

ノート

FZ法で作製した β -Ga₂O₃単結晶の光学的・機械的特性に及ぼす成長雰囲気の影響

大平重男^{1,*}, 菅原孝昌², 宍戸統悦²

¹三星電子株式会社, 730-722 慶尚北道龜尾市臨洙洞 94-1

²東北大学金属材料研究所, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

Influence of the Growth Atmosphere on the Optical and Mechanical Properties of β -Ga₂O₃ Single Crystals Grown by FZ Method

Shigeo OHIRA^{1,*}, Takamasa SUGAWARA², Toetsu SHISHIDO²

¹SAMSUNG ELECTRONICS Co. Ltd., 94-1 Imsoo-Dong, Gumi-City, Gyeong-Buk, Korea 730-722

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

Received October 15, 2009; E-mail: sohira550916@yahoo.co.jp

The influence of the growth atmosphere on the optical and mechanical properties of β -Ga₂O₃ single crystals was investigated. The β -Ga₂O₃ single crystals were grown using optical floating zone (FZ) apparatus in the various gas atmosphere such as 100 % O₂, mixture of O₂ + Ar, and O₂ + N₂. The optical and mechanical properties for the grown β -Ga₂O₃ single crystals were characterized by the transmittance, bandgap, cathodoluminescence and microhardness. It was found that the existence of O₂ in the growth atmosphere is necessary for the FZ growth of β -Ga₂O₃ single crystals, and that the optical transmittance in absorption edge region and the intensity of cathodoluminescence increased with increasing O₂ gas content. However, the mechanical hardness was almost independent on the gas composition.

Key Words: β -Ga₂O₃, Single Crystal, Floating Zone Method, Transmittance, Cathodoluminescence, Microhardness

1. はじめに

酸化ガリウム(β -Ga₂O₃)の形態には、薄膜、ナノ構造体、バルク単結晶などがある。前報[1]では、バルク単結晶の製造法である Floating Zone (FZ) 装置を使い、その雰囲気ガスを調整することで、 β -Ga₂O₃ ナノ構造体が作製できることを示したが、本研究では、同じ FZ 装置を用いて β -Ga₂O₃ バルク単結晶の作製を行った結果について述べる。

β -Ga₂O₃ バルク単結晶は、GaN 系窒化物半導体膜成長用基板[2,3]、ソーラーブラインド型紫外線センサー[4,5] などへの応用が試みられている。 β -Ga₂O₃ バルク単結晶の育成方法として、従来からフラックス法[6-10]、ベルヌーイ法[11-13]、化学輸送法[14]、気相成長法[15]、Czochralski (CZ) 法[16]、FZ 法[3,17-20]、Edge-Defined Film Fed Growth 法[21]などの手法が用いられている。このなかで FZ 法は、大口径単結晶の製造は困難であるが、CZ 法のようなつぼからの汚染の心配がなく、またフラックス法などに比べ結晶成長時の雰囲気制御が可能ことから高品質の結晶が容易に得られるため、広く研究が行われている。しかしながら、今まで FZ 法による β -Ga₂O₃ バルク単結晶の育成についての報告はあるが、その製造条件が得られた単結晶の特性に及ぼす影響を調べた報告は少ない。

そこで、本報では、FZ 法の雰囲気ガ스에注目し、育成した β -Ga₂O₃ 単結晶の光学的、機械的特性に及ぼす影響を調べたので、その結果について報告する。

2. 実験方法

単結晶の育成には、光 FZ 装置(アスカ製, FZ-SS35WV)を用いた。装置の概要は前報に示したものと同一である[1]。原料は、純度 99.99 % の β -Ga₂O₃ 粉末(高純度化学(株)製)を用いてロッド状にプレス成形し、電気炉で大気中、1600 °C、20 h の条件で焼結した。焼結後、焼結体を原料棒として Pt 製ワイヤーでつるし、石英管の中にセットした。石英管内を真空ポンプで排気した後、雰囲気ガスを導入した。雰囲気ガスとして、O₂ をベースに Ar との組成比を調整した混合ガス(O₂ 濃度 25 %, 50 %, 75 %), O₂ 100 %, およびドライエア(N₂:O₂ = 79:21)を用いた。雰囲気ガスの選定に当たっては、前報[1]で Ar および N₂ 100 % の不活性ガスを用いた場合、単結晶は成長せず、ナノ構造体が成長した結果に基づき、 β -Ga₂O₃ 単結晶の結晶成長には O₂ の存在が必要であるとの考えから、O₂ をベースに Ar、および N₂ との比率を調整した混合ガスを用いた。ガス導入後の石英管内の圧力は 1 気圧とした。原料棒を 20 rpm で回転させながら、ハロゲンランプで加熱して溶融し、種結晶上に成長させた。種結晶には、予め作製した β -Ga₂O₃ 単結晶を用い、原料棒とは逆方向に 20 rpm で回転させた。このときの成長速度は 5 mm·h⁻¹ とした[3]。

得られた単結晶の(100)面を切り出し、サイズが約 8 mm 角、厚さ約 1 mm に研磨した。このサンプルに対し、光学および機械的特性の評価を行った。光学的特性として、紫

外可視分光光度計 (SHIMADZU 製, UV-3100PC) による透過率測定, カソードルミネッセンス (CL) 法による発光スペクトルを測定した。CL は SHIMADZU 製 CL-900 を用いて, 電子線の加速電圧 15 kV, 室温で測定した。機械的特性として, マイクロビッカース硬度 ($\text{kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$) を測定した。このときの荷重は 100 g で, 10 回測定した結果の平均値をとった。

3. 結果と考察

Fig.1 は雰囲気ガスを変えて作製した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の外観写真を示す。Ar および N_2 が 100% の雰囲気下では $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶は成長せず, ナノ構造体が作製されたが, 酸素が存在すると単結晶が成長するようになる。得られた結晶は無色透明であるが, 雰囲気ガスにより透明度に違いがあることがわかる。酸素が 100% 雰囲気中でも結晶成長するが, 育成中は成長が安定しなかった。酸素濃度 100% で作製した結晶の外観はやや白っぽいように見えたが, これは気泡が含まれた影響と考えられる。

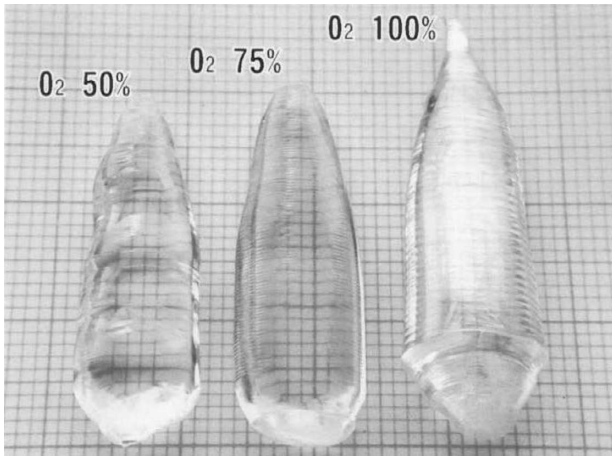


Fig.1 Photograph of as-grown $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystals fabricated in various gas atmosphere.

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の透明度を定量的に評価するため, 透過率の測定を行った。その結果を Fig.2 に示す。可視域の波長範囲では, $\text{O}_2 : \text{Ar} = 75 : 25$ の雰囲気で作製した単結晶の透過率

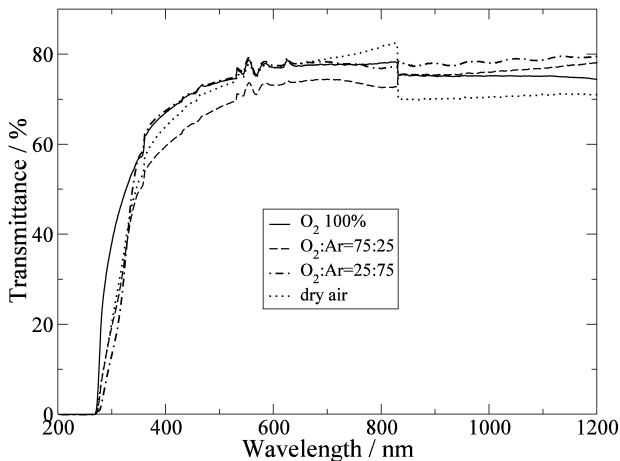


Fig.2 The optical transmission spectra of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystals grown in various gas atmosphere.

が数%ほど低かったが, 他は透過率に大きな違いはなく, 育成雰囲気中の酸素濃度の違いによる影響は認められなかった。一方, 短波長側では酸素 100% の雰囲気中で成長させた単結晶が高い透過率を示した。これを確認するため, 短波長側の吸収端を拡大した結果を Fig.3 に示す。波長 260~300 nm の範囲では, 酸素濃度が大きくなるほど透過率が高い結果が得られた。

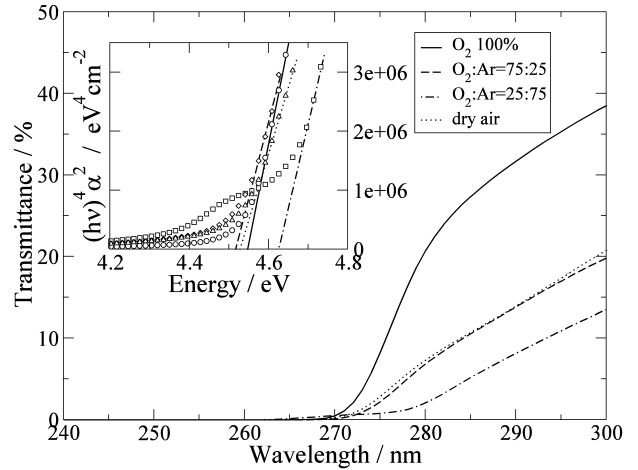


Fig.3 The optical transmission spectra of absorption edge region in Fig.2. The inset shows the energy plots of transmission spectra.

Fig.3 の内挿図は波長をエネルギーに変換してプロットした図で, これからバンドギャップを求めると, 4.52~4.62 eV が得られた。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のバンドギャップ値はおよそ 4.8 eV と報告されているが[22], この値に比べると, 若干低い結果となった。これは, サンプルの厚みが約 1 mm で測定したため吸光度が大きくなった影響や単結晶育成時の酸素欠損などによる影響などが考えられる。

Fig.4 は, CL 測定した結果を示す。発光波長の位置はおよそ 380 nm で, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のバンド端に対応する発光は観察されなかった。また, 雰囲気ガスの違いによるピークシフトはなかった。一方, 発光強度は酸素濃度が高くなるほど大きくなる傾向を示し, O_2 100% 雰囲気で作製した単結晶の CL 発光強度が最も大きい結果となった。これは, 単結晶育成時に形成される酸素欠損が酸素 100% 雰囲気にとらすことで補充されたためと考えられる。同様な結果は文献[23]でも

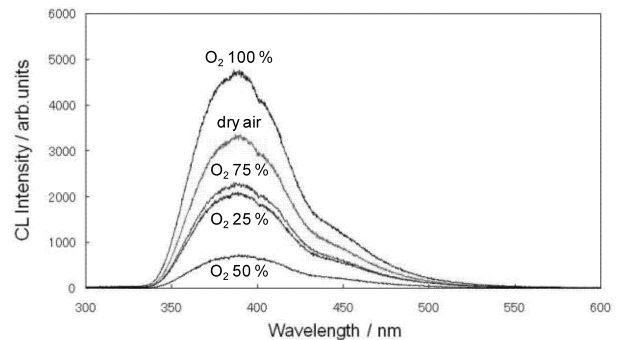


Fig.4 CL spectra of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystals grown in various gas atmosphere.

報告されており、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の CL 発光強度には、単結晶育成時の酸素雰囲気濃度が影響すると考えられる。

Fig.5 は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (100)面のマイクロビッカース硬度を測定した結果を示す。硬度はおよそ $H_v = 800 \text{ kgfmm}^{-2}$ で、育成雰囲気中の酸素濃度の違いによる大きな変化はなかった。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の硬度に関する報告は少なく、比較できるデータは多くはない。Okada らが熔融スズ溶媒法で作製したときのマイクロビッカース硬度の値として $H_v = 650 \sim 770 \text{ kgfmm}^{-2}$ と報告しているが[10]、これは(001)面の値で面方位が異なるため、我々の結果と比較することはできない。育成雰囲気中に占める酸素の濃度が、育成の完了した結晶の光学的特性に与える影響は顕著であるが、それに比較すると機械的特性はほとんど影響を受けないという結果が得られた。

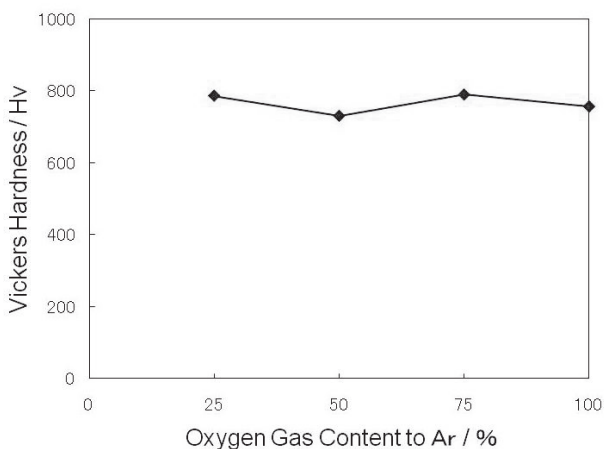


Fig.5 Micro Vickers hardness of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystals grown in various gas atmosphere.

4. まとめ

光 FZ 装置を用いて $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶を育成する際の雰囲気ガスが光学的・機械的特性に及ぼす影響を調べた結果、以下の知見が得られた。

- (1) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の成長には O_2 ガスの存在が不可欠で、Ar または N_2 100% の雰囲気では $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶は成長しないが、これに O_2 が含まれると $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶が成長する。
- (2) O_2 濃度が高い雰囲気中で成長させた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶ほど、短波長側の吸収端付近で高い透過率を示す。
- (3) O_2 100% の雰囲気中で成長させた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶は、CL 発光強度が最も強く、酸素欠損の補充効果を示す結果が得られた。

(4) 硬度と $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶育成時の雰囲気ガスとの相関は認められず、 O_2 と混合するガスの組成や種類が硬さに及ぼす影響は少ないと考えられる。

謝辞

サンプルの評価・測定は、日本軽金属株式会社グループ技術センターで実施された。協力していただいた鈴木悟仁氏に感謝の意を表します。

References

- 1) S. Ohira, T. Sugawara, T. Shishido, *J. Flux Growth*, **2009**, 4, 12 [in Japanese].
- 2) K. Shimamura, E. G. Villora, K. Momen, K. Yui, K. Aoki, N. Ichinose, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2005**, 44, L7.
- 3) S. Ohira, M. Yoshioka, T. Sugawara, K. Nakajima, T. Shishido, *Thin Solid Films*, **2006**, 496, 53.
- 4) T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, N. Suzuki, S. Ohira, S. Fujita, *Appl. Phys. Express*, **2008**, 1, 011202.
- 5) R. Suzuki, S. Nakagomi, Y. Kokubun, N. Arai, S. Ohira, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 94, 222102.
- 6) M. Schieber, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1964**, 47, 537.
- 7) G. Katz, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1966**, 49, 168.
- 8) A. B. Chase, J. A. Osmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1967**, 50, 325.
- 9) G. Carton, S. H. Smith, B. M. Wanklyn, *J. Cryst. Growth*, **1972**, 13/14, 588.
- 10) S. Okada, K. Kudou, I. Higashi, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1991**, 10, 1426 [in Japanese].
- 11) A. B. Chase, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1964**, 47, 470.
- 12) G. M. Wolten, *J. Solid State Chem.*, **1970**, 16, 377.
- 13) T. Harwig, J. Schoonman, *J. Solid State Chem.*, **1978**, 23, 205.
- 14) M. R. Lorenz, J. F. Wood, R. J. Gambino, *J. Phys. Chem. Solids*, **1976**, 28, 403.
- 15) T. Matsumoto, M. Aoki, A. Kinoshita, T. Aono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1974**, 13, 1578.
- 16) Y. Tomm, P. Reiche, D. Klimm, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **2000**, 220, 510.
- 17) M. Saunt, A. Revcolevschi, *Rev. Int. Hautes Temper. Refract.*, **1971**, 8, 291.
- 18) N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70, 3561.
- 19) Y. Tomm, J. M. Ko, A. Yoshikawa, T. Fukuda, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **2001**, 66, 369.
- 20) E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, K. Aoki, N. Ichinose, *J. Cryst. Growth*, **2004**, 270, 420.
- 21) H. Aida, K. Nishiguchi, H. Takeda, N. Aota, K. Sunakawa, Y. Yaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2008**, 47, 8506.
- 22) H. H. Tippins, *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A316.
- 23) E. G. Villora, T. Atou, T. Sekiguchi, T. Sugawara, M. Kikuchi, T. Fukuda, *Solid State Commun.*, **2001**, 120, 455.