

「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(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超高機能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。

H16年度はInNおよびその三元混晶の結晶品質の更なる向上とInNをベースとしたデバイス構造の作製、デバイス設計に向けた物性パラメータの評価が主な研究ターゲットであった。前年度までの成果である極性制御によるInNの高品質結晶成長技術を基にInN単結晶、InGa_NやInAlNといった三元混晶、それらからなる超格子構造や量子ドット構造といったデバイス応用に向けた基本構造に関する研究を行い、デバイス構造作製上の問題点、高品質化への課題などを明らかにした。

主なH16年度の研究成果を以下に示す。

- ① InNの最適成長窓(最適成長温度・V/III族比)の調査および高In組成InGa_N、InAlN三元混晶の結晶成長および成長条件の最適化。
- ② InN/GaN単一量子井戸とInN/InGa_N、InN/InAlN多重量子井戸構造の作製に成功。X線回折測定による3次までのサテライトピーク、断面TEMによる急峻なヘテロ界面を確認。1.5 μm ~1.9 μm の近赤外域での発光を確認。InN/GaNダブルヘテロ構造を用いたp-n接合構造の試作に成功。
- ③ デバイス構造設計のための偏光制御PL測定によるInN価電子帯バンド構造の解析およびFTIRによるInNヘテロ構造の電子-フォノン相互作用強度の解析。
- ④ InNナノ構造の作製。N極性、In極性InN量子ドット形成メカニズムの解明とInNナノロッドの作製。

2. 研究実施内容

2-1. デバイス構造への応用を目指したInNおよびその三元混晶の結晶成長

2-1-1 InNの結晶品質の更なる改善と残留キャリア濃度の低減

H16年度は①更なる高品質化に向けたN極性InNのエピタキシプロセス (V/III族比や成

長温度依存性)の再検討とInNの最適成長温度、V/III族比を調査し、また残留キャリア濃度の起源のひとつとして考えられている水素のInNエピタキシーに与える影響についても調べた。②In極性InNのエピタキシプロセスについても検討を行い、N極性のそれと比較を行った。

① N極性InNの最適成長領域の調査および原子状水素照射の効果

N極性InNはGaN上に成長し、Inのbeam equivalent pressure(BEP)を $6\sim 10\times 10^{-7}$ Torr、基板温度を $440^{\circ}\text{C}\sim 620^{\circ}\text{C}$ まで変化させ、Nプラズマ条件は $320\text{W}/0.8\text{sccm}$ と一定とし3~4時間成長(膜厚: $2\mu\text{m}$ 程度)を行った。

- InNの結晶性、表面モフォロジーの測定から、ストイキオメトリー付近($9.0\sim 10\times 10^{-7}$ Torr)で且つ成長温度が 540°C 以上で、高品質・平坦なInNエピタキシンが実現可能であり、 $\pm 10\%$ の正確なV/III族比制御が必要であることがわかった。(X線 ω ロッキングカーブ半値幅:(002) 340arcsec , (102) 940arcsec , キャリア濃度、移動度at RT: $3.4\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, $1500\text{cm}^2/\text{Vsec}$)。
- 同様な成長条件で原子状水素のみをInN成長中に照射した場合の残留キャリア濃度結果:原子状水素を照射した場合とそうでない場合で残留キャリア濃度に差がほとんど見られない。これは 10^{18}cm^{-3} の残留キャリア濃度を有するInN膜において原子状水素はドナーとして取り込まれていないことを示している。

② In極性InNの最適成長窓の調査

成長温度が約 500°C と低いため、成長窓はN極性の場合に比べさらに狭く、In BEPの $\pm 10\%$ の変化では大きく表面モフォロジーが変化してしまい、より厳密なV/III比制御が不可欠であった。一方で、ストイキオメトリー付近で成長することができれば、比較的高品質なIn極性InNの成長が可能であることがわかった(X線 ω ロッキングカーブ半値幅:(002) 660arcsec , (102) 1440arcsec , キャリア濃度、移動度at RT: $1.3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, $1640\text{cm}^2/\text{Vsec}$)。

2-1-2 高In組成InGaNおよびInAlN三元混晶

① 高In組成InGaNの結晶成長:

- InN成長膜を下地に用い、基板温度、In/(In+Ga)フラックス比を変化させ、全組成域に渡りさまざまなIn組成を持つInGaN膜を作製し特性を評価した。
- 構造特性: XRD測定によりIn組成66%までは六方晶構造のみ成長。In組成48%以下においては、六方晶構造に加え立方晶構造の混入を確認。この組成域では立法晶が混入する傾向が高いことがわかった。TEM測定からInGaN(In組成60%)膜厚100nm以上成長すると表面部分数十nmのみ立方晶構造に変化していることを見いだした。
- 光学特性: すべてのInGaN膜において発光を観測。In組成変化における発光ピークエネルギー変化を調査し、バンドギャップのボーイングパラメーターが $b=2.2\text{eV}$ のとき実験値とよく一致。

② InAlN三元混晶の成長：

InAlN三元混晶はInNとのヘテロ構造を考えた場合、InGaNと比べて同じ格子不整合度条件下においてもより大きなバンドギャップエネルギー差を得ることが可能である。そこで我々はInAlNのInN系デバイスへの応用を目指し、結晶品質の改善、組成依存性について調べた。

- 全組成域での $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶の成長：成長はすべてN極性面上で行った。成長条件の最適化、XRD測定によるモザイク性の評価、光学評価を行った。成長温度を最適化することですべての組成領域において、組成分離を起こさずに成長が可能であることがわかった。またバンドギャップエネルギーのボーイングパラメーターは従来報告されている3.0eVよりも大きい可能性が高いことがわかった。

2-2. 近赤外域発光デバイス、超高速光スイッチへの応用を目指したInN量子井戸構造の作製と評価

2-2-1 InN/GaN単一量子井戸 (SQW)

InN系光デバイス構造においてもっとも基本的な構造と考えられるInN/GaN量子井戸構造を作製し、それらの構造特性と光学特性について調べた。InN/GaN単一量子井戸構造はN極性GaN上に570°Cで成長した。InN井戸層成長後、同じ温度でGaNキャップ層を成長した。

- InN/GaN単一量子井戸のPL測定：井戸層厚を7nm~40nmまで変化させたとき、13KPL測定において発光波長は1.5 μm ~1.7 μm まで変化した(図1)。しかし、発光強度は十分ではなく、これはInN/GaNの格子不整合度に起因した欠陥などが影響しているものと考えられる。またInN/GaN構造をベースとしたpn接合構造の作製にも成功した。今後はELスペクトルの測定が課題である。

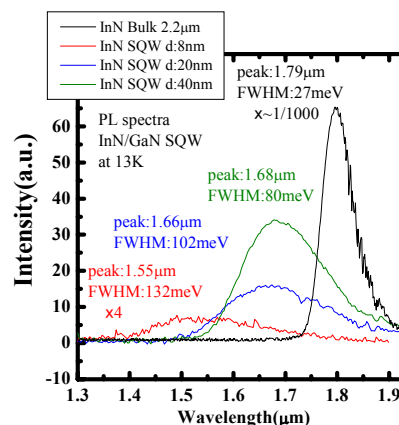


図1. InN/GaN SQWの13KPLスペクトル

2-2-2 InN/InGaN、InN/InAlN多重量子井戸 (MQW)

① InN/InGaN MQW：

InN井戸層との格子不整合度を低減するために $\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ 層を障壁層として用いた。この場合InNとの格子不整合度は約3.1%にまで低減され ΔE_g は約0.3eVである。InN/InGaN MQWはN極性GaN上に成長を行っ

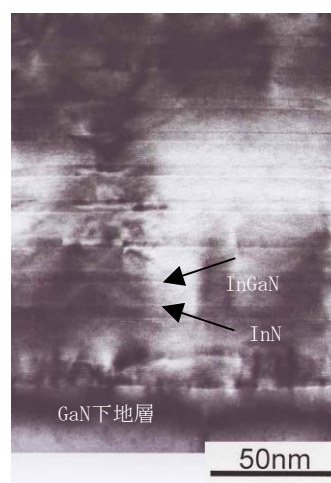


図2. InN(3.6nm)/ $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ (9.6nm) 10周期MQWsの断面TEM像

た。

- InN/InGaN MQW構造評価：InGaN障壁層を用いることにより急峻なヘテロ界面を得ることに成功した。XRD 2θ - ω 測定においては3次までのサテライトピークが観測された。InN (3.6nm) /In_{0.6}Ga_{0.4}N (9.6nm) 10周期MQWの断面TEM像（暗視野, g=0002）を図2に示す。明瞭なヘテロ界面が確認でき、障壁層での新たな欠陥の発生はみられない。
- InGaN緩和層上にMQW層を成長し、MQW層内の歪を調べ、MQWs層中のInN井戸層は2nm以下であれば完全に障壁層、緩和層にコヒーレントに成長が可能であることがX線逆格子マッピング測定により明らかになった。また完全に格子が歪んだInN(1nm) / In_{0.8}Ga_{0.2}N (8nm) 20周期MQWs構造は室温においても発光（約2 μ m）が確認された。

② InN/InAlN多重量子井戸：

同様にInAlN障壁層についても検討を行った。InGaNの場合より大きな ΔE_c を得る場合に適しており、InN系のサブバンド間遷移構造の障壁層として期待される。10周期のInN(7nm) / In_{0.7}Al_{0.3}N (10nm) MQWsにおいても高次のサテライトピーク（4次）がX線 2θ - ω 測定において観測され、超格子構造の形成が確認された。

2-3. デバイス構造設計のためのInNの物性評価

2-3-1 正孔エネルギーレベル（目的：発光素子波長制御・ゲイン計算など）

吸収スペクトルおよびPLスペクトルより正孔のエネルギーレベルについて調査を行った。

吸収スペクトルでは、入射角60度で偏光測定を行い、PL測定では試料断面に垂直に偏光したレーザ光を照射し、同じ方向から偏光に分けてPLを低温および室温で観測した。

- 偏光吸収スペクトルの遷移行列要素評価、PLの偏光スペクトル解析により、InNのAバンドとBバンドがほぼ縮退していることがわかった。
- Cバンドについて室温PLスペクトルへの寄与は認められたが、A、B、両バンドに関わる発光スペクトルと分離できず、現在エネルギー位置は見積もられていない。今後PLスペクトル解析と見かけの遷移行列要素の評価によりCバンドの位置、正孔有効質量について評価を進める。

2-3-2 電子・フォノン相互作用（目的：ISBT構造中電子エネルギー緩和速度制御）

2~5 μ m厚のInN試料について、25meV~1eVのエネルギー領域における光反射スペクトル解析を行った。L0フォノン・プラズマ結合モードの高・低両エネルギー分枝について評価した。

残留電子濃度が $\sim 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ のInN結晶ではInN/GaN結晶界面を除いて結晶内で $\pm 1-2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 程度の不均一を持っていることが分かり、電子・L0フォノン相互作用強度の評価が可能であることがわかった。今後キャリア密度に対してこの強度の変化を評価し、理論的な考察を援用して電子エネルギー緩和速度のキャリア密度依存性を求める。

2-3-3 超格子電子・フォノン相互作用解析（目的：ISBT構造中電子緩和速度制御）

超格子構造における電子・フォノン相互作用の特徴を理解し、その速度を制御するため、超格子構造の赤外反射スペクトル解析手法の開発を始めた。

L0フォノン・プラズマ結合モードの高・低の両エネルギー分枝に関するスペクトルを計算により、量子井戸中の電子濃度の偏りが確認でき、超格子構造内の内部電場評価が可能となった。今後、解析を電子・フォノン相互作用評価へ進める。

2-4. In極性InN量子ドットの成長とN極性InN量子ドットとの比較とInNナノロッドの作製

2-4-1 N極性、In極性InN量子ドット：

- N極性においてはInN量子ドットの成長は550℃においても可能であることがわかった。450℃から500℃においてドットの形状、密度は直径：15～20nm、高さ：1～1.5nm、 $3 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ であったが、これらは成長温度に強く依存し、550℃の高温ではマイグレーションの促進によるコアレスセンスが起り、ドットサイズの増大（直径：～30nm、高さ：～2nm）、密度の減少（約1/3）が見られた。

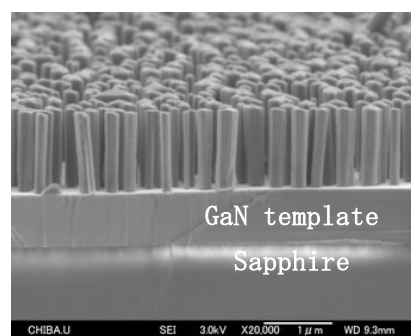


図4. InNナノロッドのSEM像。

- In極性InNドット：MOVPE-GaNテンプレートをを用いてIn極性InN量子ドットの成長を行った。成長温度は約480℃一定として成長を行った。ドットの高さはほぼ同等（～2nm）であったが、直径は約40～50nmと大きく、密度も 10^{10}cm^{-2} オーダーであった。今後N極性との比較検討を行う。

2-4-2 In極性InNナノロッド：

H16年度後半にInNナノロッドの成長を開始した。Nリッチ条件下で成長を行うことにより両極性面上でナノロッドの形成を確認した。またN極性の場合に比べて、In極性においてよりサイズの均一性に優れたナノロッドが形成された。一例を図4に示す。ロッドの直径は約170nm、密度は $4 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 、高さは1.2μmであった。成長速度は0.4μm/hであり、InN膜成長時に比べて約3倍の値であった。InNナノロッドはInN厚膜の場合に比べ発光強度は5倍以上増大した。

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（千葉大学工学部教授）
- ② 研究実施項目：
 1. 研究プロジェクト全体の研究遂行・評価（吉川）
 2. MBEによるナノプロセス（崔、王、中山、吉川、石谷）
 3. 物性パラメータ確定（石谷、崔、山本、大矢、吉川）
 4. 量子井戸・量子ドット・超格子における光・電子物性の評価と光デバイス特

性予測

(石谷、崔、山本、大矢、吉川)

5. デバイスプロセスと発光デバイス・光変調デバイスの構造設計・試作
(崔、石谷、吉川)

産総研研究グループ

- 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）
- ② 研究実施項目：InGaN系ヘテロ構造のプロセス制御と機能発現
 1. 高In組成InGaNの成長メカニズムと構造・光学特性評価
 2. In組成80%のInGaN混晶の成長条件最適化

埼玉大学研究グループ

- ① 研究分担グループ長：吉田貞史（埼玉大学工学部電気電子システム工学科教授）
- ② 研究実施項目：InN/InGaN系結晶成長のための基板の探索
 1. SiC基板上InN結晶成長
 2. SiC基板上InN/InGaN多重量子井戸構造の作製と評価

帝京科学大学研究グループ

- ① 研究分担グループ長：永沼充（帝京科学大学理工学部メディアサイエンス学科教授）
- ② 研究実施項目：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
 1. InN系ISBT構造評価に向けたシステム構築

古河電工研究グループ

- 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 主査）
- ② 研究実施項目：InN系電子ナノデバイス及び光ナノデバイスの設計、試作、評価
 1. InN単層膜中の不純物分析
 2. TEMによる量子井戸構造の評価

4. 主な研究成果の発表

(1) 論文発表

千葉大学吉川グループ

- A. Yoshikawa, N. Hashimoto, N. Kikukawa, S. B. Che, Y. Ishitani, “Growth of InN quantum dots on N-polarity GaN by molecular-beam epitaxy”, **Applied Physics Letters**, vol. 86, 153115, (2005)
- S. B. Che, W. Terashima, T. Ohkubo, M. Yoshitani, N. Hashimoto, K. Akasaka, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, “InN/GaN SQW and DH structures grown by radio frequency plasma-assisted MBE”, **Physica Status Solidi (c)**, vol. 2, (7), pp. 2258-2262, (2005)
- Y. Ishitani, H. Masuyama, W. Terashima, M. Yoshitani, N. Hashimoto, S. B. Che, A. Yoshikawa, “Bandgap energy of InN and its temperature dependence”, **Physica Status Solidi (c)**, vol. 2, (7), pp. 2276-2280, (2005)
- B. W. Seo, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, “Influence of Al-preflow on MOVPE-grown GaN films analyzed by X-ray reciprocal space map”, **Physica Status Solidi (c)**, vol. 2, (7), pp. 2353-2356, (2005)
- A. Yoshikawa, Y. Ishitani, S. B. Che, K. Xu, X. Wang, M. Yoshitani, W. Terashima, N. Hashimoto, “MBE Growth and Characterization of Device-Quality Thick InN Epilayers; Comparison between N-polarity and In-polarity Growth Processes”, **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, vol. 831, E4.1.1, (2005)
- N. Hashimoto, N. Kikukawa, S. B. Che, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, “RF-MBE Growth of InN Dots on N-polar GaN Grown on Vicinal c-plane Sapphire”, **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, vol. 831, E4.4.1, (2005)
- T. Nakayama and J. Mikami, “Ultrathin metal layers to convert surface polarity of nitride semiconductors”, **Physica Status Solidi (b)**, vol. 242, (6), pp. 1209-1213, (2005)
- Y. Ishitani, K. Xu, S. B. Che, H. Masuyama, W. Terashima, M. Yoshitani, N. Hashimoto, K. Akasaka, T. Ohkubo, A. Yoshikawa, “Properties of the fundamental absorption edge of InN crystals investigated by optical reflection and transmission spectra”, **Physica Status Solidi (b)**, vol. 241, (12), pp. 2849-2853, (2004)
- Y. Ishitani, K. Xu, W. Terashima, M. Yoshitani, N. Hashimoto, S. B. Che, and A. Yoshikawa, “Temperature dependence of optical properties for InN films grown by RF-MBE” **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, vol. 798, 207, (2004)
- 吉谷昌慶、赤坂康一郎、崔成伯、王新強、石谷善博、吉川明彦、“その場観察分光エリプソメトリーによるRF-MBE成長InNの成長表面ストイキオメトリー制御”, 電子情報通信学会技術研究報告(信学技報)、ED2004-129、(2004)

- 橋本直樹、菊川直博、崔成伯、石谷善博、吉川明彦、” RF-MBE法を用いたN極性GaN上へのInNドット成長の観察”, 電子情報通信学会技術研究報告 (信学技報)、ED2004-131、(2004)

埼玉大学

- H. Yaguchi, Y. Kitamura, K. Nishida, Y. Iwahashi, Y. Hijikata and S. Yoshida, “Growth of high-quality hexagonal InN on 3C-SiC (001) by molecular beam epitaxy”, **Physica Status Solidi (c)**, vol.2, (7), pp.2267-2270, (2005)
- K. Nishida, Y. Kitamura, Y. Hijikata, H. Yaguchi and S. Yoshida, “Epitaxial growth of hexagonal and cubic InN films”, **Physica Status Solidi (b)**, vol.241, (12), pp.2839-2842, (2004)

産総研

- T. Kitamura, X.-Q. Shen, M. Sugiyama, H. Nakanishi, M. Shimizu, H. Okumura, ”Growth and Characterization of High In Composition InGaN Epilayers by rf MBE”, **Inst. Phys. Conf. Series**, 184 pp.235-238 (2004).

※ その他関連論文

千葉大学

- M. Ishikawa and T. Nakayama, “First-principles Study on Atom Order and Stability of GaInS₃(CdS)_m Natural Superlattices”, **Physica Status Solidi (b)**, vol.242, (6), pp.1179-1182, (2005)
- X. Wang, Y. Tomita, O. H. Roh, M. Ohsugi, S. B. Che, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, “Polarity control of ZnO films grown on nitrided c-sapphire by molecular-beam epitaxy”, **Applied Physics Letters**, vol.86, 011921, (2005)
- X. Wang, Y. Tomita, O. H. Roh, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, “Effect of low temperature thin GaN layer on ZnO film grown on nitridated c-Sapphire by molecular-beam epitaxy”, **Japanese Journal of Applied Physics**, vol.43, No. 6A, pp. L719-L721, (2004)
- O. H. Roh, Y. Tomita, M. Ohsugi, X. Wang, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, “Polarity control of ZnO films grown with high temperature N-polar GaN intermediate layers by plasma-assisted molecular beam epitaxy”, **Physica Status Solidi (b)**, vol.241, (12), pp.2835-2838, (2004)

古河電工

- S. Yoshida, J. Li, and N. Ikeda, “573K operation AlGaIn/GaN HFET with enhancement operation on Si substrate” **Physica Status Solidi (c)**, vol.2,

(7), pp.2276-2280, (2005)

- S. Yoshida, N. Ikeda, J.Li, and K. Hataya. “AlGa_N/Ga_N Field Effect Schottky Barrier Diode for Low Loss Switching Devices”, **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, vol.831, E6.3.1, (2005)

帝京科大

- K. Sakamaki, M. Nakao, M. Naganuma, and M. Izutsu, “Soliton Induced Supercontinuum Generation in Photonic Crystal Fiber” , **IEEE J. Selected Quantum Electron.** Vol.10, No.5, pp.876-884, (2004)
- M.Nakao, K.Sakamaki, M.Naganuma, M.Izutsu, “Site Dependent Nonlinear Optical Properties in Index-Guiding Photonic Crystal Fiber”, **Proceedings of SPIE** Vol. #5604 27-28 Oct. (2004)