

専用ビームラインの研究から
 ～BL11XU（量子科学技術研究開発機構）～

その場 X 線回折による窒化物半導体薄膜の結晶成長観察

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 放射光科学研究センター
 佐々木 拓生、高橋 正光

Abstract

窒化ガリウム (GaN) 薄膜の成長初期にのみ発現する特異な格子変形現象を報告する。SPRING-8、量研 (QST) 専用ビームラインBL11XUでは、結晶成長装置とX線回折計が一体化した独自のその場測定装置を有している。本研究は、GaN薄膜成長中のその場X線回折を原子層オーダーの膜厚分解能で測定し、GaNの面内および面内垂直方向の格子間隔の変化を詳細に調べた。その結果、膜厚数ナノメートルの成長初期にのみ、従来の弾性変形とは異なる特異な格子変形を見出した。この現象を理解するため、従来の弾性ひずみに加えて、点欠陥の混入による単位格子の膨張効果を取り入れた格子変形モデルを構築し、実験結果を良く再現することができた。このことから、GaN薄膜は基板との格子不整合によって生じる弾性ひずみがきっかけとなり、置換型の点欠陥（アンチサイト欠陥）が形成されやすいことを示唆した。これまで見過ごされていた成長初期の点欠陥の混入は、GaNベースの発光および電子デバイスの構造設計において重要な知見を与えるものと考えられる。

1. はじめに

窒化ガリウム (GaN) に代表される窒化物半導体は LED やレーザといった発光デバイスだけでなく、高周波・パワーデバイスとしても研究開発が盛んであり、応用範囲の拡大がなお一層期待されている。さらに、GaN は絶縁破壊電界および飽和電子速度が高く、従来のシリコン (Si) やガリウムヒ素 (GaAs) では成し得なかった消費電力の大幅な削減が期待でき、省エネルギー社会の実現に向けてもさらなる普及が求められている。

GaN は 1994 年の高輝度青色 LED^[1]が発表されて以降、比較的短期間で普及に至ったという経緯がある。それはこれまでの Si や GaAs で培ってきたデバイスプロセスを踏襲したことによる要因が大きい。しかし、ここに至り、GaN 本来の優れた物性値をデバイス性能として最大限引き出すには、欠陥やひずみといった結晶成長の基礎を十分に理解し、上手く制御することの重要性が再認識されている。GaN の薄膜を例にとると、基板材料の選定や極性面の相性に依りて、Si や GaAs には現れない特異な欠陥構造^[2-4]が存在するなど明らかにすべき課題は多い。さらに、評価手法が極めて限定されることから、膜厚数ナノ

メートルという成長初期の欠陥やひずみの状態は明らかになっていない。

我々は実験室クラスの X 線では検出が困難とされてきた薄膜成長初期の状態を、高輝度の放射光 X 線を用いることで評価できると考えた。さらに、放射光 X 線を用いた評価を、薄膜成長中に行うことができれば、成長初期の欠陥やひずみが成長の進行とともにどのように変化し、最終状態に至るのか、つまり、結晶成長のダイナミクスが解明できると考えた。

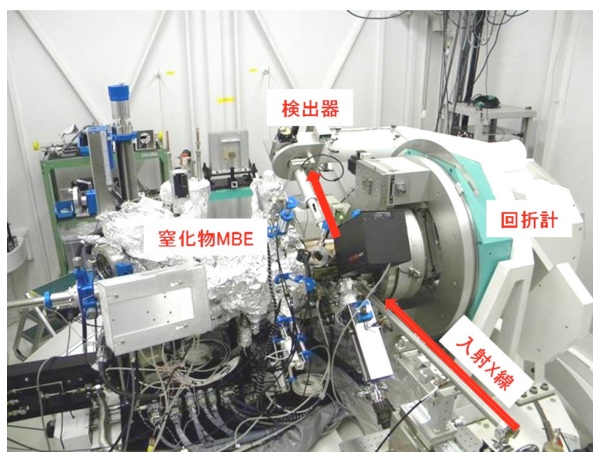


図1 SPRING-8/BL11XU 実験ハッチ 3 に設置した結晶成長その場 X 線回折装置。

これら知見は、GaN 薄膜の欠陥やひずみの制御に極めて有用であることから、我々は SPring-8、量研 (QST) 専用ビームライン BL11XU に結晶成長その場 X 線回折装置を独自に開発した^[6]。その場 X 線回折は、同じその場測定である反射高速電子線回折 (RHEED)^[6,7]と比較して、GaN 結晶の面内および面内垂直方向の格子間隔を抽出できるため、成長初期の薄膜の状態の解明に極めて有用である。本稿では、結晶成長その場 X 線回折装置を用いて新たに見出された GaN 薄膜の成長初期にのみ発現する、点欠陥を含んだ特異な格子変形現象を報告する^[8]。

2. 結晶成長その場 X 線回折装置

BL11XU 実験ハッチ 3 では、分子線エピタキシー (MBE) 装置と X 線回折計 (XRD) が一体化した MBE-XRD システムを有しており、これまでに GaAs 系半導体のその場 X 線回折を行ってきた^[9]。そして、欠陥やストレス、表面・界面の挙動を多角的に明らかにしてきた。これまでは、GaAs 系半導体に特化していたが、今回、文部科学省ナノテクノロジープラットフォームの研究支援の一環として、窒化物半導体用の MBE 装置を導入した。そして、2014 年には X 線回折計と接続し (図 1)、2015 年から本格稼働している。装置構成の詳細は参考文献[5]を参照していただきたい。

3. 実験

実験は図 2 に示す測定配置で、6H-SiC(0001)基板上に GaN 薄膜を結晶成長しながら、X 線回折測定を実施した。成長温度は 675°C、Ga と N の原料供給比 (Ga/N) は 1.5 である。X 線のエネルギーは 20 keV、ビームサイズは $0.1 \times 0.1 \text{ mm}^2$ である。測定は SiC-103 ブラッグ反射付近の逆格子マップ (H-L 面) を測定した。1 測定あたりの時間は 7 秒で、これは GaN の膜厚に換算すると約 0.25 nm に対応する。GaN は 1 原子層あたり約 0.5 nm であるため、今回の測定では、およそ半原子層成長するたびに、データを取得しており、原子層オーダーでの結晶成長ダイナミクスを評価していることになる。回折 X 線はピクセルアレイ検出器 (PILATUS 100K) を用いた。H および L 方向における角度分解能は 0.014° である。

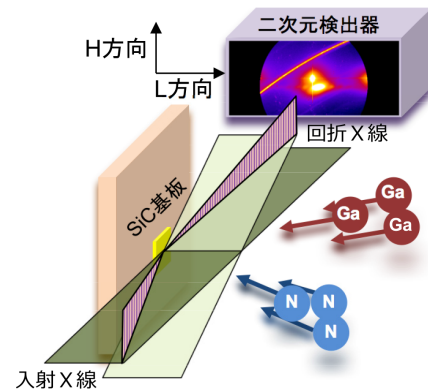


図 2 その場 X 線回折の測定配置。炭化ケイ素 (SiC) 基板上に GaN 薄膜を結晶成長し、同時に X 線回折を測定した。

4. 結果

図 3 に GaN 薄膜の成長初期 10 nm までの逆格子マップを示す。横軸は面内方向[100]に対応する H 方向、縦軸は面内垂直方向[001]に対応する L 方向である。GaN 成長前は基板の SiC-103 回折ピークのみが観測されるが、膜厚が 0.8 nm を超えると、GaN-101 回折ピークが現れた。このことは、放射光 X 線を用いることで、わずか 2 原子層程度の薄膜でも格子変形の様子を定量的に捉えられることを意味する。

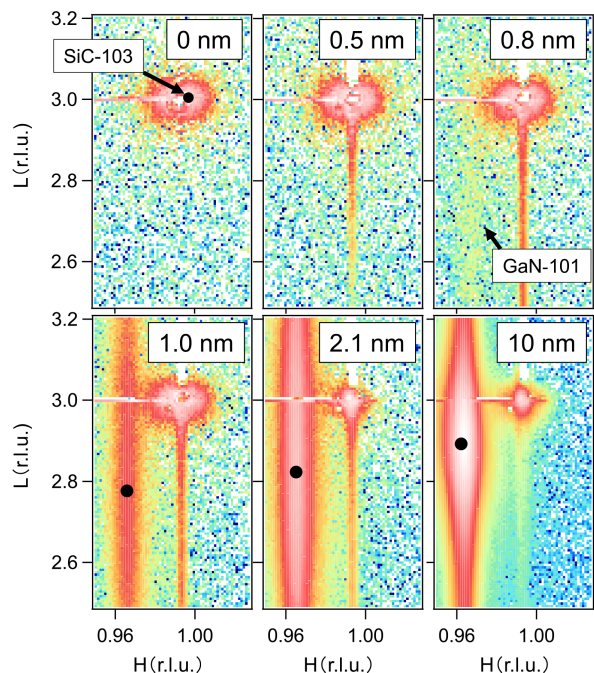


図 3 GaN 薄膜成長中の逆格子マップの変化。GaN の膜厚の増加とともに、GaN-101 回折ピークの出現やピーク位置が変化していることがわかる。

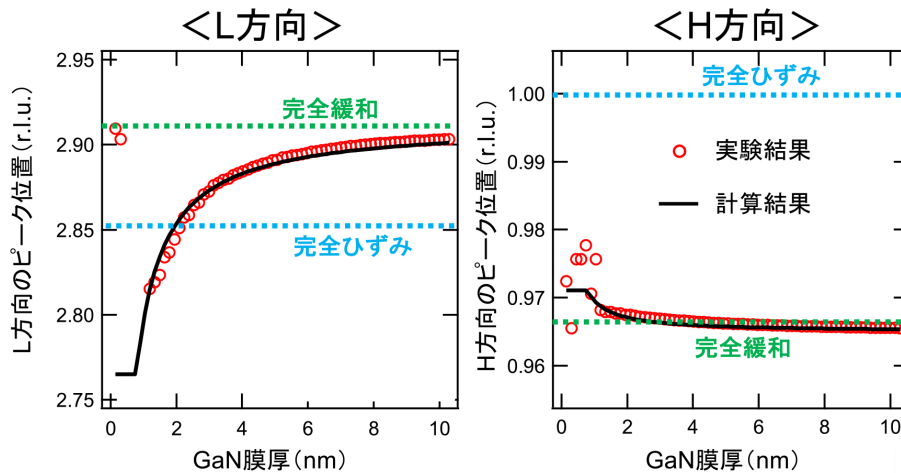


図4 GaN 薄膜成長中の回折ピーク位置の変化。単位 r.l.u.は、reciprocal lattice units の略で逆格子の単位である。値が大きい (小さい) ほど、GaN の格子間隔は小さい (大きい) ことに対応する。

図4は GaN の格子間隔を反映する回折ピークの位置を L 方向と H 方向でそれぞれプロットしたものである。基板である SiC に対して、GaN の格子定数は大きいため、従来の常識とされている弾性変形の場合は、L 方向の格子間隔が小さくなる分だけ、H 方向の格子間隔が大きくなるように、両方向が連動して完全ひずみから完全緩和の状態に格子変形すると考えられてきた。しかし、実験結果を見てみると、H 方向はほとんど変化しないのに対して、L 方向では著しく格子間隔が小さくなり、従来の弾性変形とは明らかに異なる挙動を示すことがわかった。ただし、膜厚が 10 nm 程度にまで達すると、H 方向、L 方向ともに完全緩和に対応するところに回折ピークが移動することから、この特異な格子変形は膜厚数ナノメートルの成長初期にのみ発現することがわかった。

この格子変形を理解するため、従来の弾性ひずみ (格子不整合 GaN/SiC の場合は圧縮ひずみ) に加えて、N サイトに Ga 原子が置き換わる置換型の点欠陥 (Ga アンチサイト) による単位格子の膨張効果を考慮した (図5)。その理由として、GaN は Ga と N の原子半径の差が大きいため、圧縮ひずみによってアンチサイト欠陥ができやすいという報告がある^[2]。さらに、今回の GaN 薄膜の成長条件は、Ga/N 供給比が 1 よりも大きい Ga 過剰条件であるため、Ga アンチサイトができやすいと考えた。そして、従来の圧

縮ひずみと Ga アンチサイトによる体積膨張の2種類の格子変形を考慮することで、図4の計算結果に示すように実験結果を良く再現できた。その際にパラメータとして用いた Ga アンチサイトの密度は成長開始時には 10^{20} cm^{-3} オーダーと非常に高く、膜厚の増加とともに減少することがわかった^[8]。つまり、膜厚の増加とともに、ひずみ緩和によって圧縮ひずみも減少していくが、それに伴って Ga アンチサイトによる体積膨張の効果も弱まっていくことが予想される。そして、結晶成長が進行し、膜厚が 10 nm 程度まで達すると、Ga アンチサイトによる体積膨張の効果は消滅し、従来の弾性的な格子変形を示すと考えられる。

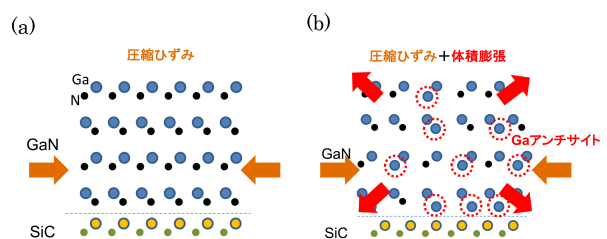


図5 SiC 基板上の GaN 薄膜の格子変形の様子。従来の常識は、弾性的な圧縮ひずみによる格子変形 (a) であるが、本研究では圧縮ひずみと Ga アンチサイトによる体積膨張の複合的な格子変形 (b) を提案した。

5. まとめ

結晶成長その場 X 線回折装置を用いて、GaN 薄膜成長中の格子変形の様子をリアルタイム観察した。その結果、GaN 薄膜は成長初期にかぎって、アンチサイト欠陥を含んだ特異な格子変形を示すことがわかった。さらに、本研究で提案する格子変形モデルから、アンチサイト欠陥の密度を定量評価することができた。将来的には、これらの知見をもとに GaN 薄膜の成長条件を最適化し、点欠陥の混入を抑制した高品質薄膜を作製することが可能になると期待する。

謝辞

本研究は愛媛大学の石川史太郎准教授との共同研究で実施したもので、実験データは、SPring-8 の量研(QST)専用ビームライン BL11XU にて測定した。課題番号は、2014B3503、2015A3503 である。

参考文献

- [1] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1687.
- [2] C. Kisielowski, J. Krüger, S. Ruvimov, T. Suski, J. W. Ager III, E. Jones, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E. R. Weber, M. D. Bremser and R. F. Davis: *Phys. Rev. B* **54** (1996) 17745.
- [3] K. Shojiki, T. Hanada, T. Tanikawa, Y. Imai, S. Kimura, R. Nonoda, S. Kuboya, R. Katayama and T. Matsuoka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** (2016) 05FA09.
- [4] H. Miyake, G. Nishio, S. Suzuki, K. Hiramatsu, H. Fukuyama, J. Kaur and N. Kuwano: *Appl. Phys. Express* **9** (2016) 025501.
- [5] T. Sasaki, F. Ishikawa, T. Yamaguchi and M. Takahasi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** (2016) 05FB05.
- [6] G. Koblmüller, R. Averbeck, H. Riechert, Y.-J. Hyun and P. Pongratz: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 243105.
- [7] E. Bellet-Amalric, C. Adelman, E. Sarigiannidou, J. L. Rouvière, G. Feuillet, E. Monroy and B. Daudin: *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 1127.
- [8] T. Sasaki, F. Ishikawa and M. Takahasi: *Appl. Phys. Lett.* **108** (2016) 012102.
- [9] M. Takahasi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 021011.

佐々木 拓生 SASAKI Takuo

(国) 量子科学技術研究開発機構 放射光科学研究センター
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-1047
e-mail : sasaki.takuo@qst.go.jp

高橋 正光 TAKAHASHI Masamitsu

(国) 量子科学技術研究開発機構 放射光科学研究センター
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0821
e-mail : takahashi.masamitsu@qst.go.jp

BL11XU、BL14B1、BL22XU に設置の QST 放射光実験装置のご利用を希望される方は、QST 微細構造解析プラットフォーム事務局 (ml-qst-nanoinfo[at]qst.go.jp) に御相談ください。
利用相談は随時無料で受け付けています。
装置の概要や利用方法については、JAEA・QST 微細構造解析プラットフォームの専用ウェブサイトをご覧ください。
<http://www.kansai.qst.go.jp/nano/>