産業界で活躍する結晶学(7)

異常分散X線回折を利用した GaN結晶の極性評価

日本女子大学理学部 秋本晃一

Koichi AKIMOTO: Polarity Determination of GaN Thin Films by Anomalous X-Ray Diffraction

Recently, the wide bandgap semiconductor GaN and its alloys have been interested because of their superb properties for the fabrication of blue- or ultraviolet-light emitting devices. There is much interest in growth mechanism and the reduction of defects. The reported crystallographic structure of the GaN film is usually wurtzite or zinc blend type. Because the most common growth direction of the GaN film is normal to the {0001} plane of the wurtzite structure, it is very important to determine the polarity of the film. We determined the polarity of the GaN thin films grown on sapphire substrates by using anomalous X-ray diffraction techniques.

1. はじめに

2014年のノーベル物理学賞は、「高輝度・低消費電力白色光源を可能とした高効率青色LEDの発明」に対して、赤崎勇先生、天野浩先生、中村修二先生が受賞された。青色LED用半導体材料であるGaNは室温においてバンドギャップが約3.4 eVで、堅牢かつ化学的にも安定であることから、青色、紫色域のLEDや半導体レーザーに応用されている。青色LEDは高輝度、低消費電力、長寿命などの優れた性能により、液晶バックライトや照明器具などに革命をもたらした。また、窒化物半導体は高速、高耐圧、低消費電力のパワー半導体としても環境技術の主役として、家電、自動車、電車、電力網などへの応用が期待されており、現在世界中で精力的に開発が行われている。

本稿では、このGaNの研究開発の初期から問題であったGaNの極性判別について述べる。GaN薄膜の成長はその手法や微妙な条件の違いによって、その極性も変わると予想される。そこで極性判別にはこれまでに収束電子線回折^{1),2)}、ケミカルエッチング³⁾、イオンチャンネルリング²⁾、X線定在波法^{4),5)}など、さまざまな方法が試みられている。最近では、光電子回折法による方法も報告されている。⁶⁾ A. R. Smithら^{7),8)}はGaNの表面再構成構造に基づいて極性判別を行っている。なお、表面再構成構造についてはその後の研究で不純物の影響についても論じられている。⁹⁾

一般的にX線回折ではフリーデルの法則のために、中心対称性のない結晶についてX線回折実験を行っても

表裏で回折強度に違いは現れないが、入射X線の波長が構成原子の吸収端の波長に近いときには異常分散効果^{10),11)}が現れ、極性結晶の裏面と表面からの回折強度に違いが生じ、極性を判別できる。この異常分散効果を利用し極性判別を初めて行ったのは西川ら¹²⁾で、ZnS結晶の極性を判別した。本研究ではこの極性判別法をGaNについて行った。¹³⁾

2. 異常分散効果を利用した結晶の極性判別

異常分散はX線の振動数が原子の吸収端の振動数に近いときに起こり、屈折率や散乱能が大きく変化する。このような現象は共鳴効果によるもので、それに伴う散乱が異常散乱である。異常分散を扱うとき、原子散乱因子は

$$f = f^0 + f' + if'' \quad (1)$$

の形の複素数になる。(1)式において $f' + if''$ は異常分散項と呼ばれる。図1に示すように異常分散項の実数部 f' は共鳴波長付近で明確な波長依存性を示し、虚数部 f'' は波長が吸収端の長波長側と短波長側で大きく異なっている。なお、本研究では異常分散項 f' 、 f'' の値は参考文献¹⁴⁾の値を採用した。

フリーデルの法則によると極性結晶について回折実験を行っても、回折現象自身は常に結晶が対称中心をもつように現れる。しかし、X線の散乱に際して原子の位置に関係する以外の位相差が原子についてそれぞれ固有に生ずるときはフリーデルの法則が破れる。具体的には異常分散効果が生じ、原子散乱因子が(1)式のような

図1 Ga原子のK吸収端付近での異常分散。(Anomalous X-ray dispersion effects are appeared near Ga-K edge energy.)

複素数の形で表される場合に、散乱において各吸収端固有の位相のずれが現れ、その結果フリーデルの法則が破れる。そのため、中心対称性を欠いた結晶について回折実験を行うとき、結晶を構成する原子の吸収端近くの波長の入射X線を選択すれば、結晶の表側と裏側で反射強度に違いが生じ、極性判別を行うことができることになる。この異常分散効果を用いて極性結晶の極性を世界で初めて判定したのは西川ら¹²⁾で、このときZnS結晶の極性を判別した。この方法については参考文献15)で詳しく述べられている。

3. c面のGaN結晶の極性判別

これまでに多くの研究開発がなされているGaN結晶はウルツァイト構造をもつc面((0001)面)の薄膜結晶である。GaN結晶の極性についての模式図を図2に示す。図2に示される基板はこれまで主にサファイアが用いられてきたが、最近ではGaN結晶そのものを基板にすることも可能になってきた。図2aはGa極性面を示し、図2bはN極性面を示している。本稿では、図2aのGa極性面を(0001)面とし、図2bのN極性面を(000 $\bar{1}$)面とした。本研究の目的はこれらの区別である。

回折強度の計算例として、ウルツァイト構造のc面のGaNの(0002)面の反射強度のGaのK吸収端の波長に対する極性(裏表)による違いを図3aに示す。ウルツァイト構造のc面のGaNの極性を最も簡単に判定するには、表面側からの0002反射と基板側からの000 $\bar{2}$ 反射の回折強度を測定することだが、実際には基板があるために回折強度を比較することが困難な場合が多い。したがって、表面側から得られる回折強度のみで極性判別する必要がある。本研究では(10 $\bar{1}$ 1)面の測定も行った。(10 $\bar{1}$ 1)面の反射強度のGaのK吸収端の波長に対する極性(裏表)による違いを図3bに示す。

(0002)面、(10 $\bar{1}$ 1)面それぞれの回折強度の計算値を

図2 ウルツァイト構造をもつ薄膜GaN結晶。(A GaN thin film having wurtzite structure grown on a substrate (a) for Ga polarity and (b) for N polarity.)

図3 (0002)面と(10 $\bar{1}$ 1)面の回折強度の入射X線波長依存性(計算値)。(Calculated diffraction intensities for (a) (0002) plane and (b) (10 $\bar{1}$ 1) plane are shown as a function of the incident X-ray wavelength.)

示した図3の低波長側をみると、0002反射強度のプロファイルは000 $\bar{2}$ 反射強度のプロファイルの下側にきているのに対し、10 $\bar{1}$ 1反射強度のプロファイルは $\bar{1}01\bar{1}$ 反射強度のプロファイルの上側にきており、(0002)面と(10 $\bar{1}$ 1)面のプロファイルは逆になっているという特徴をもつ。これは図4に示されるようにGa極性をもつ場合、(0002)面に関してGa原子がN原子よりも表面側にあるのに対し、(10 $\bar{1}$ 1)面ではN原子がGa原子よりも表面側にある構造だからである。本研究では、(0002)面の回折強度を(10 $\bar{1}$ 1)面の回折強度で割り、強度比をとることで、極性判別を試みた。図5に強度比の計算結果を

図4 Ga極性をもつウルツァイト構造のGaN. (A wurtzite GaN thin film having Ga polarity grown on a substrate.)

図5 吸収補正がない場合の強度比の入射X線波長依存性 (計算値). (Calculated diffraction intensity ratio between 0002 reflection and $10\bar{1}1$ reflection. Absorption effects were not included. The solid lines are for Ga-polarity and the dashed lines are for N-polarity.)

示す. なお, この計算では試料内のX線の吸収は考慮していない. 波長の短波長側でGa極性のときとN極性のときの違いがより大きく現れている. 特にGaのK吸収端 ($\lambda = 1.1958 \text{ \AA}$) 付近ではその違いは顕著である. このように $(10\bar{1}1)$ 面と (0002) 面を選択すれば, 試料を片側からのみの測定で, 極性を判別することができる. また, $(10\bar{1}1)$ 面は (0002) 面とブラッグ角が近く, 回折強度も大きいので容易に測定することができる.

なお, GaNの極性とは (0002) 格子面に対してのGa原子層とN原子層の上下の問題であって, どちらの原子で表面が終端されているかは別の問題である. 異常分散X線回折法では極性は評価できるが, 表面の終端原子は評価できない.

4. 実験方法

実験は, 入射X線の波長を自由に選択できることが必要であるためシンクロトン放射光を用いて, 高エネルギー

図6 実験配置. (The schematic view of the experimental arrangement.)

ギー加速器研究機構のフォトンファクトリー BL-9Cで行った. 図6に実験装置の配置を示す. シンクロトン放射光の白色X線はSi(111)二結晶分光器により単色化される. 結晶の配置はGaのK吸収端の波長 $1.1958 \text{ \AA}$ が得られるように設定し, 入射X線の波長はNiのK吸収端で補正した. イオンチェンバーで入射強度をモニターした後, X線は試料に入る. 回折されたX線は $14 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ のスリットを通し, NaIシンチレーション計数管で検出した.

実験手順は試料をゴニオメータ上に置き, Si(111)二結晶分光器により波長を設定した後 $10\bar{1}1$ 反射について回折強度曲線を取り, 波長を変え再び回折強度曲線をとる. この繰り返しをGaのK吸収端をはさんだ波長30点について行い, 回折強度の入射X線波長依存性を調べた. $10\bar{1}1$ 反射を測定した後, 同様に 0002 反射について回折強度の入射X線波長依存性を調べた. $(10\bar{1}1)$ 面は等価な面が6つあるため ϕ 軸により1つの面を選択し, χ 軸により試料表面と測定面の傾きを調整し, 2θ 軸によりシンチレーション計数管の位置を設定した. また, 回折強度曲線は ω 軸により試料をブラッグ角まわりで回転させて測定した. 0002 反射を測定する際, 試料の異方性を考慮に入れ ϕ 軸は $10\bar{1}1$ 反射を測定したときの角度と同じ角度に設定した.

5. 実験結果と解析

本稿ではハイドライド気相成長法 (HVPE法), 有機金属気相成長法 (MOVPE法), 分子線結晶成長法 (MBE法) を用いて作製されたさまざまな試料について異常分散X線回折法により極性判別を行った結果について報告する. 試料はいずれもc面のGaN結晶である.

5.1 両面試料

はじめに本稿で紹介する異常分散を用いた極性判別法がGaNに適用できるかを両面が測定可能な比較的厚い試料 (以下, 両面試料と呼ぶ) を用いて実験を行った. 両面試料 (成長の表面側を試料omote, 裏面側を試料uraとする) はハイドライド気相成長法 (HVPE) により作製されたものである. これはサファイア基板上にMOVPEによりGaNを成長させたうえで, SiO_2 のパター

図7 試料omoteの強度比の入射X線波長依存性。(Experimental X-ray wavelength dependence of intensity ratio for the growth surface side of the sample.) 図5と比較するとGa極性と判別できる。

図9 試料MBE(GaN)の強度比の入射X線波長依存性。(Experimental X-ray wavelength dependence of intensity ratio for the MBE grown sample with a GaN buffer layer.) 図5と比較するとN極性と判別できる。

図8 試料uraの強度比の入射X線波長依存性。(Experimental X-ray wavelength dependence of intensity ratio for the back side of the growth surface of the sample.) 図5と比較するとN極性と判別できる。

図10 試料MBE(AlN)の強度比の入射X線波長依存性。(Experimental X-ray wavelength dependence of intensity ratio for the MBE grown sample with an AlN buffer layer.) 図5と比較するとGa極性と判別できる。

ンを使ってさらにGaNを選択成長させることで作製されている。¹⁶⁾ 現在、この方法は厚い試料さらにはGaN基板を作製するのに用いられている。膜厚は30～50 μmであるが必ずしも平坦な試料ではない。

試料omote、試料uraの強度比の入射X線波長依存性をそれぞれ図7と図8に示す。以後の異常分散X線回折法についてのグラフは長波長側で強度が1になるように規格化してある。図7と図8を比較すると試料omote、試料uraに明らかに違いがみられ、異常分散X線回折法による極性判別が可能であることがわかる。

次に強度比のグラフから極性判別を行う。図7と図8において長波長側の強度と短波長側の強度に着目すると、実験値のグラフ図7、図8の短波長側の強度は、計算値の図5の短波長側におけるGa面、N面のいずれの場合の強度よりも大きくなっている。このため、同一試料の長波長側の強度と短波長側の強度の大きさを比較することのみでは極性判別を行うことはできない。そこで、吸収端近くの変化をみることで極性判別を行った。吸収端近くを見ると図8ではピークが現れ、図7ではピークが現れていない。これはGa極性面とN極性面の違いが、

吸収端近くで最も強調される結果により起こるためであると考えられる。計算結果の図5と比較すると、吸収端近くでピークが現れる場合はN極性面、ピークが現れない場合はGa極性面であると判別できる。この方法に従うと試料omoteはGa極性、試料uraはN極性をもっていると判別できた。

5.2 MBE試料

分子線結晶成長法(MBE法)により作られた試料については、成長初期のバッファ層(核生成層)として、AlNバッファ層を用いるか、GaNバッファ層を用いるかによって極性を制御できることが報告されている。¹⁷⁾ 試料MBE(AlN)、試料MBE(GaN)はAlN、GaNの核生成層を用いて分子線結晶成長法(MBE)により作製されたものである。その成長手法はサファイア基板を窒化させた後、核生成層としてそれぞれAlNを250 ÅとGaNを成長させ、その後にGaNバッファ層を2500 Å成長させ、最後にGaNエピタキシャル層をMBEにより成長させたものである。¹⁸⁾ GaN薄膜の全体の膜厚は1 μmである。

強度比の入射X線波長依存性をそれぞれ図9と図10に示す。計算結果の図5と比較し、吸収端近くでピーク

図11 MOVPE法で作製した試料(膜厚2 μm)の強度比の入射X線波長依存性。(Experimental X-ray wavelength dependence of intensity ratio for the 2 μm thick MOVPE grown sample.)

図12 MOVPE法で作製した試料(膜厚2.8 μm)の強度比の入射X線波長依存性。(Experimental X-ray wavelength dependence of intensity ratio for the 2.8 μm thick MOVPE grown sample.)

が現れる場合はN極性面, ピークが現れない場合はGa極性面であると判別できるので, 試料MBE (GaN) はN極性, 試料MBE (AlN) はGa極性であると判別できた. この結果はPiquetteらの結果¹⁷⁾と一致する.

5.3 MOVPE試料

次に, 有機金属気相成長法(MOVPE法)により, サファイア基板上にAlNバッファ層を堆積し, GaNをエピタキシャル成長させた試料についての実験結果を図11と図12に示す. 図11の試料の膜厚は2 μm であり, 図12の試料の膜厚は2.8 μm である.

これらの実験結果を図5の計算結果と比較すると, MOVPE法で作製した試料はどちらもGa極性をもつと判別できる.

5.4 吸収効果の補正

これまでの極性判別では, 吸収端近傍で強度比にピークが現れるか現れないかで極性を判定した. これは吸収端をはさんだ長波長側の強度と短波長側の強度の大小の比較では計算値と実験値が異なり, 極性を判定できないためであった. そこで, この違いを測定面によるX線の吸収の違いによって生じるものと考え, この吸収の効

図13 膜厚1 μm の試料の計算値および試料MBE (AlN)の強度比の入射X線波長依存性。(Experimental X-ray wavelength dependence of intensity ratio for the MBE grown sample with a AlN buffer layer and calculated results (1 μm) for both polarities.)

図14 膜厚1 μm の試料の計算値および試料MBE (GaN)の強度比の入射X線波長依存性。(Experimental X-ray wavelength dependence of intensity ratio for the MBE grown sample with a GaN buffer layer and calculated results (1 μm) for both polarities.)

図15 膜厚2 μm の試料の計算値およびMOVPE試料(膜厚2 μm)の強度比の入射X線波長依存性。(Experimental X-ray wavelength dependence of intensity ratio for the 2 μm thick MOVPE grown sample and calculated results (2 μm) for both polarities.)

果を取り入れることを行った. 実験に対応させて, 吸収端の短波長側の0002反射強度を10 $\bar{1}$ 1反射強度で割った強度比を膜厚の関数として実験的に求めることを試みた. 約10個の試料の測定から, 薄膜の膜厚が0.5 ~ 3 μm に対して有効な経験式を得た. この経験式を使ってこれまで測定した試料について, それぞれの膜厚におけるGa極性の場合とN極性の場合の計算値と, 強度比の実験値を図13~図16に示した. 図13と図14の試料は, 極性は異なるが同じ膜厚であり, この経験式を使った方法

図16 膜厚2.8 μm の試料の計算値およびMOVPE試料(膜厚2.8 μm)の強度比の入射X線波長依存性。(Experimental X-ray wavelength dependence of intensity ratio for the 2.8 μm thick MOVPE grown sample and calculated results (2.8 μm) for both polarities.)

が妥当であることを示していると考えられる。

この結果, どの試料についても明確に極性が判別できることがわかる。さらに, Ga極性面とN極性面が混在する試料についてもその割合を明らかにできる可能性がある。

本研究が, その後のGaN薄膜の高品質化の研究にどの程度寄与できたかは不明であるが, 設計どおりの極性ができていることにいささかの疑念をもつことなくその後の研究が進められたのであれば望外の喜びである。試料を提供していただいた, 赤崎 勇先生, 中村修二先生, 碓井 彰氏ほか諸先生方に感謝いたします。本稿は小山貴之君の名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻の修士論文「異常分散X線回折法によるGaN薄膜の極性研究」(平成12年3月)による。

文 献

- 1) F. A. Ponce, D. P. Bour and J. W. Steeds: *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3372 (1996).
- 2) B. Daudin, J. L. Rouviere and M. Arlery: *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2480 (1996).
- 3) M. Seelmann-Eggebert, J. L. Weyher, H. Obloh, H. Zimmermann, A. Rar and S. Porowski: *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2635 (1997).
- 4) A. Kazimirov, G. Scherb, J. Zegenhagen, T. -L. Lee, M. J. Bedzyk, M. K. Kelly, H. Angerer and O. Ambacher: *J. Appl. Phys.* **84**, 1703 (1998).
- 5) T. Yasoshima, T. Koyama, K. Akimoto, A. Ichimiya, C. Sasaoka and A. Usui: Proc. of 2nd ISBLLED, Chiba, 620 (1998).
- 6) O. Romanyuk, P. Jiříček, T. Paskova, I. Bielloshapka and I. Bartoš: *Appl. Phys. Lett.* **103**, 091601 (2013).
- 7) A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, M. -S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer and J. E. Northrup: *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2114 (1998).
- 8) A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, J. Neugebauer and J. E. Northrup: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3934 (1997).
- 9) V. Ramachandran, C. D. Lee, R. M. Feenstra, A. R. Smith, J. E. Northrup and D. W. Greve: *J. Cryst. Growth* **209**, 355 (2000).
- 10) 菊田惺志: 「X線散乱と放射光科学 基礎編」, 東京大学出版会 (2011).
- 11) 三宅静雄: 「X線の回折」, 朝倉書店 (1969).
- 12) S. Nishikawa and K. Matsukawa: *Proc. Imp. Acad. Japan* **4**, 96 (1928).
- 13) 小山貴之, 秋本晃一, 一宮彪彦, 砂川春夫, 碓井 彰, P. I. Cohen: 平成11年度日本結晶学会年会, B104 (1999).
- 14) S. Sasaki: KEK Report 88-14 (1989).
- 15) D. Coster, K. S. Knol and J. A. Prins: *Z. Phys.* **63**, 345 (1930).
- 16) A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai and A. A. Yamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L899 (1997).
- 17) E. C. Piquette, P. M. Bridger, Z. Z. Bandic and T. C. McGill: *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 1241 (1999).
- 18) R. Held, D. E. Crawford, A. M. Johnston, A. M. Dabiran and P. I. Cohen: *Surf. Rev. Lett.* **5**, 913 (1998).

プロフィール

秋本晃一 Koichi AKIMOTO
日本女子大学理学部数物科学科
Japan Women's University, Faculty of Science,
Department of Mathematical and Physical Sciences
〒112-8681 東京都文京区目白台2-8-1
2-8-1 Mejirodai, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8681, Japan
TEL. 03-5981-3607, FAX. 03-5981-3607
e-mail: akimotok@fc.jwu.ac.jp
最終学歴: 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻
専門分野: 表面界面物理