

# 緑色高輝度 LED やレーザ、および、高効率太陽電池を可能にする 窒化物半導体のエピタキシャル成長技術の研究

谷川智之<sup>1</sup>、正直花奈子<sup>1,2</sup>、逢坂 崇<sup>1,2</sup>、吉野川伸雄<sup>1,2</sup>、木村健司<sup>1</sup>、  
窪谷茂幸<sup>1</sup>、花田 貴<sup>1</sup>、片山竜二<sup>1</sup>、松岡隆志<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東北大学金属材料研究所 電子材料物性学研究部門

<sup>2</sup> 東北大学大学院工学研究科 応用物理学専攻 (大学院生)

窒化物半導体を用いた緑色発光ダイオード (LED)、レーザおよび太陽電池の高効率化に向けて、結晶成長およびデバイス特性において有利と期待される窒素極性 (000 $\bar{1}$ )面の利用を提案し、デバイス作製のための結晶成長の要素技術を研究した。平坦性向上のために、Ga $\bar{N}$  成長時の表面モフォロジや貫通転位の挙動を調べ、サーファクタント媒介エピタキシーを試みた。p 型伝導を実証するために Mg ドーピングを行い、p 型伝導を示す条件を見出した。Ga $\bar{N}$  テンプレート上に InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  多重量子井戸の作製を試み、準安定層の混在がない良質な膜の作製に成功した。これらの基礎的検討の後、LED 構造を作製し、動作を実証した。電流・電圧・発光特性の評価を行った。窒化物半導体を用いた素子の特性を大きく左右する結晶内に発生する内部電界について、変調分光法を用いて実際に測定した。その結果、従来の Ga 極性(0001)面とは分極電界の向きが異なることを明らかにした。

## 1. 研究の背景

### 1.1. 窒化物半導体の省エネ・創エネ社会への貢献

窒化物半導体 InGaAlN は、III-V 族化合物半導体の仲間であり、V 族元素を窒素とする材料である。窒化物半導体は直接遷移型のバンド構造を有し、III 族元素の組成を選択することによって、図 1 に示すようにバンドギャップエネルギーを 0.7 eV から 6.0 eV まで変化させることが可能である。これは発光色に換算すると、近赤外から深紫外に相当する。以上の特徴から発光素子応用に非常に適した材料で、青色発光ダイオード (LED) や青紫レーザダイオード (LD) などが実用化されている。また、ワイドギャップの材料の絶縁破壊電界が高く、バンドギャップが広く高温動作が可能のため、シリコンの絶縁ゲートバイポーラトランジスタ (Insulated Gate Bipolar Transistor: IGBT) に代わるパワーデバイスとして自動車用インバータなどへの応用も研究が盛んになりつつある。さらに、Ga $\bar{N}$  と InN の混晶である InGa $\bar{N}$  は、その組成に対応して、太陽光スペクトルを網羅できることから、太陽電池への応用も期待されている。以上のように、窒化物半導体は、省エネルギーおよび創エネルギー社会の実現に向けて様々な分野から期待されている材料である。

窒化物半導体の発光素子応用の中で、最も一般家庭に広く用いられているのは白色照明である。表 1 に LED を用いた白色照明の方式と性能を示す。広く用いられているのは青色 LED と黄色蛍光体を組み合わせた方式で、市販の白色 LED 照明の効率は約 90 lm/W である。これは白熱電球の 6 倍、蛍光灯の 1.3 倍程度であり、消費電力量を飛躍的に低減することができる。理論的な最大発光効率は 294 lm/W であり、さらなる高効率化を期待できるが、演色性がやや低いことが課題となる。一方、赤色、緑色および青色の各 LED

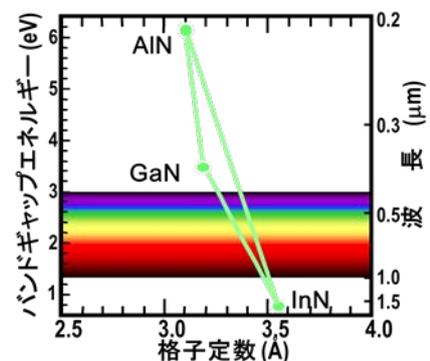
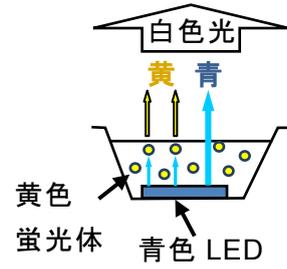
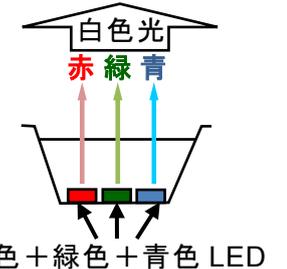


図 1 窒化物半導体の格子定数と  
バンドギャップエネルギー

表 1 LED を用いた白色照明の方式と性能<sup>(1)</sup>

手法	青色 LED+黄色蛍光体	赤色+緑色+青色 LED
模式図		
色温度 (K)	6810	3300
平均演色評価数 Ra	81	97
最大発光効率 (lm/W)	294	361

の組み合わせによる白色 LED では、理論的最大発光効率を 361 lm/W まで高めることができる。エネルギーの高い青色 LED でエネルギーの低い黄色蛍光体を励起することによるエネルギー損失（ストークス損）を回避できるためである。さらに演色性も高くすることができることから、新規照明方式として注目されている。この方式を実現する上で課題となるのが緑色 LED の高効率化である。図 2 に LED の外部量子効率と発光波長の関係を示す。青色 LED の発光層として用いられる  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  および赤色 LED の発光層となる  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$  では、混晶組成を変えることでどちらも緑色の発光を得ることが可能であるが、外部量子効率は非常に低い。窒化物半導体における効率の低下要因は、高 InN モル分率の InGaN の結晶品質が低いこと<sup>(9)</sup>、下地 GaN 層との格子不整合によって発生する分極電界に起因した電子と正孔の空間的分離<sup>(10)</sup>などが挙げられる。AlGaInP 系での要因は、緑色などのバンドギャップを有する材料が間接遷移型のバンド構造を持ち、かつ量子井戸を形成した際に十分なバンドオフセットを形成できずキャリアの閉じ込めが充分にできないためである。

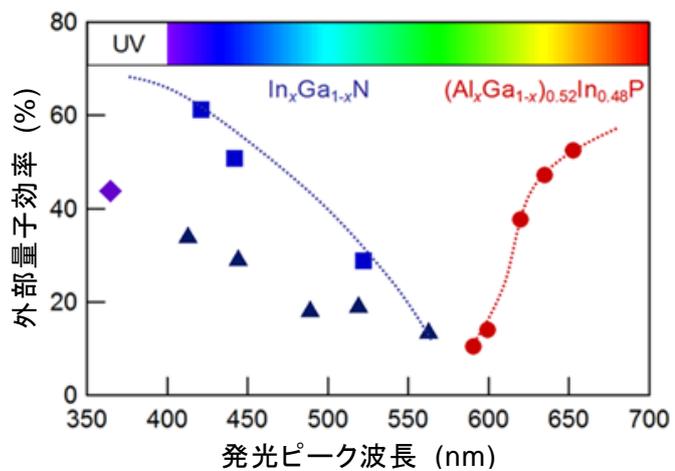


図 2 LED の発光ピーク波長と外部量子効率<sup>(2)-(8)</sup>

窒化物半導体の緑色 LD や太陽電池についても実用化に向けて研究されている。緑色 LD は、青色 LD や赤色 LD と組み合わせることで小型・軽量・低消費電力を生かした携帯型レーザプロジェクトを実現できる。太陽電池については、集光型多接合太陽電池としての応用や、ワイドギャップを活かした景観を損なわない透明型太陽電池への応用が期待されている。

窒化物半導体の緑色 LD や太陽電池についても実用化に向けて研究されている。緑色 LD は、青色 LD や赤色 LD と組み合わせることで小型・軽量・低消費電力を生かした携帯型レーザプロジェクトを実現できる。太陽電池については、集光型多接合太陽電池としての応用や、ワイドギャップを活かした景観を損なわない透明型太陽電池への応用が期待されている。

## 1.2. 窒素極性面の利点・課題と本研究の目的

窒化物半導体は、従来から実用になっている Si や GaAs などの立方晶型結晶と異なり、六方晶型結晶をとる。そのため、結晶には極性が存在する。従来からある研究は、III 族極性(0001)面についてである。この面は、エピタキシャル成長が容易であり、市販の素子もこの結晶面を用いている。これに対して、本研究では、従来から用いられている成長面と反対方向にあたる窒素極性(000 $\bar{1}$ )面を取り上げる。窒素極性(000 $\bar{1}$ )面は結晶成長およびデ

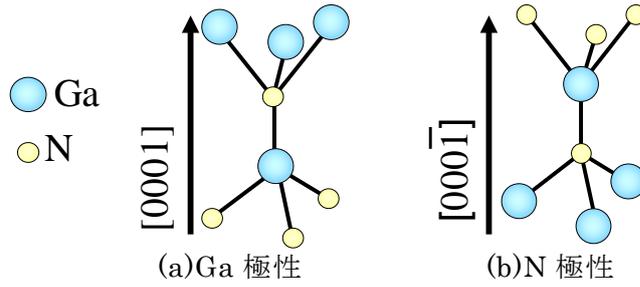


図 3 GaN の極性

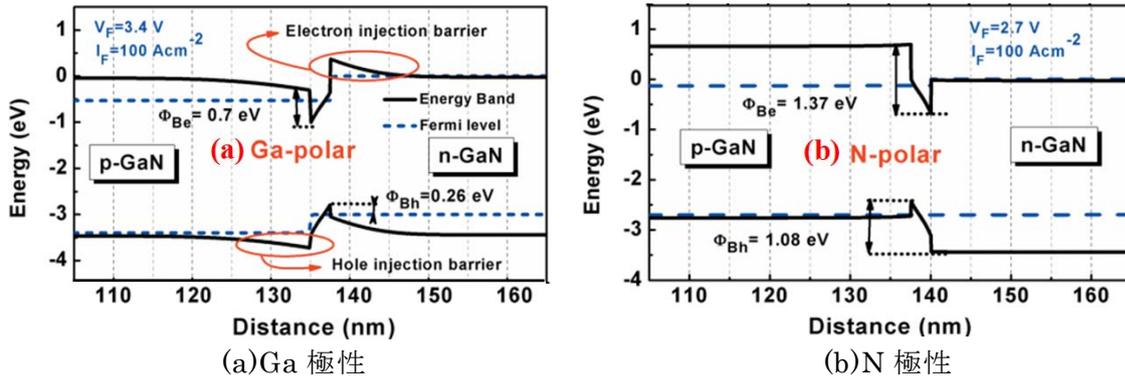


図 4 LED 構造のバンドダイアグラム<sup>(12)</sup>

バイス構造のどちらにおいても利点がある。結晶成長においては、InGaN 結晶成長において (0001)面と比較して In 取り込みが高いことが報告されている<sup>(11)</sup>。これは、図 3 に示すように(0001)面では窒素を 1 つの III 族原子で捕獲するのにに対し、(0001 $\bar{1}$ )面では 3 つの III 族原子で捕獲するためであると考えられている。また、デバイス応用については分極電界の方向が逆向きに働くことから図 4 のようにバンドダイアグラムが変化し、キャリアのオーバーフローを低減できると予測されている。オーバーフロー抑制は、LED の高出力動作や LD の低閾値・高出力動作に必須である。

窒素極性(0001 $\bar{1}$ )面の結晶成長は、サファイア基板表面を成長直前に窒化することで基板表面に窒素極性を有した薄い AlN 層を形成することで実現することができる<sup>(13)</sup>。しかし、その後の GaN 成長においては、一般に、表面には巨大なヒロックを形成しやすく、平坦性の良い結晶を得ることが困難であった<sup>(13)</sup>。さらに、窒素極性(0001 $\bar{1}$ )面は酸素などの不純物を取り込みやすく<sup>(14)</sup>、これらの不純物がドナーとして働くためデバイスに必要な p 型伝導の実現が困難であった。これらの課題から p 型伝導の実現や素子動作実証の報告例は非常に少ない<sup>(15)</sup>。

以上の背景から、本研究では、窒素極性(0001 $\bar{1}$ )面を成長面として用いた高性能素子実現のために結晶成長において、素子を構成する各々の層に対するエピタキシャル成長技術の確立を目的とした。研究の流れを図 5 に示す。窒化物半導体の素子実現のためには転位伝搬制御技術の確立と伝導制御技術の確立が必須である。そのため、本研究ではこれらを切り分けて検討した。まず、サファイア基板上への GaN エピタキシャル成長における挙動を調べ、平坦性向上を図った(図 5(a))。活性層として InGaN/GaN 多重量子井戸 (Multiple quantum well: MQW) を結晶成長し、良好な界面を有する MQW を作製する条件を確立した(図 5(d))。伝導制御については、事前に残留不純物低減のための成長条件の検討を行い、Si (n 型) および Mg (p 型) の実現性について検討を行った(図 5(e)~(f))。LED 構造を試作し、LED 動作を確認した(図 5(g))。

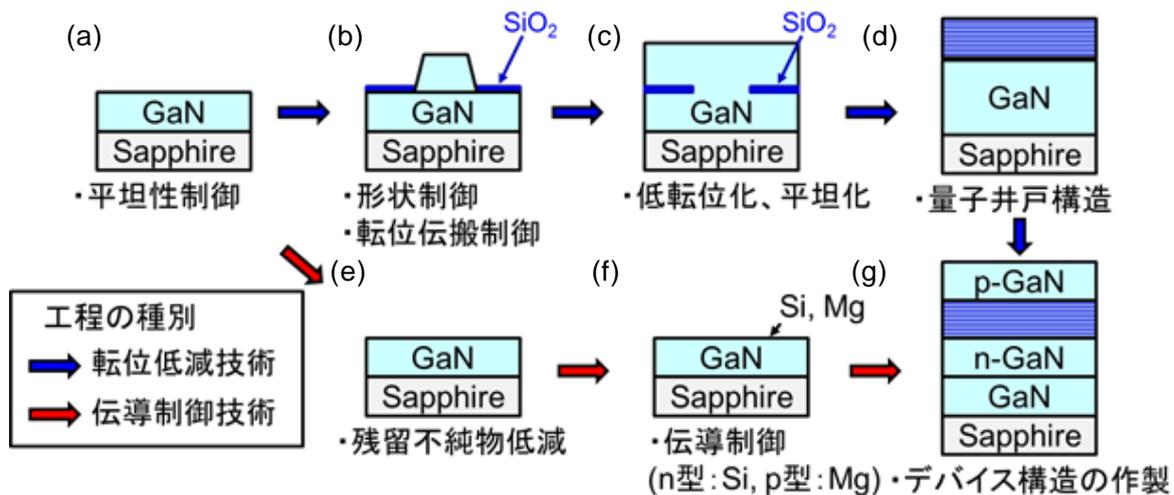


図 5 窒化物半導体デバイス実現に必要な要素技術

## 2. 結晶成長方法

本章では、典型的な結晶成長方法について述べる。結晶成長には、有機金属気相成長法 (Metalorganic vapor phase epitaxy: MOVPE 法) を用いた。結晶成長用基板には、a 軸周りに  $0.8^\circ$  微傾斜した c 面サファイア基板を用いた。

結晶成長方法について、LED 構造を例に紹介する。図 6 に MOVPE 成長シーケンスおよび LED 構造の模式図を示す。III 族原料はトリメチルガリウム (Trimethylgallium: TMGa)、トリエチルガリウム (Triethylgallium: TEGa)、および、トリメチルインジウム (Trimethylindium: TMIIn) を用いた。V 族原料にはアンモニアを用いた。原料のキャリアガスは精製器を用いて純化した水素ガスと窒素ガスを用いた。成長に際しては、まず、サファイア基板を反応炉内で  $1050^\circ\text{C}$  まで昇温し、アンモニアを導入することで基板表面の酸素原子を窒素原子に置換し N 極性 AlN を形成した。その後、 $510^\circ\text{C}$  まで降温し、歪を緩和させる働きを持つ GaN バッファ層を成長した。次に  $1050^\circ\text{C}$  程度まで昇温し、バッファ層をアニールし結晶化した後、GaN および InGaN を成長した。伝導制御のため、n 型層の成長には Si ドープ原料としてテトラメチルシラン (Tetramethylsilane: TMSi) を、p 型層の成長には Mg ドープ原料としてビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム (Bis(methylcyclopentadienyl)magnesium: MeCp<sub>2</sub>Mg) を導入した。

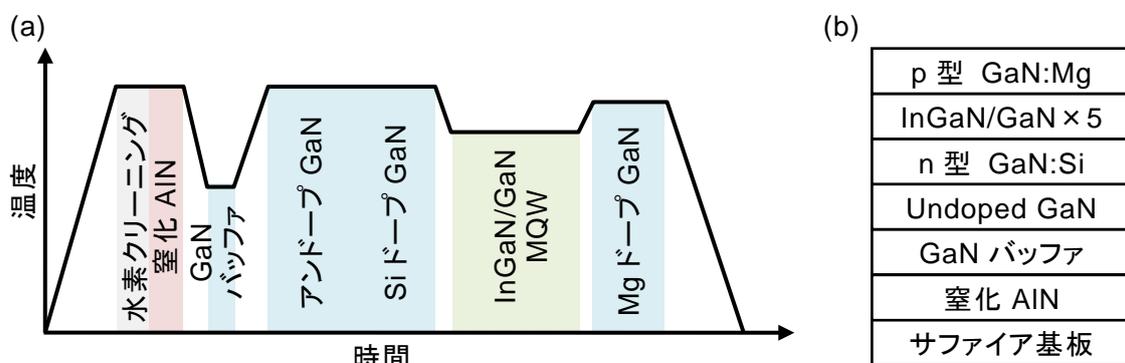


図 6 (a)MOVPE 成長シーケンスおよび(b)試料構造の模式図

### 3. 研究成果

#### 3.1. N 極性(000 $\bar{1}$ ) GaN の MOVPE 成長挙動観察

アンドープ N 極性(000 $\bar{1}$ )GaN 成長中の成長形態を調べるために、試料表面に光を照射し、その反射率をモニタし、その時間変化を調べた。比較のために、Ga 極性(0001)GaN についても同様の測定を行った。測定波長は 690 nm とした。図 7 に結果を示す。図 7 (a) では、成長初期に反射光強度が低下し、徐々に反射光強度が回復し、ファブリペロー干渉による反射光強度の振動が見られた。Ga 極性 GaN 成長では、サファイア基板との格子不整合に起因し、成長初期は島状の結晶核を形成し、成長が進行するにつれて結晶核が会合し平坦化することが良く知られている。図 7 (a)の反射光強度の推移は、この挙動を反映しており、島状の結晶核を形成することで表面は荒れ、入射光が散乱されるために反射率が低下する。その後、結晶核が会合し平坦化することにより反射光強度は回復し、平坦化が完了した後に膜の表面と基板側界面との間での干渉による反射光強度の振動が見られている。一方、図 7 (b)に示す N 極性 GaN 成長では成長開始直後から反射光強度が増加し、同時に膜の表面と基板側界面との間での干渉による反射光強度の振動が速やかに観測されている。このデータは、N 極性成長では、Ga 極性成長より早く二次元成長が開始されていることを示している。実際に、膜厚 200 nm 程度と薄い段階で成長を中断し、膜表面を SEM 観察した。その結果を図 8 に示す。Ga 極性では依然として島状のモフォロジであるのに対し、N 極性では既に平坦な表面モフォロジとなっていた。成長膜厚と構造品質との関係を X 線ロックアップ測定により調べた。図 9 より N 極性(000 $\bar{1}$ ) GaN では *c* 軸揺らぎに相当する(0002)回折の半値幅が著しく狭いことが分かる。これは二次元成長を促進しやすいため、初期の結晶核密度が疎である結果と考えられる。非対称回折の半値幅は同程度で、膜厚とともに減少した。これはサファイアとの格子不整合により発生した刃状転位などが、成長の進行につれて低減する傾向を示している。

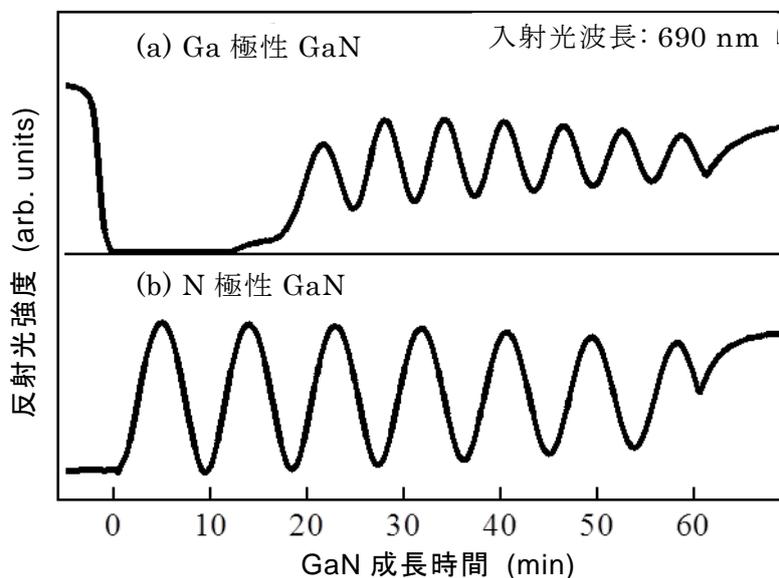


図 7 GaN 結晶成長中の反射光強度の推移 ; (a)Ga 極性 GaN および(b)N 極性

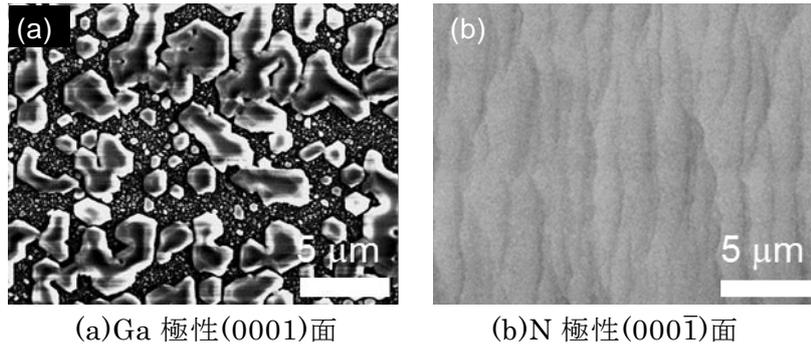


図 8 成長初期の膜厚 200 nm 程度における GaN の表面モフォロジ

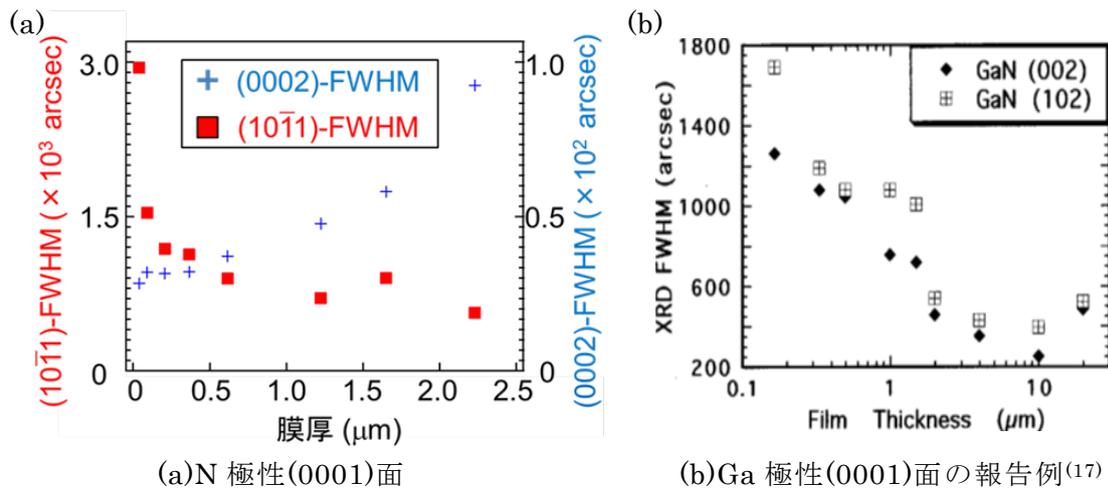


図 9 GaN の X 線ロッキングカーブ半値幅の膜厚依存性

### 3.2. In サーファクタントを用いた GaN 表面平坦性の向上

平坦性を向上する方法として、サーファクタント媒介エピタキシー (Surfactant-mediated epitaxy: SME) 法を用いた。SME 法は、結晶表面上に異種原子 (サーファクタント) を 1 原子層程度吸着させることにより結晶表面の構造と表面エネルギーを制御し、最表面での二次元成長を促進する手法である。本研究では、Ga と同じ III 族であり、導電性に影響を与えにくい In をサーファクタントとして適用した。図 11 に In サーファクタント原料となる TMIIn の供給量に伴う表面モフォロジの変化を示す。基板傾斜角が小さい場合にはヒロックが形成されやすいが、In サーファクタントを用いることでヒロック発生を抑制できることが分かる。AFM によって表面のステップ・テラス構造を観察すると、図 11 に示すように、TMIIn 供給量の増加に伴い GaN 表面のテラス幅が増大していることが分かる。このことは、TMIIn から供給された In がサーファクタントとして機能し、Ga 原子のマイグレーションを促進することを意味している。この結果から、In サーファクタントの導入は、平坦性の改善に有効であると言える。

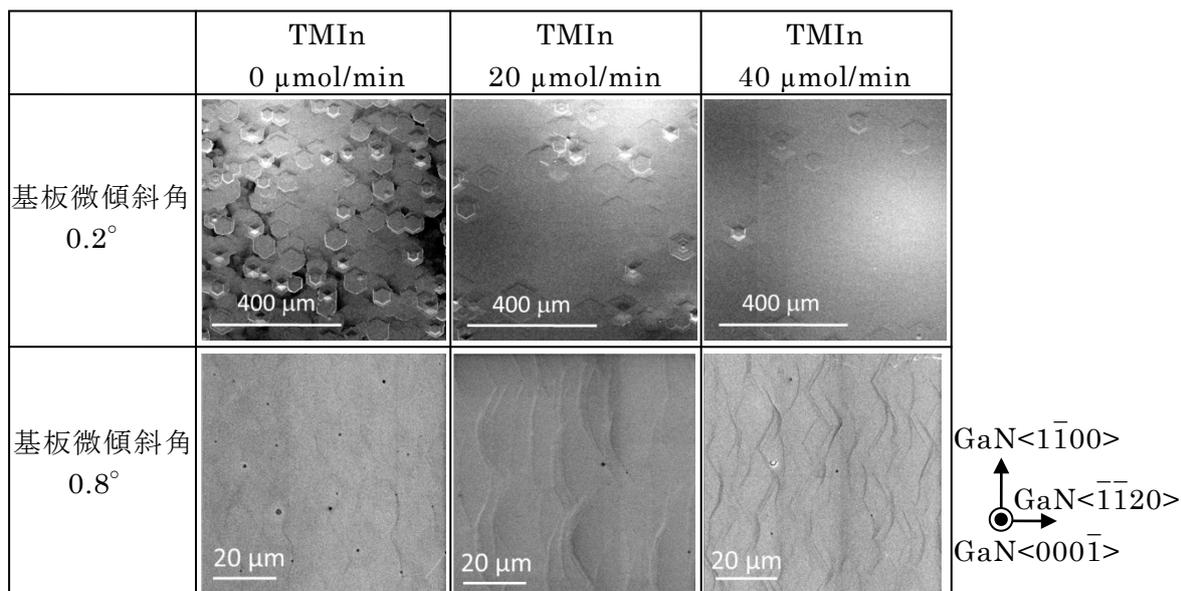


図 10 基板の微傾斜角および In サーファクタントの有無に関する表面モフォロジーの比較

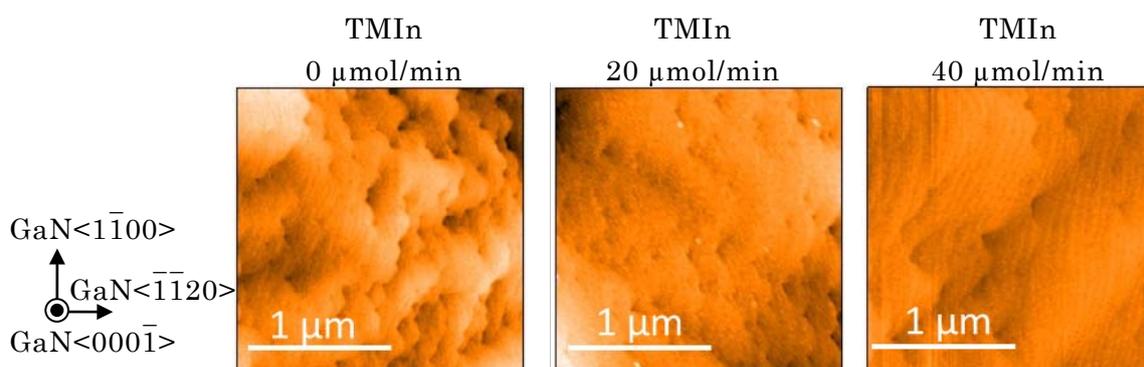


図 11 基板微傾斜角 0.8° の基板の上に成長した GaN 表面の AFM によるステップ・テラス構造の観察

### 3.3. Mg ドーピングによる p 型伝導の実現

p 型伝導実現のために、ドーパントとして Mg をドーピングする必要がある。N 極性(000 $\bar{1}$ )面 GaN に Mg 原料を供給した時の表面モフォロジー、光学的特性および電気特性を調べた。表面モフォロジーの Mg/Ga 原料供給量依存性を図 12 に示す。微量の Mg 供給 Mg/Ga  $7.6 \times 10^{-4}$  の場合、テラス幅は 100 nm 以下である。これに対して、Mg 供給量を約 5 倍にすると、テラス幅は急激に増大し、最大で 500 nm 程度に拡幅されている。さらに、Mg 供給量を Mg/Ga  $1.3 \times 10^{-2}$  に増加すると、図 12(c) に示すように、テラス幅は狭くなり、キンクが発生することで波状のステップが形成されている。Mg 供給量が少ない場合には、表面に Mg が偏析し、表面での Ga 吸着が阻害され、Ga がステップ端へ移動しやすくなり、ステップフロー成長が促進され、結果としてテラス幅が増大したと考えられる。一方、Mg を過剰に添加すると、表面への Ga 吸着がさらに阻害され、点欠陥などを導入しながらキンクを形成し、テラス幅が狭くなったと考えられる。ホール効果測定から、テラス幅が最も広がった試料において明瞭な p 型伝導を示し、Mg がアクセプタとして機能することを確認した。室温におけるキャリア濃度は  $1 \sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  であり、活性化エネルギーは

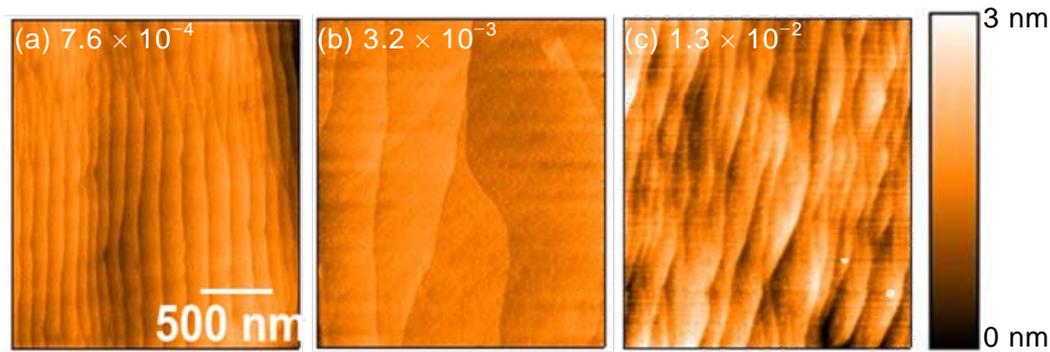


図 12 Mg ドープ GaN の表面モフォロジ (AFM 像) の Mg/Ga 原料供給量依存性

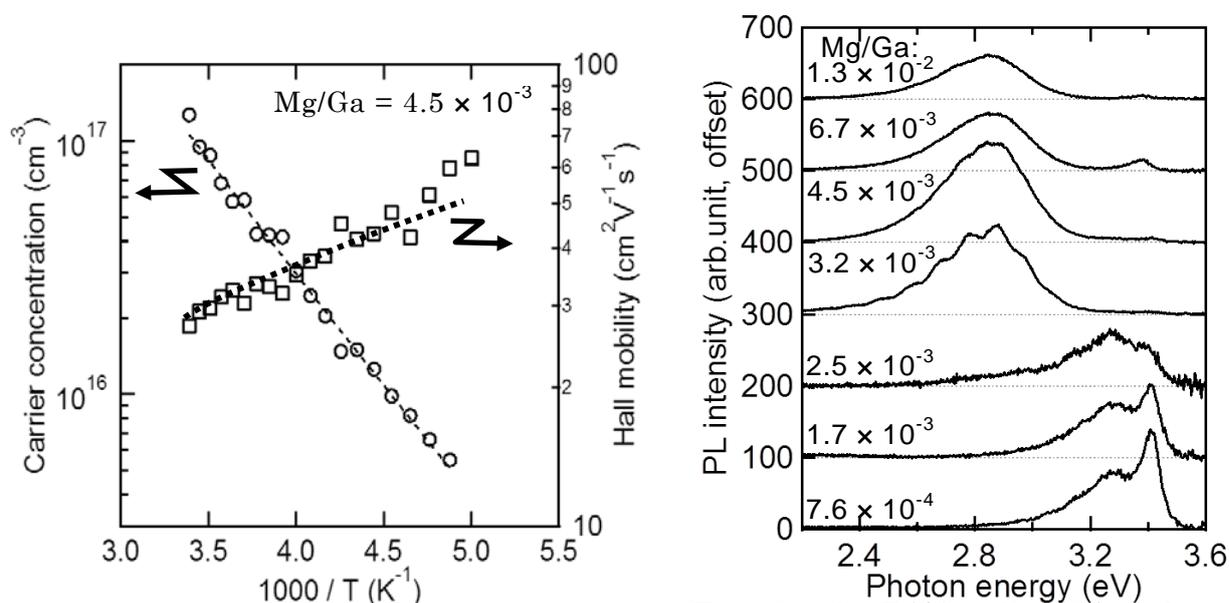


図 13 キャリア濃度とホール移動度のアレニウスプロット

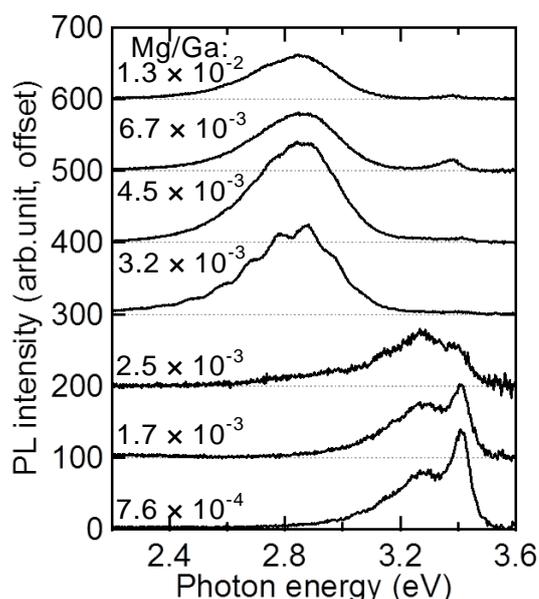


図 14 Mg/Ga 原料供給比の異なる GaN の測定温度 4K における PL スペクトル

143meV 程度と見積もられ、従来の(0001)面と同程度の値を示した。フォトルミネッセンス測定から、Mg 混入量の増大に伴い、Ga サイトと置換した Mg に起因したドナー・アクセプター間の遷移による発光 (DA 発光) が増大した。過剰に Mg を導入した試料では DA 発光に加え、N 空孔由来の深い準位に起因した DA 発光を観測した。つまり、Mg 添加量の増大に伴い Mg が Ga サイトに取り込まれアクセプタとして機能する一方で、窒素空孔も増大する。結論として、Mg/Ga 供給比を  $3.2 \times 10^{-3}$  程度において、表面平坦性に優れ、p 型伝導も可能な(000 $\bar{1}$ )GaN を成長できることを明らかにした。

### 3.4. N 極性(000 $\bar{1}$ )面 InGaN/GaN 多重量子井戸の結晶成長と相純度の制御

発光素子の活性層となる InGaN/GaN MQW 構造の成長条件の最適化を行った。*c* 面サファイア基板にアンドープの N 極性(000 $\bar{1}$ )GaN テンプレート成長後、5 周期の InGaN/GaN MQW 構造を成長した。InGaN および GaN の膜厚は約 2 nm および 9 nm とした。MQW 成長時の成長温度と V/III 比を変化させた。表面近傍における結晶構造の面内分布は、走査型電子顕微鏡 (SEM) 電子線後方散乱 (EBSD) 測定により評価した。比較のために、Ga 極性(0001)GaN テンプレート上にも同じ成長条件で MQW 構造を成長した。ま

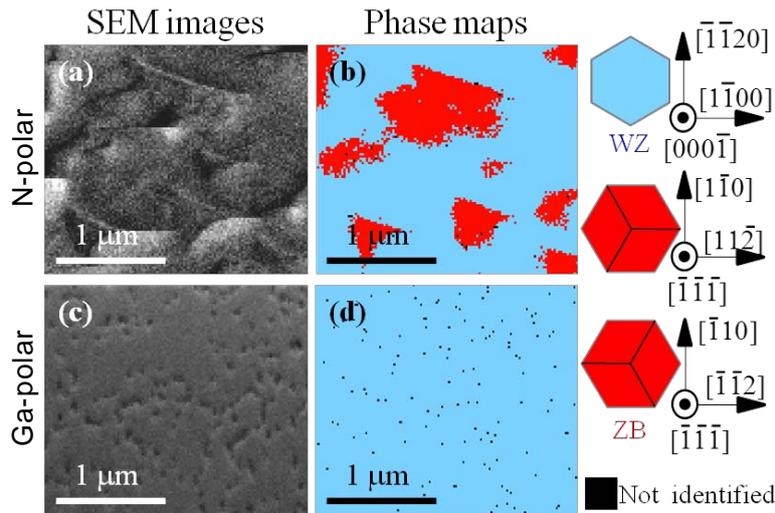


図 15 表面 SEM 像と結晶相分布図

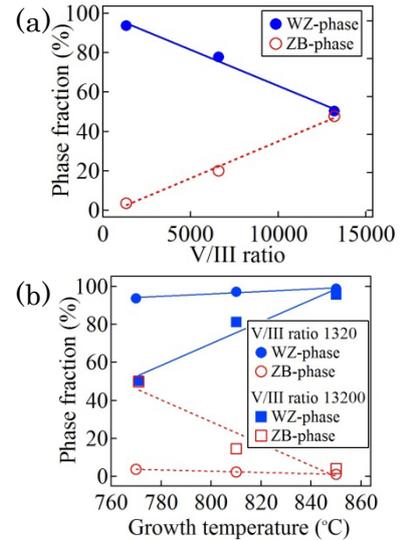


図 16 結晶相の混在割合の (a)V/III 比依存性と (b)成長温度依存性

ず、極性による比較として、それぞれのテンプレート上に成長温度  $770^{\circ}\text{C}$  および V/III 比 13200 で MQW 構造を成長し、表面モフォロジと結晶構造の面内分布を調べた。SEM 像と同じ測定位置での SEM-EBSD 測定による結晶構造分布図を図 15 に示す。窒化物半導体はウルツ鉱 (Wurtzite: WZ) 構造が最も安定であるが、N 極性(000 $\bar{1}$ )面の結晶成長では準安定相である閃亜鉛鉱 (Zincblende: ZB) 構造が混在することが分かった。表面に三角形の凸な領域が見られるところに ZB 構造が発生している。これは ZB-GaN の成長速度が WZ-GaN と比較して速いことによると考えられる。N 極性(000 $\bar{1}$ )面における ZB 構造の混在を抑制するために、MQW 構造の成長条件と WZ 構造の相純度との関係を調べた。結晶構造の割合の V/III 比依存性および成長温度依存性を、それぞれ、図 16(a)および図 16(b)に示す。図 16(a)より、高い V/III 比において ZB 構造の割合が高くなっている。これは、高 V/III 比において N との結合が起こりやすく、III 族の吸着原子の表面マイグレーションが阻害され、表面平坦性の低下と準安定相原子サイトへの III 族原子の残留が同時に起こり、ZB 構造混在が生じたことによると考えられる。また、図 16(b)より WZ 構造の相純度が成長温度の増加とともに改善していることがわかる。これは、成長条件が平衡状態、すなわち、熱力学的な安定相の WZ 構造形成に適する条件に近づいたことを示している。この結果をもとに、III 族原子の表面マイグレーションを促進する低い V/III 比かつ熱平衡に近づける高い成長温度において、成長条件を最適化した。この結果、表面平坦性を原子レベルまで向上し、ZB 構造混在を十分に抑制でき、WZ 構造の相純度ほぼ 100%を達成できた。

### 3.5. N 極性(000 $\bar{1}$ )面 InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$ LED の作製と可視光全域発光の実証

これまでの結果を踏まえ、LED 構造を試作した。図 17 に試料構造および MQW 成長時のガスフローシーケンスを示す。はじめに、サファイア基板上に(000 $\bar{1}$ ) Ga $\bar{N}$  をアンドープで成長後、Si ドープ Ga $\bar{N}$  を成長した。その上に 5 周期の InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  MQW を成長した。3.4 節で低 V/III 比かつ高温ほど ZB 構造の混在が抑制できることが分かったが、InGa $\bar{N}$  の InN モル分率が低下していた。そこで、MQW 成長中、InGa $\bar{N}$  成長時にはアンモニア供給量を高くし高 InN モル分率 InGa $\bar{N}$  が得られるようにした。Ga $\bar{N}$  成長時には、低アンモニア供給量と水素導入によって平坦性の向上と ZB 構造の混在の抑制を図った。InGa $\bar{N}$

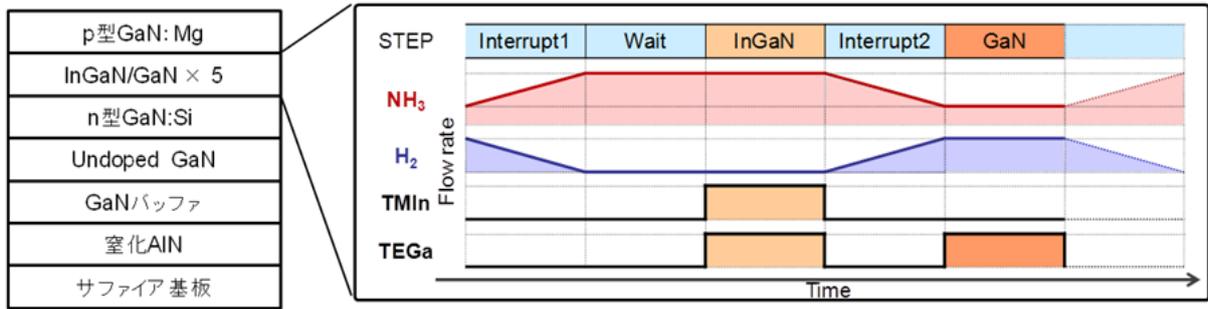


図 18 InGaN/GaN MQW 成長中のガスフローシーケンス

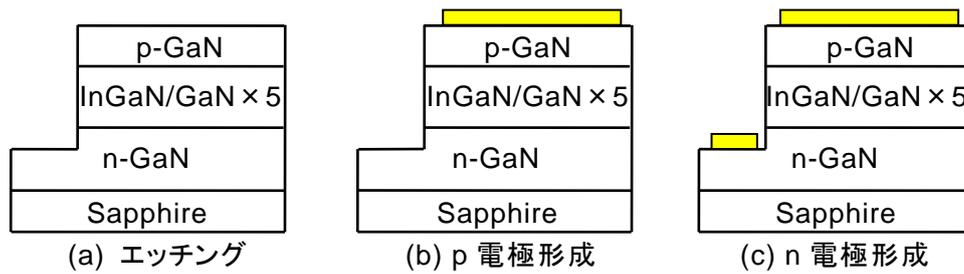


図 17 LED 電極形成プロセス

層の成長においては、様々な発光色を実現するため、成長温度を調整し、InN モル分率の異なる InGaN 層を成長した。最後に、MQW 構造の上に Mg ドープ GaN を成長した。

LED の作製プロセスにおいては、電極形成前に試料を大気雰囲気中 750°C で 5 分間アニールし、p 型 GaN 中のアクセプタの活性化を行った。その後の電極形成プロセスを図 18 に示す。電極形状のパターニングにはフォトリソグラフィーを用いた。次に誘導結合型反応性イオンエッチング装置を用いて p 型層と MQW 層の一部をエッチング除去して n 型 GaN 層を露出し (図 18(a))、p 電極として Ni/Au (20 nm/ 200 nm) を (図 18(b))、n 電極として Ti/Al/Ti/Au (20 nm/ 150 nm/ 20 nm/ 150 nm) を形成した。p 電極および n 電極を、それぞれ、酸素雰囲気中および窒素雰囲気中 550°C で 5 分間アニールしてオーミック接触を形成した。LED の動作特性は電圧電流発生器で電流-電圧特性を測定した。電流注入時の発光特性であるエレクトロルミネッセンス (Electroluminescence: EL) については、電荷結合素子 (Charge coupled device: CCD) 分光器と光検出器としてシリコンフォトダイオードを用いて測定した。

図 19 に InGaN 成長温度を 790°C から 880°C まで変化させて作製した N 極性(000 $\bar{1}$ )面 InGaN/GaN MQW-LED の発光写真を、図 20 に発光スペクトルを示す。成長温度を 880°C から下げるにつれ、発光色を青色から赤色まで変化させることができ、可視光全域に渡る発光を実現することに成功した。既報の Ga 極性(0001)面 InGaN/GaN MQW-LED と成長温度と発光波長を比較すると、本研究で作製した N 極性(000 $\bar{1}$ )面 InGaN/GaN MQW-LED の発光波長は同じ成長温度では 50 nm 程度長波長で発光した。この結果は、N 極性面が In を取り込みやすい傾向を反映している。

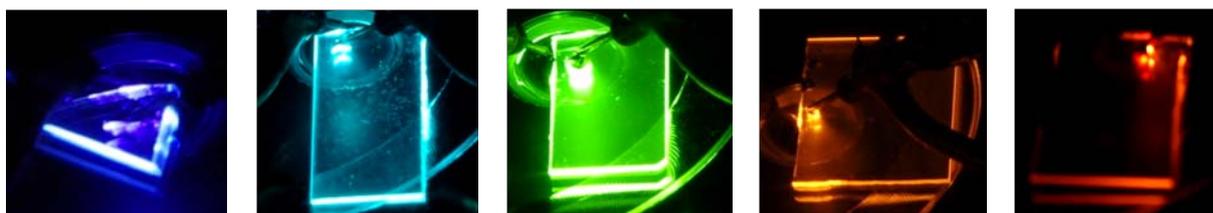


図 19 様々な発光色を有する N 極性(000 $\bar{1}$ )面 InGaN/GaN MQW-LED の発光写真

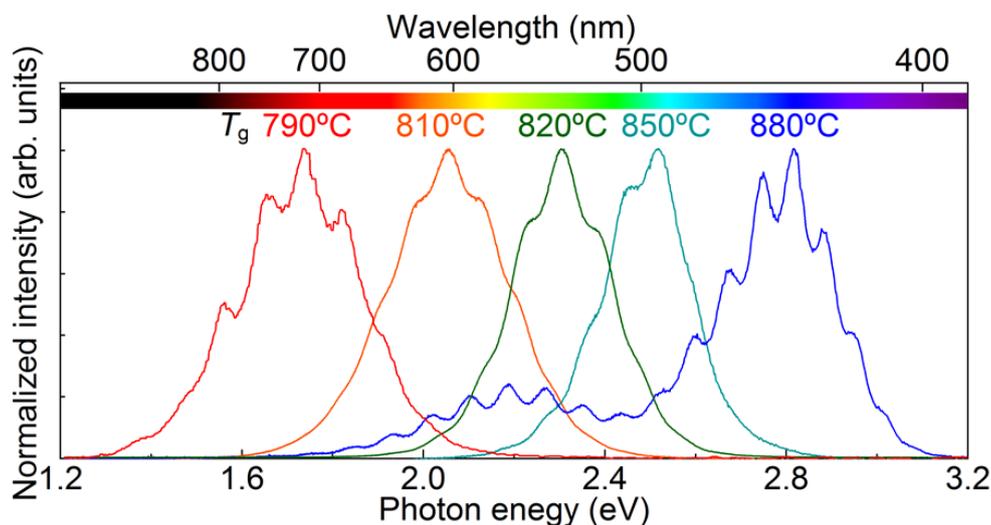


図 20 異なる成長温度で作製した N 極性(000 $\bar{1}$ )面 InGaN/GaN MQW-LED の発光スペクトル

### 3.6. 変調分光法による InGaN 内部電界の直接観測

エレクトロリフレクタンス (Electroreflectance: ER) 法を用いて InGaN 層に印加される内部電界を直接観測した。図 21 に測定系の模式図を示す。測定においては、MOVPE 成長した試料に LED 構造の電極を形成後、周波数 1 kHz の交流電圧 500 mV を重畳したバイアス電圧を印加した。交流電界を印加することで空乏層内のエネルギーバンドの傾きに変調がかかり、誘電率が変化することから反射率などに変化が現れる。この反射率の変化分を掲出することで空乏層内部に印加されている電界強度を求めることができる。Xe ランプの光を分光器を介して単色化してプローブ光として試料の裏面から入射させ、反射光を分光して光電子増倍管を用いて同期検出し、電圧信号のうち直流成分 ( $V_{DC}$ ) を電圧計 (Digital voltmeter: DVM) で検出し、交流成分 ( $V_{AC}$ ) をロックインアンプで検出し、交流成分を直流成分で除することで ER スペクトルを得た。直流成分は全反射光強度に相当し、交流成分は変調された反射光強度の変化に相当する。そのため、 $V_{AC}/V_{DC}$  は変調による反射率の変化量 ( $\Delta R/R$ ) に相当する。ここでは、ER スペクトルのバイアス電圧依存性を求めた。比較対象として、InGaN 中に印加される分極電界の方向が(000 $\bar{1}$ )面上に作製した素子と同じで、電界強度が弱い(10 $\bar{1}1$ )面上 InGaN/GaN MQW-LED を作製し、同様に ER スペクトル測定を行った。

ゼロバイアスにおける ER スペクトルを図 22 に示す。(000 $\bar{1}$ )および(10 $\bar{1}1$ )面上の InGaN/GaN MQW-LED において、下地 GaN の吸収端エネルギー 3.4 eV 以下のエネルギー領域において明瞭なスペクトルが得られ、2.95 eV 付近を特異点とした InGaN 井戸層からの ER 信号 (微分形式) も観測された。一般に ER スペクトル形状は変調された領域内の電

界強度を反映し、強電界のもとでは信号の振幅減少と広線幅化を呈することから、 $(000\bar{1})$ 面では InGaN 中に内部電界がより強く加わっていることが分かる。また、 $(000\bar{1})$ 面のみ 3.2~3.4 eV に ER 信号が観測され、ゼロバイアスにおいては GaN バリア層の電界強度が弱いことが分かる。

一方、図 23 に示す $(1\bar{1}01)$  LED の ER スペクトルマップから、順バイアスの印加にともなう InGaN 井戸層からの ER 信号の狭線幅化が認められ、InGaN 井戸層の電界強度が順バイアスの印加にともない減少していく傾向を観測することができた。これは拡散電位により形成される電界と分極電界が同方向であることを示している。従来の $(0001)$ 面では、分極電界が拡散電位により形成される電界と逆方向に働き、順バイアスの印加にともない内部電界が増加するため、本研究で得られた結果と異なり、 $(000\bar{1})$ 面や $(1\bar{1}01)$ 面上に作製した素子に印加される分極電界の方向は $(0001)$ 面上に作製した素子と逆方向であることを示している。

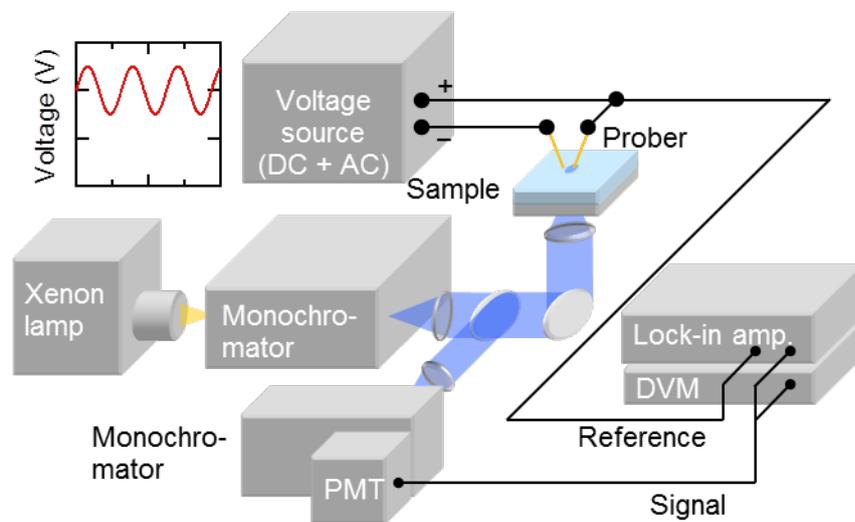


図 21 ER 測定系の模式図

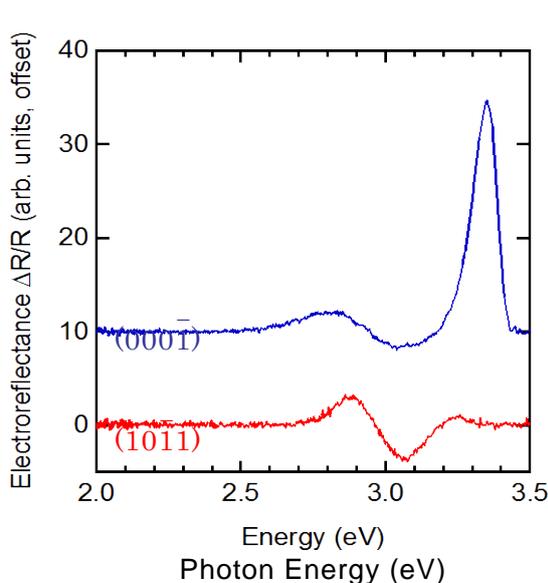


図 22 ゼロバイアスにおける $(000\bar{1})$ および $(10\bar{1}1)$ 面上の InGaN/GaN MQW-LED の ER スペクトル

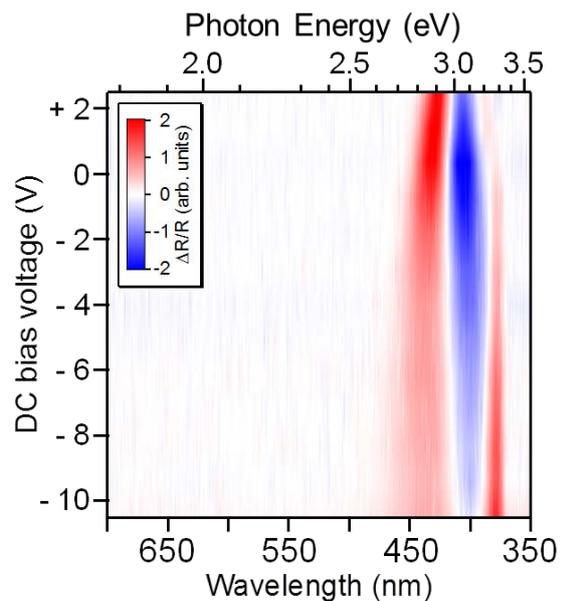


図 23  $(10\bar{1}1)$  InGaN/GaN MQW-LED の ER スペクトルのバイアス電圧依存性

#### 4. 結び

有機金属気相成長法を用いてN極性(000 $\bar{1}$ )面窒化物半導体のエピタキシャル成長を行い、デバイス作製に必要な要素技術を確立した。さらに、本技術を用いて、発光層がMQWからなるLEDを作製した。N極性(000 $\bar{1}$ )面はInを取り込みやすいことから、高InNモル分率のInGaNの成長が可能となり、Ga極性(0001)面を用いたLEDより長波長化が可能であることを実験的に示した。

本研究で示した成果は、光素子ばかりではなく、近年カーエレクトロニクスなどから喫緊の課題として求められている高周波・高出力トランジスタへの応用も期待できる。

#### 5. 謝辞

本研究のうち、EBSD測定は金属材料研究所宇佐美研究室（現：名古屋大学）と共同で行った。変調分光測定で用いた試料の一部は名古屋大学天野研究室にて作製した。ここに謝意を表す。

#### 6. 参考文献

- (1) Y. Ohno, Proc. SPIE, **5530** (2004) 88.
- (2) U. Lafont, H. V. Zeijl, and S. V. D. Zwaag, Microelectron. Reliab., **52** (2012) 71.
- (3) D. Morita, M. Yamamoto, K. Akaishi, K. Matoba, K. Yasumoto, Y. Kasai, M. Sano, S. Nagahama, and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) 5945.
- (4) A. Tyagi, H. Zhong, N. N. Fellows, M. Iza, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007) L129.
- (5) H. Zhong, A. Tyagi, N. N. Fellows, F. Wu, R. B. Chung, M. Saito, K. Fujito, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett., **90** (2007) 233504.
- (6) H. Zhong, A. Tyagi, N. N. Fellows, F. Wu, R. B. Chung, M. Saito, K. Fujito, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, Electron. Lett., **43** (2007) No.15
- (7) H. Sato, H. Hirasawa, H. Asamizu, N. Fellows, A. Tyagi, M. Saito, K. Fujito, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, J. Light & Vis. Env., **32** (2008) 107.
- (8) H. Sato, R. B. Chung, H. Hirasawa, N. Fellows, H. Masui, F. Wu, M. Saito, K. Fujito, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett., **92** (2008) 221110.
- (9) N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki, and A. Katsui, Appl. Phys. Lett., **59** (1991) 2251.
- (10) D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, and C. A. Burrus, Phys. Rev. Lett., **53** (1984) 2173.
- (11) S. Keller, N. A. Fichtenbaum, M. Furukawa, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, Appl. Phys. Lett., **100** (2012) 111118.
- (12) F. Akyol, D. N. Nath, S. Krishnamoorthy, P. S. Park, and S. Rajan, Appl. Phys. Lett. **100**, 111118 (2012).
- (13) M. Sumiya, N. Ogusu, Y. Yotsuda, M. Itoh, S. Fuke, T. Nakamura, S. Mochizuki, T. Sano, S. Kamiyama, H. Amano, and I. Akasaki, J. Appl. Phys., **93** (2003) 1311.
- (14) S. C. Cruz, S. Keller, T. E. Mates, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, J. Cryst. Growth, **311** (2009) 3817.
- (15) T. Matsuoka, T. Kobayashi, H. Takahanta, T. Mitate, S. Mizuno, A. Sasaki, M. Yoshimoto, T. Ohnishi, and M. Sumiya, Phys. Status Solidi B, **243** (2006) 1446.
- (16) J. Suda, T. Kurobe, H. Matsunami, J. Cryst. Growth, **201/202** (1999) 437.

- (17) Y. Golan, X.-H. Wu, J. S. Speck, R. P. Vaudo, and V. M. Phanse, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 3090.

## 7. 発表論文

- (1) J.H. Choi, K. Shojiki, T. Tanikawa, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, “Investigation of indium incorporation into InGaN by nitridation of sapphire substrate in MOVPE”, *phys. stat. sol. (c)*, **10**, pp. 417-420 (2013).
- (2) J. H. Choi, K. Shojiki, T. Tanikawa, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, “Effect of Sapphire Nitridation and Group-III Source Flow Rate Ratio on In-Incorporation into InGaN Grown by MOVPE”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14**, pp. 6112-6115 (2014).
- (3) T. Tanikawa, K. Shojiki, T. Kimura, S. Kuboya, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, “Enhancement of surface migration by Mg doping in the metalorganic vapor phase epitaxy of (000 $\bar{1}$ ) GaN/Sapphire”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, pp. 05FL05\_1-05FL05\_4 (2014).
- (4) K. Shojiki, J. H. Choi, H. Shindo, T. Kimura, T. Tanikawa, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, “Effect of c-plane sapphire substrate miscut angle on indium content of MOVPE-grown N-polar InGaN”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, pp. 05FL07-1-05FL07-4 (2014).
- (5) T. Aisaka, T. Tanikawa, T. Kimura, K. Shojiki, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, “Improvement of surface morphology of nitrogen-polar GaN by introducing indium surfactant during MOVPE growth”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, pp. 085501\_1-085501\_4 (2014).

Study on epitaxial growth of III-nitrides for realizing high performance  
green LED, LD and solar cells

T. Tanikawa<sup>1</sup>, K. Shojiki<sup>1,2</sup>, T. Aisaka<sup>1,2</sup>, N. Yoshinogawa<sup>1,2</sup>

S. Kuboya<sup>1</sup>, T. Hanada<sup>1</sup>, R. Katayama<sup>1</sup>, and T. Matsuoka<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Physics of Electronic Materials, Institute for Materials Research, Tohoku University

<sup>2</sup> Department of Applied Physics, Tohoku University

In this study, we proposed the use of novel N-polar (000 $\bar{1}$ ) plane for realizing high performance devices such as green light-emitting diodes, laser diodes and solar cells and the basic technology of crystal growth for fabricating these devices were developed. Evolution of growth habits was investigated as well as properties of threading dislocations. The improvement of surface morphology was demonstrated by using surfactant-mediate epitaxy with indium. P-type conduction was achieved by optimal Mg-dopant precursor flow rate. InGaN/GaN multiple quantum wells without zincblende inclusion were successfully grown by utilizing low V/III ratio and high growth temperature. Based on these results, Light-emitting diodes emitting with various emitting color were fabricated. Electrical and optical properties were investigated. The actual internal electric fields applied in the devices were investigated by modulation spectroscopic study.