

Si 基板上高品質 GaN の光学スペクトル Optical spectra of a high quality GaN grown on Si substrate

澤木宣彦¹、伊藤翔悟¹、小林宙主¹、刑部勇希¹
入江将嗣²、本田善央²、天野浩²、安 亨洙³
N.Sawaki^{1†}, S.Ito¹, H.Kobayashi¹, Y.Osakabe¹,
M.Irie², Y.Honda², H.Amano², H-S.Ahn³

Abstract Optimization of the MOVPE growth processes of GaN on Si substrate has been attempted to improve the crystalline/optical properties at room temperature. It was found that the yellow luminescence band is suppressed substantially by adopting an AlInN buffer layer and an In doped AlN nucleation layer. The photoluminescence spectra showed strong and narrow edge emission peak. As far as the subband gap defect related emission band, four spectral peaks were found out at ; 514.5 nm (2.410 eV), 546.5 nm (2.269 eV), 553.5 nm (2.240 eV), and 584.5 nm (2.121 eV). The spectral peak energies were independent of the growth methods/conditions and the emission is attributed to the transition associated with an intrinsic defect in GaN as Ga vacancy.

1. 緒言

GaN に代表される III 族窒化物は、青色 LED、ブルーレイなどの光デバイスとして、交通信号機初めとする各種ディスプレイや情報家電等の高度化に貢献し、さらには白色 LED の普及によって省エネルギーに大きな貢献をしつつある。電車、自動車などの運輸部門では更なる省エネルギー化のため、ワイドギャップ半導体によるインバータなどの開発が急がれており、III 族窒化物に大きな期待が寄せられている。従来、これらデバイスはサファイヤ基板上にヘテロエピタキシャル成長した薄膜試料を用いて作製されてきたが、サファイヤ基板は大きさが限られ価格も高いことから、製品価格の上昇に繋がっているため、大面積で高品質な基板が入手可能な Si 上へのヘテロエピタキシャル成長が試みられている。すでに、白色 LED などの製品が市販されているが、Si と窒化物とのあいだの大きな格子不整のため、窒化物成長層には高密度の格子欠陥が導入されその低減が最も大きな課題となっている[1]。

Si 基板との格子不整合を緩和するために一般的に多層膜緩衝層の挿入が行われている。この緩衝層形成のためのプロセスコストが高いため、簡素化が望まれている。我々は、AlInN 緩衝層の有効性を検討しているが、得られた試料の透過電子顕微鏡写真では貫通転位の著しい低減効果を見いだしてきた[2]。この試料の光学特性を評価したところ、深い準位による発光とされている黄色帯の発光強度が著しく押さえられることを見いだした。本報では、黄色帯の発光スペクトルの評価結果を議論する。

2. 試料作製と光学スペクトル測定の方法

2.1 試料作製法

GaN エピタキシャル層は、(111)Si 基板上に作製した。成長プロセスの概要は図 1 に示したとおりである[3]。まず、基板洗浄後、1,200°C で Al 処理を行い、ついで 970~1,220°C で AlN 成長核形成層を堆積させた。層の厚さは 2.5nm (5 分子層) 程度である。その上に 720°C で 50nm 程度の AlInN 緩衝層を形成したあと、1,070°C で GaN を成長させた。成長層の厚さは約 1 ミクロンである。本研究では、AlN 成長核形成層に In を添加することによって GaN 層の更なる高品質化を狙っている。本実験では In の添加量を変えるこ

1 愛知工業大学 工学部 電気学科 (豊田市)

2 名古屋大学 大学院工学研究科 (名古屋市)

3 韓国海洋大学 (韓国、釜山市)

とによって成長層の品質変化を評価した。このため、成長炉への In の導入量の他、処理温度を変化させた。使用した原料は、TMA、TMG、TMI およびアンモニアであり、成長は減圧 MOVPE 法によった。成長核形成層と GaN 層の成長圧力は 300Torr とした。

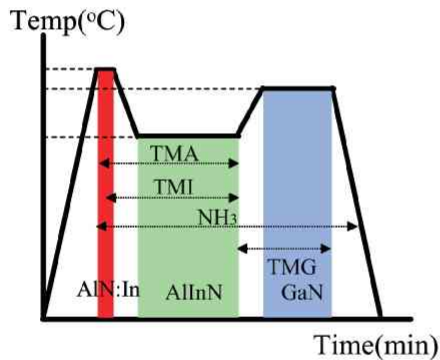


図 1 成長プロセス概念図

用いた緩衝層が単層であるにもかかわらず得られた試料の表面モフォロジーは良好で、従来法の単層膜緩衝層で見られた成長層と基板との間の化学反応によるメルトバックエッチングはなかった。また、断面 TEM 観察による転位の評価では、転位密度が一桁以上低減し、結晶学的品質が向上していることが分かった[2]。

2.2 PL 測定

ワイドギャップ半導体の光学特性評価には He-Cd レーザなどの紫外線を励起光とするホトルミネッセンス (PL) 法か、電子線を励起源とするカソードルミネッセンス (CL) 法が用いられる。本研究では、励起強度依存性が容易に評価できる PL 法を用いた。装置は、日本分光製の NRS-5100 で、顕微分光が可能である。照射スポットサイズは 40 倍対物レンズを用いて 5 ミクロン程度になる。紫外線励起を行うため、熔融水晶対物レンズを装着している。励起光強度は試料表面で公称 7 kW/cm^2 程度となるが、試料表面からの反射などがあり実際はこの数割以下になると予想される。励起光強度は光路内に減光フィルターを挿入することで調整した。測定はすべて室温で行った。

3. 実験結果と討論

異種基板上に成長した GaN 結晶の室温における PL スペクトルには、通常黄色帯 (YL) と呼ばれる 550nm 近辺にブロードな発光帯が見られる。この発光帯は結晶性に劣る材料では強く、時として、エネルギーバンドギャップ近辺の強い発光帯 (バンド端発光) を上回ることがある。黄色帯

の存在はバンド端発光を活用する発光デバイス作製時にはその効率を阻害する要因となっている。他方、黄色発光帯が深い準位の形成と強い関係があつて、電子の寿命を短くする要因となるためトランジスタなどの電子デバイスを作製する際にはその機能向上の障害になることがある。いずれの場合も、黄色帯発光強度の低減が課題で、古くから多くの研究報告がある。その起源については、1970 年代に GaN 研究が開始された当初から議論されてきたが、発光帯がブロードであるため、その詳細は不明の部分が多かった。我々は、AlInN 緩衝層を導入した Si 基板上への GaN 成長実験で、黄色帯発光強度が極めて弱い結晶を手にすることができた。本稿ではその光学的特性を評価した結果を示す。

3.1 AlInN 成長核形成層の成長温度依存性

図 1 に異なる温度で In 添加 AlN 成長核形成層を堆積した上に AlInN 緩衝層を経て GaN 層を成長させた試料の室温 PL スペクトルを示す。すべての試料で 365nm 付近に強い発光が見られるが、これは GaN 層のバンド端発光である。それより波長の長いところ (サブバンドギャップ発光) としては 420nm 近辺の青色帯 (BL) と、500~600nm の緑色帯 (GL) ならびに黄色帯 (YL) が見られる。後者の相対強度はバンド端発光に比べて 1/100 以下という特徴がある。従来法で成長した試料ではバンド端発光の 1/10 以上であることが多いことと比較すると格段の改善と言える。

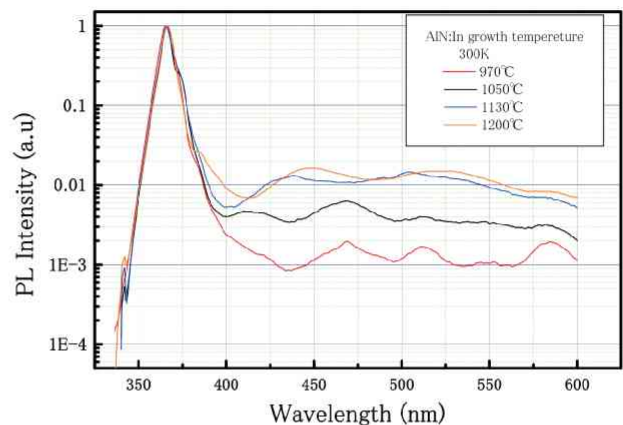


図 2 試料の室温 PL 特性

特に最も低い形成温度 970°C で作製した試料では黄色帯発光強度は 1/1000 程度と 3 桁弱いことが分かる。従来の PL スペクトルでこのように弱い発光を示す報告は見当たらない。この試料のスペクトルには、500~600nm の波長域で明瞭なピークが分離して見られるという特徴がある。

スペクトルの詳細を見ると、二つの強い発光とその間の二つの弱い発光という4つのピークが組になっていることが分かる。それぞれの発光ピーク波長（エネルギー）は、GL 帯ピークが 514.5 nm (2.410 eV)、YL 帯ピークが 584.5 nm (2.121 eV) で、その間の弱い二つのピークは 546.5 nm (2.269 eV) と 553.5 nm (2.240 eV) である。この4つのピークを有するスペクトル形状は、この試料にかぎらず、(1-101) 半極性試料や(11-22)半極性試料の低温 CL スペクトルにも見られ、サファイヤ基板上に作製した試料では希に室温でも見られることがあった。この特徴的なスペクトル形状が成長条件によらないことは、このピークが外来的な不純物によるものではなく、格子空孔などの真性欠陥によるものであることを示唆している。

3.2 PL スペクトルの励起強度依存性

図2では低温形成した成長核形成層上に作製した GaN の PL 特性には黄色帯に特徴的なピークが見えることを示したが、本節ではその発光機構を明らかにするために励起強度依存性を評価した結果について論ずる。励起光の途中の経路に減衰フィルターを挿入して光強度を調整し、PL スペクトルを測定した。その結果を図3に示した。

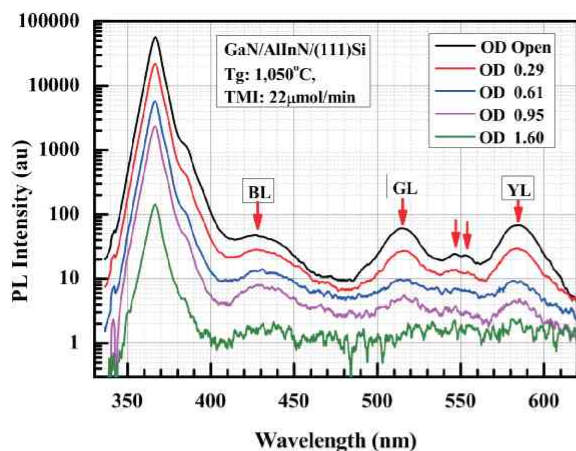


図3 PL スペクトルの励起強度依存性

図で明らかなように、励起強度を変更してもバンド端発光のピーク波長や半値幅の変化が見られない。光励起による試料表面の温度上昇はないものと判断できる。同様に黄色帯発光スペクトルもその半値幅に変化は見られないため、この励起強度範囲では深い準位の特徴が正確に反映されていると判断できる。バンド端発光も黄色帯発光も励起強度の増加によって発光強度が増加するが、バンド端発光の増強が著しいことが見て取れる。図4にピーク強度の励起強度依存性を示した。励起強度 I_{EX} に対して発光強度 I_{PL}

を $I_{PL}=I_{EX}^{\beta}$ とべき乗表示すると、 β の値はバンド端発光に対して1.95、黄色帯発光に対して1.1~1.2となった。

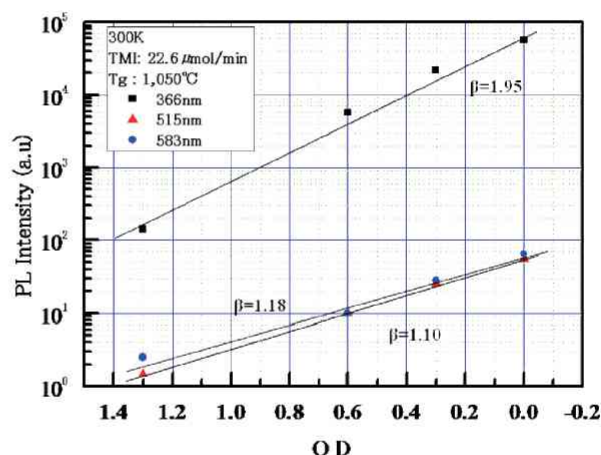


図4 ピーク強度の励起強度依存性

光励起された電子と正孔はそれぞれ独立の緩和過程をたどるが、PL 発光では、幾つかの過程を経ながら伝導帯端あるいは価電子帯端にたどり着いたキャリアの発光再結合過程を見ている。バンド端発光について β の値が2.0に近いという結果は、電子と正孔がそれぞれ独立のキャリア減衰過程を経ており、それぞれが励起強度に比例するキャリア密度を保持していることを示唆している[4]。この仮定に立てば、黄色帯が励起強度にほぼ比例していることから、黄色帯発光は伝導帯の電子と深い準位の正孔との再結合、あるいは深い準位の電子と価電子帯の正孔との再結合によるものと結論できる。

3.3 PL スペクトルの形状

前項での結論をさらに実証するために、バンド端発光と黄色帯発光のスペクトルとを比較してみた。図5に結果を示す。発光ピークの高エネルギー側と低エネルギー側はともに指数関数的な振る舞いをしているが、それぞれの減衰エネルギーは、バンド端発光で約30meV、黄色帯発光では約37meVでほぼ等しい。図5(a)に示したSi基板上GaN試料では、それぞれのピークはほぼ対称形であったが、比較のために測定したサファイヤ基板上の試料では非対称となった。図5(b)に示した例では、高エネルギー側の減衰エネルギーは約30meV、低エネルギー側では約55meVであった。これらの結果から、黄色帯、特にエネルギーの低い方の発光スペクトルはバンド端発光スペクトルのレプリカになっていることが分かる。このことは先に述べた仮定、すなわち、黄色帯発光が伝導帯あるいは価電子帯と深

い準位間の発光再結合によるものであること強く支持している。

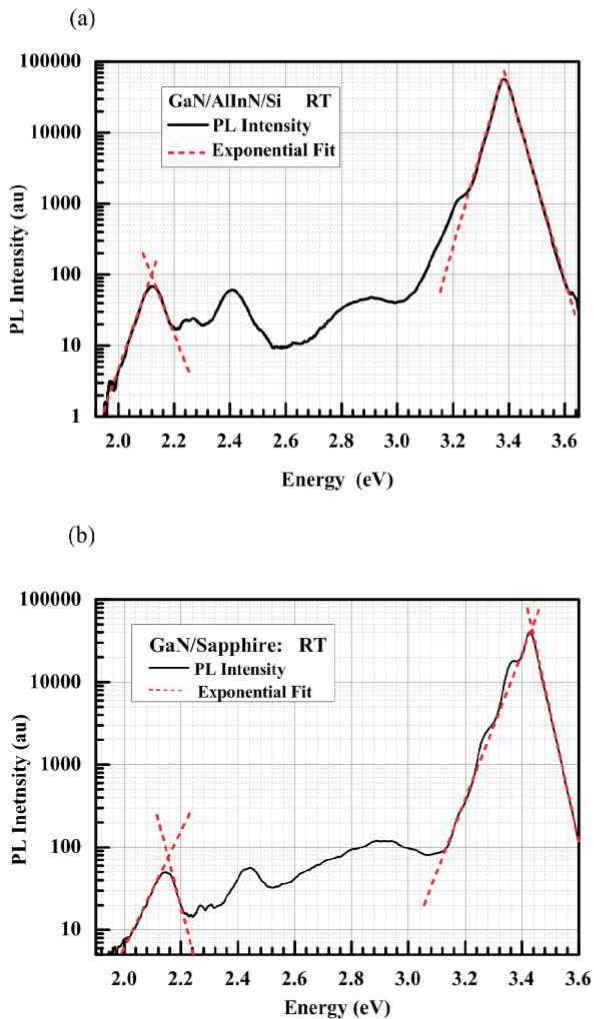


図 5 (a)Si 基板上 GaN の PL スペクトル、 (b)サファイヤ基板上 GaN の PL スペクトル

3.4 黄色帯発光の起源

黄色帯発光は光デバイスの効率を阻害する大きな要因であることから、その研究の歴史は長く、GaN の研究が開始された 1970 年代に始まっている。しかし、当時は、結晶の品質が芳しくなかったため、結果は実験室によって異なり正確な議論は難しかった。1980 年代に入って東京大学のグループがその起源としてガリウム空孔と窒素サイトに導入された炭素の作る複合欠陥が関与していることを示唆する結果を示し、それ以来本格的な研究が始まった [5]。1986 年赤崎らによる高品質エピタキシャル膜の作製 [6] と 1989 年 p n 接合ダイオードの作製の報告 [7] 後、研究

が加速された。デバイスは室温で使われることから、黄色帯の研究は室温における光スペクトルを基に解析されてきたが、発光帯は 500~600nm の広い範囲のブロードなピークを有することから起源の特定は困難を極め、多くの仮説が提案された。熱力学的な解析と実験結果との対比により、(1)ガリウム空孔と窒素サイトに導入された酸素が作る複合欠陥、(2)窒素サイトに導入された炭素の作る深い準位、の二つの説が有力で、その実証実験が繰り返されてきた [8,9]。

実験結果の検証の障害となっているのは、スペクトルがブロードであって、エネルギー準位の決定がやや難しいことにあった。Reshchikov ら [10] は、複数のガウス形の発光ピークを仮定したフィッティングを行い、二つの準位を決定している。Sedhain [11] らは、黄色帯の発光強度がバンド端の発光強度より 24 倍ほど弱い「高品質な」試料作製に成功し、複数のエネルギーを決定した。彼らもピークの完全な分離は得られず、一部はフィッティングによらざるを得なかった。

一方、光電流 (PC) を測定して、光吸収スペクトルを解析することにより、黄色帯の複数のピークの分離に成功したという報告もある [12]。彼らは、PL スペクトルがブロードな黄色帯発光を示す試料でも PC スペクトルでは明瞭な複数のピークが見えることに着目し、黄色帯に關与するエネルギー準位を決定した。しかし、深い準位の光吸収・発光には格子緩和による大きなストークスシフトがあることが分かっており、得られた結果の解析は容易ではなかった。事実、先に上げた窒素サイトに導入された炭素の場合、光吸収エネルギーは 2.95eV で発光のエネルギーは 2.14eV であるとし、大きなストークスシフトが予想されている [8]。

我々が作製した Si 基板上に AlInN 緩衝層を介して作製した GaN 結晶では極めて弱い黄色帯発光を示し明瞭なピーク分離が得られたことから正確なエネルギーを決定することができる。特筆すべきはスペクトルの形状が、試料の作製方法によらず同じであることにある。このことは、ここで検出した黄色帯発光の起源が、不純物などの外来的なものではなく、格子空孔など真性欠陥によるものであることを強く示唆している。熱力学的な解析の予想に照らして、候補として考えられるものはガリウム空孔である。ガリウム空孔は深い正孔準位を形成することから、この黄色帯発光は、ガリウム空孔が関与する深い準位と伝導帯間の遷移と言える。

図 2 で示したように、黄色帯発光は GL と記した 514.5nm のピークと YL と記した 584.5nm のピークがあり、その相対強度は試料によらず同じであることからこの二つの発光を決める準位は同一の起源によるものと結論できる。

GL と YL の双方がガリウム空孔によるものとすれば、伝導帯の電子に相違があると考えなければならない。

Reshchikov ら[10]は、ガリウム空孔と窒素サイトにドーブされた酸素との複合欠陥の荷電状態の相違によるものとの仮説を立てデータの解析を行った。彼らのデータによればフィッティング作業による解析のため不確定要素があるものの高い励起強度域で一方の発光強度に飽和現象が見られた。しかし我々の実験結果ではそのような現象は見られず、二つのピーク強度の励起強度依存性は全く同じ傾向を示した。一方、Sedhain ら[11]は、ガリウム空孔周りの窒素サイトについて六方晶であることにより二つの異なる配置があり、酸素のドーブ位置によって準位が異なる可能性を示した。この結果は、発光強度の励起強度依存性が同じであるという我々の結果と矛盾しない。

以上のことから、GL、YL に分離された黄色帯の起源はガリウム空孔と窒素サイトに導入された酸素が作る複合欠陥であると結論できる。

4. まとめ

異種基板上に成長した GaN 結晶の高品質化は、窒化物光・電子デバイスの高性能化に必要不可欠である。一方で、製造コスト低減のため大面積基板の活用が渴望されている。本研究は Si 基板上に作製する GaN 結晶の高品質化を目指している。GaN 結晶の品質を保ちながら Si 基板の間に挿入する緩衝層の簡素化を行うことを目的とする実験で、点欠陥に起因するとされている黄色帯発光強度を著しく低減することに成功した。その結果、従来実験では強いブロードな発光として認識されてきた黄色帯が4つのピークからなることを見だしそのエネルギーを決定した。さらに、スペクトル形状が成長方法によらないことを見だし、その起源が Ga 空孔によるものであるとの結論を得た。

謝辞

本研究は、文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援経費（平成 22 年度～26 年度：プロジェクト S1001033）ならびに日本学術振興会科学研究費補助金（挑戦的萌芽研究 24656019）の援助を受けて行われた。MOVPE 法による結晶成長は名古屋大学大学院工学研究科クリーンルームで行われた。

参考文献

- [1] L.Liu and J.H.Edgar, *Material Science and Engg.*, **R37**, 61 (2002).
- [2] 澤木宣彦他、愛知工業大学総合技術研究所研究報告、**15**、27 (2013).
- [3] M.Irie, N.Koide, Y.Honda, M.Yamaguchi, and N.Sawaki, *J. Cryst. Growth* **311**, 2891 (2009).
- [4] J.E.Fouquet and A.E.Siegman, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 280 (1985).
- [5] T.Ogino and M.Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 2395 (1980).
- [6] H.Amano, N.Sawaki, I.Akasaki, and Y.Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
- [7] H.Amano, M.Kito, K.Hiramatsu, and I.Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989).
- [8] J.L.Lyons, A.Janotti and C.G.Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 152108 (2010).
- [9] J.Neugebauer and C.G.Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 503 (1996).
- [10] M.A.Reshchikov, H.Morkoç, S.S.Park, and K.Y.Lee, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4970 (2002).
- [11] A.Sedhain, J.Li, J.Y.Lin, and H.X.Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 151902 (2010).
- [12] L.Polenta, A.Castaldini, and A.Cavallini, *J. Appl. Phys.* **102**, 063702 (2007)