



Title	III-V窒化物半導体の分子線結晶成長と評価に関する研究
Author(s)	岩田, 拓也
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3143962
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

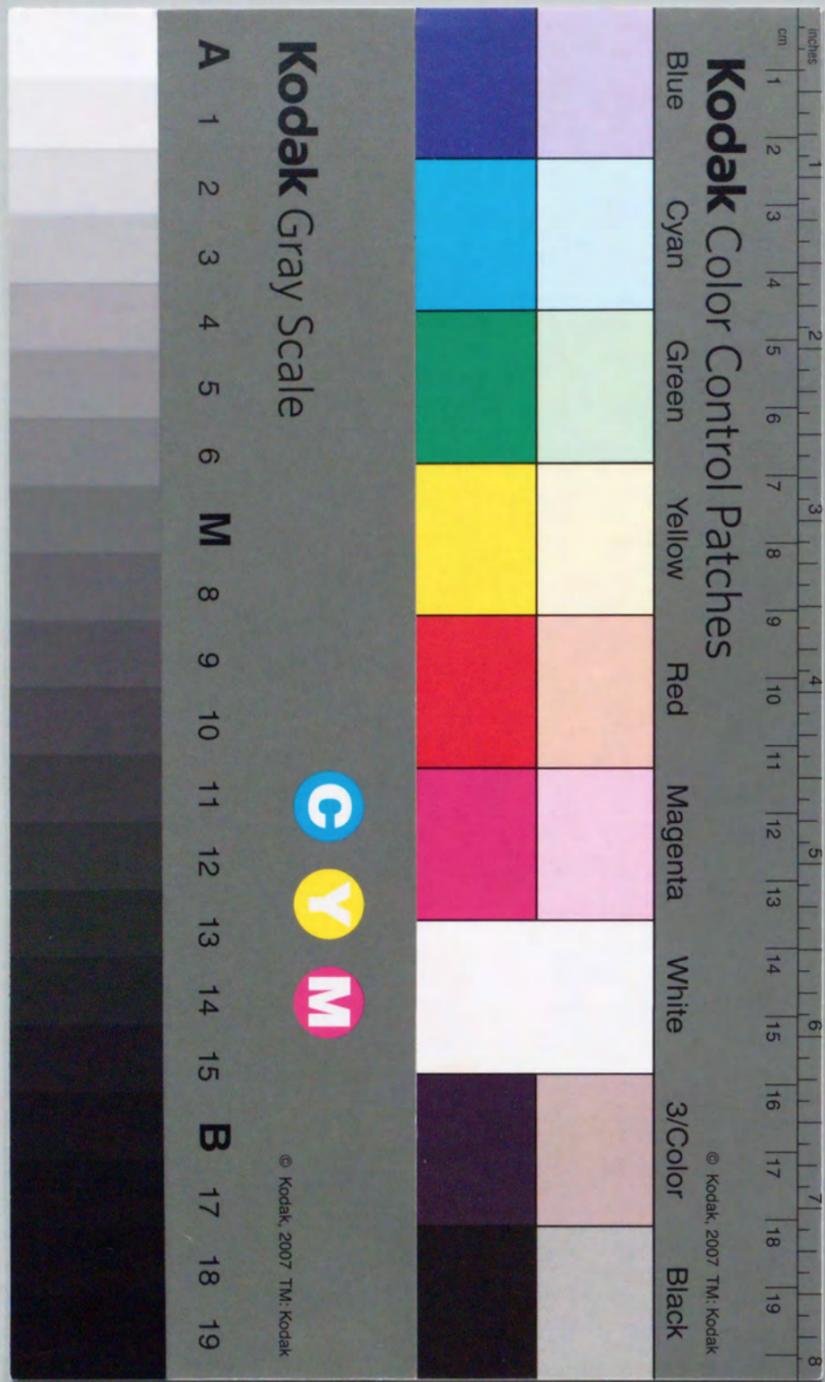
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

III-V窒化物半導体の分子線結晶成長と
評価に関する研究

1998年1月

岩田 拓也



①

III-V窒化物半導体の分子線結晶成長と
評価に関する研究

1998年1月

岩田 拓也

目次

第1章 序論	1
1.1 背景	1
1.2 III-V族窒化物半導体	2
1.3 目的	3
1.4 構成	5
参考文献	7
第2章 実験装置と実験方法及び評価技術	8
2.1 緒言	8
2.2 GS-MBE装置	10
2.3 窒素ラジカル供給装置 (イオン除去ECRラジカルセル)	10
2.3.1 ECRプラズマ	10
2.3.2 イオン除去ECRラジカルセル	12
2.3.3 他のV族供給源	13
2.4 GS-MBE成長	14
2.4.1 GS-MBE成長の概略	14
2.4.2 基板の前処理	15
2.4.3 成長の手順	16
2.5 成長膜の評価	17
2.6 結言	24
参考文献	25
第3章 窒化物半導体の結晶成長と評価	26
3.1 緒言	26
3.2 イオン除去ラジカルセル	26
3.3 サファイアC面基板上へのGaNの成長	28
3.3.1 低温成長GaNバッファ層	28
3.3.2 サファイアC面基板上GaNの表面再配列構造	29
3.3.3 サファイアC面基板上GaNの結晶性評価	32
3.3.4 サファイアC面基板上GaN薄膜の光学的評価	34
3.4 結言	36
参考文献	37
第4章 窒化物半導体V族混晶の結晶成長と評価	38
4.1 緒言	38
4.2 GaN rich GaNP混晶半導体の結晶成長	40
4.2.1 はじめに	40
4.2.2 GaN rich GaNP混晶半導体の結晶成長	40
4.2.3 GaN rich GaNP混晶半導体結晶成長のその場観察	41
4.2.4 GaNP混晶半導体の相分離 (X線回折から)	45
4.2.5 GaNP混晶半導体の相分離 (STM観察から)	47
4.2.6 GaNP混晶半導体の相分離 (光学的測定から)	52
4.2.7 まとめ	56
4.3 GaN rich GaNP混晶半導体の物性	57
4.3.1 はじめに	57
4.3.2 GaN rich GaNP混晶の組成比と歪補正	58
4.3.3 GaN rich GaNP混晶のバンドギャップ	59
4.3.4 まとめ	62

4. 4. GaN rich GaNAs混晶半導体の結晶成長	63
4. 4. 1. はじめに	63
4. 4. 2. GaN rich GaNAs混晶半導体の結晶成長	63
4. 4. 3. GaN rich GaNAs混晶半導体の結晶成長のその場観察	64
4. 4. 4. GaNAs混晶半導体の相分離 (X線回折から)	64
4. 4. 5. まとめ	66
4. 5. GaN rich GaNAs混晶半導体の物性	67
4. 5. 1. はじめに	67
4. 5. 2. GaN rich GaNAs混晶の組成比と歪補正	67
4. 5. 3. GaN rich GaNAs混晶のバンドギャップ	68
4. 5. 3. まとめ	70
4. 6. GaN-GaP系とGaN-GaAs系のBandgap bowing効果とその比較	71
4. 7. 結言	72
参考文献	72
第5章 窒化物半導体の基板依存性	74
5. 1. 緒言	74
5. 2. サファイアc-,a-,r-,m-面基板とLGO基板	76
5. 3. サファイアc-,a-,r-,m-面基板上GaN結晶の評価	78
5. 4. LGO基板上へのGaN結晶成長と評価	81
5. 5. 基板面方位、基板の違いによる発光強度比較	82
5. 6. 結言	83
参考文献	84
第6章 ガラス基板上成長窒化物半導体	85
6. 1. 緒言	85
6. 2. 石英ガラス基板上へのGaN成長	85
6. 2. 1. 熔融石英ガラス基板	85
6. 2. 2. ガラス基板上へのGaN成長実験	86
6. 2. 3. ガラス基板上GaNの結晶性評価	87
6. 2. 4. まとめ	89
6. 3. 石英ガラス基板上高強度発光GaNの光学的特性	90
6. 3. 1. 石英ガラス基板上GaNからの高強度発光	90
6. 3. 2. 石英ガラス基板上GaNのPL特性	92
6. 3. 3. 石英ガラス基板上GaNのPL温度依存性評価	95
6. 3. 4. 石英ガラス基板上GaNの発光メカニズム	100
6. 3. 5. まとめ	101
6. 4. 石英ガラス基板上GaNの電気的特性	103
6. 4. 1. はじめに	103
6. 4. 2. ガラス基板上GaNへのドーピング	103
6. 4. 3. ガラス基板上GaNのドーピング特性評価	105
6. 4. 4. まとめ	106
6. 5. 結言	107
参考文献	107
第7章 結論	108
謝辞	111
研究業績	112

第1章 序論

1. 1. 背景

地球上のほとんど全てのエネルギーは光によってもたらされている。それは、地球のエネルギーの唯一の収入源が太陽光だからである。現在人類がエネルギーとして大きく依存している化石燃料も、古代の動植物が封じ込めた古代の太陽光エネルギーにすぎない。その太陽光エネルギースペクトルは、地球の地上において可視光域にピークをもつが故に、地球上で起こる物理、化学、生物現象はこの可視光域に相当する波長、エネルギーと密接な関係がある。特に人類の可視光に対する進化は、太陽光スペクトルに則した視感度を得るに至り、当然視覚情報主体の現代の情報化社会にまでその影響は及んでいる。それ故、可視域の発光が可能でしかも高い光遷移の量子変換効率をもつ半導体光デバイスの役割は大きい。今、その半導体光デバイスは、広い禁制帯幅をもち直接遷移型であるIII-V窒化物半導体を得て可視光全域をその範中に収め、新しい時代を迎えようとしている。

電子デバイスが、トランジスタの発明以来真空管から半導体への固体化の道をたどったのと同様、光デバイスにおいても真空管、気体封入管から半導体への転換期を現在迎えている。例えば、ようやくmmオーダーになったHe-Neレーザーの小型化が、いともあっさり半導体レーザーによって μm オーダーに小型化し、同時に電池駆動が可能なまでの飛躍的な低消費電力化を実現したのは、トランジスタの起こした変革と同様である。しかし、電子デバイスにおける圧倒的とも言える固体化と比較すると、光デバイスでは、ブラウン管や蛍光灯のように固体化の進まないものが多く存在する。これは、転換期の只中にあることを意味しており、固体化の足かせとなっているものは、半導体のバンドギャップの壁である。現在光デバイス用に実用化されている半導体は、可視光全域をカバーするにはバンドギャップが小さく、青色、緑色などの短波長からの可視光が得られない。これは材料物質のバンド構造の限界が問題であり、その解決には、新しく広いバンドギャップをもつ半導体材料の開発が求められる。現在研究されているワイドバンドギャップ半導体としては、II-VI族化合物半導体、SiC、III-V族窒化物半導体、Cu-Al-(Se,S)系化合物半導体などが上げられるが、そのなかで本研究では、III-V族窒化物半導体に注目し、III-V族窒化物半導体特有の材料特性を探求し、その応用を提案する先駆的な研究を行う。

1. 2. III-V族窒化物半導体

Ga, In, Alと窒素の結晶が大きなバンドギャップを持ち直接遷移型半導体であることから、1970年代から窒化物半導体エピタキシャル薄膜成長の研究がはじまった。この時期を第1期とすると、現在まさに第2期が繁栄の時を向かえている。第1期のブレイクスルーは、1969年Maruskaら⁴⁾が行ったハロゲン化合物を用いるハライドVPE (HVPE; halide vapor phase epitaxy) によってもたらされ、基板上に窒化物薄膜を形成することに成功した。これは、これ以前までのアンモニアガス中の放電により得られていた針状GaN結晶と比較すると格段の進歩であった。それ以来Pankove, Ilegims, Dingle, 青木らによってGaNの物性が詳しく測定され、Pankovらによって青色発光EL (electro luminescence) 素子が作製された⁵⁾。しかし、クラックや表面ラフネスといった結晶構造の問題や伝導型制御性の問題でデバイス応用への障壁が露呈し一時研究が下火になった。本研究を遂行するにあたり、ブレイクスルーの鍵は多分にこの時期その片鱗を見せていたと感じられるが、現在の第2期を迎えるためには、結晶成長技術、原料純度等の周辺技術の進歩を待たざるを得なかった。これほどまでに高度な、有機金属気相成長法 (MOCVD: metal organic chemical vapor deposition)、分子線結晶成長法 (MBE: molecular beam epitaxy) によるエピタキシャル技術が要求された原因は、ホモエピタキシャル成長が可能な基板がなかったことに尽きる。基板との格子定数の異なるヘテロエピタキシャル結晶成長技術は、吉田⁶⁾、赤崎⁷⁾、中村⁸⁾らの低温成長によるバッファ層や、日電グループ (碓井ら)⁹⁾の選択成長を用いた横方向成長による低転位密度化などが挙げられ、窒化物半導体成長のブレイクスルーに貢献している。赤崎¹⁰⁾、中村¹¹⁾らがGaNのp形の伝導型制御に成功してからの窒化物半導体を用いた光デバイスの進歩は目覚ましく、InGaNの高輝度発光特性を利用して、高輝度青色、緑色発光のLED (light emitting device) の実用化¹²⁾や青色LEDと蛍光材を組み合わせた白色LEDの実用化、また400nm紫色半導体レーザーの室温連続発振や10⁴時間を超える400nm紫色半導体レーザーの長寿命化と、最近の4、5年で第2期の窒化物半導体研究の活性化が一気に進められた。しかし、目覚ましい光デバイス応用のその一方で窒化物半導体の材料特性に関する基礎研究は十分なされていないとは言えず、同時に進められている状況にある。

以下にGaNの諸特性を記す¹³⁾。

格子定数	: a 3.160 [Å]
	: c 5.125 [Å]
線膨張係数	: $\alpha_{//}$ 0.559 [10 ⁻⁵ /K] (300-700K)
	: α_{\perp} 0.317~0.35 [10 ⁻⁵ /K] (300-700K), 0.775 [10 ⁻⁵ /K] (700-900K)
フォノンスペクトル	: TO 69.3 [meV], LO 62.3 [meV]
弾性定数	: C11:29.6, C12:13.0, C13:15.8, C33:26.7, C44:2.41 [10 ¹¹ dyne/cm ²]

禁制帯幅	: 3.39~3.503 [eV]
屈折率	: n=2.29
誘電率	: ϵ_{\parallel} =10.4 (E//c), 9.5 (E \perp c) (静電的比誘電率)
	: ϵ_{∞} =5.35 (E//c), 5.35 (E \perp c) (光学的比誘電率)
密度	: 6.095 [g/cm ³]
熱伝導率	: 1.3 [W/cm K]
移動度 (電子)	: 900 [cm ² /V s]
(正孔)	: 400 [cm ² /V s]
飽和ドリフト速度	: 2.7 \times 10 ⁷ [cm/s]
絶縁破壊電界	: 2.0 \times 10 ⁶ [V/cm]
融点	: 1727 [°C]
密度	: 6.10 [g/cm ³]
ドナー準位深さ	: 42 [meV]
アクセプタ準位深さ	: 160 [meV]

GaNは、格子定数が小さく、結合エネルギーが大きい、融点が高く熱的安定性が高く1000°C以下の真空中でも安定であり、熱燐酸を除く酸、アルカリに対してエッチングされない。ちなみに、200°Cの熱燐酸では、1 μ m/minのエッチングレートである。このためエッチングを多用するデバイスプロセスにまだまだ多くの問題を抱えている。さらに、六方晶の結晶構造を有することからデバイスプロセスに不可欠な劈開が困難である問題も大きい。また、バンドギャップ、熱伝導率、絶縁破壊電界、飽和ドリフト速度が大きいという特色があるが、移動度は従来のIII-V族化合物半導体には及ばない¹⁴⁾。上記の物性値なかで、禁制帯幅などの報告値が未だに幅をもっていることがわかる。これは、測定試料をいかにして作製したかに依存してしまっているため、ここでもヘテロエピタキシャル成長を余儀なくされる影響がみられ、結晶成長段階での問題点がまだまだ多いことを示している。

1. 3. 目的

本研究の目的は、III-V窒化物系材料のMBE法によるエピタキシャル成長から、新しい応用を検討するために、未知のV族混晶や各種基板上MBE成長に与える影響を調べ、その材料特性を明らかにすることにある。

図1.1は、記載されたそれぞれの半導体のバンド長とバンドギャップエネルギーの値をプロットしたものである。現在までに半導体レーザーに実用化されている光デバイス材料は、As系P系III-V族化合物半導体のみで、その混晶を含めた得られるバンドギャップの範囲は図1.1に示す通り赤色までで、青色、緑色の実現が夢であった。しかし、窒化物半導体を用いると、従来のIII-V族化合物半導体では実現し得なかった可視光全域での発光が可能となるため、今後光デバイス材料として広く用いられるIII-V窒化物半導

体であるが、結晶成長の難しさから、未だに解明されていない材料特性も多い。結晶成長の難しさの原因は、ホモエピタキシャル成長が可能な基板がないためであり、それ故、窒化物半導体は、ヘテロエピタキシャル成長技術の研究が盛んに行われてきた。現在は13.6%もの大きな格子定数差があるサファイア基板上のヘテロエピタキシャル成長GaNによってレーザーダイオード (LD) が作製され、室温連続発振を達成するに至っている。¹⁻³⁾

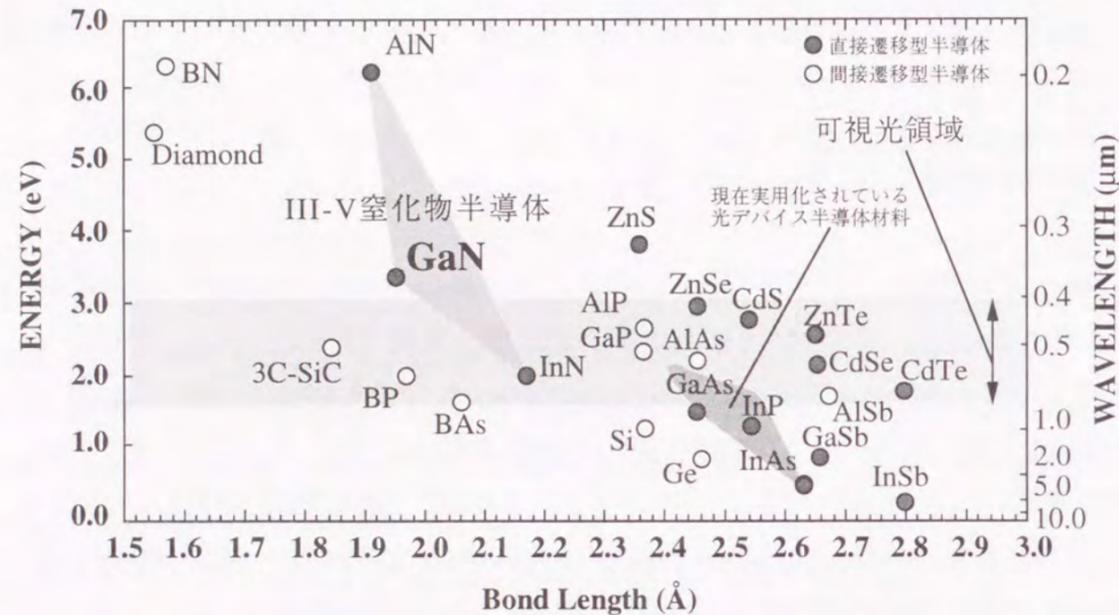


図1-1 各種半導体のボンド長とバンドギャップエネルギーの値

しかし、この窒化物半導体の材料系は、LDへの応用に不可欠なGaNとそのIII族混晶InGaN, AlGaInしか、詳細な研究が行われていない。そこで、本研究の前半部分において、制御性のよいMBEの利点を生かしたIII-V窒化物系とIII-V燐系、III-V砒素系半導体との混晶の結晶成長を行い、少ない格子不整合で大きくバンドギャップを変化させる新しいバンドエンジニアリングの可能性を探るために、この系の大きな特徴であるBandgap bowingパラメータを明らかにする。また、後半では、窒化物半導体光デバイス応用を可能にした根源的な問題である、結晶中の高い転位、欠陥密度をもつ薄膜でも強い発光を示すという特異な現象を研究することにより、新しい光デバイス応用への可能性を見いだすことを目的とした。

1.4. 構成

本論文は7章からなり、第2章で実験装置と実験方法及び評価技術を、第3章では結晶成長実験の結果について、第4章では第3章の結果を利用した結晶成長、第5章から第6章にかけては結晶性と光学的特性に関して議論をしている。以下に各章の概略を述べる。

第2章 実験装置と実験方法及び評価技術

GS-MBE法の装置の構成や活性窒素の供給系について述べるとともに、プラズマプロセスの概略について述べる。また、各章に共通する実験方法、評価法について述べる。

第3章 窒化物半導体の結晶成長と結晶性の評価

窒化物半導体成長の基本になるGaNの成長を取り上げ、その成長の特性、結晶性の成長条件依存性を明らかにする。GaNのGS-MBE成長条件と結晶性の関係に関する研究は一部のグループで行われているが、セル先端の磁場によるイオン除去を行ったGaN成特性と結晶評価についての研究はほとんどなされていない。ここでは、サファイア基板上GaNの成長条件の最適化を行い、その結果得られたGaN薄膜のXRD測定、キャリア濃度、PL発光強度、半値幅等の評価の結果について述べる。

第4章 窒化物半導体V族混晶の結晶成長

これまで、まったく試みられていなかった、GaNを多く含むGaNP, GaNAs混晶の結晶成長に取り組んだ。本章では、GaNを多く含むGaNP, GaNAs混晶成長特性に関して述べ、得られたGaNを多く含むGaNP, GaNAs混晶のバンドギャップ変化のパラメータを算出する。

第5章 窒化物半導体の成長基板依存性

GaNを様々な面方位のサファイア基板上をはじめ、種々の基板上に成長し、それぞれのGaN層の結晶性評価、光学的特性評価を行い、結晶構造の光学的特性依存性に関して述べる。

第6章 ガラス基板上成長窒化物半導体

第5章で得た知見により、GS-MBE法によるGaNのガラス基板上成長を行い、その結晶構造特性や光学的特性に関して述べる。また、様々な光学的評価を駆使し、発光機構について述べる。

第7章 結論

本章では、第2章から第7章までの研究結果を総括して結論とする。

参考文献

- 1) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto : Jpn.J.Appl.Phys. 35 (1996) L74.
- 2) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto and H. Kiyoku : Appl.Phys.Lett. 70 (1997) 868.
- 3) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T.Kozaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho : Proc. of ICNS'97, (Oct., 1997, Tokushima, Japan), p.444.
- 4) H.P.Maruska and J.J.Tietjen, Appl.Phys.Lett. 15 (1969) 327.
- 5) H.P.Maruska, D.A.Stevenson and J.I.Pankove : Appl.Phys.Lett., 22 (1973) 303.
- 6) S.Yoshida et al., Appl.Phys.Lett., 42 (1983) 427.
- 7) H.Amano et al., Jpn.J.Appl.Phys., 28 (1989) L2112.
- 8) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto : Jpn.J.Appl.Phys. 30 (1991) L1708.
- 9) A.Usui, H.Sunakawa, A.Sakai and A.Yamaguchi : Jpn.J.Appl.Phys. 36 (1997) L899.
- 10) H.Amano et al., Appl.Phys.Lett., 48 (1986) 353.
- 11) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto : Jpn.J.Appl.Phys. 31 (1992) 1258.
- 12) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto : Jpn.J.Appl.Phys. 64 (1994) 1687.
- 13) 平木昭夫、田口常正 : 高輝度青色発光のための電子材料技術、SCIENCE FORUM (1991)
- 14) 吉田貞史 : 第3回結晶工学セミナーテキスト (1997) JSAP Catalog Number : AP 972331

第2章 実験装置と実験方法及び評価技術

2. 1. 緒言

分子線エピタキシー法(MBE法)は化合物半導体の成長技術のうち代表的なものの中で優れた組成制御性、膜厚制御性をもつ。このとき成長する薄膜は基板結晶と結晶軸がそろっており、これをエピタキシャル成長という。

MBE法は 10^{-10} torr以下の超高真空(UHV)で各元素を蒸発させ分子線として基板上に成長させる方法でありIII-V族化合物半導体成長においてはIII族元素とV族元素を別々のるつば(クヌードセンセル)で加熱し希望する蒸気圧を得、その両方を同時にあらかじめ成長温度にしておいた基板上に成長させる。各セルの前にはシャッターが設けられており、その開閉によって成長の開始終了を制御している。

そして、更にMBE法を改良発展させたのがガスソースMBE法である。

MBE法の主な特徴としては、第一に、超高真空の成長のため成長速度を遅くしても不純物の混入が非常に少なく抑えられるので、遅い成長速度での結晶成長が可能で、原子層オーダーで成長膜厚の制御が出来る。

第二に、MBE法では成長速度が遅いので結晶表面の段さのところで結晶成長が進む。このため結晶表面は成長が進むに伴い原子スケールで平坦な表面が得られる。

第三点は、MBE法では基板温度(成長温度)をほかの液相成長法(LPE法)や気相成長法(VPE法等)に比べ $100\sim 200^\circ\text{C}$ 低く、原子の相互拡散が抑えられる。さらにシャッター制御により成長の開始終了、組成の変化を極めて短時間で行なえる。これによって組成やドーピング特性の変化を急峻にし良好な界面性を得ることが出来る。

第四の特徴は、成長が超高真空中で行なわれるので反射高速電子回折(RHEED)等による”その場観察”が出来る。特にRHEEDは、原子層エピタキシー技術に重要な情報を与えている。

ガスソース分子線を用いた結晶成長方法(ガスソースMBE; GS-MBE)は、固体ソースMBE法とMOVPE法の技術をハイブリッド化した手法である。この方法ではガスソースを用いて原料供給を行い、真空度が 10^{-9} Torr前後の分子流圧力領域で結晶を成長する。GaAs, InPなどのIII-V族半導体のガスソースMBEでは、アルシン(AsH_3)、ホスフィン(PH_3)などの水素化物を熱分解して、 As_2 , P_2 を供給して用いるのが、窒化物半導体のガスソースMBE成長では N_2 が非常に安定でIII族原子との反応が起こらない。そこで、窒素を用いる際に、窒素ラジカルとして供給する方法がとられている。このようなプラズマプロセス

スを用いるMBEをそのプラズマ発生源の違いからECR-MBE、RF-MBEと呼ばれている。本論分では、V族混晶作製のためにアルシン(AsH_3)、ホスフィン(PH_3)を使用するため、狭義のECR-MBEとの表現を避け広義のガスソースMBE(GS-MBE)と呼ぶ。本章では、GS-MBE装置の概略、窒素ラジカル源の特性とGS-MBE成長の概略と実際の手順、本研究を通して利用した評価方法、評価装置について述べる。

2. 2. GS-MBE装置

成長に用いたGS-MBE装置は、窒素ラジカルの供給系を従来のGS-MBE装置に取付けることにより開発したものである¹⁴⁾。したがって、幾つかの原料はクヌードセンセル(K-cell; Knudsen cell)を用い固体原料を蒸発昇華させて供給している。図2-1にその概略図を示す。真空槽は、固体ソースのMBE装置と同じ構成となっている。この装置は成長室と準備室と交換室の3室構成で、交換室、準備室からサンプルを成長室に移送することにより成長室の真空を破ることなくサンプルの出し入れが可能である。

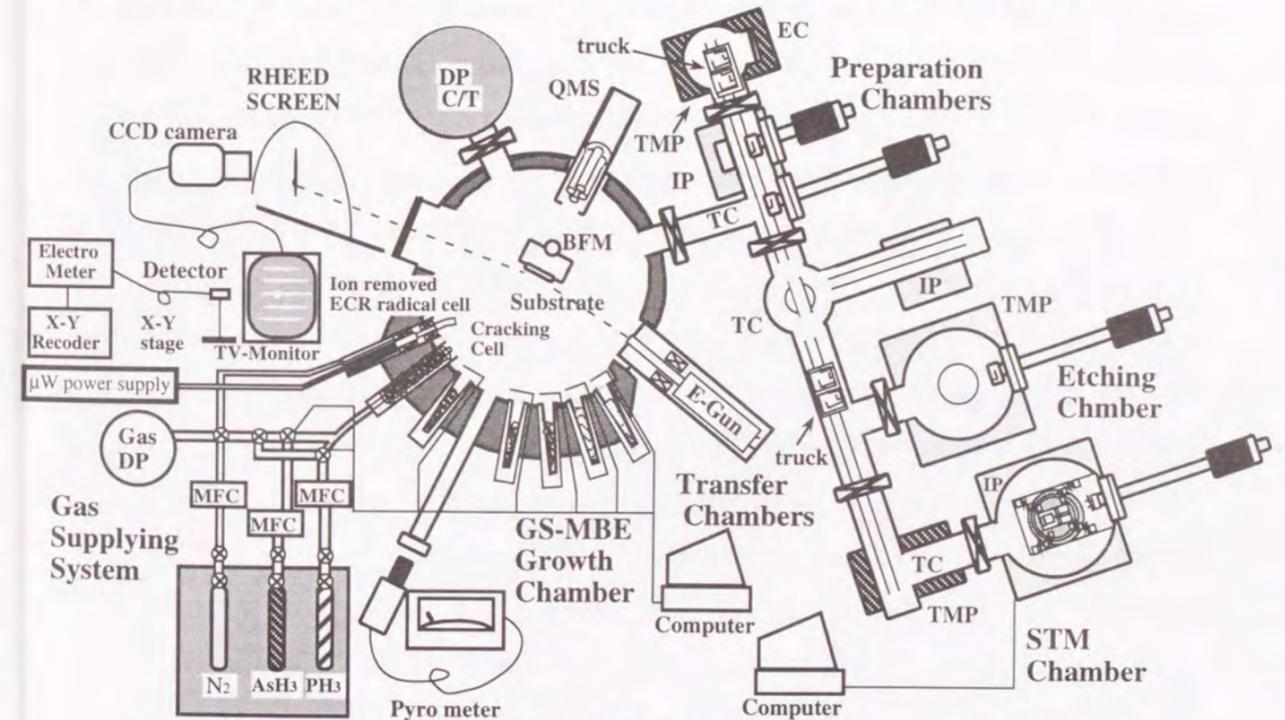


図2-1 GS-MBE装置の概略図

成長中、窒素ラジカルを導入している時にも、高真空を保つためには、幅広い真空領域で排気速度の大きい吸気排出型の排気装置が必要となる。ここでは油拡散ポンプ(DP; diffusion pump)に液体窒素トラップを付けたものを使用した。10数回の成長実験を行なうと液体窒素トラップに大量のガスが吸着し油拡散

ポンプの排気性能が低下する。性能維持のために液体窒素トラップは2週間に1回程度、約80℃でベーキングを行ない、ベーキング中の真空度が約 5×10^{-7} Torrになるまで24時間程度ベーキングを継続した。ベーキング後、液体窒素トラップを満たした状態で、DPの到達真空度は約 2×10^{-9} Torrである。このベーキング時には、DP-成長室間のバルブは閉じ、成長室は独自にイオンポンプで高真空に保った。また、修理や固体ソース供給のために成長室を大気圧に戻す際には乾燥窒素を用いて、大気中の水分が成長室の壁面に吸着する量を減らし、再度、真空に戻した後は成長室を200℃程度でベーキングして脱ガスを促進した。

成長室のシュラウドは、成長時に、多量のガス原料が導入される成長室の真空を高く保ち、また、雰囲気ガスが基板に再度到達しないようにする目的で設けられている。シュラウドに液体窒素を満たすことにより、成長室の壁面は、液体窒素温度(77K)に冷却される。冷却された壁面に到達したガスは冷却され物理吸着されるため、再び成長室に戻りにくくなる。このガスは成長後、シュラウド内の液体窒素がなくなり温度が上がった後、一斉にガスとして再び放出され、成長室の真空は急激に悪化する。このため、広範囲の真空度で有効な排気速度を持つDPが必要となる。

GS-MBE法の基本的な成長条件は、基板温度、III族供給量、V族供給量の3つである。これらを正確に制御することが重要である。III族固体原料(Ga, In, Al)の分子線量は、K-Cellの温度における平衡蒸気圧によって決まる。この量は、基板の位置でK-Cell方向だけを感知するように覆いを付けたヌードイオン化ゲージを用い、分子線相当圧力(BEP; beam equivalent pressure)として測定した。また、供給量はK-Cellの温度をPID制御し、目的温度 ± 0.1 ℃に制御することにより一定に保った。V族ガス原料の供給量は、マスフローコントローラー(MFC; mass flow controller)で流量を制御し、成長室に導入した。

基板ヒーター中央部に設置された熱電対による温度は、基板と熱電対の距離が離れていること、熱電対がヒーターに近いことから、実際の基板温度より100℃程度高く測定される傾向がある上、成長毎に基板ホルダーと熱電対、基板の位置関係が微妙に変わるため再現性の点からも熱電対を基板温度測定に用いることは好ましくない。この研究では、赤外線放射温度計を用いた。この場合、放射率の較正が重要である。InSbの融点が525℃であることを利用して較正を行なった。放射率はGaAs基板(Crドーブ、半絶縁性)に対して0.35とした。また、この方法による測定では窓(View Port)の曇りが問題となる。そこで曇り防止のために、窓の前にシャッターを設けてある。さらに、曇りの程度はイオン化ゲージのフィラメントの明るさ(温度)を用いて評価した。曇りがひどくなった場合には窓を取り外しアルコールで洗浄した。

2. 3. 窒素ラジカル供給装置 (イオン除去ECRラジカルセル)

2. 3. 1. ECRプラズマ

本研究のGS-MBEに用いられるECRプラズマでは、2.45GHzのマイクロ波を用いる。この周波数は、実験室的に容易に得られる磁場($\sim 10^3$ G)に対する電子共鳴条件

$$\omega = \omega_{ce} \equiv eB/mc \quad (2.1)$$

(B は外部印加磁場)を満たす周波数として商用的に利用しやすい値だからである。

初めに、磁場がないときのマイクロ波領域も含めたRF放電一般の特徴を述べる。

RF放電では、有効放電開始電場 E_{eff} 、

$$E_{eff} = \frac{E_p}{\sqrt{2}} \frac{1}{(1 + (\omega/V_c)^2)^{1/2}} \quad (2.2)$$

により放電条件を記述できる。ここに E_p はピーク電場、 $E = E_p/\sqrt{2}$ 、 v_c は電子の衝突周波数である。平均場近似では、個々の電子のエネルギーを全て平均化するので、その平均場から得る電子のエネルギーは、一般に原子のイオン化エネルギーに比べてはるかに小さく見積られる(およそイオン化エネルギーの 10^3 くらい)。このように平均場的な扱いは、個々の衝突素過程を記述するには限界があるが、実用的な有用性により放電現象を記述するときしばしば用いられている。ここでも時間や周波数に関する物理量は、やはりその絶対値よりも適当にスケールされたパラメータで評価される。そのようなスケールパラメータの選択には任意性があるが、 $p\Lambda$, $p\lambda$, $E\Lambda$ がよく選ばれる(p :圧力、 λ :波長)。

ここに Λ は拡散長で、長さ L 半径 R の円筒形炉では、

$$\left(\frac{1}{\Lambda}\right)^2 = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2.4}{R}\right)^2 \quad (2.3)$$

で与えられる。RF放電の起こる機構は、 $p\Lambda$ と $p\lambda$ をパラメータとする動作条件によって異なる。ECRプラズマ装置の場合は、他のプロセスと比較して $p\Lambda$ や $p\lambda$ が極端に小さいのが特徴である。これは、このプラズマが他のプロセスのものと比較して衝突が少なく、かつ電離度も高く、無衝突プラズマ条件によ

り近いことを意味する。

次に磁場中での放電を考える。磁場の印加によりマイクロ波領域の高周波気体放電を促進させるというアイデアはふるくからあり、放電開始条件についての理論的研究も早くから行われていた。放電における磁場の役割は2つで、1つは、外部から印加された高周波の共鳴吸収を起こさせることである。

2.45GHzのECRプラズマの場合、式(2.1)より磁場が875Gの時が共鳴条件である。共鳴吸収の効果は、式(2.2)の有効電場 E_{eff} として

$$E_{eff} \equiv E \left[\frac{v_c^2}{(\omega + \omega_{ce})^2 + v_c^2} + \frac{v_c^2}{(\omega - \omega_{ce})^2 + v_c^2} \right]^{1/2} \quad (2.4)$$

を用いることで放電理論の中に取り入れることができる。

磁場の役割の2つ目は、電子の拡散を抑えることである。この効果は、式(2.3)の拡散長 Λ を有効拡散長 Λ_{eff} に置き換えることで実質上考慮したことになる。有効拡散長は、円筒状のプラズマ室の軸方向に磁場を印加した場合、

$$\left(\frac{1}{\Lambda_{eff}} \right)^2 = \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 + \left(\frac{\omega_{ce}}{v_c} \right) \left(\frac{2.4}{R} \right)^2 \quad (2.5)$$

となる。つまり、磁場の効果は、 $p\Lambda$ の値を大きくし、かつ共鳴点での $E\Lambda$ の値を小さくすることである。

2.3.2. イオン除去ECRラジカルセル

GS-MBEに用いられる窒素ラジカル供給源に求められる特性は、(1) 成長層にダメージを与えるイオン種が少ないこと、(2) ECRプラズマによってECR室壁から不純物が供給されないこと、(3) 超高真空中においてもプラズマの安定性があること、(4) セルサイズでコンパクトなこと、などである。

これまで、MBEを用いて窒素ラジカルをV族源として窒化物の結晶成長を行っている一部のグループによって、イオン除去の研究がなされており、現在もなお続けられている。現在では、いくつかのグルー

プでイオン除去機構付きラジカル窒素源が使用されている。しかし、そのイオン除去機構のほとんどが、電界によるイオン除去で、磁場によるイオン除去は、高い磁束密度を得ることが難しく、報告例が少ない¹⁾。本研究で磁場をイオン除去に用いることにした理由は、AsH₃、PH₃を用いる成長室であるため、電界イオン除去の場合、高電圧をかける必要があり、As、Pの付着により電流のリークが発生し電界がかからなくなる危険を回避するためである。磁場によるイオン除去の場合では、(4)の特性を生かし、狭い領域に4500 Gauss (G) の高い磁束密度の磁場が得られた。図2-2に使用したECRラジカルセルを示す¹⁾。

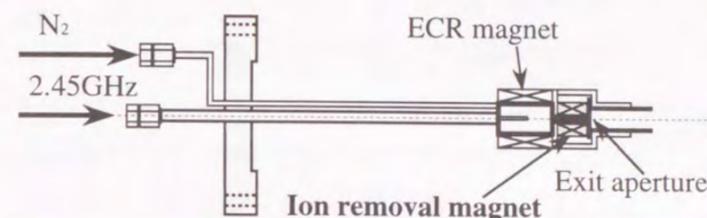


図2-2 イオン除去ECRラジカルセル

2.3.3. 他のV族供給源

他のV族原料ガスであるアルシン、フォスフィン、MFCを用いて制御し熱分解セルで750℃付近で熱分解した後、成長室に導入した。急峻なガスの切り替え特性を得るためにガスセルの近くに3方バルブを設け、供給-排気切り替え (RUN/VNET) 方式を採用してある。成長前にガスをVENT側に流し設定流量で一定になるのを待ち、その後、瞬時にRUN側にバルブを切り替えた。成長停止時は逆にRUN側からVENT側に切り替えを行なった。この時、3方バルブとセル間のデッドスペースが十分に少なくなるように可能な限り3方バルブはセルの近くに取付けてある。

また、アルシン、フォスフィンを用いた実験を安全に進めるために以下の処置をした。

- (1) ガスボックス内を常に負圧に排気して、万一漏れ出たガスがガスボックスから室内に出ないシステムになっている。
- (2) アルシン、フォスフィン、水素についてはガス漏れ検知器により常時モニターしている。
- (3) DPによって排気したガスは廃ガス処理装置を介して処理する設計になっている。
- (4) 原料ガスの交換時には、十分な加熱排気を行い、配管内に原料ガスが残留していないことを確認の上行った。
- (5) 配管等の気密試験を原料ガスの交換時、配管の補修時など常に行なった。

2. 4. GS-MBE成長

2. 4. 1. GS-MBE成長の概略

成長中に窒素プラズマから供給される窒素の形態は、プラズマ発生機構によって異なることが知られている。窒素プラズマソースとして最初に試みられたのは、プラズマを用いたGaNのMBE成長であり、1989年にその報告がなされている⁵⁾。プラズマ源として、RFプラズマ、ECRプラズマ、マイクロ波プラズマがあるが、これらの3種類のプラズマの励起の程度は、ECRプラズマソース、次いでマイクロ波プラズマソース、RFプラズマソースの順になる。プラズマソース中の化学的に活性な化学種が発光スペクトル分析で同定されている。図2-3に窒素励起準位のエネルギーダイアグラムを示す⁶⁾。

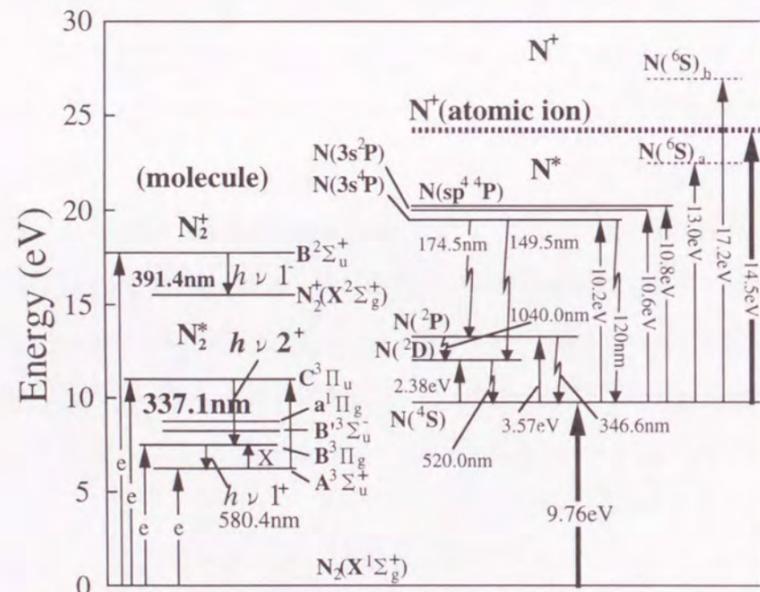


図2-3 窒素励起準位のエネルギーダイアグラム

RF窒素プラズマにあらわれている全ての発光ピークは、窒素分子の励起状態間の遷移 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ $\rightarrow A^3\Sigma_u$) によるものである。通常低圧放電領域においては、 N_2^+ イオンによる発光遷移 (391nmに現れる $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$) が観測されるため、最近広く用いられるようになったMBE用RFセルではイオン除去を行っている。窒素分子の励起状態のうちで、基板に到達する分子状態は最もライフタイムの長い N_2 (

$A^3\Sigma_u^+$) 状態であると考えられており、これが解離吸着して窒素原子が取り込まれると考えられている。このように RFプラズマが窒素分子の励起状態が主であるのに対して、ECRプラズマやマイクロ波プラズマでは、上記の窒素分子励起状態間の遷移とともに、窒素原子間の遷移が近赤外領域に現れ、さらに、 N_2^+ イオンの遷移 ($B^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$) も現れる⁷⁾。本研究では、プラズマの励起効率のよいECRプラズマに磁場によるイオン除去を行って N_2^+ イオン生成の多い欠点を補っている。

本研究では、イオン除去磁場の有無でのイオン電流の変化について、第3章で議論する。

2. 4. 2. 基板の前処理

本研究では、基板としては窒化物半導体系材料では、広く用いられているサファイア基板を用い、電気的導電性が必要な走査トンネル顕微鏡 (STM) による評価を行う場合などには、Siドープのn型(111)GaAs基板やSドープのn型(111)GaP基板を用いた。また、第5章の光学的性質の基板依存性を調べるために、LGO ($LiGaO_2$) 基板も用いた。基板の前処理の目的は、基板表面の汚れや基板表面付近の研磨加工による変質層を除去し、成長室中で熱的に除去可能な酸化膜を一様につけることである。

以下に、基板の前処理の行程を記す。

基板の脱脂手順

- 1) トリクロロエチレン温浴 (80℃) 10分
- 2) 脱脂綿による表面洗浄
- 3) アセトン温浴 (80℃) 10分
- 4) アルコール温浴 (80℃) 10分
- 5) 窒素ブローによる乾燥

GaAsエッチング

- 1) エッチング液
脱イオン水：過酸化水素水：硫酸 = 1 : 1 : 3
水流中で冷却：1分
- 2) エッチング
- 3) 水洗
- 4) アルコール置換、窒素乾燥

GaPエッチング

- 1) エッチング液
脱イオン水：硝酸：塩酸 = 5 : 4 : 4
室温放置で冷却：30秒
- 2) エッチング
- 3) 水洗

4) アルコール置換、窒素乾燥

サファイア基板エッチング

- 1) エッチング液
 リン酸：硫酸=1：3
 ホットプレートで160℃に加熱
- 2) エッチング
- 3) 水洗
- 4) アルコール置換、窒素乾燥

LGO基板エッチング

- 1) エッチング1
 塩酸：過酸化水素水=1：1 5分
- 2) 水洗
- 3) エッチング2
 塩酸：リン酸=1：1 10分
- 4) 水洗
- 5) アルコール置換、窒素乾燥

2. 4. 3. 成長の手順

サファイア基板を用いた成長に即して、成長の手順について述べる。成長の準備として、成長室の冷却（成長室のシュラウドに、液体窒素を満たし成長室の壁面を冷却する）、固体原料のセルの昇温、BEPの測定を行ないながら、Inで基板ホルダーにマウントした基板を交換室に入れ、十分な排気（ $<3 \times 10^{-6}$ Torr）を行なった後に、搬送室に送り、大気中の付着物による成長室の汚染を防止するため、ここで520℃で2時間加熱した後、成長室に移した。

成長前に、超高真空中で基板を加熱し（800℃）清浄表面を作り出した。この時、RHEEDパターンにサファイアのストリークが見えることを確認した。さらに、低温バッファ層としてGa₂Nを、固体Gaを原料に用いたGS-MBE成長により、400-500℃で約1.2nm成長した。この時、RHEEDパターンはアモルファス構造を示した。その後、基板温度を目的の温度まで上昇させて、活性窒素を供給し、成長を開始した。これ以後の成長プロセスについては、実験目的、サンプル構造、基板等により異なるので、各章各節にて詳細を記す。

2. 5. 成長膜の評価

(1) 反射高速電子回折 (RHEED; reflection high-energy electron diffraction)

反射高速電子回折 (RHEED) では結晶表面に対し非常に浅い角度で電子線を入射させるため、分子線エピタキシー(MBE)などの結晶の気相成長のその場観察が可能である^{9,10)}。そのため、RHEEDは多くの研究に用いられ、RHEED図形は様々な情報を提供してきた。RHEEDの反射回折は電子線に結晶による散乱で起こる回折で、3次元結晶からの回折を結晶格子面からのブラッグ反射で扱うように、2次元結晶からの回折は原子列ロッドで散乱された波の干渉として扱える。結晶の原子列ロッドによって散乱された波の行路差により、電子波の干渉を引き起こすため、波長 λ の波が d の間隔で平行に並んだ原子列ロッドに垂直に視射角 θ_0 で入射し、 θ で出射したとすると、行路差が λ の整数倍になる条件は $d \cos \theta_0 - d \cos \theta = n \lambda$ である。ここで n は整数である。 $1/\lambda = k$, $n/d = B_n$ とすると、 $k \cos \theta = k \cos \theta_0 - B_n$ とな波数ベクトル k で表される逆格子空間上に回折像が与えられる。入射波 k_0 の視射角 θ_0 を変化させるとベクトル k_n の先端はベクトル B_n に垂直な線上を移動する。すなわち回折条件はこのロッド上で常に満足されることになる。これが2次元結晶格子に対する逆格子ロッドになる。ベクトルの始点を中心に半径 k の球、すなわちエwald球と逆格子ロッドとの交点が回折波の方向を示し、 B_n は逆格子ロッドベクトルになる。 $n=0$ の場合、鏡面反射となり、このロッドを(00)-ロッドと呼ぶ。

簡単のために無限に広いfcc 2次元結晶の(001)表面の原子配列を考える。RHEEDでは入射ビームの前方にスクリーンを置いて観察する。表面原子の下にはバルク結晶があり、したがって内部へは回折波は見えない。このため結晶表面からスクリーンへの延長線、即ちシャドウエッジより下には回折図形は現れない。

しかし多くの場合、結晶が有限なために入射ビームの一部がスクリーン上に観察される(ダイレクトビーム)。この位置は第0ラウエゾーンの切り口の円周上にのり、入射ビームの波数ベクトルの先端の位置に対応する。RHEEDではスクリーンは入射ビームにほぼ垂直で平板状であるため、半円上に回折スポットが並ぶ。

このように理想的な無限に広い2次元結晶からのRHEED図形は半円上に並んだスポットとして観察されるが、有限な2次元結晶からのRHEED図形の逆格子ロッドは、その2次元結晶のサイズ L の逆数の幅を持つようになる。このときのRHEED図形は、幅をもつロッドとエwald球との切り口によって与えられるため、回折図形は表面に垂直方向にはほぼ $1/L \tan \theta$ に対応する長さをもつストリーク状になる。

(2) 走査電子顕微鏡 (SEM)

分子線結晶成長法により作製したGaNの表面形態を観察するためにSEMを用いて実験を行なった。

SEMについて簡単な説明を下に述べる。

走査型電子顕微鏡は、SEMとも呼ばれて、最近では表面観察のみならず薄膜試料の透過観察にも利用され始めて注目を集めつつある装置である。結像系にはレンズを一切使用していない。入射電子線束の走査振幅を制御して、ブラウン管上に反射電子線あるいは二次電子線による拡大像を得ている。2つの集束電子レンズによって電子線を極めて細く絞り、偏向コイルで走査させながら、試料面上を照射する。そのとき、試料面上の各点からは、表面の物理的あるいは科学的性質に応じた量の反射電子あるいは、二次電子が放出される。これらの放出電子線を検出器で捕えて増幅し、電子線量を観察用ブラウン管上の輝度に変調する。試料面上の電子線走査とブラウン管上の走査を同期させると、ブラウン管上には、反射電子線像あるいは、二次電子線像として表面の拡大像を得ることができる。結晶方位差および、異相はもちろんのこと凹凸および階段があっても放出電子線の量に差があるので、それらがすべて像にコントラストを与える。従って、結晶粒度、結晶粒の形状および分布状態等を腐食することなしに、表面が平坦なままでも観察することができる。分解能はレンズ結像方式のものとは違って、主として電子線束の径、像のコントラストによって決まる。現在はその電子線束を30Å程度にまで、集束でき、透過型として使用するときには10Å程度にまでも集束できている。レンズ結像型電子顕微鏡の線分解能1Å前後には、及ばないが、光学顕微鏡のものよりはるかに優れ、またレプリカ法における組織転写の忠実度よりもやや勝るくらいにまでなっている。約10Å前後の非常な微細構造を問題にするのでなければ大きな試料片のままでも直接観察ができ、レプリカ膜や薄片試料を作る必要もないので、試料準備が容易である。焦点深度が非常に深い(35ミクロンにも及ぶ)ので、凹凸のはげしい表面あるいは、表面の変形模様の観察に有効とされ、この方面の研究および、検査に広く利用されている。

使用した走査電子顕微鏡 (SEM) の仕様は、加速電圧25kV、分解能60Å、最高倍率100,000倍である。

(3) X線回折装置 (XRD)

X線回折法は、その短い波長による干渉と透過性を利用し結晶構造を調べる解析法である。試料にある周期構造が存在する場合、試料に入射したX線はその周期構造によって干渉し、Bragg条件を満たしている方向に回折X線を生じる。

いま、面間隔 d の結晶面があったとする。角度 θ で入射した波長 λ のX線が反対方向に角度 θ で回折X

線を生じるには θ が満たすべきBragg条件は次の式で表される。

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (n \text{ は自然数})$$

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{n\lambda}{2d} \right)$$

(2.6)

(00h)面での回折について考えるときは、 d を格子定数にとると n はミラー指数の h をそのまま使うことが出来る。

本実験に使用したX線回折装置は、回転対陰極 (ターゲットはCu) を装着したX線発生装置 (60kV, 200mA) とコンピューター制御のゴニオメーターと計数装置とが一体となったRINTシステムである。

X線源はCuの $K\alpha$ 線を用いたため、電子線の波長は、 λ : 1.540562Åで、測定は $\theta - 2\theta$ 法で行なった。

(4) 走査電子顕微鏡 (SEM)

分子線結晶成長法により作製したGaNの表面形態を観察するためにSEMを用いて実験を行なった。

SEMについて簡単な説明を下に述べる。

走査型電子顕微鏡は、SEMとも呼ばれて、最近では表面観察のみならず薄膜試料の透過観察にも利用され始めて注目を集めつつある装置である。結像系にはレンズを一切使用していない。入射電子線束の走査振幅を制御して、ブラウン管上に反射電子線あるいは二次電子線による拡大像を得ている。2つの集束電子レンズによって電子線を極めて細く絞り、偏向コイルで走査させながら、試料面上を照射する。そのとき、試料面上の各点からは、表面の物理的あるいは科学的性質に応じた量の反射電子あるいは、二次電子が放出される。これらの放出電子線を検出器で捕えて増幅し、電子線量を観察用ブラウン管上の輝度に変調する。試料面上の電子線走査とブラウン管上の走査を同期させると、ブラウン管上には、反射電子線像あるいは、二次電子線像として表面の拡大像を得ることができる。結晶方位差および、異相はもちろんのこと凹凸および階段があっても放出電子線の量に差があるので、それらがすべて像にコントラストを与える。従って、結晶粒度、結晶粒の形状および分布状態等を腐食することなしに、表面が平坦なままでも観察することができる。分解能はレンズ結像方式のものとは違って、主として電子線束の径、像のコントラストによって決まる。現在はその電子線束を30Å程度にまで、集束でき、透過型として使用するときには10Å程度にまでも集束できている。レンズ結像型電子顕微鏡の線分解能1Å前後には、及ばないが、光学顕微鏡のものよりはるかに優れ、またレプリカ法における組織転写の忠実度よりもやや勝るくらいにまでなっている。約10Å前後の非常な微細構造を問題にするのでなければ大きな試料片のままでも直接観察ができ、レプリカ膜や薄片試料を作る必要もないので、試料準備が容易である。焦点深度が非常に深い(35ミクロ

ンにも及ぶ)ので、凹凸のはげしい表面あるいは、表面の変形模様の観察に有効とされ、この方面の研究および、検査に広く利用されている。

使用した走査電子顕微鏡 (SEM) の仕様は、加速電圧25kV、分解能60Å、最高倍率100,000倍である。

(5) 原子間力顕微鏡 (AFM)

1982年のSTMの発明後Dr.Binnigは、1986年にカリフォルニアのスタンフォード大学でDr.Quateらと共同研究中に、トンネル電流プローブに変わるものとして探、試料間の力でも良いことに気づき、原子間の力を検出するために非常に弱いバネ (カンチレバー) の先端に探針を取り付け、ばねの変異をばねの背面に構成されたトンネルプローブで検出するものを作製し、グラファイトの原子像等を観察した¹¹⁾。

その後、変位の検出方法としてはカンチレバーをその共振周波数で振動させ、探針、試料間の力によりずれる周波数を光波干渉により求める方法¹²⁾、カンチレバーの背面を鏡面にし、そのふれを光でこにより検出する方法¹³⁾等が開発された。

一方カンチレバーも当初は金属リード等が使用されていたが、ばね定数が弱くまた共振周波数を上げるために小型化する必要に迫られ、マイクロマシーニング技術を使用してSiO₂、最近ではSi₃N₄等のマイクロカンチレバーが使用されるようになった¹⁴⁾。現在利用できるカンチレバーの性能は、ばね定数0.1N以下、共振周波数20KHz程度である。

測定環境も当初は大気中のみであったが、液中に使用するとサンプル表面の水分による表面張力等の影響を無視でき、大気中で10⁻⁹N程度までの測定力を10⁻¹¹N程度まで軽減でき、生物試料等への応用も可能となる¹⁵⁾。最近では超高真空中へ、また低温-AFMへの応用も試みられている。

探針と試料との距離を1μmから試料最表面100Å以内まで変えたとき、探針と試料の間には、以下に示すような力が働く。

近距離の力 (試料表面~100Å程度) は、試料面から3~4Åまでは斥力が働く。力の大きさは10⁻⁷N~10⁻¹²N程度である。一方遠距離の力としては、電荷または極性物質の電気双極子による静電気力、磁荷による静磁気力等が存在する。

これらの力を弱いばね (10N/m~0.01N/m) で変位に変換し、これらを直流的または交流的に検出することにより、探針、試料間の力または力の傾きを求める。直流的な検出方法としては、ばねの変位を光でこで拡大して検出する方法で、この方式は斥力領域を使用している。力の検出範囲は、およそ10⁻⁷N~10⁻¹¹N程度である。一方、交流的な検出方法としては、ばねを共振周波数で振動させ探針と試料間に引力が働くと、見かけ上ばね定数が下がり共振周波数がシフトする。この共振周波数のずれ

(力の傾き) を光波干渉により求める。

次に3次元画像の得られ方を説明する。原理的にはSTMのトンネル電流を力または力の傾きに置き換えるだけでSTMと同様である。つまり探針と試料間の力 (または力の傾き) が一定になるように、試料側のz方向スキャナーをサーボ制御し、同時にx及びy方向ヘラスタースキャンすることにより3次元画像が得られる。

AFMは原理から明かのように以下のような特長を持っている。

- 1、導体から絶縁物までほとんどの試料を大気中、液中で測定できる。
- 2、原子分解能までの三次元の形状情報が得られる。
- 3、測定圧が10⁻⁶N~10⁻⁹Nと小さくほとんど非破壊で測定できる。

(測定圧は通常の表面粗さ計と比較して、4桁~5桁小さい)

以上のような特長から応用分野としては、絶縁物等の形状測定にとどまらず、半導体材料、有機物、生物等に広がっている。

(6) フォトルミネッセンス (PL; photoluminescence) 測定

ルミネッセンスは、系から熱放射以外に過剰に放出される放射と定義される。ルミネッセンス過程は、系の励起による非平衡状態の実現から準安定状態へのエネルギーの移動そして光の放出という3つの過程に分けて考えることができる。励起方法によりおかつかのルミネッセンスに分類されるが、励起源として光を用いる場合をフォトルミネッセンス (PL; photoluminescence) 呼ぶ⁸⁾。

PLは、比較的広い禁制帯幅を持つ半導体の研究において、バンド構造、発光中心などに関する物性研究の手段としてだけでなく、結晶成長、デバイスプロセスにおける簡便な評価手段としても広く利用されている。

半導体にバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると、結晶内には電子正孔対が生成される。これらの電子正孔対は直接再結合したり、結晶欠陥や不純物などに起因する再結合中心を介して再結合する。このとき過剰なエネルギーが外部に光となって放出される現象がPLである。結晶のPLを調べることにより明らかとなることあまりに多く、それ故有効な評価手段である。その上このPL法は、原理的には電極や表面研磨などを必要としない非破壊評価法である。励起光源には、タングステンランプ、キセノンランプ、水銀ランプ、重水素放電管などが用いられるが、アルゴン (Ar)、He-Cdレーザーを用いた光強度の強いレーザー光が半導体励起には広く用いられている。気体レーザーには、励起原子スペクトルが含まれるので適当なフィルターにより除外する。半導体のPLスペクトルの測定には、エネルギー分解能の

高い(高分散)分光器が使われる。本研究では、回折格子を分光素子に用いた行路長100cmの分光器を使用した。回折格子は、その溝の数が多いほど、また全体のサイズが大きいほど分解能が高いが、本研究では1000本/mmの回折格子を用いた。励起光源として、発振波長0.325 μ m、17mW出力のHe-Cdレーザーを、ディテクターには光電子増倍管を用いた。

(7) 成長速度

成長速度の評価は、成長後の膜厚測定によって求め、単位を μ m/hourとした。

段差は、サファイアを用いたマスクによって作製した。測定には、干渉顕微鏡と触針式膜厚計を用いた。

(8) ホール(Hall)効果測定(Van der Pauw法)

本実験ではホール測定法としてVan der Pauw法を用いている。この方法は任意の形状のホール効果測定のために考えだされたもので、理論的には任意の形状の試料に対応できるようになっている⁸⁾。

ホール測定を行なう前に、基板裏およびエッジにMOブロックに取り付ける際に使用したInが残っているので除去する。これは、裏にInが残っていると、ホール測定の誤差(Inを通して基板裏に電流が流れることがある)の原因になるのでInを除去する。

Inはがしの手順はまず、使用するピーカー、スライドガラスをトリクロエチレン、アセトン、メタノールで各10~15分間洗浄する。次に、スライドガラスをヒーター上で温めエレクトロンワックス約1mmの粒を3~5粒溶かし成長面をその上にのせる。この時成長面に気泡が残っていないことを確認する。気泡が残っていると、そこから成長面がエッチングされる場合がある。エレクトロンワックスが固まっていることを確認しHCl中にサンプルを挿入する。約20~30分ぐらいでInは完全にエッチングされる。

In除去後サンプルを水につけてエッチングを停止する。エッチング後HClは水に薄めて排気する。再びヒーター上でサンプルを温め、エレクトロンワックスを溶かし基板をはがし、基板に付着したエレクトロンワックスを取り除くために、トリクロエチレン、アセトン、メタノール各10~15分間つける。

エレクトロンワックスを取り除いた後、端に付いたInを取り除くため、基板のエッジを切り取る。

以上の手順でInを取り除いた後、オーミック電極を形成する。以下にオーミック電極形成について示す。

まず基板の四隅に、基板に対して充分小さいサイズのInを付ける。

従来のIII-V族半導体の場合通常P-typeの場合はIn、N-typeの場合はSnを使用するが、窒化物においては全ての場合の電極材料としてInを使用した。基板上にInをのせ、酸化を防ぐために10回ほどN₂ガスを流し窒素雰囲気をつくる。窒素雰囲気中で電気炉を用いて、In: 300~320℃まで加熱し1分~1分30

秒この温度で保持し、Inをシンタリングする。この処理でGaNエピ層までInが拡散する。アニーラーを窒素雰囲気から大気圧にして温度が下がったら取り出し、テスターによりオーミック性の確認を行なう。この時オーミック接触していない場合はもう一度電気炉にてシンタリングする。以上のような手順が終了して始めてホール測定が行なえる。

実際の測定においては、試料はある程度均整のとれた寸法、数ミリメートルから数十ミリメートルの正方形に近い形が好ましく、またオーミックは端部に近い表面にとり、試料の大きさに対して充分小さければ測定の誤差は小さくなる。また測定を行なう前に、オーミック性の確認を各組の電極に対してホール測定に用いるのと同程度の電流を流して、電流-電圧特性を測定することにより行なっている。

次に測定の手順を述べる。

四隅のIn電極を順にA,B,C,Dとし、まず電界をかけないで、電極AB間に電流I_{AB}を流し、電極CD間の電圧V_{CD}を測定する。このとき抵抗R_{AB,CD}を次のように定義する。

$$R_{AB,CD} = V_{CD}/I_{AB} \quad (2.7)$$

次に電極BC間に電流I_{BC}を流し、電極DA間の電圧V_{DA}を測定する。上と同様に抵抗R_{BC,DA}を定義する。

$$R_{BC,DA} = V_{DA}/I_{BC} \quad (2.8)$$

次に、電極AC間に電流I_{AC}を流し、試料面に垂直に磁束密度Bの磁界をかける。このとき電極BD間に生じる電圧をV_{BD}とし

$$\Delta R_{AC,BD} = V_{BD}/I_{AC} \quad (2.9)$$

とすると、抵抗率 ρ 、キャリア密度n、キャリア移動度 μ はそれぞれ以下のように与えられる。

$$\begin{aligned} \rho &= \pi d / \ln 2 \cdot (R_{AB,CD} + R_{BC,DA}) / 2 \cdot f(R_{AB,CD} / R_{BC,DA}) \\ n &= B / (e \cdot d \cdot \Delta R_{AC,BD}) \\ \mu &= d / B \cdot \Delta R_{AC,BD} / \rho \end{aligned} \quad (2.10)$$

ただし、eは電子の電荷、dはエピタキシャル層の厚さである。

fはエピタキシャル層や試料の形状、電極の位置などから生じる不均一性を補正するための係数で、R_{AB,CD}およびR_{BC,DA}の次のような関数である。

$$R_{AB,CD} - R_{BC,DA} / R_{AB,C}D + R_{BC,DA} = f / \ln 2 \cdot \operatorname{arccosh} \{ \exp(\ln 2 / f) / 2 \} \quad (2.11)$$

このような方法で、 ρ 、n、 μ を求めた。

2.6. 結言

本章では、本研究を通じて使用したGS-MBE装置、実験手順、評価方法について述べた。

GS-MBE装置については、磁場印加型イオン除去ECRラジカルセルの特性評価のみ第3章で詳細に議論するが、その他は本章にて詳細を記した。

実験手順については、本章では基本的な手順を記し、以後各章各節の様々な実験に合わせて随時補足説明を行うこととしたが、基板前処理については、詳細を記したので、以下本章を参照のこととする。

評価方法についても、本章で詳細を述べたので、以下本章を参照のこととする。

参考文献

- 1) K.Iwata, H.Asahi, S.J.Yu, K.Asami, H.Fujita, M.Fushida and S.Gonda : Jpn.J.Appl.Phys. 35 (1996) L289.
- 2) K.Iwata, H.Asahi, K.Asami, R.Kuroiwa and S.Gonda : Jpn.J.Appl.Phys. 36 (1996) L661.
- 3) K.Iwata, H.Asahi, K.Asami and S.Gonda : Jpn.J.Appl.Phys. 35 (1996) L1634.
- 4) K.Iwata, H.Asahi, K.Asami and S.Gonda : J.Crys.Growth. 175/176 (1997) 150.
- 5) M.J.Paisley, JUST A7 (1989) 701.
- 6) 吉田貞史、電子技術総合研究所彙報 第57巻 第8号
- 7) 権田俊一、分子線エピタキシー (培風館、1994)
- 8) 河東田 隆、半導体エピタキシー技術 (産業図書、東京、1982)
- 9) 一宮虎彦 : 表面科学 第10巻 第9号 573 (1989)
- 10) 一宮虎彦 : 表面科学 第10巻 第11号 908 (1989)
- 11) G.Binnig, C.F.Quate, and CH.Gerber, Phys.Rev.Lett. 56 (1986) 930.
- 12) G.M.McClelland, R.Erlandsson and S.Chiang, in Reveiw of Progress in Quantitative Nondestructive.
- 13) Y.Martin, C.C.Williams and H.K.Wickramasinghe, J.Appl.Phys. 61 (1987) 4723.
- 14) T.R.Albrecht and C.F.Quate, J.Vac.Sci.Technol. A6 (1988) 271.
- 15) O.Marti, B.Drake and P.K.Hansma, Appl.Phys.Lett. 51 (1987) 484.

第3章 窒化物半導体の結晶成長と評価

3. 1. 緒言

MOCVD法で窒化物の結晶成長を行う場合、窒素ソースはアンモニア以上の優位性をもつ原料が現在ないことから、窒素源の選択肢はないに等しく、かわりにTwo Flow方式などの窒素、水素のキャリアガスを含めた供給方法の自由度がある。一方、MBE法でGa₂N成長する場合、窒素供給源の選択肢は、原料としてアンモニアか活性窒素の選択がまず存在し、活性窒素なら次に活性窒素発生源の選択が待っている。これらはMBE法において、成長膜の特性を決める重要な要素で、さまざまな窒素供給法が考案され、検討されてきた¹⁻⁵⁾。本研究では、これまで使用例のない新しい独自の窒素供給源を設計し、使用した。また、成長条件においてもGa₂NのMBE成長では、成長温度が高いためにGaの再蒸発が顕著になるために、基板表面での滞在時間が短くなり、ライフタイムの短い活性窒素供給律速で成長し、Ga安定化領域、Ga過剰領域の境界領域で良い結晶が得られている。Ga₂NのMBE成長の特性が、従来のIII-V族半導体GaAs, GaP, GaSb等と大きく異なっていることはGa₂Nの強いボンドから容易に推察される。成長膜と成長条件の関係をj知することは、良好な結晶を得るため、また、成長機構に関する知見を得るために、重要である。そこで、Ga₂Nエピタキシャル膜のMBE成長条件と膜特性との関係を調べるために、様々な成長条件でGa₂N成長を行ない、RHEEDその場観察やXRD測定、PL測定などの成長膜の評価を行なった。本章では、本研究で用いた窒素源の特徴とその結晶成長において新たに得られた知見を述べる。

3. 2. イオン除去ラジカルセル

GaN系のMBE成長では、プラズマ状態下で発生する窒素ラジカルを用いた窒素の供給が主流であるが、多量に発生する窒素イオンが成長結晶にダメージを与え格子欠陥等の原因となることが指摘されている⁶⁻⁸⁾。そこで本研究では、プラズマ供給源としてECRを用い、ECR室の出口に荷電状態の窒素を除去する磁場を設け、窒素イオン成分の低減を試みた。

ECRプラズマにおけるプラズマ生成条件は無衝突プラズマ条件に近いことは、前章で述べた。ECRプラズマ室で生成されたプラズマ及び窒素励起種は、超高真空の圧力差により成長室側の出口から、イオン除去磁場の領域に放射する。粒子の移動方向に垂直な磁場が設けられたこの領域では、電荷をもたない励起

種やラジカルはそのまま基板に到達し、荷電粒子はローレンツ力により、基板到達方向から除外される。

磁場によるイオン除去の効果を図3.1に示す。図では、ECR室の出口に粒子の移動方向に垂直な磁場を印加したときのファラデーカップによるイオン電流の測定値と、印加していないときのファラデーカップによるイオン電流の測定値を、窒素流量を0.2、1.0、1.5、2.0 SCCMと変化させ、また、マイクロ波出力を50W、80Wと変化させたときについて、プロットした。尚、磁場を印加した場合の窒素流量2.0 SCCMに対する値は、マイクロ波出力が50Wでも80Wでも、ファラデーカップによるイオン電流の測定限界以下であった。

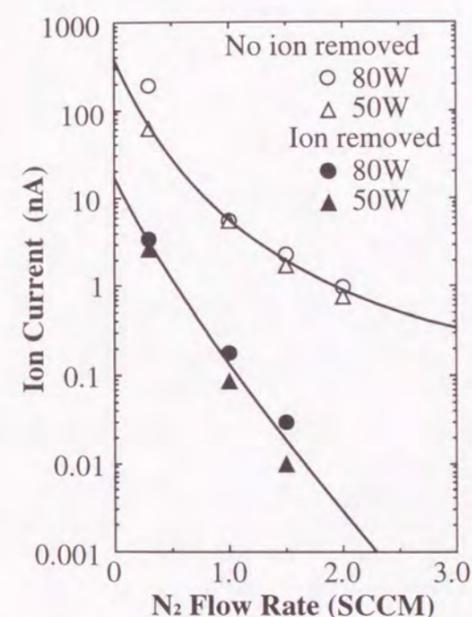


図3-1 イオン除去ECRラジカルセルの特性

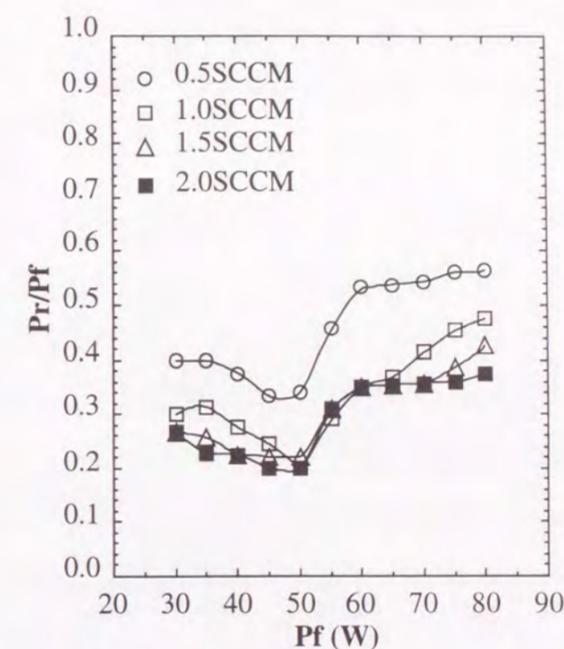


図3-2 イオン除去ECRセルのマイクロ波の入射出力と反射出力の比の入射出力依存性

この結果から、どの窒素流量でも、どのマイクロ波出力でも、ECR室の出口に粒子の移動方向に垂直な磁場を印加した場合の方が、印加しない場合よりイオン電流値が大幅に減少していることが分かる。しかも、1 SCCM以上の窒素供給量においては2桁以上のイオン電流の減少が確認された。このことから、ECR室の出口に粒子の移動方向に印加した垂直な磁場は、確実にイオンの除去に寄与していることがわかった。また、マイクロ波出力が50Wの方が80Wより顕著なイオン電流の減少を示していた。イオン除去の効果のGa₂N成長膜への影響（主に光学的特性への影響）については、秋本らのグループが報告している⁹⁾。

次に、このイオン除去ECRセルのマイクロ波の入射パワーと反射パワーの比の入射パワー依存性を図3.

2に示す。この図には、同時に窒素流量を変化させたときの結果も示してある。この図3.2から、窒素流量が1 SCCM以上で、入射出力50Wのときがもっとも効率よくマイクロ波がプラズマに吸収されていることが、わかった。このことから、図3.1のマイクロ波出力の50Wと80Wの比較で、50Wの方が80Wより顕著なイオン電流の減少を示していた結果と1 SCCM以上の窒素供給量においては2桁以上のイオン電流の減少が確認された結果を踏まえ、成長に使用するマイクロ波の出力を50W、窒素流量は1 SCCM以上とした。

3.3. サファイアC面基板上へのGaNの成長

3.3.1 低温成長GaNバッファ層

1989年にAlNの低温バッファ層の有効性が報告されてから、低温バッファ層成長はGaNのクオリティーを左右する重要な要素となっている。本研究では、GaN低温バッファ層を採用した。これは、GaN, AlN, InNバッファ層の比較結果と、用いるセルがGa1種類で済む簡便性により採択した。AlN, InNバッファ層の検討結果では、AlNはGaNより高い温度でアモルファス層を形成するが、InNは400℃以下の低温においてもアモルファスとはならなかった。

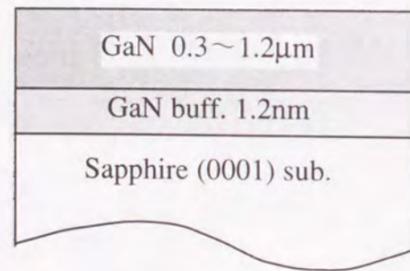


図3-3 GaN結晶成長実験用サンプル構造

成長に用いた基板は、(0001) サファイア基板で、その基板のサーマルクリーニングは、800℃で30分間超高真空中の成長室内で行った。その後、GaNの低温バッファ層は、基板温度400-500℃にて堆積した。GaNの低温バッファ層成長中は、RHEEDによりその場観察しており、バッファ層成長時間は、RHEEDによるその場観察においてサファイア基板の回折パターンが全電子線入射方位において消失するまでの時間とした。これは、膜厚にしてほぼ1.2nmである。GaNの低温バッファ層成長後、Ga、活性窒素の双方の供

給を中止し、高い温度上昇速度で基板温度750℃まで昇温し、GaNの成長を開始した。このようにして作製したサンプルの構造を図3.3に示す。GaNのバッファ層成長条件と高温GaNの成長条件の違いは、基板温度とわずかな窒素供給量の違いのみで、Gaフラックス量は同じである。多くの場合、高温GaN成長開始時のRHEEDパターンは、アモルファス状態であることを示しているが、この時のRHEEDパターンは、高温にしてからの時間によって変化し、700℃を越えてから1分程で、低温バッファ層の再結晶化が観測される。TEMによる詳細な研究を行っているグループによると、TEMでは、低温バッファ層からアモルファス相は観測されておらず、低温バッファ層の再結晶化はおこっているといわれている。

高温GaN成長を開始した直後は、透過パターンが支配的であるが、成長開始後10分~30分すると、ストリークパターンに変化する。

3.3.2 サファイアC面基板上GaNの表面再配列構造

第2章で述べたように、本研究に用いたGS-MBE装置は、結晶成長中のRHEEDによるその場観察ができる利点がある。図3.4にサファイア基板、GaN成長直後、GaN成長中、GaN成長終了後降温時の、電子線入射方向がそれぞれ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 、 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ のRHEEDパターンを示す。図中のサファイアのみ配置が逆なのは、サファイア基板上GaN成長では、GaN $[\bar{1}010]$ がサファイア $[1\bar{2}10]$ 、GaN $[1\bar{2}10]$ がサファイア $[10\bar{1}0]$ の方位関係にあり、90°ずれて成長する¹⁰⁾。RHEEDの電子線入射方向と六方晶GaNの表面原子の関係を模式的に示したのが、図3.5である。RHEEDの電子線入射方向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ と $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ のなす角度は90°である。

Ga供給量を過剰にした成長条件においては、GaNのストリークパターンが現われて間もなく、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向と $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 方向に2倍の長さの周期をもった(2×2)表面再配列構造が観測された。しかし、このGaN(2×2)表面再配列構造は、従来のIII-V族化合物半導体で見られる表面再配列構造とはいくつか異なる性質をもつ。まず、GaAsやGaPの場合、表面のV族の吸着に表面再構成が大きく依存するので、成長温度付近でV族の供給を止めると表面再配列状態は大きく変化する。これに対して、GaNの場合750℃という高い成長温度で、III族とV族の両方の供給をストップしても、(2×2)表面再配列構造は保たれる。

これは、Gaと窒素の強いボンドによるものだと考えられる。次に、III族とV族の両方の供給を止めたまま超高真空中で温度を成長温度から下げていくと(2×2)表面再配列構造は350℃付近から(4×4)表面再配列構造に変化する。この変化は、温度によって可逆であるが、V族の供給によって長周期構造は消失する。V族の供給によって長周期構造が消失するのは、350℃付近以上成長温度以下で観測される

(2×2)表面再配列構造の場合も同様であった。しかし、温度を再び成長温度付近まで上げるとまた(2×2)表面再配列構造が現われる。

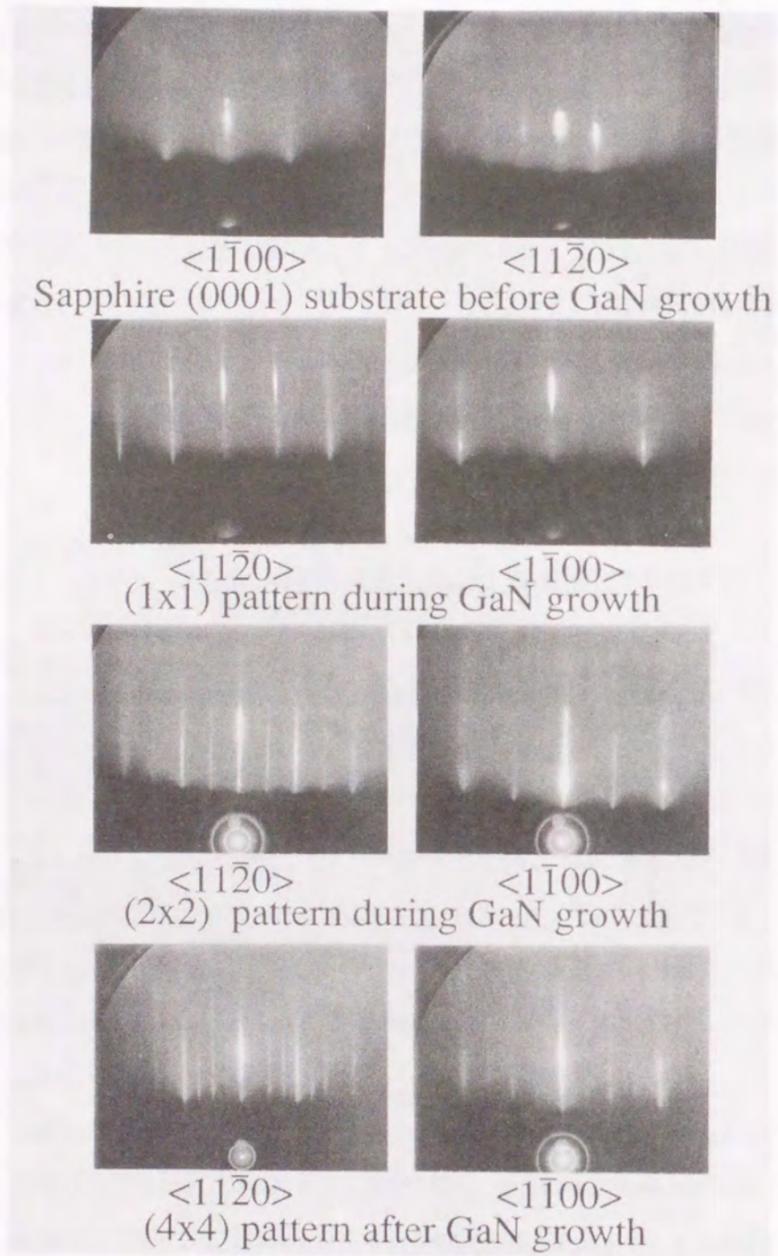


図3-4 GaNのRHEEDパターン

この変化をまとめたのが、図3.6である。SiC基板上に成長したGaNの表面再配列構造は、いくつか報告例があるが¹¹⁻¹³⁾、サファイア基板上に成長したGaNの表面再配列構造はこの時、Molnarら¹⁴⁾によってGaN成長後基板温度降温後に×3再配列構造が観測されたという報告がされているのみで、(2×2)表面再配列構造の、しかも成長中で観測された報告はなかった。その後GaNの表面再配列構造について、(2×2)表面再配列構造は平坦なGaN表面に微量のAsが吸着してできる構造であるこの報告もなされて

いる¹⁵⁾。

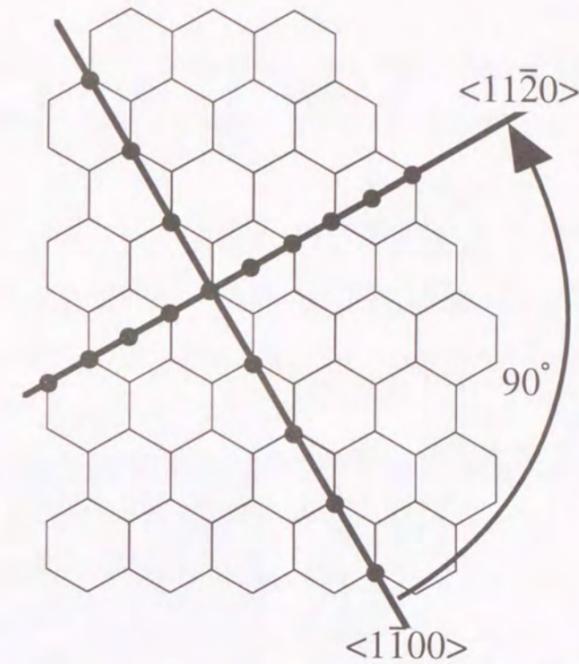


図3-5 RHEEDの電子線入射方向と六方晶GaNの表面原子の関係

Temperature	RHEED pattern	
	N ₂ OFF	N ₂ ON
Above 700°C	(2×2)	(2×2)
About 400°C	(2×2)	(1×1)
300~350°C	(4×4)	(1×1)

図3-6 GaNの表面再配列構造の変化

3.3.3 サファイアC面基板上GaNの結晶性評価

サファイア基板上に成長したGaNの結晶性に関する評価を行った。サファイア基板上に成長したGaNの膜厚は全て1.2 μ mであった。評価の内容は、SEMによる表面モフォロジーの観察とX線回折(XRD)とホール効果測定である。

まず、SEMによる表面モフォロジーの観察結果は、図3.7(a)のように、非常に広い間隔で、いくつか穴のような欠陥が観測されたが、その他の領域は、拡大しても図3.7(b)に示すように、平らで平坦であることが観察された。

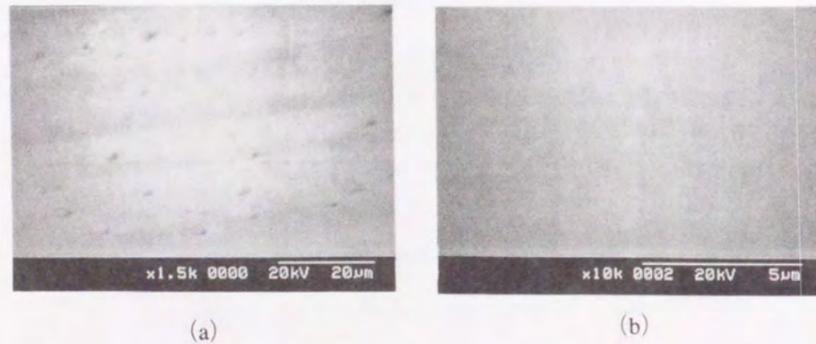


図3-7 SEMによる表面モフォロジーの観察

次に、XRDの結果は、図3.8に示すとおり、C面サファイア基板とC軸配向のGaN以外には回折ピークは観測されなかった。

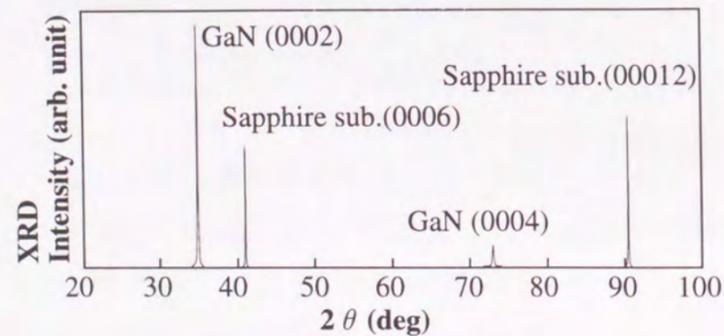


図3-8 GaNのX線回折スペクトル

格子面間隔揺らぎのない理想的な状態の六方晶GaNのバルク結晶からの(0002)X線回折ピークの半値幅は、次式のように計算できる。¹⁶⁾

$$\Delta\theta = \frac{2.12e^2 N \lambda^2}{mc^2 \pi \sin(2\theta)} \times |F_{002}| \times \frac{1 + \cos(2\theta)}{2} \quad (3.1)$$

ここで、Nは1立法センチメートルあたりのGaNの数、 λ は入射X線波長、 θ はGaN結晶の(0002)回折点におけるBragg反射角、そして、 $F_{002} \approx 50.68$ はGaN結晶の(0002)回折ピークの構造因子である。(3.1)式より、理想的な六方晶GaNのバルク結晶からの(0002)X線回折ピークの半値幅は、33.2arcsecと求まった。実際に分子線結晶成長法で作製したGaN薄膜の(0002)X線回折ピークの半値幅は、図3.9のように、295arcsecであった。この観測値は、理想状態の計算値と比較すると広い値であるが、これまで報告されている分子線結晶成長法で作製したサファイア基板上の六方晶GaN薄膜からの(0002)X線回折ピークの半値幅は約10min程度であり、295arcsecという値は分子線結晶成長法で作製したサファイア基板上の六方晶GaN薄膜からの(0002)X線回折ピークの半値幅としては、最も狭い値であった。このことから、分子線結晶成長法において良質なGaNを得られていることがわかった。

また、ホール効果測定の結果、ノンドープのキャリア密度は、 $9 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ で、電子移動度は $60 \text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。

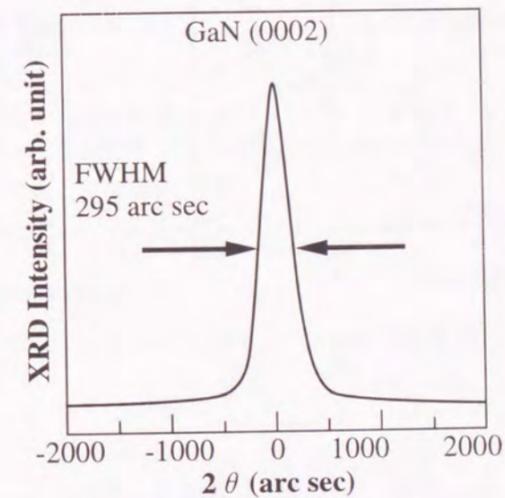


図3-9 GaNの(0002) X線回折ピーク

3.3.4 サファイアC面基板上GaN薄膜の光学的評価

次に、GaN薄膜成長条件と光学的特性について調べ、結晶成長条件の最適化を行った。

始めに、2.2eV付近の発光がGaN薄膜成長時の窒素流量に依存していることから、バンド端付近の発光と2.2eV付近の発光の強度比のGaN薄膜成長時の窒素流量依存性を調べた。その結果を、図3.10に示す。窒素供給量が少ない0.5SCCM付近の領域では、2.2eV付近の発光が支配的であるが、窒素流量を増加していくと、2.2eV付近の発光は顕著に減少していき、1.5SCCMにおいては2.2eV付近の発光は測定限界以下であった。イエローバンドと呼ばれる2.2eV付近の発光は、多くの研究グループから報告例があり広く知られた深い準位からの発光であるが、その起源の同定はいまだになされていない。現在のところ、この2.2eV付近の発光はGa空孔もしくは格子間位置のC原子不純物によるもの、^{17,18)}あるいはイオンダメージによるもの¹⁷⁾であると考えられている。

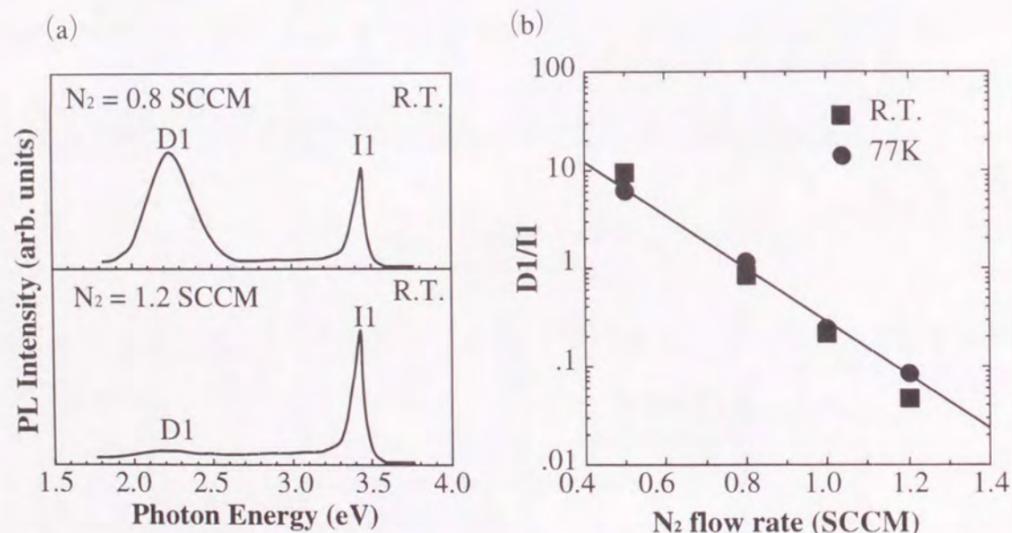


図3-10 バンド端付近のPLスペクトル (a) と2.2eV付近の発光の強度比のGaN薄膜成長時の窒素流量依存性 (b)

また、GaN薄膜成長中の表面再配列構造も、GaN結晶の光学的特性に影響を及ぼしている。図3.11は、(2×2)表面再配列構造を保持して成長したGaNからのPLスペクトルと表面再配列構造が形成せずに成長したGaNからのPLスペクトルを比較したものである。この結果から、(2×2)表面再配列構造を保持して成長したGaNからの発光ピークの方が、強度が強く、半値幅も狭いことがわかる。現在(2×2)表面再配列構造を保持したGaNの成長は、ストイキオメトリックな成長条件であることが、確かめられておりこの

成長条件で最適化を行った。

最後に、成長条件が最適化された(2×2)表面再配列構造を保持しながら成長したGaN薄膜を、室温と低温(77K)でPLスペクトル測定した結果を図3.12に示す。

最適化した成長条件において作製したGaN薄膜のPL発光特性は、2.2eV付近の発光がほとんど見えず、バンド端付近にみられる発光ピークの半値幅も窒素温度で29meV、室温でも75meVの狭い半値幅を示した。

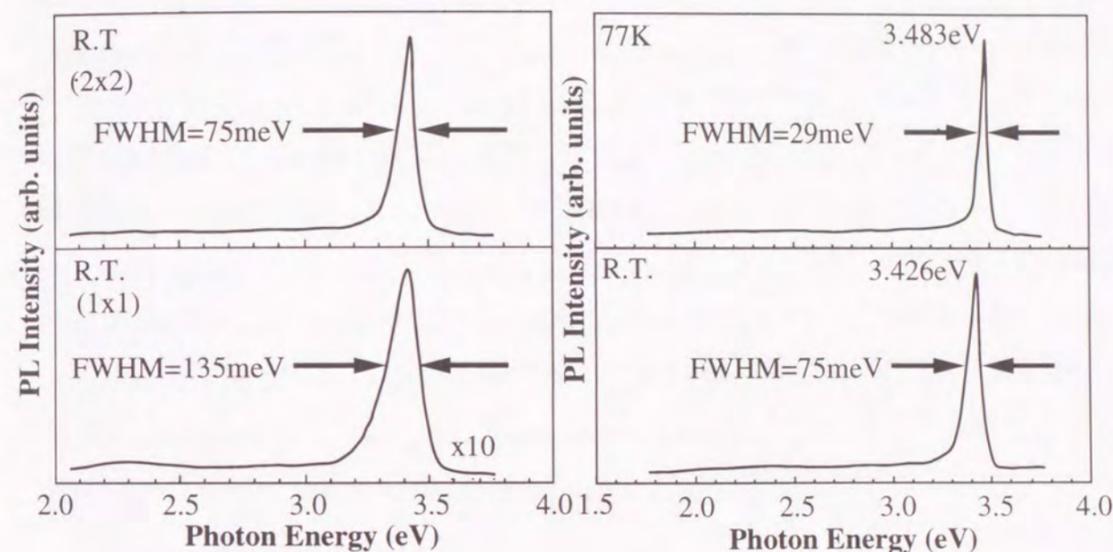


図3-11 GaNからのPLスペクトルの表面再配列構造の違いによる比較

図3-12 (2×2)表面再配列構造を保持しながら成長したGaN薄膜の室温と77KでのPLスペクトル

3. 4. 結言

イオン除去ECRラジカルセルを用いて、サファイアC面基板上へのGaNの成長を行った結果、XRD測定によるX線回折半値幅の狭い良好な品質のGa₂Nが成長でき、RHEED観察においては(2x2)パターンあるいは(4x4)パターンを格子不整の大きいサファイア基板上成長で観測した。(2x2)と(4x4)表面再構成の変化は従来のIII-V半導体のようなV族とIII族の供給比に依存する特性をもたないどころか、元素の供給なしに基板温度の変化により変化する特徴を示した。このようにして成長したGa₂N薄膜のPL特性を測定した結果、イエローバンドと呼ばれる2.2eV付近の発光がほとんど見れず、バンド端付近にみられる発光ピークの半値幅も窒素温度で29meV、室温でも75meVの狭い半値幅を観測した。以上の結果から、結晶品質の高いGa₂Nが得られること明らかにした。これらの良好なGa₂N成長の結果はイオン除去ECRラジカルセルの優れた特性によるものであると考えられる。

特に、作製した結晶のバンドギャップ評価に必要な優れたPL特性が得られたことは、次章から作製が続く様々な新しいIII-V窒化物半導体の評価に大きく貢献する事となった。

参考文献

- 1) K.Iwata, H.Asahi, S.J.Yu, K.Asami, H.Fujita, M.Fushida and S.Gonda,
Jpn.J.Appl.Phys. 35 (1996) L289.
- 2) A.Botchkarev, A.Salvador, B.Sverdlov, J.Myoung and H.Morkoc : J. Appl. Phys. 77 (1995) 4455.
- 3) R.J.Molnar, R.Singh and T.D.Moustakas : J. Electron. Mater. 24 (1995) 275.
- 4) S.H.Cho, H.Sakamoto, K.Akimoto, Y.Okada and M.Kawabe : Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L236.
- 5) M.Kondow, K.Uomi, A.Niwa, T.Kitatani, S.Watahiki and Y.Yazawa :
Ext. Abstr. 1995 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Osaka, 1995, p.1016.
- 6) R.Singh, R.J.Molnor, M.S.Unlu and T.D.Moustakas : Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 336.
- 7) M.E.Lin, B.Sverdlov, G.L.Zhou and H.Morkoc : Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 3479.
- 8) R.J.Molnor and T.D.Moustakas : J. Appl. Phys. 76 (1994) 4587.
- 9) S. H. Cho, U. Tanaka, K. Hata, T. Maruyama and K. Akimoto:
Jpn.J.Appl.Phys. 35 (1996) L644.
- 10) S.Nakamura and G.Fasol : The Blue Laser Diode, Springer, (1997) p.23
- 11) M.E.Lin, S.Strite, A.Agarwal, A.Salvador, G.L.Zhou, N.Teraguchi, A.Rockett and
H.Morkoc : Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 702.
- 12) H.Liu, A.C.Frenkel, J.G.Kim and R.M.Park : J. Appl. Phys. 74 (1993) 6124.
- 13) S.Fujita, M.A.L.Johnson, W.H.Rowland, Jr., W.C.Hughes, Y.W.He, N.A.Elmasry,
J.W.Cook, Jr., J.F.Schetzina, J.Ren and J.A.Edmond :
Ext. Abstr. 1995 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Osaka, 1995, p.692.
- 14) T.D.Moustakas, T.Lei and R.J.Molnar : Physica B 185 (1993) 36
- 15) H.Okumura, K.Ohta, G.Feuillet, K.Balakrishnan, S.Chichibu, H.Hamaguchi, P.Hacke
and S.Yoshida, J.Cryst.Growth 178 (1997) 113.
- 16) P.Kung, A.Saxler, X.Zhang, D.Walker, T.C.Wang, I.Ferguson and M.Razeghi :
Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 2958.
- 17) T.Ogino and M.Aoki : Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 2395.
- 18) J.I.Pankove and J.A.Hutchby : J. Appl. Phys. 47 (1976) 5387.

第4章 窒化物半導体V族混晶の結晶成長と評価

4. 1. 緒言

III-V窒化物半導体は、GaNに燐(P)やヒ素(As)を加えた混晶半導体の大きなBandgap bowingを利用することにより、混晶組成比によって大きくバンドギャップを変化させることが可能となり、紫外域から2 μm 以上の長波までの広波長範囲のレーザとしての応用が期待できる^{1,2)}。ここでは、GaPを多く含む混晶GaP_{1-y}N_yをGaPN、GaNを多く含む混晶GaN_{1-x}P_xをGaNPと呼び、区別する。図4.1に各種半導体のボンド長とバンドギャップエネルギーの関係を示す。

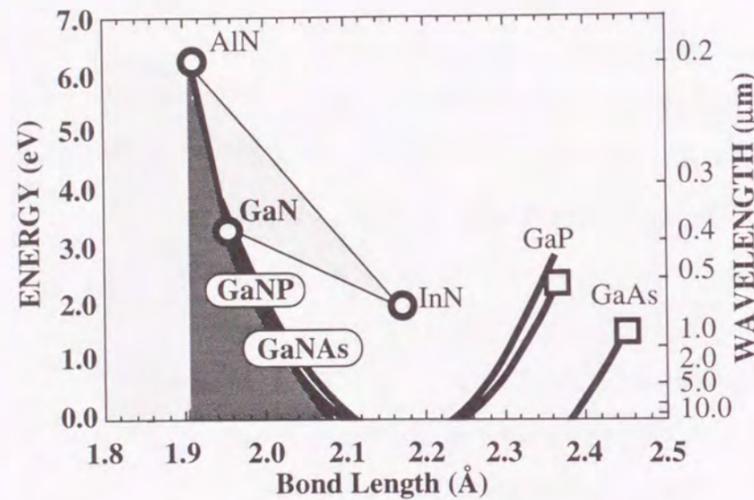


図4-1 各種半導体のボンド長とバンドギャップエネルギーの関係

GaP-GaN混晶系のBandgap bowingの研究は、1965年のGaPにNをドーピングするアインシュタイントラップの研究にまで遡る³⁾。その後、分子線結晶成長法や有機金属気相成長法などの結晶成長技術そのものの進歩やGaPにNをドーピングする技術が進み、N組成比が増加していった⁴⁾。GaP_{1-y}N_yの組成比が0.02から0.03に達したころ、PLの大きなレッドシフトが観測され、そのレッドシフトはこのGaP-GaN系の半導体がつ大きなBandgap bowingによって起こるバンドギャップの低エネルギー化によるものと説明された⁵⁾。それ以後も、数々のグループによってGaAs、GaPを多く含むGaAsN^{4,7)}、GaPN⁸⁻¹⁴⁾の結晶成長やそのバンドギャップの変化についての報告がなされてきた。しかし、GaNを多く含むGaNP混晶については、1992年

の五十嵐ら¹⁵⁾の報告しかなく、しかもそれはHVPEを用いて作製されたもので、バンドギャップの議論が残念ながらなされていなかった。GaNを多く含むGaNAAs混晶に至っては、その結晶成長の報告すらなかった。

このように、GaP、GaAs側にNを添加した混晶からは大きなBandgap bowingを持つことが観測されたが、GaN側にPを入れバンドギャップの変化を観測した実験結果がないためにそのBandgap bowingの全貌は明らかにされないままになっている。GaNにAsを添加したGaNAAsについては、GaAs-GaN間の全域で伝導帯最下端が、 Γ 点に存在する直接遷移型半導体であるために、GaN側の実験結果がない現在までの計算結果でも比較的实际の値に近いことが予想されるが、GaNにPを添加したGaNP混晶については、GaP-GaN間のどこかで伝導帯最下端が、X点から Γ 点に移行する点が存在し、これまでのGaPにNを添加したGaPN混晶のみの実験結果では、間接遷移型半導体である領域つまり、X点におけるBandgap bowingしか観測されておらず、このために、研究グループによってGaP-GaN系のBandgap bowingパラメータの算出値が図4.2の様に大きく異なっている^{5,7,16,17)}。そこで第4章では、第3章においてサファイア基板上のGaN成長で、バンド端付近にみられる発光ピークの半値幅も狭いものが得られ、PL測定によるバンドギャップの変化の測定が容易なことが明らかになったことから、GaN側にP,Asを入れた混晶半導体を作製し、PL測定によりバンドギャップの変化を観測する実験を狙いとして、GaN側の実験結果からそのBandgap bowingの全貌を明らかにすることを目的とした。

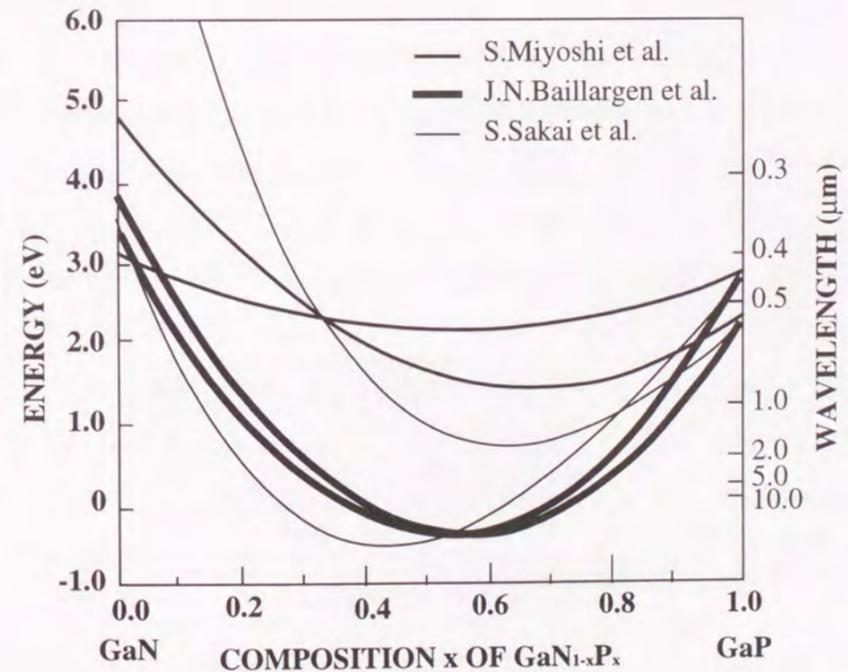


図4-2 GaP-GaN系のバンドギャップエネルギーの組成依存性

4. 2. GaN rich GaNP混晶半導体の結晶成長

4. 2. 1. はじめに

GaN rich GaNP混晶半導体の結晶成長はこれまで、4.1節で述べた通りほとんど報告例がない。4.3節では、まずそのGaN rich GaNP混晶半導体の結晶成長を分子線結晶成長法により初めて行い、その結晶成長特性、結晶品質の評価の結果について述べる。

4. 2. 2. GaN rich GaNP混晶半導体の結晶成長

GaNにPを加えたGaNP混晶は、サファイア(0001)基板上に成長したGaNエピタキシャル層上に成長した。サファイア(0001)基板は化学処理により清浄化を行なった後、ガスソースMBEの成長室に導入する。三元混晶であるGaNにPを加えた膜厚 $0.6\mu\text{m}$ のGaNPは、Ga源には固体、N源として磁場によるイオン除去を行うECRラジカルセル、P源にガスソースの PH_3 を熱分解して用いるガスソースMBE法を用いて、サファイア(0001)基板上に成長した膜厚 $0.3\mu\text{m}$ の高温成長のGaN層上に成長した^{18,19)}。本ラジカルセルは99%以上のイオン除去効率を示し、Gaの蒸気圧は 1.0×10^{-7} Torr、 N_2 の流量は1.5 SCCM、 PH_3 の流量は0 SCCMから1 SCCMまで変化させた。この時のGaN層の成長速度は $0.3\mu\text{m}/\text{hour}$ であった。サファイア(0001)基板上に成長した膜厚 $0.3\mu\text{m}$ GaN層は、成長温度 400°C の低温バッファ層上に 750°C で積層され、成長中 (2×2) 表面再配列構造を示す結晶品質の高いものであった。GaNにPを加えたGaNP混晶のサンプル構造を、図4.3に示す。サファイア基板については、 800°C でサーマルクリーニングを成長前に行なった。結晶の評価には、その場観察のRHEED (反射型高エネルギー電子線回折)やXRD (X線回折)を用い、バンドギャップの変化を見るPL測定は、室温と77Kで波長325nm、出力17mWのHe-Cdレーザを励起光源に使用して行った。

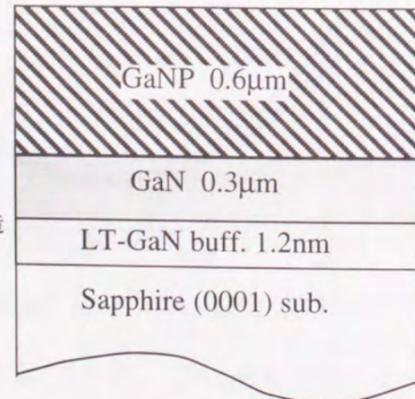


図4-3 GaNにPを加えたGaNP混晶のサンプル構造

4. 2. 3. GaN rich GaNP混晶半導体結晶成長のその場観察

GaNにPを加えたGaNP混晶の分子線結晶成長中の、RHEEDその場観察の結果を図4.4に示す。

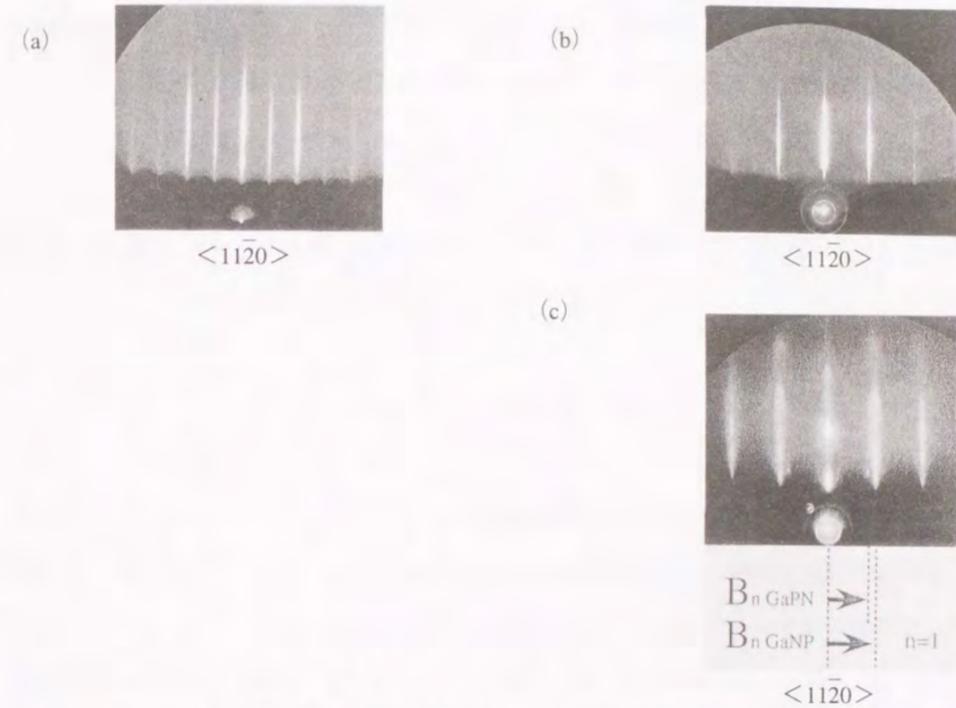


図4-4 GaNP混晶の分子線結晶成長中の、RHEEDその場観察の結果

- (a) GaNP混晶層成長直前のGaNバッファ層表面の様子
- (b) PH_3 供給量が0.1から0.3SCCMと、比較的少ない場合の混晶層成長中のRHEEDパターン
- (c) PH_3 供給量が1.0SCCMと、過剰な場合の混晶層成長中のRHEEDパターン

図4.4 (a)は、GaNP混晶層成長直前のGaN層表面の様子を示している。非常に明瞭な (2×2) 表面再配列構造をもつことがわかる。次に、ホスフィン供給量が0.1から0.3SCCMと、比較的少ない場合のRHEEDパターンを図4.4 (b)に示す。GaNにPを添加しはじめると即 (2×2) 表面再配列構造は消失することがわかる。混晶層成長中のRHEEDパターンはストリークを示し、平坦な表面を伴って結晶成長が行われていることを示している。

しかし、Pの供給量を1.0SCCMに増加させると、混晶層成長中のRHEEDパターンは、図4.4 (c)のように、GaNPの成長を示す (1×1) ストリークの内側に新たな回折パターンが現われる。RHEEDの回折

像は、結晶表面原子の格子配列の逆格子空間なので、逆格子空間での回折ストリーク間隔が広いほど実空間では小さな表面原子配列を有している。このことから図4.4 (c) の観測結果は、GaNを多く含むGaNP混晶のRHEED回折像より狭い間隔に現われたRHEED回折像は、表面でGaNを多く含むGaNP混晶より長い格子間隔をもった結晶が存在していることを意味している。

さて、RHEEDの回折像は、結晶表面原子の格子配列の逆格子空間なので、RHEED回折像の回折ストリーク間隔の比から、そのGaNを多く含むGaNP混晶より長い格子間隔をもった結晶の分析が可能である。

図4.5は、RHEED回折像と、実空間の関係を示す。実空間上では図4.5 (a) のように、

$$d \cos \Theta_0 - d \cos \Theta = n\Gamma \quad (4.1)$$

なる回折条件が存在する。ここで、 n は回折格子間隔数、 Γ は入射電子線の波長、 Θ_0 と Θ はそれぞれ電子線の入射角度と出射角度である。

ここで、

$$B_n = k \cos \Theta_0 - k \cos \Theta, \quad k = 1/\Gamma, \quad B_n = n/d \quad (4.2)$$

として逆格子空間を考えると、図4.5 (b) の関係が成り立つ。

GaNを多く含むGaNP混晶より長い格子間隔をもった結晶の引数を Z とし、図4.4 (c) のようにそれぞれのRHEED回折像の回折ストリーク間隔を、 B_{nZ} 、 B_{nGaNP} とすると、 $n=1$ の時、

$$\frac{d_Z}{d_{GaNP}} = \frac{n/B_{nZ}}{n/B_{nGaNP}} = 1.208 \quad (4.3)$$

となる。

比較のために、GaPとGaNのボンド長の比は、

$$\frac{a_{GaP}}{a_{GaN}} = 1.2137 \quad (4.4)$$

となる。この値は、(4.3) 式の計算結果とかなり近いことから、GaNを多く含むGaNP混晶より長い格子間隔をもった結晶は、GaPに非常に近い格子間隔をもった結晶であることがわかる。

Pの供給量が多いホスフィン1SCCM供給でGaNP混晶を作製した場合、結晶成長中の同一面内にGaNを多く含むGaNP混晶とGaPに非常に近い格子間隔をもった結晶が存在することは、GaN側とGaP側への相分

離が発生していると考えられる。

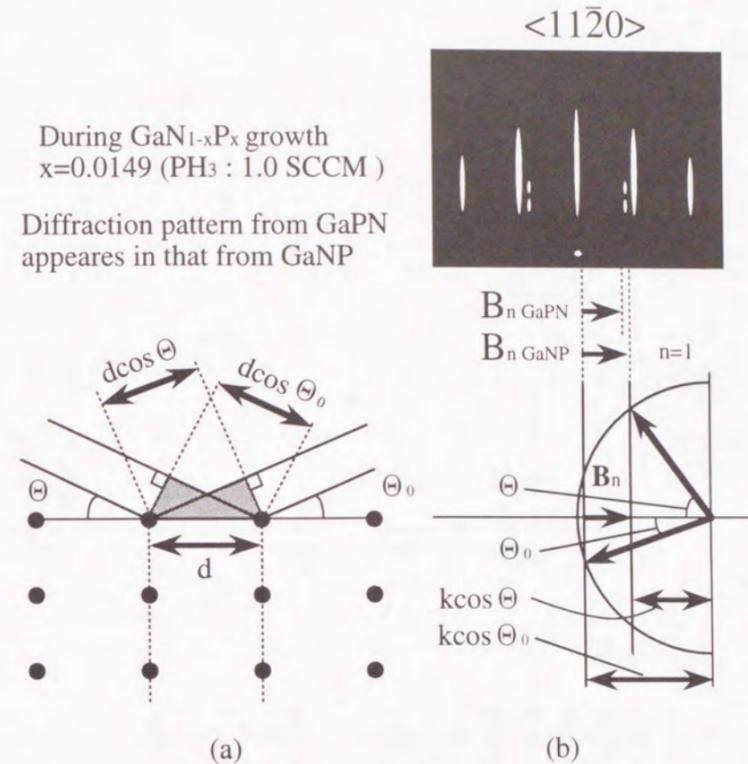


図4-5 RHEED回折像と、実空間の関係

相分離が発生した時のGaPが六方晶か立方晶かは、3次元構造情報をもったRHEEDの透過パターンから判断することが可能である。図4.6に六方晶 (sh) 結晶と立方晶 (fcc) 結晶からの透過パターンの回折点位置を示している。

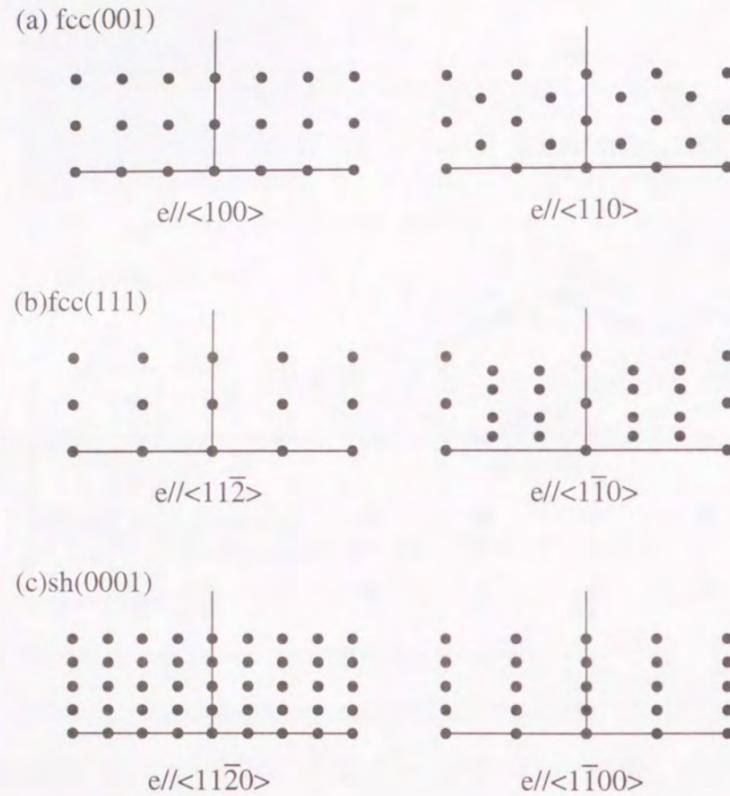


図4-6 六方晶 (sh) 結晶と立方晶 (fcc) 結晶からの透過パターンの回折点位置

このことから、図4.4 (c) あるいは後述の図4.1 1 (b) のRHEEDパターンから、相分離したGaPは、立方晶構造を有していることがわかる。

以上のことから、次に、このPの供給量が多いホスフィン1SCCM供給の条件で作製したGaNP混晶をX線回折により、その格子面間隔を測定し、相分離現象を検証する。

4. 2. 4. GaNP混晶半導体の相分離 (X線回折から)

Pの供給量が多いPH₃=1SCCM供給の条件で作製したGaNP混晶からのX線回折 (0002) 回折角付近のCuK_{α2}のピークを除去したスペクトルを図4.7に示す。

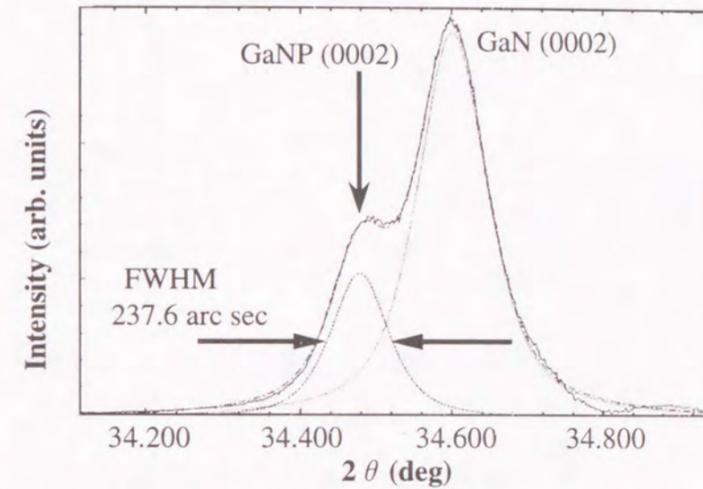


図4-7 PH₃=1SCCM供給のGaNP混晶からの (0002) 回折角付近のX線回折スペクトル (CuK_{α2}のピークを除去してある)

2θで34.569°と34.457°の2つのピークが観測された。前者のピークはGaN層からの回折で、後者はGaNP混晶からの回折ピークである。Pの供給量が多いPH₃=1SCCM供給の条件で作製したGaNP混晶にもかかわらず、Vegard則からGa_{1-x}P_x混晶組成比xは1.5%であった。PH₃の供給量が0.5SCCMの条件で作製したGa_{1-x}P_x混晶も、同じP含有率xは1.5%であった。PH₃供給量を各々0、0.1、0.3、0.5、1.0SCCMとしたときの、GaNP混晶からの (0002) 回折ピークの2θ角を図4.8に示す。0.5SCCM付近から2θ回折角の増加が飽和しているのがわかる。このことから、Ga_{1-x}P_x混晶の組成比x=1.5%はこの成長条件下においては、上限値であると思われる。Ga_{1-x}P_x混晶の (0002) ピークの半値幅は、237.6arcsecで、この値はGaN層と同等の狭さをもっており、このGaNPの結晶品質の高さを示している。

次に同じくPの供給量が多いホスフィン1SCCM供給の条件で作製したGaNP混晶からのX線回折スペクトルを図4.9に示す。サファイア基板とGaNバッファ、GaNP混晶からの回折ピーク及びその1/2周期面間隔からの回折ピークの他に、2θで28.369°に強度の強いピークが観測された。この回折角は、GaP (111) に非常に近い格子間隔をもっているため、引数zとし、GaN(0002)回折ピーク2θ_{GaN}=34.569°との格子面間隔比d_z/d_{GaN}を計算すると、

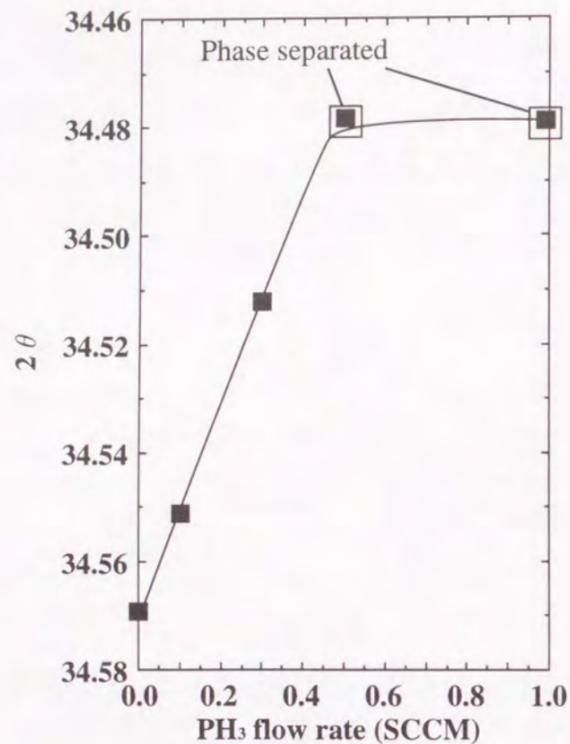


図4-8 PH₃供給量を0、0.1、0.3、0.5、1.0SCCMとしたときの、GaNP混晶からの(0002)回折ピークの2θ角

$$\frac{d_{Z'}}{d_{\text{GaN}}} = \frac{\lambda \sin^{-1} \theta_{Z'}}{\lambda \sin^{-1} \theta_{\text{GaN}}} = 1.2125 \quad (4.5)$$

となる。ここで、 λ はX線CuK_{α1}の波長で、 θ は(0002)回折のBragg反射角である。この値は、GaNとGaPのボンド長比である式(4.4)の値と非常に近く、その違いはわずかに0.12%である。この0.12%の違いは、GaPの格子面間隔とGaP_{1-y}N_y混晶の格子面間隔の違いであると考えられる。これは、 $2\theta_{Z'}$ が28.369°でその格子面間隔は3.143Åであり、GaP(111)の格子面間隔3.147Åとわずかにずれていることから、あきらかであり、これらのことから、相分離は完全なGaPに分かれるのではなく、GaPにNを含んだGaP_{1-y}N_y混晶となっており、この格子面間隔のずれから、GaP_{1-y}N_y混晶の組成比 $y=0.006$ であることがわかった。そして、このGaP_{1-y}N_y混晶が立方晶構造を有していることは、4.3.1節で述べた通りであり、4.3.1節で相分離してGaPとしていたものが、実際はわずかにN含有率をもつGaP_{1-y}N_y混晶であることがわかった。このことは、さらに光学的評価を行った次の4.3.3節からも検証された。この $2\theta=28.4^\circ$ 付近のピ

ークは、PH₃供給量0.5SCCMの成長条件下の試料からも観測されていることから、図4.8の飽和は、GaN_{1-x}P_x混晶とGaP_{1-y}N_y混晶との相分離が発生したことによるものであることがわかった。

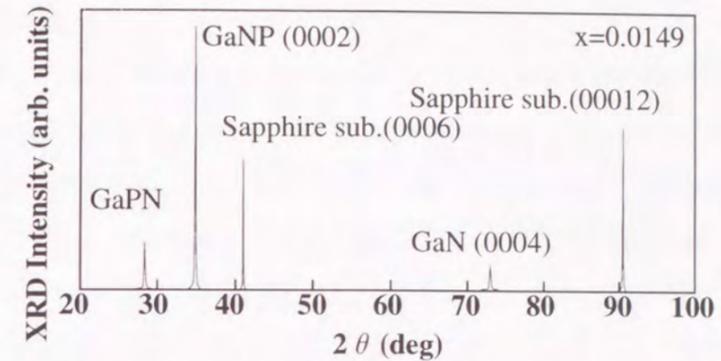


図4-9 Pの供給量が多いPH₃供給量1SCCMの条件で作製したGaNP混晶からのX線回折スペクトル

4.2.5. GaNP混晶半導体の相分離 (STM観察から)

次に、RHEEDパターンに同時に2つの格子面間隔を示す回折像が観察されたことから、成長表面で相分離した領域に分かれていることがわかり、また相分離したGaP_{1-y}N_y混晶側のRHEEDパターンに透過スポットが現われやすいことから、GaP_{1-y}N_y混晶側の領域は多少3次元的な構造を有する傾向があることが、わかる。しかし、それ以上詳細な相分離の様子は、RHEEDでの評価では明らかにできない²⁰⁾。

そこでGaN_{1-x}P_x混晶とGaP_{1-y}N_y混晶との相分離の様子についてさらに詳しく調べるために、GaN_{1-x}P_x混晶とGaP_{1-y}N_y混晶との相分離をおこした表面のSTM観察を行った。

本研究に用いたGS-MBEは、成長室とSTM測定室が超高真空でつながっている真空一貫システムで、大気にさらすことなく表面のSTM観察を行える利点があることは、既に第2章で述べた。しかし、STM観察を行うためには、基板に導電性がなくてはならない。そこで、STM観察用に、SiドープGaAs(111)基板を使用してGaN_{1-x}P_x混晶とGaP_{1-y}N_y混晶との相分離を再現することにした。そのために、まず、SiドープGaAs(111)基板上にGaN薄膜の成長を試みた。その結果、サファイア(0001)基板上成長のGaN薄膜で観測された(2×2)表面再配列構造が、低温バッファ層なしでGaAs(111)基板の窒化のみの成長条件で容易に得られることがわかった。しかも、そのRHEEDパターンはGaN層が優れた平坦性をもっていることを示していた。

このことから、GaN_{1-x}P_x混晶とGaP_{1-y}N_y混晶との相分離の再現に用いる成長条件の最適化を行った。以下

にその成長条件を記す。

SiドープGaAs (111) 基板は、脱脂洗浄、エッチングの基板前処理を行った後、交換室からGS-MBEに導入され、搬送室で520℃で加熱して大気のコタミネーションを蒸発させた後、成長室に導入した。その後、熱分解セルより供給されるAsH₃を照射しながら、590℃付近の温度で酸化膜を除去し、640℃で10分間サーマルクリーニングを行った。その後、GaとドーパントであるSiをKセルより、ガスソースであるAsH₃を熱分解セルより供給し、SiドープGaAsバッファ層を基板温度600℃で約100nmの膜厚成長した。この時のAsH₃の供給量は1.0SCCMであった。SiドープGaAsバッファ層成長終了後、GaAs (2×2) 表面再配列構造が観測された。SiドープGaNの成長を開始する前に、基板温度600℃でGaAsの窒化を行った後、SiドープGaN層を約100-300nmの膜厚で基板温度700℃で成長した。この時のGa fluxは1.0×10⁷Torr、窒素供給量は1.5SCCMであった。SiドープしたGaN層成長終了後においても、GaNの(2×2) 表面再配列構造が観測された。このSiドープGaN層上に、GaN_{1-x}P_x混晶とGaP_{1-y}N_y混晶との相分離を再現するためのSiドープGaNP混晶層の成長を行った。成長条件は、相分離が容易に発生するPH₃供給量1.0SCCMで、成長温度700℃において膜厚約100nm成長した。この時の成長中の背景圧力は、2.5×10⁻⁵Torrで、サンプル構造を図4.10に示す。

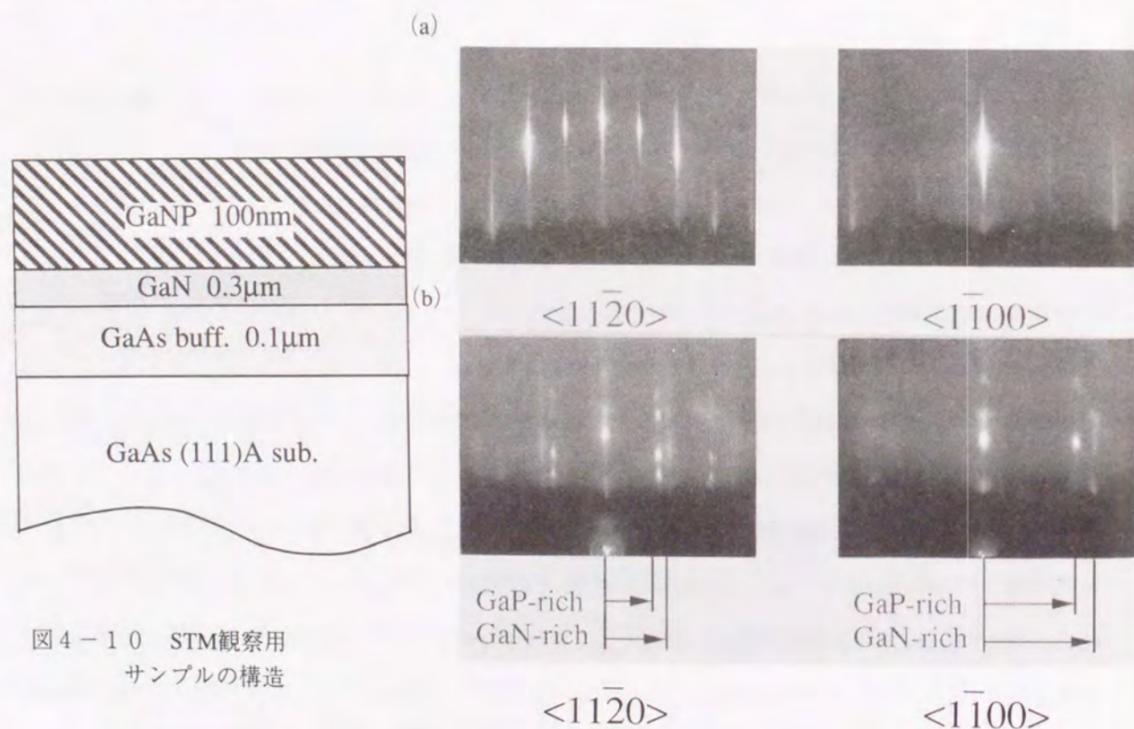


図4-10 STM観察用サンプルの構造

図4-11 STM観察用サンプルのRHEEDのその場観察
(a) GaNP混晶層成長前のGaNの(2×2)表面再配列構造パターン
(b) 顕著なGaN_{1-x}P_x混晶とGaP_{1-y}N_y混晶との相分離

GaN_{1-x}P_x混晶とGaP_{1-y}N_y混晶との相分離はRHEEDのその場観察にてモニターし、顕著にGaN_{1-x}P_x混晶とGaP_{1-y}N_y混晶との相分離が見られたところで成長を終了し、超高真空の搬送室を通じてSTM観測室に移送した。このRHEEDのその場観察の様子を、図4.11に示す。図4.11(a)は、GaNP混晶層成長前のGaNの(2×2)表面再配列構造パターンで、図4.11(b)は、顕著にGaN_{1-x}P_x混晶とGaP_{1-y}N_y混晶との相分離が見られたところを示している。

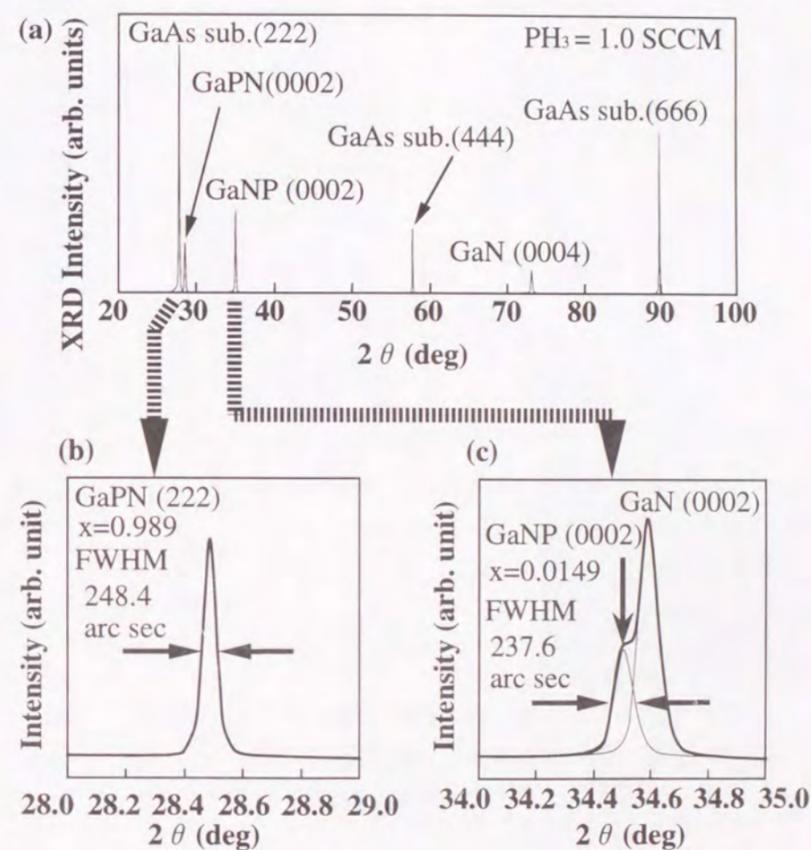


図4-12 STM観察用サンプルのX線回折測定
(a) 広角度範囲で測定した結果
(b) GaP rich 混晶の(222)回折ピーク
(c) GaN rich 混晶の(0002)回折ピーク

また、このサンプルのX線回折測定の結果を図4.12に示す。図4.12(a)は、広角度で測定した結果で、GaN_{1-x}P_x混晶やGaAs(111)基板からの回折ピークの他に、相分離したGaP_{1-y}N_y混晶からの(222)回折ピークが観測された。GaP_{1-y}N_y混晶の(222)回折ピークとGaN_{1-x}P_x混晶の(0002)回折ピークをそれぞれ図4.12(b)、図4.12(c)にそれぞれ示した。図4.12(b)よりGaP_{1-y}N_y混晶はP組成比

y=0.011で(222)回折ピーク半値幅が387arcsecであり、図4.12(c)よりGa_{1-x}P_x混晶はP組成比x=0.015で、(0002)回折ピーク半値幅が554.4Arcsecであることがわかった。

以上のことから、Ga_{1-x}P_x混晶とGaP_{1-y}N_y混晶との相分離は、SiドープGaAs(111)基板上で再現できていることがわかる。

次にSTM観察の結果である。本研究では、Ga_{1-x}P_x混晶とGaP_{1-y}N_y混晶の領域を区別するために、STS(Scanning Tunneling Spectroscopy)測定を用いた。STM/STS観察は、超高真空中(2×10⁻¹⁰Torr)で測定するパーク社製STM-SU2を使用し、チップに電解エッチングにより作製したタンゲステン(W)チップを用いたことは、第2章で述べた通りである。このGaNP混晶サンプル測定時のバイアス電圧は5-6V、トンネル電流は0.5nAであった。

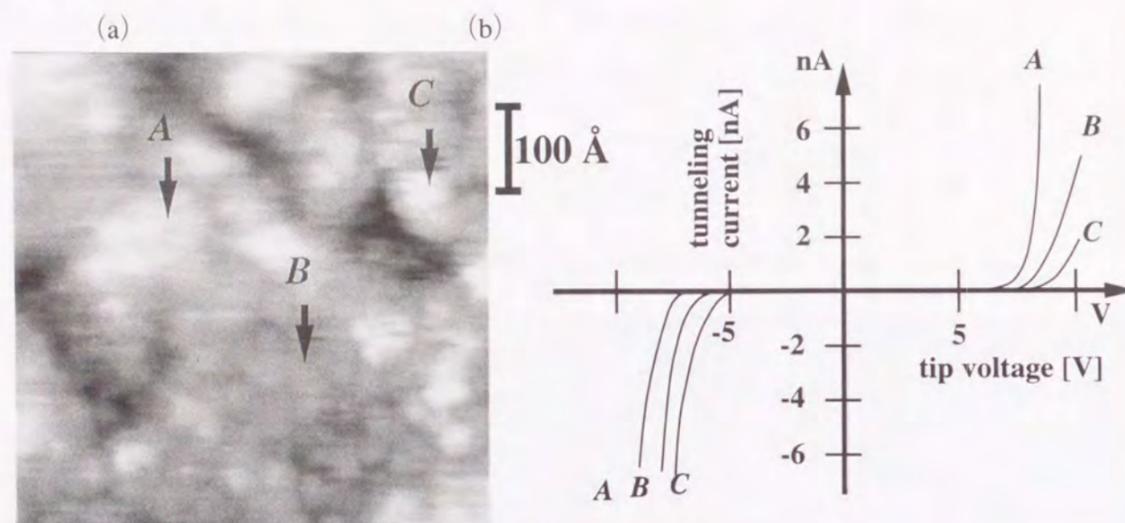


図4-13 SiドープGaAs(111)基板上に成長したGaNのSTM/STS観察
(a) SiドープGaAs(111)基板上に成長したGaN表面のSTM像
(b) SiドープGaAs(111)基板上に成長したGaN表面の場所異なる(a)のA、B、Cの3地点におけるI-Vカーブの測定結果

図4.13(a)にSiドープGaAs(111)基板上に成長したGaN表面のSTM像を示す。このSTM像はバイアス電圧6V、トンネル電流0.5nAで観察された。3-10nmサイズの明暗が観測された。類似したSTM像がHVPEを用いてサファイア(0001)基板上に作製したGaNのSTM観察でGarniら²¹⁾によって報告されているが、図4.13(a)ほどの明瞭さが無いのは、彼らはサンプル作製後、大気中を移送しているためと思われる。図4.13(b)は、SiドープGaAs(111)基板上に成長したGaN表面の場所異なる図4.13(a)のA、B、Cの3地点におけるI-Vカーブの測定結果を示している。この3つのI-Vカーブは、物質が同一のGaNが故に、ほとんど同じ立ち上がりしきい値電圧をもつことが観測された。

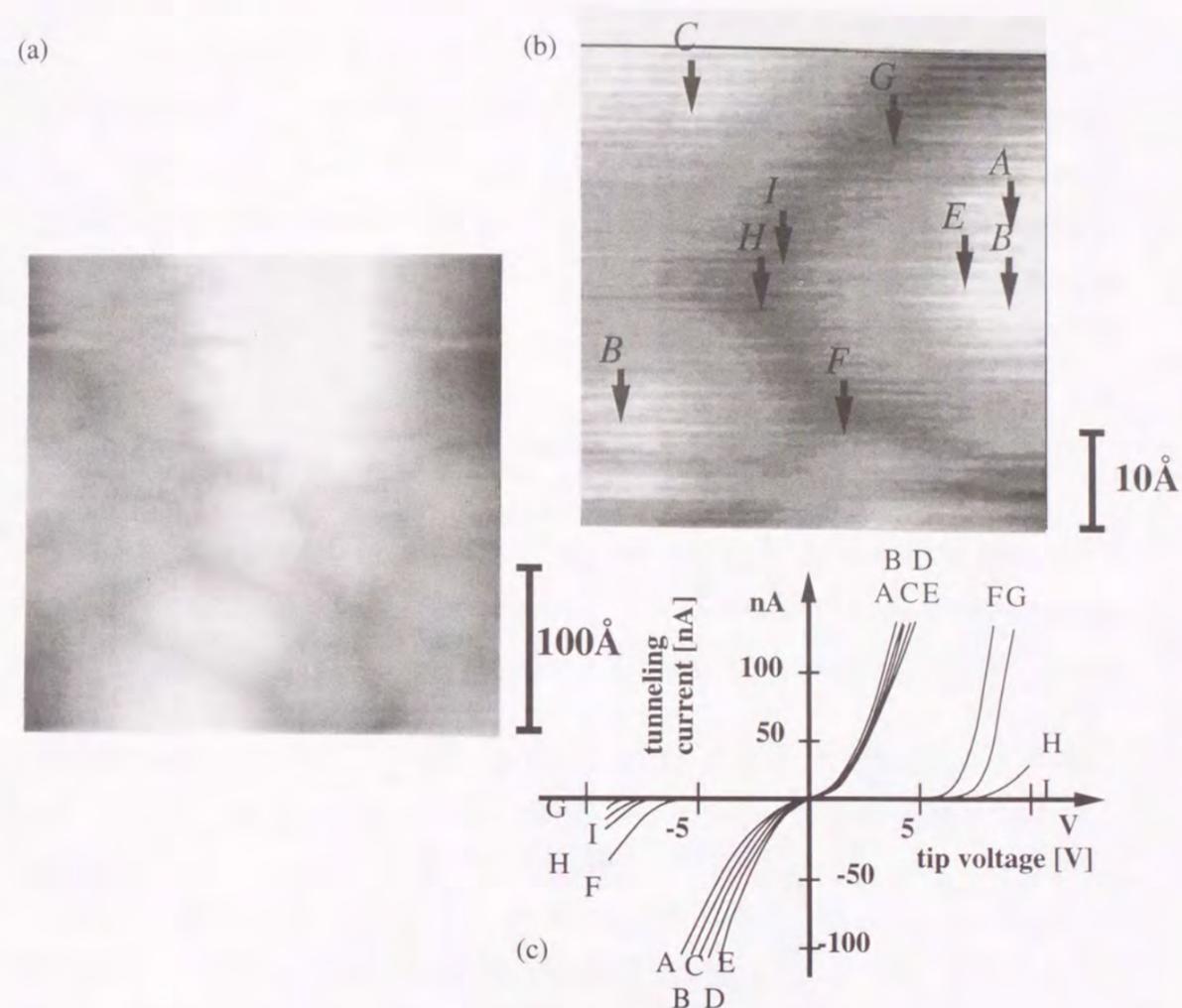


図4-14 GaNP混晶との相分離をSiドープGaAs(111)基板上に再現したサンプルのSTM/STS観察
(a)、(b) STM像
(c) (b)のSTM像上のAからIまでの場所におけるそれぞれのI-Vカーブ

同様のSTM/STS観察を、RHEEDによりその場観察モニターしながら作製したGa_{1-x}P_x混晶とGaP_{1-y}N_y混晶との相分離をSiドープGaAs(111)基板上に再現したサンプルについて行った。そのSTM像を、図4.14(a)、(b)に示す。3nmくらいのサイズの明るいクラスターが観測された。図4.14(c)は、図4.14(b)のSTM像上のAからIまでの場所におけるそれぞれのI-Vカーブを示している。これらのI-Vカーブはその立ち上がりしきい値電圧の違いにより、FからIとAからEの2グループに分けられる。まずFからIのグループのI-Vカーブは、図4.13(b)に示したGaNの観測結果にほぼ同様である。しかし、AからEの場所のグループは、GaNのI-Vカーブと極めて異なり、非常に小さい立ち上がりしきい値電圧の値を示し

た。このAからEの場所のグループのI-Vカーブの立ち上がりしきい値電圧がFからIのグループのものより小さいことは、このAからEの場所のグループの領域のバンドギャップがFからIの場所のグループのバンドギャップより狭いことを表わしている。それ故に、このAからEの場所のグループの領域がSTM像で明るい部分となって観測されたのである。これらの結果から、FからIの場所の領域が $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 混晶で、AからEの場所の領域が $\text{GaP}_{1-y}\text{N}_y$ 混晶の領域であると考えられ、 $\text{GaP}_{1-y}\text{N}_y$ 混晶は3nm程度のサイズの領域を形成し $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 混晶との相分離を発生させることがわかった。この構造の観測は、後述の光学的評価を行なった際の考察に大きく貢献する。

4. 2. 6. GaNP混晶半導体の相分離 (光学的測定から)

PH_3 供給量を0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 SCCMと変化させてサファイア基板に結晶成長した、それぞれのGaNP混晶を波長325nm、出力17mWのHe-Cdレーザーで励起し、フォトルミネッセンススペクトルを測定した。測定温度は、77Kであるが、その結果を図4.15に示す。

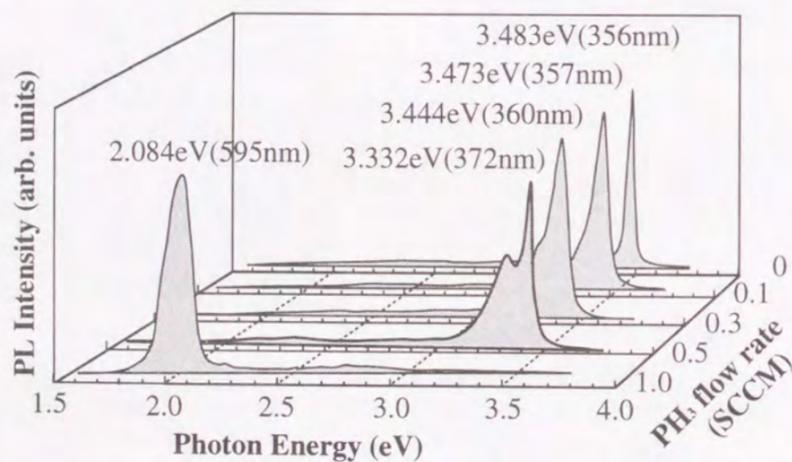


図4-15 PH_3 供給量を0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 SCCMと変化させてサファイア基板に結晶成長したGaNP混晶の、77KにおけるPLスペクトル

GaNP混晶が $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 混晶と $\text{GaP}_{1-y}\text{N}_y$ 混晶との相分離する、 PH_3 供給量1.0 SCCMのサンプルは、他のGaNP混晶の発光ピーク位置と全く異なる光子エネルギーで、しかも強度の強い発光を示した。 PH_3 供給量1.0 SCCMのGaNP混晶の発光ピークエネルギー2.084eVは、GaPのバンドギャップエネルギーより小さい。これは、GaNP混晶となったことによるバンドバウイング効果であると考えられる。図4.16にGaPに添加するNの量を増加していった時の発光スペクトルと、本研究の PH_3 供給量1.0 SCCMのGaNP混晶からの発光スペクトルを示す。

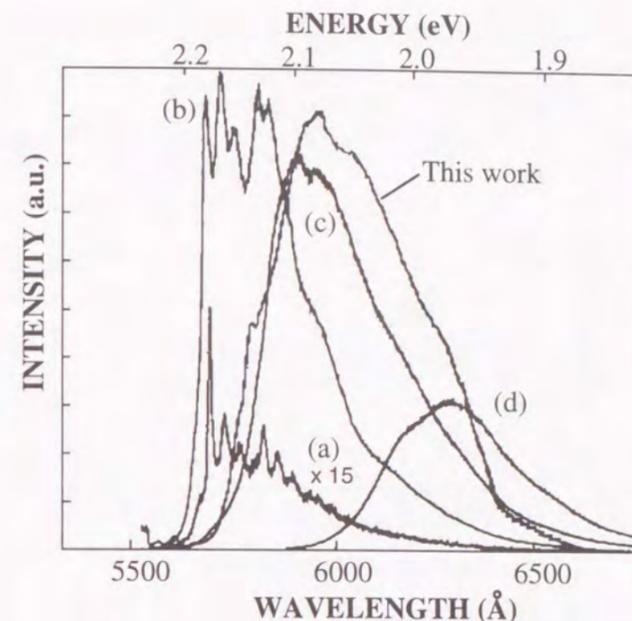


図4-16 GaPに添加するNの量を増加していった時のPLスペクトルと、本研究の PH_3 供給量1.0 SCCMのGaNP混晶からのPLスペクトルの比較

GaPにNを添加していくと、Nのアイソエレクトロニックトラップにより、NN1, NN2, NN3...といったGaP中のNが形成する準位からの発光ピークから成るスペクトルを示すが、GaP中のN添加量が増加すると、GaPN混晶としてのバンド構造が現われ、バンドバウイングにより発光ピーク波長の長波長シフトが観測される。本研究の PH_3 供給量1.0 SCCMのGaNP混晶からの発光は、まさにこのGaNP混晶としてのバンド構造が現われバンドバウイングにより長波長化した発光スペクトルを示していることから、 PH_3 供給量1.0 SCCMで作製された $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 混晶と $\text{GaP}_{1-y}\text{N}_y$ 混晶とに相分離したサンプルは、 $\text{GaP}_{1-y}\text{N}_y$ 混晶領域で発光していることがわかった。そして、最初からGaP半導体にNを添加して意図的に作製された $\text{GaP}_{1-y}\text{N}_y$ 混晶の発光スペクトルと、 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 混晶と $\text{GaP}_{1-y}\text{N}_y$ 混晶とに相分離した後の $\text{GaP}_{1-y}\text{N}_y$ 混晶の発光スペクトルが同じということは、相分離した後の $\text{GaP}_{1-y}\text{N}_y$ 混晶の結晶品質が良好なことを示している。また、図4.17にGaPに添加するNの量を増加していった時の発光ピークエネルギーをプロットしたBaillargeonらの実験結果に本研究の PH_3 供給量1.0 SCCMのGaNP混晶からの発光ピークエネルギーつまり、 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 混晶と $\text{GaP}_{1-y}\text{N}_y$ 混晶とに相分離した後の $\text{GaP}_{1-y}\text{N}_y$ 混晶の発光ピークエネルギーを加えたものを示す⁴⁾。この結果から、図4.17から $\text{GaP}_{1-y}\text{N}_y$ 混晶の混晶比yを見積もった値も、4.3.2節でX線回折の結果から算出した、 $y=0.006$ の値に近い結果が得られることがわかり、確かに PH_3 供給量1.0 SCCMで作製された $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 混晶と $\text{GaP}_{1-y}\text{N}_y$ 混晶とに相分離したサンプルは、 $\text{GaP}_{1-y}\text{N}_y$ 混晶側で発光していることが明らかとなった。

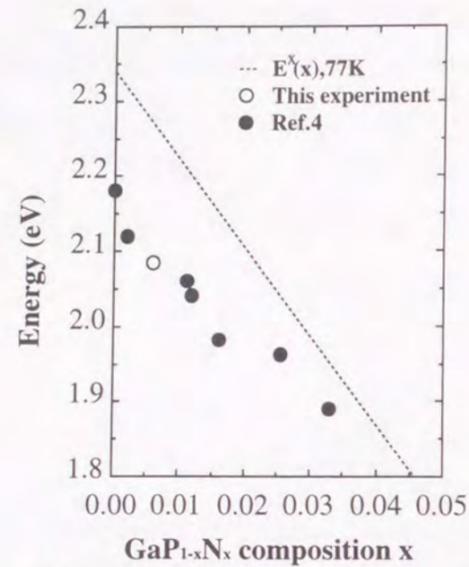


図4-17 GaPに添加するNの量を増加していった時のPLピークエネルギーをプロットしたBaillargeonらの実験結果に本研究のPH₃供給量1.0 SCCMのGaNP混晶からのPLピークエネルギーを加えた図

では、PH₃供給量1.0 SCCMで作製されたGaNP混晶とGaP_{1-y}N_y混晶とに相分離したサンプルが、GaNP混晶側で発光しない理由を次に考察する。

4.3.3節のSTM観察により、GaNP混晶とGaP_{1-y}N_y混晶の相分離は、GaP_{1-y}N_y混晶が3nm程度のサイズの領域を形成しGaNP混晶との相分離を発生させている構造であることがわかった。このように近接した領域にバンドギャップの大きく異なるGaNP混晶とGaP_{1-y}N_y混晶の両者が存在すると、GaNP混晶領域で光励起したキャリアがGaP_{1-y}N_y混晶領域に拡散して発光していることが考えられる。そこで、このPH₃供給量1.0 SCCMで作製されたGaNP混晶とGaP_{1-y}N_y混晶とに相分離したサンプルの光吸収と発光の関係を調べるために、励起スペクトル (PLE) 測定を行なった。このPLE測定の結果を図4.18 (a) に示す。この励起スペクトルは、励起光波長を変化させながら、2.084eVで発光するピークの発光強度を観測したものである。2.084eVでの発光に寄与する吸収で主なものは、GaPのΓ点からの吸収でその他にも、GaP中にNが形成する準位での吸収も見られる。これらの吸収に混じって、シオルダー状にGaNを多く含むGaNP混晶の吸収も観測された。吸収係数の違いを考慮にいれると、2.084eVでの発光に寄与するGaNを多く含むGaNP混晶の吸収はかなり大きいと考えられる。ちなみに、GaNP混晶とGaP_{1-y}N_y混晶の相分離が発生していないPH₃供給量0.3 SCCMで作製されたGaNP混晶のPLEスペクトルを比較のため図4.18 (b) に示す。この相分離していないGaNP混晶の場合、励起光のエネルギーと光放出エネルギーの差がほぼ励起子の結合エネルギー分であることがわかる。また、PH₃供給量1.0 SCCMのサンプルと同様GaNP混晶と

GaP_{1-y}N_y混晶との相分離を起こしたPH₃供給量0.5 SCCMのサンプルは、図4.15に示すように、GaNP混晶領域の発光ピークを持つ。これは、相分離した後のGaP_{1-y}N_y混晶同様、相分離した後のGaNP混晶においても、その混晶の結晶品質が良好なことを示している。

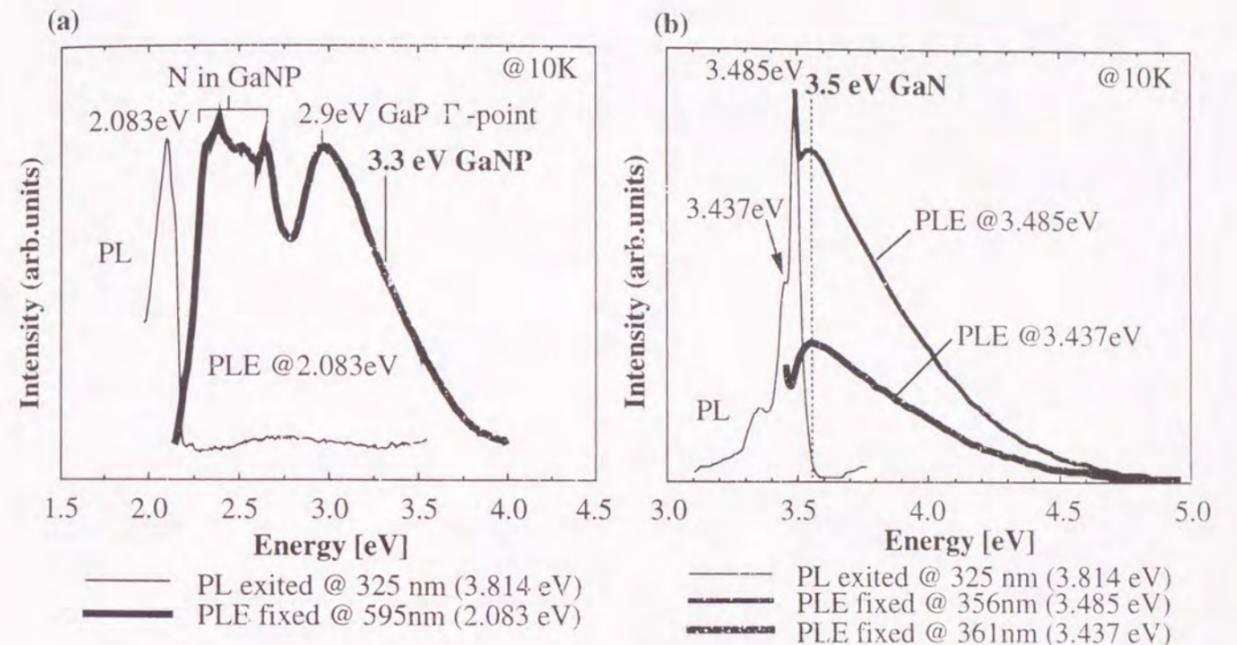


図4-18 PL励起スペクトル (PLE) 測定
(a) PH₃供給量1.0 SCCMで作製したGaNPの相分離したサンプルの励起スペクトル (PLE)
(b) GaNPの相分離が発生していないPH₃供給量0.3 SCCMで作製されたGaNP混晶のPLEスペクトル

以上の結果から、GaNP混晶がGaNP混晶とGaP_{1-y}N_y混晶とに相分離する、PH₃供給量1.0 SCCMのサンプルは、GaP_{1-y}N_y混晶のバンドギャップエネルギーでの発光を示すことがわかった。GaNP混晶とGaP_{1-y}N_y混晶の相分離は、GaP_{1-y}N_y混晶が3nm程度のサイズの領域を形成しGaNP混晶との相分離を発生させている構造であることがわかった。このように近接した領域にバンドギャップの大きく異なるGaNP混晶とGaP_{1-y}N_y混晶の両者が存在すると、GaNP混晶側で起こった励起光の吸収により発生したキャリアがGaP_{1-y}N_y混晶側での発光に寄与しているため、GaNP混晶側での発光が測定限界以下となっていることが、PLE測定から明らかとなった。

4. 2. 7. まとめ

GaN rich GaNP混晶半導体の結晶成長をサファイア(0001)基板上に成長したGaNエピタキシャル層上に分子線結晶成長法により初めて行い、その結晶成長特性、結晶の評価を行なった。GaNP混晶は、 PH_3 供給量を0、0.1、0.3、0.5、1.0 SCCMと変化させてサファイア基板上に結晶成長したが、 PH_3 供給量が多いと $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 混晶と $\text{GaP}_{1-y}\text{N}_y$ 混晶との相分離する現象がおこる結晶成長特性を有していることが明らかとなった。しかし、その相分離したそれぞれの $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 混晶と $\text{GaP}_{1-y}\text{N}_y$ 混晶はお互い高品質の混晶を形成しており、互い近接した領域に存在するため、 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 混晶側で起こった励起光の吸収により発生したキャリアが $\text{GaP}_{1-y}\text{N}_y$ 混晶領域まで拡散して、そこで発光する現象が見られることを、PLE測定から明らかにした。

4. 3 GaN rich GaNP混晶半導体の物性

4. 3. 1. はじめに

4.3節の結果より、Pの供給量の少ない PH_3 供給条件でGaNにPを加えて作製したGaNP混晶は、 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 混晶と $\text{GaP}_{1-y}\text{N}_y$ 混晶に相分離する現象がみられず、GaNを多く含むGaNP混晶半導体が作製されていると考えられる。本節では、このGaNを多く含むGaNP混晶半導体の混晶組成比と歪補正について述べ、その混晶組成比とバンドギャップの変化を実験的に明らかにし、バウイングパラメーターの計算を試みる。

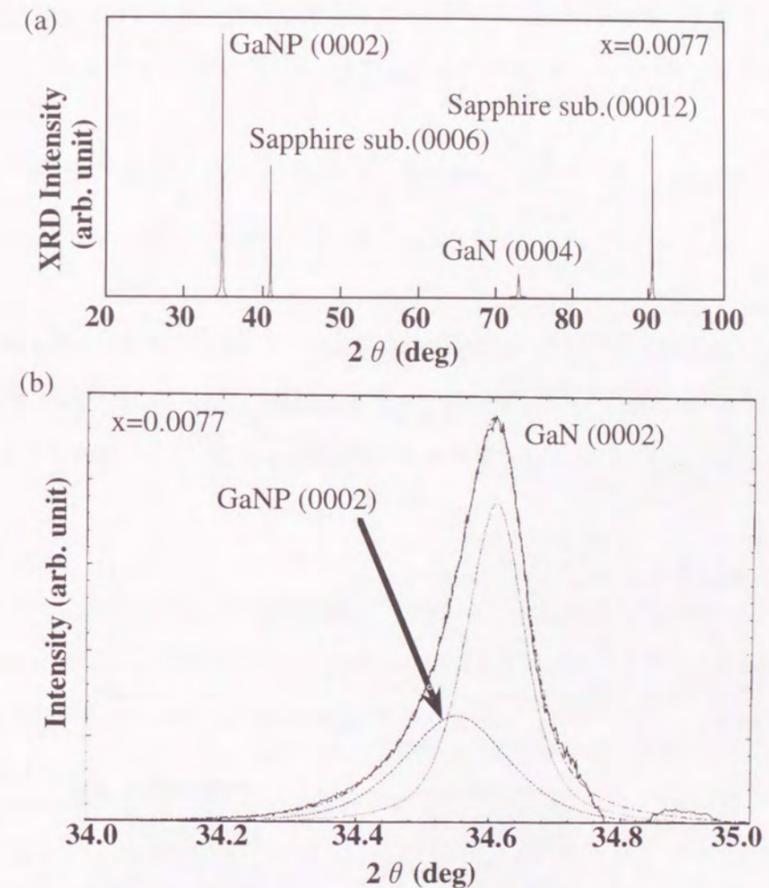


図4-19 PH_3 供給量0.3 SCCMのGaNP混晶のX線回折

- (a) 広角度範囲で測定した結果
 (b) GaNP混晶からのX線回折(0002)回折角付近のスペクトル
 ($\text{CuK}_{\alpha 2}$ のピークを除去してある)

4. 3. 2. GaN rich GaNP混晶の組成比と歪補正

PH₃供給量0.3 SCCMのGaNP混晶のX線回折測定の結果を図4.19に示す。Pの供給量の少ないPH₃=0.3 SCCM供給の条件でGaNにPを加えたGaNP混晶は、相分離を起こさないことが、図4.19 (a) からわかる。また、Pの供給量が少ないPH₃=0.3 SCCM供給の条件で作製したGaNP混晶からのX線回折(0002)回折角付近のCuK_{α2}のピークを除去したスペクトルを図4.19 (b) に示す。2θで34.569°と34.457°の2つのピークが観測された。前者のピークはGaN層からの回折で、後者はGaNP混晶からの回折ピークである。これらのGaNP混晶は相分離を引き起こしておらず、GaNとGaNP混晶のヘテロ界面による歪緩和が発生せず、歪の存在が無視できなくなり単にVegard則からGa_{1-x}N_x混晶組成比xを求めることはできず、歪補正が必要となる。そこで、相分離の発生していないPの供給量が少ないPH₃=0.1、0.3 SCCMのサンプルについて、弾性歪の補正を行なった。補正係数 $\Delta a_{measured} / a_{sub}$ は、次式のようになる。

$$\frac{\Delta a_{measured}}{a_{sub}} = \left(1 + \frac{2\nu}{1-\nu} + \frac{8\nu}{1-\nu} \cdot \frac{t_{epi}}{t_{sub}} \right) \cdot \frac{\Delta a_{epi}}{a_{sub}} \quad (4.6)$$

ここで、 $\Delta a_{epi} = a_{epi} - a_{sub}$ は成長層膜厚、 ν はPoisson比であり、 t_{epi} はこの場合GaNP混晶層の膜厚、そして、 t_{sub} は基板を含めた混晶層以外の部分の厚みである。この補正に用いたGaNのPoisson比 $\nu_{\langle 0001 \rangle} = 0.38$ ²²⁾は、deformation potentialの考慮は十分ではないが実験的に非常によく一致する値として知られている。

$$\Delta a_{epi} = a_{epi} - a_{sub} \quad (4.7)$$

であり、

$$C_{epi} = a_{sub} + \Delta a_{measured} \quad (4.8)$$

なる関係が成り立つのは、図4.20に示すとおりである。

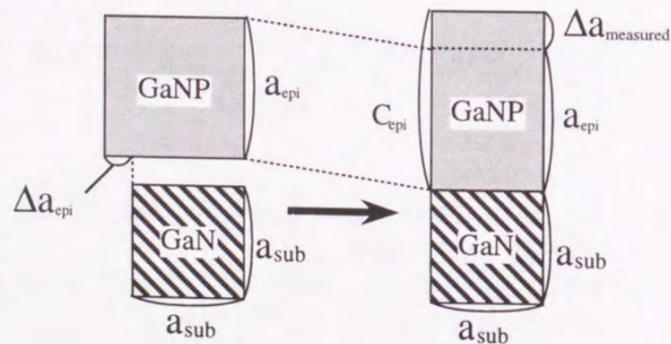


図4-20 基板を含めた混晶層以外の部分と混晶層の歪みの関係

ここで、通常成長層の厚さは基板の厚さに比べて十分薄いことから、

$$t_{epi} \ll t_{sub} \quad (4.9)$$

とすることができることから、式(4.6)は、

$$\frac{\Delta a_{measured}}{a_{sub}} = \left(1 + \frac{2\nu}{1-\nu} \right) \cdot \frac{\Delta a_{epi}}{a_{sub}} \quad (4.10)$$

となり、 $\nu_{\langle 0001 \rangle} = 0.38$ から、

$$1 + \frac{2\nu}{1-\nu} = 0.45 \quad (4.11)$$

が得られる。

しかし、本研究で用いたサファイア基板は150μmと薄く混晶層膜厚が0.6μmと厚いことから、 t_{epi} / t_{sub} が無視できなくなり、式(4.9)が成り立たなくなる可能性があるため、式(4.6)に成長層厚を代入した結果、

$$1 + \frac{2\nu}{1-\nu} + \frac{8\nu}{1-\nu} \cdot \frac{t_{epi}}{t_{sub}} = 0.47 \quad (4.12)$$

となった。

この式(4.12)の結果から、相分離の発生していないPの供給量が少ないPH₃=0.1、0.3 SCCMのサンプルのX線回折(0002)回折角付近のCuK_{α2}のピークを除去した回折ピーク値と式(4.6)より、PH₃供給量0.1 SCCMの時Ga_{1-x}N_x混晶組成比xは0.0012、PH₃供給量0.3 SCCMの時Ga_{1-x}N_x混晶組成比xは0.0037であることが計算された。

4. 3. 3. GaN rich GaNP混晶のバンドギャップ

次に相分離の発生していないGaN rich GaNP混晶半導体の光学的特性であるが、図4.21に示すように、GaNを多く含むGa_{1-x}N_x混晶の発光が観測され、PH₃供給量を0、0.1、0.3、0.5、1.0 SCCMと変化させたときのGaNP混晶からも、2.2eV付近にピークをもつイエローバンドと呼ばれる深い不純物準位からの発光のな

いバンド端近傍の発光が支配的であることがわかった。また、それぞれのピークの半値幅もP組成比が増加するにしたがって、増加するが、1桁も異なることはなかった。Pの添加量が0 SCCMのGaNと比較すると、発光ピーク波長が低エネルギー側にシフトしているのが観測され、これは、GaN-GaP混晶系の大きなBandgap bowingに起因するものと考えられる。

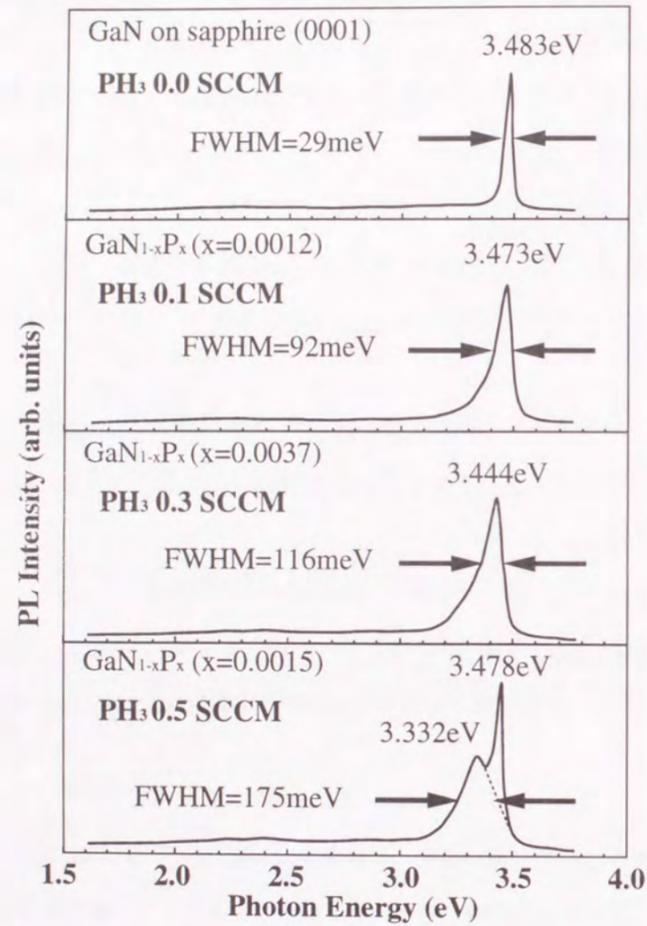


図4-2-1 PH₃供給量を0、0.1、0.3、0.5、1.0 SCCMと変化したGaN rich GaNP混晶半導体からのPLスペクトル

これらの観測結果から得た、Ga_{N_{1-x}P_x}混晶組成比xとGa_{N_{1-x}P_x}混晶のバンドギャップエネルギーの関係を図4.2.2にまとめた。

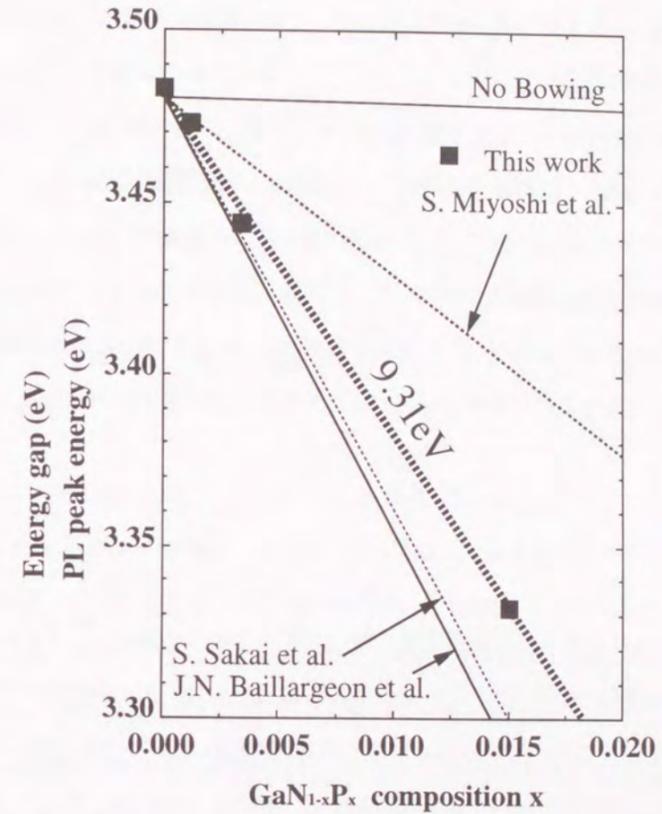


図4-2-2 Ga_{N_{1-x}P_x}混晶組成比xとバンドギャップエネルギーの関係

図4.2.2には、実験値であるGa_{N_{1-x}P_x}混晶組成比xとバンドギャップエネルギーの関係をプロットした点の他に、GaN-GaP混晶系のBandgap bowingパラメーターが0(零)の場合、すなわち、Bandgap bowingが起こっていない場合のGaN-GaP混晶系のバンドギャップの変化を示す線と、これまでに報告されたGaPにNを添加する実験から求めたGaN-GaP混晶系のバンドギャップの変化⁴⁾や誘電体法による計算結果¹⁷⁾、Ordered Alloyによるモデル計算の結果^{7,16)}も同時に図中に示した。但し、絶対的なGaNのバンドギャップエネルギーが報告値にばらつきがあるため、図4.2.2においては、その勾配dE_g/dxを比較する目的で、x=0の点を3.48eVとした。まず、Ga_{N_{1-x}P_x}混晶組成比xとバンドギャップエネルギーの関係をプロットした実験値と、Bandgap bowingが起こっていない場合のGaN-GaP混晶系のバンドギャップの変化を示す線との比較から大きなBandgap bowingがGaNを多く含むGaNP混晶からはじめて実験的に観測された。また、この実験値を、次の(4.7)式²³⁾

$$E_{g(x)}^{\Gamma} = E_{g(0)}^{\Gamma} + (E_{g(1)}^{\Gamma} + E_{g(0)}^{\Gamma})x + a_{BP}x(1-x) \quad (4.13)$$

に代入し、Bandgap bowingパラメーター a_{BP} を見積もった。この結果、9.31eVという大きなバウイングパラメーターを得た。GaN-GaP混晶系のバンドギャップについては、GaP-GaN間のどこかで伝導帯最下端が、X点から Γ 点に移行する点が存在し、これまでのGaPにNを添加したGaPN混晶のみの実験結果では、間接遷移型半導体である領域つまり、X点におけるBandgap bowingしか観測されておらず、このために、図4.2.2に示すように、研究グループによってGaP-GaN系のBandgap bowingパラメータの算出値が大きく異なっている。しかし、今回初めて伝導帯最下端が、 Γ 点に存在する直接遷移型領域でGaN-GaP混晶系のBandgap bowingパラメーターの算出を行ない、これまで報告値にばらつきがあったGaN-GaP混晶系のBandgap bowingパラメーターの従来の値の中間に位置する結果であることを明らかにした。

4.3.4. まとめ

結論として、イオン除去ECRラジカルセルを窒素源に用いたガスソースMBE法によりGaNにPを加えたGaNを多く含むGaNP混晶の成長に成功した。Pの最大組成比は1.5%で、Pの供給量が多いときには、GaNPとGaPNの相分離が発生することが分かった。作製した組成比0.12、0.37、1.5%のGaNを多く含むGaNP混晶のPL発光スペクトルにおいて、バンド端付近のピークの大きなレッドシフトが観測された。このレッドシフトの結果から、GaNを多く含むGaNP混晶系では初めて9.31eVという大きなバウイングパラメーターを実験的に算出する事に成功した。

4.4. GaN rich GaNAs混晶半導体の結晶成長

4.4.1. はじめに

4.3節ではGaN rich GaNP混晶半導体について述べたが、本節では、4.3節と同様の結晶成長、解析手法を用いてGaN rich GaNAs混晶半導体の評価を行なった。

4.4.2. GaN rich GaNAs混晶半導体の結晶成長

GaNにAsを加えたGaNAs混晶は、サファイア(0001)基板上に成長したGaNエピタキシャル層上に成長した。サファイア(0001)基板は化学処理により清浄化を行なった後、ガスソースMBEの成長室に導入する。三元混晶であるGaNにAsを加えた膜厚0.6 μ mのGaNAsは、As源にガスソースのAsH₃を熱分解して用いるガスソースMBE法を用いてサファイア(0001)基板上に成長した膜厚0.3 μ mのGaN層上に成長した。Gaの蒸気圧は 1.0×10^{-7} Torr、N₂の流量は1.5 SCCM、AsH₃の流量は0 SCCMから1 SCCMまで変化させた。この時のGaN層の成長速度は0.3 μ m/hourであった。サファイア(0001)基板上に成長した膜厚0.3 μ mGaN層は、成長温度400℃の低温バッファ層上に750℃で積層され、成長中(2 \times 2)表面再配列構造を示す結晶品質の高いものであった。GaNにAsを加えたGaNAs混晶のサンプル構造を、図4.2.3に示す。

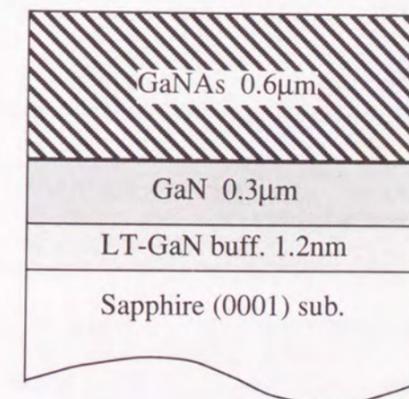


図4-2.3 GaNAs混晶のサンプル構造

4. 4. 3. GaN rich GaNAs混晶半導体結晶成長のその場観察

以下に、GaNにAsを加えたGaNAs混晶の分子線結晶成長中の、RHEEDその場観察の結果を述べる。
 GaNAs混晶層成長直前のGaNバッファ層表面は、非常に明瞭な(2×2)表面再配列構造をもつことが観測された。次に、アルシン供給量が0.1から0.3SCCMと、比較的少ない場合のRHEEDパターンは、GaNにAsを添加しはじめると即(2×2)表面再配列構造は消失することがわかった。また、混晶層成長中のRHEEDパターンはストリークを示し、平坦な表面を伴って結晶成長が行われていることが観測された。
 しかし、Asの供給量を1.0SCCMに増加させると、混晶層成長中のRHEEDパターンは、GaNAsの成長を示す(1×1)ストリークの内側に新たな回折パターンが現われる。GaNP混晶の時と同様にRHEED回折像の回折ストリーク間隔の比から、そのGaNを多く含むGaNAs混晶より長い格子間隔をもった結晶の分析が可能である。このようにして、GaAsに非常に近い格子間隔をもった結晶であることがわかった。

Asの供給量が多いアルシン1SCCM供給でGaNAs混晶を作製した場合、GaNP混晶の場合と同様、GaN側とGaAs側への相分離が発生していると考えられる。
 更に、3次元構造情報をもったRHEEDの透過パターンから、相分離したGaAsは、立方晶構造を有していることがわかった。

以上のことから、次に、このAsの供給量が多いアルシン1SCCM供給の条件で作製したGaNAs混晶をX線回折により、その格子面間隔を測定し、相分離現象を検証する。

4. 4. 4. GaNAs混晶半導体の相分離 (X線回折から)

Asの供給量が多いAsH₃=1SCCM供給の条件で作製したGaNAs混晶からのX線回折測定を図4.24にまとめた。Asの供給量が多いAsH₃=1SCCM供給の条件で作製したGaNAs混晶からのX線回折(0002)回折角付近のCuK_{α2}のピークを除去したスペクトルを図4.24(c)に示す。2θで34.569°と34.457°の2つのピークが観測された。前者のピークはGaN層からの回折で、後者はGaNAs混晶からの回折ピークである。
 Asの供給量が多いAsH₃=1SCCM供給の条件で作製したにもかかわらず、Vegard則からGaN_{1-x}As_x混晶組成比xは0.9%であった。このサンプルがGaN_{1-x}As_x混晶とGaAs_{1-y}N_y混晶に相分離していたことから、GaN_{1-x}As_x混晶の組成比x=0.9%はこの成長条件下においては、上限値である。GaN_{1-x}As_x混晶の(0002)ピークの半値幅は、464.4arcsecで、この値はGaN層と同等の狭さをもっており、このGaNAsの結晶品質の高さを示している。

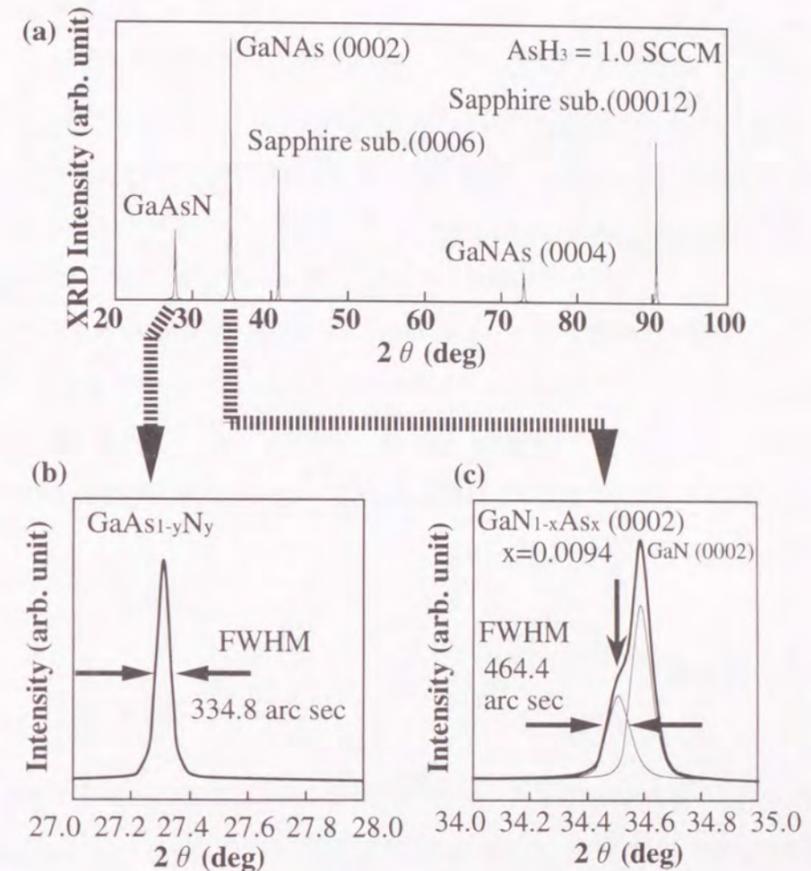


図4-24 Asの供給量が多いAsH₃=1SCCM供給の条件で作製したGaNAs混晶からのX線回折測定

- (a) 広角度範囲で測定した結果
- (b) GaAs rich 混晶の(222)回折ピーク
- (c) GaN rich 混晶の(0002)回折ピーク

次に同じくAsの供給量が多いアルシン1SCCM供給の条件で作製したGaNAs混晶からのX線回折スペクトルを図4.24(a)に示す。サファイア基板とGaN層、GaNAs混晶からの回折ピーク及びその1/2周期面間隔からの回折ピークの他に、2θで27.369°に強度の強いピークが観測された。図4.24(c)にこの回折ピークの拡大図を示す。この回折角は、GaAs(111)に非常に近い格子間隔をもっているため、引数z'とし、GaN(0002)回折ピーク2θ_{GaN}=34.569°との格子面間隔比d_{z'}/d_{GaN}を計算すると、

$$\frac{d_{Z''}}{d_{\text{GaN}}} = \frac{\lambda \sin^{-1} \theta_{Z''}}{\lambda \sin^{-1} \theta_{\text{GaN}}} = 1.2585$$

(4.14)

となる。ここで、 λ はX線CuK $_{\alpha 1}$ の波長で、 θ は(0002)回折のBragg反射角である。この値は、GaNとGaAsのボンド長比である1.2577の値と非常に近く、その違いはわずかに0.12%である。この0.12%の違いは、GaAsの格子面間隔とGaAs $_{1-y}$ N $_y$ 混晶の格子面間隔の違いであると考えられる。これは、 $2\theta_{Z''}$ が27.369°でその格子面間隔は3.264Åであり、GaAs(111)の格子面間隔3.262Åとわずかにずれていることから、あきらかであり、これらのことから、Pの場合と同じく相分離は完全なGaAsではなくGaAs $_{1-y}$ N $_y$ 混晶となることが分かり、この格子面間隔のずれから、GaAs $_{1-y}$ N $_y$ 混晶の組成比 $y=0.004$ であることがわかった。そして、このGaAs $_{1-y}$ N $_y$ 混晶が立方晶構造を有していることは、4.4.3節で述べた通りであり、4.4.3節で相分離してGaAsとしていたものが、実際はわずかにN含有率をもつGaAs $_{1-y}$ N $_y$ 混晶であることがわかった。GaAs $_{1-y}$ N $_y$ 混晶の(222)ピークの半値幅は、334.8arcsecで、この値はGaN層と同等の狭さをもっており、このGaAsNの結晶品質の高さを示している。

4.4.5. まとめ

GaN rich GaNAs混晶半導体の結晶成長をサファイア(0001)基板上に成長したGaNエピタキシャル層上に分子線結晶成長法により初めて行い、その結晶成長特性、結晶の評価を行なった。GaNAs混晶は、AsH $_3$ 供給量を0、0.1、0.3、1.0 SCCMと変化させてサファイア基板上に結晶成長したが、AsH $_3$ 供給量が多いとGaN $_{1-x}$ As $_x$ 混晶とGaAs $_{1-y}$ N $_y$ 混晶とに相分離する現象がおこる結晶成長特性を有していることが明らかとなった。

4.5 GaN rich GaNAs混晶半導体の物性

4.5.1. はじめに

4.4節の結果より、Asの供給量の少ないAsH $_3$ 供給条件でGaNにAsを加えて作製したGaNAs混晶は、GaN $_{1-x}$ As $_x$ 混晶とGaAs $_{1-y}$ N $_y$ 混晶に相分離する現象がみられず、GaNを多く含むGaNAs混晶半導体が作製されていると考えられる。4.5節では、このGaNを多く含むGaNAs混晶半導体の混晶組成比と歪補正について述べ、その混晶組成比とバンドギャップの変化を実験的に明らかにし、バウイングパラメーターの計算を試みる。

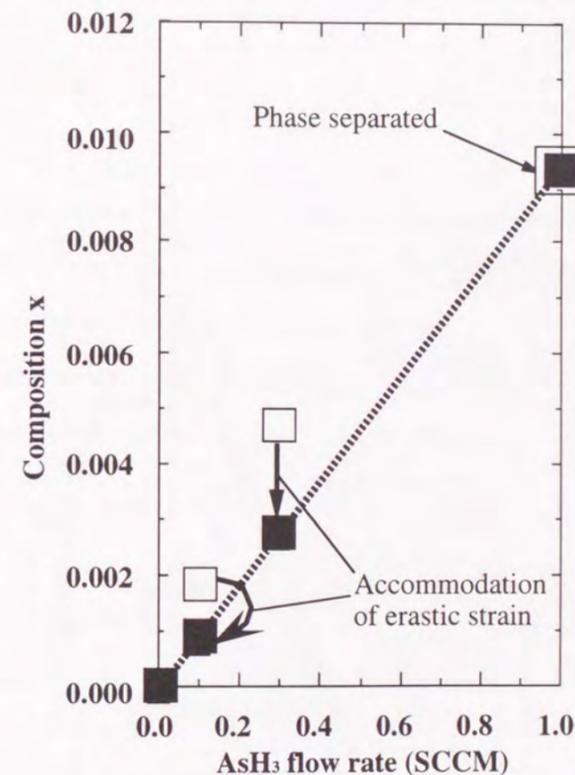


図4-25 AsH $_3$ 供給量を0、0.1、0.3、1.0SCCMとしたときの、GaNAs混晶組成比

4.5.2. GaN rich GaNAs混晶の組成比と歪補正

Asの供給量が少ないAsH $_3 = 0.1, 0.3$ SCCM供給の条件で作製したGaNAs混晶は相分離を引き起こしてお

らず、GaNとGaNA_s混晶のヘテロ界面による歪緩和が発生せず、歪の存在が無視できなくなり単純にVegard則からGaN_{1-x}As_x混晶組成比xを求めることはできず、歪補正が必要となる。そこで、相分離の発生していないAsの供給量が少ないAsH₃=0.1、0.3 SCCMのサンプルについて、弾性歪の補正を行なった。補正係数 $\Delta a_{measured} / a_{sub}$ は、式(4.9)のようになり、式(4.12)の結果から、相分離の発生していないAsの供給量が少ないAsH₃=0.1、0.3 SCCMのサンプルのX線回折(0002)回折角付近のCuK_{α2}のピークを除去した回折ピーク値より、AsH₃供給量0.1 SCCMの時、GaN_{1-x}As_x混晶組成比xは、0.0009、AsH₃供給量0.3 SCCMの時、GaN_{1-x}As_x混晶組成比xは、0.0028であることが計算された。

AsH₃供給量を各々0、0.1、0.3、1.0 SCCMとしたときの、GaNA_s混晶組成比を図4.25に示す。歪の補正の結果を考慮すると、相分離した混晶は歪が緩和されているのがわかる。このことから、GaN_{1-x}As_x混晶の組成比x=0.9%はこの成長条件下においては、上限値である。

4.5.3. GaN rich GaNA_s混晶のバンドギャップ

次に相分離の発生していないGaN rich GaNA_s混晶半導体の光学的特性であるが、図4.26に示すように、GaNを多く含むGaN_{1-x}As_x混晶の発光が観測され、AsH₃供給量を0、0.1、0.3 SCCMと変化させたときのGaNA_s混晶からも、2.2eV付近にピークをもつイエローバンドと呼ばれる深い不純物準位からの発光のないバンド端近傍の発光が支配的であることがわかった。Asの添加量が0 SCCMのGaNと比較すると、発光ピーク波長が低エネルギー側にシフトしているのが観測され、これは、GaN-GaAs混晶系の大きなBandgap bowingに起因するものと考えられる。

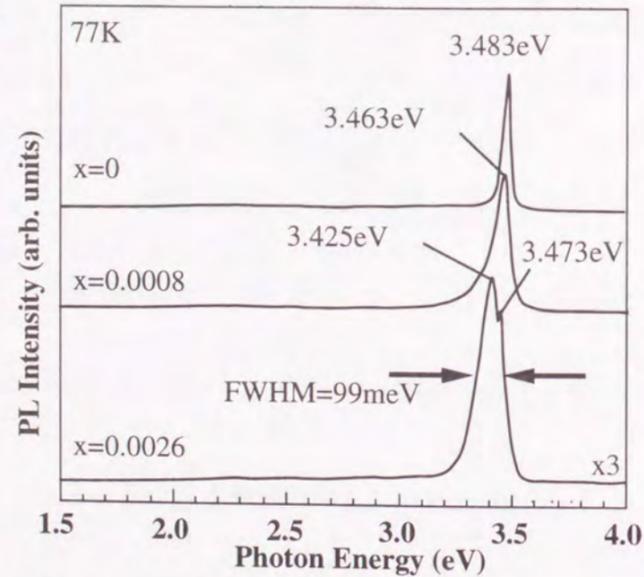


図4-26 AsH₃供給量を0、0.1、0.3 SCCMと変化させたGaNA_s混晶からのPLスペクトル

これらの観測結果から得た、GaN_{1-x}As_x混晶組成比xとGaN_{1-x}As_x混晶のバンドギャップエネルギーの関係を図4.27にまとめた。図4.27には、実験値であるGaN_{1-x}As_x混晶組成比xとGaN_{1-x}As_x混晶のバンドギャップエネルギーの関係をプロットした点の他に、GaN-GaAs混晶系のBandgap bowingパラメーターが0の場合、すなわち、Bandgap bowingが起こっていない場合のGaN-GaAs混晶系のバンドギャップの変化を示す線と、これまでに報告されたGaAsにNを添加する実験から求めたGaN-GaAs混晶系のバンドギャップの変化¹⁴⁾や誘電体法による計算結果¹⁷⁾も同時に図中に示した。但し、絶対的なGaNのバンドギャップエネルギーが報告値にばらつきがあるため、図4.27においては、その勾配dEg/dxを比較する目的で、x=0の点を3.48eVとした。まず、GaN_{1-x}As_x混晶組成比xとGaN_{1-x}As_x混晶のバンドギャップエネルギーの関係をプロットした実験値と、Bandgap bowingが起こっていない場合のGaN-GaAs混晶系のバンドギャップの変化を示す線との比較から大きなBandgap bowingがGaNを多く含むGaNA_s混晶からはじめて実験的に観測された。また、この実験値を、式(4.13)²²⁾に代入し、Bandgap bowingパラメーター a_{BP} を見積もった。この結果、19.6eVという大きなバウイングパラメーターを得た。

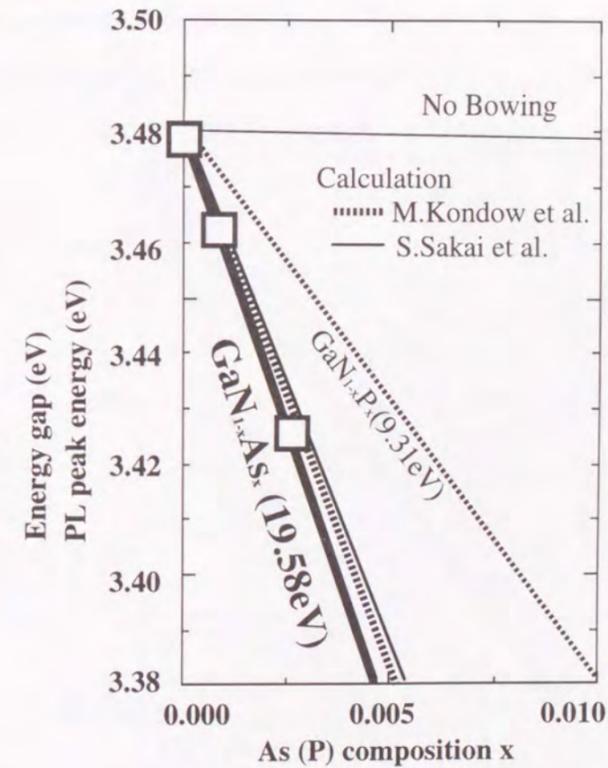


図4-27 実験値であるGaN_{1-x}As_x混晶組成比xとGaN_{1-x}As_x混晶のバンドギャップエネルギーの関係。

GaNにAsを添加したGaNAsについては、GaAs-GaN間の全域で伝導帯最下端が、 Γ 点に存在する直接遷移型半導体であるために、GaN側の実験結果がない現在までの計算結果でも比較的实际の値に近いことが予想されるが、これまでのGaAsにNを添加したGaAsN混晶のみの実験結果から求めたGaAs-GaN系のBandgap bowingパラメータである18.4eVという算出値と極めてよく一致し、これまで報告値にばらつきのあったGaN-GaP混晶系の場合と大きく異なることを明らかにした。

4.5.4. まとめ

GaNにAsを加えたGaNAs混晶からのX線回折の結果、GaNP混晶同様、Asの供給量を1.0SCCM付近では層分離により混晶組成比が0.9%以上増加しなくなり、GaAs側にNを入れた混晶半導体GaAsNの回折ピークが現れる。Asの供給量の少ない場合のGaNにAsを加えたGaNAs混晶は、相分離を起こさないため、加わる歪みを考慮し組成比の補正を行った。Asの供給量の少ない場合の混晶層からのPLスペクトルはGaNにAsを加えたGaNAs混晶からの発光が見られ、その発光ピークエネルギーは組成比の割に大きなレッドシフトを観測し、このレッドシフト量をもとにエネルギーギャップの変化量と組成比の関係から、GaNを多く含むGaNAs混晶領域で初めてBandgap bowingパラメータ19.6eVを実験的に見積もることに成功した。

4.6. GaN-GaP系とGaN-GaAs系のBandgap bowing効果とその比較

GaN_{1-x}P_x混晶組成比xとGaN_{1-x}P_x混晶のバンドギャップエネルギーの関係とGaN_{1-x}As_x混晶組成比xとGaN_{1-x}As_x混晶のバンドギャップエネルギーの関係をまとめたものを図4.28に示す。

GaNにPを加えたGaN_{1-x}P_x混晶は、層分離のために混晶組成比が1.5%以上増加しなくなり、GaNにAsを加えたGaN_{1-x}As_x混晶では層分離のために混晶組成比が0.9%以上増加しなくなる。この結果からは、混晶を作るという観点からは、GaNにPを加えたGaN_{1-x}P_x混晶の方が有利であるが、GaNにAsを加えたGaN_{1-x}As_x混晶の方が、Bandgap bowingパラメータが大きいために、層分離が発生するまでの間に変化するバンドギャップの幅が大きいことが明らかになった。このことから、これらの混晶を用いて、小さい格子定数差で大きくバンドギャップを変化させる場合、GaNにAsを加えたGaN_{1-x}As_x混晶の方が有利であることが考えられる。しかし今後、層分離による混晶組成比の飽和の問題を解決するために、短周期超格子構造によるバンドギャップエンジニアリングに発展する際に、容易に窒化するGaAsと比較してGaPが、つまり、GaN/GaP超格子構造の方が、V族の相互拡散の観点からは有利であると考えられる。

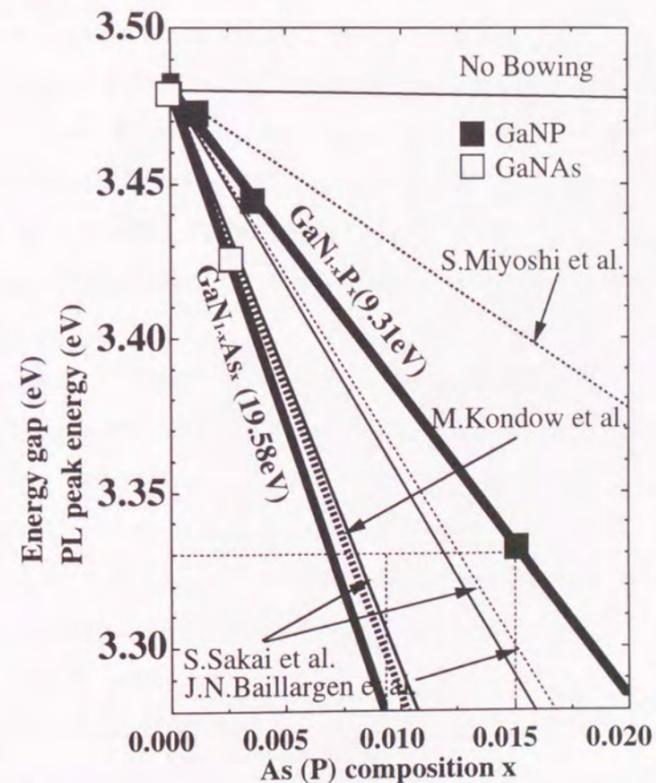


図4-28 GaN_{1-x}P_x混晶組成比xとバンドギャップエネルギーの関係とGaN_{1-x}As_x混晶組成比xとバンドギャップエネルギーの関係

4. 7. 結言

GaNにPを加えたGaNP混晶は、相分離のために混晶組成比が1.5%以上増加しなくなり、GaNにAsを加えたGaAs混晶では層分離のために混晶組成比が0.9%以上増加しなくなる。また、この結果とBandgap bowingパラメータの大きさを比較すると、GaAs混晶の方が相分離が発生するまでの間に変化するバンドギャップの幅が大きいことが明らかになった。

そして、GaN組成の多いGaNP, GaAs混晶半導体の作製に成功し、第3章で明らかにしたPL測定を生かしたバンドギャップの変化の観測に初めて成功し、そのBandgap bowingパラメータ-GaNP=9.31eV, GaAs=19.58eVを明らかにした。この成果は、少ない格子不整合で大きくバンドギャップを変化させる新しいバンドエンジニアリングを実験的にはじめて明らかにしたもので、今後の多重波長半導体レーザーへの応用と、それによる超多重波長通信による大容量高速情報通信の実現が期待される。

参考文献

- 1) K.Iwata, H.Asahi, K.Asami and S.Gonda : Jpn.J.Appl.Phys., 35 (1996) L1634
- 2) K.Iwata, H.Asahi, K.Asami and S.Gonda : J. Crystal Growth, 175 (1997) 150
- 3) D.G.Thomas, J.J.Hopfield, and C.J.Frosch : Phys.Rev.Lett. 15 (1965) 857
- 4) J.N.Baillargeon, K.Y.Cheng, S.L.Jackson, and G.E.Stillman : Appl.Phys.Lett. 69 (1991) 8025.
- 5) J.N.Baillargeon, K.Y.Cheng, G.E.Hofler, P.J. Pearah, and K.C. Hsieh : Appl.Phys.Lett. 60 (1992) 2540.
- 6) W.G.Bi and C.W.Tu : Appl.Phys.Lett. 69 (1996) 3710.
- 7) S.miyoshi, H.Yaguchi, K.Onabe, R.Ito, and Y.Shiraki, Appl.Phys.Lett. 63 (1993) 3506.
- 8) X.Liu, M.E.Pistol, L.Samuels, S.Schweitlick and W.Seifert : Appl.Phys.Lett. 56 (1990) 1451.
- 9) M.Weyers, M.Sato and H.Ando : Jpn.J.Appl.Phys. 31 (1992) L853.
- 10) M.Kondow, K.Uomi, K.Hosomi and T.Mozume : Jpn.J.Appl.Phys. 33 (1994) L1056.
- 11) M.Kondow, K.Uomi, A.Niwa, T.Kitatani, S.Watahiki and Y.Yazawa : Ext. Abstr. 1995 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Osaka, 1995, p.1016.
- 12) Y.Qiu, S.A.Nikishin, H.Temkin, V.A.Elyukhin and Y.A.Kudriavtsev : Appl.Phys.Lett. 70 (1997) 2831.
- 13) T.Makimoto, H.Saito, T.Nishida and N.Kobayashi : Appl.Phys.Lett. 70 (1997) 2984.
- 14) M.Kondow, S.Nakatsuka, T.Kitatani, Y.Yazawa and M.Okai : Jpn.J.Appl.Phys. 35 (1996) 5711.
- 15) O.Igarashi : Jpn.J.Appl.Phys. 31 (1992) 3791.
- 16) S.Miyoshi and K.Onabe : presented at Topical Workshop on III-V Nitrides, Nagoya, Japan, September, 1995, Abstracts, P-1.
- 17) S.Sakai, Y.Ueta and Y.Terauchi : Jpn.J.Appl.Phys. 32 (1993) 4413.
- 18) K.Iwata, H.Asahi, S.J.Yu, K.Asami, H.Fujita, M.Fushida and S.Gonda : Jpn.J.Appl.Phys. 35 (1996) L289.
- 19) K.Iwata, H.Asahi, S.J.Yu, M.Fushida, K.Asami and S.Gonda : presented at Topical Workshop on III-V Nitrides, Nagoya, Japan, September, 1995, Abstracts, H-1.
- 20) R.Kuroiwa, H.Asahi, K.Iwata, S.J.Kim, J.H.Noh, K.Asami and S.Gonda : Jpn.J.Appl.Phys. 36 (1997) L3810.
- 21) B.Garni, J.Ma, N.Perkins, J.Liu, T.F.Kuech and M.G.Lagally : Appl.Phys.Lett. 68 (1996) 1380.
- 22) T.Detchprohm, K.Hiramatsu, K.Itoh, and I.Akasaki, Jpn.J.Appl.Phys. 31 (1992) L1454.
- 23) J.A.Van Vechten, Phys.Rev. 182 (1969) 891.

図5.2にサファイア結晶のオリエンテーションフラグメントを示す。サファイアc-,a-,r-,m-面は、それぞれ、(0001)、(11 $\bar{2}$ 0)、(01 $\bar{1}$ 2)、(1 $\bar{1}$ 00)となっている。サファイアc-,a-,r-,m-面のそれぞれの角度関係を図5.3に示す。c面とa、m面は互いに直交しており、a面とm面は30°の角度をなす。r面の法線は、c面とm面のそれぞれの法線を含む面内に存在し、r面とc面の法線のなす角度は、57.6°、r面とm面の法線のなす角は、32.4°である。

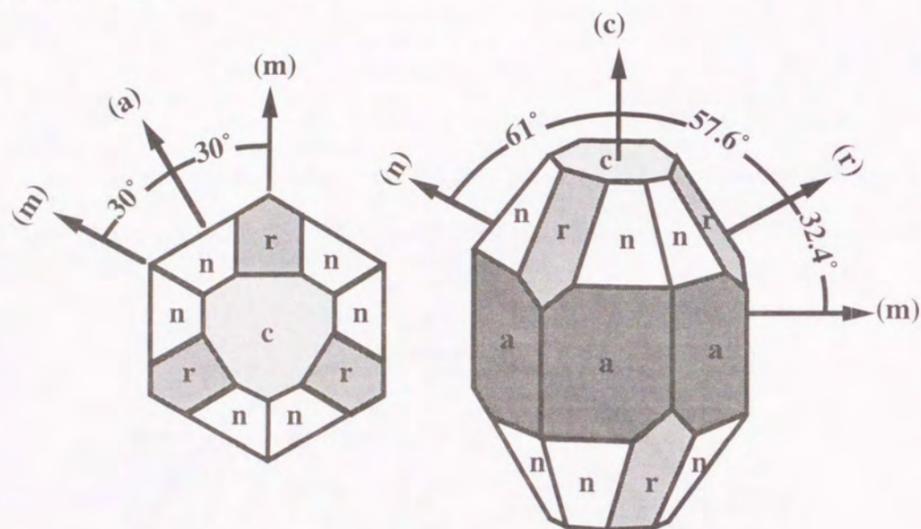


図5-3 サファイアc-,a-,r-,m-面のそれぞれの角度関係

次に、LGO基板であるが、以下にLGO単結晶の緒特性をまとめた¹¹⁻¹⁴⁾。

- 化学組成 : LiGaO₂
- 結晶 : 斜方晶
- スペースグループ : P_m2₁
- 格子定数 : a=5.402 [Å]
b=6.372 [Å]
c=5.007 [Å]
- 禁制帯幅 : 4.2eV
- 密度 : 4.175 (g/cm³)
- 硬度 : 7.5
- 熱膨張係数 : $\alpha_a=6 \times 10^{-6}$ [deg⁻¹]
 $\alpha_b=9 \times 10^{-6}$ [deg⁻¹]
 $\alpha_c=7 \times 10^{-6}$ [deg⁻¹]
- 屈折率 : n_a=1.7617
n_b=1.7311
n_c=1.7589
- 融点 : 1585°C (1504°Cに相転移点をもつ)¹³⁾

また、LGOは、水素に対して不安定であることと、成長基板として用いる場合の温度限界が800°Cと低いために、MOCVD成長法では使用できない。結晶学的には、斜方晶であるが、実際には、六法晶がわずかに歪んだ構造で¹³⁾、GaNの窒素の代わりに酸素原子、Ga原子の半分をLi原子に置き換えた構造とサイズ的にもほとんど等しいと考えてよい。以下に、LGO基板とGaNとの格子不整合をサファイアや他の基板と比較示した。

	格子定数 (Å)	Mismatch (%)
GaN	3.180	0
サファイア	2.747	-13.62
SiC	3.0817	-3.09
ZnO	3.2496	+2.19
LAO (LiAlO ₂)	3.134	-1.45
LGO (LiGaO ₂)	3.186	+0.19

以上のように、LGO基板は、GaNとの格子不整合がもっとも小さい。

5.3. サファイアc-,a-,r-,m-面基板上GaN結晶の評価

サファイアc-,a-,r-,m-面基板は第2章2.4.3節に示す化学処理により清浄化を行なった後、ガスソースMBEの成長室に導入した。サファイアc-,a-,r-,m-面基板の基板表面を800°Cでサーマルクリーニングした後、400°Cで成長した膜厚3nmのGaN低温バッファ層上に750°Cで膜厚1.2μmのGaN層を成長した¹⁵⁻¹⁹⁾。Gaの蒸気圧は 1.0×10^{-7} Torr、N₂の流量は1.5 SCCMで、この時のGaN層の成長速度は0.3 μm/hourであった。これらの成長条件は基本的に、第3章において最適化したサファイアc面基板上GaN成長の作製条件と同一で、成長したサンプル構造を図5.4に示した。

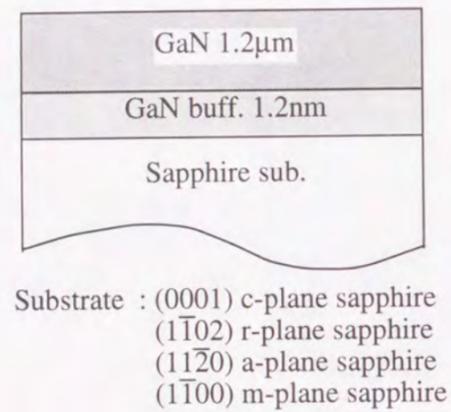


図5-4 サファイアc-,a-,r-,m-面基板上GaN成長のサンプル構造

サファイアc-,a-,r-,m-面基板上成長のGaN薄膜の表面モフォロジーをSEMにより観察した。この結果を図5.5に示した。サファイアc-,a-,r-,m-面基板上へのGaN成長では、c面以外の表面モフォロジーが悪く、特にr面とm面の表面モフォロジーが悪化していた。XRDロックアップカーブを測定した結果を図5.6に示す。この結果から、サファイアc-,a-,r-,m-面基板上に成長した全てのGaNにおいて、c軸配向を示す(0002)回折ピークが観測された。このことは、どの面上の成長においても、強いc軸配向性が現れるGaNの特徴を示していると考えられる。また、図5.5の表面モフォロジーとの関係では、c軸配向のみが見られたc面とA面は、比較的表面モフォロジーが良く、c軸配向の他にA軸配向が見られたR面やc軸配向の他にM軸配向が見られたM面は表面モフォロジーが悪化することがわかった。

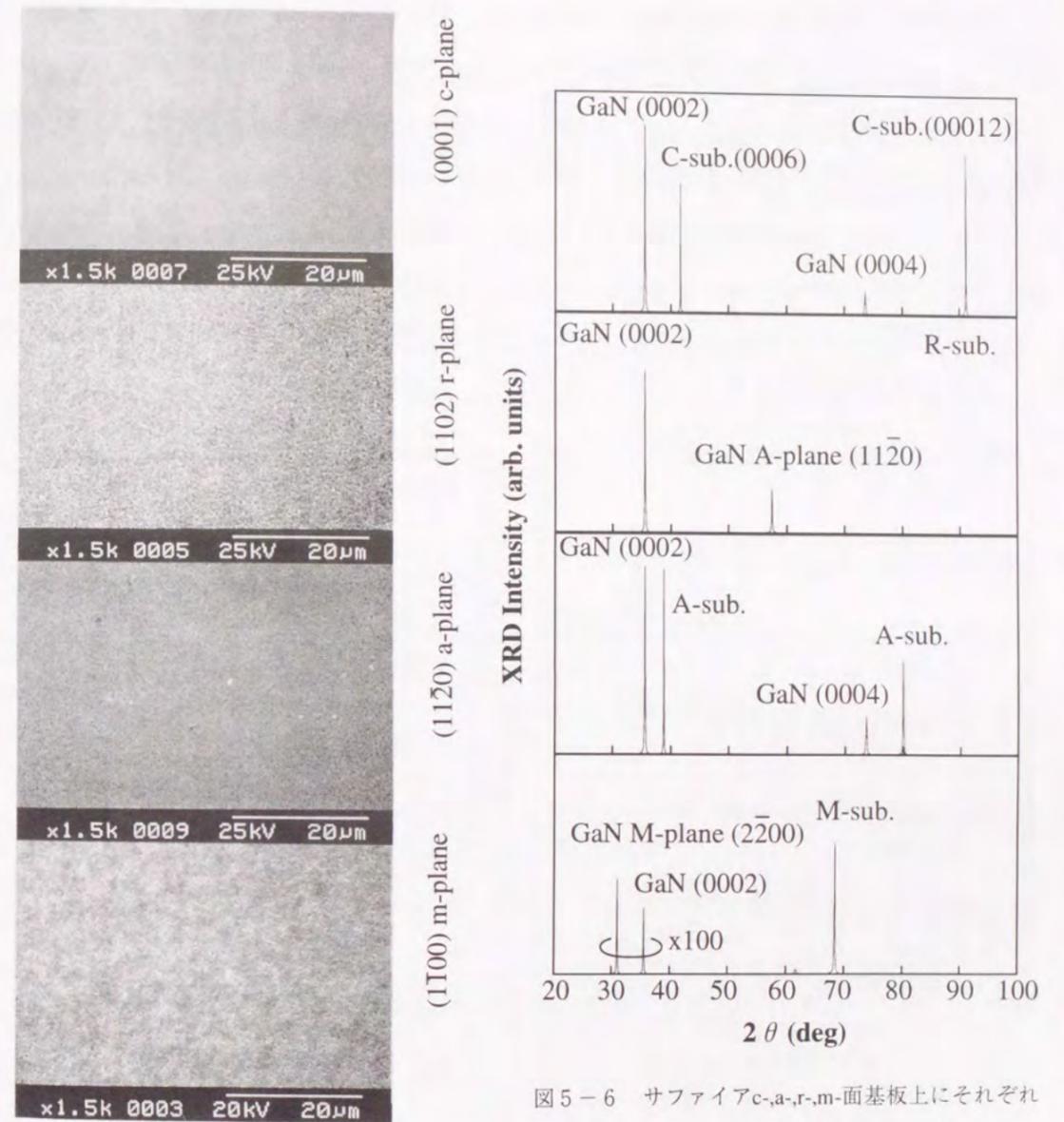


図5-6 サファイアc-,a-,r-,m-面基板上にそれぞれ成長したGaN薄膜のXRDロックアップカーブ

図5-5 サファイアc-,a-,r-,m-面基板上GaN薄膜の表面モフォロジー

次に図5.7、図5.8に77Kと室温におけるPL測定結果を示す。図5.7、図5.8の結果から、表面モフォロジーやXRDの結果の違いにもかかわらず、PLスペクトルはどの面上のGaNにおいても、イエローバンドと呼ばれる2.2eV付近の発光がほとんど見れず、バンド端付近の強い発光が得られた。ただ、2.9eVか

ら発光ピークエネルギーまでの領域の発光が、サファイアc面基板上成長GaNでは全く見られず、サファイアr面基板上成長GaNでは明らかに観測され、また、サファイアa面基板上成長GaNでは、あまり観測されないが、サファイアm面基板上成長GaNでは、顕著に現われている。この基板面方位に対する傾向は、表面モフォロジーと全く同じであることから、2.9eVから発光ピークエネルギーまでの領域の発光は、X線回折で得られた他の軸配向結晶の混在と密接な関係があると考えられる。

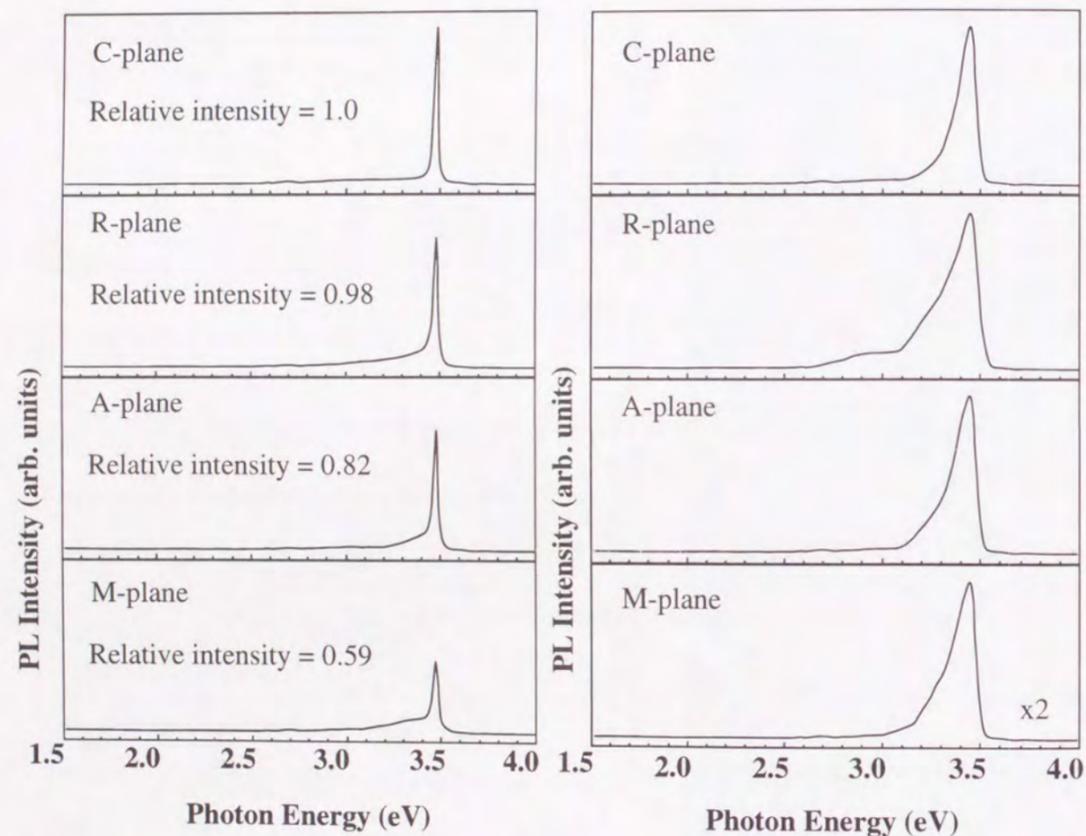


図5-7 77Kにおけるサファイアc-,a-,r-,m-面基板上に成長したGa_N薄膜のPLスペクトル

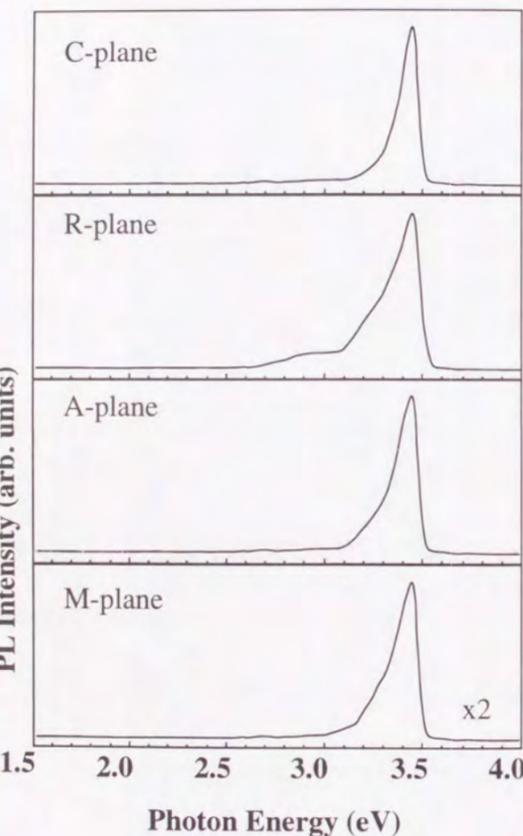


図5-8 室温におけるサファイアc-,a-,r-,m-面基板上に成長したGa_N薄膜のPLスペクトル

しかし、方位の異なる基板からも、強いc軸配向性を示し、しかも強いPL発光ピークが得られたことから、Ga_NのPL発光強度においては、顕著な基板面方位依存性はないという結果が得られた¹⁹⁾。

5.4. LGO基板上へのGa_N結晶成長と評価

基板とGa_Nの格子不整が0.19%と少ないLGO基板は、現在注目されているが、成長可能温度が800℃付近であるために、1000℃を越えるMOCVDでのGa_Nの成長温度から、MBE専用の基板となりつつある。しかし、そのMBEでのLGO基板上へのGa_N成長においても大きな問題がある。それは、LGO基板上のGa_N薄膜が剥離を起こすことである。これは、Ga_N成膜後の降温における熱膨張係数の差等によるものではなく、LGO結晶自体が形成する特殊な構造(クロス状線欠陥)に起因すると考えられるものであるために、成長中から剥離を引き起こす。このため、その場観察のRHEEDパターンは、成長途中から観察不能に陥る。一応作製したサンプル構造を図5.9に示す。



図5-9 LGO基板上Ga_N成長のサンプル構造

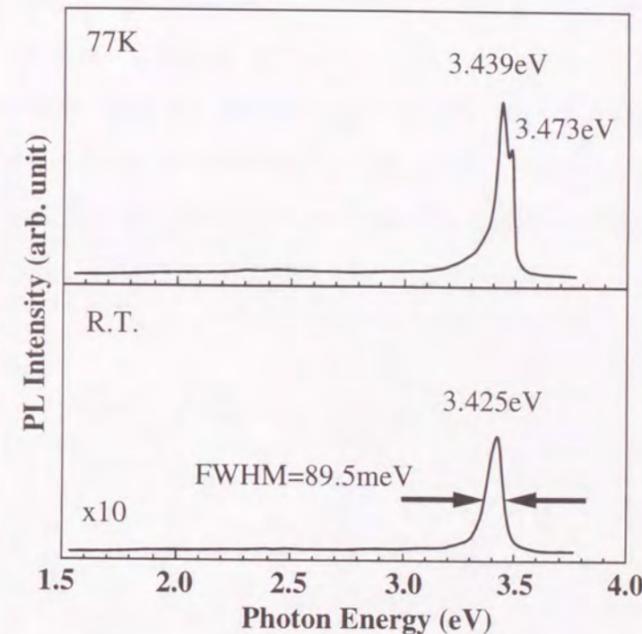


図5-10 LGO基板上Ga_NからのPLスペクトル

しかし、驚くべきことに、成長中、LGO基板上のGa_Nは剥離を伴っていたにもかかわらず、PLスペクトルは、図5.10に示すようにイエローバンドと呼ばれる2.2eV付近の発光がほとんど見れず、バンド端付近にはサファイア基板上と遜色ない強い発光が観測された。このバンド端付近にみられる発光ピークの半値幅は室温でも89.5meVの狭い半値幅を示したことから、成長中剥離しているにもかかわらず、かなり良い光学的性質を示すGa_Nが形成されていると考えられる。

5. 5. 基板面方位、基板の違いによる発光強度比較

6.3節のPL強度のサファイア面方位依存性と6.4節の結果をまとめて図5.11に示す。この図の縦軸は対数で表示しているが、サファイアの面方位の違い、基板の違いに依らず、PL強度は1桁も違いが生じないことがわかった。しかし、それぞれのGaN薄膜中の転移、欠陥密度は、確実に異なっており、成長中に剥離を引き起こすLGO基板上的GaN薄膜中には、相当な密度の転移や欠陥が存在していると考えられる。これらは通常、励起された電子正孔対の非発光再結合中心となり、これだけの密度で存在していれば、非発光遷移過程が支配的となる。しかし、GaNの場合、膜中の転移、欠陥密度の違いは、光学的特性にあまり影響を及ぼさない。この理由として考えられるのは、まず、GaNの励起された電子正孔対のクーロン相互作用の強さが挙げられる。GaN正孔の有効質量は、非常に重く、電子は正孔周辺にクーロン引力によりトラップされる。このときの電子正孔間距離は、30Å程度と非常に近接しており、励起子と呼ばれる状態を形成する。この励起子は、その小さい半径の故に膜中の転移や欠陥による影響が少なくなっていると考えられるのである。次に、考えられる理由として、膜中の転移や欠陥が非発光中心とならない可能性である。GaNのGaとNの結合エネルギーは非常に大きく、ダングリングボンドの存在確率は低くなることが考えられ、ダングリングボンドフリーの転移や欠陥が非発光中心を形成していないと考えられるのである。

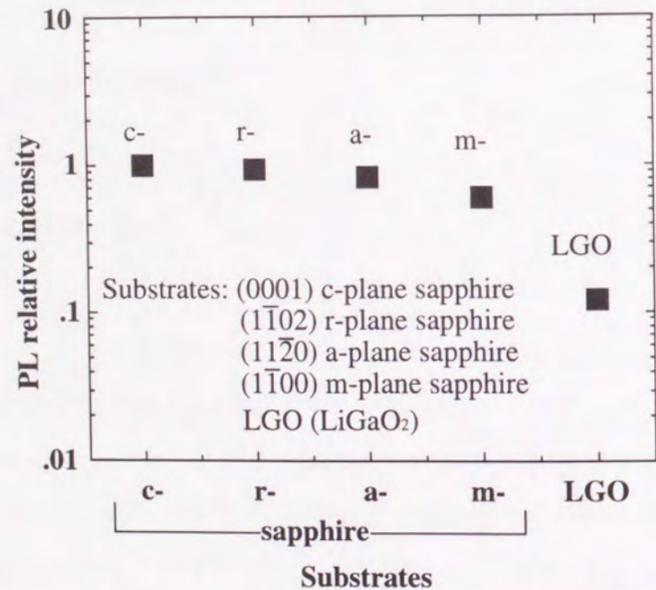


図5-11 PL強度のサファイア面方位依存性とLGO基板上GaNとのPL強度比較

5. 6. 結言

結論として、サファイア c-,a-,r-,m-面基板上GaNからは、表面モフォロジーやXRDの結果の違いにもかかわらず、PLスペクトルはどの面上のGaNにおいても、イエローバンドと呼ばれる2.2eV付近の発光がほとんど見れず、バンド端付近の強い発光が得られたことがわかった。方位の異なる基板からも、強いc軸配向性を示し、しかも強い発光が得られたことから、GaNの光学的特性には顕著な基板面方位依存性はない結果が得られた。また、成長中に剥離を引き起こすLGO基板上的GaN薄膜中には、相当な密度の転移や欠陥が存在していると考えられるが、そのLGO基板上的GaNにおいても深い準位からの発光がほとんど見れず、バンド端付近にはサファイア基板上と1桁も変わらない強い発光が観測された。このことから、GaNではPL強度が、基板面方位や基板の違いにより発生する転移や欠陥密度の違いに依存性を示さないことが明らかとなった。

これらの結果から、基板からの格子配列情報の全く得られないアモルファスであるガラス基板上にGaN成長した場合には、どのようになるかが興味をもたれる。次の章では、その結果を述べる。

参考文献

- 1) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto and H. Kiyoku: Appl.Phys.Lett. 70 (1997) 868.
- 2) 柗元宏: 映像のあすをひらく青色発光 (放送文化基金、1997)
- 3) T. D. Moustakas, T. Lei and R. J. Molnar: Physica B 185 (1993) 36.
- 4) A. Botchkarev, A. Salvador, B. Sverdlov, J. Myoung and H. Morkoc : J.Appl.Phys. 77 (1995) 4455.
- 5) T. Sasaki and S. Zembutsu: J.Appl.Phys. 61 (1987) 2533.
- 6) B. Monemar and O. Lagerstedt: J.Appl.Phys. 50 (1979) 6480.
- 7) B. Monemar, O. Lagerstedt and H. P. Gislason : J.Appl.Phys. 51 (1980) 625.
- 8) T. Matsuoka, T. Sasaki and A. Katsui: Optoelectronics-Devices & Technol., 5 (1990) 53.
- 9) T. Matsuoka, N. Yoshimoto, T. Sasaki and A. Katsui : J.Electronic Mater., 21 (1992) 157.
- 10) T. Matsuoka: Adv.Mater. 8 (1996) 469.
- 11) M.Maerezio : Acta Cryst. 18 (1965) 481.
- 12) P.Kung, A.Saxler, X.Zhang, D.Walker, R.Lavado and M.Razeghi : Appl.Phys.Lett. 69 (1996) 2116.
- 13) T.Ishii, Y.Tazho and S.Miyazawa : Jpn.J.Appl.Phys. 36 (1997) L139.
- 14) Y.Tazho, T.Ishii and S.Miyazawa : Jpn.J.Appl.Phys. 36 (1997) L746.
- 15) K. Iwata, H. Asahi, S. J. Yu, K. Asami, H. Fujita, M. Fushida and S. Gonda : Jpn.J.Appl.Phys. 35 (1996) L289.
- 16) K. Iwata, H. Asahi, K. Asami and S. Gonda : Jpn.J.Appl.Phys. 35 (1996) L1634.
- 17) K. Iwata, H. Asahi, K. Asami and S. Gonda : J.Cryst.Growth. 175/176 (1997) 150.
- 18) K.Iwata, H.Asahi, K.Asami, R.Kuroiwa and S.Gonda : J.Crys.Growth. (1998) in press.
- 19) K.Iwata, H.Asahi, K.Asami, R.Kuroiwa and S.Gonda : Jpn.J.Appl.Phys. 36 (1996) L661.

第6章 ガラス基板上成長窒化物半導体

6. 1. 緒言

GaNは様々な点で従来のIII-V族化合物半導体と異なる性質をもつ。例えば、III-V窒化物半導体のGaNは、結晶中の転位、欠陥密度が 10^9cm^{-3} という大きな値の薄膜でもバンド端近傍のフォトンエネルギーをもつ強いルミネッセンスを示す。結晶中の転位、欠陥密度が多いのは、GaN基板がなく、サファイア基板等を用いた格子不整の大きいヘテロエピタキシャル成長を余儀なくされているためであるが、結晶中の転位、欠陥密度がPL発光強度にあまり影響を及ぼしていないことが第5章の面方位依存性の研究から明らかとなった。そこで、基板結晶格子の影響の全く考えられないエピタキシャル成長でない場合、この特性はどう変化するかを明らかにする試みとして、非晶質のガラス基板上のGaN成長を行った。¹⁾

6. 2. 石英ガラス基板上へのGaN成長

6. 2. 1. 溶融石英ガラス基板

基板に用いたガラス基板は、アモルファス SiO_2 である溶融石英である。溶融石英は、単結晶 SiO_2 と異なり転位点をもたない。また、100%アモルファス SiO_2 であるため、 $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 付近にある歪点も持たない。溶融石英の線膨張係数、熱伝導率、比熱の値を下記に示す。

線膨張係数	: 0.055 [$10^{-5}/\text{deg}$] (0°C から 300°C の温度範囲)
熱伝導率	: 0.0033 [$\text{cal}/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{deg}$]
比熱	: 0.18 [$\text{cal}/\text{g} \cdot \text{deg}$]

比較のため、サファイア基板の線膨張係数、熱伝導率、比熱の値を下記に示す。

線膨張係数	: 0.67 [$10^{-5}/\text{deg}$] (50°C 、c軸に平行方向)
	: 0.50 [$10^{-5}/\text{deg}$] (50°C 、c軸に垂直方向)
熱伝導率	: 0.06 [$\text{cal}/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{deg}$] (26°C 、c軸に平行方向)
	: 0.055 [$\text{cal}/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{deg}$] (23°C 、c軸に垂直方向)
比熱	: 0.18 [$\text{cal}/\text{g} \cdot \text{deg}$] (23°C)

これらの値から、特筆すべき点は、アモルファスSiO₂である熔融石英は、非常に線膨張係数が小さい点である。これは、サファイア基板の線膨張係数との比較の話ではなく、もっとも重要なGa₂O₃の線膨張係数0.35 [10⁻⁵/deg]と比較しての話でもあり、他のIII-V族化合物半導体の値、例えば、GaPの線膨張係数0.53 [10⁻⁵/deg]と比較しても、明らかに、熔融石英だけ著しく熱膨張が少ないことがわかる。

また、熔融石英は熱伝導率の値が低いことも、熔融石英を用いたガラス基板上Ga₂O₃成長を行なう上で留意すべき点である。例えば、後の6.2.2節で述べるが、Ga₂O₃低温バッファ層を成長した後、高温成長に移行する際の温度上昇率、到達温度等が異なるため、バッファ層厚、昇温時間等が、サファイア基板上Ga₂O₃成長の場合と、異なっている。¹⁾

6.2.2. ガラス基板上へのGa₂O₃成長実験

ガラス基板上Ga₂O₃成長の成長条件を最適化する上で、もっとも重要なことは、Ga₂O₃と1桁異なる熱膨張係数差と、サファイア基板と比較して1桁低い熱伝導率を考慮することである。更に、機械強度の高いサファイア基板は、150μmと基板を薄くできるのに対して、ガラス基板は、強度を稼ぐために倍以上の厚さにせざるをえない。このため、ガラス基板は、300μmと500μmの2種類の膜厚を有するものを用意した。

ガラス基板はトリクロロエチレン、アセトン、アルコールによる脱脂洗浄（RCAクリーニング）の後、サファイア基板と同じ160℃に加熱したリン酸：硫酸＝1：3溶液に20分間さらし、水洗、アルコール置換、窒素乾燥を行なった。大気のコロネーションを除外するための超高真空の搬送室内の事前加熱処理の温度時間等は、サファイア基板とほぼ同じ条件である。ガラス基板を成長室に導入後は、800℃でサーマルクリーニングを行なった。この時の時間は、サファイア基板と800℃到達時間が異なるため、約倍の時間とした。

GaN成長中のGaの分子線強度は1.0×10⁻⁷Torr、N₂の流量は1.5SCCMであり、この時のGaN層の成長速度は0.3μm/hourであった¹⁴⁾。ガラス基板上に400℃で膜厚3.0nmのGaN低温バッファ層を成長した後、750℃で膜厚1.2μmのGaNを積層した。ガラス基板上成長のGaNのサンプル構造を、図6.1に示す。6.2.1節の最後に述べたように、GaN低温バッファ層を成長した後、高温成長に移行する際の温度上昇率、到達温度等が異なるため、バッファ層厚、昇温時間等が、サファイア基板上Ga₂O₃成長の場合と、異なっている。具体的には、バッファ層厚は、モニター用としてガラス基板に隣接して設置したサファイア表面が低温バッファ層で覆われる時間の倍の時間を基準に決定し、高温成長の成長温度到達時間の増加に対応している。また、成長終了後の試料の降温レートも、倍以上遅くし、GaNとの大きな熱膨張係数差によるクラックや

剥離の発生を予防する策を講じたが、大部分、熔融石英の非常に小さな熱伝導率に負うところが大きく、クラックや剥離は全く見られなかった。

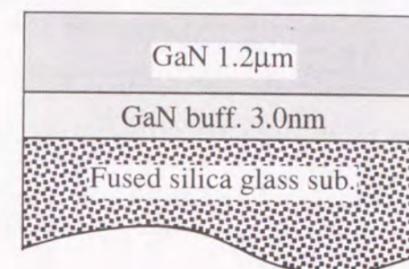


図6-1 ガラス基板上成長のGaNのサンプル構造

6.2.2. ガラス基板上Ga₂O₃の結晶性評価

石英ガラス基板上へのGa₂O₃成長では、成長中のRHEEDによるその場観察から多結晶のリングパターンが観測された。SEMによる表面の観察ではサファイア基板上成長のGa₂O₃よりも荒いモフォロジーを示した。図6.2にX線回折の測定結果を示す。X線回折測定の結果、石英ガラス基板上へのGa₂O₃成長においてもC軸配向性が認められた。GaN薄膜自体はRHEEDの成長中その場観察において観測されたとおり多結晶構造を有しており、(0002)、(0004)の他に、(10 $\bar{1}$ 0)や(10 $\bar{1}$ 3)といった面方位を持つグレインが確認できる。

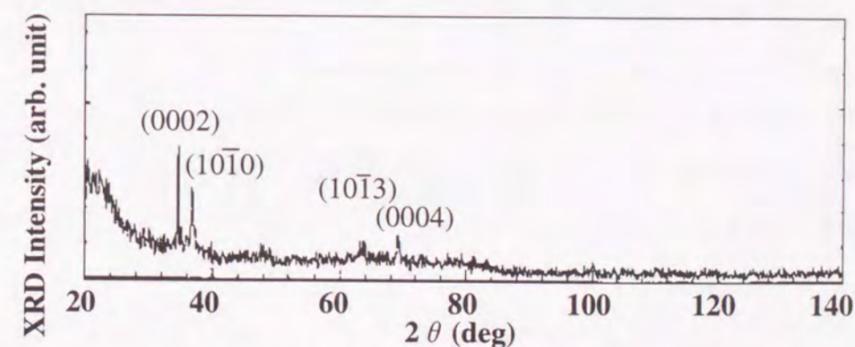


図6-2 石英ガラス基板上Ga₂O₃のX線回折の測定結果

この多結晶構造の石英ガラス基板上成長のGa₂O₃を、波長325nmのHe-Cdレーザーで励起し室温と77Kにて測定したPLスペクトルを図6.3に示す。石英ガラス基板上成長のGa₂O₃は多結晶構造をとるにもかかわらず、PL測定では、イエローバンドと呼ばれる深い準位からの発光である2.2eV付近の発光がほとんど見れ

ず、3.0-3.5eVの領域に顕著なPL発光が得られた。多結晶からのこのような強いPL発光は、従来の半導体では、考えられなかった。この77KのPLスペクトルは、サファイア基板上のものと比較して、ピーク波長が長波長側にシフトし、半値幅も407.9meVと広いことが分かったが、GaNのバンド端付近からの発光エネルギーである、3.47eVでの発光ピークもわずかに観測された。

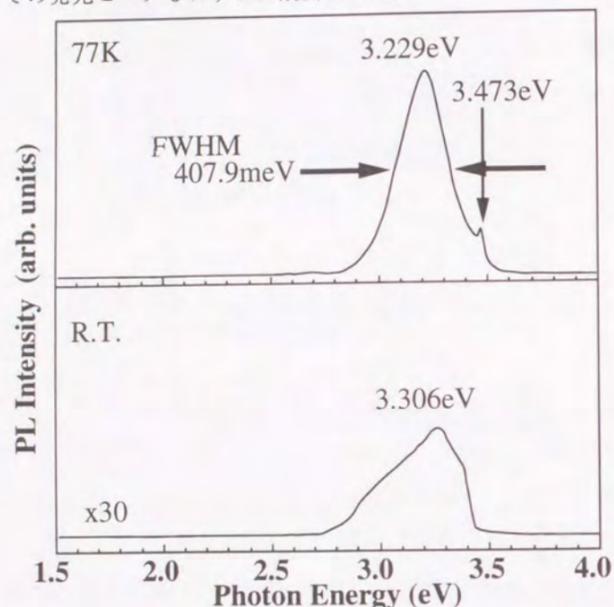


図6-3 石英ガラス基板上成長のGaNの77Kと室温にて測定したPLスペクトル

この、ブロードな発光ピークは、2.9eVから、サファイア基板上単結晶GaNの発光ピークエネルギーである3.47eV付近までの領域からの発光であることから、第5章でわずかに観測された2.9eVから発光ピークエネルギーまでの領域の発光とエネルギー領域が一致している。

このことから、第5章のサファイア基板の面方位を変化させて結晶成長を行なったGaNからのPLスペクトルと石英ガラス基板上成長のGaNからのPLスペクトルを比較を行ない、図6.4に示した。図には、ピーク強度の相対比較値を並記したが、石英ガラス基板上成長のGaNのサファイアa面基板上成長GaNに対する相対強度は1桁も減少していなかった。

2.9eVから発光ピークエネルギーまでの領域の発光が、サファイアc面基板上成長GaNでは全く見られず、サファイアr面基板上成長GaNでは明らかに観測され、また、サファイアa面基板上成長GaNではあまり観測されないが、サファイアm面基板上成長GaNでは顕著に現われている。この基板面方位に対する傾向は、X線回折パターンにおいてC軸配向の他の軸配向が混在して見られることと密接な関係があると第5章で述べたが、今回、多結晶である石英ガラス基板上成長のGaNからこのエネルギー領域からの発光を観測したことから、この領域の発光は、GaNの多結晶度を表わしている可能性があると考えられる。

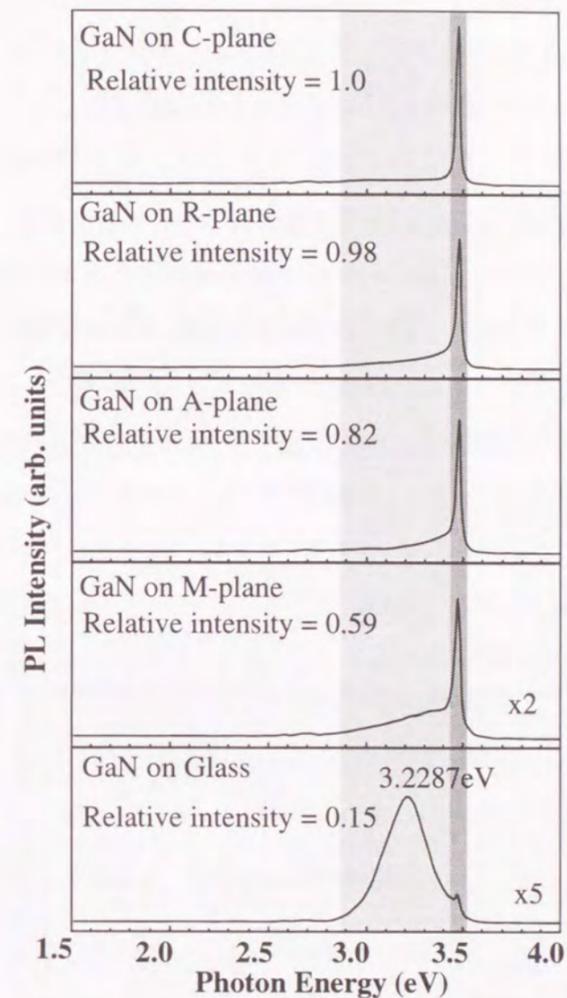


図6-4 サファイア基板の面方位を変化させて結晶成長を行なったGaNからのPL発光スペクトルと石英ガラス基板上成長のGaNからのPLスペクトルの比較

6. 2. 3. まとめ

石英ガラス基板上へのGaN成長を初めて行ない、多結晶GaNが成長することを観測したが、その多結晶GaNからは従来の半導体では全く考えられなかった強いPL強度の発光が観測された。この特性は、結晶中の転位、欠陥密度が大きな値の薄膜でもバンド端近傍の光子エネルギーをもつ強いルミネッセンスを示すGaNの特性と密接な関係があると考えられる。

6. 3. 石英ガラス基板上高強度発光GaNの光学的特性

6. 3. 1. 石英ガラス基板上GaNからの高強度発光

石英ガラス基板上GaN薄膜の結晶成長条件の最適化により、さらに発光強度の強い多結晶GaNが得られた。これは、主にGaの蒸気圧の増加によるもので、6.2節で作製した石英ガラス基板上GaN薄膜のGaの蒸気圧は 1.0×10^7 Torrであったが、今回、Gaの蒸気圧を 2.5×10^7 Torrまで増加させた。この結果、図6.5に示すPLスペクトルをもつ石英ガラス基板上GaN薄膜が得られた。この石英ガラス基板上GaN薄膜は、RHEED回折像の結晶成長中その場観察から、多結晶構造をもつことが確認されている。発光の特徴が、サファイア基板上単結晶GaNの発光スペクトルと比較して、ピーク波長が長波長側にシフトし、半値幅も広いことは、6.2節の結果と同じであったが、そのピーク波長のシフト量は、6.2節の結果より少なく、半値幅も同じ77Kでは、244.6meVと著しく狭くなっていることが分かった。このピーク波長の長波長側へのシフト量が増加する現象については、次の6.3.2節で新たな測定結果を加え考察する。

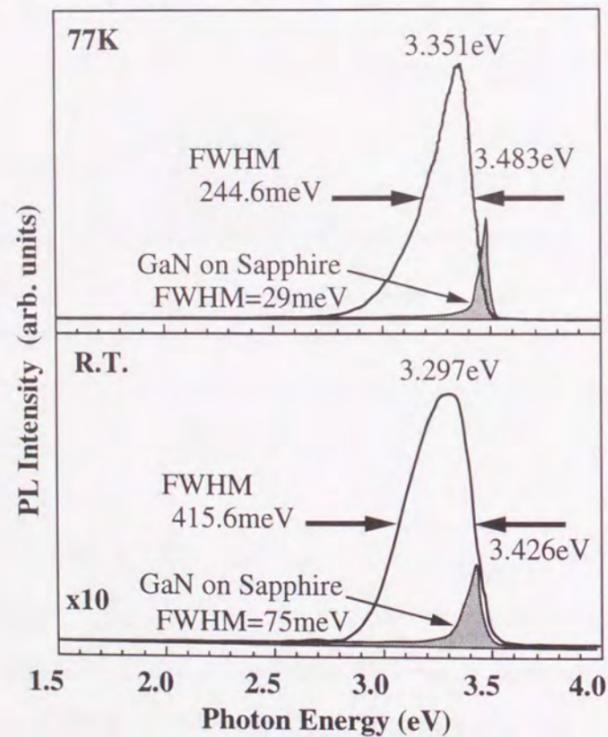


図6-5 発光強度比較のため、同一強度スケールで並記されたサファイア基板上単結晶GaN薄膜からのPL発光スペクトルと石英ガラス基板上成長のGaNからのPLスペクトルの比較

図6.5には、発光強度比較のため、第3章の図3.12のサファイア基板上単結晶GaN薄膜からのPL発光スペクトルが同一強度スケールで並記されている。このサファイア基板上単結晶GaN薄膜のPL発光ピークと比較すると、石英ガラス基板上GaN薄膜の発光ピークは、そのピーク強度においても2倍以上の強度を示し、積分強度に至っては、約1桁も強い強度を示した。多結晶からの強いPL強度の発光の観測ですら、従来の光デバイス用半導体材料では珍しい現象であったのに、さらに、その多結晶からの発光強度が、単結晶のものを上回ってしまうことは、従来の半導体では全く考えられない現象である。強度比較について、さらにMOCVDで作製された高強度発光を示すGaNと比較するために、図6.6に強い発光強度を示す石英ガラス基板上GaN薄膜と、日亜化学工業(日亜)でMOCVDで作製されたSiドープのGaNの発光スペクトルを同じ強度レンジで並記した。

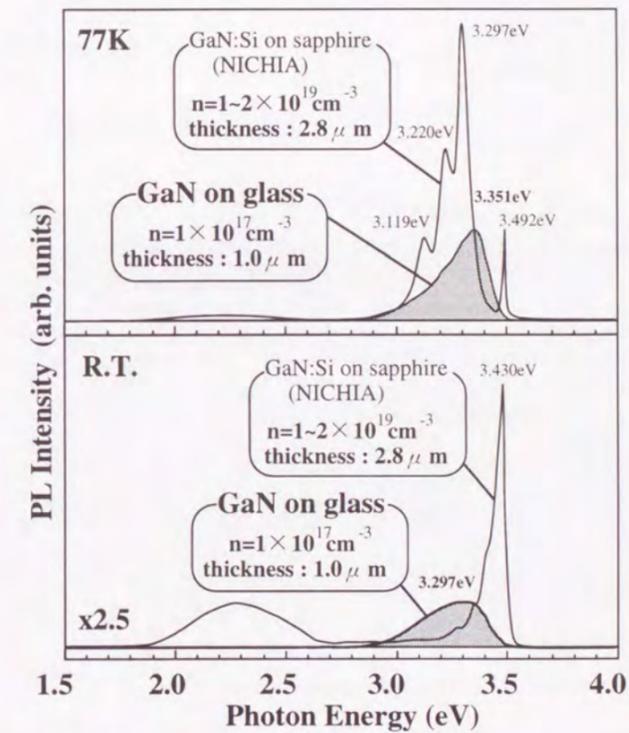


図6-6 強い発光強度を示す石英ガラス基板上GaN薄膜と、日亜化学工業で作製されたSiドープのGaNを用いて測定したPLスペクトルの比較

MBEで作製されたGaN薄膜は依然としてノンドープでn形の伝導性を示すのに対して、日亜でのMOCVDで作製されたノンドープのGaN薄膜は、キャリア濃度がホール効果測定の測定限界以下にまで減少し、高抵抗化している。このため、発光強度比較にMOCVD作製のノンドープ単結晶GaN薄膜は適していないため、Siドープの単結晶GaNを用いた。MOCVD成長のSiドープの単結晶GaNは、膜厚が $2.8 \mu\text{m}$ 、n形のキャ

リア濃度が $1\sim 2\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ である。これに対して、MBE成長石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜は、膜厚が $1.0\mu\text{m}$ 、n形のキャリア濃度が $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ である。これらの違いを考慮して、石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜の積分強度が、MOCVD成長のSiドープ単結晶GaNとほぼ同じである図6.7の結果は、石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜の発光強度の強さを顕著に示すものである。また、MOCVD成長のSiドープ単結晶GaNの発光スペクトルは、発光エネルギー領域は石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のものと同様であるが、室温と77Kにおける両者のスペクトル形状の変化が著しく異なっている。MOCVD成長のSiドープ単結晶GaNの場合、発光のメカニズムがSi不純物からの発光であるため、室温と77Kにおいて不純物準位発光とバンド端付近の発光ピークの入れ替わる温度特性を示す。他方、石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜の発光スペクトルは、その様な顕著なピークの変動を示さない。この石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜の発光ピークの温度特性については、6.3.2節で詳しく述べる。

6.3.2. 石英ガラス基板上GaNのPL特性

石英ガラス基板上GaN薄膜からのPL発光の特性を調べるために、そのPL発光の励起光強度依存性、温度依存性等の詳しい光学的評価を行なった。当初、石英ガラス基板上GaN薄膜からの発光は、発光エネルギー領域から、ドナーアクセプター等の不純物間遷移によるものであると予想していたが、(1) 6.3.1節のMOCVD作製のSiドープ単結晶GaNとの温度特性の比較、(2) 6.2節の石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜と6.3.1節の高強度発光を示す石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜の発光ピークエネルギーが大きく変化してしまう現象から、特定の不純物が形成する準位に起因する発光でない可能性が考えられる。

図6.7は、SEM、AFMによる観察で、表面モフォロジーあるいは、多結晶グレインのサイズや形状が同じ石英ガラス基板上多結晶GaNの面内位置(a)、(b)によって異なる石英ガラス基板上多結晶GaNからの、発光スペクトルの違いを比較したものである。この面内位置による多結晶状態の違いは、基板回転をしていないことから到達Ga fluxや活性窒素密度の分布から生じていると考えられる。このことから、発光スペクトルは、成長条件に対応した多結晶構造の違いに大きく依存することがわかり、発光スペクトルを決定する要因が多結晶構造にあることがわかった。また、このAFM観察の結果から、グレインサイズが、 $0.01\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ と小さいことがわかった。

これらの結果より、多結晶構造の違いにより発光ピークエネルギーが大きく変化してしまう現象は、石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜の発光ピークが多結晶構造の違いによる様々な発光の重ね合わせで形成されているためと考えることができる。

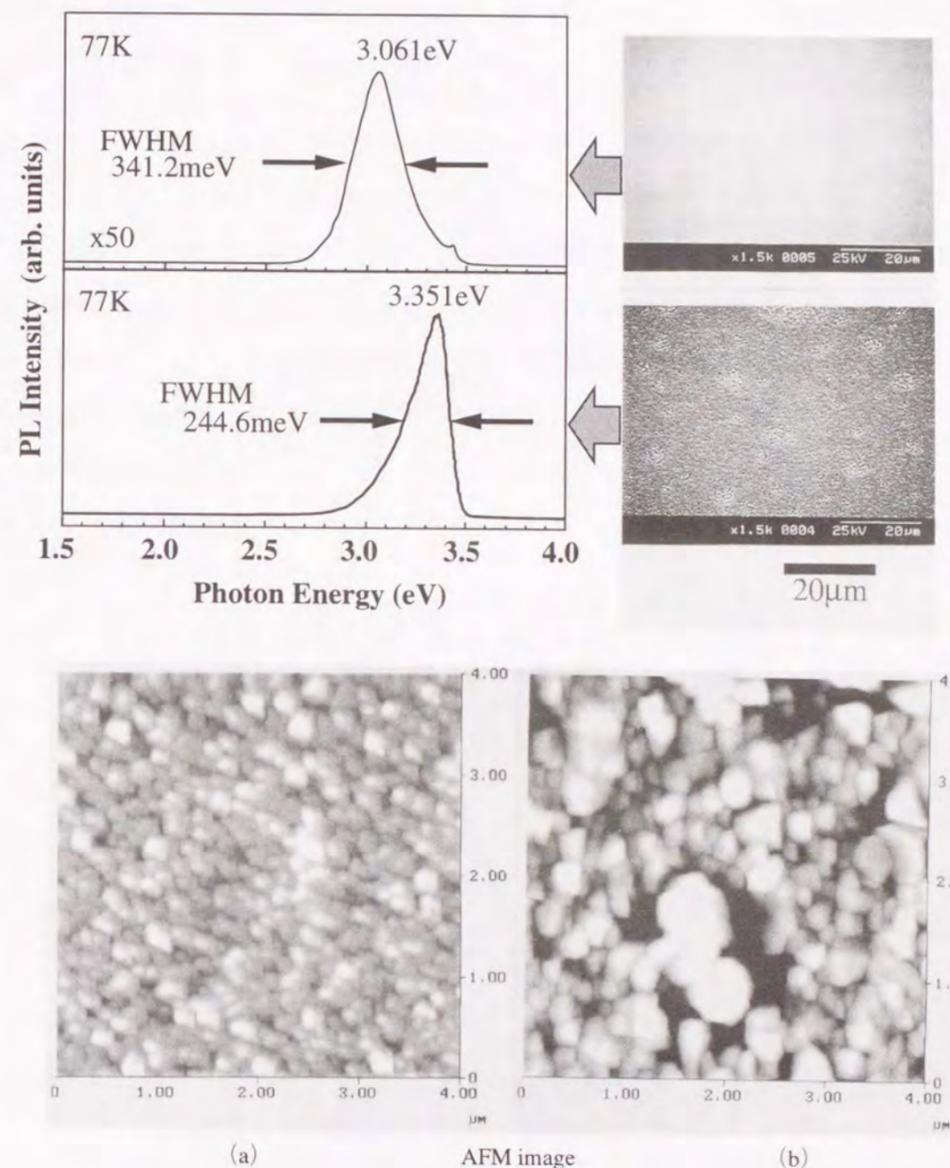


図6-7 SEM、AFMによる観察で、表面モフォロジーあるいは、多結晶グレインのサイズや形状が同じ石英ガラス基板上多結晶GaNの面内位置(a)、(b)によって異なる石英ガラス基板上多結晶GaNからの、PLスペクトルの違いの比較

さらに、不純物発光との関係を明らかにするために石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のPLスペクトルの励起光強度依存性を測定した。測定結果を図6.8に示す。ピーク位置から約400meV程度低エネルギー側の領域で変化がみられたものの、発光ピークエネルギーに励起光強度依存性はなく不純物が関与した発光ではないことがわかった。

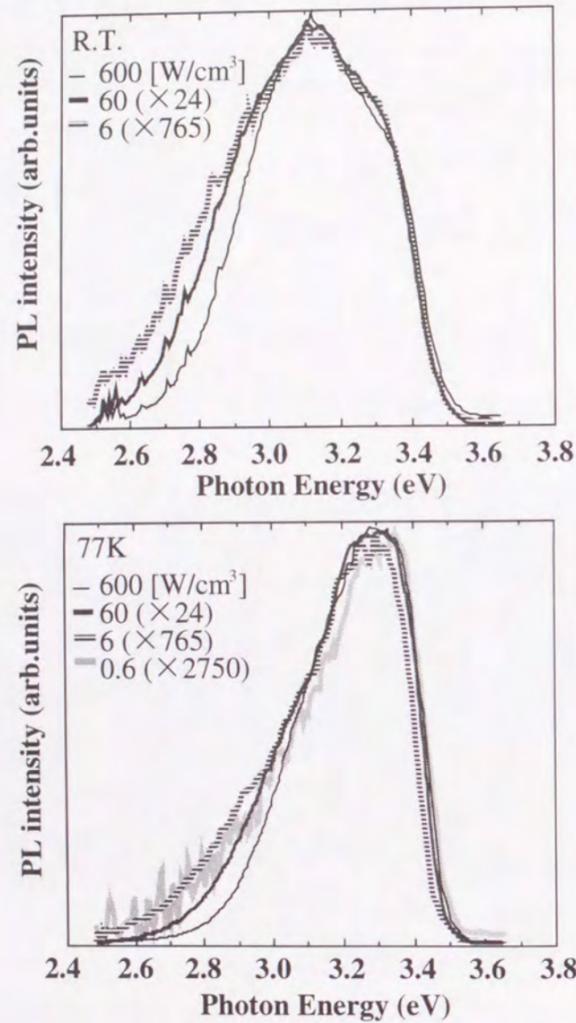


図6-8 石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のPLスペクトルの励起光強度依存性

6.3.3. 石英ガラス基板上GaNのPL温度依存性評価

本節では、図6.9から図6.12に示した石英ガラス基板上GaN薄膜からのPL発光の諸特性の温度依存性の結果をもとに石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のPL特性について考察する。

6.3.1および6.3.2節において、MOCVD作製のSiドープ単結晶GaNの場合、発光のメカニズムがSi不純物からの発光であるため、室温と77Kにおいて不純物準位発光とバンド端付近の発光ピークの入れ替わる温度特性を示す一方で、石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜の発光スペクトルは、その様な顕著なピークの変動を示さないことから、不純物が関与した発光でない可能性を指摘した。そこで、この石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のPLピーク形状の温度依存性特性について、8.8Kから300Kの温度領域まで詳しく調べた。この結果を、図6.9に示す。その結果、Siドープ単結晶GaNに見られた顕著なピーク形状の変動は観測されず、不純物が関与した発光でなく、多結晶GaNのもつバンド構造に起因した発光であることが6.3.2節に引き続き明らかとなった。

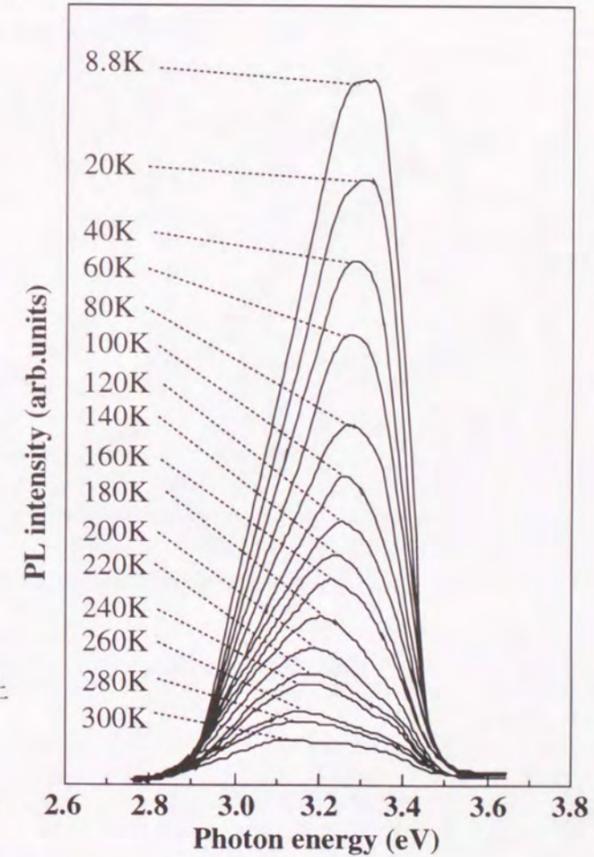


図6-9 石英ガラス基板上GaN薄膜からのPLピークスペクトルの温度依存性

次に、石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のPLピーク位置の温度依存性を図6.10に示す。バンドギャップエネルギー変化の温度変化に対する変動率 α は、

$$\alpha = \partial E_g / \partial T \quad [\text{eV/K}] \quad (6.1)$$

で表わされる。

GaNのバンドギャップエネルギー変化の温度変化に対する変動率 α は、CamphausenとConnellが測定しており⁵⁾、彼等は、

$$\alpha = -6.7 \times 10^{-4} \quad [\text{eV/K}] \quad (6.2)$$

であると見積もった。

彼等のこの値は、多くの実験値と良い一致を示すため、ハンドブックにも掲載され、比較的広く用いられている。次に、図6.10の石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のバンドギャップエネルギー変化の温度変化の実験結果から、変動率 α を求めると、

$$\alpha = -6.5 \times 10^{-4} \quad [\text{eV/K}] \quad (6.3)$$

となった。

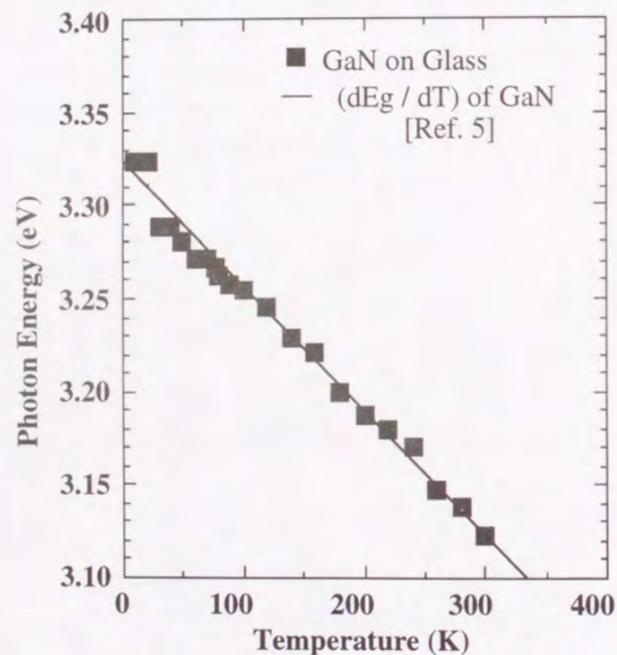


図6-10 石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のPLピーク位置の温度依存性

これは、(6.2)の結果と大変よく一致する。つまり、石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のPLピーク位置の温度依存性は単結晶GaNと全く同じであることがあった。バンドギャップエネルギー変化の温度変化に対する変動は、結晶格子の熱膨張による変動に起因しており、この結果は、石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜が、単結晶GaNと同じ結晶格子の熱膨張を示すことを意味している。

また、石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のPLピーク半値幅の温度依存性を図6.11に示す。PL発光ピーク半値幅と温度には、

$$FWHM \propto \sqrt{\coth(\hbar\omega / 2k_B T)} \quad (6.4)$$

の近似式が、極低温から高温までの広い温度範囲でよく再現することが知られている。図6.11(a)に実験値と式(6.4)でフィッティングした関数を示したが、よく合っていることがわかる。特に、高温域では、核の振動の速度より光遷移の方がずっと速く起こるために、核の振動によって断熱ポテンシャル曲線上で電子基底状態と励起状態がずれた状態でフランク-コンドンの原理により垂直遷移を起こす。これにより、PLピーク半値幅が \sqrt{T} に比例して増加することが知られているが、石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のPLピーク半値幅も \sqrt{T} に非常によく比例することが図6.11(b)より明らかとなった。

よって、石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のPL発光ピーク半値幅の温度依存性も単結晶のものと同じ振る舞いをするのがわかり、このことから、石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のPL発光は多結晶GaNのもつバンド構造に起因した発光であると考えられる。

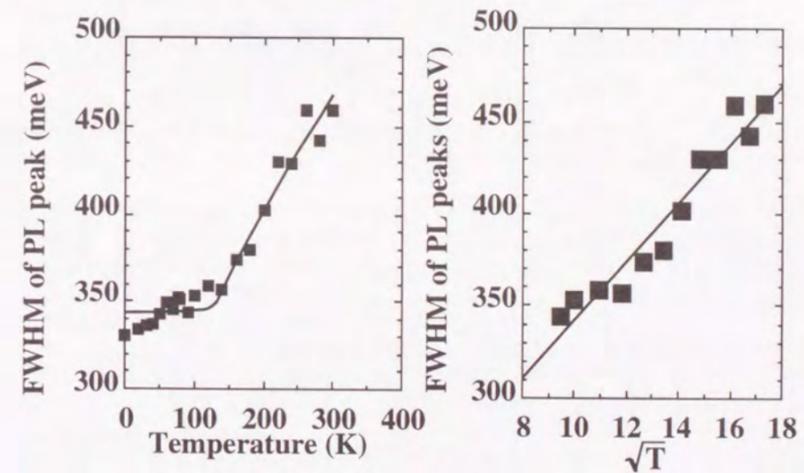


図6-11 石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のPLピーク半値幅の温度依存性

最後に、石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のPLピーク積分強度の温度依存性を図6.12に示す。この図は、縦軸に石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のPLピーク積分強度の対数表示、横軸にPL測定温度の逆数のアレニウスプロットで表わされている。高温域の顕著なPL発光強度の減衰からは、無放射遷移過程に移行する活性化エネルギー ΔW が求められる。フォトルミネッセンス強度は、量子効率 η によって決定され、量子効率は、無放射遷移の起こる速度、

$$s \exp(-\Delta W/k_B T) \quad (6.5)$$

によって、

$$\eta = \frac{A}{A + s \exp(-\Delta W/k_B T)} \quad (6.6)$$

で与えられる。ここで、 s を頻度因子、 A は遷移確率である。

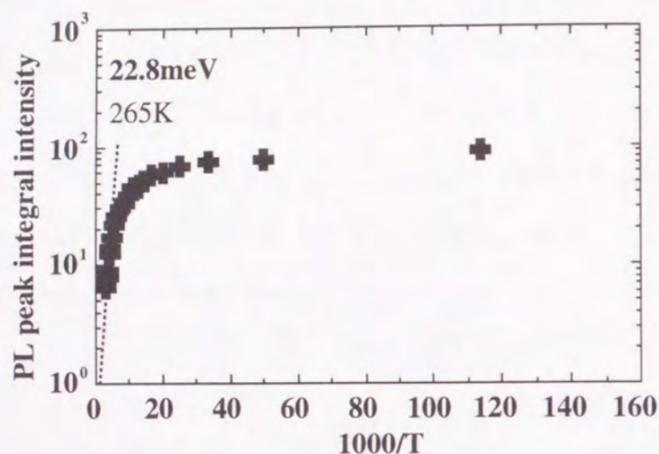


図6-12 石英ガラス基板上多結晶Ga_N薄膜のPLピーク積分強度の温度依存性

このことから、極低温から温度を上げていくと、PLの効率ははじめはほとんど変わらないが、ある温度から急激に小さくなるという特性が見られる。図6.12の265K付近の高温域の顕著なPL発光強度の減衰から、石英ガラス基板上多結晶Ga_N薄膜の無放射遷移過程に移行する活性化エネルギーが22.8meVであることがわかった。このような室温のエネルギーに近い大きな非発光遷移過程への活性化エネルギーを説明するには、励起状態となった伝導帯電子と価電子帯正孔とがこのような高温領域においても安定に発光再結合していると考えなければならない。このため、励起状態となった伝導帯電子と価電子帯正孔の再結合確率を上げるためにGa_Nの小さな格子定数から近接した状態を考えると必然的に両者のクーロン相互作用が強くなる。電子と正孔の間のクーロン相互作用は比誘電率 $k = \epsilon/\epsilon_0$ によって遮蔽されていると考え、電子正孔間の距離を r としてこの系のハミルトニアンを

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2 k_{ex}^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k_{ex}^2}{2m_h} + W_g - \frac{e^2}{kr} \quad (6.7)$$

とすると、これは水素原子の場合と同じことであり、エネルギーは、

$$W_{ex} = W_g - \frac{R_{ex}}{n^2} + \frac{\hbar^2 k_{ex}^2}{2(m_e + m_h)} \quad (6.8)$$

$$R_{ex} = \frac{\mu_{ex}}{k^2} \frac{e^4}{2\hbar^2} = \frac{\mu_{ex}}{\mu_H k^2} R_H \quad (6.9)$$

となる。ここで、 $(n=1,2,3,\dots)$ は主量子数、 μ_H, R_H はそれぞれ水素原子の換算質量、イオン化エネルギー (13.6eV) である。これより $n=1$ の状態における励起子のボーア半径は、励起子の換算質量を、

$$\mu_{ex}^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1} \quad (6.10)$$

とおき、 a_H を水素原子のボーア半径 (0.529 Å) とすると、

$$a_{ex} = \frac{\mu_H}{\mu_{ex}} k a_H \quad (6.11)$$

となることがわかる。式 (6.9) ~ (6.11) にGa_Nの電子、正孔の有効質量、比誘電率を代入すると、励起子の束縛エネルギー R_{ex} およびボーア半径 a_{ex} が求められる。文献値から、

$\epsilon_s(E \perp c) = 9.5$, $\epsilon_s(E // c) = 10.4$ 、伝導帯電子と価電子帯正孔のそれぞれの有効質量を $m_e = 0.2m_0$ 、 $m_h = 0.8m_0$ としたとき、Ga_Nの励起子の束縛エネルギー R_{ex} は22.7meVであることが報告されている⁶⁾。また、秩父らは、Ga_Nの励起子の束縛エネルギー R_{ex} を26meVと算出している⁷⁾。この値は、図6.12から求めた、石英ガラス基板上多結晶Ga_N薄膜の無放射遷移過程に移行する活性化エネルギー22.8meVと非常に近いことから⁸⁾、石英ガラス基板上多結晶Ga_N薄膜の励起された電子正孔対は強いクーロン相互作用を持つ励起子を形成していると考えられる。また、励起子発光スペクトルがガウシアンでなく、しかも、数百meVもの半値幅を持つのは、石英ガラス基板上Ga_N薄膜の多結晶構造の不均一性によるものと考えられる。

6.3.4. 石英ガラス基板上GaNの発光メカニズム

石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のPL発光スペクトルは、サファイア基板上単結晶GaNと比較してピークエネルギーの位置が低エネルギー側にシフトしている。半値幅が少しずつ異なる発光により形成されていると考え、その1つ1つの励起子発光はいかなる励起準位からの発光であるのか、単結晶GaNとは異なるバンド構造を有するのか、それとも各々の多結晶グレインはGaNのバンドギャップを保って光吸収を行なっているのかを調べる必要がある。このため、発光に起因する光吸収スペクトルが得られる、励起スペクトル (PLE) 測定を行なった。

図6.13に、石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のPL発光及び励起スペクトル測定の結果およびサファイア基板上単結晶GaN薄膜のPL発光及び励起スペクトル測定の結果を示した。

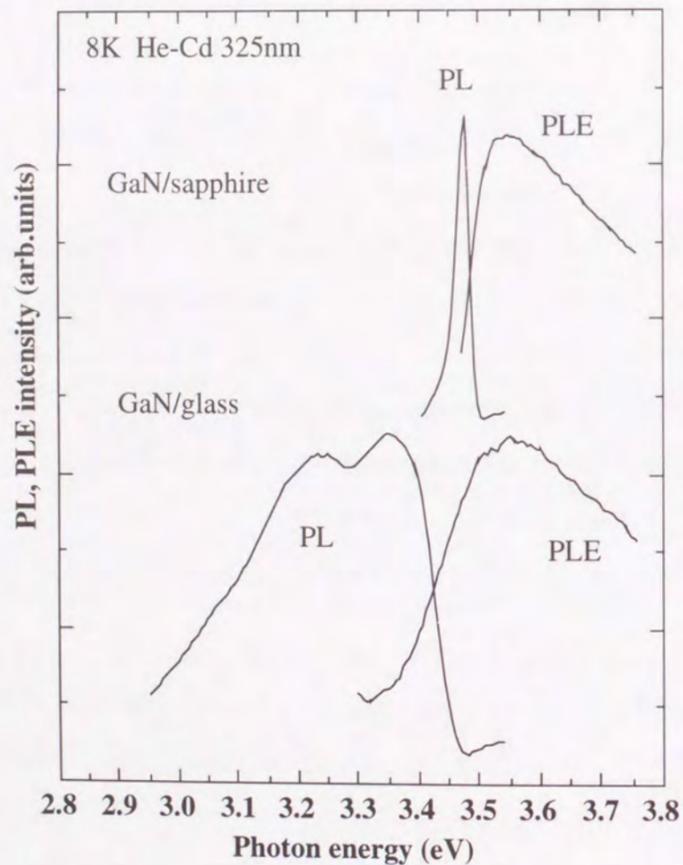


図6-13 石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のPL及び励起スペクトル測定と、サファイア基板上単結晶GaN薄膜のPL及び励起スペクトル測定の結果の比較

発光、吸収スペクトルともに、石英ガラス基板上多結晶GaNは、サファイア基板上単結晶GaNのものより、スペクトル幅が広いことがわかる。これは、多結晶構造により、吸収、発光双方とも遷移エネルギーにばらつきがあるための不均一広がりであることを示している。

しかし、図6.13の示す最も重要な観測結果は、ガラス基板上GaNの吸収スペクトルのピークはサファイア基板上GaNとまったく同じエネルギー位置に吸収ピークをもつ点である。このことは、石英ガラス基板上GaNの光吸収は、GaNのバンドギャップエネルギーで起こっていることを示しており、発光ピークとの大きなストークスシフトの存在が明らかとなった。

また、図6.14にガラス基板上GaNとサファイア基板上GaNの発光寿命測定を行った結果を示す。数nsから数十nsオーダーの発光寿命において、ガラス基板上GaNの方が、サファイア基板上GaNよりキャリア寿命が長い結果が観測された。このことは、多結晶構造により空間的に分布するバンドギャップの不均一が形成され、バンドの低エネルギー端までエネルギー緩和を起こすキャリアによるものと考えられる。

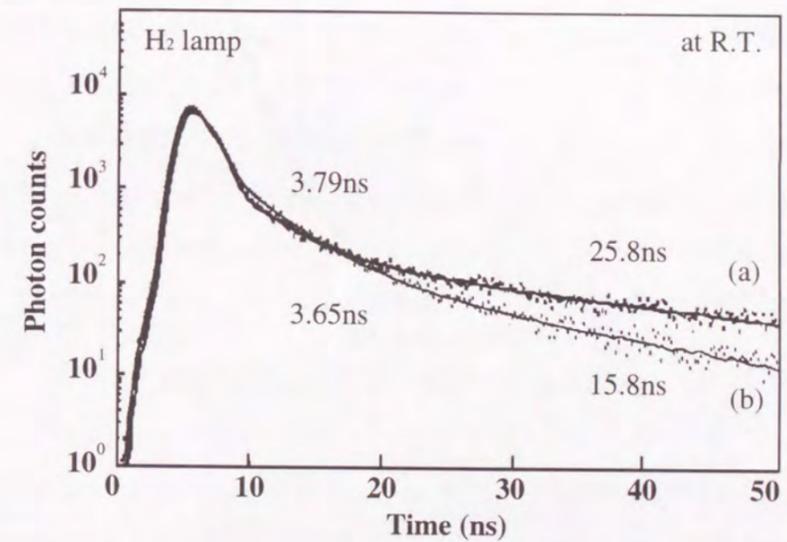


図6-14 ガラス基板上GaNとサファイア基板上GaNの発光寿命測定

6.3.5. まとめ

以上の測定により明らかになった石英ガラス基板上多結晶GaN薄膜のPL発光は、図6.15の配位座標モデルと吸収、発光遷移によりうまく説明できる。光吸収は図6.15のA点付近からB点付近への垂直遷移により起こるが、結晶が励起状態にある場合、励起状態のポテンシャルはエネルギー状態が低い状態に

励起状態のキャリア寿命よりずっと速い速度で移行する。したがって、キャリアの励起状態は、C点付近に移り、発光はそのあとC点付近からD点付近への遷移によって起こる。石英ガラス基板上多結晶GaNでは、AB間の吸収遷移エネルギーとCD間の発光遷移エネルギーの差が大きなストークスシフトとなって励起スペクトル測定で観測された。また、C-E-F-D-A点の経路によりキャリア励起状態が緩和する過程が無放射遷移であり、6.3.3節で明らかになった大きな無放射遷移への活性化エネルギーは、図6.15のEF間のエネルギーに相当する。

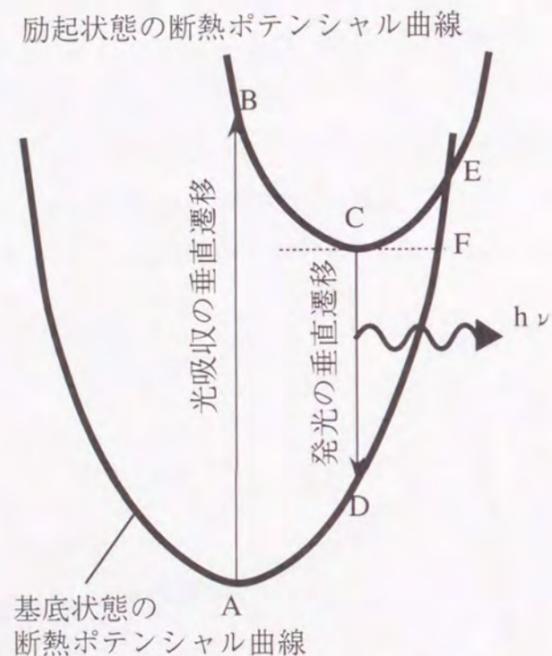


図6-15 配位座標モデルと吸収、発光遷移

これらの結果から、石英ガラス基板上多結晶GaNは、特殊な光学的特性を有しているのではなく、不均一ながら単結晶と温度特性、吸収スペクトルが同じバンド構造を形成しており、また強度の強い発光を示すことから光デバイスへの応用への可能性を開くものである。この多結晶構造は、結晶成長の過程において、1桁にも及ぶ大きな熱膨張係数差により高い結晶成長温度による成長後降温時の室温との大きな温度差から多結晶GaNに大きな歪みがかかっていることが考えられ、また立方晶GaNの混在も否定できない。さらに、サファイア基板上成長の単結晶GaN以上の発光強度から、多結晶グレインによる巨大振動子効果も考えられる⁹⁾。

6.4. 石英ガラス基板上GaNの電気的特性

6.4.1. はじめに

前述のように石英ガラス基板上GaN薄膜は、サファイア基板上のものと比較して、高強度の発光が得られるものがあり光学的特性においては光デバイスへの応用は十分考えられる。しかし、デバイス応用にはp形n形の伝導性制御が不可欠である。そこで、石英ガラス基板上GaNの電気的特性の評価を行った。

6.4.2. ガラス基板上GaNへのドーピング

石英ガラス基板上成長GaN層へのドーピング実験を行なった。ここでは、全ての成長条件においてサファイア基板上のGaNとの比較を行なった。石英ガラス基板上成長GaN層へのn形不純物としてSi、p形不純物としてBeを用いた。n形不純物Siとp形不純物Beの供給にはKセルを用いた。Gaの分子線強度は後述の最適化実験により決定され、N₂の流量は1.5SCCMであり、この時のGaN層の成長速度は0.3μm/hourであった。

ガラス基板上の膜厚1.2μmのn形、p形それぞれの不純物を添加するGaN層は、成長温度400℃で成長した膜厚3.0nmのGaN低温バッファ層上に、750℃で積層された。ガラス基板上成長のGaNのサンプル構造を、図6.16に示す。

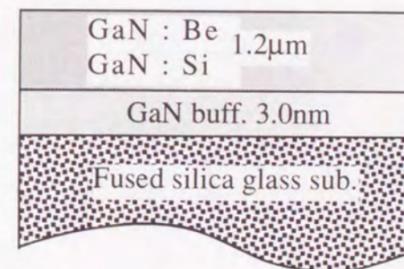


図6-16 不純物を添加したガラス基板上成長GaN層のサンプル構造

作製した結晶の電気的評価には、van der Pauw法を用いたホール効果測定を行い、バンドギャップ中の不純物準位を見るPL測定は、77Kにおいて、波長325nm、出力17mWのHe-Cdレーザを励起光源として行った。

サファイア基板上ノンドープGaNの伝導性はn形を示し、電子移動度65.3cm²/v.s、キャリア濃度は9.0×10¹⁷cm⁻³であるのに対し、石英ガラス基板上ノンドープGaNの伝導性もn形を示し、電子移動度23cm²/v.s、

キャリア濃度は $7.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ であった。ノンドーブにおけるキャリア濃度は、サファイア基板上GaNより石英ガラス基板上GaNの方が、低い値であった。このノンドーブのn形キャリア濃度と移動度は、重要な成長パラメータの一つであるGa fluxに強い依存性を示す。図6.17にサファイア基板上GaNのノンドーブにおけるn形キャリア濃度のGa flux依存性を示す。Ga供給量が増加するにつれて、ノンドーブGaN層中のn形キャリア濃度が減少していくことがわかった。

また、図6.18にn形キャリア移動度のGa flux依存性を示す。ノンドーブGaN層中のn形キャリア濃度は、Ga供給量が増加するにつれて減少していくため、キャリアの不純物散乱の減少により移動度が増加していくことがわかる。

以下のドーピング実験においては、図6.17、18においてn形キャリア濃度が一番少なく、n形キャリア移動度が一番大きいGa供給条件にて結晶成長を行なった。

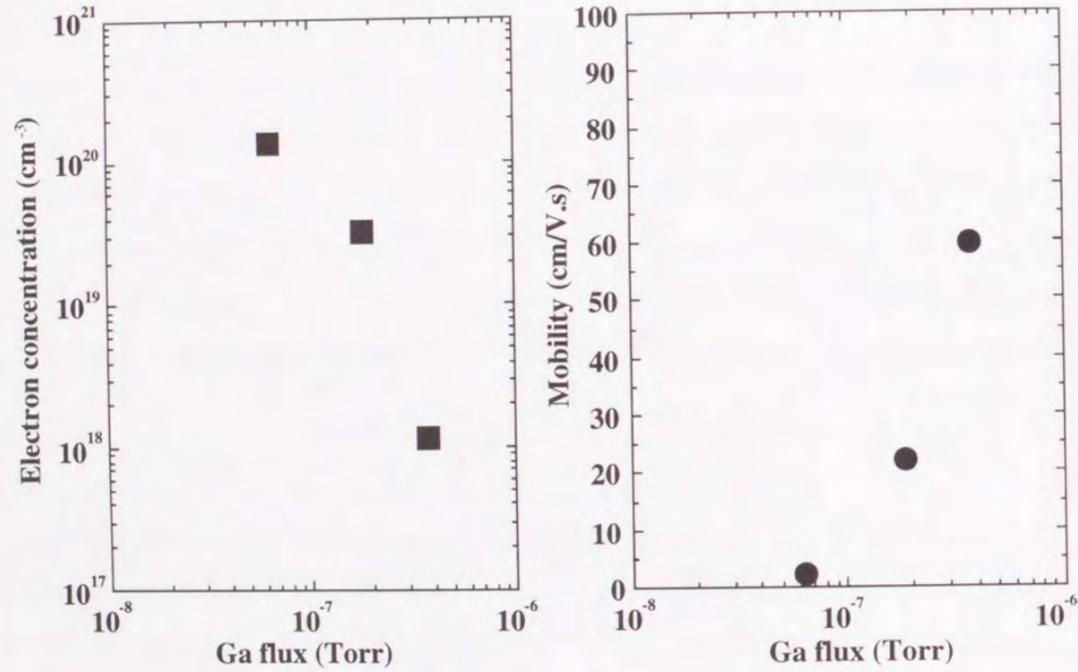


図6-17 サファイア基板上GaNのノンドーブにおけるn形キャリア濃度のGa flux依存性

図6-18 サファイア基板上GaNのノンドーブにおけるn形キャリア移動度のGa flux依存性

6.4.3. ガラス基板上GaNのドーピング特性評価

石英ガラス基板上GaN、サファイア基板上GaNのそれぞれの場合における、ノンドーブ、Si不純物添加によるn形ドーブ、Be不純物添加によるp形ドーブのサンプルについて、ホール効果測定によるキャリア濃度と移動度の結果を、図6.19にまとめた。石英ガラス基板上GaNとサファイア基板上GaNは同時に成長しているため、Si不純物添加量、Be不純物添加量ともに同一条件である。

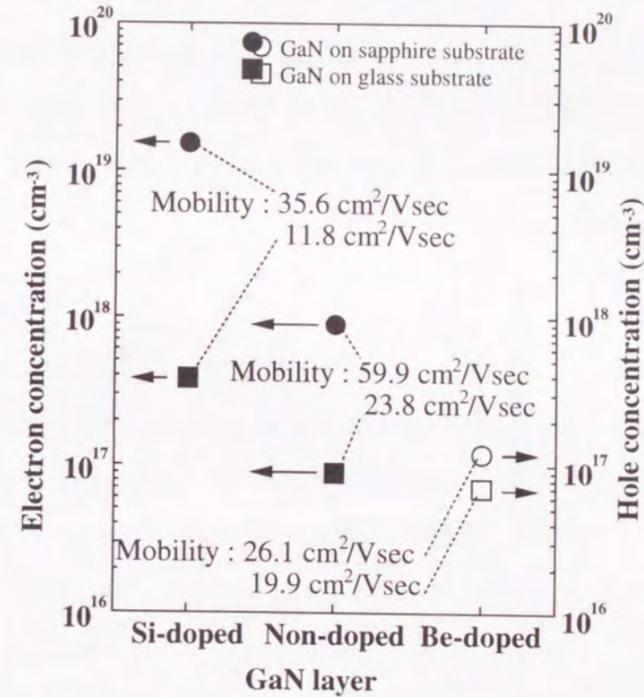


図6-19 石英ガラス基板上GaN、サファイア基板上GaNのそれぞれの場合における、ノンドーブ、Si不純物添加によるn形ドーブ、Be不純物添加によるp形ドーブのサンプルの、ホール効果測定によるキャリア濃度と移動度の測定結果

まず、Si不純物添加によるn形ドーブの結果であるが、サファイア基板上GaNの場合、電子移動度 $35.6 \text{cm}^2/\text{v.s}$ 、キャリア濃度は $1.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であるのに対し、石英ガラス基板上GaNの場合、電子移動度 $11.8 \text{cm}^2/\text{v.s}$ 、キャリア濃度は $3.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であった。サファイア基板上GaNと比較すると、キャリア濃度は少ないが、石英ガラス基板上GaNにおいてもSi不純物添加によるn形ドーピングが可能であることがわかった。

次に、デバイス作製上最も重要となるBe不純物添加によるp形ドーブの結果であるが、サファイア基板上GaNの場合、電子移動度 $26.1 \text{cm}^2/\text{v.s}$ 、キャリア濃度は $1.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であるのに対し、石英ガラス基板上

GaNの場合、電子移動度 $19.9\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ 、キャリア濃度は $7.0\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ であった。このBeドーピングによるp形GaN成長中には、酸素の混入が確認されており、山本ら¹⁰⁾が提案しているp形ドーパントと酸素の同時ドーピングの効果がこのp形GaNにはあると考えられる。この結果もサファイア基板上GaNと比較すると、キャリア濃度は少ないが、石英ガラス基板上GaNにおいてもBe不純物添加によるp形ドーピングが可能であることがわかった。また、Beドーピングによるp形ドーピング特性において注目すべきは、それぞれの移動度であり、数 cm^2/Vs であるSiCと比較すると明らかに高く、高温高耐圧デバイスとしての可能性も期待できる。

この石英ガラス基板上とサファイア基板上のBeドーピングによるp形GaNからのPLスペクトルを図6.20に示す。発光スペクトル自体は、イエローバンドと呼ばれる深い準位からの発光である 2.2eV 付近の発光が支配的である。これは、不純物添加による結晶性の悪化が原因であると考えられる。しかし、p形MgドーピングGaNにおいてp形キャリア濃度に比例したPL強度の見られる 2.75eV (450nm) 付近の発光¹¹⁻¹²⁾が、Beドーピングのp形GaNにおいても観測された。

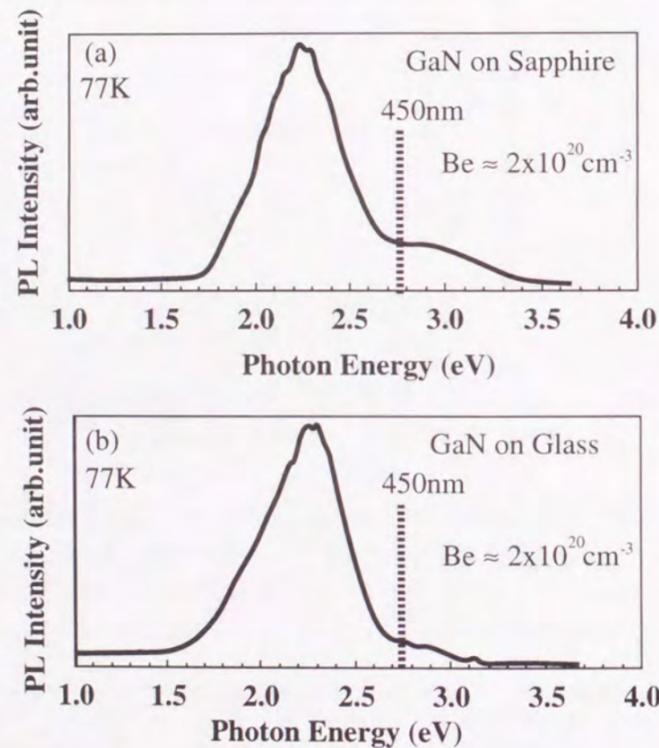


図6-20 石英ガラス
基板上とサファイア
基板上のBeドーピングによる
p形GaNからのPLスペクトル

6.4.4. まとめ

デバイス応用に不可欠なp形、n形の伝導性制御が、石英ガラス基板上GaNにおいて、両方とも確認された。Si不純物添加によるn形ドーピングで電子移動度 $11.8\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ 、キャリア濃度は $3.0\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、Be不純物添加によるp形ドーピングで電子移動度 $19.9\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ 、キャリア濃度 $7.0\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ が得られた。このことは、石英ガラス基板上成長GaNを用いて、発光デバイスや太陽電池の作製が可能であることを示唆する。

6.5. 結言

基板結晶格子の影響を全く受けないアモルファス基板上への結晶成長である石英ガラス基板上GaN成長を試みた結果、高強度の発光が得られ、第5章で確認された結果であるGa₂O₃のPL発光強度が基板面方位、基板の種類に依存しない傾向を支持する結果となった。また、石英ガラス基板上Ga₂O₃薄膜は、深い準位からの発光がみられず、サファイア基板上のものと比較しても、高強度の発光が得られた。更に、デバイス応用に不可欠なp形、n形の伝導性制御が、可能であることも確認した。これらの結果から、石英ガラス基板上成長のGa₂O₃は、大面積、低コストの発光デバイスや太陽電池への応用が期待できる。

参考文献

- 1) K.Iwata, H.Asahi, K.Asami, R.Kuroiwa and S.Gonda : Jpn.J.Appl.Phys. 36 (1996) L661.
- 2) K.Iwata, H.Asahi, S.J.Yu, K.Asami, H.Fujita, M.Fushida and S.Gonda : Jpn.J.Appl.Phys. 35 (1996) L289.
- 3) K.Iwata, H.Asahi, K.Asami and S.Gonda : Jpn.J.Appl.Phys. 35 (1996) L1634.
- 4) K.Iwata, H.Asahi, K.Asami and S.Gonda : J.Crys.Growth. 175/176 (1997) 150.
- 5) D.L.Champhausen and G.A.N.Connell, J.Appl.Phys. 42 (1971) 4438.
- 6) K.Naniwae, S.Itoh, H.Amano, K.Itoh, K.Hiramatsu and I.Akasaki : J.Crys.Growth. 99 (1990) 381.
- 7) S.Chichibu, T.Azuhata, T.Sota and S.Nakamura : Appl.Phys.Lett. 70 (1997) 2822.
- 8) K.Iwata, H.Asahi, K.Asami, R.Kuroiwa and S.Gonda : J.Crys.Growth. (1998) in press.
- 9) 長澤信方 : レーザー光学物性 (1993) 丸善.
- 10) 山本哲也、吉田博 : 固体物理 32 (1997) 59.
- 11) 天野浩、赤崎勇 : 応用物理 60 (1991) 163.
- 12) S.Nakamura and G.Fasol : The Blue Laser Diode, Springer, (1997).

第7章 結論

本論文は、MBE法によって作製した窒化物半導体の新しい材料特性の研究の結果を総括し報告したものである。これまでにないV族混晶窒化物半導体や、非晶質基板上窒化物半導体の結晶成長特性を明らかにし、材料物性の評価を行い、光デバイスへの応用を提案した。

特に、V族混晶窒化物半導体の混晶組成比に対するバンドギャップを決定する重要なBandgap bowingパラメーターを明らかにしたことは、V族混晶窒化物半導体を用いた紫外域から赤外域に至る幅広いバンド構造設計に大きな進歩をもたらすものと考えられる。

さらに、非晶質ガラス基板上多結晶窒化物半導体の高強度PL特性の発見は、大面積、低コストの発光デバイスや太陽電池への幅広い応用に期待できるのみならず、新しい多結晶光デバイスという産業分野、多結晶フォトニクスという学問分野の構築や光電子材料の研究、光物性物理学、固体物理学の分野に大きなインパクトを与えるものと考えられる。

最後に、本研究によって明らかにされた成果についてまとめた。

本研究の遂行の結果、大きく2つの成果が得られたが、それに至るまでの第3章における窒化物の結晶成長の基礎実験においても、磁場を用いたイオン除去窒素ラジカル源の優れた特性により、高品質Ga_{0.99}N薄膜の結晶成長に成功し、サファイア基板上六法晶Ga_{0.99}N成長のRHEEDその場観察において、初めて(2×2)及び(4×4)表面再配列構造を発見する成果が得られた。この、(2×2)と(4×4)表面再構成の変化は従来のIII-V半導体のようなV族とIII族の供給比に依存する特性をもたないどころか、元素の供給なしに基板温度の変化により変化する特徴を明らかにした。(2×2)表面再配列構造を保持成長したGa_{0.99}N薄膜のPL特性からは、イエローバンドと呼ばれる2.2eV付近の発光がほとんど見れず、バンド端付近にみられる発光ピークの半値幅も窒素温度で29meV、室温でも75meVの狭い半値幅が観測され、窒化物研究に重要な高品質Ga_{0.99}N結晶が得られた。

第一に、第4章において述べたように、初めて窒化物V族混晶の結晶成長に成功し、その成長特性を調べた結果、Ga_{0.99}NにPを加えたGaNP混晶は、相分離のために混晶組成比が1.5%以上増加しなくなり、同様にGa_{0.99}NにAsを加えたGa_{0.99}NAs混晶では相分離のために混晶組成比が0.9%以上増加しなくなることがわかった。そして、実験結果をもとに、これらの混晶系でのバンドギャップbowingパラメーター値GaNP9.31eV、

Ga_{0.99}NAs19.58eVを実験的に初めて得た。この結果から、V族混晶窒化物半導体の成長の観点からはGa_{0.99}NにPを加えたGaNP混晶の方が有利であるが、Ga_{0.99}NにAsを加えたGa_{0.99}NAs混晶の方がバンドギャップbowingが大きいために、相分離が発生するまでの間に変化するバンドギャップの幅が大きいことを明らかとした。

以上の成果により、赤外から紫外領域に至るまで窒化物V族混晶のみでバンドギャップを制御する新しいバンドギャップエンジニアリングの重要な知見が得られた。今後、窒化物V族混晶の相分離による混晶組成比の飽和の問題を解決するために、短周期超格子構造によるバンドギャップエンジニアリングに発展することが望まれる。

第二の成果は、以下の通りである。

第5章では、Ga_{0.99}NのPL発光強度の基板面方位、基板の種類に依存性を調べた。この結果、サファイアc-a-r-m面基板上Ga_{0.99}Nからは、表面モフォロジーやXRDの結果の違いにもかかわらず、PLスペクトルはどの面上のGa_{0.99}Nにおいても、イエローバンドと呼ばれる2.2eV付近の発光がほとんど見れず、バンド端付近の強いPLピークが得られた。方位の異なる基板からも、強いc軸配向性を示し、しかも強い発光が得られたことから、Ga_{0.99}Nの発光強度には顕著な基板面方位依存性を示さないことが明らかとなった。また、成長中に剥離を引き起こすLGO基板上のGa_{0.99}N薄膜中には、相当な密度の転移や欠陥が存在していると考えられるが、そのLGO基板上のGa_{0.99}Nにおいても深い準位からの発光がほとんど見れず、バンド端付近にはサファイア基板上と1桁も変わらない強い発光が観測された。このことから、Ga_{0.99}NではPL強度が、基板面方位や基板の違いにより発生する転移や欠陥密度の違いに依存性を示さないことが明らかとなった。

第6章において、第5章で明らかにされたGa_{0.99}NのPL強度が基板面方位、基板の種類に依存しない傾向を利用した結果から基板結晶格子の影響の全く考えられないアモルファス基板上への成長である石英ガラス基板上Ga_{0.99}N成長を試みた。その結果、サファイア基板上単結晶Ga_{0.99}Nと比較しても、高強度の発光が得られ、第5章で確認された結果であるGa_{0.99}NのPL強度が基板面方位、基板の種類に依存しない傾向を支持する結果が得られた。石英ガラス基板上多結晶Ga_{0.99}Nは、特殊な光学的特性を有しているのではなく、不均一ながら単結晶と同じエネルギーに吸収ピークをもつバンド構造を形成しており、今後、多結晶Ga_{0.99}Nの高強度発光は、多結晶グレインにより励起子が押しつぶされるスクイーズドエキシトンやサイズ量子化された励起子の巨大振動子強度などの観測が期待できるため、光電子材料の研究、光物性物理学、固体物理学の分野に大きな影響を与えるものと考えられる。また、デバイス应用到不可欠なp形、n形の伝導性制御が、石英ガラス基板上Ga_{0.99}Nにおいて、両方とも確認された。Si不純物添加によるn形ドーピングで電子移動度11.8cm²/v.s、キャリア濃度は3.0×10¹⁷cm⁻³、Be不純物添加によるp形ドーピングで電子移動度19.9cm²/v.s、キャリア濃度7.0×10¹⁶cm⁻³が得られたことは、石英ガラス基板上成長Ga_{0.99}Nを用いて、大面積、低コスト発光デバイスや太陽

研究業績

【論文発表】 (第一著者のもの)

- 1) K.Iwata, H.Asahi, J.H.Kim, X.F.Liu, S.Gonda, Y.Kawaguchi, T.Matsuoka
"Gas source MBE growth of InAlP band offset reduction layer on p-type ZnSe."
J. Crystal Growth, 150 (1995) pp.833-837.
 - 2) K.Iwata, H.Asahi, T.Ogura, J.Sumino, S.Gonda, A.Ohki, Y.Kawaguchi and T.Matsuoka
"Low temperature grown Be-doped InAlP band offset reduction layer to p-type ZnSe."
Journal of Electronic Materials, 25 (1996) pp.637-641.
 - 3) K.Iwata, H.Asahi, S.J.Yu, K.Asami, H.Fujita, M.Fushida and S.Gonda
"High Quality GaN Growth on (0001) Sapphire by Ion-Removed Electron Cyclotron
Resonance Molecular Beam Epitaxy and First Observation of (2x2) and (4x4)
Reflection High Energy Diffraction Patterns."
Jpn.J.Appl.Phys., 35 (1996) pp.L289-L292.
 - 4) K.Iwata, H.Asahi, K.Asami and S.Gonda
"Gas Source Molecular Beam Epitaxy growth of GaN_{1-x}P_x (x<0.015)
using Ion-Removed Electron Cyclotron Resonance radical cell."
Jpn.J.Appl.Phys., 35 (1996) pp.L1634-L1637.
 - 5) K.Iwata, H.Asahi, K.Asami and S.Gonda
"Gas source Molecular Beam Epitaxy growth of GaN rich side of GaN_{1-x}P_x
using Ion-Removed Electron Cyclotron Resonance radical cell."
J. Crystal Growth, 175 (1997) pp.150-155.
 - 6) K.Iwata, H.Asahi, K.Asami and S.Gonda
"Gas Source Molecular Beam Epitaxy Growth of GaN on C-,A-,R-,M-plane Sapphire
and Silica Glass Substrate."
Jpn.J.Appl.Phys., 36 (1997) pp.L661-L664.
 - 7) K.Iwata, H. Asahi, K. Asami, R. Kuroiwa and S. Gonda
"Strong photoluminescence emission from GaN grown on amorphous silica substrates by gas source MBE."
J. Crystal Growth, (1998) in press.
 - 8) K.Iwata, H. Asahi, K. Asami, R. Kuroiwa and S. Gonda
"GaN-rich side of GaNAs grown by gas source MBE."
Jpn.J.Appl.Phys., (1998) in press.
 - 9) K.Iwata, H. Asahi, K. Asami, R. Kuroiwa, H. Tampo and S. Gonda
"Promising characteristics of GaN grown on amorphous silica substrates by gas source MBE."
J. Crystal Growth, (1998) in press.
- (第一著者以外)
- 10) A.Hashimoto, K.Iwata, M.Ohkubo and A.Yamamoto
"New laser ablation phenomenon of the porous Si films by focused N₂ pulse laser irradiation"
Journal of Applied Physics, 75 (1994) 5237.
 - 11) J.H.Kim, H.Asahi, K.Asami, K.Iwata, S.G.Kim, S.Gonda
"Growth temperature dependence of optical properties of gas source MBE grown GaP/AIP
short period superlattices."
Appl. Surf. Sci. 82/83 (1994) pp.76-79.

- 12) J.H.Kim, H.Asahi, K.Asami, K.Iwata, S.G.Kim, T.Ogura, S.Gonda
"Gas source MBE growth of GaP/AIP modulated superlattices and their optical properties."
J. Crystal Growth, 150 (1995) pp.574-578.
 - 13) H.Asahi, K.Yamamoto, K.Iwata, S.Gonda and K.Oe
"New III-V Compound Semiconductors TlInGaP for 0.9 μm to over 10 μm Wavelength Range Laser Diodes
and Their First Successful Growth."
Jpn.J.Appl.Phys., 35 (1996) pp.L876-L879.
 - 14) H.Asahi, K.Yamamoto, K.Iwata, S.Gonda and K.Oe
"New semiconductors TlInGaP and Their gas source MBE growth."
J. Crystal Growth, 175 (1997) pp.1195-1199.
 - 15) S.Gonda, H.Asahi, K.Iwata, K.Asami
"GaN and related nitrides by gas source MBE using ion-removed radical cell."
J. Korean Phys. Soc., 30 (1997) pp.S21-S25.
 - 16) S.J.Yu, H.Asahi, K.Iwata, R.Kuroiwa, J.H.Noh, K.Asami, S.Gonda
"Ion-removed ECR-MBE growth of InGaN on (0001) Al₂O₃."
J. Korean Phys. Soc., 30 (1997) pp.S127-S130.
 - 17) K.Yamamoto, H.Asahi, M.Fushida, K.Iwata, and S.Gonda
"Gas source Molecular Beam Epitaxy growth of TlInP new infrared optical devices."
Journal of Applied Physics, 81 (1997) pp.1704-1707.
Jpn.J.Appl.Phys., 36 (1997) pp.L661-L664.
 - 18) R.Kuroiwa, H.Asahi, K.Iwata, S.J.Kim, J.H.Noh, K.Asami and S.Gonda
"Gas Source Molecular Beam Epitaxy growth of GaN-Rich Side of GaNP Alloy and
Their Observation by Scanning Tunneling Microscopy."
Jpn.J.Appl.Phys., 36 (1996) pp.L3810-L3813.
- 【国際会議発表】 (本人発表のもの)
- 1) K.Iwata, H.Asahi, J.H.Kim, X.F.Liu, S.Gonda, Y.Kawaguchi, T.Matsuoka
"Gas source MBE growth of InAlP band offset reduction layer on p-type ZnSe"
The 8th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Osaka, Japan, August, 1994
Workbook pp.285-286.
 - 2) K.Iwata, H.Asahi, T.Ogura, S.Gonda, A.Ohki, Y.Kawaguchi, T.Matsuoka
"Low temperature grown Be-doped InAlP band offset reduction layer to p-type ZnSe"
The 7th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, Sapporo, May, 1995.
 - 3) K.Iwata, H.Asahi, S.J.Yu, M.Fushida, K.Asami and S.Gonda
"High quality GaN growth on (0001) sapphire by ion-removed ECR-MBE
and first observation of (2x2) and (4x4) reconstruction RHEED patterns."
Topical Workshop on III-V Nitrides '95, Nagoya, Japan, September, 1995.
 - 4) K.Iwata, H.Asahi, S.J.Yu, K.Asami, M.Fushida and S.Gonda
"ECR-MBE growth of III-V nitrides with ion-removed radical cell."
International Symposium on Blue Laser and Light Emitting Diodes, Chiba Univ.,Japan, March, 1996.
 - 5) K.Iwata, H.Asahi, K.Asami and S.Gonda
"Gas source Molecular Beam Epitaxy growth of GaN rich side of GaN_{1-x}P_x
using Ion-Removed Electron Cyclotron Resonance radical cell."
The 9th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Malibu, California, U.S.A., August, 1996,
Workbook 2.7.

- 6) K.Iwata, H.Asahi, K.Asami, R.Kuroiwa and S.Gonda
"Ion-removed ECR-MBE growth of GaN on C-, A-, R-, M-plane sapphire, LGO and silica glass."
The 2nd International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces,
Karuzawa, Japan, Oct.28-Nov.1, 1996, #LN-1
- 7) K.Iwata, H.Asahi, K.Asami, R.Kuroiwa, S.Gonda
"Ion-removed ECR-MBE growth of GaN on amorphous silica glass substrate"
International Workshop on Hard Electronics, Tsukuba, Japan, February, 17-18, 1997, #S2, Abstracts P43
- 8) K.Iwata, H. Asahi, K. Asami, R. Kuroiwa and S. Gonda
"Strong photoluminescence emission from GaN grown on amorphous silica substrates by gas source MBE."
The 6th International Conference on Chemical Beam Epitaxy, Montreux, Switzerland, September, 1997.
- 9) K.Iwata, H. Asahi, K. Asami, R. Kuroiwa and S. Gonda
"GaN-rich side of GaNAs grown by gas source MBE."
International Conference on Solid State Devices and Materials, Hamamatsu, Japan, September, 1997.
- 10) K.Iwata, H. Asahi, K. Asami, R. Kuroiwa, H. Tampo and S. Gonda
"Promising characteristics of GaN grown on amorphous silica substrates by gas source MBE."
The 2nd International Conference on Nitride Semiconductors, Tokushima, Japan, October, 1997.
- (本人以外)
- 11) J.H.Kim, H.Asahi, K.Asami, K.Iwata, S.G.Kim, S.Gonda
"Growth temperature dependence of optical properties of gas source MBE
grown GaP/AlP short period superlattices"
The 3rd International Symposium on Atomic Layer Epitaxy and Related Surface Processes,
Sendai, Japan, May, 1994
Workbook pp.62-63.
- 12) J.H.Kim, H.Asahi, K.Asami, K.Iwata, S.G.Kim, T.Ogura, S.Gonda
"Gas source MBE growth of GaP/AlP modulated superlattices and their optical properties"
The 8th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Osaka, Japan, August, 1994
Workbook pp.80-81.
- 13) H.Asahi, K.Yamamoto, K.Iwata, S.Gonda, K.Oe
"New III-V compound semiconductors TlInGaP and their growth by molecular beam epitaxy"
8th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials,
Schwabisch Gmund, Germany, April, 1996, ThB 2-10,
Conference Proceedings Part 2, pp.34-35
- 14) H.Asahi, K.Yamamoto, K.Iwata, S.Gonda and K.Oe
"New semiconductors TlInGaP and Their gas source MBE growth."
The 9th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Malibu, California, U.S.A., August, 1996,
Workbook 9.6.
- 15) S.Gonda, H.Asahi, K.Iwata, and K.Asami
(Invited) "GaN and Related Nitrides by Gas Source MBE Using Ion-Removed radical cell."
The 8th Seoul International Symposium on the Physics of Semiconductors and Applications-1996,
Seoul, Korea, October, 1996, Session Ab, A6.
- 16) S.J.Yu, H.Asahi, K.Iwata, R.Kuroiwa, J.H.Noh, K.Asami, S.Gonda
"Ion-removed ECR-MBE growth of InGaN on (0001) Al₂O₃."
The 8th Seoul International Symposium on the Physics of Semiconductors and Applications,
Seoul, Korea, October, 1996, #A14

- 17) R.Kuroiwa, H.Asahi, K.Iwata, S.J.Kim, J.H.Noh, K.Asami, S.Gonda
"Gas source MBE growth of GaN rich side of GaNP and their STM observation"
The 4th International Colloquium on Scanning Tunneling Spectroscopy,
Kanazawa, December, 1996, #P-7, Abstracts p.50

【国内学会発表】

- 1) 岩田 拓也, 橋本明弘, 大久保貢, 山本高勇
"多孔質Si薄膜のN₂パルスレーザによるアブレーション現象 (I)"
第40回応用物理学関係連合講演会 (1993.3.29-4.1) 29pZX-10
- 2) 岩田 拓也, 朝日一, 金竣弘, 劉学鋒, 権田俊一, 川口悦弘, 松岡隆志
"ZnSe層上へのInAlPのガスソースMBE成長"
第41回応用物理学関係連合講演会 (1994.3.28-31) 28aY-5
- 3) 岩田 拓也, 朝日一, 金竣弘, 権田俊一
"p形ZnSeに対する障壁緩和層p形InAlPの低温ガスソースMBE成長"
第55回応用物理学学会学術講演会 (1994.9.19-22) 21aMB-5
- 4) 岩田 拓也, 朝日一, 小倉卓, 権田俊一, 松岡隆志
"p形ZnSeに対する障壁緩和層p形InAlPの低温ガスソースMBE成長(II)"
第42回応用物理学関係連合講演会 (1995.3.28-31) 30pZX6
- 5) 岩田 拓也, 朝日一, 権田俊一, 大木明, 松岡隆志
"ZnSe/GaAs界面を用いた障壁緩和層 p 型InAlPのガスソースMBE成長"
第56回応用物理学学会学術講演会 (1995.8.26-29) 28pW-12
- 6) 岩田 拓也, 朝日一, 愈淳載, 浅見久美子, 藤田秀樹, 鮎子田昌広, 権田俊一
"イオン除去ラジカルセルを用いた高品質GaNのECR-MBE成長"
第43回応用物理学関係連合講演会 (1996.3.26-29) 27pZB5
- 7) K.Iwata, H.Asahi, K.Asami and S.Gonda
"Gas source MBE growth of GaN rich side of GaN_{1-x}P_x using Ion-Removed ECR radical cell."
The 15th Electronic Materials Symposium, Izu-Nagaoka, Japan, July, 1996
Workbook C-12.
- 8) 岩田 拓也, 朝日一, 浅見久美子, 権田俊一
"イオン除去ラジカルセルを用いたGaN rich GaNP, GaNAsのECR-MBE成長"
第57回応用物理学学会学術講演会 (1996.9.7-10) 7aZF-5
- 9) 岩田 拓也, 朝日一, 浅見久美子, 権田俊一
"サファイアC,A,M,R面上へのGaNのECR-MBE成長"
第57回応用物理学学会学術講演会 (1996.9.7-10) 7pZF-7
- 10) 岩田 拓也, 朝日一, 浅見久美子, 黒岩玲子, 権田俊一
"各種基板上へのGaNのイオン除去ECR-MBE成長"
第5回SiC及び関連ワイドギャップ半導体研究会講演会 (1996.10.31-11.1) p.65.
- 11) 岩田 拓也, 朝日一, 浅見久美子, 権田俊一
"ガラス基板上へのn-GaN,p-GaNの成長"
第44回応用物理学関係連合講演会 (1997.3.28-31) 30pK14
- 12) K.Iwata, H.Asahi, K.Asami, R.Kuroiwa and S.Gonda
"Photoluminescence Properties of GaN Grown on Glass Substrate by Gas Source MBE."
The 16th Electronic Materials Symposium, Osaka, Japan, July, 1997
Workbook G-22. (EMS賞受賞)

- 13) 岩田拓也、朝日一、浅見久美子、黒岩玲子、反保衆志、石田昭人、権田俊一
" 石英ガラス基板上成長GaNの光学的性質"
第58回応用物理学学会学術講演会 (1996.10.2-5)
- 14) 岩田拓也、朝日一、浅見久美子、反保衆志、黒岩玲子、権田俊一
" ガラス基板上GaNからの強いPL発光の評価"
第6回SiC及び関連ワイドギャップ半導体研究会講演会 (1997.11.26-27) No.49.

(本人以外)
- 15) 橋本明弘、岩田拓也、大久保貢、山本高勇
" 多孔質Si薄膜のN₂パルスレーザによるアブレーション現象 (II) "
第40回応用物理学関係連合講演会 (1993.3.29-4.1) 29pZX-11
- 16) 金峻弘、朝日一、浅見久美子、岩田拓也、金松康、権田俊一
" ガスソースMBE GaP/AlP超格子の光学特性の成長温度依存性"
第54回応用物理学学会学術講演会 (1993.9.27-30) 28aZS-10
- 17) 金峻弘、朝日一、浅見久美子、岩田拓也、金松康、権田俊一
" ガスソースMBE GaP/AlP超格子の周期変化による光学的特性"
第41回応用物理学関係連合講演会 (1994.3.28-31) 28aY-6
- 18) 浅見久美子、朝日一、金峻弘、岩田拓也、権田俊一
" GaP/AlP超格子のGaInP上へのGSMBE成長"
第55回応用物理学学会学術講演会 (1994.9.19-22) 21pMK-1
- 19) 金成珍、朝日一、浅見久美子、江村修一、岩田拓也、小倉卓、権田俊一
" (GaP)₁/(InP)₁短周期超格子における光学的特性の面方位依存性"
第42回応用物理学関係連合講演会 (1995.3.28-31) 31pZH8
- 20) S.J.Yu, H.Asahi, K.Iwata, K.Asami, S.Gonda
"High quality GaN growth on (0001) Al₂O₃ by ion-extracted ECR-MBE"
The 3rd Korean Conference on Semiconductors (1996.2.12-14) B-11
- 24) 山本和彦、朝日一、岩田拓也、武本美紀、権田俊一
" TlInPのガスソースMBE成長と結晶性評価"
第43回応用物理学関係連合講演会 (1996.3.26-29) 26pZC10
- 22) K.Yamamoto, H.Asahi, K.Iwata, S.Gonda, K.Oe
"Gas source MBE growth of TlInGaP, a candidate for temperature-independent bandgap semiconductors"
The 15th Electronic Materials Symposium, Izu-Nagaoka, Japan, July, 1996
Workbook pp.111-112.
- 23) 朝日一、岩田拓也、浅見久美子、権田俊一
" イオン除去ECRセルを用いたGaInPおよびGaNPのガスソースMBE成長"
応用物理学学会応用電子分科会研究報告
応用電子物性分科会誌、第2巻、第2号 (1996.7) pp.68-73
- 24) 山本和彦、朝日一、鮎子田昌広、岩田拓也、高秀樹、浅見久美子、権田俊一、尾江邦重
" 新III-V族半導体TlInGaPのガスソースMBE成長"
電子情報通信学会研究会、京都、(1996.10.11)
電子情報通信学会技術研究報告 ED96-98
- 25) 朝日一、岩田拓也、黒岩玲子、浅見久美子、権田俊一
" GaN系III-V族半導体のガスソースMBE成長"
「電子励起による新物質相の理論的探索と統一モデル」研究会 (1996.11.25-27)

- 26) 朝日一、岩田拓也、黒岩玲子、浅見久美子、権田俊一
" GaN系 III-V 半導体の ECR-MBE 電子励起成長"
Spring-8 ワークショップ「Sprong-8利用による電子励起新物質創製をめざして」
(1997.3.14-15)
- 27) 黒岩玲子、朝日一、岩田拓也、金成珍、盧柱亨、浅見久美子、権田俊一
" GaN rich GaNPのECR-MBE成長及びそのSTM/AFM観察"
第44回応用物理学関係連合講演会 (1997.3.28-31) 30pK-17
- 28) R.Kuroiwa, H.Asahi, K.Iwata, S.J.Kim, J.H.Noh, K.Asami and S.Gonda
"STM/AFM Study on the Phase-Separated GaNP Grown by Gas Source MBE."
(和訳: 「ガスソースMBE成長の相分離したGaNPのSTM/AFM観察」)
The 16th Electronic Materials Symposium, Osaka, Japan, July, 1997
Workbook G-23.
- 29) 黒岩玲子、朝日一、岩田拓也、金成珍、浅見久美子、権田俊一
" GaN-rich GaNPのPL及びPLE測定"
第58回応用物理学学会学術講演会 (1996.10.2-5)
- 30) 反保衆志、朝日一、岩田拓也、黒岩玲子、浅見久美子、権田俊一
" GaN/GaP超格子のガスソースMBE成長"
第58回応用物理学学会学術講演会 (1996.10.2-5)
- 31) 反保衆志、朝日一、岩田拓也、浅見久美子、黒岩玲子、金成珍、権田俊一
" GaP/GaN超格子のガスソースMBE成長"
第6回SiC及び関連ワイドギャップ半導体研究会講演会 (1997.11.26-27) No.48.

