cuatzin and J. Tardy, *Mat. Sci. & Eng.* **B82**, 59 (2001)
- [22] D. J. As, U. Köhler, M. Lübbers, J. Mimkes and K. Lischka, *phys. stat. sol. (a)* **188**, 699 (2001)
- [23] D.J. As, E.Tschumak, H.Pöttgen, O.Kasdorf, J.W.Gerlach, H.Karl and K.Lischka, *J. Cryst. Growth* **311**, 2039 (2009)
- [24] 分子線エピタキシー 権田俊一 培風館
- [25] ナノテクノロジーのための表面電子回折法 日本表面科学会 丸善
- [26] H. Tsuchiya, K. Sunaba, S. Yonemura, T. Suemasu and F. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1 (1997)
- [27] 半導体評価技術 河東田隆 産業図書
- [28] 片山竜二、東京大学大学院工学系研究科 修士論文 (2000)
- [29] 河野雅俊、東京大学大学院新領域創成科学研究科 修士論文(2007)
- [30] T. Onuma, S. F. Chichibu, T.Sota, K. Asai, S.Sumiya, T. Shibata, and M. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 652 (2002)
- [31] K. B. Nam, J. Li, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1694 (2003)

- [32] D. J. As, D. Schikora, A. Greiner, M. Lübbers, J. Mimkes and K. Lischka, *Phys. Rev. B* **54**, R11118 (1996)
- [33] Sergei Ruvimov, Zuzanna Liliental-Weber, Tadeusz Suski, Joel W. Ager III, Jack Washburn, Joachim Krueger, Christian Kieselowski, Eicke R. Weber, H. Amano, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 990 (1996)

謝辞

本研究は、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻の修士論文テーマとして尾鍋研太郎教授に与えていただきました。尾鍋教授には立方晶 III 族窒化物半導体の結晶成長という興味深いテーマを与えていただき、また本研究にあたって数々のご指導をいただいただけでなく、発表の仕方や論文の書き方など、研究者としての態度を学ばせていただいたことに大変感謝しております。

また本研究を行うに当たってご協力いただいた多くの皆様に感謝いたします。

物性研究所の高橋敏男教授及び橋本光博技術専門職員には、4 軸 X 線回折装置を使用するに当たって便宜を図っていただきました。また物質系専攻の高木秀典教授には原子間力顕微鏡、走査型電子顕微鏡の使用に当たって便宜を図っていただきました。

尾鍋研究室の皆さんには本研究だけでなく研究生活全般において大変お世話になりました。2009 年度より東北大学へ移られた片山竜二元助教には卒業論文のご指導からお世話になっており、本研究についても数々のご助言をいただき、また MBE 装置や光学測定装置の使用方法をお教えいただくなど大変お世話になりました。深く感謝いたします。2007 年度に本専攻の博士課程を卒業された中村照幸さんには MBE 成長や装置について多くのことを学ばせていただきました。深く感謝いたしております。2007 年度に本専攻の修士課程を卒業された片岡敬弘さんは本研究に先立つ研究を行われ、数々の実験データを参考にさせていただきました。また原子間力顕微鏡、走査型電子顕微鏡の使い方をご指導いただきました。深く感謝いたします。2008 年度に物理工学科を卒業された依田精君は共同研究者として、試料の測定を行っていただき、また実験結果についての議論をすることで本研究をより進展させることができました。深く感謝いたします。

本研究室の修士課程 2 年の福原裕次郎君、中村桂土君には MBE 成長のサポート、また MBE 装置の修理・メンテナンスでお世話になりました。博士課程 2 年のティユクァン トゥさん、修士課程 2 年の関裕紀君には測定装置について、また研究生活においてお世話になりました。大変感謝しております。

最後になりましたが、大学からの 6 年半の長い間、経済的、精神的に支えてくれました両親に深く感謝しつつ、結びといたします。