

2013A1658

BL27SU

部分蛍光収量測定による窒化物半導体中 Mg ドープメントの XAFS 解析

XAFS Analysis of Mg Dopant in Nitride Semiconductors Using Energy-Selective Fluorescence Yield Measurement

榊 篤史^a, 川村 朋晃^a, 吉成 篤史^a, 宮野 宗彦^a, 為則 雄祐^b
Atsushi Sakaki^a, Tomoaki Kawamura^a, Atsushi Yoshinari^a, Munehiko Miyano^a, Yusuke Tamenori^b

^a日亜化学工業株式会社, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aNICHIA Corporation, ^bJASRI

GaN 中 Mg ドープメントの局所構造を解析するため、SPring-8 の BL27SU を用いた軟 X 線 XAFS 測定を実施した。試料は Mg:GaN (0.4 μm) /GaN (1.6 μm) /Sapphire で、Mg 濃度は $2\text{E}20$ 程度である。GaN 中 Mg の XAFS 測定における大きな妨害要因である、マトリックスからの Ga_L 線 (1.10 keV) の影響を抑えるため、エネルギー毎に蛍光スペクトルを測定し、ピークフィッティングにより Mg_K 線 (1.25 keV) のみの信号を取り出した。この結果、Mg の明確な EXAFS 振動を得る事に成功するとともに、FEFF による Mg:GaN のシミュレーション計算結果と比較したところ、Mg ドープメントは主として Ga サイトに存在している可能性が高い事を明らかにした。

キーワード： 窒化物半導体, 白色 LED, 軟 X 線 XAFS, FEFF

背景と研究目的：

LED は低消費電力の照明として実用化され、普及の一途を辿っている。LED 照明には窒化物半導体チップが搭載されており、p 型半導体として通常 Mg-doped GaN が用いられる。p 型半導体層はキャリア層として働くが低抵抗化が困難という問題がある。ドーピング特性やメカニズムを原子レベルで把握し制御する事で、より低消費電力の照明を実現する事が期待できる。

従来、p 型半導体層のホール活性化を阻害する要因としては、水素パッシベーションによる効果が提唱されており、アニール処理による水素脱離・ホール活性化メカニズムを SIMS やホール測定等により詳細に調べた^[1]。しかしながら、Mg ドープメント自身のクラスタリングや置換サイトについて解析した事例は過去に無い。

一方、米村らは MCA スペクトルの ROI 設定により Mg 信号を抽出する事で Mg:GaN の XAFS 測定を行い、アニール処理による GaN 中 Mg の化学状態変化を報告している^[2]。

本課題では、測定した蛍光スペクトルをフィッティングし Mg のみの信号を正確に分離し取り出すことにより、XAFS スペクトルの測定を試みた。併せて Mg の置換サイトが異なる結晶モデルの RSF プロファイルを計算し測定値と比較することにより、Mg の局所構造に関する情報が得られるかどうかの検討を行った。

実験：

実験は SPring-8 の BL27SU を用い、軟 X 線を用いた XAFS 測定を以下の要領で行った。

試料ホルダ用にカットしたウエハー状試料を測定室に導入し、放射光を試料に照射する。この時、蛍光 X 線の収量を稼ぐために、適当な配置に傾斜させた。1100~1800 eV 程度の領域で入射エネルギーを変化させながら、Mg_K 蛍光 X 線 (1.25 keV) の測定を行った。蛍光 X 線の検出には軟 X 線用 SDD 検出器を用い、マトリックスである Ga からの蛍光 (1.10 keV) の影響を除去するため、入射エネルギー毎に全蛍光スペクトルを測定し、ピークフィッティング法により Mg 原子のみの信号を抽出する事を試みた。FE スリットのサイズは、 $H \times W = 1 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ とした。

試料は、サファイヤ基板上に下地としてノンドープ GaN を約 1.4 μm 成膜し、その上に Mg-doped GaN を約 0.6 μm 成膜したものをを用いた。SIMS 測定により、この試料の Mg 濃度は、約 $2.0\text{E}20 \text{ atoms/cm}^3$ である事を確認している。Fig. 1 にサンプル構造模式図を示す。Mg-doped GaN 層の厚さは 0.6 μm あり、蛍光収量法で問題となる自己吸収効果は無視できる。当初は、Mg 濃度が 18 乗程度の低濃度試料

についても測定を予定していたが、今回試みたピークフィッティング法では、Mg 信号ピークを明確に分離できるまで信号を積算する必要があり、従来よりも長時間の測定を行う必要があった。故に割り当てられたビームタイム (3 シフト) では当初予定していた 2 試料を測定する事はできず、Mg 高濃度試料のみを測定した。

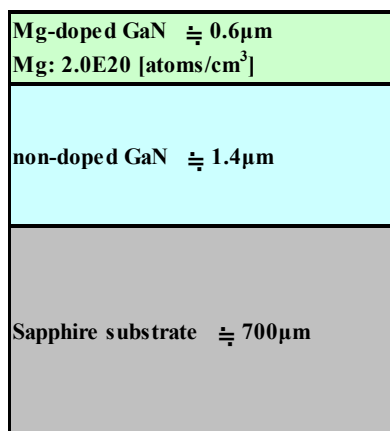


Fig. 1 Schematic drawing of the measured sample

結果および考察：

Mg の吸収端前後で MCA スペクトルを取得した結果を Fig. 2 に示す。入射光のエネルギーが 1300 eV の条件では観測されなかった Mg のピークが、1310 eV の時には現れている事が判る。尚、Cu は試料ホルダからの L 蛍光 X 線を検出しているものと考えられる。次に、Fig. 3 に Mg ピーク強度を積分した結果を示す。積分範囲は 305 CH~325 CH とし、Fig. 2 にその範囲を示してある。前述の通り Ga ピークの裾が Mg ピークに被っているため、

- a) 単純に積分した場合、
- b) ピークフィッティング法により Ga の裾部分を除去した場合、
- c) さらにスムージング処理を施した場合、

の 3 ラインを示す。

その結果、単純に積分するのみの処理 a) に比べ、ピークフィッティング処理 b) を施す事で吸収端より低いエネルギー領域での Ga_L 蛍光 X 線によるバックグラウンドの低減を確認できた。さらに、スムージング処理 c) を施す事で E>1500 eV における S/B 比が若干ではあるが改善している事が確認できる。また、Mg 吸収端の位置が 1303 eV となり、理論値とほぼ一致している事が確かめられた。

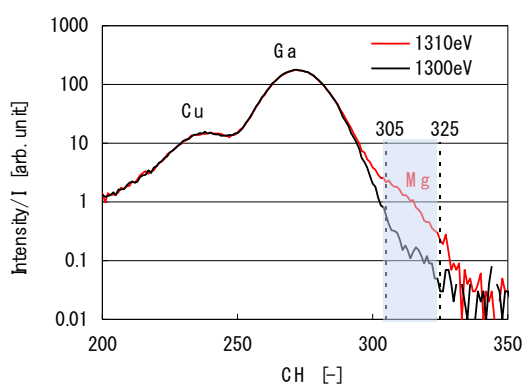


Fig. 2 MCA spectra from the sample in case the energy is 1300 eV and 1310 eV

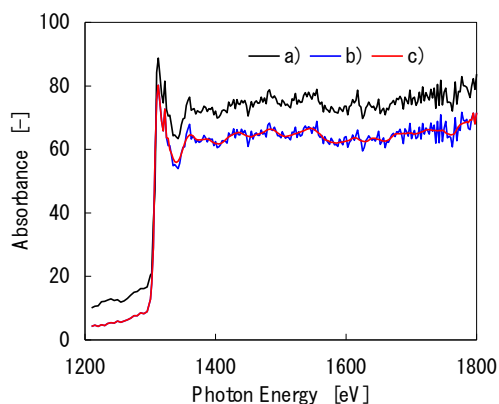


Fig. 3 EXAFS spectra of Mg from the sample by performing some processes

次に、スムージング処理 c) を施した結果を REX2000 (リガク社製) にて解析した。解析手順を

Fig. 4 に示す。ノイズが大きいため EXAFS 振動は k^2 として処理を行った。局所構造の解析には k range ができるだけ大きなところ ($k_{\max}=12-16 \text{ \AA}^{-1}$) までのデータを取得すべき^[3]ではあるが、今回の実験では $k=10 \text{ \AA}^{-1}$ の動径構造関数においても弱い信号強度しか得られず、単独のデータでは判断を誤る恐れがある事から、複数の k range においてそれぞれ動径構造関数を求め、 k range の変化に対する挙動を調べた。また、その時の動径構造関数そのままでは変化を捉える事が困難であった事から、RSF の 1.5 \AA 付近 (第一近接) のピーク強度と 3 \AA 付近 (第二近接) のピーク強度の比 (RSF 強度比) を指標に用いた。

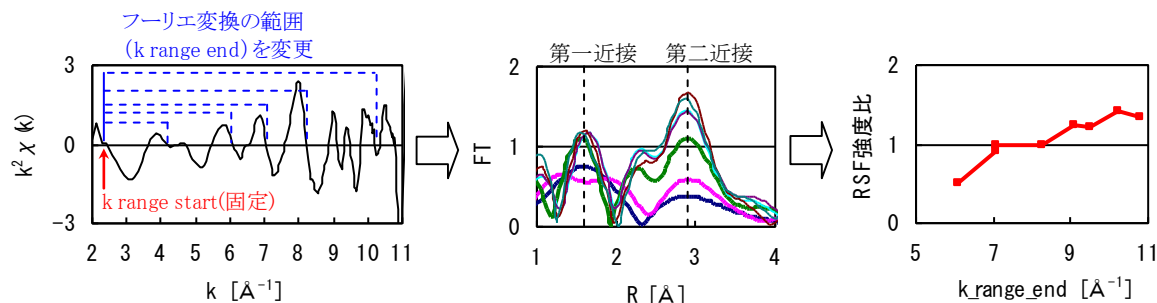


Fig. 4 Explanation of an analysis procedure

次に、ここで用いた解析手法と局所構造モデルの関係の妥当性を、FEFF による XAFS スペクトル計算にて検討した。通常ドーパントの Mg がアクセプタとして働くためには、その大半の Mg が Ga 位置に置換して存在すると考えられる事から、ここでは吸収原子 Mg のサイトにのみ着目し、以下 2 つのケースについて FEFF による XAFS シミュレーションを行った。

1) 吸収原子 Mg が N サイト, 散乱原子 Mg が Ga サイトのケース・・・Fig. 5

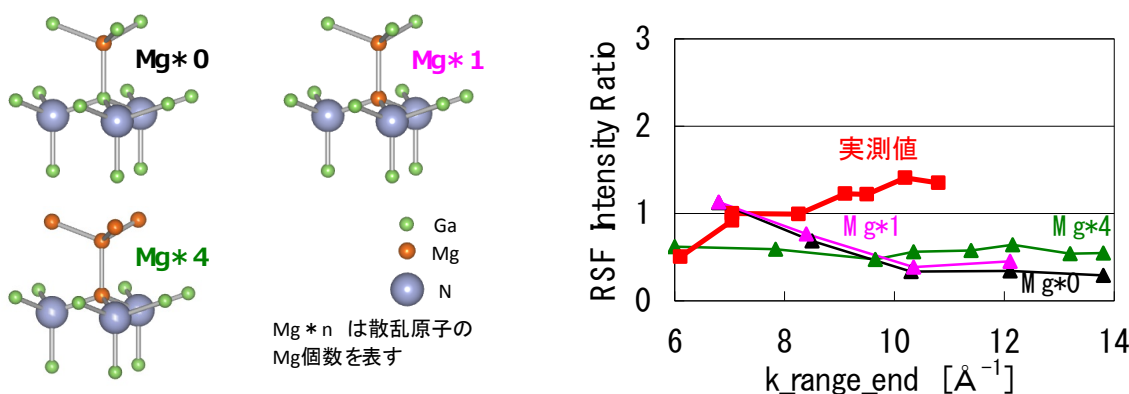


Fig. 5 The relationship between k range end and RSF intensity ratio in case 1

k range の変化に対する RSF 強度比の挙動を各モデルにて調査したところ、Fig.5 に示す通り、実測値と計算値が大きく異なる傾向であった。尚、モデルは代表的なものを示し、Mg*2, Mg*3 については、同様に実測値と計算値の傾向が異なっていたため割愛した。

2) 吸収原子 Mg が Ga サイト， 散乱原子 Mg が Ga サイトのケース・・・Fig. 6

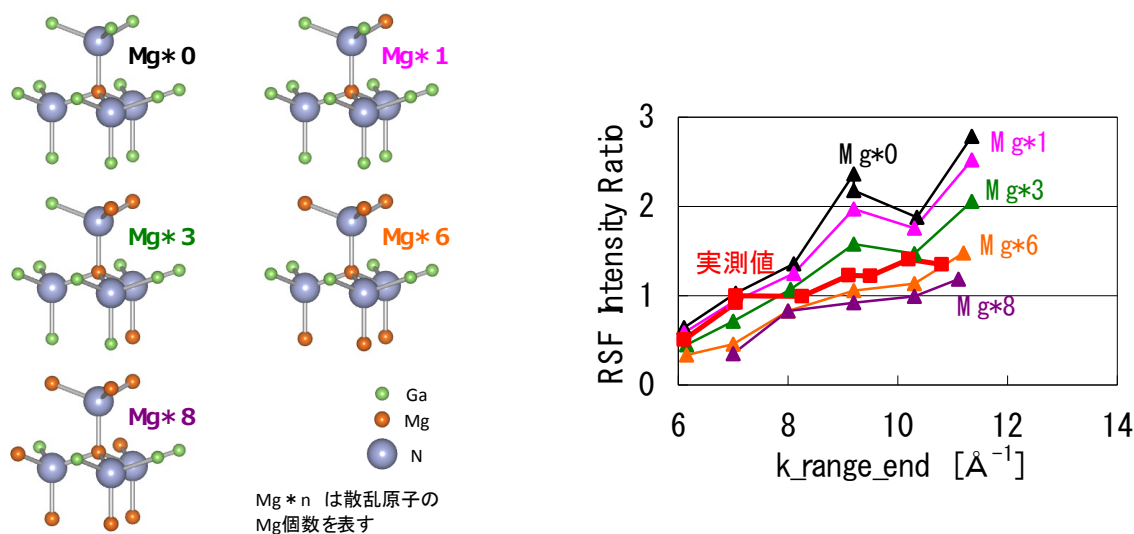


Fig. 6 The relationship between k range end and RSF intensity ratio in case 2

一方、Fig. 6 に示すように 2) のモデルでは k range の変化に対する RSF 強度比の挙動が、実測値と計算値の間で良く一致している傾向であった。更に Mg のクラスタリング度合いによっては、実測値と非常に近い値を取っている事が確認できる。こちらについてもモデルは代表的なものを示し、Mg*2, Mg*4, Mg*5, Mg*7 については、同様の傾向であったため割愛してある。

尚、実際の計算には Fig. 7 に示す 77 原子モデルを用いた (Mg の配位環境については中心の 17 原子の中で表現した)。

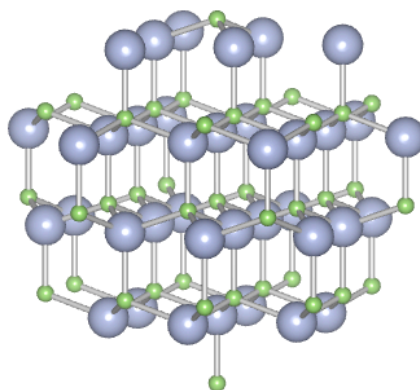


Fig. 7 The figure of 77 atoms model used for calculation

これらの結果から、今回測定した試料における Mg の局所構造は、2) のモデル、すなわち Mg は Ga サイトに置換しており、更には Mg-N-Mg-N-Mg の様な complex として存在している可能性が高い事が実験的に示された。

今後の課題：

今回の結果では、マトリックスである Ga の蛍光 X 線強度が想定以上に大きく、用いた検出器の分解能 (約 130 eV) では Mg_K α (1.25 keV) と、Ga_L α , β (1.10 keV) を十分な精度で分離することができていない。よりエネルギー分解能が高いプローブ、或いは検出器を用いる事で、両元素からの信号の分離を図ると共に、S/B 比の良い Mg の XAFS 測定にトライしたい。

参考文献：

- [1] Y. Nakagawa, *et al. Japanese Journal of Applied Physics*, **43**, 23-29, (2004)
- [2] T. Yonemura *et.al*: SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **1[2]**, 43-45, (2013) (課題番号 : 2011B1795)
- [3] 太田俊明編著, X線吸収分光法-XAFS とその応用-, (株) アイピーシー, (2002), P60

©JASRI

(Received: October 2, 2013; Accepted: July 3, 2014; Published: July 10, 2014)