

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820337

研究課題名(和文)窒化スカンジウムを導入による閃亜鉛鉱型窒化ガリウムの合成に関する研究

研究課題名(英文)Synthesis of zinc-blende GaN films using a ScN layer

研究代表者

大垣 武(OHGAKI, Takeshi)

独立行政法人物質・材料研究機構・光・電子材料ユニット・主任研究員

研究者番号：80408731

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：分子線エピタキシー法により、岩塩型構造の窒化スカンジウム(ScN)薄膜をバッファ層として導入し、閃亜鉛鉱型窒化ガリウム(GaN)の合成を目的とした研究を実施した。成長用基板の探索、合成条件と結晶性・電気特性の関係を調査し、ScNの物性を明らかにするとともに、配向の異なる3種類のScN薄膜を成長させることに成功した。(100)配向、(110)配向、(111)配向したScN単結晶薄膜をバッファ層としてGaN薄膜を成長させ、成長相・配向性の合成条件依存性について調査した。

研究成果の概要(英文)：In order to synthesize zinc-blend gallium nitride (GaN) films, scandium nitride (ScN) film with rock-salt structure was used as a buffer layer in GaN growth. GaN films and ScN films were prepared by a molecular beam epitaxy method. The effects of growth conditions, including growth substrate, on the crystalline orientation and electric properties of the ScN films were studied. Single crystalline ScN films with different orientations were successfully obtained. GaN films were grown on ScN films with 100, 110 and 111 orientation, and growth condition dependence of their crystalline phase and crystalline orientation were examined.

研究分野：結晶成長

キーワード：窒化スカンジウム 窒化ガリウム 薄膜 分子線エピタキシー

1. 研究開始当初の背景

GaN系ワイドギャップ半導体を用いた青色発光素子の実現以来、IIIb族窒化物半導体(AlN、GaN、InN)は、発光・受光デバイスを中心に、その高性能化が検討され、性能向上を目指した研究が行なわれている。IIIb族窒化物が注目されている理由は、その全混晶組成がデバイスとして実用化された場合に、近赤外領域(InN: 0.7eV)から遠紫外領域(AlN: 6.2eV)までカバーすることができるからである。

GaN系発光デバイスは、従来の立方晶系半導体とは異なり、六方晶ウルツ鉱型の結晶構造(h-GaN)を有しており、c面を結晶成長面として用いるのが一般的である。しかしながら、積層方向をc軸方向にした発光デバイスでは、自発分極に起因した量子閉じ込めシュタルク効果によって発光効率の低下が生じ、デバイスの高性能化の大きな問題となっている(引用文献①)。これらの問題を解決するために、自発分極方向であるc軸方向への電場の影響を回避させた、(1)非極性面であるm面やa面を成長面としたGaNの合成や、(2)半極性面である{10-11}、{10-12}、{11-22}を成長面としたGaNの合成が検討されている(引用文献②)。しかしながら、多くの研究機関が高品質結晶の合成を試みているにもかかわらず、c面成長GaNに匹敵する結晶は、得られていない。

本課題では、第3の方法として、(3)準安定相である閃亜鉛鉱型GaN(c-GaN)の合成を目的の一つとしている(図1)。GaN系半導体における量子閉じ込めシュタルク効果は、ウルツ鉱型結晶のc軸方向に働く自発分極が原因であることから、自発分極を有しない閃亜鉛鉱型結晶では、電場の影響は生じない。そのため、量子閉じ込めシュタルク効果の問題を回避することが可能である。また、c-GaNは、h-GaNに比べ、結晶の対称性が良いことに起因する低キャリア散乱、ドーピング特性の向上などの利点が予測されている(引用文献③)。このため、高品質なc-GaNが実現すれば、発光効率の低下しないGaN系発光デバイスの他、高速動作が可能なGaN系電子デバイスも実現可能となる。しかしながら、c-GaNに関しても、c面成長h-GaNに匹敵する高品質薄膜は実現しておらず、近年では、大きな注目を集めているとは言えない状況である。

GaN系半導体の高品質化を困難にしている原因は、成長に適した単結晶基板が存在しないことである。実用化しているc面成長h-GaNは、成長用基板の表面処理、バッファ層の導入により、結晶構造の相違、大きな格子不整合を克服し、サファイア基板上などに高品質なh-GaNの成長を実現させている(引用文献④)。その一方、非極性・半極性h-GaNや、c-GaNについては、成長に適した基板、適当な合成プロセスが開発されていないため、十分な結晶品質が得られていない。

本課題は、ScN薄膜の導入により、高品質GaN合成の可能性を検討するものである。従来のc-GaN合成は、主に、窒化処理を施したGaAs、3C-SiC、MgO基板が用いられているが、それぞれ、熱損傷、結晶品質、格子不整合の点で、大きな欠点がある。一方、ScN薄膜は、高温でも安定であり、結晶性では上記の単結晶に劣るものの、GaNとの格子整合の点で有利である。ScNは、岩塩型結晶構造のIIIa族窒化物であり、(111)配向ScNとc軸配向h-GaNが格子整合し、また、ScNとc-GaNの格子定数もほぼ一致する。そのため、小さな格子不整合を利用したGaN/ScNヘテロ構造や、ScNの固溶によるIIIb族窒化物のバンドギャップ制御などが期待されている。

また、ScNは、高濃度キャリアを有するn型半導体であるとされている。しかしながら、高純度・高品質単結晶が得られていないことから、その光学特性、電気特性には不明な点が多く、例えば、バンドギャップは0.9-1.3eVであるとの報告や、2.1-2.4eVであるとの異なる報告がなされている。

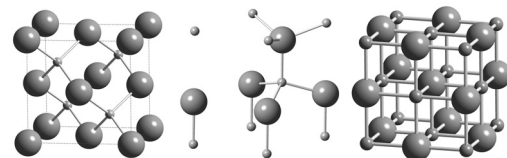


図1 左から、閃亜鉛型 GaN、ウルツ鉱型 GaN、岩塩型 ScN

2. 研究の目的

本課題は、ScN薄膜の導入による、高品質GaN合成の可能性を検討することを目的として実施した。そのために、分子線エピタキシー(MBE)法を用いて、c-GaN、(111)配向h-GaNと格子整合する岩塩型窒化物であるScNの高品質化を検討した。さらに、得られたScN薄膜の光・電気特性の評価を実施し、不明な点多いScNの物性を明らかにすることも目的とした。次に、MBE法により、配向の異なるScN単結晶薄膜をバッファ層として利用したGaN合成を行い、結晶構造と配位数の異なる格子整合エピタキシャル成長についての知見を得ることも目的としている。

そこで、本研究では、「ScN薄膜の作製と物性評価」、「高品質ScN薄膜成長用基板の探索」、「GaN/ScNヘテロ構造の作製」の3点について、薄膜合成を主とした研究を実施した。

3. 研究の方法

(1)ScN薄膜の作製と物性評価

MBE法を用いて、ScNと同じ結晶構造を有する(100)MgO、(110)MgO、(111)MgO単結晶基板上に、成長温度200-800°CでScN薄膜を成長させた。Scは高温型のK-cellから供給し、NはN₂ガスをラジカルガンにより活性化して供給した。Nの供給条件を固定

し、Sc-cell 温度を変化させることで、成長中の Sc/N 供給比を制御した ScN 薄膜を作製した。

作製した薄膜の結晶構造、表面構造は、RHEED、XRD、AFM を用いて評価した。電気特性は Hall 効果測定により評価し、光学特性は、分光光度計を用いて透過・吸収スペクトルを測定した。

(2)高品質 ScN 薄膜成長用基板の探索

MgO は、高品質かつ大口径の良質単結晶を得ることが困難であり、潮解性も示すため、再現性の高い薄膜合成を行うことは難しい。そこで、安価で高品質な大口径基板材料として広く利用されているサファイア単結晶の代表的な面に ScN 薄膜を成長させ、その配向性、結晶性について検討した。

ScN 薄膜は、MBE 法を用いて作製した。Sc は高温型の K-cell から供給し、N は N₂ ガスをラジカルガンにより活性化して供給した。基板にはサファイア単結晶の a 面、c 面、m 面、r 面を用いた。ScN 薄膜は、低温バッファ層プロセスは適用せずに、成長温度 750–900°C で直接基板に成長させた。サファイア c 面基板については、高品質なウルツ鉱型 IIIb 族窒化物を成長させる際に有効なプロセスである基板窒化処理を適用した成長も検討した。

作製した薄膜の結晶構造、成長用式は、RHEED、XRD、AFM、TEM を用いて評価した。また、薄膜の品質を評価するために、Hall 効果測定から求めた移動度を用いた。

(3)GaN/ScN ヘテロ構造の作製

サファイア r 面、m 面、(111)MgO 基板を用いて、それぞれ、(100)配向、(110)配向、(111)配向 ScN 単結晶薄膜を得られたことから、これらの薄膜について、結晶性・平坦性の高い ScN 薄膜が得られる条件を探索した。その条件で作製した配向の異なる 3 種類の ScN 薄膜上に、GaN 薄膜の成長を試みた。

GaN 薄膜は、ScN 薄膜と同様に、MBE 法を用いて作製した。Ga は K-cell から、N は N₂ ガスをラジカルガンにより活性化して供給した。成長は 200–700°C で行い、GaN 成長に有効である低温バッファ層プロセスも検討した。

薄膜の評価には、RHEED、AFM、XRD を用いて、成長する GaN の結晶相、配向性について評価した。

4. 研究成果

(1)ScN 薄膜の作製と物性評価

Sc-cell 温度が高くなるに従い、Sc フラックスは増加し、薄膜成長速度も増加した。ScN 薄膜は、すべての結晶面で、MgO 基板と同じ結晶方位を保ちながらエピタキシャル成長し、その結晶性は Sc フラックスの増加とともに向上した。Hall 効果測定の結果、室温におけるキャリア濃度、移動度は、それぞれ

10¹⁹–10²¹cm⁻³、50–130cm²V⁻¹s⁻¹ であり、ドナーを添加していないにもかかわらず、ScN が高キャリア濃度、高移動度を有している n 型半導体であることが確認された。ScN 薄膜のキャリア濃度、移動度は、成長温度に大きく依存し、成長温度が高くなるに従い増加する傾向が見られた。ScN 薄膜のキャリア濃度、移動度は、Sc フラックスが少ない温度範囲では、ほぼ一定であったが、Sc フラックスが多い温度範囲では、キャリア濃度は増加し、移動度は低下した。これは ScN の非化学量論的組成のずれにより形成される欠陥に起因するドナーの増加と、増加したドナーによるキャリアの散乱が原因であると考えられた。そのため、電気特性に変化が生じはじめる Sc-cell 温度が、N-rich と Sc-rich 成長条件の境界であると考えられた。

Sc-rich、N-rich 成長条件下で作製した ScN 薄膜の透過スペクトルを図 2 に示す。N-rich 条件で作製した透過スペクトルは、2eV 付近で急峻な透過率の変化が確認できたが、Sc-rich 条件では、N-rich 合成条件の ScN のような急峻な変化は確認されなかった。

これらのことから、ScN の電気特性、光学特性は、その非化学量論的組成により大きく変化し、合成時の Sc/N 供給比を制御することで、非化学量的組成の異なる ScN 薄膜の合成が可能であることを明らかにした。

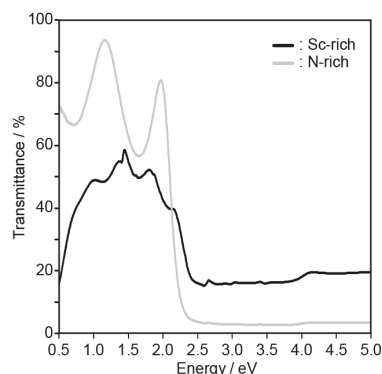


図 2 Sc-rich 条件、N-rich 条件で作製した ScN 薄膜の透過スペクトル

(2)高品質 ScN 薄膜成長用基板の探索

サファイア a 面、c 面上に作製した ScN 薄膜は、エピタキシャル成長せず、多結晶薄膜であった。成長前に窒素ラジカルを照射し、表面を AlN に変化させたサファイア c 面基板を用いた場合には、ScN は(111)配向して成長するものの、面内に双晶が形成されることが確認された。

一方、サファイア m 面、r 面上に作製した ScN 薄膜は、それぞれ、(110)配向、特定の方向にチルトした(100)配向の単結晶薄膜が得られた。図 3 と図 4 に、それらの X 線極点図測定の結果を示す。サファイア m 面、r 面上に高温成長させた ScN 薄膜は、同じく(110)配向膜が得られる(110)MgO 基板、(100)配向膜が得られる(100)MgO 基板上に作製した ScN 薄膜に比べ、高い結晶性を有しているこ

とが確認された。Hall 効果測定から求めた移動度も、高温成長させた場合に、(110)配向 ScN、(100)配向 ScN とともに、サファイア基板上に成長した薄膜の方が、MgO 基板上に作製した ScN よりも大きい値を示した(図5)。

これらのことから、サファイア m 面、r 面基板を用いて ScN を高温成長させることで、MgO 単結晶基板を用いるよりも、高品質な(110)配向、(100)配向 ScN 薄膜を成長させることが可能であることが明らかになった。

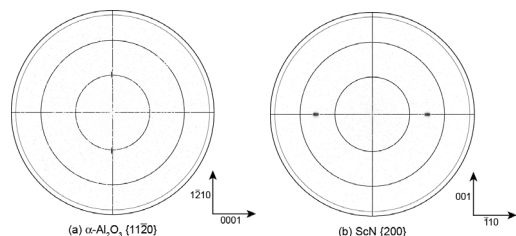


図3 サファイア m 面基板(a)と ScN 薄膜(b)の X 線極点図

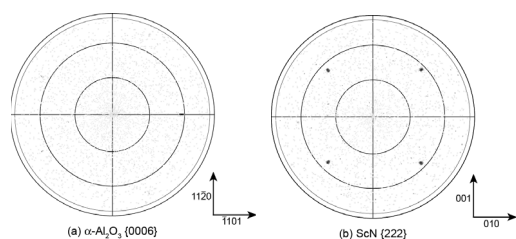


図4 サファイア r 面基板(a)と ScN 薄膜(b)の X 線極点図

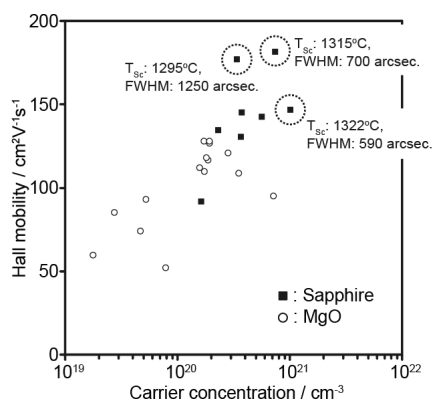


図5 サファイア、MgO 上に作製した ScN 薄膜のキャリア濃度と移動度の関係

(3) GaN/ScN ヘテロ構造の作製

3種類の異なる配向の ScN 薄膜すべてにおいて、高温成長、かつ、Sc-rich 合成条件下で作製した薄膜の結晶性、表面平坦性が優れていた。AFM から求めた薄膜表面の自乗平均面粗さは 0.5–1.0nm であった。この条件下で作製した ScN 薄膜上に、GaN を成長させた。

(100)配向 ScN、(110)配向 ScN 薄膜上に作製した GaN 薄膜は、成長温度が高くなるに従い平坦性が向上し、Ga-rich 条件下では結晶粒サイズが大きくなり、N-rich 条件下に比べ、平坦性は低下した。XRD 測定の結果、

(100)配向 ScN 上の GaN 薄膜は、c-GaN が成長するものの、c-GaN の双晶と h-GaN も形成されていることがわかった。高温成長、Ga-rich 条件下で合成することで、結晶性は向上し、c-GaN 双晶は減少するものの、h-GaN は減少しなかった。低温 GaN バッファ層プロセスを適用することで、双晶のない c-GaN を成長させることに成功したが、h-GaN の生成は抑制できなかった(図 6(a,b))。(110)配向 ScN 上の GaN 薄膜は、双晶の無い c-GaN が成長したが(図 6(c))、h-GaN の混入も確認された。(110)配向 ScN 上の GaN 薄膜も、高温成長、Ga-rich 条件下で結晶性が向上した。これらのことから、(100)配向 ScN 層と GaN バッファ層の組み合わせ、(110)配向 ScN 層を用いて、双晶の無い c-GaN エピタキシャル膜の成長が可能であることがわかった。h-GaN は、ScN と同じ岩塩型構造の MgO 基板上に成長させた GaN 薄膜にも同配向で形成された。c-GaN の(111)と h-GaN の(0001)の原子配列が等価であるため、c-GaN 成長中に 111 フェセット面が発生したことが原因で h-GaN が成長したと考えられる。そのため、より平坦な ScN 薄膜の形成と GaN の二次元成長の促進により、h-GaN の生成を抑制できると考えられる。

(111)配向 ScN 薄膜上に作製した GaN 薄膜については、低温成長において c-GaN の双晶が確認されたが、高温成長では c-GaN は確認されず、h-GaN 単結晶薄膜が成長した(図 6(d))。h-GaN は Ga-rich 条件下で高温成長させることで、結晶性・平坦性が向上した。

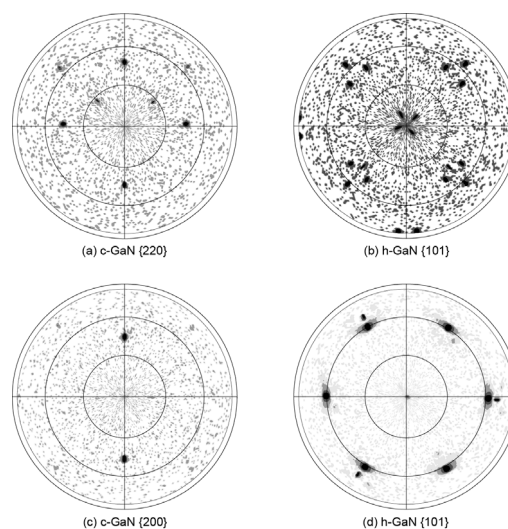


図6 ScN 薄膜上に作製した GaN 薄膜の X 線極点図

<引用文献>

- ① J. S. Im et al., Phys. Rev. B (1998).
- ② M. Funato et al., Jpn. J. Appl. Phys. (2006).
- ③ K. Das et al., Solid State Electron (1976).
- ④ H. Amano et al., Appl. Phys. Lett. (1986).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① Takeshi Ohgaki, Ken Watanabe, Yutaka Adachi, Isao Sakaguchi, Shunichi Hishita, Naoki Ohashi, Hajime Haneda, Electrical properties of scandium nitride epitaxial films grown on (100) magnesium oxide substrates by molecular beam epitaxy, Journal of Applied Physics, 114, 093704-093704-7(2013).
査読有
DOI: 10.1063/1.4820391

[学会発表] (計9件)

- ① 大垣 武、坂口 勲、大橋 直樹、羽田 肇、MBE法で作製したScN薄膜のIII/Vフラックス比依存性、第62回応用物理学会春季学術講演会、2015/03/11-14、東海大学湘南キャンパス(神奈川県・平塚市)
- ② 大垣 武、坂口 勲、大橋 直樹、羽田 肇、MBE法で作製したScN薄膜の光・電気特性におけるSc/N比の影響、日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム、2014/09/9-11、鹿児島大学郡元キャンパス(鹿児島県・鹿児島市)
- ③ Takeshi Ohgaki, Ken Watanabe, Isao Sakaguchi, Shunichi Hishita, Naoki Ohashi, Hajime Haneda, Heteroepitaxial growth of scandium nitride films on m-face sapphire substrates, The 8th International Conference on the Science and Technology, 2014/06/25-27, Mielparque-Yokohama, Yokohama (Kanagawa・Japan)
- ④ Takeshi Ohgaki, Ken Watanabe, Isao Sakaguchi, Shunichi Hishita, Naoki Ohashi, Hajime Haneda, Heteroepitaxial growth and electric properties of scandium nitride films on m-face sapphire substrates, E-MRS 2014 SPRING MEETING, 2014/5/26-30, Lille(France)
- ⑤ 大垣 武、坂口 勲、大橋 直樹、羽田 肇、サファイア基板上へのScN薄膜のヘテロ成長とその電気特性、第61回応用物理学会春季学術講演会、2014/03/17-20、青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県・相模原市)
- ⑥ 大垣 武、坂口 勲、大橋 直樹、羽田 肇、MBE法によるサファイア基板上へのScN薄膜のヘテロエピタキシャル成長、第33回エレクトロセラミックス研究討論会、2013/10/24-25、文部科学省研究交流センター(茨城県・つくば市)

- ⑦ 大垣 武、坂口 勲、大橋 直樹、羽田 肇、MBE法により作製したScN薄膜の電気特性、第74回応用物理学会秋季学術講演会、2013/9/16-20、同志社大学京田辺キャンパス(京都府・田辺市)

- ⑧ Takeshi Ohgaki, Ken Watanabe, Yutaka Adachi, Isao Sakaguchi, Shunichi Hishita, Naoki Ohashi, Hajime Haneda, Growth condition dependence of electric properties of ScN films on (100) MgO substrates prepared by molecular beam epitaxy, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2013/8/11-16, Warsaw (Poland)

- ⑨ Takeshi Ohgaki, Ken Watanabe, Yutaka Adachi, Isao Sakaguchi, Shunichi Hishita, Naoki Ohashi, Hajime Haneda, Molecular Beam Epitaxial Growth of ScN Films on Sapphire Substrates, The 7th International Conference on the Science and Technology, 2013/06/19-21, Mielparque-Yokohama, Yokohama (Kanagawa・Japan)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大垣 武 (OHGAKI, Takeshi)

物質・材料研究機構・光・電子材料ユニット・主任研究員

研究者番号：80408731