

MBE 法による GaN 単結晶基板上への Ⅲ族窒化物半導体のホモエピタキシャル成長

田邊智之 (電気電子工学専攻)

渡邊肇之 (電気電子工学科)

小野基 (電気電子工学科)

南場康成 (電気電子工学専攻)

倉井聡 (電気電子工学科)

田口常正 (電気電子工学科)

井上孝行 (ジャパンエナジー精製技術センター)

栗田博 (ジャパンエナジー精製技術センター)

Homoepitaxial growth of III-nitride semiconductors on GaN single crystals by MBE

Tomoyuki TANABE (Department of Materials Science and Engineering)

Tadashi WATANABE (Department of Electrical and Electronic Engineering)

Motoi ONO (Department of Electrical and Electronic Engineering)

Yasunari NANBA (Department of Electrical and Electronic Engineering)

Satoshi KURAI (Department of Electrical and Electronic Engineering)

Tsunemasa TAGUCHI (Department of Electrical and Electronic Engineering)

Takayuki INOUE (Japan Energy Corporation)

Hiroshi KURITA (Japan Energy Corporation)

GaN, AlGa_N epilayers and GaN/Al_{0.15}Ga_{0.85}N multiple quantum wells (MQWs) were grown on GaN single crystals by molecular beam epitaxy. The crystalline quality of the GaN and AlGa_N epilayers was investigated by X-ray diffraction and photoluminescence spectroscopy. The crystalline quality and surface flatness of epilayers on GaN(0001) single crystals were superior to those on GaN(000 $\bar{1}$) single crystals. The homoepitaxial GaN layers on GaN(000 $\bar{1}$) single crystals always showed higher residual carrier concentration and have a bad influence on intentional doping of Mg(p-dopant) and Si(n-dopant).

Low temperature photoluminescence spectra of the GaN/Al_{0.15}Ga_{0.85}N MQW exhibited intense QW-related emission peaks. The variation of QW transition energy versus the well thickness (from 2 ML to 18 ML: 1 ML=2.59 Å) indicates the presence of built-in electric field in the wurtzite GaN/Al_{0.15}Ga_{0.85}N heterostructure.

Key Words : MBE, GaN, AlGa_N, GaN/AlGa_N multiple quantum wells, GaN single crystal

1. はじめに

近年、Ⅲ族窒化物半導体を活性層とした高輝度青色、青緑色発光ダイオード(Light Emitting Diode: LED)や紫外レーザダイオード(Laser Diode: LD)が開発・商品化された[1-3]。これら発光素子の成長には、サファイア基板や炭化ケイ素基板などのヘテロ基板が主に用いられている。しかしながら、GaN とヘテロ基板との格子定数差が大きいため、成長させたエピタキシャル薄膜中に高密度の貫通転位($10^8 \sim 10^9$ 個/cm²)が発生してしまう。これらは発光効率に大きく影響するので、横方向成長を利用した ELO(Epitaxial Lateral

Overgrown)技術などの転位減少化に関する研究が多くなされている[4,5]。また、熱膨張係数差が大きいため、エピタキシャル薄膜に反りが生じてしまい、デバイスプロセスで基板が割れやすいといった問題が生じる。

InGa_N 系の LED では、キャリアが In 組成ゆらぎにより生じるポテンシャル最小値に強く局在しているので貫通転位を減少させても発光効率に大きく影響しないことが報告されている[6]。その結果として、貫通転位のような非輻射再結合中心にキャリアが移動することが妨げられる。これに対して LD では、貫通転位はデバイス寿命を減少させるので重要

な問題となる[6]。したがって、GaN 単結晶基板上へのホモエピタキシャル成長によって貫通転位を減少させることが LD 動作を大きく向上させることにつながることは疑いの余地がない。

GaN 単結晶を基板として用いる他の利点は、絶縁性のサファイア基板を使う場合に比べ、GaN は導電性があるため縦型のデバイス設計が可能となることである。また、へき界面が得られるためレーザの共振面が容易に形成できることである。

本論文では、RF-MBE 法による GaN 単結晶基板上へのホモエピタキシャル GaN 薄膜、AlGaIn 三元混晶薄膜の成長および GaN/AlGaIn 多重量子井戸構造の作製について報告する。

2. 実験手順

GaN、AlGaIn 薄膜および GaN/AlGaIn 多重量子井戸構造は分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy:MBE)装置を用いて成長を行った。III 族源には固体金属、V 族源には窒素プラズマを用いた。

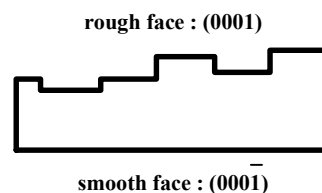
基板に用いた GaN 単結晶は圧力制御溶液成長(Pressure-Controlled Solution Growth: PC-SG)法によって育成されたもので、貫通転位密度は TEM 測定より 10^5 個/cm² 以下である[7]。図 1 に示すように GaN 単結晶は六角形の形状をしており、表面が平坦な面と粗い面からなっている。GaN は結晶軸に対して非対称な結晶構造であるので、結晶軸方向に対して異なる 2 種類の極性を持っている。平坦な面は(000 $\bar{1}$)面であり、粗い面は(0001)面であることを確認している[8]。基板前処理として GaN 単結晶を不純物除去のために王水(硝酸：塩酸=1：3)によりエッチングを行った。GaN 単結晶を成長温度 870°C で 30 分間の熱処理を施した後、結晶成長を行った。GaN と AlGaIn 薄膜の膜厚は 0.5 μ m である。GaN/AlGaIn 多重量子井戸構造は、GaN 井戸層と AlGaIn 障壁層(Al 組成 15%、幅 50 Å)を 50 周期作製させた構造となっている。

X 線回折(X-ray diffraction:XRD)測定には高分解能 4 軸 4 結晶 X 線回折装置(Philips X'Pert MRD)を用いた。

フォトルミネッセンス(Photoluminescence: PL)測定では、励起光源として He-Cd レーザ(325 nm)を GaN 薄膜に、UV-Ar⁺レーザ(257 nm)を AlGaIn 薄膜および GaN/AlGaIn 多重量子井戸構造に用いた。PL スペクトルは 50 cm 分光器を装備した液体窒素冷却



(a) Photograph of GaN single crystal



(b) Schematic description of GaN single crystal

Figure 1 GaN single crystal grown by PC-SG method

CCD(Charge-Coupled-Devices)により検出した。

3. 実験結果

図 2 は GaN 単結晶基板上へ成長させたホモエピタキシャル GaN 薄膜および AlGaIn 三元混晶薄膜の XRD 結果を示している。(0001)面上に成長させたホモエピタキシャル GaN 薄膜のものではメイン回折ピークの高角側にもう 1 つの回折ピークが観測される。低角側の回折ピークは GaN 単結晶基板のもので、高角側の回折ピークがホモエピタキシャル GaN 薄膜の回折ピークである。フィッティングを行った結果を同図に示してあり、半値幅は GaN 単結晶が 53 arcsec. で、ホモエピタキシャル GaN 薄膜が 89 arcsec. である。このように基板とエピタキシャル薄膜とで格子定数が異なるのは、GaN 単結晶の高キャリア密度や高点欠陥密度によるものと考えられる。格子不整合率($\Delta a/a$)は 0.06 % 以下と見積もられる。多くの半導体で見られるこのような自由電子による格子の伸張は、静水圧により生じるバンドギャップの縮小とは反対の現象である。一方、(000 $\bar{1}$)面上のホモエピタキシャル GaN 薄膜においては半値幅が 39 arcsec. の単一の回折ピークのみしか観測されなかった。これより、(000 $\bar{1}$)面上のホモエピタキシャル GaN 薄膜は残留キャリア密度が大きいのではないかと考えられる。

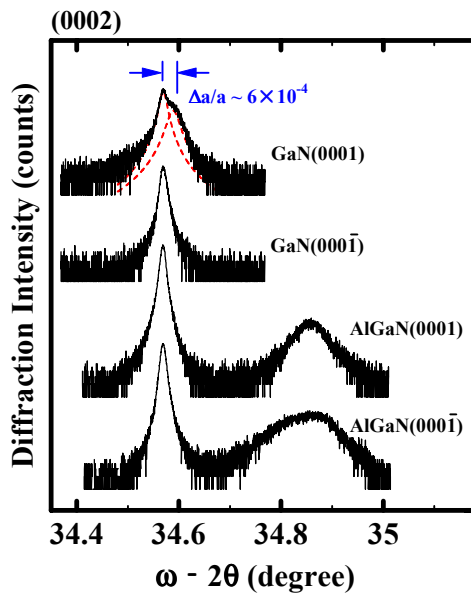


Figure 2 X-ray diffraction scans for (0002) reflection

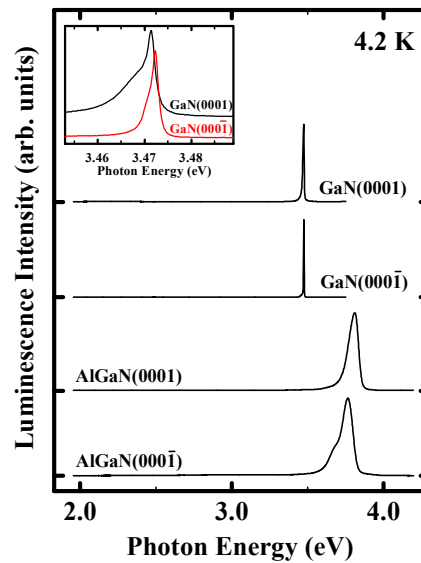
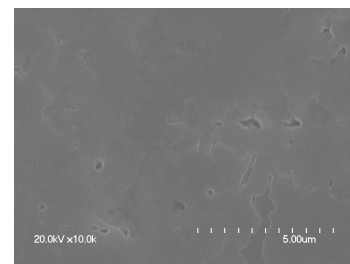


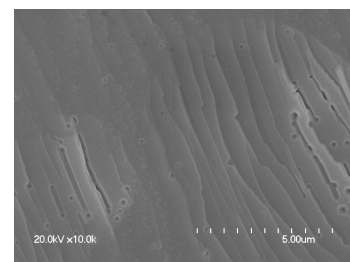
Figure 3 Photoluminescence spectra at 4.2 K

次に、AlGaN 薄膜の結果については Al 組成、X 線半値幅はそれぞれ、(0001)面上のもので 20 %、162 arcsec.であり、そして (000 $\bar{1}$) 面上のものでは 21 %、310 arcsec.であった。(0001) 面上の AlGaN 薄膜の方が (000 $\bar{1}$) 面上のものと比較して X 線回折ピーク強度が強く、半値幅も小さいことから、結晶性の良いものが成長していると考えられる。また、(000 $\bar{1}$) 面上の AlGaN 薄膜は相分離を生じている。よって、(0001)面の方が均一な Al 組成の混晶薄膜を成長できることが分かる。

図 3 に、GaN および AlGaN 薄膜の 4.2 K における PL 測定結果を示す。ホモエピタキシャル GaN 薄膜の PL スペクトルは、どちらの面上でも中性ドナー束縛励起子発光(I_2 線)が支配的であり、深い準位からの発光はきわめて抑制されていることが分かる。発光強度はサファイア基板上的のヘテロエピタキシャル GaN 薄膜と比較して約 2 桁以上大きい。図 3 の挿入図に示すように GaN の発光ピーク位置が (0001)面上と (000 $\bar{1}$) 面上とでは異なっている。これはドナー濃度の増加による電子の擬フェルミ準位の上昇によって、発光波長のブルーシフトを生じさせるバーシュタイン-モス効果(Burstein-Moss Effect)によるものと考えられる。つまり、XRD 結果と同様、(000 $\bar{1}$) 面上のホモエピタキシャル GaN 薄膜の残留キャリア



(a) Homoepitaxial GaN(0001)



(b) Homoepitaxial GaN(000 $\bar{1}$)

Figure 4 Plan-view SEM images of homoepitaxial GaN layers

Sample	FWHM of XRD (arcsec.)	composition x by XRD (%)	PL Peak Energy (eV)	FWHM of PL (meV)	# composition x by PL (%)
GaN Single Crystal	35 ~ 45	—	—	—	—
GaN (0001)	53	—	3.4715	4.3	—
GaN (000 $\bar{1}$)	39	—	3.4702	1.5	—
AlGa \bar{N} (0001)	162	20	3.8131	75	21
AlGa \bar{N} (000 $\bar{1}$)	310	21	3.7693	95	18

#bowing parameter : $b(\text{AlN})=1.3 \pm 0.2 \text{ eV}$ (ref.[7])

Table 1 FWHM of (0002) omega/2theta X-ray peak, chemical compositions calculated from the relaxed lattice parameters, positions of the dominant PL peak, FWHM of PL and chemical compositions calculated from the PL peaks for the epilayers on GaN GaN single crystals

ア密度が(0001)面上のものに比べ大きいことが示唆される。残留キャリア密度が大きいと n 型および p 型伝導制御に影響を及ぼすので少ないほうが望ましい。発光半値幅に関しては(0001)面上のものが 4.3 meV、(000 $\bar{1}$) 面上のものが 1.5 meV である。前述したように、GaN 単結晶の(0001)面は as-grown の状態で表面が粗いので、ホモエピタキシャル GaN 薄膜の結晶性に若干の悪化が生じたものと考えられる。しかしながら、図 4 に示す表面 SEM(Scanning Electron Microscopy) 像より、(0001) 面上と (000 $\bar{1}$) 面上では成長モードが異なることから、表面平坦性にも影響がでてくる。2 次元的に成長する(0001)面上のほうが、3 次元的に成長する (000 $\bar{1}$) 面上のものよりも平坦性が良いことが確認できる。

AlGa \bar{N} 薄膜の PL スペクトルに関しても、深い準位からの発光が抑制された単一の発光ピークが観測された。この発光ピークは中性ドナー束縛励起子によるものと考えられる。発光ピーク位置および発光半値幅はそれぞれ、(0001)面上のものが 3.813 eV、75 meV、そして (000 $\bar{1}$) 面上のものが 3.469 eV、95 meV である。次式を用いると、AlGa \bar{N} の発光ピーク位置から Al 組成比を導出できる。

$$E_{PL} = xE_{\text{AlN}} + (1-x)E_{\text{GaN}} - bx(1-x)$$

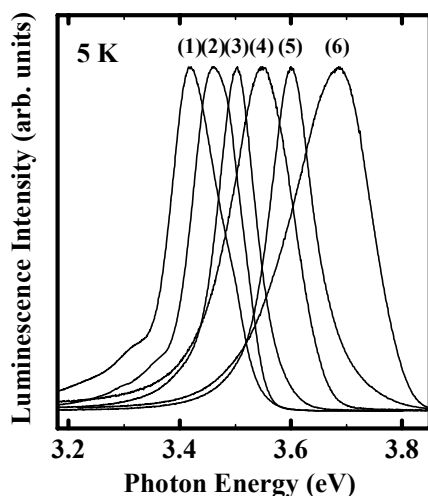
ここで、 E_{PL} は AlGa \bar{N} の発光ピーク位置、

$E_{\text{AlN}}=6.28 \text{ eV}$ 、 $E_{\text{GaN}}=3.50 \text{ eV}$ 、 x は Al 組成比、そして b がボーイングパラメーター(湾曲定数)であり、 $b=1.3 \pm 0.2 \text{ eV}$ を用いた[9]。上式を用いて Al 組成比を導出した結果、(0001)面上のものが 21%、(000 $\bar{1}$) 面上のものが 18% であった。これらの値は XRD 結果の結果とほぼ一致している。

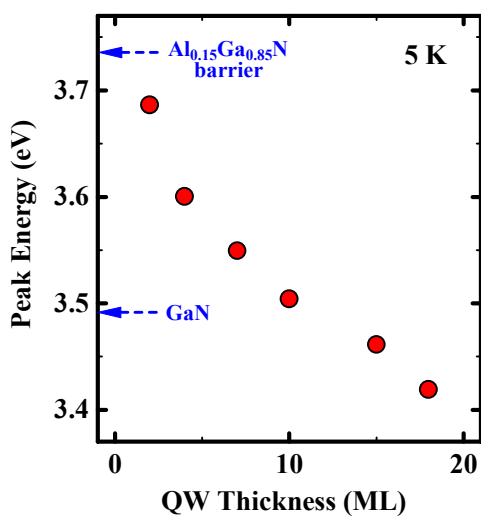
以上の結果から GaN 単結晶上へデバイス構造を作製する場合、(0001)面上にデバイスを作製することが望ましいと考えられる。XRD と PL の結果を表 1 にまとめておく。

前述したように、デバイス作製を目的とする場合、GaN 単結晶の(0001)面上に作製することが望ましい。そこで今回我々は井戸幅の異なる GaN/AlGa \bar{N} 多重量子井戸構造を(0001)面上のみに作製した。井戸幅は 2、4、7、10、15、18 ML(1 ML = 2.59 Å)の 6 種類である。

図 5 は GaN/AlGa \bar{N} 重量量子井戸構造の 5 K における PL 測定結果である。図 5(a)に示すように量子井戸からの強い発光が観測され、障壁層である AlGa \bar{N} の発光は観測されなかった。このことより量子井戸へのキャリアの捕獲が効率良く行われていることが示唆される。また、井戸幅の変化に伴う発光ピーク位置のシフトが観測される。井戸幅と発光ピーク位置の関係を図 5(b)に示す。井戸幅が 10 ML よりも大きいとき、発光ピークエネルギーが GaN のバンドギャップエネルギーよりも大きくな



(a) Photoluminescence spectra of MQW with QW thickness
(1)2 ML (2)4 ML (3)7 ML
(4)10 ML (5)15 ML (6)18 ML



(b) PL peak energy of MQW as a function of the QW thickness

Figure 5 Photoluminescence results of GaN/AlGaIn MQW with various QW thickness

っていることが分かる。これは井戸幅の減少に伴い、量子井戸内に形成される量子準位が高くなったためと考えられる。井戸幅の変化により発光ピーク位置が変化したことからも、この発光が量子井戸からの発光であることが確認することができる。また、井戸幅が 10 ML よりも大きいとき、発光ピークエネルギーが GaN のバンドギャップエネルギーよりも小さくなっている。これは、ウルツ鉍構造の GaN/AlGaIn ヘテロ構造内に存在する内蔵電界 (built-in electric field) によってもたらされる量子閉じ込めシュタルク効果 (QCSE: Quantum-Confined Stark Effect) によるものと考えられる。

4. まとめ

RF-MBE 法を用いて、GaN 単結晶基板上へのホモエピタキシャル GaN 薄膜および AlGaIn 三元混晶薄膜の成長を行った。XRD 測定結果と PL 測定結果は相関性があり、結晶性、表面平坦性から評価すると、GaN 単結晶の(0001) 面の方が成長用基板として有望であることが示唆された。

(0001) 面上のみに井戸幅の異なる GaN/AlGaIn 多重量子井戸構造を作製し PL 測定を行った。その結果、量子井戸からの強い発光を観測し、障壁層である AlGaIn の発光が観測されなかったことから、量子井戸へのキャリアの捕獲が効率よく行われていて、高効率発光デバイスの可能性が示唆された。また、ウルツ鉍構造 GaN/AlGaIn ヘテロ構造に起因する内蔵電界が生じていることが分かった。

謝辞

本研究は、MITI/NEDO/JRCM 高効率電光変換化合物半導体開発(通称“21 世紀のあかり”)プロジェクトの援助を受けて行われたものである。

参考文献

- [1] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 1687
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L74
- [3] "The Blue Laser Diode", S. Nakamura and G. Faslo, Eds. (Springer-Verlag, Berlin, 1997)
- [4] A. Sakai, H. Sunakawa, A. Usui, Appl. Phys. Lett. **71**, 2259 (1997)
- [5] Tsvetanka S. Zheleva, Scott A. Smith, Darren

B. Thomson, Thomas Gehrke, Kevin J. Linthicum, Pradeep Rajagopal, Eric Carlson, Waeil M. Ashmawi and Robert F. Davis, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G3.38 (1999)

[6]S. Nakamura, Semicond. Sci. Technol. **14**,R27(1999)

[7]T. Inoue, Y. Seki, O. Oda, S. Kurai, Y. Yamada and T. Taguchi, phys. stat. sol. (b) 223, 15 (2001)

[8]田邊智之, 南場康成, 久保秀一, 倉井聡, 田口常正, 応用物理学会中国四国支部予稿集, p.69 (2001)

[9]H. Angerer, D. Brunner, F. Freudenberg, O. Ambacher and M. Stulzmann, Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 1504

(平成13年12月27日受理)