



Title	窒化物半導体の極性反転と深紫外光デバイスへの応用
Author(s)	林, 侑介
Citation	日本結晶成長学会誌. 2020, 47(3)
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/91757
rights	©2020 日本結晶成長学会
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

解説

窒化物半導体の極性反転と深紫外光デバイスへの応用

林侑介^{1*}

Polarity Inversion of Nitride Semiconductors and Application to Deep-Ultraviolet Photonic Devices

Yusuke HAYASHI^{1*}

III-nitride semiconductors are promising nonlinear optical crystals due to a wide bandgap energy, a high nonlinear optical constant, enabling broadband operation of nonlinear optical effects such as wavelength conversion and optical modulation in the deep ultraviolet (DUV) wavelength. Integration of nitride-based wavelength conversion with blue laser diodes enables a compact and highly-efficient coherent source in the DUV wavelength. This paper describes the principle of wavelength conversion and nonlinear optical crystals used in the ultraviolet region. Subsequently, focusing on nitride semiconductors as nonlinear optical crystals, polarity inversion methods, evaluation methods, and device applications are described.

1. 背景

GaN, AlN, InN の混晶をベースとする窒化物半導体光源は、可視光から深紫外領域を連続的にカバーするため、照明用光源やブルーレイ記録用光源、車載ヘッドライトへの応用が進んでいる。深紫外領域では AlGaIn を発光層とする発光ダイオード(LED)が UV 硬化や殺菌・浄水用途で商用化されており、近年では殺菌に有効な UV-C 波長(200~280 nm)の研究開発が急速に進んでいる。殺菌のような用途では LED で十分だが、高解像なリソグラフィーやイメージング、レーザーアブレーションといった用途ではコヒーレント光が望ましい。そのような需要のもとで、UV 波長におけるレーザーダイオード(LD)も基礎研究段階で実現され始めている。ただし、商用化されている技術の範囲でコヒーレント深紫外光源を利用するには、エキシマレーザーや YAG レーザーの第 4 次高調波(4HG)、第 5 次高調波(5HG)を利用するのが一般的である。エキシマレーザーは KrF(発光波長 248 nm)や ArF(193 nm)といったガスのパルス放電を利用した光源で、高出力かつ口径の太いビームを出力できる。そのため、マスクを投影して露光するような大規模集積回路(LSI)用途のリソグラフィーや、角膜除去手術で主に用いられる。欠点として、ガス・放電管のメンテナンスが定期的に必要になることに加えて、放電管および放電機構を内包しているため筐体が大型になってしまう点が挙げられる。一方で、ビームスポットを絞る観点からアブレーションやイメージング、分光用途では固体レーザーの第 4 次高調波(4HG)、第 5 次高調波(5HG)が第一候補となる。例えば利得媒質に Nd:YAG 結晶を使用すると基本波長は 1064 nm なので、4HG は 266 nm、5HG は 213 nm となる。欠点として、多段の励起・波長変換過程を経由するため電力変換効率は数%に留まること、空間光学系を用いることから系が大きくなりやすいことが挙げられる。なお、ビーム品質がよく光学系もコンパクトにまとまるファイバレーザーは赤外から可視波長では魅力的だが、深紫外波長ではファイバの劣化が顕著なので選択肢とはなりづらい。以上の結果を踏まえると、既存のアプリケーションにおいて小型かつ高効率なコヒーレント深紫外光源は実用化されていないのが現状である。このような背景から、青色レーザーと集積可能な窒化物半導体による波長変換デバイスは大きなポテンシャルを秘めている。特にウルツ鉱構造の窒化物半導体は *c* 軸方向に III 族極性と N 族極性を有するので(Fig. 1)、極性反転を利用した波長変換デバイスを深紫外領域で実現することができる。本解説ではまず第二次高調波発生(SHG)の原理と紫外領域で使用される非線形光学結晶について概説し、続いて非線形光学結晶としての窒化物半導体にフォーカスして、極性

1 大阪大学大学院基礎工学研究科 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3

1 Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

* Corresponding Author E-mail: hayashi@ee.es.osaka-u.ac.jp

反転方法, 評価方法, デバイス応用について解説する.

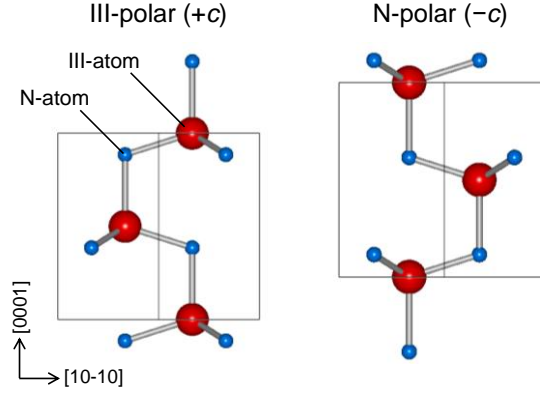


Fig. 1 Polarity of nitride semiconductors.

2. 紫外波長の第二次高調波発生

非線形光学材料による SHG については多くの解説が存在するが¹⁻⁵⁾, ここでは紫外波長にフォーカスして原理を概説する. 材料に光が入射されたとき, 光電界 E に応答する電気分極 P は次のように示される.

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j + \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (i, j, k, l = x, y, z) \quad (1)$$

ここで, ϵ_0 は真空の誘電率, $\chi^{(n)}$ は n 次の電気感受率テンソルである. 電界が非常に強い場合は非線形項による寄与が無視できなくなり, 非線形光学効果が生じる. 電界 $E(t) = E(\omega)e^{-j\omega t} + c.c.$ に応答する 2 次の非線形電気感受率 $\chi_{ijk}^{(2)}$ の項 $P_i^{(2)} = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k$ は次のように示される.

$$P_i^{(2)} = P_i^{(2)}(0) + P_i^{(2)}(2\omega) = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega) E_k^*(\omega) + \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega) E_k(\omega) e^{-j2\omega t} + c.c. \quad (2)$$

ここで, $c.c.$ は複素共役を示す. このようには $P_i^{(2)}$ は周波数がゼロの直流成分 $P_i^{(2)}(0)$ と周波数が 2ω の倍波成分 $P_i^{(2)}(2\omega)$ で構成されることがわかる. 前者を光整流, 後者が第二次高調波発生 (SHG) の効果をそれぞれ表しており, ここでは $P_i^{(2)}(2\omega)$ に注目して話を進める. 添字 j, k を入れ替えても成り立つので, 非線形感受率テンソル $\chi_{ijk}^{(2)}$ は 3×6 の縮約行列で表すことができる. $\chi_{ijk}^{(2)}/2$ の縮約行列表現を非線形光学定数 d_{ij} と定義すると, 非線形分極 $P_i^{(2)}(2\omega)$ は次のように書き下すことができる.

$$\begin{bmatrix} P_x^{(2)}(2\omega) \\ P_y^{(2)}(2\omega) \\ P_z^{(2)}(2\omega) \end{bmatrix} = 2\epsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x(\omega)^2 \\ E_y(\omega)^2 \\ E_z(\omega)^2 \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_z(\omega)E_x(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (3)$$

結晶の対称性に応じて d_{ij} のどの成分が非ゼロになるかが決まり, 反転対称性のない結晶のみが 2 次の非線形光学効果を発現する. ウルツ鉱構造の窒化物半導体は 6mm の結晶点群に属するので, $d_{31} = d_{32}, d_{33}, d_{15} = d_{24}$ が非ゼロ成分となる.

非線形分極を考慮したマクスウェル方程式から, ω 波と 2ω 波の関係式が次のように導かれる.

$$\frac{dE_{2\omega}(y)}{dy} = -i \frac{\omega}{c} \frac{d_{\text{mat}}}{n_{2\omega}} \sqrt{\Gamma} E_{\omega}^2(y) e^{-i\Delta\beta y} \quad (4)$$

$$\Gamma = \left\{ \iint \bar{d}(x, z) \epsilon_{2\omega}(x, z) \epsilon_{\omega}^2(x, z) dx dz \right\}^2 \quad (5)$$

$$\Delta\beta = \beta_{2\omega} - 2\beta_{\omega} = \frac{4\pi}{\lambda_{\omega}} (n_{2\omega} - n_{\omega}) \quad (6)$$

ただし, y は光の伝搬方向, d_{mat} は実効的な 2 次の非線形光学定数, n は屈折率, \bar{d} は正規化非線形光学定数, ϵ は正規化電界分布, λ_{ω} は ω 波の波長である. また, Eq. (3)~(5) の座標系は, 窒化物半導体の c 軸が z 方向と平行になるように選んでいる. 2ω 波への変換による ω 波の減衰を無視できると仮定すると, バルク結晶, 導波路における光出力 $P_{2\omega}$ は次のように示される.

$$P_{2\omega, \text{bulk}}(L) = \frac{2\omega^3}{\pi\epsilon_0 c^4} \frac{(d_{\text{mat}})^2}{n_{2\omega} n_{\omega}} L [P_{\omega}(0)]^2 \left[\text{sinc} \left(\frac{\Delta\beta L}{2} \right) \right]^2 \quad (7)$$

$$P_{2\omega, \text{waveguide}}(L) = \frac{2\omega^2}{\epsilon_0 c^3} \frac{(d_{\text{mat}})^2}{N_{2\omega}(N_\omega)^2 A} L^2 [P_\omega(0)]^2 \left[\text{sinc}\left(\frac{\Delta\beta L}{2}\right) \right]^2 \Gamma \quad (8)$$

ここで、 L は ω 波と 2ω 波の相互作用長、 A は導波路の実効断面積、 N は導波路の等価屈折率とした。 $\Delta\beta = 0$ を位相整合条件と呼ぶ。位相整合のもとでは、出力はバルクでは L に比例し、導波路では L^2 に比例する。しかし、屈折率は分散をもつので特殊な場合を除いて $n_{2\omega}$ と n_ω は一致することはない、 ω 波と 2ω 波が同位相と逆位相を周期的に繰り返す。結果として、相互作用長を伸ばしても sinc 関数の項に制限されて高い出力が望めない。上述の特殊な状態は、バルクでは複屈折位相整合によりを達成することができる。角度位相整合とも呼ばれる手法で、例えば負の一軸性結晶では常屈折率 $n_o >$ 異常屈折率 n_e なので、屈折率楕円体において

$$n_{2\omega}(\theta) = n_{o,\omega} \quad (9)$$

あるいは

$$n_{2\omega}(\theta) = \frac{(n_{o,\omega} + n_\omega(\theta))}{2} \quad (10)$$

となるように光の入射方向が結晶の光学軸となす角度 θ を調整する(正の一軸性結晶では $n_{o,\omega}$ が $n_{e,\omega}$ で置き換えられる)。なお、Eq. (8)を type 1, Eq. (9)を type 2 の位相整合条件と呼ぶ。

しかし、材料によっては常屈折率と異常屈折率の差が小さくて位相整合のウィンドウが存在しないことがある。例えば、 LiNbO_3 (LN)や LiTaO_3 (LT)は常屈折率と異常屈折率の差が小さく、非線形光学定数が優れていてもデバイス応用することができなかった。そこで開発されたのが擬位相整合(quasi phase matching, QPM)と呼ばれる手法である⁶⁾。QPM を実現するにはいくつかの選択肢があり、最も一般的なのは周期極性反転である。LN や LT は強誘電体なので高電界をかけることで極性を反転でき、周期的に非線形光学定数の符号を反転させることで QPM を実現することができる。周期反転ニオブ酸リチウム(periodically poled lithium niobate, PPLN)や周期反転タンタル酸リチウム (periodically poled lithium tantalate, PPLT)が赤外から紫外波長の非線形光学デバイスとして実用化されている。また強誘電体でなくても結晶成長で選択的に極性を制御することができる。使用したい非線形光学定数のテンソル成分の符号が周期 Λ で反転するように極性反転導波路を作製すると、位相整合条件は $\Delta\beta - 2\pi m/\Lambda = 0$ となる。つまり、 ω 波と 2ω 波の等価屈折率差を補償することができる。実効的な非線形光学定数は

$$d_{\text{eff}} = \frac{2}{\pi m} d_{\text{mat}} \sin(\pi m D) \quad (11)$$

で表される。ここで m は QPM の次数、 D は極性反転のデューティ比を指す。QPM 時に Λ はコヒーレンス長 $L_c = \pi/\Delta\beta$ の $2m$ 倍となることからわかるように、微細加工が難しい場合は m を大きくすることで作製を容易にすることができる。ただし、出力は m^{-2} に比例して低下する。QPM を実現する方法の 2 つ目として横モード位相整合を挙げられる。導波路に励起される横モードの等価屈折率はモード分散をもつので、構造を調整することで高次モードの $N_{2\omega}$ と基本モードの N_ω を一致させることができる。次に Eq. (5)における Γ について議論する。これまで紹介した複屈折位相整合では単峰性のビーム同士、QPM では基本モード同士の相互作用だったので Γ について注意を払う必要はなかった。しかし、高次モードが奇モードの場合、 $\epsilon_{2\omega}$ は奇関数で ϵ_ω^2 は偶関数なので Γ は 0 になってしまう。また、高次モードが偶モードの場合でも Γ は低下する。このような問題から、無極性材料を組み合わせることで Γ が 0 になることを回避したり、垂直方向に極性反転させて Γ を維持する方法が提案されている。この手法は、光の伝搬方向に垂直な方向の位相を擬似的に整合させることから、横方向擬位相整合(transverse QPM, TQPM)と呼ばれることがある^{7,8)}。他には、共振器構造で光強度を向上させることで補償するといった方策が取られている。紫外波長の SHG で利用される非線形光学結晶の種類と特性、位相整合条件

Table 1 Comparison of nonlinear optical crystals.

Material	Phase matching	Bandedge wavelength [nm]	d_{ij} ($\lambda = 1.064 \mu\text{m}$) [pm/V]
BBO	Birefringence	185	$d_{22} = 2.2$
CLBO	Birefringence	180	$d_{36} = 0.74$
LiNbO_3	QPM	340	$d_{33} = 25.2$ $d_{31} = 4.4$
LiTaO_3	QPM	316	$d_{33} = 13.8$ $d_{31} = 0.85$
GaN	QPM	365	$d_{33} = -3.8$ $d_{31} = 2.5$ $d_{15} = 2.6$
AlN	QPM	210	$ d_{33} = 3.87$ $ d_{31} = 0.15$

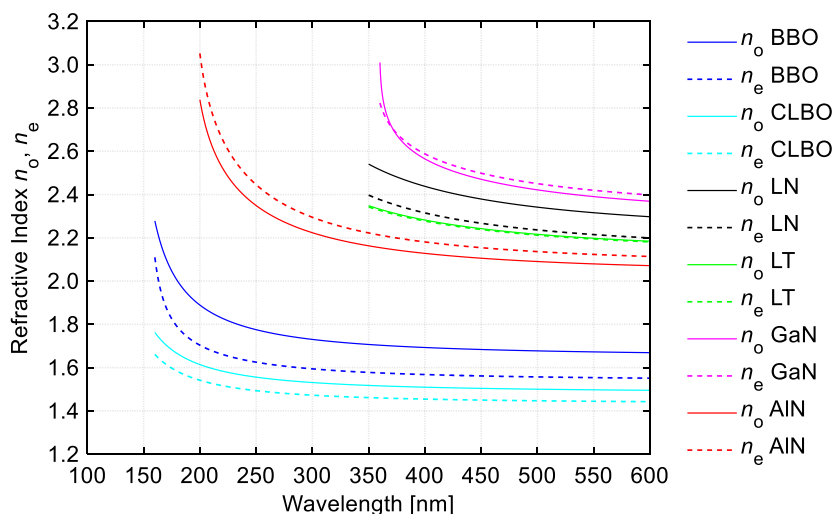


Fig. 2 Wavelength dispersion of refractive indices of nonlinear optical crystal.

の比較を **Table 1** に示す⁹⁻¹²). それぞれの非線形光学結晶について、屈折率の波長分散をプロットした結果を **Fig. 2** に示す¹³⁻¹⁵). β -BaB₂O₄ (barium borate, BBO), CsLiB₆O₁₀ (cesium lithium borate, CLBO) といった結晶はバンドギャップが大きく、複屈折位相整合を取ることができるので、紫外波長の中でも UV-C 波長(200~280 nm)のような短波側で一般的に用いられる。一方で、LiTaO₃ や LiNbO₃ は周期極性反転による QPM を実現できるので、UV-A 波長(315~380 nm)の SHG に利用できる。

3. 非線形光学結晶としての窒化物半導体

紫外波長で透明で高い非線形光学定数をもつ材料として AlN や GaN が注目されている。これらの窒化物半導体は c 軸方向に反転対称性がないことから 2 次の非線形光学効果を発現する。特に AlN はバンド端波長 210 nm, 非線形光学定数 $d_{33} = 3.87$ pm/V といった優れた材料特性のために深紫外領域の波長変換結晶として有望である。熱伝導率が高く、化学的に安定、機械的に高強度な材料である点も魅力的である。ただし、複屈折が小さく、なおかつ強誘電体ではないので、QPM 構造の作製には工夫が必要となる。現状、結晶再成長による周期極性反転構造やウェハ接合による垂直方向極性反転が報告されている。

AlN の UV-C 波長 SHG における現状の課題として、光の損失と QPM に要求される構造精度が挙げられる。光の損失は材料吸収によるものと散乱によるものがある。材料吸収の観点では、AlN のバンド端波長は 210 nm なので UV-C 波長の広い領域で利用できるが、不純物由来の欠陥準位により 230 nm, 265 nm に強い吸収ピークを引き起こすことが知られている。解決策として、C と Si の含有濃度を 10^{17} ~ 10^{18} cm⁻³ 以下にまで低減することで欠陥準位を抑制できることが報告されている^{16,17}。一方で散乱についてはレイリー散乱が支配的である。散乱体として、材料中に含まれる空孔や欠陥、あるいは導波路の表面・側壁ラフネスが考えられる。まず、導波路中に光散乱体が均一に存在する場合、微小な屈折率変動によるレイリー散乱損失は次の式で示される^{18,19}。

$$\alpha = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} \langle (N^2 - \bar{N}^2)^2 \rangle v_c \quad (12)$$

ここで、 λ は伝搬光の波長、 $\langle (N^2 - \bar{N}^2)^2 \rangle$ は二乗等価屈折率の分散、 v_c は相関体積である。このようにレイリー散乱は λ^{-4} に比例するので短波長ほど顕著となる。続いて、表面ラフネスによる散乱損失は、3層導波路モデルにおいて Tien の式で表される²⁰。

$$\alpha = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 \sigma^2 \left[\frac{1 \cos^3 \theta}{2 \sin \theta} \right] \left[t + \frac{2}{p} \right]^{-1} \quad (13)$$

ここで σ はコア-クラッド間のラフネス、 θ は伝搬光がコアからクラッドに入射する角度、 t は導波路厚さ、 $1/p$ はエバネッセント波のクラッドへの侵入長である。 θ が小さいとクラッドへの染み出しが大きくなり、ラフネスと電界の重なりが大きくなるので、損失は向上することがわかる。一方で、側壁ラフネスは、ラフネスの自己相関長を考慮した Payne-Lacey モデルで記述できる^{21,22}。

$$\alpha = \frac{\sigma^2}{\sqrt{2} k_0 d^4 n_1} g \cdot f \cdot s \quad (14)$$

ここで $2d$ は導波路幅、 n_1 はコアの屈折率である。 g は導波路形状、 f は屈折率とラフネスの自己相関長、 s はリッジ導波路

のエッチング深さによって決まる無単位関数である。一般的に、 SiO_2 や InP , Si のような商用化されている導波路材料では、表面ラフネスは成膜技術で制御されるので十分平滑である場合が多く、導波路のエッチングで生じる側壁ラフネスが散乱損失に支配的な影響をもつ。しかし、窒化物半導体で極性反転プロセスを導入すると、成長モホロジーや表面研磨の影響により表面ラフネスが非常に大きくなるのがわかっており、導波路損失が高い要因となっている²³⁻²⁵。また、赤外波長では十分低損失な導波路を実現できていたとしても、伝搬波長が赤外から紫外に向かうにつれて本質的に散乱損失が大きくなってしまふので、より高精度なラフネスの制御が必要とされている。材料中の散乱体としては貫通転位が屈折率散乱体として振る舞うことが示唆されている²⁶。

続いて、QPM に要求される構造精度については、等価屈折率制御のための導波路構造作製精度と周期極性反転の作製精度の 2 つがある。概ね、数ミクロンからサブミクロンの作製精度が要求される。 $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$, $m = 1$ のときの周期極性反転について考えると、等価屈折率の代わりにバルク AlN の異常屈折率を用いた簡易計算において $\Lambda = 1250 \text{ nm}$ となる。現代のリソグラフィ技術的には難しくはないスケールだが、垂直性・平坦性の高いドライエッチングには技術を要することから、要求される構造精度は低いほうが望ましい。そのため、上述したように QPM の次数 m を上げることで構造精度を緩和することが対処策となる。なお、TQPM の場合は、導波路構造の作製精度は QPM と同等だが、 Γ の制御性は膜厚の制御性で決まることになる。

4. 極性反転方法

極性反転方法、あるいは制御方法については既に包括的なレビューが存在するが²⁷⁻²⁹、本稿では特に QPM 構造を作製する観点から 3 つの種類に分類して説明する (Table 2)。なお、窒化物半導体はサファイアや SiC , Si といった異種基板上に成長されることが多いが、深紫外波長で使用することを踏まえて、ここではサファイアに限定して解説する。窒化物半導体の黎明期においては、極性の制御は高品質で平坦な膜を得るために重要な問題であった。よく知られているように、N 極性面にはヒロックが形成されやすく、III 族極性面は平坦に成長しやすい³⁰。そのため、表面モホロジーと極性の関連性について重点的に研究がなされ、様々な極性の制御と評価の手法が編み出されることとなった。基本的に III 族極性面の表面エネルギーは N 極性面よりも低い^{31, 32}、実際には成膜条件によってどちらの極性で成長するかは変化する。有機金属気相成長法(MOVPE)で成長する場合には、アンモニア雰囲気ですファイア表面を窒化させ、その上に低温バッファ層を成膜することで III 族極性面を得ることができる。一方で、低温バッファ層を挟まずに高温で成長すると N 極性面が得られる。原理的には、窒化の過程でまずサファイア上に N 極性 AlN が形成され、その次に形成される $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ が極性反転の効果をもつので低温バッファ層が III 族極性で成長するモデルが報告されている³³。ただし、高温成長すると $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ が分解してしまうので N 極性で成長することになる。この特徴を活かして、結晶再成長による GaN および AlN の QPM 構造の作製が報告されている。まず、窒化処理と低温バッファ層で III 族極性面を形成しておき、N 極性面を形成したい領域のバッファ層をリソグラフィとドライエッチングで除去する。その後、窒化工程を挟んで高温成膜することで、サファイア上には N 極性面、低温バッファ層上には III 族極性面が成膜される。この手法によって極性は十分に制御できるが、極性ごとに成膜レートや表面モホロジーが異なるので、成長面を光学的に平坦にするには化学機械研磨を利用する必要がある。特に N 極性面はエッチングされやすいので本質的に凹凸を避けることが難しい。現状では 10-15 nm の表面ラフネスが達成されているが、光学的には 10 cm^{-1} の散乱損失になると見積もられている^{24, 25}。他にも窒化やバッファ層の有無・実施温度、トリメチルアルミニウム(TMA)のプリフローといった多岐にわたる極性制御方法が報告されている。TMA のプリフローではサファイア表面に Al の 2 原子層が形成されることによって III 族極性面を得ることができる^{34, 35}。最近では TMA に含まれる炭素が重要な役割を果たしているという解釈もなされている³⁶。水素化物気相成長法(HVPE)や分子線成長法(MBE)、パルスレーザー堆積法(PLD)といった MOVPE 以外の成長方法でも、窒化やバッファ層の有無・実施温度あるいは III 族リッチ・N リッチの違いで極性を制御できることが報告されている^{35, 37-40}。

TQPM 構造の作製においては、任意の窒化物膜厚で極性反転したいという需要がある。これを実現する方法として、酸化物(Al_2O_3 , Al_xO_y , SiO_2)、窒化物(Mg_3N_2 , AlN)、酸窒化物($\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Ga}_x\text{O}_y\text{N}_z$)などを極性反転層として利用する手法が報告されている⁴¹⁻⁵²。先に述べたように $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ は N 極性を III 族極性に反転する役割をもつので、意図的に形成できればトリガーとして利用することができる。方法としては、酸素プラズマや UV オゾン処理、大気中放置で AlN 表面を酸化する手法、あるいは成長中に酸素をドーピングする手法が報告されている^{41, 47, 48, 50}。昇華法や液相成長における意図的ではない極性反転領域にも酸素の局在が見られることから、酸素が重要な役目を担っていることは確実だと思われるが^{53, 54}、現段階では $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ の詳しい構造や組成を直接的に観察することが難しく、議論の余地が残っている。第一原理計算の観点では $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ よりも Al_xO_y の方がエネルギー的に安定であるという結果が示唆されている⁵⁵。 Mg_3N_2 は、 GaN 成長中に Mg を過剰にドーピングする、あるいは GaN 上に Mg と N 源を供給することでエピタキシャルに成長する

Table 2 Comparison of polarity inversion methods.

Method	Application	Methods
Surface treatment of sapphire	QPM	Nitridation, insertion of AlN buffer layer, TMA pre-flow, growth condition (III-rich, N-rich)
Insertion of intermediate layer	TQPM	Insertion of oxide (Al_2O_3 , Al_xO_y , SiO_2), nitride (Mg_3N_2), oxynitride ($\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Ga}_x\text{O}_y\text{N}_z$)
Wafer bonding	TQPM	Annealing, plasma activation

44-46, 51). $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ではN極性からIII族極性への極性反転しか実現できないが、 Mg_3N_2 ではGa極性からN極性、またその逆方向の極性反転が可能である点が大きく異なる。第一原理計算に基づいた解釈として、Mg濃度がある閾値を超えるとMg終端N極性GaNはMg終端Ga極性GaNよりも安定なので極性反転が生じると考えられている⁵⁶⁾。ただし、N極性からGa極性への極性反転については原理は十分解明されていない。デバイス応用する際には、極性反転界面の制御性・均一性、極性反転層のバンドギャップといった点についても着目する必要がある。結晶成長以外のアプローチでは、ウェハ接合による極性反転が報告されている。MEMSの封止や裏面照射型CMOSセンサ、SOIウェハの作製に使用されている技術で、接合したい表面を化学的に活性化させて重ね合わせることで強固な原子的結合を得ることができる。高温アニールやプラズマ活性化により表面を活性化させ、極性が対向するようなウェハ接合することで極性反転構造が実現されている^{57, 58)}。結晶成長に加えてウェハ接合工程と接合後の基板剥離が必要となるのでコストはかかるが、膜厚や結晶性を把握した上で構造を作れる点が利点となる。ウェハ接合の特徴として、接合界面になだらかなアモルファス状の中間層が生成されてしまうので、アニール処理などによって結晶化させ光学損失を抑制する工夫が必要となる。

5. 窒化物半導体における極性の評価

極性判定方法は大きく分けると結晶表面と結晶内部の情報を調べる手法の2つに分類できる⁵⁹⁾。前者にはアルカリ水溶液エッチングや反射高速電子線回折(RHEED)、後者には、高分解能透過型電子顕微鏡法(HRTEM)、高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法(HAADF-STEM)、収束電子回折(CBED)、フリーデルペアの暗視野(DF)コントラスト比較、X線異常散乱などがある(Table 3)。最も簡易な手法であるアルカリ水溶液エッチングは、III族極性とN極性でエッチングレートが異なることを利用して極性を判定する。KOHのようなアルカリ水溶液中の窒化物半導体(III)Nは次のような反応式に基づいてエッチングされる。



ここでKOHは触媒として働く。III族極性面ではN終端面においてダングリングボンドが3つなので水溶液中の OH^- イオンが反発して反応が進みにくいが、N族極性面のN終端面ではダングリングボンドが1つなのでIII族原子と OH^- イオンの反応が速やかに進むと解釈されている⁶⁰⁾。エッチング後に各種顕微鏡で表面状態を観察することによって極性を判定することができる。アルカリ水溶液エッチングは破壊測定だが、RHEEDは非破壊で表面状態を測定可能な手法である。試料表面に対して極浅い角度で電子線を入射させることで表面モロロジーや表面再構成を測定することができる。MBEやPLDのような高真空チャンバー内に設置することで*in situ*モニタリングが可能なので、成長過程での様子も測定できる。窒化物半導体の表面再構成は表面極性、温度、III族リッチ/Nリッチによって変化するので、予め調べられているRHEEDパターンに照らし合わせて極性を判断することになる^{61, 62)}。RHEEDは表面状態に敏感なので表面平坦性や自然酸化膜といった極性以外の情報も反映される点には注意を要する。結晶内部の情報を調べるには、電子線やX線による結晶内部の回折情報が有用である。HRTEM、HAADF-STEMはいずれも高解像度のTEM観察により原子配列を観察するので、直接的に極性を判断することができる^{33, 63)}。HAADF-STEMでは高角度に散乱された電子を環状検出器で集めて描像するので、HRTEMよりも動力的回折効果が弱くなる。そのため、膜厚の変化に対するコントラストの変化が小さいので原子像観察にしばしば用いられる。一方で、CBEDとフリーデルペアのDFコントラスト比較は動力的回折効果を極性判定に利用した方法である。ここでフリーデルペアとは $|F(\text{HKIL})|^2$ と $|F(-H-KI-L)|^2$ の組み合わせを指し、 $F(\text{HKIL})$ はミラー指数HKILについての構造因子を表す。電子回折では物質との相互作用が大きいので多重散乱の効果を考慮する必要があり、これを動力的回折理論と呼ぶ。多重散乱の結果としてIII族極性面方向とN極性面方向では散乱のされ方が異なる。この結果としてフリーデル則の破れ $|F(\text{HKIL})|^2 \neq |F(-H-KI-L)|^2$ が生じるので、フリーデルペアについてCBEDの回折ディスクパターンやDF像の回折コントラストを比較すれば極性を判定することができる^{41, 45, 47, 64, 65)}。CBEDは円錐的に収束させたビームを照射して表れるディスク状の回折パターンを解析する手法で、実験結果をシミュレーションと比較することで極性を判定することができる。通常のTEM観察でもフリーデル則の破れは起こるので、フリーデルペアのDF像のコントラストを比較するのみで極性を判定できる。ただし、CBEDは回折ディスクパターンの

Table 3 Comparison of polarity determination methods.

Method	Measurement type	Mechanism	Destructive or non-destructive
Alkali aq. etching	Surface	With or without etching	Destructive
RHEED	Surface	Surface reconstruction	Non-destructive
HRTEM/ HAADF-STEM	Inside	Atomic arrangement	Destructive
CBED	Inside	Diffraction disc pattern	Destructive
Contrast comparison of DF of Friedel's pair	Inside	Diffraction contrast of Friedel's pair	Destructive
X-ray anomalous dispersion	Inside	X-ray diffraction at absorption edge	Non-destructive

2 次元的な模様を利用できるので絶対的に極性を判定できるのに対して、DF 像のコントラスト差は相対的な比較なので判定がやや難しい。そのため、他の極性判定方法と併用したり、TEM 試料厚変化によるコントラスト振動なども含めて判断する必要がある。

電子線回折は試料を数百 nm に薄片化する必要があるのに対して、X 線回折(XRD)は侵入長が数 μm になるので非破壊で測定を行うことができる。X 線異常分散は、K 殻や L 殻に存在する X 線吸収端近傍では原子散乱因子が異常分散を示す現象である。この時、原子散乱因子は複素数として振る舞うのでフリーデル則が成り立たなくなり、III 族極性と N 極性で回折強度が異なる。例として回折ベクトル $g = 0002$ と $000 - 2$ の回折強度は次のように示される。

$$|F(0002)|^2 = 4\{(f_{\text{III}} + f'_{\text{III}} - f''_{\text{N}})^2 + (f_{\text{N}} + f'_{\text{N}} + f''_{\text{III}})^2\} \quad (16)$$

$$|F(000 - 2)|^2 = 4\{(f_{\text{III}} + f'_{\text{III}} + f''_{\text{N}})^2 + (f_{\text{N}} + f'_{\text{N}} - f''_{\text{III}})^2\} \quad (17)$$

ここで f は原子散乱因子、 f' と f'' は異常分散がある時の実部と虚部の補正項である。X 線回折で使用される波長領域では窒素の異常分散の効果は小さいので、III 族元素の K 吸収端、L 吸収端での異常分散を利用する^{66, 67)}。研究室レベルの XRD 設備ではビームスポットが $100 \mu\text{m} \sim 1 \text{ mm}$ 程度なので微細な極性反転を観察することは難しいが、大型放射光施設で利用できる高輝度 X 線をフレネルゾーンプレートで集光すれば 100 nm 程度のビームスポットを実現できる⁶⁸⁾。今回取り上げた方法以外にも、ケルビンプローブフォース顕微鏡(KFM)、圧電応答力顕微鏡(PFM)、走査型トンネル顕微鏡(STM)、X 線光電子分光法(XPS)、同軸型直衝突イオン散乱分光法(CAICISS)、顕微ラマン分光法といった様々な手法で極性の判定が行われている。

6. 極性反転を利用した SHG デバイス

最後に極性反転を利用した SHG デバイスについて述べる(Table 4)。極性反転構造の作製が難しいことに加えて、光学的な散乱損失を十分抑制する必要があるため、その報告例は多くない。最初の GaN QPM デバイスは Chowdhury らによって 2003 年に報告された⁶⁹⁾。サファイア上に薄層の AlN バッファを成膜することで III 族極性層を形成しておき、リソグラフィとエッチングで N 極性層用にサファイアを周期的に露出させ、GaN を $4 \mu\text{m}$ 成長することで Ga 極性層と N 極性層を同時に成長している。スラブ導波路にレンズ光学系で集光し、基本波長 1659 nm で SHG 動作を達成している。Brown らは、高出力動作を目指して $500 \mu\text{m}$ 厚の周期極性反転 GaN バルクを作製する技術を開発し、基本波長 1612 nm で SHG 動作に成功している⁷⁰⁾。N 極性 GaN 自立基板上にリソグラフィとリフトオフで Ti ストライプマスクを形成した後で、III 族極性用に低温 AlN バッファ層を成膜しておき、Ti マスクを除去した後で Ga 極性層と N 極性層を同時成長している。MOVPE で極性反転のシードを形成しておき、その後 HVPE で高速成長することでバルク結晶を実現している。バルク型の利点として、ビームスポットを研磨後の表面凹凸から遠ざけられるので光学損失を抑制できることが挙げられる。一方で課題は、Ga 極性層の成長中に不純物取り込みの不均一性が存在し、屈折率の不均一性に繋がってしまうことが報告されている。AlN 系では、Alden らが可視光から紫外光への SHG 動作を 2019 年に達成している²⁴⁾。低温 AlN バッファを使用した極性反転構造をサファイア上に作製し、 500 nm 厚、 $4 \mu\text{m}$ 幅の導波路を作製している。動作波長が短波になると微細な周期極性反転構造を作製するのが難しいので、周期 $10 \mu\text{m}$ に対して 3 次、5 次の QPM を使用している。また、前述したように成長面の研磨後の表面ラフネスが 10 nm 程度あり、高い変換効率を得るにはこのボトルネックを解消する必要がある。周期極性反転の微細加工も含めてデバイスの作り込みを進めれば深紫外波長での動作も見込まれる。AlN TQPM ではウェハ接合による極性反転構造の作製と SHG 動作が Yamaguchi らによって報告されている⁷¹⁾。サファイア上と Si 上に成膜した Al 極性 AlN を表面活性化接合し、Si 基板を化学エッチングで除去した後で導波路構造を形成している。導波路幅 $1 \mu\text{m}$ 、膜厚 278 nm で基本波 810 nm の TM₀₀ モードと SH 波 405 nm の TM₀₁ モードが横モード位相整合するように設計されており、実際には基本波長 875 nm で SHG 動作に成功している。なお、TM は transverse magnetic の略で、磁界ベクトルが入射面に垂直な電磁界モードを指す(Eq. (3)~(5)の座標系だと x 方向に磁界が存在する)。窒化物半導体では d_{33} を利用するために TM モードが選択されることが多い。また、添字は導波路断面に存在するモードの節の数を表し、01 であれば x 方向の節が 0 個、 z 方向の節の数が 1 個であることを示している。

QPM, TQPM 以外に高出力な SHG 出力を得る方法として、フォトニック結晶やリング共振器のような共振器構造を利用した方法が報告されている⁷²⁻⁷⁵⁾。これらの構造では共振器内に強い光閉じ込めができるので非線形光学効果を発生させやすい。特に横モード位相整合を満たした AlN リング共振器では、基本波長 1590 nm で変換効率 $17000 \text{ \%}/\text{W}$ が報告されている⁷²⁾。また、導波路の側壁ラフネスを十分低下することによりレイリー散乱が顕著な短波での光学損失を低減で

Table 4 Comparison of SHG devices using polarity inversion structure.

QPM type	Author (Year)	Polarity inversion method	Fundamental wavelength	Ref.
GaN QPM	Chowdhury <i>et al.</i> (2003)	AlN buffer on sapphire	1659 nm	69)
GaN QPM	Brown <i>et al.</i> (2016)	AlN buffer on N-polar GaN sub.	1612 nm	70)
AlN QPM	Alden <i>et al.</i> (2019)	AlN buffer on sapphire	688 nm	24)
AlN TQPM	Yamaguchi <i>et al.</i> (2019)	Wafer bonding	875 nm	71)

きており、波長 455 nm で ~ 3.5 dB/cm、波長 390 nm で ~ 8 dB/cm を実現している⁷⁶⁾。これらのリング共振器で横モード位相整合を実現するには TM₀₀ モードと TM₂₀ モードのような組み合わせになるので、 Γ は低い値に制限されてしまう。したがって、極性反転構造の導入により QPM や TQPM を実現できれば、さらなる変換効率の向上が期待できる^{77,78)}。

7. まとめ

本稿では、窒化物半導体の新たなアプリケーションとして非線形光学効果に注目し、極性反転による SHG デバイスへの応用について解説した。結晶成長において極性の反転や制御は古くから取り組まれてきた課題であるが、様々な手法が編み出されてきた一方で、原子レベルでどのように極性反転が進んでいるかについてはまだ議論の余地がある。これまでに蓄積されてきた極性の反転技術と評価手法を駆使してデバイスに適した極性反転構造を作製することができれば、紫外波長における SHG デバイスの特性向上に貢献することができる。強誘電体と比較すると窒化物半導体の極性反転技術はまだハードルが高いものの、結晶成長技術の成熟と普及によってこれを克服できれば、非線形光学を始めとするフォトニクス分野への展開が期待できる。

8. 参考文献

- 1) A. Yariv and P. Yeh, *Photonics: optical electronics in modern communications (the oxford series in electrical and computer engineering)*: Oxford University Press, Inc., 2006.
- 2) P. Günter, *Nonlinear optical effects and materials vol. 72*: Springer, 2012.
- 3) 近藤高志, 伊藤良一: 応用物理, **61** (1992) 910.
- 4) 黒田和男: 光学, **38** (2009) 408.
- 5) 吉村政志, 森勇介: *J. Plasma Fusion Res.*, **85** (2009) 239.
- 6) M. M. Fejer, G. Magel, D. H. Jundt, and R. L. Byer: *IEEE J. Quantum Electron.*, **28** (1992) 2631.
- 7) H. Ito and H. Inaba: *Optics Lett.*, **2** (1978) 139.
- 8) W. Wirges, S. Yilmaz, W. Brinker, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, M. Jäger, G. Stegeman, M. Ahlheim, M. Stähelin, and B. Zysset: *Applied physics letters*, **70** (1997) 3347.
- 9) I. Shoji, T. Kondo, and R. Ito: *Optical Quantum Electron.*, **34** (2002) 797.
- 10) I. Shoji, H. Nakamura, R. Ito, T. Kondo, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki: *J. Opt. Soc. Am. B* **18** (2001) 302.
- 11) Y. Fujii, S. Yoshida, S. Misawa, S. Maekawa, and T. Sakudo: *Appl. Phys. Lett.*, **31** (1977) 815.
- 12) M. Abe, H. Sato, I. Shoji, J. Suda, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Kondo: *J. Opt. Soc. Am. B*, **27** (2010) 2026.
- 13) R. Goldhahn: *Acta Phys. Pol. A*, **2** (2003) 123.
- 14) T. Sasaki, Y. Mori, and M. Yoshimura: *Opt. Mater.*, **23** (2003) 343.
- 15) S. Nuki, D. Gunji, I. Shoji, T. Fukui, and Y. Furukawa: *Proc. in Nonlinear Opt.*, (2013) NW4A. 28.
- 16) B. E. Gaddy, Z. Bryan, I. Bryan, J. Xie, R. Dalmau, B. Moody, Y. Kumagai, T. Nagashima, Y. Kubota, and T. Kinoshita: *Appl. Phys. Lett.*, **104** (2014) 202106.
- 17) R. Collazo, J. Xie, B. E. Gaddy, Z. Bryan, R. Kirste, M. Hoffmann, R. Dalmau, B. Moody, Y. Kumagai, and T. Nagashima: *Appl. Phys. Lett.*, **100** (2012) 191914.
- 18) R. Olshansky: *Reviews of Modern Physics*, **51** (1979) 341.
- 19) P. Ferrand and R. Romestain: *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 3535.
- 20) P. K. Tien: *Appl. Opt.*, **10** (1971) 2395.
- 21) F. Payne and J. Lacey: *Opt. Quantum Electron.*, **26** (1994) 977.
- 22) K. P. Yap, A. Delâge, J. Lapointe, B. Lamontagne, J. H. Schmid, P. Waldron, B. A. Syrett, and S. Janz: *J. Lightwave Technol.*, **27** (2009) 3999.
- 23) J. Wright, C. Moe, A. V. Sampath, G. A. Garrett, and M. Wraback: *Phys. Status Solidi C*, **8** (2011) 2331.
- 24) D. Alden, T. Troha, R. Kirste, S. Mita, Q. Guo, A. Hoffmann, M. Zgonik, R. Collazo, and Z. Sitar: *Appl. Phys. Lett.*, **114** (2019) 103504.
- 25) D. Alden, W. Guo, R. Kirste, F. Kaess, I. Bryan, T. Troha, A. Bagal, P. Reddy, L. H. Hernandez-Balderrama, and A. Franke: *Appl. Phys. Lett.*, **108** (2016) 261106.
- 26) Z. Liau, R. Aggarwal, P. Maki, R. Molnar, J. Walpole, R. Williamson, and I. Melngailis: *Appl. Phys. Lett.*, **69**

- (1996) 1665.
- 27) E. Hellman: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., **3** (1998) 1.
 - 28) M. Sumiya and S. Fuke: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., **9** (2004) 1.
 - 29) J. Zuniga-Perez, V. Consonni, L. Lymperakis, X. Kong, A. Trampert, S. Fernandez-Garrido, O. Brandt, H. Renevier, S. Keller, and K. Hestroffer: Appl. Phys. Rev., **3** (2016) 041303.
 - 30) S. Keller, N. Fichtenbaum, F. Wu, D. Brown, A. Rosales, S. DenBaars, J. Speck, and U. Mishra: J. Appl. Phys., **102** (2007) 083546.
 - 31) C. E. Dreyer, A. Janotti, and C. G. Van de Walle: Phys. Rev. B, **89** (2014) 081305.
 - 32) D. Holec and P. H. Mayrhofer: Scr. Mater., **67** (2012) 760.
 - 33) S. Mohn, N. Stolyarchuk, T. Markurt, R. Kirste, M. P. Hoffmann, R. Collazo, A. Courville, R. Di Felice, Z. Sitar, and P. Vennéguès: Phys. Rev. Appl., **5** (2016) 054004.
 - 34) D. Lim, K. Xu, S. Arima, A. Yoshikawa, and K. Takahashi: J. Appl. Phys., **91** (2002) 6461.
 - 35) A. Yoshikawa and K. Xu: Opt. Mater., **23** (2003) 7.
 - 36) H. Sun, F. Wu, Y. J. Park, T. Al Tahtamouni, K.-H. Li, N. Alfaraj, T. Detchprohm, R. D. Dupuis, and X. Li: Appl. Phys. Lett., **110** (2017) 192106.
 - 37) M. Stutzmann, O. Ambacher, M. Eickhoff, U. Karrer, A. Lima Pimenta, R. Neuberger, J. Schalwig, R. Dimitrov, P. Schuck, and R. Grober: Phys. Status Solidi B, **228** (2001) 505.
 - 38) R. Miyagawa, S. Yang, H. Miyake, K. Hiramatsu, T. Kuwahara, M. Mitsuhashi, and N. Kuwano: Appl. Phys. Express, **5** (2012) 025501.
 - 39) J. Ohta, H. Fujioka, M. Oshima, K. Fujiwara, and A. Ishii: Appl. Phys. Lett., **83** (2003) 3075.
 - 40) R. Katayama and K. Onabe: Phys. E, **32** (2006) 245.
 - 41) M. H. Wong, F. Wu, J. S. Speck, and U. K. Mishra: J. Appl. Phys., **108** (2010) 123710.
 - 42) E. Milyutin, S. Harada, D. Martin, J. Carlin, N. Grandjean, V. Savu, O. Vaszquez-Mena, J. Brugger, and P. Muralt: J. Vac. Sci. Technol. B, **28** (2010) L61.
 - 43) M. Suzuki, T. Yanagitani, and H. Odagawa: Appl. Phys. Lett., **104** (2014) 172905.
 - 44) V. Ramachandran, R. Feenstra, W. Sarney, L. Salamanca-Riba, J. Northrup, L. Romano, and D. Greve: Appl. Phys. Lett., **75** (1999) 808.
 - 45) N. Grandjean, A. Dussaigne, S. Pezzagna, and P. Vennéguès: J. Cryst. Growth, **251** (2003) 460.
 - 46) A. Hosalli, D. Van Den Broeck, D. Bharrat, N. El-Masry, and S. Bedair: Appl. Phys. Lett., **103** (2013) 231108.
 - 47) A. Concordel, G. Jacopin, B. Gayral, N. Garro, A. Cros, J.-L. Rouvière, and B. Daudin: Appl. Phys. Lett., **114** (2019) 172101.
 - 48) T. Kinoshita, H. Yanagi, and S.-i. Inoue: J. Cryst. Growth, **386** (2014) 76.
 - 49) J. K. Hite, N. Y. Garces, R. Goswami, M. A. Mastro, F. J. Kub, and C. R. Eddy Jr: Appl. Phys. Express, **7** (2014) 025502.
 - 50) N. Stolyarchuk, T. Markurt, A. Courville, K. March, J. Zúñiga-Pérez, P. Vennéguès, and M. Albrecht: Sci. Rep., **8** (2018) 1.
 - 51) M. H. Wong, F. Wu, T. E. Mates, J. S. Speck, and U. K. Mishra: J. Appl. Phys., **104** (2008) 093710.
 - 52) J. Hite, N. Bassim, M. Twigg, M. Mastro, F. Kub, and C. Eddy Jr: J. Cryst. Growth, **332** (2011) 43.
 - 53) M. Adachi, M. Takasugi, M. Sugiyama, J. Iida, A. Tanaka, and H. Fukuyama: Phys. Status Solidi B, **252** (2015) 743.
 - 54) K. Shigetoh, K. Horibuchi, and D. Nakamura: J. Cryst. Growth, **478** (2017) 33.
 - 55) T. Akiyama, M. Uchino, K. Nakamura, T. Ito, S. Xiao, and H. Miyake: Jpn. J. Appl. Phys., **58** (2019) SCCB30.
 - 56) J. E. Northrup: Appl. Phys. Lett., **82** (2003) 2278.
 - 57) Y. Hayashi, R. Katayama, T. Akiyama, T. Ito, and H. Miyake: Appl. Phys. Express, **11** (2018) 031003.
 - 58) S. Bao, K. Lee, G. Chong, E. Fitzgerald, and C. Tan: ECS J. Solid State Sci. Technol., **4** (2015) P200.
 - 59) 桑野範之, 見立壽継: 電子顕微鏡, **37** (2002) 194.
 - 60) D. Li, M. Sumiya, S. Fuke, D. Yang, D. Que, Y. Suzuki, and Y. Fukuda: J. Appl. Phys., **90** (2001)
 - 61) A. Smith, d. R. Feenstra, D. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer, and J. Northrup: Appl. Phys. Lett., **72** (1998) 2114.
 - 62) A. Smith, V. Ramachandran, R. Feenstra, D. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer, and J. Northrup: J. Vac. Sci. Technol. A, **16** (1998) 1641.
 - 63) E. Sarigiannidou, E. Monroy, N. Gogneau, G. Radtke, P. Bayle-Guillemaud, E. Bellet-Amalric, B. Daudin, and

- J. Rouviere: *Semicond. Sci. Technol.*, **21** (2006) 612.
- 64) J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, Q. Paduano, and D. Weyburne: *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 2811.
- 65) T. Narita, N. Ikarashi, K. Tomita, K. Kataoka, and T. Kachi: *J. Appl. Phys.*, **124** (2018) 165706.
- 66) K. Hestroffer, C. Leclere, C. Bougerol, H. Renevier, and B. Daudin: *Phys. Rev. B*, **84** (2011) 245302.
- 67) C. T. Shelton, E. Sachet, E. A. Paisley, M. P. Hoffmann, J. Rajan, R. Collazo, Z. Sitar, and J.-P. Maria: *J. Appl. Phys.*, **115** (2014) 044912.
- 68) Y. Imai, K. Sumitani, and S. Kimura: *AIP Conf. Proc.*, **2054** (2019) 050004.
- 69) A. Chowdhury, H. M. Ng, M. Bhardwaj, and N. G. Weimann: *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 1077.
- 70) C. G. Brown, S. R. Bowman, J. K. Hite, J. A. Freitas, F. J. Kub, C. R. Eddy Jr, I. Vurgaftman, J. R. Meyer, J. H. Leach, and K. Udmary: *Nonlinear Frequency Generation and Conversion: Materials, Devices, and Applications XV*, **9731** (2016) 97310E.
- 71) S. Yamaguchi, A. Yamauchi, T. Onodera, M. Uemukai, Y. Hayashi, H. Miyake, T. Hikosaka, N. Shinya, K. Shiomi, Y. Fujiwara, and R. Katayama: *13th International Conference on Nitride Semiconductors 2019 (ICNS-13)*, (2019) D01.06.
- 72) A. W. Bruch, X. Liu, X. Guo, J. B. Surya, Z. Gong, L. Zhang, J. Wang, J. Yan, and H. X. Tang: *Appl. Phys. Lett.*, **113** (2018) 131102.
- 73) M. S. Mohamed, A. Simbula, J.-F. Carlin, M. Minkov, D. Gerace, V. Savona, N. Grandjean, M. Galli, and R. Houdré: *APL Photon.*, **2** (2017) 031301.
- 74) Y. Zeng, I. Roland, X. Checoury, Z. Han, M. El Kurdi, S. Sauvage, B. Gayral, C. Brimont, T. Guillet, and M. Mexis: *Appl. Phys. Lett.*, **106** (2015) 081105.
- 75) C. Xiong, W. Pernice, K. K. Ryu, C. Schuck, K. Y. Fong, T. Palacios, and H. X. Tang: *Opt. Express*, **19** (2011) 10462.
- 76) X. Liu, A. W. Bruch, Z. Gong, J. Lu, J. B. Surya, L. Zhang, J. Wang, J. Yan, and H. X. Tang: *Optica*, **5** (2018) 1279.
- 77) J. Lu, J. B. Surya, X. Liu, A. W. Bruch, Z. Gong, Y. Xu, and H. X. Tang: *Optica*, **6** (2019) 1455.
- 78) J.-Y. Chen, Z.-H. Ma, Y. M. Sua, Z. Li, C. Tang, and Y.-P. Huang: *Optica*, **6** (2019) 1244.

(2020年8月28日受理)