

# マイクロ波窒素プラズマ励起種を用いた GaN 薄膜の成長と室温励起子発光

岡田 清彦\*・甲斐 綾子\*\*・山田 陽一\*\*・田口 常正\*\*  
谷口 人文\*\*\*・佐々木 史雄\*\*\*\*・小林 俊介\*\*\*\*・谷 俊朗\*\*\*\*

Room-temperature exciton luminescence from GaN films fabricated by  
microwave-excited N plasma epitaxial growth

K. OKADA\*, A. KAI\*\*, Y. YAMADA\*\*, T. TAGUCHI\*\*  
H. TANIGUCHI\*\*\*, F. SASAKI\*\*\*\*, S. KOBAYASHI\*\*\*\* and T. TANI\*\*\*\*

\*,\*\*Department of Electrical and Electronic Engineering, Yamaguchi University, 2557  
Tokiwadai, Ube, Yamaguchi 755, Japan

\*\*\*Fujisawa Laboratory, Tokuyama Corp., 2023-1 Endo, Fujisawa, Kanagawa 252, Japan

\*\*\*\*Electrotechnical Laboratory, 1-1-4 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

## Abstract

Gallium Nitride (GaN) films with a hexagonal structure were grown on aluminum nitride (AlN) substrates in gallium and nitrogen plasma excited by microwave power. The photoluminescence properties of the GaN films were studied at various temperatures as well as various excitation densities. A strong ultraviolet emission, which consisted of two components, was observed even at room temperature. On the basis of the spectral position as well as its temporal behavior, the origin of the two components was attributed to the radiative recombination of free and localized excitons.

## 1. はじめに

III-V 族化合物半導体である窒化ガリウム (GaN) は、直接遷移型のバンド構造を有し、室温で広いバンドギャップエネルギー (3.39eV)<sup>1)</sup> を有するため、青色から近紫外領域の発光ダイオード (LED) やレーザーダイオード (LD) 等の発光素子材料としてこれまで多くの研究がなされてきた。最近では GaN をベースに用いた

高輝度青色及び緑色 LED が製品化され、以来、この材料系に関する興味がますます高まっている。現在では、紫外 LD の研究開発に向けて国内外で非常に活発に研究が行われている。

GaN 薄膜は、通常、有機金属化学気相成長法 (MOCVD)<sup>2,3)</sup> や分子線エピタキシー法 (MBE)<sup>3)</sup> によってエピタキシャル成長されている。しかしながら、MOCVD 法では、ガリウムを蒸気圧の高い有機金属として用いるために、炭素が GaN 中に不純物として混入する可能性が指摘されている。一方、MBE 法は、原料を分子、原子の状態として取り扱うため、超高真空装置が必要となる。

GaN 薄膜の成長用基板としては、高純度かつ大型な GaN バルク単結晶が得られないため、これまでは主に

\*大学院電気電子工学専攻

\*\*電気電子工学科

\*\*\*株式会社トクヤマ・藤沢研究所

\*\*\*\*電子技術総合研究所

サファイア ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) が用いられてきた。しかしながら、GaN とサファイアとの間には約14%もの大きな格子不整合が存在する。そこで多くの場合、この大きな格子不整合を緩和するために、サファイア基板の上に窒化アルミニウム (AlN) をバッファ層として成長させ、GaN 薄膜の結晶性の向上が計られている<sup>9)</sup>。

本報告で我々は、GaN 薄膜成長に関する新しいエビタキシャル成長法を提案する。この方法はマイクロ波放電による窒素とガリウムのプラズマ化を利用し、それぞれの活性種間の反応をベースとしている。我々は、この方法をマイクロ波窒素プラズマ化学気相成長法 (Microwave nitrogen Plasma Chemical Vapor Deposition; 以下 MPCVD) と名付けた。この MPCVD 法では、原料が高純度な金属ガリウム (Ga) と窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) のみから成り立っているため、成長された GaN 薄膜への不純物の混入の低減化が期待される。また、成長用基板として、高純度な AlN セラミックスを用いた。

特に本研究では、超短パルスレーザを用いた高密度励起効果の測定及びその時間分解分光の測定により、室温においても観測される強い紫外発光の発光機構の解明を試みた。

## 2. 実験

GaN 薄膜の成長は、マイクロ波出力発生源 (2.45 GHz) により生じた窒素プラズマ中で AlN 基板 (楕円クヤマ)<sup>5)</sup> 上に行った。図 1 (a) に本成長装置の概略を示す。図中、分光器はプラズマの発光を測定するために用い、GaN 成長に関するプラズマ励起種の同定を行った。

Ga 源には、高純度金属 Ga (99.9999%) を用い、図 1 (b) に示すように、窒素プラズマ中に AlN 基板と Ga を設置した。反応炉には石英管を用いた。

成長条件は、 $\text{N}_2$  の圧力 4 Torr、 $\text{N}_2$  の流量 500 ml/min、マイクロ波出力は 500 W、成長温度は約 600°C、そして成長レートは約 0.1  $\mu\text{m}/\text{min}$  であった。

結晶構造や結晶性は、X 線回折 (X-ray Diffraction; XRD) と走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy; SEM) を用いて評価した。また、試料からの発光スペクトルは、励起光源に He-Cd レーザ (励起波長 325 nm、励起密度 5 mW/cm<sup>2</sup>) と超短パルスレーザ (励起波長 300 nm、励起エネルギー密度 1.4 mJ/cm<sup>2</sup>、パルス幅 100 fs) を用い、4.2 K、77 K 及び室温において測定した。

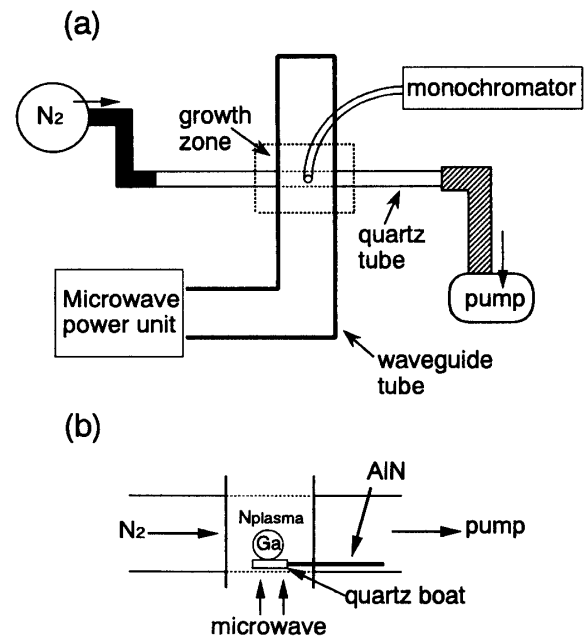


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus. (a) whole system and (b) details of the growth zone.

## 3. 結果と考察

まず、GaN 薄膜成長時におけるプラズマの発光を測定した。マイクロ波出力が 500 W より低いとき、発光スペクトルは、 $\text{N}_2$  分子<sup>6)</sup> の first positive series と second positive series、そして、 $\text{N}_2^+$  イオン<sup>6)</sup> と N 原子<sup>7)</sup> の first negative series の遷移に基づくピークが観測された。マイクロ波出力が 500 W より高い領域では、N 原子のピーク強度が増加し、新しく 403 nm と 417 nm に Ga 原子<sup>8)</sup> によるものと思われる強いピークが現れた。そして、この Ga 原子のピークが観測される条件下でのみ、GaN 結晶が AlN 基板上に成長することが分かった。

AlN 基板上に成長した GaN 試料を X 線回折により評価した結果、その回折ピークは六方晶 GaN と基板として用いた六方晶 AlN によるものを示していた。また、SEM 写真による表面モフォロジーの観察により、成長された GaN 薄膜は多結晶であり、その粒径は約 1~2  $\mu\text{m}$  であることが分かった。

図 2 (a) に、MPCVD 法により AlN 基板上に成長された GaN 薄膜の 4.2 K におけるフォトルミネッセンススペクトルを示す。吸収端付近で、356.3 nm (3.479 eV) にピークを示し、約 89 nm の半値幅を有する強い紫外発光のみが観測された。一方、比較のために MOCVD 法

により成長された試料のフォトルミネッセンススペクトルを図2 (b)に示す。MOCVD法により成長された試料では、原料である有機金属から生じた炭素に関係している2.13eVのCバンドと呼ばれる不純物準位が観測された。このことは、MPCVD法が高純度のN<sub>2</sub>とGaのみを用いているため、成長試料は不純物の混入が抑制された高純度なものであるとを示している。

次に超短パルスレーザを用いた高密度励起効果の測

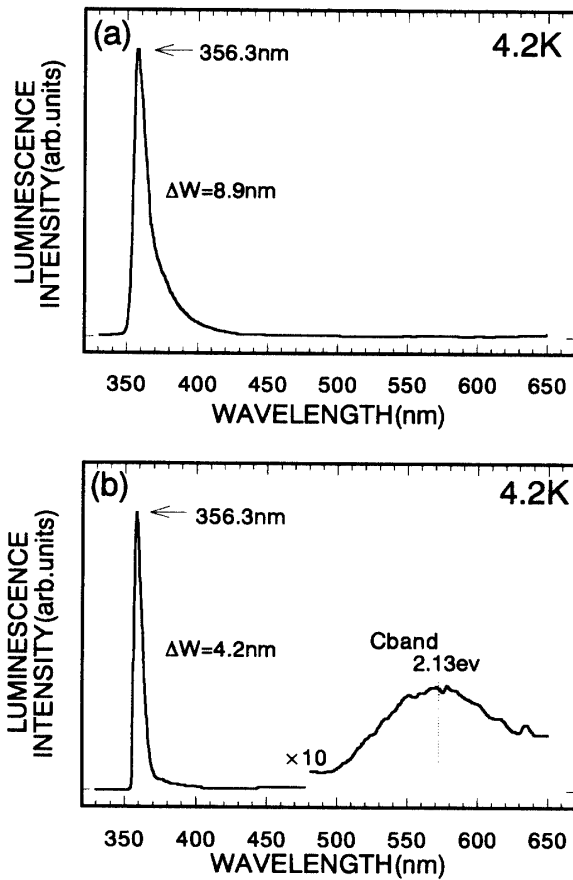


Fig. 2 Photoluminescence spectra at 4.2K of (a) a GaN film grown on AlN by MPCVD and (b) a GaN film on sapphir by MOCVD.

定を行った。図3 (a)及び(b)に示したのは、それぞれ77K及び室温において観測されたGa<sub>2</sub>Nのバンド端付近のフォトルミネッセンススペクトルである。実線で示したスペクトルは励起光源にHe-Cdレーザを用いた場合に、また破線で示したスペクトルは超短パルスレーザを用いて高密度励起した場合に観測されたものである。

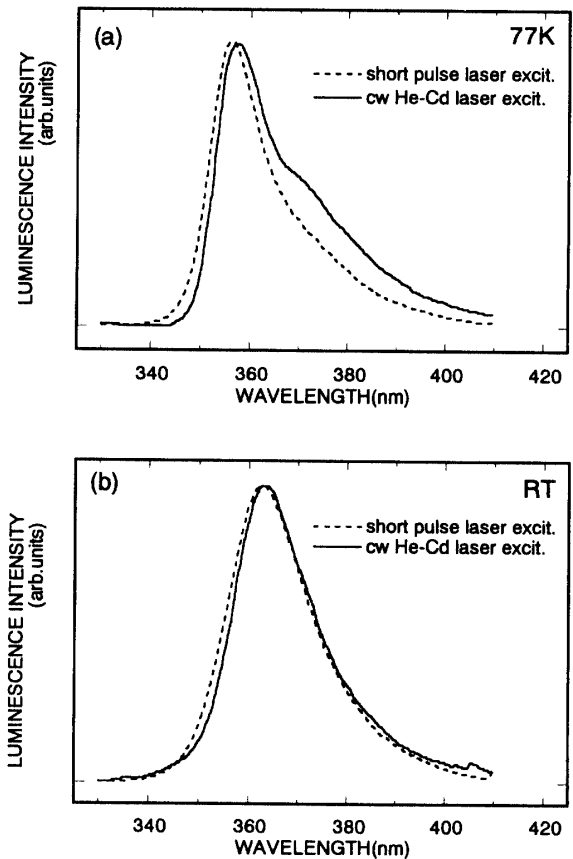


Fig. 3 Photoluminescence spectra of a GaN film at (a) 77K and (b) RT.

まず、図3 (a)に示した2つのスペクトルを比較すると、He-Cdレーザを用いて弱励起下で観測されたスペクトルには少なくとも2つのピークが存在することがわかる。そして、高密度励起下では、その低エネルギー側の成分の高エネルギー側の成分に対する相対強度が減少し、発光スペクトルが短波長側へシフトする様子が観測されている。図3 (b)に示したように、室温においても77K程顕著ではないが同様の傾向が観測されている。また、77Kと室温において弱励起下で観測されたスペクトルを比較すると、その低エネルギー側の成分の相対強度は温度上昇により減少していることが分かる。そこで、各温度に対してこれらのスペクトルの発光ピークエネルギー位置をプロットした結果を図4に示す。図中、白丸はHe-Cdレーザを用いて弱励起下で観測されたもの、また黒丸は超短パルスレーザを用いて高密度励起下で観測されたものである。また、実線で示したのは、反射スペクトルの測定からW. Shan等により導出された自由励起子の共鳴エネルギー位置の温度依存性であり、次式により与えられる<sup>9)</sup>。

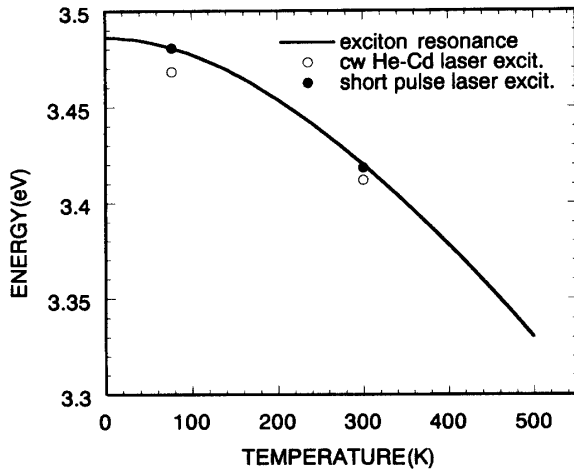


Fig. 4 Temperature dependence of the free-exciton resonance energy of GaN. The open and solid circles represent the peak energies of photoluminescence spectra observed under He-Cd laser and short-pulse laser excitation, respectively.

$$E_{ex}(T) = 3.486 - 8.32 \times 10^{-4} T^2 / (853.6 + T) \text{ eV} \quad (1)$$

この図からも分かるように、高密度励起下で観測された発光スペクトルのピークエネルギー位置は、77K、室温ともにほぼ自由励起子の共鳴エネルギー位置と一致している。従って、その高エネルギー側の発光成分は主に自由励起子の輻射再結合によるものであることがわかる。一方、その低エネルギー側の成分に関しては、高密度励起下でその発光強度が飽和することから、励起子の局在状態に起因したものであると考えられる。また、その低エネルギー側の発光成分の相対強度が77Kから室温への温度上昇に伴い減少することは、局在状態を占有していた励起子の分布が熱的エネルギーにより自由な状態へ活性化されたためであるとして説明される。その局在状態の起源については現段階では明らかにされていない。

そこで、高密度励起下で観測された励起子発光の時間分解分光測定を行った。その結果を図5 (a)及び(b)に示す。この図から明らかのように、励起子発光は単一指数関数減衰を示さず、結果的に次式で示すように二つの指数関数減衰の和によって表されることがわかった。

$$I(t) = A \exp(-t/\tau_{fast}) + B \exp(-t/\tau_{slow}) \quad (2)$$

図中、実線は、測定系の時間分解能を考慮してデコン

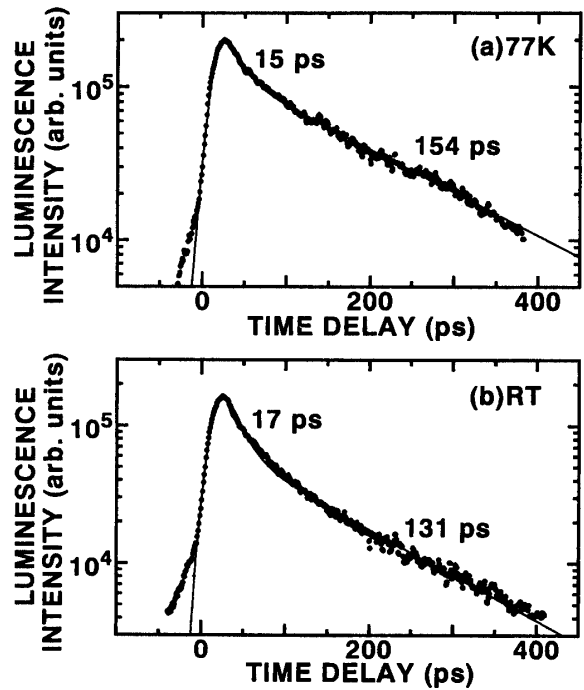


Fig. 5 Time-resolved luminescence of exciton at (a) 77K and (b) RT taken from a GaN film under excitations energy density of 1.4mJ/cm<sup>2</sup>. The solid lines are due squares fits to the experimental data.

ポリューションを行い、実験結果を最小二乗法によりフィッティングした結果、得られたものである。その結果、速い減衰成分及び遅い減衰成分に対する時定数 ( $\tau_{fast}$ 及び  $\tau_{slow}$ )は、77Kではそれぞれ15ps及び154ps、室温では17ps及び131psという値が得られた。一方、二つの減衰成分の強度比 (A/B)を77Kと室温で比較すると、77KにおいてはA/B=1.9であるのに対し、室温ではA/B=3.6であった。このことは、室温では、遅い減衰成分を有する発光の相対強度が減少し、速い減衰成分を有する発光が支配的に現れていることを示している。

従って、前述した結果も踏まえて考えると、その二つの減衰成分は、速い減衰成分が自由励起子によるものであり、遅い減衰成分が局在励起子によるものであるとして説明される。しかしながら、自由励起子の発光減衰に対する時定数は非常に速い値 (15~17ps)を示している。このことは、測定に用いた試料では、生成されたキャリアの非輻射再結合中心への遷移が支配的に生じているためであると考えられる。

ところで、GaNと同様にワイドギャップ半導体に属

し、励起子光物性の研究が進んでいるII-VI族半導体材料系では、励起子が室温においても安定に発光する条件として、励起子の束縛エネルギーがLOフォノンのエネルギーより大きいことが必要であると説明されている。このことは、励起子がひとつのLOフォノンとの散乱により解離されないための条件を意味している。しかしながら、GaNでは励起子束縛エネルギーは22.7 meV<sup>10)</sup>、LOフォノンエネルギーは約90meV<sup>11)</sup>であり、束縛エネルギーよりもLOフォノンエネルギーが圧倒的に大きい。従って、上述した考え方ではGaNの室温励起子発光を説明することができない。この矛盾は、GaNの方がII-VI族半導体に比べて極性が小さいために、励起子とLOフォノンとの結合定数が小さいことに起因したものであると考えることにより説明できるが、今後、励起子発光及び吸収の温度依存性の測定等、より詳細な実験的研究が必要であると考えられる。

#### 4. 結 論

本報告では、GaN薄膜の成長に関して、金属Gaをマイクロ波窒素プラズマ中で反応させ、AlN基板上に成長させる新しい方法を提案した。成長されたGaN薄膜は、六方晶構造を有し、多結晶ではあるが、室温においても強い紫外発光を呈した。その発光は二つの成分からなり、高密度励起効果及び時間分解分光の測定により、自由励起子及び局在励起子の輻射再結合によるものであることがわかった。

室温においても紫外域に強い励起子発光が観測されたことは、紫外波長領域における光デバイスへ応用されるためには重要な要素である。この結果は、マイクロ波窒素プラズマ化学気相法(MPCVD)とAlN基板を用いることがGaN薄膜成長に関して効果的であるこ

とを示している。

#### 5. 参考文献

- 1) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, Appl. Phys. Lett., **64**(1994)1687.
- 2) H. M. Manasevit, F. M. Erdmann and W. I. Simpson, J. electrochem. Soc. **118**(1971)1864.
- 3) S. Yoshida, S. Misawa and S. Gonda, Appl. Phys. Lett. **42**(1983)427.
- 4) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **48**(1986) 353.
- 5) N. Kuramoto, H. Taniguchi and I. Aso, Ceramic Bull. **68**(1989) 883.
- 6) R. W. B. Perse and A. G. Gaydon, The Identification of Molecular Spectra (Wiley, New York, 1963).
- 7) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 71st ed., Ed. D. R. Lide (CRC Press, Boca Raton, FL, 1990).
- 8) W. F. Meggers and R. J. Murphy, J. Reserch Natio. Bure. Stand. **48**(1952) 334.
- 9) W. Shan, T. J. Schmidt, X. H. Yang, S. J. Hwang, and J. J. Song, Appl. Phys. Lett. **66**(1995) 985.
- 10) K. Naniwae, S. Itoh, H. Amano, K. Itoh, K. Hiramatsu and I. Akasaki, J. Cryst. Growth **99**(1990) 381.
- 11) H. Amano, M. Kitoh, K. Hiramatsu and I. Akasaki, J. Electrochem. Soc., **137**(1990) 1639.

(平成7年10月11日受理)