

専用ビームラインの研究から
 ～BL15XU (物質・材料研究機構)～

直線偏光制御を用いた硬 X 線光電子分光による 極性 GaN 結晶の電子状態研究

国立研究開発法人物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点
 大澤 健男、大橋 直樹
 国立研究開発法人物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点
 上田 茂典
 公益財団法人高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門
 鈴木 基寛

Abstract

省エネルギー社会の実現、高効率電子デバイスや発光デバイスの創成を目指し、基礎的な物性評価・良質な結晶成長・精緻な界面制御を協奏的に利用する研究開発が加速的に進んでいる。特に、ワイドギャップ窒化物半導体である窒化ガリウム (GaN) を中心に、実用化への材料開発と基礎物性が評価されてきた。GaN は結晶由来の自発分極を有しており、その半導体特性への影響の重要性は認識されてきたが、自発分極に関連する詳細な電子状態は未解明であった。本研究では、GaN について軌道分解した電子構造を解明するために、BL15XU にて測定した直線偏光制御硬 X 線光電子分光と密度汎関数法による解析を行った結果、光電子分光で観測されてきた極性に依存する価電子帯スペクトル形状の差異は p_z 軌道の電子の振る舞いに由来することを明らかにした。

1. はじめに

窒化ガリウム (GaN) を用いた青色発光ダイオードの発明は、2014 年にノーベル物理学賞が与えられたことは周知である。今日においても、GaN はその光・電子機能に加えて、パワー半導体としても潜在的魅力にも溢れており、パワー素子への研究が活発化している。GaN はウルツ鉱型構造を有する結晶であり、 c 軸方向に沿って Ga 面と N 面が交互に積層している (図 1)。その結果、 c 軸方向に自発分極があらわれ、圧電性や焦電性を示す。一方、(0001)-Ga 極性面 (以下、Ga 面) や(000 $\bar{1}$)-N 極性面 (以下、N 面) といった極性を示す点は、表面構造や結晶品質、さらには接合デバイスの特性を左右する原因となることが知られており^[1,2]、解決すべき課題として残されているのが現状である。言い換えれば、極性を適切に判定し、その性質を精緻に理解することができれば、GaN を含む極性半導体の物性向上やデバイス応用への指導原理を得ることが可能となると考えられる。

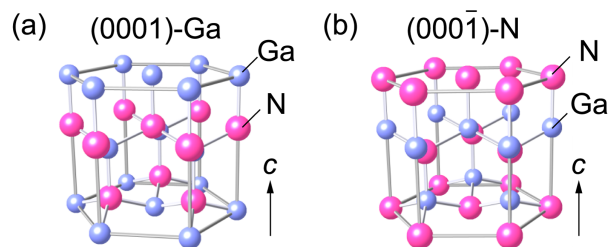


図 1 ウルツ鉱型 GaN の結晶構造。(a) (0001)-Ga 極性、(b) (000 $\bar{1}$)-N 極性。

これまでに GaN の極性判定に用いられてきた手法として、イオン散乱分光法や収束電子線回折が挙げられる。いずれの手法においても試料へダメージが与えられ、他の測定に使用することは困難である。

当グループは、GaN と同じ結晶構造を有する酸化亜鉛 (ZnO) を中心に、透明酸化物導電体研究の一環として、固体内部の電子構造を直接観測できる硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定に注力していた。その際に、価電子帯スペクトルに明瞭な極性依存性を見出した^[3]。詳細に測定を進めたところ、こ

これらの結果は c 軸方向の極性が起源であることを報告した^[4]。この結果は、HAXPES 測定が非破壊に極性を判定する手法となることを意味している。近年では、HAXPES による極性判定法が窒化物半導体へ波及し、それらの報告が相次いでいる^[5-7]。本研究では、研究を加速させる上で、我々は硬 X 線の偏光方向（電場ベクトル）に対して光電子強度が強い軌道依存性を示すという特徴を活用し、GaN 結晶の価電子帯スペクトルの偏光依存性を検証した。さらに、密度汎関数法 (DFT) によって導出したバルク GaN の電子構造と比較し、極性に依存する GaN 電子構造を調べた研究について紹介する。詳細は、原著論文^[5]を参照されたい。

2. 硬 X 線光電子分光測定における直線偏光依存性

近年、硬 X 線の直線偏光制御を利用した固体電子構造研究が進歩している^[8,9]。ダイヤモンド移相子を適切な角度で設置し、アンジュレータ放射される水平直線偏光（以下、水平偏光）の硬 X 線を垂直直線偏光（以下、垂直偏光）へと変換することができる。光電子スペクトル形状が水平偏光と垂直偏光の間で著しく変化する偏光依存性を示すことが特徴である。これは励起する軌道の電子の対称性によって、光イオン化断面積 (σ) が X 線の偏光によって異なるためであり、これを活用することで、軌道分解した電子構造を議論できるようになった。

これまでにも、光電子スペクトルにおいて特定の電子軌道を強調する手法として共鳴光電子分光などの手段が用いられてきているが、真空紫外光や軟 X 線領域での測定に限られている。また、 σ には X 線の波長（エネルギー）依存性があるため、特定の電子軌道を強調できるが、X 線の波長の変更は分析深さを変化させてしまう。本稿で注目する偏光依存性は、分析深さを変えことなく、各電子軌道の特徴を議論できる点において、これまでの手法と異なることが特長である。

3. 実験

実験は BL15XU にて実施した。光学ハッチ内に設置されている高分解能チャンネルカット結晶を新たに設計・導入することで、Si111、311、333、444、555 反射を利用できるように変更した。高分解能電

子分析器 (VG-Scienta R4000) と組み合わせることで、2.3~10.0 keV までの X 線を用いた高分解能 HAXPES 測定が可能となっている。図 2(a)に測定の構成を示す。分光器と光源入射方向が 89° （ノーマルエミッション配置）であり、光電子の検出効率を稼ぐ配置となっている。直線偏光制御については、以下の通りである。BL15XU での HAXPES 実験では主に 6 keV の硬 X 線が用いられることを考慮して、ダイヤモンド結晶には(110)面で厚さ 0.1 mm のものを用いた。詳細は省略するが、ほぼ完全な π 偏光（水平偏光）を σ 偏光（垂直偏光）へ変換した際の直線偏光度は 0.69 で、透過率は約 0.65 であった。図 2(b)、(c)に水平偏光と垂直偏光測定での概略図を示す。水平偏光では、電場ベクトル (\vec{E}) と光電子脱出ベクトル (\vec{v}_e) が平行であるのに対して、垂直偏光では垂直となっている。試料は極性 GaN 結晶の Ga 面と N 面を測定した。励起エネルギーは 6 keV とし、測定は室温で行った。Au 薄膜のフェルミ・カットオフから評価するエネルギー分解能は 150 meV であった。

実験データを深く理解するために、計算のアプローチも行った。DFT での電子状態計算から、バルク GaN の投影状態密度 (PDOS) および全状態密度を算出し、実験との比較を行った。汎関数として GGA 法^[10]や LDA 法^[11]を用いた計算では、価電子帯

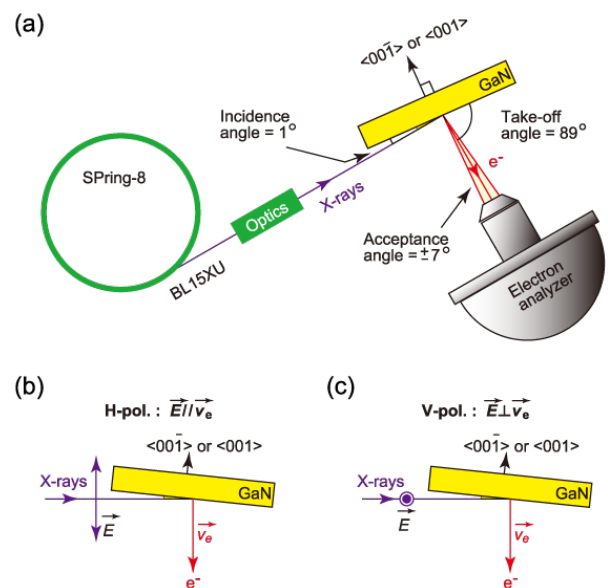


図 2 硬 X 線光電子分光測定の概念図。(a) 全体像、(b) 水平偏光 (H-pol.)、(c) 垂直偏光 (V-pol.)。

バンド幅が過小評価されてしまったため、sX-LDA^[12]や HSE06^[13]などの汎関数を用いることで、実験スペクトルに近い価電子帯バンド幅が得られることを確認し、本研究ではsX-LDAを採用した^[5]。極性結晶であることから、電子状態計算を実行する際の表面終端に課題があるため、本研究では、表面電子状態ではなく、バルクの電子状態を計算した結果に基づいて光電子分光スペクトルを再現した。

4. 極性 GaN 結晶の直線偏光制御硬 X 線光電子分光
直線偏光制御した硬 X 線を用いて GaN 試料を測定したところ、価電子帯スペクトルの形状が Ga 面と N 面で大きく異なることが分かった。図 3(a)に、Ga 面 (上段) と N 面 (下段) の両者について測定した GaN の価電子帯 HAXPES スペクトルを示す。図中の $E(H)$ と $E(V)$ はそれぞれ水平偏光スペクトルと垂直偏光スペクトルを示している。これらのスペクトルは直線偏光度で補正している。偏光依存性を議論する前に、 $E(H)$ で観測される極性依存性について述べる。図 3(a)にて、 P_1 ピーク強度に注目すると、Ga 面 (カチオン面) での強度が相対的に大きいことが分かる。この点は、ZnO や窒化インジウム試料においても同様に観測され、ウルツ鉱型結晶の極性表面に共通する特徴である^[3,4,6]。さらに、ここで示した Ga 面での P_1 強度の増大は、(0001)面に対するノーマルエミッション配置で増大すると捉えるよりも、Ga 面と直交する $\langle 00\bar{0}1 \rangle$ ベクトルが分光器と平行となる試料配置が本質であることが、これまでの検討で分かっている^[4]。

次に、偏光依存性について議論する。 $E(H)$ と $E(V)$ の間で大きく異なる点は、極性面に依らず、 $E(V)$ ではスペクトル全体の強度が減少することである。また、 $E(H)$ では P_4 の相対強度が高いが、 $E(V)$ では P_1 と P_4 の強度はほぼ同じとなっている。興味深いことに、 $E(H)$ で観測された極性依存性が $E(V)$ では観測されていない。こうした定性的な理解の妥当性について、以下では、DFT 計算結果と比較して、半定量的に検討した。

DFT 計算から導出したバルク GaN の PDOS を図 3(b)に示す。計算結果は、定性的には sp^3 混成軌道に近い結合状態で説明される。価電子帯の下部には、Ga 4s や Ga 4p および N 2p との結合性軌道

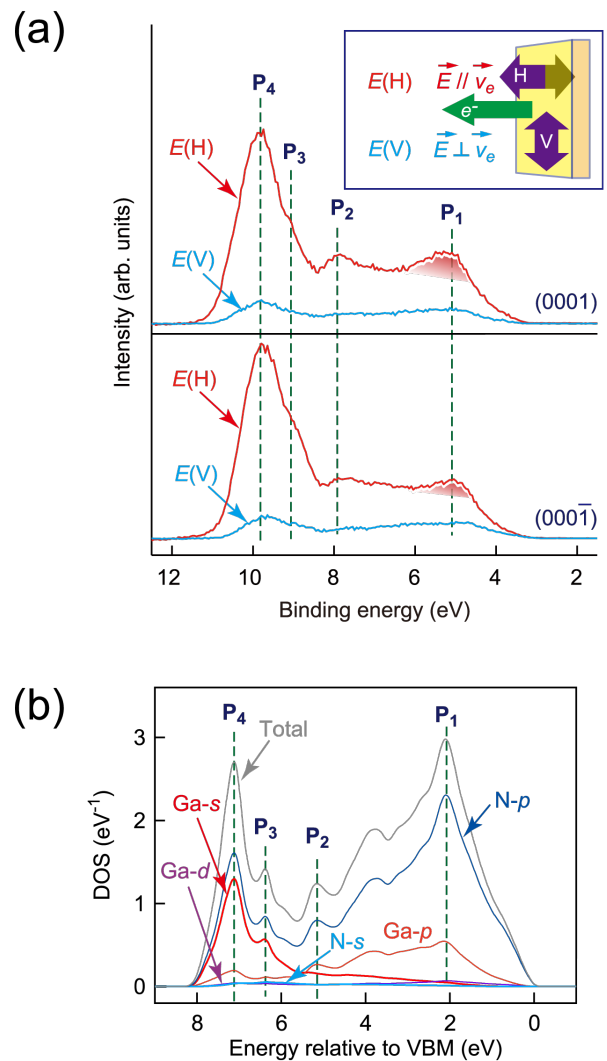


図 3 (a) Ga 面と N 面について測定した GaN 価電子帯スペクトルの偏光依存性。(b) DFT 計算で導出したバルク GaN の投影状態密度。

が形成され、価電子帯の上部には、Ga 4p と N 2p との反結合性軌道が形成されていると見ることができる。

次に、実験と計算を比較する。先に述べた通り、sX-LDA 汎関数を用いたことで、計算した価電子帯のバンド幅と、価電子帯スペクトルの幅がほぼ一致しており、価電子帯スペクトルと DOS との定量的な比較が可能であると考えられる。実際、実験スペクトルで見られる P_1 - P_4 に対応した DOS の極大が存在しており、そのエネルギー位置もよく対応している。

PDOS との比較から、偏光依存性について考察する。まず、 P_3 と P_4 の DOS は、上述の通り、Ga 4s

軌道と N 2p 軌道が支配的となっている。表 1 に示した σ 値⁶⁾を見ると、 $E(V)$ と $E(H)$ との間で最も顕著な差が見られるのが、s 軌道の σ 値であるため、Ga 4s 軌道の寄与の大きな DOS は、HAXPES 強度に大きな偏光依存性を示すと考えられる。実際に、実験スペクトルにおいて P_3 と P_4 の強度が、 $E(H)$ で相対的に強く、 $E(V)$ で相対的に低くなっている。そのため、PDOS と偏光依存性の測定結果から、 $E(H)$ で見られた強い P_3 と P_4 は Ga 4s 軌道の寄与によると帰属することができる。

表 1 6 keV の励起光エネルギーを用いた測定時における GaN 電子軌道の光イオン化断面積 (σ)⁶⁾。アナライザーでの取り込み角度を含めた実験配置を考慮している。

Element	Orbital	Cross section (σ)	
		$E(H)$	$E(V)$
N	2s	29.8	0.602
	2p	0.134	0.123
Ga	4s	99.8	1.03
	4p	11.5	2.53
	3d	10.9	5.63

こうした視点で価電子帯スペクトルを半定量的に議論するため、図 3(b)に示した PDOS に表 1 の σ 値を乗じて算出した計算スペクトルと実験スペクトルを比較検討した。ここでは、バルク GaN の PDOS を用いており、表面緩和などを考慮したものではないことを注意されたい。図 4 では、N 面の価電子帯スペクトル(上段)および計算スペクトル(中段および下段)を比較する。この計算スペクトルを見ると、以下の点に注目することができる。

1. 計算と実験のスペクトルの両者にて、 P_1 - P_4 が確認され、そのエネルギー位置がほぼ一致していること。
2. 計算スペクトル形状が、N 面で観測された実験スペクトルをよく再現していること。
3. $E(H)$ と $E(V)$ での相対的なスペクトル強度差が計算スペクトルで強調されていること。

上記 1 については、先に述べた通り、実験スペクトルに見られた P_1 - P_4 の存在が計算スペクトルでよ

く再現されていることを指摘したものである。さらに、上記 2 で指摘するように、スペクトルの形状がよく再現されている。実際に、図 4 の中段にある $E(V)$ の計算スペクトル形状と上段にある $E(V)$ の実験スペクトル形状は極めてよい一致を示している。さらに、図 4 の下段にある $E(H)$ の計算スペクトルの形状と、上段にある $E(H)$ の実験スペクトル形状も極めてよい一致を示している。

次に、偏光依存性の結果を定量的に考察する。 P_3 と P_4 に顕著な偏光依存性に基づく強度の減少が見られており、これは、Ga 4s 軌道の σ 値減少によるものである。これに加えて、計算スペクトルの形状変化として観察される偏光依存性は、実験でのそれと類似している点が興味深い。測定した全結合エネルギー範囲で適合することから、実験の $E(H)$ と $E(V)$ を計算でよく再現できていることが分かった。すなわち、 $E(H)$ と $E(V)$ のスペクトル形状を相対的には、極めてよく再現することができている。しか

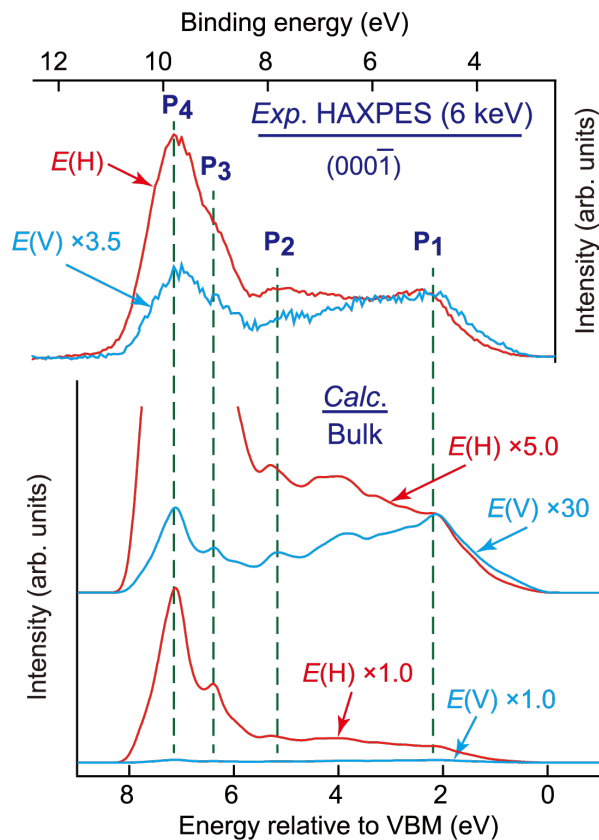


図 4 硬 X 線実験より得られたスペクトル (上段) と計算スペクトル (中段と下段) の比較。両者がよく一致していることが分かる。

し、絶対強度の観点から見た場合に差異があることを指摘したのが、上記3である。 $E(H)$ と $E(V)$ の強度差の大小は σ 値の大小で説明することができる。先に述べた通り、総体的に $E(V)$ の方で σ 値が小さくなる傾向があり、実測値でも、 $E(V)$ のスペクトル強度は、 $E(H)$ に比べて小さな値となっている。しかし、定量的な視点では、実測では、 $E(V)$ と $E(H)$ の強度差が数倍であるのに対して、計算では、数十倍の強度差になっており、現状では絶対強度の再現には至っていない。この点については、いくつかの原因が考えられる。まず、PDOSの妥当性が挙げられ、投影における曖昧さの問題が残される。一方、各軌道の σ 値についても、さらなる検証の余地がある。一方で、実験でも分光器のスリット幅などの補正項を取り込んではいるがその完全性についての検証も必要である。

最後に、 P_1 に出現する極性依存性について述べる。まず、価電子帯で P_1 に対応するエネルギーでのバンドを抜き出し、その電子軌道を描画すると、それがN $2p_z$ とGa $4p_z$ を主成分とする軌道であることが分かる。したがって、この結晶の c 軸方向に伸びる電子状態が、 P_1 に見られる結晶方位依存性に寄与していると見なすことができる。計算スペクトルはN面の実験結果と一致しているため、Ga面の P_1 の強度増大を説明するには、他の要因を考える必要がある。 \vec{E} と \vec{v}_e が極性ウルツ鉱型結晶の $\langle 001 \rangle$ に平行であるときに限って P_1 が観測される実験事実と P_1 は p 軌道が支配的とする計算事実を考慮すると、 p_z 軌道中の電子とウルツ鉱型格子の自発分極が相互作用する結果として、 P_1 が顕著となっていることが示唆される。つまり、 P_1 はGaN格子の p_z 軌道電子の自発分極が強く関連する光電子放出現象であると考えて、現在考察を進めている。

5. まとめ

本稿では、ウルツ鉱型GaN結晶の価電子帯スペクトルに観測される極性依存性の起源を解明するために、我々が取り組んだ直線偏光制御HAXPES測定について紹介した。HAXPESのバルク感性に、直線偏光制御という利点を加えることによって、GaN価電子帯の電子構造についての新たな知見を得ることに成功した。また、最新のPDOS結果や

実験配置を考慮した光イオン化断面積値を用いた計算アプローチと共に検証することによって、極性依存性の起源を明らかにすることができるようになりつつある。

謝辞

本研究は、SPring-8内のBL15XUにて実施した(課題番号2010B4607、2011A4610、2011B4610、2012A4603、2012A4612、2012B4612、2013A4716)。本研究は、東工大元素戦略拠点の支援を受けた。

参考文献

- [1] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger and J. Hilsenbeck: *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 3222.
- [2] S. Nakamura: *Science* **14** (1998) 956-961.
- [3] N. Ohashi, Y. Adachi, T. Ohsawa, K. Matsumoto, I. Sakaguchi, H. Haneda, S. Ueda, H. Yoshikawa and K. Kobayashi: *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 122102.
- [4] J. Williams, H. Yoshikawa, S. Ueda, Y. Yamashita, K. Kobayashi, Y. Adachi, H. Haneda, T. Ohgaki, H. Miyazaki, T. Ishigaki and N. Ohashi: *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 051902.
- [5] T. Ohsawa, S. Ueda, M. Suzuki, Y. Tateyama, J. R. Williams and N. Ohashi: *Appl. Phys. Lett.* **107** (2015) 171604. and references therein.
- [6] D. Skuridina, D. V. Dinh, B. Lacroix, P. Ruterana, M. Hoffmann, Z. Sitar, M. Pristovsek, M. Kneissl and P. Vogt: *J. Appl. Phys.* **114** (2013) 173503.
- [7] D. V. Dinh, D. Skuridina, S. Solopow, M. Frentrup, M. Pristovsek, P. Vogt, M. Kneissl, F. Ivaldi, S. Kret and A. Szczepańska: *J. Appl. Phys.* **112** (2012) 013530.
- [8] A. Sekiyama, J. Yamaguchi, A. Higashiya, M. Obara, H. Sugiyama, M. Y. Kimura, S. Suga, S. Imada, I. A. Nekrasov and M. Yabashi: *New Journal of Physics* **12** (2010) 043045.
- [9] A. Sekiyama, A. Higashiya and S. Imada: *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **190** (2013) 201-204.
- [10] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou and K. Burke: *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 136406.

- [11] J. P. Perdew and A. Zunger: *Phys. Rev. B* **23** (1981) 5048-5079.
- [12] R. Asahi, W. Mannstadt and A. Freeman: *Phys. Rev. B* **59** (1999) 7486-7492.
- [13] J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof: *Journal of Chemical Physics* **118** (2003) 8207.

大澤 健男 OHSAWA Takeo

(国) 物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点
〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1
TEL : 029-860-4806
e-mail : ohsawa.takeo@nims.go.jp

大橋 直樹 OHASHI Naoki

(国) 物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点
〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1
TEL : 029-860-4867
e-mail : ohashi.naoki@nims.go.jp

上田 茂典 UEDA Shigenori

(国) 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0802 ext 3955
e-mail : ueda.shigenori@nims.go.jp

鈴木 基寛 SUZUKI Motohiro

(公財) 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-2750
e-mail : m-suzuki@spring8.or.jp

BL15XU での実験を検討されている方は、BL15XU の公式 HP をご覧ください。

BL15XU website : <http://www.nims.go.jp/webram/>
「ステーション概要」では BL15XU で利用可能な装置の情報を、「装置を使いたい方へ」では、課題募集の手続き手順や必要書類の情報を記載しています。

利用に関するご相談は BL15XU スタッフまたはオフィス (BL15XUoffice@ml.nims.go.jp) にて随時受け付けています。