

希土類元素ドーピングによる高品質 GaN 系微傾斜表面の作製と 高密度原子ステップを利用した高機能デバイスの開発

大阪大学 大学院工学研究科 市川修平

Growth Control of Vicinal GaN Surfaces Using Rare-earth Doping Technique
towards Highly Efficient Optical Devices

Shuhei Ichikawa

Graduate School of Engineering, Osaka University

窒化物半導体は、発光ダイオード(LED)やレーザーダイオードなどの光デバイス応用に
加えて、次世代の高耐圧・高周波デバイスなど電子デバイス応用も積極的に推進されてい
る。しかしながら、現状のヘテロエピタキシャル膜中では、転位密度が 10^9 cm^{-2} 程度と非
常に高いことが一つの課題となっている。一方で、従来の結晶成長面である(0001)面から
僅かに微傾斜した表面を有する基板上に結晶成長を行うことで、表面平坦性は悪化するも
の、窒化物半導体中の転位密度低減が可能であることが知られている。昨年度までの成
果により、希土類元素である Eu を GaN に添加した中間層を導入することで、微傾斜基
板上の成長時に生じるステップバンチング現象を抑制し、転位密度を低減しつつきわめて
表面平坦性の高い膜の作製に成功した。今年度は、Eu 添加による表面平坦化のメカニズ
ムの解明に取り組みつつ、平坦化後の膜上に InGaN/GaN 量子井戸構造を作製し、試料の
発光特性の評価を試みた。

Nitride semiconductors have recently attracted attentions for use in optical and electronic
devices. However, the current devices based on GaN and the related alloys cannot perform
at their full potential as high as we expected due to the high density of lattice defects in the
crystals. In many cases, nitride devices are heteroepitaxially fabricated on different types of
materials (sapphire, SiC and Si), and the heteroepitaxial layers have high density of
threading dislocations (TDs) due to the large lattice mismatch between substrates and GaN.

In this work, we demonstrate that Eu-doping during the growth of vicinal (0001) GaN can
completely eliminate the macrosteps and forms high quality crystal with low TD density.
The macrostep-elimination originates from Eu incorporation at macrostep edges and
depression effect on macrostep propagation. Furthermore, we also find that the surface-
control epitaxy on vicinal substrates maintains even during the growth of InGaN/GaN
quantum well structures. Towards device application, we investigate optical characteristics of
the InGaN/GaN quantum wells on vicinal substrates.

1. はじめに

窒化ガリウム(GaN)をはじめとした III-V 族窒化物半導体は、発光ダイオード(LED)や
レーザーダイオード(LD)などの光デバイス応用¹⁾に加えて、近年では Si に代わる次世代

の高耐圧・高周波デバイスなど電子デバイス応用も積極的に推進されている²⁾。しかしながら、発光デバイスでは内部電界の影響や結晶性の悪化により緑色から長波長領域での発光効率が低いこと³⁾、電子デバイスでは欠陥準位への電子捕獲によって形成される電界が出力電流を低下させる等、課題が山積しており、材料本来の高いポテンシャルを活かしきれていない実情にある。窒化物半導体デバイスの特性改善に向けて大きな障害の一つとなっているのは、他材料と比較しても桁違いに高い結晶欠陥密度(とくに転位密度)である。現行の窒化物半導体デバイスは、光デバイスではサファイア基板、横型高電子移動度トランジスタ等ではSiCやSi基板など、異種基板上に作製されることが多いが、基板とエピタキシャル膜の間の格子不整合度が大きいことから、ヘテロエピタキシャル膜中には 10^9 cm^{-2} 程度の高密度の転位が発生する⁴⁾。これら転位の発生に伴って各種デバイス特性が著しく劣化することが指摘されている。本研究では、窒化物半導体膜中の転位密度低減を目指すうえで、従来の結晶成長面である(0001)面から僅かに微傾斜した表面を有する基板上に結晶成長を行う手法を採用する。微傾斜基板上的エピタキシャル膜では、転位密度の低減が期待できる⁵⁾一方で、表面に形成される原子ステップの間隔が極端に短くなるために、表面が不安定化してステップバンチング現象を生じる⁶⁾。結果として表面には巨大なマクロステップ構造が形成される(図1)。このマクロステップは、ステップ端での不純物濃度の差異や混晶組成の不均一性を誘起することから⁷⁾、デバイス特性を劣化させることが報告されており、微傾斜基板上のデバイス作製の進捗を妨げてきた。

昨年度までの研究において、GaN結晶成長時に希土類元素であるEuをin-situ添加した中間層を導入することで、上部に成長させる無添加GaN層の成長モード変化と圧縮歪み開放を促進し、微傾斜基板上の表面マクロステップを完全に除去することに成功した。試料最表面において原子レベルで平坦な膜を得るとともに、高い結晶品質と平坦性を維持したままpn伝導度制御も可能であることを見出した。今年度は、Eu添加時の成長モード変化のメカニズムを蛍光顕微鏡と光学顕微鏡の複合評価によって明らかにすることを試みた。また、本技術のLEDへの適用を鑑み、表面平坦化後にInGaN/GaN量子井戸構造を作製し、表面平坦性が維持されつつ光学特性の向上が見込めるかを検討することを目的とした。

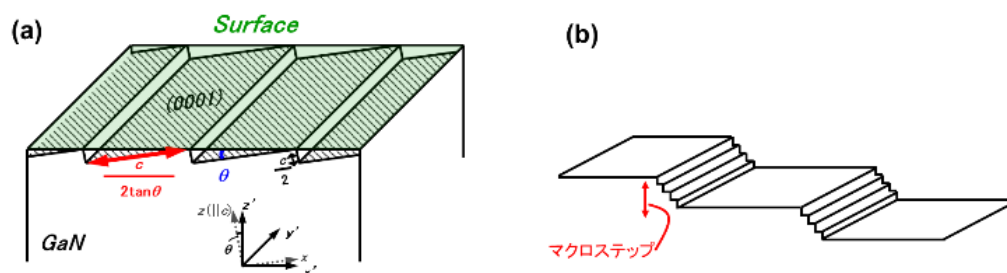


図1: (a) 表面の原子ステップ構造 (b) ステップバンチングによるマクロステップ形成。

2. Eu添加GaN中間層導入による表面平坦化メカニズム

(0001)から m 軸方向に $0.15 \sim 2^\circ$ オフを有する微傾斜サファイア基板上に、有機金属気相成長法(MOVPE)によりアンドープのGaN(ud-GaN)を $2 \mu\text{m}$ 成長した。その後、表面平坦化のための中間層としてEu添加GaN(GaN:Eu)層を 40 nm 成長し、キャップ層として

再度 ud-GaN 層を 40~1000 nm 成長した。成長中は、波長 633 nm のレーザー照射下における表面反射率をその場観察することで、表面平坦化挙動を確認した。さらに、各試料について成長後の表面を光学顕微鏡により観察した。

結果を図 2 に示す。図より、初期の ud-GaN 成長時において、微傾斜基板上的成長では、オフ角を有さない on-axis 基板上的試料よりも平均的な反射率が低いことが分かる。これは微傾斜表面に形成されたマクロステップに起因して反射率が低下しているためと考えられる。一方で、GaN:Eu 中間層成長を経て、微傾斜基板上的試料の反射率が急激に改善していることが分かる。成長後の光学顕微鏡像から、GaN:Eu 中間層成長後の ud-GaN 成長時に、徐々に表面マクロステップが消失していき、およそ 500~1000 nm 程度成長後には原子レベルで平坦な膜が得られることが明らかになった。

つづいて、Eu の取り込み箇所を明らかにするために、各試料に対して蛍光顕微鏡測定を行った。希土類元素である Eu は、波長 622 nm 付近で赤色発光を呈することが知られている。また、GaN 結晶中に取り込まれた際には、伝導帯下端から 300 meV 低エネルギー側に欠陥準位を形成することが報告されている。すなわち、波長 400 nm 程度の光によって Eu 欠陥準位の共鳴励起が可能であり、ud-GaN を透過しつつも Eu 添加層のみを選択励起して発光を得ることが可能である。

図 2 に、1° オフを有する微傾斜サファイア基板上に成長した各試料における、同一箇所での光学顕微鏡像と蛍光顕微鏡像を示す。図より、キャップ層が厚い際には表面マクロス

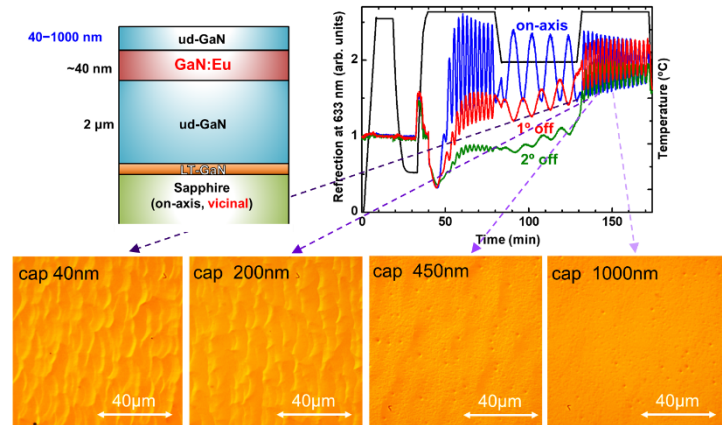


図 2: 赤色レーザ (633 nm) を用いた成長表面その場観察と、キャップ層膜厚を変化させた際の表面光学顕微鏡像。

図 3 に、1° オフを有する微傾斜サファイア基板上に成長した各試料における、同一箇所での光学顕微鏡像と蛍光顕微鏡像を示す。図より、キャップ層が厚い際には表面マクロス

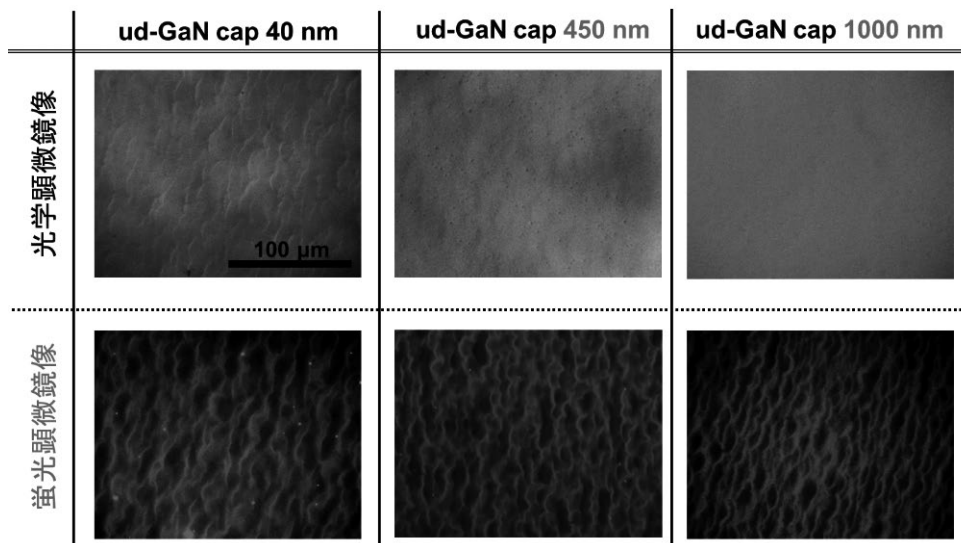


図 3: 1° オフを有する微傾斜サファイア基板上に成長した各試料における同一箇所での光学顕微鏡像と蛍光顕微鏡像。蛍光顕微鏡では Eu に起因した赤色発光の分布が検出されている。

テップが消失していることが分かる。一方で、蛍光顕微鏡像ではキャップ層厚さによらず、表面平坦化前のマクロステップ構造を反映した Eu 赤色発光分布が観察された。これらの結果は、マクロステップ表面に対する Eu 添加において、Eu 原子がマクロステップ端に優先的に取り込まれることを示唆している。すなわち、マクロステップの進行を Eu 付着原子が阻害し、その後のテラス上 GaN 核成長によってマクロステップが消滅していく成長過程が、表面平坦化メカニズムであると考えられる。

3. マクロステップフリー表面を維持したInGaN量子井戸作製

上述のように、特異なドーパントである希土類元素を添加することで、希土類添加層が GaN の成長様式を変化させ、表面を平坦化させる機構を生むことを見出した。つづく取り組みとして、マクロステップフリーな平坦表面を維持しつつ、実際の発光素子の作製が可能であるかを検討するために、InGaN/GaN 量子井戸構造の成長に取り組んだ。

(0001)から m 軸方向に 1° のオフ角を有する微傾斜サファイア基板上に試料を作製した。MOVPE 法により、ud-GaN 層を $2\mu\text{m}$ 成長した後、GaN:Eu 中間層を 40nm 成長し、その上部に再度 ud-GaN 層を $2\mu\text{m}$ 成長することで平坦な表面を得た。その後、6 周期の InGaN/GaN 多重量子井戸構造を作製した(井戸幅: 2nm 、障壁層: 15nm)。この際、GaN:Eu 中間層を導入しない試料も併せて作製し、表面構造や発光特性の比較を行った。

試料の表面光学顕微鏡像を図 4 に示す。図から、微傾斜表面に形成されたマクロステップは、GaN:Eu 中間層を導入することで解消され、InGaN 層成長時においても表面平坦化効果が持続することが明らかになった。

つづいて、各試料に対して室温下でフォトルミネッセンス(PL)マッピング測定を行った(HeCd レーザ励起、波長 325nm)。InGaN 量子井戸層の発光エネルギー分布と、各点で得られた PL スペクトルを図 5 に示す。GaN:Eu 中間層を導入しなかった試料では、マクロステップ構造に起因した In 組成揺らぎが顕著に観察され、発光エネルギーが大きく分布していることが分かる。一方で、GaN:Eu 中間層を導入して表面を平坦化した試料では、組成揺らぎが劇的に低減され、発光エネルギー幅が 1 桁程度減少した均一発光が実現された。また、GaN:Eu 層を導入することで InGaN 量子井戸の発光がレッドシフトしていることも明らかになった。これは、Eu 添加による GaN 層の圧縮歪み緩和に起因して、In 取り込み量が増大したことが原因と考えられる。実際に、X 線回折測定により見積もられた試料の平均 In 組成は、マクロステップを有する試料で $24\sim 25\%$ 程度、Eu 添加中間層を導入した試料で $27\sim 28\%$ 程度であった。これらは、微傾斜基板に InGaN 量子井戸を成長させるにあたり、Eu 添加による表面平坦化効果および圧縮歪み緩和効果の有用性

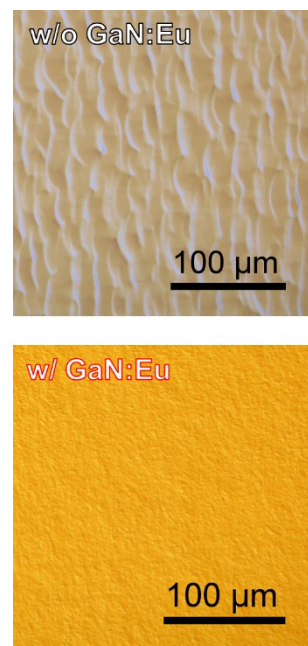


図 4: 1° オフ角を有する微傾斜サファイア基板に、GaN:Eu 中間層導入の有無を変化させて成長した InGaN/GaN 量子井戸構造の表面光学顕微鏡像。

を示すものであるとともに、各種デバイス応用に向けて可能性を拡大する結果であるといえる。

4. まとめ

本助成を通じて、窒化物半導体の有機金属気相成長時において、微傾斜基板と希土類元素の添加を利用することで、表面のステップ構造を自在に制御できることを見出した。また、Eu 添加中間層を導入した後に成長した InGaN 量子井戸構造では、In 組成取り込みの均一性が高まり、マクロステップ解消前の試料と比較して 1/10 以下の発光エネルギー幅を実現できることが分かった。このことは、微傾斜基板上成長における Eu 添加中間層の導入が、「結晶品質と表面平坦性のトレードオフの打開策」となり、さらにデバイス特性を改善し得ることを明示する結果である。

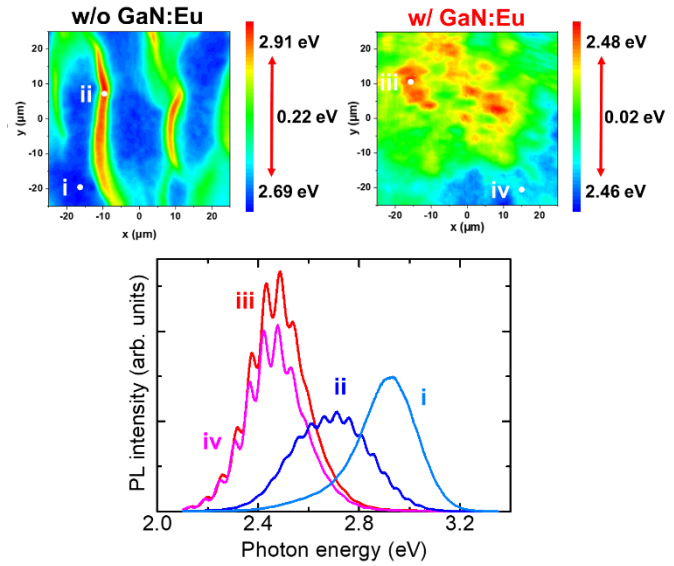


図 5: 1° オフを有する微傾斜サファイア基板上に、GaN:Eu 中間層導入の有無を変化させて成長した InGaN/GaN 量子井戸のピークエネルギー分布と発光スペクトル。

5. 謝辞

本研究は、2020 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われたものである。末筆ながら、本研究に助成を頂きました日本板硝子材料工学助成会に改めて御礼申し上げます。

6. 参考文献

- 1) Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, and T. Mukai, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43, 354002 (2010).
- 2) E. A. Jones, F. F. Wang, and D. Costinett, *IEEE J. Emerg. Sel.*, 4, 707 (2016).
- 3) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, L797 (1995).
- 4) S. Keller, G. Parish, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* 77, 2665 (2000).
- 5) X. Q. Shen, H. Matsuhata, H. Okumura, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 021912 (2005).
- 6) P. Su, H. Liu, S. Wang, Z. Wu, R. Liu, and F. A. Ponce, *J. Appl. Phys.*, 128, 055301 (2020).
- 7) H. Fujikura, K. Hayashi, F. Horikiri, Y. Narita, T. Konno, T. Yoshida, H. Ohta, and T. Mishima, *Appl. Phys. Express*, 11, 045502 (2018).