

2010年3月

N極性 GaN テンプレートを用いた GaN 格子極性反転構造の作製

物質系専攻 086051 福原 裕次郎

指導教員：尾鍋 研太郎 教授

キーワード：窒化物半導体、非線形光学、第二高調波、格子極性、ウェットエッチング

【背景および目的】 GaN はイオン性に起因した大きい自発分極・非線形光学定数値を有しており、非線形光学素子としての応用が期待される。また、周期的に c 軸方向の格子極性が反転した構造を作製することによって、擬似位相整合(QPM)を用いた第二高調波を発生できることが期待される。これまで RF-MBE により GaN の Ga/N 極性を作り分けることができることを利用して [1]、Ga 極性 GaN テンプレートとドライエッチングプロセスを用いて格子極性反転構造の作製がされている[2-4]。本研究では、強アルカリと反応性がある N 極性 GaN テンプレート[5]と、より簡便なウェットプロセスを用いて格子極性反転構造を作製し、その構造・光学特性を評価した。

【実験方法】 結晶成長は窒素源を RF プラズマとした分子線エピタキシー法(RF-MBE)により行った。図 1 に本研究におけるプロセスを示す。まず、サファイア(0001)基板を低温(200°C)窒化した後、温度 800°C で厚さ 50 nm の N 極性 GaN を成長した。この上にフォトリソグラフィにより P フォトレジストによるマスクパターンを形成後、KOH エッチングにより、サファイア基板を部分的に露出させた。その後、試料を高温(700°C)窒化後、700°C で 6 分間 AlN バッファ層を成長した後、700°C で 300 分間 GaN を再成長した。成長時の Ga フラックス、Al フラックス、RF 出力、窒素流量はそれぞれ 1.0×10^{-4} Pa、 5.0×10^{-5} Pa、400 W、1.0 sccm (Ga 極性 GaN 成長)または 0.85 sccm (N 極性 GaN 成長)である。また、ウェットエッチングのエッチャントとして、40°C の 2 mol/L の KOH 水溶液を用いた。作製した試料の格子極性および光学特性の評価を行った。表面観察はノルムスキー型顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)により、格子極性の判定は反射高速電子線回折(RHEED)、KOH エッチング、ケルビン力顕微鏡(KFM)、ピエゾ力顕微鏡(PFM)により、光学評価はフォトルミネッセンス(PL)測定、カソードルミネッセンス(CL)測定、ラマン分光測定により行った。

【結果および考察】 GaN 再成長後のマクロパターンの極性分布は、RHEED 像ならびに KOH エッチングによって確認した。図 2(a, b)に示す RHEED 像において N 極性 GaN に特有な(4×4)、図 2(c, d)に示す Ga 極性 GaN に特有な(2×2)の表面再構成パターンが同一試料中で確認された[6]。図 3 は KOH エッチング後の極性反転境界付近の SEM 像を示す。この像から Ga 極性 GaN 領域(a)はエッチングされず、N 極性 GaN 領域(b)のみが KOH によりエッチングされていることがわかる。

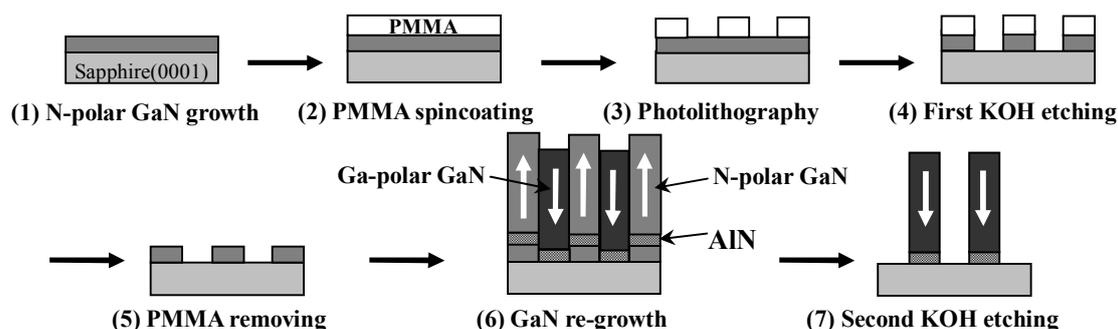


図 1 ウェットエッチングを用いた格子極性反転構造の作製プロセス

これにより N 極性 GaN テンプレート上の再成長において、サブ
 アイア露出部分は Ga 極性になること、N 極性 GaN の部分は AlN
 を挿入しても下地の N 極性を引き継ぐことが明らかとなった。
 図 4 は再成長後の(a) Ga 極性 GaN および(b) N 極性 GaN の各領
 域における PL スペクトルを示しており、両極性領域とも室温
 においてバンド端発光が認められ、良好な光学品質が確認でき
 た。Ga 極性領域は、N 極性領域と比べて、低温及び室温にお
 けるピークがやや高エネルギー側に現れていることから、下
 地の AlN 層からより強い二軸性圧縮歪を受けていると考え
 られ、この結果は Ga 極性テンプレートを用いた格子極性反
 転構造の結果と一致している[4]。図 5 は再成長後の Ga 極性および
 N 極性 GaN 領域のラマンスペクトルを示す。E₂モードのラマンシ
 フトΔω_sと面内方向の歪みの関係は、

$$\Delta\omega_s = 2(a - bC_{13}/C_{33})\epsilon_a, \quad (1)$$

と表される。ここで、*a* および *b* は E₂モードの変形ポテンシヤ
 ルであり、C_{*ij*}は弾性スティフネス定数である。E₂モードの周波
 数は、Ga 極性領域および N 極性領域において同じであり、それぞ
 れの二軸性圧縮歪は-1.6×10⁻³と見積もられた。この値は、X 線回折
 測定により求めた歪の値とほぼ一致していた。また、A₁(LO)モード
 の周波数は Ga 極性領域に比べて N 極性領域の方が大きいことがわ
 かる。これは、試料中の自由電子密度の違いによるものであり、そ
 れぞれキャリア密度は Ga 極性領域で 5.0×10¹⁶ cm⁻³、N 極性領域で
 1.1×10¹⁷ cm⁻³と見積もられた。このことから従来のものと比較して
 結晶性の高い格子極性反転構造をウェットプロセスにより作製で
 きたことを示している。また、ピエゾ分極と面内方向の歪の関係は、

$$P_{PZ} = 2(e_{13} - e_{33}C_{13}/C_{33})\epsilon_a, \quad (2)$$

と表される。ここで、e_{*ij*}は圧電定数である。上述した面内歪の値から
 ピエゾ分極の大きさを見積もったところ、Ga 極性領域においては
 1.8×10⁻³ C/m²、N 極性領域においては 1.6×10⁻³ C/m²であることがわ
 かった。ピエゾ分極は自発分極と逆向きであるため、非線形光学
 効果を弱める働きを有するため問題となるが、GaN の自発分極は
 3.4×10⁻² C/m²であることが知られているため[7]、ピエゾ分極は十
 分無視できるものと考えられる。以上より、全分極 P_{total} = P_{SP} + P_{PZ}
 は 3.2×10⁻² C/m²、分極により誘起された表面電荷面密度は 2.0×10¹³
 cm⁻²と見積もられる。また、上述したキャリア密度と膜厚から求
 められた背景電荷面密度は多く見積もっても 1.0×10¹³ cm⁻²であるこ

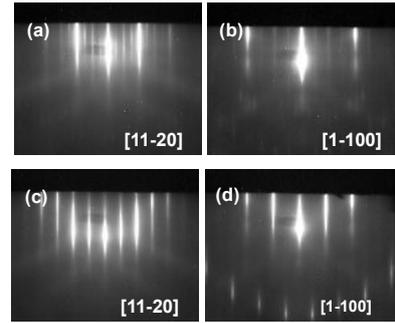


図2 再成長後における、(a, b) N極性、(c, d) Ga極性GaNのRHEED像

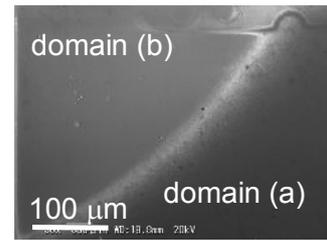


図3 KOH エッチング後の極性反転境界付近の SEM 像

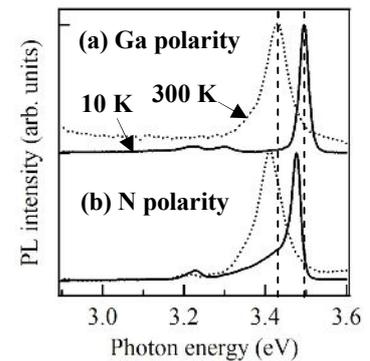


図4 Ga極性とN極性GaNのPLスペクトル

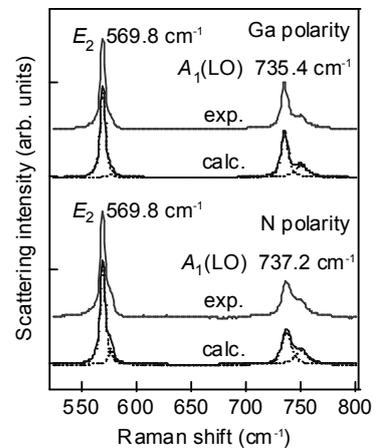


図5 Ga極性とN極性GaNのラマンスペクトル

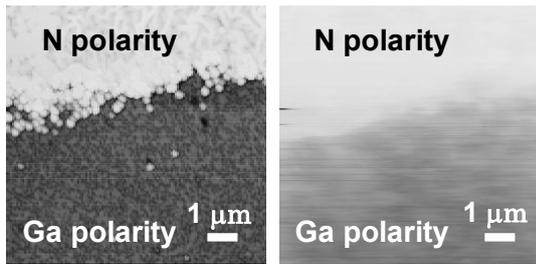


図6 極性反転ドメイン境界における
(a)AFM 像と(b)表面電位像

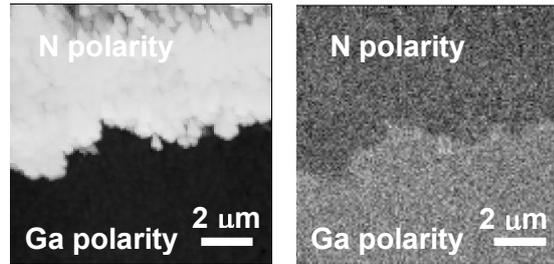


図7 極性反転ドメイン境界における
(a)AFM 像と(b)位相像

とがわかった。したがって、背景電荷によって分極誘起電荷は補償されないことがわかった。

図6に極性反転領域付近におけるAFM像とケルビン力顕微鏡により測定した表面電位像を示す。表面電位像において極性反転境界形状が確認でき、GaNの格子極性を判定することができた。また、N極性領域の表面電位はGa極性の表面電位よりも1.4 eV高いことがわかった。これは、格子極性を反転することによる自発分極の反転が反映されているためと考えられる。次に、図7にAFM像と圧電応答顕微鏡により測定した位相像を示す。位相像においても極性反転境界の形状が確認でき、圧電応答振動の位相の違いにより、GaNの格子極性を判定することができた。この極性判定法は、分解能が高く、非破壊的測定であることから、周期極性反転構造の作製時において、最も有用な方法であるといえる。以上より、ケルビン力顕微鏡により非破壊的にGaNの格子極性を判定することができたといえる。

【結論】 ウェットプロセスを用いてGaN格子極性反転構造の作製に成功した。GaNの格子極性の違いは、RHEED、KOHエッチング、ケルビン力顕微鏡、圧電応答顕微鏡により確認した。また、ラマン分光測定、フォトルミネッセンス測定からウェットプロセスだけで作製した格子極性反転構造は光学品質および結晶品質が良いものであることがわかった。これにより、ウェットプロセスにより作製した周期極性反転構造およびフォトニック結晶を用いて擬似位相整合を達成することで、第二高調波発生等の非線形光学効果素子の実現が可能となる。

【参考文献】

- [1] R. Katayama, K. Onabe, *Physica E* 32, 245 (2006).
- [2] M. Stutzmann, O. Ambacher, M. Eickhoff, U. Karrer, A. Lima Pimenta, R. Neuberger, J. Schalwig, R. Dimitrov, P. J. Schuck, and R. D. Grober, *Phys. Status Solidi B* 228, 505 (2001).
- [3] A. Chowdhury, H.M. Ng, M. Bhardwaj, N.G. Weimann, *Appl. Phys. Lett.* 83 (6) 10-77 (2003).
- [4] R. Katayama, Y. Kuge, T. Kondo, and K. Onabe, *J. of Cryst. Growth* 301, 447 (2007).
- [5] D. Li, M. Sumiya, S. Fuke, D. Yang, D. Que, Y. Suzuki, and Y. Fukuda, *J. Appl. Phys.* 90, 4219 (2001).
- [6] A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, M. -S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer and J. E. Northrup, *Appl. Phys. Lett.* 72(17), 2114 (1998).
- [7] A. Zoroddu, F. Bernardini, and P. Ruggerone, *Phys. Rev. B* 64, 045208 (2001).

【投稿論文・学会発表】

1. Y. Fukuhara *et al.*, accepted for publication in *Phys. Stat. Sol.* (2010).
2. 第69回応用物理学会学術講演会, 「ウェットプロセスを用いたGaN格子極性反転構造の作製」
3. 第56回応用物理学関係連合講演会, 「ウェットプロセスを用いたGaN格子極性反転構造の作製(2): 歪の評価」
4. 第70回応用物理学会学術講演会, 「ケルビン力顕微鏡によるGaN格子極性反転構造の極性判定」
5. 第57回応用物理学関係連合講演会, 「N極性GaNテンプレート上におけるGaN周期極性反転構造の作製」(予定)
6. The 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8), "Lateral patterning of GaN polarity using wet etching process" 他ポスター発表3件