

# 半極性面 AlGaIn 量子井戸を利用した 高効率深紫外発光素子の提案

市川 修平\*

## 1. はじめに

近年、窒化物半導体を利用した発光ダイオード(LED)やレーザダイオード(LD)の研究が盛んに進められており、様々な波長域での発光素子を実現されている。2014年に日本人3名がノーベル物理学賞を受賞する要因となった青色LEDの開発は、InGaIn系半導体を利用することにより達成された。可視光領域のデバイスを担うInGaIn系半導体に加えて、波長200~300 nmの深紫外域で発光するデバイス用材料として、同じ窒化物半導体であるAlGaIn系半導体が近年注目を集めている。現在、深紫外光源として水銀ランプ(波長253.7 nm)やArFエキシマレーザ(波長193 nm)等が用いられているが、内包ガスの人体・環境への負荷が大きい点やガス光源特有の効率の低さ・素子寿命の短さなどが大きな課題となっている。とくに一般照明用の高圧水銀ランプは、2013年に採択された“水銀に関する水俣条約”(the Minamata Convention on Mercury)により、2021年以降の製造・輸出入の全面禁止が決定されている<sup>(1)</sup>。殺菌や産業用の水銀ランプは、当面LED照明等による代替が困難であるため、現在の水俣条約では規制対象外であるものの、AlGaIn系半導体LEDによる将来的な代替が期待されている。しかしながら、AlGaIn系半導体は、その物性の解明や結晶成長技術が発展途上の段階にある。AlGaIn量子井戸ベースの深紫外LEDの外部量子効率はまだ20%程度以下であり<sup>(2)</sup>、波長300 nm以下のLDも実現されていない現状にあるため、さらなる結晶成長技術の向上や基礎物性の解明が望まれている。

これまでAlGaIn系半導体は、サファイア基板上にヘテロエピタキシャル成長される事が一般的であったが、近年の高品質なAlNバルク基板の開発に伴い<sup>(3)</sup>、成長膜中の結晶欠

陥(転位や不純物)が劇的に低減されつつある<sup>(4)</sup>。一方で、これらの結晶欠陥の低減が、LEDの外部量子効率をはじめとする光学特性の改善に大きくは寄与していないことが課題となっている<sup>(5)-(8)</sup>。これまでの研究から、AlGaIn系の半導体におけるキラ欠陥が、Al空孔由来の点欠陥である可能性が指摘されている<sup>(9)(10)</sup>。Al空孔は転位や不純物等の欠陥とは異なり、AlGaIn結晶においてintrinsicな欠陥である点や、その形成エネルギーが非常に低いことから、低減の困難さが課題となっている。つまり、AlGaIn系半導体の発光効率のさらなる向上のためには、欠陥低減による非輻射再結合確率減少に努めるプロセスに加えて、輻射再結合確率を増大させるプロセスを同時に推進する必要があると言える。本稿では、後者の研究一例について紹介する。

一般にAlGaIn系半導体では、バンドギャップエネルギーの大きなAlN層でバンドギャップエネルギーの小さなAlGaIn層を挟んだようなAlGaIn/AlN量子井戸構造(QW)を作製することで、活性層であるAlGaIn層での発光効率の向上を図っている。図1に示すように、AlNとGaInでは(a軸)格子定数が2.4%も異なり<sup>(11)</sup>、他のIII-V族半導体と比較しても格子不整合が大きな系である特徴がある(AlAsとGaAs間では0.14%程度<sup>(12)</sup>)。このためAlGaIn系のQWでは、下地AlN層との格子定数差に伴って活性層内に圧縮歪みが生じ、これにより誘起されるピエゾ分極によって井戸層の成長方向に内部電界が発生する。この結果、活性層中の電子と正孔の波動関数が空間的に分離され、輻射再結合確率が劇的に低下することが知られている。この内部電界の大きさは井戸層の形成方向(結晶成長方向)に強く依存し、従来から多く利用されてきた極性面(0001)上の成長において、その値が最も大きくなり、極性面に垂直な無極性面[(1100)や(1120)など]上の成長では理論的にゼロとなることが示されている<sup>(13)</sup>。しかし、結晶表面の構造に起因した成長条件の差異

\* 大阪大学 超高压電子顕微鏡センター; 特任助教(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘7-1)

Highly Efficient Deep-UV Emitters Based on Semipolar AlGaIn Quantum Wells; Shuhei Ichikawa (Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University, Ibaraki)

Keywords: AlGaIn, Semipolar, deep ultraviolet (DUV), strain, stimulated emission

2017年12月22日受理[doi:10.2320/materia.57.109]

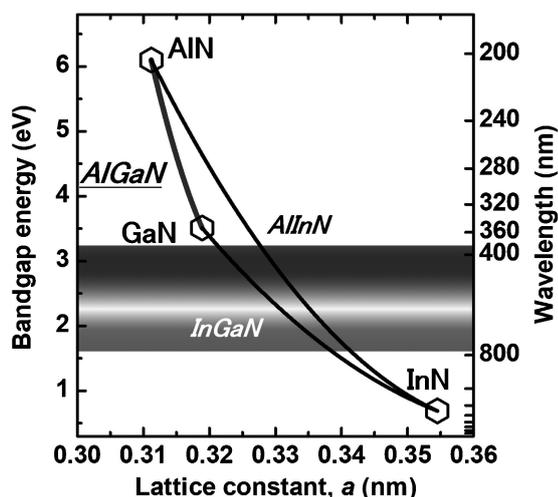


図1 窒化物半導体の格子定数およびバンドギャップエネルギー。

から、無極性面上への高品質 QW の結晶成長が非常に難しいことが知られている<sup>(14)</sup>。そこで本研究では、内部電界の低減と高品質結晶作製の双方を実現するために、従来の極性面に代わる新たな結晶成長面として、極性面と無極性面の中間の結晶面にあたる半極性面上への結晶成長を試みた。また、フォトルミネセンス(PL)測定を利用することで、実際に作製した半極性面 QW における輻射再結合寿命の評価と、その他の光学的特性の変化について解析した内容を紹介する。また、実際の発光デバイス作製を考慮した光取り出しの観点から、光学的偏光度の適切な制御に基づいた半極性面 QW からの誘導放出を目指した取り組みについても述べる。

## 2. 半極性面量子井戸の結晶成長条件とその光学特性

上述のように、AlGaIn 系半導体では高効率化の観点から、内部電界の抑制が期待できる非極性面(半極性面・無極性面)上への QW 作製が望まれている。しかしながら、従来の極性面上への成長との成長条件の差異から、高品質な非極性面 AlGaIn QW は実現されていない現状にあった<sup>(14)-(19)</sup>。本節では、高品質な半極性面 AlGaIn/AlN QW の作製にむけて取り組んだ下地 AlN 層の成長条件の最適化について述べる。その後、作製した半極性面 QW と従来の *c* 面 QW の発光特性の差異について述べる。

### (1) 半極性面成長における成長条件の最適化

本稿で使用する試料はすべて、有機金属気相成長法(MOVPE)を用いて単結晶 AlN 基板上にエピタキシャル成長することにより作製した。用いた AlN 基板は *c* 面、(1 $\bar{1}$ 02)面(*r*面<sup>(20)</sup>)、(11 $\bar{2}$ 2)面の3種類である。成長温度 1200°C、V/III 比 217、成長圧力 76 Torr の条件下で *c* 面 AlN ホモエピタキシャル膜を成長し、表面を原子間力顕微鏡(AFM)により評価した[図 2 (a)]。図 2(a)に示すように、*c* 面 AlN 膜表面には 1 分子層高さのステップを有するステップ-テラス構造が確認され、原子レベルで平坦な表面が得られていることが分かる。また、その自乗平均粗さ(RMS)

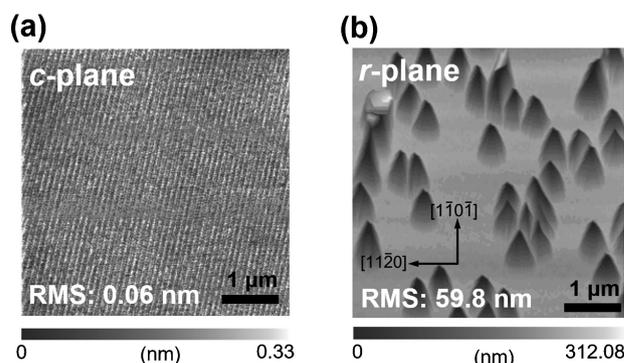


図2 低圧条件下(76 Torr)で成長した AlN 膜の表面 AFM 像, (a) *c* 面 AlN 膜, (b) *r* 面 AlN 膜。

は 0.06 nm 程度であり、厚さ数ナノメートルの QW を作製する上で十分高品質な AlN 膜が得られていることが分かる。一方で、同様の成長条件を用いて半極性面基板上にホモエピタキシャル成長を行った際には、図 2(b)に示すように、成長表面に多量のピット( $\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ )が出現し、著しい結晶性の悪化が観察された。これに伴い RMS 値も 59.8 nm と急増し、QW 作製が困難な状態であることが分かる。これらの結果は、結晶方位によって最適な成長条件が異なる事を明示しており、高品質半極性面 QW 作製のためには、成長条件の最適化が必要であることが分かる。成長膜厚を変化させながら表面観察を行ったところ、成長の初期段階でピットが生成され、成長膜厚の増加と共にピットが肥大化することが明らかになった。そこで、炉内圧力を変えることにより、成長最表面に生成される成長核密度を制御し、成長初期段階においてピット内部への核生成を促進させることでピットの消滅を試みた。図 3 に、成長圧力を変化させた際の *r* 面 AlN ホモエピタキシャル膜の表面 AFM 像を示す。図より、成長圧力の増加に伴って形成されるピット密度が劇的に減少することが明らかになった。これは成長圧力の増加によって、表面に吸着した Al 原子のマイグレーションが適度に抑制され、成長最表面に生成される AlN 成長核密度が増加したために、ピット内部にも核生成が促進され、ピットが埋没・消滅したためだと考えられる。また 500 Torr 成長時において、ピット消滅後の RMS 値は 0.19 nm であり、これは *r* 面の面間隔とほぼ同等であることから、原子レベルで平坦な表面が得られていることがわかる。またこれらの結果は、適切な成長核密度の制御によって、吸着 Al 原子の拡散抑制下においても、ピット外部における 2 次元核成長が維持されることで、平坦領域が保たれることも同時に明示している。これらピットの生成・消滅に関する傾向は、*r* 面以外の半極性面成長時においても広く同様に観察され、高圧力下(500 Torr)での成長により高品質な半極性面 AlN 膜が普遍的に得られることを見出した。

そこで、以後の AlGaIn/AlN QW 作製時においても、*c* 面上の成長では成長圧力を 76 Torr に保ち、半極性面上の成長では成長圧力を 500 Torr に保った状態で結晶成長を行った。成長後の表面 AFM 像から、いずれの試料も原子レベルで平坦な表面を維持したまま QW 構造が作製されているこ

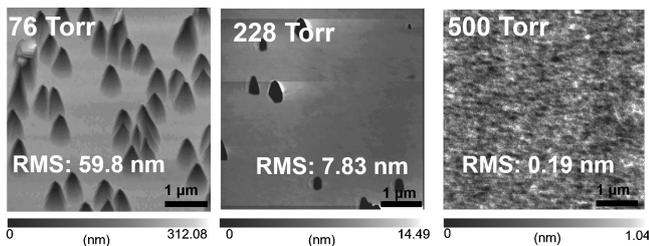


図3  $r$ 面 AlN 薄膜の表面モフォロジーの成長圧力依存性.

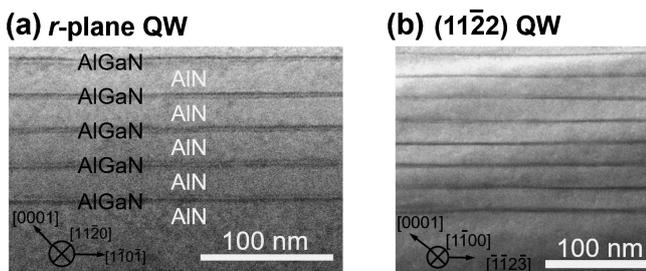


図4 半極性面 AlGaIn/AlN QW の断面 TEM 像. (a)  $r$ 面 QW, (b)  $(11\bar{2}2)$ 面 QW.

とが明らかになった. つづいて, 透過型電子顕微鏡(TEM)により QW 界面の構造評価を行った.  $r$ 面および  $(11\bar{2}2)$ 面 AlGaIn/AlN QW の断面 TEM 像を図 4 (a), (b)にそれぞれ示す. 図 4 より, 非常に急峻な量子井戸界面が実現されており, 成長圧力の最適化によって高品質な半極性面 QW が得られることが明らかになった<sup>(21)</sup>.

## (2) 発光特性の比較

$c$ 面および半極性面上に作製した高品質  $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}/\text{AlN}$  QW について PL 測定および時間分解 PL (TRPL) 測定を行い, 発光特性の比較を行った. 励起光源には Ti:Sapp 4倍高調波レーザー(励起波長: 210 nm)を用い, AlGaIn 層のみを選択励起した. また, 測定はスクリーニングの影響が無視できるような弱励起条件下(初期キャリア密度:  $0.95 - 5.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ )で行った. いずれの測定も, 特に指定のない場合は極低温下(6.5 K)で行ったものである.

各成長面 QW の PL ピークエネルギーの井戸幅依存性を図 5 に示す. 一般に, 井戸幅の狭い試料の遷移エネルギー変化は量子効果によって支配されるが, 井戸幅が広い試料ではその変化量が内部電界の大きさによって支配される. そこで図 5 において, 井戸幅が広い領域における PL ピークエネルギーの変化量から, 各面方位の QW における内部電界の大きさを見積もった.  $c$ 面,  $r$ 面,  $(11\bar{2}2)$ 面 QW において, 見積もられる内部電界はそれぞれ, 2.3, 0.70, 0.20 MV/cm であり, 半極性面 QW の実現により量子井戸内に生じる内部電界を 1/3 以下にまで低減できていることが明らかになった.

つづいて, 図 6 (a)にこれら各量子井戸のピークエネルギー付近における TRPL 減衰曲線を示す. 図より,  $c$ 面 QW における PL 強度の減衰に対して, 半極性面 QW における

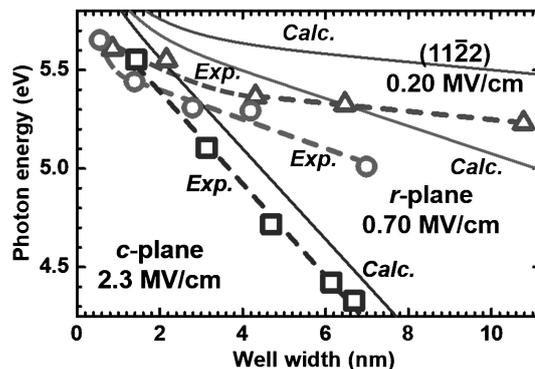


図5 各 AlGaIn/AlN QW の PL ピークエネルギーの井戸幅依存性.

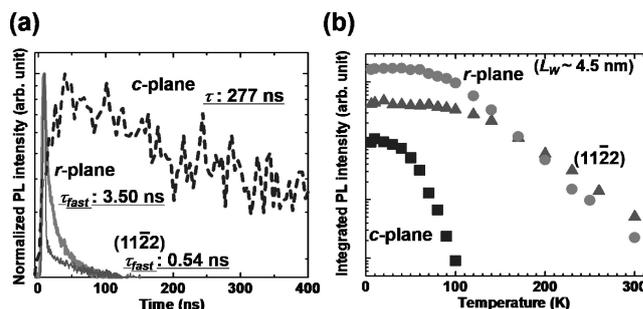


図6 各 AlGaIn/AlN QW における (a) 低温 TRPL 減衰曲線と (b) 積分 PL 強度の温度依存性.

PL 強度の減衰が非常に速いことが分かる. この減衰曲線から見積もられるキャリア再結合寿命は,  $r$ 面 QW では 3.50 ns,  $(11\bar{2}2)$ 面 QW では 0.54 ns であり,  $c$ 面 QW における 277 ns に対して非常に短いキャリア寿命であった. これらキャリア寿命について井戸幅依存性を観察すると, 見積もられるキャリア寿命は井戸幅と共に増大することが明らかになった. この過程は, 内部電界の影響をより強く受ける広井戸幅の QW において, 輻射再結合寿命が長寿化する傾向と合致している. これらの結果から, 本測定において見積もられたキャリア寿命は, 輻射再結合過程の影響を主に受けた寿命であると考えられる. つまり, 本測定結果は  $c$ 面 QW と比較して半極性面 QW における輻射再結合確率が著しく増大したことを示唆するものである. また, 図 6(b)に積分 PL 強度の温度依存性を示す. 図より, いずれの温度領域においても, 半極性面 QW からの発光が  $c$ 面 QW からの発光に比べて非常に強く, また温度上昇に伴って生じる PL 強度の低下(熱消光)も弱いことが分かる. 図 6(a) (b)は, 半極性面 QW では内部電界が抑制されたことで, 輻射再結合寿命が著しく短くなり, 発光効率が向上したことを明示する結果であるといえる. また内部電界の影響をより受けにくい井戸幅の狭い QW においても(井戸幅約 1.5 nm), 半極性面 QW からの強発光(室温付近で  $c$ 面 QW 比 75 倍以上)が確認され, 半極性面 QW の高い光学的優位性が示された. また, 井戸幅約 4.5 nm の各面方位の QW について, 低温条件下(6.5 K)で得られた PL スペクトルを図 7 に示す. 図より,  $c$ 面 QW の発光に比べて半極性面 QW の発光は線幅が非常に狭

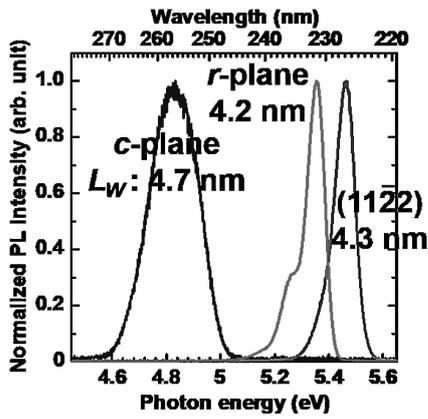


図7 各AlGaN/AlN QWの低温 PL スペクトル。

いことが分かる。これは、半極性面 QW において内部電界が低減されたことで、構造的揺らぎ(井戸幅ゆらぎや組成揺らぎなど)が発光エネルギーの分布に与える影響が抑制されたためだと考えられる<sup>(22)</sup>。上記のように、内部電界の抑制は、発光再結合確率の増大以外の光学的特性の改善にも大きく寄与することが明らかとなった<sup>(23)</sup>。

### 3. 光学的偏光度の制御

これまで、内部量子効率の向上にむけた高品質半極性面 QW 実現に向けた取り組みを紹介してきた。しかし実際のデバイス構造作製時には、光取り出し効率も考慮した構造設計が必要になる。具体的には、LED 構造作製時は表面方向への光取り出しを促進する必要があり、LD 構造の作製時には、劈開ミラーを利用した誘導放出が望まれるために、劈開面方向への光取り出しが求められる。これら光取り出し方向には、光学的偏光度(前者は面外偏光度、後者は面内偏光度)の果たす役割が非常に大きく、その制御はデバイス作製時に重要な位置づけにある。AlGaN 系の半導体では、AlN と GaN の価電子帯最上位バンドが異なる<sup>(24)-(30)</sup>ことから(それぞれ結晶場分裂正孔バンドと重い正孔バンド)、組成や量子井戸幅、歪み等の影響によって偏光度が大きく変化する<sup>(14)(31)</sup>。とくに半極性面成長では、結晶の性質上の問題から、劈開ミラーの作製方向が一意に決定されるため、面内偏光度のより正確な制御が不可欠となる。本節では、半極性面 QW の面内偏光度を適切に制御することで、未だ報告例のない光ポンピングによる半極性面 QW からの誘導放出を目指して行った研究内容について述べる。

端面からの光取り出しに関して *r* 面 AlGaN/AlN QW を例にとると、(1 $\bar{1}$ 00)面(*a*面)を共振器端面とした光取り出しが望まれる。したがって、表面からの発光が  $E//[1\bar{1}01]$  に強く偏光している必要がある。一方で、偏光度の制御に加えて、発光波長の選択や高効率発光も同時に実現する必要がある。これまでの実験・計算結果から、広い井戸幅は放射再結合確率の低下を招くことが明らかになっているため、高い発光効率を維持しながら発光波長を制御するためには、狭い井戸幅(1.5 nm 程度)を保ちつつ Al 組成を変化させる事が望ましいと言える。そこで、井戸幅を 1.5 nm 程度に保った際の、*r*

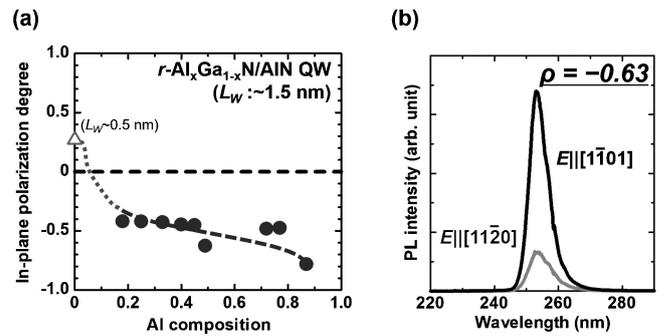


図8 *r* 面 AlGa<sub>1-x</sub>N/AlN QW (井戸幅 ~ 1.5 nm) における (a) 面内偏光度の Al 組成依存性、(b) Al 組成 50% における偏光 PL 測定結果。

面 AlGaN/AlN QW における面内偏光度の Al 組成依存性を図 8 (a) に示す。このとき面内偏光度  $\sigma$  は

$$\rho = \frac{I_{[11\bar{2}0]} - I_{[1\bar{1}01]}}{I_{[11\bar{2}0]} + I_{[1\bar{1}01]}}$$

のように定義した。 $I_i$  は *i* 方向偏光した表面発光強度を示している。図より、Al 組成が 20% 程度以上であれば  $E//[1\bar{1}01]$  に偏光した発光が実現できることが明らかとなった。これは計算結果とほぼ一致する結果である。そこで、光ポンピング用の試料として *r* 面 Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N/AlN QW (井戸幅 ~ 1.5 nm) を作製した。図 8 (b) に作製した試料の偏光 PL 測定の結果を示す。図より、強く  $E//[1\bar{1}01]$  に偏光していることが分かり、*a* 面からの光取り出しが可能であることを示している。

つづいて、作製した *r* 面 Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N/AlN QW に対して、シリンドリカルレンズを用いて ArF エキシマレーザ ( $\lambda$ : 193 nm) をストライプ状に集光し、*a* 面からの発光を観測した (@11 K)。この際、劈開により共振器を作製し、キャビティ長は 2 mm とした。図 9 (a) に各励起強度における発光スペクトルを示す。図より、強励起条件下において、波長 250 nm で誘導放出が観測されていることが分かる。図 9 (b) に示す PL 強度と発光半値幅の励起強度依存性の結果から、閾値励起密度はおおよそ 500 kW/cm<sup>2</sup> であることが分かった。これらの結果は、半極性面 AlGaN/AlN QW からの誘導放出の観測に初めて成功した例である。一方で、閾値励起密度に関しては更なる改善が望まれる値であった。現在のところ、劈開ミラーにおけるミラーロスが閾値を律速しているものと考えており、今後は誘導体多層膜ミラーによる端面コーティングを利用した反射率の向上によって低閾値化が可能であると考えている。

### 4. まとめ

本稿では、高効率深紫外発光素子の実現に向けた取り組みとして、半極性面 AlGaN/AlN QW の結晶成長、内部電界評価、キャリア再結合寿命評価、光学的偏光度制御に関する研究を紹介した。半極性面 AlN 基板上的 MOVPE 成長では、従来の極性面上の成長よりも高圧力下で結晶成長を行い、適切に核生成密度を制御することで、原子レベルで平坦

