

有効媒質近似を用いた GaN ナノ針状構造の光学モデルの構築

神崎陽介^{*1} 若木守明^{*2} 三宅秀人^{*3} 平松和政^{*3}

Establishment of optical model of GaN nanotip structure by effective medium approximation

by

Yosuke Kanzaki^{*1}, Moriaki Wakaki^{*2}, Hideto Miyake^{*3} and Kazumasa Hiramatsu^{*3}

(Received on Sep. 29, 2006 & accepted on Nov. 26, 2006)

Abstract

Nanotips are constructed naturally on a GaN surface by reactive ion etching (RIE) using Cl plasma. The GaN nanotips are distributed uniformly on the surface with a period of less than 100nm. As a result, the reflectance of the incident light decreases and the transmittance increases over a wide wavelength region ranging from ultraviolet to near infrared. The structure of the GaN nanotips can be controlled in the height and density ranges of $0.1\sim 2.0\ \mu\text{m}$ and $10^9\sim 10^{11}\text{cm}^{-2}$, respectively. In this research, the reflectance spectra are measured at normal incidence, and an optical model is established by effective medium approximation (EMA), in which the GaN nanotip layer is considered to be a monolayer with an appropriate effective refractive index.

Keywords: GaN nanotips, Effective medium theory, RIE, Reflectance spectrum

1. 背景

塩素プラズマを用いた反応性イオンエッチング (RIE) により GaN 表面に針状 (Nanotips) 構造が自然形成される¹⁾。この GaN Nanotips は 100nm 以下の周期で表面に一様に分布していることから、紫外域から近赤外域までの広い波長範囲で反射率が低減し、透過率が向上する特性を有している²⁾。GaN Nanotips はエッチング条件を変化させることにより Nanotips の高さや密度をそれぞれ $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$ 、 $10^9\sim 10^{11}\text{cm}^{-2}$ の範囲で制御することが可能である³⁾。Fig. 1 に本解析に試料として用いた GaN Nanotips の SEM 画像を示す。GaN Nanotips 構造の反射防止効果から、GaN Nanotips 構造による GaN 系発光・受光デバイスの効率向上が期待できる³⁾。しかし、GaN Nanotips 構造についての詳細な光学的評価を行った報告は少ない。本研究では GaN Nanotips の光学的モデルを構築し、その光学特性に対する理解を深めることを目的としている。今回、有効媒質近似 (Effective Medium Approximation :EMA) を用いて GaN Nanotips の光学特性評価を行った。

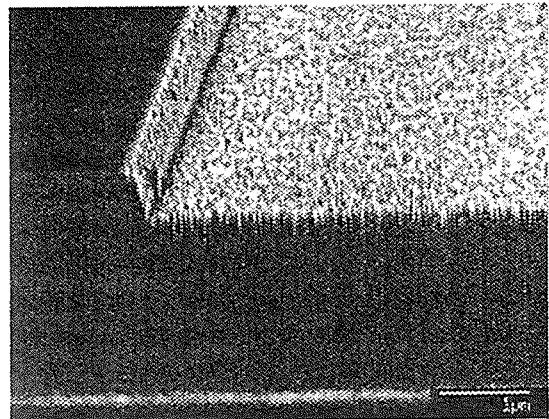


Fig. 1 SEM images of GaN nanotips¹⁾.

2. GaN Nanotips の分光特性

垂直入射における GaN Nanotips の分光反射率、分光透過率を測定した。ただし、GaN Nanotips の分光特性の測定はすでに三重大学の山路等によって行われており²⁾、本測定は分光特性の確認と、本解析に使用するデータ収集のために行った。ここでは GaN Nanotips の分光特性について述べる。

*1 東海大学工学研究科光工学専攻博士課程前期

*2 東海大学工学部光・画像工学科教授

*3 三重大学工学部電気電子工学科教授

分光測定は 200nm～2500nm の波長範囲で行い、200nm～350nm では重水素ランプ、350nm～2500nm ではハロゲンランプを光源に使用した。測定にはダブルビーム方式を採用し、真空蒸着された Al ミラーを参照して反射率を求めた。波長分解能は 2.0nm である。Fig.2 に Nanotips 構造を有しない表面が平坦な試料の分光反射率と、Nanotips 構造を有する試料の分光反射率の測定結果を示す。Fig.3 にそれぞれの透過率を示す。

分光測定を行った結果、分光スペクトルには多数の干渉縞が現れた。Fig.1 の SEM 画像より GaN Nanotips の高さは 200nm 付近に分布しているため、Fig.2 の分光反射率に現れている干渉縞が発生するためには GaN Nanotips 層は薄過ぎることがわかる。基板に使用されている Al_2O_3 基板の厚みは 300 μm であり、ハロゲンランプのコヒーレンス長よりも十分に厚い。したがって、分光反射率に現れている干渉縞はエッチングされていない GaN 層の表面と裏面によるものである。

GaN Nanotips の反射防止効果について、表面が平坦な試料の反射率は可視域から近赤外域において平均して 23% である。それに対して Nanotips 構造を有する試料の反射率は平均して 12% である。透過率は平坦な試料で平均 73%、Nanotips 構造を有する試料で平均 83% である。これらの測定結果より、Nanotips 構造を有する試料は可視域から近赤外域の透明な広い波長範囲において反射率が低減し透過率が増加する特性を有していることが確認された。さらに Nanotips 構造による反射防止効果の特徴として、波長依存性をほとんど有していないことがわかる。365nm 以下の波長域では GaN のバンドギャップによる光吸収のため、反射率は他の領域よりもさらに低くなっており、特に Nanotips 構造を有する試料においては 0% 近傍まで反射率が低減している。このとき透過率はほぼ 0% である。この領域において GaN Nanotips は反射率も透過率も 0% 近傍になるという非常に興味深い特性を有している。

また、表面が平坦な試料では波長が長くなるにしたがい反射率が低下している。それに対して、GaN Nanotips 構造を有する試料では波長が長くなるにしたがい反射率が増加している。さらに、平坦な試料では 365nm 付近に反射率のピークが存在するが、Nanotips 試料ではそのピークを確認することができなかった。

これらの特異的な GaN Nanotips の特性には、Nanotips 構造による光散乱、GaN Nanotips そのものの屈折率、GaN Nanotips における量子サイズ効果の有無、さらに GaN のバンドギャップによる光吸収などの効果が複雑に関わっている可能性が考えられる。しかし、GaN Nanotips の光学的モデルに関する研究報告は少なく、これらの特性についての議論はほとんどなされていない。

本研究では GaN Nanotips の光学的モデル構築の第一段階として有効媒質近似理論に着目した。有効媒質近似理論は波長に対して 10 分の 1 程度の微小な構造や混合相のある屈折率を有する単一の媒質とみなし、その光学特性を近似的に求める理論である⁴⁵⁾。GaN Nanotips は大気と GaN の混合相であり、高さが数 100nm であることから、近赤外域の波長に対して有効媒質近似による光学モデルを構築することが可能であると考えられる。ただし、有効媒質近似は光散乱、量子サイズ効果が無視できる単純な系においてのみ、混合相の光学特性を評価することが可

能である。

これらのことから、本解析では有効媒質近似が成り立つと考えられる近赤外域の光学特性に注目し、有効媒質近似理論による GaN Nanotips の光学特性のスペクトル再現性を評価し、近赤外域における GaN Nanotips の光学モデルについて検討した。また、GaN Nanotips に対する有効媒質近似の適合範囲の検討を行った。

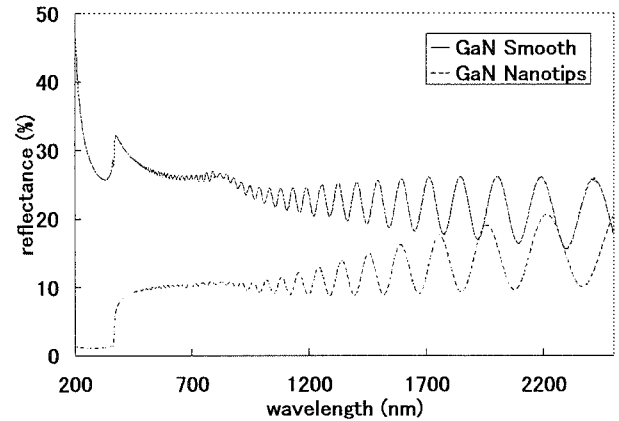


Fig. 2 Reflectance spectra of GaN with and without nanotips structure.

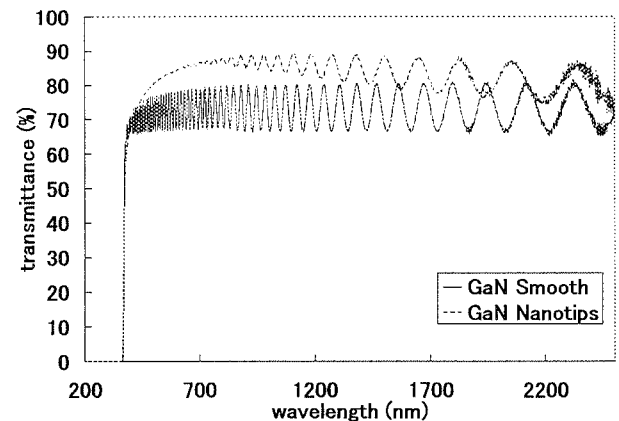


Fig. 3 Transmittance spectra GaN with and without nanotips structure.

3. 解析原理・方法：有効媒質近似

GaN Nanotips は高さ数 100nm、直径数 10nm の構造である。そのため、GaN Nanotips の約 10 倍の近赤外域の光学特性に対して、前に述べた有効媒質近似は十分に成り立つと考えられる⁴⁵⁾。本研究では GaN Nanotips を、有効屈折率を有する単層膜に近似することで、GaN Nanotips の反射スペクトルを再現した。ここでは有効媒質近似について述べる。

誘電体が a と b の 2 相から構成されている場合、この混合相における誘電体 a の体積分率を f_a 、誘電体 b の体積分率を

$f_b=(1-f_a)$ とすると、次に示す Bruggeman の式が成り立つ⁴⁾。

$$f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} + (1 - f_a) \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + 2\epsilon} = 0 \quad (1)$$

ここで ϵ_a 、 ϵ_b はそれぞれ誘電体 a 、 b の誘電率であり、 ϵ は有効媒質の誘電率である。Bruggeman の式ではホスト媒質=有効媒質であり、有効媒質近似 (EMA) と呼ばれている。また、誘電率 ϵ と屈折率 n の関係は、

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (2)$$

である。有効媒質層 (有効媒質近似された GaN Nanotips 層) の屈折率は GaN と大気の屈折率と体積分率を用いて式 (1)、式 (2) より求めることができる。

したがって有効媒質近似では、GaN Nanotips の有効媒質中に占める体積分率 f_{GaN} と各層の膜厚 d をパラメータとして GaN Nanotips 系からの分光特性を理論計算することができる。

GaN Nanotips は Al_2O_3 基板上に成長した GaN をエッチングすることで作製されており、GaN Nanotips のもっとも単純な有効媒質近似モデルとして GaN Nanotips 層を有効的な屈折率と膜厚を有する単層膜に近似する単層膜モデルが考えられる。本研究では Al_2O_3 基板上にエッチングされていない GaN 層があり、その表面に GaN Nanotips による有効媒質単層膜が形成されているモデルを提案した。GaN Nanotips の有効媒質モデルを Fig.4 に示す。

これらより、薄膜系の分光特性計算では Al_2O_3 基板、GaN 層、有効媒質層 (GaN Nanotips と大気の混合層) の 3 層からなる薄膜系を考慮した。この時、 Al_2O_3 基板は評価波長に対して十分に厚いため、 Al_2O_3 基板の表面と裏面での干渉は生じないものとした。本解析では Al_2O_3 基板の表面と裏面間での位相変化を考慮せず、光強度のみの多重反射による基板の裏面反射率を考えた。

薄膜系からの分光特性計算は特性マトリクスを用いて行った。有効媒質層、GaN 層、 Al_2O_3 基板の各層の添え字をそれぞれ 1、2、3 とすると、第 k 層 ($k=1, 2, 3$) の特性マトリクスは、

$$M_k = \begin{vmatrix} \cos \delta_k & i \sin \delta_k / n_k \\ i n_k \sin \delta_k & \cos \delta_k \end{vmatrix} \quad (3)$$

で表される。このとき δ_k は各層の位相差であり、各層の厚みを d_k として、

$$\delta_k = \frac{2\pi n_k d_k}{\lambda} \quad (4)$$

で与えられる量である。今回のモデルにおける特性マトリクスは、

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = M_3 M_2 M_1 \begin{bmatrix} 1 \\ n_3 \end{bmatrix} \quad (5)$$

であり、マトリクスを計算して得られる値 B 、 C を用いて反射率 R は、

$$R = \left(\frac{B-C}{B+C} \right) \left(\frac{B-C}{B+C} \right)^* \quad (6)$$

を計算して求めることができる。このとき、 Al_2O_3 基板の屈折率には次に示す Cornu の分散式を用いた。

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda - \lambda_0} \quad (7)$$

Al_2O_3 の常光線に対して、それぞれの係数は $A=1.74229$ 、 $B=10.27$ 、 $\lambda_0=156.8\text{nm}$ 、波長 λ の単位は nm である⁹⁾。GaN の屈折率は Sellmeier の分散式より、

$$n^2(\lambda) = 1 + A + \frac{\lambda}{\lambda - B} \quad (8)$$

を使用し、それぞれの係数は $A=4.14$ 、 $B=38000$ である⁷⁾。

今回、GaN Nanotips の可視域から近赤外域にかけての測定値を有効媒質近似から求めた分光反射率の計算値と比較することで、有効媒質近似理論による GaN Nanotips のスペクトル再現性を検討した。

まず、GaN Nanotips 構造の約 10 倍の $1700\text{nm} \sim 2500\text{nm}$ の波長域に注目してフィッティングを行い、赤外域での有効媒質近似理論による GaN Nanotips のスペクトル再現性を評価した。次に、 $400\text{nm} \sim 2500\text{nm}$ の波長域を 300nm ずつに分割して各領域でフィッティングを行い、フィッティング誤差を求めることで可視域～近赤外域における有効媒質近似理論のスペクトル再現性を評価した。これらの解析におけるフィッティングパラメータは有効媒質層における GaN の体積分率 f_{GaN} と膜厚 d_1 、GaN 層の膜厚 d_2 の 3 つである。

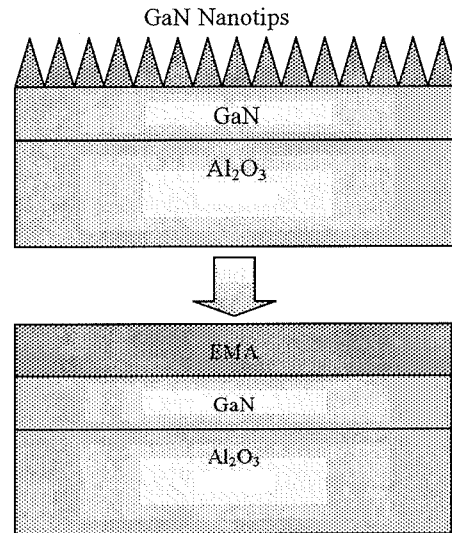


Fig. 4 Effective Medium model of GaN nanotips for mono layer approximation.

4. 解析結果

GaN Nanotips を有効屈折率を有する単層膜に近似し、特性マトリクスを用いて分光反射率を理論計算した。理論計算値を計測値にフィッティングし、各フィッティングパラメータを求めた。さらに、フィッティング精度を検討することで有効媒質近似理論による GaN Nanotips のスペクトル再現性を評価した。

解析において、理論計算値と計測値のフィッティング精度を

表す量として次に示すフィッティング誤差 σ を利用した。

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{M-P-1}} \left\{ \sum_{j=1}^M [\rho_{ex}(\lambda) - \rho_{cal}(\lambda)]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

ここで、 M : データ数、 P : フィッティングパラメータ数、 ρ_{ex} : 計測値、 ρ_{cal} : 理論計算値である。

1700nm~2500nm の波長域でフィッティングした結果を Fig.5 に示す。各フィッティングパラメータについて、有効媒質層における GaN の体積分率は $f_{GaN}=0.26$ 、有効媒質層の膜厚 $d_1=217\text{nm}$ 、GaN 層の膜厚 $d_2=3650\text{nm}$ である。また、フィッティング誤差は $\sigma=1.12$ である。このときのフィッティングパラメータにおいて、解析に考慮していない 1700nm~2500nm 以外の波長域の計算値を Fig.6 に示す。1700nm~2500nm 以外の領域では、有効媒質近似による GaN Nanotips のスペクトル再現性は全く見られなかった。

次に、700nm~2500nm の波長範囲を 300nm ずつの波長領域に分割してフィッティングした場合のフィッティング誤差 σ の変化を Fig.7 に示す。そのときのフィッティングパラメータを Fig.8 に示す。フィッティングを行った結果、赤外域から短波長側へ行くにしたがってフィッティング誤差が増大する結果が得られた。ただし、700nm~400nm の波長領域においては計測値と計算値が大きくずれたため、フィッティングを行うことが不可能であった。また、Fig.8 に示すように、フィッティングを行おうとすると短波長側ほど GaN の体積分率は低くなり、有効媒質層の膜厚は薄くなり、逆に GaN 層の膜厚は厚くなる結果が得られた。このとき各パラメータの波長域全体での値の変化率は、体積分率が 20%、有効媒質層の膜厚が 51%、そして GaN 層の膜厚が 9% である。今回の解析では波長軸においてフィッティング範囲を等分割したが、波数軸で同様の領域を等分割してフィッティングした場合も同様の傾向が得られた。

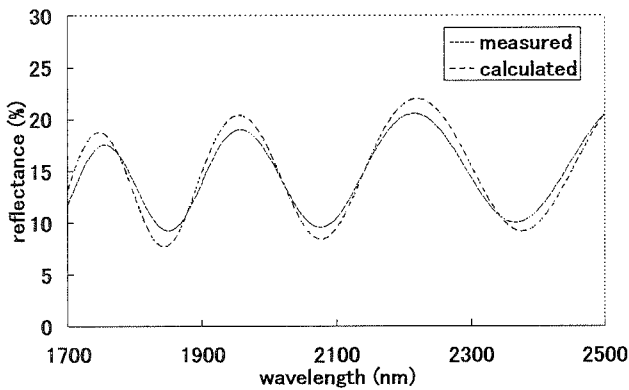


Fig. 5 Result of simulation fitting in the region of 1700nm~2500nm by using EMA.

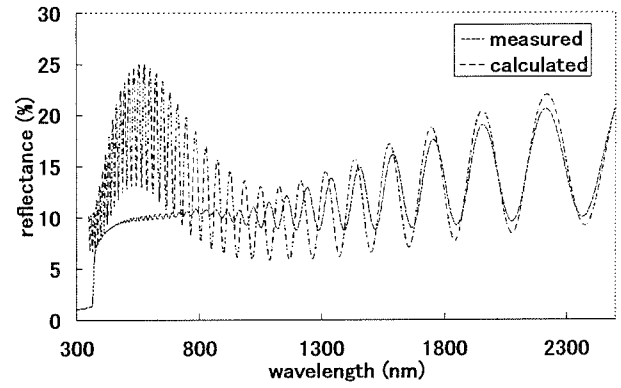


Fig. 6 Result of simulation fitting in the wide range of wavelength best fitted in the region of 1700nm~2500nm.

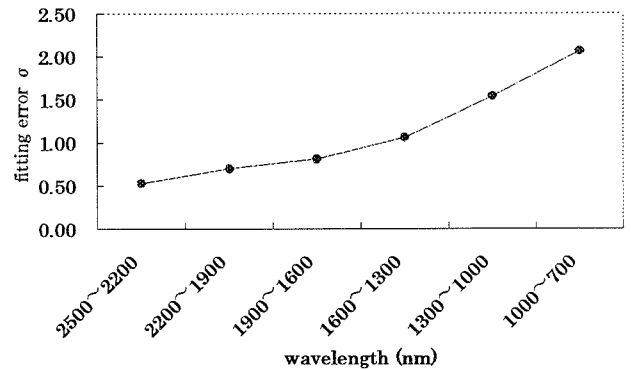


Fig. 7 Fitting error as the result of the simulation fitting using EMA with the fitting wavelength division of 300nm.

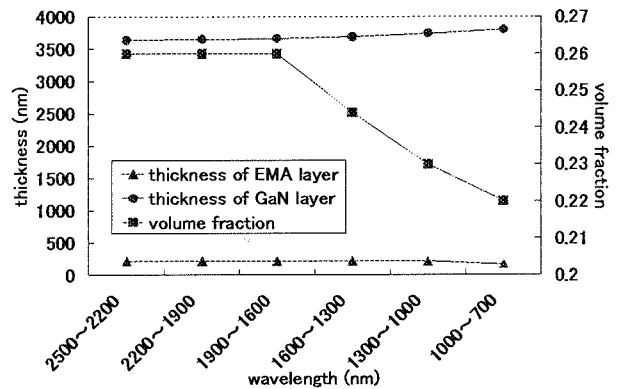


Fig. 8 Best fitted parameters at each division as the result of the simulation fitting using EMA with the wavelength division of 300nm.

5. 考察

本研究では有効媒質近似を用いて GaN Nanotips 層を単層膜に近似することで、有効媒質近似による GaN Nanotips の光学特性の再現性について検討した。

1700nm~2500nm の範囲に注目してフィッティングを行った結果、この時のフィッティング誤差は $\sigma=1.12$ であり、この領域において有効媒質近似理論は GaN Nanotips のスペクトル再現性があることが確認された。また、体積分率が0.26であることから、GaN Nanotips はナノオーダーで見たとき、比較的まばらであると言える。

次に GaN Nanotips の SEM 画像から得た体積分率と、今回の光学的評価により得た体積分率との比較を行う。GaN Nanotips の形状がほぼ円柱であり、その直径を 20nm~30nm に分布していると仮定する³⁾。また、今回用いた GaN Nanotips の密度は約 $4 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ である³⁾。これらの値から GaN Nanotips の体積分率を算出すると 0.12~0.28 という結果が得られる。本解析のフィッティングで得られた体積分率は 0.26 であり、SEM 画像から幾何学的に求められた体積分率の値とほぼ一致している。これらの結果は有効媒質近似理論の GaN Nanotips に対する適合性を裏付ける結果となった。

ただし、Fig.6 に示すように 1700nm~2500nm 以外の領域では計測値と計算値は全く一致しておらず、有効媒質近似によるスペクトル再現性は全く見られない結果となった。1700nm 以下の短波長側でスペクトル再現性が低下することは、単層膜モデル自身の性質によるものが主な原因であると考えられる。単層膜近似は有効媒質層の表面と裏面での位相変化によって反射防止を行うものであり、波長が変化するにつれて薄膜の表面と裏面の位相差も変化することになる。したがって、単層膜で全波長域の反射防止を行うことは不可能である。このような単層膜での干渉そのものによる波長依存性が存在することで、ある領域で GaN Nanotips のスペクトルを再現すると、他の領域においての再現性は低下するものと考えられる。このことは波長域ごとに再現範囲を分割し、各範囲でパラメータをそれぞれ選ぶ必要があることを示している。

次に 400nm~2500nm の波長域を 300nm ずつ分割し、各領域でフィッティングを行い、そのフィッティング誤差を求めた。これにより単層膜の波長依存性を減らすことができる。解析の結果、波長が短くなるにつれて有効媒質近似理論によるスペクトル再現性は低下することがわかった。各フィッティングパラメータは Fig.8 に示すように、短波長側ほど GaN の体積分率は低下し、有効媒質層の膜厚は薄くなる結果が得られた。このときのパラメータの変化について、有効媒質層の膜厚と体積分率が大きく変化している原因は、GaN Nanotips が短波長側で反射率が低下する特性を有しているためであると考えられる。短波長側では Sellmeier の分散により GaN の屈折率が高くなり、赤外域と同様の体積分率では有効媒質層の屈折率も高くなり、結果として GaN Nanotips の反射率を再現することができなくなる。そのため、短波長側で反射率を下げるためには有効媒質層の屈折率を下げる必要があり、GaN の体積分率を低くすることが必要である。また、有効媒質層の膜厚は Fig.6 に現れているように、干渉による大きなうねりの形状を決める。したがって、短波長側でスペクトルを再現するためには、有効媒質層の膜厚を大きく変化させる必要があることがわかる。

以上のように、波長域を細かく分割した場合も単層膜有効媒質近似によるスペクトル再現性は単層膜の波長依存性以上に短波長側ほど低下していることを確認した。このことから短波長側での再現性低下は光散乱による効果が主な原因であると考えられる。有効媒質近似理論には光散乱に関する概念が含まれていない。赤外域では GaN Nanotips よりも波長の方が十分に長く散乱の効果が現れにくい、可視域では波長と GaN Nanotips のサイズが近づき、光散乱の影響が現れ始めることがこの領域でのスペクトル再現性低下の原因であると考えられる。このことから、光散乱を無視した有効媒質理論の可視域での再現性は近赤外域に比べて低下していることを確認した。

また、分光反射率測定の結果より、360nm 以下の紫外域では GaN Nanotips の反射率はほぼ 0%まで低下している。この原因として、紫外域では GaN Nanotips の高さや波長がほぼ同じサイズとなり、さらに GaN のバンドギャップによる光吸収により光散乱と光吸収の影響が同時に現れているためであると考えられる。したがって、可視域~紫外域における GaN Nanotips の光学モデルは光散乱、光吸収等を考慮したものである必要があると考えられる。

以上の解析から、有効媒質近似は 1700nm 以上の波長域において GaN Nanotips のスペクトル再現性を有していることを確認した。しかし、短波長になるにしたがいスペクトル再現性は低下しており、可視域は有効媒質近似の適合範囲外であることを確認した。また、単層膜近似した場合、単層膜の性質上、ある限られた波長範囲のみに適合可能であることを確認した。

6. 結論

GaN Nanotips の可視域から近赤外域にかけての分光反射率を測定し、測定値を有効媒質近似から求めた分光反射率の計算値と比較することで、有効媒質近似理論の GaN Nanotips の光学特性の再現性を検討した。

GaN Nanotips を有効媒質近似した単層膜と仮定することで、近赤外域において有効媒質近似理論による GaN Nanotips の光学特性の再現性を確認し、さらに可視域、紫外域での再現性の低下を確認した。

これらの再現性の低下には光散乱、光吸収による影響が原因であると考えられ、今後は可視域~紫外域においてこれらの効果を考慮した光学モデルの検討を行う。

7. 参考文献

- 1) H. Yoshida, T. Urushido, H. Miyake, and K. Hiramatsu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40 (2001) pp. L1301-L1304.
- 2) H. Yoshida, Y. Terada, H. Miyake and K. Hiramatsu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.41 (2002) pp.L1134-L1136
- 3) H. Yamaji, Y. Terada, H. Yoshida, H. Miyake, K. Hiramatsu and T. Yaguchi, Technical Report of IEICE, ED2003-132, CPM2003-102, LQE2003-50 (2003-10)
- 4) D. E. Aspnes, *Thin Solid Films*, 89, (1982) pp.249-262.

- 5) D. E. Aspnes, Phys. Rev., B 25 (1982) pp.1358-1361.
- 6) M. A. Jeppensen, J. Opt. Soc. Am. 48, 629(1958)
- 7) G. Yu, H. Ishikawa, T. Egawa, T. Soga, J. Watanabe, T. Jimbo, and M. Umeno, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36 (1997) Pt.2, No.8A