

第4章

GaN エピタキシャル層中の深い準位

4.1 まえがき

MOVPE 法による GaN エピタキシャル層成長において、使用基板の違いによる転位密度への影響と深い準位の形成について調査を行った。使用基板の種類としては、サファイア、「AlN テンプレート」、そして Si について実施した。ここで「AlN テンプレート」とは、サファイア基板の上に AlN エピタキシャル膜を $0.5\ \mu\text{m}$ から $2\ \mu\text{m}$ ほど堆積させ、その上に結晶性の優れた GaN エピタキシャル層を成長させるためのものと呼ぶ。そしてさらには GaN の膜厚や、成長温度、成長圧力、キャリアガス中の N_2 混合割合といった MOVPE 法における主な成長条件の中でいくつかの条件水準において、不純物の取り込みの差や DLTS 法による深い準位の形成状況について行った調査をまとめた。

4.2 n-GaN エピ層中の深い準位の使用基板依存性

4.2.1 MOVPE による AlN テンプレート上 n-GaN 中の深い準位

4.2.1.1 はじめに

図 4.1 に示すように、サファイア基板の上に高品質の AlN 膜を成長させたものを GaN エピ層成長用基板として用い、その上に結晶性の良好な GaN エピ成長が可能であることが示されている[1]。これを「AlN テンプレート」と呼び、AlN は通常 $1\ \mu\text{m}$ 程度の膜厚となっており、GaN エピ層を積むための通常使用されている低温バッファ層を積

第4章 GaN エピタキシャル層中の深い準位

むことなく高品質の GaN 層を直接その上に堆積させることができることを特徴としている。さらにこの AlN テンプレートを用いた GaN/AlGaN 系 HEMT や受発光デバイスに関しても、いくつか報告がなされている[2-4]。

一方、デバイスに用いられている材料について、結晶欠陥に関する知見を得ることはデバイス特性の本質的な向上に繋げる事ができる。その中で、MOVPE 法によるエピタキシャル GaN 成長膜中の深い準位については、DLTS(Deep Level Transient Spectroscopy)法などにより調べられてきた[5-9]。

ここでは、AlN テンプレート上およびサファイア上に MOVPE 法にて成長させた n 型 GaN 薄膜において、その結晶性、電気的特性、そして DLTS によって観測された深い準位について調べ、比較を行った。

4.2.1.2 実験方法

4.2.1.2-(1) サンプル作製

2インチの AlN テンプレートは、c 面サファイア基板上に水平型 MOVPE 装置にて減圧下、1000°C以上の成長温度にて作製した。AlN の厚さはおよそ1 μ m となっている。さらにこの AlN テンプレート上に低温バッファ層なしで直接 2.3 μ m 厚の Si ドープの n 型 GaN 膜を、AlN テンプレート作製に使用したものとは異なる水平型 MOVPE 装置にて大気圧下で成長させた。比較用試料として、同じく2インチのc面サファイア基板上に低温 GaN バッファ層を積んだ上に、テンプレート上 n-GaN の成長に使用したのと同じ MOVPE 装置にて大気圧下で GaN を成長させた。低温バッファ層の厚みは 25nm、成長温度は 500°Cとし、低温バッファの成長終了直後、そのまま n-GaN の成長温度まで引き上げた後にテンプレート上の n-GaN と同一条件下で n-GaN を成長させた。Si のドーピング用原料ガスは水素ベースで 10ppm に希釈したガスを用いた。図 4.1 に示すように、テンプレート上の n-GaN サンプルを A1、低温バッファ上の n-GaN サンプルを B1 とそれぞれ呼ぶことにする。

DLTS の測定用に、Ti/Al(25nm/100nm)の電極を蒸着し、窒素雰囲気中 800°C、30 秒のアニールを経てオーミックコンタクトを作製した。ショットキーコンタクトは Pd/Ti/Au(40nm/20nm/60nm)、400 μ m の直径のものを作製した(第3章 図 3.4)。

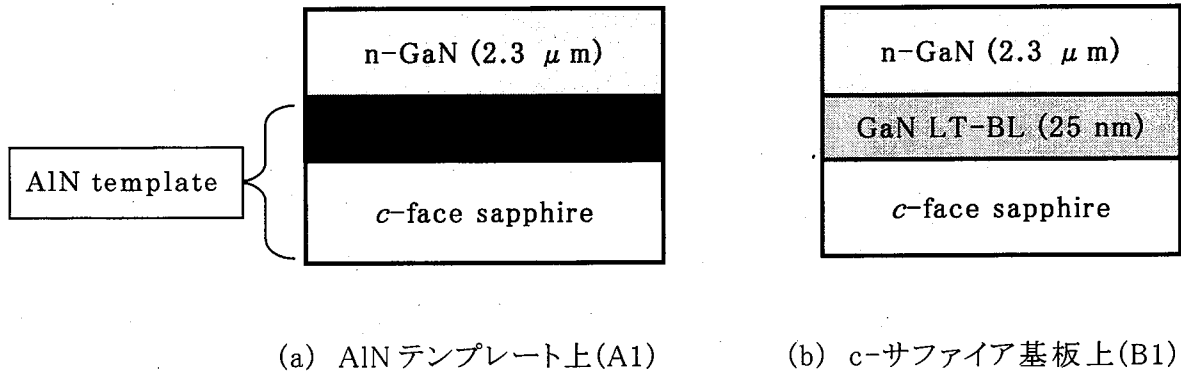


図 4.1 基板の種類と n-GaN エピ構造の模式図

4.2.1.2-(2). 測定

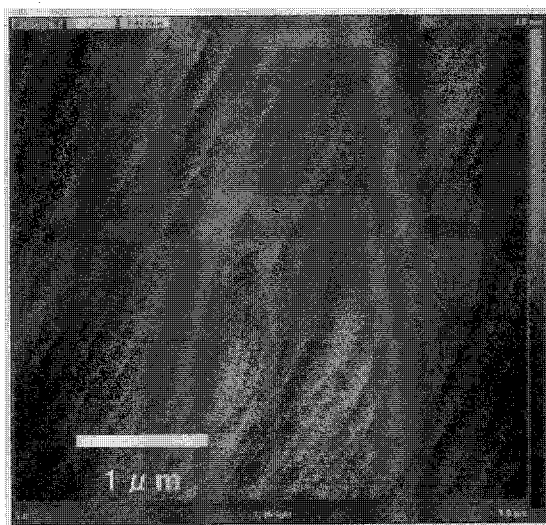
Van der Pauw 法による Hall 効果測定、X 線回折法による結晶性評価、AFM による表面モフォロジーの評価をそれぞれ行った。DLTS 測定は、90~600K の温度範囲で、連続逆バイアス電圧 (V_r)、フィリングパルス (filling pulse) 電圧 (V_p) は、それぞれ -3、0V とした。フィリングパルスタイム (t_p) 0.1~100ms、放出時間 (period width: t_w) は 200ms として測定を実施した。

4.2.1.3 結果

AlN テンプレート上およびサファイア上に堆積した n-GaN の、室温における Hall 移動度とキャリア濃度、X 線ロックンクカーブにおける半値幅 (FWHM) を表 4.1 に示す。(0004) および (2024) の半値幅はそれぞれおよそ 140arcsec、285arcsec とサファイア上のものに比べて優れたものになっている。図 4.2 に、AFM で観察したテンプレート上(a)および低温バッファ/サファイア基板上(b)の n-GaN の表面モフォロジーをそれぞれ示す。非常にスムーズな表面と明確な原子ステップが見られる。Ra はこの場合両者とも 0.2nm 程度となっている。また、転位線の終端とみられるピット密度はテンプレート上の n-GaN が $5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ に対し低温バッファ/サファイア基板上の n-GaN では $3 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ と、テンプレート上の n-GaN が一桁近く少ないものとなっていた。

表 4.1 n-GaN の X 線回折ロックアップカーブ半値幅および電気的特性

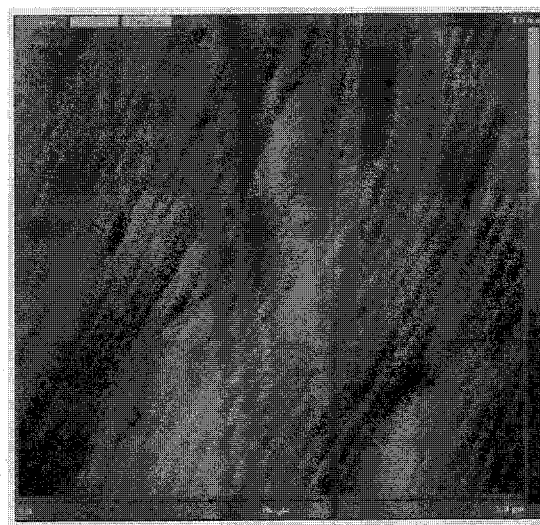
Sample #	Epi structure	Electrical characterization		XRC FWHM [arcsec]	
		$n[\text{cm}^{-3}]$	$\mu[\text{cm}^2/\text{Vs}]$	(0004)	(20 $\bar{2}$ 4)
A1	GaN/AlN template	7.1×10^{16}	628	141	285
B1	GaN/LTBL/sapphire	9.6×10^{16}	565	231	502



Rms = 2.4 Å

Pit density = $\sim 5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$

(a) AlN template



Rms = 2.3 Å

Pit density = $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$

(b) on LT-GaN / sapphire

図 4.2 AlN テンプレート上および低温バッファ/サファイア基板上の n-GaN の AFM 像

次に、図 4.3 に二つの n-GaN サンプルの DLTS スペクトルを示す。それぞれにいくつかの異なる準位によるピークが観測されている。130K 付近のピーク、ならびに 300K 付近のピークがある。これらを過去の報告にならい、E1、E2 と呼ぶことにする。さらに 500K 付近にブロードなピークが存在しており、少なくとも2つのピークに分けられ、それぞれを E4 および E5 と呼ぶことにする。これまで n-GaN の DLTS 測定において、400~600K の温度範囲ではあまり行われていない。Hasse ら[10]が観測した 0.67V 付近のピーク E3 は、我々の測定では観測されなかった。これらについてアーレニウスプロット(図 4.4)を行って求めたエネルギー準位、捕獲断面積、トラップ濃度を表 4.2 に示す。E4 については、アーレニウスプロットにて直線的なプロットにならなかった。これらは E5 を除いてこれまでに報告されているものに近い。

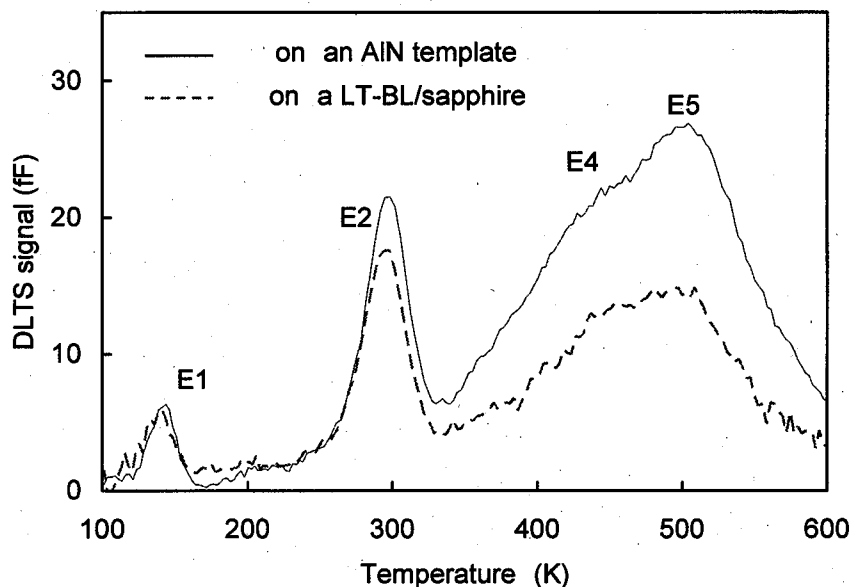


図 4.3 AlN テンプレート上およびサファイア基板上 n-GaN の DLTS スペクトル

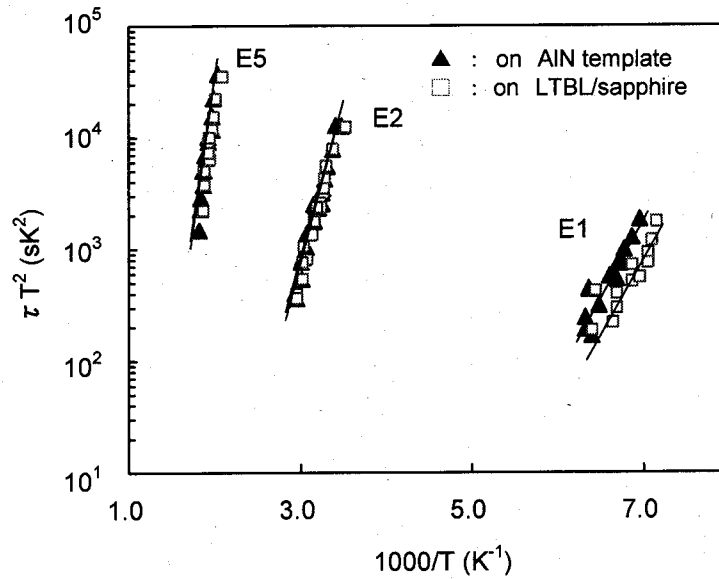


図 4.4 図 4.3 における深い準位のアーレニウスプロット

表 4.2 AlN テンプレート上およびサファイア基板上 n-GaN の DLTS により観測された深い準位

#		Detected deep level								
		E1			E2			E5		
		Ea[eV]	$\sigma[\text{cm}^2]$	$Nt[\text{cm}^{-3}]$	Ea[eV]	$\sigma[\text{cm}^2]$	$Nt[\text{cm}^{-3}]$	Ea[eV]	$\sigma[\text{cm}^2]$	$Nt[\text{cm}^{-3}]$
A1	GaN/ AlN template	0.21	2.11×10^{-17}	4.52×10^{13}	0.57	8.96×10^{-16}	1.98×10^{14}	1.19	6.29×10^{-14}	2.40×10^{14}
B1	GaN/LTBL/ sapphire	0.20	8.25×10^{-18}	4.96×10^{13}	0.55	5.90×10^{-16}	1.83×10^{14}	1.10	9.38×10^{-14}	2.44×10^{14}

図 4.5 に、 $(20\bar{2}4)$ 面の X 線回折ロッキングカーブの半値幅と E1 の欠陥密度 N_T について、サファイア上 GaN、AlN テンプレート上 GaN、さらに Cho ら(サファイア上 GaN) [6]との比較を示す。Cho らの結果では、ロッキングカーブ半値幅と DLTS スペクトルにおける E1 密度は正の相関関係があるとなっているが、本研究では X 線回折半値幅より推定される転位密度が AlN テンプレート上 n-GaN の方がサファイア上のものより1桁近く少なかったにもかかわらず、E1 の密度はほぼ同等であった。

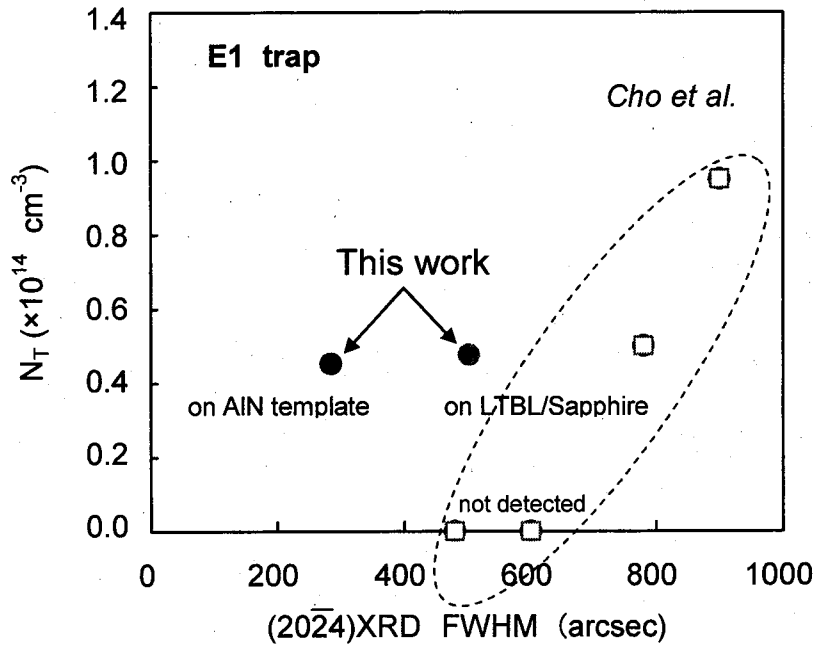


図 4.5 $(20\bar{2}4)$ 面の X 線回折半値幅と E1 トラップの密度との関係

一方、E1 の起源については、おもに Si や O の不純物あるいはその複合欠陥による (O_N または Si_{Ga}) が転位線上に沿うように存在していると言われている[6,7,12]。このタイプの欠陥について、Cho らは、DLTS 測定で、いくつかの filling pulse time (t_p) に関して測定を行い、トラップの捕獲に関する解析で、トラップが転位の周辺に存在するのか孤立欠陥サイトにあるのかを考察した[6,7]。これは、点欠陥の場合、 t_p が比較的短い時間 (例えば 10^{-4} s 程度) で DLTS 信号は飽和するのに対し、線状欠陥の場合は深い準位が局在しているためにイオン化した深い準位によって伝導帯を持ち上げられ、線状欠陥付近の電子濃度が減少するため、 t_p に対して DLTS 信号の時定数 τ は長くなる[13]。これを Wosinski らが導いた式 4.1 に基づいて横軸に t_p を対数で取って図示した場合、DLTS 信号は線形に増加するというものである[8]。図 4.6 に、転位線に欠陥が線状に配列している状態をモデルで示す。

$$n_t(t_p) = \sigma_n \bar{v}_n \tau n N_t \ln[(t_p + \tau)/\tau] \quad (4.1)$$

n_t : concentration of electron at the traps

t_p : filling-pulse duration time

σ_n : capture cross section

\bar{v}_n : mean thermal velocity

τ : time constant

n : concentration of free electron

N_t : trap concentration

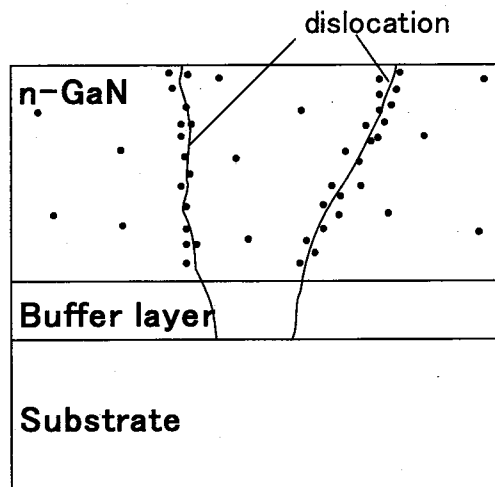
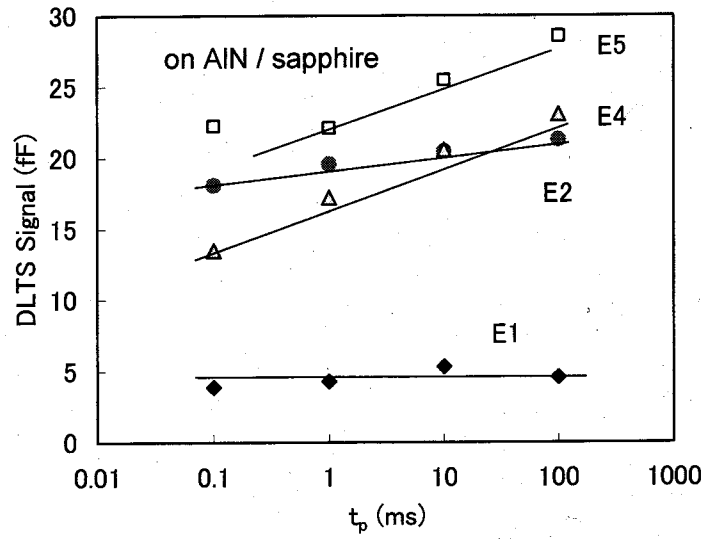
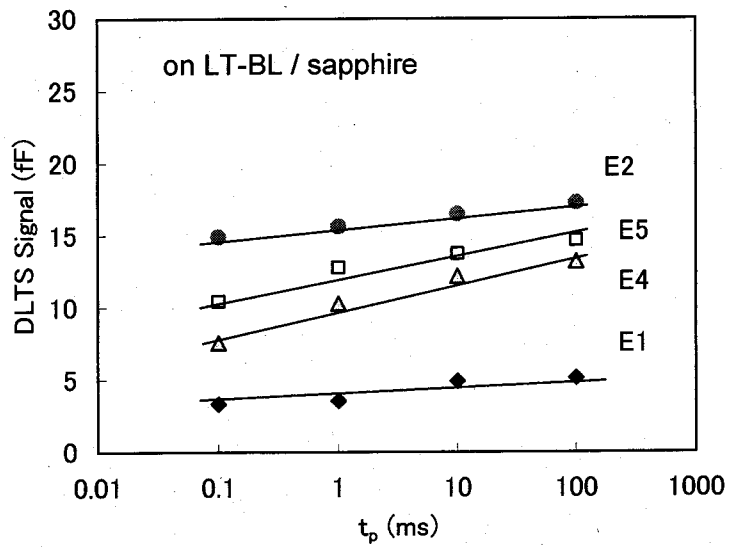


図 4.6 転位線に沿って配列して分布している欠陥のモデル図

また、図 4.7 に t_p に対する各トラップの充填密度(n_t)、すなわち DLTS 信号強度の変化について、(a) AlN テンプレート上の n-GaN と (b) サファイア上の n-GaN についての結果を示す(通常 n_t は各 t_p でのスペクトルから算出しているが、E4, E5 などピーク分離が困難な場合があったため、ここでは単純にスペクトルから強度を読み取る形を取った)。これによると、E1, E2 は、変化が少ないのに対し、E4, E5 は増加傾向にある。Cho らも同様に各準位について解析を行っている[6,7]が、これによると、E1 は実際、転位芯にあるダングリングボンドに直線状に配列した欠陥に関係しているとし、E2 はアンチサイトの窒素 (N_{Ga}) による点欠陥に関係したものと述べられている。しかし、本研究においては、図 4.7 に示すように E1, E2 とも t_p との相関関係が薄いことから、線欠陥上の配列という事ではなく、点欠陥状の挙動を示しているといえる。このように Cho らの報告と異なる結果となったが、その理由については MOVPE 法での成長条件の違いによるものと推定される。これに関しては、本第4章第 3 節において、成長条件の違いによる欠陥形成状態を調査した結果を踏まえて述べる。



(a) AlN テンプレート上の n-GaN



(b) サファイア上の n-GaN

図 4.7 フィリングパルス時間 t_p に対する各トラップ充填密度 (DLTS 信号強度)

E4、E5 については、 t_p に対し線形に増加していることから、転位線に沿って直線上の配列をした欠陥であるといえる。Johnstone らは 500K 付近のこのブロードなピークを測定し、活性化エネルギーは 0.87eV としている。また彼らは Ga 空孔 (V_{Ga}) と水素の複合欠陥 ($V_{Ga}-H$) がこの欠陥に関連するとし、さらに温度的安定性について注意が必要であると述べている[14]。

これらの深い準位についてその起源を明らかにするためには、さらなる究明が必要であり、また、結晶成長条件、サンプル評価する際のプロセスも含めた熱履歴などの影響についても調査を進めていくことが、各種デバイス特性の挙動に関する理解やそのパフォーマンスの向上に繋がると考えられる。

4.2.1.4 まとめ

本節においては、MOVPE 法により成長させた n-GaN において Hall 移動度、X 線ロックンクカーブ、AFM 像観察などの評価を行い、AlN テンプレート上に成長させた n-GaN の方がサファイア上に従来の低温 GaN バッファを介して成長させたものより、結晶性が優れている事を確認した。さらに DLTS による電子トラップの解析により、各トラップ準位が、両方の n-GaN において、E1: $E_c - 0.21\text{eV}$ 、E2: $E_c - 0.57\text{eV}$ 、E4 および E5: $E_c - 1.2\text{eV}$ であることが求められた。E1 のトラップ濃度は、結晶性が異なるにもかかわらず両者ともほぼ同等であった。これは、これまでに報告されている結果とは異なるものである。本研究での結果として、E1 は転位ではなく、他の点欠陥に関連し、E2 は点欠陥、E4、E5 は転位に関連しているものであると考えられる。

4.2.2 MOVPE 法によりSi(111)基板上に成長した n-GaN の電子トラップ

4.2.2.1.はじめに

第2章で述べたように、GaN 系エピタキシャル成長用の基板として、熱の良導体、低コストで大口径といった非常に大きなメリットがあることで Si に対して注目が集まってきた[15-17]。しかしながら、Si 基板上への GaN のエピ成長は、特に熱膨張係数の違いに起因するクラックの発生など、いくつかの困難さを抱えている。近年、いくつかの種類のバッファ層に関する改善が進み、2~3 μm に及ぶ厚い GaN エピ層がクラック無しで Si 基板上に成長できるようになってきている[18]。その一方で、これらの材料中の欠陥に関する理解は、材料の品質やデバイス特性を向上させるために重要と考えられる。GaN 中のトラップに関する調査で、DLTS 法は多くの研究者により用いられてきているが、MOVPE 法により Si 基板上に成長させた GaN に関する報告はこれまでされていない。

この節では、Si(111)基板上に成長させた n-GaN について、その結晶性や電気的特性と共に DLTS 法を用いた電子トラップに関する調査を行った。

4.2.2.2 実験方法

第2章で述べた水平型の MOVPE 炉により、4インチの Si(111)基板上および2インチのc面サファイア基板上に Si ドープの n-GaN 膜を成長させた。Si 基板上の n-GaN は、クラックの発生を抑えるため、i-GaN/i-AlN の超格子バッファ層 (Super Lattice buffer layers system: SLs、以下、SLs層) を使用し、約1 μm の n-GaN を得た。ここでは、SLs層のペア数を(i)10 ペア、(ii)40 ペアと変えた2種類の試料を作製した。比較のためにサファイア基板上に作製した n-GaN は厚さが約2.3 μm で、30nm 厚の 500°C で成長した低温 GaN バッファ層上に成長させた。両方の基板上の n-GaN とも、原料には TMG、TMAI、 NH_3 、ドーパントには H_2 ベースで希釈の SiH_4 (10ppm) 用いて、大気圧下において 1130°C で成長させた。図 4.8 にサファイア基板上のエピと合わせて、その構造図を示す。

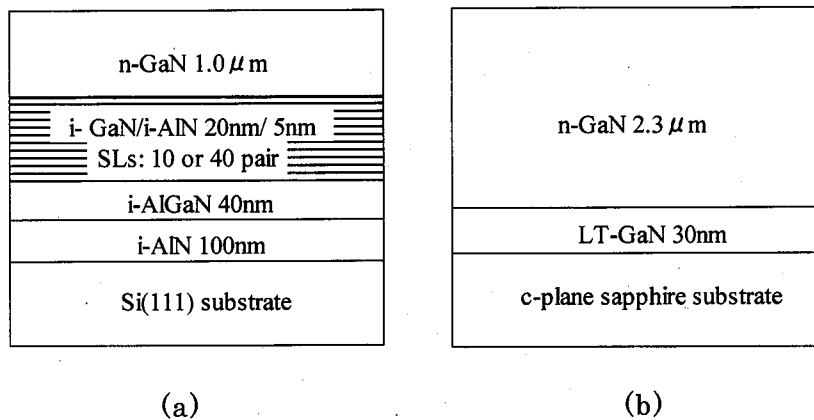


図 4.8 (a) Si 上および(b)サファイア上の n-GaN のエピ構造

n-GaN 中のキャリア濃度は C-V 測定にて $6 \sim 9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となっている。DLTS 法による測定は、第2章で詳細を述べてあるように、ショットキー接合電極とオーミック接合電極を形成し、逆バイアス電圧 V_r を -2V 、フィリングパルス電圧 V_p を 0V で、掃引温度範囲は 90 から 600K にて測定を行った。放出時間幅 (t_w) は 50ms 、フィリングパルス時間 (t_p) は 0.01 から 10ms の範囲の条件下で実施してトラップの挙動に関する調査も行った。なお、得られたキャリア濃度より、DLTS 法での逆バイアス電圧では、空乏層の広がりには図 4.9 に示すように $0.1 \mu\text{m}$ 程度の深さと見積もられるため、得られる深さ方向の情報としては n-GaN のみであり、SLs 等の下層の情報はほとんど無視できると考える。さらに、X線回折による結晶性の評価や Hall 効果の測定による電気的特性についても比較を行った。

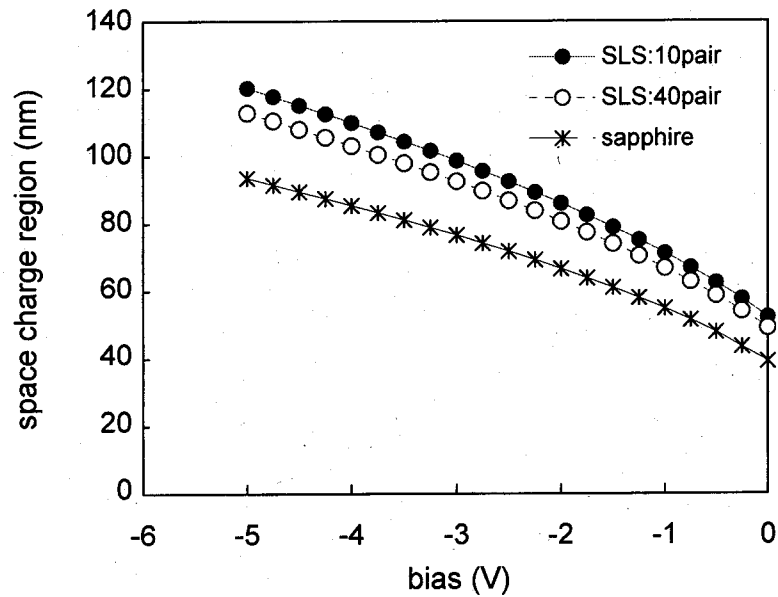


図 4.9 バイアス電圧に対する空間電荷領域

4.2.2.3 結果と考察

4.2.2.3.1 Hall 効果、C-V、X 線回折、各測定結果

Hall 移動度やキャリア濃度、X 線ロックングカーブ (XRC) の半値幅など、試料の電気的特性や結晶性について表 4.3 にまとめた。転位密度については、第 2 章で述べたように、XRC の半値幅から評価する方法 (Williamson-Hall plot 法) [19] を用いた。

SLs 層の多層膜構造において、そのペア数を増やすとその上に成長させた n-GaN 中の転位密度を減少させることができることが確認されている [18]。ここでも、表 4.3 に示すように、GaN/AlN のペア数が 10 から 40 に増えることで、ホール移動度は増加し、XRC の半値幅は減少、すなわち刃状およびらせん転位の密度も減少していることが確認された。しかしながら、これら Si 基板上的 n-GaN の転位密度は、サファイア基板上的ものと比較すると、一桁以上高い値となっている。

表 4.3. 各試料の電気的特性と結晶性評価結果一覧

#	Epi Structure	Hall measurement (R.T.)		C-V (R.T.)	XRC FWHM			dislocation density	
		n ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	Mobility (cm^2/Vs)	Nd-Na ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	(0004) (arcsec)	(2024) (arcsec)	(1000) (arcsec)	screw ($\times 10^8 \text{ cm}^{-2}$)	edge ($\times 10^8 \text{ cm}^{-2}$)
S10	on SLs(10pairs)/Si	7.0	186	5.7	865	2134	3067	15	500
S40	on SLs(40pairs)/Si	11.0	247	6.3	769	1563	2197	12	256
Sap	on LTBL/Sapphire	8.5	358	9.2	253	606	879	1.3	41

4.2.2.3-(2) DLTS 法による評価

図 4.10 に DLTS スペクトルとして、Si 基板上的 n-GaN で SLs が (a)10 ペア、40 ペアのもの、(b)サファイア基板のものを示す。Si 基板上的 n-GaN の DLTS スペクトルでは、主ピークと二つ以上のピークを含んでいるものと、サファイア基板上的のものでは主に2つのピークからなっている。Si 基板上的3つのピークについては、そのエネルギーからこれまでの例にならぬ E2、E4、E5 と、サファイア基板上的の2つのピークは E2、E4 とそれぞれ名付けることにする。図 4.11 に図 4.10 の DLTS スペクトルにおける各準位に対するアーレニウスプロットを示す。表 4.4 に各準位のエネルギー位置 (E_a)、捕獲断面積 (σ)、トラップ密度 (N_t) をまとめた。ここでの結果で深い準位のエネルギーレベルについては E5 を除き、従来の報告例とほぼ同一のものが得られている。Si 基板上的では 400K 付近に見られるピーク、E4 がメインピークとなっており、Haase らが示した 0.67eV 付近の E3 の存在については、他のピークに埋もれてははっきりしない。また、サファイア基板上的のスペクトルではこの E3 は現れていない。E4 については、Si 基板上的の SLs 40 ペアの試料における濃度は 10 ペアのものの 60% 程度に減少しており、さらにサファイア基板上的のものは同じく 10 ペアの濃度の 14% 程度になっている。これらの違いは、単純にはトラップ E4、E5 が転位密度との相関を持っていることが考えられる。

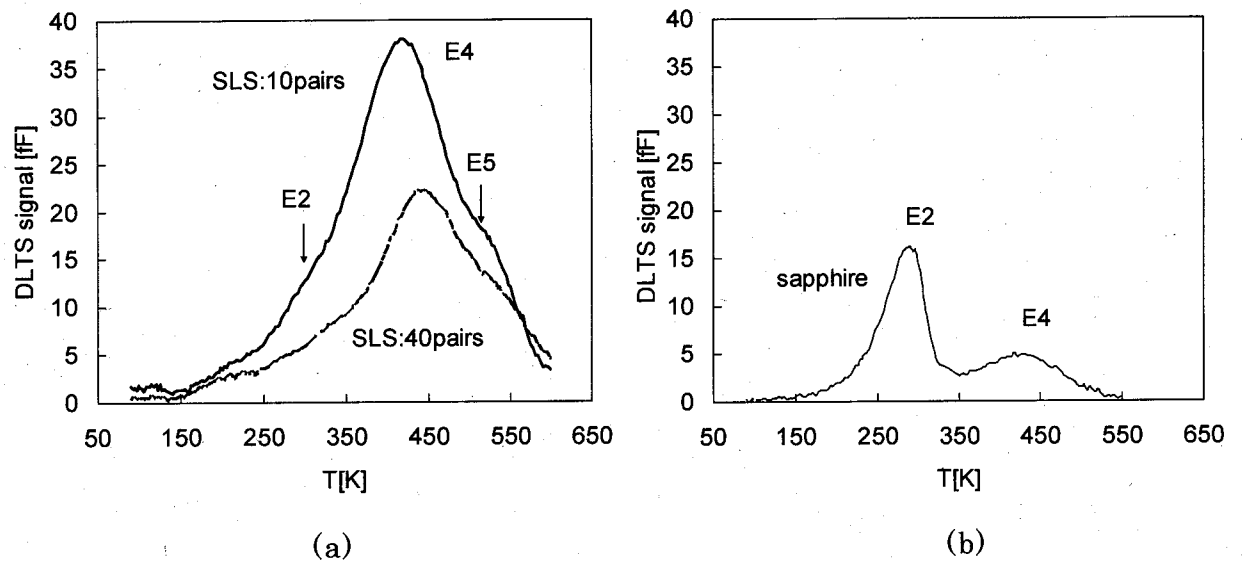


図 4.10 Si 基板上(a)およびサファイア上 (b) n-GaN の DLTS スペクトル

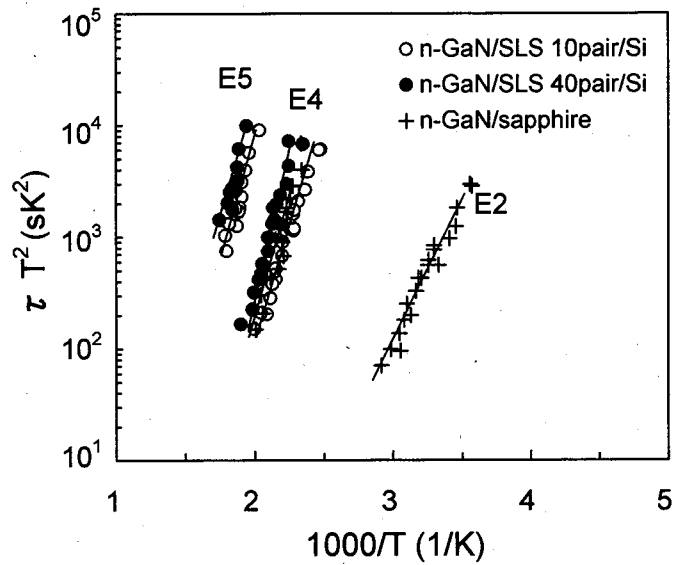


図4.11 図4.9のDLTS スペクトル各ピークのアーレニウスプロット

表 4.4 Si 基板上およびサファイア上の n-GaN で観測された電子トラップ

(E_a : activation energy, N_t : trap concentration, σ : capture cross section).

#	Detected deep level								
	E2			E4			E5		
	E_a [eV]	σ [cm ²]	N_t [cm ⁻³]	E_a [eV]	σ [cm ²]	N_t [cm ⁻³]	E_a [eV]	σ [cm ²]	N_t [cm ⁻³]
S10 on SLs(10pair)/Si	-	-	-	0.72	3.8×10^{-17}	1.3×10^{15}	1.08	1.5×10^{-15}	4.7×10^{14}
S40 on SLs(40pair)/Si	-	-	-	0.83	1.0×10^{-15}	7.8×10^{14}	1.01	1.4×10^{-15}	3.9×10^{14}
Sap on LTBL/Sapphire	0.49	4.0×10^{-16}	5.8×10^{14}	0.92	2.2×10^{-14}	1.8×10^{14}	-	-	-

4.2.2.3-(3) 電子の捕獲に関する考察

図 4.12 に E4 トラップの充填密度 (n_t) のフィリングパルス時間 (t_p) に対する依存性について、各試料の測定結果を示す。これを見ると、非線形かつ t_p が長時間になるほど、Si 基板上 n-GaN では飽和し、サファイア上ではわずかに減少している。このことはそれぞれの試料中の E4 トラップは転位線のような線状の配列はしておらず、むしろ点欠陥状の挙動を示している。このうち、サファイア基板上の E4、E5 の結果は前節で述べた図 4.6 との結果とは異なっており、評価に用いた試料の Si 濃度が両者で異なることに起因する可能性があるが、更なる調査が必要である。

これまでこの E4 あるいは E5 に近いレベルのトラップについて、様々な製法および基板種を使用して作った試料に関して測定・評価された報告がなされている [11,20-26,34]。これについては次の第 4.3 節にて詳しく述べる。(表 4.8 参照)。これら深い準位については、成長方法や条件、基板種類などにより大きく異なっており、各種デバイスの信頼性などの知見を得るためにも、デバイス特性との関連に関する調査が必要である。

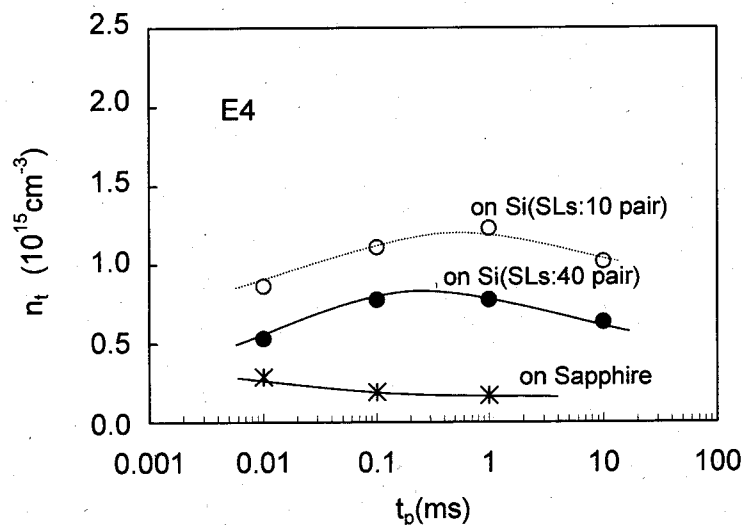


図 4.12 フィリングパルス時間 t_p に対する各サンプルの E4 トラップ充填密度変化

4.2.3 この節のまとめ

Si(111) 基板上とc面サファイア基板上に MOVPE 法により作製した n-GaN エピ膜 ($n: 7 \sim 11 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) について、その結晶性、電気特性、DLTS による深い準位に関する比較調査を行った。Si 基板上のエピについては、SLs バッファ層の GaN/AlN ペア数が 40 ペアの方が 10 ペアのものに比較し、結晶性で優ることを確認した。また、深い電子トラップについて DLTS 法を用いて評価したところ、 $E_4 = E_c - (0.72 - 0.92) \text{ eV}$ の準位が Si 基板上およびサファイア基板上に、また $E_5 = E_c - (1.01 - 1.08) \text{ eV}$ が Si 基板上、そして $E_2 = E_c - 0.49 \text{ eV}$ がサファイア基板上の n-GaN でそれぞれ観測された。E4 については、ここで用いた試料では転位のような直線的な配列をしておらず、点欠陥の挙動を示す欠陥に関与することが見いだされた。E4 の挙動については、サファイア基板上の n-GaN でキャリア濃度が 10^{16}cm^{-3} 台の場合と異なる結果となった。また、各深い準位の濃度は概ね $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 以下となっていることがわかった。

4.3 MOVPE 法における GaN エピの各種成長条件による欠陥生成への影響

4.3.1 はじめに

MOVPE 法による GaN エピタキシャル成長において、成長時の温度、圧力といった基本的な成長条件の違いによる、結晶性や表面モフォロジー、不純物の取り込み量の変化については、GaN についての研究初期の頃から調べられてはいるが、近年でも Koleske らが GaN 成長中における C や Si の取り込みについて[27]、Fichtenbaum らは O、C、H などの取り込みについて[28]、また Cho らはキャリアガス中の窒素ガスの混合割合が GaN の結晶性に与える影響について報告している[29]。また、各種欠陥が形成する深い準位については、ドーピング条件による違いなどについての報告[30]はあるが、MOVPE 法でのエピ成長条件との関連について系統的に調べられた例はない。

この節においては、こうした MOVPE 法での各種成長条件と、得られた n-GaN エピ層中の不純物密度、転位密度などの結晶性、そして、DLTS 法や PL 法により観測される深い準位との相関関係について調査を行った結果を述べる。

4.3.2 実験方法

MOVPE 法により2インチのc面サファイア基板の上に n-GaN を成長させた。その際、まず 1180°C まで昇温し H₂ 気流中の還元雰囲気中に処した後、低温バッファ層の成長温度である 500°C まで温度を下げ、原料ガスとなるトリメチルガリウム 9.4 mol/min、アンモニア (NH₃) 7.5 l/min の流量下で H₂ キャリアガスとともに炉内に導入し、30 nm のバッファ層を体積させた。その後、再度昇温して所定の条件下で n-GaN 薄膜の成長を行った。成長条件としては、成長温度、成長圧力、キャリアガス中の窒素ガス混合割合、GaN の膜厚についていくつかの水準で試料を作製した。X 線ロックアップカーブの半値幅 (FWHM) による結晶性および転位密度、SIMS による不純物密度、そして容量 DLTS 法による深い準位の密度、そして PL 法による Yellow Luminescence 発光強度と GaN バンド端発光強度比について、成長条件水準毎の評価を行い、相関関係について調査した。以降、各成長条件毎の結果についてまとめた。

4.3.2-1 成長温度

2インチのc面サファイア基板の上に前述のように低温バッファ層を積んだ後、所定のn-GaN成長温度まで昇温し、およそ $2.3\mu\text{m}$ の厚さのn-GaNを成長させた。TMGの供給量は $1.9\times 10^{-4}\text{ mol/min}$ 、 NH_3 流量 $10\ell/\text{min}$ 、成長時の圧力は 100kPa でおよそ大気圧となっている。この際のGaN薄膜の成長時間は、60分である。DLTS測定に使用するため、わずかにn型になるように H_2 希釈ベースの SiH_4 (10ppm)を $0.4\text{cm}^3/\text{min}$ 流してn-GaNとした。成長時間は60分で、成長温度は 1080°C から 1180°C までの間で4水準の実験を行った。なおこの場合、成長温度はリアクター内のサセプタ直下に設置してある制御用熱電対の温度を示している。

図4.13に各温度におけるX線回折のロックングカーブでの半値幅の変化を示す。 1080°C から 1130°C に至っては、成長温度の増加に伴い測定した反射面全てでX線ロックングカーブの半値幅が減少し、チルトおよびツイスト成分について結晶性の向上が見られる。 1130°C 以上になると、一転して半値幅の増加が起こり、結晶性は悪化傾向になる。(1000)反射の半値幅から求めた刃状転位成分については、この 1080°C から 1180°C に至るまで、その密度が温度増加とともに減少している。ただし、 1155°C 以上では、図4.12に重ねて示しているように成長速度の低下によるn-GaN厚みの減少が見られるため、成長温度の影響のみを正確に比較するためには深さ方向の転位密度を把握する必要がある。

SIMSによる不純物分析により求めたC、O、HおよびSiの濃度について図4.14に示す。これらは概ね従来の報告例と同様の結果になっている[27]。温度の増加に伴い、取り込まれるSiは $5\sim 20\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ と単調に増加するのに対し、Hはほぼ $1\sim 2\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ で同程度、Oはバラツキの大きな結果となった。Cについては、一般的にはある温度以下になると温度と逆相関になることが知られており、Koleskeらの報告[27]でも 1020°C 付近であったものが 950°C において $3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ まで増加している。本研究に於ける実験では 1080°C でのカーボン濃度は依然低い値になっており、温度の低下に伴うCの増加はさらに低温域にあたると見られる。

このCの起源としては、有機金属材料中の炭化水素、TMGの場合はメチル基と考えられるが、それ以外にもV族原料である NH_3 ガス中のCOや CO_2 といった NH_3 の合成工程での微量な副産物の含有、さらには炉内のカーボン製サセプタをコーティング

している SiC からの分解が起源になり得るとも考えられている[27]。

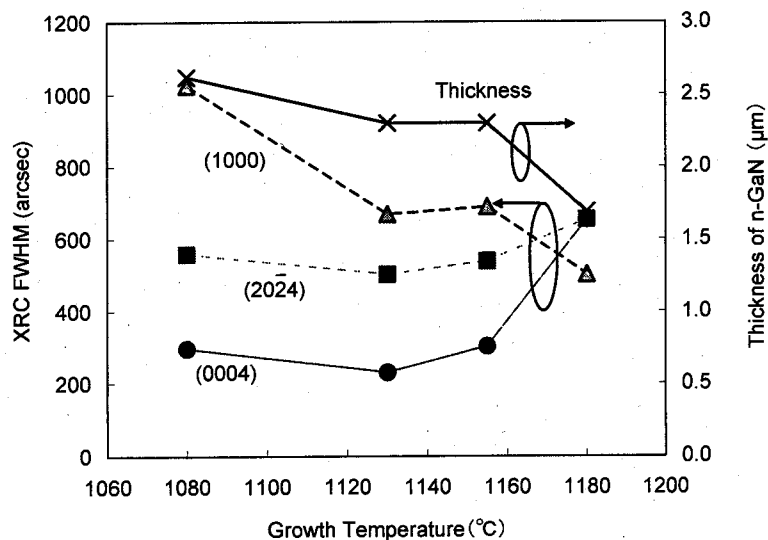


図 4.13 サファイア基板上 n-GaN 薄膜の成長温度と X 線ロッキングカーブ半値幅との関係

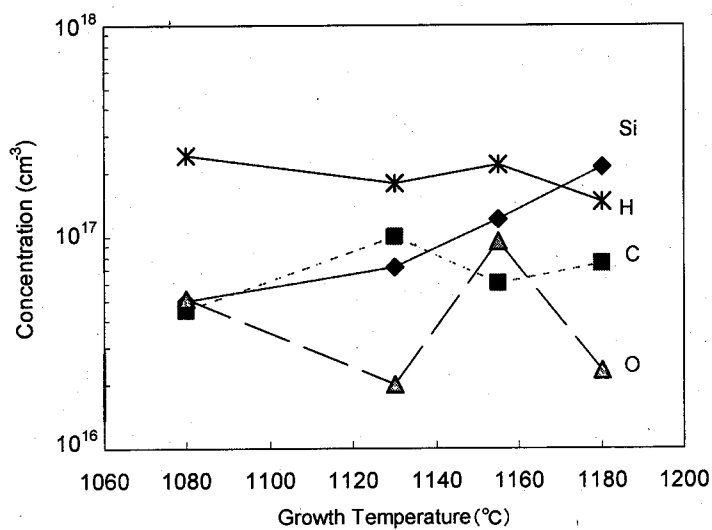


図 4.14 サファイア基板上 n-GaN 薄膜の成長温度と各不純物濃度の関係

第4章 GaN エピタキシャル層中の深い準位

次に DLTS 法による深い準位の評価を行った。図 4.15 に各温度での DLTS スペクトルを示す。また、温度に対する各準位の挙動を図 4.16 にまとめた。主に4つの深い準位に対応するピークが観察され、これらに対してこれまでの解析と同様に、それぞれ E1、E2、E4、E5 と名付ける。

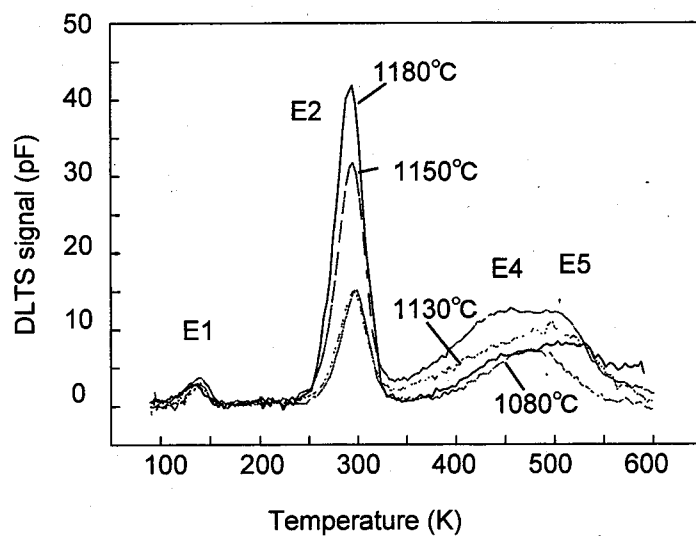


図 4.15 n-GaN の DLTS スペクトルの各成長温度による比較

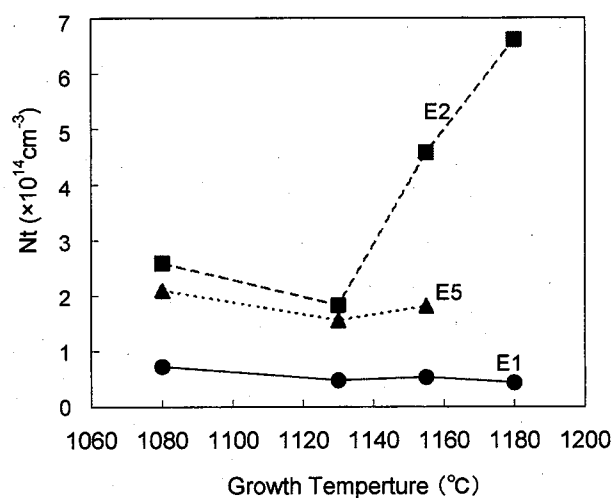


図 4.16 各成長温度での n-GaN 中のトラップ濃度の変化

第4章 GaN エピタキシャル層中の深い準位

この温度範囲においては、E1 はほとんど変化が無く一定でE5もわずかに温度上昇に伴い増加傾向にはあるが、E2 については 1130°C以上で温度上昇に伴い顕著な増大が見られた。

さらに室温での PL 測定にて観察されたスペクトルと、その中の 2.27eV(550nm)付近にあるブロードなピーク、すなわち Yellow Luminescence (YL) 発光強度 (I_{YL}) と、GaN のバンド端 (3.4eV) 発光強度 (I_{BE}) の強度比 I_{YL} / I_{BE} について、図 4.17、4.18 に示す。成長温度の増加に従い、 I_{YL} / I_{BE} は単調に減少しており、深い準位の密度の減少が見られた。

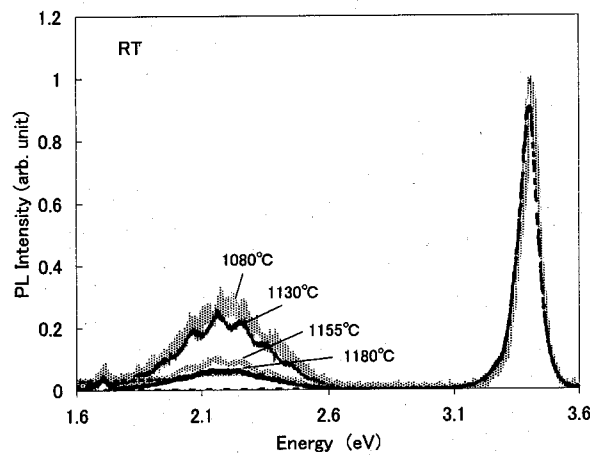


図 4.17 n-GaN の室温 PL スペクトルの成長温度による比較

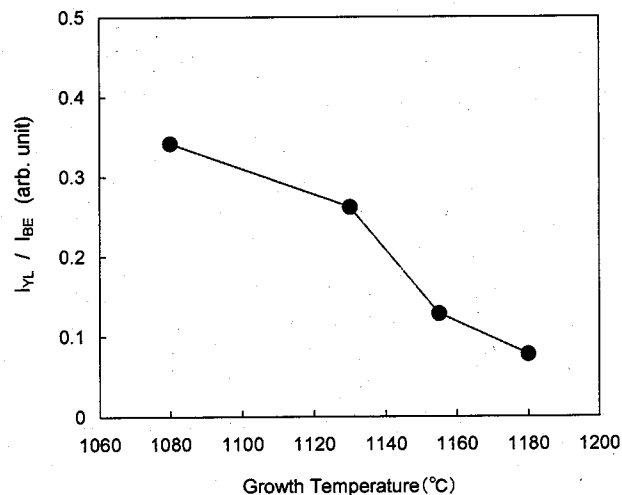


図 4.18 GaN 成長温度と I_{YL} / I_{BE} 強度比の関係

4.3.2-2 成長圧力

成長時の圧力を 30~100kPa の間で水準試験を行い、成長圧力と深い準位を含めた各種エピ特性に関しての調査を行った。n-GaN 成長温度については 1130°C とした。X 線回折による結晶性の変化を図 4.19 に示す。これより、どの反射面に対しても圧力の減少に伴い結晶性の悪化する傾向にはあるが、(0004)面のロックンクカーブの半値幅は 10%程度しか変化が無い反面、(2024)、(1000)面については倍以上まで増加し、結晶性の悪化が見られる。図 4.20 に示す不純物濃度についても、C、O、Hとも、圧力の減少に伴い、各不純物濃度は増加する。

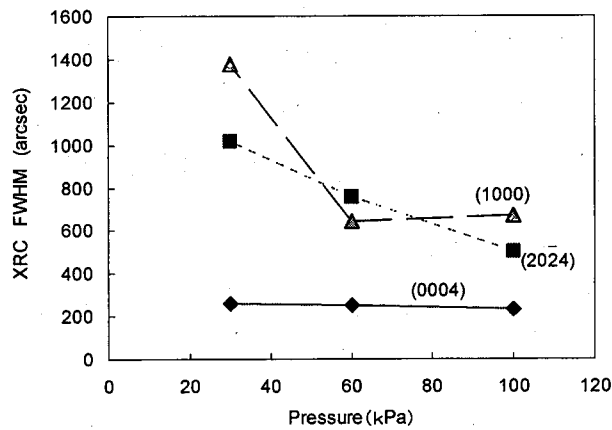


図 4.19 成長圧力によるX線ロックンクカーブ半値幅変化

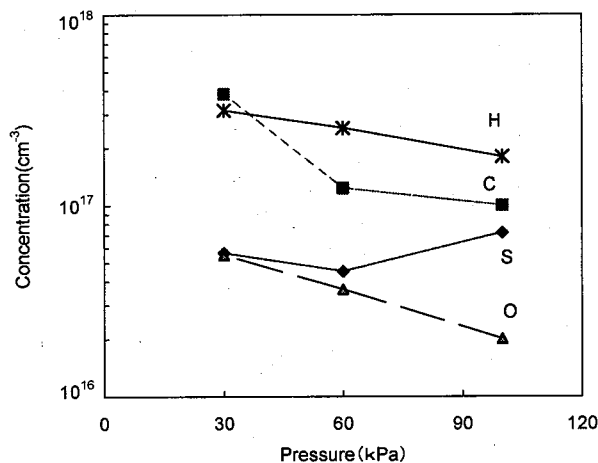


図 4.20 成長圧力による不純物濃度の変化

また、図 4.21 に示す DLTS スペクトルで観測される深い準位については、各準位の変化を図 4.22 で見ても明らかなように、どの準位も低圧ほど増加する傾向にある。これは、結晶性が悪化する方向に対応して、各欠陥密度が増加しているものと思われる。特にここでは E4 の密度の増加が著しい。さらに室温 PL スペクトルにおける I_{VL} / I_{BE} の、成長圧力による変化を、図 4.20 に示す。これについても成長圧力の上昇に伴い、単調に減少することが見受けられた。

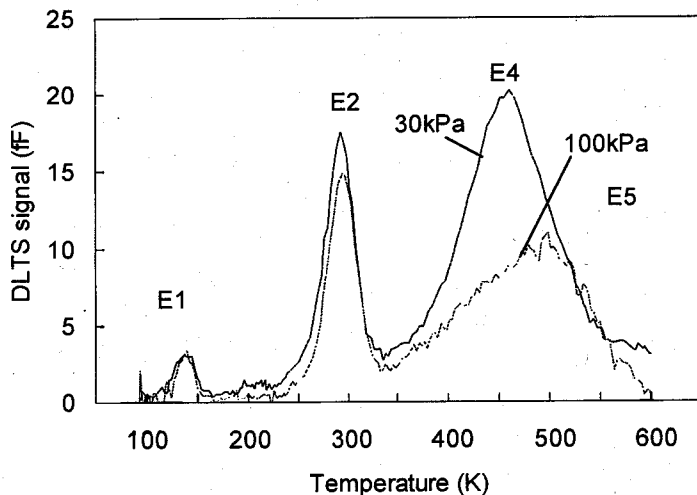


図 4.21 成長圧力の異なるサンプルの DLTS スペクトル

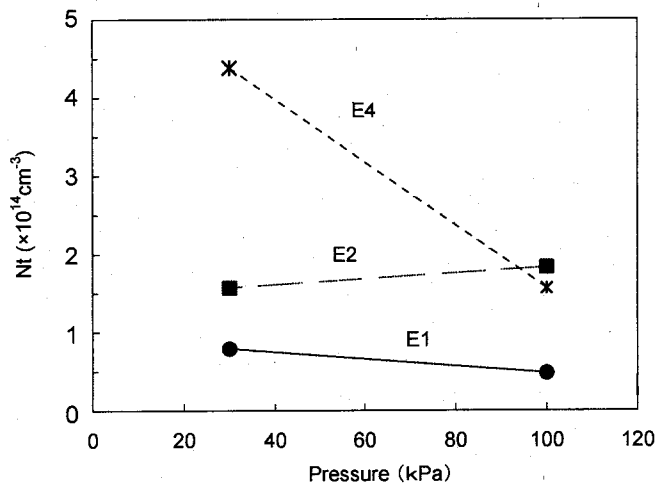


図 4.22 成長圧力による各トラップ濃度の変化

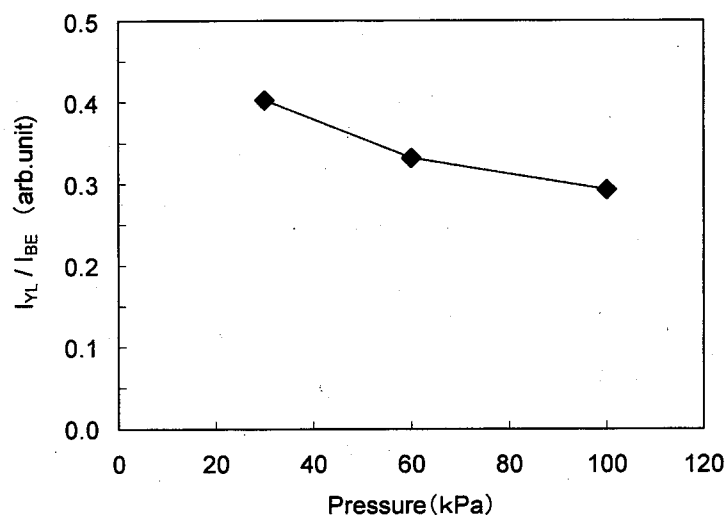


図 4.23 成長圧力によるPLでの I_{YL}/I_{BE} 比の変化

4.3.2-3 N_2/H_2 混合比

本研究で使用した MOCVD 装置は、第2章でその構造を示したように、リアクター内のフローチャンネル部分が3層構造を取っており、それぞれ独立で H_2 および N_2 の流量を制御できるようになっている。ここでは、最下層のV族供給口では NH_3 を 10 l/min に H_2 と N_2 の混合ガスで合計流量が 10 l/min と、合わせて 20 l/min、中間層のIII族供給口も同様にMO材供給量を制御するバブリング H_2 およびそれらをキャリアラインまで運び出す押しガス H_2 を合わせて 0.5 l/min と、 H_2 と N_2 の混合ガスを合わせて合計で 20 l/min を、さらに最上層の供給口からは下の2層から供給される原料ガスを熱対流で上層部への拡散するのを「Sub Flow」を 20 l/min の N_2 ガスで押さえ込む役割を果たさせている。この中で Sub Flow は N_2 で流量も固定したが、III族およびV族ガスラインについては、それぞれの合計流量を固定したものの N_2 および H_2 の流量を変化させた。この実験における各ガスの流量を表 4.5 まとめた。

表 4.5 n-GaN 成長中の各ガス供給口の H₂、N₂、NH₃ ガス流量条件内訳

		Ⅲ族およびⅤ族ガスキャリア中の N ₂ 比 $N_2/(N_2+H_2)$								
		0.00			0.05			0.125		
	総流量	H ₂	N ₂	NH ₃	H ₂	N ₂	NH ₃	H ₂	N ₂	NH ₃
MO 材供給口	20	20	0	-	19	1	-	17	3	-
NH ₃ 供給口	20	10	0	10	9	1	10	8	2	10

単位: ℓ/min

※sub flow gas 流量は、すべて 20ℓ/min

以上の条件下で n-GaN の試料作製、各種評価を行った。これを図 4.24~4.27 に示す。X 線回折半値幅については、N₂ の割合が増大すると各反射面の半値幅も増大していく。(0001)面回折で評価される刃状転位成分の増加は特に顕著で、サブフローを除くキャリアガス中の N₂/H₂ 比が 0.05 から 0.13 へ増加するにつれて転位密度の減少が伺われる。これについては Cho らも同様の結果を報告しており、刃状転位密度は核発生のサイズに関係するため、N₂ ガス比の増加が結晶成長の核生成の際の高密度の核発生を助長するため、この刃状転位がより高密度になるとしている。[29]

不純物濃度については、O、H は N₂/H₂ 比の増加に伴い増加傾向、C はほぼ変わらずという結果となった。また、DLTS 法により測定される深い準位については、E1, E2 が減少傾向にあるのに対し、E4 は N₂/H₂ 比が 0.05 以上で大きく増加傾向を示している。

第4章 GaN エピタキシャル層中の深い準位

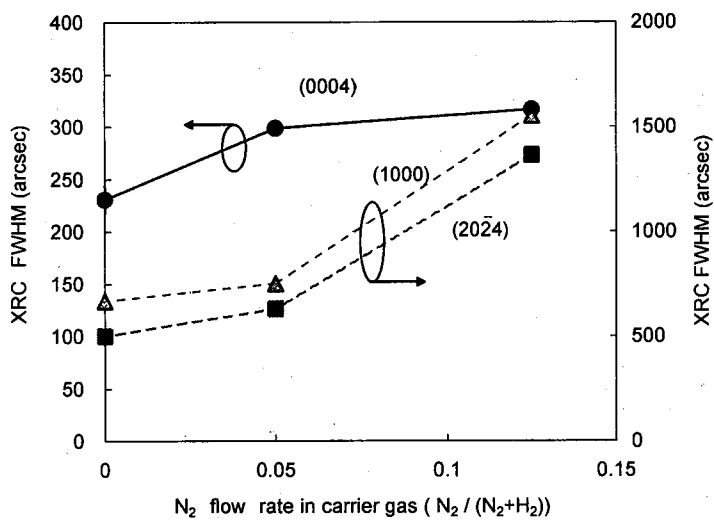


図 4.24 X線ロックンクカーブ半値幅の N_2 流量比依存性

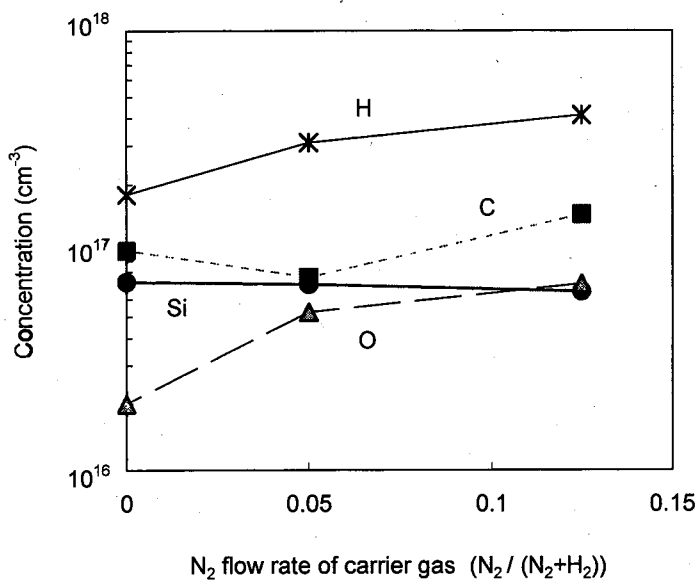


図 4.25 各不純物濃度の N_2 流量比依存性

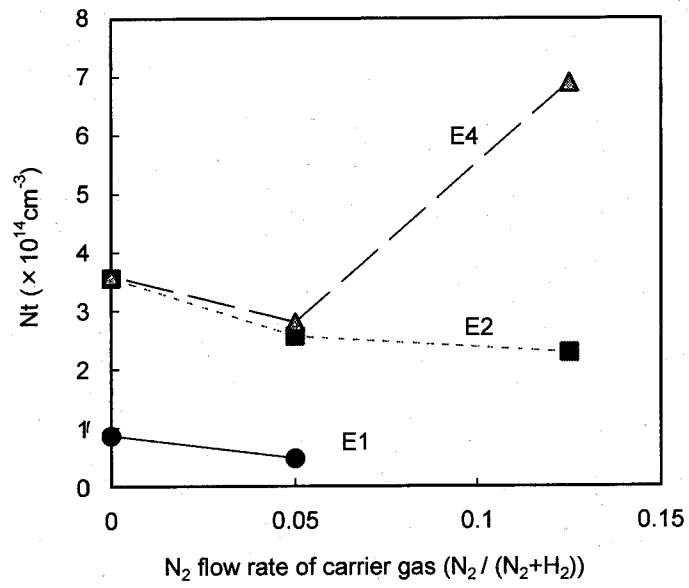


図 4.26 各トラップ濃度のN₂流量比依存性

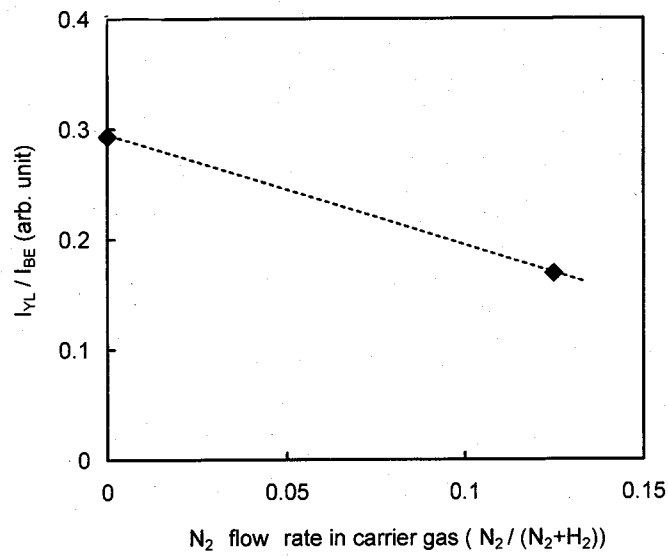


図 4.27 PL でのI_{YL}/I_{BE}のN₂流量比依存性

4.3.2-4 n-GaN 層厚み

サファイア基板上において、n-GaN の厚さが約 $1\ \mu\text{m}$ 、 $2.3\ \mu\text{m}$ 、 $3.5\ \mu\text{m}$ 、AlN テンプレート上で同様に n-GaN の厚みが約 $2.3\ \mu\text{m}$ 、 $3.5\ \mu\text{m}$ としたエピ層をそれぞれ成長させた。TMG の供給量は全て一定で、厚み自体は成長時間で制御した。X 線回折結果 (図 4.28) を見ると、一般的に言われているようにエピ厚が厚くなるほど転位密度は減少している[31]。さらに DLTS での各トラップの濃度を見ると、厚みの増加に伴い、E1、E2、E4 が減少している。ただし、これらの準位間の強度比には、厚み変化による大きな差は見られていない。AlN テンプレート上の n-GaN の場合も同様の傾向を示しているが、ここで注目したいのは、第 4.1 節でも述べているように転位密度そのものは AlN テンプレート上の n-GaN の方が低いにもかかわらず欠陥密度はサファイア基板上のものと大きく変わっていない点である。図 4.29、4.30 に示すように、転位密度に対して各トラップ濃度を取ってみると明らかであり、むしろ図 4.31 で膜厚に対するトラップ濃度をとってみると、サファイア上 n-GaN の E4 トラップを除き、ほぼ膜厚自体に依存するようにも見受けられる。

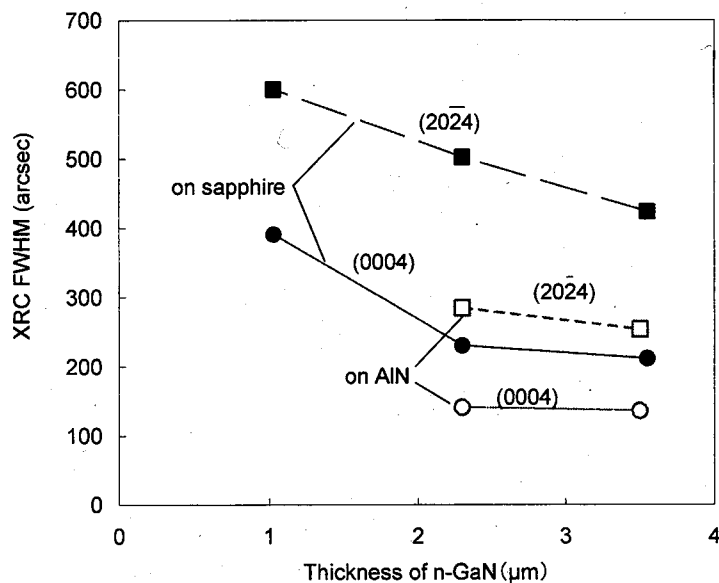
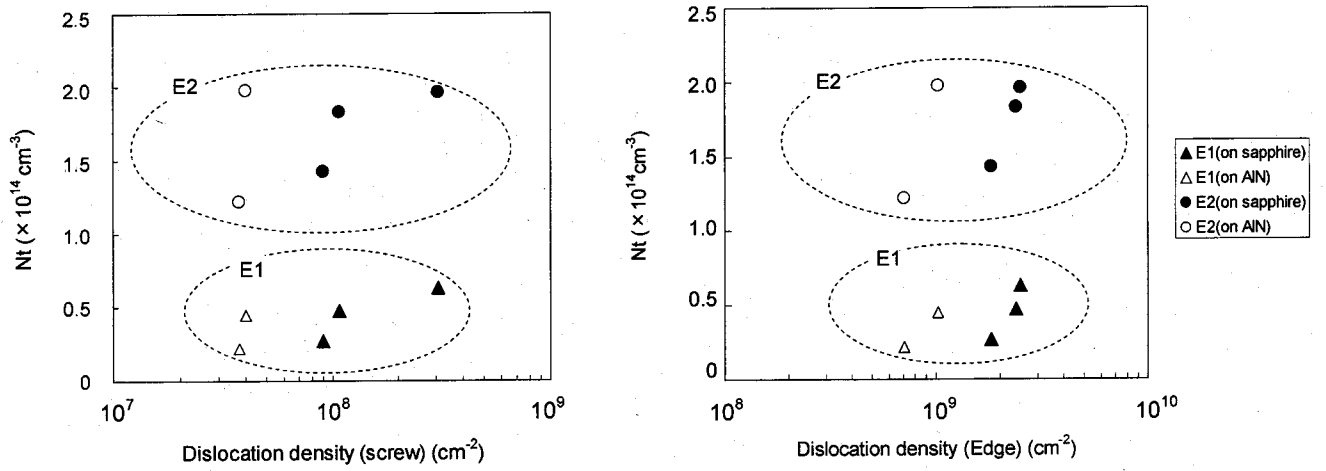


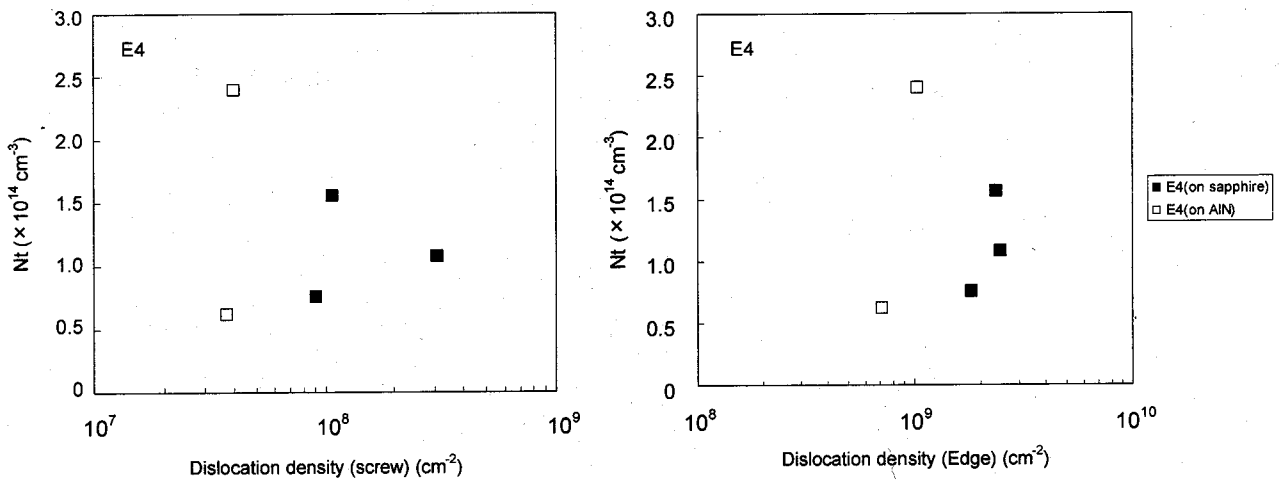
図 4.28 n-GaN の厚みに対する X 線半値幅の変化

第4章 GaN エピタキシャル層中の深い準位



(a)

図 4.29 転位密度と各トラップ密度の相関



(b)

図 4.30 転位密度と各トラップ密度の相関

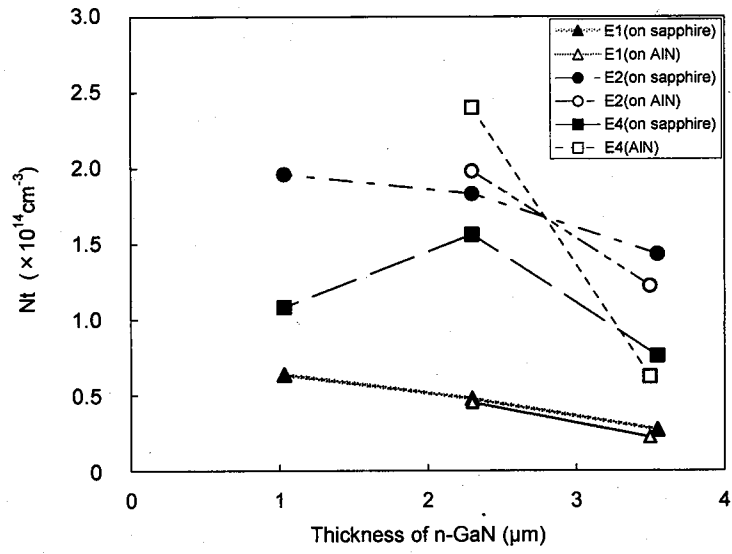


図 4.31 n-GaN 厚みに対する各トラップ密度の変化

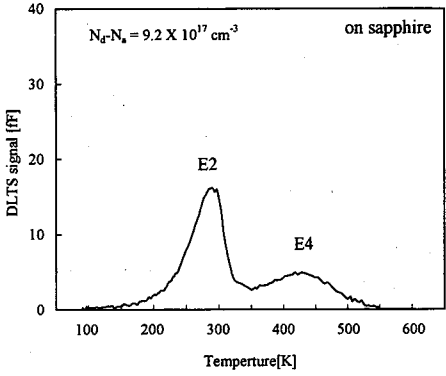
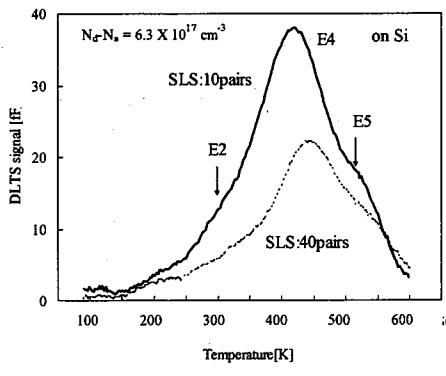
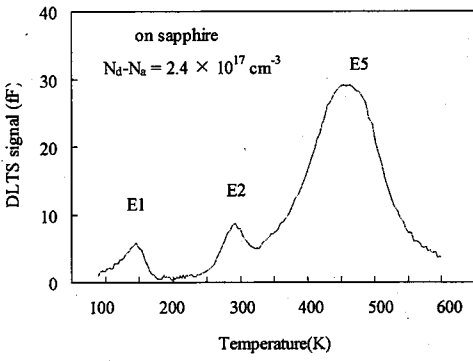
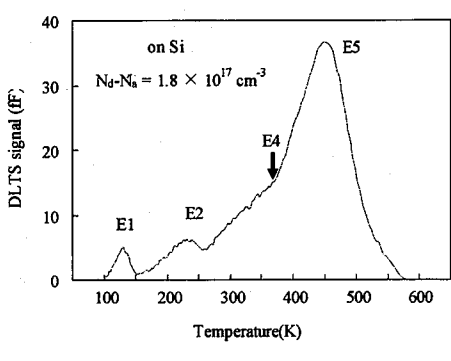
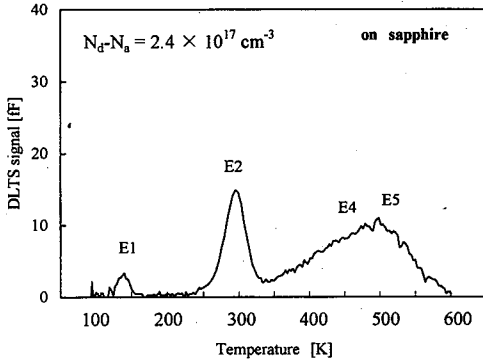
4.3.2-5 Si 濃度

n-GaN 中の Si 濃度と、転位や DLTS による深い準位についてまとめる。本章においては Si のドーピング濃度の異なる n-GaN をサファイア基板上に数水準作製し、その転位密度や DLTS による深い準位について評価を行ってきた。その結果を Si 濃度別に表 4.6 にまとめる。Si 濃度については、 H_2 希釈した SiH_4 (10ppm) の流量 $0.5 \sim 8 \text{ cm}^3/\text{min}$ の範囲で制御しており、SIMS による分析結果から $0.7 \sim 9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となった。

X 線ロックアップカーブについては図 4.32 に示すように、Si のドーピング量が $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を超えるあたりから (2024) と (1000) 面の半値幅が増加し出しており、結晶性の悪化が見られる。これに対し、(0004) 面の半値幅はこのドーピング濃度範囲では、ほぼ一定の結果となった。Hageman らは、 $10^{17} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で結晶性を観測しているが、(0002) および (1015) 面の半値幅についてはこの範囲でも増加傾向にある [33]。成長条件 (1045°C 、Low pressure 等) の違いが関係するものと思われる。また、DLTS による各深い準位の Si 濃度依存性を図 4.33 に示す。これによると、E1 については、ドーピング濃度が $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ までは増加傾向を示しているのに対し、 $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ になるとほぼ消滅している。E2 については $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ まではほぼ同程度の濃度でこれを超えると増加傾向を示す。E4 および E5 は、お互い重なり合っていて分離が難しいが、Si のドーピング濃度が増加とともに一度増加したあと減少し、 $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ では $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 程度まで戻っている。さらに表 4.6 中で比較してあるが Si 基板上的 n-GaN についても、第 5 章で述べるように低濃度側は Si のドーピング濃度に対してキャリア濃度が非常に少なく、C-V 測定および Hall 測定とも不能であった。これは 10^{16} cm^{-3} 台の Si ドーピング量に対して 10^{15} cm^{-3} 以下のキャリア濃度になっているためである。従って、Si 基板上 n-GaN については $2 \times 10^{17} \sim 9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の範囲での議論となる。この範囲において Si ドーピング濃度が高くなると、E1 はサファイア基板上と同様にほぼ消滅し、E2 は E4、E5 等のピークに隠れているが増加傾向にある。

第4章 GaN エピタキシャル層中の深い準位

表 4.6 基板種類別の Si ドーピング濃度に対する n-GaN の DLTS スペクトルの変化

SiH ₄ 流量 (cm ³ /min)	使用基板	
	c-sapphire	Si(111)
8	 <p>$N_d - N_a = 9.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ on sapphire</p>	 <p>$N_d - N_a = 6.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ on Si</p>
2~3	 <p>on sapphire $N_d - N_a = 2.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$</p>	 <p>on Si $N_d - N_a = 1.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$</p>
0.5	 <p>$N_d - N_a = 2.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ on sapphire</p>	<p>キャリア濃度不足のため 測定不能 ($< 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)</p>

第4章 GaN エピタキシャル層中の深い準位

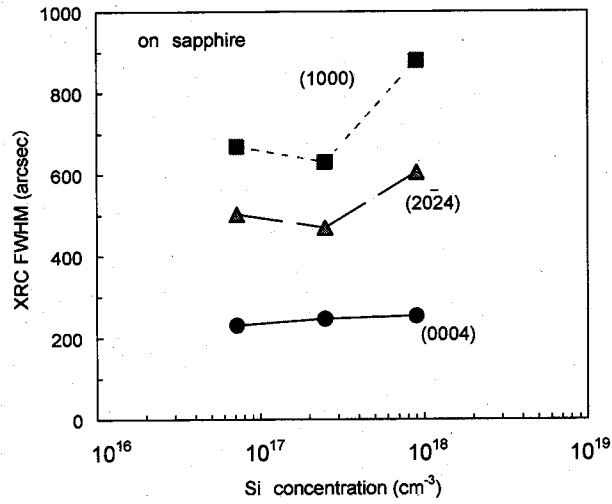


図 4.32 n-GaN 中の Si 濃度と X 線回折半値幅の関係

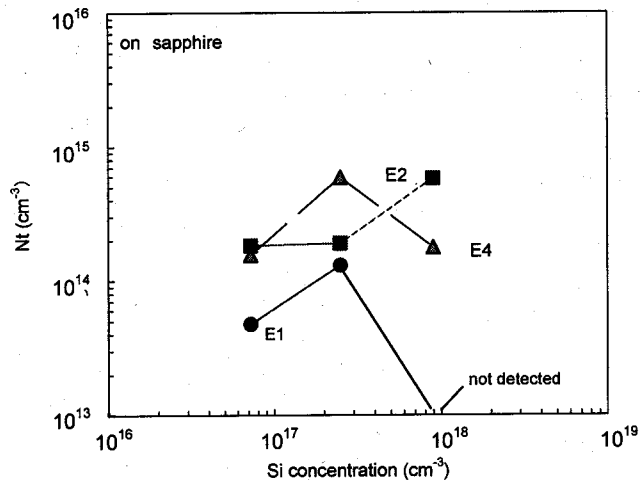


図 4.33 各トラップ密度に対する Si 濃度の影響

図 4.34 に PL スペクトルにおける I_{YL} / I_{BE} 比の Si 濃度依存性を示す。Si 濃度の増加に伴い、 I_{YL} / I_{BE} 比の減少している。これは、YL の強度変化より、バンド端発光強度 I_{BE} が Si 濃度上昇に伴い増加している事、すなわちキャリア濃度の増加によるバンド端発光強度増加が支配的になっているものと考えられる。

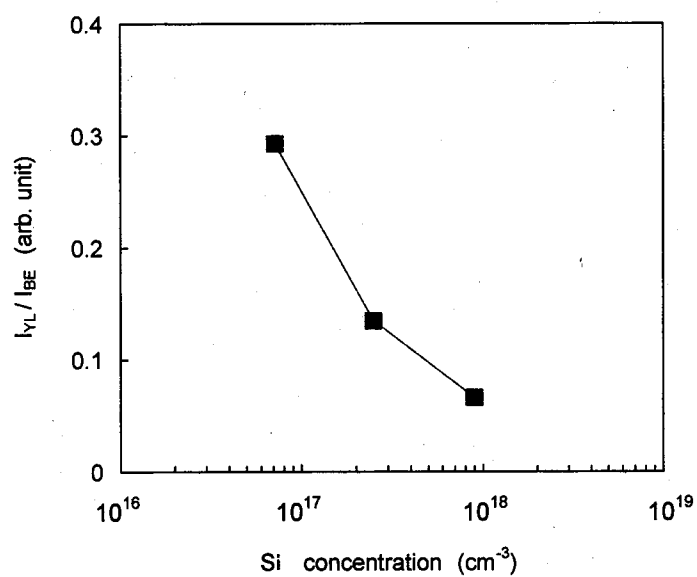


図 4.34 Si 濃度に対する I_{YL} / I_{BE} 比の変化

さらに図 4.35 に、他の研究報告との比較として、Wang ら[35]の報告と本研究での結果を、キャリア濃度と移動度に対する I_{YL}/I_{BE} について示す。キャリア濃度、移動度との相関関係が、本研究と Wang らのものが逆になっている。Wang らの実験では、Si 濃度や X 線回折などのデータが明記されていないが、移動度が $800\text{cm}^2/\text{Vs}$ となっていることから推測すると、結晶性が良好なサンプルとを比較していると見られる。そのため結晶性を反映する YL 強度が低くなっていることにより、相対的に I_{YL}/I_{BE} が減少していると考えられる。

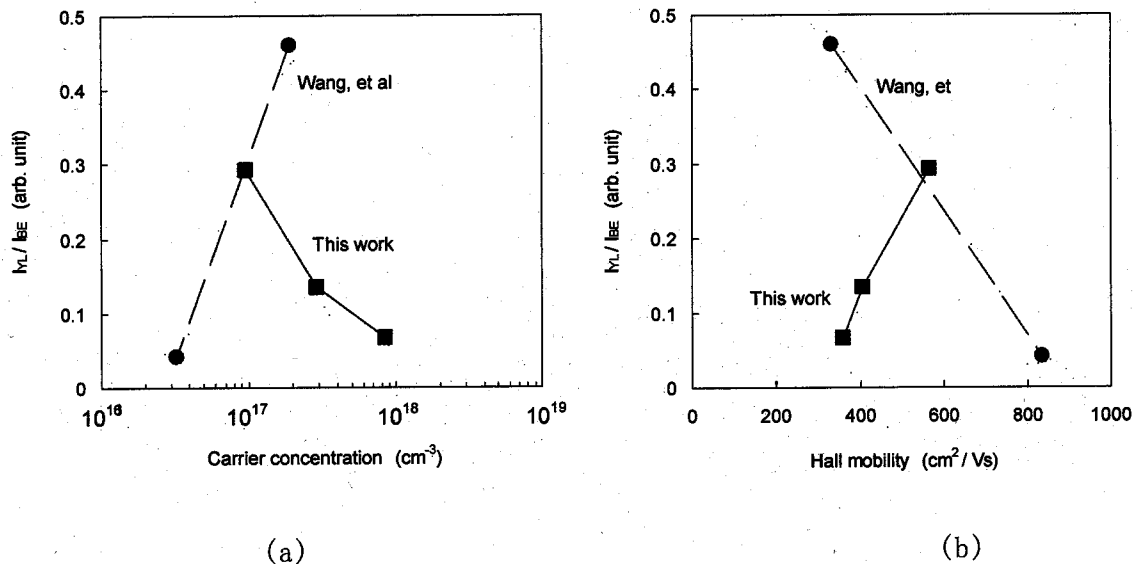


図 4.35 I_{YL}/I_{BE} 比の(a)キャリア濃度、(b)移動度依存性
本研究と文献値[35]の比較

4.3.3. 考察

以上までに、MOVPE 法での成長諸条件に対して、作製された n-GaN エピタキシャル層中の結晶性、不純物密度、深い電子トラップのエネルギー準位と密度について述べてきた。表 4.7 にこれらをまとめた。

表 4.7 n-GaN の MOVPE 成長条件と転位密度、不純物密度、深い準位との関係

範囲	転位密度		不純物密度				深いトラップ準位				PL
	Screw	Edge	C	O	H	Si	E1	E2	E4	E5	I_{vt}/I_{BE}
							0.2eV	0.5eV	0.8eV	1.1eV	
温度	1080~1180°C	→	↘	↘	↘	↗	→	↗	→	→	↘
圧力	30~100kPa	↘	↘	↘	↘	→	↘	→	→	→	↘
N ₂ /H ₂ 比	0~0.125 ^{*)}	↗	↗	↗	↗	→	→	→	↗	→	↘
厚み	1~3.5 μm	↘	↘	→	→	→	→	→	→	→	→
Si 濃度	0.7~9 × 10 ¹⁷ cm ⁻³	→	↗	→	→	-	↘	↗	→	→	↘

*) N₂/(N₂+H₂)

これによると、転位密度は成長温度、成長圧力と概ね逆相関、窒素ガス比とは正相関の関係にある。また、不純物の取り込みは、化学反応も絡んでくるため挙動はその種類によりまちまちだが、C、O は似たような挙動を示していて、温度、圧力とは逆相関になっている。また Si は温度に対しては正相関であり、それ以外の要素については、ほとんど変化を見せない。

DLTS で観測される深いトラップについては、E1 は温度ではほとんど変化が無く、転位密度に対してもほとんど相関が無かったこと、また前節で述べたように、DLTS 測定時のフィリングパルス時間 t_p 依存性もほとんど無いことから、転位のように直線上に配列した欠陥ではなく、点欠陥に近い形態のものであると考えられる。同様にして、E2 については、その密度が温度変化に対して最も増減幅の大きな挙動を見せており、 t_p に

対しても点欠陥の挙動を示している。欠陥の起源としても N_{Ca} といった点欠陥を示唆する例が多い。E4、E5 については、概ね結晶性の悪化とともに密度が増加する傾向があるが、転位密度そのものとは直接相関が無く、AlN テンプレート上の n-GaN の様に転位密度が少なくとも、サファイア基板上の n-GaN のように転位密度が多いものと同程度の欠陥密度を示している。また、キャリア濃度により挙動が異なる。

表 4.8 に DLTS で観測された各準位の、成長条件各要素に対する挙動と、フィリングパルス時間 t_p に対する挙動から推定される欠陥の形態など、これらをこれまでの研究報告例で述べられている欠陥やその起源とともにまとめた。なお、本第 4 章の 4.2.1 節で述べた過去の報告例 (Cho[6,7]) との比較において、E1 の結晶内の分布が転位芯上に直線的配列しているという結果に対し、本研究ではその様な兆候が見られなかったことを述べた。これは、成長条件の違いによるものと考えられる。本研究 4.2.1 節における n-GaN 成長条件が、1130°C、100kPa であるのに対し、Cho らの条件は 1080°C、26.6kPa (200Torr) となっている。また成長速度についても、本研究では 2.3 $\mu\text{m/hr}$ に対し、1.0 $\mu\text{m/hr}$ と半分以下で、かつ膜厚が 5 μm となっている試料もあり、成長時間に置き換えると、5倍異なることになる。成長条件の違いに依存するバックグラウンドの Si 濃度が不明であるが、膜厚、すなわち成長時間の違いなどが欠陥の形成に影響し、E1 のトラップ密度や電子の捕獲挙動の違いといった結果に表れた可能性が考えられる。

第4章 GaN エピタキシャル層中の深い準位

表 4.8 0.1~1.1eV にある GaN 中の主な電子トラップ準位の報告例

Energy range (eV)	Energy position (eV)	N_t (cm^{-3})	Origin	Method	Substrate	Label	Reference
0.1-0.3	Ec-0.2		point defect	MOCVD	sapphire, AlN temp., Si	E1	this work
	Ec-0.14	1.72×10^{13}	related with C,H	MOCVD	sapphire	E1	Lee, 1995
	Ec-(0.2-0.24)	8.8×10^{13}	$\text{O}_N, \text{Si}_{\text{Ga}}$	MOCVD	sapphire	A2	Soh, 2004
	Ec-(0.19-0.23)	$5-9.5 \times 10^{13}$	V_N , liner arranged	MOCVD	sapphire	E1	cho, 2001
	Ec-(0.1-0.14)	-	-	MOCVD	sapphire	-	Johnstone, 2004
	Ec-(0.21-0.28)	-	-	MOCVD	sapphire	B	Xie, 2007
0.4-0.7	Ec-(0.55-0.57)	$1-1.9 \times 10^{14}$	point defect	MOCVD	sapphire, AlN temp., Si	E2	this work
	Ec-0.49	2.48×10^{14}	related with C,H	MOCVD	sapphire	E2	Lee, 1995
	Ec-(0.5-0.6)	$1.4-3.2 \times 10^{14}$	N_{Ga} , point defect	MOCVD	sapphire	E2	cho, 2001
	Ec-0.55	?	?	MOCVD	sapphire	-	Johnstone, 2004
	Ec-0.61	2.9×10^{14}	?	MBE	sapphire	-	Armitage, 2005
	Ec-(0.5-0.62)		point defect	MOVPE	sapphire	E1	Emiroglu, 2007
	Ec-0.598	1×10^{15}	N_{Ga}	MOVPE	sapphire	D2	Haase, 1996
	Ec-(0.58-0.62)	2.7×10^{14}	-	MOCVD	sapphire	E2	Hierro, 2000
	Ec-(0.55-0.58)	-	-	MOCVD	sapphire	A	Xie, 2007
0.7-0.9	Ec-(0.72-0.92)		point defect or liner arranged	MOCVD	sapphire, AlN temp., Si	E4	this work
	Ec-0.9eV	2.1×10^{13}	point defect	HVPE	sapphire	-	Polyakov, 2002
	Ec-0.88eV	$< 10^{13}$?	MOCVD	sapphire	E4	Hacke, 1998
	Ec-0.96eV (peaktemp:420K)	8.3×10^{15}	?	MBE	sapphire	E4	Wang, 1998
			line defect	MBE	sapphire	A1	Fang, 2001
0.9-1.1	Ec-(0.9-1.02)		point defect or liner arranged	MOCVD	sapphire, AlN temp., Si	E5	this work
	Ec-1.44	3.34×10^{15}	?	MOCVD	sapphire	E3	Lee, 1995
	Ec-1.04eV		N_{Ga}	HVPE	GaN	D	Polenta, 2007
	Ec-1.02eV	2.1×10^{14}	threading dislocations	MOCVD	AlGaN/GaN/ SiC	A1	Fang, 2001

さらに図 4.36 に X 線半値幅に対する PL 測定での I_{VL}/I_{BE} 比の変化を各面方位毎にまとめてみた。各面方位とも半値幅に対して、すなわち転位密度に対して、緩い正の相関があるといえる。これについては、Zhaoら[36]が YL 強度と刃状転位密度との強相関を示唆しているが、本実験ではそれほど強い相関は見受けられなかった。YL については、その発光メカニズムについて、以前から深いアクセプター準位 ($E_V + 0.86\text{eV}$) と、ドナー準位 ($E_C - 0.025\text{eV}$) 間の D-A ペア発光と言われ[37]、それらの起源についても、転位やそれに関連する複合欠陥などと多くの報告がなされてきている[38-49]。最近の報告例では深いアクセプターとして、転位に関連した V_{Ga} 、 $V_{Ga}-C_N$ 、ドナーとしては、 O_N 、 Si_{Ga} 、 $Si_{Ga}-O_N$ などがその起源と考えられてきている(例えば Soh[12])。Soh らによる YL 発光のメカニズムに関するモデルを図 4.37 に示す。本研究においても E1 として観測されている準位が、エネルギーレベルから考えても D-A 間遷移におけるドナー準位を担い、YL 発光に関与していると考えられる。また近年、特に HEMT 等の電子デバイスにおいて、「電流コラプス」と呼ばれる電流出力の異常低下現象が見られる事が問題となっており、深い準位が関与した充放電現象と言われている。この深い準位としては AlGaIn/GaN HEMT の AlGaIn 表面、またはバッファ層として使用されている i-GaN 層中に存在するものが関与しているとされ、この現象が見られる場合、PL 測定での YL 発光に違いが見られるという事で注目されている(例えば Klein[49])。Klein らはこの深いアクセプター準位 ($E_V + 0.86\text{eV}$) を $V_{Ga}-C_N$ 複合欠陥と見ている。今後、デバイス特性との関連やデバイス特性の最適化を図るためにも、深い準位について、その起源や制御に関し更なる調査が必要である。

第4章 GaN エピタキシャル層中の深い準位

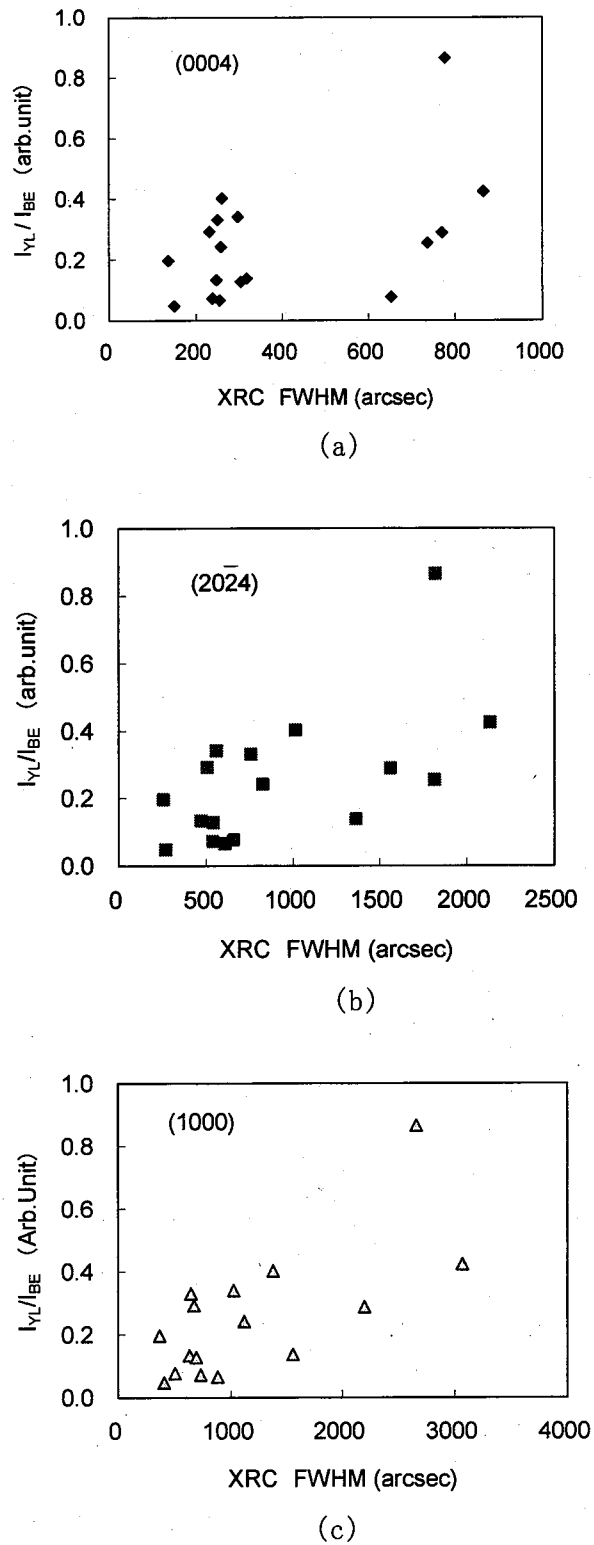


図 4.36 X線半値幅に対する I_{YL}/I_{BE} 比の変化

(a)(0004)面、(b)(2024)面、(c)(1000)面

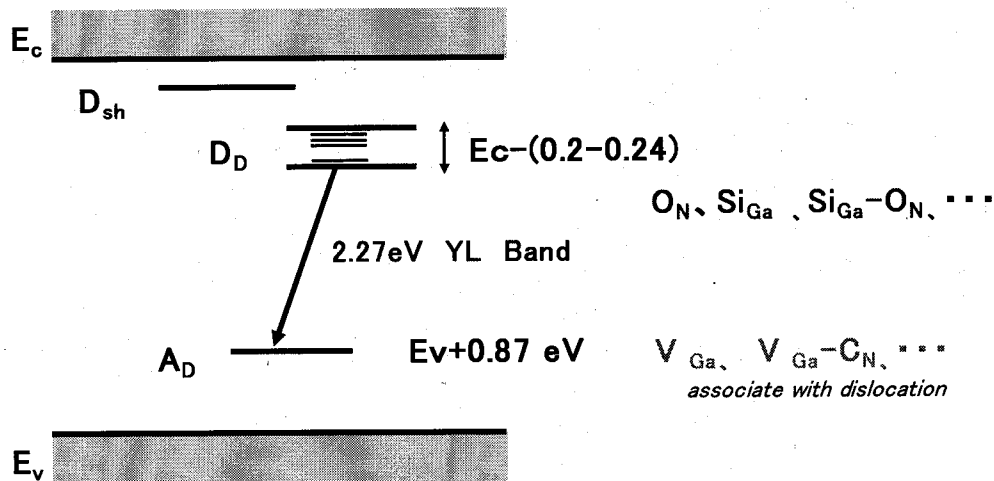


図 4.37 YL 発光の機構を示したバンド内モデル図

Sho ら[12]のモデルを参考

4.3.4 この節のまとめ

MOVPE 法での各種成長条件のうち、成長温度、圧力、 N_2/H_2 比、厚み、そして Si ドーピング濃度について、いくつかの水準実験を行い、作製された n-GaN エピタキシャル膜の結晶性、不純物密度、および深い電子トラップ準位について調査した。

成長温度や成長圧力に対して、転位密度として代表される結晶性は、正相関にあり、不純物密度は Si を除いて逆相関になっていた。さらに DLTS 法による深い準位の調査では、観測された4つの準位として、E1、E2、E4、E5 があり、Si 濃度によって挙動が異なり、E1、E2 は低濃度域では転位密度とほとんど相関無く、フィリングパルスタイム Δt_p 依存性を見ても、転位との相関は弱く分布していることがわかった。

不純物密度の成長条件依存性については、従来の報告例とほぼ同一の結果となったが、深い準位については、E1 は成長条件依存性が薄く、E2 は成長温度に対し、大きく変化した。E4、E5 についても N_2/H_2 比が大きく影響を与えることを確認した。

また、PLスペクトルによって観察されるYL強度は、転位密度との相関関係は認め

られるが、従来への報告ほどの強い相関はなかった。

4.4 第4章のまとめ

MOVPE 法により作製した n-GaN 薄膜において、使用される基板材料、ならびに成長諸条件の違いによる結晶性、不純物密度、そして DLTS 法による深い準位について、系統的に調査を行った。

Si(111)基板上とc面サファイア基板上に MOCVD 法により作製した n-GaN エピ膜でしらべたところ、Si(111)基板上の n-GaN については、SLs バッファ層の GaN/AlN ペア数が 40 ペアの方が 10 ペアのものに比較し、結晶性で優ることを確認した。また、深い電子トラップについて DLTS 法を用いて評価したところ、 $E_4 = E_c - (0.72 - 0.92) \text{ eV}$ の準位が Si 基板上およびサファイア基板上に、また $E_5 = E_c - (1.01 - 1.08) \text{ eV}$ が Si 基板上、そして $E_2 = E_c - 0.49 \text{ eV}$ がサファイア基板上の n-GaN でそれぞれ観測された。E₁, E₄ については、ここで用いた試料では転位のような直線的な配列をしておらず、点欠陥の挙動を示す欠陥に関与することが見いだされた。

全体としてみても、DLTS 法にて観測される深いトラップ準位の濃度は、本研究で行った条件範囲においては概ね $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下となっていることがわかった。

第4章 参考文献

- [1] M. Sakai, H. Ishikawa, T. Egawa, T. Jimbo, M. Umeno, T. Shibata, M. Tanaka, and O. Oda, *J. Cryst. Growth* **244**, 6 (2002).
- [2] M. Miyoshi, H. Ishikawa, T. Egawa, K. Asai, M. Mouri, T. Shibata, M. Tanaka, and M. Oda, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1710 (2004).
- [3] S. Arulkumaran, M. Sakai, T. Egawa, H. Ishikawa, T. Jimbo, T. Shibata, K. Asai, S. Sumiya, Y. Kuraoka, M. Tanaka, and O. Oda, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1131 (2002).
- [4] M. Miyoshi, A. Imanishi, T. Egawa, H. Ishikawa, K. Asai, T. Shibata, M. Tanaka, and M. Oda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 6490(2005).
- [5] W. Götz, N. M. Johnson, H. Amano, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 463 (1994)
- [6] H. K. Cho, K. S. Kim, C.-H. Hong, and H. J. Lee, *J. Cryst. Growth* **233**, 38 (2001).
- [7] H.K. Cho, K.S. Kim, and C.-H. Hong, *J. Appl. Phys.*, **94**, 1485 (2003).
- [8] T. Wosinski, *J. Appl. Phys.* **65**, 1566 (1989)
- [9] A. Armstrong, A.R. Arehart, A. Moran, S.P. DenBaars, U.K. Mishra, J.S. Speck, and S.A. Ringel, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 374 (2004).
- [10] D. Hasse, M. Schmid, W. Kürner, A. Dörnen, V. Härle, F. Scholz, M. Burkard, and H. Schweizer, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2525 (1996).
- [11] P. Hacke, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, *J. Appl. Phys.* **76**, 304 (1994).
- [12] C. B. Soh, S. J. Chua, H. F. Lim, D. Z. Chi, S. Tripathy, and W. Liu, *J. Appl. Phys.* **96**, 1341 (2004).
- [13] P. Omling, E.R. Weber, L. Montelius, H. Alexander, J. Michiel, *Phys. Rev. B* **32**, 6571 (1985)

- [14] D. Johnson, S. Doğan, J. Leach, Y. T. Moon, Y. Fu, Y. Hu and H. Morkoc, *Appl. phys. Lett.* **85**, 4058 (2004).
- [15] E. Feltin, B. Beaumont, M. Laügt, P. De Mierry, P. Vennéguè, M. Leroux, and P. Gibart, *Phys. Stat. Sol (a)* **188**, 531 (2001); *Appl. phys. Lett.* **79**, 3230 (2001)
- [16] A. Dadgar, J. Bläsing, A. Diez, A. Alam, M. Heuken and A. Krost, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1183 (2000)
- [17] S.L. Selvaraj, T. Ito, Y. Terada, and T. Egawa, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 173506 (2007).
- [18] 寺田豊、伊藤統夫、石川博康、江川孝志、2006年秋季第67回応用物理学会学術講演会(立命館大学)、講演予稿集 29p-RD-8/III
- [19] T. Metzger, R. Hopler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stommer, M. Schuster and H. Gobel, *Philos. Mag. A* **77**, 1013 (1998).
- [20] L. Polenta, A. Castaldini, and A. Cavallini, *Appl. phys. Lett.* **102**, 063702 (2007).
- [21] C.D. Wang, L.S. Yu, S.S. Lau, E.T. Yu, W. Kim, A.E. Botchkarev and H. Morkoç, *Appl. phys. Lett.* **72**, 1211 (1998).
- [22] P. Hacke, H. Okushi, T. Kuroda, T. Detchprohm, K. Hiramatsu and N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 541 (1998).
- [23] Z.-Q. Fang, D.C. Look, P. Visconti, D.-F. Wang, C.-Z. Lu, F. Yun and H. Morkoç, *Appl. phys. Lett.* **78**, 2178 (2001).
- [24] D. Emiroglu, J.H. Evans-Freeman, M. J. Kappers, C. McAleese and C. J. Humphreys, *Physica B* **401-402**, 311 (2007).
- [25] A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, A.V. Govorkov, Z.-Q. Fang, D. C. Look, S. S. Park and J. H. Han, *J. Appl. Phys.* **92**, 5241 (2002).
- [26] Z.-Q. Fang, D.C. Look, D.H. Kim, and I. Adesida, *Appl. phys. Lett.* **87**, 182115 (2005).
- [27] D.D. Koleske, A.E. Wickenden, R.L. Henry, and M.E. Twigg, *J. Cryst. Growth* **242**, 55 (2002).
- [28] N. A. Fichtenbaum, T. E. Mates, S. Keller, S.P. DenBaars, and U.K. Mishra, J.

- Cryst. Growth, **310**, 1124 (2008).
- [29] Y.S. Cho, H. Hardtdegen, N. Kaluza, R. Steins, G. Heidelberger, and H. Luth, J. Cryst. Growth **307**, 6 (2007).
- [30] P. R. Hageman, V. Kirilyuk, A. R. A. Zauner, G.J. Bauhuis and P.K. Larsen, Mater. Res. Soc. Symp., **595**, W5.9.3 (2000)
- [31] A. Hinoki, S. Kamiya, T. Tsuchiya, T. Yamada, J. Kikawa, T. Araki, A. Suzuki, and Y. Nanishi, Phys. Stat. Sol. **4**, 2728 (2007).
- [32] A. Armstrong, A.R. Arehart, D. Green, U. K. Mishra, J. S. Speck, and S. A. Ringel, J. Appl. Phys. **98**, 53704 (2005).
- [33] P. R. Hageman, V. Kirilyuk, A. R. A. Zauner, G.J. Bauhuis and P.K. Larsen, Mater. Res. Soc. Symp., **595**, W5.9.3 (2000)
- [34] W. Lee, T.C. Huang, J.D. Guo and M.S. Feng, Appl. Phys. Lett. **67**, 1721 (1995).
- [35] R. X. Wang, S. J. Xu, S. L. Shi, C. D. Beling, and S. Fung, Appl. Phys. Lett. **89**, 143505 (2006)
- [36] D.G. Zhao, D. S. Jiang, J. J. Zhu, Z. S. Liu, S. M. Zhang, J. W. Liang, Appl. Phys. Lett. **88**, 241917 (2006)
- [37] T. Ogino, M. Aoki, J. Appl. Phys. **19**, 2395 (1980).
- [38] E. Calleja, F. J. Sanchez, D. Basak, M. A. Sanchez-Garcia, E. Munoz, I. Izpura, F. Calle, J. M. G. Tijero, J. L. Sanchez-Rojas, Phy. Rev. B **55**, 4689 (1997).
- [39] S. R. Jin, M. Ramsteiner, H. T. Grahn, K. H. Ploog, Z. Q. Zhu, D. X. Shen, A. Z. Li, P. Metev, L. J. Guido, J. Cryst. Growth **212**, 56 (2000).
- [40] C. Kim, S. Kim, Y. Choi, and S.-J. Leem, J. Appl. Phys. **92**, 6343 (2002).
- [41] M. A. Reshchikov, H. Morkoc, S. S. Park, K. Y. Lee, Appl. Phys. Lett. **81**, 4970 (2002).
- [42] J. W. P. Hsu, F. F. Schrey, and H. M. Ng, Appl. Phys. Lett. **83**, 4172 (2003).
- [43] R. Armitage, W. Hong, Q. Yang, H. Feick, J. Gebauer, E.R. Weber, S. Hautakangas, and K. Saarinen, Appl. Phys. Lett. **82**, 3457 (2003).
- [44] M. A. Reshchikov, R. H. Patillo, and K. C. Travis, Mater. Res. Soc **892**, 23

(2006).

[45]M. A. Reshchikov, Appl. Phys. Lett. **88**, 202104 (2006).

[46]M. A. Reshchikov, Appl. Phys. Lett. **89**, 232106 (2006).

[47]J. Xie, S. A. Chevtchenko, U. Ozgur, and H. Morkoc, Appl. Phys. Lett. **90**, 262212 (2007).

[48]A. Hierro, D. Kwon, D. Kwon, S. A. Ringel, M. Hansen, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, Mat. Res. Soc. **595**, 11801 (2000).

[49]P. B. Klein, S. C. Binari, K. Ikossi, A. E. Wickenden, D. D. Koleske, and R. L. Henry, Appl. Phys. Lett. **79**, 3527 (2001).

