

機関番号：12102

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18069001

研究課題名（和文） III 族窒化物半導体の点欠陥と発光ダイナミックスの研究

研究課題名（英文） Study of point defects and light-emitting dynamics in group-III nitride semiconductors

研究代表者

上殿 明良 (UEDONO AKIRA)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授

研究者番号：20213374

研究成果の概要（和文）：

陽電子消滅と高精度時間分解 PL 測定により、(AlGaIn)N の発光効率を支配する輻射・非輻射再結合寿命と点欠陥との相関を明らかにした。また、第一原理計算を用いて各種欠陥の原子・電子構造や表面・界面のバンド構造等について知見を得た。

研究成果の概要（英文）：

We studied relationships between nonradiative recombination lifetimes and point defects in (AlGaIn)N by means of positron annihilation and time-resolved photoluminescence techniques; such recombination centers govern optical properties of the materials. We also used the first-principle calculation to study configuration and electric properties of point defects and band structures at the surface and in the interfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	24,500,000	0	24,500,000
2007 年度	15,900,000	0	15,900,000
2008 年度	14,200,000	0	14,200,000
2009 年度	11,733,250	0	11,733,250
2010 年度	5,300,000	0	5,300,000
総計	71,633,250	0	71,633,250

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：III 族窒化物半導体, 点欠陥, 発光ダイナミックス

1. 研究開始当初の背景

InN のバンドギャップが約 0.6eV 程度であることが明らかになり、III 族窒化物半導体 (AlGaInN) は、紫外線から可視光・光通信波長を覆い近赤外線までの広範囲な波長範囲で動作する光エレクトロニクス材料として期待されるようになった。しかし、AlN を含む (AlGa)N 混晶の刃状転位密度は極めて高く、また InGa_xN_{1-x} 混晶の結晶成長温度は低く、かつ解離圧の高い窒素を構成元素に含むことから多くの欠陥（特に点欠陥）が存在す

る。

2. 研究の目的

陽電子消滅と高精度時間分解 PL 測定法等の光学特性評価により、輻射・非輻射再結合寿命を定量化し、非輻射再結合中心である点欠陥（空孔型欠陥や格子間型欠陥）および構造欠陥の密度・種類との相関を明らかにする。また、第一原理計算により、点欠陥と不純物近傍の原子・電子構造、混晶モル分率の差によるバンドギャップの変化、自発分極、表

面・界面のバンド構造等について検討する。

3. 研究の方法

陽電子は電子の反物質で、物質中に入射すると電子と対消滅し、主に2本の γ 線を放出する。陽電子と電子が静止している場合は、 γ 線のエネルギーは $E=mc^2$ により約511 keV（消滅 γ 線）となる。消滅前に電子が運動量を持つ場合、 γ 線のエネルギーはドップラー効果により511 keVからシフトする。よって、消滅 γ 線のエネルギー分布を測定すれば、消滅相手の電子運動量分布が決定できる。一方、陽電子はイオン核から反発力を受けるため、空孔型欠陥に捕獲される可能性がある。空孔型欠陥中の電子運動量分布はバルクのそれとは異なるため、消滅 γ 線のドップラー拡がりを測定すれば、陽電子が欠陥に捕獲されたことが分かる。また、欠陥中での電子密度は低いので、陽電子が欠陥に捕獲されるとその寿命は長くなる。よって、寿命測定によっても、空孔型欠陥を検出することができる。単色かつ低速の陽電子打ち込みエネルギーを変化させることにより、陽電子を望みの深さに打ち込めば、試料深さ方向の情報を得ることができる。

4. 研究成果

高分解能陽電子電子消滅ガンマ線ドップラー拡がりスペクトル測定システムを構築した。本装置により、実験で得たドップラー拡がりスペクトルと第一原理計算を用いて得た欠陥中で消滅した陽電子消滅に対応するスペクトルとを比較検討でき、欠陥の同定や密度の定量が可能となった。チタンサファイヤレーザーシステムを用いてAlNのバンド端発光の時間分解PL測定を行うため、高出力レーザー励起システム、高繰り返し深UV波発生器等からなるシステムを構築した。また、アンモニアソース分子線エピタキシー法・MOVPE法を用い、種々の条件で成長したAlN薄膜の陽電子消滅や陰極線蛍光を測定することにより、点欠陥が光学特性に与える影響を定量的に評価した。また、アモナーマル法によるバルクGaN結晶、非極性m面GaN、InGaN薄膜およびLED・LDデバイスの光学的特性を、時間分解PL法や空間分解CL法等を用いて評価した。

第一原理計算により、InGaNにおける窒素空孔の荷電状態は正であることを明らかにした。InNの狭いバンドギャップの起源を解明し、In系窒化物においては、第二近接相互作用であるIn-In相互作用が重要であることを見出した。当該研究結果によりIn系窒化物を考える際に必要な新しい物質観を獲得した。また、GdドープGaNにおいては、Ga空孔が巨大磁性発現の原因となることを見出した。

また、陽電子を正の電荷を持つ試電荷として用いることにより、表面、界面近傍の電界分布が議論できることがわかった。サファイア基板上に形成したGaN膜、AlGaIn/GaN、InGaIn/GaN等について、活性化した不純物の分布、表面、界面におけるフェルミレベルの変化、自発分極、ピエゾ歪みによる分極等により生じた電界により陽電子拡散が影響を受ける。陽電子の拡散過程を詳細に検討することにより、電場勾配の有無、変化等について知見を得るためのノウハウを蓄積した。

フェムト秒チタンサファイヤレーザーの四倍高調波（約197nm）を用いた時間分解フォトルミネッセンス(TRPL)法を用いて、Al_xGa_{1-x}N薄膜中の自由・束縛励起子の挙動を詳しく調べた。

第一原理計算によりIn系窒化物についての新しい物質観を確立するとともに、InNの物性を解き明かすことは透明電極で知られるITOをはじめとするIn系物質群を発展させるための礎となることを示せた。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計41件）

- ① S. F. Chichibu, K. Hazu, Y. Kagamitani, T. Onuma, D. Ehrentraut, T. Fukuda, and T. Ishiguro, Time-resolved photoluminescence of a two-dimensional electron gas in an Al_{0.2}Ga_{0.8}N/GaN heterostructure fabricated on ammonothermal GaN substrates, *Applied Physics Express* 4, 045501(1-3) (2011) 査読有。
- ② K. Hazu, M. Kagaya, T. Hoshi, T. Onuma, and S. F. Chichibu, Impacts of anisotropic tilt mosaics of state-of-the-art m-plane freestanding GaN substrates on the structural and luminescent properties of m-plane Al_xGa_{1-x}N epilayers, *J. Vac. Sci. Tech. B* 29, 021208(1-9) (2011). 査読有。
- ③ S. F. Chichibu, T. Onuma, K. Hazu, and A. Uedono, Major impacts of point defects and impurities on the carrier recombination dynamics in AlN, *Appl. Phys. Lett.* 97, 201904(1-3) (2010). 査読有。
- ④ T. Onuma, A. Uedono, H. Asamizu, H. Sato, J. F. Kaeding, M. Iza, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and S. F. Chichibu, Photoluminescence and positron annihilation studies on Mg-doped nitrogen-polarity semipolar (10-1-1) GaN heteroepitaxial layers grown by

- metalorganic vapor phase epitaxy, Appl. Phys. Lett. 96, 091913(1-3) (2010). 査読有.
- ⑤ T. Onuma, K. Hazu, A. Uedono, T. Sota, and S. F. Chichibu, Identification of extremely radiative nature of AlN by time-resolved photoluminescence, Appl. Phys. Lett. 96, 061906(1-3) (2010). 査読有.
- ⑥ S. Chen, A. Uedono, S. Ishibashi, S. Tomita, H. Kudo, and K. Akimoto, Effect of V/III flux ratio on luminescence properties and defect formation of Er-doped GaN, Appl. Phys. Lett. 96, 051907(1-3) (2010). 査読有.
- ⑦ 上殿明良, 石橋章司, 大島永康, 大平俊行, 鈴木良一, 陽電子消滅の基礎と最先端, 応用物理学会 結晶工学分科会 第15回結晶工学セミナーテキスト 1-8 (2010). 査読有.
- ⑧ A. Uedono, H. Nakamori, K. Narita, and J. Suzuki, X. Wang, S.-B. Che, Y. Ishitani, A. Yoshikawa and S. Ishibashi, "Vacancy-type defects in Mg-doped InN probed by means of positron annihilation", J. App. Phys. 105, 054507 (1-6) (2009). 査読有.
- ⑨ T. Onuma, T. Shibata, K. Kosaka, K. Asai, S. Sumiya, M. Tanaka, T. Sota, A. Uedono and S. F. Chichibu, "Free and bound exciton fine structures in AlN epilayers grown by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy", J. App. Phys. 105, 023529 (1-7) (2009). 査読有
- ⑩ Y. Gohda and A. Oshiyama, "Intrinsic ferromagnetism due to cation vacancies in Gd-doped GaN, "First principles simulation", Phys. Rev. B 78, 161201(R) (1-4), (2008). 査読有
- ⑪ A. Uedono, C. Shaoqiang, S. Jongwon, K. Ito, H. Nakamori, N. Honda, S. Tomita, K. Akimoto, H. Kudo and S. Ishibashi, "Vacancy-type defects in Er-doped GaN studied by a monoenergetic positron beam", J. App. Phys. 103, 104505 (1-5) (2008). 査読有
- ⑫ S. F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B. A. Haskell, A. Chakraborty, T. Koyama, P. T. Fini, S. Keller, S. P. Denbaars, J. S. Speck, U. K. Mishra, S. Nakamura, S. Yamaguchi, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Han and T. Sota, "Origin of localized excitations in In-containing three-dimensional bulk (Al, In, Ga)N alloy films probed by time-resolved photoluminescence and monoenergetic positron annihilation Techniques", Philosophical Magazine 87, 2019-2039 (2007). 査読有
- [学会発表] (計 95 件)
- ① A. Uedono, S. Ishibashi, S. F. Chichibu, K. Akimoto, Point defects in GaN and related group-III nitrides studied by means of positron annihilation, SPIE Photonics West California, USA (2011.1.23).
- ② S. F. Chichibu, K. Hazu, T. Onuma, A. Uedono, and T. Sota, Identification of extremely radiative nature of AlN by time-resolved photoluminescence and time-resolved cathodoluminescence measurements, SPIE Photonics West California, USA (2011.1.22).
- ③ 上殿明良, 石橋章司, 大島永康, 大平俊行, 鈴木良一, 低速陽電子ビームを用いた材料の空孔型欠陥検出と評価, 応用物理学会, 名城大学 (2010.12.3).
- ④ 加賀谷宗仁, P. Corfdir, J. D. Ganier, B. Deveaud-Pledran, N. Grandjean, 秩父重英, 時空間同時分解カソードルミネッセンス法による m 面自立 GaN 基板上 InGaN 薄膜の局所キャリアダイナミクス解析, 第 65 回応用物理学会東北支部学術講演会, 東北大学 (2010.11.25).
- ⑤ 上殿明良, 石橋章司, 大島永康, 大平俊行, 鈴木良一, 陽電子の基礎と最先端, 第 15 回結晶工学セミナー, 学習院大学 (2010.11.18).
- ⑥ 秩父重英, 羽豆耕治, 鏡谷勇二, 尾沼猛儀, 石黒徹, 福田承生, フェムト秒電子ビームを用いた窒化物半導体の時間分解分光計測, 東北大学金属材料研究所ワークショップ, 東北大学金属材料研究所 (2010.10.25).
- ⑦ S. F. Chichibu, K. Hazu, Y. Kagamitani, T. Onuma, D. Ehrentraut, T. Fukuda, and T. Ishiguro, Time-resolved Photoluminescence and Time-resolved Cathodoluminescence Studies on AlN Epilayers Grown by Low-pressure Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, Int. Workshop on Nitride Semiconductors, Florida, USA (2010.9.19).
- ⑧ K. Hazu, Y. Kagamitani, T. Onuma, T. Ishiguro, T. Fukuda, and S. F. Chichibu, Optical properties of GaN crystals grown by the amothermal method using athermalizers and homoepitaxial flms grown by metalorganic vapor phase epitaxy, Int. Workshop on Nitride Semiconductors, Florida, USA (2010.9.19).

- ⑨ M. Kagaya, P. Corfdir, J.-D. Ganière, B. Deveaud-Plédran, N. Grandjean, and S. F. Chichibu, Spatio-time-resolved Cathodoluminescence Studies on the m-plane In_{0.05}Ga_{0.95}N Epilayer Grown on a Freestanding GaN Substrate by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, Int. Workshop on Nitride Semiconductors, Florida, USA (2010.9.19).
- ⑩ S. F. Chichibu, K. Hazu, T. Onuma, T. Sota, and A. Uedono, Time-resolved photoluminescence and time-resolved cathodoluminescence studies on AlN epilayers grown by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy, Int. Workshop on Nitride Semiconductors, Florida, USA (2010.9.19).
- ⑪ 上殿明良, 三宅秀人, 平松和政, 石橋章司, 陽電子消滅によるAlGaIn中の欠陥評価, 第71回応用物理学会学術講演会, 長崎大学 (2010.9.15).
- ⑫ 鏡谷勇二, 栗林岳人, 羽豆耕治, 尾沼猛儀, 富田大輔, 志村玲子, 秩父重英, 杉山和正, 横山千昭, 石黒徹, 福田承生, ヨウ化アンモニウムを鋳化剤に用いたアモノサーマル法による GaN 育成, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学 (2010.9.14).
- ⑬ 秩父重英, 鏡谷勇二, 羽豆耕治, 尾沼猛儀, 石黒徹, 福田承生, 気相合成した酸性鋳化剤を用いて成長したアモノサーマル GaN 及び MOVPE ホモエピタキシャル層の評価, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学 (2010.9.14).
- ⑭ S. F. Chichibu, Y. Kagamitani, K. Hazu, T. Onuma, T. Ishiguro, and T. Fukuda, Ammonothermal growth of GaN using a gas-phase synthesized acidic mineralizer and homoepitaxy by metalorganic vapor phase epitaxy, 3rd Int. Sym. on Growth of III-Nitrides, Montpellier, France (2010.7.4).
- ⑮ K. Hazu, M. Kagaya, T. Hoshi, T. Onuma, and S. F. Chichibu, Identification of cathodoluminescence peaks in m-plane Al_xGa_{1-x}N epilayers grown on freestanding GaN substrates prepared by halide vapor phase epitaxy, 3rd Int. Sym. on Growth of III-Nitrides, Montpellier, France (2010.7.4).
- ⑯ 秩父重英, 尾沼猛儀, 羽豆耕治, 上殿明良, 宗田孝之, AlN 及び高 AlN モル分率 Al_xGa_{1-x}N エピタキシャル層の時間分解分光計測, 応用物理学会 応用電子物性分科会研究例会「紫外光デバイスの進展: 材料物性と応用」, 大阪大学吹田キャンパス (2010.5.21).

〔図書〕 (計 1 件)

- ① Advances in Light Emitting Materials, edited by B. Monemar and H. Grimmeiss (Trans Tech Publications, Stafa-Zuerich, 2008) ISBN 0-87849-358-1 ISBN-13 978-0-87849-358-6 co-authored S. F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, J. S. Speck and S. Nakamura, "Impact of Point Defects on the Luminescence Properties of (Al,Ga)N", Materials Science Forum 590, pp.233-248 (2008). pages written 16 / total pages 278.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

- ① 名称: 紫外線窒化物半導体発光素子およびその製造方法
 発明者: 秩父重英, 尾沼猛儀, 小山享宏, 宗田孝之, 池田大勝
 権利者: 東北大学・早稲田大学
 番号: 特願 2007-297191
 出願年月日: 2007.11.15
 国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sakura.cc.tsukuba.ac.jp/~slo/wpos1/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上殿 明良 (UEDONO AKIRA)

筑波大学・大学院数理工学系研究科・教授
 研究者番号: 20213374

(2) 研究分担者

秩父 重英 (CHICHIBU SHIGEFUSA)

東北大学・多元物質科学研究所・教授
 研究者番号: 80266907

押山 淳 (OSHIYAMA ATSUSHI)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号: 80143361

(H21→H22: 連携研究者)

内田和之 (UCHIDA KAZUYUKI)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号: 10393810

(H22)

白石 賢二 (SHIRAIISHI KENJI)

筑波大学・大学院数理工学系研究科・教授

研究者番号: 20334039