

2011B1795

BL27SU

## 窒化ガリウム中のマグネシウムの化学状態解析 Chemical State Analysis of Magnesium in Gallium Nitride

米村 卓巳、飯原 順次、斎藤 吉広  
Takumi Yonemura, Junji Iihara, Yoshihiro Saito

住友電気工業株式会社  
Sumitomo Electric Industries Ltd

窒化ガリウム中のマグネシウムの XAFS 測定技術を開発した。本系においては、ガリウム成分とマグネシウム成分の分離が困難であり、これまで XAFS 法を用いた窒化ガリウム中のマグネシウムの化学状態解析は行われてこなかった。今回、我々は SPRing-8 の BL27SU にて *Silicon Drift Detector* を用いた蛍光 XAFS 法を使ってガリウム成分とマグネシウム成分の分離技術を開発した。その結果、マグネシウム濃度が  $1\text{E}19/\text{cm}^3$  の EXAFS 測定が可能となり、窒化ガリウム中のマグネシウムの化学状態がアニール処理方法によって変化することを初めて見出した。

キーワード： GaN、ドーパント、Mg、XAFS、蛍光法、SDD

### 背景と研究目的：

窒化ガリウム(以下、GaN)はワイドギャップ半導体として知られており、レーザーダイオード、LED、トランジスタなどで実用化が進んでいる。GaN の電気的特性は、ドーパント元素である Si や Mg を添加し、*n* 型化、*p* 型化することで制御される。特に、Mg 添加に伴う GaN の *p* 型化は難しく長年の研究テーマであったが、赤崎らが初めて、電子線照射を用いた手法にて GaN の *p* 型化に成功した<sup>[1]</sup>。その後、中村らによって、アニール処理を用いた GaN の *p* 型化の手法が提案され、*p* 型化阻害要因として残留水素による Mg のパッシベーション効果説が提唱された<sup>[2]</sup>。

しかしながら、ドーパント元素である Mg の結晶格子内での挙動に関して、マイクロレベルで実験的に解析した事例はほとんどない。通常、ドーパント元素のような微量元素の局所構造解析手法として、X 線吸収微細構造法 (*X-ray Absorption Fine Structure* : 以下、XAFS) が有用であると思われるが、Mg の *K* 吸収端 (~1303 eV) と Ga の *L<sub>I</sub>* 吸収端 (~1299 eV) が近接しており、蛍光スペクトルでの Ga 成分と Mg 成分の分離が難しく、Mg の *K*-XAFS は測定困難であった。我々は、2010B1825、2011A1716 の課題において、GaN 中の Mg 濃度が  $1\text{E}18/\text{cm}^3$  の XANES 測定技術を開発した。

本課題の目的は、一次標準試料(MgO 粉末)と二次標準試料(MgO+GaN 粉末)を用いて、Mg 濃度が  $1\text{E}19/\text{cm}^3$  の EXAFS 測定技術を開発し、アニール処理に伴う *p*-GaN エピ中の Mg の化学状態の変化を調査することである。

### 実験：

#### (a) Sample :

- GaN 中 Mg の EXAFS 測定技術開発にあたり、一次試料として MgO 標準試料、二次試料として MgO+GaN 粉末混合試料を準備した。二次試料に関しては、un-dope GaN を粉状にしたあと、MgO 粉末試料を混ぜ合わせた。その際の混合比率は、MgO : GaN = 1 : 10000 であり、このとき GaN 粉末中の Mg 濃度が  $1\text{E}19/\text{cm}^3$  程度となる。
- アニール処理(Mg 活性化処理)前後における *p*-GaN エピ中の Mg の化学状態の変化を調査するにあたり、アニールなし、およびアニール 800°C 処理を施したサファイア基板上に *c* 面成長させた実試料を準備した。なお、Mg 濃度は  $3\text{E}19/\text{cm}^3$  である。

#### (b) Method :

XAFS 実験は、SPRing-8 の BL27SU にて実施した。2010 年に導入されたアワーズテック社製の SDD (*Silicon Drift Detector*)を用いた蛍光 XAFS 法を本系に適用した<sup>[3]</sup>。測定は、入射 X 線のエネルギーを変えながら、SDD にて蛍光 X 線スペクトルを取得し、測定後に Mg と Ga の蛍光 X 線成分の分離を行って、Mg-*K* 端の XANES スペクトルを取得した。その際、二次試料の蛍光 X 線ス

ペクトルの切り出し範囲(ROI)を変えて複数パターンの XANES スペクトルを取得し、一次試料 MgO の Mg-K 端の XANES スペクトルと形状が同じになるように最適 ROI を決定した。最適 ROI を決めた後、EXAFS 測定を実施し、XANES 測定と同様に、EXAFS 振動構造が一次試料 MgO の EXAFS 振動構造と同じになるかどうかを確認した。なお、EXAFS 測定においては、吸収端から離れるに従って振動が弱くなるので、S/N を良くする目的で表 1 のように測定領域を 5 分割して測定した。EXAFS 振動構造が一致することを確認した後に、アニール処理方法の異なる *p*-GaN エピ中の Mg の EXAFS 測定を実施した。なお、このときの入射 X 線の偏光ベクトルは GaN 試料の *c* 軸方向から 1~2° 傾斜した方向である。

表 1. XAFS 測定条件

領域	start/eV	end/eV	step/eV	dewll/sec
1	1200	1290	2.0	30
2	1290	1320	0.2	20
3	1320	1400	2.0	50
4	1400	1500	3.0	100
5	1500	1850	4.0	120

## 結果および考察：

まず、2010B1825、2011A1716 の課題で開発した手法にて、蛍光 X 線スペクトルの最適切り出し範囲を決定した。図 1 に、励起エネルギー 1320 eV にて測定した蛍光 X 線スペクトルを示す。図 1-(a)が一次標準試料、図 1-(b)が二次標準試料の測定結果である。(a)より Mg-K 成分は 450 channel から 540 channel の間であることがわかる。(b)より Mg-K 成分は Ga-L<sub>I</sub>成分の裾に埋もれていることが分かる。図 2 は、二次標準試料中の Mg の K-XANES スペクトルの ROI 依存性の結果である。併せて、一次標準試料中の Mg の K-XANES スペクトルも示す。ROI の切り出し範囲は、上限を 540 channel に固定し、下限が 450 channel、470 channel、490 channel、500 channel の 4 水準で実施した。図 2 より ROI の下限を増大させるにつれて、Mg の K 吸収端近傍の裾が小さくなっていることがわかる(図中の橙矢印)。同時に、吸収端より高エネルギー側の XANES 構造が明瞭になっていることがわかる。ROI が 490 channel ~540 channel の場合と、500 channel ~540 channel の場合のスペクトル形状は違いがほとんど見られず、かつ、一次標準試料である MgO の XANES スペクトル形状と酷似したことから、この範囲を最適 ROI と決定した。以後の測定は、この最適 ROI を用いて XAFS スペクトルを取得した。

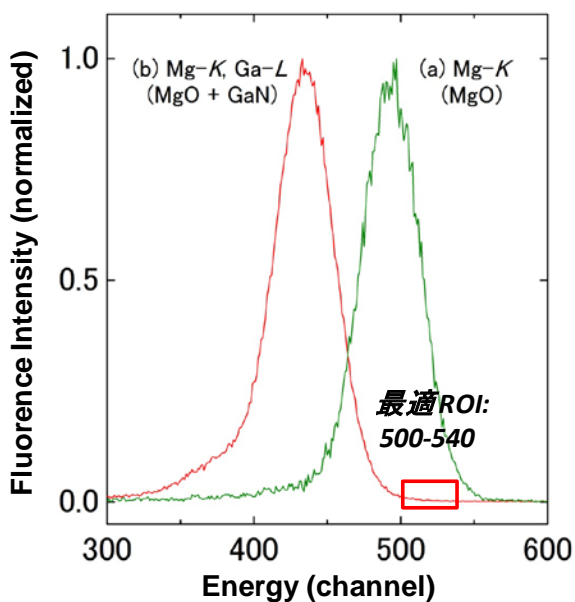


図 1. 一次標準試料(a)と二次標準試料(b)の蛍光 X 線スペクトル

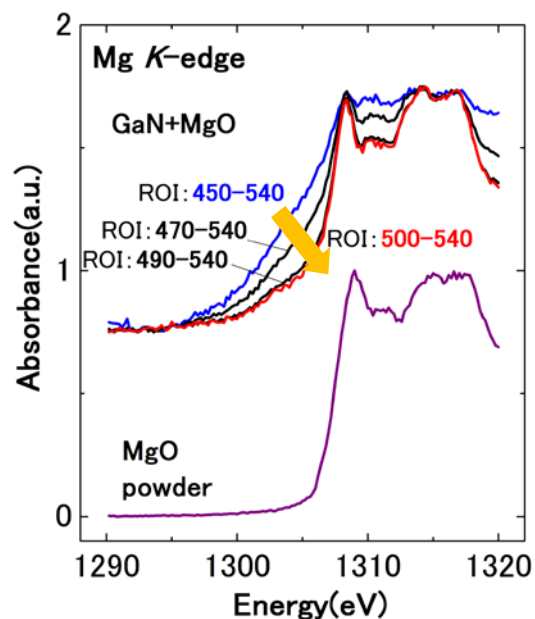


図 2. 二次標準試料の Mg K-XANES スペクトルの ROI 依存性

次に、この最適 ROI を用いて二次標準試料中の Mg( $\sim 1E19 /cm^3$ )の EXAFS 測定を実施した。測定結果を図 3 に示す。図 3 より二次標準試料中の Mg の EXAFS 振動構造が、一次標準試料の振動構造と類似していることがわかる。つまり、最適 ROI を用いることで EXAFS 領域においても Ga-L<sub>i</sub> 成分の影響を除去することができ、EXAFS 測定技術の開発に成功した。

最後に、本手法を用いてアニール処理前後の p-GaN エピ中の Mg の EXAFS 測定を実施した。測定結果を図 4 に示す。図 4 よりアニール処理前後において、p-GaN エピ(Mg:3E19/cm<sup>3</sup>)中の Mg の EXAFS 振動構造が明らかに違うことがわかる(図中破線丸)。つまり、アニール処理に伴い Mg の化学状態が変化し、それに伴い Mg が活性化したことを示唆している。現在、得られたデータに対し EXAFS 解析を実施することで、各々の試料に対する最適モデルの探索を行っている。

以上まとめると、2011B 期課題において、Mg 濃度が $\sim 1E19 /cm^3$ の EXAFS 測定技術の開発に成功した。本手法を熱処理条件の異なる p-GaN エピ試料(Mg: 3E19/cm<sup>3</sup>)に適用したところ、実試料中の Mg の EXAFS 測定に初めて成功したことに加え、熱処理に伴い Mg の EXAFS 振動構造が変化していること、つまりは Mg の化学状態が変化していることを明らかにした。

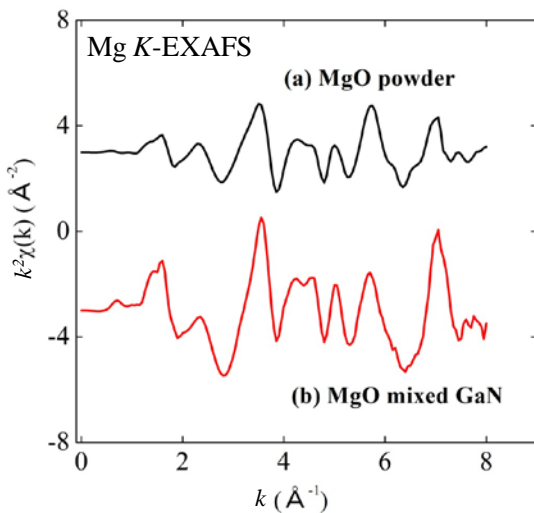


図 3. 一次標準試料と二次標準試料の Mg K-EXAFS 振動構造スペクトルの ROI 依存性

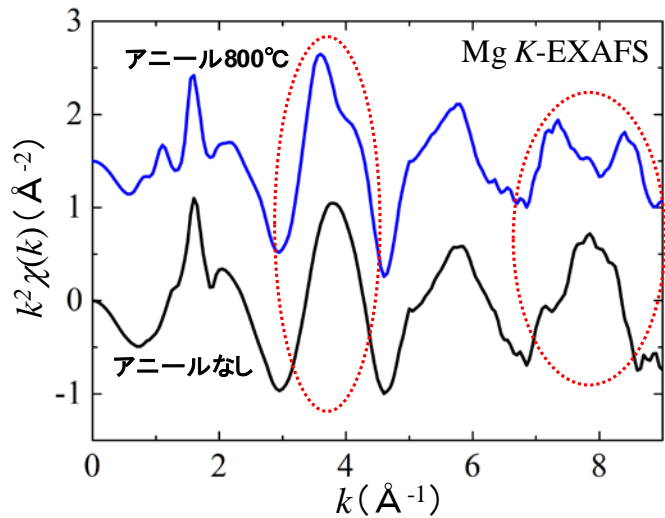


図 4. 熱処理条件の異なる(アニールなし/アニール 800℃) p-GaN エピ試料の Mg K-EXAFS 振動構造スペクトルの ROI 依存性

#### 今後の課題：

1 試料に要する EXAFS 測定時間は 6 時間程度であり、測定時間が長いという問題がある。現在、蛍光 X 線信号による SDD の飽和を避けるために、検出器を試料から離して測定を行っており、試料からの信号を無駄にしているのが現状である。より高感度な SDD が導入されれば、測定時間が大幅に短縮されると考えられる。

#### 謝辞：

本課題の実験に際し、SPring-8 の BL27SU 担当である為則様には多大なるご協力を頂きました。この場を借りて、厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献：

- [1] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L2112.
- [2] S. Nakamura, N. Iwase, M. Senoh and T. Mukai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) pp. 1258-1266.
- [3] Y. Tamenori, M. Morita and T. Nakamura: *J. Synchrotron Rad.* **18** (2011) 747-752.

© JASRI

(Received: April 6, 2012; Accepted: March 8, 2013; Published: June 28, 2013)