

PR 及び PL 法によるシリコン基板上に成長させた窒化ガリウムの光学的特性に対する歪の影響

元田 雄大郎^{a)}・鈴木 章生^{b)}・大堀 大介^{c)}・福山 敦彦^{d)}
本田 善央^{e)}・山口 雅史^{f)}・天野 浩^{g)}・碓 哲雄^{h)}

The Effect of Strain on the Optical Properties of GaN Grown on Si Investigated by Photoreflectance and Photoluminescence

Yutaro MOTODA, Akio SUZUKI, Daisuke OHORI, Atsuhiko FUKUYAMA,
Yoshio HONDA, Masahito YAMAGUCHI, Hiroshi AMANO, Tetsuo IKARI

Abstract

Non-doped (1-101)GaN and C-doped (1-101)GaN thin film samples were grown by a selective metal-organic-vapor-phase-epitaxy (MOVPE) method on 8° off-oriented (001) Si substrate. In This study, we identify the E_g of the GaN thin films on Si substrate by photoreflectance (PR) and photoluminescence (PL) methods. From the fitting analysis to the obtained PR spectrum, the estimated values of critical energy (E_{cr}) of GaN film grown on Si substrate were approximately 1 meV lower than expected values for strain-free GaN bulk sample. Exciton peak positions of non-doped and C-doped (1-101)GaN grown on Si substrate corresponded exactly to strain-free GaN bulk sample. These experimental results implied that the strain caused by the lattice mismatch between GaN and Si were relaxed in the GaN surface region.

Keywords: (1-101)GaN, 8° off-oriented (001)Si substrate, Photoreflectance, Photoluminescence

1. はじめに

近年盛んに研究されている窒化ガリウム(GaN)は、3.4eV の直接遷移型バンド構造をもっており、インジウムやアルミニウムとの混晶を作製することによってバンドギャップ(E_g)を 1.9 から 6.2eV の範囲で変化させることが可能¹⁾である。このため深紫外領域から近赤外領域に至る広い範囲での発光および受光デバイスへの応用が期待されている。しかし現在実用化されているデバイスの多くはサファイア基板上に作製されているため、低コスト化や大面積化、裏面電極の形成などの問題がある。

- a) 応用物理学専攻大学院生
- b) 物質・情報工学専攻大学院生
- c) 電気電子工学専攻大学院生
- d) 電子物理工学科准教授
- e) 名古屋大学工学研究科助教授
- f) 名古屋大学工学研究科准教授
- g) 名古屋大学工学研究科教授
- h) 電子物理工学科教授

この問題を解決する一つの可能性として Si 基板上への GaN の結晶成長が考えられる。しかし、Si と GaN の間には非常に大きな格子定数差や熱膨張係数差があるため、格子不整合による歪の影響を大きく受け、高密度の転位やクラックが発生する。これに対して、本田らは、半導体基板として汎用的な Si に高度な微細加工技術を施すことで、その Si 基板上に転位やクラックがほとんど発生していない GaN を選択成長することに成功した²⁾。

任意の面方位を持った Si 基板をパターンニングし異方性エッチングを施すことでシリコンの(111)面を傾斜面にすることができる。そうして準備した微細加工 Si 基板上に GaN を選択成長させることで斜め方向の結晶軸(<0001>軸)を持った結晶を作製できる可能性がある。このとき GaN の(1-101)面は、(0001)面に対して 62°傾いていることから、ストライプの方位および成長面の角度を考慮し Si 基板の面方位を選択することでファセットを表面と平行にすることが可能で、8° off (001) Si を用いることで(1-101)面を表面に形成することができた。その基

板上に成長する GaN の概念図を Fig. 1 に示す。これによって Si(111)面と GaN(1-101)面との格子不整合度が縮小し、選択成長された GaN 薄膜中では歪みが緩和していると予想される。実際、表面の SEM 観察の結果からクラックは観測されていない。さらには、GaN の(1-101)面が表面に成長しているため半極性面結晶となり、分極電場の低減によって発光効率の大幅な増大などが期待できる²⁾。格子歪が大きく残留している場合には、格子変形に伴って分極電場が生じる。発光デバイスにおいては、電子および正孔の波動関数の重なりが少なくなり、その緩和過程において非輻射再結合確率が増大するという負の要因となり得る。そこで本研究では、フォトリフレクタンス(PR)法とフォトルミネッセンス(PL)法を精密加工 Si 基板上に成長した GaN 薄膜に適用し、Si 基板上に成長させた GaN 薄膜における基板が E_g に与える影響、今回は特に歪の影響について評価を行った。

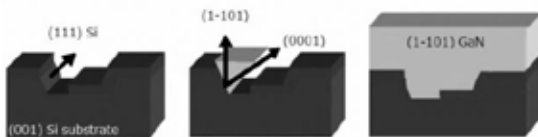


Fig. 1 Diagrammatic illustration of GaN on fabricated Si substrate.

2. 実験方法

加工(001) Si 基板を用いた選択成長では溝の両側面に GaN が成長しうる(111)ファセットを形成するため、対面からの成長を抑制するために SiO_2 を斜め方向に堆積することにより選択的にマスクを形成した。III族の供給源としてトリメチルアルミニウム (TMA) とトリメチルガリウム (TMG) を用い、V族原料として NH_3 ガスを用いて、有機金属気相成長方法(metal-organic-vapor-phase-epitaxy: MOVPE)により、軸に対して 8° 傾けた(001)Si 基板上に成長させた。膜厚はそれぞれ 1100nm であった。

PL 測定は、He-Cd レーザー(325nm, 3mW)を励起光源として用い、励起キャリアの発光再結合を光電子増倍管検出器で検出した。一方の PR 測定は分光したハロゲン光を試料表面に照射し、断続化した He-Cd レーザーにより変調された反射光を Si フォトダイオードで検出した。反射光の直流成分に対する成分の比 ($\Delta R/R$) のスペクトルに対して Aspnes³⁾ の式をフィッティングし、遷移エネルギー (E_{cr}) を算出した。各測定は 4K から室温の温度範囲で行った。

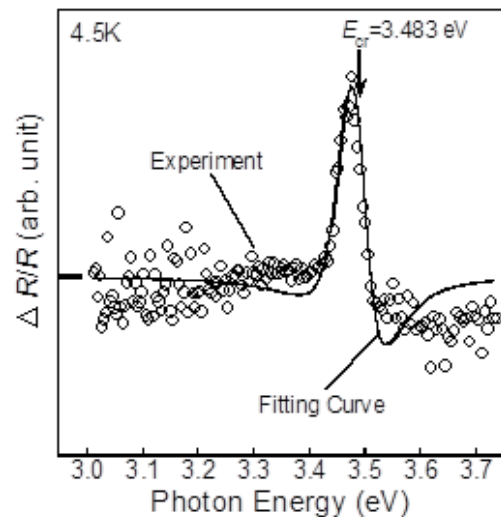


Fig. 2 PR spectrum and fitting result at 4.5K.

3. 実験結果および考察

Non-doped GaN on Si の 4.5K における PR スペクトルを Fig. 2 に示す。この PR スペクトルに対して Aspnes の 3 次微分式を用いてフィッティングを行った結果が同図の実線で示されている。実験結果とフィッティング曲線を比較すると、3.48eV 付近のピークはよく一致したものの、それ以外のフォトンエネルギーでの一致度が低いことがわかる。一般に、変調反射スペクトルは誘電関数スペクトルを 3 次微分した形となり、 E_g 近傍でピークや dip (負の信号) を示す。実験結果をみると、dip が予想されるフォトンエネルギー領域においてノイズが大きい。これらのスペクトル形状は GaN 薄膜の結晶品質の低下を表している可能性もあるが、微細加工によって傾斜している Si(111)面の存在で、電場変調が GaN 膜に均一に発生していない可能性も考えられる。本研究では、顕著に表れた PR スペクトルピークへのフィッティングを優先し、3.483eV の E_{cr} を算出し、この値を議論することとした。

Fig. 3 に、各温度での PR 測定およびフィッティング解析から得られた E_{cr} の温度変化を示す。同図には半導体バンドギャップの温度変化を記述する一般式である Varshni の式を用いて算出した GaN のバンドギャップ変化 (図中実線) もプロットした。ここで Varshni の式⁴⁾は

$$E = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(T+\beta)} \quad (1)$$

で表され、 $E_g(0)$ は 0K における試料のバンドギャップ、 α 、 β は定数、 T は温度である。本研究では

strain-free GaN の値として、 $E_g(0)=3.484\text{eV}$ 、 $\alpha=1.28 \times 10^{-3}$ 、 $\beta=1190^5$ を用いた。特に、 $E_g(0)$ については文献によって報告されている値に違いがあるが、ここでは最も多く報告されている値 3.484eV を採用した。図から明らかなように、PR 測定から求めた E_{cr} と Varshni の式から算出したバンドギャップはほぼ同じ温度変化を示し、 4.5K におけるそれぞれのエネルギーは 3.483 と 3.484eV で、わずか 1meV の差であった。PR 測定では、変調光である He-Cd レーザー(325nm)の光侵入長が 80nm 程度であると予測されることから、試料表面の E_{cr} を算出していると判断できる。この結果から試料表面の歪は非常に緩和されていると考えられる。

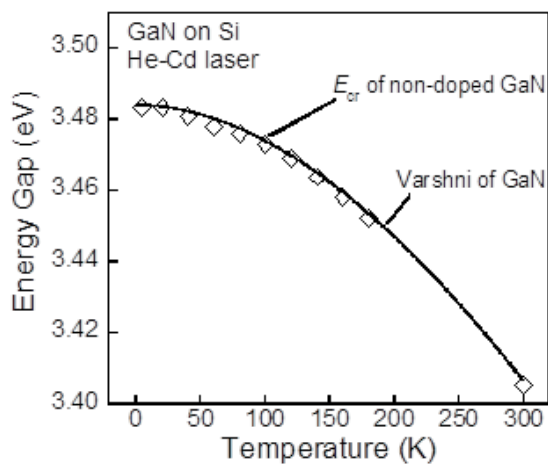


Fig. 3 E_{cr} values obtained from the analysis of PR spectra as a function of temperature.

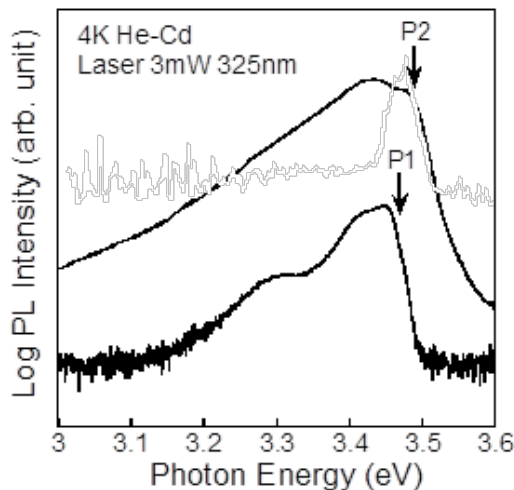


Fig. 4 PL spectra of non-doped and C-doped GaN on Si at 4K .

Non-doped GaN on Si 及び C-doped GaN on Si の 4.5K における PL スペクトルを Fig. 4 に示す。GaN

の光学遷移には、縮退の解けた 3 つの価電子帯に付随する A、B 及び C 励起子が観測⁶⁾されることがわかっている。その発光はそれぞれ、伝導帯から重い正孔が形成する価電子帯 (HH) までの励起子に付随した発光、伝導帯から軽い正孔が形成する価電子帯 (LH) までの励起子に付随した発光、伝導帯からスピン軌道相互作用により分離した価電子帯 (SO) までの励起子に付随した発光である。特に GaN の発光遷移を議論する場合には、励起レーザーの入射角度に注意が必要である。つまり、A、B 遷移は光の電界成分 E が c 軸に垂直な時に観測され、C 遷移は平行な時に観測されることがわかっている⁶⁾。それぞれの遷移エネルギーは $E_A=3.474\text{eV}$ 、 $E_B=3.481\text{eV}$ 、 $E_C=3.493\sim 3.501\text{eV}$ という報告⁶⁾がある。

今回測定した GaN の表面は(1-101)面であり、 c 軸から 62° 傾いている。本研究で使用した PL 測定装置は試料に対して 45° の角度でレーザーを入射したので A、B 及び C 励起子すべての発光が観測される可能性がある。測定結果から、P1 ピークのエネルギー値が strain-free GaN の HH バンドに付随した A 励起子のエネルギー値⁷⁾と一致していることから、P1 ピークは A 励起子発光と同定した。この実験結果からも微細加工 Si 上に選択成長された GaN 薄膜内の歪は緩和されていることが言える。

C-doped GaN on Si の P2 ピークのエネルギー値も歪の無い GaN の HH バンドに付随した B 励起子のエネルギー値⁷⁾と一致した。これにより P2 ピークは B 励起子のエネルギー発光と同定した。つまり C-doped GaN on Si の試料表面でも歪は緩和していることがわかる。また Non-doped、C-doped GaN on Si の各ピーク P1、P2 はそれぞれ c 軸に対して垂直にレーザーが当たった時の発光である可能性があることが示唆された。

4. まとめ

Si 基板上への GaN 結晶成長は低コスト化や大面積化の観点から非常に注目されている技術である。しかし、Si と GaN の間には非常に大きな格子定数差や熱膨張係数差があるため、格子不整合による歪の影響を大きく受け、高密度の転位やクラックが発生するため GaN 薄膜の物性評価を十分に実施出来なかった。本研究では、微細加工を施した Si 基板上に良質な(1-101)GaN 薄膜を成長させた試料に対して PL および PR 法を適用し、残留歪の影響を調べた。その結果、PR 法から算出した遷移エネルギーと varshni の式から期待される GaN のバンドギャップとほぼ一致した。また、PL スペクトル解析から、non-doped GaN on Si と C-doped GaN on Si

の両方において励起子の発光エネルギーが文献値と一致したことが明らかとなった。これらの実験結果から、微細加工 Si 基板上に選択成長させた (1-101)GaN 薄膜の試料表面近傍の歪は十分緩和されていることがわかった。シリコン基板上に成長させた窒化ガリウムのデバイス実現に向けた今後の研究が期待される。

参考文献

- 1) F. A. Ponce, and D. P. Bour: "Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices", *Nature.*, Vol.386, pp.351-359, 1997.
- 2) Y. Honda, Y. Kawaguchi, Y. Ohtake, S. Tanaka, M. Yamaguchi, and N. Sawaki: "Selective area growth of GaN microstructures on patterned (111) and (001) Si substrates", *J. Cryst. Growth.*, Vol.230, pp.346-350 2001.
- 3) D. E. Aspnes: "Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance", *Surf. Sci.*, Vol.37, pp418-442, 1973.
- 4) S. M. Sze *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1981) 2nd ed., p. 15.
- 5) C. F. Li, Y. S. Huang, L. Malikova, and F. H. Pollak: "temperature dependence of the energies and broadening parameters of the interband excitonic transitions in wurtzite GaN", *Phys. Rev. B.*, vol.55, pp9251-9254, 1997.
- 6) M. Suzuki, T. Uenoyama and A. Yanase: III-Nitride Semiconductors: "Electrical, Structural and Defect Properties", *Phys. Rev. B.*, Vol.52, pp8132-8136, 1995.
- 7) B. Monemar: "Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra", *Phys. Rev. B.*, Vol.10, pp676-681, 1974.