

整理番号	H27-J-148	報告者氏名	光野 徹也
------	-----------	-------	-------

研究課題名：白色レーザダイオード実現に向けた窒化物ナノアンブレラ結晶の結晶構造解明

<代表研究者> 機関名： 静岡大学 職名：助教 氏名：光野 徹也

<共同研究者> 機関名： 該当なし 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

研究代表者らは、分子線エピタキシー法による結晶成長により窒化物半導体-新奇ナノ結晶を実現した。この結晶は直径 50-200 nm、高さ 1500 nm ほどの GaN ナノ柱状結晶上(GaN ナノコラム)に、厚さ 50 nm 直径 200-700 nm の InGaN の六角形状ナノ結晶 (InGaN 屈曲ナノプレート) が成長した傘のような形状をしている。この形状から、ナノアンブレラと我々は呼称している。ナノアンブレラを高密度集積 (アレイ) すると、数ミクロン²の微小領域から可視域全般をカバーする広いレンジの発光を示すとともに、発光スペクトル中に多数のシャープなピークが現れることを見出した。多数のシャープなピークの起源は、各ナノアンブレラの InGaN 屈曲ナノプレート内で励起されたウィスパーリングギャラリーモード(WGM: 微小光共振モード) と予想された。そこで本研究では、この興味深い物性と応用の可能性を開くためナノアンブレラの結晶構造、結晶成長メカニズム、多色発光の特性、そして微小光共振モード解析などを明らかにすることに挑んだ。

ナノアンブレラ結晶アレイには、様々な形状のナノアンブレラが存在している。そこで、透過型電子線顕微鏡(TEM)を用いてナノアンブレラの結晶構造を解析したところ、ナノアンブレラの InGaN 屈曲ナノプレートには In 組成の偏りや違いがあることを突き止めた。直径が大きなナノプレートほど In 組成が大きく、また同じナノプレート内でも軸に近いほど In 組成が大きくなっていった。InGaN 結晶は In の組成によって紫外～可視域をカバーするバンドギャップを有する発光材料である。従って、大きさがことなるナノプレートを一体集積したこのナノアンブレラアレイは、異なる In 組成を有するナノプレートが一体集積されていると言える。このアレイ構造が、可視域全般をカバーする発光特性の起源であることを突き止めた。光学特性評価では、数 100 nm の空間分解を有する顕微フォトルミネッセンス測定によって 1 つのナノアンブレラからシャープなフォトルミネッセンスピークが放たれていることを明らかにした。有限時間領域差分法による光の応答特性の数値計算により WGM は InGaN 屈曲ナノプレート内で発現し得るとの結果を得たことより、シャープなピークの起源は 1 つのナノアンブレラのナノプレートに発現する WGM による可能性が高いと考えられる。以上の結果より、この新奇ナノ構造であるナノアンブレラの高密度集積アレイは、可視域全般をカバーし微小光共振モードをも発現することから蛍光体フリーな白色発光デバイスあるいは白色レーザダイオードへの応用を期待できる特徴的なナノ半導体結晶アレイであることが示された。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

査読付き英語論文

[1] **Tetsuya Kouno**, Masaru Sakai, Katsumi Kishino, Akihiko Kikuchi, Naoki Umehara, and Kazuhiko Hara, “Crystal structure and optical properties of a high-density InGaN nanoumbrella array as a white light source without phosphors” NPG (**Nature Publishing Group**) Asia Materials 8, e289 (2016).

国際会議発表（ポスター）

[2] White light emission from high density GaN-based nano-umbrellas acting as whispering gallery mode resonators Paper 9727-56

Tetsuya Kouno, Katsumi Kishino, Masaru Sakai, and Kazuhiko Hara,
SPIE. Photonic West, San Francisco CA US Feb. 13-18th 2016

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

0. 研究目的

研究代表者らは、窒化物半導体-新奇ナノ結晶を分子線エピタキシー法による結晶成長により実現した。この結晶は直径 50-200 nm、高さ 1500 nm ほどの GaN ナノ柱状結晶上(GaN ナノコラム)に、厚さ 50 nm 直径 200-700 nm の InGaN の六角形状ナノ結晶 (InGaN 屈曲ナノプレート) が成長した傘のような形状をしている。この形状から、ナノアンブレラと我々は呼称している。ナノアンブレラを高密度集積 (アレイ) すると、数ミクロン□の微小領域から可視域全般をカバーする広いレンジの発光を示しとともに、発光スペクトル中に多数のシャープなピークが現れることを見出した。多数のシャープなピークの起源は、各ナノアンブレラの InGaN 屈曲ナノプレート内で励起されたウィスパリングギャラリーモード(WGM:微小光共振モード) と予想された。そこで本研究では、この興味深い物性と応用の可能性を開くためナノアンブレラの結晶構造、結晶成長メカニズム、多色発光の特性、そして微小光共振モード解析などを明らかにすることに挑んだ。

1. 結晶成長

ナノアンブレラは、分子線エピタキシー法(MBE法)により作製した。サファイア基板上窒素極性 GaN テンプレートを用いてナノアンブレラ結晶成長用の基板とした。4-nm 程度の Ti 薄膜を基板表面に蒸着したのち、窒素プラズマを供給し Ti 薄膜を TiN とした。このとき TiN の表面にはランダムで高密度なナノ開口が生じると考えられる。この基板の表面に MBE 法により Ga と窒素プラズマを同時供給したところ、GaN のナノ柱状結晶が成長した。MBE 法により続けて In、Ga 及び窒素プラズマを同時供給することで屈曲した InGaN ナノプレートが成長した。図 1 に結晶成長方法の概要を示す。成長したナノアンブレラ結晶の電子線顕微鏡像(SEM 像)を図 2 に示す。図 2 より、ナノアンブレラ結晶は高密度に集積され ($\sim 8 \times 10^8$ nanoumbrellas / cm^2) かつ結晶軸が同一方向に配向している。これは、TiN の表面のナノ開口よりエピタキシャル成長していることを示している。また、このナノアンブレラアレイには大きさが異なるナノアンブレラが一体集積されていることがわかる。

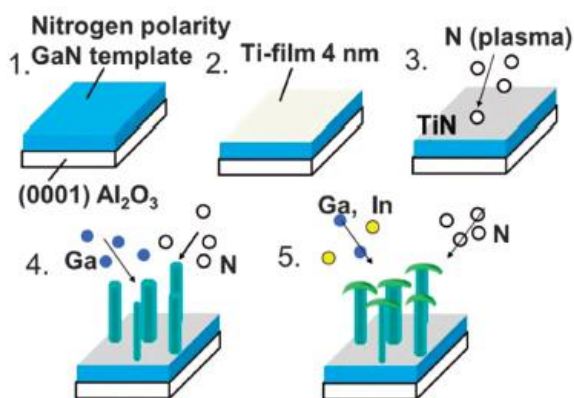


図 1. Schematic illustration of the nanoumbrella fabrication procedure. (研究発表[1])

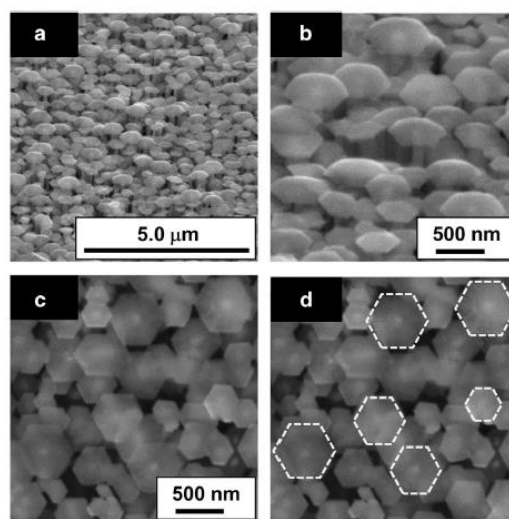


図 2. Scanning electron microscopy (SEM) images of the nanoumbrellas: (a, b) bird's-eye view (tilt angle of 55°) images; (c) top-view image; and (d) top-view image with highlighted contours. (研究発表[1])

2. 結晶構造解析と成長メカニズムの検討

ナノアンブレラは極めて特徴的なナノ形状を有している。そこで、断面透過型電子線顕微鏡(TEM)を駆使してこの結晶構造の解明を試みた。図3にTEM解析の結果を示す。図3(a)よりナノアンブレラを支えるGaNナノ支柱には貫通転位を確認することはできなかった。従って、非発光性の貫通転位を含まない高品質・高輝度ナノ結晶の可能性が高いと考えられる。図3(b)はこのGaNナノ支柱の原子配列像を示している。図3(d)はGaN結晶の極性と原子の配列の模式図である。図3(b)と(d)を比較するとGaNナノ支柱は窒素極性GaN結晶より構成されているといえる。この結果は、InGaN屈曲ナノプレートの結晶配向(図2(d))に合わせて、ナノアンブレラ(GaNナノ支柱とそれに続くInGaN屈曲ナノプレート)がTiNの表面のナノ開口よりエピタキシャル成長していると言える。

次に、エネルギー分散型X線分光法(EDX測定)によりInGaN屈曲ナノプレートの組成を分析した。図3の(e)及び(b)に図3(c)の矢印に示す方向にスキャンしたライン分析結果を示す。この結果より、InGaN屈曲ナノプレートのIn組成は、InGaN屈曲ナノプレートの底部と外側に少ないことが明らかとなった。このIn組成の空間的な分布が圧縮歪を起しナノプレートは屈曲していると考えられる。また、ナノプレートの成長は横方向成長によって形成されると考えられる。ここで、外側及び底部のIn組成が極端に低いことを考慮すると、GaN結晶の横方向成長がドライビングフォースとなってナノプレートを形成し、その後Inが取り込まれInGaN屈曲ナノプレートを形成する結晶成長モデルが提案できる。

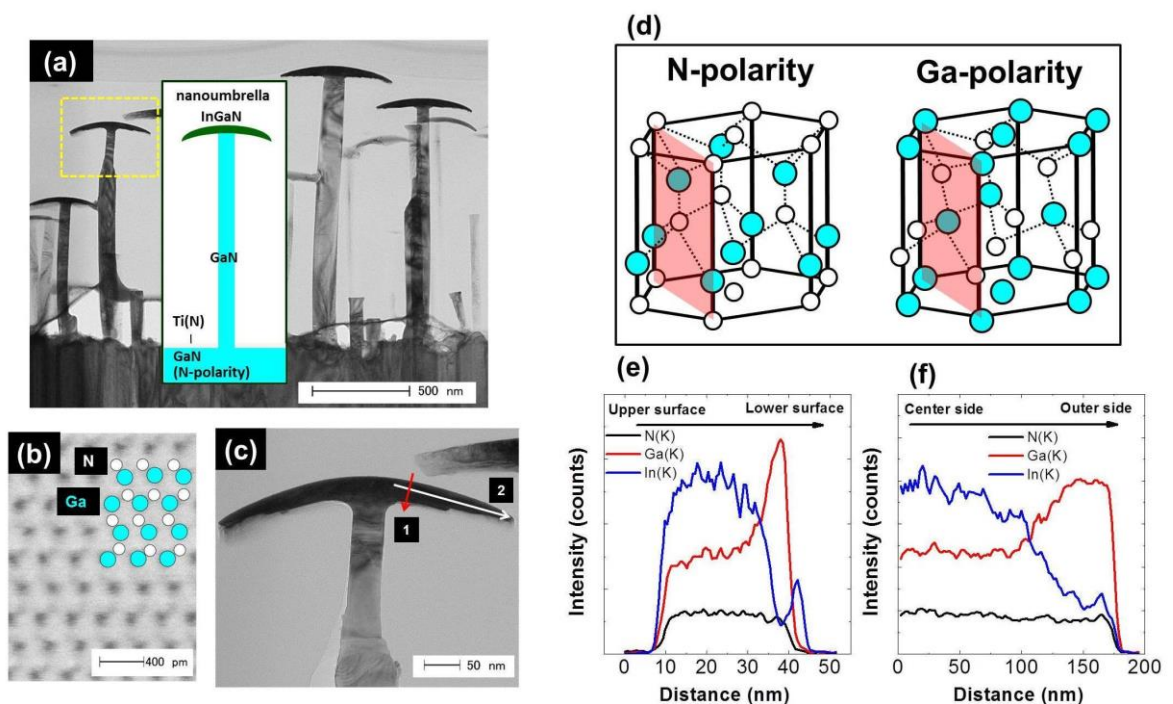


図3. (a) Cross-sectional TEM image of InGaN nanoumbrellas (inset: schematic illustration of a nanoumbrella). (b) Bright-field scanning TEM image of a GaN nanocolumn supporting a nanoplate. (c) Magnified TEM image of the nanoplate surrounded by a dashed yellow square in the TEM image shown in (a). (d) Schematic illustration of the arrangements of Ga and N atoms in the N-polarity and Ga-polarity GaN crystals. EDX line-scan analyses of the elemental spatial distributions of In, Ga, and N along the directions of the (e) red and (f) white arrows in (c). (研究発表[1])

3. 光学特性評価

ナノアンブレラアレイの光学特性評価を行った。室温フォトルミネッセンス(RT-PL)とその顕微鏡像を図 4(a)に示す。直径 10 μm 程度の励起領域より可視域全般をカバーする発光を得た。また、このナノアンブレラアレイの低温(4K)-PL(LT-PL)スペクトルを図 4(b)に示す。可視域の広い波長領域から多数のシャープなピークを確認した。このシャープなピークの強度と励起光のパワーについてその依存性(図 3(c))を調べたところ、励起パワーの上昇に対しピーク強度が非線形に増大した。これは、このナノアンブレラの InGaN 屈曲ナノプレートの微小光共振モードである WGM によってレーザ発振した可能性を考慮できる。

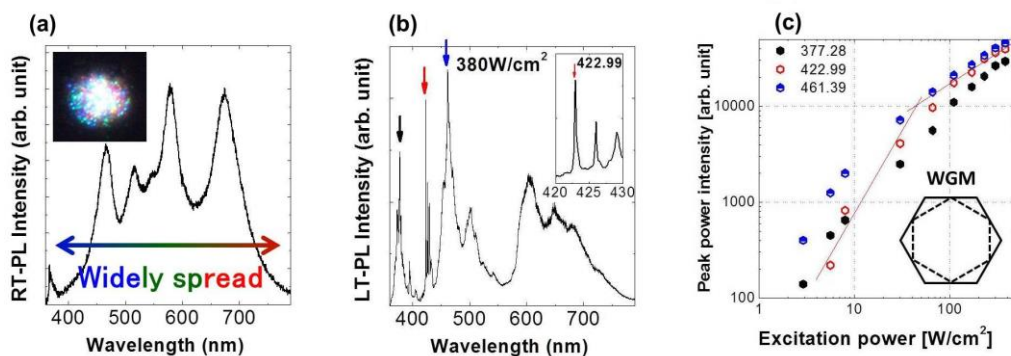


図 3. (a) Typical RT-PL spectrum obtained from the high-density nanoumbrella array. The inset shows the RT-PL image excited by the He-Cd laser. (b) Typical low-temperature (4 K) PL spectrum obtained from the high-density nanoumbrella array. (c) PL peak intensities at 377.28, 422.29, and 461.39 nm plotted as a function of the excitation power density. (研究発表[1])

次に、励起領域直径を 400 nm としてナノアンブレラ 1 個以下の領域を励起できる程度に調整し、ナノアンブレラアレイの 5 x 5 μm LT-PL マッピング評価を行った。図 4 はある波長の強度分布のマッピングイメージとその波長の強度が最も強い LT-PL スペクトルを示している。この結果よりシャープなピークの起源は、アレイ中のある特定のナノアンブレラ 1 個程度の狭い領域から得られていることから、シャープなピークは単一のナノアンブレラから得られている可能性が高い。また、このように微小な六角形状の InGaN 屈曲ナノプレートにおいて WGM が発現することを有限時間領域差分法によって検証したところ、図 5 のような WGM 様の光の分布が起きるとの結果を得た。(研究発表[1])

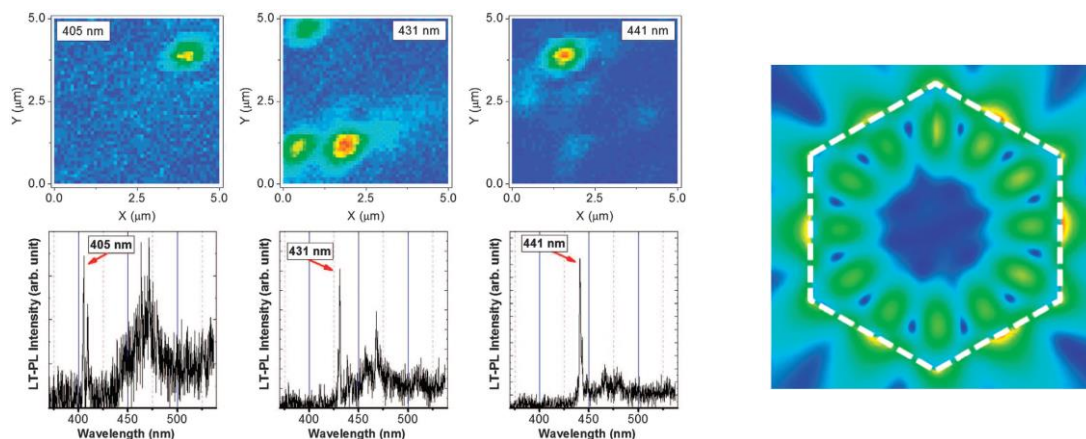


図 5. (Left) Mapping images of the intensities at the wavelengths of the sharp peaks (the wavelength is shown in each figure) and the spectra showing the highest intensity at the wavelengths. (Right) 2D-FDTD calculated electric field distribution of standing wave in a hexagon with a diameter of 600 nm at a specific wavelength of 496.1 nm.

4. まとめ

新奇ナノ構造のナノ結晶構造の解明及びそのナノ結晶成長モデルを明らかとした。ナノアンブレラは高品質なナノ結晶であり、ナノアンブレラの高密度集積アレイは可視域全般をカバーし微小光共振モードをも発現する優れたかつ特徴的な発光素子への応用が可能であることが示された。例えば、蛍光体フリーな高性能白色発光デバイスや白色レーザダイオードへの応用を期待できる。