

MBE 成長における GaN 薄膜の極性制御

久保秀一 (物質工学専攻)

小西将史 (電気電子工学専攻)

西明恒和 (電気電子工学専攻)

田口常正 (電気電子工学科)

田邊智之 (電気電子工学専攻)

岩田史郎 (電気電子工学科)

倉井聡 (電気電子工学科)

Polarity control of GaN epitaxial layers in MBE growth

Shuichi KUBO (Department of Materials Science and Engineering)

Tomoyuki TANABE (Department of Electrical and Electronic Engineering)

Masafumi KONISHI (Department of Electrical and Electronic Engineering)

Shiro IWATA (Department of Electrical and Electronic Engineering)

Tsunekazu SAIMEI (Department of Electrical and Electronic Engineering)

Satoshi KURAI (Department of Electrical and Electronic Engineering)

Tsunemasa TAGUCHI (Department of Electrical and Electronic Engineering)

The mechanism of polarity control in molecular beam epitaxy (MBE) growth of GaN epitaxial layers has been investigated using N-face of bulk GaN crystal. The (6×6) reflection high-energy electron diffraction (RHEED) reconstruction patterns were observed from GaN epitaxial layers on high-temperature-grown buffer layers over N-face bulk GaN after cooling. On the other hand, the (2×2) RHEED reconstruction patterns were observed from GaN epitaxial layers on In-doped GaN epitaxial layers over N-face bulk GaN after cooling. These results suggest that N-polarity can be reversed to Ga-polarity by In doping but not by the deposition of high-temperature-grown buffer layers.

Key Words: GaN, MBE, lattice polarity, high-temperature-grown AlN buffer layers, In doping

1. はじめに

窒化ガリウム(GaN: gallium nitride)は、室温でのバンドギャップが約 3.4 eV の直接遷移型半導体であり、窒化インジウム(InN: indium nitride)及び窒化アルミニウム(AlN: aluminum nitride)と混晶を形成することにより、可視光から紫外光領域の発光デバイスの作製が可能になる。現在までに、サファイア基板上に有機金属化学気相成長(MOCVD: metal organic chemical vapor deposition)法により、高輝度青色・緑色発光ダイオード(LED: light emitting diode)、青紫色レーザーダイオード(LD: laser diode)が開発、製品化されている^{1, 2)}。MOCVD 法に対して、分子線エピタキシー(MBE: molecular beam epitaxy)法には、原子層レベルの膜厚制御性、反射高エネルギー電子線回折(RHEED: reflection high-energy electron diffraction)による成長中の表面観察が可能、高純度

原料の使用といった特長がある。しかしながら、GaN 系半導体に関しては、MBE 法で作製した発光

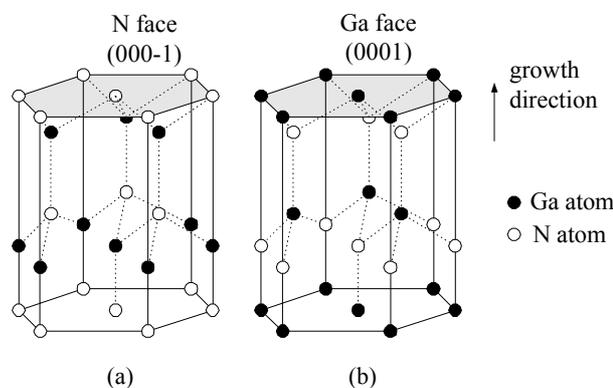


Figure 1 The wurtzite crystal structures of (a) N-polarity and (b) Ga-polarity GaN.

デバイスの性能は、製品化レベルには至っていない。MBE 法では無極性のサファイア基板上において、図 1(a)に示すような不安定な N 極性の結晶の成長が支配的になることが要因であった³⁾。最近になり、高温 AlN バッファ層堆積⁴⁾、In ドープ⁵⁾により、MBE 法でも図 1(b)の安定な Ga 極性を有する薄膜が得られることが判明し、それに伴い薄膜の結晶性も向上した。しかし、これらの極性制御の機構は明らかにされていない。成長条件を効率良く最適化していくためにはこれら極性制御の機構を充分考慮する必要があり、解明が不可欠である。本研究では、均一な N 極性を有するバルク GaN 単結晶の N 面上に GaN 薄膜の成長を行い、サファイア基板上における極性制御の機構について考察した。

2. 実験

2.1. 結晶成長

圧力制御溶液成長(PC-SG: Pressure-Controlled Solution Growth)法⁶⁾で作製されたバルク GaN 単結晶の N 面上に、RF プラズマ(13.56 MHz)を活性窒素源に用いた MBE 法により GaN 薄膜の成長を行った。バルク GaN 単結晶を室温で王水により 10 分間エッチングし、成長室内に搬送後、窒素ガス雰囲気中において基板温度 875°C で 30 分間熱処理を行い、結晶成長を開始した。

(1) 高温 AlN バッファ層堆積

Al セル温度 1130°C、窒素流量 1.5 sccm、RF プラズマ出力 350 W に設定し、基板温度 870°C で高温 AlN バッファ層を 20 分間堆積した。高温 AlN バッファ層堆積時における Al フラックスは 2.4×10^{-7} Torr、窒素フラックスは 4.5×10^{-5} Torr であった。高

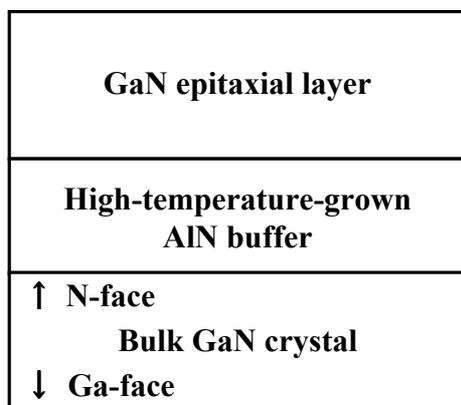


Figure 2 Schematic diagram of GaN epitaxial layer on high-temperature-grown AlN buffer layer over N-face of bulk GaN crystal in this work.

温 AlN バッファ層堆積後、Ga セル温度 960°C、窒素流量 1.5 sccm、RF プラズマ出力 350 W に設定し、基板温度 870°C で GaN 薄膜成長を 2 時間行った。GaN 薄膜成長時における Ga フラックスは 3.0×10^{-7} Torr、窒素フラックスは 4.5×10^{-5} Torr であった。試料構造の断面図を図 2 に示す。

(2) In ドープ

Ga セル温度 930°C、In セル温度 730°C、窒素流量 1.5 sccm、RF プラズマ出力 350 W に設定し、基板温度 700°C で In ドープ GaN 薄膜の成長を 2 時間行った。In ドープ GaN 薄膜成長時における Ga フラックスは 1.5×10^{-7} Torr、In フラックスは 9.4×10^{-8} Torr、窒素フラックスは 4.5×10^{-5} Torr であった。In ドープ GaN 薄膜成長後、Ga セル温度 960°C、窒素流量 1.5 sccm、RF プラズマ出力 350 W に設定し、基板温度 870°C で GaN 薄膜の成長を 1 時間行った。GaN 薄膜成長時における Ga フラックスは 3.0×10^{-7} Torr、窒素フラックスは 4.5×10^{-5} Torr であった。試料構造の断面図を図 3 に示す。

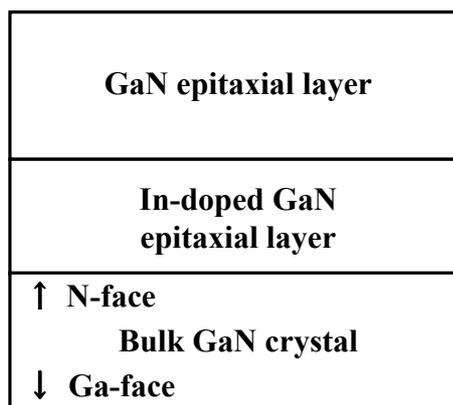


Figure 3 Schematic diagram of GaN epitaxial layer on In-doped GaN epitaxial layer over N-face of bulk GaN crystal in this work.

2.2. 極性の評価

MBE 成長した結晶に関しては、いかなる欠陥のない理想的な表面であっても、結晶表面の構造は結晶を切断して得られる結晶面とは一致しない。これは表面上の原子は片側が真空層に接しているため原子配列の自由度が結晶中に比べて極めて大きくなり、この結果として基板降温時に表面原子が大きく変位するからである。こうして起こる表面構造変化のことを表面再構成と呼ぶ。N 極性 GaN 薄膜と Ga 極性 GaN 薄膜とでは、表面再構成の種類が異なる³⁾。このため表面再構成を観察することにより、

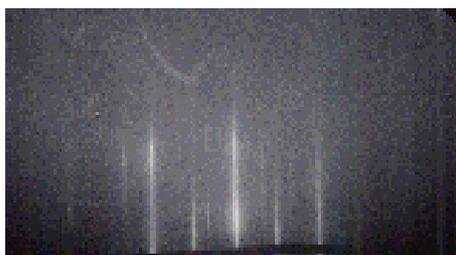
極性の同定が可能になる。

本研究では、成長終了基板降温後 200°Cでの表面再構成を RHEED により観察し、薄膜の極性を評価した。表面再構成は基板降温時の成長室内の雰囲気大きく影響される。N 極性特有の(3×3)等の表面再構成は層離脱により起こり、反応性の高い窒素が過剰に存在する雰囲気では起こりにくいことが報告されている⁷⁾。このため本研究では、窒素プラズマ雰囲気中ではなく、窒素ガス雰囲気中で基板降温を行った。

3. 結果

(1) 高温 AlN バッファ層堆積

図4に高温 AlN バッファ層堆積を行った後に成長した GaN 薄膜からの 200°Cにおける RHEED パターンを示す。電子線入射方向[11-20]及び[1-100]のパターンより、(6×6)の表面再構成が起きていることが確認された。この(6×6)の表面再構成は、GaN では N 極性^{3,8)}特有のものであることが報告されており、得られた薄膜の極性は N 極性であることが示唆された。



(a)



(b)

Figure 4 RHEED patterns from GaN epitaxial layer on high-temperature-grown AlN buffer layer over N-face of bulk GaN crystal after cooling, taken with (a) [11-20] and (b) [1-100] azimuth incidence.

(2) In ドープ

図5に In ドープ GaN 薄膜成長を行った後に成長した GaN 薄膜からの 200°Cにおける RHEED パター

ンを示す。電子線入射方向[11-20]及び[1-100]のパターンより、(2×2)の表面再構成が起きていることが確認された。この(2×2)の表面再構成は、GaN では Ga 極性³⁾特有のものであることが報告されており、得られた薄膜の極性は Ga 極性であることが示唆された。



(a)



(b)

Figure 5 RHEED patterns from GaN epitaxial layer on In-doped GaN epitaxial layer over N-face of bulk GaN crystal after cooling, taken with (a) [11-20] and (b) [1-100] azimuth incidence.

4. 考察

以上の結果より、バルク GaN 単結晶の N 面上では、高温 AlN バッファ層堆積を行っても Ga 極性への極性制御は起こらないが、In ドープを行うことにより Ga 極性への極性制御が起こることが分かった。

サファイア基板上で Ga 極性への極性制御が起こる機構として大きく3つの可能性が考えられる。極性の逆転、混在している III 族極性領域の優先的な成長、そしてサファイア界面での構造変化である。

まず高温 AlN バッファ層堆積の結果に関して考察を行う。均一な N 極性表面上では Ga 極性の薄膜が得られなかったという結果から高温 AlN バッファ層に極性を逆転させる効果はないと考えられる。サファイア基板上ではサファイア表面窒化を行ったとしても高温 AlN バッファ層堆積を行うことにより Ga 極性の薄膜を得ることができる。サファイア表面窒化に関しては、窒化される表面は不均一になりやすいという報告があり⁹⁾、窒化後成長した

GaN 薄膜には Ga 極性領域が混在している可能性は高い。つまり、高温 AlN バッファ層堆積時に Al 極性領域が優先的に成長するために、その上の GaN 薄膜が Ga 極性になると考えることができる。また本研究からでは、サファイア界面での構造変化によるという機構の可能性も排除できない。

次に In ドープの結果に関して考察を行う。均一な N 極性表面上においても Ga 極性の薄膜が得られたという結果から In ドープには極性を逆転させる効果があると考えられる。つまりサファイア基板上においても N 極性から Ga 極性への逆転が起こることによって、Ga 極性の薄膜が得られると考えられる。極性逆転の機構に関しては不明であるが、In の蒸気圧の高さから In の 2 原子層等の導入によるものとは考えにくく、むしろ In 原子の離脱によって起こる構造変化等に起因する可能性が高い。

5. まとめ

サファイア基板上での GaN 薄膜の MBE 成長における極性制御について、バルク GaN 単結晶の N 面上に成長を行い、考察した。その結果、高温 AlN バッファ層堆積による極性制御は、III 族極性領域の優先的な成長、もしくはサファイアとの界面における構造変化に起因することが分かった。これに対して、In ドープによる極性制御は N 極性が Ga 極性に逆転して起こることが示された。

謝辞

本研究は、METI/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。

バルク GaN 単結晶を御提供頂いた(株)ジャパンエナジー精製技術センターの井上孝行氏、栗田博氏に感謝致します。

参考文献

- 1) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 1687.
- 2) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada and T. Murai: Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) L1332
- 3) A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer and J. E. Northrup: Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 2114.
- 4) X.-Q. Shen, T. Ide, S.-H. Cho, M. Shimizu, S. Hara, H. Okumura, S. Sonoda and S. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L16.

- 5) S. Sonoda, S. Shimizu, K. Balakrishnan and H. Okumura: J. Cryst. Growth. **209** (2000) 364.
- 6) T. Inoue, Y. Seki, O. Oda, S. Kurai, Y. Yamada and T. Taguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 2394.
- 7) S. Kubo, S. Kurai and T. Taguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) L1297.
- 8) A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, J. Neugebauer and J. E. Northrup: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 3934.
- 9) S. Shimizu, Y. Suzuki, T. Nishihara, S. Hayashi and M. Shinohara: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L703.

(平成13年12月27日受理)