

放射光光電子分光による III-V 族窒化物半導体の価電子帯構造と表面酸化プロセスの評価

Evaluation of valence band structure and surface oxidation process of III-V nitrides by photoemission spectroscopy using synchrotron radiation at SPring-8

物材機構¹, 原子力機構², 理研³ ○角谷正友¹, 上田茂典¹, 吉越章隆², 隅田真人³

NIMS¹, JAEA², Riken³ ○M. Sumiya¹, S. Ueda¹, A. Yosigoe², M. Sumita³

E-mail: SUMIYA.Masatomo@nims.go.jp

【はじめに】放射光を用いた光電子分光は高分解能、広いダイナミックレンジ、高速に評価できる点で材料の新しい側面を見せてくれる。我々は SPring-8 放射光施設で、6 keV の硬 x 線 (HAX-PES) を励起源とした光電子分光を行える BL15XU と、装置内のガス雰囲気を変えて光電子分光による表面反応分析が可能な BL23SU を用いて、III-V 族窒化物半導体材料の評価を行ってきた。それぞれのビームラインで得られた価電子帯スペクトル上端における Tail state やその場観察 XPS による表面酸化の結果を紹介しながら、ギャップ内の欠陥準位や表面酸化の面方位依存性について議論する。

【実験】測定に用いた試料は MOCVD で成長した p 型、n 型 III-V 族窒化物薄膜や HVPE で作製した GaN 自立基板などである。BL15XU で評価した試料は光熱偏向分光法 (PDS) [1]で価電子帯上端やギャップ内準位の評価も併せて行った。BL23SU で評価した試料は面方位を変えた表面に対してさまざまな酸化ガスの分子線を照射し、O1s コアスペクトルを 30 秒毎に連続的に測定した [2]。密度汎関数分子動力学法で表面酸化状態についての計算結果との比較を行った。

【結果】図 1 に BL15XU の HAX-PES で得られた GaN バルクの価電子帯光電子スペクトル (対数プロット) と同じデータのリニアプロットを挿入図に示す。矢印は Au E_f から GaN のバンドギャップに相当するエネルギー位置を示しめている。高輝度な励起光源のため、信号強度の低い価電子帯スペクトルでも、Binding energy 3 eV 以下に Si 単結晶や ZnO バルクでは検出されないギャップ内状態が十分な強度で検出されていることがわかる。図 2 に GaN の各表面の O1s スペクトル面積の時間依存性を示す。真空中のアニール・水素ガスフローでも XPS レベルで表面酸素を完全に取り除くことはできなかった。特に -c 面では顕著であったため、酸化初期での強度が高い。酸素ビーム照射時間とともに O1s エリア強度は増加するが、+c 面、m 面が -c 面に比べ早くに酸化されることがわかる。+c 面では初期の O1s 強度は低い、約 1 時間後に -c 面のそれよりも高くなっても酸化が進んでいることを考えると、+c 面の方が酸素吸着しやすいことを示唆している。酸素取り込みに関する実験では -c 面の方に多く取り込まれることが知られているので [3]、薄膜成長の表面が +c 面では N、-c 面では Ga で終端されているのではないかと考えられる。

このように放射光を利用した光電子分光は、これまで検出されてこなかった Tail state や不純物の取り込みに関する新たな知見を得ることができ、材料の隠れた性質を知る有用な手段である。

【謝辞】本研究の一部は、新学術領域「特異構造の結晶化学」(JP16H06424)の支援を受けた。

[1] M. Sumiya *et al.*, Appl. Phys. Express **11**, 021002 (2018). [2] 浅井他 第 79 回応物秋季学術講演会 19a-146-5 (2018).

[3] M. Sumiya *et al.*, Appl. Phys. Lett. **76**, 2098 (2000).

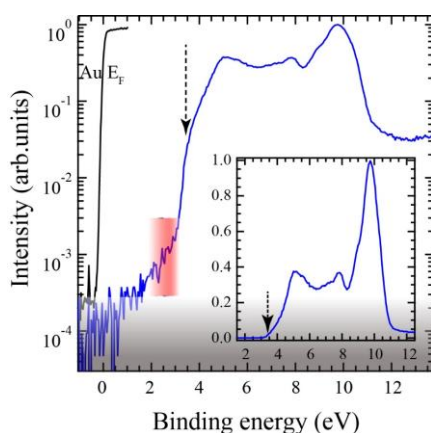


図1 BL15XU の HAX-PES で測定した HVPE-GaN 自立基板の価電子帯スペクトルの対数プロット。赤色部分は Tail state を示す。挿入図はリニアプロット。

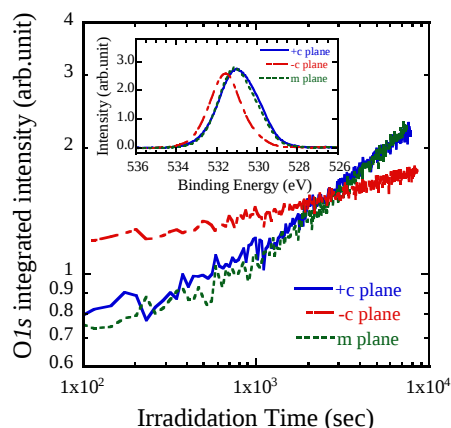


図2 バルク GaN の;c, -c m 面に O₂ 分子線を照射した際に得られた O1s スペクトル面積の時間依存性。挿入図は 2 時間照射後の O1s スペクトル。