

希釈窒化物半導体におけるアニール効果の放射光を用いた
硬 X 線光電子分光法による研究
Analysis on the annealing effect of dilute nitride semiconductors
using hard x-ray photoelectron spectroscopy

石川 史太郎, 冬野 聡, 近藤 正彦
Fumitaro Ishikawa, Satoshi Fuyuno, Masahiko Kondow

大阪大学大学院工学研究科
Graduate school of Engineering, Osaka University

硬 X 線光電子分光(HAX-PES)を用い、希釈窒化物半導体 GaInNAs の元素結合状態について検討を行った。また、それら結合状態の熱処理効果についても検討を行った。試料表面より、14 nm 深部に埋め込まれた GaInNAs 層からの信号を観測することで、GaInNAs バルク情報が支配的なスペクトルの観測に成功した。観測された In の内殻ピークは、熱処理によるエネルギーシフトが観測され、それは結合エネルギーを減少させるものだった。構成割合数%と、検出限界に近い N1s 周辺スペクトルについても、観測に成功した。N1s スペクトルについても熱処理によるピーク形状、位置の変化が見られ、In-N 元素結合が増加した可能性が示唆された。

キーワード： 希釈窒化物半導体、HAXPES、結晶成長、欠陥、熱処理

背景と研究目的：

希釈窒化物半導体は、GaAs や InP といった III-V 族化合物半導体に、数%の窒素(N)を添加した半導体結晶である。数%という、極少量の N 添加によって、結晶の収縮に加え、特異なエネルギーバンド構造の変化が発生し、それに伴う発光波長の異常な長波長化が引き起こされる。この従来にないバンド構造の可変性から、同材料系は、新材料太陽電池や通信用レーザ等の次世代半導体デバイス材料として期待されている。非混和性の強い材料が混在する同結晶の成長は、高温成長では結晶相分離が発生するため、低温成長が必要になる。しかしながら低温成長では、成長直後は多くの欠陥を含有しており、その欠陥抑制に熱処理（アニール）が必要となる。[1,2]このアニールは、発光強度の大幅な改善に加え、発光波長の短波長化を発生させることが知られている。これまで、アニールによる短波長化の説明として代表的なものは、原子周辺の III 族原子の再配列を原因とする説である。[3] 例えば GaInNAs の場合では、N 原子周辺に Ga₃In1N といった原子配列が多くなることが予測されている。しかしながら、議論の終結を得ておらず、Ga、In 両方の原子配列を実際に測定した報告から実証された例はない。

以上より、GaInNAs 結晶中の N 原子の結合状態について詳細な検討を行うため、本研究では、従来報告の無い硬 X 線光電子分光を用いて、希釈窒化物半導体構成元素の結合状態を調べていく。以って同結晶における、アニール時の N 周辺結晶構造について詳細な検討を行い、発光強度の改善、および、発光波長短波長化との相関を明らかにすることを目的として、研究を行った。

実験：

硬 X 線光電子分光(HAX-PES)を用い、希釈窒化物半導体のバルク状態について検討を行った。最も主要な試料は、表面から 15nm 内部に埋め込まれた GaInNAs 量子井戸構造である。GaAs 層の下に埋められた GaInNAs 層の分析を行う必要があるが、通常の実験室光源を用いた XPS では分析深さはせいぜい数 nm であり、GaInNAs 層の分析を非破壊で行うことは困難である。よって分析深さが 20 nm 程度ある HAXPES による分析を行った。さ

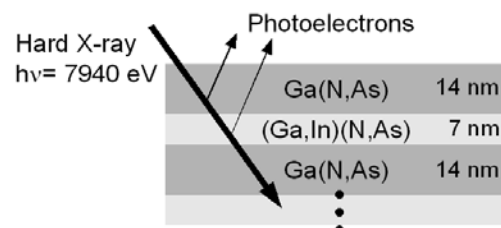


図1 実験概要

らに、熱処理前後の同試料を比較検討することで、構成元素の結合状態について検討を行った。図1に実験の概要を示す。 $\text{Ga}_{1.0}\text{N}_{0.008}\text{As}_{0.992}$ (14 nm)/ $\text{Ga}_{0.74}\text{In}_{0.36}\text{N}_{0.045}\text{As}_{0.955}$ (7 nm)を10周期繰り返した積層構造となっている。[4] 従って、表面から14nmの位置に埋め込まれたGaInNAs層の信号を観測できれば、そのInおよびNからの情報は、表面に影響されない内部の情報が得られていると考えられる。熱処理は、高速加熱処理(Rapid thermal annealing: RTA)を、窒素雰囲気中において1分間、700°Cで行った。この処理により、光学特性が劇的に改善し、成長直後では観測できなかった室温フォトルミネッセンス発光が、良好に観測できるようになることをこれまでに確認している。[4]従って本研究では、この熱処理による発光特性の改善を、元素結合状態から解明することを目指す。HAX-PESは、入射X線の入射角が 10° 、光電子の取り出し角が 80° で行った。

結果および考察：

図2は、In3d周辺スペクトルである。In元素はGaInNAs層にしか存在しないため、このスペクトルはGaInNAs層の情報を選択的に観測している。同スペクトルは、熱処理前後で、明確にピーク位置の変化が観測され、熱処理によってその結合エネルギーは減少した。これらの結果を踏まえると、N元素周辺での熱処理による結合状態の変化が考えられ、さらに、その変化はIn元素の結合エネルギーを減少させる方向に働くことが示唆された。この結果は、前述のフォトルミネッセンス発光特性の改善に対して、In元素周辺の結合状態が寄与している可能性が考えられる。詳細な現象の理解のためには、以降、これらの結果に対してより進んだ理論検討を加え、GaInNAs結晶中の元素電子状態について明らかにしていく。図3は、今回得られたN1s周辺スペクトルである。およそ50回程程度のスペクトルを積算することで、従来不可能であったスペクトルの観測に成功した。さらに、アニール前後で、398 eVおよび400eV付近で観測されたピークの、形状、位置の変化が見られた。試料最上部のGaAs層における窒素の影響が考えられるが、単層のGaAs層におけるHXPES測定では、熱処理前後で構成元素のGaやAsにおけるピークの明確な変化は得られなかった。従って今回得られた結果は、GaInNAs量子井戸層中のN元素における、N周辺の結合状態が変化していることを示していると考えられる。前述のIn3d付近の結果に、ここで得られたN周辺の情報を加えて考察を進めることで、特に多く議論のあるIn-N結合の状態について情報が得られると考えられる。[3]従来はX線吸収微細構造測定によってのみこれら結合状態の解析がなされてきたが、今回得られたスペクトルを詳細に解析することで、従来の議論を補完し、新たな知見が得られるものと考えられる。

今後の課題：

今回は、およそ半日の積算を行うことで、図1に示すN1s周辺スペクトルの観測に成功した。窒素周辺の結合状態の解析に重点を置く本研究において、非常に貴重な結果を得ることが出来た。しかしながら同スペクトルに置いても、他のスペクトルと比較すると、元素の絶対量の小ささもあり、S/N比の良好なスペクトルとは言い難く、可能であればさらなるスペクトルノイズの減少により、より詳細な検討が遂行できることが望ましい。

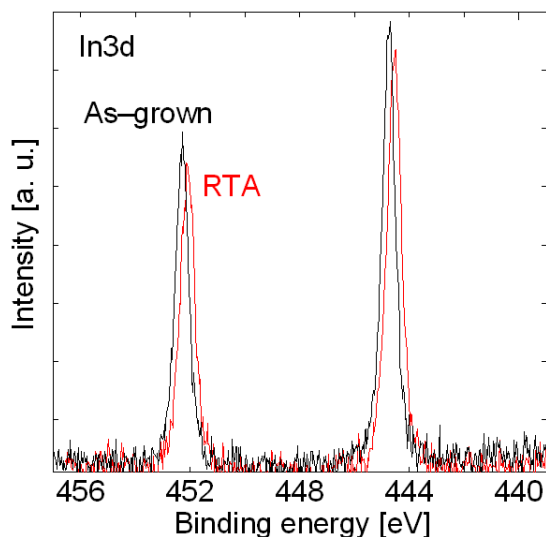


図2 In3d周辺スペクトル

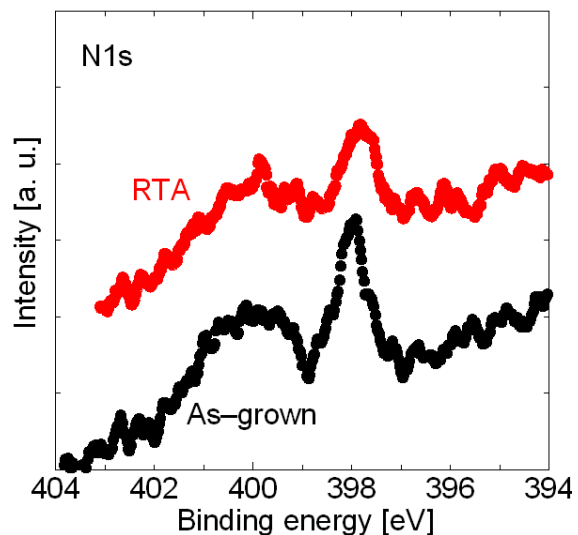


図3 N1s周辺スペクトル

参考文献：

- [1] L. Grenouillet, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, P. Gilet, P. Ballet, P. Duvaut, G. Rolland, and A. Million, J. Appl. Phys. 91, 5902 (2002).
- [2] S. G. Spruytte, C. W. Coldren, J. S. Harris¹, W. Wampler, P. Krispin, K. Ploog, and M. C. Larson, J. Appl. Phys. 89, 4401 (2001).
- [3] V. Lordi, V. Gambin, S. Friedrich, T. Funk, T. Takizawa, K. Uno, and J. S. Harris, Phys. Rev. Lett. 90, 145505 (2003).
- [4] F. Ishikawa, M. H^oricke, U. Jahn, A. Trampert, and K. H. Ploog, Appl. Phys. Lett. 88, 191115 (2006).