



先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業
フォトンファクトリーの産業利用促進
利用報告書

課題番号： 2014I010

研究責任者： 向井孝志、日亜化学工業株式会社 第二部門 開発本部長

利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-13B

利用期間： 2014年10月～2014年12月

GaN系半導体の電子状態のARPESによる評価
ARPES Investigation of GaN Electronic States

向井孝志¹、中河義典¹、須田山貴亮²、堀場弘司²、間瀬一彦²、組頭広志²
Takashi Mukai¹, Yoshinori Nakagawa¹, Takaaki Sudayama², Hiroshi Horiba², Kazuhiko Mase²,
Hiroshi Kumigashira²

¹日亜化学工業株式会社、²高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー
¹Nichia Corporation, ²High Energy Accelerator Research Organization (KEK) Photon Factory

アブストラクト： 放射光角度分解光電子分光法(SR-ARPES)を用いて、バルク GaN 結晶内の電子状態の評価を試みた。その結果、ハライド気相成長法にて形成した GaN バルク結晶試料の(11-20)および(10-10)劈開断面において、明瞭な電子エネルギー帯分散構造の観察に成功した。また得られた SR-ARPES 観察データと、第一原理計算(ab initio)密度汎関数法に基づく電子エネルギー帯構造の理論計算結果等との対比により、GaN バルク結晶の価電子帯のバンド因子の評価を試みた。その結果を考慮して光学利得スペクトル等の特性評価を行ったので報告する。

Abstract: Synchrotron radiation Angular Resolved Photoemission Spectroscopy (SR-ARPES) is employed to investigate the electronic energy band states of GaN bulk crystal. We successfully observed the clear electronic band dispersions of HVPE growth GaN bulk crystal in (11-20) and (10-10) cleaved surfaces. In comparison of the SR-ARPES data with the theoretical electronic band calculation results based on ab-initio density function theory, we attempted to obtain the band parameters in valence band of bulk GaN. We also estimated the optical gain spectra and other properties with the obtained results.

キーワード：窒化ガリウム、角度分解光電子分光、放射光、第一原理計算、GaN、SR-ARPES、ab-initio

1. はじめに： 今日、発光ダイオード(LED)を中心とする高効率固体発光デバイス市場の広がり、従来の規模を遥かに凌ぎ拡大途上にある。このような市場拡大の原動力となっている物質が窒化ガリウム (GaN) に代表されるⅢ族窒化物半導体材料である。当該材料の高輝度 LED への応用開発は、世界に先駆けて我が国で1993年に商品化が達成され、1995年にはレーザーダイオード開発、1996年には蛍光体技術と組み合わせた白色発光ダイオードの市場投入実現へと推移し、今日大きな世界市場へと発展を遂げてきた[1]。しかし、当該技術分野の発展や素子特性の改善はかつての予測を超えて、いまだとどまるところを知らず、さらなる活発な研究開発投資が行われている。従って、Ⅲ族窒化物半導体のより一層詳しい電子物性研究とその知見活用は、今後の窒化物素子の特性改善に必要不可欠なア

プローチである。

一方、放射光を光電子の励起光源とする角度分解光電子分光法(SR-ARPES)は、近年、放射光分光光源の高品質化と2次元光電子検出装置の発達にともない高精度の固体電子状態の可視化観察・解析を可能とする極めて高度な評価手法へと発展した[2]。

上記背景の下、本件研究では、電子バンド構造の直接計測が可能なSR-ARPES法を用いて、Ⅲ族窒化物半導体の電子状態を評価し、Ⅲ族窒化物系半導体素子特性の理解・改善に寄与する知見を得ることを試みた。また将来的には、電極や光取出効率の改善に有用な他材料との組み合わせ状態における電子帯構造の接合情報を取得することで、さらなる光電子素子の特性改善や物性掌握に資する知見を得ることが、本研究のより発展的な課題である。

2. 実験： GaNバルク結晶の成長面または劈開面を観察評価面として、SR-ARPES測定をBL-13Bビームラインにて実施した。得られたARPES信号を解析して、電子バンド分散の情報を得て、第一原理計算に基づく電子バンド計算結果等と対比し、各電子バンドの帰属と分散に関する情報を得た。

1) 試料：

ハライド気相成長 (HVPE) 法でサファイア基板(0001)面上にGaN厚膜を成長した後、サファイア基板を剥離除去して作製したGaNバルク結晶基板試料を、ダイシングにより計測に適した大きさに割断した。有機洗浄・水洗リンス後にN₂ブローとオープン内で試料を乾燥させた。その後、試料を所望の観察面で劈開等し、無酸素Cu製の試料ホルダーに搭載し、押え金具にて観察面が正面に見えるように固定した。

2) LEED測定：

ロードロック室を経由して試料を低速電子線回折 (LEED) チャンバーに導き、LEEDパターンの観察を行い試料の表面清浄度と結晶表面状態を確認した。図1にHVPE成長したバルクGaN(0001)面のLEEDパターンの観測例を示す。

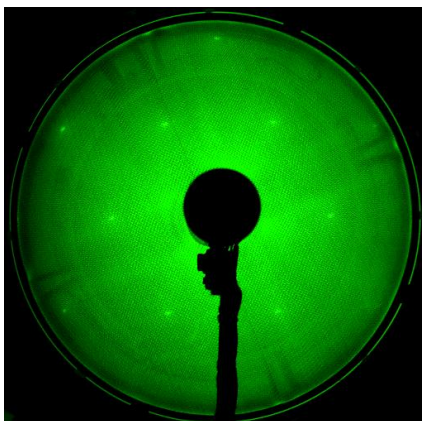


図1：GaN(0001)面試料のLEEDパターン (Vacc=150eV)、室温、HVPE-GaN(0001)成長面

3) SR-ARPES測定：

放射光を用いたARPES測定では、まずARPES装置の2次元検出器のエネルギー軸の校正のため、リファレンス試料としてフェルミエネルギー(E_F)が既知で安定なAu等の蒸着膜のARPES測定を実施するが、今回BL-13Bでは、通電加熱処理により容易に清浄表面の得られるTaバルク板を校正試料として用いた。

次に、測定試料のX線光電子分光 (XPS) 測定を実施して、試料構成元素に由来する内殻電子準位と価電子準位に由来するXPSスペクトルを得た。GaN(10-10)面で測定されたXPSワイドスキャンスペクトルを図2に示す。個々の主な信号ピ

ークの帰属は図中を参照されたい。

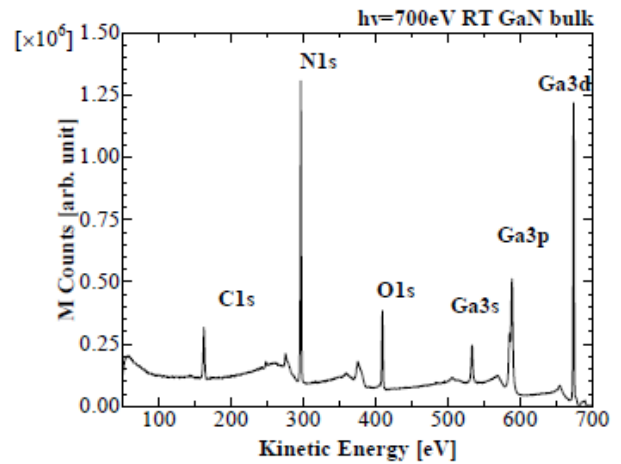


図2:GaN(10-10)劈開面のXPSスペクトル (hv=700[eV]、室温)

次に、所望の真空紫外(VUV)波長に光源を切り替え、角度分解モードでARPES測定を実施した。GaN(10-10)劈開面で得られたARPES信号を図3に示す。

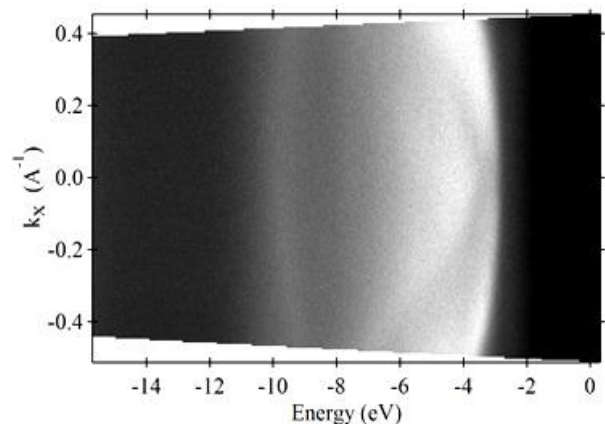


図3：GaN(10-10)劈開観察面のARPES信号 hv=68eV、Γ点近傍、k_x(//Σ)方向分散の計測例

ARPES信号が観測されたら、試料の水平面内回転角θと上下煽角Ψ、または面内回転角Φを連続的に変えて、観察に適切な束縛エネルギーレンジでブリルアンゾーン内の電子バンドマップを測定し、ガンマー点位置や、逆格子空間の方位を確定するのが本来であるが、今回は、実験時間とBL-13Bの装置の都合で実施していない。

3. 結果および考察：

試料の水平面内の回転を変えてバルク GaN 結晶の k_x (//Σ) 方向のバンド分散を第一ブリルアンゾーンについて計測した ARPES 測定結果を図4に示す。これは複数のθ回転測定 ARPES データを繋いで得られたものである。

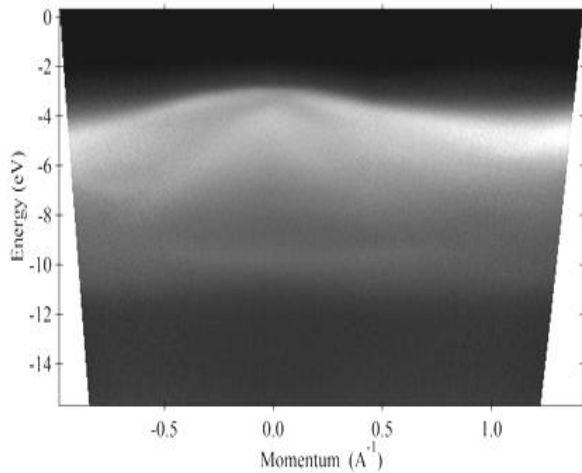


図 4: $k_x(//\Sigma)$ 方向の第一ブリルアンゾーン内の ARPES 信号($h\nu=66\text{eV}$ 、室温)

図 4 の ARPES 信号強度を E - k 空間で 2 回微分して得られたバンド分散図を図 5 に示す。GaN 価電子帯の構造がより明瞭に視認される。

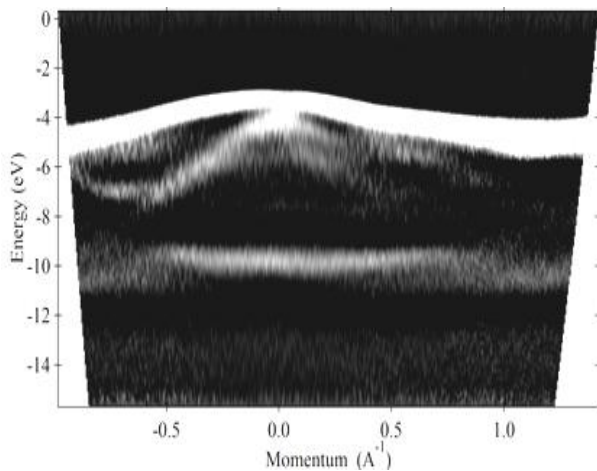


図 5: $M-(\Sigma)-\Gamma-(\Sigma)-M$ スライス GaN バンド分散

第一原理計算による単位格子最適化と GaN 電子バンド構造の密度汎関数法による計算結果を図 6 に示す。

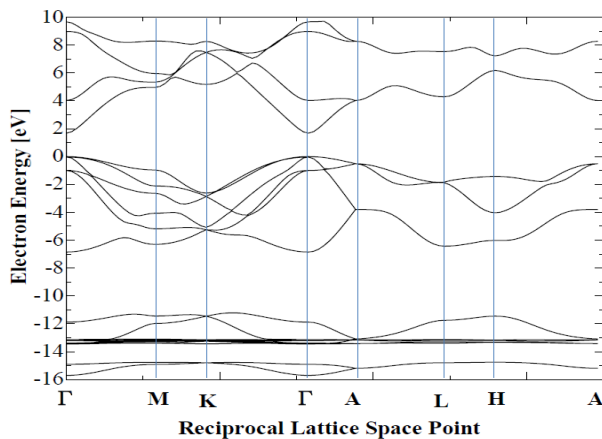


図 6: 第一原理計算密度汎関数法によるバンド計算結果 (みずほ情報総研作成ソフトを使用)

ARPES 測定で観測された GaN のバンド構造とバンド計算結果の対比から、観測された電子バンドの帰属が明らかとなった。今回は室温測定のため、熱的揺らぎが大きく、結晶場分離エネルギー Δ_{cr} 、軌道相互作用分離エネルギー Δ_{so} 評価は困難であったため文献値[4]を用いた。ARPES データに、放物線近似フィッティングで得られたバンド因子の評価値例を表 1 に示す。

表 1: 価電子帯バンド因子 $k_x(//\Sigma)$ 方向評価値

正孔バンド	有効質量	エネルギー分離[meV]
A(HH)	1.4	-
B(LH)	0.5	($\Delta_{so} \sim 15.5\text{meV}$)[4]
C(CH)	1.1	($\Delta_{cr} \sim 72.9\text{meV}$)[4]

得られたバンド有効質量等を考慮しバルク GaN 結晶の Si ドナー添加濃度に対する Kane バンドテイリングモデル[3]を用いて計算した吸収係数と自然放出光スペクトルを図 7 に示す。

同様に Si ドナー添加濃度が $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ の場合の GaN の誘導放出利得スペクトルを、キャリア注入量に対して試算した事例を図 8 に示す。

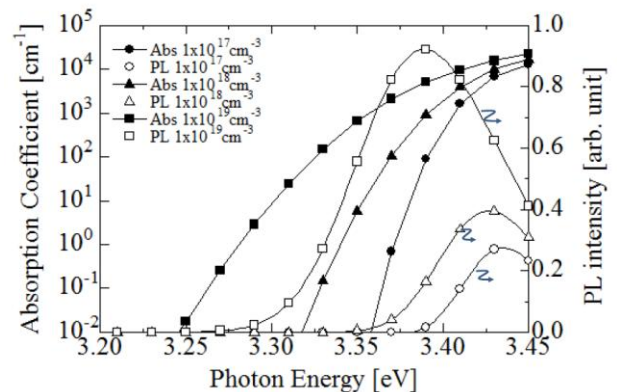


図 7: GaN:Si の吸収係数と自然放出光スペクトルの計算例 (300K、詳細平衡則下)

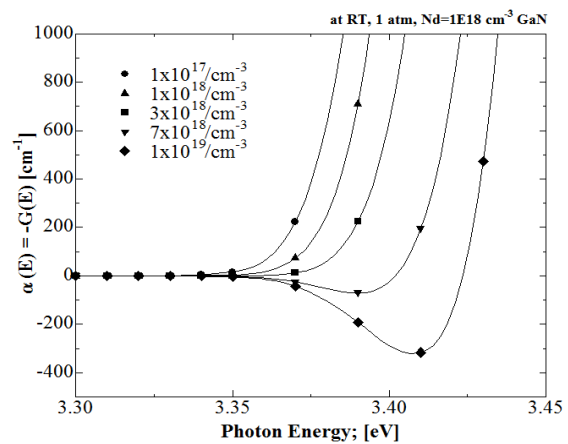


図 8: GaN:Si の誘導放出利得スペクトル $G(E)$ の注入キャリア濃度依存性の計算例

ARPES データのより詳しい解析を行うことで、電子バンドの非放物線性や、スプリットエネルギー等のより詳細な評価結果が得られるものと期待される。その結果、比較的高い電流注入密度状態で駆動される最近の LED や LD の GaN 系発光素子の特性改善やプロセス条件の評価に活用できる精度の高いより直接的かつ有益な情報が得られるものと期待される。

4. まとめ：

GaN バルク結晶の ARPES 信号を計測し、 kx ($//\Sigma$) 方向の価電子帯バンド分散データを得た。これと第一原理計算による電子バンド計算結果との対比より、観測された ARPES 信号の示すバンドの帰属が明らかとなった。得られたバンドパラメータ（正孔有効質量、スプリットエネルギー等）を用いて、光学吸収、自然放出スペクトル、および誘導放出利得の試算を行った。

ただ、当初予定していたブリルアンゾーンマップ取得等の計測は、装置の試料面内回転の駆動機構の故障や時間的制約のために実施できなかった。そのため、実験では 3 つの対称性の異なる代表的な観察方位の GaN バルク結晶試料を準備し、価電子帯分散の評価を試みた。さらに今回は室温測定のみで、詳細なバンド構造の解析や温度依存性等の評価には至らなかった。

今後は、種々のドーピング種とその濃度、III 族組成 (Al,Ga,In)、結晶品質、計測温度等を系統的に変えて、SR-ARPES 測定を実施したい。そして、一連の ARPES 計測の結果から、光学選択則を考慮した偏光吸収・発光スペクトルの方位依存性、誘導放出利得の電流注入キャリア濃度依存性など、光電子素子の特性の定量設計に必要なバンド構造情報の詳細が系統的に得られるものと期待される。

また、III 族窒化物半導体の表面再配列構造に由来する表面電子バンドからより結晶内部のバルク電子状態への遷移に関して、真空紫外光 (VUV)、軟 X 線 (SX)、さらには硬 X 線 (HX) を用いた ARPES データと FT-STM・STS 計測、LEED、TOFLAS 計測結果[5]、PL 分光光学特性、電気、磁気特性等の計測・計算対比等により、より系統的な情報取得に基づく評価が期待される。

謝 辞

本研究実施に際して、KEK-PF 組頭研究室の小林先生、簗原先生、同研究室の皆様、東京工業大学の小澤先生、千葉大学の中山先生、東京大学の藤森先生には、諸般のご支援、ご指導を頂きましたことをここに記して謝意といたします。

また、本研究は、文部科学省の先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業の補助をいただき、実施致しました。

参考文献

- [1]小柴正樹,照明学会誌 94(2010)220
- [2]高橋隆著,光電子固体物性,朝倉書店 (2011)他
- [3]E.O.Kane,Phys.Rev.131,(1963)79-88
- [4]M.Suzuki and T.Uenoyama, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 543-545
- [5]A.Kobayashi, K.Ueno, J.Ohta, M.Oshima and H.Fujioka, Appl. Phys. Lett. 103(2013)192111