

RF-MBE 法による GaN 薄膜の成長と光学的評価

福田大祐¹・河辺章¹・杉田泰一¹

岡田清彦¹・山田陽一²・田口常正²

¹大学院電気電子工学専攻

²電気電子工学科

RF 窒素プラズマ励起種を用いた分子線エピタキシー法により、サファイア(0001)面基板上へ GaN エピタキシャル成長を行い、成長条件の最適化を試みた。最適化された GaN 薄膜の 4.2 K におけるフォトルミネッセンス測定では、3.471 eV (357.1 nm) の位置に発光半値幅 4.8 meV の鋭い励起子系発光が観測された。この発光線の温度依存性の測定を行ったところ、励起子の局在状態から非局在状態への遷移が 150 K 付近で観測された。また、室温 (290 K) においても強い自由励起子発光が観測された。一方、温度上昇に伴う発光半値幅の広がりを、励起子-L0 フォノン散乱と、励起子-音響フォノン散乱過程を考慮して解析した結果、励起子-L0 フォノン結合定数は約 300 meV と導出され、他の半導体材料と比較して非常に大きいことがわかった。

Key Words: RF-MBE, GaN, localized exciton, photoluminescence, temperature dependence

1. はじめに

光ディスクの高密度化、さらには医療、バイオ技術などへの応用として可視短波長領域で動作する半導体レーザーダイオード (LD: Laser Diode) や発光ダイオード (LED: Light Emitting Diode) が期待されている。そして、これらのデバイスを実現させる材料の候補として、III-V 族ワイドギャップ半導体である窒化ガリウム (GaN) を挙げることができる。

GaN は直接遷移型のバンド構造を有し、室温における禁制帯幅が約 3.4 eV であることから、青色から近紫外域における発光デバイスとして期待できる。現在では、GaN をベースとした高光度・高効率の青色、緑色 LED が実現・商品化されており¹⁾、青紫色 LD においても 35 時間の室温連続発振が報告されている²⁾。このように、ここ最近における GaN を用いた短波長発光素子開発の進展には目覚ましいものがある。

これらの発光デバイスが実現された要因として、GaN の p 型伝導制御の達成が挙げられる^{3,4)}。p 型を得るためには、高品質 GaN の作製が必要であり、この問題は低温バッファ層を形成することにより克服された⁵⁾。しかし、依然として GaN 薄膜の欠陥密度は非常に大きく、これがデバイスの劣化を引き起こす。したがって、長時間室温連続発振等、GaN を用いたデバイスの長寿命化を実現させるためには、更なる欠陥密度の低減化が要求される。

GaN を用いた短波長、高光度 LED、または LD を実現させた成長法は、古くから研究が行われている有機金属化学気相成長 (MOCVD) 法である。また別の成長法として、高純度の薄膜を期待できる、原子層レベルの制御が行える、低温成長が可能である、という特徴を有した分子線エピタキシー (MBE) 法が見直され、その研究が活発に行われている。現在、MBE 法による GaN を用いたデバイスは実用化されるまでに至っていないが、今後のデバイス開発に有望な成長法であると思われる。

一方、GaN における励起子物性に関しては、その研究の歴史が浅く、同じワイドギャップ化合物半導体に属する ZnSe、ZnS の場合と比較して不明な点が多い。励起子のボーア半径が小さく、その結合エネルギーが大きいという特性を有する II-VI 族化合物半導体では、レーザー発振機構における励起子の寄与が指摘されている。GaN の励起子も同様の特性を有していることから、励起子の寄与したレーザー発振機構を期待することができる。したがって、励起子物性の解明が、室温連続発振におけるしきい値電流の低減化等、GaN を用いた発光デバイスの更なる進歩に貢献するものと思われる。

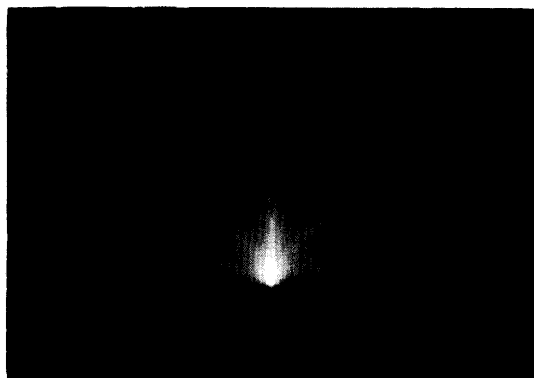
本研究では、V 族源に RF プラズマで励起した窒素を用いる分子線エピタキシー (RF-MBE) 法によりサファイア (0001) 面上に GaN 薄膜を成長し、光学的評価からその最適化を試みた。また最適化された GaN 薄膜における励起子発光の温度依存性の測定を行い、励起子-L0 フォノン

散乱と励起子-音響フォノン散乱過程を考慮した発光半値幅の解析を行ったので報告する。

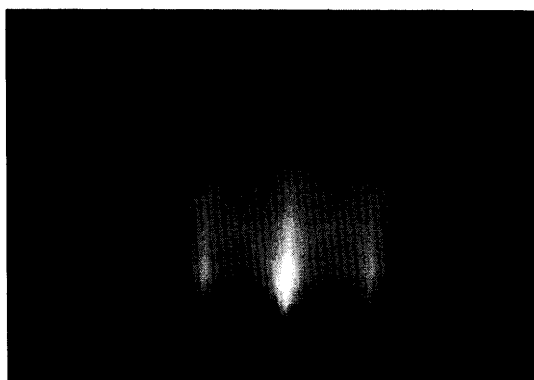
2. 実験

(1) 結晶成長

GaN 薄膜は、V族源に 13.56 MHz の RF プラズマにより活性化した窒素ラジカル(6N)、III族源にエフェュージョンセルからの Ga 分子線(8N)を用いた RF-MBE 法により成長させた。また、成長基板にはサファイア(0001)面を用い、基板処理として、有機溶媒洗浄及び、硫酸、リン酸 1:1 の混合液で 5 分間の煮沸処理を行った。チャンバ内に基板を搬入した後、熱処理を 850 °C で 10 分間行い、続いてサファイアとの格子定数差 (13.6 %) を緩和させるための表面窒化処理を RF 出力 150 W で 20 分間行った。これらの処理後、GaN 薄膜を 6~8 時間成長した。成長終了後には、GaN の熱分解を防ぐ目的で、プラズマ照射を行いながら室温まで降温した。表面に Ga droplet が析出した試料は、GaN 表面を得るために HCl ボイルを行い Ga droplet を除去した。



(a)



(b)

図1. 成長前処理を行ったサファイア基板の RHEED パターン。(a)は熱処理終了時、(b)は窒化処理終了時。

(2) 光学測定

フォトルミネッセンス(PL)測定 of 励起光源には、平均出力 2 mW、発振波長 325 nm の He-Cd レーザを用いた。試料からの発光は、CCD(charge coupled device)を検出器とした分光器により解析した。また温度依存性の測定には、温度可変のクライオスタットを用い、12 K から 290 K までの範囲で行った。

3. 実験結果

(1) GaN 薄膜の成長最適化

図 1(a)、(b)に熱処理及び窒化処理を行ったサファイア基板の RHEED(Reflection of High Energy Electron diffraction)パターンを示す。どちらの RHEED パターンにおいても、表面の平坦性を示すストリークパターンを観測できたが、窒化処理終了後の RHEED パターン(b)におけるストリーク間隔は、熱処理終了後(a)の間隔と比べてわずかに狭くなっていることがわかった。これは、窒化処理により AlN がサファイア表面に生成されたためである⁶⁾。AlN がサファイア表面上に生成されると、GaN との格子不整合による歪みが緩和されることから、高品質な GaN 薄膜を期待することができる。

図 2 に、成長時の Ga フラックス強度を変化させて成長した試料の、4.2 K における PL スペクトルを示す。成長時の Ga フラックス強度が 9.2×10^{-7} Torr と比較的弱

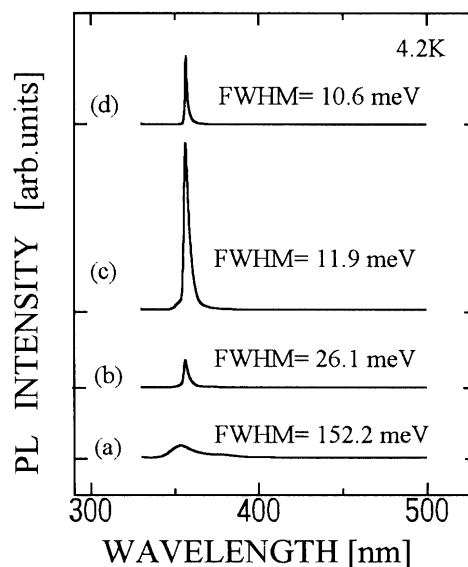


図2. Ga フラックス強度を変化させて作製した GaN 薄膜の PL スペクトル。成長時の Ga フラックス強度はそれぞれ、(a) 9.2×10^{-7} Torr、(b) 1.9×10^{-6} Torr、(c) 2.2×10^{-6} Torr、(d) 2.5×10^{-6} Torr。

い試料の PL スペクトルでは励起子系発光の発光強度が弱く、その発光半値幅も広い。また、Ga フラックス強度を 2.2×10^6 Torr まで上げた時、最も強い励起子系発光が観測された。さらに Ga フラックス強度を 2.5×10^6 Torr まで上げると、Ga droplet による表面荒れが顕著になり、その発光強度の減少が生じた。しかし、その発光半値幅は狭くなっている。このことから、Ga-rich 条件で成長を行なう程、高品質な GaN 薄膜を成長できることがわかった。

図3に、Ga フラックス強度を 2.2×10^6 Torr に固定し、基板温度を変えて成長した GaN 薄膜の PL スペクトルを示す。700 °C の低温で成長した試料の PL スペクトルでは、その結晶性の悪さからバンド端付近の励起子発光はほとんど観測されなかった。これは Ga と N の結合力が大きく、低温では二次元的な成長が起こらないためと思われる。基板温度 900 °C で成長した試料の PL 測定では、発光半値幅 4.8 meV の最も鋭い励起子系発光を観測できたが、950 °C とその値よりも高温で成長した試料の PL スペクトルでは、発光半値幅の増大が観測された。これは GaN の熱分解等の影響かと思われる⁷⁾。

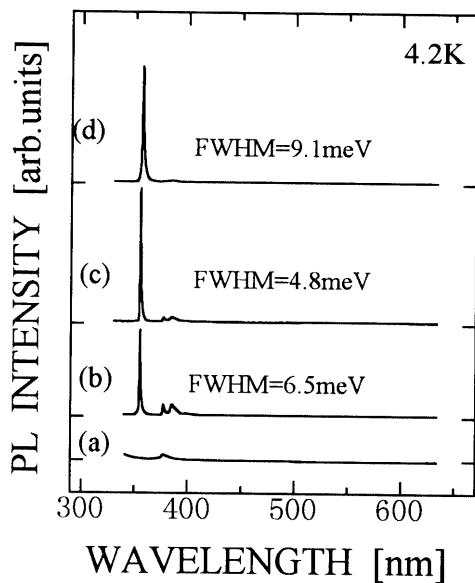


図3. 基板温度を変化させて成長した GaN 薄膜の PL スペクトル。基板温度は、それぞれ(a)700 °C、(b)850 °C、(c)900 °C、(d)950 °C。

(2) GaN 薄膜の PL 温度依存性

図4に、最適化された GaN 薄膜における PL スペクトルの温度依存性を示す。温度上昇に伴い、バンドギャップエネルギーが減少することによる発光ピーク位置のレッドシフト及び発光半値幅の増大が観測された。また、

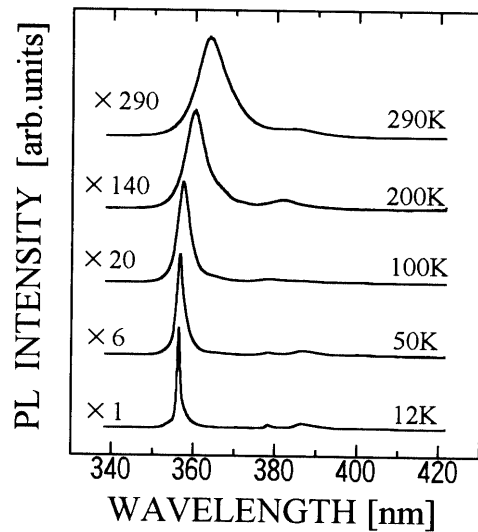


図4. GaN 薄膜の PL スペクトルの温度依存性。

この発光は室温においても観測され、室温(290 K)における発光強度は、低温(12 K)における発光強度の 3.5 %であった。

図5に、この発光ピークエネルギーの温度依存性を示す。これまでに報告されている GaN 薄膜の自由励起子共鳴エネルギーを実線で示した⁸⁾。成長した試料の発光ピーク位置は温度上昇とともに実線の値に近づき、150 K 付近で実線と一致した。以後、室温まで同様の変化を示した。このことから、150 K 付近で励起子の局在状態から非局在状態への遷移が生じているものと考えられる。

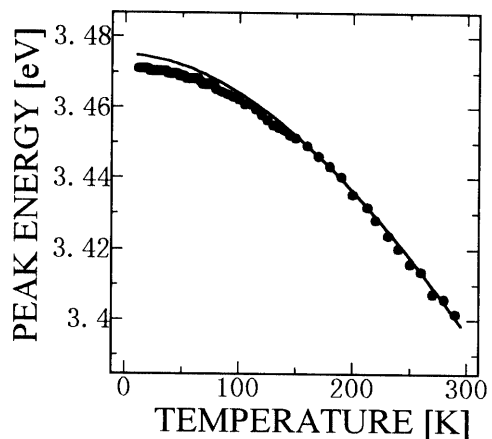


図5. GaN 薄膜の励起子発光ピークエネルギーの温度依存性。(●)は実験データ、実線は報告されている自由励起子共鳴エネルギー

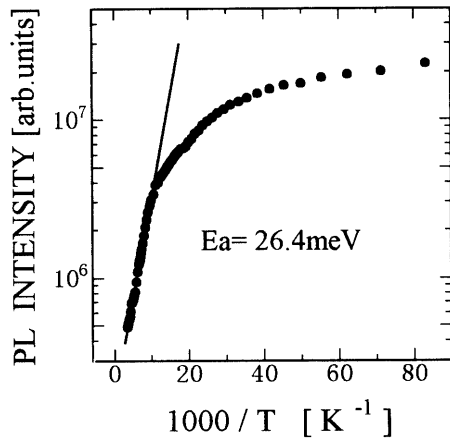


図6. GaN 薄膜の励起子発光強度の温度依存性.

図6に発光強度の温度依存性を示す。最小二乗法により、この発光強度の傾きから活性化エネルギー E_a を求めたところ、 $E_a = 26.4 \text{ meV}$ という値が得られた。この値はこれまでに報告されている GaN の自由励起子結合エネルギー $27 \sim 28 \text{ meV}$ ^{9,10)} と非常に近いことがわかる。

図7に発光半値幅の温度依存性を示す。温度上昇に伴う励起子発光の半値幅(Γ)の広がり、次式を用いて表すことができる¹¹⁾。

$$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma_a T + \Gamma_i \exp\left[-\frac{\langle E_b \rangle}{k_B T}\right] + \frac{\Gamma_{LO}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B T}\right) - 1}$$

ここで、 Γ_0 は結晶構造不完全性に起因した不均一広がり、 Γ_a は励起子と音響フォノンの結合定数、 Γ_{LO} は励起子と縦光学(LO)フォノンの結合定数、 Γ_i は不純物濃度に依存する比例係数であり、 $\langle E_b \rangle$ は結晶内に存在する全ての不純物に対する平均的なイオン化エネルギーを表している。また k_B はボルツマン定数、 $\hbar\omega_{LO}$ はLOフォノンのエネルギーであり、GaNのLOフォノンエネルギーは 92.3 meV とされている¹²⁾。この式から、低温領域においては音響フォノンによる散乱が、高温領域においてはLOフォノンによる散乱が支配的になることがわかる。この式を用いて発光半値幅のフィッティングを行った結果、 $\Gamma_0 = 4.50 \text{ meV}$ 、 $\Gamma_a = 0.245 \text{ meV/K}$ 、 $\Gamma_{LO} = 300 \text{ meV}$ という値が得られ、その解析結果を図7に実線で示す。第3項の不純物散乱の項は無視した。ここで、 $50 \text{ K} \sim 150 \text{ K}$ における実験データと理論計算結果とのずれは、励起子の局在状態から非局在状態への遷移が影響していると

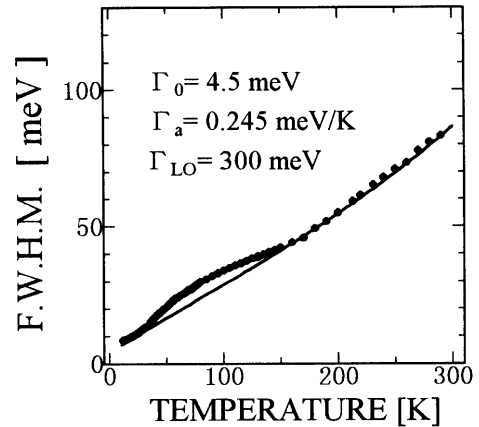


図7. GaN 薄膜の発光半値幅の温度依存性. 実線は理論計算結果を示す.

思われる。

音響フォノンと励起子の結合定数 Γ_a は結晶性に依存し、求められた Γ_a が 0.245 meV/K と大きいことより、作製した GaN 薄膜における励起子発光は、格子不整合による歪み及び格子欠陥による散乱の影響を大きく受けていることがわかる。

LOフォノンと励起子の結合定数 Γ_0 は物質固有の値であり、 300 meV という値は他の半導体材料と比較して非常に大きい。例えば、そのイオン結合性が大きいことからLOフォノンによる散乱を受けやすいとされているII-VI族ワイドギャップ化合物半導体であるZnSe及びZnSでさえ、励起子とLOフォノンの結合定数 Γ_{LO} は、それぞれ 60 meV ¹³⁾及び 108 meV ¹⁴⁾とされている。それでも自由励起子が室温において安定に存在できる原因として、GaNのLOフォノンエネルギーが 92.3 meV と非常に大きいことが挙げられる。LOフォノンのエネルギーが大きすぎるため、室温においてもほとんどLOフォノンは活性化されない。そのためLOフォノンによる散乱が少なく、自由励起子は室温においても安定に存在することができる¹⁵⁾。

一般に、自由励起子が安定に存在できる条件として、励起子結合エネルギーがLOフォノンのエネルギーよりも大きいことが必要であると説明されている。しかし、GaNのようにLOフォノンのエネルギーが非常に大きい半導体の場合、これは成り立たない。同じワイドギャップ化合物半導体であるZnSにおいてもLOフォノンエネルギーが約 42 meV 、励起子結合エネルギーが 36.3 meV であるにもかかわらず、室温における自由励起子発光が観測されている¹⁶⁾。

4. まとめ

RF-MBE 法により作製した GaN 薄膜における成長条件最適化についての検討を行った。作製した試料の PL 測定では、Ga-rich 条件で成長させる程、鋭い励起子系発光を観測できた。また、最適成長条件で成長した試料の 4.2 K における PL 測定では、発光半値幅 4.8 meV の鋭い局在励起子発光が 3.471 eV (357.1 nm) に観測された。この発光における温度依存性では、励起子の局在状態から非局在状態への遷移が 150 K 付近で生じていることがわかった。また、室温でも自由励起子発光が観測でき、強い発光強度を示した。発光半値幅の解析から、励起子と LO フォノンの結合定数は約 300 meV と導出された。それにもかかわらず GaN の自由励起子が室温 (290 K) においても存在できる原因として、LO フォノンエネルギーが 92.3 meV と非常に大きく、室温 ($k_B T = 26$ meV) においても LO フォノンが活性化されないことが挙げられる。

謝辞: 本研究の一部は、徳山科学技術振興財団の援助により行われた。記して謝意を表する。

参考文献

- 1) S. Nakamura et al., Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 797 (1995).
- 2) S. Nakamura, IEICE technical report, 31 (1996).
- 3) A. Amano et al., Jpn. Appl. Phys. **28**, 2112 (1991).
- 4) S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 139 (1991).
- 5) S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 1705 (1991).
- 6) N. Grandjean et al., Appl. Phys. Lett. **69**, 2071 (1996).
- 7) S. Guha et al., Appl. Phys. Lett. **69**, 2879 (1996).
- 8) H. Teisseyre et al., J. Appl. Phys. **76**, 2429 (1994).
- 9) D. Kovaliev et al., Phys. Rev. B **54**, 2518 (1996).
- 10) B. Monemar, Phys. Rev. B **10**, 676 (1974).
- 11) J. Lee et al., Phys. Rev. B **33**, 88 (1986).
- 12) A. Wyszolok et al., Proceeding of Int. Symp. on Blue Laser and LED's 492 (1996).
- 13) N. T. Pelekanos et al., Phys. Rev. B **45**, 6037 (1992).
- 14) S. Nakamura et al., Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L491 (1997).
- 15) S. Chichibu et al., J. Appl. Phys. **79**, 2784 (1996).

(1997. 4. 15 受理)

OPTICAL PROPERTIES OF GaN EPITAXIAL FILMS GROWN BY RF-MBE

Daisuke FUKUDA, Akira KAWABE, Taiichi SUGITA
Kiyohiko OKADA, Yoichi YAMADA, and Tsunemasa TAGUCHI

GaN epitaxial films were grown on (0001)-oriented sapphire substrates by molecular-beam epitaxy. A sharp excitonic luminescence with a linewidth of 4.8 meV at 4.2 K was observed from the GaN film grown under optimized condition. It was found from temperature dependence of the excitonic luminescence that the thermal population from localized to extended (free) states of excitons occurred at about 150 K. The free-exciton luminescence was observed even at room temperature (290 K). Temperature-dependent broadening of luminescence linewidth was analyzed by considering the scattering processes of excitons with LO and acoustic phonons.