

# AlGaAs バッファ層を有する GaAs(001) 基板上に成長させた 立方晶 GaN の構造相転移の TEM による研究

## TEM Study of Structural Phase Transition in Cubic Phase GaN Grown on GaAs (001) with AlGaAs Intermediated Layer

Jamreonta Parinyataramas<sup>a</sup>, Sakuntam Sanorpim<sup>a, b</sup>, Chanchana Thanachayanont<sup>c</sup>, Kentaro Onabe<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Nanoscience and Technology, Graduate school, Chulalongkorn University

<sup>b</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University

<sup>c</sup>National Metal and Materials Technology Center

<sup>d</sup>Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo

**要 旨** AlGaAs バッファ層を使った GaAs(001) 基板上有機金属気相エビタキシャル成長による立方晶 GaN 膜における構造相転移を透過電子顕微鏡法 (TEM) で調べた。立方晶 GaN 層のナノスケールでの構造相転移に対する AlGaAs バッファ層の役割に焦点をおいた。挿入されたバッファ層は高成長温度 (900°C 以上) で GaAs 基板が熱分解することを防ぐ保護層として振る舞うことがわかった。このことによって GaN/AlGaAs 界面での孔 (voids) が生成することなく GaAs 基板上に GaN 層を成長させることができる。他方、立方晶 GaN/GaAs/AlGaAs/GaAs(001) 基板多層構造では孔の生成が観察されたが、これらの孔は AlGaAs バッファ層界面で留まることがわかった。しかしながらこの AlGaAs バッファ層は GaN 最上層内で立方晶から六方晶への相転移を誘起することが明らかになった。この立方晶から立方晶/六方晶混晶へのナノ構造相転移の存在と立方晶 GaN 層内でのエビタキシャル方位関係を TEM 観察によって解析した。これらの結果は、フォトルミネッセンス、ラマン散乱測定によって確認された。

キーワード：立方晶 GaN, 六方構造, 透過電子顕微鏡, 構造相転移

### 1. 緒 言

窒化ガリウム (GaN) は室温で 3.4 eV の直接遷移バンドギャップを持ち、発光ダイオード (LED)、レーザーダイオード (LDs)<sup>1-3)</sup> 及びガスセンサー材料<sup>3-7)</sup> などの光エレクトロニクスデバイスへの応用が期待されている。通常 GaN は二種類の安定構造を持つが、六方晶相 (h-GaN) が熱力学的安定相として工業化されており、デバイス製造に用いられる。もう一つの準安定立方晶相 (c-GaN) はその高い結晶学的対称性によってフォノン散乱が減少するために低抵抗、高ドープ効率などの優れた電氣的性質を持っている<sup>8-11)</sup>。しかしながら高品質の c-GaN は、その準安定な性質と高温で安定な適当な基板が無いために作製が難しいとされている。実際、GaN はサファイア、SiC、Si、GaAs などの多様な基板の上に成長させる<sup>2,3,8,9,12-14)</sup>。中でも GaAs は他の基板に比べ比較的大きなウェハーサイズ、高い伝導度、および c-GaN とほぼ同じ熱膨張係数を持つ<sup>14,15)</sup>。その上、c-GaN/GaAs 系はレーザーダイオードを作製するときに使われる基板ファセットに沿って容易に劈開することができ<sup>11)</sup>、基板上への電極形成も容易である<sup>16)</sup>。

一般的に h-GaN は (111) 配向した GaAs 基板上に成長させるが、c-GaN は (001) 配向した GaAs 基板上に成長させる<sup>8,9,15,17,18)</sup>。GaAs 基板上の GaN の問題点は、GaAs が熱分解するために高温であり安定でないことである<sup>17,19,20)</sup>。したがって GaAs(111) 基板上の h-GaN および GaAs(001) 基板上の c-GaN 成長の両方にとって高温での分解から基板を保護することが重要である。この問題を解決する為にバッファ層が用いられる。Wu 等<sup>17)</sup> は、GaAs 基板を熱分解から保護するために低温成長 (575°C) バッファ層と c-GaN エピ層の間に GaN 中間層を挿入することで、980°C においても比較的速い成長速度で GaAs(100) 基板上に c-GaN を成長させた。最近 AlAs/GaAs(001) 基板上に h-GaN を成長させた報告もある<sup>14,18)</sup>。GaAs と AlAs は殆ど同じ格子定数を持ち、構造も同じ ZnS 型であるにもかかわらず、AlAs を GaN と GaAs(001) 基板間に挿入すると GaAs(001) 上に (0001) 配向の h-GaN が成長することが見いだされている<sup>18)</sup>。

本研究では GaAs(001) と低温成長させた GaN (LT-GaN) の間に挿入した AlGaAs 中間保護層が比較的高い温度で GaAs 基板を熱分解から守ることを示す。この技術によって GaAs 基板上に GaN 層を高い成長温度で成長させることが可能となる。しかしながら AlGaAs 中間層は立方晶から六方晶への構造相転移を誘起し、GaN 膜の構造的、光学的性質に

<sup>b</sup> Phayathai Rd., Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand  
2009 年 11 月 30 日受付

影響を及ぼす。TEMによってこの立方晶から立方晶/六方晶混晶へのナノスケール構造相転移の存在を示す欠陥を調べた。

## 2. 実験

本研究で使用した GaN 試料は、有機金属気相成長法 (MOCVD) システム (東京大学) を用いて、GaAs(001) 基板上に成長させた。Ga, N, Al, As の供給源として TMGa, DMHy, TMAI 及び AsH<sub>3</sub> を、またキャリアガスには 160 Torr の H<sub>2</sub> ガスを用いた。GaN エピタキシャル膜は二段階成長法によって成長させた。これは二つの基板温度で GaN 成長を行うものであり、すなわち低温での初期成長 (LT-GaN) とそれに続く高温での成長に分けられるが、GaAs(001) 表面上に AlGaAs バッファ層有りとはバッファ層無しとの二つの条件で行った。およそ 300 nm の厚い Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As バッファ層と LT-GaN 層はそれぞれ 700°C, 600°C で成長させ、続いて 960°C で HT-GaN 層を成長させた。GaAs(001) 基板上に成長させた GaN 膜の構造及び光学的性質への AlGaAs バッファ層の影響を調べるために、走査電子顕微鏡 (SEM)、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察、ラマン分光及びフォトルミネッセンス (PL) 測定を行った。

## 3. 結果と考察

図 1 に試料の積層の模式図を、図 2 にはこれに対応した SEM 像を示す。それぞれの (a) は GaAs(001) 基板上に AlGaAs 中間層なし、(b) は GaAs/AlGaAs 中間層及び (c) は AlGaAs 中間層を挿入して GaN 層を成長させた断面である。GaAs(001) 基板に AlGaAs バッファ層を介して成長させた GaN 膜の方が高い品質であることがわかる。図 1 (a) 及び図 2 (a) に示したように、GaAs 上に直接 GaN を成長させると界面は概してスムーズであるが、高い成長温度 (900°C) での GaAs(001) 基板の分解の結果形成される小さな孔が並んでいるのがわかる。GaAs を高い温度に曝すと As が抜けて、孔 (void) の形成を促進し表面が粗くなることが知られている。これとは対照的に、AlGaAs バッファ層をつけてより高い温度 (960°C) で成長させた GaN では、GaN 層と AlGaAs/GaAs(001) 基板の間の界面は非常にスムーズで、図 2 (c) に示すように全く孔が観察されない。この高温成長の振る舞い

HT-GaN 900°C	LT-GaN 600°C	HT-GaN 900°C	HT-GaN 900°C
		LT-GaN 600°C	LT-GaN 600°C
LT-GaN 600°C	AlGaAs buffer 700°C	AlGaAs buffer 700°C	GaAs 700°C
		AlGaAs buffer 700°C	AlGaAs buffer 700°C
GaAs (001) sub.		GaAs (001) sub.	GaAs (001) sub.
(a)	(b)	(c)	

図 1 試料構造の模式図。(a) AlGaAs バッファ層なし、(b) AlGaAs バッファ層上に GaAs 層有り、及び (c) AlGaAs バッファ層上に GaN を成長させたもの。

を観察するために、図 1 (b) 及び図 2 (b) に示すように、AlGaAs バッファ層と LT-GaN 層の間にもう一層の GaAs 中間層を挿入した。この GaAs 中間層のみに孔が存在し、960°C までの温度上昇とともに孔の空いた領域が広がっていくことが明瞭に観察される。

AlGaAs バッファ層が GaAs 基板の熱分解を保護しているかどうかを確認するため GaAs/AlGaAs バッファ層に成長させた GaN 膜の断面 TEM 像を図 3 に示す。すべての孔は AlGaAs 表面で留まっており、GaAs(001) 基板を貫くことは

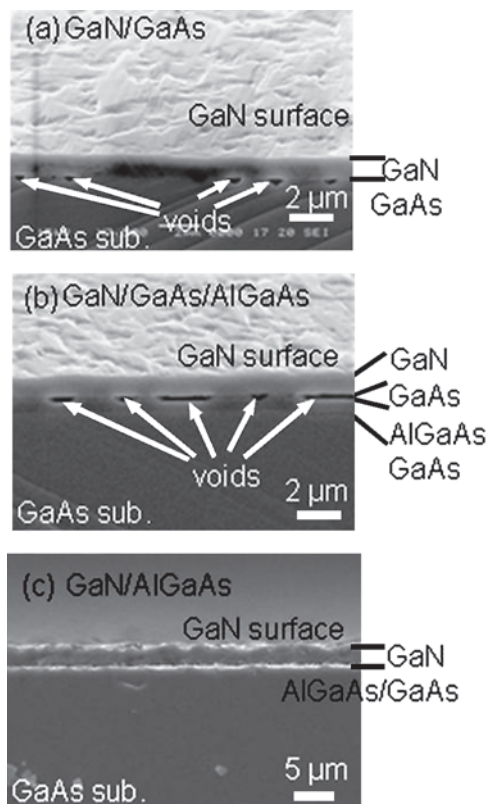


図 2 GaAs(001) 基板上に (a) バッファ層無し、(b) GaAs/AlGaAs バッファ層、(c) AlGaAs バッファ層に成長させた GaN 層の上表面および劈開面の断面 SEM 像。

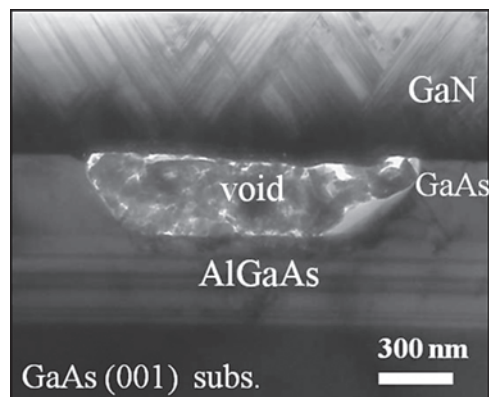


図 3 図 2 (b) に示した GaAs/AlGaAs バッファ層で成長させた GaN 膜の断面 TEM 像。像は GaAs の [110] 方向から撮影した。

ないことがわかる。この結果はより高い成長温度（960°C）ではAlGaAs バッファ層がGaAs(001) 基板の熱分解を阻止するのに効果的な役割を果たしていることを示している。

図4 (a) にAlGaAs バッファ層無しで900°C、および (b) にバッファ層付きで960°C で成長させたGaN 膜について、5.5 K で測定したPL スペクトルを示す。バッファ層無しで作製したGaN のPL スペクトルはピーク位置3.267 eV で半値幅 15 meV のc-GaN の励起子遷移を示し、ドナー-アクセプター対 (DAP) の遷移に比べ非常に強い強度を持つ。さらにh-GaN に対応する3.30 eV 以上の位置には全く発光信号が無く、試料が比較的高い純度であることを示している。

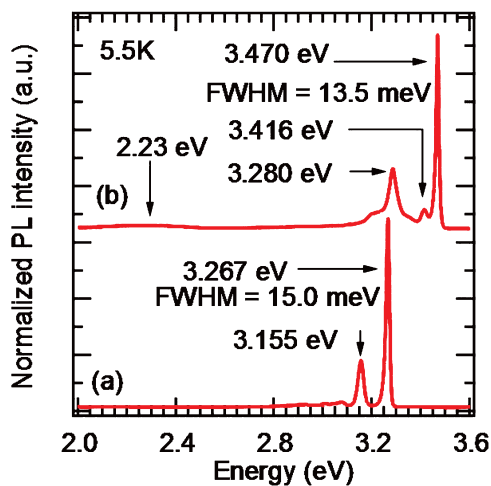


図4 (a) AlGaAs バッファ層なし及び (b) バッファ層有りて成長させたGaN の低温 (5.5 K) PL スペクトル。

AlGaAs バッファ層有りのGaN 膜ではPL スペクトルは $I_2$  バンドとして知られている3.470 eV のh-GaN の強いピーク<sup>10,14</sup>と3.416 eV のバンド<sup>10</sup>を示す。低エネルギー側には3.28 eV のDAP 遷移の寄与が見られる。この結果はAlGaAs バッファ層を使うことで結晶方位に影響を与え、h-GaN が主な結晶成分となり、c-GaN 量が減少することを示している。

図5 にバッファ層有りおよび無しの場合に対してそれぞれ室温で測定したラマンスペクトルを示す。バッファ層無しのGaN 膜では立方晶GaN の横光学フォノン (c-TO) と縦光学フォノン (c-LO) が $555.3 \text{ cm}^{-1}$  と $737.2 \text{ cm}^{-1}$  に現れ、六方晶GaN の $E_2$  モードのピークが $567.0 \text{ cm}^{-1}$  に現れる。六方晶

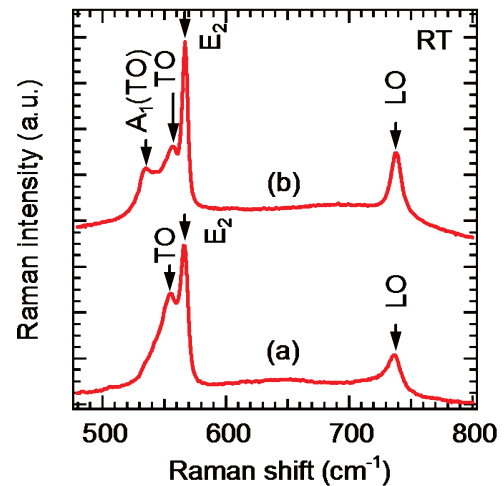


図5 (a) AlGaAs バッファ層なし及び (b) バッファ層有りて成長させたGaN の室温ラマンスペクトル。

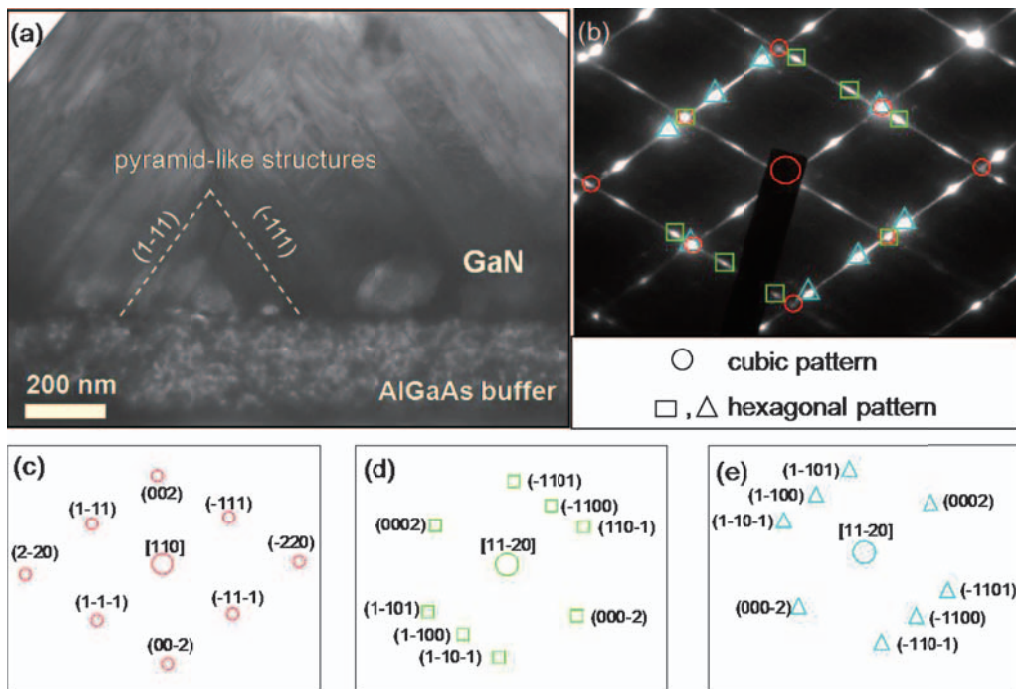


図6 (a) AlGaAs バッファ層上に高温 (960°C) で成長させたGaN 膜の[110] 晶帯入射断面 TEM 像。(b) 対応するGaN 層の電子回折像。(c), (d), (e) はそれぞれ立方晶及び六方晶関連の回折斑点の模式図を示す。



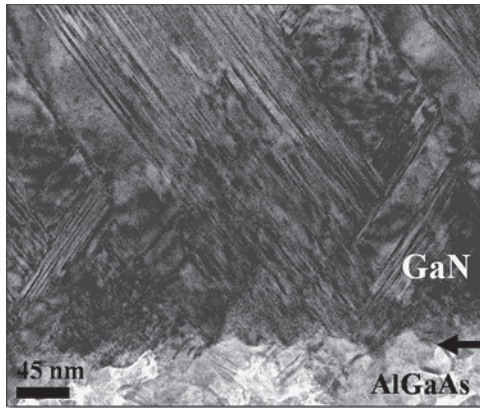


図7 AlGaAs バッファ層上に成長させた GaN 膜中のピラミッド型構造を含む領域の [110] 晶帯入射断面 TEM 像。

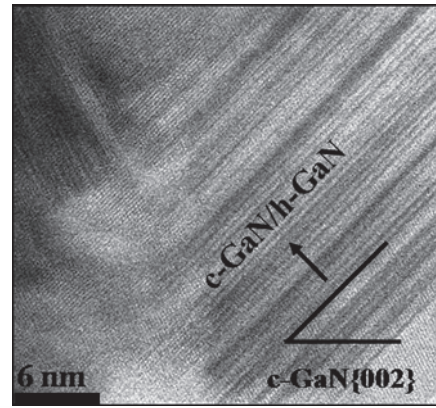


図8 [110]晶帯入射の HRTEM 像。{111}面上の面欠陥を示す。

相は GaAs(001) 基板に成長した GaN に集中し、これらの六方晶相は PL 測定では弱すぎて検知できない。バッファ層有りの GaN 膜では立方晶が  $556.5 \text{ cm}^{-1}$  (c-TO) と  $737.2 \text{ cm}^{-1}$  (c-LO) に現れ、六方晶ピークが  $535.4 \text{ cm}^{-1}$  に、 $E_2$  ピークが  $567.0 \text{ cm}^{-1}$  に出る。バッファ層を挿入すると優先的に成長した h-GaN がラマン散乱測定で観測される。

図6(a)に GaAs(001) 基板上 AlGaAs バッファ層に成長させた GaN エピタキシャル層の断面 TEM 像を示す。界面部に (111) ファセットを持つ特徴的なピラミッド型の構造が GaN 層側へ突き出しているのがわかる。〈110〉方向の電子回折によると図6(b)に示すように立方晶と六方晶の両方の回折図形が見られる。電子回折図形をみると成長層では六方晶相が支配的であることから c-GaN 層中に h-GaN 単結晶が混入していることがわかる。このことは立方晶から立方晶/六方晶混晶へと相転移したことを示している。さらに図6(c), (d), (e)には c-GaN と六方晶との方位関係が c-{111}/h-(0002) かつ c-〈110〉/h-〈11 $\bar{2}$ 0〉であることを示している。

図7には直線的なコントラストを示す GaN 層と AlGaAs バッファ層との間の粗い界面領域から得た高倍率の TEM 像を示す。これらの筋は {111} 面に平行で、GaN 層全体を貫いており、面欠陥、例えば積層欠陥または双晶と考えられる。GaN 層内の多くの面欠陥が GaN 層と AlGaAs バッファ層との界面から生じていることが観察される。

図8には GaN 層の断面から撮影した高分解能 TEM 像を示す。この像は立方晶—六方晶相転移が立方晶の {111} 面に平行な六方晶 {0001} 面に沿っていることを示している。これは立方晶結晶に六方晶相が混在していることを示すものであるが、c-GaN{111} 面上の欠陥は界面から発生する積層欠陥や双晶のような面欠陥である。これらの面欠陥は六方晶の核となっていることを示唆している。なぜなら {111} ファセットまたは高密度の積層欠陥の上に GaN を成長させると六方晶が形成される可能性があるからである。立方晶結晶の (111) 表面は六方晶結晶の (0001) 表面と等価であるので、h-GaN は c-GaN の (111) 表面に成長することができる。

#### 4. まとめ

AlGaAs バッファ層を使った GaAs(001) 基板上の GaN 膜エピタキシャル成長を調べた。GaN 層とその下の層との間の界面は AlGaAs バッファ層によって著しく改善される。AlGaAs バッファ層上に成長した GaN 層は高い温度での成長にもかかわらず孔の無い良好な界面を示す。しかし AlGaAs バッファ層を使うと、電子回折、PL、ラマン散乱測定から明らかなように、立方晶から立方/六方晶混晶への相転移が起こる。これらの結果と TEM 解析によって c-GaN の中に六方晶の存在が示唆された。c-GaN から h-GaN への構造相転移は、例えば c-GaN の (111) 表面に沿った積層欠陥や双晶などの面欠陥から生じることが提案された。

#### 文 献

- 1) Hsu, Y.J., Hong, L.S., Jiang, J.C. and Chang, J.C.: *J. Cryst. Growth*, **266**, 347–353 (2004)
- 2) Hong, C.H., Pavlidis, D., Brown, S.W. and Rand, S.C.: *J. Appl. Phys.*, **77**, 1705–1709 (1995)
- 3) Grzegorzcyk, A.P., Weyher, J.L., Hageman, P.R. and Larsen, P.K.: *J. Cryst. Growth*, **283**, 72–80 (2005)
- 4) Matsuo, K., Negoro, N., Kotani, J., Hashizume, T. and Hasegawa, H.: *Applied Surface Science*, **244**, 273–276 (2005)
- 5) Kim, J., Gila, B.P., Chung, G.Y., Abernathy, C.R., Pearton, J. and Ren, F.: *Solid-State Electronics*, **47**, 1069–1073 (2003)
- 6) Luther, B.P., Wolter, S.D. and Mohney, S.E.: *Sensors and Actuators B*, **56**, 164–168 (1999)
- 7) Kim, J., Gila, B.P., Abernathy, C.R., Chung, G.Y., Ren, F. and Pearton, S.J.: *Solid-State Electronics*, **47**, 1487–1490 (2003)
- 8) Kimura, R. and Takahashi, K.: *J. Cryst. Growth*, **227/228**, 395–398 (2001)
- 9) Kimura, R., Gotoh, Y., Matsuzawa, T. and Takahashi, K.: *J. Cryst. Growth*, **209**, 382–386 (2000)
- 10) Suandon, S., Sanorpim, S., Yoodee, K. and Onabe, K.: *Thin Solid Films*, **515**, 4393–4396 (2007)
- 11) Wu, J., Yaguchi, H., Onabe, K., Ito, R. and Shiraki, Y.: *J. Cryst. Growth*, **189/190**, 415–419 (1998)
- 12) Hu, G.Q., Wan, L., Duan, X.F., Chen, H., Li, D.S., Han, Y.J., Huang, Q.

- and Zhou, J.M.: *J. Cryst. Growth*, **252**, 517–522 (2003)
- 13) Funato, M., Ishido, T., Hamaguchi, A., Fujita, S. and Fujita, S.: *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 244–246 (2000)
- 14) Yaguchi, H., Wu, J., Zhang, B., Segawa, Y., Nagasawa, H., Onabe, K. and Shiraki, Y.: *J. Cryst. Growth*, **195**, 323–327 (1998)
- 15) Huang, S., Wang, H., Hsu, C. and Gong, J.: *J. Materials science letter*, **17**, 1281–1285 (1998)
- 16) Qin, Z., Nagano, H., Sugure, T., Jia, A., Kobayashi, M., Kato, Y., Yoshikawa, A. and Takahashi, K.: *J. Cryst. Growth*, **189/190**, 425–429 (1998)
- 17) Wu, J., Zhao, F., Onabe, K. and Shiraki, Y.: *J. Cryst. Growth*, **221**, 276–279 (2000)
- 18) Ishido, T., Funato, M., Hamaguchi, A., Fujita, S. and Fujita, S.: *J. Cryst. Growth*, **221**, 280–285 (2000)
- 19) Katayama, R. and Onabe, K.: *J. Cryst. Growth*, **278**, 431–436 (2005)
- 20) Tricker, D.M., Brown, P.D., Cheng, T.S., Foxon, C.T. and Humphreys.: *Applied Surface Science*, **123/124**, 22–27 (1998)
- 21) Wu, J., Yaguchi, H., Onabe, K. and Ito, R.: *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2067–2069 (1997)
- 22) Bae, I., Seong, T., Park Y. and Kim, E.: *J. Electronic Materials.*, **28**, 873–877 (1999)