

フォトルミネッセンス法による加工 Si 基板上半極性 (1-101) 面 GaN 薄膜の発光再結合特性評価

| | |
|-----|---|
| 著者 | 杉原 圭二, 中野 真理菜, 岩元 杏里, 大堀 大介, 本田 善央, 天野 浩, 碓 哲雄, 福山 敦彦 |
| 雑誌名 | 宮崎大學工學部紀要 |
| 巻 | 45 |
| ページ | 105-109 |
| 発行年 | 2016-07-31 |
| URL | http://hdl.handle.net/10458/5881 |

フォトルミネッセンス法による加工 Si 基板上半極性(1-101)面 GaN 薄膜の発光再結合特性評価

杉原 圭二^{a)}・中野 真理菜^{a)}・岩元 杏里^{b)}・大堀 大介^{c)}
 本田 善央^{d)}・天野 浩^{e)}・碓 哲雄^{f)}・福山 敦彦^{g)}

Investigation of Radiative Recombination of Semi-Polar (1-101)GaN Films Grown on Patterned (001)Si Substrate

Keiji SUGIHARA, Marina NAKANO, Anri IWAMOTO, Daisuke OHORI, Yoshio HONDA, Hiroshi AMANO, Tetsuo IKARI, Atsuhiko FUKUYAMA

Abstract

We investigated the radiative recombination properties of semi-polar (1 $\bar{1}$ 01)GaN films grown on patterned (001)Si substrate by using photoreflectance (PR) and photoluminescence (PL) spectroscopies. The X-ray diffraction (XRD) method was also used for investigating strain content. Estimated bandgap energy (E_g) by Kramers-Kronig transformation of PR spectrum showed about 35 meV lower energy side than that of polar (0001)GaN. It was found that the strain of growth direction (= [111]Si) did not exist from the XRD 2 θ - ω scan. Therefore, reduction of E_g may be caused by the tensile strain along the [1 $\bar{1}$ 0]Si or [11 $\bar{2}$]Si direction. From the low temperature PL and PR measurements, we could confirm the several radiative peaks caused by donor-bound exciton, acceptor-bound exciton, and donor-to-acceptor pair recombination.

Keywords: (1 $\bar{1}$ 01)GaN grown on patterned (001)Si, Photoreflectance, Photoluminescence, X-ray diffraction

1. はじめに

窒化物ガリウム(GaN)は、In や Al と混晶を形成させることで、そのバンドギャップエネルギー(E_g)を深紫外から近赤外領域に至る幅広い範囲で変化させることができる¹⁾。近年、天野らによるバッファ層技術により高品質結晶の作製が可能となり、白色 LED 照明など我々の身近なものとなった。一方、高輝度・高出力光源としての GaN 系レーザーダイオード(Laser Diode: LD)は、より高品質な結晶が必要なため、非常に高価な GaN 基板を用いて作製されている。その結果、高コストな特殊光源への応用に限定されているのが現状である。そのため、安価かつ集積回路に用いられる(001)Si 基板上への GaN 系 LD の作製が試みられている。Si 基板上 LD が実現すれば、コスト抑制だけでなく、LD を駆動系と同一基板内に作製できるため小型化しやすく、将来的には光集積回路への応用が期待できる。

Si 基板上に GaN 結晶を成長させる際の問題は、Si と GaN の格子定数や熱膨張係数の違いにより、成長させた GaN 中に多くの欠陥やクラックが発生することである。この問題の解決策として、Si 基板を加工して成長領域を限定することで高品質な GaN 結晶を得ることが試みられている。この手法の更なる利点として、Si 加工の傾斜面によって成長面の傾きを任意に制御できるため、従来用いられている結晶面とは異なる面の利用が可能となる。

GaN の結晶構造は六方晶であり、Ga と N 原子の電気陰性度の差により発生する自発分極^{2,3)}や、歪により発生するピエゾ電界⁴⁾が c 軸方向に生じている。そのため、試料表面が c 軸の法線方向である(0001)面は極性面と呼ばれており、デバイス特性に強く影響を及ぼす。つまり、自発分極および歪起因ピエゾ電界によって発光層のバンドが傾斜し、電子と正孔の波動関数の重なりが減少することで LD の発光再結合確率が低下する。

これに対して c 軸を傾けて成長させることで試料表面を自発分極やピエゾ電界の小さい半極性面[(11 $\bar{2}$ 2)面、(1 $\bar{1}$ 01)面]や無極性面[(11 $\bar{2}$ 0)面、(1 $\bar{1}$ 00)面]に制御でき、これらの面を LD に用いることで再結合確率の低下を防ぐことが期待できる。これに対して、名古屋大学の本田らによって加工 Si 基板上に良質な半極性面 GaN 膜を成膜できることが報告された^{5,6)}。これは(001)Si 基板を微細加工し、(111)Si 面を成長面として GaN を選択成長させ

- a) 応用物理学専攻大学院生
- b) 電子理工学科学部生
- c) 農学工学総合研究科博士課程院生
- d) 名古屋大学工学研究科准教授
- e) 名古屋大学工学研究科教授
- f) 電子理工学科特任教授
- g) 電子理工学科教授

ることで、試料表面を半極性面である(1 $\bar{1}$ 01)面にする技術である。この技術によって転位やクラックの低減を達成でき、基板に Si を使用することで低コスト・大面積化できる利点がある。この構造を用いた青色レーザー光が発振することも報告されており、今後はさまざまな波長の LD への応用が期待できる。しかしながら、これまで加工 Si 基板上 GaN の光学的特性の詳細な測定は不十分である。成長面が変わっても、Si と GaN の格子定数や熱膨張係数の違いは存在するため歪によって E_g が変化する可能性が高いが、詳細な報告はない。また、(111)Si 面上に成長させた GaN の場合、伝導帯と重い正孔が形成する価電子帯(HH)間遷移に付随した励起子(A 励起子)による発光⁷⁾が報告されているが、加工 Si 基板上 GaN での A 励起子は未だ報告されていない。そこで本研究では、加工 Si 基板上(1 $\bar{1}$ 01)GaN に対して、 E_g の同定が可能なフォトフレクタンズ(Photoreflectance: PR)法と、発光再結合を検出するフォトルミネッセンス(Photoluminescence: PL)法を適用した。また、X 線回折(X-Ray diffraction: XRD)法を用いて歪みの測定も行い、 E_g 変化の原因を議論した。

2. 実験

2.1 サンプル詳細

表 1 に今回実験に用いた試料の詳細を示す。本研究では 3 つの試料を用意した。すべての GaN 膜は、III 族原料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(TMGa)を、V 族原料として NH₃ を用いて有機金属気相成長法により成長させた。試料表面が半極性面である(1 $\bar{1}$ 01)GaN 試料は、(001)Si 面を基準に 8° 傾斜させた基板にエッチングを行い、(111)Si 面を露出させ、バッファ層として AlN を 1180°C で 70 nm 体積させた。その後 1090°C で GaN をストライプ状に選択成長させて、それらを結合させることで結晶表面が半極性面である(1 $\bar{1}$ 01)GaN を作製させた (以降、半極性 GaN 試料)。Si との界面から試料表面までの膜厚は 1100 nm であった。また、比較試料として(001)Si 基板と一般的なサファイア基板上に、極性面である(0001)GaN を成長させた 2 つの試料も用意した。(001)Si 基板上 GaN (極性 GaN 試料) はバッファ層に AlN を用い、膜厚は 1100 nm であった。一方のサファイア基板上 GaN (GaN-on-Sap. 試料) はバッファ層に低温で成長

表 1. サンプル詳細.

| | 半極性 GaN | 極性 GaN | GaN-on-Sap. |
|-----|--------------|---------|-------------|
| 表面 | 半極性面 | 極性面 | 極性面 |
| 成長法 | MOVPE | MOVPE | MOVPE |
| 膜厚 | 1100 nm | 1100 nm | 800 nm |
| 基板 | 8° 加工(001)Si | (001)Si | (0001)Sap. |
| 緩和層 | AlN | AlN | 低温 GaN |

させた GaN を用い、膜厚は 800 nm であった。

2.2 実験方法

PR 測定は、キセノン光を分光器により任意の波長に分光した光を試料表面に照射し、断続化した He-Cd レーザー(325 nm)照射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。また、PL 測定は He-Cd レーザーを励起光源として照射した際の励起キャリアの発光再結合信号を光電子増倍管検出器で検出した。PR および PL 測定は 20 K から室温の範囲で行った。XRD 測定では X 線を試料に照射することによって起こる回折現象を利用し試料内部の原子配列を主とした特性を測定でき、今回は試料内部にかかる歪の有無を測定した。

3. 実験結果および考察

図 1 に 20 K における PR 測定で得られた信号を、Kramers-Kronig の関係式を用いて絶対値化したスペクトルを示す。Lorentz 関数でピークフィッティングを行って E_g を算出したところ、それぞれ半極性 GaN 試料で 3.46 eV、極性 GaN 試料で 3.50 eV、GaN-on-Sap. 試料で 3.51 eV と同定された。GaN-on-Sap. 試料には低エネルギー側にもう一つ遷移エネルギー(E_{cr})が算出されたが、結晶性の悪さから不純物バンドが形成されている可能性が高く、詳細は明らかになっていない。今回の PR 解析から、半極性 GaN 試料の E_g が他の 2 つの試料よりも低エネルギー側に位置していることが分かった。そこで、20 から 300 K に渡る広範囲の試料温度に対しても同様の測定ならびにピークフィッティング解析を実施した。算出されたそれぞれの試料の E_g の温度変化を図 2 に示す。同図にはまた、Varshni の式⁸⁾から算出されたバルク結晶 GaN の E_g の期待値も実線で示した。ここで、Varshni の式は

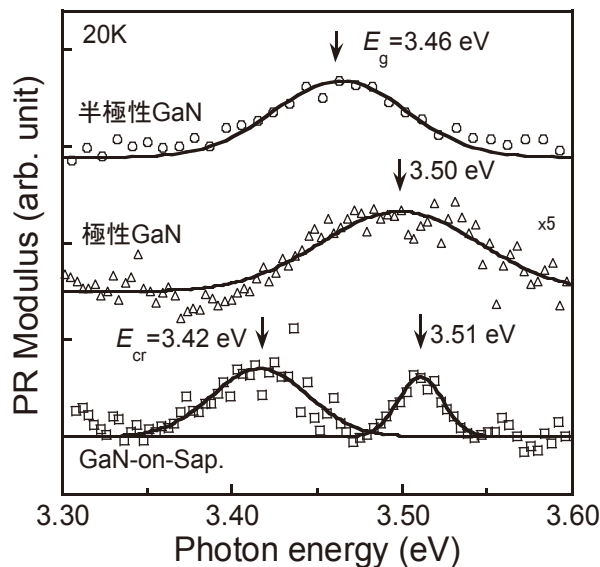


図 1. 各試料の PR スペクトル解析.

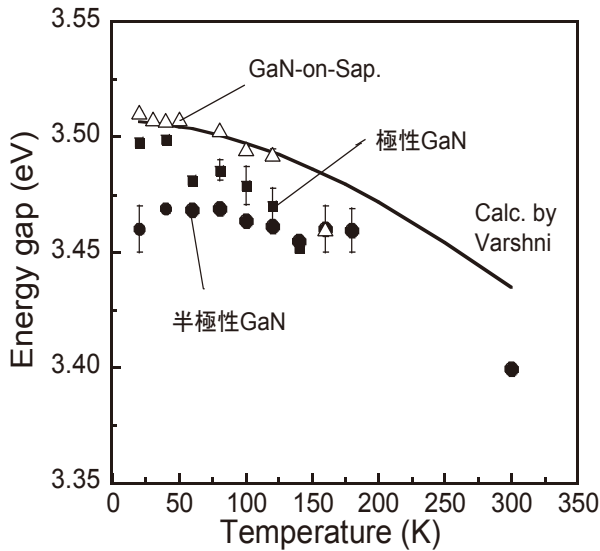


図 2. 各試料の E_g の温度変化

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

で表される。ここで、 $E_g(0)$ は 0 K における E_g 、 T は測定温度、 α と β は定数である。今回は GaN の値⁹⁾である $E_g(0) = 3.507$ eV、 $\alpha = 0.909$ meV/K、 $\beta = 830$ K を用いて計算を行った。図から明らかなように、GaN-on-Sap 試料の E_g は Varshni の式による期待値とよい一致を示した。また、極性 GaN 試料の E_g は全測定温度範囲において 10 meV 程度低い値であったが、半極性 GaN 試料の E_g はそれよりも更に低く、Varshni の式による期待値から 35 meV (測定温度範囲の平均値) も低い値であった。つまり PR 解析から、加工 Si 基板上半極性(1 $\bar{1}$ 01)GaN の E_g はバルク GaN 結晶よりも縮小していることが明らかになった。この原因として、基板である Si との格子定数差から生じる歪が考えられることから、次に、(1 $\bar{1}$ 01)GaN に内在する歪について議論する。

今回用いた半極性 GaN 試料は、図 3 に示す様に(111)Si 面に垂直な方向に GaN を成長させている。この時、GaN は Si 基板との格子定数差に起因する歪を受ける。その歪

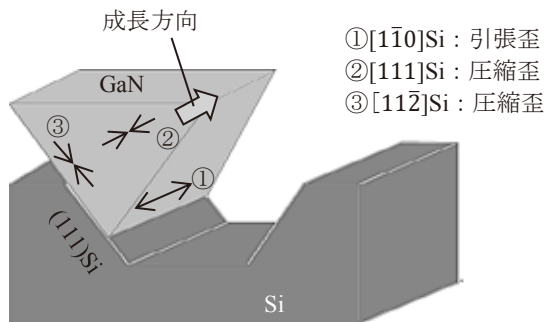


図 3. (111)Si 基板上 GaN の概略図.

は、[1 $\bar{1}$ 0]Si 方向に発生する引張り歪 (①) と、①の歪の影響によって生じる[111]Si 方向 (②) および[11 $\bar{2}$]Si 方向の圧縮歪 (③) の 3 つである。この中でも①の引張り歪が大きく、この引張り歪のために E_g が縮小していると考えられる。

そこで、半極性(1 $\bar{1}$ 01)GaN に内在する歪を測定するために、XRD 法を用いた 2θ - ω スキャンを行った。この測定で成長方向 (図中の②) に対しての歪の有無が確認できる。図 4 に XRD 測定の結果を示す。半極性 GaN 試料の(0002)GaN と(111)Si の回折ピークがそれぞれ 34.588° と 28.487° に確認できた。ここで(0002)GaN と(111)Si の回折ピーク位置の理論値を求める。立方晶と六方晶の面間隔はそれぞれ式(2)と(3)で表され、それらを式(4)のブラッグの公式に代入することで回折ピークの理論値が求められる。

$$d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (2)$$

$$d(hkl) = \frac{1}{\sqrt{\frac{(2h+k)^2+k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (3)$$

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (4)$$

計算された(0002)GaN と(111)Si の回折ピークはそれぞれ 34.632° と 28.470° であった。(0002)GaN の実験値との差は 0.06° と非常に小さく、②の方向の歪はほとんど存在しないことが分かった。従って、①あるいは③の方向の歪が半極性(1 $\bar{1}$ 01)GaN の E_g を縮小させていると考えられる。①と③の方向の歪測定には逆格子マッピングが必要であるが、今回は実施できなかった。ただし、 E_g を縮小させるには圧縮歪ではなく引張歪が必要な点を考慮すると、①の方向の引張歪の可能性が高いことが示唆される。

ここで、(0002)GaN の回折ピーク強度が(111)Si よりも

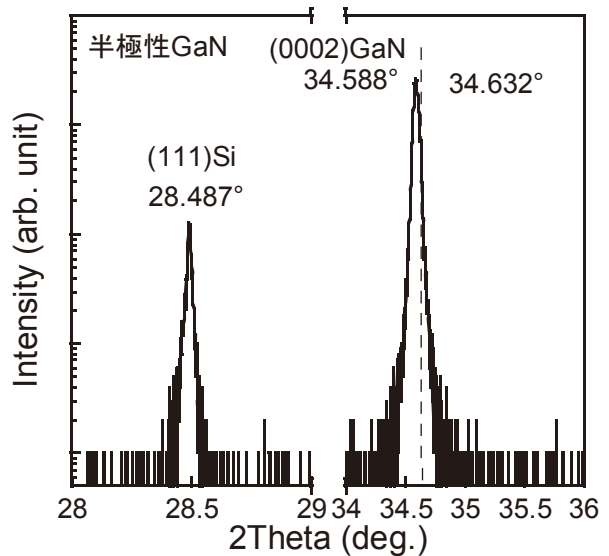


図 4. 半極性 GaN の X 線回折スペクトル

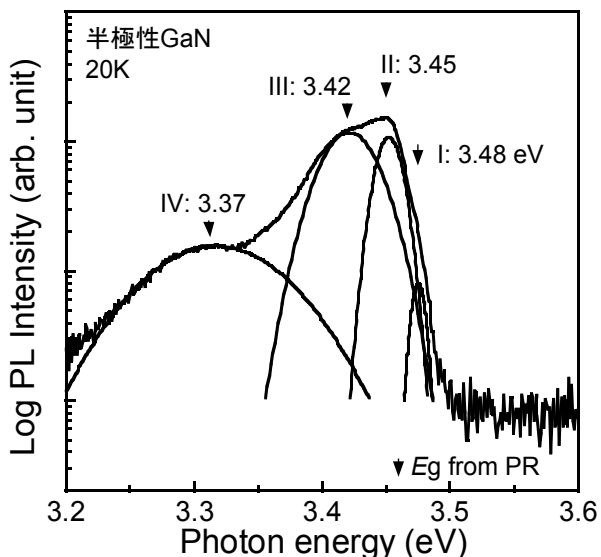


図5. 半極性 GaN 試料の PL スペクトル

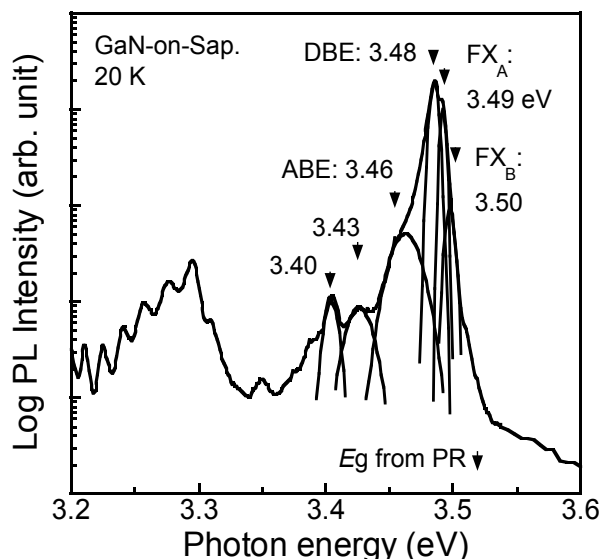


図6. GaN on Sap.試料の PL スペクトル

大きく観測された点について言及する。回折ピーク強度は格子点の数に比例するので、基板である(001)Siの回折ピーク強度が膜の(0002)GaNより大きくなるはずである。今回の測定では、(0002)GaNの回折ピークが最大になる光軸調整を行ったところ、(111)Siの回折ピーク強度が(0002)GaNより小さくなった。これは、基板の[111]Si方向に対して、膜の(0002)GaN成長方向がずれていることを示唆している。

次に、発光特性について議論する。図5に半極性 GaN 試料の 20 Kにおける PL スペクトルを示す。ピークフィッティングを行い4つのピークに分離した。GaNの発光遷移に特徴的なものとして、励起子発光がある。GaNの励起子束縛エネルギーは25 meV程度と非常に大きく¹⁾、室温においても支配的な発光過程である。また、GaNの価電子帯は、その縮退がとけてA、B、Cの3つに分離している。

いくつかの文献^{10, 11, 12)}では、GaNの伝導帯から価電子帯Aバンドへの発光に付随する励起子(A励起子)は3.48 eV付近に観測されている。今回の実験で得られた3.48 eVのPLピークIをA励起子とすると、前述のPR解析から同定した $E_g = 3.46$ eVよりもA励起子ピークが高エネルギー側に位置することになり、この同定は適切ではないことが分かる。またGaNのA励起子の束縛エネルギーは25 meV¹³⁾と報告されているが、PLピークIIからIVもA励起子には該当しないと判断できる。彦坂ら¹⁴⁾による(1 $\bar{1}$ 01)GaNのPL測定結果においても、観測された4つのPLピークを、ドナー束縛励起子(DBE: 3.43)、アクセプター束縛励起子(ABE: 3.41)、欠陥起因発光(3.33)、ドナー-アクセプターペア発光(DAP: 3.27 eV)と同定しており、A励起子発光は観測されていない。また、別の報告¹⁵⁾でもA励起子は観測されず、3.29 eVのPLピークをLOフォノンレプリカと同定し、これが(1 $\bar{1}$ 01)GaN面特有の発光と結論付けている。更に本田らの報告¹⁶⁾によると3.451

eVに酸素起因の欠陥準位によるPLピークが報告されている。これらの報告をもとに、我々は、PLピークIIをDBE、IIIをABE、IVを欠陥起因の発光信号と同定した。残念ながら、PLピークIの起因は現時点では同定できなかった。

比較として行った GaN-on-Sap. 試料の PL 測定結果を、図6に示す。ピークフィッティング解析と文献値¹⁷⁾との比較から、図中に示すように半極性 GaN 試料で同定したDBE、ABE、欠陥起因のPLピークに加えて、A励起子(FX_A)とB励起子(FX_B)の発光ピークが観測された。また、図5と6の比較から、半極性 GaN 試料のPLピーク形状が、GaN-on-Si試料に比べて非常に幅広いことがわかる。これらのことから、半極性 GaN 結晶の結晶性がいまだ不十分であることが示唆された。

4. 結論

本研究では加工Si基板上の半極性(1 $\bar{1}$ 01)GaNの発光特性を評価した。試料温度20 KでのPR解析から、それぞれの試料の E_g が半極性 GaN 試料で3.46、極性 GaN 試料で3.50、GaN-on-Sap.試料で3.51 eVと同定できた。Varshniの式から算出したバルク結晶 GaN の E_g の期待値と比較したところ、半極性 GaN 試料の E_g は全ての測定温度範囲(20~300 K)において期待値よりも35 meV程度小さい値を示し、 E_g が縮小していることが確認できた。

E_g の縮小原因として、Si基板との格子定数差に起因する歪が考えられることからXRD測定を行った。2 θ - ω スキャンから、GaNの(0002)回折ピークは理論値とほぼ同じピーク位置であり、成長方向に関しては歪が無いことがわかった。そのため E_g の縮小原因は他の方向の引張歪による可能性が高い。

試料温度20 KでのPLスペクトルにはI-IVの4つの発

光ピークが観測された。PR 解析から得られた E_g の位置を併せて考慮すると PL ピーク I は A 励起子ではないことがわかった。他の 3 つの PL ピークについては、文献値との比較から II を DBE、III を ABE、IV を欠陥起因の発光と同定した。現在一般的に用いられているサファイア基板上的 GaN 試料 (GaN-on-Sap. 試料) の PL スペクトルと比較すると、今回の加工 Si 基板上半極性(1 $\bar{1}$ 01)GaN は未だ結晶性が低いことが示唆された。しかしながら、半極性面を Si 基板上に成長できたことは今後の GaN 系 LD 開発には有益であり、今後さらなる膜質改善が期待される。

参考文献

- 1) 赤崎勇: “III 族窒化物半導体”, 倍風館 (1999).
- 2) 福原裕次郎: “N 極性 GaN テンプレートを用いた GaN 格子極性反転構造の作製”, 東京大学修士論文, pp.3-4, (2010).
- 3) F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt: “Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides”, *Phys. Rev. B* **56**, R10024 (1997).
- 4) S. P. DenBaars, D. Feezell, K. Kelchner, S. Pimputkar, C.-C. Pan, C.-C. Yen, S. Tanaka, Y. Zhao, N. Pfaff, R. Farrell, M. Iza, S. Keller, U. Mishra, J. S. Speck, S. Nakamura: “Development of gallium-nitride-based light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes for energy-efficient lighting and displays”, *Acta Materialia* **61**, pp. 945-951 (2013).
- 5) Y. Hond, Y. Kawaguchi, Y. Ohtake, S. Tanaka, M. Yamaguchi, N. Sawaki: “Selective area growth of GaN microstructures on patterned (111) and (001) Si substrates”, *J. Cryst. Growth* **230**, pp. 346-350 (2001).
- 6) Y. Honda, N. Kameshiro, M. Yamaguchi, N. Sawaki: “Growth of (1 $\bar{1}$ 01) GaN on a 7-degree off-oriented (001) Si substrate by selective MOVPE”, *J. Cryst. Growth* **242**, pp. 82-86 (2002).
- 7) Jacques I. Pankove: “*Optical Processes in semiconductors*”, p. 27, (Courier Corporation, 1971).
- 8) I. H. Lee, S.J Lim, Y. Park: “Growth and optical properties of GaN on Si(111) substrates”, *J. Cryst. Growth* **235**, pp. 73-78 (2002).
- 9) I. Vurgaftman, J. R. Meyer L. R. Ram-Mohan: “Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys”, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).
- 10) A. K. Viswanath, J. I. Lee, C. R. Lee, J. Y. Leem, D. Kim, ”Free exciton transitions and Varshni’s coefficients for GaN epitaxial layers grown by horizontal LP-MOCVD”, *Sol. Stat. Commun.* **108**, pp.483-487 (1998).
- 11) B. Monemar: “Luminescence in III-nitrides”, *Materials Science and Engineering B* **59**, pp. 122-132 (1999).
- 12) A. V. Rodina: “Free excitons in wurtzite GaN”, *Phys. Rev. B* **64**, 115204 (2001).
- 13) A. V. Rodina, M. Dietrich, A. Göldner, L. Eckey, A. Hoffmann, Al. L. Efros, M. Rosen, and B. K. Meyer: “Free excitons in wurtzite GaN”, *Phys. Rev. B* **64**, 115204 (2001).
- 14) T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki: “Time-resolved spectroscopy in an undoped GaN (1-101)”, *phys. stat. sol. (c)* **5**, pp. 367-369 (2008).
- 15) T. Hikosaka, T. Narita, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki: “Optical and electrical properties of (1-101)GaN grown on a 7° off-axis (001)Si substrate”, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4717 (2004).
- 16) Y. Honda, T. Ishikawa, Y. Nishimura, M. Yamaguchi, N. Sawaki: “HVPE Growth of GaN on a GaN Templated (111) Si Substrate”, *phys. stat. sol. (c)* **0**, pp. 107-111 (2002).
- 17) B. Monemar, J.P. Bergman, T. Lundström, C.I. Harris, H. Amano, I. Akasaki, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, N. Sawaki: “Optical characterisation of GaN and related materials”, *Sol. Stat. Electronics*, **41**, 181 (1997).