

機関番号：52601  
 研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2009～2010  
 課題番号：21760227  
 研究課題名（和文） 偏光制御による紫外線発光素子応用に向けた非極性面 AlInN 混晶の基礎研究  
 研究課題名（英文） Fundamental study on nonpolar AlInN alloys for polarized UV light emitting devices  
 研究代表者  
 尾沼 猛儀（ONUMA TAKEYOSHI）  
 東京工業高等専門学校・一般教育科・講師  
 研究者番号：10375420

## 研究成果の概要（和文）：

偏光が制御された高効率紫外線発光素子材料として「非極性面 AlInN 混晶」を提案し、有機金属化学気相エピタキシー成長とその物性評価を行った。成長面内に非等方的な歪みを受けた  $m$  面薄膜からの発光の偏光特性を理解するため、価電子帯のオーダーリング、バンド間遷移の振動子強度を理論計算により解析した。また、発光効率改善の観点から GaN 表面における再結合過程について調査し、分極電場により表面のバンド状態は変化し表面再結合過程に影響を与えることが分かった。

## 研究成果の概要（英文）：

In order to develop the potential ability of nonpolar AlInN alloys for polarized UV light emitters,  $m$ -plane AlInN films were grown by metal organic vapor phase epitaxy. Polarization characteristics of the near-band-edge emission in the films suffering from anisotropic stresses were analyzed by theoretical calculation for energies and oscillator strengths of the exciton transitions. Also, studies on the carrier recombination processes at the GaN surfaces indicated the polarization-induced electric field affects the surface recombination in GaN.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
21年度	1,400,000	420,000	1,820,000
22年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：窒化物半導体、AlInN、結晶成長、光物性、非極性面、表面再結合

## 1. 研究開始当初の背景

AlInN は、光通信波長から 200nm に迫る深紫外線に相当する範囲にバンドギャップエネルギーを持つ魅力ある材料系である。近年、超高密度光記録用光源・医療や殺菌・公害物質の高速分解処理・大型ガスレーザー等励起光

源の小型化・白色発光ダイオード(LED)の演色性向上などを目的として、小型固体紫外光源、特に 200nm 台から 300nm 程度の LED やレーザーダイオード(LD)の開発が望まれている。

これらを実現するためには、AlN やそれをベースとする混晶を活性層に用いて素子構

造を形成する必要がある。現在までのところ、単結晶薄膜成長が比較的容易なことから、 $c$ 面成長したAlGaIn混晶や量子井戸が専ら用いられている。しかしながら、素子の外部量子効率 $\eta_{ext}$ はGaInのバンドギャップ以上に相当する波長領域で急激に低下する。主な問題点としては、AlGaInが横方向成長しにくいために膜厚を稼いでも貫通転位密度が低下せず、転位や点欠陥が非発光再結合中心となり発光効率が低下してしまう点と、格子不整合系のため歪量子井戸には自発分極・圧電分極による内部電場が発生し、電子と正孔の波動関数が分離されて発光遷移確率が低下してしまう(量子閉じ込めシュタルク効果)点が挙げられる。

効率改善のためには、AlN、AlGaIn結晶の低欠陥密度化は必須であるが、この他にInを添加あるいは混晶化させる手法が挙げられる。InGaIn混晶・量子井戸では、 $10^{10}\text{cm}^{-2}$ という高い貫通転位密度にも拘らず高い発光内部量子効率を呈する原因として局在励起子が関与している。研究代表者はこれまでにAlを含む混晶における発光ダイナミクスの研究を行い、励起子局在効果がAlInN混晶においても働くのではないかという実験的証拠を掴むと同時に、その局在の起源が原子数個程度のIn-N結合の集まりによることを明らかにしてきた。さらに、量子閉じ込めシュタルク効果を抑制して発光効率の向上を試みるべく非極性面へ成長を行ったInGaIn量子井戸の光学特性を調査し、 $a$ 面、 $m$ 面量子井戸においても励起子の局在効果が働く事を明らかにしてきた。

以上の背景を基に、本研究では紫外線発光素子材料として、①励起子の局在と②非極性面による分極電場抑制の双方の効果が期待される「非極性面AlInN混晶」に注目した。

## 2. 研究の目的

本研究では、非極性 $m$ 面AlInN混晶薄膜の(1)有機金属化学気相エピタキシー成長と(2)理論計算を行い、面内光学異方性を積極的に利用した紫外線発光素子構造の提案を行うことを目的とした。非極性面AlInN混晶は、成長そのものの報告が無いので、有機金属化学気相エピタキシー(MOVPE)法を用いた成長基盤技術を開発する。(3)また、発光効率改善の観点からGaIn表面における表面再結合過程について調査を行う。

## 3. 研究の方法

(1)ハライド気相成長(HVPE)法により $c$ 軸方向に成長させ、その後 $c$ 面と垂直に切り出し

た $m$ 面自立GaInを基板としMOVPE成長を行った。比較として、サファイア基板上に形成した $c$ 面GaIn、 $c$ 面AlNテンプレート上への同時成長も行った。構造解析には高精度擬似9軸X線回折装置、原子間力顕微鏡、走査型電子顕微鏡等を用い、光学的特性の解析には温度可変カソードルミネセンス(CL)装置を用いた。また、面内での偏光依存性には深紫外線対応の偏光子を用いた。

(2) $m$ 面薄膜からの発光の偏光特性を理解するため、極性 $c$ 面と非極性面のAlGaIn、InGaIn、AlInN三元混晶薄膜における価電子帯のオーダリング、バンド間遷移の振動子強度を理論計算により解析した。①無歪み、②AlN、③GaIn、④InN基板上へコヒーレント成長させたケースを想定し、 $k\cdot p$ 摂動法を用いて計算を行った。

(3)HVPE法で作製された $c$ 面自立GaIn基板を用いて、GaIn表面における表面再結合過程に関する調査を行った。基板のそのものの他に、表面/体積(S/V)比の影響を調査するため、基板を劈開し直径0.1~1 $\mu\text{m}$ 程度の結晶粒(pieces)を作製した。測定には、フォトルミネセンス(PL)法と時間分解フォトルミネセンス(TRPL)法を用いた。

## 4. 研究成果

(1) $m$ 面自立GaIn基板上に、約1 $\mu\text{m}$ 厚のGaIn下地層を介し、500~600nm厚の $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ ( $x\leq 0.32$ )薄膜を成長した。InNモル分率( $x$ )が $0.17\leq x\leq 0.32$ の範囲ではGaInにコヒーレント成長したが、それ以下の $x$ では $x$ の減少に伴って格子緩和が進んだ。コヒーレント成長した試料のチルトモゼイクを示す $c$ ( $a$ )軸に沿った(10 $\bar{1}$ 0)X線回折ロックングカーブ半値幅は160(250)arcsec程度と小さく、ツイストモゼイクを示す(101 $\bar{2}$ )回折半値幅も100arcsec程度と小さかった。一方、格子緩和が進んだ試料には半値幅の増加が観られた。これらの試料のCLスペクトルには、250~500nm程度にバンドに付随する局在的な発光が観測され、非等方的な歪みを受けた $m$ 面薄膜に特徴的な偏光特性が観測された。

(2)次に計算結果を示す。一例として、 $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶薄膜の伝導帯の最下点から価電子帯の最上点への遷移における相対振動子強度の一部を図1にまとめる。成長面内で $c$ 軸に垂直と平行な方向それぞれ $X_1$ 、 $X_2$ 、成長面に垂直な方向を $X_3$ とした。ただし、 $c$ 面成長では $X_1$ は $m$ 、 $a$ またはその中間の軸のいずれでも計算結果は変わらない。無歪み $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶薄膜ではInNモル分率 $x=0.889$

を境に偏光方向が  $c$  軸に平行な方向 ( $X_3$ ) から垂直な方向 ( $X_1=X_2$ ) へと変化した。一方、非極性面 GaN 上にコヒーレント成長させると  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$  層は非等方な歪みを受け、 $x \leq 0.185$  では  $X_3$ 、 $0.185 \leq x < 0.910$  では  $X_2$ 、 $x \geq 0.910$  では  $X_1$  偏光と変化することが分かった。最近では、六方晶半導体で擬立方晶近似が破綻することが報告された。本研究で検証を行ったところ、4%以上など非常に大きく歪んだ場合を除けば計算結果に殆ど差異が見られないことが分かった。得られた計算結果は成長実験の結果とよく一致していた。得られた結果は紫外線発光素子の高効率化に向けた指針を与える結果となった。

(3) 発光効率改善の観点から GaN 表面における表面再結合過程について調査を行った。窒化物半導体は  $c$  軸方向に反転対称性がなく同軸が分極軸となる。分極方向により  $c$  面には、 $+c$  (Ga) 極性、 $-c$  (N) 極性とと呼ばれる 2 つの表面が表れる。再結合過程を比較するため、各試料の 4K と 300K における TRPL 信号を図 2 に示す。 $c$  面基板には極性方向による PL 寿命

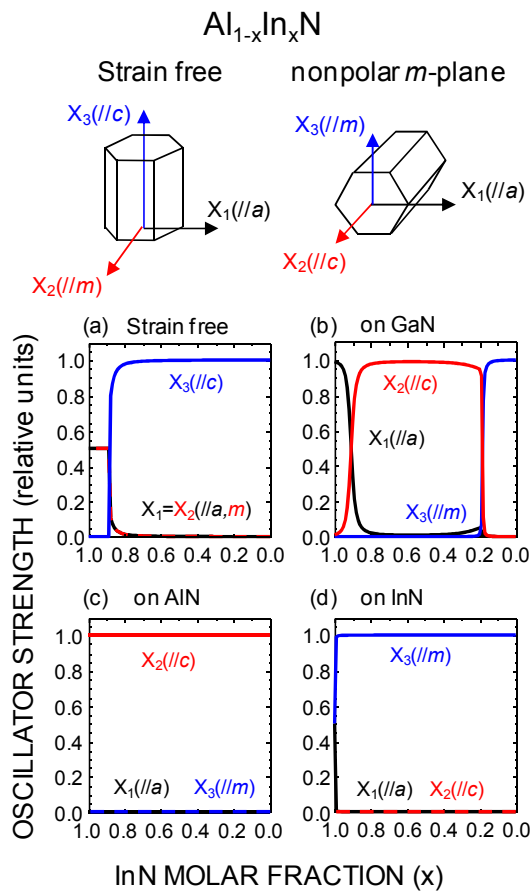


図 1 (a) 無歪、(b) 非極性面 GaN、(c) AlN、(d) InN 上にコヒーレント成長された  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$  混晶薄膜の伝導帯の最下点から価電子帯の最上点への遷移における相対振動子強度

( $\tau_{PL}$ ) の差は観られなかったが、結晶粒になると低温、室温共に  $\tau_{PL}$  の減少が観られた。一般に、非輻射再結合過程は低温で凍結されるため、4K では輻射再結合寿命 ( $\tau_r$ ) が、300K では非輻射再結合寿命 ( $\tau_{nr}$ ) が支配的となる。従って 300K での  $\tau_{nr}$  の減少は、劈開による非輻射性欠陥の形成を示していた。一方、4K での  $\tau_{PL}$  の減少は、単純に  $\tau_r$  の減少では説明できず、S/V 比増加による表面再結合割合の増加が低温でも無視できないことを示している。今回、劈開のみで、特別な表面プロセスを施すことなく表面再結合過程の存在を示唆する結果が得られたことは大きな収穫であった。今後は、サイズ選択を行い、表面再結合速度を定量化する予定である。

次に、 $c$  面基板に BHF (buffered hydrofluoric acid) 処理を施し、処理前後の 300K での PL 強度を比較したところ、次の 2 つの結果が得られた。①処理無しでは  $+c$  表面の方が  $-c$  表面よりも 2~5 倍強度が大きかった。②BHF 処理後には  $+c$  表面では PL 強度の減少、 $-c$  表面では PL 強度の増加が観測された。結果①、②から、図 3 に示す再結合モデルを構築した。一般に、 $n$  型半導体表面では、深いアクセプタ型の欠陥や酸素の吸着などにより表面でバンドが上に曲がる。このため、光励起されたキャリアのうち電子は表面から結晶内部 (バルク) へと拡散し、少数キャリアである正孔は表面へと拡散し表面状態に捕獲される。表面状態には障壁を越えて捕獲されていたバルク電子が存在するため、これと光励起により生成され拡散した正孔が表面再結合すると考えられている。従って、輻射再結合はバルク領域でしか起きない。こ

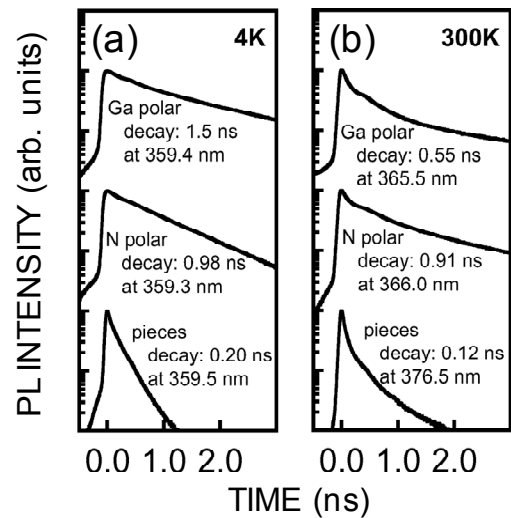


図 2  $c$  面自立 GaN 基板の Ga ( $+c$ ) と N ( $-c$ ) 極性表面及び結晶粒 (pieces) の TRPL 信号

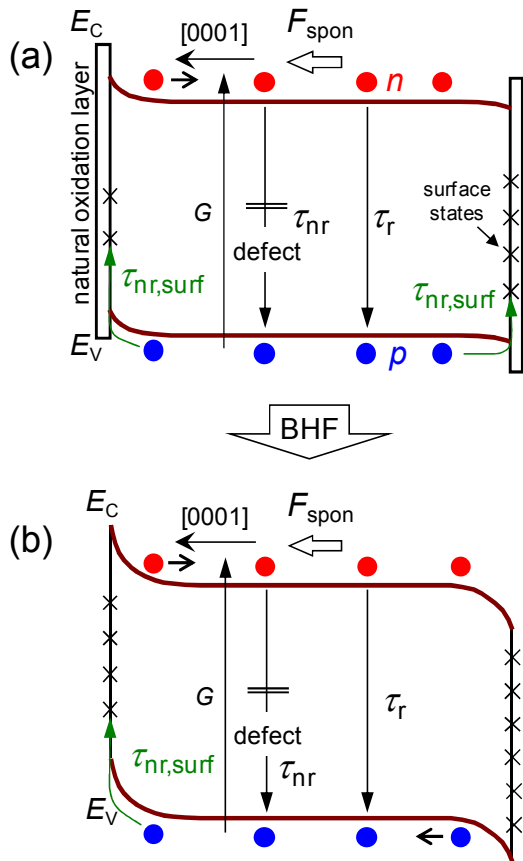


図3 BHF処理 (a) 前 (b) 後の  $c$  面自立 GaN 基板の  $+c$  ( $-c$ ) 表面における再結合モデル。 $F_{\text{spon}}$ 、 $G$ 、 $\tau_{\text{nr}}$ 、 $\tau_{\text{nr,surf}}$  はそれぞれ自発分極電場、生成レート、表面再結合寿命を表す。

れに対し、窒化物半導体では  $c$  軸方向に発生する自発分極により、 $+c$  表面ではバンドが上に曲がり、 $-c$  表面では  $n$  型であっても下に曲がるために、より多くのバルク電子が  $-c$  表面に捕獲される。また、 $-c$  表面では Ga の未結合手が  $+c$  表面のよりも 3 倍多いため、結晶成長時に不純物の取り込みが多く、表面状態を形成しやすい。これらの結果、BHF 処理前の PL 強度の差 (結果①) が現れたと考えられる。BHF 処理後は、表面状態が活性化されると同時に分極電場が増強される。その結果、 $+c$  表面では正孔は表面側に拡散するが、 $-c$  表面ではポテンシャル障壁により表面への正孔の拡散が妨げられ、BHF 処理前後の PL 強度の変化の差 (結果②) が現れたと考えられる。すなわち、 $-c$  表面への正孔の拡散の抑制が、BHF 処理後の PL 強度の増加に奇与していると考えられる。今後は、このモデルをさらに定量化するため、BHF 処理前後の試料の TRPL 測定を行い比較する予定である。

窒化物半導体の表面状態に関しては、理論的研究の報告はあるものの、実験的研究の報

告はまだまだ少ない。特に、分極電場の有無が、表面再結合過程に与える影響は、半導体物性のみならず発光効率向上の観点からも興味深い。今後も継続して研究を行う必要がある。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件) 査読有

(1) T. Onuma, N. Sakai, T. Okuhata, A. A. Yamaguchi, and T. Honda, "Surface recombination of hexagonal GaN crystals", *Physica Status Solidi (c)* vol. 8, pp. 1-3 (2011).

[学会発表] (計 4 件)

(1) 尾沼猛儀, 羽豆耕治, 秩父重英, "極性・非極性 (Al,In,Ga)N 混晶薄膜における振動子強度の歪依存性", 2011 年春季応用物理学会 (26p-BY-9), 2011 年 3 月 26 日, 神奈川工科大学.

(2) N. Sakai, T. Onuma, T. Okuhata, A. A. Yamaguchi, and T. Honda, "Surface recombination mechanism in hexagonal GaN crystals", The 9th International Symposium on Advanced Technology (ISAT9), Tokyo, Japan, Nov.4-6 (2010), No. P-28.

(3) N. Sakai, T. Okuhata, T. Onuma, A. A. Yamaguchi, and T. Honda, "Surface recombination of hexagonal GaN crystals", International Workshop on Nitride Semiconductors 2010 (IWN2010), Tampa, Florida, USA, Sep.19-24 (2010), No. GP1.20.

(4) 秩父重英, 羽豆耕治, 尾沼猛儀, "自立 GaN 基板への  $m$  面  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$  薄膜の MOVPE 成長", 2010 年春季応用物理学会 (17p-TB-4), 2010 年 3 月 17 日, 東海大学.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾沼 猛儀 (ONUMA TAKEYOSHI)

東京工業高等専門学校・一般教育科・講師  
研究者番号：10375420

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし