K–Ga 融液を用いた立方晶窒化ガリウムの作製

山根久典・新木隆司・関口隆史*・窪田俊一・島田昌彦

東北大学多元物質科学研究所, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

*物質・材料研究機構 ナノマテリアル研究所, 305-0047 つくば市千現 1-2-1

Fabrication of Cubic Gallium Nitride Single Crystal using a K–Ga Melt

Hisanori YAMANE, Takashi ARAKI, Takashi SEKIGUCHI,* Shunichi KUBOTA and Masahiko SHIMADA

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi 980-8577

*National Institute for Materials Science, Nanomaterials Laboratory, 1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi 305-0047

Granular and platelet-shaped gallium nitride (GaN) crystals were prepared at 600–700°C and 4–7 MPa of N₂ for 24–96 h by using a K–Ga melt. The granular crystals with a size of 50–80 μm were a mixture of cubic zincblende-type GaN (c-GaN) and hexagonal wurzite-type GaN (h-GaN). The ratio of c-GaN in the mixture increased with decreasing temperature and with decreasing N₂ pressure. The platelet crystals obtained were h-GaN and have a size of about 1 mm. A colorless transparent grain of GaN with a size of 80 μm was characterized by cathodoluminescence (CL) spectroscopy at room temperature. A CL peak with a full width at half maximum of 76 meV was observed at 3.209 eV which agreed with the near band emission peak position reported for c-GaN thin films.

[Received September 21, 2001; Accepted March 25, 2002]

Key-words: Cubic zincblende-type GaN, Single crystal, Growth condition, Flux growth, Morphology, Cathodoluminescence

1. 緒 言

窒化ガリウム (GaN) には, ウルツ型構造の六方晶相 (h-GaN, 空間群 $P6_3mc$, $a_0 = 0.3189$, $c_0 = 0.5185$ nm) の他に, 閃亜鉛鉱型立方晶相 (c-GaN, 空間群 $F\bar{4}3m$, $a_0 = 0.452(3)$ nm) の多形が存在する¹⁾. h-GaN の単結晶薄膜は, 青色発光ダイオードや短波長半導体レーザーの素材として用いられており, 多くの関心を集めている^{1)–3)}. c-GaN に関しては, h-GaN に比べて結晶構造の対称性が高いため, キャリヤーの散乱が少なく, ドーピング特性が良い, などの利点が指摘されている^{4), 5)}, h-GaN 薄膜のような実用化には至っていない.

c-GaN は, 有機金属を原料とした化学気相析出法 (MOCVD) や分子線エピタキシ法 (MBE) で, 結晶構造が同型の立方晶閃亜鉛鉱型構造を有する GaAs や立方晶 SiC (3C-SiC) などの基板上に薄膜として合成され, その物性が研究されてきた^{5)–10)}. 更に, c-GaN は, $[\text{H}_2\text{GaNH}_2]_3$ や $\text{Ga}_2(\text{NMe}_2)_6$ ($\text{Me} = \text{CH}_3$) などのプリカーサーを 500–600°C で熱分解することにより作製されたナノサイズの超微細結晶の中にも見出されている^{11), 12)}. また, 最近, $[\text{H}_2\text{GaNH}_2]_3$ を出発物質とし, 500°C 前後で 250 MPa の超臨界 NH₃ 中において, ナノメートルサイズの c-GaN 微結晶が作製された¹³⁾. この実験では, 更に NH₄I を加えることにより, 200°C でマイクロメートルサイズの c-GaN 結晶の生成が報告された¹³⁾.

高温高压融液法やサファイヤ基板などを用いた気相析出法では, h-GaN 単結晶のみが得られており, h-GaN が安定相で, c-GaN は準安定相ではないかと考えられている. c-GaN の本来の物性を明らかにするためには, 基板からの歪や粒径などの影響を極力受けていない試料が求められる. しかし, この研究に供することのできる c-GaN バルク単結晶は未だ得られていない.

著者らは, 先に Na–Ga 融液を NaN_3 の熱分解で生じた N₂ 雰囲気下 570°C で 200 h 反応させることにより, h-GaN と c-GaN の微細結晶の混合物が得られることを報告した¹⁴⁾. 更に, Na の代わりに K を用い, N₂ 圧力 7 MPa, 750°C で 100 h

反応させることにより, $40 \times 30 \times 30 \mu\text{m}^3$ の大きさの c-GaN 単結晶が生成することを示した¹⁵⁾. そして, この単結晶の X 線回折強度を測定し, 単結晶としての c-GaN の結晶構造を初めて明らかにした. また, c-GaN 単結晶のカソードルミネッセンススペクトルについて報告した. この試料では, 3.2 eV にピークを持つバンド端付近の発光ピーク以外に, 不純物もしくは欠陥レベルからの発光とみられるブロードで大きなピークが 2.0–3.0 eV にわたって観察された.

本研究では, 大型で高品質な c-GaN 単結晶作製の可能性を探ることを目的として, K–Ga 融液の出発組成や温度, N₂ 圧力などの育成条件と, 得られた結晶相及び結晶形態について調べた結果を報告する.

2. 実験方法

出発原料には, Ga (住友化学工業製, 純度 99.9999%) と K (Aldrich 製, 純度 99.5%) 及び N₂ (日本酸素製, >99.9999%) をそれぞれ用いた. Ar 雰囲気 (O₂, H₂O < 1 ppm) のグローブボックス (MBraun 製, MB130) 内にて, Ga を 8 mmol と K を 4, 6 mmol または 8 mmol 秤量し, 焼結 BN 製のつぼ (内径 7 mm, 深さ 22.5 mm, 昭和電工, 純度 99.5%) に入れた. このつぼを内径 10.7 mm の SUS316 製チューブで作製した容器内に密閉した. 更に, この容器をグローブボックスより取り出し, N₂ 供給ラインに接続した. 室温にて圧力が 3 MPa となるように N₂ を供給し, 1 h で所定の温度 (600–700°C) まで加熱した. 所定の N₂ 圧力 (4–7 MPa) に調整し, この温度を 24–96 h 保持した. 室温まで炉冷後, 容器内の N₂ を大気圧まで開放し, 中の試料を取り出した. 試料及び容器には, 反応性の高い K 金属が付着するため, その取り扱いには十分注意を払い, イソプロピルアルコールを用いて K を除去し, 反応生成物を取り出した. 未反応の Ga は, Ga–K の 2 元系状態図¹⁶⁾ に示された Ga_3K_5 などの金属間化合物として残存した. これらを王水で溶解して取り除いた.

光学顕微鏡 (ニコン製, SMZ-14A) 及び走査電子顕微鏡

(SEM; 日立製作所製, S2150) を用いて, 形態観察を行った. 得られた試料の一部を粉砕し, パイロリティックグラファイトのモノクロメーターを備えた X 線回折装置 (理学電機製, RINT2500) により, Cu K α 線を用いて粉末 X 線回折を行った. だ円鏡と分光計 (Jobin Yvon 製, HR320) 及び CCD 検出器 (Jobin Yvon 製, Spectra View 2D) を装備した (SEM; トプコン製, DS130, 加速電圧 5 kV) を用い, 室温にて試料のカソードルミネッセンスを測定した.

3. 結果と考察

実験条件と得られた生成物を表 1 に示す. 各出発原料融液中の K の割合を $r_K = K / (Ga + K)$ で表した.

N₂ 圧力 (P_{N_2}) を 7 MPa とし, 650°C と 700°C, 24 h の条件で, 各組成の融液を反応させた. 試料はいずれも気液界面があったと思われるところが下に凸の形をしており, Ga-K 原料融液が BN るつば壁に対して濡れが良いことが推察された. $r_K = 0.33$ では, 得られた試料は大部分が Ga-K 金属間化合物で, 気液界面付近にのみ極少量の GaN の析出物が認められた. $r_K = 0.43$ と 0.5 の場合, 700°C では 24 h の反応で Ga がすべて窒素と反応し GaN となった. 気液界面付近には, 微細な板状晶が析出していた. そのうちの一部は融液内部に向かって, 大きさが最大で 1 mm 程度の板状晶に成長していた. また, るつば壁面から融液内部にかけては, 黒色の粒状晶が析出していた.

650°C においても 700°C と同様な形態が観察されたが, 板状晶の大きさは最大でも 0.2 mm 程度であった. また, るつば内には少量の Ga-K 金属間化合物もみられた. 板状晶が析出した領域は, 各温度とも $r_K = 0.5$ の方が $r_K = 0.43$ の場合に比べて大きかった.

図 1 (a) の粉末 X 線回折パターンが示すように, 板状晶は h-GaN であった. 粒状晶の X 線回折パターンは, h-GaN と c-GaN の回折ピークよりなっていた. $r_K = 0.43$, 700°C, $P_{N_2} = 7$ MPa で得られた粒状晶の粉末 X 線回折パターンを図 1 (b) に示す. X 線回折強度比から c-GaN の分率は, およそ 0.4 であっ

た. 650°C では, この分率が, およそ 0.8 まで増加した.

図 2 (a) に, $r_K = 0.43$, 700°C で得られた h-GaN の板状晶の SEM 写真を示す. 結晶表面には六角形の成長丘やステップが多数観察された. この結晶は, 光学顕微鏡下では無色透明であったが, 表面のステップエッジ等で光りが散乱され肉眼では白色に見えた. 粒状晶の大きさはおよそ 50 μ m で, 立方晶系の三回対称軸を反映した正三角形のステップが多数みられた

Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of platelet GaN crystals (a) and granular GaN crystals (b) prepared at 700°C and 7 MPa of N₂, and granular GaN crystals (c) prepared at 600°C and 7 MPa of N₂.

Table 1. Experimental Conditions and Products

r_K	0.33	0.43		0.5
P_{N_2}	7 MPa	7 MPa	4 MPa	7 MPa
700°C, 24 h	Ga-K>>GR(0.5)	PL>GR(0.4)	Ga-K>GR(0.7)	PL>GR(0.5)
650°C, 24 h	Ga-K>>GR(0.5)	PL>GR(0.8)>Ga-K	Ga-K>GR(0.7)	PL>GR(0.5)
96 h			GR(0.65)	
600°C, 24 h		Ga-K>GR(0.9)		

$r_K = K / (Ga + K)$ molar ratio of K

PL: Platelet h-GaN. Ga-K: Ga-K intermetallic compound.

GR: Granular crystals of GaN

c-GaN fraction in the GR is indicated in the parentheses.

Fig. 2. SEM micrographs of platelet GaN crystals (a) and granular GaN crystals (b) prepared at 700°C and 7 MPa of N_2 for 24 h, and a granular GaN crystal (c) prepared at 650°C and 4 MPa of N_2 for 96 h.

(図2(b)). また、h-GaNと思われる六角柱状のプリズム面を有する結晶も観察された。

$r_K=0.43$ の条件で、更に合成温度を下げ600°C、24 hの条件で実験を行った。その結果、気液界面付近にのみごく少量の黒色の粒状晶が析出し、るつぼの内壁や底には GaN の生成は認められなかった。界面付近にわずかに析出した粒状晶の粒径は30 μm 以下であったが、図1(c)に示すように結晶相は c-GaN が支配的であった。

Pelton と Larose が報告した K と Ga の 2 元系状態図によると¹⁶⁾、600°Cで $r_K=0.43$ の組成では大部分が Ga : K = 8 : 5 付近の組成の Ga-K 金属間化合物 (Ga_8K_5 、正確な組成や結晶構造は分かっていない) で、わずかに K に富む液相 (L2) が生じる。この金属間化合物が溶融し、L2 と Ga に富む融液 (L1)

の 2 液混合相になる温度は 620°C 以上である。600°C で GaN の生成量が気液界面付近に限定され、反応がほとんど進まなかった原因としては、液相の占める割合が少なかったことが考えられる。

c-GaN 相を含む粒状晶のサイズが比較的大きく、Ga 原料も残存していなかった $P_{N_2}=7$ MPa, 700°C, $r_K=0.43$, 24 h の条件に対し、 N_2 圧力の影響を調べるために $P_{N_2}=4$ MPa で実験を行った。その結果、この条件でも気液界面であったと思われるところは下に凸になっていた。しかし、板状晶の生成が見られなくなり、粒状晶が気液界面付近や融液内部、るつぼの底などに析出した。また、未反応の Ga が Ga-K 金属間化合物として残っていた。この粒状晶の X 線回折ピーク強度比より見積もられた c-GaN の分率は、およそ 0.7 で、 $P_{N_2}=7$ MPa で得られた粒状晶中の分率 (0.4) に比べて大きくなった。粒状晶の粒径は 50 μm 程度で、大きさにはあまり違いが見られなかった。

$P_{N_2}=7$ MPa, 600°C, 24 h の条件では、GaN の生成量が極めて少なく結晶粒も小さかったが、生成した GaN に占める c-GaN の割合が高かった。また、700°C でも $P_{N_2}=4$ MPa では h-GaN の板状晶の生成が押さえられ、粒状晶の大きさはほぼそのまま c-GaN の割合が増えた。そこで、650°C, $P_{N_2}=4$ MPa の条件を設定し、育成時間 96 h で実験を行った。その結果、原料の Ga がすべて反応し、粒状の GaN が融液界面付近や融液内部、るつぼの底などに析出した。また、るつぼ内には K は残っておらず、全量るつぼ外に蒸発していた。粒状晶の X 線回折ピーク強度比より見積もられた c-GaN の分率は、0.65 であった。

析出物の中には、黒色の粒状晶が連なったもの以外に、大きさが最大で約 80 μm の無色透明な結晶が含まれていた。図2(c)にこの結晶の SEM 写真を示す。立方晶系の 3 回軸を反映した正三角形の (111) 面の他に (100) 面や (110) 面などが観察された。

図2(c)に示した結晶からの室温におけるカソードルミネッセンススペクトルを図3に示す。387.14 nm (3.209 eV) にピークをもつ強い発光がみられ、ピーク半価幅は、9.2 nm (76 meV) であった。このピークは、c-GaN のバンド端付近からの発光で、ピーク位置は、従来、薄膜や微結晶による測定値 (3.16~3.2) や^{17)~18)}、著者らが以前に測定した c-GaN 単結晶からの値 (3.20 eV)¹⁵⁾と一致した。半価幅の値は、薄膜や微結晶で測定された値 (108~143 meV)¹⁹⁾に比べ小さかった。図3のスペクトルには、h-GaN のバンド端付近からの発光ピーク (3.4 eV) は認められなかった。また、先の報告で 2.0~3.0 eV 付近にみられた大きなピークもない。660 nm (1.9 eV) 付近にわずかながらブロードなピークが認められるのみである。これらの結果は、図2(c)に示した結晶粒が、より欠陥などが少ない c-GaN 単一相であることを示している。

本研究の結果では、c-GaN が生成する割合は、一定 N_2 圧力条件ではより低温側で、一定温度では、より低 N_2 圧力側で生成しやすい傾向がみられた。これは、MOCVD 法による c-GaN 薄膜の作製において、c-GaN 相が h-GaN に比べて低温で生成しやすいとした報告^{20),21)}とも共通する。Na をフラックスとした合成でも、c-GaN の生成が確認されたのは、従来 Na フラックスによる合成が報告された中では最も低温の 570°C であった¹⁴⁾。

K の大気圧下における沸点は 758°C で、本研究の温度条件では K は比較的高い蒸気圧を持っている。反応容器に焼結 BN るつぼを使用したのが、気液界面の形状が下に凸となり、融液の這い上がりやるつぼ外への浸みだしの形跡が認められた。この

Fig. 3. Cathodoluminescence spectrum of a c-GaN single crystal prepared at 650°C and 4 MPa of N₂.

ため、今後、長時間育成により大型の c-GaN 単結晶を作製するためには、るつぼ内の融液の保持や融液形状の制御が課題となると考えられる。

4. まとめ

K-Ga 融液を用い 600~700°C、N₂ 圧力 4~7 MPa で、GaN を合成した。粒状の形態を有する析出物は h-GaN と c-GaN の 2 相から構成され、c-GaN の占める割合は、低温又は低 N₂ 圧条件下で増加した。700°C、7 MPa では、板状で大きさが 1 mm 程度の h-GaN が、気液界面付近から融液内にかけて成長した。

カソードルミネッセンススペクトル測定の結果、650°C、4 MPa、96 h の条件で得られた大きさ約 80 μm の無色透明な結晶粒では、c-GaN のバンド端付近からの強い発光（ピーク位置 3.21 eV）がみられ、不純物や欠陥準位からの発光ピークがほとんどみられない c-GaN であることが示された。

謝 辞 本研究は文部科学省科学研究費補助金 (No. 13450355) のもとに行われた。

文 献

- Orton, J. W. and Foxon, C. T., *Rep. Prog. Phys.*, **61**, 1-75 (1998).
- Strite, S. and Morkoc, H., *J. Vac. Sci. Technol.*, **B10**, 1237-66 (1992).
- Ponce, F. A. and Bour, D. P., *Nature*, **386**, 351-59 (1997).
- Das, P. and Ferry, D. K., *Solid State Electron.*, **19**, 851-55 (1976).
- Okumura, H., Ohta, K., Feuillet, G., Balakrishnan, K., Chichibu, S., Hamaguchi, H., Hacke, P. and Yoshida, S., *J. Cryst. Growth*, **178**, 113-33 (1997).
- Seifert, W. and Tempel, A., *Phys. Stat. Sol.*, **A23**, K39-40 (1974).
- Mizuta, M., Fujieda, S., Matsumoto, Y. and Kawamura, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L945-48 (1986).
- Wu, J., Yaguchi, H., Nagasawa, H., Yamaguchi, Y., Onabe, K., Shiraki, Y. and Ito, R., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 4241-45 (1997).
- Wu, J., Yaguchi, H., Onabe, K., Shiraki, Y. and Ito, R., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 1440-42 (1998).
- Oktyabrsky, S., Dovidenko, K., Sharma, A. K., Narayan, J. and Joshkin, V., *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2465-67 (1999).
- Hwang, J.-W., Campbell, J. P., Kozubowski, J., Hanson, S. A., Evans, J. F. and Gladfelter, W. L., *Chem. Mater.*, **7**, 517-25 (1995).
- Gonsalves, K. E., Rangarajan, S. P., Carlson, G., Kumar, J., Yang, K., Benaissa, M. and Jose-Yacamán, M., *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2175-77 (1997).
- Jegier, J. A., McKernan, S., Purdy, A. P. and Gladfelter, W. L., *Chem. Mater.*, **12**, 1003-10 (2000).
- Yamane, H., Shimada, M. and DiSalvo, F. J., *Mater. Lett.*, **42**, 66-70 (2000).
- Yamane, H., Kajiwar, T., Sekiguchi, T. and Shimada, M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L146-48 (2000).
- Pelton, A. D. and Larose, S., "Binary Alloy Phase Diagrams 2nd ed., Vol. 2," Ed. by Massalski, T. B., ASM International (1990) pp. 1814-16 (ISBN 0-87170-405-6).
- Ploog, K. H., Brandt, O., Yang, H., Menniger, J. and Klann, R., *Solid State Electron.*, **41**, 235-37 (1997).
- Nikishin, S. A., Seryogin, G. A., Temkin, H., Antipov, V. G., Ruvimov, S. S. and Merkulov, A. V., *J. Cryst. Growth*, **175/176**, 139-44 (1997).
- Menniger, J., Jahn, U., Brandt, O., Yang, H. and Ploog, K., *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 836-38 (1996).
- Yang, J. W., Kuznia, J. N., Chen, Q. C., Khan, M. A., George, T., De Graef, M. and Mahajan, S., *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3759-61 (1995).
- Wu, X. H., Kapolnek, D., Tarsa, E. J., Heying, B., Keller, S., Keller, B. P., Mishra, U. K., DanBaars, S. P. and Speck, J. S., *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1371-73 (1996).