

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 17 日現在

機関番号：33919

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18036

研究課題名(和文)短周期超格子による窒化物系擬似InGaN混晶の連続的バンドエンジニアリング

研究課題名(英文)Continuous band engineering of quasi-InGaN ternary alloy based on short-period superlattices

研究代表者

今井 大地 (Imai, Daichi)

名城大学・理工学部・助教

研究者番号：20739057

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：1ML-InN/nML-GaN(nは整数)短周期超格子(SPS)による擬似InGaN混晶のバンドエネルギー( $E_g$ )は、InNとGaNの層厚比を実効In組成とみなすため離散的な値に限られる。本研究では、層厚比に加えてディスク状1ML-InNのディスクサイズ=InN面内被覆率も制御することで、擬似InGaN混晶の $E_g$ の連続制御を提案した。その結果、1ML-InNの面内被覆率を変化させた一連の1ML-InN/4ML-GaN SPSによる擬似InGaN混晶試料において、 $E_g$ が連続的に制御できること、また擬似混晶の $E_g$ が、同じ実効In組成の3元InGaN混晶に対し小さくなることわかった。

研究成果の概要(英文)：Ordered InGaN ternary alloys based on (InN) $^1$ /(GaN) $^n$  short-period superlattices (SPSs) have attracted much attention for their application to advanced photonic and electronic devices, because these alloys can be potentially free from their immiscibility problems. Generally, band-gap energy ( $E_g$ ) of SPSs is limited to the discrete value because effective In composition is determined by the volume ratio of InN and GaN layers. In this study, we have tried continuous energy band control of SPSs by changing not only the volume ratio of InN and GaN layers, but also the disk size of fractional ML InN, i.e. 1-ML InN coverage. We have revealed that the  $E_g$  of 1ML-InN/4ML-GaN SPSs could be continuously controlled by changing 1-ML InN coverage when the effective In composition was in the range of 6 to 11%. It was also observed that the  $E_g$  of these samples were smaller than those of conventional InGaN ternary alloys in the same In composition range.

研究分野：半導体工学

キーワード：1分子層InN 窒化物半導体 短周期超格子

## 1. 研究開始当初の背景

窒化物半導体はその混晶組成比制御により、太陽光スペクトルのほぼ全域を網羅できるため、集光動作で変換効率 50% 超の高効率タンデム太陽電池が原理的に構成できる。しかし GaN と InN に働く強い非混和性、約 11% の格子不整合、そして大きな最適成長温度差により、太陽電池グレードの高 In 組成 InGaN 混晶作製は未だに困難性が高い。そのため窒化物太陽電池の応答波長域は特性の良いものでも、高々 450 nm 以下に留まっているのが現状である。

申請者所属グループでは、この問題の打開策として、強い非混和性を逆に利用し混ぜない InN/GaN 短周期超格子 (SPS) “擬似 InGaN 混晶” の成長プロセス開拓を行っており、1 分子層 (ML)-InN/4ML-GaN SPS のコヒーレント構造制御を実証している。本研究課題ではこの独自技術を高度化させた、物性制御の提案・検証を行った。

## 2. 研究の目的

本研究では擬似 InGaN 混晶の構造制御プロセスを高度化させた新しいバンドエンジニアリングの提案・検証、さらにはその光素子応用に向けた基盤技術開拓を行うことを目的とした。最重要課題となるのは、既存の InN/GaN 分子層厚制御による“離散的”バンド制御に、1 分子層面内被覆率精密制御を加えた新たな“連続的”バンド制御であり、これによりバンド制御の自由度を拡大することである。太陽電池応用を想定し、1ML-InN/4ML-GaN 構造の理論応答波長：470nm を目標に、InN 面内被覆率によるバンドエネルギー変調機構の解明と、コヒーレント構造による自在なバンド制御技術の構築を目指した。

## 3. 研究の方法

1ML-InN/4ML-GaN SPS の層厚比を固定したまま InN 面内被覆率だけを系統的に変化さ

せた試料群の光学特性解析を行い、バンドエネルギーの InN 面内被覆率依存性を評価した。試料は分子線エピタキシー (MBE) 法、または有機金属気相成長 (MOCVD) 法により作製した。また素子応用に向けて、デバイス動作特性に対する分極効果の影響を評価した。これらにより、InN/GaN SPS による擬似 InGaN 混晶において、InN 面内被覆率制御による連続的バンド制御技術の構築と、バンドエネルギー変調機構の解明、更にはその素子応用を行うための基盤技術構築に取り組んだ。

## 4. 研究成果

### 1ML-InN/4ML-GaN SPS の連続的バンドエネルギー変調

MBE により作製した 1-ML-InN/4-ML-GaN SPS のバンドエネルギーを、励起スペクトル測定により評価した。図 1 は、フォトルミネッセンス (PL) および励起スペクトルの GaN 層厚依存性である。 $n=40$  は厚膜 GaN を障壁層とした離散的 1ML-InN 量子井戸である。図に示すように、これまでに実効吸収端の GaN 層厚依存性を評価し、GaN が 4ML まで薄膜化した時にフォトルミネッセンス発光ピークおよび励起スペクトルから見積もった実効吸収端が、離散的な 1ML-InN 量子井戸の場合に対し低エネルギーシフトすることを観測している。また図 2 に示すように、理論的には隣接する 1ML-InN 量子井戸間の電子(正

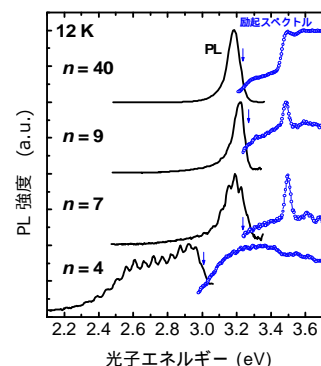


図 1 PL および励起スペクトルの GaN 層厚依存性。

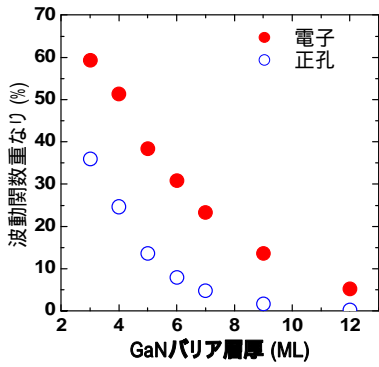


図2 隣接する 1ML-InN 量子井戸における電子（正孔）波動関数重なり。

孔）波動関数重なりが、GaN<6ML で急激に増大することが見積もられた。以上により GaN = 4ML でのバンドエネルギーの低エネルギーシフトは、SPS が擬似 InGa<sub>N</sub> 混晶化したことによると考えられる。

図3に 1ML-InN/4ML-GaN SPS のバンドエネルギーの実効 In 組成（1ML-InN 面内被覆率）依存性を示す。InN 面内被覆率の増大に伴い、バンドエネルギーが低エネルギーシフトする傾向が観測され、InN 面内被覆率によってバンドエネルギーを、ほぼ連続的に変調できることが明らかとなった。

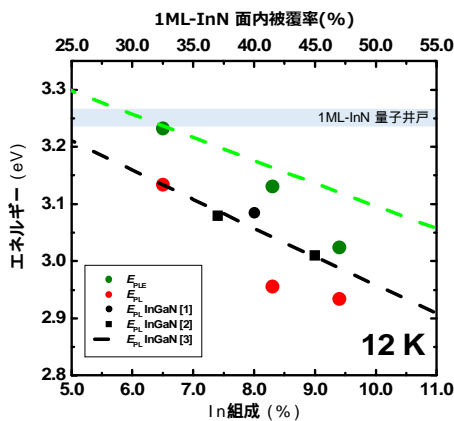


図3 (InN)<sub>1</sub>/(Ga<sub>N</sub>)<sub>4</sub> SPS におけるバンドエネルギーの In 組成（1ML-InN 面内被覆率）依存性。E<sub>PLE</sub> および E<sub>PL</sub> は励起スペクトルにより得られた実効吸収端と PL 発光ピークのエネルギーを示す。図中緑色の破線は、極低温における 3 元 InGa<sub>N</sub> 混晶のバンドエネルギーの理論値である。

## バンドエネルギーの InGa<sub>N</sub> 混晶に対する低エネルギーシフト

図3に示すように、擬似 InGa<sub>N</sub> 混晶のバンドエネルギーは、同等の In 組成を有する 3 元 InGa<sub>N</sub> 混晶に対し、数十から数百 meV 低エネルギーシフトする傾向が得られた。これは他材料系の短周期超格子で報告されている傾向と類似している。この結果に基づいた新しいデバイスアイデアが提案され(科研費基盤 C, No. 17K06360)、新たな展開へ向けたアイデアの基盤となる成果が得られた。

## 素子応用へ向けた検討：デバイス動作特性に対する分極効果の評価

窒化物半導体は、結晶 c 軸方向の反転対称性欠如により極性を有し、c 面 GaN 上に成長した InGa<sub>N</sub> 系光素子には圧縮歪に伴う強い分極効果と自発分極がはたらき、エネルギーバンドの変調が起こる。InGa<sub>N</sub> 系太陽電池では、これにより光吸収層からの電流取り出しが阻害されると考えられている。SPS を光吸収層とした場合も、GaN と SPS の平均格子定数差に起因して同様の問題が起こることが予測される。これについては、バイアス電圧印加可能な光応答測定システムの構築を行い、通常の InGa<sub>N</sub> 系太陽電池による試験評価まで完了した。InGa<sub>N</sub> 系太陽電池構造では、逆バイアス電圧の増大に伴い、InGa<sub>N</sub> 層からの光応答が増大することが実験的に観測された。

本研究では、InN/GaN SPS における新たなバンドエネルギー制御方法の構築とその素子応用に取り組んだ。実効 In 組成が 6-11%（InN 面内被覆率 30-55%）の 1ML-InN/4ML-GaN SPS では、擬似 InGa<sub>N</sub> 混晶のバンドエネルギーをほぼ連続的に制御できることを実証した。またバンドエネルギーが、通常の InGa<sub>N</sub> 混晶に対し小さくなる傾向を明らかにした。しかし、当初目標である応答波長 470 nm に相当するエネルギー領域までの連続的バンドエネルギー制御の展開

までには至らず、今後は更に InN 面内被覆率を増大できるような結晶成長プロセスの検討と素子構造による評価が必要である。また、更に詳細なバンドエネルギー変調機構の解明にも取り組む必要がある。

#### 参考文献

- [1] M. Moret, B. Gil, S. Ruffenach, O. Briot, Ch. Giesen, M. Heuken, S. Rushworth, T. Leese, and M. Succi, *J. Cryst. Growth* **311**, 2795 (2009).
- [2] H. P. D. Schenk, M. Leroux, and P. de Mierry, *J. Appl. Phys.* **88**, 1525 (2000).
- [3] W. Shan, W. Walukiewicz, E. E. Haller, B. D. Little, J. J. Song, M. D. McCluskey, N. M. Johnson, Z. C. Feng, M. Schurman, and R. A. Stall, *J. Appl. Phys.* **84**, 4452 (1998).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

- [1] Akihiko Yoshikawa, Kazuhide Kusakabe, Ke Wang, and Daichi Imai 「Systematic study on dynamic atomic layer epitaxy of InN on/in +c-GaN matrix and fabrication of fine-structure InN/GaN quantum wells: Impact of excess In-atoms at high growth temperature」*Journal of Applied Physics, American Institute of Physics*, **120**, 235302 (2016). (査読あり)
- [2] 「Systematic study on dynamic atomic layer epitaxy of InN on/in +c-GaN matrix and fabrication of fine-structure InN/GaN quantum wells: Role of high growth temperature」Akihiko Yoshikawa, Kazuhide Kusakabe, Naoki Hashimoto, Eun-Sook Hwang, Daichi Imai, and Takaomi Itoi, *Journal of Applied Physics, American Institute of Physics*, **120**, 22303 (2016). (査読あり)

- [3] 「Growth kinetics and structural perfection of  $(\text{InN})_1/(\text{GaN})_{1-20}$  short-period superlattices on +c-GaN template in dynamic atomic layer epitaxy」Kazuhide Kusakabe, Naoki Hashimoto, Takaomi Itoi, Ke Wang, Daichi Imai, and Akihiko Yoshikawa, *Applied Physics Letters, American Institute of Physics*, **108**, 152107 (2016). (査読あり)
- [4] 「Leak path passivation by in situ Al-N for InGaN solar cells operating at wavelength up to 570 nm」Ke Wang, Daichi Imai, Kazuhide Kusakabe, and Akihiko Yoshikawa, *Applied Physics Letters, American Institute of Physics*, **108**, 092105 (2016). (査読あり)
- [5] 「Proposal of leak current passivation for InGaN solar cells to reduce the leakage current」Ke Wang, Daichi Imai, Kazuhide Kusakabe, and Akihiko Yoshikawa, *Applied Physics Letters, American Institute of Physics*, **108**, 042108 (2016). (査読あり)
- [6] 「InN/GaN Short-period superlattice as ordered InGaN ternary alloy」Kazuhide Kusakabe, Daichi Imai, Ke Wang, and Akihiko Yoshikawa, *Physica Status Solidi C*, **13**, 205 (2015). (査読あり)

[学会発表](計8件)

- [1] Systematic study on dynamic atomic layer epitaxy (D-ALEp) of InN on/in GaN matrix and its application for fabricating ordered alloys in whole III-N system, Akihiko Yoshikawa, Kazuhide Kusakabe, Ke Wang, and Daichi Imai, 2016 Lawrence Symposium on Epitaxy, Arizona, USA, 20-24, February, (2016).
- [2] Systematic study on dynamic atomic layer

- epitaxy (D-ALEp) on InN on/in GaN matrix and its extension for whole III-N (AlN/GaN/InN) system, Akihiko Yoshikawa, Kazuhide Kusakabe, Ke Wang, and **Daichi Imai**, 9<sup>th</sup> workshop on frontiers in electronics (WOFE-2015) & workshop on multi functional nanomaterials, San Juan, 15-18, December (2015).
- [3] **今井大地**、草部一秀、王科、吉川明彦、「光容量法による InGaN 太陽電池の接合リーク電流と深い準位の相関に関する考察」『第 76 回秋季、応用物理学会学術講演会』愛知、2015 年 9 月 13-16 日
- [4] In-situ ellipsometry observation of Al adatoms and oxidation/nitridation processes for deactivating leak paths in nitride solar cells, Ke Wang, **Daichi Imai**, Kazuhide Kusakabe, and Akihiko Yoshikawa, 『11<sup>th</sup> International Conference on Nitride Semiconductors』Beijing, China, 30 August-4 September (2015).
- [5] InGaN quasi-ternary alloys based on (InN)<sub>1</sub>/(GaN)<sub>4</sub> short-period superlattices, **Daichi Imai**, Kazuhide Kusakabe, Ke Wang, and Akihiko Yoshikawa, 『11<sup>th</sup> International Conference on Nitride Semiconductors』, Beijing, China, 30 August-4 September (2015).
- [6] Development of Superfine Structure One Monolayer-thick InN/GaN-Matrix MQW System using Novel ALEp Method: Dynamic-ALEp, Akihiko Yoshikawa, Kazuhide Kusakabe, Ke Wang, and **Daichi Imai**, 『15th International Conference on Atomic Layer Deposition ALD2015』, Portland, Oregon, USA, June 28 –July 1, (2015).
- [7] Proposal of “1 ML” InN / GaN Matrix Coherent-Structure QW System and Its Application for Novel Structure Photonic Devices, Akihiko Yoshikawa, Kazuhide Kusakabe, Ke Wang, and **Daichi Imai**, 『Invited Lecture for IEEE Photonics Society』, McGill University, Montreal, Canada, June 26, (2015).
- [8] 1 ML InN/GaN matrix coherent-structure QW system and its evolution to short period superlattice-based InGaN ternary alloys, Akihiko Yoshikawa, Kazuhide Kusakabe, Ke Wang, and **Daichi Imai**, 『42nd Int. Conf. on Metallurgical Coatings and Thin Film』, Town and Country Conv. Center, San Diego, CA, USA, April 20-24, (2015).
- 〔図書〕(計 0 件)
- 〔産業財産権〕
- 出願状況 (計 0 件)
- 〔その他〕
- 名城大学理工学部材料機能工学科  
宮嶋・今井研究室  
<http://www2.meijo-u.ac.jp/~idaichi/cms/>
- 6 . 研究組織
- (1)研究代表者  
今井 大地 (Daichi Imai)  
名城大学・理工学部・助教  
研究者番号 : 20739057
- (2)研究分担者 該当なし
- (3)連携研究者 該当なし
- (4)研究協力者  
吉川 明彦 (Akihiko Yoshikawa)

千葉大学・産業連携学術研究推進機構スマートグリーンイノベーション研究拠点・特任教授、名誉教授

草部 一秀 (Kazuhide Kusakabe)

千葉大学・産業連携学術研究推進機構スマートグリーンイノベーション研究拠点・特任准教授

王 科 (Wang Ke)

千葉大学・産業連携学術研究推進機構スマートグリーンイノベーション研究拠点・特任准教授