

整理番号	H - J -	報告者氏名	大島 孝仁
------	---------	-------	-------

研究課題名

新規 $\gamma$ 相酸化アルミニウムガリウム混晶系の開発

<代表研究者> 機関名：佐賀大学 職名：特任助教 氏名：大島孝仁

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

近年ワイドバンドギャップ半導体として注目されている  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  は、5つの結晶多形を持つ。研究代表者は、そのなかでも欠陥スピネル構造型の  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  に注目し、半導体材料として開拓研究を行ってきた。この  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は準安定相ではあるものの  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板上に安定化させることが可能であることを見だし、さらに不純物ドーピングにより高濃度キャリアの生成に成功した。そこで、本研究では混晶によるバンドギャップエンジニアリングという半導体工学的見地から重要な技術について実現できるかどうか検証した。

膜厚 100 nm の種々の組成を持つ  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  薄膜を (001)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板上にラジカル支援分子線エピタキシーを用いて作製し、X線回折、紫外分光測定により評価した。

X線回折  $\theta$ - $2\theta$  測定から、全Al組成において  $\gamma\text{-}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  が安定化できていることが分かった。さらに結晶性を回折ピークのロックンガープ半値全幅から評価したところ、 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜は  $4^\circ$  であったのに対して、 $x \geq 0.22$  の混晶薄膜 ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  含) では  $175\text{--}207$  arcsec であった。この結果は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の格子が、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の格子よりも  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  からの拘束力を受けやすい、すなわちエピタキシャル安定化しやすいことを示唆している。

紫外分光測定から、薄膜の吸収端が Al 組成とともに高エネルギー側にシフトし、バンドギャップエンジニアリングに成功したことが分かった。直接遷移、間接遷移それぞれを仮定して、吸収スペクトルから求めたバンドギャップは、それぞれ  $4.96\text{--}6.97$  と  $4.80\text{--}6.86$  eV であった。いずれの遷移型でも約 2 eV の広い  $E_g$  制御性を持つことが分かった。さらに詳細にバンドギャップの組成依存性を解析すると直接遷移、間接遷移それぞれにおいてボーイングが見られ、そのボーイングパラメータは 0.18 と 0.43 eV であった。

これらの混晶に関する結果は、 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  系ヘテロ接合デバイスなどへの応用を検討する際に有用である。

## &lt;研究発表（口頭、ポスター、誌上別）&gt;

## 口頭発表

1. 加藤勇次, 大島孝仁, 織田真也, 人羅俊実, 嘉数誠  
“ $\gamma$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混晶系におけるバンドギャップ制御”  
2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜, 神奈川県 (2017 年 3 月 14-17 日) 14a-502-7.
2. 大島孝仁  
“ $\gamma$  型酸化ガリウム系半導体の開拓研究”  
第 3 回学産交流ポスターセッション, 新化学技術推進協会会議室, 東京 (2016 年 12 月 14 日) 11.
1. Takayoshi Oshima  
“Epitaxial growth of gamma-phase Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semiconductor”  
Energy Materials Nanotechnology collaborative conference on Crystal Growth 2015, Hong Kong, China (Dec. 14-17, 2015)  
B14 (Oral, Invited)
2. Takayoshi Oshima, Keitaro Matsuyama, Kohei Yoshimatsu, and Akira Ohtomo  
“N-type Doping of  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> epitaxial films”  
The 1st International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials, Kyoto University, Japan (Nov. 3-6, 2015) C4. (Oral)

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

## 背景

GaN のバンドギャップ( $E_g > 3.4$  eV)を超える半導体は、超バンドギャップ半導体と呼ばれ将来のパワーエレクトロニクスと深紫外光エレクトロニクスを担う新たな材料系として認識されてきた。このような超ワイドギャップ半導体のなかで、AlGaN(3.4–6.3 eV)とダイヤモンド(5.5 eV)は最もよく知られており、高周波パワースイッチング応用や深紫外発光ダイオードなどに応用されている。これらの従来型の超ワイドギャップ半導体に加えて、近年 5 つの結晶多形  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$  を持つ  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  が約 5 eV と非常に大きなバンドギャップを持つことからわかに注目を集めている。これらの多形のなかでも特に  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  と  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の研究開発は進んでおり、すでに不純物ドーピングやバンドギャップエンジニアリングといった技術が確立しており、ショットキーバリアダイオードやトランジスタ等のデバイス開発の段階にある。一方、他の準安定相である  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3, \delta\text{-Ga}_2\text{O}_3, \varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  も同様に期待がされているが、研究は薄膜成長の初期段階にある。

そのようなほとんど開拓されていない準安定相の中でも、研究代表者は欠陥スピネル構造を持つ  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  に注目し、薄膜作製評価を行ってきた。2012 年に初めてアンドープ  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  をスピネル構造を持つ  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板上にエピタキシャル安定化させ、分光特性評価から可視光屈折率、直接遷移と間接遷移の  $E_g$  を  $n = 2.0\text{--}2.1$ ,  $E_{g\text{-dir}} = 5.0$ ,  $E_{g\text{-ind}} = 4.4$  eV と決定した[1]。2015 年にはさらに、高濃度の Si 不純物ドーピングを  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜成長時に試み、 $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の高濃度キャリアの生成に成功した[2]。これらの結果は、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3, \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  と同様に  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  においても電気伝導性制御が可能であることを示している。

## 目的

そこで本研究では、さらに  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  を開拓するために、 $\gamma\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  混晶系を構築し、その物性として  $E_g$  を評価した。この混晶系は、その母材  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  と  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  がどちらも準安定相であるため、比較的珍しくこれまで論文等での薄膜報告はなく、全く新しい材料系である。

## 実験

$(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  薄膜を両面研磨(001)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板上にラジカル支援分子線エピタキシーを用いて作製した。このとき、Al と Ga の等価フラックス圧力は、Ga (0–1.84 Torr), Al (0–2.29 Torr)の範囲で制御し、Al 組成を制御した。また酸素ラジカル生成のために、200 W の高周波を印可した。成長温度と成長時間はそれぞれ  $600^\circ\text{C}$  と 2000 sec に固定した。

成長させた薄膜は、以下の通り評価した。結晶構造を X 線回折 (XRD) 測定から評価した。膜厚 ( $d = 80\text{--}92$  nm) は、XRD パターンで見られたラウエ振動を解析することによって決定した。なお、 $x = 0$  の薄膜については、ラウエ振動が観察できなかったので段差計で評価した。Al 組成はエネルギー分散型 X 線分析により決定した。なお組成標準として既知の Al 組成の  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  焼結体を使用した。 $E_g$  は、ダブルビーム深紫外分光装置から計測した透過率を解析することで求めた。測定中は、十分に窒素置換して残留酸素を除去した。

## 結果と考察

すべての Al 組成で  $\gamma\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  薄膜のエピタキシャル安定化に成功した。Fig 1(a)と(b)は種々の  $x$  に対する  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  に対する  $\theta\text{-}2\theta$  パターンを示す。すべての薄膜の回折ピークは(004)  $\gamma\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  に帰属でき、エピタキシャル安定化に成功したことが分かる。さらに、 $x \geq 0.22$  の薄膜の回折には明

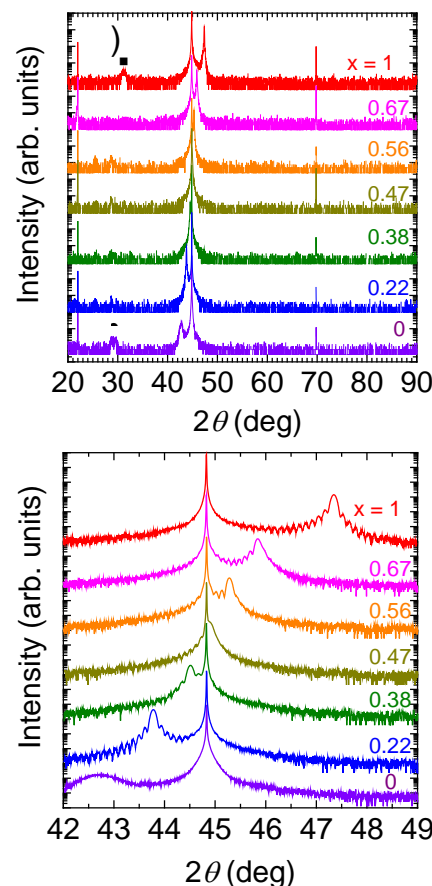
瞭なラウエ振動が観察され、高い結晶性を持つことが示唆される。この結晶性についてさらに、(004) 回折の  $\omega$  ロッキングカーブ測定の半値全幅を測定したところ、Fig. 2 に示すとおり  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 4° と大きかったが、 $x \geq 0.22$  の混晶薄膜 ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含) は 175–207 arcsec であった。この結果は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の格子が、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の格子よりも MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> からの拘束力を受けやすい、すなわちエピタキシャル安定化しやすいことを示唆している。

一方、上記メインピークの他に、マイナーピークが  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜でみられた[Fig. 1(a)].  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については、29° の小さなピークは (400)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に起因すると考えられる。熱力学的に安定な  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相の生成は我々も過去に確認しているため妥当である。一方、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜において 31° にもピークが見られる。この場合熱力学的に安定な  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はその角度付近に想定される回折面が存在しないため起源として除外できる。代わりに (220)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が候補となるが、この単独の  $\theta$ - $2\theta$  パターンだけでは確定できない。

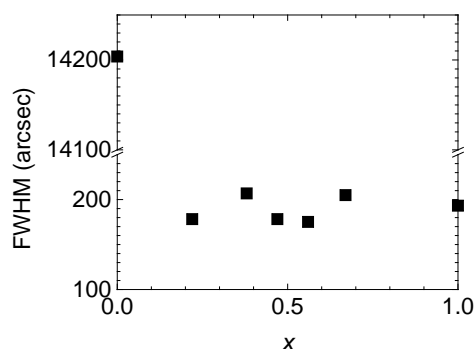
高結晶性の薄膜が得られたので、 $E_g$  を求めるために深紫外分光測定を行った。Fig. 3(a) に  $\gamma$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の透過率 ( $T$ ) と成長膜がついていない MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基板の透過率 ( $T_{\text{sub}}$ ) を光エネルギー ( $h\nu$ ) を横軸としてプロットした。サンプルの吸収端が、組成増大とともに高エネルギー側にシフトしており、バンドギャップ変調に成功したことが分かる。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のサンプルの透過率については、5 と 6 eV のところで透過率に谷が見られた。これは、結晶の不完全性または XRD パターンで見られたような配向性の異なるドメインを起源とするバンド内吸収準位が原因であると考えられる。さらに成長条件最適化を行い、この吸収を低減させることも可能と考えられるが、研究代表者は  $E_g$  を求めることが価値あることとして、これらの透過率のデータから  $E_g$  を求めることにした。まず、吸収係数 ( $\alpha$ ) を以下の式から決定した。

$$T/T_{\text{sub}} = \exp(-\alpha d).$$

計算して得られた  $\alpha$  から、 $(\alpha h\nu)^2$  と  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  を横軸を  $h\nu$  として Fig. 3(b) と (c) のようにプロットした。これは、以下のよく知られた関係を見いだすためのプロッ



**Fig. 1.** XRD  $\theta$ - $2\theta$  patterns for the (004) reflections of  $\gamma$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on (001) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> substrates shown in (a) a wide and (b) a narrow  $2\theta$  ranges. Sharp peaks at 22.0, 44.8, and 69.8° indicate reflections from the substrates.



**Fig. 2.** FWHMs of  $\omega$  rocking curves for (004) diffraction peaks from the alloy films with various  $x$ .

である.

$$(\alpha h\nu)^2 \propto h\nu - E_{g\text{-dir}}$$

$$(\alpha h\nu)^{1/2} \propto h\nu - E_{g\text{-ind}}$$

ここで,  $E_{g\text{-dir}}$  と  $E_{g\text{-ind}}$  はそれぞれ直接遷移と間接遷移に対応する  $E_g$  である. 両方の遷移型を仮定したのは  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の遷移型が未解明であるからである.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  については直接遷移型であると報告されている. 作製したプロットの線形近似の外挿から導出した  $E_{g\text{-dir}}$  と  $E_{g\text{-ind}}$  はそれぞれ 4.96–6.97 と 4.80–6.86 eV であった[Fig. 3(b) and (c)を参照]. いずれの遷移型でも約 2 eV の広い  $E_g$  制御性を持つことが分かった.

さらに  $\gamma\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  薄膜の  $E_{g\text{-dir}}$  と  $E_{g\text{-ind}}$  の  $x$  依存性を分析した. Fig.4 に  $x$  を横軸として  $E_{g\text{-dir}}$  と  $E_{g\text{-ind}}$  をプロットした. プロットした曲線は, ほぼ直線であったがわずかに凹んだボーイングが見られる. この曲線はボーイングパラメーター ( $b$ ) を用いて以下の式で記述できる.

$$E_g(x) = xE_g(1) + (1-x)E_g(0) - bx(1-x)$$

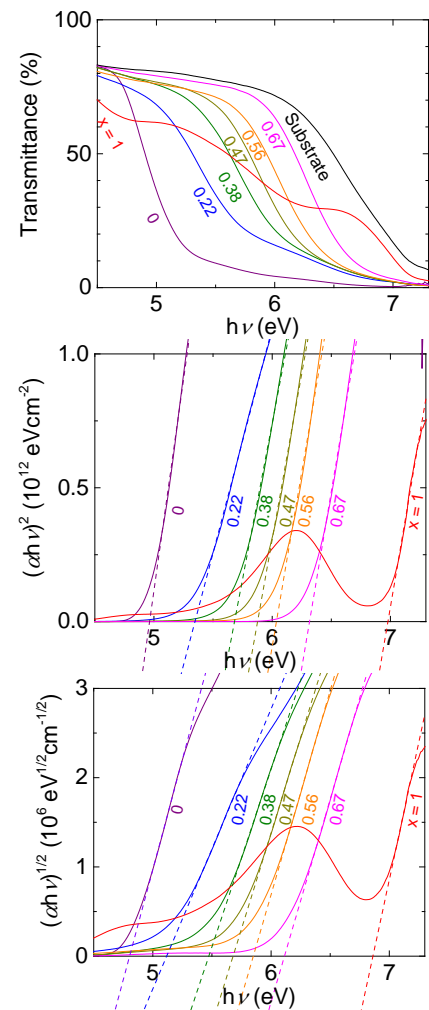
この式に実験値をフィッティングさせることで,  $E_{g\text{-dir}}$  と  $E_{g\text{-ind}}$  に対して  $b$  はそれぞれ 0.18 と 0.43 eV と決定された.

まとめ

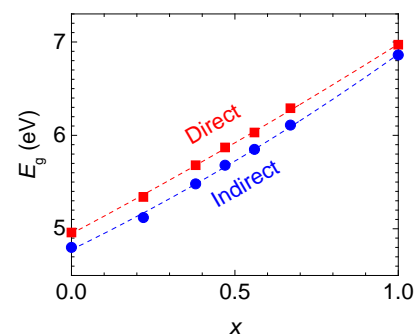
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板上に全 Al 組成において準安定  $\gamma\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  混晶薄膜のエピタキシャル安定化に成功した. 透過率測定から求めた  $E_g$  は ~5 eV ( $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ) から ~7 eV ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) と組成の選択により約 2 eV の範囲で変調可能であった. これらの結果は, 超ワイドバンドギャップ半導体である  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  のヘテロ接合デバイスなどへの応用を検討する際に有用である.

[1] T. Oshima et al., J. Cryst. Growth **359**, 60 (2012).

[2] T. Oshima et al., J. Cryst. Growth **421**, 23 (2015).



**Fig. 3.** (a) Transmission spectra of the  $\gamma\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  samples and the substrate. (b)  $(\alpha h\nu)^2$  and (c)  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  plots for the films as a function of  $h\nu$ .



**Fig. 4.**  $E_{g\text{-dir}}$  (red) and  $E_{g\text{-ind}}$  (blue) as a function of  $x$ . Dashed lines indicate bowing curves of the plots.