

〔研究〕

MBE成長GaNエピ膜の表面再配列構造とAsサーファクタント効果

Surface Reconstruction and As Surfactant Effects on MBE-Grown GaN Epilayers

奥村 元 H. OKUMURA	浜口 寛 H. HAMAGUCHI	太田 一生 K. OHTA	G. フォーイエ G. FEUILLET
K. バラクリシュナン K. BALAKRISHNAN	石田 夕起 Y. ISHIDA	秩父 重英 S. CHICHIBU	吉田 貞史 S. YOSHIDA

Surface reconstructions and their transitions have been examined for MBE-grown GaN surfaces. Several types of reconstructions and their transitions were observed depending on growth condition, crystal structure etc. It is shown that the surface reconstruction phase diagram and its phase transition line are useful for the optimization of MBE growth of GaN. Little amount of As₄ residual pressure was found to affect the structure of GaN growing surfaces. These As surfactant effects are discussed and the growth of cubic GaN under small amount of As₄ pressure is reported.

§ 1 はじめに

青色LED, LDの開発に刺激され, 六方晶III族窒化物の研究が最近大きく進展している¹⁾。これらの光デバイスに用いられる高品質窒化物エピ膜は, 主に有機金属化学気相成長法(MOCVD)により得られている。一方, 分子線エピタキシー法(MBE)では, 十分に有効な窒素源が乏しかったことから, MOCVD法に比べて成長膜の特性が劣っていた。しかし最近のプラズマソースの改善のおかげで, 窒化物エピ膜の成長にもMBE法が使えるようになってきた。このような状況下で, MBE法の最も大きな利点のひとつである成長下での表面モニタリングが, 成長条件の最適化のみならず成長メカニズムの理解の観点から極めて重要な問題となってきた。加えて, その非平衡状態での成長という特質のため, MBE法は非平衡相である立方晶窒化物の成長に適していると考えられる²⁾。立方晶窒化物は, 低いキャリア散乱や高いドーピング効率をもたらすと期待される結晶の高対称性, SiやGaAsなどの安価大面積基板の利用の点から, 最近大きな注目を集めている。

我々は, プラズマを用いたガスソースMBE法により, 六方晶及び立方晶GaNエピタキシャル膜の平坦表面を実現し, 数種類の表面再配列構造及び再配列構造転移を観測してきた^{3, 4)}。そして, 表面再配列構造転移が成長中の原料フラックスバランスに関係しており, 有効なIII/Vフラックス比の指標として使えること, 表面再配列構造を観測す

ることによって成長条件の最適化が可能であることを実証した³⁻⁵⁾。また, 表面再配列構造に関して, GaAs基板の上立方晶GaN(c-GaN)エピ膜は(2x2)構造を示す^{2, 6)}一方, 3C-SiC基板の上のもの(4x1)構造をとる⁷⁾。我々は, (2x2)構造はAsの残留雰囲気気圧のせいであることを明らかにし, 更にAs残留雰囲気がGaNの成長, 特に立方晶の安定化に有利に働いていることを示した。

本論文では, これらGaNエピタキシャル膜の表面再配列構造及びその成長条件最適化の観点からの重要性を総括する。更に, GaN成長に対するAsのサーファクタント効果, 及びこのAs効果を利用した高品質立方晶GaNエピタキシャル膜の成長について報告する。

§ 2 実験

GaNエピ膜の成長は, 金属Gaと電子サイクロトロン共鳴(ECR)N₂プラズマを用いて行った。六方晶GaN(h-GaN)エピ膜は, サファイア基板上へのMOCVD成長GaN(0001)面, c-GaNエピ膜は, GaAs(001)面或いはSi基板上へのCVD成長3C-SiC(001)面を基板として成長した。ヘテロエピ成長の初期プロセスとして, 400-500 Kで低温GaNバッファー層成長を行った。ストリーク状RHEEDパターンを示す平坦表面を得た後, 表面再配列構造を, 基板温度, Gaセル温度, 及びN₂流量, マイクロ波パワー等のプラズマパラメータを変化させて調べた。As雰囲気の効果を調べ

KEY WORDS : GaN, 分子線エピタキシー, 表面再配列, サーファクタント効果, 成長最適化, 立方晶

Table 1 Reconstructions and their transitions observed for different kinds of GaN growing surfaces.

	low	←----- Ga flux intensity ----->	high
hexagonal GaN (0001)	(1x1)	(2x2) <-> (1x1)	(1x1)
cubic GaN (001) on GaAs (001)	(1x1)	(2x2) <-> (1x1)	(1x2)
cubic GaN (001) on 3C-SiC (001)	(1x1)	(2x2) <-> (1x1)	(1x1)

low----- substrate temperature -----> high

るためには、固体 As のクヌードセン - セルからのフラックスを用いた。GaN エピ膜表面を、N₂ プラズマフラックスのもと、10⁻⁸ ~ 10⁻⁹torr の As フラックスに晒し、その変化を調べた。エピ膜の表面構造は in-situ 射高速電子線回折 (RHEED) 観察、得られたエピ膜の特性は、X 線回折 (XRD)、低温フォトルミネッセンス (PL)、2 次イオン質量分析 (SIMS) によって評価した。

§ 3 結果と考察

3.1 GaN エピ膜の表面再配列構造

基板の種類や結晶構造、成長条件によって、Table 1 に示すような数種類の表面再配列 RHEED パターンが観測される。このすべてのケースにおいて、2 領域間の各の転移は可逆的である。一定のプラズマ条件のもとでの、基板温度、Ga フラックス強度に対する表面再配列構造の相図を Fig.1 に示す。この図は立方晶 GaN エピ膜に対するものであるが、六方晶 GaN エピ膜でも同様な挙動が観測された。これら表面再配列構造転移のどのケースにおいても、異なる 2 領域間の転移線は次のような式で表せることがわかつ

た。

$$J_{Ga} = J_{N_2} + A \exp(-E_a/kT_s)$$

J_{Ga} : Ga フラックス強度, J_{N₂} : 有効な励起窒素フラックス強度

A : 成長への寄与割合,

E_a : 活性化エネルギー,

k : ボルツマン定数, T_s : 基板温度

定数項 J_{N₂} が N₂ 流量に比例すること、指数項の活性化エネルギー E_a が金属 Ga の蒸発の活性化エネルギーにほぼ等しいことから、転移線の挙動は表面からの Ga の再蒸発を考慮した III/V フラックスバランスで解釈できる³⁾。このことは、転移線上では Ga と有効な窒素励起種との間の等価的な III/V 比が実現していることを意味している。III 族窒化物の MBE 成長における最も大きな問題点は、N₂ 中性励起種、N₂ イオンなど有効な窒素励起種の強度を事実上測定することができないことであった。しかし、表面再配列構造転移を観測することによって、III/V 比の基準を設定し、III/V 比を実効的に調整することが可能となるわけである。

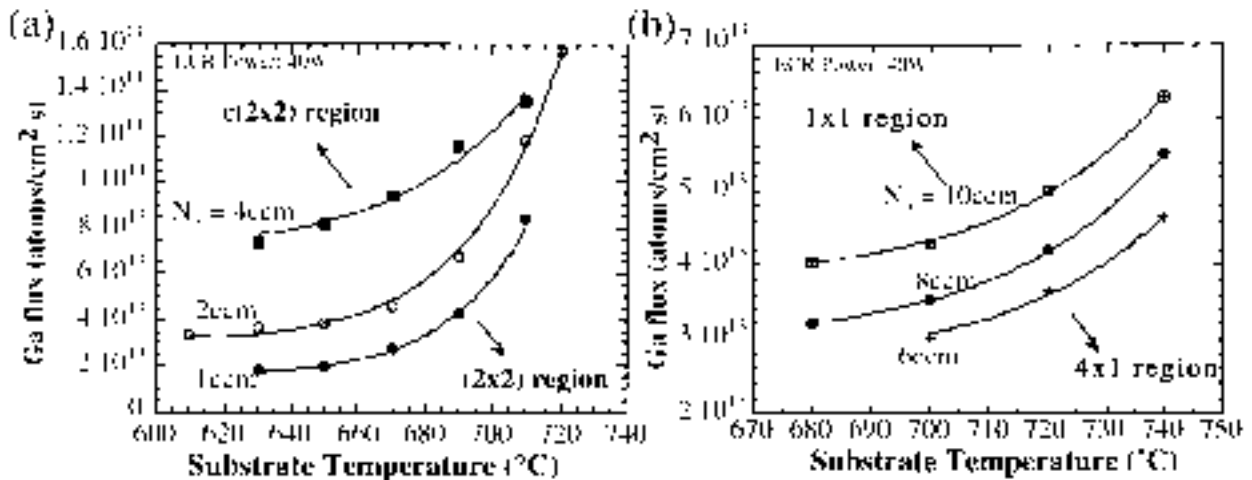


Fig.1 Phase diagrams of surface reconstruction for a) cubic GaN (001) surface on GaAs (001) and b) cubic GaN (001) surface on 3-SiC (001) against Ga flux intensity and substrate temperature. Solid lines in the figure are fitting curves by the formula $J_{Ga} = J_{N_2} + A \exp(-E_a/kT_s)$ under the constant N₂ flow rate and ECR power.

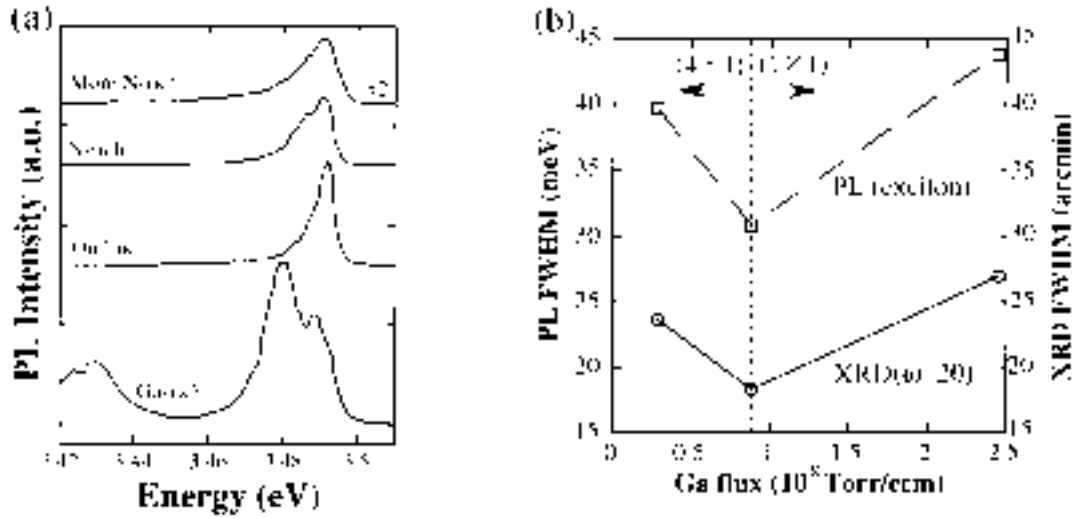


Fig.2 Growth condition dependence of a) PL edge emission spectra for hexagonal GaN epilayers on sapphire (0001) substrates, where Ga-rich, On-line, N-rich and More N-rich conditions are correspond to relative Ga/N ratios 1.35, 1.0, 0.82 and 0.65 respectively, and b) PL exciton and XRD widths for cubic GaN epilayers on 3C-SiC (001) substrates. the growth temperatures were around 650°C. The growth condition was adjusted by changing Ga flux intensity from on-line condition to both Ga-rich and N-rich sides, respectively.

我々は、他の条件は一定にして、Fig.1の転移線に対して異なる領域のGaフラックス強度でのGaNエピ膜の成長を試みた。得られたエピ膜に対する特性評価の結果をFig.2に示す。N空孔の生成を抑制するため、よりN-rich条件が窒化物のMBE成長には好ましいと今まで言われてきたが、本結果からは、いくつかの報告にあるように^{8,9)}、III/V比の観点からはある最適のIII/V比が存在し、転移線に対応する成長条件が最も良いエピ膜特性をもたらすということがわかった。

転移線の挙動に関して、GaAs(001)基板上のc-GaN(001)面の(1x1)/(2x2)転移のケースは他と大きく異なっている。転移線条件を維持するために必要なGaフラックス強度は通常基板温度上昇と共に増加するが、このケースではFig.3に示すように基板温度上昇と共に必ずしも増加していない。高温領域では逆に減少しており、転移線自体が2

種類のカーブの合成のように見える。(1x1)/(2x2)転移は、より高Gaフラックス側に存在する(2x2)/c(2x2)転移と同一の表面に見られるものであるが、その挙動は全く異なっている。したがって、このGaAs基板上c-GaNの2種類の転移は、Brandt等が報告しているGaの被覆率によるモデル⁷⁾のような、同種のメカニズムによっては説明できないものであると考えられる。

3.2 GaNエピ膜に対するAsサーファクタント効果

Table 1に示すように、c-GaNエピ膜の表面再配列構造はGaAs基板上のものと3C-SiC基板上のものでは、エピ膜結晶構造や面が同じにもかかわらず異なっている。この知見は一見不可思議なことに見えるが、何かの吸着物による表面修飾の可能性を示唆している。この種の吸着効果を懸念させる別の証拠としてMgO基板上成長c-GaNが(4x1)構造を示すというPowell等の報告¹⁰⁾がある。GaAsが基板として使われる時、通常はGaN成長に先立ってGaAs層が成長される。このプロセスは確実に成長槽内に残留Asをもたらす上、GaAs基板は高温では分解してAs分子を生成することがよく知られている。これらの事実から、GaAs基板上c-GaNエピ膜成長において、その表面に何らかのAs種が吸着しているのではないかと示唆される。

そこで、3C-SiC基板上成長c-GaNエピ膜の表面を微量のAs₄フラックスに晒す実験を試みた。Fig.4にAs₄フラックス照射前後の3C-SiC基板上成長c-GaNエピ膜のRHEEDパターンを示す。As雰囲気表面のx4構造をx2構造に変化させたことが明瞭にわかる。この実験において、Asセルのシャッターは閉まっており、表面構造を変

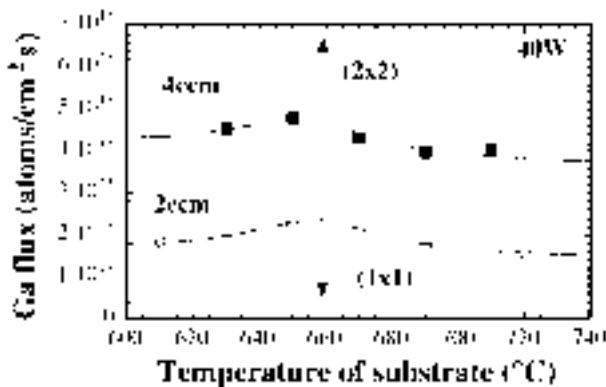


Fig.3 Phase diagram of surface reconstruction for cubic GaN (001) on GaAs (001) in low Ga flux intensity region. Dashed lines are those assuming the similar formula used in Fig.1.

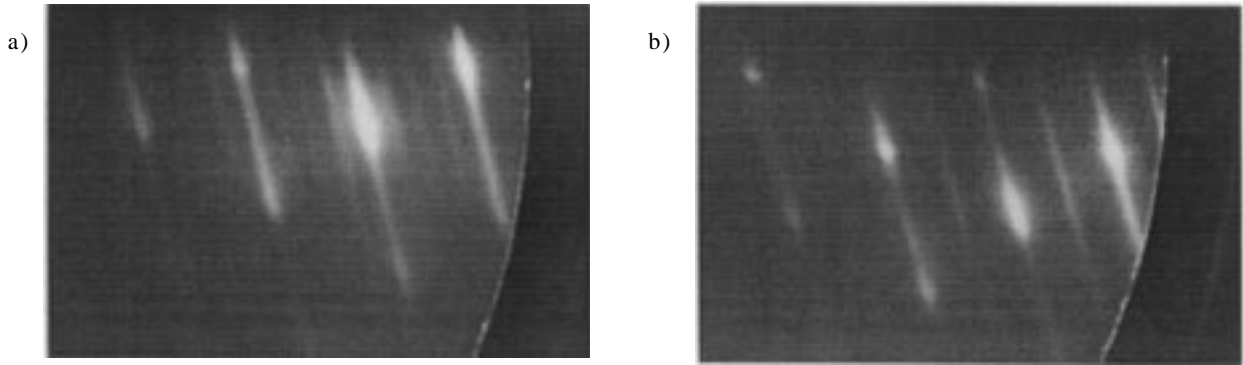


Fig.4 RHEED reconstruction patterns of a cubic GaN epilayer on a 3C-SiC(001) substrate a) before and b) after the exposure to As ambient pressure. The surfaces a) and b) exhibited (4x1) and (2x2) patterns, respectively. Diffraction patterns are distorted by the magnetic field of an ECR source.

化させた $10^{-8} \sim 10^{-9}$ torr の As_4 フラックスは As セルからわずかに漏れ出したものである。この (4x1)/(1x1) から (2x2)/c(2x2) への変化は可逆的ではない。Fig.5 は、これら c-GaN (001) に対する As_4 フラックスの効果をもとめたものである。また、SIMS 分析により、GaAs 基板上成長 c-GaN エピ膜は 3C-SiC 基板上成長のものに比べて極めて多くの As を含んでいることが明かとなった。これらの結果は、(2x2)/c(2x2) 表面再配列構造は c-GaN(001) 表面に吸着した As 種によってもたらされたものであり、c-GaN(001) 表面の本来の構造は (4x1)/(1x1) 構造であることを示している。

GaAs 等の他の化合物半導体では、立方晶(001)面のエネルギー的に安定な構造としては一般的に最表面層のダイマー構造が想定され、それらは RHEED の x2 パターンを示す。しかし、c-GaN エピ膜についての上記の結果は同様のモデルでは説明できず、その違いについては以下のような考察が可能である。c-GaN 表面では隣接する原子の原子間距離は 3.18\AA ある。Fig.6 の示すように、 N_2 ダイマーがこの最表面層の隣接原子間に形成されるとすると、 N_2 分子のボンド長 (1.40\AA) から考えて、 N_2 ダイマーとその下の原子との

間の結合が約 52 度歪まなければならない。一方、最表面層のダイマー構造が As 原子で形成されれば、この歪みは約 13 度となる。言い換えれば、c-GaN(001) 面最表面層の N_2 ダイマー構造はエネルギー的に極めて不利であり、N 原子の As 原子による置換は安定なダイマー構造形成に有利に働くと考えられる。実際のダイマー構造では、そのボンド長は N 分子や As 分子のものより長くなっているであろうが、 N_2 ダイマー構造がエネルギー的に不利であるという状況には変わりがないと考えられる。x4 構造の起源は明かではないが、As フラックス照射に関する本実験の結果は、このようなダイマー構造形成の観点から説明できる。Fig.3 に見られる (1x1)/(2x2) 転移の挙動も、表面上に吸着した過剰 As の量に関係しているのかもしれない。

このような表面再配列構造を変化させる効果の他にも、

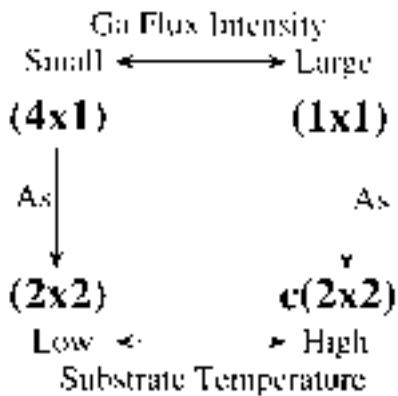


Fig.5 Transitions between the surface reconstructions for cubic GaN (001) surfaces on 3C-SiC (001) substrates by As exposure.

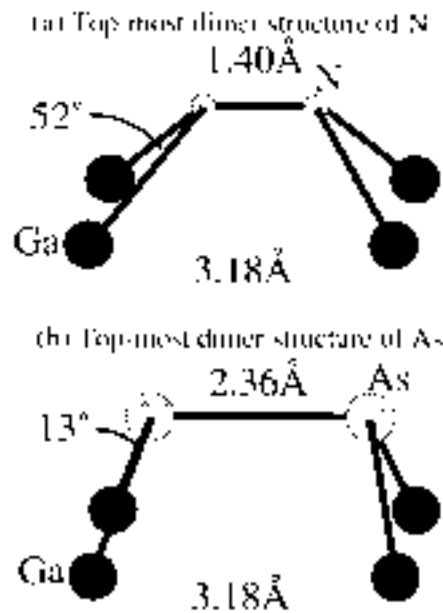


Fig.6 Dimer model on cubic GaN (001) surfaces. Distances inside dimers are assumed to be covalent bond lengths of N_2 and As_2 molecules, respectively.

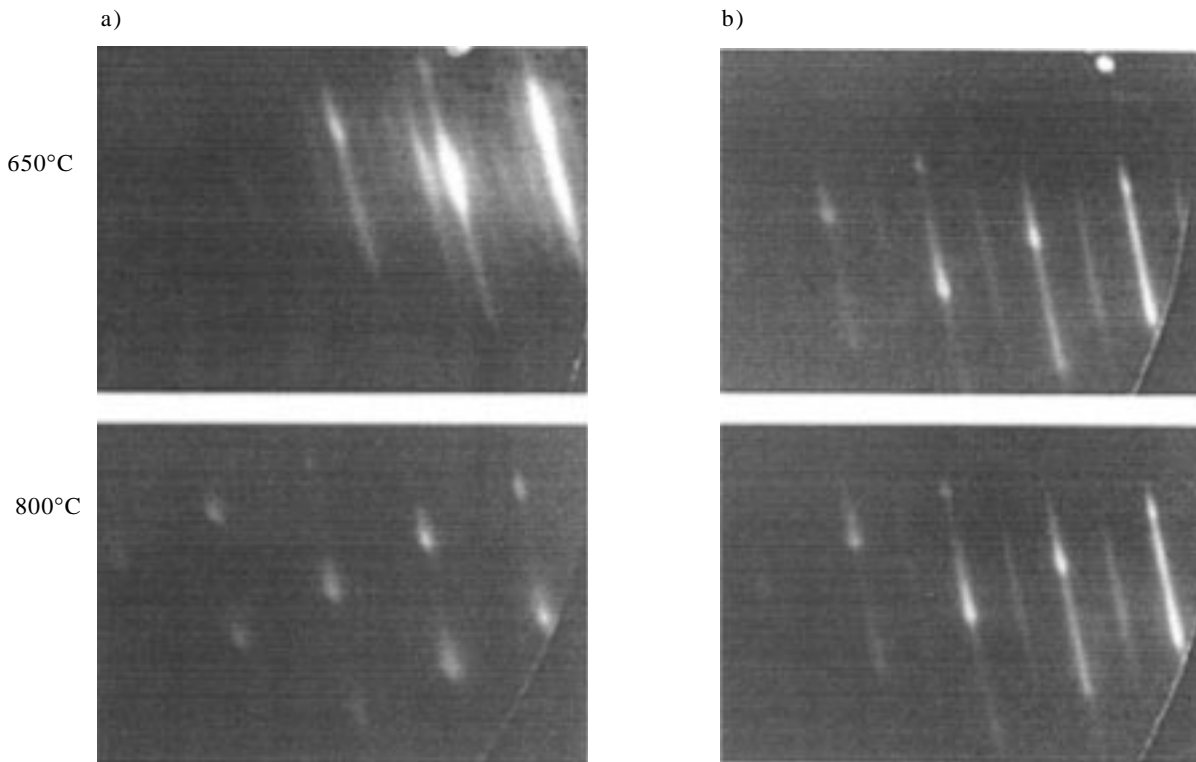


Fig.7 RHEED patterns of growing cubic GaN epilayers at 650°C and 800°C a) without and b) with As exposure.

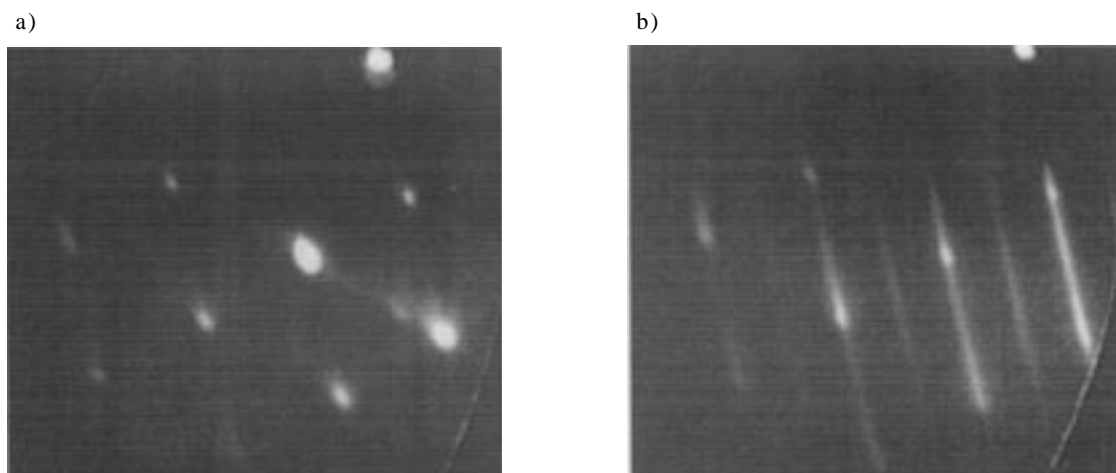


Fig.8 RHEED patterns of a) a cubic GaN epilayer containing some amount of hexagonal phase, and b) the same epilayer after several minutes' growth with As exposure, which shows only cubic reconstructed streak patterns without hexagonal extra spots.

As雰囲気はGaNエピ膜表面に対して影響を与えることがわかった。Fig.7は、600及び800の基板温度において観測した、微量のAsフラックスの有無によるc-GaN成長表面のRHEEDパターンの違いである。Asフラックス無しの条件では、800の高温状態において再配列構造を示したstreakパターンが消失するのに対し、Asフラックス照射下では800でも再配列streakパターンを保つことができている。一般的に結晶成長では、より良い結晶品質を得るためにはより高い成長温度が有利とされるが、高すぎ

る成長温度はしばしば表面の劣化をもたらす。この点で、As雰囲気はc-GaNの成長表面を保護しているようであり、高温状態において再配列した平坦表面を安定化させていると言える。この表面安定化も、先に述べた表面最表面層でのダイマー構造形成によってもたらされたと考えられる。

c-GaN成長表面に対するもう一つのAs雰囲気の効果をFig.8に示す。Fig.8(a)は、少量の六方晶相を含んだc-GaNエピ膜表面のRHEEDパターンである。立方晶からの回折

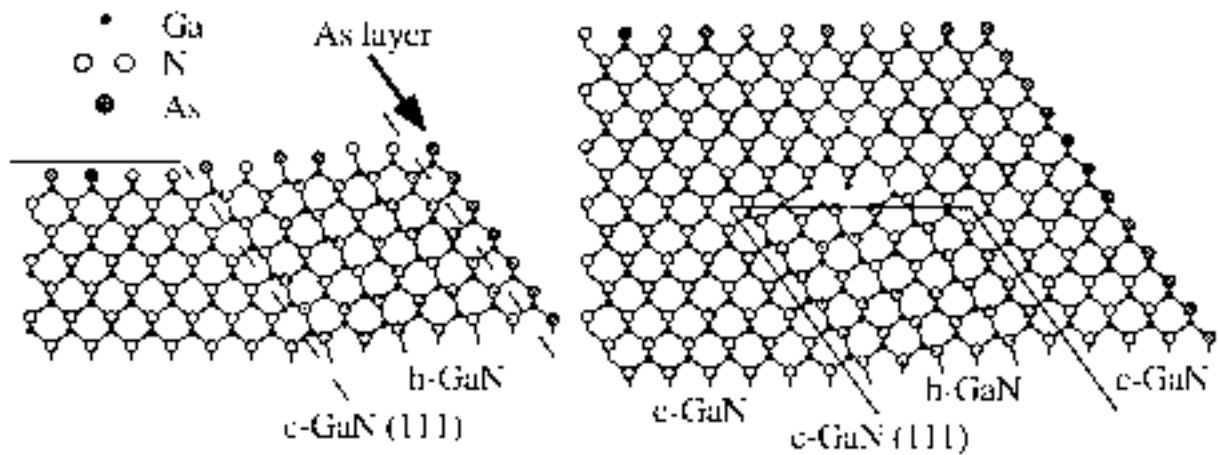


Fig.9 Model for the disappearance of extra hexagonal phase by the adsorption of As on the growing surface.

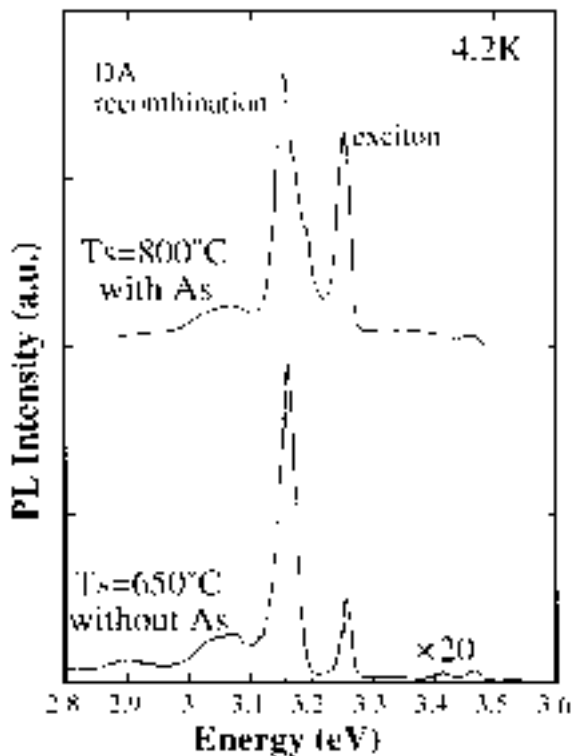


Fig.10 Low temperature PL spectrum for the cubic GaN epilayer grown at 650°C and that grown 800°C with As exposure.

スポットの他に六方晶グレインからの弱いスポットが観測される。この表面を微量のAsフラックスに晒すことによって、そのRHEEDパターンはFig.8(b)のように立方晶からの再配列構造のstreakパターンのみを示すように回復した。立方晶の(111)面上の原子配列は六方晶(0001)面上のそれと等価であるため、六方晶グレインはc-GaNエピ膜の(111)ファセット面上に容易に形成されることがよく知られている^{11,12)}。立方晶成長中に一旦(111)ファセット

が形成されると、より安定な六方晶相が優先的に成長する。しかし、As原子が表面に吸着すれば、局所的にはGaAs結晶に類似した原子配列が実現される。GaAs結晶は立方晶構造しか取ることができず、そのためAs原子の吸着は(111)ファセット面上への六方晶積層を阻害して立方晶積層を促進し、結果的に成長に伴って六方晶相の消失につながったと考えられる。このように、As雰囲気は立方晶相の安定化と優先的成長の効果をもっていることが実証された。上記の六方晶相消失のメカニズムをFig.9に模式的に示す。

上記の実験の結果から、As雰囲気はGaNエピタキシャル成長に対して1) 表面再配列構造の改変、2) 再配列構造を示す平坦表面の安定化、3) 立方晶構造の優先的成長、の3点のサーファクタント効果を持つことが明らかになった。

3.3 As雰囲気下でのGaNエピタキシャル成長

これらのAsサーファクタント効果からエピ膜の特性改善を期待して、他の成長条件は一定にしてAs雰囲気下における高基板温度でのc-GaNエピ膜の成長を行った。Fig.10に650℃成長、及びAs雰囲気下800℃成長のc-GaNエピ膜の低温PLスペクトルを示す。c-GaNの品質は3.27eVに見られる励起子発光¹³⁾で評価できるが、As雰囲気下800℃成長の試料では、この励起子発光の他の発光ピークに対する比率が高く、また全発光強度も増加していて、確かにエピ膜の特性向上が見られる。同様な特性向上はXRDピーク幅測定でも観測でき、構造特性も向上していることがわかった。

§ 4 まとめ

六方晶，立方晶 GaN エピタキシャル膜の表面再配列構造及びその転移を調べた。再配列構造の種類にかかわらず，その転移は Ga フラックス強度，基板温度に対して同様な挙動を示し，III/V フラックスバランスの観点で统一的に説明できた。GaAs 基板上的立方晶 GaN(001)面の(1x1)/(2x2)転移は他とは異なる特異な挙動を示した。III 族窒化物の MBE 成長条件は，表面再配列構造転移を観測することによって最適化できることがわかった。As 残留雰囲気は，GaN エピ膜の成長及び表面構造に大きく影響することがわかった。極微量の As 雰囲気下での高基板温度成長によって，立方晶 GaN の特性が著しく向上した。

参 考 文 献

- 1) S. Nakamura, G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997).
- 2) H. Okumura, K. Ohta, G. Feuillet, K. Balakrishnan, S. Chichibu, H. Hamaguchi, P. Hacke, S. Yoshida, *J. Cryst. Growth* 178 (1997) 113.
- 3) P. Hacke, G. Feuillet, H. Okumura, S. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 2507.
- 4) G. Feuillet, P. Hacke, H. Okumura, H. Hamaguchi, K. Ohta, K. Balakrishnan, S. Yoshida, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 449 (1997) 257.
- 5) H. Okumura, K. Balakrishnan, G. Feuillet, K. Ohta, H. Hamaguchi, S. Chichibu, Y. Ishida, S. Yoshida, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 449 (1997) 435.
- 6) G. Feuillet, H. Hamaguchi, K. Ohta, P. Hacke, H. Okumura, S. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1025.
- 7) O. Brandt, H. Yang, B. Jenichen, Y. Suzuki, L. D'Alvarez, K. Ploog, *Phys. Rev. B* 52 (1995) R2253.
- 8) S. H. Cho, H. Sakamoto, K. Akimoto, Y. Okada, M. Kawabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 236.
- 9) T. Maruyama, S. H. Cho, K. Akimoto, *Inst. of Phys. Conf. Series* 142 (1996) 851.
- 10) R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim, J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 189.
- 11) H. Okumura, K. Ohta, T. Nagatomo, S. Yoshida, *J. Cryst. Growth* 164 (1996) 149.
- 12) A. Sakai, A. Kimura, H. Sunakawa, A. Usui, *Proc. 15th Electronics Materials Symposium EMS 96, Nagoya, Japan* (1996) 69.
- 13) H. Okumura, K. Ohta, K. Ando, W. W. Rie, T. Nagatomo, S. Yoshida, *Solid State Electron.* 41 (1997) 201.

(1999.2.12 受付)