



報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所

**混ざり合わない混晶半導体の特異構造を利用した
高効率光源実現に道**
-窒化アルミニウムインジウム超格子の自己組織化メカニズムを解明-

【発表のポイント】

- 混晶半導体の実力を最大限に発揮する高効率多機能発光素子の実現に寄与する成果。
- 深紫外線から緑色までの光を呈する非極性面^{注1}窒化アルミニウムインジウム^{注2} ($\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$) 薄膜に形成される特異なナノ構造を原子レベルで観察。
- 本質的に混ざり合わない AlN と InN が、GaN への成長初期過程において自己凝集することなく原子層レベルで交互に秩序配列する現象を解明。
- この原子配列は膜中の欠陥を大幅に減らすことができるため、高効率な $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 発光素子を実現し得る新しいナノ構造として有望。

【概要】

AlN と InN を混ぜ合わせた $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶半導体の禁制帯幅^{注3} 波長は、深紫外線から赤外線に渡り、ウイルス不活化なども可能な各種小型固体光源の発光層への応用が期待されます。東北大学多元物質科学研究所の秩父重英教授らは九州大学と協力し、非極性面 $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 薄膜の特異なナノ構造を、走査型透過電子顕微鏡^{注4}、量子化学計算^{注5}、空間分解カソードルミネッセンス^{注6}等を用いて調べました。本来は互いに混ざり合わない AlN と InN は自己凝集することなく、窒化ガリウム (GaN) 基板直上における初期のカチオン^{注7} 秩序配列を引き継いだ上で、原子層レベルで交互に配列する超格子^{注8} を自己形成することを解明しました。本研究成果は、混晶半導体の実力が最大限に引き出された高効率多機能発光素子の実現に寄与すると期待されます。

本研究の成果は2020年10月29日に、英国科学雑誌 *Scientific Reports* にてオンライン公開されました。本研究の一部は、文部科学省「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス」、科研費 (16H06418、16H06427、17H02907) の助成を受けています。

【問い合わせ先】

(研究に関すること)	(報道に関すること)
東北大学多元物質科学研究所	東北大学多元物質科学研究所
教授 秩父 重英 (ちちぶ しげふさ)	広報情報室
電話 : 022-217-5363	電話 : 022-217-5198
E-mail : chichibu@tohoku.ac.jp	E-mail : press.tagen@grp.tohoku.ac.jp

【詳細な説明】

1. 背景

安全な飲料水がない地域や感染症の温床といえる劣悪な衛生環境下に現在も26億人が暮らしており、浄水・医療目的の殺菌・ウイルス不活化・バイオ化学検出等が可能な深紫外線を発する省エネルギー小型固体光源の実現が切望されています。 $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ は禁制帯幅波長が赤外線から深紫外線に渡るため発光層として魅力的な半導体材料です。しかし、 AlN と InN は熱力学的に混ざりにくく最適な結晶成長温度が 1200°C 以上も異なるため、欠陥が少ない結晶を成長させることが本質的に困難であり、発光層への応用は実現されてきませんでした。

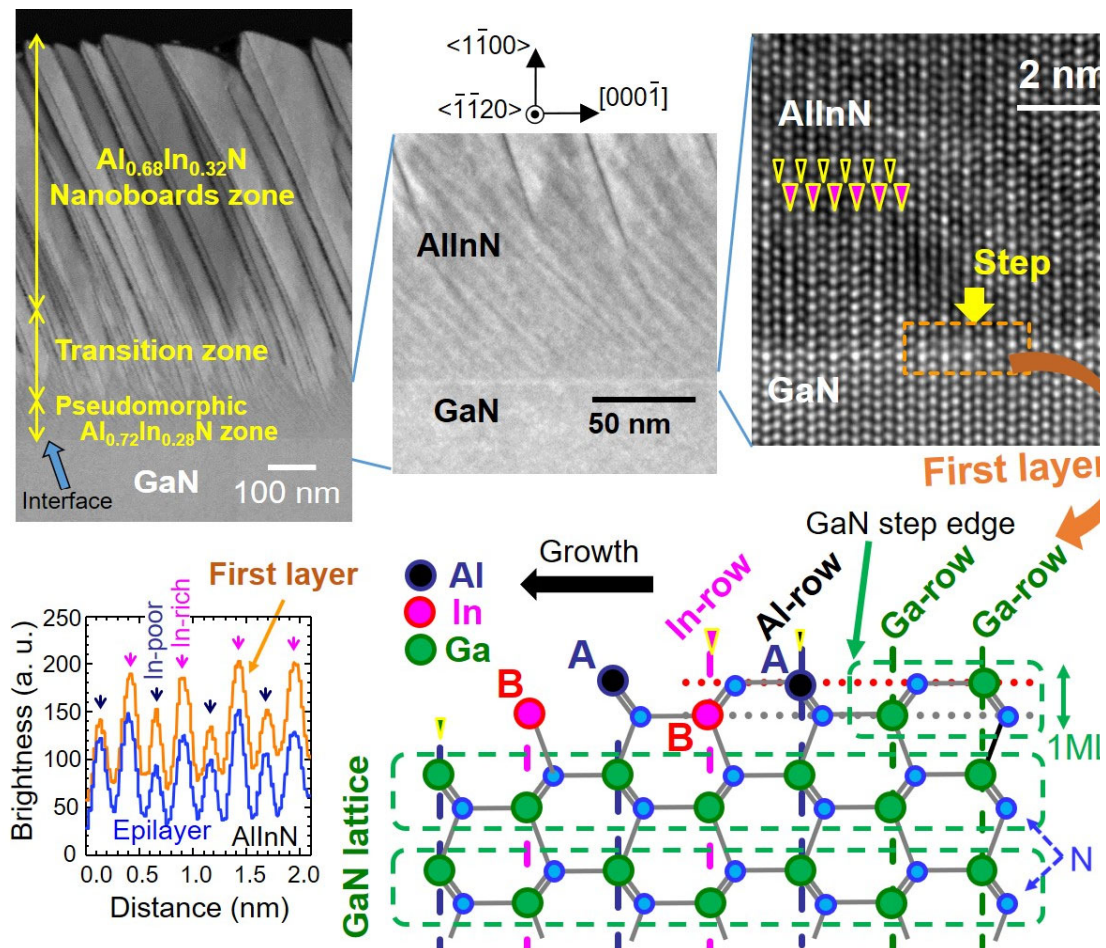
2016年に東北大学秩父重英教授らにより、 $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶を非極性面に有機金属気相エピタキシャル (MOVPE) 成長させた薄膜ナノ構造が蛍光表示管に搭載され、波長 210 nm に迫る深紫外線から緑色までの小型偏光光源が実現されました。その光源に用いた $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 薄膜には櫛状に空隙が存在し多量の欠陥を含むものの、室温において深紫外から緑色まで面内直線偏光光を呈するなど非極性面 $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ に特有な物性を示しました。この要因となる $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の特異なナノ構造およびその発生メカニズムを明らかにすることは、 $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶を用いる発光素子の更なる高効率化・多機能化に繋がるとともに、他の混晶半導体を用いた新奇デバイス設計にも貢献できると期待されます。

2. 研究手法と成果

分極電場による悪影響を回避できる m 面の自立 GaN 基板上に、MOVPE 法を用いて $1\ \mu\text{m}$ 厚の GaN をバッファ層として成長させ、続いて $500\text{-}600\text{ nm}$ 厚の $\text{Al}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}$ 混晶を成長させました。剥片化した試料の a 面から、走査型透過電子顕微鏡による高角環状暗視野像 (HAADF-STEM) の観察を行いました。その結果、 $\text{Al}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}$ 混晶は成長とともに組成とナノ構造が変化しており、厚さ 50 nm 程度までは原子層オーダーで平坦である $\text{Al}_{0.72}\text{In}_{0.28}\text{N}$ がエピタキシャル成長して擬似格子整合領域を形成し、それ以上の厚さでは3次元的成長モードとなり InN モル分率が徐々に増加することが明らかになりました。(参考画像1) 本試料の場合は、 c 軸方向の厚さが $40\text{-}70\text{ nm}$ 程度、 a 軸方向の長さが $200\text{-}300\text{ nm}$ 程度のナノボードの集合体であり、櫛状に空隙が存在する高欠陥密度構造となりました。

$\text{Al}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}$ 混晶の特異構造を発現させる成長初期に注目し、カチオン配列が判別できる高観察倍率において HAADF-STEM 像を撮影しました。HAADF-STEM 像では原子像の輝度が原子量の2乗に比例するため、シミュレーションと組み合わせることによりカチオンの種類を推定できます。その結果、 m 面 GaN 上のステップ端において1列目および2列目の $\langle\bar{1}\bar{1}20\rangle$ カチオン列がそれぞれ Al 原子および In 原子により占有されやすいことが判明しました。続く $\langle\bar{1}\bar{1}20\rangle\text{Al}$ 列が2列目の In 列を挟み込むことにより、 $[0001]$ 方向に $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ と近似されるカチオン縞状配列が形成されました。このような初期のカチオン配列が、擬似格子

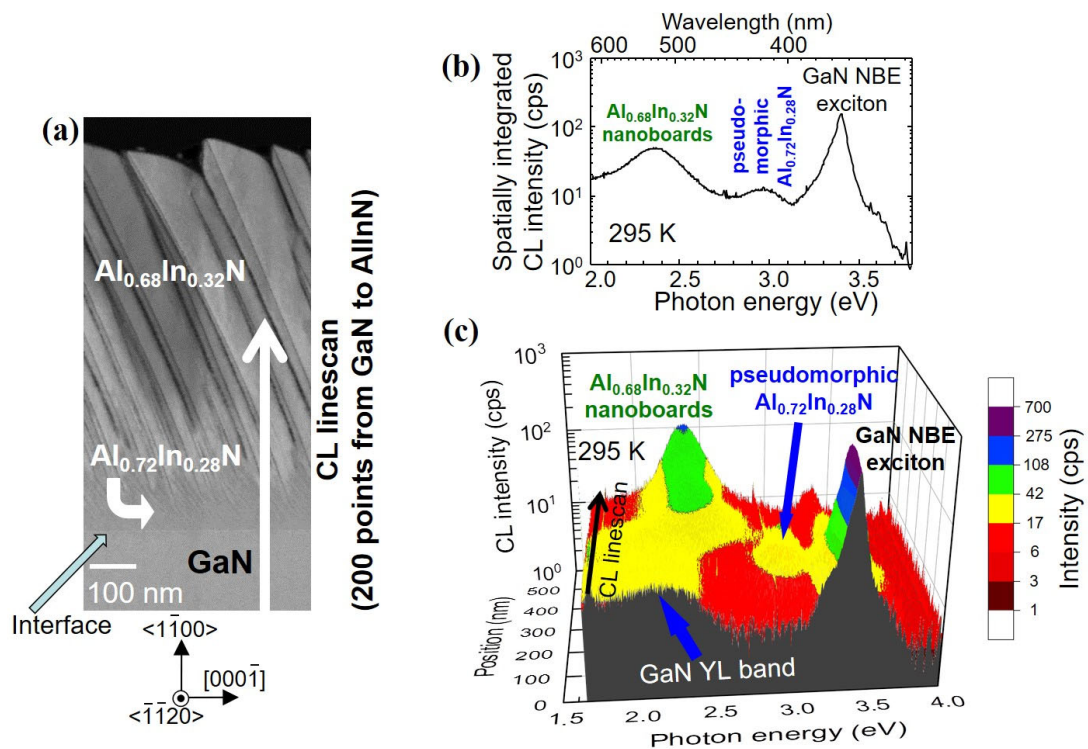
整合領域として約 5 nm 周期の $\text{Al}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}/\text{Al}_{0.74}\text{In}_{0.26}\text{N}$ $\{10\bar{1}2\}$ 超格子を自己形成させる要因と考えられます。量子化学計算により求めた Al 原子と In 原子の配列の仕方に依るエネルギー変化からも、 $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ と近似されるカチオン縞状配列が形成されやすいことが示唆されました。



【参考画像1】 m 面 GaN 基板上に成長させた $\text{Al}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}$ 混晶の断面 (a 軸方向) HAADF-STEM 像 (上段)。 m 面 GaN 上のステップ端におけるカチオンの輝度プロファイル (下段左)、およびカチオン配列の模式図 (下段右)。

さらに、 $\text{Al}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}$ 混晶の断面に対して空間分解カソードルミネッセンス測定を行いました。(参考画像 2) GaN 基板から $\text{Al}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}$ 混晶の中間までをラインスキャンした結果、GaN 層由来の発光以外に、 $\text{Al}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}$ 混晶を構成するナノボードおよび超格子由来の発光が観測されました。測定時の励起電子正孔対のビーム垂直方向への広がり直径は 20 nm 程度であり、総厚さ 50 nm の非常に薄い $\text{Al}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}/\text{Al}_{0.74}\text{In}_{0.26}\text{N}$ $\{10\bar{1}2\}$ 超格子由来の発光を観測することに成功しました。単位体積あたりの発光強度は、超格子由来の発光の方がナノボード由来の発光よりも高く、その理由は転位などの欠陥が少ないためと考えられます。従

って、原子層レベルで配列する自己形成超格子を積極的に活用することは、本質的には混ざり合わない $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 等の混晶半導体を発光層として利用する高効率多機能発光素子を実現できる可能性があります。



【参考画像2】 (a) m 面 GaN 基板の上に成長させた $\text{Al}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}$ 混晶の断面 (a 軸方向) に対して実施した空間分解カソードルミネッセンス (室温、ラインスキャン)。 (b) 空間積分カソードルミネッセンススペクトル。 (c) 空間分解カソードルミネッセンススペクトルの 3 次元マップ像。

3. 今後の展望

擬似格子整合領域において自己形成される $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 組成変調超格子を発光層に応用し、さらに高効率な $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 光源の実証を目指します。

【論文情報】

タイトル：Self-formed compositional superlattices triggered by cation orderings in m -plane $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ on GaN

著者：S. F. Chichibu, K. Shima, K. Kojima, and Y. Kangawa

掲載誌：Scientific Reports

DOI：10.1038/s41598-020-75380-3

【用語説明】

注1. 非極性面

c 面以外の面方位であり、特に m 面ないしは a 面は完全に極性が無くなる。極性とは、結晶の表裏のようなものであり、六方晶の(Al,In,Ga)Nは c 軸方向に反転させると元とは異なる結晶軸方向になってしまう（反転対称性がない）。

注2. 窒化アルミニウムインジウム

窒化アルミニウム (AlN) と窒化インジウム (InN) の中間的性質をもつ、いわゆる混晶と呼ばれる中間化合物。ヘテロ接合界面効果トランジスタや発光素子の機能補助層としての利用が提案されているが未だ世の中には出てはいない。

注3. 禁制帯幅

結晶のバンド構造において、定常状態の電子が占有することができないエネルギー帯のエネルギー幅。

注4. 走査型透過電子顕微鏡

観察対象の薄片試料に100~200 kVの高電圧により加速された集束電子線を入射させ掃引することにより、試料を透過した電子線の強度マップ像を得る電子顕微鏡。原子の位置を見分けることができる程の高い空間分解能を有する。

注5. 量子化学計算

物質の構成最小要素である原子核や電子を取り扱うシュレディンガー方程式をコンピュータにより精密に解き、原子や分子の構造から反応にいたる諸問題をシミュレーションする手法。本研究では、カチオン同士の結合エネルギーを計算により求め、エネルギー的に安定な分子配列の仕方を明らかにした。

注6. 空間分解カソードルミネッセンス

観察対象の試料に数kV~十数kVに加速された集束電子線を入射させ、電子線のエネルギーにより電子正孔対を励起する。電子正孔対の輻射再結合過程により放出された光子のエネルギーおよび強度をナノメートルからマイクロメートルの空間分解能でマッピングする手法。

注7. カチオン

正に荷電したイオン。本研究では Al^{3+} 、 In^{3+} 、および Ga^{3+} を指す。

注8. 超格子

もともと存在する結晶構造にさらに重なって秩序構造が形成された格子。異なる物質を規則的に層状に積み重ねて作製される人工結晶の意味も含む。