

InGaN 気相成長における 気相-固相関係に対する基板拘束の影響

Influence of Lattice Constraint from Substrate on Relationship between Input Mole Ratio and Solid Composition of InGaN during MBE and MOVPE

寒川義裕, 伊藤智徳*, 熊谷義直, 瀬瀬明伯

東京農工大学工学部応用分子化学科 *三重大学工学部物理工学科

Yoshihiro Kangawa, Tomonori Ito*, Yoshinao Kumagai and Akinori Koukitu

Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology

*Department of Physics Engineering, Mie University

(received for publication April 2, 2003)

Thermodynamic analyses were performed to understand the influence of lattice constraint from InN and GaN substrates on the relationship between input mole ratio R_{In} ($= P_{In}^0 / (P_{In}^0 + P_{Ga}^0)$, where P_i^0 is the input partial pressure of element i) and solid composition x in $In_xGa_{1-x}N$ during molecular beam epitaxy (MBE) and metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE). For the both growth methods, the calculation results suggest that a compositionally unstable region is found at the InN-rich region for InGaN on GaN at higher temperatures while that for InGaN on InN can be seen at GaN-rich region due to the lattice constraint from the substrate. In case of the MOVPE, it is found that growth region of InGaN in the diagram related to V/III ratio and solid composition shrinks with increase of V/III ratio (increase of input partial pressure of NH_3). This is because the H_2 partial pressure produced by the decomposition of NH_3 increase at high V/III ratio (at high input partial pressure of NH_3).

§1 はじめに

III族原子の Al, Ga, In と V族原子の N との化合物である GaN, InN などの III族窒化物半導体およびその混晶は, GaAs に代表される従来の III-V 族化合物半導体よりも広いバンドギャップを有し, 近年, 青色, 紫外域の短波長発光デバイス材料として用いられている. 最近では, III族窒化物半導体の中で長波長側に位置する InN のバンドギャップエネルギー (E_g) が従来報告されていた $E_g \sim 1.9 \text{ eV}^{1-3}$ (発光波長 $\lambda \sim 650 \text{ nm}$) ではなく $E_g \sim 0.8 \text{ eV}^{4-6}$ ($\lambda \sim 1.5 \mu\text{m}$) であることがわかり, III族窒化物半導体を用いた赤色, 赤外域の長波長発光デバイスの作製が検討されている. 具体的には, InN と GaN ($E_g \sim 3.4 \text{ eV}$, $\lambda \sim 360 \text{ nm}$) との混晶である $In_xGa_{1-x}N$ において, その In 組成 x を大きくすることで長波長側の物性を引き出す試みがなされている. しかし, InN の気相-固相間の平衡蒸気圧が GaN のそれと比較して極めて高いこと, また, 両者の格子定数差が大きいため組成の不安定化が起こり易いことにより, 組成均一な高 In 組成の InGaN の作製が困難となっている.

InGaN の組成不安定性を理解するために熱力学解析⁷⁾が行われ, これまでに以下の知見が得られ

E-mail : kangawa@cc/tuat.ac.jp

東京農工大学工学部応用分子化学科

〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16

Department of Applied Chemistry,

Tokyo University of Agriculture and Technology

2-24-16, Naka-cho, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan

三重大学工学部物理工学科

〒514-8507 三重県津市上浜町 1515

Department of Physics Engineering, Mie University,

1515, Kamihama, Tsu, Mie 514-8507, Japan

ている。(1) 一般に行われている温度 $T \sim 800^\circ\text{C}$ での有機金属気相エピタキシー (MOVPE; Metal-organic vapor phase Epitaxy) 成長では, In 原料と Ga 原料の供給分圧比 R_{In} ($R_{\text{In}} = P_{\text{In}}^0 / (P_{\text{In}}^0 + P_{\text{Ga}}^0)$), ここで P_i^0 は i 原料の供給分圧) と固相組成の関係 (気相-固相関係) において, 1つの R_{In} に対して 2つ以上の固相組成が現れる組成不安定領域が高 R_{In} 側に存在する。(2) 低温 ($T \sim 600^\circ\text{C}$) で成長を行うと全組成域において気相-固相関係に 1対1の対応が見られる。これらの結果は低温での成長を行うことで組成均一な高 In 組成の InGaN の作製が可能となることを示唆している。しかし, 結果(1), (2)は無歪みの InGaN すなわち基板拘束 (基板との格子整合によりエピ層に導入される格子歪み)の影響がない InGaN 厚膜に対する解析結果であり, 実際のデバイスに用いられる基板拘束の寄与が大きな薄膜状態の InGaN についての解析は行われていない。本研究では, GaN 層上または InN 層上の InGaN 薄膜成長に対する熱力学解析を行い, 組成不安定性に及ぼす基板拘束の影響を検討した。本解析では, 原子間ポテンシャル^{8,9)}を用いて求めた GaN 層上および InN 層上の InGaN 薄膜に対する混合エンタルピーを用いることで基板拘束の寄与を考慮した。また, 分子線エピタキシー (MBE; Molecular beam Epitaxy) 成長と MOVPE 成長それぞれの場合について熱力学解析を行い, 成長方法の違いが気相-固相関係に及ぼす影響についても検討した。

S2 計算方法

2.1 原子間ポテンシャル計算

原子間ポテンシャル計算^{8,9)}により求めた GaN 層上および InN 層上の InGaN 薄膜の混合エンタルピー $\Delta H_{\text{m}}^{\text{InGaN/GaN}}$, $\Delta H_{\text{m}}^{\text{InGaN/InN}}$ をパラメーターとして熱力学解析に用いることで, 基板拘束が気相-固相関係に及ぼす影響を考慮した。混合エンタルピー ΔH_{m} は原子間ポテンシャル計算により得られる系の凝集エネルギー E を用いると次式により表わされる。

$$\Delta H_{\text{m}} = E(x) - \{xE(1.0) + (1-x)E(0.0)\}, \quad (1)$$

ここで, $E(x)$, $E(1.0)$, $E(0.0)$ はそれぞれ

Table 1 Potential parameter values of GaN and InN¹⁰⁾.

	GaN	InN
A (eV)	3605.5694	18035.1545
B_0	0.1724	0.8699
θ (\AA^{-1})	3.6405	2.7653
λ (\AA^{-1})	2.0543	2.6549
α	0.5586	0.0418
β	39.6170	29.2630
γ	3.2929	3.2987
η	0.7211	0.2193

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, InN, GaN の凝集エネルギーである。系の凝集エネルギー E は, 格子歪みの影響を考慮した原子間ポテンシャル V_{ij} ^{8,9)}を用いて次式により与えられる。

$$E = (1/2) \sum V_{ij}, \quad (2)$$

$$V_{ij} = A \exp\{-\beta(r_{ij} - R_i)^{\gamma}\} \{\exp(-\theta r_{ij}) - B_0 \exp(-\lambda r_{ij}) G(\eta) / Z^{\alpha}\}. \quad (3)$$

上述の原子間ポテンシャル V_{ij} は凝集エネルギー, 弾性定数, 様々な結晶構造間の相対的安定性を再現するように決定された A , B_0 , θ , λ , α , β , γ , η をパラメーターとするポテンシャルである¹⁰⁾。これらのポテンシャルパラメーターの値を **Table 1** に示す。ここで, r_{ij} は原子 i と j の原子間距離, R_i は最隣接原子間距離, Z は有効配位数, $G(\eta)$

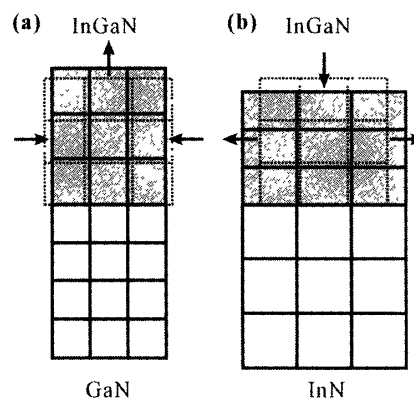
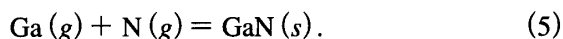
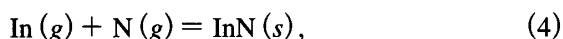


Fig. 1 Schematic view of coherent growth condition for (a) InGaN on GaN and (b) InGaN on InN. InGaN epilayer grown on GaN takes planar compressive stress, because the lattice constant of epi-layer is larger than that of GaN. On the other hand, InGaN grown on InN takes planar tensile stress, because the lattice constant of epi-layer is smaller than that of InN.

はボンド角依存項である。本研究では、式(1)-(3)を用いて、コヒーレント成長条件下における GaN 層上および InN 層上の InGaN 薄膜に対する混合エンタルピーを求めた。ここで、本研究で考慮したコヒーレント成長条件は以下の通りである。(I) エピタキシャル層における、(0001)基板表面に平行な方向の格子定数 a_{epi} を基板となる GaN 層あるいは InN 層の格子定数 a_{sub} に一致させる。(II) 成長方向の格子定数 c および各原子の位置を系の凝集エネルギーが最も安定となるように変化させる。Fig. 1 にコヒーレント成長条件 (I), (II) を模式的に示す。また、比較のために格子定数 a , c および原子位置を変化させて凝集エネルギーを算出し、基板拘束を受けていない無ひずみの InGaN 厚膜に対する混合エンタルピーを求めた。

2.2 熱力学解析

本研究では、MBE および MOVPE 法による GaN 層上および InN 層上の InGaN 成長における気相-固相関係を熱力学解析^{11, 12)}により求めた。原子状 N を V 族原料とした MBE 法による InGaN 成長は次式により表わされる。



これらの反応に対する平衡式は以下のように書ける。

$$K_1 = a_{\text{InN}} / (P_{\text{In}} P_{\text{N}}), \quad (6)$$

$$K_2 = a_{\text{GaN}} / (P_{\text{Ga}} P_{\text{N}}), \quad (7)$$

ここで、 K は平衡定数¹³⁾、 P_i は気相-固相界面における元素 i の平衡分圧である。混晶中の 2 元化合物の活量 a_{InN} 、 a_{GaN} は正則溶体モデルにより次のように表わされる。

$$a_{\text{InN}} = x \exp\{(1-x) \Delta H_m / xRT\}, \quad (8)$$

$$a_{\text{GaN}} = (1-x) \exp\{x \Delta H_m / (1-x)RT\}, \quad (9)$$

式中の R は気体定数、 T は温度である。本研究では、式(8), (9)中の混合エンタルピー ΔH_m に原子間ポテンシャル計算により得られた値を用いることで基板からの格子拘束の影響を考慮した。また、系の束縛条件は、

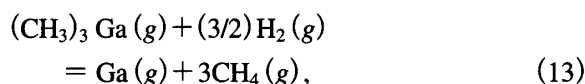
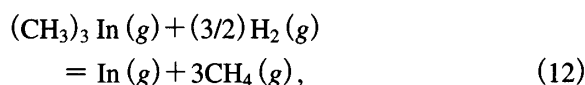
$$P_{\text{total}} = \sum P_i = P_{\text{In}} + P_{\text{Ga}} + P_{\text{N}}, \quad (10)$$

$$P_{\text{III}}^0 - P_{\text{III}} = P_{\text{V}}^0 - P_{\text{V}}, \quad (11)$$

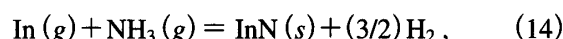
として表わされる。ここで、 P_{III}^0 、 P_{V}^0 はそれぞれ III 族および V 族原子の供給分圧であり、式(11)は III 族と V 族元素の比が 1 : 1 で成長が起こることを示している。上述の式(6)-(11)を用いて In と Ga の供給分圧比 $R_{\text{In}} (= P_{\text{In}}^0 / (P_{\text{In}}^0 + P_{\text{Ga}}^0))$ と固相組成 $x (= (P_{\text{In}}^0 - P_{\text{In}}) / \{(P_{\text{In}}^0 - P_{\text{In}}) + (P_{\text{Ga}}^0 - P_{\text{Ga}})\})$ を求め気相-固相関係を議論した。

InGaN の MOVPE 成長における気相-固相関係の解析も上記と同様の手法で、下記の反応式、平衡式、束縛条件を用いて行った。

(気相-固相界面における反応)



(成長表面における反応)



(平衡式)

$$K_1 = (a_{\text{InN}} P_{\text{H}_2}^{3/2}) / (P_{\text{In}} P_{\text{NH}_3}), \quad (16)$$

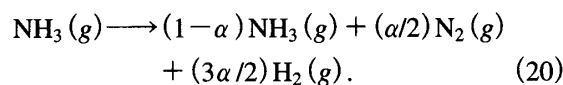
$$K_2 = (a_{\text{GaN}} P_{\text{H}_2}^{3/2}) / (P_{\text{Ga}} P_{\text{NH}_3}), \quad (17)$$

(束縛条件)

$$\begin{aligned} P_{\text{total}} = \sum P_i = P_{\text{In}} + P_{\text{Ga}} + P_{\text{NH}_3} + P_{\text{H}_2} \\ + P_{\text{CH}_4} + P_{\text{IG}}, \end{aligned} \quad (18)$$

また、以下に示す不活性ガス (IG) に対する水素のモル分率 F および NH_3 の分解率 α をパラメータとして用いた。

$$F = P_{\text{H}_2}^0 / (P_{\text{H}_2}^0 + P_{\text{IG}}^0), \quad (19)$$



本研究では、反応管の形状、供給原料の流速に依存する NH_3 の分解率 α の値が典型的な InGaN の成長温度領域 (650~800°C) では 0.20~0.30 となること¹⁴⁾を考慮して $\alpha=0.25$ として解析を行った。

§ 3 結果および考察

3.1 基板拘束を受けた InGaN の混合エンタルピー

GaN 層上および InN 層上の InGaN 薄膜における混合エンタルピーの固相組成依存性を Fig. 2 に

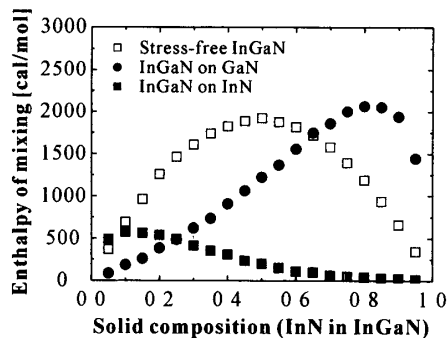


Fig. 2 Calculated changes in enthalpy of mixing for stress-free InGaN (open square), InGaN on GaN (closed circle) and InGaN on InN (closed square).

示す。また、比較のため基板拘束を受けていない無歪みの InGaN の混合エンタルピーも示している。Fig. 2 から、無歪みの InGaN では混合エンタルピーが最大となる固相組成 x が $x \sim 0.50$ であるのに対し、GaN 層上の InGaN 薄膜では $x \sim 0.80$ 、InN 層上の InGaN 薄膜では $x \sim 0.10$ となることがわかる。混合エンタルピーが最大となる固相組成が格子拘束の影響により変化する理由については以下のように考察できる。格子定数の大きな InGaN 薄膜が小さな下層の GaN と格子整合するため薄膜中に基板面に平行な方向の圧縮応力が加わる。圧縮応力を受けた薄膜中ではボンド長の長い InN が短い GaN よりも不安定になるので、混合エンタルピーが最大となる固相組成が高 In 組成側に移動する。一方、InN に比べて格子定数の小さな InGaN 薄膜が下層の InN と格子整合することにより薄膜中には基板面に平行な方向に引っ張り応力が加わる。引っ張り応力を受けた薄膜においてはボンド長の短い GaN が長い InN よりも不安定になるので、混合エンタルピーが最大となる固相組成が低 In 組成側に移動する。以上の結果は基板からの格子拘束が InGaN 薄膜の熱力学的安定性に影響を与えることを示唆しており、InGaN 薄膜の組成不安定性を議論する上で基板拘束の影響を考慮することは極めて重要であることを示す。

3.2 InGaN 分子線エピタキシーにおける気相-固相関係

原子間ポテンシャルにより得られた混合エンタ

ルピーと固相組成の関係を用いて InGaN の MBE 成長における気相-固相関係を解析した。Fig. 3 (a)-(c) にそれぞれ、無歪みの InGaN (ホモエピタキシャル成長させた InGaN)、GaN 層上の InGaN、InN 層上の InGaN の MBE 成長における気相-固相関係を示す。Fig. 3 (a) に示す InGaN のホモエピタキシャル成長における気相-固相関係を見ると、低温域 ($\sim 700^\circ\text{C}$) では供給分圧比と固相組成の間に比例関係が見られるが、温度上昇に

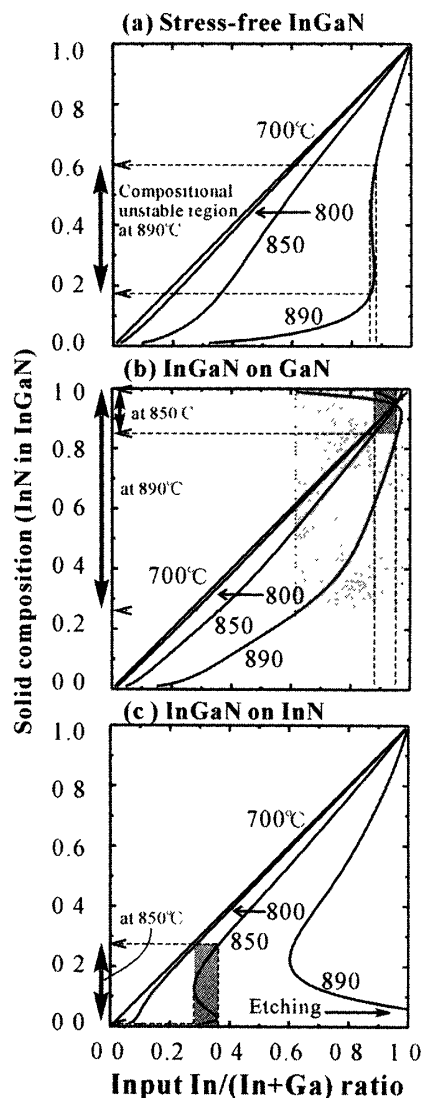


Fig. 3 Solid composition x as a function of input In mole ratio during MBE: (a) for stress-free InGaN, (b) InGaN on GaN and (c) InGaN on InN. In the shaded area, it is possible for InGaN to have two or more solid compositions, simultaneously, even for one input mole ratio. Thus, bold arrows related to the shaded area indicate the compositionally unstable region. $P_{\text{III}}^0 = 1.3 \times 10^{-9}$ atm, $V/\text{III} = 1.0$.

伴いその比例関係が崩れ、温度 890°Cでは1つの供給分圧比に対して2つ以上の固相組成が現れる組成不安定領域が出現することがわかる。また、Fig. 3 (b), (c)を見ると、InGaN のホモエピタキシャル成長では組成不安定領域が固相組成 0.4 付近に現れるのに対し、GaN 層上の InGaN では高 In 組成側、InN 層上の InGaN では低 In 組成側に出現領域が移動することが確認される。この組成不安定領域の移動は以下の理由により起こると考えられる。Fig. 2 に示す GaN 層上の InGaN の混合エンタルピー曲線を見ると、高 In 組成側 ($x > 0.8$)では GaN 組成の増加に伴い混合エンタルピーが急激に増加しており、これは母相の InN 中に GaN が混ざり難いことを示している。すなわち、GaN 層上に高 In 組成の InGaN を成長させるためには Fig. 3 (b) に示すように Ga の供給分圧比を大きくして GaN の成長の駆動力を相対的に大きくすることが必要となる。結果として GaN 層上の InGaN 成長では高 In 組成側に組成不安定領域が現れる。同様に、InN 層上の InGaN 成長では低 In 組成域において InN の成長の駆動力を大きくする必要があり、結果として低 In 組成側に組成不安定領域が出現する (Fig. 3 (c) 参照)。以上の結果から、MBE 成長により高 In 組成の InGaN 薄膜を作製するには InN 層を初期基板として用いると良いことが明らかとなった。

3.3 InGaN 有機金属気相エピタキシーにおける気相-固相関係

InGaN の MOVPE 成長における気相-固相関係についても前節と同様の解析を行い、Fig. 4 (a)-(c)に示すように、(A) 低温成長 (~600°C)では供給分圧比と固相組成に比例関係が見られること、(B) 高温成長における組成不安定領域が、ホモエピタキシャル成長させた InGaN では中間領域に、GaN 層上の InGaN では高 In 組成域に、InN 層上の InGaN では低 In 組成域に現れることを解明した。ここで、本解析では全圧を 1.0 atm、III 族原料の供給分圧を $P_{\text{III}}^0 = 1.0 \times 10^{-5}$ atm、 NH_3 の分解率を $\alpha = 0.25$ 、不活性ガスに対する水素のモル分率を $F = 0.01$ とした。また、上述の条件下において III 族と V 族原料の供給分圧比 (V/III 比)

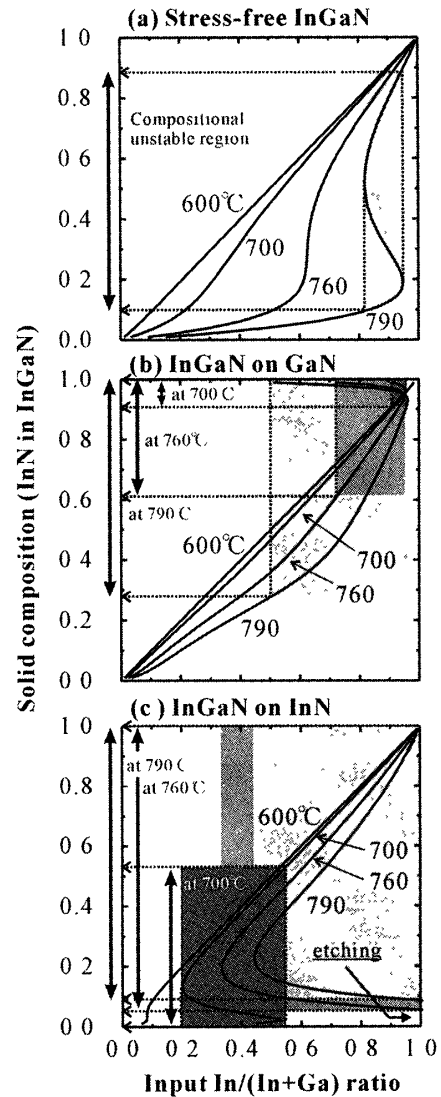


Fig. 4 Solid composition x as a function of input In mole ratio during MOVPE: (a) for stress-free InGaN, (b) InGaN on GaN and (c) InGaN on InN. In the shaded area, it is possible for InGaN to have two or more solid compositions, simultaneously, even for one input mole ratio. Thus, bold arrows related to the shaded area indicate the compositionally unstable region. $\sum P_i = 1.0$ atm, $P_{\text{III}}^0 = 1.0 \times 10^{-5}$ atm, $V/\text{III} = 20000$, $\alpha = 0.25$ and $F = 0.01$.

を変化させて、供給分圧と固相組成が 1 対 1 に対応する成長領域、対応しない組成不安定領域および成長の駆動力が負となる分解領域を検討した。Fig. 5 に、成長温度 730°C における無歪みの InGaN (ホモエピタキシャル成長させた InGaN)、GaN 層上の InGaN、InN 層上の InGaN 成長における V/III 比と固相組成に対するこれら 3 つの成長モード変化を示す。この成長モード変化から、

ホモエピタキシャル成長させた InGaN では全組成域に成長領域が広がっているのに対し、GaN 層上の InGaN, InN 層上の InGaN 成長では基板拘束の影響により成長領域がそれぞれ低 In 組成側, 高 In 組成側に限られることがわかる。また, Fig. 5 を見ると, V/III 比 (V 族分圧) の増加により成長領域が減少している。これは, V 族原料の供給分圧を増やすことで NH_3 の分解により生成される H_2 が増加するため式 (14), (15) の反応が InN, GaN の生成と逆方向に進み易くなることに起因しており, 原子状 N を V 族原料とする MBE 成長には見られない現象である。すなわち, MOVPE 法により高 In 組成の InGaN 薄膜を作製する場合には, InN 層を初期基板として用いることに加え,

適切な V/III 比 (V 族分圧) を選択することが重要となることが示唆された。

§4 おわりに

本研究では, 熱力学解析により基板拘束が InGaN 気相成長における気相-固相関係に及ぼす影響を検討した。基板拘束の影響は原子間ポテンシャル計算により得られた GaN 層上の InGaN および InN 層上の InGaN に対する混合エンタルピーをパラメーターとして用いることで考慮した。両者の混合エンタルピー曲線から, 混合エンタルピーが最大となる固相組成が GaN 層上の InGaN では高 In 組成域 ($x \sim 0.80$) に, InN 層上の InGaN では低 In 組成域 ($x \sim 0.10$) に現れることが明らかとなり, 基板拘束の影響が薄膜の熱力学的安定性に影響を及ぼすことが示された。得られた混合エンタルピーを用いて熱力学解析を行い, MBE および MOVPE 法による InGaN 成長における気相-固相関係を検討した。解析結果から, 成長方法の違いに依らず, 低温成長では全組成域において供給分圧比と固相組成に比例関係が見られることがわかった。しかし, 低温成長では吸着原子の表面拡散が遅く結晶性の良い混晶が得られないことが知られており, 結晶性の観点から, なるべく高温で成長を行う必要があると考えられる。すなわち, 組成均一な混晶が得られる条件下でなるべく高温で成長を行うことがデバイス作製において重要となる。また, 実際の発光デバイスでは基板からの格子拘束の影響を受けている厚さ数 nm の InGaN 活性(発光)層が用いられているので, 基板の選定も考慮すべき重要な因子の一つとなる。本研究の結果から, 成長温度を高くすると組成不安定領域の出現によって成長領域が減少するが, 基板拘束により薄膜に加わる応力(圧縮応力, 引っ張り応力)を制御することで, 目的とする組成域(高 In 組成域あるいは低 In 組成域)に成長領域を確保できることが示唆された。また, MOVPE 成長では基板の選定, 成長温度の最適化とともに適切な V/III 比 (V 族分圧) の選択が必要となることが明らかになった。

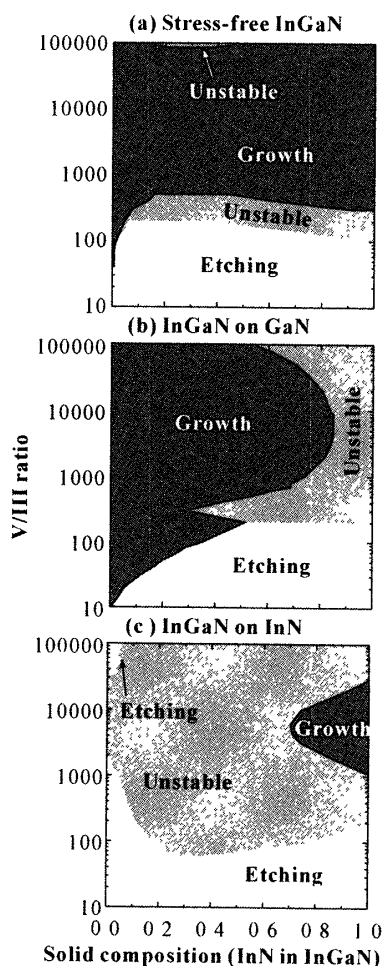


Fig. 5 Calculated phase diagrams of (a) stress-free InGaN, (b) InGaN on GaN and (c) InGaN on InN as functions of V/III ratio and solid composition. $\sum P_i = 1.0 \text{ atm}$, $P_{\text{III}}^0 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ atm}$, $V/\text{III} = 20000$, $\alpha = 0.25$, $F = 0.01$ and $T = 730 \text{ }^\circ\text{C}$.

謝辞 本研究の一部は東京農工大学で実施されている 21 世紀 COE (Center of Excellence)「ナノ未来材料」プログラムの一環として行われたことを記し、謝意を表す。

〔参考文献〕

- 1) K. Osamura, S. Naka and Y. Murakami: *J. Appl. Phys.*, **46** (1975) 3432.
- 2) T. L. Tansley and C. P. Foley: *J. Appl. Phys.*, **59** (1986) 3241.
- 3) K. L. Westra, R. P. W. Lawson and M. J. Brette: *J. Vac. Sci. & Technol.*, **A6** (1988) 1730.
- 4) V. Yu Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova and J. Graul: *Phys. Status Solidi (b)* **229** (2002) R1.
- 5) T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima and E. Kurimoto: *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 1246.
- 6) J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito and Y. Nanishi: *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 3967.
- 7) A. Koukitu, N. Takahashi, T. Taki and H. Seki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) L673.
- 8) T. Ito: *J. Appl. Phys.*, **77** (1995) 4845.
- 9) Y. Kangawa, T. Ito, A. Mori and A. Koukitu: *J. Cryst. Growth*, **220** (2000) 401.
- 10) T. Ito: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998) L574.
- 11) H. Seki and A. Koukitu: *J. Cryst. Growth*, **78** (1986) 342.
- 12) A. Koukitu, H. Nakai, T. Suzuki and H. Seki: *J. Cryst. Growth*, **84** (1987) 425.
- 13) A. Koukitu and H. Seki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) L750.
- 14) A. Koukitu, N. Takahashi, T. Taki and H. Seki: *J. Cryst. Growth*, **170** (1997) 206.