

課題番号：2005A-0166-NXa-np

利用ビームライン：BL01B1

課題名：XAFS 測定による GaInNAs 局所構造解析と窒素欠陥導入メカニズムの解明

実験責任者：森 貴洋

所属機関：東北大学・金属材料研究所・博士後期課程3年

研究の背景・目的

III-N-As 系化合物半導体はベースとなる III-As 系化合物半導体に僅か数%の窒素を添加した材料であり、光通信用途半導体レーザーにおける活性層材料として注目を集める材料である。近年では 1.3 μm 帯 III-N-As 系発光デバイス実用化の報告も多数見られている。しかしながら 1.55 μm 帯への長波長化については、窒素高濃度化に伴う結晶性の劣化という課題が残されている。

III-N-As 系化合物半導体は準安定混晶として存在しており、本来一般に用いられる薄膜作成環境下では相分離を起こすと予想される材料である。GaAs に対する GaN の溶解を考えた場合、格子定数差モデルによって予想される相分離の臨界温度は 15,000 $^{\circ}\text{C}$ にも達する。熱力学的には薄膜を形成する基板と疑似格子整合することによって導入される歪エネルギーが混合のエンタルピーを補償することで一般の環境下においても形成可能となる旨が示唆されているが、薄膜形成の舞台となる表面に関する知見は未だ得られておらず、またそのために窒素原子の取込過程に関する議論も想像の域を出ない状況にある。III-N-As 系に見られる特異な欠陥構造はその成長過程に起源を持つ可能性もあり、これらの知見を得ることは III-N-As 系化合物半導体薄膜の理解に有意である。

我々は以上の背景を受けて、分子線エピタキシー法における III-N-As 系化合物半導体薄膜の成長表面および成長過程を理解し、それらと III-N-As 系に見られる特異な欠陥構造との関連性を調べることを目的として研究を進めてきた。その内容としては成長表面および成長過程を理解するためには III-N-As 系の最も基本である GaNAs について反射率差分分光法によるその場観察を行い、また欠陥構造については窒素添加の影響であるとされる GaNAs における欠陥および GaInNAs におけるクラスター構造について研究を行っている。本課題はそのうち GaInNAs におけるクラスター構造についての評価を行ったものであり、以下にその結果について報告を行う。

実験内容

EXAFS 測定は SPring-8 BL01B1 において行った。測定吸収端は In K(27.923eV)である。測定は蛍光法であり、19 素子 SSD を用いて信号を検出した。測定試料は In 濃度 5~20%、N 濃度 2%の試料 4 種と、In 濃度 10%、N 濃度約 2%で成長条件を変えたもの 3 種の合計 7 種である。解析にはスタンフォード大学が開発した EXAFS 解析パッケージ SIXPack を利用した。これはワシントン大学で開発された多重散乱計算プログラム FEFF をベースにしている。

GaInNAs 薄膜の In K 吸収端の EXAFS 振動を考えた場合、窒素濃度は高々数%であるから、その第一近接原子は主として As である。また第二近接原子も Ga 原子が多数を占める。そこで FEFF 解析における第一近接パスとしては、GaAs 結晶をベースにして中心原子だけ In 原子に置き換えた結晶構造の In-As パスを利用した。第二近接パスとしては、同構造の第二近接 In-Ga パスと、InAs 結晶における In-In パスとを利用した。

また本研究では局所構造を解析するにあたり、In 原子と N 原子がランダムに分布した場合の原子間距離の理論値を用いている。この理論値はキーティング・ポテンシャルを用いた歪エネルギー最小化計算によって求めており、総原子数 1,000 個の空間で計算を行った。

第一近接原子間距離

はじめに In 濃度に依存した EXAFS 振動の解析結果を示し、本研究で用いた GaInNAs 試料の局所構造を考えていく。解析によって得られた GaInNAs 薄膜の In 原子に対する第一近接原子間距離を In 濃度の関数として表したものが図 1 である。図中には参考として InGaAs における原子間距離とランダム分布の場合の理論値を併せて載せてある。まず GaInNAs における In の第一近接原子間距離は、InGaAs の場合に

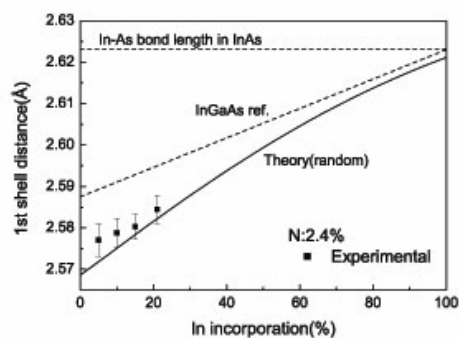


図 1

第一近接原子間距離の In 濃度依存性

比べて短くなっている。これは窒素による格子定数の減少を反映しており、ごく当然の結果となっている。次に理論値と比べると、実験値はそれよりも長い原子間距離を示しており、In-As ボンド長が理論値よりも長いことになる。これは計算によって与えられた局所構

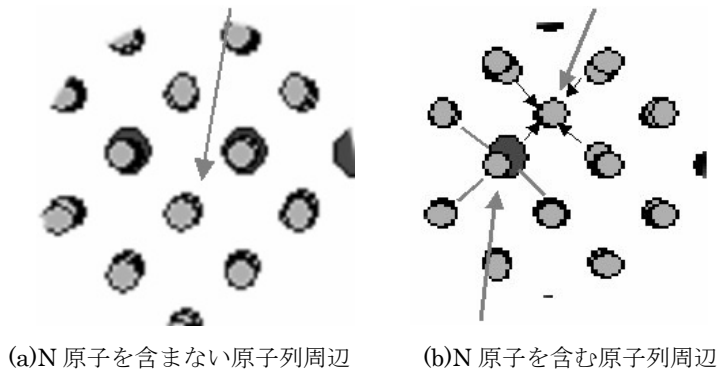


図2 GaInNAs 中の原子配置の模式図

造を見ることでその原因は In-N ペアの形成にあることがわかる。図2に計算された原子配置を[001]から見た図を示す。(a)は N 原子を含まない原子列周辺のものであり、(b)は N 原子を含む原子列周辺のものである。

N 原子を含まない原子列周辺では大きな原子位置の変位が見られないのに対し、(b)では N 原子の第一近接原子が N 原子の側に引き寄せられている様子がわかる。さらに N 原子の第二近接 As 原子を見ると、こちらの原子変位はほとんどない。このことから考えると、N 原子周辺では N-Ga および N-In 結合が安定的するように短いボンド長をとっており、その影響で通常よりも長い In-As および Ga-As 結合が形成されていることがわかる。計算された In-N 結合距離は 2.21 Å であり、バルク InN の結合距離 2.16 Å に近いものとなっている。つまり In-N 結合が計算値(ランダムな配置)よりも多く形成されると、通常よりも長い In-As 結合が多く発生し、結果として In-As ボンド長の平均値は長くなることになる。

ここでわかるのは GaInNAs 薄膜においては、as-grown の状態でも In-N 結合が本来の確率よりも多い割合で形成されているということである。これは歪エネルギーを補償するためのものであると簡単に理解ができる。GaAs 母結晶中に In と N が同時に添加されれば、In 原子は圧縮歪を受けることになり、N 原子は引っ張り歪を受けることになる。そのため In-N ペアを形成することでお互いの歪を補償し合うことができる。

第二近接原子間距離

第二近接原子間距離の In 濃度依存性を図3に示すが、これは第一近接に比べてより特徴的な結果となった。図中には第一近接の場合と同様、InGaAs の文献値と理論計算値を載せているが、実験結果はこれらに比べて明らかに長い原子間距離を示している。第二近

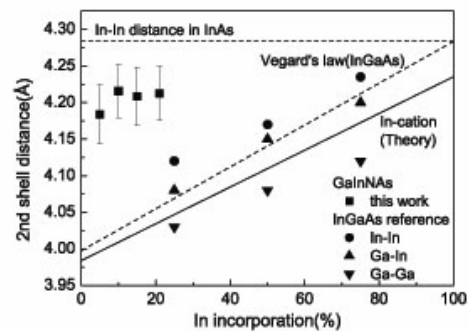


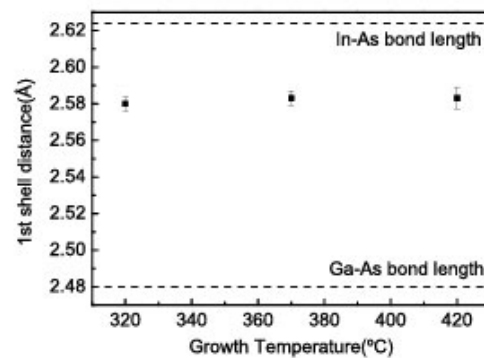
図3

第二近接原子間距離の In 濃度依存性

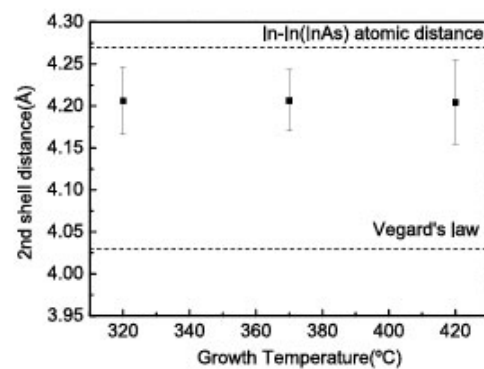
接原子間距離を InGaAs の場合よりも長くさせる要因としては、In-As-In の組み合わせが多く形成されることしかない。第一近接のところで見たとように N 原子の添加によっては In-N 結合が増えることになっていたが、1つの N 原子が2つ以上の In 原子を周辺に持った場合、In-As-In の組み合わせは結果として増えることになる。実験結果はこの現象を見ているために、InGaAs の場合や理論値よりも長い第二近接原子間距離をとっているものと考えられる。

成長条件との相関

本項では成長条件と局所構造との関係性について議論する。第一近接原子間距離と第二近接原子間距離について、成長温度の関数として示したのが図4である。一見してわかるように、それらは成長温度に依存した傾向をみせていない。GaInNAs におけるクラスター構造は成長条件には依存しないことになる。しかしながら、前項で見たとようにクラスター構造は歪緩和に導入されるという点で前章で見た GaNAs における欠陥と同様の導入メカニズムを持っている。そう考えると表面における窒素取込機構に依存した、すなわち成長表面を変化させることでその導入度合いが変化するという機構があっても良いように思える。それが観測されないという事実から、成長温度の変化によって成長表面が大きく変化していないと考えることができる。GaInNAs 成長時の RHEED パターンは InGaAs における成長表面同様、 $(2 \times n)$ ($2 \leq n \leq 3$)のパターンを見せている。この RHEED パターンは (2×4) と (4×3) 表面の混在表面と考えることができ、その比率は In 濃度に強く依存し成長温度や



(a) 第一近接原子間距離



(b) 第二近接原子間距離

図4 原子間距離の成長温度依存性

V/III 比に対しては大きな変化を見せない。この混在表面の場合、 (2×4) 構造は (4×3) 構造に比べて As 被覆率が低い構造であるが、両者の割合に変化がないのならばトータルの As 被覆率には変化が無く、成長機構を変化させることができないことになる。そのために GaInNAs におけるクラスター構造は成長条件の変化に対して鈍感であると考えられる。

まとめ

以上本課題では GaInNAs におけるクラスター構造について議論を行った。その要点は次の通りである。

- GaInNAs の In K 吸収端 EXAFS 測定からは In-As 結合の長距離化が見られた。
- In-As 結合の長距離化は In-N ペアの形成に伴う現象であった。
- In-N ペアの形成に伴い第 2 近接原子間距離も長距離化した。これは In-As-In の組み合わせが増えるためだと考えられる。
- クラスター構造は成長条件によっては影響されることはなかった。これは成長表面が In 濃度によって支配されており、その他の要素に鈍感であるためだと考えられる。