

	あおき まさと
氏 名	青木 真登
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成16年3月25日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学位規則第4条第1項
研 究 科、専 攻 の 名 称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻
学 位 論 文 題 目	Naフラックス法によるGa <sub>N</sub> バルク単結晶の育成と特性評価
指 導 教 官	東北大学教授 島田 昌彦
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 島田 昌彦 東北大学教授 須藤 建 東北大学教授 一色 実

## 論文内容要旨

### 第1章 序論

GaNは室温でのバンドギャップが約3.4 eVの半導体であり、その直接遷移型のバンド構造から短波長のオプトエレクトロニクス材料として注目を集めている。また、高電子走行速度、高絶縁破壊電圧といった特性から、高周波・高出力の電子デバイスへの応用も期待され、広く研究が行われている。しかしながら、これまで薄膜素子作製用基板として利用可能なGa<sub>N</sub>単結晶が存在しなかったことから、これらの薄膜素子は主にサファイア基板上にヘテロエピタキシャル成長により作製されてきた。このため、素子と基板との間の格子定数差や熱膨張係数差により導入される高密度の転位欠陥が素子の性能や寿命に影響を与えている。より高効率で信頼性の高い素子の作製には欠陥の低減が不可欠と考えられており、ホモエピタキシャル成長用基板としてのGa<sub>N</sub>バルク単結晶の作製が望まれている。

本研究では、金属Na融液をフラックスとして用いたGa<sub>N</sub>バルク単結晶の育成を行い、育成条件の結晶成長への影響を調べるとともに、結晶成長機構に関する考察および得られた単結晶の特性評価を行った。

### 第2章 Na-Ga融液からの一定N<sub>2</sub>圧力下でのGa<sub>N</sub>単結晶育成

#### ————— 自然核発生からの育成 —————

Na-Ga融液を650-850°C、N<sub>2</sub>圧力0.5-5 MPaの条件で加熱することにより、自然核発生から六方晶ウルツ鉱型構造のGa<sub>N</sub>バルク単結晶を育成した。

蒸留精製したNaを用いることで、単結晶成長を阻害する融液表面におけるGa<sub>N</sub>多結晶層の形成が抑制され、より大型の単結晶を育成することが可能となった。

GaN単結晶の形態は、温度、N<sub>2</sub>圧力条件により変化した。一定温度条件下では、N<sub>2</sub>圧力の増加につれ、+c方向に成長したピラミッド状から、-c方向に成長したプリズム状、さらにc軸と垂直方向に成長した板状へと結晶形態は変化した。また、高温条件ほど、板状結晶が得られるN<sub>2</sub>圧力は高くなった。さらに、育成時間によっても結晶形態が変化することが明らかとなった。最終的に板状結晶が得られる温度、N<sub>2</sub>圧力条件であっても、育成開始直

後から板状の形態をとるのではなく、核発生から、ピラミッド状、プリズム状を通して板状へと形態変化しながら成長していた。このような、結晶形態変化について、過飽和度と成長単位の変化から、拡張PBC法をもとに説明した。

純度99.95%のNaを蒸留精製したNaを用い、775°C、N<sub>2</sub>圧力5 MPa、300 hの条件で、図1に示すような長手方向に最大10 mmの無色透明板状結晶がPBN坩堝内で育成された。

Na-Ga融液に、3d遷移金属元素(Cr、Mn、Fe、Co、Ni)を添加し、そのGaN単結晶成長への影響を調べた。Crを添加した場合は、CrN単結晶が晶出し、GaNの結晶成長への影響は見られなかった。Mn、Fe、Co、Niを添加すると、GaNの-c方向の成長が促進され、結晶形態は板状からプリズム状に変化した。特に、Niにおいてその効果は著しく、最大で長さ1.5 mm程度の無色透明なプリズム状結晶が育成された(図2)。また、MnのみがGaN結晶中に固溶し、GaN単結晶は赤色を呈した。結晶中のMn濃度は最大でも0.35 at%程度であり、MnドーピングGaN単結晶はキュリー常磁性的な挙動を示した。

10 mmサイズの板状結晶の(0002)回折で測定したX線ロックアップカーブの半値幅は63 arcsec.であり、1.5 mmサイズのプリズム状結晶の(10 $\bar{1}$ 0)ロックアップカーブの半値幅は39 arcsec.であった。得られたGaN単結晶の電気伝導はn型であり、室温におけるキャリア濃度は $1-2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度は $100-200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。他の方法で育成されたGaNバルク

単結晶と比較すると、本研究で得られたGaN単結晶のキャリア濃度は低く、移動度は高いことがわかった。PBN坩堝内で育成された板状結晶のフォトルミネッセンススペクトルでは、非常に鋭い中性ドナー束縛励起子発光が観察された。この発光ピークの半値幅は0.22 meVであり、歪みを無視できるとされているホモエピタキシャル膜で報告されている値(0.1 meV)に匹敵した。また、ラマンスペクトルでは、結晶中の自由電子濃度が高いと容易に強度が弱くなるA<sub>1</sub>(LO)ピークが明瞭に観察された。これらの特性評価の結果から、Naフラックス法で自然核発生から育成されたGaN単結晶が高品質であることが示された。

### 第3章 Na-Ga融液からの一定N<sub>2</sub>圧力下でのGaN単結晶育成

#### ——— 種結晶からの育成 ———

Naフラックス法により、種結晶からGaN単結晶を育成することが可能な温度、N<sub>2</sub>圧力条件を探索し、結晶育成および得られた結晶の特性評価を行った。

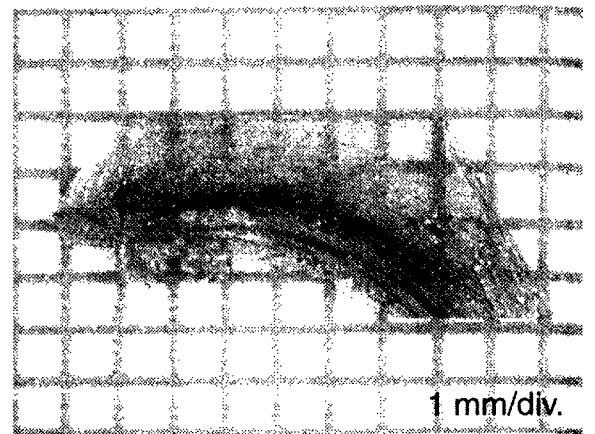


図1 775°C、N<sub>2</sub>圧力5 MPaで育成したGaN板状単結晶

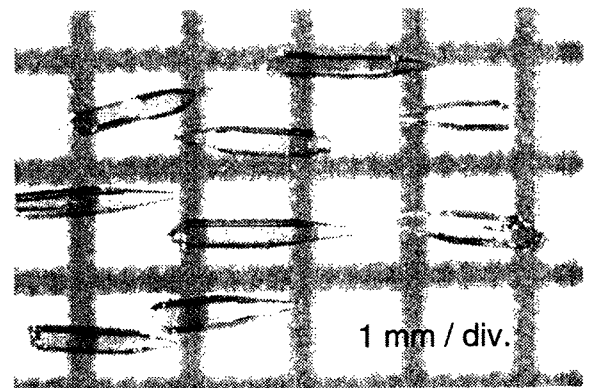


図2 Niを添加して育成したGaNプリズム状単結晶

種結晶からの単結晶育成が可能な温度、 $N_2$  圧力条件は、自然核発生により GaN が生成する条件と GaN が分解する条件の間にあることが明らかとなった。種結晶からの結晶成長は、 $c$  軸と垂直な方向に比べ、 $c$  軸と平行な方向の速度が速く、 $850^\circ\text{C}$ 、 $N_2$  圧力 2 MPa では、 $c$  軸と垂直方向に約  $1\ \mu\text{m}/\text{h}$ 、 $c$  軸と平行な方向に約  $4\ \mu\text{m}/\text{h}$  であった。また、 $c$  軸方向の成長では、(0001) 面が成長する  $+c$  方向にのみ結晶成長は進行し、(000 $\bar{1}$ ) 面上に成長が起こる場合は極性の反転した双晶となっていた。種結晶から育成された GaN 単結晶は黒色であり、その (0001) 面上には多数のピラミッド状のヒルロックが観察された。

$Li_3N$  を添加した Na-Ga 融液を用いて結晶育成を行った結果、GaN の生成に必要な  $N_2$  圧力が減少することが明らかとなり、 $850^\circ\text{C}$ 、 $N_2$  圧力 1 MPa の条件で種結晶成長させることが可能であった。また、 $Li_3N$  の添加により、GaN の  $c$  軸と平行な方向に対する  $c$  軸と垂直方向の相対的な成長速度が大きくなった。この結果、育成後の (0001) 面の表面粗さはかなり小さくなった。このような  $Li_3N$  添加による  $c$  軸と垂直方向の相対的な成長速度の増加は、水熱法による ZnO の育成で報告されている  $Li^+$  イオンの効果と同様であった。

$Li_3N$  を添加せずに種結晶から育成した GaN 単結晶の電気抵抗率は  $0.001\ \Omega\cdot\text{cm}$  程度であり、自然核発生から育成された無色透明の板状結晶と比較して、1 桁ほど低い値となっていた。種結晶育成が可能な条件は、自然核発生が起こる条件より  $N_2$  圧力が低いいため、ドナーとなる N 欠損や O 不純物が結晶中に導入されやすいと推測された。また、(0002) 回折で測定した X 線ロッキングカーブの半値幅は  $8.1\ \text{arcmin.}$  であり、自然核発生から育成された結晶と比較すると、著しく結晶性が悪かった。これは、(0001) 面の多核形成モードによる結晶成長に原因があると考えられた。

#### 第 4 章 GaN の溶解と再結晶

Na または  $Li_3N$  を添加した Na 中への GaN の溶解量を測定し、GaN 粉末を原料に用いた再結晶による GaN バルク単結晶の育成を行った。

Na 融液中への GaN の溶解量は温度の上昇とともに増加した。また、 $Li_3N$  を Na 融液に添加することによって、GaN の溶解量が増加することがわかった。 $Li_3N$  を添加した Na-Ga 融液中で、温度勾配を利用して結晶育成を行い、図 3 に示すような 2 mm 程度の無色透明板状単結晶が育成された。温度勾配法で育成した GaN 単結晶の (0002) ロッキングカーブの半値幅は  $40\text{--}60\ \text{arcsec.}$  であり、高い結晶性を持つことが示された。

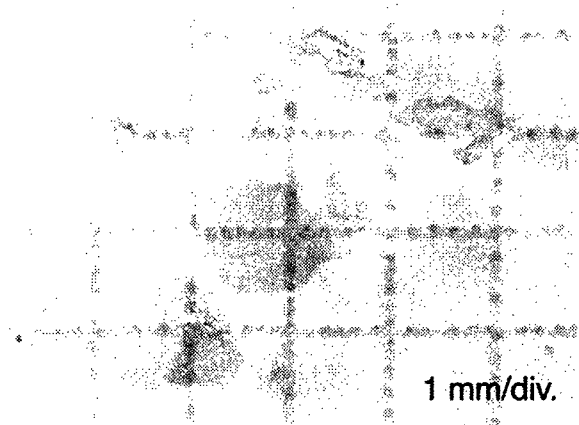


図 3 温度勾配法により育成した GaN 板状単結晶

#### 第 5 章 総括

本研究の結果より、Na フラックス法を用いることで、高品質の GaN バルク単結晶を育成できることが明らかにされた。今後、適切な温度勾配の設定により核発生を限定できる温度勾配法により、大型の GaN バルク単結晶育成の可能性は高いと思われる。

# 論文審査結果の要旨

GaN は青色発光ダイオードや短波長半導体レーザなどの半導体デバイスとして注目を集めており、より欠陥の少ない高品質 GaN デバイスを作製するために、ホモエピタキシャル成長用基板として利用できる GaN バルク単結晶の作製が求められている。本論文は、Na 融液をフラックスとして用いた GaN バルク単結晶の育成を行い、育成条件の結晶成長への影響を調べるとともに、結晶成長機構に関する考察および得られた単結晶の特性評価を行い、高品質大型バルク単結晶育成の可能性を示したものであり、全編 5 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第 2 章では、Na-Ga 融液からの一定  $N_2$  圧力下における自然核発生からの GaN バルク単結晶育成について検討している。775°C、 $N_2$  圧力 5 MPa、300 h の育成条件で最大 10 mm 程度の無色透明板状結晶の作製に成功した。温度、 $N_2$  圧力条件により、結晶形態はピラミッド状、プリズム状、板状に変化し、拡張 PBC 法により結晶成長機構を明らかにした。ホール効果、X 線ロックアップ、フォトルミネッセンスにより、得られた単結晶が高品質であることが示された。

第 3 章では、Na-Ga 融液からの一定  $N_2$  圧力下における種結晶からの GaN 単結晶育成が可能な温度、 $N_2$  圧力条件を実験的に明らかにしている。850°C、 $N_2$  圧力 2 MPa の育成条件では、結晶成長速度が  $c$  軸と平行方向で 4  $\mu\text{m}/\text{h}$ 、 $c$  軸と垂直方向で 1  $\mu\text{m}/\text{h}$  であった。Na-Ga 融液に  $\text{Li}_3\text{N}$  を添加することにより、GaN の生成  $N_2$  圧力を低くすることに成功し、 $c$  軸と垂直方向の相対的な結晶成長速度が増大することを見出した。

第 4 章では、GaN の溶解と再結晶について検討している。Na 中への GaN の溶解量を本研究で初めて測定し、溶解量は温度の上昇と  $\text{Li}_3\text{N}$  添加によって増加することを明らかにした。GaN 粉末を原料に用いた再結晶による GaN バルク単結晶育成が可能となり、温度勾配法で 2 mm 程度の無色透明板状バルク単結晶の育成に成功し、高品質大型バルク単結晶育成の可能性を実験的に初めて明らかにした。

第 5 章は総括であり、本研究成果をまとめている。

以上要するに本論文は、Na フラックス法で温度 800°C 程度、 $N_2$  圧力 5 MPa 以下の条件で 10 mm 大の高品質 GaN バルク単結晶育成に初めて成功したものであり、電子材料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。