

マイクロビーム X 線回折および蛍光 X 線マッピングによる
GaInN/GaN 多重量子井戸の解析
Micro X-ray Diffraction and Micro X-ray Fluorescence Analysis of
GaInN/GaN Multi Quantum Wells

稲葉 雄大, 山口 雄大, 工藤 喜弘
Yuta Inaba, Yudai Yamaguchi, Yoshihiro Kudo

ソニー株式会社
Sony Corporation

レーザーダイオードや発光デバイスに用いられる GaInN/GaN 多重量子井戸の格子ひずみ及び In 組成分布を、放射光マイクロビームを用いた X 線回折および蛍光 X 線測定により解析した。得られた分布と蛍光顕微鏡観察により取得した発光強度分布と比較したが、明確な相関は得られなかった。この原因として、多重量子井戸構造では複数の量子井戸の情報が積層方向に平均化されるため、分布が過小評価されている可能性が示唆された。

キーワード： 発光ダイオード、レーザーダイオード、マイクロビーム、X 線回折、蛍光 X 線

背景と研究目的：

$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ (以降、GaInN)量子井戸は、一般的にレーザーダイオードや発光ダイオードといった発光デバイスの発光層に用いられるもので、In 組成 x によって発光波長を変えることが出来る。しかしながら、青色帯よりも長波長域で発光効率が著しく低下することが知られている[1]。この現象には、空間的な In 組成ゆらぎ（相分離の一種）とそれに誘起される格子ひずみが大きな影響を与えると考えられている[2]。このゆらぎの空間的なオーダーは数十 nm 程度と想定されるが、蛍光顕微鏡や顕微フोटルミネッセンス測定等で発光強度・波長分布を観察すると、より大きな μm オーダーの発光強度や発光波長のむらが観測される。これらの起源は未だ定かではないが、In 凝集や格子ひずみが影響している可能性がある。実際の発光領域の大きさが数十～百 μm 程度であることを考えれば、 μm オーダーの発光むらを制御することはデバイス特性の向上に重要である。そこで今回は、 μm オーダーの発光むらの起源を明らかにすることを目的に、放射光マイクロビームを用いた X 線回折および蛍光 X 線マッピングを行い、格子ひずみと In 組成のゆらぎを解析し、発光強度との分布の比較を行った。

実験：

本課題で行った実験は当初の計画とは異なるが、これは 2 回に分けた初回の実験で当初予定していた試料が測定できないことが判明したためである。以下では、この経緯について説明する。

実験前の計画では、GaInN/GaN 単一量子井戸(Single Quantum Well; SQW)の In 組成・格子ひずみ分布を同時測定することを予定していた。これは、デバイス構造で用いられる多重量子井戸構造(Multi Quantum Wells; MQW)では発光特性が積層方向に平均化されるため、評価が困難と思われたからである。ここで、SQW と MQW の模式図は図 1 に示す通りであり、MQW は複数の量子井戸がバリア層と呼ばれる GaN 層を挟んで積層方向に連続した構造となっており、これら井戸層およびバリア層の膜厚は全て共通となっている。

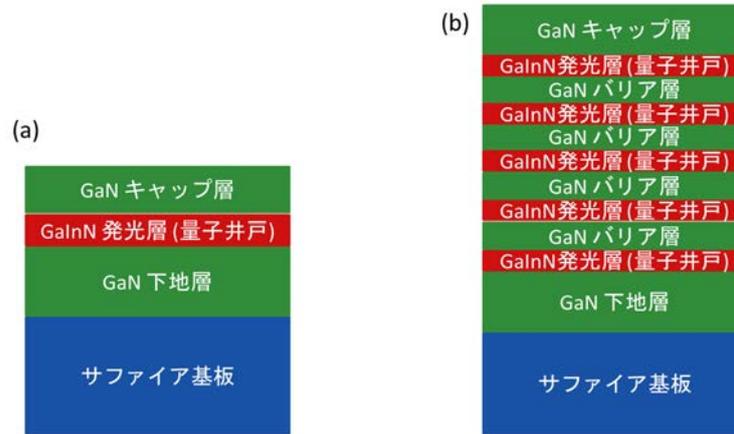


図 1. (a)単一量子井戸の模式図、(b)多重量子井戸(井戸数 5)の模式図

また、In 組成と格子ひずみを別々に測定すると位置合わせの精度により分布の比較が困難になると思われたため、同時測定を考えた。そこで、In $K\alpha$ 線が励起可能な 30 keV の X 線を屈折レンズで $2 \times 2 \mu\text{m}$ 角に集光したマイクロビーム[3]を用い、CCD(Charge Coupled Device)検出器を用いた回折計での逆格子マップ測定とシリコンドリフト検出器(Silicon Drift Detector; SDD)を用いた蛍光 X 線マッピングの同時測定を試みた。逆格子マップ測定ではフットプリントが極端に広がらない条件として、対称反射に 00010 反射を、非対称反射に $11-210$ 反射(+配置)を選択した。また、In 蛍光 X 線は $K\alpha$ 線近辺のみ ROI(Range of Interest) を設定することで各点での強度を得た。以上のような測定における BL13XU のセッティングの模式図を図 2 に示す。回折 X 線を検出する CCD の位置は測定する反射を決めた段階で確定するため、その後に回折 X 線を遮らないように SDD を設置するようにした。

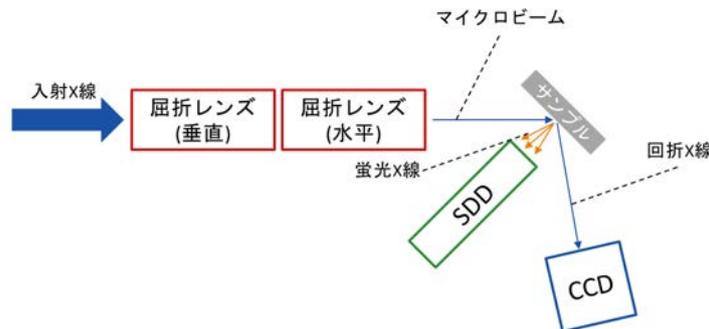


図 2. BL13XU におけるマイクロビーム XRD, XRF 同時測定の測定系の模式図(上面図)

初回の実験では以上のようなセッティングで測定を行ったが、1 測定点で 1 時間以上の逆格子マップ測定でも SQW 由来の回折ピークを得ることができなかった。測定例として、 $11-210$ 反射の逆格子マップ測定結果を図 3 に示す。試料はサファイア基板上的の $3 \mu\text{m}$ 厚 GaN テンプレートに有機金属気相成長法(Metal Organic Chemical Vapor Deposition; MOCVD)で成膜した発光波長が緑帯の SQW であり、 2.7 nm 厚の GaInN 井戸層の上に 100 nm 厚の GaN キャップ層が最表層となる構造で、GaInN 井戸層の狙い In 組成は $x=0.25$ である。逆格子マップのうち図中に示した GaN 由来のピーク付近の強度が強い領域のみ、検出器のダメージを防ぐために入射側にアッテネータを挿入して測定した。SQW、すなわち GaInN 層は GaN に対して格子定数が大きくなるため、回折ピークは GaN のピーク位置に対して左下の領域のどこかに現れると予想されるが、CCD 由来のノイズ以外の強度変動は観測できなかった。

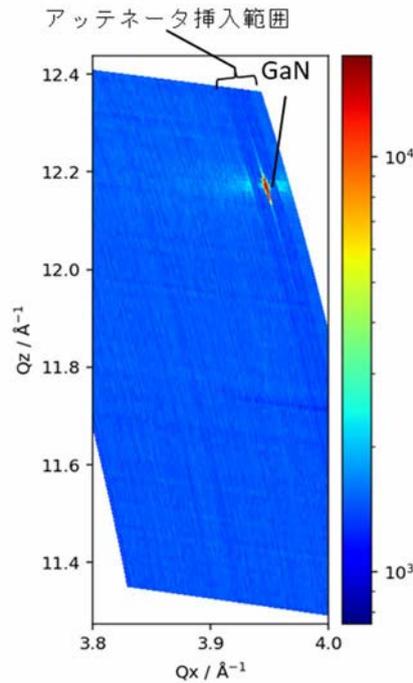


図 3. SQW 試料の 11-210 反射(+配置)の逆格子マップ測定結果 (強度マップは任意強度)

これは、30 keV の X 線の透過能が高く反射強度が稼げないこと、測定した反射が高次の反射であり構造因子が小さいこと、SQW の膜厚が 2~3 nm と極薄であるため信号強度が弱いことに起因すると思われる。また、図 3 で斜め方向の筋状に見える CCD 由来のノイズが信号に対して大きいことも回折 X 線が観測できない理由の一つと思われる。

このように、初回の実験では X 線回折ピークが得られず格子ひずみが算出できなかったため、2 回目の実験では計画を変更し、より回折強度が得られるであろう MQW 構造の測定に変更した。このときの試料は、サファイア基板上の 3 μm 厚 GaN テンプレートに MOCVD で成膜した発光波長が緑帯の MQW であり、2.7 nm 厚の GaInN 井戸層が 15 nm 厚の GaN バリア層を挟んで 5 層繰り返されているものである。GaInN 井戸層の狙いの In 組成は x=0.25 である。測定条件は上記の初回実験とほぼ同じであるが、X 線回折測定のみ変更した。これは、MQW の試料でもなお回折強度が弱く、逆格子マップ測定では試料上の十分な領域をマッピング測定することが出来なかったためである。例として、15 分程度の測定時間で得られた MQW 試料の 11-210 反射の逆格子マップを図 4 に示す。MQW 由来のピークは SQW と比較して基板と近くなるため、図 3 に比べて走査範囲を狭くしてある。また、MQW 由来のピークを GaN のピークから分離することが出来なかったため、検出器にダメージが入らないようなアッテネータ条件で逆格子マップ全体を測定している。

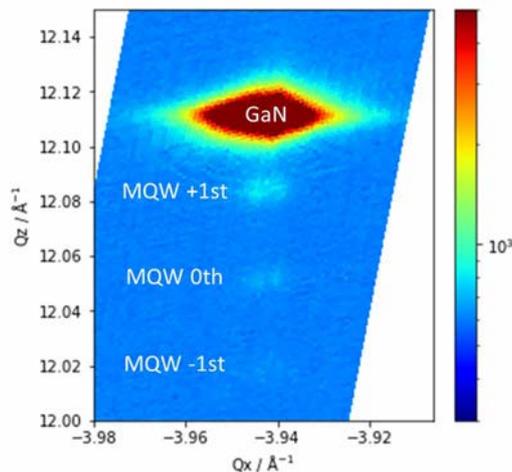


図 4. MQW 試料の 11-210 反射(+配置)の逆格子マップ測定結果 (強度マップは任意強度)

15 分測定でも MQW 由来の 0 次ピークが薄く見えている程度であり、実際にはより長時間での測定が望ましいことを考えれば、逆格子マップでの位置マッピング測定は困難である。そこで、今回は格子ひずみの定量的な評価を諦め、回折強度マップ法による間接的な分布評価を実施した。この方法は X 線の入射角を回折 X 線が生じる角度付近に固定した上で試料上の位置を走査するというものであり、特に非対称反射を測定することで格子ひずみ分布に関する情報を得ることができる[4]。今回は、11-210 反射の回折強度マップを測定した。入射角はマッピング測定開始位置における MQW の 0 次反射ピーク位置に設定し、CCD で観測される反射ピークの積分強度をマッピングした。測定中には入射 X 線強度が変動するが、BL13XU では集光素子の作動距離が短いため集光後の入射ビーム強度を計測できない。このため、厚さの変動が小さくほぼ一定とみなせる GaN テンプレートおよび GaInN/GaN 構造全体からの Ga K α 線の強度を入射 X 線強度として用いた。マッピング範囲は縦(Z)54 μm ×横(Y)78 μm の領域とし、ステップ間隔は Z, Y それぞれ 2 μm , 3 μm で 27×27 点の測定とした。1 点あたりの測定時間は 30 秒とした。

マイクロビーム測定の結果と比較するために、MQW の光励起発光(Photoluminescence; PL)強度分布を蛍光顕微鏡観察で別途評価した。光源は水銀ランプであり、100 倍の対物レンズを用いて観察した。観察の際には MQW 構造からの発光のみを選択するために、受光側に波長 532±10 nm のバンドパスフィルターを用いた。マイクロビーム測定を行った領域と同一箇所の像を取得し、RGB 画像を輝度に変換した上で、マッピング測定の条件に合わせたサイズにビニング処理を行うことで直接比較が可能な強度マップに変換した。

マイクロビーム測定と蛍光顕微鏡観察との位置合わせには試料上の一部に成膜した Pt 膜をマーカーとして用いた。マイクロビーム測定ではマーカー位置を Pt L α,β 線強度でマッピング測定することで位置を決定し、蛍光顕微鏡観察では画像の形状から位置を判断した。

結果および考察：

マイクロビームによるマッピング測定で得られた In K α , Ga K α 蛍光 X 線強度、回折強度マップおよび対応する PL 強度マップを図 5 に示す。

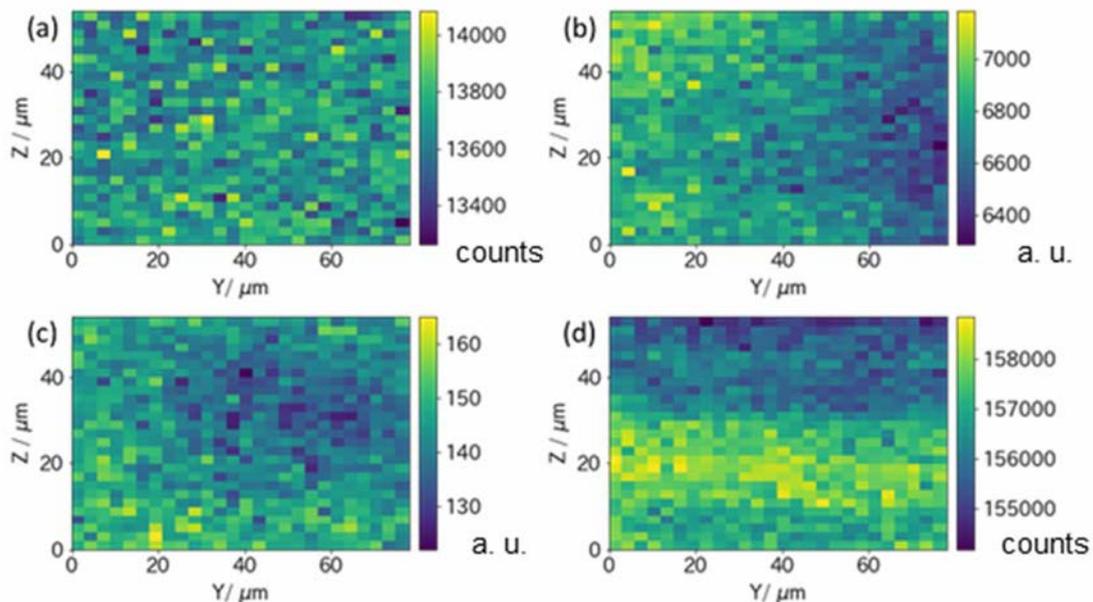


図 5. (a) In K α 蛍光 X 線強度マップ、(b) 回折強度マップ、(c) PL 強度マップ、(d) Ga K α 蛍光 X 線強度マップ

入射光強度 I_0 として用いた図 5(d)の Ga K α 蛍光 X 線強度マップは SDD で計測された強度(単位は counts)で示してあるが、統計変動よりも大きい横筋状の強度分布あることが分かる。これは分光器の微小角 $\Delta\theta_1$ の変動によるものと思われる。図 5(a), (b)にそれぞれ示した In 蛍光 X 線強度、回折強度マップは測定で得られた強度を各点の Ga K α 蛍光 X 線強度で割り、平均値をかけた補正值で描いてある。図 5(c)の PL 強度マップの強度は 8bit の輝度情報である。各点での In K α 蛍光 X 線強度は 13000counts 程度であり、統計変動は 114counts 程度、統計ゆらぎは 1%程度である。よって、狙いの In 組成 25%が正しいと仮定すれば、位置によって $25 \pm 0.25\%$ 以上の組成ゆらぎがあれば評

価できることになる。実際に位置によっては統計変動以上の強度差があり、In 組成ゆらぎを捉えられているものと考えている。回折強度については積分型検出器である CCD の測定結果なので誤差の評価が難しいが、一般的な逆格子マップでは 1 点につき数秒の積算時間であることを考えれば、今回の積算時間 30 秒の条件で十分な強度が確保できているものと考えている。

回折強度マップは格子ひずみ分布を反映したもののなので、In 組成を反映している In 蛍光 X 線強度マップと相関があることが想定される。しかしながら、今回の結果では単純な相関が見られない。また、同様に MQW の発光強度分布である蛍光顕微鏡観察の結果とも単純な相関は見られない。これらを定量的に評価するために、各点の強度で相関係数を計算した。各点の強度から描いた相関図を図 6 に、算出した相関係数を表 1 に示す。

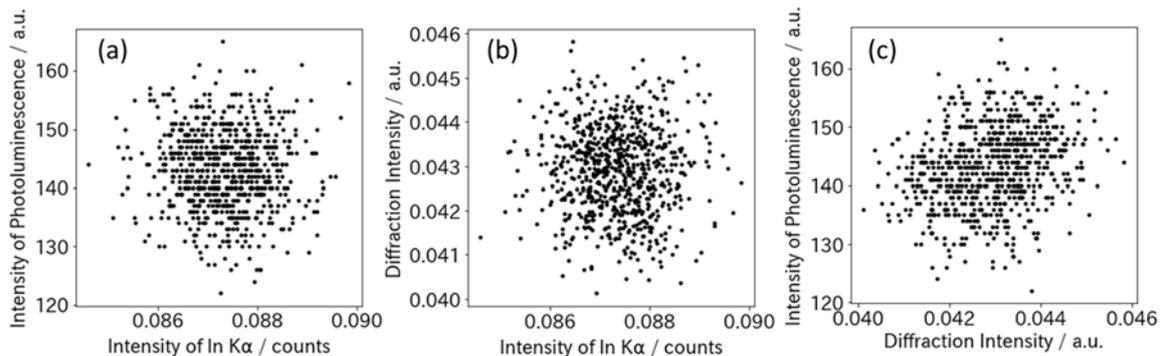


図 6. (a) In K α 蛍光 X 線強度と PL 強度マップの相関図、(b) In K α 蛍光 X 線強度と回折強度の相関図、(c) 回折強度と PL 強度マップの相関図

表 1. 測定結果の組み合わせに対する相関係数のまとめ

測定結果 1	測定結果 2	相関係数
In K α 蛍光 X 線強度	PL 強度	-0.04
In K α 蛍光 X 線強度	回折強度	-0.01
回折強度	PL 強度	-0.01

図 6 の相関図から、どの測定結果の組み合わせでも測定値は均等にばらついており、特殊な相関はないことが分かる。また、相関係数も表 1 に示す通りほぼ 0 となっており、無相関であると言える。

以上のように、今回得られた結果は想定とは異なるものであった。これは、主として測定試料が MQW となったことに起因すると思われる。上述のように MQW では In 組成・格子ひずみ・発光強度の全てが井戸層の積層方向に平均化された形でしか観測できないが、これらの平均のされ方が異なるため、各測定結果間の相関が見えづらくなっていると考えられる。たとえば、In 組成(蛍光 X 線強度)については単に井戸層の算術平均に対応する値が得られるはずだが、格子ひずみについては複雑である。MQW のような超格子において各層が若干異なる組成となった場合の超格子ピークの動き方を予想することは容易ではなく、回折強度マップから格子ひずみを見積もること自体が難しい可能性もある。ただし、先行研究[4]では MQW のひずみを可視化できているため、今回の試料のひずみ変化が特に微小であるといった可能性もある。また、発光特性についてはさらに複雑であり、In 組成およびひずみの変動は発光強度と同時に発光波長の変動にも影響を及ぼす。以上のようなことから、MQW での解析は困難であると考えている。

まとめと今後の課題：

放射光マイクロビームを用いた蛍光 X 線と回折強度の同時マッピングにより、GaInN/GaN MQW の In 組成・格子ひずみ分布を評価し、発光強度分布と比較した。

一般的には In 組成と格子ひずみには相関があるはずだが、今回の結果では無相関であった。また、発光強度との対応も無相関である。これは、測定試料の構造が MQW であることで、各特性が井戸層の積層方向に平均化され、面内分布が見えなくなっているためと考えられる。このため、In 組成・格子ひずみ分布の発光特性におよぼす影響を明らかにするためには、SQW の測定が必要と思われる。しかし、今回の測定条件では SQW の測定が出来なかったため、今後実験方法について検討していきたい。

参考文献：

- [1] M. A. Maur *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **116**, 027401 (2015).
- [2] I. Ho and G. B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2701 (1996).
- [3] S. Kimura and Y. Imai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 038001 (2016).
- [4] S. Yoshida *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 071001 (2013).

(Received: September 3, 2020; Accepted: May 18, 2021; Published: June 30, 2021)