

## 解説

# $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の育成と 窒化処理による GaN 形成

大平重男<sup>1,3</sup>・吉岡正行<sup>2</sup>・菅原孝昌<sup>3</sup>  
中嶋一雄<sup>3</sup>・穴戸統悦<sup>3</sup>

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶を育成し、その表面を窒化処理することで GaN を形成し、窒化物系半導体膜成長用基板とする方法について検討した結果を紹介する。FZ 法で育成した  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶を研磨加工し、その(100)面を NH<sub>3</sub> ガス中で窒化処理 (850°C, 5 h) することで、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶表面には多結晶の六方晶 GaN が、数 10 nm の厚さ形成されることを確認した。高分解能 TEM による断面観察、電子回折から、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶表面上にはランダムに配向した単結晶の GaN 粒子が複数集合し、そのサイズは数 nm~数 10 nm、膜厚は数 10 nm であること、また作製された GaN 粒子内部には転位や欠陥は観察されないことがわかった。本手法は新しいバルク GaN 基板作製法として期待される。

## 1. はじめに

発光ダイオード (LED) の高効率化や半導体レーザー (LD) の短波長化など III 族窒化物を用いたデバイスの高性能化を実現するために、高品質な結晶の作製が要求されるようになっている。GaN 系窒化物半導体薄膜の結晶成長は、主にサファイア基板上にヘテロエピタキシャルに行われることが一般的であるが、サファイアと GaN の格子定数差が大きく、多くの貫通転位の原因となっている。エピタキシャル膜の低転位化を実現するには、エピタキシャル膜成長用基板、およびその基板を用いた結晶成長技術が重要になり、そのため、サファイアに代わる GaN 単結晶基板が検討されている。

これまで、バルク GaN 単結晶を作製する方法として、高温高压法<sup>1,2)</sup>、HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法<sup>3,4)</sup>、Na 系フラックス法<sup>5)</sup>、LPE (Liquid Phase Epitaxy) 法<sup>6)</sup>、昇華法<sup>7)</sup>、安熱法<sup>8)</sup>などが報告されている。しかしながら、GaN のバルク単結晶の育成が困難なことから、実用化に必要な大型サイズの高品質 GaN 単結晶の実現にはまだ至っていないのが現状である。HVPE 法による市販品が得られるようになってきたが、まだコスト高である上、基板からの剥離方法や反りなどの課題もあり、実用的なバルク GaN 基板、およびその製造方法が求められている。

我々のグループは、酸化ガリウム (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 単結晶の育成を行ってきたが<sup>9)</sup>、これを基にバルク GaN 単結晶基板を作製する方法を検討している。すなわち、育成が困難なバルク GaN 単結晶を最初から成長させるのではなく、常圧で単結晶が比較的容易に得られる酸化物に注目して、まず

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶を育成し、次にその表面を窒化処理することで GaN 層を形成し、これをバルク基板として利用するというものである。この方法はバルク全体を GaN 単結晶とすることなく、GaN 膜のホモエピタキシャル成長に重要となる最表面だけを GaN に改質することで、バルク GaN 基板と等価な基板を作製するアプローチである<sup>10)</sup>。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の表面に単結晶の GaN が形成できれば、バッファ層なしに GaN 膜を成長させることも期待できる。

窒化物半導体成長用基板の表面を窒化することは、すでにサファイア基板などで一般的に行なわれている<sup>11)</sup>。GaAs や GaP などの Ga 化合物に対しても、窒化して GaN を形成することは古くから研究され多くの報告がある<sup>12-15)</sup>。しかしながら、バルクの  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶を基板として窒化処理を行い、その表面に GaN 層を作製した例はまだ少なく<sup>16,17)</sup>、GaN 単結晶基板の作製はない。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は酸化物であるため GaAs や GaP に比べ毒性もなく、今後の環境問題を考えると有利な材料である上、窒化処理温度における Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分解による窒化への悪影響はないと考えられる。さらに、原料となる Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末は水酸化ガリウム (GaOOH, Ga(OH)<sub>3</sub>) を加熱して得られる<sup>18)</sup>、これはアルミニウムの原料であるボーキサイト中に含まれる Ga 中間生成物から利用することができるメリットがある。

本稿では、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を窒化物半導体成長用基板に応用することを目的に、FZ 法で育成した  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶を NH<sub>3</sub> ガス中で窒化処理することで、表面に GaN 層を有する  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶基板の作製を試みたので、その結果を中心に紹介する<sup>10)</sup>。

<sup>1</sup> 日本軽金属㈱ 〒421-3291 静岡県庵原郡蒲原町蒲原 1-34-1 E-mail: shigeo-ohira@nikkeikin.co.jp

<sup>2</sup> 静岡県静岡工業技術センター 〒421-1298 静岡市牧ヶ谷 2078

<sup>3</sup> 東北大学金属材料研究所 新素材設計開発施設 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

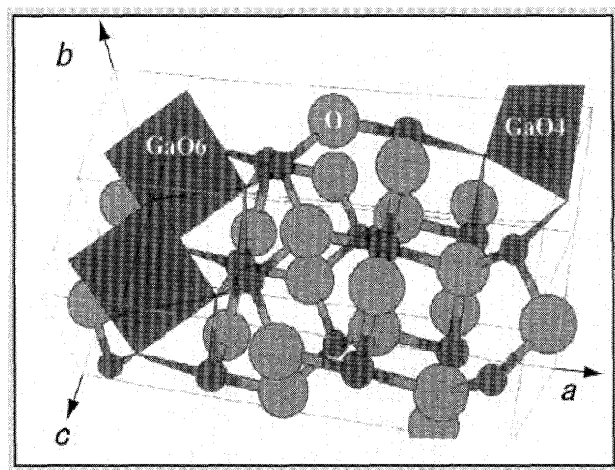


図1  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶構造モデル。Ga-O の八面体と四面体を含む

## 2. $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の育成

### 2.1 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の特性

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、同じⅢ族酸化物である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同様に多数の変態を有する化合物であることが知られており、結晶構造を異にする  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  の5つの相が存在する。このうち、 $\beta$ 相が熱的に最も安定で、室温から融点(2000 K)まで安定である<sup>18,19)</sup>。

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は単斜晶構造(空間群 C2/m)を有し<sup>20)</sup>、構造的には  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に類似している。格子定数は  $a=12.214$  Å,  $b=3.0371$  Å,  $c=5.7981$  Å,  $\beta=103.83^\circ$  であると報告されている<sup>21)</sup>。結晶構造は図1に示すように<sup>22)</sup>、Ga と O が四面体と八面体の2つの構造をとり、[GaO<sub>6</sub>] 双鎖が  $b$  軸に沿って繋がりを、直行する方位に [GaO<sub>4</sub>] 鎖が伸びている<sup>20,21)</sup>。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はへき開性が強く、(100); および(001)の2つのへき開面が存在する<sup>23)</sup>。融点は2000 K<sup>24)</sup>、密度は5.961 g/cm<sup>3</sup><sup>21)</sup>、硬さはモース硬度で9<sup>25)</sup>、光学的2軸性結晶で<sup>23)</sup>、屈折率は1.9~1.92と報告されている<sup>23,26)</sup>。バンドギャップは~4.8 eV と大きく<sup>27)</sup>、高温で  $n$  型の半導体特性を示すが、還元雰囲気下で作製すると酸素欠陥により高い導電性を有するようになる<sup>28)</sup>。この特性を利用して、透明導電材<sup>29)</sup>、酸素ガスセンサー<sup>30,31)</sup>、光デバイスなどへの応用が検討されている材料である。

### 2.2 FZ 法による $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の育成

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の育成には、ベルヌーイ法<sup>24)</sup>、FZ (Floating Zone) 法<sup>16,17,29,32)</sup>、フラックス法<sup>33,34)</sup>、CZ (Czochralski) 法<sup>35)</sup>、CVT (Chemical Vapor Transport) 法<sup>36)</sup>、気相エピタキシャル法<sup>23)</sup>などの手法を用いた報告例がある。しかしながら、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は高融点で、蒸気圧が高いこと、クラックや双晶が発生しやすいなどの点から、比較的単結晶育成が困難なため、それ程多くの研究はなされず、窒化物半導体成長用基板への応用もほとんど検討されなかった。

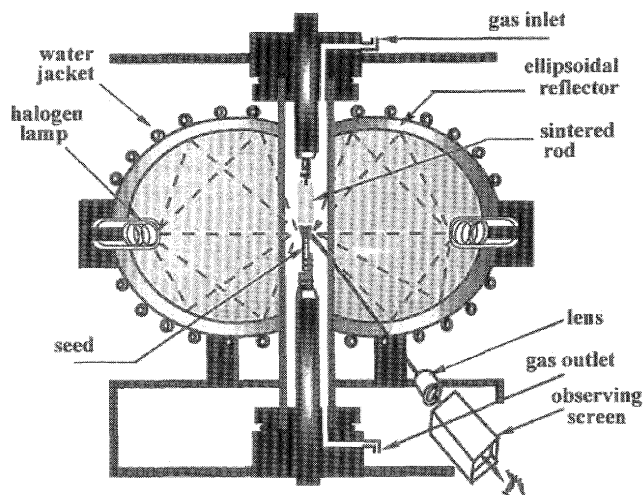


図2 赤外線加熱型 FZ 装置の模式図

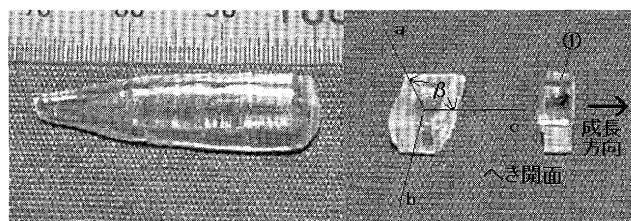
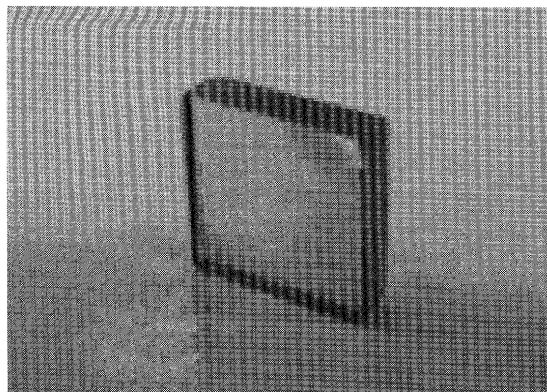


図3 (a) FZ 法で育成した  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の概観と (b) 結晶軸方位、およびへき開面の関係

FZ 法では、るつぼを使用することなく成長雰囲気制御することで高純度の単結晶が作製できることから、我々は FZ 法による単結晶育成を採用している。原料棒の作製は、純度 4 N の  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を静水圧 (~450 MPa) で棒状にラバープレス成形し、電気炉を用いて大気中で焼結する。焼結体のかさ密度は育成する単結晶の品質や特性に影響するパラメータとなるため、焼結条件の最適化も重要となる。この場合、焼結温度と時間は、1600°C、20時間で行なっている<sup>9)</sup>。焼成後のロッドのサイズはおよそ直径10 mm、長さ80 mm で、これを原料棒として図2に示すような双楕円のハロゲンランプを用いた赤外線集光加熱方式の装置で単結晶育成を行った。育成雰囲気も  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶育成に大きく依存することが明らかになっている。例えば、酸素雰囲気下では、結晶作製時に大きなバブルが発生するが、酸素分圧を低下させると  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の蒸発が激しく単結晶は成長しない。これらの問題は雰囲気に乾燥空気を使用することで解決されている<sup>9)</sup>。

図3(a)は作製した as grown の単結晶を示すが、無色透明で、口径はおよそ10 mm、長さは60 mm ほどである。この結晶の方位関係、および(001)面でへき開したときの様子を図3(b)に示す。成長条件としては、雰囲気に乾燥空気を

図4 研磨加工後の  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板

用い、ガスの流量は500 ml/min, 圧力は1気圧, 成長速度は5 mm/hとして作製した結果である. この場合, 結晶はc軸方向に成長しており, これに平行な平らな面(図に示した①)が(100)面である. この面を図4に示すように8 mm口に切断, 厚さ2 mmのサイズまで研磨加工し, 基板として用いた.

### 3. $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の窒化による GaN 形成

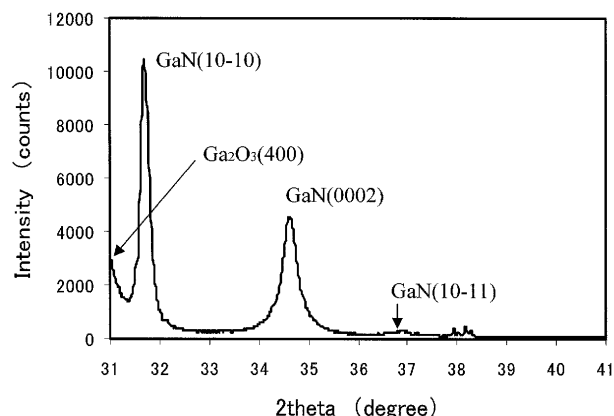
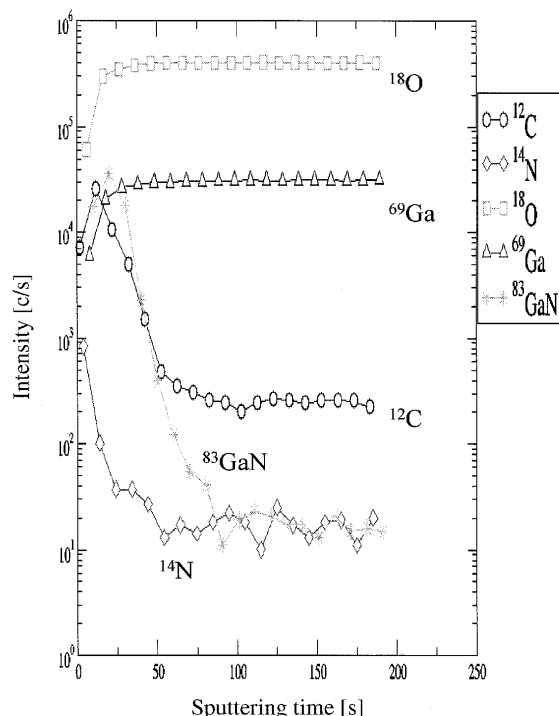
#### 3.1 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の NH<sub>3</sub> 窒化

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を窒化して GaN を形成することは, 粉末<sup>37-39)</sup> やスパッタなどの薄膜<sup>40,41)</sup> に対してすでに報告されているが, この場合, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面に形成された GaN は多結晶であると報告されている. これに対し, バルクの  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶を窒化処理して GaN 単結晶を作製した例はまだない.

窒化する方法としては, アンモニアガスを用いた高温熱処理, ECR (Electron Cyclotron Resonance) や RF (Radio Frequency) で励起した窒素プラズマ, 窒素イオン注入などが考えられる. このうち, 我々は, 比較的簡便な方法で処理ができる NH<sub>3</sub> を用いた高温窒化処理することを行なった<sup>10)</sup>. 装置は, HVPE のように石英管内にセットした試料を窒素で置換後, 電気炉で加熱し, N<sub>2</sub> で希釈した NH<sub>3</sub> ガスを試料表面に上から吹き付ける方法である<sup>42)</sup>. 窒化条件としては, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> の流量が各々およそ160 ml/min, 90 ml/min で, 窒化層の生成は加熱温度と時間により制御され, 800°C~900°C, 時間は2~5 hで行なっている.

#### 3.2 窒化後の $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶構造

図5は850°C, 5 hの NH<sub>3</sub> 窒化した  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶基板表面の結晶構造を  $\theta$ -2 $\theta$  法 (X線源は CuK $\alpha$ ) による X線回折 (XRD) で分析した結果である. 基板である Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶からの (400) の強い回折ピークのスロープと GaN の (10-10), (0002), (10-11) の各ピークが観察されている. 複数の方位が検出されていることから, 窒化処理で作製された GaN 層は単結晶ではなく多結晶であると考えられる. d 値から求めた格子定数は,  $a=3.193$  Å,  $c=5.177$  Å で, この値は六方晶 GaN のそれとほぼ一致している. 従って, NH<sub>3</sub>

図5  $\theta$ -2 $\theta$  法による NH<sub>3</sub> 窒化後の  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板表面の XRD 分析結果図6 SIMS による NH<sub>3</sub> 窒化後の  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の深さ方向分析結果

窒化処理で作製された Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面には六方晶 GaN が形成されているのが XRD 分析で確認された.

#### 3.3 深さ方向の組成分布

図6は, 二次イオン質量分析法 (SIMS) により分析した深さ方向の組成分布を示す. 一次イオンには10 keV の Cs<sup>+</sup> イオンを用い, 100  $\mu$ m をスキャンさせた結果である. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶基板の成分である Ga と O は高い強度で検出されているが, 最表面では強度は減少している. これに対し, 窒化処理による N は表面で強度は高いが, 深さ方向に基板内部に進むにつれて強度は拡散的に減少しているのがわかる. 表面での N の強度の増加は, O と Ga の減少に対



図7 高分解能 TEM による NH<sub>3</sub> 窒化後の  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の断面観察と電子回折結果. TEM に示した分析箇所 (a, b) と電子回折結果は対応する.

応していることから, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面の O は N に置き換わっていることが示唆される. さらに, N の深さ分布にはほぼ対応して GaN の質量数 83 に対応した分布も検出されているが, これが GaN の存在を示す分布かどうかはイオンスパッタ後の Ga と N の再結合も考えられるので, 断定することはできない. これ以外には, 不純物として C が検出されている. イオンスパッタ後のクレータ痕の深さから計算したスパッタ率を用いると, 窒素の侵入深さは数 10 nm 程度であると推測される.

### 3.4 断面構造

図 7 は, 高分解能 TEM (加速電圧 200 kV) を用いて断面構造を観察した結果を示す. 試料は, イオンミリング (4 kV の Ar<sup>+</sup>) によりサンプリングしたものである. 断面の各箇所を EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) 分析した結果によると, 点 a からは Ga および N が検出されており, これは Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に作製された GaN と考えられる. この GaN は粒子状で, そのサイズはおおよそ数 nm~数 10 nm で, これが 1 次粒子として複数集まり, 厚さ 50 nm, 幅 100~300 nm の 2 次粒子を形成している様子が観察される. SIMS の分析結果によると, GaN の膜厚は数 10 nm であったので, 形成された GaN の厚さはほぼ対応する結果であることがわかる. また, この GaN 粒子の電子回折をとると, (a) に示すように六角形のスポット状のパターンが得られている. これは, 1 つの GaN 粒子についてみると単結晶であることを示すものであるが, 解析の結果, 六方晶の指数と完全には一致しておらず, 歪などによる影響が考えられる. 一方, 基板との界面付近からの電子回折 (b) をみると, GaN と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が混在したようなパターンを示し, GaN 粒子は酸素を含んだ Ga の酸窒化物として存在していることが考えられる.

さらに, 図 7 の TEM 像 (a) に示された GaN の内部を観察すると, 転位や欠陥などはほとんど見られないことがわかる. MOCVD や MBE 法でサファイア基板上に成長させた GaN 膜には一般に貫通転位が多く観察されるが, 本研究の方法で作製した GaN にはこのような転位や欠陥は見られない.

以上の TEM 断面観察結果から, NH<sub>3</sub> ガスによる窒化で

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶表面に作製されたのは, 複数の GaN 単結晶粒子の集合体であると考えられる. XRD 分析で六方晶 GaN の多結晶の回折ピークが検出されたのは, この GaN 単結晶粒子の集合体がランダムに配向していた結果によると推測される.

## 4. あとがき

本稿では, 窒化物系半導体基板への応用を目的に,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶を FZ 法で育成し, その単結晶の (100) 面を NH<sub>3</sub> ガス中で窒化処理 (850°C, 5 h) することで, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面に GaN 層を形成した結果を紹介した. 窒化層の分析結果から,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶表面には多結晶の六方晶 GaN が形成され, その膜厚は数 10 nm である. 高分解能 TEM による断面観察と電子回折から,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶表面上にはランダムに配向した単結晶の GaN 粒子が複数集まり, そのサイズは数 nm~数 10 nm, 膜厚は数 10 nm であること, また作製された GaN 粒子内部には転位や欠陥は観察されないことがわかった. これらの結果から, 新しいバルク GaN 基板としての可能性が示唆された. 今後, 均一な GaN 単結晶層を作製するためには, 基板表面の研磨方法の最適化による表面粗さの改善や洗浄方法などの前処理方法を検討していく必要があると考えられる.

最後に, 窒化処理に高温 NH<sub>3</sub> でなく ECR プラズマを用いると,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板表面には立方晶 GaN (c-GaN) が形成され, この基板上への RF-MBE 法による GaN 膜成長では c-GaN 膜が優先成長する結果も得られていることから<sup>43,44)</sup>,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は今後の展開がより一層期待できる基板材料であることを付記しておく.

## 参 考 文 献

- 1) J. Karpinski, J. Jun and S. Porowski: J. Cryst. Growth, **66** (1984) 1.
- 2) W. Utsumi, H. Saitoh, H. Kaneko, T. Watanuki, K. Aoki and O. Shimomura: Nature Materials, **2** (2003) 735.
- 3) Yu. V. Melnik, K. V. Vassilevski, I. P. Nikitina, A. I. Babanin, V. Yu. Davydov and V. A. Dmitriev: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., **2** (1997) 39.
- 4) K. Motoki, T. Okahisa, N. Matsumoto, M. Matsushita, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, T. Hirano, M. Nakayama, S. Nakahara, M. Ueno, D. Hara, Y. Kumagai, A. Koukitu and H. Saki: Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2001) L140.
- 5) H. Yamane, M. Shimada, S. J. Clarke and F. J. DiSalvo: Chem. Mater., **9** (1997) 413.
- 6) F. Kawamura, T. Iwahashi, K. Omae, M. Morishita, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) part 2, No. 1A/B, L4.
- 7) R. B. Zetterstrom: J. Mater. Sci., **5** (1970) 1102.
- 8) D. R. Ketchum and J. W. Kolis: J. Cryst. Growth, **222** (2002) 431.
- 9) 菅原孝昌, 野村明子, 大平重男, 田中雅彦, 奥 正興, 古曳重美, 中嶋一雄, 宍戸統悦: 平成 15 年度機器・分析技術研究会報告 (三重大工学部技術部) p211.
- 10) 大平重男, 吉岡正行, 菅原孝昌, 中嶋一雄, 宍戸統悦: 第 65 回秋季応用物理学会講演予稿集 1p-W-4 (2004) p279.
- 11) N. Grandjean, J. Massies and M. Leroux: Appl. Phys. Lett., **67**

- (1996) 2071.
- 12) M. E. Jones, J. R. Shealy and J. R. Engstrom: Appl. Phys. Lett., **67** (1995) 542.
  - 13) A. Kikuchi, H. Hoshi and K. Kishino: Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) 68.
  - 14) M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, P. R. Lefebvre and E. A. Irene: J. Vac. Sci. Technol., **B16** (1998) 2665.
  - 15) T. Hashizume: Appl. Phys. Lett., **75** (1999) 615.
  - 16) Y. J. Park, C. S. Oh, T. H. Yeom and Y. M. Yu: J. Cryst. Growth, **264** (2004) 1.
  - 17) E. G. Villora, K. Shimamura, K. Aoki and N. Ichinose: J. Cryst. Growth, **270** (2004) 462.
  - 18) T. Sato and T. Nakamura: Thermochim Acta, **53** (1982) 281.
  - 19) R. Roy, V. G. Hill and E. F. Osborn: J. Am. Chem. Soc., **74** (1952) 719.
  - 20) S. Geller: J. Appl. Phys., **33** (1960) 676.
  - 21) J. Ahman, G. Svensson and J. Albertsson: Acta Cryst., **C52** (1996) 1336.
  - 22) Y. Tamm, J. M. Ko, A. Yoshikawa and T. Fukuda: Solar Energy Mater. Solar Cells, **66** (2001) 369.
  - 23) T. Matsumoto, M. Aoki, A. Kinoshita and T. Aono: Jpn. J. Appl. Phys., **13** (1974) 737.
  - 24) A. B. Chase: J. Am. Ceram. Soc., **47** (1964) 470.
  - 25) "The Oxide Handbook", G. V. Samsonov, ed., Plenum Data Corporation: New York, (1973) p255.
  - 26) CRC Handbook of Chemistry and Physics 1989-1990 (CRC, BocaRaton, FL, 1989)
  - 27) H. H. Tappin: Phys. Rev., **140** (1965) A316.
  - 28) Z. Hajnal, J. Miro, G. Kiss, F. Reti, P. Deak, R. C. Herndon and J. M. Kuperberg: J. Appl. Phys., **86** (1999) 3792.
  - 29) N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda and H. Kawazoe: Appl. Phys. Lett., **70** (1997) 3561.
  - 30) M. Fleischer and H. Meixner: J. Mater. Sci., **11** (1992) 1728.
  - 31) M. Ogita, N. Saika, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka: Appl. Surf. Sci., **142** (1999) 188.
  - 32) Y. Tamm, J. M. Ko, A. Yoshikawa and T. Fukuda: Solar Energy Mater. Solar Cells, **66** (2001) 369.
  - 33) M. Schieber: J. Am. Ceram. Soc., **50** (1967) 325.
  - 34) 岡田 繁, 工藤邦男, 東 似和美: 日化, (1991) 1426.
  - 35) Y. Tamm, P. Reiche, D. Klimm and T. Fukuda: J. Cryst. Growth, **220** (2000) 510.
  - 36) H. Juskowiak and A. Pajackowska: J. Mater. Sci., **21** (1986) 3430.
  - 37) M. R. Lorenz and B. B. Binkowski: J. Electrochem. Soc., **109** (1962) 24.
  - 38) C. M. Balkas and R. F. Davis: J. Am. Ceram. Soc., **79** (1996) 2309.
  - 39) W-S. Jung: Mat. Lett., **57** (2002) 110.
  - 40) Y-G. Yang, H-L. Ma, C-S. Xue, H-Z. Zhuang, X-T. Hao and J.

Ma: Appl. Surf. Sci., **202** (2002) 295.

- 41) C. Xue, Li. Yang, C. Wang and H. Zhuang: Appl. Surf. Sci., **217** (2003) 78.
- 42) 吉岡正行, 河部昭雄: 静岡県静岡工業技術センター研究報告, **48** (2003) 104.
- 43) 和田純一, 森岡千晴, 藤原圭祐, 山口智広, 荒木 努, 名西 徳之, 大平重男, 宍戸統悦: 第65回秋季応用物理学会講演予稿集 1p-W-1 (2004) p278.
- 44) 森岡千晴, 和田純一, 藤原圭祐, 山口智広, 荒木 努, 名西 徳之, 大平重男, 宍戸統悦: 第65回秋季応用物理学会講演予稿集 1p-W-2 (2004) p279.

(2005年1月25日受理)

## Review

### Growth of $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystalline and Fabrication of GaN by Nitridation

Shigeo Ohira<sup>1,3</sup>, Masayuki Yoshioka<sup>2</sup>, Takamasa Sugawara<sup>3</sup>, Kazuo Nakajima<sup>3</sup> and Toetsu Shishido<sup>3</sup>

The results of GaN formation on the surface of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystalline by nitridation is shown for the application of the substrates of the nitride semiconductors.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystalline was prepared by floating zone method, and its polished (100) plane was nitrided in NH<sub>3</sub> gas at 850°C for 5 hours. It was demonstrated that polycrystal GaN with hexagonal structure was produced in the surface of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the thickness of layers was approximately 50 nm. High resolution TEM observation indicated that the synthesized GaN was composed of the aggregation with GaN particles, whose sizes range from ~5 nm to ~50 nm, and a GaN particle consists of defect free single crystalline. This method could be expected as a new route to prepare the bulk GaN substrate.

<sup>1</sup> Nippon Light Metal Co.Ltd, 1-34-1 Kambara, Ihara-gun, Shizuoka, 421-3291, Japan  
E-mail: shigeo-ohira@nikkeikin.co.jp

<sup>2</sup> Shizuoka Industrial Research Institute, 2078 Makigaya, Shizuoka 421-1298, Japan

<sup>3</sup> Laboratory for Advanced Materials in Institute for Materials Research, Tohoku university, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan