

Title	エピタキシャルZrB ₂ 薄膜を介在したシリコン基板における単一極性GaN薄膜の成長
Author(s)	高村(山田), 由起子; 王, 治涛; 藤川, 安仁; 櫻井, 利夫
Citation	日本物理学会誌, 61(7): 521-524
Issue Date	2006-07-05
Type	Journal Article
Text version	author
URL	http://hdl.handle.net/10119/4777
Rights	This is the author's version of the work. It is posted here by permission of The Physical Society of Japan. Copyright (C) 2006 The Physical Society of Japan. 高村(山田)由起子, 王治涛, 藤川安仁, 櫻井利夫, 日本物理学会誌, 61(7), 2006, 521-524.
Description	

エピタキシャル ZrB_2 薄膜を介在したシリコン基板における単一極性 GaN 薄膜の成長

高村 (山田) 由起子 <東北大学金属材料研究所 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1 e-mail: takamu -0@imr.tohoku.ac.jp>

王治涛 <東北大学金属材料研究所 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1 e-mail: wang -4@imr.tohoku.ac.jp>

藤川安仁 <東北大学金属材料研究所 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1 e-mail: fujika -0@imr.tohoku.ac.jp>

櫻井利夫 <東北大学金属材料研究所 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1 e-mail: sakurai@imr.tohoku.ac.jp >

結晶極性を持たない基板である Si(111)において、極性を制御した GaN 薄膜を成長するために、界面構造の検討を行った。その結果、特に界面に $ZrB_2(0001)$ 薄膜を用いると、GaN 薄膜の成長条件に関わらず単一窒素極性膜が得られる事が分かった。GaN- ZrB_2 界面を理論的に解析して、N が三配位で Zr と結合した界面が最安定となり、GaN 薄膜の極性を決定している事が明らかになった。

1. はじめに

窒化ガリウム (GaN) 及び GaN 系窒化物半導体は、近年、青色・紫外から白色までの広範囲な発光素子材料として実用化され脚光を浴びているだけではなく、高出力・高周波・耐環境デバイス材料としても期待を集めている¹⁾。GaN の大型結晶育成が困難なため、GaN は、サファイアや窒化ケイ素といった比較的高価な基板上にヘテロエピタキシャル成長されている。これまでは、デバイス特性向上に直結する高品質結晶膜成長のための努力が積み重ねられてきたが、安価で特性の良い成長基板の探索が求められている²⁾。

ニホウ化ジルコニウム (ZrB_2) は、 MgB_2 と同様に、金属

とホウ素の層が交互に重なる AlB_2 型構造 (図 1(a) 参照) をとる高融点セラミックス (融点 $3220^\circ C$) である。 ZrB_2 の格子定数は $a=0.317nm$ で、六方晶 GaN の格子定数 $a=0.319nm$ と良く一致することから、 GaN 成長基板として期待される物質である。物質・材料研究機構の大谷らにより ZrB_2 の単結晶が合成され³⁾、世界に先駆けて GaN 成長研究が進められていた⁴⁾。この ZrB_2 の薄膜を、テトラヒドロボレートジルコニウム ($Zr(BH_4)_4$) を用いて $Si(111)$ 基板の上にエピタキシャル成長させる技術がアリゾナ州立大学のツォン (Tsong) らにより開発された。この薄膜上に GaN を成長させた結果、 GaN 結晶の品質が向上したことと、 ZrB_2 薄膜の金属性により Si 基板への可視・紫外域光吸収が押さえられたことにより、高強度の発光が観測され⁵⁾、コスト低減やシリコンテクノロジーとの親和性の観点から期待されている。

GaN の安定構造は六方晶のウルツァイト構造であり、 c 軸方向に薄膜成長するが、対称中心を持たないために $+c$ 方向 ($[0001]$) と $-c$ 方向 ($[000\bar{1}]$) は等価ではなく (図 1(b) 参照)、それぞれの方向に成長した GaN 薄膜は Ga 極性薄膜、 N 極性薄膜と呼ばれ、異なる性質を示す⁶⁾。そのため高品質の GaN 薄膜成長にはこの結晶極性の制御が不可欠であり、サファイアやシリコンなどの結晶極性を持たない基板の上に単一極性の薄膜を成長させるには、通常、成長前の基板処理などの工夫が必要となる。本稿では、 $Si(111)$ 上において、 ZrB_2 薄膜を介して成長させた GaN 薄膜の表面再構成構造を走査プローブ顕微鏡により観察して極性を決定し^{7), 8)}、 $Si(111)$ 上に直接成長させた場合と比較して、単一極性薄膜を得るための界面構造の重要性について考察する。

2. 超高真空分子線エピタキシー-走査プローブ顕微鏡システムによる GaN の薄膜成長と表面構造観察

$Si(111)$ 上への GaN 薄膜の成長とその表面再構成構造観察は、超高真空分子線エピタキシー-走査プローブ顕微鏡シ

システム (UHVMBE-SPM) 内で行った。同システムは、MBE 装置と超高真空走査トンネル顕微鏡 (STM) /非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM) 装置を一体化させ、さらに、光電子分光装置を搭載したユニークな装置で、超高真空下での試料搬送が可能な SPM、XPS/UPS、MBE の三つの超高真空チャンバーと試料導入用の高真空チャンバーから構成される。MBE チャンバーには、高周波プラズマ源とエフュージョンセルが設置されており、プラズマ支援 MBE による GaN 成長が可能である。Si 基板上に直接成長した GaN 薄膜では、Si が薄膜中へ拡散してドーパントとして働き導電性を示したため、STM による観察を行った。一方 ZrB_2 薄膜を介して成長させた GaN 薄膜では、 ZrB_2 薄膜が Si の拡散防止膜として働き、GaN 薄膜が絶縁性を示したため、NC-AFM 観察を行った。STM 観察は、電解研磨したタングステン線を探針に用いて、トンネル電流一定の条件で行い、NC-AFM 観察は、共振周波数約 300kHz、バネ定数約 50N/m の Si 製カンチレバーを用い、カンチレバー加振電圧一定、周波数シフト一定の条件で行った。

3. Si(111) 基板上への直接成長

まずは極性を持たないシリコンの上に直接成長させた GaN 薄膜の極性制御について研究を行った⁹⁾。Si(111)を窒素プラズマで十分に窒化した後に GaN を成長すると平坦な GaN{0001}薄膜が得られることが知られているため¹⁰⁾、この成長条件を参考に実験を行い、RHEED と STM で Ga 堆積による表面再構成構造を確認した。Si(111)を超高真空中で 1250℃ に加熱して酸化膜を取り除き、(7x7)構造を RHEED で確認した後に 700℃ で三分間、高周波入力 300W、窒素圧力 2×10^{-3} Pa の窒素プラズマを用いて窒化した。窒化後の RHEED 像にはスポットやストリークは認められず、アモルファスな窒化物層が生成したと考えられる。その上に GaN を成長させて得られる RHEED 像は、 $GaN\langle 0001 \rangle // Si\langle 111 \rangle$ 、 $GaN\langle 11\bar{2}0 \rangle // Si\langle 1\bar{1}0 \rangle$ の方位関係にあるウルツァイト構造

の GaN の RHEED スポットを示した。このことから、界面において、GaN 微結晶から核生成が起こり、エピタキシャル成長したと考えられる。窒素プラズマの条件を一定に保ち、Ga セルの温度を制御して Ga フラックスを増やし Ga-rich な条件が達成されると、Ga のサーファクタント効果により三次元成長が二次元成長に変化するのが、RHEED 像のスポットがストリークに変化することで判断できた¹¹⁾。一方 Ga フラックスが少ないと三次元成長が続き、RHEED 像のスポットがそのまま残ったため、これを N-rich な条件とした¹¹⁾。前述の窒化処理の後、約十分の間に核生成層成長を Ga-rich な条件、または、N-rich な条件で行い、その後平坦な薄膜を得るために Ga-rich な条件で二時間から四時間成長させた。その後室温まで冷却して Ga を堆積し、得られた再構成構造を観察した結果、以下の様な傾向が得られた。N-rich な条件で核生成を行った試料については、図 2 に示す様に最も Ga-rich な GaN(000 $\bar{1}$)の再構成構造である $c(6 \times 12)$ 構造⁷⁾の RHEED 像と STM 像が得られ、N 極性薄膜が成長していることが分かった。一方、Ga-rich な条件で核生成を行った試料については、堆積する Ga の量を増やしても図 2(c)に示す様な不鮮明な (3×3) パターンしか得られず、STM 観察の結果(図 2(d))、この薄膜は fluid 構造⁸⁾を示す Ga 極性領域と $c(6 \times 12)$ 構造を示す N 極性領域が混在していることが明らかとなった。

以上の我々の実験から、窒化した Si(111) 基板上に平坦かつ単一 N 極性の GaN 薄膜を成長させるためには、平坦な薄膜を成長可能な Ga-rich 条件での成長の前に、N-rich 条件による核生成過程が欠かせないことが明らかとなった。プラズマ支援 MBE による GaN 薄膜成長においては、N-rich な成長条件では Ga 極性結晶の成長速度がかえって増大することが知られており¹²⁾、N-rich な条件において Si(111) 基板上に N 極性の GaN 結晶のみが選択的に核生成すると考えることによって今回得られた結果は説明できる。

4. ZrB₂ 薄膜を介した成長

次に、Si(111)基板に ZrB₂ 薄膜を成長させた後に GaN 薄膜を成長させ、その極性について研究を行った¹³⁾。膜厚約 15nm の ZrB₂ 薄膜は、予め他の装置で Si(111)基板上にエピタキシャル成長させたもの⁵⁾で、清浄表面を得るために、MBE-SPM システムに導入した後に 750°C 以上に加熱することにより、表面酸化膜が除去され、RHEED により ZrB₂(0001)-(1x1)のストリーク状パターンがはっきりと観察された。この後、基板温度を 700°C に下げ、GaN 薄膜の成長を行った結果、六方晶 GaN の三次元的な核生成を経て、最終的にはストリーク状の RHEED 像を示す平坦な GaN{0001}-(1x1)表面が得られた。室温に冷却した GaN{0001}-(1x1)上に Ga を堆積すると、図 3 に示したように堆積量の増加とともに N 極性由来の再構成構造⁷⁾である (3x3)、(6x6)、及び c(6x12)構造が RHEED と NC-AFM により確認された。

GaN 成長に先立ち ZrB₂(0001)-(1x1)表面を Ga 或いは活性窒素に曝した場合や、核生成時の成長条件を Ga-rich あるいは、N-rich にした場合についても同様の実験を行ったが、いずれも N 極性由来の再構成構造のみが観察された。Si(111)基板上に直接成長させた場合と異なり、ZrB₂ を介して成長させた場合は成長条件に関わらずに単一極性薄膜を得ることができた。

5. ZrB₂-GaN 界面構造の検討

ZrB₂ を介して成長させた場合に、単一極性薄膜だけが得られた理由を明らかにするために、ZrB₂(0001)-GaN(0001)界面構造を密度汎関数法による第一原理計算によって検討した^{13), 14)}。

まず、実験で観察された方位関係を満たす六つの原子構造モデルを構築し、界面原子構造を完全に緩和させて最適化を行った。その結果を図 4(a)に示す。次にそれぞれのモデルについて、GaN と ZrB₂ の原子層 (スラブ) が接合して

いる場合と分離している場合のエネルギー差 ΔE_{s1ab} を計算し、GaN と ZrB_2 の表面生成エネルギー σ を構成元素の化学ポテンシャル μ の関数として求め、 ΔE_{s1ab} と σ から界面エネルギー Γ を求めた。N と B の化学ポテンシャルは、それぞれ GaN と Ga、 ZrB_2 と Zr の化学ポテンシャルの関数として表せるので、各モデルの Γ の Ga と Zr の化学ポテンシャル依存性が求まる。その結果を図 4 (b) の三次元プロットに示す。 $\Delta \mu_{Ga}$ および $\Delta \mu_{Zr}$ が 0 とは、化学ポテンシャルがそれぞれ純粋な Ga および Zr に等しく、最も Ga-rich および Zr-rich な条件に相当する。この結果から、Zr 終端 ZrB_2 上に N 極性 GaN が成長し界面が Zr-N 結合を持つモデル 1 の構造が、考慮したあらゆる条件下で最も安定であることが明らかである。すなわち、核生成条件が Ga-rich か N-rich かに関わらず N 極性の GaN 薄膜が得られたという実験結果を良く説明できる。

よく知られている SiC(0001) (Si 極性) 表面への Ga 極性 GaN の成長では、最表面の Si に対して、N は共有結合性とイオン結合性を併せ持つ強固な結合を形成するが、Ga の場合はほとんどの電荷が C と N の周辺に留まり非常に弱い共有結合しか形成しないため、基板の極性を引き継いで Ga 極性薄膜をもたらす Si-N 界面が安定である事が理論計算の結果から確かめられている¹⁵⁾。今回実験を行った Si(111) 基板上に直接成長させた場合を考えると、基板の結晶にも結合にも極性が存在せず、Si に対して界面原子が三本の結合を形成する事も可能であり、界面を形成する元素によって表面が終端される極性を持つこととなる。この場合 Si-N 結合の方がより結合エネルギーが大きいいため N 極性となる傾向が強いが、Si-Ga 結合も結合本数が多く、Ga-rich な条件であれば比較的安定であると考えられるため、単一極性薄膜を得るために核生成時に N-rich な条件を必要とする。 $ZrB_2(0001)$ を基板として用いた場合を考えると、基板結晶はその構造から極性を持たないが、Zr から B に電荷が移動すると考えられているため終端面はいずれも

極性面となる¹⁶⁾。そのうち Zr 終端表面が広い化学ポテンシヤル範囲で安定であることに加え¹⁴⁾、結合の極性から Zr に対しては N が安定な結合を形成するため、Ga-rich な条件でも B-rich な条件でも界面の N は Zr に対して三配位を取って結合し、薄膜は安定的に N 極性に保たれていると考えられる。

6. おわりに

Si(111)基板上に成長した GaN 薄膜の極性を表面再構成構造の *in situ* 観察から調べた結果、直接成長させた場合には核生成条件が N-rich な場合に限り N 極性薄膜が成長し、Ga-rich な条件では両極性の混在した薄膜が得られるが、ZrB₂ を介した場合には成長条件に関わらずに N 極性薄膜が成長することが明らかとなった。ZrB₂(0001)-GaN(0001) 界面構造を第一原理計算で検討した結果、N 極性薄膜をもたらす特異的に安定な界面構造の存在が明らかとなり、Si(111)基板上に GaN 薄膜を成長させる際の ZrB₂ 薄膜のバッファ層としての優位性が示された。これらの結果は、極薄い ZrB₂ 薄膜でも極性制御に重要な役割を果たし、極性反転領域を減らすことでデバイスの特性向上に大きく寄与する可能性を示している。極性薄膜成長の際にも、表面・界面構造を理解することが非常に重要であることが再認識させられる結果となった。

謝辞

本研究は、アリゾナ州立大学の Ignatius S. T. Tsong 教授との共同研究の成果であり、ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) F. A. Ponce and D. P. Bour: Nature **386** (1997) 351; 0.
Ambacher: J. Phys. D: Appl. Phys. **31** (1998) 2653.

- 2) L. Liu and J. H. Edgar: Mater. Sci. Eng. R **37** (2002) 61; A. Krost and A. Dadgar: Phys. Stat. Sol. (a) **194** (2002) 361.
- 3) S. Otani and Y. Ishizawa: J. Cryst. Growth **165** (1996) 319.
- 4) J. Suda and H. Matsunami: J. Cryst. Growth **237-239** (2002) 1114; R. Liu, A. Bell, F. A. Ponce, S. Kamiyama, H. Amano, and I. Akasaki: Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 3182; S. Kamiyama, S. Takanami, Y. Tomida, K. Iida, T. Kawashima, S. Fukui, M. Iwaya, H. Kinoshita, T. Matsuda, T. Yasuda, S. Otani, H. Amano, and I. Akasaki : Phys. Status Solidi A **200** (2003) 67.
- 5) C.-W. Hu, A. V. G. Chizmeshya, J. Tolle, J. Kouvetakis, and I. S. T. Tsong: J. Cryst. Growth **267** (2004) 554; J. Tolle, R. Roucka, C. Ritter, P. A. Crozier, A. V. G. Chizmeshya, I. S. T. Tsong, and J. Kouvetakis: Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 2398; J. Tolle J. Kouvetakis, D.-W. Kim, S. Mahajan, A. Bell, F. A. Ponce, I. S. T. Tsong, M. L. Kottke, and Z. D. Chen: *ibid.* **84** (2004) 3510.
- 6) E. S. Hellman: MRS Internet J. Nitride Semiconductor Res. **3** (1998) 11 ; M. Sumiya and S. Fuke : *ibid.* **9** (2004) 1.
- 7) A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, J. Neugebauer, and J. E. Northrup : Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 3934.
- 8) A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, M. S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer, and J. E. Northrup : J. Vac. Sci. Technol. B **16** (1998) 2242.
- 9) Z. T. Wang, Y. Yamada-Takamura, Y. Fujikawa, T. Sakurai, and Q. K. Xue : Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 032110.
- 10) Y. Nakada, I. Aksenov, and H. Okumura: Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 827.
- 11) E. J. Tarsa, B. Heying, X. H. Wu, P. Fini, S. P. DenBaars, and J. S. Speck: J. Appl. Phys. **82** (1997) 5472.
- 12) L. T. Romano and T. H. Myers: Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 3486.
- 13) Y. Yamada-Takamura, Z. T. Wang, Y. Fujikawa, T. Sakurai,

- Q. K. Xue, J. Tolle, P.-L. Liu, A.V.G. Chizmeshya, J. Kouvetakis, and I. S. T. Tsong : Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 266105.
- 14) P.-L. Liu, A.V.G. Chizmeshya, J. Kouvetakis, and I. S. T. Tsong: Phys. Rev. B **72** (2005) 245335 .
- 15) R. B. Capaz, H. Lim, and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **51** (1995) 17755.
- 16) P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravi, and R. Asokamani, Phys. Rev. B **63** (2001) 045115.

Growth of mono-polar GaN on Si(111) via epitaxial ZrB₂ buffer layer

Yukiko Yamada-Takamura, Zhi-Tao Wang, Yasunori Fujikawa, and Toshio Sakurai

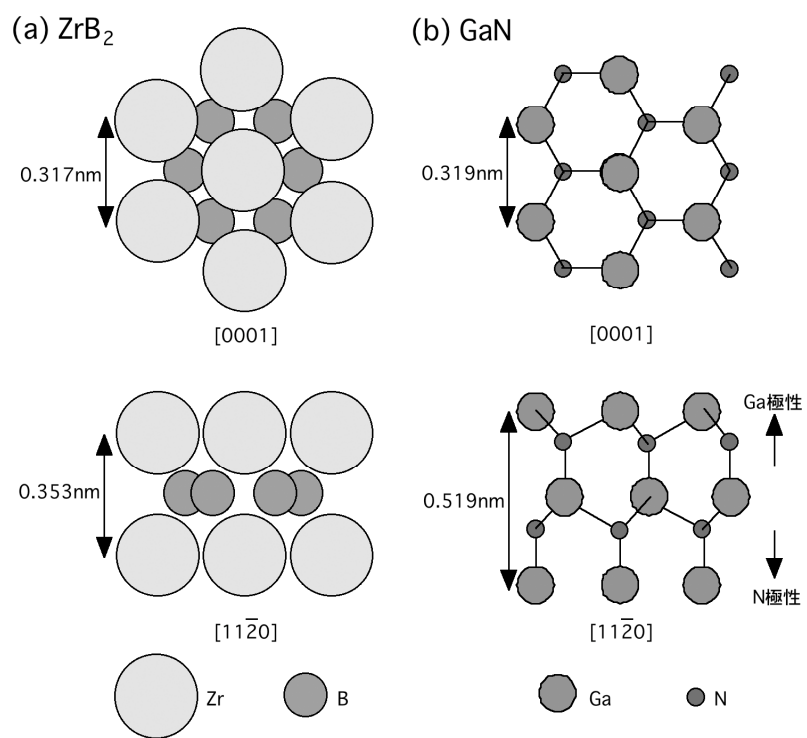
Abstract: Interface effect was examined to achieve the mono-polar growth of GaN on non-polar Si(111). The films grown via thin ZrB₂(0001) buffer layer were determined to be N-polar regardless of the growth conditions. First-principles theoretical calculations modeling the interface structure between GaN and ZrB₂ clarify the origin of the mono-polarity.

図 1 (a) ZrB_2 の結晶構造。(b) 六方晶 GaN の結晶構造。

図 2 Si(111)上に直接成長させた GaN 薄膜に Ga を堆積して得られた再構成構造の (a)(c) RHEED 像と (b)(d) $30 \times 30 \text{ nm}^2$ の STM 像。(a)(b) $c(6 \times 12)$ 構造のみを示す単一 N 極性薄膜、(c)(d) fluid 構造と $c(6 \times 12)$ 構造が混在する Ga 極性—N 極性混合薄膜。極性の混在した薄膜でもこのように RHEED 像では $3 \times$ パターンを示すため、単一 N 極性であることを確認するには高次の再構成構造を調べる必要がある。

図 3 ZrB_2 薄膜を介して Si(111)上に成長させた GaN 薄膜に Ga を堆積して得られた再構成構造の (a-c) RHEED 像と (d-f) $10 \times 10 \text{ nm}^2$ の NC-AFM 像。堆積する Ga 量の増加とともに (a)(d) (3×3) 、(b)(e) (6×6) 、そして (c)(f) $c(6 \times 12)$ 、と N 極性由来の再構成構造が観察された。

図 4 第一原理計算により検討された GaN(0001)- ZrB_2 (0001)界面構造とその安定性。(a) 界面構造の原子モデル。モデル 1、4、6 では N 極性薄膜、モデル 2、3、5 では Ga 極性薄膜が得られる。(b) 六モデルの界面エネルギーの Ga 及び Zr の化学ポテンシャル依存性。Zr 終端 ZrB_2 上に N 極性 GaN が成長し、界面は Zr-N 結合を持つモデル 1 が検討した範囲全てにおいて最も安定である。Reprinted figure with permission from P.-L. Liu *et al.*, Phys. Rev. B 72, 245335 (2005)¹⁴⁾. Copyright (2005) by the American Physical Society.



☒ 1

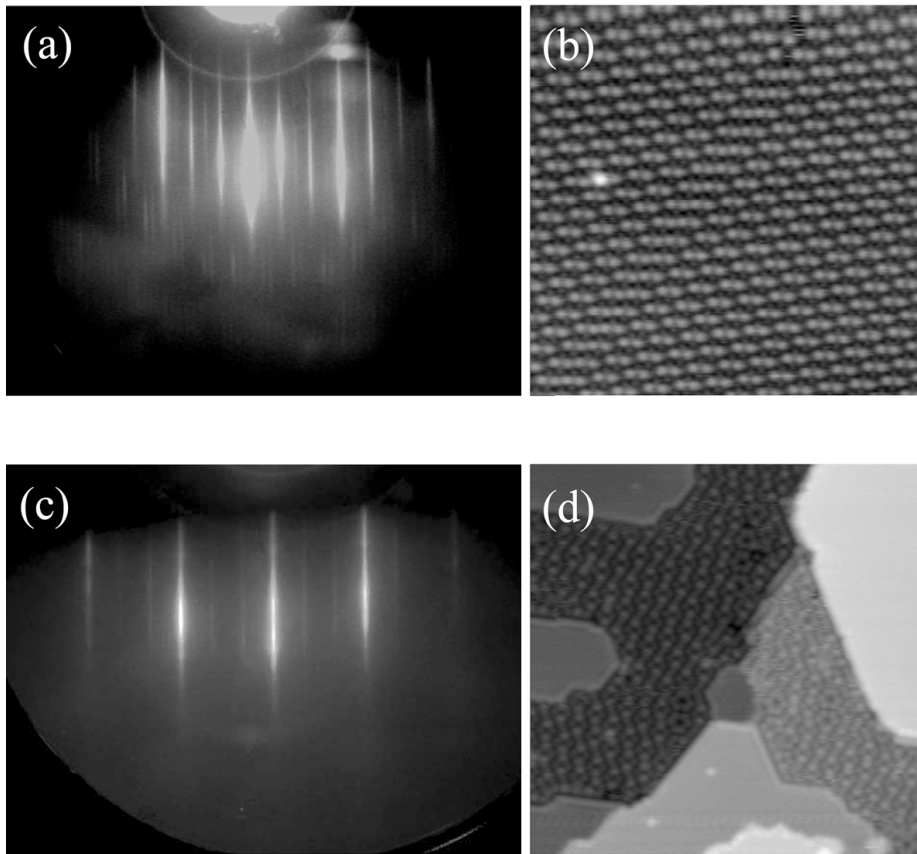


图 2

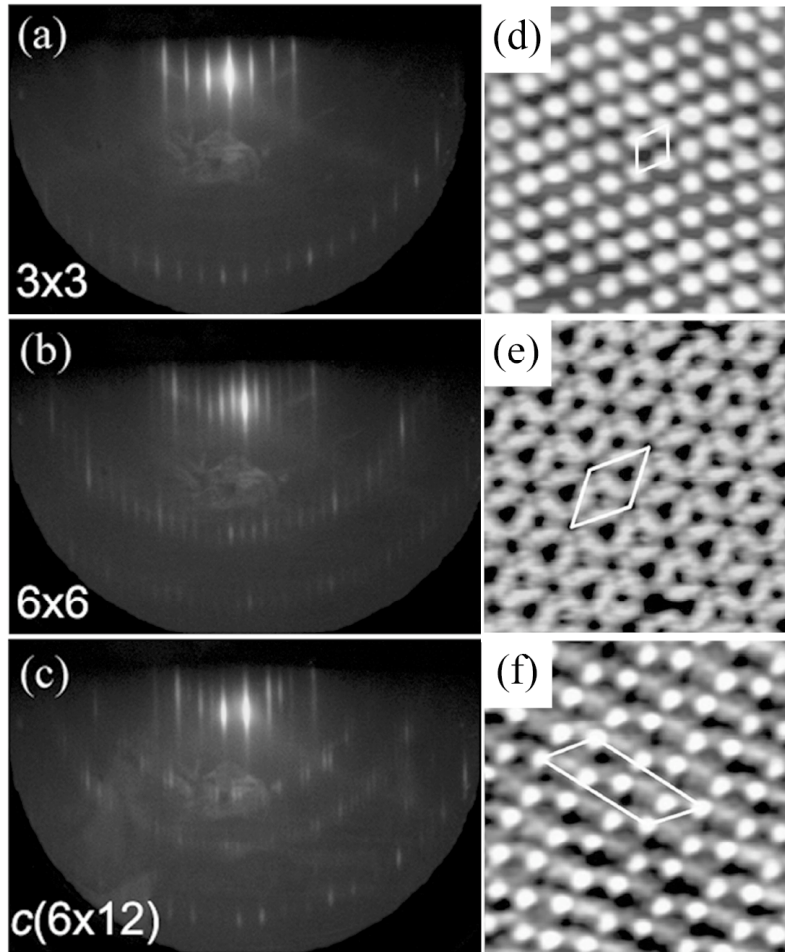


图 3

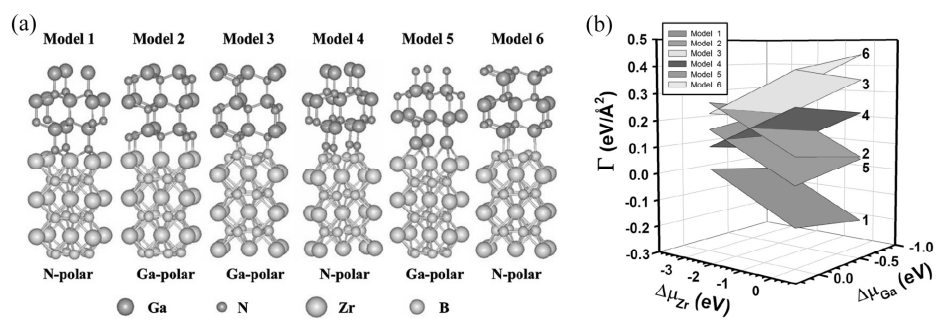


图 4