

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 2 4 年 6 月 5 日現在

機関番号：13901  
 研究種目：挑戦的萌芽研究  
 研究期間：2011～2011  
 課題番号：23656015  
 研究課題名（和文）  
 パルス状窒素ラジカル供給による超高品質 InGa<sub>N</sub> 超格子 PAMBE 成長  
 研究課題名（英文）  
 Growth of high quality InGa<sub>N</sub>-based superlattice using pulsed modulation plasma assisted molecular beam epitaxy  
 研究代表者  
 天野 浩 (AMANO HIROSHI)  
 名古屋大学・工学研究科・教授  
 研究者番号：60202694

研究成果の概要（和文）：プラズマ援用分子線エピタキシー法を用いて、高発光効率高 In 組成 InGa<sub>N</sub> の成長を試みた。その結果、超格子構造の形成により、結晶欠陥の少ない高 In 組成 InGa<sub>N</sub> 成長が可能であること、及び InGa<sub>N</sub> ナノワイヤの発光効率は積層欠陥密度と強い依存性があり、より高温、高 In フラックス比での成長が高発光効率 InGa<sub>N</sub> ナノワイヤ実現に必要なことが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）： Growth of high In content thick InGa<sub>N</sub> layers and InGa<sub>N</sub> nanowires were conducted by plasma assisted molecular beam epitaxy. InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> superlattice structures are found to be very effective to realize low-defect-density high-In-content InGa<sub>N</sub>. PL intensity of InGa<sub>N</sub> nanowires is strongly affected by the density of basal stacking faults. It is possible to reduce stacking fault density by growing high In content InGa<sub>N</sub> nanowires at high growth temperature and high In flux ratio.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：PAMBE、InGa<sub>N</sub>、窒素ラジカル、LED、太陽電池

1. 研究開始当初の背景

Ⅲ族窒化物半導体 AlGaInN を用いた白色 LED 及び LED 電球が実用化している。その構成は青色 LED と様々な蛍光体との組み合わせである。電源が一つで比較的低コストで製造可能というメリットがある。例えばチップにおける変換効率は既に 249 [lm/W] と、蛍光灯の 2 倍以上もの優れた値が報告されている (Y. Narukawa et al., J. Phys. D, 43, 354002(2010).)。但し、演色評価数は一般照明用としては不十分であり、青色 LED と蛍光体との組み合わせでは、80 以上の演色評価数で実現可能な変換効率は 160[lm/W]程度が限界とも試算されている。理論上高い演色評価数

と高い変換効率の両立には、多色 LED の組み合わせが最も有効である。例えば青色・緑色・黄色・赤色 LED の組み合わせにより演色評価数 97 と理論極限に近く、且つ 360[lm/W] までの変換効率が理論的には可能である。極限効率の多色 LED を組み合わせたフルカラー・白色 LED システムは、効率及び演色性の点で人類が作り得る究極の光源である。既に青色 LED 及び赤色 LED では、外部量子効率 60%以上が報告されているが、多色 LED による白色光源では、その総合効率は最も効率の低い LED により制限されるため、青色及び赤色に加えて同程度の効率の緑色 LED 及び黄色 LED が必須である。現状は緑色 LED 及び

黄色 LED の効率が極めて低いことから、多色 LED の組み合わせによる白色光源の変換効率は 30[lm/W]以下である。変換効率が低い最大の理由は、下地層である GaN と活性層である InGaN との大きな格子不整合により、InN モル分率 0.3 以上の InGaN 活性層の結晶品質が不十分なためである。そのため外部量子効率は緑色 LED で 20%以下、黄色 LED では 10%以下に留まっている。一方、赤色 LED 用材料である InGaP は、黄色より短い波長では間接遷移型バンド構造となるため、原理的に高発光効率は望めない。

一方、InGaNは省エネルギー照明のみならず、創エネルギーデバイスとして太陽電池応用にも期待されている。同材料を用いた太陽電池の理論上の変換効率は1sunで50%、集光型では60%を超すが、現状では高In組成高品質InGaNの厚膜成長が困難であるため、集光型でも3.4%に留まっている。

従来青色LEDは有機金属化合物気相成長(Metalorganic vapor phase epitaxy : MOVPE)成長により生産が行われている。高In組成InGaNの成長では、青色LEDと比べて、より低温での成長が必要になるが、MOVPE法では窒素原料としてのアンモニアの分解効率が下がるため、実質的に窒素不足になり、また水分の分解により生成した酸素の取り込まれ量が相対的に増加し、非輻射再結合準位を形成して、内部量子効率が低下する。プラズマ援用分子線エピタキシー(Plasma Assisted molecular beam epitaxy : PA MBE)法は、窒素を誘導結合型プラズマを用いて分解し、反応活性な窒素ラジカルのみ取り出して成長を行うために、実質的な窒素供給量に関しては基板温度の影響を受けない。また、超高真空を維持するため、原理的に酸素取り込みを極力減少させることができる。これらの点から、高In組成InGaNの成長には、PA MBE法の適用が望まれる。また、InGaNナノワイヤでは、GaNテンプレートとの接合界面が狭く、また成長中に貫通転位が屈曲しやすいため、In組成が高くても貫通転位の無いナノワイヤ成長が可能である。

## 2. 研究の目的

本研究では、PA MBE 法において、高品質 InGaN 厚膜の成長が可能な超高密度窒素ラジカル源を用いて厚膜 InGaN を成長し、結晶欠陥の少ない高 In 組成 InGaN 成長の条件を確立すること、及び高発光効率 InGaN ナノワイヤ構造の成長条件を確立することを目的とした。

特に、本申請時、PA MBE 法により厚膜 InGaN 成長を行っていたところ、自然に InGaN/GaN 超格子構造が形成される現象が

見つかった。InGaN 系での自然超格子の形成に関しては、従来も数件の報告はあったが、その理由は全く未解明であった。自然超格子形成理由の解明、及びその評価・応用可能性の検討も本研究の目的とした。

## 3. 研究の方法

名大所有の PAMBE 装置、及び市販または名大堀研究室にて開発された窒素ラジカル源を用いて実験を行った。In 及び Ga のフラックスは、それぞれの K セル温度の調整により行った。

厚膜成長では、基板として MOVPE 法によりサファイア c 面上に 1 μm 成長された GaN をテンプレートとして用いた。実効的 III/V 比は、InGaN 成長前、金属ビームをパルス状に照射後、窒素ラジカルを照射し、反射電子線回折強度の回復時間によりストイキオメトリ条件を算出してから実際の成長を行った。

InGaN 成長では、III/V が 1 より若干大きい条件で成長を行った。得られた結晶の評価は X 線回折、透過電子顕微鏡(TEM)観察、収束電子線回折などにより行った。

InGaN ナノワイヤの成長では、基板として (111)Si を用いた。基板温度および In と Ga のフラックス比を様々に変化させて成長をおこない、積層欠陥密度は走査型 TEM(STEM)を用いて評価した。またフォトルミネッセンス(PL)特性は、405 nm の青紫色 InGaN 系 LD を光源として室温で行った。

## 4. 研究成果

### (1)InGaN厚膜成長

従来の市販窒素ラジカル源(Conventional Radical Source :CRS)と、名大堀研究室にて開発された新しい窒素ラジカル源(High-density radical source : HDRS) を比較した。CRSでは窒素3 sccm以上で放電が不安定になり、それ以上の供給は出来なかったが、HDRSではその10倍の30 sccmでも安定して放電した。また、成長速度より、実効的窒素ラジカル密度を比較したところ、HDRSでは3倍程度高いことが分かった。

次に二つの窒素ラジカル源を用いてInGaN成長の比較を行った。III/V比は同一で行い、成長速度は、CRSの場合1.0 Å/s、HDRSの場合は3.6 Å/sで行った。図1にωモード対称反射X線回折半値幅のIn組成依存性、及び今回成長したもっともIn組成の高いInGaNの非対称X線回折の逆格子マッピング(Reciprocal space mapping : RSM)像を示す。図からわかるとおり、HDRSを用いて3倍の高速成長させたInGaNでは、ωモードの回折半値幅が狭く、結晶方位揺らぎが下地層であるGaNテンプレート程度に少ないことが分かる。また、RSM

からHDRSを用いて高速成長したInGaNでは非対称反射面の回折が鋭く、結晶面内の方位揺らぎも少ないことが明らかである。これにより、HDRSによるInGaN厚膜の高速成長の優位性は明らかとなった。

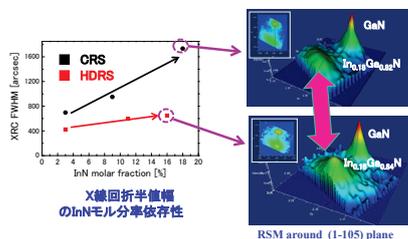


図1 左：CRS及びHDRSを用いた場合での、InGaNの(0002)回折の $\omega$ モードX線回折半値幅のIn組成依存性。右：CRSを用いた場合(上)、及びHDRSを用いた場合(下)の $\omega$ モードIn組成の高いInGaNでの非対称回折(1-105)面からの回折付近の逆格子マッピング像。

In組成0.1のInGaN試料について、断面の透過電子顕微鏡観察、X線回折測定、及び収束電子線回折測定を行った。図2に断面透過電子顕微鏡像、図3には $2\theta/\omega$ モードで測定したX線回折プロファイル、図4には、下地のGaNテンプレート、及びHDRSを用いて高速成長したInGaNからの収束電子線回折像を示す。

まず図2に左より、CRSを用いて $1\text{ \AA/s}$ にて成長したInGaNと比較して、HDRSを用いて $3.6\text{ \AA/s}$ で成長したInGaNの結晶品質がより優れていることは明らかである。図2右には、HDRSを用いて成長したInGaNの、より高倍率で観察した像を示している。周期的なコントラストが明瞭に観測される。CRSを用いて成長したInGaNでは、結晶品質が劣悪で欠陥に基づくコントラストが強すぎて、このような変調構造が存在するかどうかの判断は出来なかった。HDRSを用いて厚膜InGaNの成長中、ビームフラックスや成長温度等、何の変調も行っていない。また、窒素ラジカル源も安定しており、何の変調も起こっていなかったことを確認している。このTEM像により観察される変調構造の起源を明らかにするために、 $2\theta/\omega$ モードによるX線回折測定および収束電子線回折測定を行った。図3に示す通り、CRSを用いたものではサファイア、GaNテンプレート及びInGaNのピークのみ観察されたが、HDRSの試料では、加えて超格子構造の形成をしめすピークも明瞭に観察された。また図4に示す通りサテライトスポットが観測されており、超格子の形成は明らかである。より詳

細にTEM像、X線回折プロファイル及び収束電子線回折像を解析したところ、この自然超格子は、 $2c$ 分の $\text{In}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{N}$ 及び $4c$ 分のGaNの周期超格子( $c$ は2原子層分)であることが分かった。この超格子の平均In組成は12%であり、設計値とほぼ一致する。

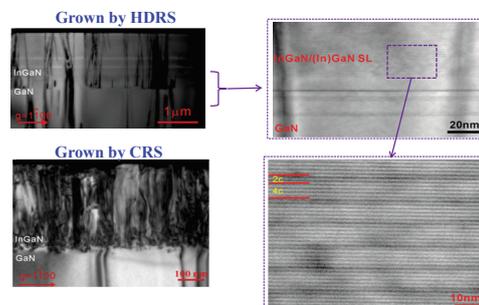


図2 左上：HDRSを用いて成長した $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ の断面TEM像。左下：CRSを用いて成長した $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ の断面TEM像。右上：HDRSを用いて成長した $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ の高分解能断面TEM像。右下：HDRSを用いて成長した $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ の更に高分解能の断面TEM像。

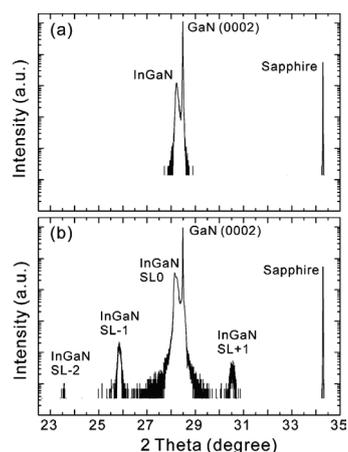


図3 (a)CRSを用いて成長した $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ の $2\theta/\omega$ モードX線回折プロファイル。(b)HDRSを用いて成長したCRSを用いて成長した $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ の $2\theta/\omega$ モードX線回折プロファイル。

何故このような超格子が自然形成されるのか、現在でも明確な直接証拠は得られていない。まず窒素ラジカル源の安定性についてはプラズマ発光モニター等で常に確認しており、原因ではない。熱力学的には高In組成と高Ga組成のInGaNに相分離しても不思議ではないが、このようにきれいな周期性を示すのは考えにくい。動力学的には、例えば結晶表面で4原子層のIn液滴ができて結晶化し、またInが4原子層分溜まるまで8原子層分のGaNが成

長することになり、やはり考えにくい。

成長中基板は回転しており、その回転周期と、観測された変調構造の周期は比較的近かった。そこで回転を止めて成長を行ったところ、このような周期的超格子構造の形成は確認できなかった。また、回転を止めて成長したInGa<sub>N</sub>は、特にGaフラックスが不均一なため大きな不均一性が生じることが判明した。また、 $\omega$ モードで評価した周期的超格子構造のないInGa<sub>N</sub>の結晶品質は、周期的超格子構造のあるInGa<sub>N</sub>と比較して悪かった。

これらの結果から判断して、この超格子構造形成は、フラックスの不均一及び基板回転による人工的な形成である可能性が高い。

以上のように自然超格子の形成に関しては現在の時点では懐疑的であるが、本研究で得られた重要な結論は、HDRSを用いて高速成長し、且つ超格子構造を成長することにより高品質厚膜InGa<sub>N</sub>成長が可能であるという指針が得られたことである。

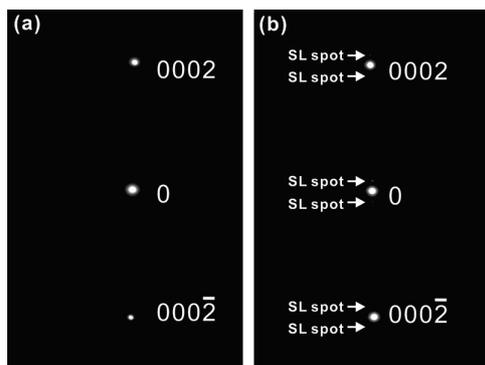


図4 (a)GaN テンプレートの収束電子線回折像。(b)HDRSで成長したInGa<sub>N</sub>からの収束電子線回折像。

## (2)InGa<sub>N</sub>ナノワイヤ

図5にSi(111)基板上に成長したIn組成の異なるInGa<sub>N</sub>ナノワイヤのPL強度の発光波長依存性を示す。図から明らかなように長波長化、即ちIn組成の増加と共にPL強度が下がっていることが分かる。下地層はGa<sub>N</sub>ではなくSi(111)のため、格子不整合とは関係の無い現象である。図6にIn組成の高いInGa<sub>N</sub>ナノワイヤのSTEM像を示す。予想通り下地層からの貫通転位は全く観測されないが、一方で高密度のc面積層欠陥が観測された。c面積層欠陥は幾つか種類が存在するが、STEM像で観測され他のは閃亜鉛鉱構造の形成が原因であり、低温ではPLで光るが、室温では非輻射再結合準位となる。この結果より、Si(111)面基板上の無触媒成長InGa<sub>N</sub>ナノワイヤでは、そのPL発

光強度は、積層欠陥密度に強く依存することが考えられる。今後成長条件を精査し、積層欠陥の発生を抑制することができれば、長波長でもより高効率のInGa<sub>N</sub>ナノワイヤの成長が可能になると言える。

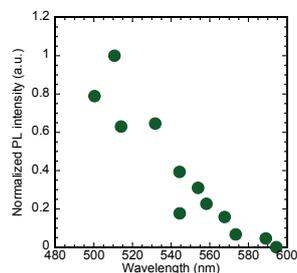


図5 無触媒成長したSi(111)面基板上のInGa<sub>N</sub>ナノワイヤの発光波長とPL強度の関係

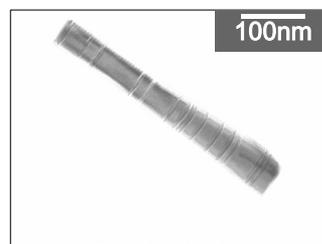


図6 無触媒成長したSi(111)面基板上のInGa<sub>N</sub>ナノワイヤのSTEM像

これらの成果は、PA MBEを用いて高効率緑色LED及び黄色LEDを作製するための重要な指針である。

## 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1件)

- ① Z. H. Wu, Y. Kawai, Y.-Y. Fang, C. Q. Chen, H. Kondo, M. Hori, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano, "Spontaneous formation of highly regular superlattice structure in InGa<sub>N</sub> epilayers grown by molecular beam epitaxy", Applied Physics Letters, 98(2011) 14905-1/3, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3574607>.

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

天野 浩 (AMANO HIROSHI)  
名古屋大学・工学研究科・教授  
研究者番号：60202694

(2)研究分担者

山口 雅史 (YAMAGUCHI MASHITO)  
名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20273261

本田 善央 (HONDA YOSHIO)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：60362274

(3)連携研究者なし