

〔 解説 〕

分子線エピタキシー法による III 族窒化物のエピタキシャル成長 Epitaxial Growth of III-Nitrides by Molecular Beam Epitaxy

奥 村 元
H. OKUMURA

Present status of III-nitride epitaxial growth technique by molecular beam epitaxy is reviewed. Recent development of growth facilities including effective nitrogen sources have enabled us to obtain high growth rate, well-defined flat surfaces etc., which results in better understandings of growth mechanism and surface phenomena of III-nitrides. Owing to the understandings of these information on MBE growth of III-nitrides, the quality of MBE-grown III-nitride epilayers has been so much improved to be comparable to that of CVD-grown epilayers. Device application using MBE-grown III-nitride epilayers is also shown, and several problems to be solved in MBE are discussed.

§ 1 はじめに

GaN系の材料による青色LED, LDの開発¹⁾以来, III族窒化物半導体に関する関心が大きく盛り上がりを見せ, その研究が急速に進展しつつある²⁻⁷⁾. これらの光デバイスにおいてIII族窒化物結晶は, 通常サファイアや6H-SiCの(0001)基板上に, 有機金属化学気相成長法(MOCVD)によって高品質のエピタキシャル膜として得られている. 一方, MOCVD法と共に高品質な結晶成長法として知られる分子線エピタキシー法(MBE)を用いても, III族窒化物のエピタキシャル成長は可能であるが, 真空中の気相成長法であることから窒素空孔ができやすいとされ, エピ膜の品質向上がMOCVDに比べて立ち遅れていた. しかしここ数年, 高効率の窒素源の開発や成長メカニズムの解明などにかかなりの進展が見られ, MBE成長のIII族窒化物エピ膜においても品質向上が目覚ましい.

MBEは非平衡状態での結晶成長法として知られており, 平衡状態での成長では得られない混晶組成や低温成長が可能である. これらの特徴は, III族窒化物半導体においては, InN混晶やp型ドーピング, 非平衡相であるが結晶対称性の高い立方晶III族窒化物結晶の成長に際して大きな利点となる. また, III-V族化合物の利点であるヘテロ構造形成を考えた場合, 界面やドーピングプロファイルの急峻性を得る観点から, 気相中反応を伴わないMBEの制御性の良さはヘテロ構造作製に極めて適していると期待される. 更に, MBEのもう一つの特徴であるその場観察手法は, III族窒化物半導体の結晶成長メカニズムを探る上で

極めて重要なツールとなる.

本稿では, 上記のようなMBEの特徴を踏まえ, III族窒化物半導体におけるMBE成長技術の現状を概観する.

§ 2 MBEによる結晶成長

III族窒化物結晶のMBE成長は, 1975年のYoshida等によるAlNエピ成長⁸⁾に始まる. その後, GaN⁹⁾やAlGaIn¹⁰⁾, InGaIn¹¹⁾等に対してもMBEの適用が試みられ, North Carolina州立大学, Illinois大学, Boston大学, Florida大学やNottingham大学, 我が国では電子技術総合研究所, 上智大学, 大阪大学, 筑波大学等で研究が活発化した. 現在では, MOCVDによる短波長光デバイスの開発に触発され, MBEでもより多くの機関において結晶成長及びデバイス化技術の研究が行われている.

III族窒化物ではNがV族構成元素であるため, V族供給源が必然的にガスソースとなる. その結果, III族窒化物のMBEは形態的にはgas source MBE(GSMBE)或いはchemical beam epitaxy(CBE)の形を取る. 以下に, そのMBEによるIII族窒化物エピタキシャル成長の実際について概観し, 最近の技術的進展を紹介する. 尚, III族元素としてのガスソースに関してはAbernathy等の総説¹²⁾を参照されたい.

2.1 窒素源

III族窒化物は窒素の解離圧が極めて高いため, stoichiometry条件の化合物を作るためにはかなりの分圧で窒素

KEY WORDS : 分子線エピタキシー, III族窒化物, 混晶, ドーピング, デバイス応用

種を供給する必要がある。このため、真空中での結晶成長法であるMBEでは、当初は高効率の窒素源の欠如や排気系の制約のためにエピ膜の品質は満足のいくものではなかった。III族窒化物の結晶成長において、窒素源である化学種としては窒素を最終的に原子の形で成長表面に供給できることが重要である。このため、窒素源としては供給源或いは基板の成長温度で十分に分解されうるものを用いられる。

(1) 窒素化学種

1980年代の初期の研究では、主に NH_3 ガスが窒素源として用いられた。その当時、成長温度1000~1200のAlNエピ膜で $1\mu\text{m/h}$ 程度¹³⁾、600~700のGaNエピ膜で $0.1\mu\text{m/h}$ ⁹⁾の成長速度が報告された(成長中の真空度 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ torr)様に、通常 NH_3 ガスでは成長温度が低いと成長表面での熱分解が不十分となり、成長速度の大幅な低下が起こる。この問題は、成長温度付近でより反応性の高い化学種を用いることによって解決できると期待される。

実際、そのような NH_3 に代わる窒素ガスソースとして、アルキルアミンやヒドラジン($\text{NH}_2\text{-NH}_2$)誘導体、アザイド(HN_3)が試されている。アルキルアミンでは、t-butyl- NH_2 やtri-isobutyl- NH_2 を使った成長が報告されているが、アルキル基の熱分解が約800で飽和し、その結果発生する NH_2 を更に分解するためにはより高い温度が必要とのことであり、AlNでしか満足な膜ができていない¹⁴⁻¹⁶⁾。ヒドラジン類は、 NH_3 やアルキルアミンに比べてより反応性の高い化学種であるが、無水ヒドラジンは爆発性があり、ハンドリングの点で問題が残る。置換基を持ったdimethylヒドラジン^{17,18)}、monomethylヒドラジン¹⁹⁾が窒素源として調べられており、成長温度600~700で $0.2 \sim 0.3\mu\text{m/h}$ の成長速度が得られているが、置換基に起因すると思われるC不純物が多量にエピ膜に残留するとされ、C残留が少ないと期待されるt-butyl-ヒドラジンやphenyl-ヒドラジン等の誘導体での実験が望まれる。また、更に高い反応性を持つと思われるアザイドでは、 $0.25\mu\text{m/h}$ の成長速度とシャープなバンド端発光が報告されている²⁰⁻²²⁾。

最近では、低圧高基板温度での成長を前提に、再び NH_3 を用いたMBE成長に関心が集まっている²³⁻²⁹⁾、700以上の成長温度と 10^{-4} torr台のガス流量でのGaNエピ膜成長に対して $0.7 \sim 1.2\mu\text{m/h}$ 以上の成長速度が得られており^{28,29)}、 NH_3 の分解反応に対する理解も進んで^{27,30)}、品質もMOCVD成長膜と比べてそれ程遜色ないものが得られている。

(2) プラズマソース及びイオンソース

上記のような窒素化学種を用いるアプローチとは別に、 N_2 或いは NH_3 を用いた各種プラズマやイオンがIII族窒化物MBE成長の窒素源として最近注目されてきた。これは、

電子サイクロトロン共鳴型(ECR)や誘導結合型(ICP)の低圧高密度プラズマ技術の進展³¹⁾とMBE装置に装着できるような超高真空仕様の小型ソースの開発に負うところが大きい。これらのプラズマソース、イオンソースを用いることにより、III族窒化物成長反応に寄与する窒素励起種を熱分解によることなく供給することができるようになった。

通常この種のソースとしては、13.56MHzの高周波を用いるRFタイプのもと、磁場と2.45GHzのマイクロ波で電子サイクロトロン共鳴条件で励起するECRプラズマソースが使われる。RFプラズマソースは実用上600W程度までのパワーで用いられ、また点火するのに $10^{-3} \sim 10^{-4}$ torrの圧力を必要として、プラズマ中での高エネルギーのイオン種の比率が比較的高いとされている。ECRプラズマソースはそれに対し、低圧での点火が可能で、パワー的にも200~300Wで用いられている。この2種のプラズマソースの比較も行われているが^{32,33)}、得られた結果がプラズマ方式の違いなのか、用いたプラズマソース自体の違いなのかについては議論の余地があると思われる。

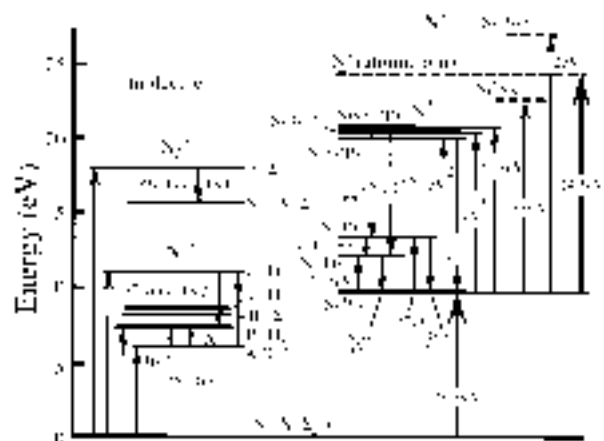


Fig.1 a) 窒素分子及び原子のエネルギー準位図

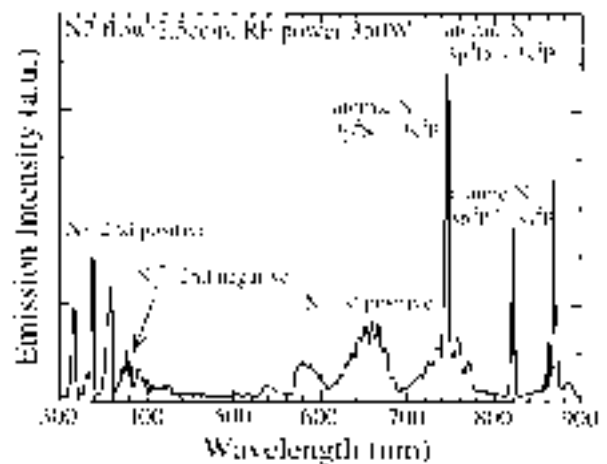


Fig.1 b) RF N_2 プラズマからの発光スペクトル。

Fig.1に窒素分子に関する励起状態のエネルギー準位図、及びRF N₂プラズマソースからの発光スペクトルの一例を示す。発光スペクトルはプラズマの状態診断にしばしば用いられるが、プラズマ中には窒素分子の中性励起種や高次励起種、分子イオン、原子状窒素等の多くの励起種が含まれており、プラズマパワーやガス流量によってその比率は大きく変化する。プラズマ中に含まれる励起種の内、分子イオン(発光波長391nm)は、一般に低ガス流量、高パワー時にその比率が増大する。結晶品質の観点からは、イオン種は結晶にダメージを与えやすく、その比率はできるだけ少ない方が良い。そのためプラズマパワーは低い方が望ましいが、パワーを下げると成長速度も減少してしまうため、実用上はプラズマソースの出口で電場や磁場を用いてイオン種を除去することが行われている。実際に、低パワー化や磁場或いは電場によるイオン除去によって結晶品質の向上が確認されている³⁴⁻³⁸⁾。発光スペクトル中、550 ~ 800nmに見られる振動回転遷移を伴った発光(1st positive)と、280 ~ 420nmに見られる発光(2nd positive)は、共に中性分子励起種からの発光であって遷移に関する励起状態が異なるものであるが(Fig.1のエネルギー準位図参照)、分子に関してはその第1励起状態のみが寿命が長く³⁹⁾、プラズマソースから成長基板まで到達することができる。そのため、プラズマ内での1st positiveと2nd positiveの比率は、実際に基板に到達している励起種の特性にはあまり関係が無いと思われる。一方、747nm、822nm、868nmに見られる鋭い発光線は原子状窒素からのものである。これらは中性分子励起種からの発光とは本質的に異なり、その強度をモニターすることによってもとの窒素分子が原子にまで分解される効率を評価できる。III族窒化物結晶成

長に対する各種励起種の寄与の度合いを発光スペクトルとの対応から評価して、原子状窒素が最も有効であることが示されている⁴⁰⁾。現在では、これらのプラズマソースを用いて、ECRソースでは0.1 ~ 0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ ^{14, 35, 41)}、RFソースで0.5 ~ 1.4 $\mu\text{m}/\text{h}$ ^{40, 42, 43)}程度の成長速度が実現されている。

また、窒素源としてイオンソースを用いたものでは、Kaufmanタイプのソース等による成長が報告されている⁴⁴⁻⁴⁷⁾。この方法では、エネルギー的に単色化されたイオンを選別でき、それを低いエネルギーで基板に照射して成長を行っている。入射イオンのエネルギーを下げることによって、構造的な特性を損なわずにバンド端発光の強度が増大し、深い準位からの発光が減少することが確認されている⁴⁷⁾。

2.2 基板及び構造制御

III族窒化物のエピタキシャル成長では、他の材料系のようにうまく格子整合する基板材料がないことが大きな問題である。しかし、実際の結晶成長ではMOCVDと同様MBEにおいても、サファイア基板が最もよく用いられている。サファイア以外にも、SiC、GaAs等のIII-V族化合物、Si、MgO、ZnO、LiGaO₂等が試みられている。Table 1に、各種基板材料の、結晶系、ボンド長及び熱膨張係数を示すが、サファイアは数値的には必ずしもGaNとの整合性は良くないが、その化学的安定性からもっとも成功を収めている基板材料である。格子定数や熱膨張係数の点からはIII族窒化物に対してSiCが最も整合性がよい。加えてSiCは耐熱性の材料として知られており、高基板温度での成長にはサファイア共々適していると考えられている。GaAsに代表されるIII-V族化合物は、III族窒化物と同種の材料であり、結晶構造、化学結合の類似性がIII族窒化

Table 1 六方晶 III 族窒化物と想定される基板材料の格子定数及び熱膨張係数。

material		lattice constant (Å)	thermal expansion coefficient (10 ⁻⁶ /K)
GaN	a-axis	3.19	5.50
	c-axis	5.19	3.17(300-700K), 7.75(700-900K)
AlN	a-axis	3.11	1.929, linear term between 293-1700K
	c-axis	4.98	1.583, linear term between 293-1700K
InN	a-axis	3.54	7.85 (3.71760) 560K)
	c-axis	5.71	4.75 (3.7) 260-560K)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	a-axis	4.758	7.5
	c-axis	12.991	8.5
ZnO	a-axis	3.252	7.9
	c-axis	5.213	4.75
3C-SiC		4.2596	4.3 (3.21-600-800K)
GaAs		3.6533	6.0
GaP		3.6512	1.65
Si		3.5661	3.59
MgO		4.216	70.5

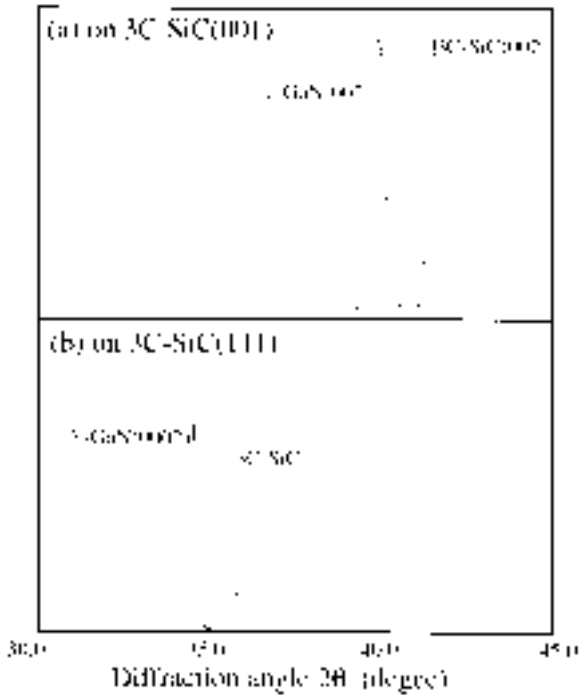


Fig.2 3C-SiC(001)及び(111)基板上に成長したGaNエピ膜からのX線回折パターン。

物のエピタキシャル成長に有利に働くという期待から特に立方晶結晶について研究されている。III-V族化合物やSiは、安価大面積基板としての期待が大きい上に、SiCも含めて導電性で劈開が可能であるというサファイアにはない利点がある。しかしながら、III族窒化物の成長温度は他のIII-V族化合物に比べて高いため、基板材料としてのGaAsには耐熱性の点で幾分制約がある。実際、立方晶GaN/GaAs(001)界面において、成長中のGaAs基板の熱分解によると思われるvoidの発生が観測されている⁴⁸⁾。

これらの基板を用いたMBE成長において、得られるエピ膜の結晶構造は基板表面の対称性に依存することが知られている。即ち、六方晶結晶の(0001)面や立方晶結晶の(111)面のような3回対称の面では六方晶結晶が、立方晶結晶の(001)面のような4回対称の面では立方晶結晶が基本的にはエピタキシャル成長する^{49, 50)}。Fig.2に3C-SiCの(001)及び(111)面上にGaNのエピ成長を試みた試料のX線回折の結果を示すが、基板面方位によって得られるエピ膜の結晶構造が異なることが示される。このとき、エピ膜と基板の方位関係は、サファイア基板では $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)//\text{h-GaN}(0001)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(1100)//\text{h-GaN}(1120)$, GaAs等の立方晶基板では $\text{GaAs}(001)//\text{c-GaN}(001)$, $\text{GaAs}(110)//\text{c-GaN}(110)$ 或いは $\text{GaAs}(111)//\text{h-GaN}(0001)$, $\text{GaAs}(112)//\text{h-GaN}(1100)$ となる。但し、完全な六方晶/立方晶の構造制御の為に、基板面方位だけではなく、後述するように成長条件特に初期成長プロセスの精密な制御が必要である。III族窒化物では六方晶が安定構造であって、特に立方晶のエピ膜には

六方晶のグレインが混在しやすい。たとえば、六方晶結晶は、立方晶成長中に(111)ファセット面が発生するとその上に混在成長しやすいが、純粋な立方晶結晶を得るためには、成長面が平坦で層状成長している方が有利であり、その混在の度合いを的確に評価して⁵¹⁾混在が起こりにくい成長条件を追求していくことが品質向上の上で重要である。また、成長条件によって3回対称であるサファイア(0001)面に、六方晶エピ膜及び立方晶エピ膜を作り分けることも可能であることが報告されている^{52, 53)}。この結果は六方晶の(0001)面と立方晶の(111)面の原子配列が等価で、両構造の違いが原子面の積層順の違いのみであることを考えれば、成長面での原子の結合を成長条件によって制御していることに相当する。

2.3 成長初期プロセス及びエピ層成長

上述のように、III族窒化物に対しては、うまく格子整合する基板材料が存在しない。そのため、基板との不整合を緩和する成長初期段階でのプロセスが高品質エピ膜を得る上で成長法によらず重要となる。

基板上への成長開始プロセスとしては、(1)低温或いは低速でのバッファ層成長、(2)基板窒化の2種類のプロセスが有効であることが知られている。(1)の手法の初期的なものは、1983年にYoshida等によってサファイア(0001)基板上へのGaNのMBE成長で報告された⁵⁴⁾。GaN層の成長に先立ち、サファイア上にAlNの中間層を成長させることによって、GaN層の移動度や発光強度が著しく改善された。同様な手法は1986年にAmano等によってMOCVDでも低温成長バッファ層として試みられた⁵⁵⁾。その後GaNの低温バッファ層でも同様のエピ膜品質向上の効果があることが確かめられて⁵⁶⁾、現在ではMBEにおいても上記の各種基板材料に対して広く用いられている。このバッファ層の効果としては、欠陥を多く含む結晶的に不完全なバッファ層が、基板とエピ層の間に挿入され、緩衝層として格子常数差や熱膨張係数の違いによる歪みを緩和させているものと考えられている。Fig.3にGaN低温バッファ層の形成とそれに続く熱アニール中のRHEEDパターンを示す。バッファ層は、低温で成長された時にはアモルファス的な構造を取っているが、エピ膜成長の基板温度へ升温する際に格子緩和を伴って結晶化し、種々の不整合を上のエピ層に伝えない様になっていると思われる。エピ膜の特性とこの低温バッファ層堆積時或いは成長温度への移行の条件の間には密接な関係があり、その関連についての実験結果が報告されている^{43, 57)}。このバッファ層の考え方を更に応用して、各種の中間層の挿入によるIII族窒化物の成長が、特にSi基板を用いて試みられている⁵⁸⁻⁶¹⁾。一方、(2)の基板窒化のプロセスは、III

族元素を構成元素とするサファイアやGaAs等の基板材料に対して用いられる。Fig.4にサファイア基板の窒化プロセス中のRHEEDパターンプロファイルの変化を示す。このプロセスでは、窒素励起種の基板表面への供給によってその表面がIII族窒化物に改質されている^{62, 63}。窒化処理においても、低温バッファー層と同様な緩和されたIII族窒化物の層が形成されていると考えられているが、基板によっては、窒化時に表面の平坦性が失われ、構造欠陥や六方晶/立方晶混在の原因になったりするため、そのプロセス制御には注意が必要であり、その上に成長したエピ膜の特性との関連等も調べられている^{63, 64}。特にGaAs基板に対しては、プラズマソース等の反応性の高い窒素源は、両構造の混在をもたらす。GaAs表面の窒化過程がXPS等の表面分析の手法を用いて詳しく調べられている⁶⁵。

2.4 表面構造と成長メカニズム

MBEの特徴の一つは、RHEED等でその場(in-situ)観察

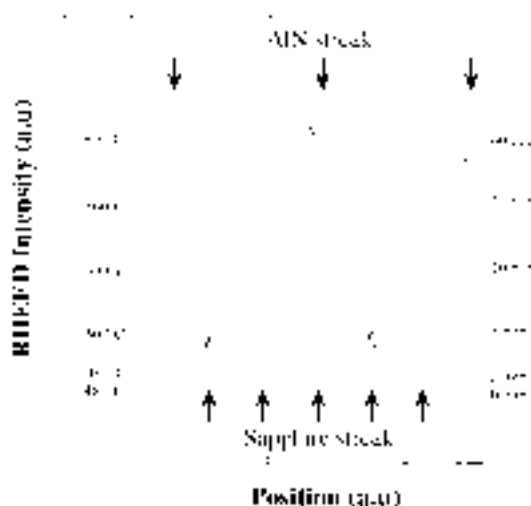


Fig.4 RF N₂ プラズマによるサファイア基板の窒化プロセス中のRHEED強度プロファイル。窒化中、基板温度を徐々に上げている。

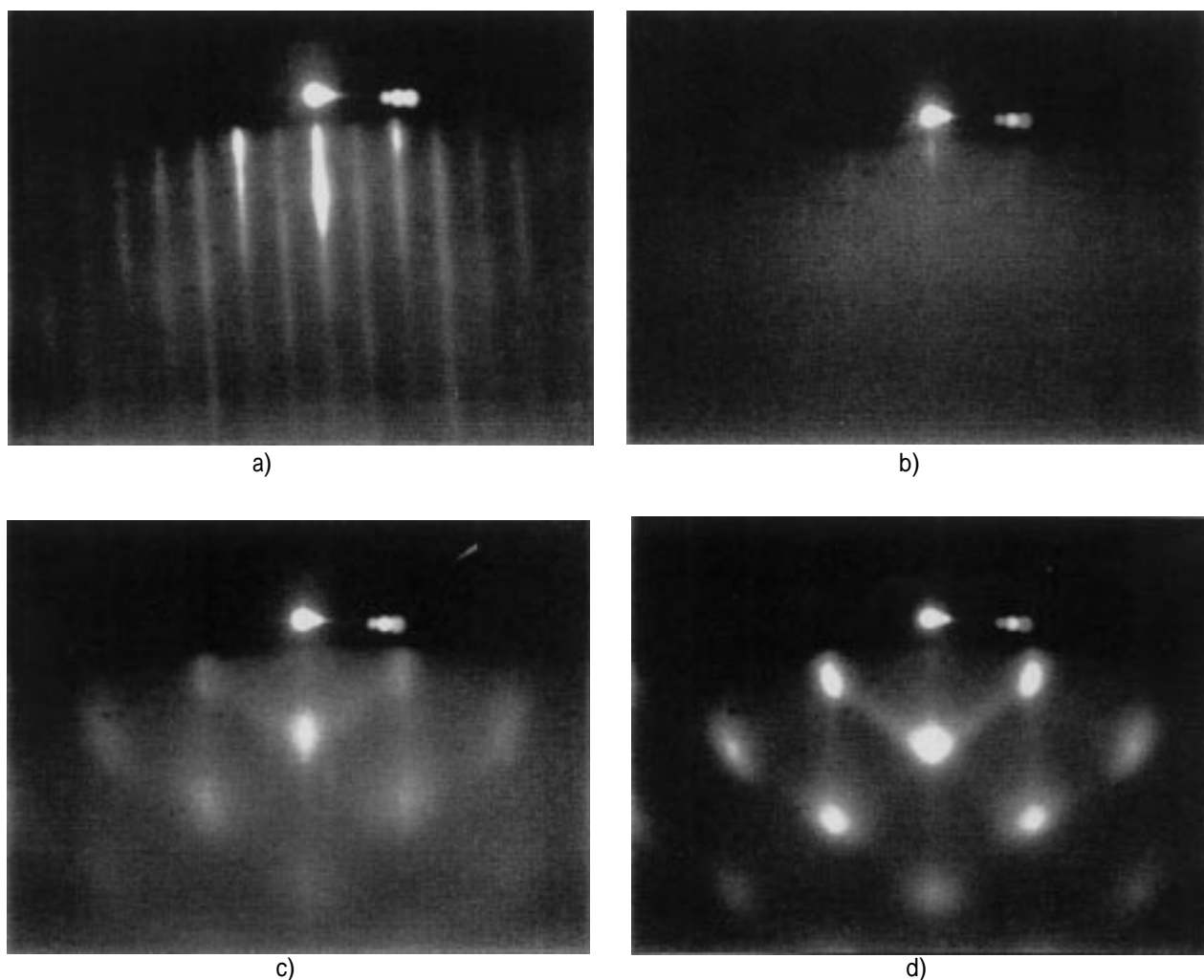
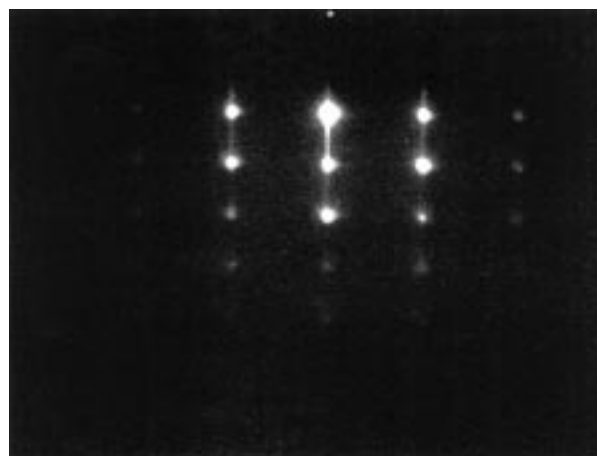


Fig.3 GaAs 基板上へのGaN低温バッファー層形成とそれに続くアニールプロセス中のRHEEDパターン。a) GaAs (2x4)表面, b) 410 °CにてGaN層堆積, c) 650 °Cへ昇温中, d) アニール後。

が可能なことであり, GaAs等の材料系ではin-situ観察が成長機構の解明や成長条件最適化に極めて大きな役割を果たした。同様なことがIII族窒化物でも期待できるが, III族窒化物のMBE成長においては, 良好な表面が得にくかったこともあり, 成長表面に関する研究はほとんど進展していなかった。しかし, 高効率なプラズマソースの出現等によってようやくwell-defineな清浄平坦表面を得ることが容易になり, 成長表面に関する報告が相次ぐようになった。

III族窒化物の結晶成長においては, 異種材料基板状へのヘテロエピタキシーの宿命として, 成長初期段階で成長面の平坦性が失われやすい。経験的には, RHEEDのストリークパターンを示すような平坦成長表面を得るにはGarich条件の方が好ましいと言われている⁴³⁾。III族窒化物の成長モードに関しては, 初期には, GaNはサファイア上にはStranski-Krastanovモードで, 6H-SiC上には3次元(3D)モード成長する一方, AlNは両基板上に2次元(2D)モードで成長すると報告された⁶⁶⁾。しかし, RHEED観察から, サファイア上のGaN成長でもIII/V比によって2Dモードの成長と3Dモードの場合があることがわかった⁵²⁾。この結果に基づいて, 十分に強力なプラズマをソース窒素源として用いた場合, Gaフラックスを供給しながら, 窒素プラズマビームをシャッターで間欠的に照射することにより(窒素フラックス変調操作), 荒れたGaNエピタキシャル膜の表面を平坦化できるようになった⁶³⁾。Fig.5(a)に通常の方法で成長させた六方晶GaN(0001)成長面, (b)にこの方法で平坦化させた表面のRHEEDパターンを示す。(a)では典型的な3次元回折スポットが観測され, 表面に凹凸があることがわかるが, (b)では回折パターンがシャープな2次元回折ストリークとなり, 極めて平坦な成長面が実現している。

この平坦化効果は, 成長表面上に吸着したGa原子の拡散が, 窒素フラックス変調操作によって促進していることで説明される。プラズマからの窒素励起種はいわゆる反応性が極めて高いラジカルであり, 何かに衝突するとすぐに反応して最終生成物となる。このため, 励起種を用いたIII族窒化物の成長では, III族原子の成長表面上での拡散がGaAsなどの成長と比べて十分でないと思われる。その結果窒素フラックス変調操作無しで成長を続けても成長初期に発生した凹凸を回復できずに成長が進行することになる。一方, 窒素ビームを遮断した状態では, 一時的に表面はGa-rich条件になり, 表面でGaが十分に拡散して凹凸を埋める。その状態で再び窒素ビームを照射すれば飛来した窒素励起種により結晶成長が進行していくと考えられる。また, このGa-rich条件とN-rich条件の違いの影響は透過電子顕微鏡による断面観察からも確認されており⁶⁷⁾,



a)



b)

Fig.5 サファイア(0001)基板上に成長しているGaNエピ膜からのRHEEDパターン。a)窒化した基板上への成長開始直後, b)窒素フラックス変調操作後。

その成因をInversion domainの成長速度の差から説明する報告もある⁶⁸⁾。

一方, 成長モードに関しては, 基板とエピ膜の格子不整合に基づく歪みの効果に関する結果も報告されており^{69, 70)}, これらの成長モード依存性を利用してIII族窒化物のドットや細線構造を作製する試みもなされている⁶⁹⁻⁷¹⁾。また, サーフアクト効果を応用したドット形成技術の報告もある⁷²⁾。

III族窒化物の表面に対して, 今まで報告された表面再配列構造, 及びその遷移をTable 2に示す。1991年以来, 六方晶GaN(0001)面^{33, 73)}及び立方晶GaN(001)面⁷⁴⁻⁷⁷⁾に対していくつかの報告があるが, 最近の重要な進展は, 表面再配列構造間の遷移の観測と成長条件との関連である。表面再配列構造間遷移は, 六方晶に対しては1996年にIwata

Table 2 RHEED によって報告された GaN 表面の再配列構造及びその間の遷移。

surface	substrate	structure	reference
cubic (001)	GaAs	(2x2)	74
hexagonal (0001)	Al ₂ O ₃	(2x2)	75
cubic (001)	GaAs	(2x2)	76
cubic (001)	MgO	(1x1)	76
cubic (001)	3C-SiC	(2x2)	77
hexagonal (0001)	6H-SiC	(2x2), (2x1)	33
cubic (001)	GaAs	(1x1) ↔ (2x2) ↔ (2x2) ↔ (2x2)	79
hexagonal (0001)	Al ₂ O ₃	(4x4) ↔ (2x2) ↔ (1x1)	78
hexagonal (0001)	Al ₂ O ₃	(2x2) ↔ (1x1)	80
cubic (001)	GaAs	(1x1) ↔ (2x2) ↔ (2x2)	81
cubic (001)	GaAs	(1x1) ↔ (2x2) ↔ (2x2)	82
cubic (001)	3C-SiC	(1x1) ↔ (1x1)	82

等が(2x2)/(1x1)⁷⁸⁾, 立方晶に対しては1995年にBrandt等
が(1x1)/(2x2)/c(2x2)⁷⁹⁾の遷移を報告したのが最初である。
Brandt等はこの遷移をN終端表面上のGaの被覆率で説明
したが、一方、表面再配列構造の成長パラメータ(基板温
度, III/V比等)に対する相図が実験的に求められ⁸⁰⁻⁸²⁾, 表
面での成長反応のstoichiometryバランスが関係してい
ることが明らかとなった。Fig.6に3C-SiC基板の上立方晶
GaN(001)面の場合を示すが、六方晶立方晶いずれの場合
も2種類の表面再配列構造の間に同様な遷移線(領域)
が見られる。この遷移線は、

$$N = N_{Ga} - A \exp(-E_a/kT) \quad N \text{ は}$$

有効な窒素励起種フラックス量

N_{Ga} は Ga フラックス量, T は基板温度

の形で表現できる。実験結果との対応から、左辺が窒素
ガス流量に比例し、 E_a がGaの蒸発の活性化エネルギーに
ほぼ一致する事が確認され、遷移線の挙動は、成長表面か
らのGa原子の再蒸発を考慮したGaと有効な窒素励起種

フラックス間のstoichiometryバランスで説明することが
できることがわかった^{80, 82)}。言い換えれば、遷移線上で
は、実効的にある一定のV/III比が実現していると考えら
れる。遷移線より上の領域では、エピ膜にGa dropletが生
じることから考えて、(1x1)領域はGa-rich、(4x1)領域はN-
richの条件となっていると考えられる。プラズマソースを
用いたMBE成長において、成長制御上最も大きな難点は、
実際に有効な窒素励起種の量を定量することができないこ
とである。それは、プラズマ内には多種の励起種が存在す
る上に中性励起種の量を測定することが極めて困難なため
である。今まで成長条件に関しては、Gaフラックス量と
成長速度の関係を求めて、その折れ曲がりの条件からGa-
rich, N-richの状態を判定するしかなく^{37, 43)}, 成長中にそ
の場で条件の診断を下すことはできなかった。しかるに、
表面再配列構造の遷移を観測すれば、遷移条件下では実効
的なV/III比が一定であるので、窒素励起種の量を直接測
らなくとも、遷移線を基準点としてV/III比を任意に設定
できることになる。事実上不可能であった窒素励起種の定
量が、表面上のV/III比という形ではあるが制御可能と
なって、エピ膜特性が基板温度やプラズマ条件、Gaフラッ
クス量に大きく依存する⁸³⁾ III族窒化物半導体エピ膜の
MBE成長制御において、極めて有効な手段となる。

この方法を用いて、成長条件をを制御したGaNエピタ
キシャル膜の特性を評価したところ、六方晶立方晶どちら
の場合も、遷移線上即ちstoichiometry条件で成長した膜
が最も良い特性を示すことが示された⁸⁴⁾。Fig.7に、遷移
線上、そのGa-rich側、N-rich側で成長した膜の低温フォ
トルミネッセンススペクトルを示す。遷移線上の試料が半
値幅も狭く強度も強い。移動度やX線回折半値幅による評
価でも遷移線上のものが最も良い値を示した。これらの結
果は、表面再配列構造をモニターすることによって、成長
の最適化が可能であることを意味する。

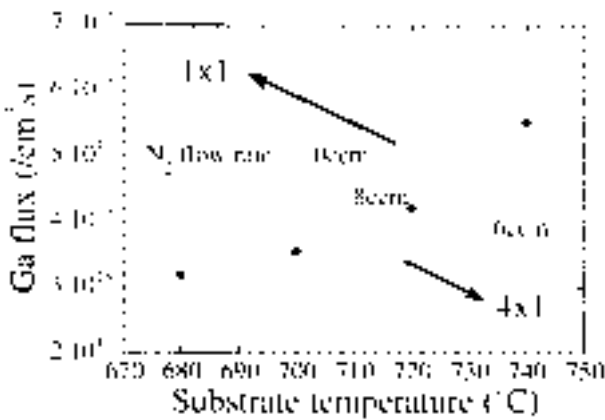


Fig.6 立方晶 GaN(001)/3C-SiC(001)表面の基板温度、
Gaフラックス強度に対する表面再配列構造の
相図。窒素プラズマソースの動作条件は一定。

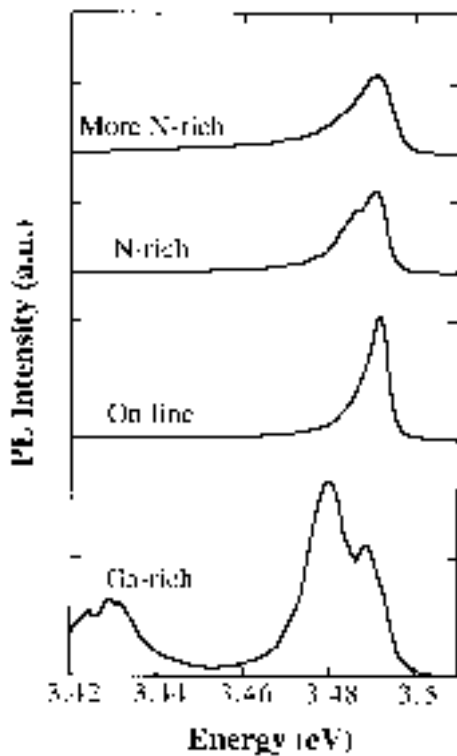


Fig.7 表面再配列構造の相図中, N-rich (2x2), 遷移線上, 及び Ga-rich (1x1)条件で成長したサファイア(0001)基板上六方晶 GaN エピ膜の PL スペクトル。

ところで, 立方晶 GaN(001)面の再配列構造は Table II に示すように, 同一材料の同じ面を見ているにもかかわらず, GaAs基板を用いた場合と 3C-SiC基板を用いた場合で異なっている。RHEED 観察によって, この違いは表面への残留 As の吸着によることが最近明らかにされた⁸⁵⁾。加えて, 残留 As 雰囲気は, 高温での平坦表面の維持や立方晶構造の優先的成長への寄与などのサーファクタント効果があることが示され, その効果を用いて立方晶 GaN エピ膜の特性を向上させる試みが報告されている⁸⁶⁾。

MBEにおける RHEEDの強度振動の観測は GaAs系の材料の成長で大きな役割を果たしてきたが, III 族窒化物の MBE 成長でもいくつかの報告がある^{25, 87-90)}。しかし, 振動の観測できる条件は GaAs系に比べて狭く, また膜質に最適の成長温度よりも低温域であり, 今後更なる研究が必要と思われる。

成長に関する kinetics については, 表面での III/V 比バランス或いは分解ガス反応という立場から, 特に NH₃を用いた研究で RHEEDの強度解析や脱離種の質量分析などの結果が報告され, 反応の解析が進みつつある^{29, 30, 91-93)}。成長時に原子状水素の添加によって成長速度が増大するといった結果も報告されている⁹⁴⁾。

2.5 混晶の成長, 及びドーピング

III 族窒化物の III-V 族化合物としての特徴を生かすには, AlGa_{1-x}N や InGa_{1-x}N 等の混晶の成長が不可欠である。MBE においても, これらの混晶の成長が 1980 年代の初期から試みられている。一般に III 族窒化物の混晶系では, As 系の材料に比べると成長温度が高く, また NH₃ とのガス反応の複雑さのため, 成長面での III 族元素の付着確率は 1 ではなく種類によって異なってくる。その結果, エピ膜の組成はフラックス量に単純に比例せず^{29, 40, 43, 95)}, その制御には各種成長条件を精密にコントロールする必要がある。各 III 族ソースのシャッターの開閉で擬似的に混晶を作製する試みもある⁹⁶⁾。

サファイア上への六方晶 AlGa_{1-x}N のエピタキシャル成長は, 1983 年に NH₃ を用いたものが報告され, 全混晶組成が成長できることや全組成域で直接遷移型であることが示された¹⁰⁾。最近では, Al 及び Ga の長周期のオーダリングが報告されている⁹⁷⁾。また, 6H-SiC 上のエピ膜についてもいくつか報告があり^{98, 99)}, Al 組成 0.1 のノンドープ膜で $7 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のキャリア密度が得られている。

InGa_{1-x}N について, MOCVD の高い成長温度では In の取り込みが抑制されることが知られているが, MBE では成長温度を MOCVD に比べて低くできる利点があり, そのエピ膜成長が盛んに調べられている^{16, 29, 43, 100)}。組成的には In 組成 0.5 以上のもも可能であるが, 0.5 を越えると特性が急激に悪化するようである¹²⁾。In 組成の高いものでは MOCVD と同様 In の相分離が観測されているが, GaN 膜で挟んだ極薄膜では In 組成 0.81 まで均一なものが得られている¹⁰¹⁾。

また, 立方晶エピ膜についても最近いくつかの報告がある。立方晶 AlGa_{1-x}N では, Al 組成が高まるにつれて六方晶が混ざりやすくなるが, 3C-SiC 上に Al 組成 0.51 までのものが実現され, 組成に応じた CL ピークのシフトが観測されている⁴⁰⁾。立方晶 InGa_{1-x}N でも成長温度 650 °C で In_{0.17}Ga_{0.83}N エピ膜の成長が確認されている^{102, 103)}。

n 型のドーピングには他の III-V 族化合物と同様, Si が広く使われている。ノンドープエピ膜の残留キャリア濃度が低減してきたこともあって, $10^{16}/\text{cm}^3 \sim 10^{20}/\text{cm}^3$ のキャリア濃度が実現されている¹⁰⁴⁾。ソースとしては固体 Si が一般的であるが, SiH₄ も用いられている。

p 型に関しては, Mg が通常のドーパントであるが, MOCVD で最もよく用いられるソースである bis-cyclopentadienyl-Mg (Cp₂Mg) はガス残留の問題からあまり用いられず, 主に金属 Mg が使われる。MBE においては, MOCVD に比べて成長温度が低くより多くの Mg の取り込まれること, H₂ が成長雰囲気にならないため MOCVD による Mg ドープ膜に必要なポストアニールが不要となること

Table 3 今までに報告されたノンドープ MBE 成長 GaN エピタキシャル膜の特性。(0002) 或いは (002) 回折の X 線ロックインカーブ幅、PL バンド端発光幅、室温移動度の値を示す。

structure ^{a)}	N source ^{b)}	substrate	A-XRC (min)	A-PL (meV)	μ _{room} (V _s)	reference
h	ECR N ₂	Al ₂ O ₃			200	114
h	ECR N ₂	Al ₂ O ₃	7.7(θ)	<5(5K)	230	115
h	ECR N ₂	Al ₂ O ₃	20(θ)	39(77K) ^{c)}	180	35
h	ECR N ₂	Al ₂ O ₃	10.5(2θ)	--	146	57
h	NH ₃	Al ₂ O ₃	9(θ)	--	100	24
h	ECR N ₂	Al ₂ O ₃	4.9(2θ)	29(77K)	--	78
h	NH ₃	Al ₂ O ₃	--	9(10K)	--	64
h	RF N ₂	Al ₂ O ₃	1.9(2θ)	--	--	116
h	NH ₃	Al ₂ O ₃	4.7(θ)	33(300K) ^{c)} 5.3(2K) ^{d)}	186	26
h	NH ₃	Al ₂ O ₃	7-8(θ)	5(1.2K)	220	29
h	RF N ₂	Al ₂ O ₃	8-18(θ)	9(4K)	<200 330(5)	43
h	RF N ₂	Al ₂ O ₃	--	8-9(4K)	320	117
h	RF N ₂	Al ₂ O ₃	3.7(2θ)	--	90	42
h	RF N ₂	Al ₂ O ₃	0.85(2θ)	--	--	63
h	ECR N ₂	6H-SiC	13.8(θ)	--	120	34
h	ECR N ₂	6H-SiC	10(2θ)	5(5K)	--	73
h	ECR N ₂	6H-SiC	5.2(θ)	<5(5K)	580	115
h	ECR N ₂	6H-SiC	9(θ)	--	130	98
h	NH ₃	GaN	--	0.5(1.2K)	--	29
h	RF N ₂	GaN/6H-SiC	2.5(θ)	4.4(1.2K)	--	33
h	NH ₃	ZnO	--	3(1.2K)	--	118
h	ECR N ₂	Si	22(θ)	23(10K)	--	119
h	RF N ₂	Si	--	2(4K)	--	120
e	ECR N ₂	GaAs	96(θ)	--	--	74
e	DMH ₂	GaAs	55(2θ)	--	--	49
e	ECR N ₂	GaAs	48(θ)	--	--	75
e	microwave NH ₃	GaAs	28(2θ)	--	--	50
e	RF N ₂	GaAs	21(2θ) ^{e)}	--	--	121
e	N ₂	GaAs	23(2θ)	--	--	46
e	microwave NH ₃	GaAs	24(2θ)	20(1.2K)	--	122
e	RF N ₂	GaAs	35(2θ)	--	--	123
e	ECR N ₂	GaAs	26(2θ)	--	--	48
e	RF N ₂	GaAs	--	2(1.2K)	--	124
e	RF N ₂	GaP	35(2θ)	--	--	125
e	microwave N ₂	3C-SiC	--	--	--	125
e	RF N ₂	3C-SiC	50(θ)	185(7.5K)	--	77
e	microwave NH ₃	3C-SiC	24(2θ)	--	--	50
e	RF N ₂	3C-SiC	40(2θ)	--	760	126
e	ECR N ₂	3C-SiC	16(2θ)	19(1.2K)	--	48
e	ECR N ₂	3C-SiC	--	73(300K) ^{e)}	--	84
e	RF N ₂	3C-SiC	9(2θ)	--	--	40
e	N ₂	MgO	3.5(2θ) 28(θ)	--	30-40	76
e	ECR N ₂	Si	31(2θ) ^{e)} 60(θ)	--	--	45

a) h = hexagonal, e = cubic. b) H₂ = hydrazine, DMH₂ = dimethylhydrazine. ECR = electron cyclotron resonance plasma. RF = radio frequency plasma. c) 2θ and θ in parentheses denote values measured in θ-2θ and θ scan modes, respectively. ? denotes unknown. * denotes values estimated from figures in the literatures.

等の期待があり,盛んに研究されており^{24, 27, 43, 75, 105-110}),アニール無しで $10^{17} \sim 10^{18} / \text{cm}^3$ の値が報告されている。また, Mgの他に $\text{Be}^{111, 112}$ や CCl_4^{113} などもp型ドーパントとして試みられているが, Oなどの同時ドーピングが必要であったりして, 今後の更なる研究が望まれる。

§ 3 MBEエピタキシャル膜の特性

真空中でエピ成長に使えるほどの有効な窒素源が無かったため, MBE成長Ga_{0.5}Nエピ膜の特性は, 長らくMOCVD成長膜に比べて劣っていた。しかし, 最近の成長技術やNソースの開発で, ここ数年の特性の向上は目覚ましい。

Table 3に今までに報告された六方晶及び立方晶Ga_{0.5}Nエピ膜の特性を記す。六方晶結晶に関して, 窒素源としてNH₃を用いた場合もプラズマソースを用いた場合も, (0002) X線回折幅で数 arcmin, 低温での発光幅で数 meVのものが得られる様になってきており, DH構造で光励起の誘導放出も観測されて¹²⁷⁻¹³⁰), 構造的には通常のMOCVD成長膜と同等, 光学的にも遜色無いレベルに近づいてきていると考えられる。ただ, 移動度に代表される電気的特性は, MOCVD膜では500 cm²/Vs程度のものが比較的容易に得られるのに対し, MBE膜では最高で320 cm²/Vs¹¹⁷(ICNS'98で400 cm²/Vsという値がLate Newsで報告された。SiC基板を用いた報告の一部に高移動度の結果があるが, 基板伝導の検討が必要。), 通常200 cm²/Vs以下のものしか得られていない。また, キャリア濃度としては $10^{15} / \text{cm}^3$ 台以下のエピ膜も得られるが, 通常の挙動と違ってそのようなエピ膜では移動度が数10 cm²/Vs以下に減少し, 補償比が極めて高い状態になっていることが示唆される。Hall効果の温度変化等に基づいて補償センターの解析が試みられ^{131, 132}), 転位に起因する散乱中心で移動度の低下を説明するモデルが提案されているが¹⁰⁴), 低移動度の原因を突き止めてそれをなくす努力が今後のMBE成長膜に対する課題の一つである。

AlGa_{0.5}Nエピ膜については, エピタキシャル成長自体にはそれ程問題はなく, 六方晶AlNエピ膜も得られているが, Al組成が高まるにつれてバンドギャップの増大, 及び深い準位の発生で抵抗率が増大し伝導性を得るのが困難になる。一方, InGa_{0.5}Nエピ膜ではMOCVD成長膜と同様組成不均一の制御が重要で, より一層の研究が望まれる。

III族窒化物のもう一方の構造である立方晶結晶については, 非平衡相であるためかMBEが研究の主体となっている。やはりここ数年のエピ膜の品質向上が著しいが, 現在のところMBE成長膜とMOCVD成長膜に品質の差はそれ程見られず, 共にデバイス品質までには至っていないのが現状である。特に電気特性の評価が進んでおらず, 立方

晶結晶に関しては更なる品質の向上が急務である。

§ 4 MBEエピタキシャル膜を用いたデバイス応用

現在のところ, 短波長発光デバイスに代表されるIII族窒化物を用いたデバイス応用の研究は, MOCVD成長膜を用いたものが主流である。結晶成長の研究がMOCVDを中心に進展してエピ膜の特性が優っていたためであるが, 最近のMBE成長膜の特性向上を反映して, MBE成長膜を用いたデバイスの試作が報告されるようになってきた。MBEでは組成やドーピングプロファイルの急峻な制御が得意であり, ポストアニール処理無しでp型が得られる利点と相まって, MOCVD成長膜では難しいデバイス構造実現への期待が大きい。

MBE成長膜を用いた最初のもは, p-n接合タイプのLEDである¹⁰⁷)。この報告でMBE成長膜のポテンシャルが実証され, その後のデバイス構造やデバイスプロセスの改善で特性も向上している^{29, 133-135})。また, 光検出器¹³⁶⁻¹³⁸)やGa_{0.5}N/InGa_{0.5}N或いはAlGa_{0.5}N/GaN DH構造のLED^{43, 116, 117, 134, 139})なども試作されている。更に, 光デバイスのみならず, 電子デバイスとしても, schottkyダイオード¹⁴⁰)やAlGa_{0.5}N/GaN変調ドープ構造の2次元電子ガスを使ったMODFET^{141, 142})なども作製されており, schottkyダイオードの逆耐圧400V, MODFETでtrans conductance 186mS/mm(ゲート長2mm), 最大ドレインソース電流490mA/mm, 耐圧90Vなど, かなりの性能が実証されている。今後, 各種のデバイスがMBE成長膜でも試作されてくるものと期待される。

§ 5 まとめ

MBEによるIII族窒化物エピタキシャル成長について, 現状の技術レベル及び解決されるべき課題を紹介した。成長方法及び成長技術の進展で, MOCVD成長膜に比べて劣っていたエピ膜品質がここ数年急速に向上してきた。構造的・光学的にはMOCVD成長膜と同程度のものが得られるようになりつつあり, いくつかのデバイス構造が試作されているが, MBEの特徴を生かしたデバイス構造のためには, 電気的特性の更なる向上と混晶及びヘテロ系での進展が重要であると考えられる。

参考文献

- 1) S. Nakamura, G. Fasol: *The Blue Laser Diode*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997).

- III族窒化物に関する総説としてたとえば2)-7)の様なものがある。
- 2) R.F. Davis, Z. Sitar, B.E. Williams: J. Mat. Sci. Eng., B1 (1988) 77.
 - 3) R. F. Davis: Proc. IEEE, 79 (1991) 702.
 - 4) S. Strite, H. Morkoç: J. Vac. Sci. Technol., B10 (1992) 1237.
 - 5) M.J. Paisley, R.F. Davis: J. Cryst. Growth, 127 (1993) 136.
 - 6) H. Morkoç, S. Strite, G.G. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns: J. Appl. Phys., 76 (1994) 1363.
 - 7) I. Akasaki, H. Amano: Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) 5393.
 - 8) S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda: Appl. Phys. Lett., 26 (1975) 461.
 - 9) H. Gotoh, T. Suga, H. Suzuki, M. Kimata: Jpn. J. Appl. Phys., 20 (1981) L545.
 - 10) S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda: J. Appl. Phys., 53 (1982) 6844.
 - 11) C.R. Abernathy, J.D. Mackenzie, S.R. Bharatan, K.S. Jones, S.J. Pearton: J. Vac. Sci. Technol. A13 (1995) 716.
 - 12) C.R. Abernathy, J.D. Mackenzie, S.M. Donovan: J. Cryst. Growth: 178 (1997) 74.
 - 13) S. Yoshida, S. Misawa, Y. Fujii, S. Tanaka, H. Hayakawa, S. Gonda: J. Vac. Sci. Technol., 16 (1979) 990.
 - 14) J.D. Mackenzie, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, R.G. Wilson, K.S. Jones, V. Krishnamoorthy, S. Bharatan: Appl. Phys. Lett., 67 (1995) 253.
 - 15) J.D. Mackenzie, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, R.G. Wilson: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 344 (1995) 55.
 - 16) J.D. Mackenzie, C.R. Abernathy, G.T. Muhr: J. Cryst. Growth, 164 (1996) 143.
 - 17) H. Okumura, S. Misawa, S. Yoshida: Appl. Phys. Lett., 59 (1991) 1058.
 - 18) H. Tsuchiya, T. Okahisa, F. Hasegawa, H. Okumura, S. Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys., 33 (1994) 1747.
 - 19) H. Tsuchiya, A. Takeuchi, M. Kurihara, F. Hasegawa: J. Cryst. Growth, 152 (1995) 21. MMHy
 - 20) C.R. Kingsley, T.J. Whitaker, A.T.S. Wee, R.B. Jackman, J.S. Foord: Mat. Sci. Eng., B29 (1995) 78.
 - 21) D.B. Oberman, H. Lee, W.K. Götz, J.S. Harris, Jr.: J. Cryst. Growth, 150 (1995) 912.
 - 22) D.G. Chetkine, L.P. Fu, G.D. Gilliland, Y. Chen, S.E. Ralph, K.K. Bajaj, Y. Bu, M.C. Lin, F.T. Bacalzo, S.R. Stock: J. Appl. Phys., 81 (1997) 2197.
 - 23) N.E. Lee, R.C. Powell, Y.W. Kim, J.E. Green: J. Vac. Sci. Technol., A13 (1995) 2293.
 - 24) Z. Yang, L.K. Li, W.I. Wang: Appl. Phys. Lett., 67 (1995) 1686.
 - 25) Y. Moriyasu, H. Goto, N. Kuze, M. Matsui: J. Cryst. Growth, 150 (1995) 916.
 - 26) W. Kim, Ö. Aktas, A.E. Botchkarev, A. Salvador, S.N. Mohammad, H. Morkoç: J. Appl. Phys., 79 (1996) 7657.
 - 27) M. Kamp, M. Meyer, A. Pelzmann, A. Thies, H.Y. Chung, H. Sternschulte, O. Marti, K.J. Ebeling: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 395 (1996) 135.
 - 28) N. Grandjean, M. Leroux, M. Lüüget, J. Massies: Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 240.
 - 29) Kamp, M. Mayer, A. Pelzmann, K.J. Ebeling: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 449 (1997) 161.
 - 30) R. Held, D.E. Crawford, A.M. Johnston, A.M. Dabiran, P.I. Cohen: J. Electron. Mat., 26 (1997) 272.
 - 31) 菅井秀郎: 応用物理, 63 (1994) 559.
 - 32) S.H. Cho, T. Maruyama, K. Akimoto: *Proc. Topical Workshop on III-V Nitrides (Nagoya, 1995)* p.355.
 - 33) W.C. Hughes, W.H. Rowland, Jr., M.A.L. Johnson, S. Fujita, J.W. Cook, Jr., F. Schetzina: J. Vac. Sci. Technol., B13 (1995) 1571.
 - 34) M.E. Lin, B. Sverdlov, H. Morkoç: J. Appl. Phys., 74 (1993).
 - 35) R.J. Molner, T.D. Moustakas: J. Appl. Phys., 76 (1994) 4587.
 - 36) R.J. Molner, R. Singh, T.D. Moustakas: J. Electron. Mat., 24 (1995) 275.
 - 37) A. Botchkarev, A. Salvador, B. Sverdlov, J. Myoung, H. Morkoç: J. Appl. Phys., 77 (1995) 4455.
 - 38) S.H. Cho, U. Tanaka, K. Hata, T. Maruyama, K. Akimoto: Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1996) L644.
 - 39) H. Kajiyama, K. Kimura, H. Okumura, R. Katsumi, Y. Nakada, T. Yao, M. Ozeki, Y. Murata: *Proc. Topical Workshop on III-V Nitrides (Nagoya, 1995)* p.377.
 - 40) H. Okumura, H. Hamaguchi, T. Koizumi, K. Balakrishnan, Y. Ishida, M. Arita, S. Chichibu, H. Nakanishi, T. Nagatomo, S. Yoshida: *Proceedings of 2nd Int. Conf. Nitride Semiconductors (Tokushima, 1997)* Tu1-3 p.198, to be published in J. Cryst. Growth.
 - 41) T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, S.J. Berkowitz: J. Appl. Phys., 71 (1992) 4933.
 - 42) N. Fujita, M. Yoshizawa, K. Kushi, H. Sasamoto, A. Kikuchi, K. Kishino: *Proceedings of 2nd Int. Conf. Nitride Semiconductors (Tokushima, 1997)* P2-53 p.342, to be published in J. Cryst. Growth.
 - 43) H. Riechert, R. Averbek, A. Graber, M. Schienle, U. Strauß, H. Tews: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 449 (1997) 149.
 - 44) R.C. Powell, N.E. Lee, J.E. Greene: Appl. Phys. Lett., 60 (1990) 2505.

- 45) R.C. Powell, N.E. Lee, Y.W. Kim, J.E. Greene: J. Appl. Phys., 73 (1993) 189.
- 46) Z.Q. He, X.M. Ding, X.Y. Hou, X. Wang: Appl. Phys. Lett., 64 (1994) 315.
- 47) T.C.Fu, N. Newman, E. Jones, J.S. Chan, X. Liu, M.D. Rubin, N.W. Cheung, E.R. Weber: J. Electron. Mat., 24 (1995) 249.
- 48) H. Okumura, K. Ohta, G. Feuillet, K. Balakrishnan, S. Chichibu, H. Hamaguchi, P. Hacke, S. Yoshida: J. Cryst. Growth, 178 (1997) 113.
- 49) H. Okumura, S. Misawa, S. Yoshida: Appl. Phys. Lett., 59 (1991) 1058
- 50) H. Okumura, S. Miwasa, T. Okahisa, S. Yoshida: J. Cryst. Growth, 136 (1994) 361.
- 51) K. Balakrishnan, G. Feuillet, K. Ohta, H. Hamaguchi, H. Okumura, S. Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) 6221.
- 52) H. Okumura, H. Hamaguchi, T. Koizumi, K. Balakrishnan, Y. Ishida, M. Arita, S. Chichibu, H. Nakanishi, T. Nagatomo, S. Yoshida: *Proceedings of 2nd Int. Conf. Nitride Semiconductors (Tokushima, 1997)* P1-50 p.132, to be published in J. Cryst. Growth.
- 53) Y. Chiba, Y. Shimizu, T. Tominari, S. Hokuto, Y. Nanishi: *Proceedings of 2nd Int. Conf. Nitride Semiconductors (Tokushima, 1997)* P2-43 p.322, to be published in J. Cryst. Growth.
- 54) S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda: Appl. Phys. Lett., 42 (1983) 427.
- 55) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1986) 353.
- 56) T.D. Moustakas, T. Lei, R.J. Molnar: Physica, B185 (1993) 36.
- 57) S.H. Cho, H. Sakamoto, K. Akimoto, Y. Okada, M. Bawabe: Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) L236.
- 58) A.J. Steckl, J. Devrajan, C. Tran, R.A. Stall: Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 2264.
- 59) N.P. Kobayashi, J.T. Kobayashi, P.D. Dapkus, S.-J. Choi, A.E. Bond, X. Zhang, D.H. Rich: Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 3569.
- 60) J. Cao, D. Pavlidis, A. Eisenbach, A. Philippe, C. Bru-Chevallier, G. Guillot: Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 3880.
- 61) L. Wang, X. Liu, Y. Zan, J. Wang, D. Wang, D.-C. Lu, Z. Wang: Appl. Phys. Lett., 72 (1998) 109.
- 62) C. Heinlein, J. Grepstad, T. Berge, H. Riechert: Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 341.
- 63) K. Balakrishnan, H. Okumura, S. Yoshida: *Proceedings of 2nd Int. Conf. Nitride Semiconductors (Tokushima, 1997)* W2-2 p.402, to be published in J. Cryst. Growth.
- 64) N. Grandfean, J. Massies, M. Leroux: Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 2071.
- 65) P. Hill, D.I. Westwood, L. Haworth, J. Lu, J.E. Macdonald: J. Vac. Sci. Technol., B15 (1997) 1133.
- 66) Z. Sitar, L.L. Smith, R.F. Davis: J. Cryst. Growth, 14 (1994) 11.
- 67) E.J. Tarsa, B. Heying, X.H. Wu, P. Fini, S.P. DenBaars, J.S. Speck: J. Appl. Phys., 82 (1997) 5472.
- 68) L.T. Romano, T.H. Myers: Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 3486.
- 69) B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, J.L. Rouvière, N. Pelekanos: *Abstract of Int. Conf. Silicon Carbide, III-nitrides and Related Materials-1997 (Sweden, 1997)* Tu4a-3, p.168, to be published in Institute of Physics Conference Series.
- 70) G. Feuillet, B. Daudin, F. Widmann, J.L. Rouvière, M. Arlery: *Proceedings of 2nd Int. Conf. Nitride Semiconductors (Tokushima, 1997)* F2-5 p.498, to be published in J. Cryst. Growth.
- 71) M. Yoshizawa, A. Kikuchi, M. Mori, N. Fujita, K. Kishino: Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) L459.
- 72) X.-Q. Shen, S. Tanaka, S. Iwai, Y. Aoyagi: Appl. Phys. Lett., 72 (1998) 344
- 73) M.E. Lin, S. Strite, A. Agarwal, A. Salvador, G.L. Zhou, N. Teraguchi, A. Rockett, H. Morkoç: Appl. Phys. Lett., 62 (1993) 702.
- 74) S. Strite, J. Ruan, Z. Li, N. Manning, A. Salvador, H. Chen, D. J. Smith, W. J. Choyke, H. Morkoç: J. Vac. Sci. Technol., B9 (1991) 1924.
- 75) M. E. Lin, G. Xue, G. L. Zhou, J. E. Greene, H. Morkoç: Appl. Phys. Lett., 63 (1993) 932.
- 76) R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim, J. E. Greene: J. Appl. Phys., 73 (1993) 189.
- 77) H. Liu, A. C. Frenkel, J. G. Kim, R. M. Park: J. Appl. Phys., 74 (1993) 6124.
- 78) K. Iwata, H. Asahi, S. J. Yu, K. Asami, M. Fujita, S. Gonda: Jpn. J. Appl. Phys., 35 (1996) L289.
- 79) Brandt, H. Yang, B. Jenichen, Y. Suzuki, L. Däweritz, K. H. Ploog: Phys. Rev., B52 (1995) R2253.
- 80) Hacke, G. Feuillet, H. Okumura, S. Yoshida, Appl. Phys. Lett. 69, 2507 (1996).
- 81) D.Schikora, M. Hankeln, D.J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow, F. Hennenberger: Phys. Rev., B54 (1996) R8381.
- 82) G. Feuillet, P. Hacke, H. Okumura, H. Hamaguchi, K. Ohta, K. Balakrishnan, S. Yoshida: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 449 (1997) 257.
- 83) S.H. Cho, T. Maruyama, K. Akimoto: Jpn. J. Appl. Phys., 34

- (1995) L1575.
- 84) H. Okumura, K. Balakrishnan, G. Feuillet, K. Ohta, H. Hamaguchi, S. Chichibu, Y. Ishida, S. Yoshida: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 449 (1997) 435.
- 85) G. Feuillet, H. Hamaguchi, K. Ohta, P.L. Hacke, H. Okumura, S. Yoshida: *Appl. Phys. Lett.*, 70 (1997) 1025.
- 86) H. Okumura, H. Hamaguchi, K. Ohta, G. Feuillet, K. Balakrishnan, Y. Ishida, S. Chichibu, H. Nakanishi, T. Nagatomo, S. Yoshida: *Abstract of Int. Conf. Silicon Carbide, III-nitrides and Related Materials-1997 (Sweden, 1997)* Tu4a-1, p.164, to be published in Institute of Physics Conference Series.
- 87) L.K. Li, Z. Yang, W.I. Wang: *Electron. Lett.*, 31 (1995) 2127.
- 88) Z. Yang, L.K. Li, W.I. Wang: *J. Vac. Sci. Technol.*, B14 (1996) 2354.
- 89) N. Grandjean, J. Massies: *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 1816.
- 90) B. Daudin, F. Widmann: *J. Cryst. Growth*, 182 (1997) 1.
- 91) S. Guha, N.A. Bojarczuk, D.W. Kisker: *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 2879.
- 92) H. Liu, J.G. Kim, M.H. Ludwig, R.M. Park: *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 347.
- 93) M. Mesrine, N. Grandjean, J. Massies: *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 350. NH3
- 94) Z. Yu, S.L. Buczkowski, N.C. Giles, T.H. Myers: *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 2731.
- 95) J.R. Jenny, E. Van Nostrand, R. Kaspi: *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 85.
- 96) A. Kikuchi, M. Yoshizawa, M. Mori, N. Fujita, K. Kushi, H. Sasamoto, K. Kishino: *Proceedings of 2nd Int. Conf. Nitride Semiconductors (Tokushima, 1997)* P1-1 p.36, to be published in *J. Cryst. Growth*.
- 97) D. Korakakis, K.F. Ludwig, Jr., T.D. Moustakas: *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 72.
- 98) S. Sinharoy, G. Augustine, L.B. Rowland, A.K. Agarwal, R.L. Messham, M.C. Driver, R.H. Hopkins: *J. Vac. Sci. Technol.*, A14 (1996) 896.
- 99) D. Brunner, H. Angerer, E. Bustarret, F. Freudenberg, R. Ier, R. Dimitrov: *J. Appl. Phys.*, 82 (1997) 5090.
- 100) R. Singh, T.D. Moustakas: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 395 (1996) 163.
- 101) R. Singh, D. Doppalapudi, T.D. Moustakas: *Appl. Phys. Lett.*, 70 (1997) 1089.
- 102) J.R. Müllhäuser, B. Jenichen, M. Wassermeier, O. Brandt, K.H. Ploog: *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 909.
- 103) B. Yang, O. Brandt, B. Jenichen, J. Müllhäuser, K.H. Ploog: *J. Appl. Phys.*, 82 (1997) 1918.
- 104) H.M. Ng, D. Doppalapudi, D. Korakakis, R. Singh, T.D. Moustakas: *Proceedings of 2nd Int. Conf. Nitride Semiconductors (Tokushima, 1997)* M1-3 p.10, to be published in *J. Cryst. Growth*.
- 105) T.D. Moustakas, R.J. Molnar: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 281 (1993) 753.
- 106) C. Wang, R.F. Davis: *Appl. Phys. Lett.*, 63 (1993) 990.
- 107) R.J. Molnar, R. Singh, T.D. Moustakas: *Appl. Phys. Lett.*, 66 (1995) 268.
- 108) W. Kim, A. Salvador, A.E. Eotchkarev, O. Aktas, S.N. Mohammad, H. Morkoç: *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 559.
- 109) J.M. Myoung, K.H. Shim, C. Kim, O. Gluschenkov, K. Kim, S. Kim, D.A. Turnbull, S.G. Bishop: *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 2722.
- 110) S. Guha, N.A. Bojarczuk, F. Cardone: *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 1685.
- 111) O. Brandt, H. Yang, H. Kostial, K.H. Ploog: *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 2707.
- 112) A. Salvador, W. Kim, Ö. Aktas, A. Botchkarev, Z. Fan, H. Morkoç: *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 2692.
- 113) C.R. Abernathy, J.D. Mackenzie, S.J. Pearton, W.S. Hobson: *Appl. Phys. Lett.*, 66 (1995) 1969.
- 114) R.J. Molner, T. Lei, T. Moustakas: *Appl. Phys. Lett.*, 62 (1993) 72.
- 115) M.E. Lin, B. Sverdlov, G.L. Zhou, H. Morkoç: *Appl. Phys. Lett.*, 62 (1993) 3479.
- 116) J.M. Van Hove, G. Carpenter, E. Nelson, A. Wowchak, P.P. Chow: *J. Cryst. Growth*, 164 (1996) 154.
- 117) H. Riechert, R. Averbek, U. Barnhöfer, A. Graber, H. Tews: *Proceedings of 2nd Int. Conf. Nitride Semiconductors (Tokushima, 1997)* M2-8 p.30, to be published in *J. Cryst. Growth*.
- 118) F. Hamdani, A. Botchkarev, W. Kim, H. Morkoç, M. Yeadon, J.M. Gibson, S.-C.T. Tsen, D. Smith, D.C. Reynolds, D.C. Look, K. Evans, C.W. Litton, W.C. Mitchel, P. Hemenger: *Appl. Phys. Lett.*, 70 (1997) 467.
- 119) A. Ohtani, K.S. Stevens, R. Beresford: *Appl. Phys. Lett.*, 65 (1994) 61.
- 120) M.A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Monroy, F.J. Sanchez, F. Calle, E. Munoz, R. Beresford: *J. Cryst. Growth*, 183 (1998) 23.
- 121) A. Kikuchi, H. Hoshi, K. Kishino: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 (1994) 688.
- 122) H. Okumura, S. Yoshida, T. Okahisa: *Appl. Phys. Lett.*, 64 (1994) 2997.
- 123) T. S. Cheng, L.C. Jenkins, S. E. Hooper, C. T. Foxon, J. W.

- Orton, D. E. Lacklison: Appl. Phys. Lett., 66 (1995) 1509.
- 124) D.J. As, F. Schmilgus, C. Wang, B. Schottker, D. Schikora, K. Lischka: Appl. Phys. Lett., 70 (1997) 1311.
- 125) M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill, R. F. Davis: J. Vac. Sci. Technol., A7 (1989) 701.
- 126) J. G. Kim, A. C. Frenkel, H. Lie, R. M. Park: Appl. Phys. Lett., 65 (1994) 91.
- 127) K. Yung, J. Yee, J. Koo, M. Rubin, N. Newman, J. Ross: Appl. Phys. Lett., 64 (1994) 1135.
- 128) T.J. Schimidt, X.H. Yang, S. Shan, J.J. Song, A. Salvador, W. Kim, O. Aktas, A. Botchkarev, H. Morkoç: Appl. Phys. Lett., 68 (1996) 1820.
- 129) R.L. Aggarwal, P.A. Maki, R.J. Molnar, X.-L. Liao, I. Melngailis: J. Appl. Phys., 79 (1996) 2148.
- 130) O. Gluschenkov, J.M. Myoung, K.H. Shim, K. Kim, Z.G. Figen, J. Gao, J. Eden: Appl. Phys. Lett., 70 (1997) 811.
- 131) R.J. Molnar, T. Lei, T.D. Moustakas: Appl. Phys. Lett., 62 (1993) 72.
- 132) D.C. Look, D.C. Reynolds, W. Kim, Ö. Aktas, A. Botchkarev, A. Salvador, H. Morkoç: J. Appl. Phys., 80 (1996) 2960.
- 133) R.P. Vaudo, I.D. Goepfert, T.S. Moustakas, D.M. Beyea, T.J. Frey, K. Meehan: J. Appl. Phys., 79 (1996) 2779.
- 134) M. Mayer, A. Pelzmann, C. Kirchner, M. Schauler, F. Eberhard, M. Kamp, P. Unger, K.J. Ebeling: *Proceedings of 2nd Int. Conf. Nitride Semiconductors (Tokushima, 1997)* F3-6 p.512, to be published in J. Cryst. Growth.
- 135) N. Grandjean, J. Massies, M. Leroux, P. Lorenzini: Appl. Phys. Lett., 72 (1998) 82.
- 136) J.M. Van Hove, R. Hickman, J.J. Klaassen, P.P. Chow: Appl. Phys. Lett., 70 (1997) 2282.
- 137) G.Y. Xu, A. Salvador, W. Kim, Z. Fan, C. Lu, H. Tang, H. Morkoç: Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 2154.
- 138) A. Osinsky, S. Gangopadhyay, J.W. Yang, R. Gaska, D. Kuksenkov, H. Temkin, I.K. Shmagin, Y.C. Chang, J.F. Muth, R. M. Kolbas: Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 551.
- 139) S. Guha, N. A. Bojarczuk: Appl. Phys. Lett., 72 (1998) 415.
- 140) J.M. Van Hove, G.J. Cosimini, E. Nelson, A. Wowchak, P.P. Chow: J. Cryst. Growth, 150 (1995) 908.
- 141) Z. Fan, S.N. Mohammad, Ö. Aktas, A.E. Botchkarev, A. Salvador, H. Morkoç: Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 1229.
- 142) Ö. Aktas, Z.F. Fan, S.N. Mohammad, A.E. Botchkarev, H. Morkoç: Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 3872.

(1999.2.12 受付)