

XAFS を用いた $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 薄膜中の局所構造評価

宮嶋孝夫、工藤喜弘¹⁾、劉 光佑¹⁾、村上洋介¹⁾、朝妻庸紀、
斎藤義樹²⁾、堀 正輝²⁾、名西やすし²⁾、本間徹生³⁾、宇留賀朋哉³⁾

ソニー(株) MSNC CT 開発本部、ソニー(株) GPS 解析技術センター¹⁾、
立命館大学理工学部²⁾、(財) 高輝度光科学研究センター³⁾

$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶半導体は、青色発光素子の発光層として利用されているが、構成物質である GaN と InN のボンド長やその強さが大きく異なることから、高品質な結晶成長及びその結晶性制御が大変困難である。特に In 原子近傍の振る舞いが $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の光物性を大きく左右するものと考えられてきたが、これまでの放射光施設を利用した XAFS 測定では、信頼性のある評価をすることが困難であった。一方、1997 年から利用が開始された SPring-8 は、In 原子 K 殻の XAFS 測定に必要な高エネルギーの X 線を十分生成することができることから、これに注目し、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶半導体に対する XAFS 測定を試みてきた。ここでは、その内容を報告する。

1. はじめに

近年、青紫色半導体レーザー[1-3]や青色及び緑色 LED[4]が、GaN 系半導体を用いて実用化されており、その発光層には $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶半導体[5]が用いられている。しかしながら、この発光層の結晶性制御と高品質化には、依然、多くの課題が残されている。なぜならば、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶半導体は、熱力学的平衡状態においては非常に相分離が起きやすい材料であり、このことは実験的にも[6]理論的にも[7]確かめられている。特に、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶半導体やその量子井戸構造の光物性は、PL 法、時間分解 PL 法、近接場顕微鏡、CL 法等により詳細に調べられている[8-13]。ここでは、上記問題の根本的な現象解明と発光層の高品質化のために、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶半導体中の局所構造を X 線吸収微細構造 (XAFS) 法を用いて評価することにした。

XAFS 法は、単結晶半導体はもちろんのこと、多結晶物質、アモルファス物質や液体の局所構造を評価できる強力な手段として知られている[14]。一方で、我々の実験目的のためには、この XAFS 法を用いて $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶半導体中の In 原子近傍の局所構造を評価することが必要になってくるが、この実験のためには、

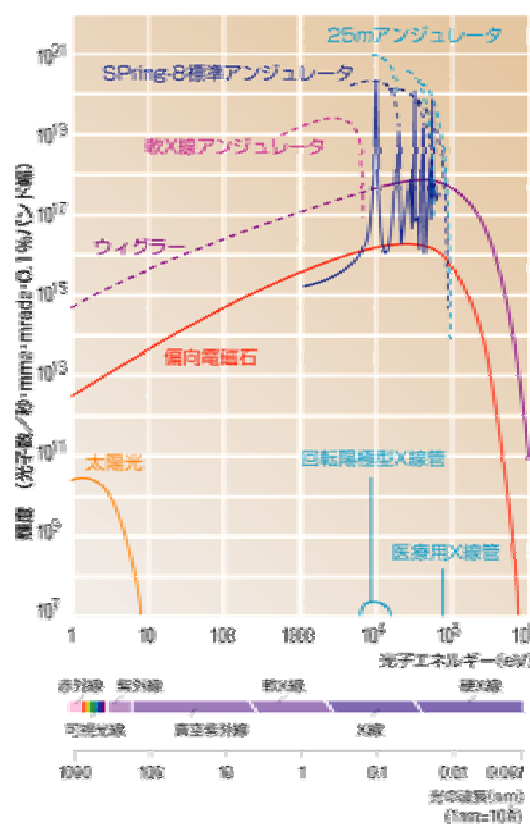


図 1 : SPring-8 から得られる X 線強度
(<http://www.spring8.or.jp> より)

28keV 以上のエネルギー（In 原子 K 殻に関する実験に必要）を有する高輝度の X 線源が必要であり、SPring-8 の大型放射光施設を使うことでこの実験が初めて容易になった。この SPring-8 は、1997 年より利用が開始された施設であり、8GeV のシンクロトロン放射光から数 100keV までの高輝度の X 線を取り出すことが可能である（図 1 参照）。

2. 実験方法

XAFS 実験は、BL01B1、BL19B2 の 2 つの共用ビームラインと BL16B2 の産業界専用のビームラインを用いて実験を行った。いずれも、8GeV に加速された電子または陽電子のシンクロトロン放射により生成される白色 X 線を、2 つの Si 単結晶で分光し、スリットで 10mm×2mm 程度に成形する。この単色化した X 線を薄膜試料に入射させた。この入射 X 線により、In の K 殻からの蛍光（特性）X 線が生成されるが、これを 1 素子、または 19 素子の Ge 半導体検出器で測定（蛍光 XAFS 法[14]）、または、蛍光 X 線により 2 次的に発生されるオージェ電子を検出（電子収量法[14]）した（図 2 に蛍光 XAFS 測定の実験装置図を示した）。いずれの手法においても、検出された信号には、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 中に存在する In 原子から生成された蛍光（特性）X 線が In 原子に隣接する Ga、In、N 原子から散乱される様子が反映されている。そこで、得られた信号から、この散乱現象に起因した XAFS 振動成分を取り出し、フーリエ変換することで In 原子近傍の局所構造を求めた。この計算には、リガク社製の解析ソフト REX2000 が用いられた。

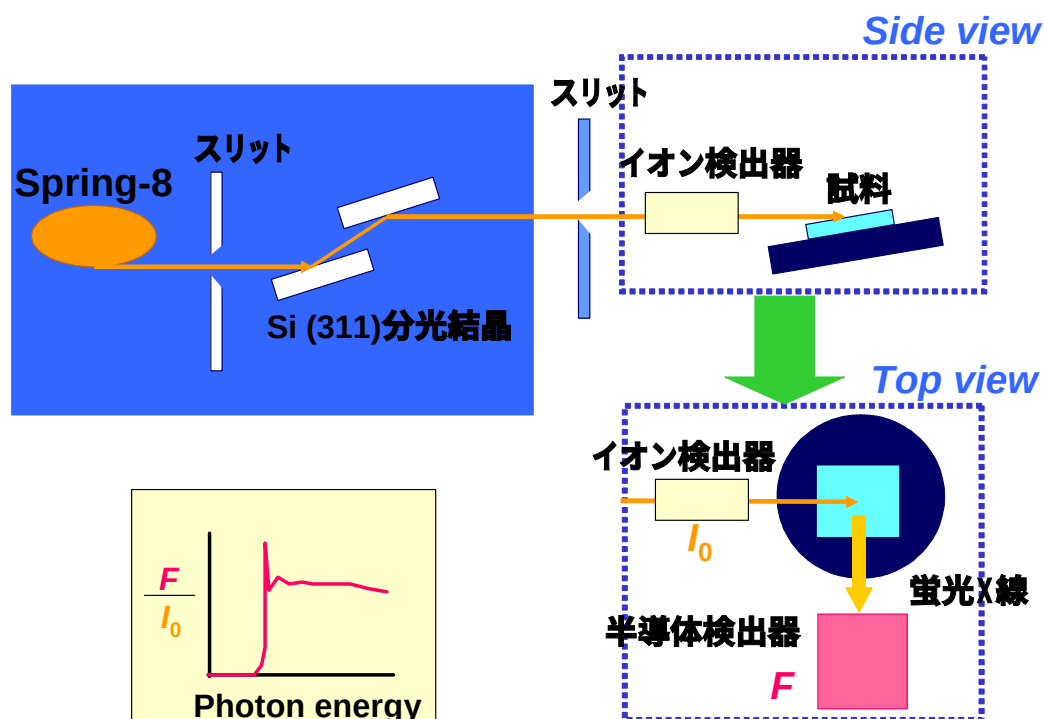


図 2：蛍光 XAFS 測定の実験装置図。半導体検出器ので得られた信号を試料直前に置いたイオン検出器のカウント数で割り算することで左下の XAFS 信号を含むスペクトルが得られる。

測定試料が数 10 μ m 以上の厚さを有している試料であるならば、X 線を試料に対して垂直入射させ、試料の前後に比例計数管を置くことで、In 原子の K 殻による X 線吸収量を測定し（吸収法）、その吸収スペクトルから前述の XAFS 振動成分を取り出すことが可能である（その名の通りに X 線吸収微細構造を評価する）。しかしながら、本実験に用いる薄膜は、この吸収法を用いても XAFS 振動成分が余りにも弱いために、目的の In 原子近傍の局所構造を求めることは困難である。そこで、ここでは、薄膜を対象とした XAFS 測定に最適と考えられる上記 2 つの手法である多素子半導体検出器を用いた蛍光法及び電子収量法を用いた。前者は、特に希薄な物質を測定することに有用なことから、Ga_{1-x}In_xN の In 組成が x=50%-2% の試料、後者は、x=100-50% の試料に用いた。

測定試料としては、MOCVD 法及び MBE 法で作製したサファイア基板上の Ga_{1-x}In_xN 薄膜(厚さ x=2 μ m-100nm、In 組成 x=100-2%)及び Ga_{1-x}In_xN 量子井戸構造を用いた。

3. 実験結果

3.1 InN 薄膜の XAFS 測定[15]

まずは、理解しやすいように、サファイア基板上に成長した InN 薄膜に対する測定結果を示す。

以前の報告から、InN のバンドギャップエネルギーは、E_g=1.95eV 程度[16]であることが信じられてきたが、近年の結晶成長技術の進展により、MBE や MOCVD 法に

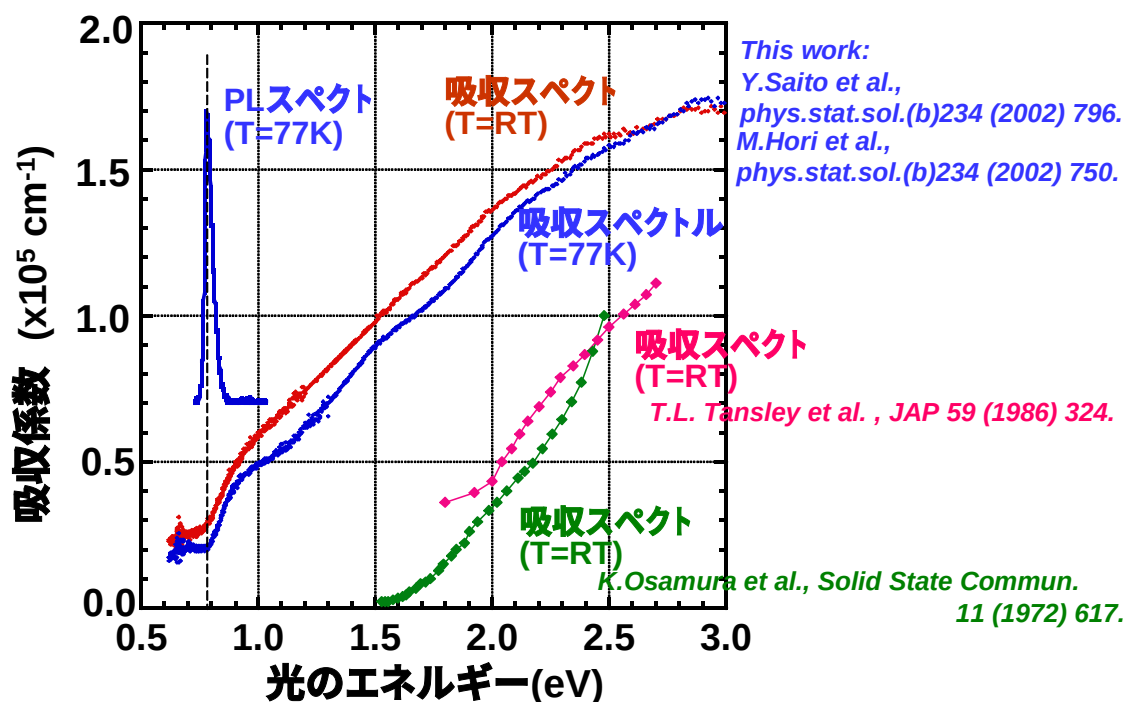


図 3 : InN の吸収スペクトル。Osamura と Tansley らによって報告された吸収スペクトルからは、E_g=1.95eV のバンドギャップエネルギーが求められたが、本実験で用いた InN は、E=0.8eV 付近に吸収端のみならず発光端が得られ、バンドギャップエネルギーは E_g=0.8eV 程度であると考えられた。

より高品質の単結晶 InN が成長できるようになり、これらの試料をもとにした実験結果から、本来のバンドギャップエネルギーは、 $E_g < 0.8\text{eV}$ 程度であることが報告されるようになり、今日では、この訂正值が正しい値であると考えられ始めている[17-21]。この問題を明らかにすることは、窒化物半導体の本質的物性を理解する学術的な意義とともに、この材料系で発光波長 $\lambda = 1.55\mu\text{m}$ までの光素子や高効率の太陽電池を実現できる可能性の検証という産業応用的な意義も有している。そこで、ここでは、 $E_g = 0.8$ 近傍にバンドギャップエネルギーを有していると考えられる InN 薄膜に XAFS 測定を適用した。これにより、In 原子近傍の局所構造が理想的なものである高品質の InN 結晶であることを確認した。また、この実験結果は、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶半導体の相分離の問題を考える際、GaN とともに基準になるものとも考えた。

測定試料は、立命館大学の名西教授の研究室で作成したものであり、MBE 法によりサファイア基板上に成長させた InN 薄膜である[22]。この試料と同条件で成長したものからは、 $E = 0.8\text{eV}$ 近傍に発光端及び吸収端が観測された（図 3 参照）。XAFS 測定には、転換電子収量法を用いた。

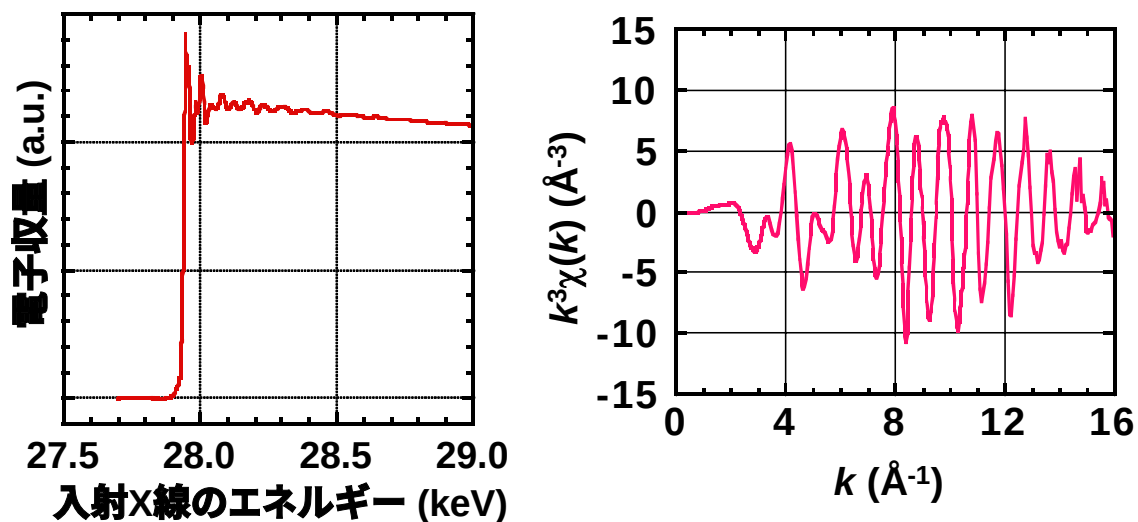


図 4：電子収量スペクトル（左）と XAFS 振動スペクトル（左）
電子収量スペクトルには、In 原子の K 端吸収より高エネルギー側に明瞭な XAFS 振動が観測された、これを抜き出し $k^3(k=[2m(E-E_0)]^{1/2})$ の重みづけをしたものが左図の XAFS 振動スペクトルである。

図 4 に、本実験で得られた電子収量スペクトルを示した。In 原子の K 殻端である $E = 29.4\text{keV}$ より高エネルギー側に明瞭な振動が得られ、これが XAFS 振動である。この XAFS 振動を取り出し、 k^3 （波数 $k=[2m(E-E_0)]^{1/2}$ ）の重み付けをしたものを右に示した。横軸も波数に変換してある。ここで、 $k=16\text{Å}^{-1}$ までの広い範囲にわたって、ノイズの少ない XAFS 信号が得られたことがわかる。この信号をフーリエ変換することで、In 原子近傍の局所構造を示す動径分布関数が得られる。

図 5 に、XAFS 測定で得られた InN における In 原子近傍の動径分布関数を示した。

ピーク A は、In 原子から見た第一近接原子である N 原子の存在をして示しており、ピーク B は、第二近接原子である In 原子を示している。位相シフトの効果を考慮しながら、ピーク A、B の位置から In-N 原子間距離 $d_{\text{In-N}}$ と In-In 原子間距離 $d_{\text{In-In}}$ を見積もると、

$$d_{\text{In-N}}=0.214\text{nm}, \quad d_{\text{In-In}}=0.353\text{nm}$$

と得られた。In-In 原子間距離 $d_{\text{In-In}}$ は、理想的には、六方晶構造の a 軸の格子定数と一致するはずであり、実際、XRD 測定より見積もられた a 軸の格子定数

$$a=0.3536\text{nm}$$

にほぼ一致した。

また、第一近接原子である N 原子 $n(\text{N})$ と第二近接原子である In 原子の配位数 $n(\text{In})$ は、

$$n_{\text{In-N}}=3.7 \text{ (理想値 } n=4.0\text{)}, \quad n_{\text{In-In}}=11.8 \text{ (理想値 } n=12\text{)}$$

とそれぞれの理想値に近いものであった。また、図 5 に示した動径分布関数の形は、理想的な六方晶型または立方晶型 InN 結晶から予想されるものと、比較的良い一致を示すことから、ここで測定された InN 薄膜中の In 原子は、隣接する N 原子と理想的な sp^3 混成軌道（4 配位）に近い結合をしていると考えられる。

さらに、極点図測定により六方晶型 InN の [1011] の信号を確認し、本試料が確かに六方晶型結晶構造を有していることも確認できた。したがって、 $E=0.8\text{eV}$ の発光端及び吸収端を有する本 InN 薄膜は、六方晶型 InN が $E=0.8\text{eV}$ 程度のバンドギャップを有していると結論づけられる。

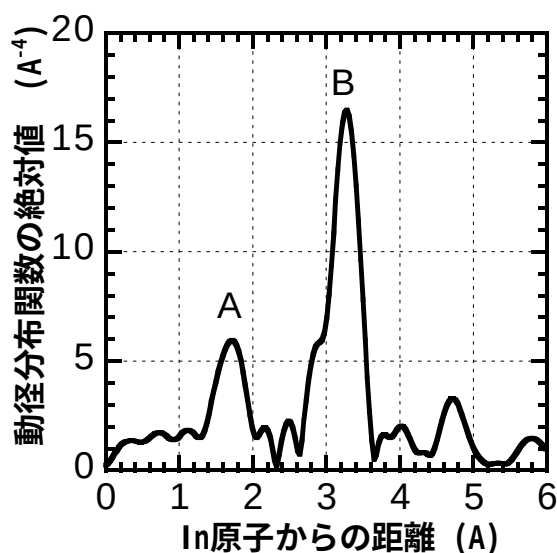


図 5：InN 薄膜における
In 原子近傍の動径分布関数
[15]

3.2 GaN 薄膜

同様に、GaN 薄膜中の Ga 原子 K 殻に関する XAFS 測定を行い、Ga 原子近傍の局所構造を評価した。測定試料は、MOCVD 法によりサファイア基板上に成長した GaN 薄膜（厚さ：2 μm ）である。XAFS 測定により得られた Ga 原子近傍の動径分布関数を図 6 に示した。ピーク A は、Ga 原子から見た第一近接原子である N 原子の存在をして示しており、ピーク B は、第二近接原子である Ga 原子を示している。

位相シフトの効果を考慮しながら、ピーク A、B の位置から Ga-N 原子間距離 $d_{\text{Ga-N}}$ と Ga-Ga 原子間距離 $d_{\text{Ga-Ga}}$ を見積もると、

$$d_{\text{Ga-N}}=0.195\text{nm}, \quad d_{\text{Ga-Ga}}=0.319\text{nm}$$

と得られた。

また、第一近接原子である N 原子 $n(\text{N})$ と第二近接原子である In 原子の配位数 $n(\text{In})$ は、

$$n_{\text{Ga-N}}=3.7 \text{ (理想値 } n_{\text{Ga-N}}=4.0), \quad n_{\text{Ga-Ga}}=11.8 \text{ (理想値 } n_{\text{Ga-Ga}}=12)$$

とそれぞれの理想値に近いものであった。

したがって、ここで測定された GaN 薄膜中の Ga 原子は、隣接する N 原子と理想的な sp^3 混成軌道 (4 配位) に近い結合をしていると考えられる。

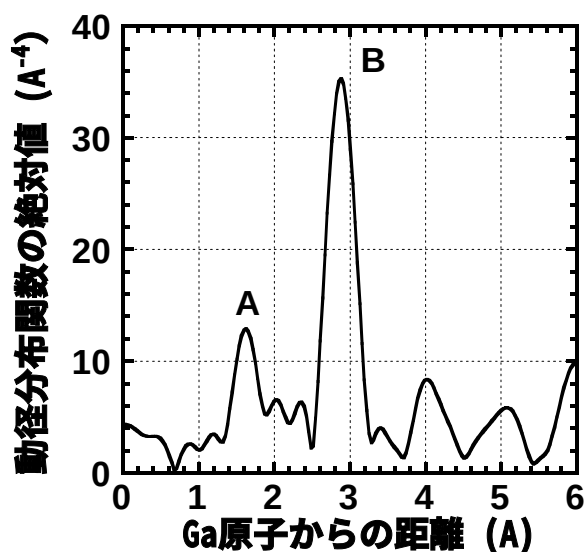


図 6 : GaN 薄膜中の
Ga 原子近傍の動径分布関数

3.3 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 薄膜[23]

図 7 に、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 薄膜中の In 原子近傍の動径分布関数を示した。測定に用いた試料は、MOCVD 法でサファイア基板上に成長した $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 薄膜で、膜厚は 180nm、In の組成は、 $x=0.01-0.21$ である。In 原子からの距離 $r=1.6, 2.9\text{\AA}$ 付近に観測されるピークは、In 原子の第一近接原子である N 原子と第二近接原子である Ga または In 原子に相当すると考えられる。この図を見て分かる第一の特徴は、In 組成が大きくなるに従って、第二近接原子からのピーク ($r=2.9\text{\AA}$ 付近のピーク) 強度が小さくなることである。これは、In 組成が高くなるにつれて、第二近接原子として、Ga 原子に In 原子も混じることになり、光電子の作る定在波も 2 種類作られるようになったことを反映したものと考えられる。また、もう一つ気が付くことは、In 組成が変化しても、第一近接及び第二近接原子が作る 2 つのピークの位置がほとんど変わらないことである。図 7 の動径分布関数には、位相シフトの効果が反映されていないので、ここからは正確な原子間距離がわからない。そこで位相シフトの効果を取り入れて In 原子と第一原子及び第二近接原子間距離を求めた結果を図 8 に示した。

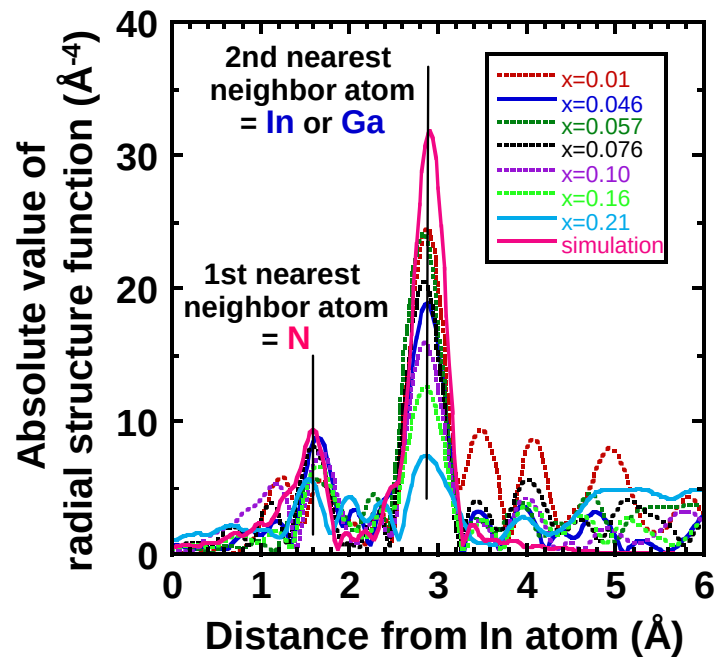


図 7 : $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 薄膜中の In 原子近傍の動径分布関数[23]

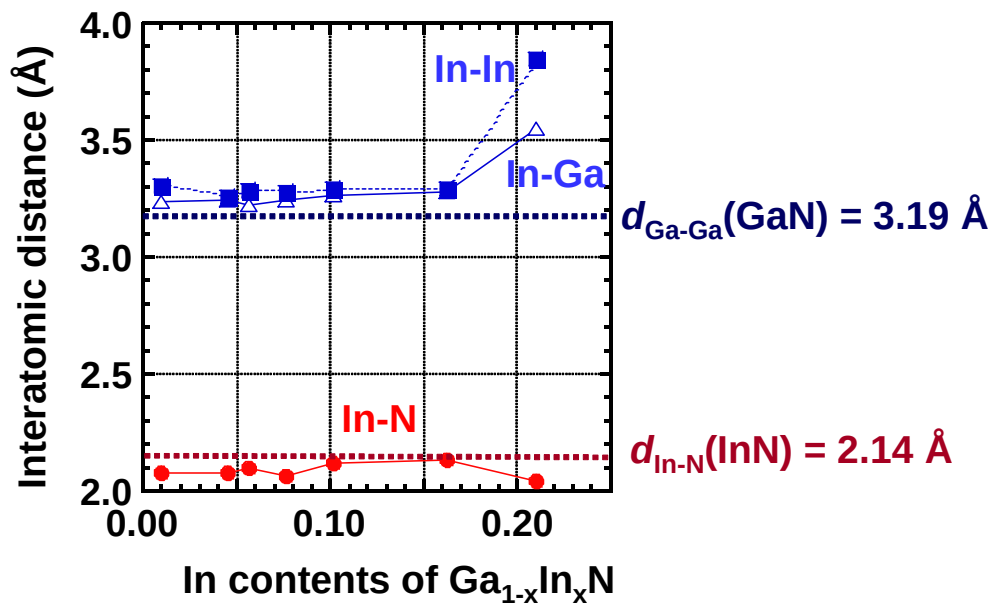


図 8 : $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 薄膜中の原子間距離の In 組成依存性[23]

ここから明らかなように、In 組成が変化しても、In と第一近接原子の N 原子との距離 $d_{\text{In-N}}$ は、大きく変化せず、InN 薄膜から得られる In-N 原子間距離 $d_{\text{In-N}}=0.214\text{nm}$ にほぼ一致する。また、In と第二近接原子との距離も大きく変化せず、GaN 薄膜から得られる Ga-Ga 原子間距離 $d_{\text{Ga-Ga}}=0.319\text{nm}$ にほぼ一致する。このことは、GaInN 混晶半導体中の Ga-N や In-N のボンド長は、GaN や InN 中の本来の値を維持しており、X線回折で測定されるようなユニットセルの大きさの変動は、ボンド角の変動で調整をしていると考えられる（図9 参照）。

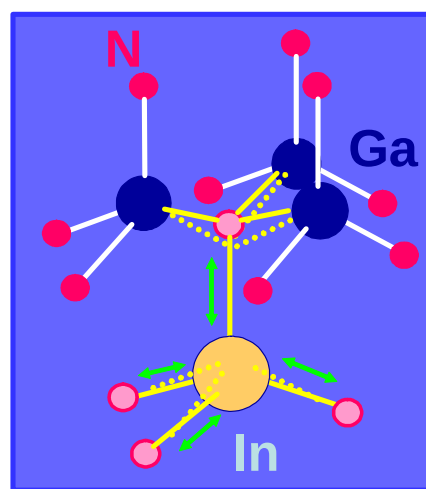


図9：Ga_{1-x}In_xN 混晶半導体中のボンド長及びボンド角の変化

このようなボンド長の変化の様子は、Mikkelsen ら[24]によって報告された GaInAs 系と類似しており、GaInN 系においても同様なことが起きていると考えられる。また、Saito ら[25]は、理論計算により、Ga_{1-x}In_xN 中のボンド長とボンド角を求めており、上記のような現象を予想していた。実験結果と理論計算結果を比較するために、Ga-N と In-N のボンド長の In 組成依存性を一枚のグラフ(図10)にプロットした。今回の実験結果から得られた In-N 原子間距離は、全体的には、理論計算で予想される In 組成依存性の振る舞いを見せている。理論計算からのずれは、サファイア基板との熱膨張係数差で生じている内部歪によるものと考えられる。また、 $x=0.21$ における In-N のボンド長が、他の実験結果や理論計算から予想されるものよりも、かなり小さくなっている原因は、相分離等による結晶性の急激な低下によるものではないかと考える。

図7の動径分布関数からは、原子間距離とともに配位数も求めることができる。図11に、Ga_{1-x}In_xN 混晶半導体中の In 原子の第二近接原子である In 原子と Ga 原子の配位数を示した。これによると、In 組成が比較的低い $x=0.01-0.16$ の場合でも、In 原子の配位数は、理想的な値より大きな値を示している。

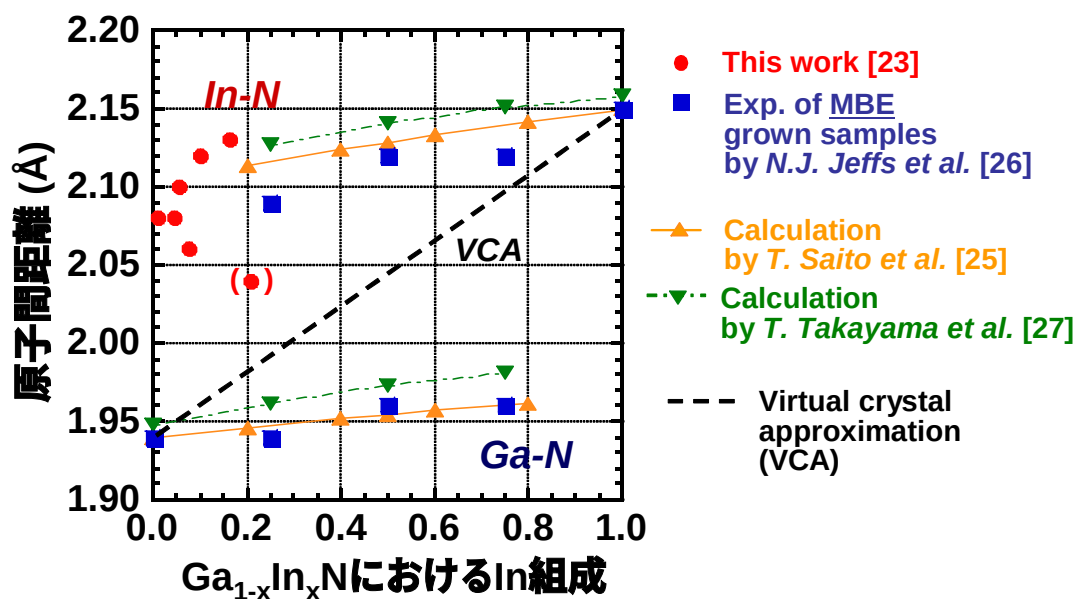


図 1 0 : $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶半導体中における In-N 及び Ga-N 原子間距離の In 組成依存性

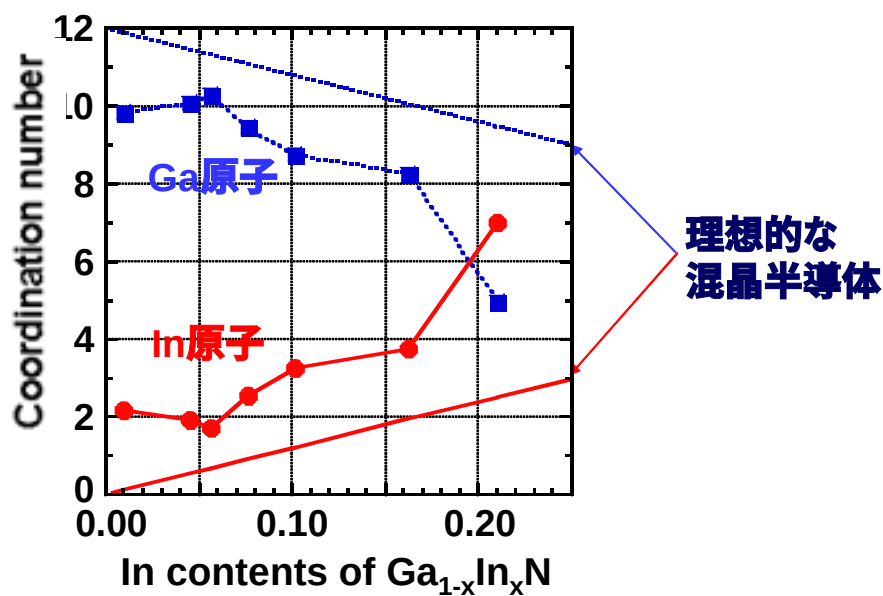


図 1 1 : $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶半導体中における In 原子の第二近接原子である In 及び Ga 原子の配位数の In 組成依存性

このことは、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶半導体低 In 組成領域においても、すでに In 原子の凝集が始まっていると考えられる。また、 $x=0.21$ においては、更に In 原子の配位数が増加していることから、In 原子の凝集がさらに加速され、結晶性が低下していることを示しているものと考えられる。

3.4 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 量子井戸 [23]

実際の GaN 系半導体レーザや LED の発光層には、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 量子井戸構造が使われていることから、この結晶性が直接測定できることが重要である。ただし、この量子井戸構造において、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 井戸層の厚さは $d=2\text{-}3\text{nm}$ 程度であり、またその組成も 10%程度であることから、XAFS 測定を行うためには、十分に測定感度を上げる必要がある。そこで、試料として、MOCVD 法で作製したサファイア基板上の単一量子井戸（井戸幅 $d=3\text{nm}$ 、In 組成 $x=0.08$ ）を用意し、この試料に対して、19 素子の Ge 半導体検出を用いた蛍光 XAFS 測定を行った。その結果得られた、XAFS スペクトルを図 1 2 に示した。 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 薄膜試料と同様に、In 原子の K 殻吸収端（ $E=29.5\text{keV}$ ）より高エネルギー側に、非常に明瞭な XAFS 振動が観測された。このことは、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 単一量子井戸のように、非常に In 原子濃度が希薄な試料であっても、SPRING-8 の放射光を用いることで、評価に十分耐えうるような XAFS 測定が可能であることを実証できた。したがって、今後は、実際のデバイスに用いているような、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 量子井戸構造における In 原子近傍の局所構造を XAFS 測定により求めながら、その光物性との相関関係を調べていきたい。

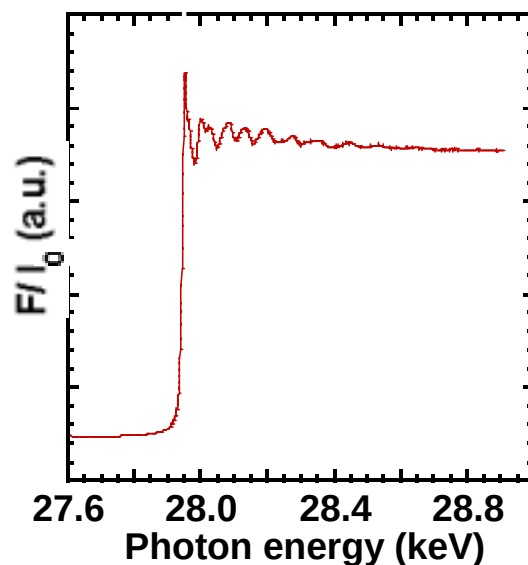


図 1 2 : $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 単一量子井戸発光層における In 原子 K 殻の XAFS スペクトル [23]

4. まとめ

InN, GaN, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ における In 原子及び Ga 原子近傍の局所構造を SPring-8 の放射光を使った XAFS 測定で求める試みを行った。試料の構造に応じて、単一素子及び多素子の Ge 半導体検出器を用いた蛍光法や電子収量法を用いることで、解析に十分耐えうるような測定を行えることが確認できた。特に、実際のデバイスに用いられている単一量子井戸の発光層をも XAFS 法により解析可能であることは、デバイス特性との相関関係を調べることが可能であることを示唆している。

今回の XAFS 測定においては以下のような知見が得られた。InN 及び GaN の XAFS 測定からは、In 原子や Ga 原子近傍の局所構造は、理想構造に近いものであり、その微視的結晶性も高いものであることが確認された。特に、 $E_g=0.8\text{eV}$ 程度のバンドギャップエネルギーを有する InN の局所構造が、理想的な六方晶 InN に近いことが確認でき、InN の本来のバンドギャップエネルギーが $E_g \leq 0.8\text{eV}$ であることを支持する 1 つの実験結果となった。また、XAFS 測定からは、物性値として、

$$\begin{aligned} \text{InN 中の原子間距離は、} & d_{\text{In-N}}=0.214\text{nm}, & d_{\text{In-In}}=0.353\text{nm} \\ \text{GaN 中の原子間距離は、} & d_{\text{Ga-N}}=0.195\text{nm}, & d_{\text{Ga-Ga}}=0.319\text{nm} \end{aligned}$$

と求めることができた。

一方、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の XAFS 測定からは、試料中の Ga-N、In-N の原子間距離は、2 元系の GaN や InN の値を維持しており、X 線回折で測定できるユニットセルのような格子定数の変動は、ボンド角の変動によるものが大きいということが確認された。また、同時に、 $x=0.01-0.16$ のような低 In 組成 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ においても、In 原子の凝集が始まっていると考えられる。 $x=0.21$ においては、この現象がさらに加速されて、結晶性の低下が起きているようであり、その結果、In-N 原子間距離も大きく変化していると考えられる。

【参考文献】

- [1] I. Akasaki et al., Jpn.J.Appl.Phys. **34** (1995) L1517.
- [2] S. Nakamura et al., Jpn.J.Appl.Phys. **37** (1998) L309.
- [3] T. Tojyo et al., Jpn.J.Appl.Phys. **40** (2001) 3206.
- [4] T. Mukai et al., J.Phys. **13** (2001) 7089.
- [5] T. Matsuoka et al., Proc. Int. Symp.GaAs & Related Comp. (1989) 141.
- [6] T. Matsuoka et al., J. Electron. Mater. **21** (1992) 157.
- [7] A. Koukitsu et al., Jpn.J.Appl.Phys. **35** (1996) L1638.
- [8] S. Chichibu et al., Appl.Phys.Lett. **69** (1996) 4188.
- [9] Y. Narukawa et al., Phys. Rev. B **55** (1997) R1938.
- [10] A. Satake et al., Phys. Rev. B **57** (1998) R2041.
- [11] A. Yamaguchi et al., Ext. Abstr. SSDM, Tokyo (1994) 64.
- [12] A. Kaneta et al., Appl.Phys.Lett. **81** (2002) 4353.
- [13] T. Miyajima et al., phys. stat. sol. (b) **228** (2001) 395.
- [14] 宇田川康夫編、日本分光学会測定法シリーズ 26
“X 線吸収微細構造 XAFS の測定と解析”、学会出版センター
- [15] T.Miyajima et al., phys. (b) **234** (2002) 801.
- [16] K. Osamura et al., Solid State Commun. **11** (1972) 617.

- [17] T. Inushima et al., J.Cryst.Growth **227/228** (2001) 481.
- [18] V. Davydov et al., Phys.Stat.Sol. (b) **229** (2002) R1.
- [19] J. Wu et al., Appl.Phys.Lett. **80** (2002) 3967.
- [20] Y. Saito et al., Phys.Stat.Sol. (b) **234** (2001) 796.
- [21] T. Matsuoka et al., Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 1246.
- [22] Y. Saito et al., Jpn.J.Appl.Phys. **40** (2001) L91.
- [23] T. Miyajima et al., Phys.Stat.Sol. (b) **228** (2001) 45.
- [24] J.C. Mikkelsen et al.,Phys. Rev. Lett.**49** (1982) 1412
- [25] T. Saito et al., Phys. Rev. B **60** (1999) 1701.
- [26] N.J. Jeffs et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **512** (1998) 519.
- [27] T. Takayama et al., J. Appl. Phys. **88** (2000) 1104.