

高エネルギー XPS による電極 / 化合物半導体界面のバンド構造解析

齋藤 真司¹、吉木 昌彦¹、布上 真也¹、池永 英司²、小林 啓介²

¹(株)東芝 研究開発センター、²(財)高輝度光科学研究センター

1. はじめに

GaNをはじめとする化合物半導体発光素子は情報・通信機器、固体照明のキーデバイスであり、短波長化や発光効率の向上等が盛んに進められている。特に電極 / 化合物半導体界面における接合抵抗を下げることは発光効率や輝度の向上に不可欠であり、種々の電極材料や表面処理が検討されている[1-3]。

現在、我々はGaN中のドーパント濃度を高くすることによって接合抵抗の低下を図っているが、そのメカニズムは十分には理解できていない。メカニズムの解明には界面の結合状態や障壁高さを直接的に求めることができるX線光電子分光法(XPS)が有効であるが、Al-K 線やMg-K 線を励起X線源とする通常のXPSは検出深度が数nmしかなく、電極下に埋もれた界面の情報を得るのは困難である。

これに対し、放射光を用いた硬X線光電子分光法(HX-PES)では数倍以上の検出深度が得られることから、十分にバルクとみなせる厚さ10nm以上の電極であっても、その下の界面からの情報を得ることができる(図1)。また、表面準位等[4-8]による表面近傍での価電子帯の曲がり数nmであれば、表面準位の影響が無視できる深い領域の電子状態を観測できるものと考えられる。

2. 測定および解析

n型GaN基板上有機金属気相成長法により成長したn型GaN、表面がp型のpn接合GaN、およびそれぞれにPd電極を形成した試料を用いた。ここで、n型はSi、p型はMgをそれぞれドーピングしたもので、p-GaNについてはドーピング濃度が異なる2種類の試料を用意した。

HX-PES測定はSPRing-8 BL47XUにてRE4000電子エネルギー分析器を用いて行った。励起X線のエネルギーは8 keV、光電子検出角度は表面に対して80度とし、Auのフェルミ端から求めたエネルギー分解能は0.3 eVであった。

Pd電極形成前のN1sおよびGa_{2p_{3/2}}スペクトルを図2に示す。各ピークは、n型ではp型に比べ高エネルギー側に、またp型の高濃度ドーピングのもの(p⁺-GaN)は低濃度のものよりも低エネルギー側に位置しており、価電子帯におけるフェルミ準位のシ

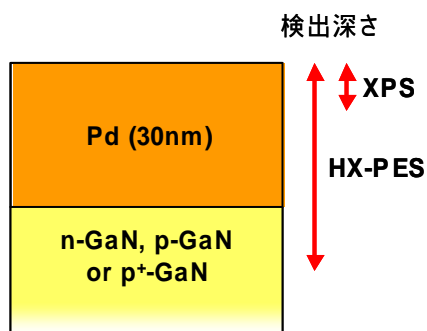


図 1. XPS と HX-PES の検出深さ. XPS では数 ~ 10nm、HX-PES では 10 ~ 数 10nm の深さからの情報が得られる。

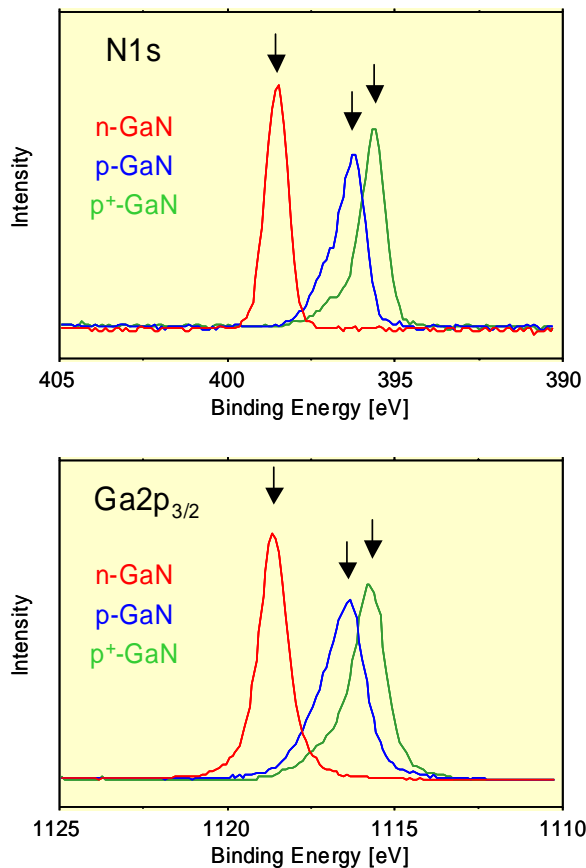


図2. GaN 表面のHX-PES スペクトル. ピークの非対称性は、主として価電子帯の曲がりを反映したものと考えられる。

フトを反映していることが分かる。さらに、N1sとGa2p_{3/2}のピーク形状がそれぞれのサンプルにおいて類似の非対称性を示していることから、この非対称性は表面酸化等によるケミカルシフトではなく、主として表面近傍での価電子帯の曲がりを反映したものであると考えられる。そこで、光電子の脱出確率と価電子帯の曲がり考慮したモデルにより、p-GaNのN1sスペクトルのフィッティングを行った。

図3に示すように、p-GaNの場合、HX-PESにより得られたスペクトルのピーク位置は価電子帯の曲がりの影響を受けていない深い領域の電子状態を反映しており、さらに高エネルギー側に現れる裾は表面近傍での価電子帯の曲がり反映していることが分かった。同様な解釈から、ほぼ対称なピーク形状を示すn-GaNでは価電子帯の曲がり領域が

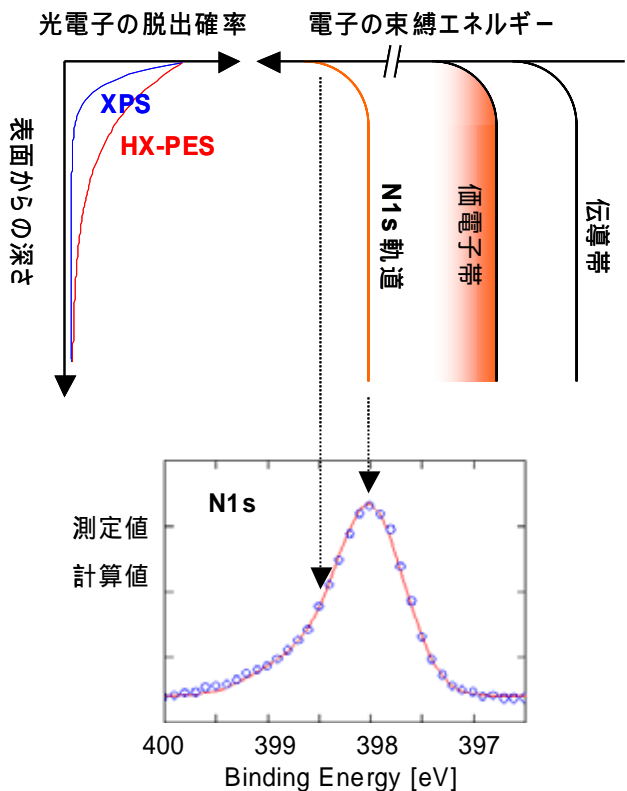


図3. 価電子帯曲がり考慮したN1sピークのフィッティング. 光電子の脱出確率を考慮して、非対称ピークをフィッティングした。

ほとんどないか極端に薄いこと、また、p⁺-GaNでは価電子帯の曲がり領域がp-GaNに比べて薄くなっていることが分かった。このように、各ピークの形状は表面近傍の価電子帯の曲がり反映しており、HX-PESの検出深度の大きさを活かすことによって、通常のXPSよりもさらに広い深さ領域で曲がり評価することが可能である。

次に各試料表面にPdを30nm蒸着した試料について測定を行った。図4に示すように、表面のPdによって信号強度が弱くなるものの、GaNに由来するピークを十分に認識できるスペクトルが得られた。これまでのXPSでは、Pd膜厚が3nm程度でもN1sピークやGa2p_{3/2}ピークを検出できないこと、またこれより薄い場合は、Pdの膜厚が不均一になったり、表面酸化の影響が大きくなることから、このようなPd /

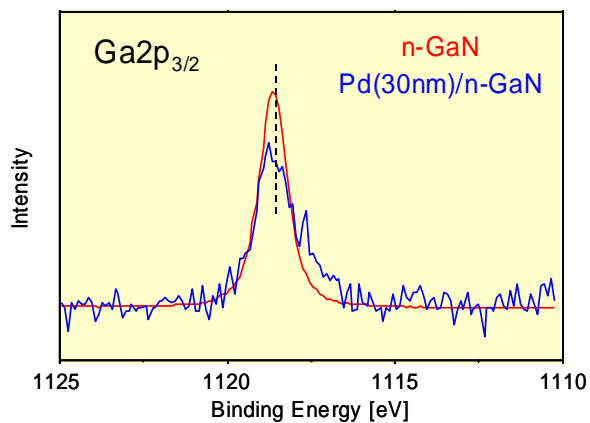


図 4. n-GaN と Pd(30nm)/n-GaN の HX-PES スペクトル。Pd(30nm)の下にある GaN からの信号を検出することができた。

GaN界面を含むスペクトルを得ることは不可能であった。なお、このスペクトルから求めたPdおよびGaNに由来する光電子ピークのエネルギー間隔を利用することにより、界面の価電子帯不連続量を算出することができ、現在詳細な解析を進めているところである。

3. まとめ

検出深度の大きなHX-PESでは、表面および電極/GaN界面の電子状態変化について、これまでより深い膜中の領域を含めた測定が可能であり、半導体中の価電子帯の曲がりを含めたバンドラインナップを評価できることが分かった。HX-PESを活用することにより、電極材料や表面処理による電気特性の違いをより深く理解することができ、より高性能な化合物半導体素子の開発に貢献できるものと期待される。

参考文献

[1] H. Ishikawa, S. Kobayashi, K. Koide, S. Yamasaki, S. Nagai, J. Umezaki, M. Koike, and M. Murakami, *J. Appl. Phys.* **81**, 1315 (1997).

[2] T. Hashizume, *J. Appl. Phys.* **94**, 431 (2003).

[3] H. W. Jang and J. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **150**, G513 (2003).

[4] J. Bardeen, *Phys. Rev.* **71**, 717 (1947).

[5] V. Heine, *Phys. Rev.* **138**, 1689 (1965).

[6] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 465 (1984).

[7] H. Hasegawa, and H. Ohno, *J. Vac. Sci. Technol.* **B4**, 1130 (1986).

[8] J. P. Long and V. M. Bermudez, *Phys. Rev. B* **66**, 121308 (2002).