

令和元年6月20日現在

機関番号：92704

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03862

研究課題名(和文)窒化物半導体ステップフリー面を利用した新規分子層エピタキシ

研究課題名(英文) Novel molecular layer epitaxy on a step-free III-nitride surface

研究代表者

赤坂 哲也 (Akasaka, Tetsuya)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・機能物質科学研究部・主任研究員

研究者番号：90393735

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,300,000円

研究成果の概要(和文)：原子レベルで平坦なヘテロ界面(ステップフリー界面)を有する窒化物半導体(窒化ガリウム GaN, 窒化インジウム InN, 窒化アルミニウム AlN)の作製を目的として、新原理に基づく分子層エピタキシを提案した。結晶成長が難しいInN単結晶薄膜の結晶成長条件を最適化し、GaN/InN/GaNダブルヘテロ構造を作製した。さらに、GaN/AlNヘテロ構造で形成される2次元電子ガスの極低温下の輸送特性を測定し、同構造の高品質さの証明となるランダウレベル分離を観測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

窒化物半導体結晶は、シリコン等の従来の半導体結晶と比較して転位等の結晶欠陥密度が高いという問題があり、窒化物半導体薄膜の表面やヘテロ界面の平坦性が損なわれていた。本研究では、超平坦なヘテロ界面を形成可能な新原理に基づく結晶成長方法を提案した。また、結晶成長が極めて難しい窒化インジウムの結晶成長条件の最適化も行った。窒化インジウムと窒化ガリウム、および、窒化アルミニウムと窒化ガリウムとの組み合わせからなる高品質なヘテロ構造も作製した。

研究成果の概要(英文)：We have proposed a novel molecular layer epitaxy for fabricating group-III-nitride-based hetero-structures having atomically smooth hetero-interfaces. We have also optimized growth conditions of InN thin films in metalorganic vapor phase epitaxy and succeeded in fabricating N-face GaN/InN/GaN double hetero-structures. We have fabricated GaN/AlN hetero-structures and observed the Landau level quantization by gate tuning, which is a clear evidence showing the high-quality hetero-interface in the GaN/AlN hetero-structure.

研究分野：半導体物性, 結晶成長

キーワード：エピタキシャル成長 半導体物性 量子井戸 窒化物半導体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

- (1) 従来の窒化物半導体結晶は、Si や GaAs 等の半導体結晶と比較して転位等の結晶欠陥密度が高いという問題があった。そのため、窒化物半導体薄膜の表面やヘテロ界面には螺旋・混合転位を中心とする成長スパイラルが多数存在し、平坦性が損なわれていた。この平坦性の悪さは、特に、窒化物半導体発光素子の活性層として用いられる量子井戸において、膜厚揺らぎによる量子準位の揺らぎやブロードニングを引き起こす原因であった。さらに、転位は非発光再結合中心になるため、無転位で完全平坦なヘテロ界面が望まれていた。この課題に対して、研究代表者が中心となって独自に開発した窒化物半導体ステップフリー面形成技術を用いて、まず、1 分子層(monolayer: ML)のステップも存在しない step-free GaN 表面(大きさ 15-50 μm)を世界で初めて報告した[APEX 2 (2009) pp. 191002, APEX 3 (2010) pp. 075602]。Step-free GaN 表面は、有機金属気相エピタキシ(Metalorganic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE)を用いた選択成長により、螺旋転位が全くない領域に、最適化された2次元成長条件で成長することで実現された。さらに、step-free 界面を有する窒化インジウム(InN)の量子井戸 (quantum well: QW)、すなわち、step-free InN QW を作製し、理論計算通りに、step-free InN QW の紫色フォトルミネッセンス(PL)発光を観測した[Adv. Mater. 24 (2012) pp. 4296.]。
- (2) 一方、GaAs や ZnSe 等の化合物半導体のエピタキシャル成長においては、III 族(II 族)原料と V 族(VI 族)原料を交互に供給して 1 原子層毎に結晶を積み上げていく原子層エピタキシ(Atomic Layer Epitaxy; ALE)が、原子レベルで平坦なヘテロ界面を形成するために有効であることが知られている。しかしながら、従来の ALE では、窒化物半導体の高品質結晶を得ることは原理的に難しかった。
- (3) そこで本研究では、step-free InN QW の InN 分子層数制御等に適用可能な窒化物半導体の新原理に基づいた ALE を開発することを目指した。まず、高過飽和度の成長条件で、step-free GaN 表面上に GaN の2次元核を生成させる。引き続いて、過飽和度を十分に小さくすると、既に存在する2次元核の横方向成長(一種のステップフロー成長であり、その成長速度は螺旋成長速度に近い)のみが進行し、2次元核の合体により、1ML の GaN が形成される。この時、過飽和度は低いので、これ以上の2次元核の発生は起こらずに、成長は自己停止する。このような高過飽和度と低過飽和度の条件を交互に繰り返すことにより、1ML 毎の成長が実現できると我々は考えた。この成長手法を molecular layer epitaxy (MLE)と呼ぶことにする。

2. 研究の目的

- (1) 1分子層の段差も存在しない窒化物半導体 step-free 表面を土台にして、表面過飽和度の高い条件で窒化物半導体の2次元核を形成した後に、表面過飽和度が低い条件で2次元核を横方向成長および合体させて1分子層の成長を行う工程を交互に繰り返す新原理の MLE を開発する。
- (2) 1分子層の段差もない理想的なヘテロ構造(step-free InN QW や AlGaIn/GaN 系ヘテロ構造)を作製し、InN の発光機構や GaN の2次元電子ガスのキャリア輸送特性を解明する。
- (3) step-free InN QW や(GaN)_m(InN)₁規則混晶(m=1, 2)を発光層とする緑・赤色 LED や AlN/GaN 系共鳴トンネルダイオードを作製し、理想的な step-free ヘテロ界面を有する光素子や電子素子の動作評価を行う。

3. 研究の方法

- (1) 有機金属気相エピタキシによる InN 薄膜の結晶成長
窒素極性(000-1)面 GaN バルク基板を用いて InN/GaN シングルヘテロ(SH)構造の有機金属気相エピタキシ(MOVPE)成長を 300 Torr の反応圧で行った。まず、約 1020°C で GaN buffer 層を 360 nm 成長した後、665°C で約 30nm 厚の InN 層を成長した。また、GaN/InN/GaN ダブルヘテロ(DH)構造を作製する場合は、約 1020°C で GaN buffer 層を 360 nm 成長した後、665°C で約 30nm 厚の InN 層を成長し、さらに GaN キャップ層を約 20 nm 成長した。
- (2) InN 系 SH および DH 構造の構造評価・物性評価
MOVPE 法で作製した InN/GaN SH 構造や GaN/InN/GaN DH 構造は、様々な測定手法を用いて詳細に評価した。まず、MOVPE 成長した試料表面は、ノマルスキー式微分干渉光学顕微鏡、および、原子間力顕微鏡(AFM)により観察した。結晶性に関しては、高分解能エックス線回折(XRD)装置を用いて評価した。試料の断面構造に関しては、走査電子顕微鏡(SEM)、および、走査型透過電子顕微鏡(STEM)で評価した。また、試料の低温フォトルミネッセンス(PL)は、He-Cd laser (325nm)を励起源として、クライオスタットを用いて測定温度 83 K で評価した。
- (3) AlGaIn/AlN/GaN ヘテロ構造の極低温2次元電子ガス輸送特性の測定・評価
MOVPE 法により、III 属極性(0001)面 GaN バルク基板上に AlGaIn/AlN/GaN ヘテロ構造を作製した。その後、酸化アルミニウムのゲート絶縁膜を試料表面に形成した。さらに、フォトリソグラフィによりパターンを形成し、ゲートおよびオーミック電極を形成した。1.5~300 (K)の測定温度範

囲で通常のホール効果測定を、0.25 (K)において量子ホール効果測定を行った。

4. 研究成果

(1) 窒素極性(000-1)面 InN 薄膜の高品質結晶成長条件の探索

新規 MLE に取り組む前に、まず、結晶成長が極めて難しい InN 薄膜の結晶成長条件の確立を検討した。これまでの研究から、通常用いられている III 属極性(0001)面では、InN が分解しやすく高品質な結晶薄膜成長が難しいことが分かってきた。すなわち、InN の窒素の平衡蒸気圧は GaN 等と比較して極めて高いために、InN の結晶成長温度は 600 未満に抑える必要がある。ところが、MOVPE 法による InN 成長では、V 族原料である NH₃ の 600 未満での分解効率が極めて低く、高品質な結晶を得ることが難しい。ここで、窒素極性(000-1)面は窒素のバックボンドが多いため、In 極性(0001)と比較して窒素が脱離しにくい。すなわち、窒素極性(000-1)面では、InN の成長温度をより高くして結晶性や表面平坦性の向上が期待できるので、窒素極性(000-1)面を有する InN 薄膜の高品質結晶成長条件の探索を行うことにした。本項目では、窒素極性 InN(000-1)薄膜を MOVPE 法により GaN バルク基板の上に成長し、当該薄膜の結晶性や光学特性の成長温度依存性について系統的に検討した。窒素極性(000-1)面 GaN バルク基板を用いて InN 薄膜の MOVPE 成長を 300 Torr の反応圧で行った。水素キャリアガスを用いて約 1020 で GaN buffer 層を約 200 nm 成長した後、窒素キャリアガスを用いて 567~673 で約 300nm の厚さの InN を成長した。InN 薄膜の転位密度は、X 線回折の対称および非対称反射ロッキングカーブのピーク幅から見積もった。InN(000-1)薄膜の螺旋および刃状転位密度の成長温度依存性を検討したところ、成長温度によらず、刃状転位密度は 10¹¹ cm⁻² 程と高かった。これは GaN と InN との間の大きな格子定数差(11%)に起因すると思われる。一方、螺旋転位密度は、成長温度が 600 以下では 10⁹ cm⁻² 程と低い値を示したが、温度上昇と共に増加し、約 640 以上では 10¹¹ cm⁻² 程になった。試料断面を SEM で観察したところ、567 で成長した InN 薄膜は緻密な構造であったが、659 で成長した場合、疎らな porous 構造となった。詳細なメカニズムは不明だが、このような porous 構造の形成が螺旋転位密度の増加と関係していると思われる。porous 構造は、NH₃ の分解によって生じた原子状水素によるエッチングによるものと考えられる。一方、PL 特性に関しては、成長温度が高い方が良好であった。すなわち、659 で成長した InN 薄膜からは、0.70eV をピーク位置とする強い PL 発光が見られたが、567 成長 InN 薄膜からはほとんど発光が観測されなかった。以上のことから、成長温度を高くすると、InN 薄膜中に porous 構造が形成されて螺旋転位密度(チルト角)が大きくなるものの、成長に寄与する活性窒素濃度の増大や In 原子の表面拡散の促進等により、光学的観点から評価した結晶性は向上すると考えられる。

(2) 窒素極性(000-1)面 GaN/InN/GaN DH 構造の作製と評価

step-free InN QW の層数制御を行うための予備検討として、窒素極性 InN(000-1)層を GaN バリア層で挟んだ GaN/InN/GaN ダブルヘテロ(DH)構造の作製を検討した。当該 DH 構造では、InN 層の厚さは 30nm (すなわち、100ML 程度)とやや厚い。また、下地の GaN バリア層は step-free 面ではない。しかしながら、GaN/InN/GaN DH 構造の作製自体がこれまでにほとんど報告されていないので、本項目は、窒化物半導体の新規ヘテロ構造の検討として新規性とイン

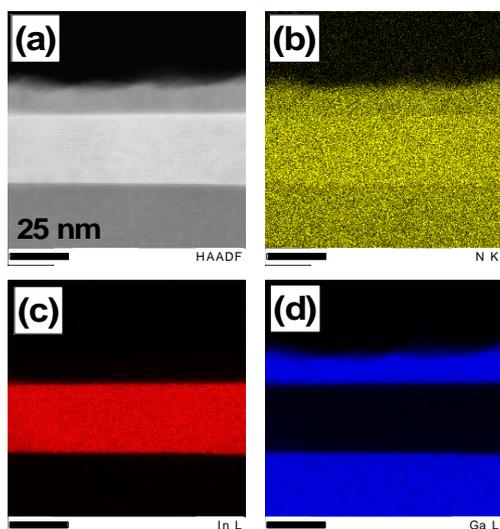


図 1 : GaN/InN/GaN DH 構造の断面 HAADF-STEM 像 (a)、および、EDS 元素マッピング：窒素 (b)、In (c)、Ga (d)。

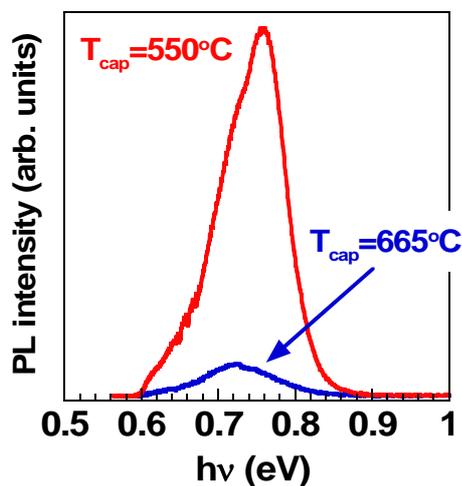


図 2 : GaN/InN/GaN (000-1) DH 構造の PL スペクトルの T_{cap} 依存性。

パクトを十分に有する。窒素極性 InN(000-1)層を GaN バリア層で挟んだ GaN/InN/GaN DH 構造を MOVPE により作製した。当該 DH 構造の GaN キャップ層の成長温度(T_{cap})の最適化を行った。窒素極性(000-1)面 GaN バルク基板を用いて GaN/InN/GaN DH 構造の MOVPE 成長を 300 Torr の反応圧で行った。まず、約 1020 °C で GaN buffer 層を 360 nm 成長した後、665 °C で約 30nm 厚の InN 層を成長し、さらに GaN キャップ層を約 20 nm 成長した。このとき、GaN キャップ層の成長温度 T_{cap} は、665 °C (InN と同じ成長温度) または、550 °C とした。GaN/InN/GaN DH 構造断面の High-angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscope (HAADF-STEM)像と、Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)による元素マッピング像を図 1 に示した。 T_{cap} は 550 °C である。まず、HAADF-STEM 像を見ると、急峻な界面を持つ GaN/InN/GaN DH 構造が作製されていることが分かる。さらに、EDS マッピング像から、InN 層への Ga の混入や、GaN 層への In の混入がないこともわかる。一方、 T_{cap} が 665 °C の場合、熱分解による InN 層のポーラス化や、GaN キャップ層への In の混入があった。図 2 に低温 PL 測定結果 (測定温度 83K) を示す。 T_{cap} が 550 °C で作製した DH 構造のバンド端 PL 強度は、665 °C の場合の約一桁高い。なお、InN 層自体を 550 °C で成長した場合、InN の結晶性が悪くて PL 発光は得られない。以上のことより、GaN キャップ層の成長温度を InN 成長時よりも下げることにより、GaN キャップ層成長中の InN 層の熱分解や結晶欠陥の発生を抑えることができ、その結果、急峻な界面と高効率の PL 発光を有する DH 構造が得られることが分かった。

(3) AlGaN/AlN/GaN ヘテロ構造の極低温 2 次元電子ガス輸送特性の測定・評価

上記の項目と並行して、resonant tunneling diode (RTD) 等への応用が期待される Al(Ga)N/GaN 系ヘテロ構造の作製と電子輸送特性の検討も行った。障壁層に Ga を含まない AlN/GaN ヘテロ接合は、低濃度の Ga を含む AlGaN/GaN に比べて格子ひずみが大きく、より大きなピエゾ電界が発生する。このピエゾ電界はラシュバ型スピン軌道相互作用の増強や、トポロジカル絶縁体に向けた伝導帯-価電子帯のエネルギー重複に有効である。しかしながら、AlN/GaN ヘテロ接合は、その大きな格子ひずみのため転位や格子欠陥が発生しやすく、それに伴い高電子移動度の実現が難しいため、AlGaN/GaN に比べて基礎物理的な電気伝導、特に量子ホール効果の研究例は少ない。現在我々は、AlN/GaN/InN ヘテロ接合を用いて、ピエゾ電界とゲート電界を組み合わせることでトポロジカル絶縁状態の実現を目指している。今回はそれに向けて、AlN/GaN ヘテロ接合にゲート絶縁膜を形成し、電子濃度のゲート制御性を量子ホール効果から調べた。試料は MOVPE により GaN (0001)基板上に成長した。まず表面と基板の絶縁性を保つため 5 μm の GaN 層を成長し、1 nm の AlN 層、10 nm のアンドープ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 層、35 nm の Si ドープ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 層を成長した。その後、40 nm の Al_2O_3 ゲート絶縁膜を成膜した。フォトリソグラフィによりパターンを形成し、ゲート及びオーミック電極として Ti/Au を電子ビーム蒸着した。1.5 K-300 K の温度可変クライオスタットで磁場 1 T において通常のホール測定を行い、0.25 K、最大 15 T のクライオスタットで量子ホール効果の測定を行った。その結果、全温度範囲において、広い領域で電子濃度がゲート電圧に比例した。特に、低温強磁場下では、量子ホール効果に現れる明瞭なランダウレベル分離を観測した。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

K. Suzuki and T. Akasaka, “Landau level quantization with gate tuning in an AlN/GaN single heterostructure”, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有, vol. 57, 2018, pp. 111001.

DOI: 10.7567/JJAP.57.111001

T. Akasaka, M. Schied, and K. Kumakura, “N-face (000-1) GaN/InN/GaN double heterostructures emitting near-infrared photoluminescence grown by metalorganic vapor phase epitaxy”, Appl. Phys. Express, 査読有, vol. 11, 2018, pp. 081001.

DOI: 10.7567/APEX.11.081001

T. Akasaka, C. H. Lin, H. Yamamoto, and K. Kumakura, “Surface supersaturation in flow-rate modulation epitaxy of GaN”, J. Cryst. Growth, 査読有, vol. 468, 2017, pp. 821-826.

DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.11.107

[学会発表] (計 5 件)

T. Akasaka, M. Schied, and K. Kumakura, “N-face (000-1) GaN/InN/GaN double-heterostructures emitting near-IR photoluminescence grown by metalorganic vapor phase epitaxy”, International Workshop on Nitride Semiconductors 2018 (IWN2018), 招待講演, 2018 年 11 月 16 日, 金沢.

鈴木恭一, 赤坂哲也, “AlN/GaN 単一ヘテロ接合の量子ホール効果とゲート制御”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 2018 年 9 月 21 日, 名古屋.

T. Akasaka, A. Berry, C. H. Lin, and H. Yamamoto, “One-or two-monolayer-thick InN single quantum wells fabricated on step-free GaN surfaces by MOVPE”, 19th International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-XIX), 査読有, 2018 年 6 月 5 日, 奈良.

赤坂哲也, Monika Schied, 熊倉一英, “窒素極性 InN(000-1)ダブルヘテロ構造の MOVPE 成長”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年 9 月 8 日, 福岡.

T. Akasaka, M. Schied, H. Yamamoto and K. Kumakura, “N-Face InN/GaN (000-1) Double Heterostructures Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy”, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2016), 査読有, 2016 年 10 月 3 日, フロリダ (米国).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

NTT 物性科学基礎研究所研究成果

<http://www.brl.ntt.co.jp/J/result.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 熊倉 一英

ローマ字氏名: (KUMAKURA, kazuhide)

所属研究機関名: 日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所

部局名: 機能物質科学研究部

職名: 特別研究員

研究者番号 (8 桁): 00393736

研究分担者氏名: 後藤 秀樹

ローマ字氏名: (GOTOH, hideki)

所属研究機関名: 日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所

部局名: 量子光物性研究部

職名: 主席研究員

研究者番号 (8 桁): 10393795

研究分担者氏名: 西中 淳一

ローマ字氏名: (NISHINAKA, junichi)

所属研究機関名: 日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所

部局名: 機能物質科学研究部

職名: 研究員

研究者番号 (8 桁): 40774625

研究分担者氏名: 鈴木 恭一

ローマ字氏名: (SUZUKI, kyoichi)

所属研究機関名: 福岡工業大学

部局名: 工学部

職名: 准教授

研究者番号 (8 桁): 20393770

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。