

学位論文題名

表面構造制御された基板上における

ワイドギャップ半導体の結晶成長に関する研究

学位論文内容の要旨

GaN や ZnO に代表されるワイドギャップ半導体は短波長発光ダイオード (LED) およびレーザーダイオード (LD) を作製するために有望な材料であり、GaN 系材料においては既に短波長の LED、LD が実用化されている。最近ではこれら発光デバイスの長寿命、高効率、低コスト化を進めるための研究開発がおこなわれているが、そのために GaN 系材料においては低転位化技術の確立が進められ、ZnO 系材料に関しては、室温においても比較的安定に、励起子が存在できるので、その再結合による高効率デバイス実現のための基礎研究が進められている。いずれの系においても高性能なデバイスを実現するためには、高品質な結晶を成長することが必要不可欠である。そのためには特に基板の表面構造制御が重要であり、初期の表面状態がその後成長する結晶の品質を左右すると考えられる。そこで本研究では、周期的ナノファセット構造を持つ構造制御された SiC 表面上において、GaN の初期成長モードを制御することによる高品質な結晶成長、および ZnO 系ヘテロ接合デバイス構造を作製するために重要である CdO の成長において ZnO の初期表面状態が CdO の成長に与える影響に関する研究をおこなった。

高品質な結晶を成長するためには、基板の表面状態および初期成長モードの制御が重要である。このような制御をおこなうことで、例えば成長初期からステップフロー成長を実現することができれば、成長した結晶の低転位化にもつながると期待される。そこで、本研究においては構造制御された SiC 上における GaN の成長モードの制御を試みた。使用する基板として 6H-SiC(0001) 4° オフ基板 (Si 面, オフ方向は $\langle 11-20 \rangle$) に注目した。その理由は、GaN との格子不整合度が約 3.5% と比較的小さく、オフ基板であるため低欠陥化が期待できること、そして次に説明する周期的ナノファセット構造が形成できることである。この基板は高温水素エッチングによって表面の研磨傷が除去され、(0001) テラス面と (11-2n) ファセット面 (1 分子層の高さのステップと幅 1nm のテラスによって構成される) からなる対構造が約 20nm 周期で交互に形成され、その周期性が非常に高い表面が得られる。この (11-2n) ファセット面は (0001) テラス面と比べると活性であることが考えられ、GaN の初期核生成サイトが (11-2n) ファセット面で優先的に起こるようすることで、基板表面における初期成長モードをステップフローに導くことができると予想された。

そこで本研究では、上述した 6H-SiC 基板上において、GaN の初期成長モード (特に核生成過程) を調べた。成長には RF プラズマ励起分子線エビタキシー (RF-MBE) 法を用いた。SiC 表面においてステップフローを誘起するためには、吸着原子の拡散長をテラス幅以上にして、ステップ端まで到達させることが重要である。このために、SiC 表面に 1 分子層 (ML) まで 2 次元的に吸着する Ga 層を用いることを提案した。この Ga 層には吸着原子の表面拡散を促進する効果が期待でき、実際

に Ga 層の効果によって核生成サイトが (11-2n) ファセットとなり、ステップフローによる成長が確認された。さらに、(11-2n) ファセットからステップフロー成長する場合には、基板の結晶構造を引き継いで 6H-GaN が形成される様子が観察された。これは (0001) 面で核生成が起きる場合は、エネルギー安定な 2H 構造となるが、ステップフローによって成長が進行すると運動学的に安定な構造が優先されるために、6H が形成されることが考えられる。この成長初期における 6H-GaN の形成によって、基板とポリタイプが異なるために発生する欠陥を抑制することが期待できる。

GaN と共に研究が活発化しているワイドギャップ半導体の ZnO は、これまで困難であった再現性のある p 型伝導が報告され、電流注入による EL も報告されている。しかし実用的なデバイス化には至っておらずこれが今後の課題である。ZnO の最大の特徴は励起子束縛エネルギーが、60meV と大きいことで、これを利用した高効率光デバイスが作製できると同時に、この特徴を利用して、単一光子による量子デバイスの作製も期待できる。この単一光子光源を実現するための 1 つの有力候補が、CdO 量子ドット (QD) を内包する ZnO/CdO(QD)/ZnO の様なヘテロ構造を形成することである。しかしながら、CdO の結晶構造は岩塩構造であり、この構造においては間接遷移半導体となるため、CdO の結晶構造を ZnO と同じウルツ鉱構造にできるかどうかを検証することが重要である。この前段階として、CdO の成長をおこなうための下地となる ZnO の成長について検討し、その ZnO 上での CdO の結晶構造制御に関して研究をおこなった。

まず a-Sapphire 基板上に有機金属分子線成長 (MOMBE) 法によって ZnO を成長しその後 CdO を成長することでウルツ鉱構造 CdO(W-CdO) を形成することを試みた。この ZnO/Sapphire 上に CdO を 1 μ m 程度成長し、XRD により評価したところ、(111) および (002) 面からの回折が観察され岩塩構造 CdO(RS-CdO) が形成されていることがわかった。W-CdO が形成された場合 (0002) 回折ピークが 30.5° または 32.2° 付近に観察されることが予想されるがこのピークは観察されなかった。この原因として W-CdO が形成された場合 ZnO との格子不整合度が 7.1~12.6% にもなることが予想されるので、臨界膜厚が約 1nm と計算され、これによって RS-CdO の形成が促されていることが考えられる。そこで CdO を 1nm 程度の薄膜として ZnO/CdO の周期構造を作製し、CdO の臨界膜厚の限界を乗り越えることを試みたが、W-CdO の形成は確認できなかった。その原因としては、Sapphire 基板上に ZnO を成長する際、ZnO 表面上に 3 次元的な凹凸が存在し、これによって ZnO のウルツ鉱構造を引き継いで W-CdO が形成する過程が阻害されたのではないかと考えた。そこで水熱合成法によって得られた原子的に平坦な表面を持つ ZnO 基板を CdO の成長基板として用いることにした。未処理の ZnO 基板は表面に島状の構造が観察され明確なステップ-テラス構造を有していなかったが、大気中において 1000 °C のアニールをおこなうことで明確なステップ-テラス構造が現れることがわかった。このアニール前後の ZnO 基板上に CdO を成長し比較したところ、アニール後の ZnO 基板上では CdO の 2 次元的な成長が AFM により観察され、ウルツ鉱型になっている可能性が示唆された。さらに、この CdO/ZnO を 650 °C でアニールすると、ZnO 基板表面に明確な CdO ドットの形成が観察された。ZnO 上における W-CdO の格子不整合度が非常に大きいことから、これまで W-CdO 薄膜の成長、また W-CdO 量子ドットを作製した報告はなく、本研究で初めてその可能性が示された。これは、今後 CdO 量子ドットを用いた量子デバイス、単一光子光源等を実現する基盤技術として展開していくことが期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 末 宗 幾 夫
副 査 教 授 福 井 孝 志
副 査 教 授 橋 詰 保

学 位 論 文 題 名

表面構造制御された基板上における

ワイドギャップ半導体の結晶成長に関する研究

GaN や ZnO に代表されるワイドギャップ半導体は短波長発光ダイオード (LED) およびレーザーダイオード (LD) を作製するために有望な材料であり、GaN 系材料においては既に短波長の LED、LD が実現されている。最近ではこれら発光デバイスの長寿命、高効率、低コスト化を進めるための研究開発がおこなわれているが、そのために GaN 系材料においては低転位化技術の確立が進められ、ZnO 系材料に関しては、励起子の再結合による高効率デバイス実現のための基礎研究が進められている。これらの材料に基づいて高性能な素子を作製するためには高品質な結晶を成長することが必要不可欠である。そのためには特に成長前の基板の表面構造制御が重要であり、初期の表面状態がその後成長する結晶の品質を左右する。そこで本研究では、周期的ナノファセット構造を持つ構造制御された SiC 表面上において、GaN の初期成長モードを制御することによる高品質な結晶成長、および ZnO 系ヘテロ接合デバイス構造を作製するために重要である CdO の成長において ZnO の初期表面状態が CdO の成長に与える影響に関する研究を行っている。

高品質な結晶を成長するためには、基板の表面状態および初期成長モードの制御が重要である。このような制御をおこなうことで、例えば成長初期からステップフロー成長を実現することができれば、成長した結晶の低転位化にもつながると期待される。そこで、本研究においては SiC ナノファセット上における GaN の成長モード制御を試みている。使用する基板として SiC 基板に注目した理由は、GaN との格子不整合度が、約 0.035 と比較的小さいためである。具体的な成長用の基板として 6H-SiC(0001)Si 4° オフ基板を用いている。この基板は高温水素エッチングによって表面の研磨傷が除去され、(0001) テラス面と (11-2n) ファセット面が約 20nm 周期で交互に形成され、その周期性が非常に高い表面が得られることがわかっている。この (11-2n) ファセット面は (0001) テラス面と比べると活性であることが本研究で明らかとなり、GaN の初期核生成が (11-2n) ファセット面で優先的に起こるように制御し、基板表面における初期成長モードをステップフローに導くことができると期待された。

周期的ナノファセット構造を有する 6H-SiC(0001)4° オフ基板上において、高周波一分子線成長 (RF-MBE) 法により GaN の成長をおこなった。この基板表面に Ga のみを吸着させると 1 分子層 (ML) までは 2 次的に吸着する様子が、反射高速電子線回折 (RHEED) 観察における鏡面反射点の振動から分かっている。このように 2 次的に吸着した Ga は GaN の初期核生成に影響を与え、

成長初期において、核生成サイトが (11-2n) ファセットとなりステップフロー成長を促すことが原子間力顕微鏡 (AFM) による測定から明らかとなった。さらに RHEED の解析結果によると、成長初期において 6H-GaN が形成されている可能性があることがわかった。また、フォトルミネッセンス (PL) 測定による結果も 6H-GaN の形成を支持していた。GaN の安定構造は 2H(Wurtzite) であるが、成長初期において SiC と同じ 6H となることで、ポリタイプが異なるために発生する欠陥を抑制することが期待できる。

GaN とともに研究が活発化しているワイドギャップ半導体の ZnO は、これまで困難であった再現性のある p 型伝導が報告され、電流注入による EL も報告されている。しかし実用的なデバイス化には至っておらずこれが今後の課題である。ZnO の最大の特徴は励起子束縛エネルギーが、60meV と大きいことで、これを利用した高効率光デバイスが作製できると同時に、この特徴を利用して、単一光子による量子デバイスの作製も期待できる。この単一光子光源を実現するための 1 つの有力候補が、CdO 量子ドット (QD) を内包する ZnO/CdO(QD)/ZnO の様なヘテロ構造を形成することである。しかしながら、CdO の結晶構造は岩塩構造であり、この構造においては間接遷移半導体となるため、CdO の結晶構造を ZnO と同じウルツ鉱構造にできるかどうかを検証することが重要である。この前段階として、CdO の成長をおこなうための下地となる ZnO の成長について検討し、その ZnO 上での CdO の結晶構造制御に関して研究をおこなっている。

まず a-Sapphire 基板上に有機金属分子線成長 (MOMBE) 法によって ZnO を成長しその後 CdO を成長することで、ウルツ鉱構造 CdO(W-CdO) を形成することを試みた。この ZnO/Sapphire 上に CdO を 1 μ m 程度成長し、XRD により評価したところ、(111) および (002) 面からの回折が観察され、岩塩構造 CdO(RS-CdO) が形成されていることがわかった。W-CdO が形成された場合 (0002) 回折ピークが 30.5° または 32.2° 付近に観察されることが予想されるがこのピークは観察されなかった。この原因として W-CdO が形成された場合 ZnO との格子不整合度が 0.071-0.126 にもなることが予想され、臨界膜厚が約 1nm と計算されるため、これによって RS-CdO の形成が促されていることが考えられる。そこで CdO を 1nm 程度の薄膜として ZnO/CdO の周期構造を作製し、CdO の臨界膜厚の限界を乗り越えることを試みたが、W-CdO の形成は確認できなかった。その原因としては、Sapphire 基板上に ZnO を成長する際、ZnO 表面上に 3 次元的な凹凸が存在し、これによって ZnO のウルツ構造を引き継いで W-CdO が形成する過程が阻害されたのではないかと考えた。そこで水熱合成法によって得られた原子的に平坦な表面を持つ ZnO 基板を CdO の成長基板として用いることにした。未処理の ZnO 基板は表面に島上の構造が観察され明確なステップ-テラス構造を有していなかったが、大気中において 1000 °C のアニールをおこなうことで、明確なステップ-テラス構造が現れることがわかった。このアニール前後の ZnO 基板上に CdO を成長し比較したところ、アニール後の ZnO 基板上では CdO の 2 次元的な成長が AFM により観察され、ウルツ鉱構造になっている可能性が示唆された。さらに、この CdO/ZnO を 650 °C でアニールすると、ZnO 基板表面に明確な CdO ドットの形成が観察された。ZnO 上における W-CdO の格子不整合度が非常に大きいことから、これまで W-CdO 薄膜の成長、また W-CdO 量子ドットを作製した報告はなく、本研究で初めてその可能性が示された。これは、今後 CdO 量子ドットを用いた量子デバイス、単一光子源等を実現する基盤技術として展開していくことが期待される。

これを要するに、著者は、高品質ワイドギャップ半導体の成長について基板表面の原子レベル構造制御の重要性を示す新知見を得たものであり、オプトエレクトロニクス分野の新たな進展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。