特集 安定・準安定: 閃亜鉛鉱構造とウルツ鉱構造

日本結晶成長学会誌 Vol. 34, No. 4

総合報告

閃亜鉛鉱構造窒化物半導体のエピタキシャル成長

矢口裕之

有機金属気相エピタキシー法による閃亜鉛鉱構造 GaN のエピタキシャル成長および分子線エピタキシー法による閃亜鉛鉱構造 InN のエピタキシャル成長に関する研究について紹介する。 閃亜鉛鉱構造 GaN の結晶成長では V/III 比を下げ,成長温度を高くすることによって高品質な閃亜鉛鉱構造 GaN が得られることがわかった。 ウルツ鉱構造 GaN は $\{111\}$ ファセット上に成長しやすい傾向にあるため,(001)面を保ったまま成長することによりウルツ鉱構造の混入を抑制することができる。 閃亜鉛鉱構造 InN の結晶成長においても V/III 比を下げ,成長温度を高くすることで純度の高い高品質な閃亜鉛鉱構造 InN を得ることができた。 このように,高純度かつ高品質な閃亜鉛鉱構造窒化物半導体を成長するためには,低い V/III 比,高い成長温度,平坦な表面という条件が重要である。

1. はじめに

AIN, GaN, InN などの窒化物半導体は直接遷移型半導体 であり、かつ広範囲なバンドギャップをカバーすることか ら,紫外から赤外領域の発光デバイス材料として期待され るため、研究が盛んに行われ、実際に、窒化物半導体をベ ースとした発光ダイオードや半導体レーザが様々な用途で 使われている. このような実用に供している窒化物半導体 の結晶構造は, 安定相の六方晶ウルツ鉱構造であるが, 準 安定相として立方晶閃亜鉛鉱構造が存在する. 安定相がウ ルツ鉱構造, 準安定相が閃亜鉛鉱構造であるという関係は, GaAs や InP などの III-V 族化合物半導体とは反対の関係に あり、このことは、窒化物半導体において共有結合よりも イオン結合の傾向が強いことによる. 閃亜鉛構造窒化物半 導体に関する初期の研究報告としては、Seifertら1)によ るサファイア基板上への閃亜鉛鉱構造 GaN の成長につい てのものがある.サファイアの結晶構造は六方晶であるが、 当然予想されるように、 閃亜鉛鉱構造窒化物半導体の成長 の多くは GaAs²⁻⁴⁾, Si⁵⁾, 3C-SiC⁶⁾, MgO⁷⁾ 等の立方晶系 の基板を用いた場合について報告されている. しかしなが ら、後述するように、立方晶系の基板を用いたからといっ て必ずしも閃亜鉛鉱構造窒化物半導体が成長するとは限ら ない. 閃亜鉛鉱構造が成長するかどうかは成長温度や III 族、V族原料の供給比などの成長条件に依存するところが 大きい. また. 表面構造の対称性や格子定数にも強く依存 する. 閃亜鉛鉱構造窒化物半導体は本来が準安定相である ことからウルツ鉱構造が混在することが多く、高品質な立 方晶窒化物半導体を得る上での大きな障害となっている.

さて, 準安定相である閃亜鉛鉱構造窒化物半導体に関する研究は, ウルツ鉱構造窒化物半導体との物性の比較, 準安定相である閃亜鉛鉱構造が成長する機構等, 基礎的な観

点から興味深い点が多いが、応用的な観点からの関心も高い、例えば、GaAsに代表される立方晶基板はへき開が容易であるため、半導体レーザへの応用の点で有利である。また、ウルツ鉱構造で問題とされている自発分極やピエゾ効果による内部電場が、閃亜鉛鉱構造を(001)方向に成長した場合には発生しないため、電子・正孔の空間分離が抑制され発光遷移確率が高くなる。さらに、ウルツ鉱構造と比べて閃亜鉛鉱構造の方が結晶対称性が高いので、移動度やドーピング効率などの電気的特性に優れると期待されている。

関亜鉛鉱構造窒化物半導体の結晶成長に関する研究報告は数多くなされているが、ここでは、有機金属気相エピタキシー法による関亜鉛鉱構造 GaN の結晶成長 8,9) と,分子線エピタキシー法による関亜鉛鉱構造 InN の結晶成長 10) についての我々の研究結果を紹介する.

2. 有機金属気相エピタキシー法による閃亜鉛鉱 構造 GaN の結晶成長

有機金属気相エピタキシー法による閃亜鉛鉱構造 GaN の結晶成長には、Ga 原料としてトリメチルガリウムを、N 原料として 1,1-ジメチルヒドラジンを用いた、結晶成長は、基本的に、575 ℃程度の低温で GaN バッファ層を堆積後、それよりも高温で本成長を行うという 2 段階成長によって行った。

関亜鉛鉱構造は窒化物半導体の準安定相であることから、熱力学的な非平衡状態を実現するためには、成長温度を低くした方が良いと考えられやすい。我々も当初は600-650 ℃という低温で関亜鉛鉱構造 GaN の成長を行ってきた³)。しかし、以下に述べるように、高品質な関亜鉛鉱構造 GaN を得るためには低温での成長は必ずしも好ましい成長条件ではないことがわかってきた。

埼玉大学大学院理工学研究科 〒 338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255

図1に3C-SiC(001)基板上に600 $\mathbb C$ で成長した GaN に対する X 線回折の結果を示す。V 族原料と III 族原料とのモル供給比である V/III 比を12.5 から100 まで変化させているが、いずれにおいてもウルツ鉱構造による回折ピークが現れるのみであった。このように、立方晶系の基板を用いたからといって必ずしも 閃亜鉛鉱構造 GaN が成長するわけではなく、低温での成長が閃亜鉛鉱構造 GaN の成長にとって好ましいわけでもないということがわかる。ただし、同様の成長条件で GaAs(001) 基板上に成長を行った場合には 閃亜鉛鉱構造が得られた 3 ことを考慮すると SiCと GaAs という材料の違いも 閃亜鉛鉱構造の成長に大きく影響していることがわかる。

一方、3C-SiC(001)基板上に800 $\mathbb C$ で成長した結果を図2 に示す。この場合はV/III 比の違いによって得られるGaN の結晶構造が大きく変化することがわかる。V/III 比が12.5 と低い場合には閃亜鉛鉱構造の(002) 回折が主であるのに対してV/III 比が100 と高い場合にはウルツ鉱構造からの $(10\overline{11})$ 回折が主となる。 $(10\overline{11})$ 回折は,ウルツ鉱構造GaN と閃亜鉛鉱構造GaN との方位関係が $(0001)_{ゥルッ鉱}$ //(111) //(111) //(112) //(112) //(113) //(

なお,800℃での成長においては,成長温度まで昇温することによって低温で堆積した GaN バッファ層が固相エピタキシャル成長し,そのために閃亜鉛鉱構造の成長が実現されている可能性もあり,必ずしも高温成長が必要ではないとも考えられる。そこで,バッファ層を成長後,一度

800 \mathbb{C} まで昇温したのち再び 600 \mathbb{C} まで温度を下げてから 成長を行うという実験を行った。その結果,このような成長の場合においても図1に示した場合と同様にウルツ鉱構造の (0002) 回折が観測されるのみであった。

成長温度 600 ℃においてウルツ鉱構造の(0002)回折のみが観測されるということは立方晶基板の表面構造を反映せずに GaN が成長していることを意味している。これに対して 800 ℃での成長では V/III 比の違いによって結晶構造は大きく変化するものの、閃亜鉛鉱構造、ウルツ鉱構造の成長のいずれの場合でも基板の表面構造を反映して成長している。このことは、原子が、基板の表面構造を反映してエピタキシャル関係を満足するようなサイトにおさまるためには、ある程度の活性化エネルギーが必要だということを示しているものと考えられる。

また、V/III 比によって結晶構造が変化する点に関しては、分子線エピタキシーにおいて Ga 表面被覆率の違いによる表面構造の変化とその際に成長する結晶構造の関連が議論されている 4). 分子線エピタキシーでは Ga 表面被覆率が高い場合に閃亜鉛鉱構造が成長し、Ga 表面被覆率が低くなるとウルツ鉱構造の混入が増える傾向にある. 分子線エピタキシーと有機金属気相エピタキシーとでは成長機構が異なると考えられるが、V 族原料に対して III 族原料の供給を相対的に多くすると閃亜鉛鉱構造が優先的に成長するという共通の傾向が見られる点は興味深い.

ここからは、閃亜鉛鉱構造 GaN の結晶成長を考える上

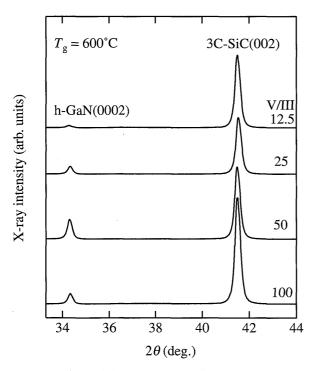


図 1 3C-SiC (001) 基板上に 600 ℃で成長した GaN からの X 線回折.

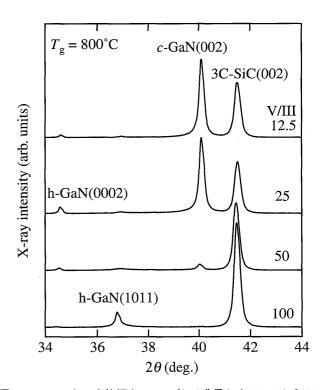


図2 3C-SiC (001) 基板上に 800 ℃で成長した GaN からの X 線回折.

で示唆に富む実験結果 11 について紹介する。3C-SiC (001) 基板上へ 575 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ 20 nm のバッファ層を成長した後,950 $^{\circ}$ $^{$

図3に示した粒状の GaN はほぼ正方形状であり、結晶構造が立方晶であることを反映していると考えられる. ところが X 線回折逆格子マッピングを行うと六方晶 GaN が混在していることがわかる. そこで、顕微ラマン分光測定を粒状の GaN の様々な部位に対して行い、結晶構造がどのように分布しているかを調べた.

図4(a) および4(b) はそれぞれ、基板表面に平行なフ ァセットと、基板表面に対して傾いたファセットから得ら れたラマンスペクトルである. 図 4(a) では z(xy)z 配置で 738 cm $^{-1}$ にピークが見られる. 一方, z(xx)z配置ではこ のピークは見られなくなる. この偏光特性から $738 \, \text{cm}^{-1}$ のピークは立方晶 LO フォノンによるものであることがわ かる. すなわち. 基板表面に平行なファセット領域は主と して閃亜鉛鉱構造からなることを示している. これに対し て,図4(b)ではウルツ鉱構造の E_1 LO(740 cm⁻¹), E_2 (569 cm^{-1}) , $A_1 \text{ TO} (535 \text{ cm}^{-1})$ によるピークが見られ るものの, 閃亜鉛鉱構造に関するピークは全く見られない. つまり, 基板表面に対して傾いたファセット領域はウルツ 鉱構造のみからなることがわかる. また, 傾いたファセッ トは閃亜鉛鉱構造の(111)面に平行であることから、ウル ツ鉱構造が閃亜鉛鉱構造の {111} 面上に成長する傾向があ ることもわかる. 閃亜鉛鉱構造の(111)面とウルツ鉱構造 の(0001)面の表面構造は、表面再構成がない場合には同一 となることから、閃亜鉛鉱構造 GaN にウルツ鉱構造 GaN が混在するきっかけとして、 {111} 面ファセットが現れる

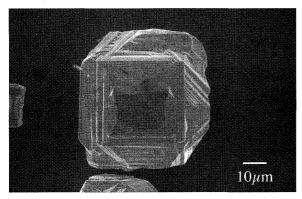
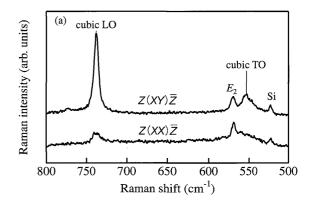


図3 3C-SiC(001) 基板上に粒状に成長した GaN.

ことが重要な役割を果たしていると考えられる12).

一方, 基板表面に平行なファセット領域に成長した GaN については、顕微フォトルミネッセンス測定の結果 ii) から、ウルツ鉱構造の混入が極めて少なく高品質な閃亜鉛 鉱構造が成長していることがわかった. すなわち, 成長中 の表面が、常に(001)面であればウルツ鉱構造の混入を抑 えられ、純度の高い閃亜鉛鉱構造が得られることを意味し ている. 閃亜鉛鉱構造 GaN の成長に関しては、成長膜の 厚さの増加とともにウルツ鉱構造の割合が優勢になってく る 13) という傾向があるため, 1 μ m を超えるような膜厚 の閃亜鉛鉱構造 GaN を得ることは難しいとされている. しかしながら、図3に示した粒状の GaN の高さは $30 \mu m$ を超えており、基板表面に平行なファセット領域に限れば 純度の高い閃亜鉛鉱構造が得られている. したがって, 閃 亜鉛鉱構造 GaN に対しては、それを超えるとウルツ鉱構 造が優勢となるような臨界膜厚は本質的には存在せず,成 長中の表面が平坦で、(001)面であれば純度を維持できる と考えられる.

ここまでをまとめると、純度の高い、高品質な閃亜鉛鉱 構造 GaN を成長するためには、低い V/III 比、高い成長 温度、表面の平坦性の維持が重要な鍵であるということに なる



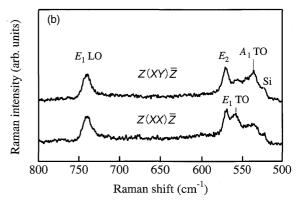


図4 3C-SiC(001)基板上に粒状に成長した GaNの(a) 基板 表面と平行なファセットから観測されるラマンスペクト ルおよび(b) 基板表面に対して傾いたファセットから 観測されるラマンスペクトル.

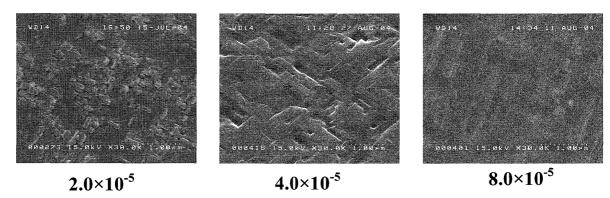


図 5 成長温度 480 ℃で In フラックスを 2.0 × 10⁻⁵ Pa, 4.0 × 10⁻⁵ Pa, 8.0 × 10⁻⁵ Pa と変化させて成長した InN 結晶表面の 走査電子顕微鏡像。

3. 分子線エピタキシー法による閃亜鉛鉱構造 InN の結晶成長

結晶成長技術の進展により高品質な InN 結晶が得られるようになったことから InN に関する研究が急速に進み,これまでほとんど解明されていなかった物性値も次第に明らかになってきた。例えば、従来は 1.9 eV 程度とされていたバンドギャップが 0.7 eV 以下であるという報告 ¹⁴⁾ がなされ、赤外領域の発光デバイスへの応用などが期待されている。

我々のこれまでの研究結果から、3C-SiC 基板上に直接 InN の結晶成長を行なうとウルツ鉱構造 InN が成長し、 閃亜鉛鉱構造 GaN 中間層を用いて InN の結晶成長を行うと 関亜鉛鉱構造 InN が成長することが明らかになっている ^{15,16)}. 結晶の品質は基板や下地層の影響を大きく受けることから、 閃亜鉛鉱構造 InN の下地層として用いる 関亜鉛鉱構造 GaN 中間層の結晶性の向上も重要であると考えられる。 同じ立方晶系である MgO (001) を基板として用いることで 関亜鉛鉱構造 GaN の結晶性の向上 が見込めることから、本研究では、分子線エピタキシー法によって、 MgO (001) 基板上に 関亜鉛鉱構造 GaN 中間層を成長し、その上に 関亜鉛鉱構造 InN の結晶成長を行なった.

In 源,Ga 源には金属 In,金属 Ga を用いた.N 源は N_2 ガスを RF プラズマソースによって原子状に活性化して供給した.下地層となる閃亜鉛鉱構造 GaN 中間層には,ウルツ鉱構造の混入率が 0.3 %以下で表面の平坦性に優れたものを用いた.閃亜鉛鉱構造 InN の成長に関しては,成長温度依存性と V/III 比依存性を調べ,表面の平坦性,ウルツ鉱構造 InN の混入率を評価することで成長条件の確立を図った.

成長温度を 480 $^{\circ}$ $^{\circ}$ Cに固定して In フラックスを 2.0×10^{-5} Pa, 4.0×10^{-5} Pa, 8.0×10^{-5} Pa と変化させたときの結晶表面の走査電子顕微鏡像を図 5 に示す. In フラックスが少ないときには表面の凹凸が顕著となるが, In フラックスを増加させるにしたがって表面の平坦性が向上

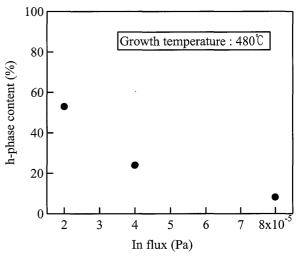


図6 ウルツ鉱構造 InN 混入率の In フラックス依存性.

する様子がわかる.この傾向は,我々が分子線エピタキシー法によって閃亜鉛鉱構造 GaN を成長する際に Ga フラックスを変化させたときに得ている傾向と同様の結果であった.それぞれの In フラックスで成長した試料中のウルツ鉱構造 InN の混入率を X 線回折より求めて,プロットしたものが図 6 である.In フラックスを高くすることでウルツ鉱構造 InN の混入が飛躍的に抑制されることがわかる.この傾向も,閃亜鉛鉱構造 GaN について得られている傾向と同様であった.また,この傾向は,すでに紹介した,有機金属気相エピタキシー法による閃亜鉛構造 GaN の結晶成長について得られた V/III 比が低い程,ウルツ鉱構造の混入が少なくなる傾向とも一致する.このように III 族原料の供給を V 族原料の供給に対して相対的に多くすると,閃亜鉛鉱構造の成長が優先的になるという傾向は GaN だけでなく InN も含めた窒化物半導体に共通している

関亜鉛鉱構造 InN の結晶成長には In フラックスを多くする必要があることが明らかとなったので、次に In フラックスを 8.0×10^{-5} Pa に固定し、成長温度を $450 \, \text{C}$ 、

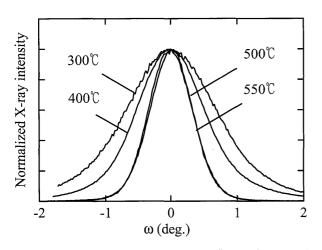


図7 In フラックス 8.0 × 10⁻⁵ Pa で成長温度を 450 ℃, 480 ℃,500 ℃,550 ℃と変化させて成長した閃亜鉛鉱 構造 InN(002) の X 線回折ロッキングカーブ.

480 ℃, 500 ℃, 550 ℃と変えて実験を行なった. いずれ の場合についても反射高エネルギー電子回折像はストリー ク様の像であり,成長温度が低い程,回折像が暗くなる傾 向がみられた. これらの試料の表面を光学顕微鏡で観察し たところ, 低温成長した試料のほうが高温成長したものに 比べ In ドロップレットが多く観察された. ここでは示さ ないが、成長温度を変化させたときの結晶表面を走査電子 顕微鏡によって観察した. 図5に示した走査電子顕微鏡像 とは異なり、In フラックスを増やした効果によって表面 の凹凸はそれ程顕著ではなくなっている. ただし、凹凸の 程度には微妙な違いがあり、成長温度500℃のときに最も 平坦性のよい結晶が得られている. また, 図7に示すよ うに、 関亜鉛鉱構造 InN(002)面に関する X 線回折ロッキ ングカーブの半値全幅は温度上昇とともに狭くなり, 500 ℃および 550 ℃で 460 arcmin となった. 成長温度を高 くすることは結晶性の向上に有効であることがわかる.

以上のように、分子線ピタキシー法による閃亜鉛鉱構造 InN の結晶成長について、成長温度依存性と V/III 比依存 性を調べた結果、In フラックスを増やす(V/III 比を下げ る)ことでウルツ鉱構造 InN の混入を抑えられることが

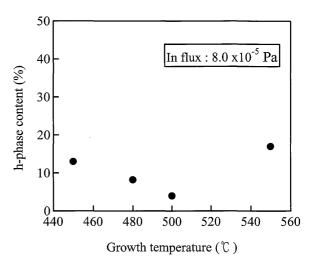


図8 ウルツ鉱構造 InN 混入率の成長温度依存性.

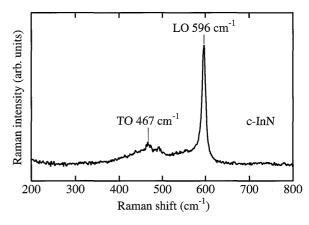


図9 閃亜鉛鉱構造 InN のラマンスペクトル

4. ま と め

有機金属気相エピタキシー法による閃亜鉛鉱構造 GaN の結晶成長および分子線エピタキシー法による閃亜鉛鉱構

造 InN の結晶成長に関する我々の研究結果を紹介した. 閃亜鉛鉱構造 GaN の結晶成長に関しては、V/III 比を下げ、成長温度を高くすることによって高品質な閃亜鉛鉱構造 GaN が得られることがわかった. また, ウルツ鉱構造 GaN の成長は {111} ファセット上に生じやすい傾向にあるため、(001) 面を保ったまま成長することによってウルツ鉱構造の混入を抑制することができる. 閃亜鉛鉱構造 InN の結晶成長においても V/III 比が表面の平坦性および h-InN の混入率に大きく影響し、V/III 比を下げることで純度の高い閃亜鉛鉱構造 InN を得ることができた. また、成長温度を高くすることによって結晶性が向上することがわかった. このように、高純度かつ高品質な閃亜鉛鉱構造 窒化物半導体を成長するためには、低い V/III 比、高い成長温度、平坦な表面という条件が重要であることが明らかとなった.

謝辞

本研究に関して有意義なご議論をいただきました吉田貞 史教授, 尾鍋研太郎教授に感謝いたします.

参考文献

- W. Seifer and A. Tempel: Phys. Stat. Sol. (a), 23 (1974) K39
- 2) M. Mizuta, S. Fujieda, Y. Matsumoto and, T. Kawamura: Jpn. J. Appl. Phys., **25** (1986) L945
- 3) S. Miyoshi, K. Onabe, N. Ohkouchi, H. Yaguchi, R. Ito, S. Fukatsu, and Y. Shiraki: J. Crystal Growth, **124** (1992) 439
- O. Brandt, H. Yang, B. Jenichen, Y. Suzuki, L. Daweritz, and K. H. Ploog: Phys. Rev. B, 52 (1995) R2253
- 5) T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar, T. D. Moustakas, R. J. Graham, and J. Scanlon: Appl. Phys. Lett., **59** (1991) 944
- M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill, and R. F. Davis: J. Vac. Sci. Technol. A, 7 (1989) 701
- 7) R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim, and J. E. Greene: J. Appl. Phys., **73** (1993) 189
- 8) J. Wu, H. Yaguchi, H. Nagasawa, Y. Yamaguchi, K. Onabe, Y. Shiraki, and R. Ito: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 4241
- J. Wu, H. Yaguchi, and K. Onabe: III-Nitride Semiconductors: Optical Properties II (Chapter 9) 363 (Taylor & Francis, 2002)
- 10) Y. Iwahashi, H. Yaguchi, A. Nishimoto, M. Orihara, Y.

- Hijikata, and S. Yoshida: Phys. Stat. Sol. (c), 3 (2006) 1515
- 11) H. Yaguchi, J. Wu, B. Zhang, Y. Segawa, H. Nagasawa, K. Onabe, and Y. Shiraki: J. Crystal Growth, 195 (1998) 323
- 12) N. Kuwano, Y. Nagatomo, K. Kobayashi, K. Oki, S. Miyoshi, H. Yaguchi, K. Onabe, and Y. Shiraki: Jpn. J. Appl. Phys., 33 (1994) 18
- H. Tsuchiya, K. Sunaba, M. Minami, T. Suemasu, and F. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) L568
- 14) V. Y. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, and J. Graul: Phys. Stat. Sol. (b), 229 (2002) R1
- K. Nishida, Y. Kitamura, Y. Hijikata, H. Yaguchi, and S. Yoshida: Phys. Stat. Sol. (b), **241** (2004) 2839
- 16) H. Yaguchi, Y. Kitamura, K. Nishida, Y. Iwahashi, Y. Hijikata, and S. Yoshida, Phys. Stat. Sol. (c), 2 (2005) 2267
- 17) A. Tabata, A. P. Lima, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, V. Lemos, B. Schottker, T. Frey, D. Schikora, and K. Lischka: Appl. Phys. Lett., 74 (1999) 362
- 18) G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, S. Reich, A. Hoffmann, C. Thomsen, D. J. As, A. P. Lima, D. Schikora, K. Lischka, R. Averbeck, and H. Riechert: Appl. Phys. Lett., 76 (2000) 2122

(2007年11月16日受理)

Review Article

Epitaxial Growth of Zincblende Nitride Semiconductors

Hiroyuki Yaguchi

Metalorganic vapor phase epitaxy of zincblende GaN and molecular beam epitaxy of zincblende InN are presented. High quality zincblende GaN can be grown under the condition of low V/III ratio and high growth temperature. Since wurtzite GaN tends to grow on \$\{111\}\$ facets of zincblende GaN, it is important for preventing the mixing of wurtzite to maintain the (001) surface of zinblende during growth. High purity and high quality zincblende InN also can be grown under the condition of low V/III ratio and high growth temperature. Thus, low V/III ratio, high growth temperature and flat surface are keys to epitaxial growth of high purity and high quality zincblende nitride semiconductors.

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 255 Shimo-Okubo, Saitama 338-8570