

「超高速・超省電力高性能ナノデバイス・システムの創製」  
平成14年度採択研究代表者

吉川 明彦

(千葉大学工学部 教授)

「InN系窒化物ナノデバイス/ナノプロセスの分子線エピタキシー法による新展開」

## 1. 研究実施の概要

InNをベースとした窒化物系材料の「超薄膜・超急峻界面制御」分子線エピタキシー(MBE)法ナノプロセス技術を開発し、これによりInN系ナノ構造本来の物性を発現させ、近未来の大容量・超高速画像環境情報を支える光通信波長域レーザ、超高速光制御素子、そして超高速・超省電力電子素子開発の可能性を検討することを目的とする。

平成15年度は結晶成長中のその場観察を可能としたMBE法を用いることによってN極性制御による高品質InNの結晶成長技術を確立し、この技術に基づきInNのさらなる高品質化、厚膜(5 $\mu\text{m}$ 以上)成長を行った。これらのInN結晶を用いて現在なお議論されているInNのバンドギャップエネルギーや電子有効質量など主な基礎的光・電子物性の評価を行い、今後のデバイス設計のための重要なデータとなるInNのバンドギャップエネルギー $E_g=0.59\sim 0.65\text{eV}$ 、電子有効質量 $0.08m_0\sim 0.09m_0$ などの物性値を明らかにした。

またInNをベースとしたデバイス構造実現のための基礎的研究としてInN/GaNダブルヘテロ(DH)構造と単一、多重量子井戸構造の試作、InN量子ドットに関する研究を行った。InN/GaN DH構造(InN井戸層厚:20nm)においては $T=77\text{K}$ において1.64 $\mu\text{m}$ の単一発光ピークを確認した。InN量子ドットの作製においては成長温度、成長速度、下地GaNの平坦性の向上を実現することで、高さ0.5~1.5nm、幅は15~20nm、密度 $10^{11}\text{cm}^{-2}$ オーダーのInNドットの形成を確認した。これらの結果を元に今後はInNをベースにした光通信デバイス、電子デバイスへの実現について現在引き続き検討を行っている。

## 2. 研究実施内容

InNのバンドギャップエネルギーについて、1.9eVから0.7eVへ下方修正する報告がなされているが、残留キャリア密度が $10^{18}\text{cm}^{-3}$ 程度あるため光吸収スペクトルにおける吸収端は不純物や欠陥によるバンドに関するもので、得られた遷移エネルギーはInNの真性値ではないとの発表もある。これらの発表では1.2eVや1.9eVの値が報告されている。これまでバンドギャップの評価手法としては、光吸収および発光スペクトルの解析が主に行われてきた。しかし、高いキャリア密度におけるフェルミレベルや状態密度関数の非放物性を考慮した詳細なスペクトル解析は行われておらず、上記問題に対する答えは出ていない。

我々は、キャリア濃度 $2 \times 10^{18} - 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のInN試料(膜厚 $1-5 \mu\text{m}$ 、(002)X線回折半値幅450秒程度、移動度 $700 - 1200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )について、光吸収・反射測定を行い上記問題点について検討を行った。測定エネルギー範囲は $0.025 - 1.4 \text{ eV}$ 、測定温度範囲は $5 - 300 \text{ K}$ であった。スペクトルの実験データに対し格子振動および電子のプラズマ振動に基づいた理論式を用いてフィッティングを行い、キャリア密度に対する電子有効質量の値を求めた。この関係を $k \cdot p$ 摂動論によるモデル関数による解析を行い、真性領域での電子有効質量が $0.08 m_0 \sim 0.09 m_0$ であることがわかった。次に価電子帯-伝導帯遷移について $k \cdot p$ 摂動論に基づく非放物型状態密度関数およびフェルミレベルを考慮して誘電率関数を計算し透過スペクトルを求め、実験点にフィッティングした。スペクトルはバンドギャップエネルギー( $E_g$ )・遷移行列要素 ( $P$ )、広がり幅 ( $\gamma_{cv}$ )、フェルミ準位 ( $\mu_c$ : 伝導帯底を0に取った)によって特徴付けられる。これらのうちフェルミ準位は状態密度および電子密度より計算された。 $E_g$ 、 $P$ 、 $\gamma_{cv}$ をフィッティングパラメータとした。得られた $E_g$  および  $|P|^2$ を表1に示す。 $E_g$ を $E_g + \mu_c$ とともに図2に示す。

光吸収過程が不純物や欠陥密に関するものであれば、電子濃度の一桁の変化に対し遷移に関わる状態数が1桁変わり、見かけ上の $|P|^2$ も一桁変化することが予測される。実験結果の解析結果では、キャリア密度の変化にする $|P|^2$ の変化は25%程度以内と小さい。したがって、吸収スペクトル形状を支配する主な過程は価電子帯-伝導帯間の遷移であり不純物や欠陥によるバンドによるものではないことがわかった。フェルミ準位に関する誤差・フィッティングに関する誤差などを考慮してバンドギャップエネルギーは $0.59 - 0.65 \text{ eV}$ であると考えられる。

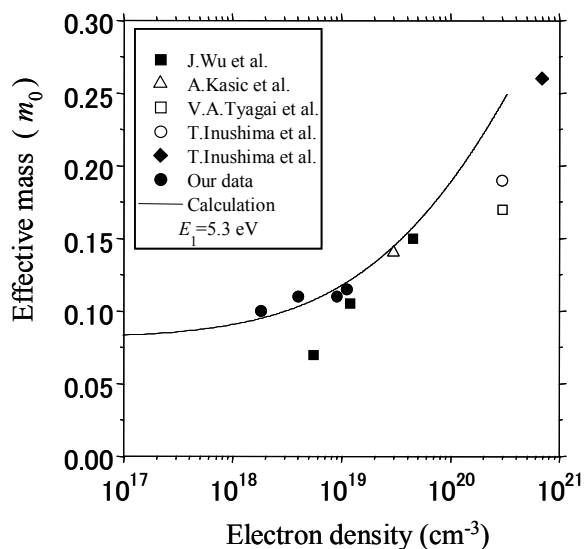


図1. 電子濃度と電子有効質量との関係。黒丸が本研究で得られたデータ。

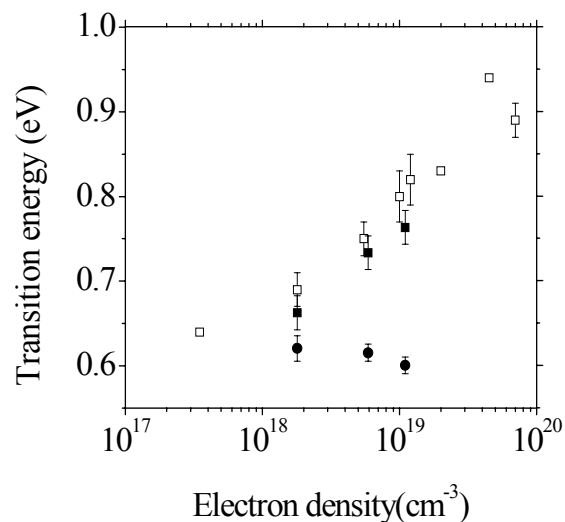


図2. キャリア濃度と遷移エネルギーの関係。図中の白角は他の研究グループによるデータ、黒角は本研究で透過スペクトルより得られた吸収端エネルギー ( $E_g + \mu_c$ )、黒丸はバンドギャップエネルギー ( $E_g$ )。

表1 フィッティングにおけるパラメータ

電子密度 (cm <sup>-3</sup> )	1×10 <sup>19</sup>	6×10 <sup>18</sup>	2×10 <sup>18</sup>
$E_g$ (eV)	0.60	0.615	0.625
$/P ^2 (\hbar^2 / 2m_0 \text{ Ryd})$	0.40	0.46	0.50

【InN/GaN量子井戸構造の作製】

オプトエレクトロニクスデバイスへの応用を考えた場合InNと他の窒化物半導体とのダブルヘテロ構造が基本構造となる。InNとGaNのDH構造は非常に大きなバンドオフセット ( $E_g(\text{InN})=0.59\sim 0.65\text{eV}$ 、 $E_g(\text{GaN})=3.4\text{eV}$ ) を有するのでサブバンド間遷移を用いた超高速光デバイスなどへの応用が期待される。一方でInNとGaN間の大きな格子不整合度(約10%)、最適成長温度の差などといった問題点もある。本研究ではV族極性InNの成膜条件をベースにInN/GaN ダブルヘテロ (DH)、単一量子井戸 (SQW) 構造の作製を行った。InN井戸層成長後のGaN層(上側GaN層)をInN成長時と同じ比較的低温度(～600℃)で成長を行い、上側GaN層成長時のV/III比などの成長条件を最適化することによってInN/GaN DH構造の作製に初めて成功した。InN井戸層厚5nmから40nm (InN層厚はInN-Bulk層の成長速度から見積った)のDH、SQW構造においてInN井戸層のピークをXRD測定により観測した。InN井戸層の成長はInドロップレットの析出を防ぐために、InNバルク成長時の条件に比べてN過剰、成長温度も約30℃低い570℃で行った。このような条件下ではInN井戸層の格子緩和はRHEED観察により約2～3分子層成長後に確認され、XRD測定からもこれらの層がほぼ格子緩和して成長していることがわかった。InN井戸層厚20nmのDH構造の低温PLスペクトルを図4に示す。図には比較のためInN厚膜のサンプルのスペクトルも同時に示す。InN/GaN DH構造において1.64μm付近(半値幅112meV)に単一ピークでの発光を確認した。以上の結果はInNを井戸層に用いた構造においては世界ではじめての報告であり、InNをベースとした窒化物半導体の光通信波長帯での応用が十分に可能であることを示している。また多重量子井戸(MQW)構造の成長を試みた。MQW構造はInN井戸層厚約5nm、GaN障壁層厚約10nmを7周期積層し、その上にGaN層を約100nm成長した。MQW層、上側GaN層の成長温度は約570℃一定とした。この成長温度はInN成長の

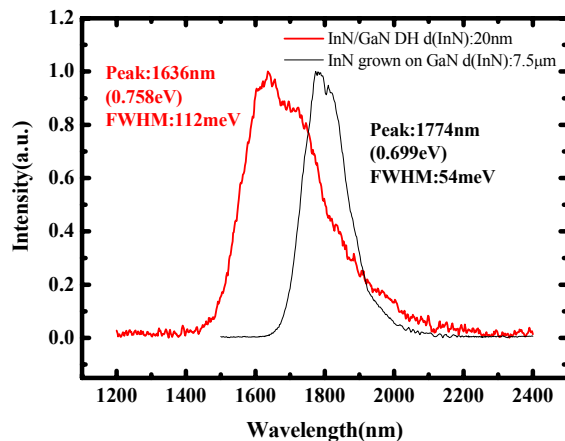


図4. InN/GaN DH構造のPLスペクトル(77K) Excitation: Ar laser (514.5nm 500mW)

最適値に近く、通常のGa<sub>N</sub>成長温度（約800℃）に対して非常に低い温度となるため、この温度でいかに良質なGa<sub>N</sub>層を成長するかがIn<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> MQW層の実現において重要と考えられる。現在のところMQWによる明瞭なサテライトピークは観測できていない。これはIn<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>層界面粗さによる影響であると考えられる。

#### 【その場観察MBE法を用いたGa<sub>N</sub>上In<sub>N</sub>の成長初期過程の観察とIn<sub>N</sub>ナノドットの作製】

本研究で用いたMBEシステムはRHEEDと分光エリプソメトリー（SE）法によりその場観察が可能であるため、結晶成長過程をより詳細に観察、制御することが可能である。この方法を用いてGa<sub>N</sub>上In<sub>N</sub>の成長初期過程について調べた。RHEEDの電子回折パターンによりIn<sub>N</sub>の格子緩和過程を、SE法によりIn<sub>N</sub>の成膜過程を同時に観察した。これらの実験結果よりIn<sub>N</sub>層はGa<sub>N</sub>層上でS-Kモード成長していることが確認できた。またGa<sub>N</sub>上に成長したIn<sub>N</sub>の臨界膜厚は成長条件によって数nmから数分子層レベルまで変化することがわかった。これはIn<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>超格子などのナノ構造を実現する場合にIn<sub>N</sub>層が格子緩和せずに超格子構造を作製できるという点で非常に重要な結果である。前述したDH構造の場合のように比較的低温、窒素過剰な状態ではIn<sub>N</sub>の格子緩和が起きやすく、2~3分子層（1nm以下）で格子緩和することがわかっている。現在In<sub>N</sub>の格子緩和の成膜条件依存性については引き続き調査を行なっている。

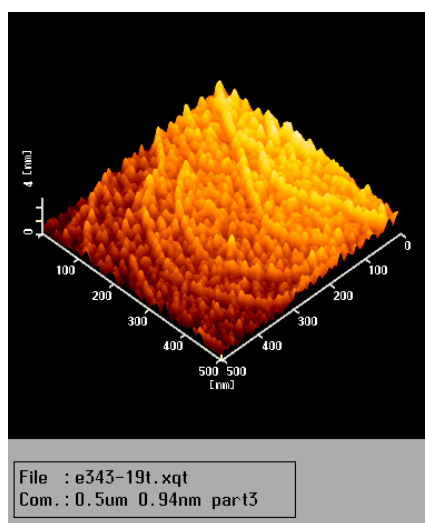


図5. Ga<sub>N</sub>上In<sub>N</sub>ナノドットのAFM像。高密度なIn<sub>N</sub>ナノドットが形成されていることを確認し

次に、これらの実験結果に基づきIn<sub>N</sub>の成長初期過程を制御することによってIn<sub>N</sub>ナノドットの作製に成功した。Ga<sub>N</sub>層上にIn<sub>N</sub>層を基板温度535℃で約8分子層成長させその表面をAFM測定によって評価した結果を図5に示す。この実験においては下地Ga<sub>N</sub>の表面の平坦化が重要であった。これを実現するために本研究では微傾斜サファイア基板（a軸方向に0.5°OFF）を用いた。微傾斜サファイア基板の効果は同グループである産総研の沈氏、奥村氏によって明らかになっており、Ga<sub>N</sub>において原子層オーダーで平坦な表面を得ることが可能である。これら平坦化したGa<sub>N</sub>上のIn<sub>N</sub>の形成について調べた。AFM像によりGa<sub>N</sub>の原子層ステップに沿ってIn<sub>N</sub>ナノドットが形成されていることが確認された。ドットのサイズは高さ0.5~1.5nm、幅は15~20nmあり、密度は3~4 x 10<sup>11</sup>cm<sup>-2</sup>と高密度であった。以上の結果はIn<sub>N</sub>をベースとした量子ドット、超格子構造の実現の可能性を示しており今後窒化物半導体を用いた光通信波長域デバイス、電子デバイスの応用が期待される。

### 3. 研究実施体制

#### 千葉大学グループ

- ① 研究分担グループ長：吉川 明彦（千葉大学，教授）
- ② 研究項目
  1. 研究プロジェクト全体の研究遂行・評価
  2. MBE による理論と実験による InN および InN/GaN ヘテロエピタキシ・ナノプロセス制御
  3. InN および InN/GaN ヘテロ構造の光・電子物性の評価

#### 埼玉大学グループ

- ① 研究分担グループ長：吉田 貞史（埼玉大学，教授）
- ② 研究項目：
  1. InN/InGaN 系結晶成長のための基板の探索
  2. InN/InGaN 系結晶の基礎物性解明

#### 産総研グループ

- ① 研究分担グループ長：奥村 元（産業技術総合研究所，パワーエレクトロニクス研究センター、センター長代行）
- ② 研究項目：InGaN 系ヘテロ構造のプロセス制御と機能発現

#### 帝京科学大学グループ

- ① 研究分担グループ長：永沼 充（帝京科学大学，教授）
- ② 研究項目：InN 系 ISBT 構造の超高速光応答評価および光デバイスの設計
  - ポンププローブ測定系の構築
  - InN 系光通信波長帯でのデバイス構造の模索

#### 古河電工グループ

- ① 研究分担グループ長：吉田 清輝（古河電気工業（株）横浜研究所 基盤技術センター主査）
- ② 研究項目：InN 系電子ナノデバイスおよび光ナノデバイスの設計，試作，評価

### 4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

#### (1) 論文発表

- K. Xu and A. Yoshikawa, “Effect of film polarities on InN growth by molecular-beam epitaxy”, Applied Physics Letter, Vol. 83, 251 (2003)
- Y. Ishitani, K. Xu, W. Tera-shima, N. Hashimoto, M. Yoshitani, T. Hata and A. Yoshikawa, “FTIR measurements of InN at low temperatures”, Physca Status

Solidi ( c ) vol.0, 7, 2838 (2003)

- B. Cao, K. Xu, B.W. Seo, S. Arita, S. Nishida, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, "Dependences of GaN Polarity on the Growth Temperatures of Migration-enhanced-epitaxy-grown AlN in MOVPE", Physica Status Solidi (b c) vol.0, 7, 2553 (2003)
- K. Xu, W. Terashima, T. Hata, N. Hashimoto, M. Yoshitani, B. Cao, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, "Comparative Study of InN Growth on Ga- and N-polarity GaN Templated by Molecular-Beam Epitaxy", Physica Status Solidi(c), vol. 0 (7), 2814 (2003)
- K. Xu, N. Hashimoto, B. Cao, T. Hata, W. Terashima, M. Yoshitani, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, "High-quality and Thick InN Films Grown on 2-inch Sapphire Substrate by Molecular-Beam Epitaxy", Physica Status Solidi(c), vol. 0 (7), 2790 (2003)
- B.W. Seo, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, "Improved crystallinity and polarity manipulation of MOVPE-grown GaN epilayers with deep sapphire-nitridation followed by Al-preflow at high temperatures", Physica Status Solidi(c), vol. 0 (7), 2570 (2003)
- B. Cao, K. Xu, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, "In-Situ spectroscopic ellipsometry investigation and control of GaN growth mode in metalorganic vapor phase epitaxy at low pressures of 20torr", Thin Solid Films, vol. 455-456, 1, 661, (2003)
- C. Iwamoto, X. Q. Shen, H. Okumura, H. Matsuhata, and Y. Ikuhara, "Termination mechanism of inversion domains by stacking faults in GaN", J. Appl. Phys. 93, 3264 (2003)
- X. Wang, H. Iwaki, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, "MBE-grown ZnO films on sapphire substrate with double buffer layers", Physica Status Solidi (c) vol. 1 (4), 1022 (2004)
- A. Yoshikawa, X. Wang, Y. Tomita, O.H. Roh, H. Iwaki, Y. Ishitani, "Rotation-Domains Suppression and Polarity Control of ZnO Epilayers Grown on Skillfully Treated C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surfaces", Physica. Status. Solidi. (b) vol. 241 (3), 620 (2004)
- S. Suzuki, Y. Takazawa, H. Kumada, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, "Optical characterization of hexagonal CdS layers grown on GaAs (111) by MBE: application of phase-shift-difference spectroscopy", Physica Status Solidi (c) vol. 1 (4), 657 (2004)
- S. Suzuki, Y. Kaifuchi, H. Kumada, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, "MBE growth and characterization of hexagonal ZnCdMgSe layers and ZnCdSe/ZnCdMgSe QW

structures on GaAs (111) substrates”, *Physica Status Solidi (b)* vol. 241 (3), 475 (2004)

○ H. Ishii, T. Nakayama, J. Inoue “Flat-band exciton in two-dimensional Kagome quantum wire systems”, *Physical Review B* 69, 085325 1 (2004)

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：7件 (CREST研究期間累積件数：7件)