

窒化物半導体ナノコラム結晶における ナノ構造効果と発光特性に与える影響の解明

山形大学 大学院理工学研究科 大音隆男

Nanostructural Effects and Their Influence on Optical Properties
in Nitride Semiconductor-based Nanocolumn Crystals.

Takao Oto

Department of Informatics and Electronics, Yamagata University

本研究では、InGaN 系ナノ構造において、ナノ構造・ナノ結晶効果が光学特性に与える影響を調査するために、ボトムアップ法およびトップダウン法で作製したナノコラム／ナノピラー構造を系統的に評価した。まず、Ti マスク選択成長法によって均一な規則配列 GaN/AlGaIn 量子井戸ナノコラム構造を作製した。コラム直径の減少に伴う量子井戸からの発光のブルーシフトを観測し、その起源が歪緩和効果であることを理論計算から明らかにした。次に、水素雰囲気異方性熱エッチング(HEATE)法で作製した InGaIn/GaN ナノピラー構造において、IQE、LEE のピラー径依存性を実験・理論の両方から調査して、規則配列ナノ構造の最適化を検討した。

In this study, we systematically evaluated the nanocolumn (nanopillar) structures prepared by both the bottom-up and top-down methods to investigate the influences of nanostructural and nanocrystalline effects on the optical properties in the InGaIn-based nanostructures. Firstly, for GaN/AlGaIn nanocolumn arrays fabricated by the Ti-mask selective-area growth, the blueshift of emission from the quantum wells was observed as the column diameter decreased. It was found that the blueshift originated from the strain relaxation effect by comparison with the theoretical calculations. Then, for InGaIn/GaN nanopillars prepared by selective etching called HEATE, the pillar diameter dependence of internal quantum efficiency (IQE) and light extraction efficiency (LEE) was investigated both experimentally and theoretically. The nanostructure was optimized based on the pillar dependence of IQE and LEE.

1. はじめに

発光ダイオード(LED)は光の三原色が達成されて以来、応用分野が大きく広がり社会の発展に貢献してきた。さらに、LED を三原色集積型にすることで、マイクロ LED ディスプレイや高機能性・高演色性の白色光源などフルカラー応用上でインパクト性の高い次世代のデバイスを開拓できる。窒化物半導体 InGaIn は直接遷移型の半導体で化学的に安定であり、In 組成の変化によって可視光全域で発光が得られるため、可視光 LED の材料として最適である。低 In 組成で得られる青色 LED の外部量子効率(EQE)は 84% と高いが¹⁾、In 組成の増大に伴って大きく減少して、赤色 LED では 3% と低く、社会的に解決が求め

られている²⁾。

ナノ構造の導入は上記問題を解決できる技術として注目され、研究が推進されている。ナノコラム(ナノワイヤ、ナノピラー)は直径数十~数百 nm 程度の柱状ナノ結晶であり³⁾、無転位の高品質結晶が作製でき⁴⁾、自由端効果による格子歪緩和によって InGaN 活性層内の内部電界が抑制される⁵⁾。その研究技術を用いて、コラム直径や周期を変化したナノコラムアレイを系統的に作製し、構造特性と光学特性を対応させてナノ結晶効果の理解を深めると同時に、光電子デバイスにおけるナノコラムの優位性を実証してきた。しかしながら、歪エネルギーを最小化する成長機構が働くため⁶⁾、得られる構造や In 組成はコラム径によって変化し、発光特性の十分な理解には至っていない。

そこで本研究では、今までに推進してきた選択成長ナノコラム構造に加えて、膜状の量子井戸構造を加工損傷の少ないエッチング技術によってコラム状の構造を作製し、構造の把握が十分できている状態で光学特性の系統的評価を行うことで、歪緩和効果などのナノ構造効果の理解の深化に繋げた。これらの理解によって、ナノ構造のポテンシャルを最大限に引き出し、InGaN 系 LED の発光効率の向上に繋げることを目的とした。

2. GaN/AlGaIn量子井戸を有するナノコラムにおける歪緩和効果の実証

Ti マスク 選択成長法により作製した InGaN/GaN ナノコラムは、分子線の遮蔽効果や In の凝集効果によりコラム径の変化で In 組成が変化するため、直径の変化に伴うナノ結晶効果の解明が困難である。そこで、様々な周期やコラム径の有する三角格子状 GaN ナノコラムを作製し、その上に GaN/Al_{0.19}Ga_{0.81}N (2.7 nm/9.7 nm) 量子井戸を成長した。活性層は GaN であるため、上記のような効果が表れず、ナノ結晶効果の更なる理解に繋がると期待される。図 1 に周期 $L=150$ nm のナノコラムにおいて、(a) コラム径 $D=86$ nm の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像と (b) $D=86$ nm の高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像を示すが、均一なナノコラムアレイの作製に成功した。実際、 D の値の標準偏差は ~ 5 nm であり、SEM 像の 1 ピクセルと同程度であった。

基礎的な光学特性を評価するために、77 K でフォトルミネッセンス (PL) 測定を行った。下地のナノコラムの発光に加えて、高エネルギー側に GaN/AlGaIn 量子井戸からの発光が

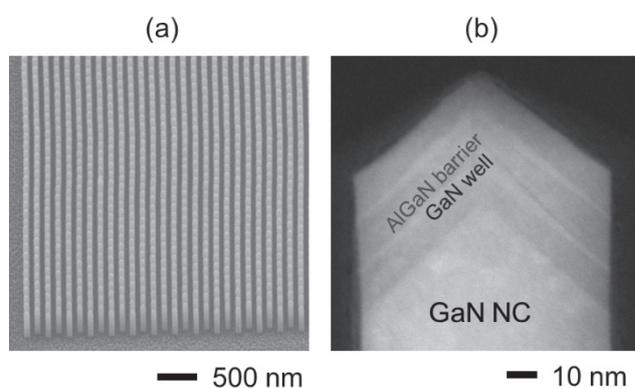


図 1 : $L=150$ nm (a) $D=86$ nm の SEM 像, (b) $D=87$ nm の HAADF-STEM 像

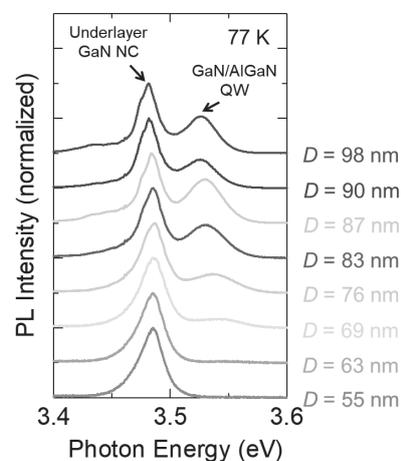


図 2 : GaN/AlGaIn ナノコラムの PL スペクトルの D 依存性

観測された。下地の GaN ナノコラムはコラム直径の変化でほとんどピークエネルギーが変化しなかったのに対し、高エネルギー側の量子井戸からの発光はブルーシフトが観測された。

このブルーシフトの起源を明らかにするために、歪緩和効果と面内の量子閉じ込め効果を数値計算して評価を行った。ナノコラム構造において、コラム側面は自由端であるため、活性層に導入される歪が緩和される。文献7に基づいて歪テンソル・応力テンソルを計算して、活性層内に発生する内部電界の平均値を見積もった。得られた内部電界からシュレディンガー方程式を用いて、理論的な遷移エネルギーを導出した。一方、量子閉じ込め効果もシュレディンガー方程式によって導出した。図3は PL 測定で得られたピークエネルギーと歪緩和効果・量子閉じ込め効果の計算結果を横軸コラム径としてまとめたものである。コラム直径の変化に伴うピークエネルギーのブルーシフトは歪緩和効果の計算結果と一致を示していることから、ナノコラムにおいて歪緩和効果を実証した⁸⁾。

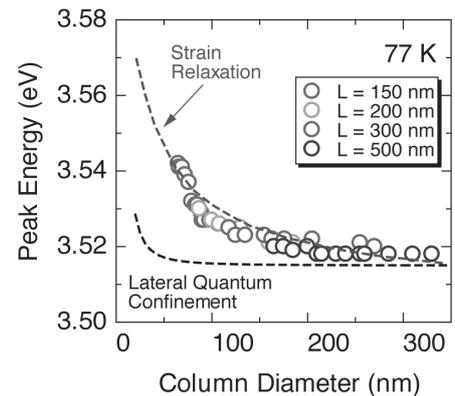


図3: $L=150\text{nm}$ (a) $D=86\text{nm}$ の SEM 像, (b) $D=87\text{nm}$ の HAADF-STEM 像。

3. InGaN/GaN ナノピラーにおける発光効率の直径依存性

誘導結合プラズマ (ICP) エッチングに代表されるエッチング方法は塩素・フッ素等の毒性ガスを用いる上に加工損傷があるため、GaN の水素雰囲気中での熱分解反応を用いた「水素雰囲気異方性熱エッチング (HEATE) 法」⁹⁾ という損傷が少ない加工方法を用いた。NH₃ 添加 HEATE 法によって、膜状の In_{0.16}Ga_{0.84}N/GaN (2.4nm/11nm) 量子井戸構造を選択エッチングし、三角格子状の InGaN/GaN ナノピラーを作製した。図4に作製したナノピラーの SEM 像の一例を示す。なお、ナノピラーはナノコラムと同様のナノ構造であるが、本研究では作製方法の違いを明確にするために名称を区別した。これらの同一基板上に作製されたナノピラー構造において、発光特性 (特にサイズ効果とキャリア局在効果) のコラム径・周期依存性の評価を行った。作製したナノピラー構造は直径 $D=38\text{--}2020\text{nm}$, 周期 $L\sim D+100\text{nm}$, 高さ $H\sim 160\text{nm}$ である¹⁰⁾。内部量子効率 (IQE) は 6K における非輻射再結合の影響を無視することで、6K と 300K の PL 積分強度比から簡易的に見積もった。また、PL 強度の増強率は IQE の増強率と LEE の増強率の積で表されるため、実験的に予想される LEE の増強率を導出した。

InGaN 発光層において、 W_r を輻射再結合確率、 W_{nr} を非輻射再結合確率とすると、IQE の値 η は $\eta = W_r / (W_r + W_{nr})$ と定義される。ナノピラー構造の導入により、 W_r , W_{nr} は D による依存性を持つと考え、それぞれ $W_r^*(D) = \alpha(D)W_r$, $W_{nr}^*(D) = \beta(D)W_{nr}$ と膜構造の値を基準とした形で定義した。なお、* はナノピラーに関連する値であることを示している。また、ナノピラー構造においては体積に占める表面積の割合が D に反比例して大

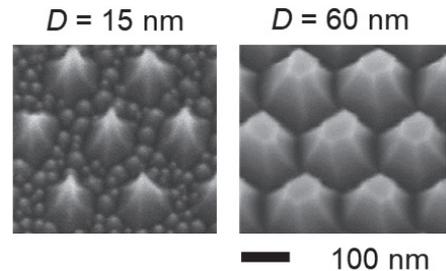


図4: HEATE 法によって作製されたナノピラー構造の例。 $D=15$, 60nm のパターンを示した。

きくなることから、表面再結合の影響を無視できなくなる。ここで、表面(非輻射)再結合確率を $W_{\text{surf}}^*(D) = \gamma(D)W_{\text{nr}}$ と定義すると、ナノピラー構造における IQE の値 $\eta^*(D)$ は

$$\eta^*(D) = \frac{W_r^*(D)}{W_r^*(D) + W_{\text{nr}}^*(D) + W_{\text{surf}}^*(D)} = \frac{\alpha(D)}{\alpha(D) + \frac{1-\eta}{\eta}[\beta(D) + \gamma(D)]} \quad (1)$$

となる。したがって、膜構造の各再結合確率を基準にして IQE の D 依存性を評価することができる。理論的な観点から、 $\alpha(D)$ が電子と正孔の波動関数の重なり積分の二乗、 $\beta(D)$ が転位/欠陥数の期待値 $[(D/L)^2]$ 、 $\gamma(D)$ が体積に対する表面積の割合 (ν/D) 、にそれぞれ比例するとして IQE の D 依存性を計算した(図 5 の赤破線参照)。ここで、 ν は表面再結合速度と呼ばれる比例定数である。IQE の計算結果は実験結果を概ね再現でき、IQE 向上のためには表面再結合抑制が非常に重要であることが分かった。

次に、図 6 に LEE 増強率の D 依存性を示す。また、FDTD シミュレーションによって、InGaN 層の位置に設置した光源の光強度のうちナノ結晶上部に取り出される割合を LEE として計算して比較を行った。 D の小さい領域で LEE が急激に減少することが分かった。またシミュレーション結果には実験では観測されない振動が見られたが、ファブリー・ペロー共振が起こる条件と一致を示した。そのため、観測された振動は直径方向での共振による光の閉じ込めが起こっていると考えられる。また、 D の値が小さい領域で LEE が減少している理由として、コラムが密集していることによって、光の閉じ込めが増大していることがあげられる¹¹⁾。LEE は $D \sim 300\text{nm}$ 付近で最大となった。なお、LEE の計算結果で $D > 1000\text{nm}$ で実験と計算にずれが生じているが、検出角の差(実験では $\text{NA} = 0.6$ の対物レンズで光検出)による影響であることを確認した。

4. 結論

本研究では、InGaN 系ナノ構造においてナノ構造・ナノ結晶効果が光学特性に与える影響を詳細に調査するために、ボトムアップ法およびトップダウン法で作製したナノコラム/ナノピラー構造を系統的に評価した。

まず、Ti マスク選択成長法によって GaN/AlGaIn 量子井戸を有した窒化物半導体ナノコラムアレイ構造を作製し、コラム直径の減少に伴う量子井戸からの発光波長のブルーシフトを観測し、その起源が歪緩和効果であることを理論計算から明らかにした。次に、

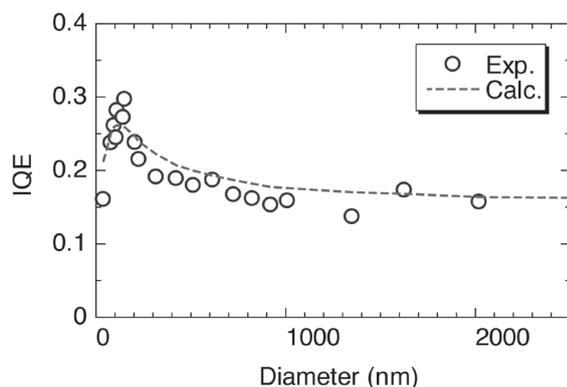


図 5: InGaN/GaN ナノピラーにおける IQE の実験値と計算値の比較。

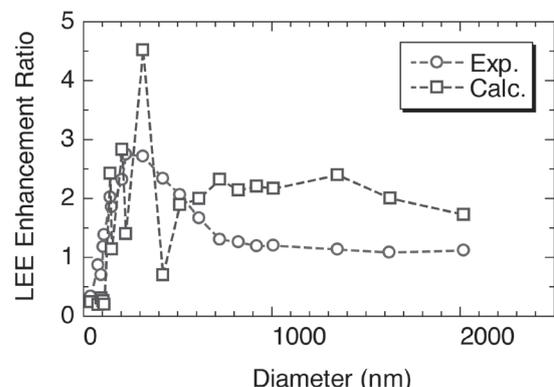


図 6: InGaN/GaN ナノピラーにおける LEE の実験値と計算値の比較。

HEATE 法で作製した InGaN/GaN ナノピラー構造において、IQE、LEE のピラー径依存性を実験と理論の両方から調査した。ナノ構造・ナノ結晶効果のコラム直径依存性を理論的に計算したところ、IQE の実験結果を概ね再現し、IQE 向上のためには表面再結合抑制が非常に重要であることが分かった。LEE については、 D の値が小さい領域で大幅に減少することがわかったが、これはピラーが密集して光の閉じ込め効果が起こった結果と考えられる。

以上の結果から、IQE, LEE の D, L 依存性に基づくナノ構造の最適化が重要であり、 $D \sim 100\text{nm}$ で最も高い発光効率を得られることが分かった¹²⁾。

5. 謝辞

本研究の一部は 2019 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に深く感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, and T. Mukai, J. Phys. D 43, 354002 (2010).
- 2) J.-I. Hwang, R. Hashimoto, S. Saito, and S. Nunoue, Appl. Phys. Express 7, 071003 (2014).
- 3) H. Sekiguchi, K. Kishino, and A. Kikuchi, Appl. Phys. Express 1, 124002 (2008).
- 4) K. Kishino and S. Ishizawa, Nanotechnology 26, 225602 (2015).
- 5) Y. Kawakami, A. Kaneta, L. Su, Y. Zhu, K. Okamoto, M. Funato, A. Kikuchi, and K. Kishino, J. Appl. Phys. 107, 023522 (2010).
- 6) T. Oto, Y. Mizuno, A. Yanagihara, R. Miyagawa, T. Kano, J. Yoshida, N. Sakakibara, and K. Kishino., AIP Adv. 6, 115214 (2016).
- 7) V. M. Kaganer and A. Y. Belov, Phys. Rev. B 85, 125402 (2012).
- 8) T. Oto, Y. Mizuno, K. Yamano, J. Yoshida, and K. Kishino, Appl. Phys. Express 12, 125001 (2019).
- 9) R. Kita, R. Hatchiya, T. Mizutani, H. Furuhashi, and A. Kikuchi, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 046501 (2015).
- 10) 生江祐介, 伊藤大智, 川崎祐生, 大江優輝, 松岡明裕, 森谷祐太, 菊池昭彦, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-146-16 (2018).
- 11) Q. Yue, K. Li, F. Kong, J. Zhao, and W. Li, IEEE J. Quantum Electron. 49, 697 (2013).
- 12) 大音隆男, 生江祐介, 鈴木翔馬, 相原碧人, 菊池昭彦. 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-A302-16 (2020).