

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 7日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2012

課題番号：20360139

研究課題名（和文）

III-N-V半導体における原子緩和に関する研究

研究課題名（英文）

Study on atomic relaxation of III-N-V semiconductor

研究代表者

近藤 正彦（KONDOW MASAHIKO）

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90403170

研究成果の概要（和文）：

GaInNAs に代表される III-N-V 半導体は、半導体レーザー等の次世代半導体デバイスの基盤材料としての大きな可能性を内在している。熱処理（アニール）は III-N-V 化合物半導体の光学特性改善に欠かせない技術として定着しているが、未だにその結晶に与える影響については未解明な部分が多い。本研究では、放射光施設を利用して、X 線吸収微細構造（XAFS）測定及び硬 X 線光電子分光（HXPES）の測定を行い、アニールが引き起こす III-N-V 半導体中の原子緩和について研究をおこなった。

研究成果の概要（英文）：

III-N-V semiconductors, such as GaInNAs, are material systems of interest showing prospects for the next generation optical devices such as laser diodes. Due to the requirement of low growth temperature, the as-grown samples of III-N-V semiconductors are known to contain a quantity of defects within the crystal. Post growth annealing is then a vital technique for its application to devices. However, the phenomena induced by annealing within the material system are still well not understood. We here employ large-scale synchrotron radiation facilities for the further investigation. X-ray absorption fine structure (XAFS) is a strong tool for the analysis of local atomic structure of materials. High-resolution hard X-ray photoelectron spectroscopy (HXPES) with the larger escape depth of photoelectrons as deep as several-tens nm facilitates non-destructive studies of bulk materials, nanoscale buried layers. Comparing the electrical status and bond configuration obtained by those, we analyze the annealing effect on the atomic relaxation of GaInNAs material system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2009年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2010年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2011年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：III-N-V 半導体

1. 研究開始当初の背景

近年の IT 社会の爆発的發展により、情報伝送の急速な高速化および大容量化が求められている。ユビキタス社会を実現するために端末の無線化が進行しているが、その裏側で光通信が高速・大容量伝送を支えており、光通信が今以上に重要な役割を果たすことに異論はない。

研究代表者は、現在光通信用半導体レーザのブレークスルー材料と考えられている GaInNAs (ガリウム・インジウム・窒素・ヒ素=ゲイナスと略称) という新しい半導体材料を提案・創造した。GaAs や GaInAs 等の III-N-V 半導体は従来の III-V 族混晶半導体の物性の枠を打破できるので、素子設計に極めて大きな自由度を与える。研究代表者の先導的業績により、III-N-V 半導体の研究は世界中で進展し、現在半導体研究の一分野となっている。研究代表者の GaInNAs 関連の論文引用数は合わせて 1700 件を越えている。

III-N-V 半導体の独特な物性は窒素原子の添加による。窒素原子の原子半径は他の III, V 元素と比べて著しく小さい。その為、窒素原子は近接する原子の位置を変化させて極局所的な歪を引き起こす。(原子サイズでの組成変調や原子位置の変動は、ショートレンジオーダーリングとか原子緩和とか呼ばれる。本研究では、以下、原子緩和と呼ぶ。) しかしながら、III-N-V 半導体の原子緩和に関する実験的な研究は少なく、未解明のまま残っている。

熱力学的に不/準安定な III-N-V 半導体の結晶成長は、相分離を抑制するため一般に低温で行われる。結晶の高品質化のためには、成長後の熱処理 (アニール) が有効である。GaInNAs においては、このアニール時にバンドギャップが増大し、短波長化 (ブルーシフト) する奇妙な現象が発生する。

この原因解明は、長波長帯半導体レーザの材料である GaInNAs にとって非常に重要である。図 1 に示す N 原子周りの III 族原子の配置の変化を原因とする説があり、単純で明解なため比較的広く受け入れられている。結晶成長時には N 原子は 4 個の Ga、つまり、0 個の In と結合するが、アニール時には拡散で移動してきた 3 個の In と結合する。この原子配置の変化によりバンドギャップがブルーシフトする。しかし、III-N-V 半導体の原子緩和に関する実験的な知見は不完全であり、最終結論を得るには至っていない。

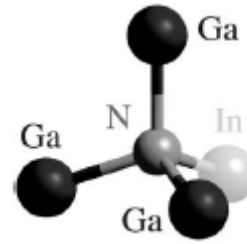


図 1 窒素周りの原子配置

2. 研究の目的

本研究では、GaInNAs 結晶のアニール時のバンドギャップのブルーシフトの原因を明らかにすることを最終目的とし、未だ解明されていない III-N-V 半導体の原子緩和を実験的に調べることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究は、従来に報告の無い、Ga-K 端近傍の X 線吸収微細構造 (XAFS) スペクトルを測定することで、アニールが原子配列に与える影響について考察することを軸に展開する。XAFS 法は、固体中のボンドの長さや結合角等を直接的に測定できる数少ない実験方法である。しかし、測定対象の元素の含有率 (組成) が小さい場合には、一般に測定が困難であり、測定方法に特別な工夫やノウハウが必要である。本研究では、この測定分野で第 1 人者である江村修一が研究分担する。江村達は、GaN:Cr 結晶中で組成が僅か 1% の Cr 元素の XAFS 測定に成功している。

GaInNAs の場合、N 組成が数% で上記 GaN:Cr の場合と同程度であるが、悪いことに軽元素である N 元素は X 線の吸収率が非常に小さく N 元素の XAFS 測定は不可能である。そのため、N 元素が結合する Ga 元素もしくは In 元素の XAFS 測定を行い、Ga-N ボンドあるいは In-N ボンドを調べなければならない。現在までに報告されている GaInNAs の XAFS 測定は全て In 元素について行われたものである。GaInNAs 中における In-N ボンドの数は非常に少ないので、良好な測定を行うことが困難である。GaInNAs 結晶中での Ga-N ボンド数は、混晶組成にも依存するが、In-N ボンドより 1 桁程度多く、より正確な XAFS 測定が期待できる。しかし、GaInNAs 結晶は GaAs ウエハ上にエピ成長されるので、Ga 元素の XAFS 測定では、GaInNAs 層からの情報は GaAs 基板ウエハの情報に埋もれてしまい観測できない。そこで本研究では、エピタキシャルリフトオフ手法を用いて特殊

試料を準備することで、GaAs基板の情報を含まない、GaInNAs Ga-K端のXAFS測定を試みる。

4. 研究成果

(1) エピタキシャルリフトオフ

エピタキシャルリフトオフ (Epitaxial Lift-Off : ELO) 法とは、AlAs とその他のAlを含まないGaAs 系材料との間のフッ酸に対するエッチングの選択性を利用し、AlAs 層の上に成長させた層を剥離させる手法である。本研究では、GaAs 基板からGaInNAs 成長層を剥離し、純粋な成長層のみの情報抽出を試みた。具体的には、

1. 成長表面にワックスを塗布する
2. 40 %HF に一日つけた状態で置いておく。その後取り出し、純水、アセトン、エタノールの順に洗浄する。
3. 板状のBN の上にワックスを塗布した面を下に置き、ホットプレートで120 °C に加熱する。
4. ワックスが充分溶けたのを確認した後充分冷まし、ワックスが固まった後に基板側を剥がす。

ワックス、BN ともにGa-K 吸収端近傍に吸収が現れない材料であるので、XAFS 測定には影響がない。

図2はELOしたGaAsについて、光学顕微鏡を用いて剥離表面を観察した様子である。表面は数mm 四方にわたり平坦性を保っている。放射光のスポット径は1 mm²程度以下なので、十分といえる。所々ひび割れ(クラック)が見られるが、これは塗布したワックスの塗りむらによって成長層がBN 板上でたわみ、それによって起きたものと考えられる。

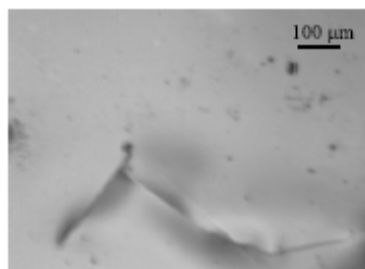


図2 ELOしたGaAs薄膜の光学顕微鏡像

この試料に透過法でGa-K 吸収端EXAFS 測定をおこなった。図3 (a) および(b) に得られた吸収スペクトルと抽出したEXAFS 振動を示す。吸収スペクトルは横軸が入射X 線のエネルギー、縦軸が吸収係数を示している。

EXAFS 振動は、波数 k を横軸とし縦軸は吸収スペクトルからバックグラウンドを差し引き、その値に k の3 乗で重み付けした結果を示している。

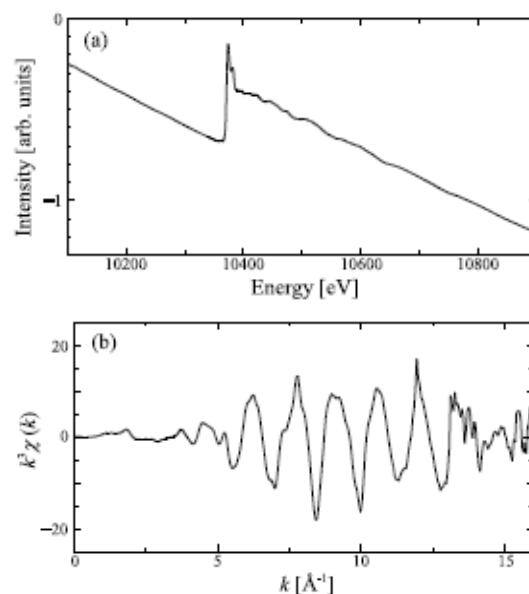


図3 吸収スペクトル(a)と抽出したEXAFS 振動(b)

図4は、得られたEXAFS 振動を $k_{min} = 2.5 \sim k_{max} = 16$ の範囲でフーリエ変換する事で得られたGa 原子周りの動径分布関数を示している。横軸はGa 原子からの距離(ただし位相シフトを含む)、縦軸はフーリエ変換強度を示している。

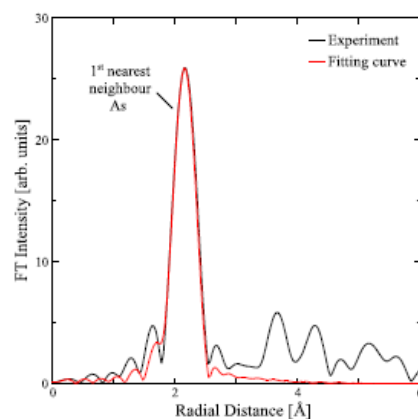


図4 Ga 原子周りの動径分布関数

得られたGa 原子周りの動径分布関数から、第一近接As 原子に由来するピークについて、カーブフィッティングによりGa-As ボンド長を求めた。フィッティングにより得られた動径は2.46 Åで、文献値のGa-As

ボンド長2.464Åと一致している。この結果から、リフトオフした試料で問題なくXAFS測定を行うことができることがわかった。

次に、蛍光法でEXAFS測定を行った。Ga-Asボンド長は2.46Åと求まり、蛍光法においてもELO試料のGa-K吸収端XAFS測定は正確に行われていることがわかった。

(2) GaInNAsのXAFS測定

以上により、ELO試料によるGa-K吸収端XAFS測定は可能であるとわかった。そこで次に、GaInNAs試料のELOおよびGa-K吸収端EXAFS測定を行った。EXAFS測定を行うには、透過法では数 μm 、蛍光法では数十から100nm程度の比較的厚膜のGaInNAsを成長させなければならない。

良質なGaInNAs層を厚く成長させることは、一般に困難である。今回の測定では、GaInNAsを200nmの薄膜として、蛍光法でXAFSの測定を行った。GaInNAsの組成は、GaAs基板に格子整合させるために、Inを6%、Nを2.5%とした。

また、アニールの影響を調べるために、試料を半分に分割して一方を結晶成長チャンバー内でAs雰囲気中で600°Cで30分間アニールを行った。

図5に、Ga原子周りの動径分布関数を示す。黒い曲線がアニール前、赤い曲線がアニール後のデータである。主ピークは、Ga-As結合に起因するものである。残念ながら期待したGa-N結合に起因するピークは、窒素の低い感度により、観測できなかった。

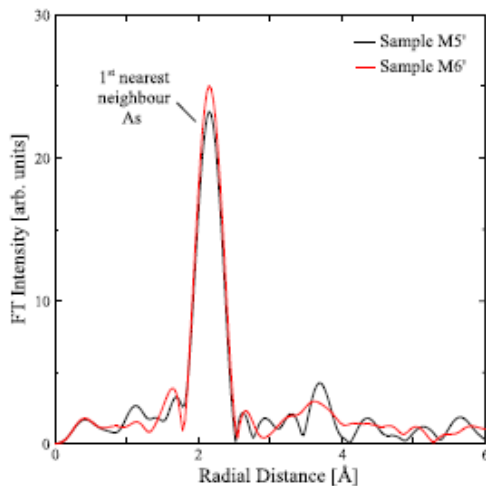


図5 Ga原子周りの動径分布関数
黒線：アニール前のGaInNAs、
赤線：アニール後のGaInNAs

アニールによるGa-As結合長の変化は観測

されなかったが、アニール後に第一近接のAsに対応するピークの強度が増加しているのがわかる。動径分布関数の強度は配位数に対応するので、Ga-As結合量の増加がアニールによって起きているといえる。アニール前の試料に対して、データのカーブフィッティングにより求めた配位数は3.90であった。Ga原子周りにAsが3.90/4つまり97.5%存在することになる。これはN組成2.5%とよく一致する。つまり、N原子はランダムに存在しAsと結合していると言える。アニール後の試料に対する配位数は、3.95となり、Ga原子周りのAsは98.75%に増加している。その分Ga-N結合が、約半分減少したと考えることができる。しかし、本測定はノイズの影響も大きく、定量的な議論をすることは危険でもある。

上記の議論を補完するために、In原子周りの動径分布関数を調べた。しかしながら、上記の試料ではIn組成が小さくて、良好な測定ができなかった。そこで、In組成の大きなGaInNAs試料を用意した。伸長歪のGaInAs(膜厚14nm、N組成0.8%)と圧縮歪のGaInNAs(膜厚7nm、In組成36%、N組成4.5%)を相互に積層した超格子構造である。図6に、In原子周りの動径分布関数を示す。黒い曲線がアニール前、赤い曲線がアニール後のデータである。主ピークは、In-As結合に起因するものである。In-N結合に起因するピークは、観測できなかった。同図より、アニールによりIn-As結合が減少していることが分かる。

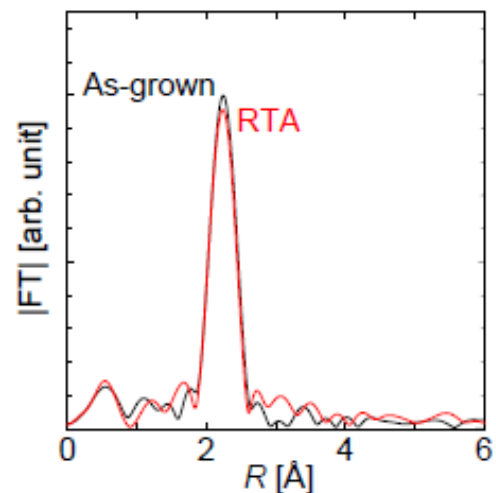


図6 In原子周りの動径分布関数
黒線：アニール前のGaInNAs、
赤線：アニール後のGaInNAs

図5と図6の結果は、アニールの効果が反対方向に作用していることを示しており、測定の実験誤差ではないことが分かる。アニールにより、Ga-As結合が増加し、In-As結合が減少した。つまり、Ga-N結合が減少し、In-N結合が増加したと言える。この結果は、従来から言われていた説と一致するものであるが、実験的に確認できた点は評価できると言える。尚、図1で示した窒素周りの原子配置において、特定のInの配位数が優勢的に形成されると言う傾向は見られなかった。この点を詳細に議論するには、今回の実験結果では測定誤差が十分ではないと思われる。

(3) X線光電子分光測定

試料表面にX線を照射すると、原子の内殻電子が励起されて試料表面からは光電子が放出される。X線光電子分光(X-ray photoemission spectroscopy: XPS)とは、放出された光電子の運動エネルギーを検出することにより、試料表面に存在する元素の同定・化学結合状態分析を行う手法である。一般に、試料表面の分析に向いているが、光源のX線を放射光等で得られる硬X線とすることで、試料内部の元素に対しても分析できる。

本研究では、前節の測定で用いたGaNaAs/GaInNAs超格子を試料として、Spring-8の硬X線を用いてXPS測定を行った。

図7には、Inの3d軌道のスペクトルを示す。まず、In元素からの信号が観測されており、これは試料内部にあるGaInNAs層中のIn元素から信号であり、予想通りに試料内部を測定出来ていることがわかる。また、同図より、アニールにより、Inの内殻電子の束縛エネルギーが小さくなることがわかる。

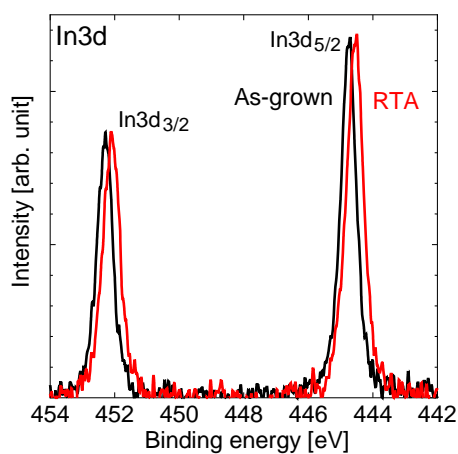


図7 Inの3d軌道のXPSスペクトル
黒線：アニール前、赤線：アニール後

図8は、アニール後の各元素の軌道の主なXPSスペクトルのピーク位置の変化をグラフ化したものである。In軌道に関連するピークのピーク位置が他の元素のものに比べて大きく低エネルギー側に移動していることが分かる。これはIn原子の束縛(結合)エネルギーが、アニール後他の元素と比べて大きく減少していることを示している。これは、In原子周辺のN原子密度が増大することにより、電荷密度が増大するためと考えられる。上述のXAFS測定の原子緩和結果と整合している。

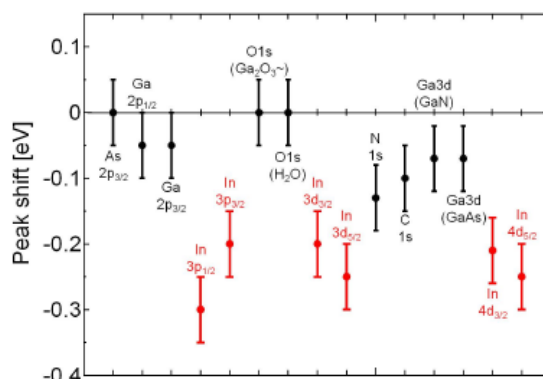


図8 アニール後の各元素の軌道の主なXPSスペクトルのピーク位置の変化

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計17件)

- ① H. Nakamoto, F. Ishikawa, M. Kondow, Y. Ohshima, A. Yabuuchi, M. Mizuno, H. Arakil, Y. Shirai: "Reduction of S-parameter by the Introduction of Nitrogen in GaNAs: Positron Annihilation and Photoluminescence Spectroscopy Study" Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 04DH09 査読有
- ② F. Ishikawa, S. Fuyuno, K. Higashi, M. Kondow, M. Machida, H. Oji, J.-Y. Son, A. Trampert, K. Umeno, Y. Furukawa, and A. Wakahara: "Direct observation of N-(group V) bonding defects in dilute nitride semiconductors using hard x-ray photoelectron spectroscopy" Appl. Phys. Lett. **98** (2011) 121915 査読有
- ③ K. Umeno, Y. Furukawa, N. Urakami, S. Mitsuyoshi, H. Yonezu, A. Wakahara, F. Ishikawa, and M. Kondow: "Growth

and luminescence characterization of dilute InPN alloys grown by molecular beam epitaxy” J.Vac. Sci.& Tech B **28** (2010) C3B22 査読有

- ④ K. Higashi, F. Ishikawa, K. Handa, S. Emura, and M. Kondow: “Epitaxial Lift-off for Sample Preparation of X-ray Absorption Fine Structure” Rev. Sci. Inst. **81** (2010) 043903 査読有
- ⑤ M. Kondow, F. Ishikawa, K. Umeno, Y. Furukawa, and A. Wakahara: “Infrared Absorption Spectrum of InNP” Appl. Phys. Exp. **3** (2010) 011001 査読有

[学会発表] (計 54 件)

- ① S. Fuyuno, F. Ishikawa, K. Higashi, A. Kinoshita, M. Morifuji, M. Kondow, H. Oji, J. -Y. Son, T. Honma, T. Uruga, and A. Trampert: “Annealing effect on (Ga, In) (N, As) investigated by hard X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray absorption fine structure” The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Nara, Sept. 27, 2012.
- ② H. Nakamoto, F. Ishikawa, M. Kondow, Y. Oshima, A. Yabuchi, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai: “Reduction of S-parameter by the Introduction of Nitrogen in GaNAs: Positron Annihilation and Its Comparative Study with Photoluminescence Spectroscopy” 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, September 24, 2010.
- ③ F. Ishikawa, M. Morifuji, S. Furuse, K. Nagahara, M. Uchiyama, K. Higashi, and M. Kondow: “Direct band engineering with sub-monolayer nitride into III-V quantum system” The 16th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Berlin, August 24, 2010.
- ④ S. Emura, H. Nakamoto, F. Ishikawa, M. Kondow, and H. Asahi: “Temperature dependence of photoluminescence peak energy in Ga(In)NAs” The 30th International Conference on the Physics of Semiconductors, Seoul, July 27, 2010.
- ⑤ A. Fukuyama, T. Ikari, M. Yano, K. Sakai, H. Yokoyama, and M. Kondow: “Determination of the band gap and its exciton binding energy of 100nm thick GaInNAs films by using a piezoelectric photo-thermal and a

photo-reflectance spectroscopy” European Materials Research Society 2010 Spring Meeting, Strasbourg, June 10, 2010.

[その他]

ホームページ

<http://www.e3.eei.eng.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 正彦 (KONDOW MASAHIKO)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90403170

(2) 研究分担者

若原 昭浩 (WAKAHARA AKIHIRO)

豊橋技術科学大学・工学部・教授

研究者番号：00230912

(H21 まで研究分担者として参画)

江村 修一 (EMURA SHUICHI)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：90127192

石川 史太郎 (ISHIKAWA FUMITARO)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60456994