

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2007 ～ 2009  
 課題番号：19360003  
 研究課題名 (和文) 狭バンドギャップ III-V-N 混晶半導体量子ナノ構造の作製と物性応用  
 研究課題名 (英文) Growth and material applications of narrow-bandgap III-V-N alloy semiconductor quantum nano-structures  
 研究代表者  
 尾鍋 研太郎 (ONABE KENTARO)  
 東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授  
 研究者番号：50204227

研究成果の概要 (和文)：InAsN、InGaAsN、InGaPN、InPN など In をその 1 成分として含む III-V-N 型混晶半導体による薄膜ないし量子ドット構造を MOVPE 法を用いて作製し、結晶成長特性を N 濃度との関係において明らかにするとともに、N 添加に伴うバンドギャップの縮小効果および発光特性など特徴的な物性を明らかにした。とくに InAsN 量子ドットにおいて、波長 1.2 $\mu\text{m}$  の室温フォトルミネッセンス発光を実現した。本研究により、III-V-N 型混晶半導体の物性応用に新規な可能性を示すことができた。

研究成果の概要 (英文)：In-containing III-V-N type alloy semiconductors, such as InAsN, InGaAsN, InGaPN and InPN, have been grown by MOVPE in the form of thin films or quantum dots. The growth characteristics and material properties, such as bandgap reduction and luminescence, have been clarified in relation with the N incorporation. In particular, room-temperature photoluminescence of 1.2  $\mu\text{m}$  wavelength has been realized with the InAsN quantum dots. A novel potential of III-V-N type alloy semiconductors for useful applications has been demonstrated with this study.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,500,000	3,150,000	13,650,000
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

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：エピタキシャル成長、希薄窒化物半導体、III-V-N 混晶、量子ナノ構造

## 1. 研究開始当初の背景

III-V-N 型の混晶半導体は、通常の III-V 化合物が一般に N に対して強い非混和性を示すことから、平衡状態からの結晶成長が不可能である。しかしながら、研究代表者らの先

行研究において、MOVPE 法ないし MBE 法における非平衡成長過程を用いて、GaAsN、GaPN および InAsN において N 濃度が数%に達する混晶が得られるに至り、さらに N 添加によるバンドギャップの縮小効果や特徴

的な発光物性などが明らかにされつつあった。これらのうち InAsN においては、N 添加に伴うキャリア濃度の増大がバンドフィリング効果により、バンドギャップ縮小効果の発現を阻害すること、さらにバンドフィリング効果は、量子井戸ないし量子ドットなどの低次元系において効果的に抑制されることが明らかにされていた。

一方、In を含む狭バンドギャップ系の III-V-N 型混晶は、赤外波長域において高いポテンシャル障壁による高効率の量子閉じ込めを実現できる点で有利であり、GaAs に近い組成の InGaAsN が通信波長帯のレーザー材料として内外の研究機関で研究が活発化していた。しかし InAs または InP に近い組成域における III-V-N 型混晶の研究例はごく少数であり、さらにこれらの混晶にもとづく量子ドットに関する研究例はみられなかった。

## 2. 研究の目的

本研究は、InAsN、InGaAsN、InPN など In をその 1 成分として含む III-V-N 型混晶半導体を用いて、量子細線および量子ドットなどの量子ナノ構造を、位置制御性保持しつつ作製する方法を確立し、その大きな量子閉じ込め効果など特徴的な物性を利用した量子ドットレーザーや単一電子トランジスタなどへの応用の基礎となる物性を明らかにすることを目的とした。本研究により、III-V-N 型混晶半導体の物性応用に新規な可能性を拓くことを意図した。

## 3. 研究の方法

(1) MOVPE (有機金属気相成長) 法を用いて、GaAs, InP, Ge などの基板上へ、広い組成範囲で InAsN, InPN, InGaAsN による量子ドットなど量子ナノ構造を形成する結晶成長条件を確立する。適宜、基板結晶の微細加工を併用する。

(2) MBE (分子線エピタキシー) 法を用いて、GaAs, InP, Ge などの基板上へ、広い組成範囲で InAsN, InGaAsN による量子ドットなど量子ナノ構造を形成する結晶成長条件を確立する。適宜、微傾斜方位を有する基板結晶を用いる。

(3) MOVPE 法ないし MBE 法により得られた薄膜および量子ナノ構造の物性を、下記により構造的、光学的に多方面から評価する。  
①微構造評価：AFM による量子ドットのサイズおよび密度評価、TEM による微構造評価、欠陥評価、②組成分析評価：EDX による量子ドットの組成分析、③顕微分光評価：顕微 PL 分光による単一ドットの発光特性評価、CL 評価、④時間分解 PL 分光：キャリアダイ

ナミクスの評価、⑤電気伝導評価、⑥μラマン散乱：局在フォノンモードのキャリアダイナミクスへの影響の評価。

## 4. 研究成果

(1) MOVPE成長により InAsN/GaAs多重量子井戸(MQW)構造を作製し、光学特性において吸収端および発光波長が低エネルギー化することを示し(図1)、バルク成長試料に特徴的なバンドフィリング効果が量子構造において効果的に抑制できることを明らかにした。同時にInAsN混晶においても、III-V-N型混晶一般に特徴的なN添加によるバンドギャップの縮小効果が存在することが明らかとなった。

[論文①]

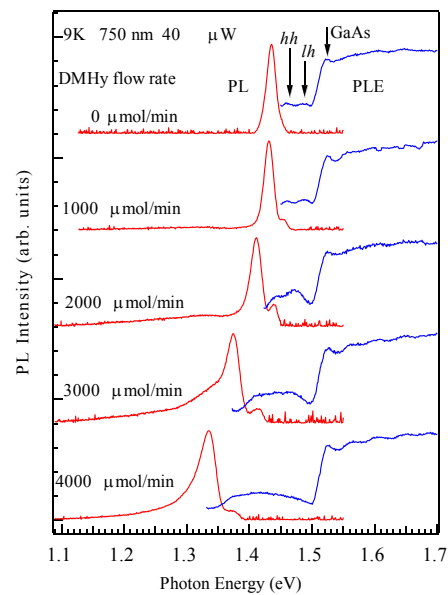


図 1

(2) MOVPE成長を利用し自己形成機構にもとづく InAsN量子ドットを作製し、成長温度、N/V比、原料供給量依存性の詳細を明らかにした。成長温度400°Cにおいて、ドット高さ1-10 nm、ドット径18-41nm、ドット密度4-9 × 10<sup>10</sup>cm<sup>-2</sup>を得た(図2)。室温フォトルミネッセンス発光1.2μmの特性を得た(図3)。

[論文⑤⑥]

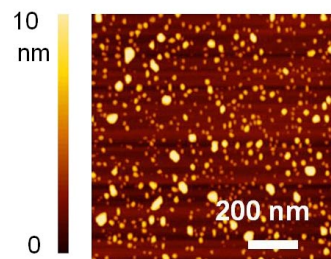


図 2

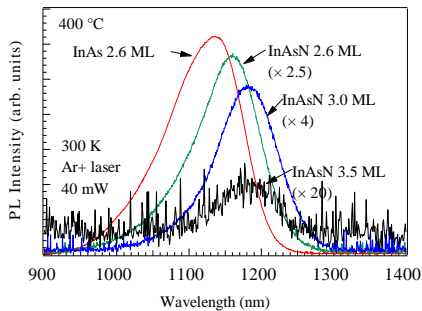


図 3

(3) InAs および GaAs 上 InAsN 混晶の MOVPE 成長において、成長温度、DMHy/V 比および As/In 比を変化させた詳細な実験を行い、N 濃度 2.54% でかつ極めて狭 X 線回折半値幅の高品質薄膜を実現した。

(4) MOVPE および RF-MBE 成長 InAsN 薄膜の N 濃度とフォトルミネッセンス(PL)発光波長との関係を詳細に解析し、発光波長が III-V-N 型混晶に特徴的な N 添加に伴うバンドギャップ縮小効果とキャリア濃度増大に起因するバンドフィリング効果の、複合効果によって決定していることを明らかにした。

(5) InAsN および GaAsN 混晶の MOVPE 成長において、キャリアガスとして H<sub>2</sub> に代えて N<sub>2</sub> ないしこれらの混合ガスを用いることにより、N 濃度および結晶品質の向上を実現できることを明らかにした。

(6) InGaAs バルク混晶基板上的 InGaAsN 薄膜の MOVPE 成長において、格子不整合の低減にもとづく「組成引き込み効果」が発現することを見出すとともに、きわめて低欠陥の混晶薄膜が得られることを明らかにした。【論文②】

(7) MOVPE 成長 InGaAsN 薄膜の発光効率が、光照射によって著しく向上することを見出した。またその原因が結晶欠陥の低減に伴うものであることをラマン分光解析により明らかにした。

(8) MOVPE 成長 InGaAsN/GaAs T 型量子細線のフォトルミネッセンス発光特性評価により、量子閉じ込め効果にもとづく高輝度発光を確認した。

(9) Ge 基板上的 InGaAsN 成長において、500 ~ 550°C の成長温度範囲で、In 濃度 11.5%、

N 濃度 5.2% までの混晶組成制御を確立し、In 濃度 11.5%、N 濃度 3.6% において Ge 基板との格子整合薄膜を実現した。一般にドメイン成長が確認され、成長温度の上昇および格子整合度の増加とともにドメインサイズが増大することを明らかにした。

(10) GaP 上の MOVPE 成長 InGaPN 薄膜の光学特性が、成長後の熱処理によって改善されることを明らかにした。【論文③④】 また、GaAs 基板上 InGaPN 薄膜の高輝度フォトルミネッセンス発光を確認した。

(11) InP 基板上的 InPN 薄膜 MOVPE 成長において、In 原料のトリメチルインジウム(TMIn)と N 原料のジメチルヒドラジン(DMHy)の間で生じる付加反応を回避するために原料分離供給法を用いることの有効性を実証した。【論文⑩】

(12) 分離供給法を用いた InP 基板上的 InPN 薄膜 MOVPE 成長において、500°C 以下の成長温度において 2 次元成長が出現することを明らかにするとともに、成長温度 460°C において N 濃度 0.18% までの極めて平坦性に優れた混晶薄膜を実現した。成長層は成長の 2 次元/3 次元を問わず InP 基板に対してコヒーレントに歪んでいることを確認した。

(13) GaAs 基板上的 MBE 成長立方晶 InN の結晶微構造を結晶成長条件との関係において明らかにした。【論文⑨】

## 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 10 件)

- ① S. Sanorpim, P. Jantawongrit, S. Kuntharin, C.Thanachayanont, T. Nakamura, R. Katayama, K. Onabe, "Metastable cubic InN layers on GaAs (001) substrates grown by MBE: Growth condition and crystal structure", physica status solidi (c), 査読有, Vol. 6, 2009, pp.S376-S380.
- ② Q. T. Thieu, Y. Seki, S. Kuboya, R. Katayama, K. Onabe, "MOVPE growth of InN films using 1,1-dimethylhydrazine as a nitrogen precursor", Journal of Crystal Growth, 査読有, Vol. 311, 2009, pp.2802-2805.
- ③ S. Kuboya, S. Takahashi, Q. T. Thieu, F. Nakajima, R. Katayama, K. Onabe, "MOVPE growth and photoluminescence properties of InAsN QDs", physica status

- solidi (c), 査読有, Vol. 5, 2008, pp.1715-1718.
- ④ P. Klangtakai, S. Sanorpim, S. Kuboya, R. Katayama, K. Onabe, "Effect of substrate-surface orientation on the N incorporation in GaAsN films on GaAs grown by MOVPE", Advanced Materials Research, 査読有, Vol. 55-57, 2008, pp.825-828
- ⑤ S. Sanorpim, P. Panpech, S. Vijarnwannaluk, F. Nakajima, S. Kuboya, R. Katayama, K. Onabe, "Incorporation of N in high N-content GaAsN films investigated by Raman scattering", physica status solidi (c), 査読有, Vol. 5, 2008, pp.2923-2925.
- ⑥ S. Kuboya, Q. T. Thieu, W. Ono, F. Nakajima, R. Katayama, K. Onabe, "MOVPE and characterization of InAsN/GaAs multiple quantum wells", Journal of Crystal Growth, 査読有, Vol. 298, 2007, pp.544-547.
- ⑦ P. Kongjaeng, S. Sanorpim, T. Yamamoto, W. Ono, F. Nakajima, R. Katayama, K. Onabe, "Structural investigation of InGaAsN films grown on pseudo-lattice-matched InGaAs substrates by metalorganic vapor phase epitaxy", Journal of Crystal Growth, 査読有, Vol. 298, 2007, pp.111-115.
- ⑧ S. Sanorpim, F. Nakajima, N. Nakadan, T. Kimura, R. Katayama, K. Onabe, "Growth and post-growth rapid thermal annealing of InGaPN on GaP grown by metalorganic vapor phase epitaxy", Journal of Crystal Growth, 査読有, Vol. 298, 2007, pp.150-153.
- ⑨ D. Kaewket, S. Tungasmita, S. Sanorpim, F. Nakajima, N. Nakadan, T. Kimura, R. Katayama, K. Onabe, "Photoluminescence and photoluminescence-excitation spectroscopy of InGaPN/GaP lattice-matched single quantum well structures grown by MOVPE", Journal of Crystal Growth, 査読有, Vol. 298, 2007, pp.531-535.
- ⑩ S. Kuboya, Q. T. Thieu, F. Nakajima, R. Katayama, K. Onabe, "InAsN quantum dots grown on GaAs(001) substrates by MOVPE", physica status solidi (c), 査読有, Vol. 4, 2007, pp.2387-2390.
- [学会発表] (計20件)
- ① 関裕紀, 王彦哲, ティユクアントウ, 窪谷茂幸, サクンタム サノーピン, 尾鍋研太郎, 「InP(001)基板上への InPN 薄膜の MOVPE 成長」, 第 57 回応用物理学関係
- 連合講演会、2010 年 3 月 18 日、東海大学 (神奈川).
- ② 菊地健彦, ティユクアントウ, 加藤宏盟, 窪谷茂幸, サクンタム サノーピン, 尾鍋研太郎, 「Ge (001) 基板上への InGaAsN 薄膜の MOVPE 成長」, 第 57 回応用物理学関係連合講演会、2010 年 3 月 18 日、東海大学 (神奈川).
- ③ ティユクアントウ, 立川卓, 菊地健彦, 関裕紀, 窪谷茂幸, 尾鍋研太郎, 「ジメチルヒドラジンを窒素原料とした InN の MOVPE 成長 (4)」, 第 57 回応用物理学関係連合講演会、2010 年 3 月 17 日、東海大学 (神奈川).
- ④ 中村桂土, 角田雅弘, 石田崇, 窪谷茂幸, 片山竜二, 尾鍋研太郎, 「RF-MBE 法による YSZ(001)基板上立方晶 InN 及び InGaN の結晶成長」, 第 57 回応用物理学関係連合講演会、2010 年 3 月 17 日、東海大学 (神奈川).
- ⑤ D. Kaewket, S. Sanorpim, S. Tungasmita, R. Katayama, K. Onabe, "MOVPE Growth of High Optical Quality InGaPN Layers on GaAs (001) Substrates", 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8), 2009 年 10 月 22 日, Jeju, Korea.
- ⑥ Q. T. Thieu, T. Nakagawa, Y. Seki, S. Kuboya, R. Katayama, K. Onabe, "MOVPE growth of InN films by separate supply of TMIIn and DMHy", 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8), 2009 年 10 月 20 日, Jeju, Korea.
- ⑦ P. Klangtakai, S. Sanorpim, R. Katayama, K. Onabe, "Movpe Growth and Optical Characterization of InGaAsN T-shaped Quantum Wires Lattice-Matched to GaAs", 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8), 2009 年 10 月 20 日, Jeju, Korea.
- ⑧ ティユクアントウ, 中川隆, 関裕紀, 窪谷茂幸, 片山竜二, 尾鍋研太郎, 「ジメチルヒドラジンを窒素原料とした InN の MOVPE 成長 (3)」, 第 70 回応用物理学学会学術講演会、2009 年 9 月 10 日、富山大学 (富山).
- ⑨ Q. T. Thieu, T. Nakagawa, Y. Seki, S. Kuboya, R. Katayama, K. Onabe, "MOVPE growth of InN films by separate supply of TMIIn and DMHy", 28th Electronic Materials Symposium (EMS28), 2009 年 7 月 8 日, Biwako, Japan.
- ⑩ 関裕紀, 窪谷茂幸, ティユクアントウ, 片山竜二, 矢口裕之, 尾鍋研太郎, 「InP(001)

基板上への InPN 薄膜の MOVPE 成長」、第 56 回応用物理学関係連合講演会、2009 年 3 月 31 日、筑波大学 (茨城)。

- ⑪ 窪谷茂幸, 黒田正行, 西尾晋, ティユクアントウ, 片山竜二, 尾鍋研太郎、「InAsN 薄膜の光学的特性」、第 69 回応用物理学学会学術講演会、2008 年 9 月 3 日、中部工業大学 (愛知)。
- ⑫ S. Kuboya, H. Kato, Q. T. Thieu, R. Katayama, K. Onabe, “MOVPE growth of GaAsN and InAsN films by using N<sub>2</sub> carrier gas”, 27th Electronic Materials Symposium (EMS-27), 2008 年 7 月 10 日, 修善寺 (静岡)。
- ⑬ S. Kuboya, Q. T. Thieu, H. Kato, F. Nakajima, R. Katayama, K. Onabe, “MOVPE growth properties of high quality InAsN films”, 14th International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-XIV), 2008 年 6 月 4 日, Metz, France.
- ⑭ S. Sanorpim, R. Katayama, S. Kuboya, K. Onabe, “Compositional pulling effect in MOVPE growth of InGaAsN films on bulk InGaAs substrate”, 14th International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-XIV), 2008 年 6 月 4 日, Metz, France.
- ⑮ 窪谷茂幸, 加藤宏盟, ティユクアントウ, 片山竜二, 尾鍋研太郎、「GaAsN 及び InAsN 薄膜の水素・窒素混合キャリアガスを用いた MOVPE 成長」、第 55 回応用物理学関係連合講演会、2008 年 3 月 29 日、日本大学 (千葉)。
- ⑯ 谷岡健太郎, 堀口 歩, 土方泰斗, 矢口裕之, 吉田貞史, 片山竜二, 尾鍋研太郎, 吉田正裕, 秋山英文, 「ラマン分光を用いた GaInAsN 混晶の発光効率の変化に関する研究」、第 55 回応用物理学関係連合講演会、2008 年 3 月 29 日、日本大学 (千葉)。
- ⑰ S. Kuboya, Q. T. Thieu, S. Takahashi, F. Nakajima, R. Katayama, K. Onabe, “InAsN quantum dots grown by MOVPE”, Workshop on Frontier Optoelectronic Materials and Devices, 2008 年 3 月 5 日, 箱根 (神奈川)。
- ⑱ S. Kuboya, S. Takahashi, Q. T. Thieu, F. Nakajima, R. Katayama, K. Onabe, “MOVPE growth and photoluminescence properties of InAsN quantum dots”, 7th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-7), 2007 年 9 月 19 日, Las Vegas, USA.
- ⑲ 谷岡健太郎, 遠藤雄太, 伊藤正俊, 土方泰斗, 矢口裕之, 吉田貞史, 片山竜二, 尾鍋研太郎, 吉田正裕, 秋山英文, 「光照射

による GaInAsN 混晶の発光効率向上に関する研究」、2007 年秋季 第 68 回応用物理学学術講演会、2007 年 9 月 7 日、北海道工業大学 (北海道)。

- ⑳ S. Kuboya, Q. T. Thieu, S. Takahashi, F. Nakajima, R. Katayama, K. Onabe, “Photoluminescence properties of InAsN QDs grown by MOVPE”, 26th Electronic Materials Symposium (EMS-26), 2007 年 7 月 4 日, 琵琶湖 (滋賀)。

[その他]

ホームページ等

<http://www.onblab.k.u-tokyo.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

尾鍋 研太郎 (ONABE KENTARO)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：50204227

### (2) 研究分担者

片山 竜二 (KATAYAMA RYUJI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：40343115

山本 剛久 (YAMAMOTO TAKAHISA)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：20220478

(H21 年度より研究協力者)

矢口 裕之 (YAGUCHI HIROYUKI)

埼玉大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50239737

(H20 年度より連携研究者)

### (3) 連携研究者