

令和元年6月4日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H03559

研究課題名(和文) 非混和性を利用したInN、InGaNの原子レベルの構造制御とデバイス化基盤の構築

研究課題名(英文) Atomic scale structure control of InN and InGaN by immiscible nature in order to form a base for device applications

研究代表者

名西 やす之(Nanishi, Yasushi)

立命館大学・理工学部・授業担当講師

研究者番号：40268157

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：InGaN混晶は青色LEDに利用されているが、In組成を増やし、緑、赤さらに赤外域の発光デバイスに利用しようとする、特性が著しく劣化する。本研究では、研究代表者が中心になって開発した結晶成長技術(DERI法)を利用して、InGaNの、非混和性を積極的に利用し、ナノ構造の作成と組成制御さらに高品質化に向けての検討を行った。転位近傍にバンドギャップの広い極微領域を作成し、転位の影響を抑制する効果を確認した。一方基板との格子定数の違いが、界面での組成決定に大きな役割を演じることを明らかにし、グラフィンを挿入して界面の歪を抑制することにより、ナノ領域で著しい高品質化が得られることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は社会的には、InGaN混晶の波長利用可能領域を、青・緑色領域から、さらに、赤、赤外領域まで拡張する上で、その指針を得たことにある。一方学術的意義は、非混和性の強いInGaN、InAlN混晶の組成は、結合力差による一方の原子の優先的な固相への取り込みに加え、基板結晶との格子定数差の違いによる組成引き込み効果も重要な役割を演じていることを明らかにしたことにある。ファンデルワールス力結合によるグラフィンを基板との界面に挟むより、組成決定に対する基板からの制約を軽減できることを示したことも大きな意義と考えている。

研究成果の概要(英文)：InGaN alloys are currently used for blue LEDs. Material properties are degraded dramatically, however, when we increase In composition to fabricate green, red and infra-red LEDs. Growth of composition-controlled higher quality InGaN with nano-structure was investigated by using newly developed DERI process, taking advantage of immiscible nature of this material system. It was found that effect of dislocation can be suppressed by growing Ga-rich wider band-gap material surrounding dislocations. On the other hand, stress from the substrate due to lattice mismatch affects alloy composition at the interface. Insertion of graphene substantially improved the quality of InN due to stress decrease

研究分野：化合物半導体結晶成長およびデバイス

キーワード：InN InGaN InAlN 窒化物半導体 混晶組成 MBE 転位 グラフィン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

- (1) 研究代表者らは、30年間にわたって信じられてきた InN のバンドギャップ(1.9eV)が大きく間違っており、0.65eV であることを明らかにし、その後、転位の低減化、極性制御、InGa_N 混晶の全組成制御、p 型ドーピング、厚膜均一組成混晶の作成などで世界をリードする成果を発表してきた。
- (2) 一方 InGa_N 混晶はすでに産業界で青色発光ダイオードの活性層として利用されているが、In 組成を増やし緑、赤、さらに赤外領域の発光、受光デバイスや電子デバイスに利用しようとする、転位などの影響が顕著となり、発光特性が著しく劣化し、リーク電流も増加する。
- (3) InGa_N は熱力学的に非混和性の強い混晶で、組成分離することにより、組成不均一領域が形成されやすい。
- (4) 研究代表者らが開発した DERI 法(Droplet Elimination by Radical Beam Irradiation)においては、メタルリッチ成長プロセスでは熱平衡に近い成長が起こり、InGa_N は組成分離しやすく、結合の強い Ga が弱い In より固相に優先的に取り込まれることにより、最初に GaN や Ga リッチ InGa_N が成長し、In はウェッティグ層表面に掃きだされることを明らかにしていた。

2. 研究の目的

InN と全組成範囲の InGa_N 混晶をデバイスとして応用するためには、11%にも及ぶ格子定数差により発生する転位の影響を抑え、プラズマ照射により発生する点欠陥の導入を抑え、極薄層あるいはナノ構造の組成を制御することが肝要である。本研究の目的は、研究代表者が中心になって独自に開発した結晶成長技術(DERI 法)を利用して、InGa_N の、非混和性を積極的に利用し、ナノ構造の作成と混晶の組成制御さらに高品質化に向けての検討を行い InGa_N のデバイス応用のための基盤を構築することにある。

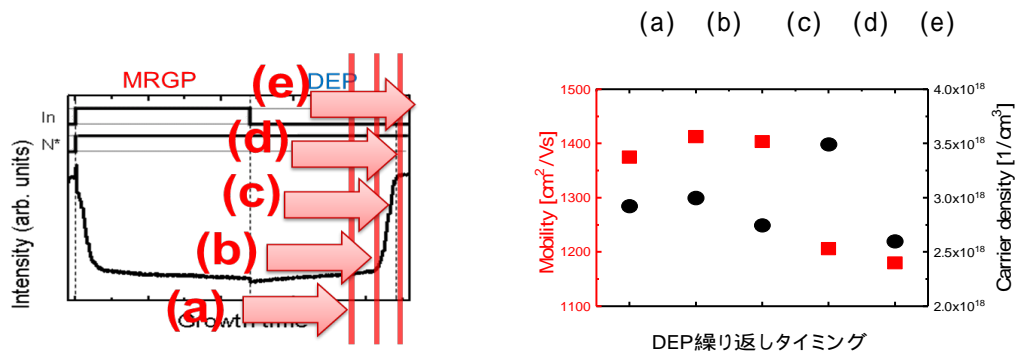
3. 研究の方法

- (1) 結晶成長はラジカルビーム源を装着した RF-MBE 装置を用い、メタルリッチプロセスと窒素リッチプロセスを相互に繰り返す DERI 法により行った。原子レベルの成長過程は RHEED のその場観察によりモニターした。
- (2) 基板としては、主としてサファイア基板上的 MOCVD GaN を用いたが、極性制御の検討では GaN の自立基板を用いた。また転位の影響の検討に対しては、GaN 自立基板上に SiO₂ マスクを用いて過飽和度を精密に制御した MOCVD 成長を行い、ステップの全くない 1 本のみの螺旋転位を含む GaN 選択成長領域を準備した。
- (3) 1 本のみの螺旋転位を有する GaN 上に InGa_N の成長を行い、コンダクティブ AFM により、転位やステップなど原子レベルの表面構造とリーク電流の相関を検討した。
- (4) MBE 成長過程での基板界面の組成評価に対しては、Spring8 の微小領域強力 X 線ビームを用いて InGa_N 成長中の組成と歪の成長方向での変動をその場観察した。その際、GaN 基板上と InN 基板上に InGa_N 混晶の成長を行い、その違いにつき比較検討した。
- (5) InGa_N よりさらに非混和性の強い、InAlN の RF-MBE 成長も行い、その組成、歪の成長条件依存性も検討した。
- (6) グラフィンをサファイア/GaN 基板上に転写した基板上に InN の成長を行い、共焦点マイクロフォトルミネッセンス装置により、ナノ領域の発光波長、発光強度の詳細な 2 次元マッピングを取り、AFM により観察されるモフォロジーとの関係を詳細に検討した。

4. 研究成果

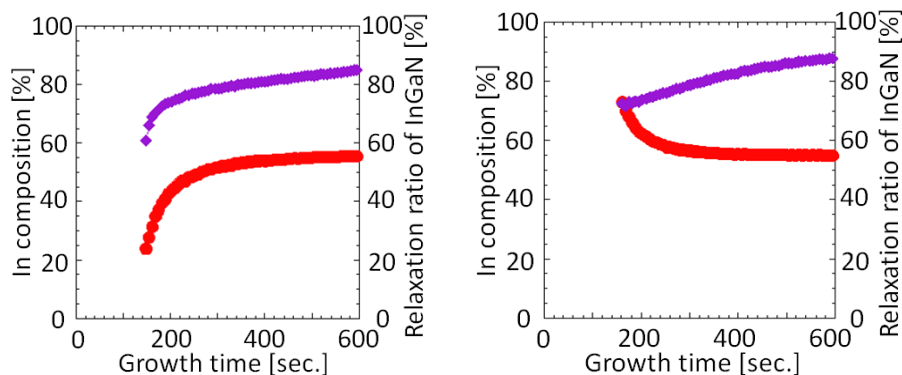
(1) DERI 法により成長した InN 結晶の高品質化

DERI 法による InN の成長に対し、メタルリッチプロセスから窒素リッチプロセスに変えるタイミングを図のように変化させ、得られる結晶の品質に与える影響を移動度、キャリア濃度を測定することにより、詳細に検討した。切り換えるタイミングは RHEED 強度を詳細に観察しながら行った。(a)は In が 2 モノレイヤー以上残っている状況に対応し、(c)は 1 ~ 2 モノレイヤー残っている状況、(e)は完全に In のウェット層がなくなっている状況に対応する。この実験から、常に 1 ~ 2 モノレイヤーの In ウェット層を表面に残した状況で成長することが肝要であることが明らかになった。表面の In が、原子のマイグレーションを促進するサーファクタント効果をもつためか、成長結晶に与えるイオン照射ダメージを抑制する効果があるためのいずれかが、原因と考えられる。



一般に成長結晶の高品質化には、成長温度を上げて、原子のマイグレーションを促進することが有効なことは、よく知られているが、一方で InN は乖離温度が低いため、成長温度には限界がある。In 極性面に比べ N 極性面は分解温度が約 100 °C 高いことが知られている。従来利用してきた Ga 極性 GaN に変え、窒素極性面の GaN 基板を使って、InN DERI 成長の可能性につき検討した。その結果、425 °C までの温度では、DERI サイクルに対応した強度振動が見られたが、530 °C 以上の高温では、DERI サイクルを確認することができなかった。Spring 8 の強力 X 線ビームを用いたその場観察から、Ga 極性面ではウェット層に規則性が観測されるのに対し、N 極性面では規則性が観測されないことが明らかになっており、この点に今回得られた結果の原因があると考えられる。

(2) スプリング 8 の強力 X 線ビームを用いた InGaN 成長初期の組成及び歪みのその場観察
GaN 上と InN 上に InGaN を成長した場合の、組成および歪の成長初期段階の変化の様子を検討した。同じ条件で成長しても組成の成長方向の変化が逆になっており、基板に格子定数が合うように組成を合わせて成長が起こる、いわゆる組成引き込み効果として知られている現象が明確に観察された。また、成長温度 500 °C 以上では、GaN と InN との界面で顕著なミキシングが起こっていることも確認された。本研究の開始段階で InGaN の混晶組成は、Ga-N 結合と In-N 結合の結合力の違いにより、優先的に Ga が固相に取り込まれることにより、決定されると解釈していたが、特に基板との界面近傍においては、基板結晶と格子定数をあわせようとする組成引き込み効果も大きな役割を演じていることが分かった。さらに界面の急峻性を確保するためには相互拡散による組成ミキシング効果の抑制も重要な課題となることが明らかになった。



GaN 上に成長した InGaN の In 組成と歪 InN 上に成長した InGaN の In 組成と歪

(3) InGaN 中の転位によるリーク電流低減化の検討

選択成長領域に 1 本のらせん転位とらせん状のステップのみが存在する GaN 基板を作成した。このようにして準備した GaN の原子レベルの表面形状とリーク電流の関係を、Pt コートした導電性カンチレバーを使用したコンダクティブ AFM 法を用いて詳細に調べた。得られた表面形状像と 9V 印加時のリーク電流像から、リーク電流分布が、中心の転位と螺旋転位を取り巻く表面の原子レベルのステップに対応していることが観察された。

こうして準備した、GaN 選択成長層上に、条件を変えて InGaN の成長を行い、上記と同様に表面モフォロジーとリーク電流の関係を詳細に調べた。成長初期のみ強いメタルリッチ条件で成長し、転位周辺に Ga リッチ領域を形成することを意図した結晶の場合、窒素リッチ条件あるいは成長初期の特別な成長を行わなかった場合と比較して、リーク電流が減少し面内均一性も向上して、転位のリーク低減に対する効果を確認することができた。

(4) ナノ構造高品質化のための新しい試み

InGaN 系においては、Ga-N と In-N の結合力の差により、Ga が優先的に取り込まれることにより、混晶の非混和性を積極的に利用してナノ構造を作成することができるが、上記(2)項で述べたように、基板結晶と成長層が格子定数をあわせようとする組成引き込み効果があるため、急峻な界面を得ることが容易でないことが明らかになってきた。そこで、InGaN 系より非混和性の強い InAlN 系の利用の可能性につき検討した。その結果 InGaN 系と同様に、強いメタルリッチ条件では、In/Al ウエッティング層より、AlN が成長し、In が表面に吐き出される効果が確認された。また InAlN 系では、わずかの格子定数の違いで大きなバンドギャップ差がえられるという効果もあり、InAnN/InN によるより高品質なナノ構造形成の可能性を実験的に示すことができた。

一方、11%もの格子定数差のある InGaN 混晶に対し、基板からの制約を逃れることを目的として、ファンデルワールス力結合によるグラフィンをサファイア/GaN 上に転写した基板上に、InN の成長を行った。共焦点マイクロフォトルミネッセンス装置により光学評価を行い、ナノ領域の発光波長、発光強度の詳細な 2 次元マッピングを取り、AFM による観察されるモフォロジーとの関係を検討した。成長層は一樣な膜にはならず 0.2 μm 程度の島状成長となったが、375 $^{\circ}$ C という低温成長にも関わらず、グラフィン上の InN の発光強度は、GaN 上に直接成長した InN に比べ、3 倍以上の発光強度を示し、バンドギャップもパーシュタイン・モスシフトの少ない 0.67eV を示した。基板からの制約を抑制することにより、ナノ領域においては十分な高品質性を得ることができていることを明確に示す結果を得ることができた。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

- (1) D. Dobrovolskas, S. Arakawa, S. Mouri, T. Araki, Y. Nanishi, J. Mickevicius, G. Tamulaitis, “ Enhancement of InN Luminescence by Introduction of Graphene Interlayer ”, *nanomaterials*, 査読有, Vol.9, No.3, 2019, pp.417/1-8
DOI: 10.3390/nano9030417
- (2) F. B. Abas, R. Fujita, S. Mouri, T. Araki and Y. Nanishi, “ Reduction of Threading Dislocation Density in InN Film Grown with in situ Surface Modification by Radio-frequency Plasma-excited Molecular Beam Epitaxy ”, *MRS Advances*, 査読有, Vol.3, No.18, 2018, pp.931-936
DOI: 10.1557/adv.2018.218
- (3) F. B. Abas, R. Fujita, S. Mouri, T. Araki, and Y. Nanishi, “ Threading Dislocation Reduction in InN Grown with in Situ Surface Modification by Radical Beam Irradiation ”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol.57, No.3, 2018, pp.035502/1-4
DOI: 10.7567/JJAP.57.035502
- (4) M. Imura, S. Tsuda, H. Takeda, T. Nagata, R. G. Banal, H. Yoshikawa, A. Yang, Y. Yamashita, K. Kobayashi, Y. Koide, T. Yamaguchi, M. Kaneko, N. Uematsu, K. Wang, T. Araki, and Y. Nanishi, “ Surface and Bulk Electronic Structures of Unintentionally and Mg-Doped In_{0.7}Ga_{0.3}N Epilayer by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy ”, *J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol.123, No.9, 2018, pp.095701/1-8
DOI: 10.1063/1.5016574
- (5) A. Buma, N. Masuda, T. Araki, Y. Nanishi, M. Oda, T. Hitora “ Microstructure and Thermal Stability of Rf-Plasma-Nitridated $\text{-(AlGa)}_2\text{O}_3$ Grown by Mist CVD ”, *phys. stat. sol. (b)*, 査読有, Vol.254, 2017, pp.1600768/1-5
DOI: 10.1002/pssb.201600768
- (6) K. Tachi, S. Asagami, T. Fujii, T. Araki and Y. Nanishi, T. Nagashima, T. Iwamoto, Y. Sato, N. Morita, R. Sugie, S. Kamiyama, “ Measurement of the Properties of GaN Layers Using Terahertz Time-Domain Spectroscopic Ellipsometry ”, *phys. stat. sol. (b)*, 査読有, Vol.254, 2017, pp.1600767/1-4
DOI: 10.1002/pssb.201600767
- (7) M. Imura, S. Tsuda, T. Nagata, R. G. Banal, H. Yoshikawa, A. Yang, Y. Yamashita, K. Kobayashi, Y. Koide, T. Yamaguchi, M. Kaneko, N. Uematsu, K. Wang, T. Araki, and Y. Nanishi, “ Surface and Bulk Electronic Structures of Heavily Mg-doped InN Epilayer by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy ”, *J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol.121, 2017, pp.095703/1-5
DOI: 10.1063/1.4977201
- (8) D. Dobrovolskas, J. Mickevicius, S. Nargelas, A. Vaitkevicius, Y. Nanishi, T. Araki, G. Tamulaitis, “ Influence of Defects and Indium Distribution on Emission Properties of Thick In-Rich InGaN Layers Grown by the DERI Technique ”, *Semiconductor Science and Technology*, 査読有, Vol.32, 2017, pp.025012/1-6
DOI: 10.1088/1361-6641/32/2/025012
- (9) K. Wang, T. Araki, T. Yamaguchi, Y.T. Chen, E. Yoon, Y. Nanishi, “ InN NanoColumns Grown by Molecular Beam Epitaxy and Their Luminescence Properties ”, *Journal of Crystal Growth*, 査読有, Vol.430, 2015, pp.93-97
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2015.07.027
- (10) T. Onuma, K. Narutani, S. Fujioka, T. Yamaguchi, K. Wang, T. Araki, Y. Nanishi, L. Sang, M. Sumiya and T. Honda, “ Optical Properties of Ga_{0.82}In_{0.18}N *p-n* Homo Junction Blue-Green Light-Emitting-Diode Grown by Radio-Frequency Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy ”, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 査読有, Vol.40, No. 2, 2015, pp.149-152
DOI: 10.14723/tmrj.40.149

〔学会発表〕(計 128 件) (国際学会 5 6 件、国内学会 7 2 件)

- (1) Y. Nanishi, T. Yamaguchi, S. Mouri, T. Araki, T. Sasaki, M. Takahashi, “ Recent Progress and Challenges of InN and In-rich InGaN Growth by RF-MBE using DERI Process ”, The 20th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (ICMBE 2018), 2018, invited

- (2) Y. Nanishi, T. Yamaguchi, and T. Araki, “Recent Progress and Challenges of InN and In-rich InGaN by RF-MBE Growth”, 14th International Conference on Modern Materials and Technologies (CIMTEC 2018), 2018
- (3) Y. Nanishi, T. Yamaguchi, S. Mouri, T. Araki, T. Sasaki, M. Takahashi and J. Suda, “Growth of InN and In-rich InGaN by RF-MBE -Present Status and Challenges-”, 10th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials/11th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (ISPlasma 2018/IC-PLANTS 2018), 2018, tutorial, invited
- (4) Y. Kubonaka, S. Mouri, T. Araki, Y. Nanishi, “Growth of Nitrogen -Polar InN on Sapphire Substrate by DERI Method”, The 11th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices (ISSLED 2017), 2017
- (5) Y. Nanishi, T. Yamaguchi and T. Araki, “New Approach for MBE Growth and Applications of High Quality InN and In-rich InGaN”, 2017 International Symposium for Advanced Materials Research (ISAMR 2017), 2017, invited
- (6) Y. Nanishi, T. Yamaguchi and T. Araki, “Recent Advancements and Challenges of Growth of InN and In-rich InGaN by DERI Method”, EMN Meeting on Epitaxy, 2016, invited
- (7) Y. Nanishi, T. Yamaguchi and T. Araki, “Recent Advancement of Growth of InN and In-rich InGaN by RF-MBE”, 45th International School and Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2016", 2016, invited
- (8) Y. Nanishi, T. Yamaguchi and T. Araki, “Dislocation Passivation by Positive Usage of Phase Separation During InGaN Growth by DERI Method”, Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG), 2015, invited
- (9) Y. Nanishi, T. Yamaguchi, and T. Araki, “Dislocation Passivation by Positive Usage of Phase Separation During RF-MBE Growth of InGaN”, The 3rd International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE2015), 2015, invited
- (10) Y. Nanishi, T. Yamaguchi, and T. Araki, “Idea to Passivate Dislocations by Positive Usage of Phase Separation in InGaN”, Workshop on Frontier Photonic and Electronic Materials and Devices -2015 German-Japanese-Spanish Joint Workshop-, 2015, invited

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：荒木 努

ローマ字氏名：(ARAKI Tsutomu)

所属研究機関名：立命館大学

部局名：理工学部

職名：教授

研究者番号（8桁）：20312126

(2)研究協力者

研究協力者氏名：赤坂 哲也

ローマ字氏名：(AKASAKA Tetsuya)

研究協力者氏名：山口 智広

ローマ字氏名：(YAMAGUCHI Tomohiro)

研究協力者氏名：上殿 明良

ローマ字氏名：(UEDONO Akira)

研究協力者氏名：須田 淳

ローマ字氏名：(SUDA Jun)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。