

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14614

研究課題名(和文)窒化物光デバイスの高効率化に向けた光電子・発光融合分光分析の創製

研究課題名(英文) Development of combinational evaluation of photoemission and photoluminescence spectroscopy towards highly efficient nitride semiconductor-based optical devices

研究代表者

市川 修平 (Ichikawa, Shuhei)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50803673

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、主に可視発光デバイスとして研究が盛んにおこなわれているInGaNに対して、二光子光電子分光法を用いて表面キャリア寿命を直接評価を行った。

as-grownの(0001)InGaN表面でのキャリア寿命は3.8 nsと見積もられ、GaAs(110)表面での寿命と比較して2桁程度長く、表面再結合速度が著しく遅いことが明らかになった。(0001)InGaN表面にCsを吸着させて表面バンドベンディングを抑制すると、キャリア寿命は48 psにまで減少した。このことから、InGaNの表面再結合は、表面バンドベンディング量に極めて強く依存することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超小型・高精細な「マイクロLEDディスプレイ」の実現にむけて、窒化物半導体光デバイスに期待が寄せられている。これまで、素子の微細化に伴って生じる非発光過程である、表面再結合過程の評価が十分でなかったが、表面敏感な二光子光電子分光法と従来の発光分光測定を組み合わせることにより、表面キャリア寿命の直接評価が可能であることを示した。異材料への適用も可能な評価手法の開発という観点から、学術的意義の高い結果が得られた。また、従来のGaAs系材料に比べると、表面再結合の影響が小さいことが示唆され、マイクロLED高効率化に向けた窒化物半導体開発の指針を得た点では、社会的な意義も高い成果となったと考える。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we directly evaluated surface carrier lifetime of InGaN, which has been extensively studied as a visible light-emitting devices, using two-photon photoemission spectroscopy.

The surface carrier lifetime on the as-grown (0001) InGaN was estimated to be 3.8 ns, which was about two orders of magnitude longer than the lifetime on a GaAs(110) surface. It indicates that the surface recombination rate of InGaN surface is significantly slower. When Cs was adsorbed on the InGaN (0001) surface to suppress surface band bending, the surface carrier lifetime was drastically reduced to 48 ps. We found that the surface recombination of InGaN is extremely dependent on the amount of surface band bending, and control of the band bending is a key technology towards highly efficient micro-sized InGaN-based optical devices.

研究分野：半導体光物性

キーワード：二光子光電子分光 表面再結合 窒化物半導体

## 1. 研究開始当初の背景

ワイドギャップ半導体は、光・電子デバイス応用に向けて近年大きな注目を集めており、とくに窒化ガリウム(GaN)系半導体材料の研究が盛んに行われている。半導体デバイスの特性改善のためには、電気伝導に直接寄与する電子や正孔のキャリアダイナミクス(輸送特性や再結合過程)を評価することが極めて重要であり、様々な評価手法を用いた研究がなされている。

一般に、半導体中に生成されたキャリアの再結合過程には、バンド間遷移に伴う再結合、転位等の欠陥を介した再結合、さらには表面準位を介した再結合といった、様々な再結合経路が存在する。とくに近年は、上記半導体材料を利用したマイクロLEDや、量子細線や量子ドット構造などのナノ構造デバイスへの注目が高まっており、表面露出面積の大きさから、表面再結合によるキャリア再結合過程に関する知見が強く求められている。また、バルク状態で使用するデバイス进行评估する際においても、表面再結合によるキャリア再結合過程と、試料内部でのキャリア寿命を明確に分離して評価を行う手法の開発が望まれる。微細な窒化物半導体光デバイスの特性改善にむけて、「表面再結合によって消費されるキャリアを如何に抑制し、デバイスの理想動作を実現するか」が極めて重要である。

## 2. 研究の目的

現在、窒化物半導体のキャリア再結合寿命の評価手法として、時間分解フォトルミネセンス(TRPL)法やマイクロ波光導電減衰( $\mu$ -PCD)法等が用いられているが、これらの手法では励起光の試料に対する侵入長(ほとんどの場合、数百ナノメートル以上)の影響により、得られる信号強度が試料深さ方向に積算された値となる。このため、検出されるキャリア再結合寿命は表面再結合過程に加えて、他の様々な再結合経路に伴う寿命情報を含んでおり、表面再結合に伴うキャリア寿命の正確な同定が困難になるという欠点が存在する。

現状では、これら半導体材料の表面再結合速度を見積もるために、膜厚など試料構造を変化させた試料に対してキャリア再結合寿命を評価・比較することで、表面再結合速度を推定する手法や、膜厚の厚い試料に対する寿命の測定結果と計算モデルと組み合わせることで表面再結合速度を見積もる試みがなされている。しかしながら、いずれの場合においても、観測されるキャリア寿命は殆どバルクからの情報に支配されてしまうため、表面再結合速度の直接的な同定には至っていない。そこで、表面に敏感な測定を用いた表面再結合速度の同定が強く望まれる現状にある。同時に、表面再結合は通常のバンド間遷移に比べて極めて速い非輻射再結合過程であることから、評価手法には高い時間分解能も求められる。本研究では、従来の評価手法である発光分光測定に加えて、表面再結合寿命の新たな評価手法として時間分解二光子光電子分光という手法を採用し、発光・光電子の複合的評価手法を確立を通じて、窒化物半導体材料における表面再結合寿命の直接的同定を行うことを目的とした。また、表面状態を変化させた際の表面再結合寿命の変化についても研究を推進し、素子微細化に向けた知見を得ることも目的とした。

## 3. 研究の方法

我々は、表面敏感な評価手法として紫外光電子分光(UPS)測定に注目した。UPSは真空準位のエネルギーを超えて試料表面から脱出してきた光電子を観測するため、励起光の侵入長に依らず、電子の脱出深さ(数nm程度)が検出信号の深さ方向成分を決定する[1]。このため、表面を切り分けた測定が可能である。また一般的なUPS測定は、価電子帯の電子を励起して得られる光電子スペクトルを解析することで、価電子帯の電子状態を明らかにするものであるが、2光子吸収過程を利用した2光子光電子分光測定(2PPE)を行うことで、価電子帯から伝導帯に励起された電子の再結合・緩和過程を評価することが可能となる。

2PPE測定では、まずポンプ光により価電子帯から伝導帯に電子を励起し、この励起電子に対してプローブ光を続けて照射することで真空準位以上のエネルギーを与え、試料表面からの光電子放出を誘起する。この際、ポンプ・プローブ光遅延時間が長くなるにつれて、表面励起電子が緩和・再結合によって失われるために光電子強度が減衰する傾向を時間分解的に観察でき、試料最表面における励起電子ダイナミクスを評価することが可能となる。我々はこれまでに、時間分解2PPE(Tr-2PPE)測定により、GaAs(110)表面での高速な表面再結合寿命( $\sim 73$  ps)の評価が可能であることを示してきた[2]。本研究では、Tr-2PPE法を用いて窒化物半導体の表面キャリアダイナミクスを評価することとした。

## 4. 研究成果

### (1) 時間分解2光子光電子分光測定系の構築

本研究にて構築した光学測定系について述べる。励起光源としてモードロックチタンサファイアレーザー(パルス幅: $\sim 100$  fs、繰り返し周波数: 80 MHz)を用い、基本波(波長 800 nm, 1.55 eV)をBBO結晶に通して得られた第二高調波(波長 400 nm, 3.10 eV)をポンプ光として用いた。さらに、第二高調波と基本波の和周波によって得られた第三高調波(波長 267 nm, 4.65 eV)をプローブ光として用い、Mach-Zehnder干渉計にそれぞれのパルス光を入射した。この際、各パルスの光

路差を制御することで高い時間分解能を有する Tr-2PPE 測定系を作製した。ポンプ光とプローブ光は同光軸となるように制御し、真空チャンバー内の試料に照射した。

窒化物半導体試料の測定に先立って、上記光学系の時間分解能を測定した。配向性熱分解グラファイト(HOPG)基板をスコッチテープで劈開して清浄な表面を得た後、真空下( $\sim 1 \times 10^{-6}$  Pa)で抵抗加熱蒸着により Au 薄膜を蒸着した。試料は大気に暴露させることなくトランスファーロードにより測定用チャンバーへ導入し、角度積分光電子分光測定を行った( $\sim 1 \times 10^{-7}$  Pa)。Au の非占有準位に励起された電子の緩和過程を測定することで得られた第二高調波と第三高調波の相互相関幅は $\sim 180$  fs であり、測定系として十分に高い時間分解能が実現されていることを確認した。

## (2) InGaN(0001)表面におけるキャリア寿命評価

(0001)サファイア基板上有機金属気相成長法を用いて GaN 層を成長後、つづいて  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  層を成長した。成長後の試料に対して、非対称面(10-15)付近の X 線逆格子空間マッピング測定を行った。結果を図 1 に示す。図より、InGaN 層は格子緩和することなく GaN 層にコヒーレント成長していることが分かる。試料は、成長炉から取り出して一度大気暴露し、その後光電子分光用の真空チャンバーに導入した。

励起光源として Ti:Sapp レーザ(パルス幅:  $\sim 100$  fs、繰り返し周波数: 80 MHz)を用い、第二高調波(波長 400 nm,  $330 \text{ nJ/cm}^2$ )を  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  層のみを選択励起可能なポンプ光として用いた。さらに、第三高調波(波長 267 nm,  $25 \text{ nJ/cm}^2$ )を光電子放出のためのプローブ光として試料表面に照射した。光電子の検出には VG SCIENTA 社製 SCIENTA R3000 を用い、光電子分光測定は全て室温で行った。

得られた光電子放出強度の減衰曲線を図 2 に示す。減衰曲線を単一指数関数によりフィッティングし、試料表面のキャリア寿命を算出した。as-grown の (0001)  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  薄膜表面において、キャリア寿命は 3.8 ns と見積もられた。この表面キャリア寿命は、同じく大気暴露した GaAs (110)表面で観測された寿命よりも 2 桁程度長く、bulk InGaN の非輻射再結合寿命と同程度の値であった。この結果は、(0001) InGaN の表面再結合速度が、GaAs (110)における表面再結合速度に比べて著しく遅く、キャリアの再結合経路が表面準位でなく他の欠陥準位によって支配されていることを示唆している。この遅い表面再結合速度は、(0001) InGaN 表面における上向きバンドベンディングによって、電子・正孔の空間的分離が生じたためであると考えられる[図 3(a)]。実際に、このような表面バンドベンディングに伴う表面再結合速度の低下は、Si, Ge, SiC,  $\text{TiO}_2$  などの異材料においても指摘がなされている[3-6]。実際に、(0001) InGaN 表面に Cs を吸着させることで[7]、上向きの表面バンドベンディングの抑制を試みたところ[図 3(b)]、キャリア寿命は 48 ps にまで劇的に減少し、表面再結合の影響が顕著に観測されるようになった。このことは、InGaN の表面再結合が、表面バンドベンディングに強く依存することを示す結果である。

## 参考文献

- [1] M. P. Seah *et al.*, *Surf. and Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
- [2] 市川 修平 他, 第 82 回応用物理学会 秋季学術講演会, **10a-N203-10**, (2021).
- [3] E. Yablonoivitch *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 249 (1986).
- [4] P. B. Klein *et al.*, *J. Appl. Phys.* **108**, 033713 (2010).
- [5] K. Ozawa *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1953 (2014).
- [6] R. J. Hamers *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2031 (1990).
- [7] G. V. Benemanskaya *et al.*, **143** 476 (2007).

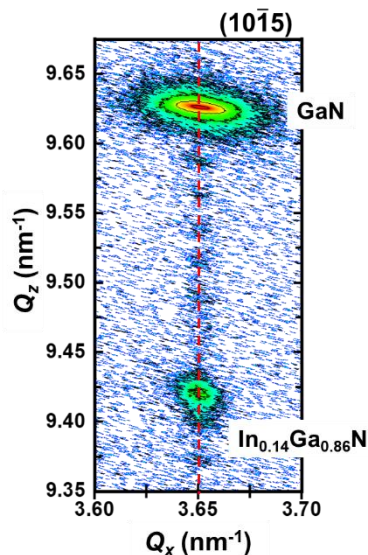


図 1: GaN テンプレート上に成長した  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  薄膜の(10-15)付近の X 線逆格子空間マップ

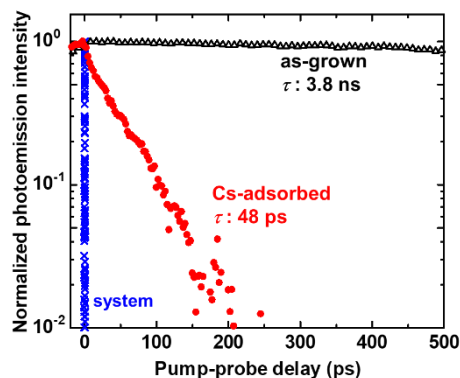


図 2: as-grown および Cs 修飾を施した  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  (0001)表面で得られた Tr-2PPE 減衰曲線

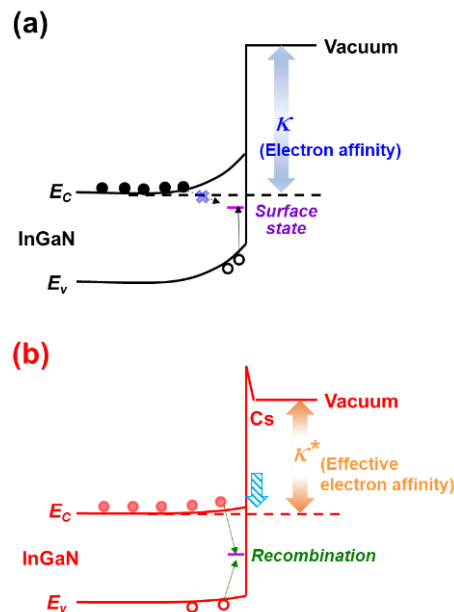


図 3: (a) as-grown および(b) Cs 修飾を施した InGaN (0001)表面近傍におけるバンドベンディング

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 T. Iwaya, S. Ichikawa, D. Timmerman, J. Tatebayashi, and Y. Fujiwara	4. 巻 30
2. 論文標題 Improved Q-factors of III-nitride-based photonic crystal nanocavities by optical loss engineering	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 28853 ~ 28853
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/OE.460467	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 T. Iwaya, S. Ichikawa, D. Timmerman, J. Tatebayashi, and Y. Fujiwara	4. 巻 122
2. 論文標題 Enhanced light output of Eu, O-codoped GaN caused by reconfiguration of luminescent sites during post-growth thermal annealing	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 032102 ~ 032102
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0136880	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計27件（うち招待講演 3件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 S. Ichikawa, Y. Fujiwara, and K. Kojima
2. 発表標題 Visualization of Excited-Electron Relaxation in InGaN Quantum Wells using Time-Resolved Two-Photon Photoemission Spectroscopy
3. 学会等名 International Workshop on Nitride Semiconductors 2022, Berlin, Germany (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Ichikawa, K. Shiomi, T. Morikawa, Y. Sasaki, D. Timmerman, J. Tatebayashi, and Y. Fujiwara
2. 発表標題 Monolithically-Stacked Tri-Colored LEDs towards Micro-LED Display with Eu-doped GaN and InGaN Layers
3. 学会等名 International Workshop on Nitride Semiconductors 2022, Berlin, Germany (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 市川 修平, 毎田 修, 小島 一信
2. 発表標題 時間分解2光子光電子分光法を用いた表面再結合寿命の直接評価
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 市川 修平, 松田 祥伸, 道上 平士郎, 毎田 修, 船戸 充, 川上 養一, 小島 一信
2. 発表標題 時間分解二光子光電子分光法によるInGaN (0001)の表面キャリア寿命測定
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 市川 修平, 塩見 圭史, 森川 隆哉, 佐々木 豊, D. Timmerma, 舘林 潤, 藤原 康文
2. 発表標題 Eu添加GaInおよびInGaIn量子井戸のハイブリッド積層による同一サファイア基板上フルカラーLEDの作製と室温動作
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 市川 修平, 上杉 謙次郎, 齊藤 一輝, 肖 世玉, 正直 花奈子, 中村 孝夫, 毎田 修, 三宅 秀人, 小島 一信
2. 発表標題 スパッタアニールAlNテンプレート上AlGaIn薄膜の局在発光特性の評価
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 市川 修平, 藤原 康文, 小島 一信
2. 発表標題 Eu添加Ga <sub>N</sub> 赤色LEDの進展と2光子光電子分光法による表面再結合過程の直接評価の提案 ~マイクロLED素子応用に向けて~
3. 学会等名 Sophia Open Research Week 2022第3回半導体ナノフォトニクス研究会(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 市川 修平, 毎田 修, 小島 一信
2. 発表標題 二光子光電子分光によるGaAs(110)における表面再結合寿命の評価
3. 学会等名 第42回ナノテストニングシンポジウム NANOTS 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 一宮亘, 市川修平, 小林周平, 館林潤, 藤原康文
2. 発表標題 導電性HfO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> DBRを用いた垂直共振器型Eu添加Ga <sub>N</sub> 赤色発光ダイオードの動作実証
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大和玲雄, 市川修平, 竹尾敦志, 館林潤, 藤原康文
2. 発表標題 Eu添加Ga <sub>N</sub> 表面平坦化層導入による微傾斜(0001) InGa <sub>N</sub> 量子井戸発光の均一性向上
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹尾敦志、市川修平、館林潤、藤原康文
2. 発表標題 Eu添加Ga <sub>N</sub> 下地層の導入による(20-21)Ga <sub>N</sub> テンプレート上InGa <sub>N</sub> 量子井戸の表面平坦化と発光特性評価
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩谷孟学、市川修平、Dolf Timmerman、館林潤、藤原康文
2. 発表標題 可視光域におけるIII族窒化物系フォトニック結晶共振器の高Q値化に向けた2次元ヘテロ構造の導入
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩谷孟学、市川修平、Dolf Timmerman、館林潤、藤原康文
2. 発表標題 成長後高温熱処理によるEu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 共添加Ga <sub>N</sub> の発光中心再構成とEu赤色発光の高効率化
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村田雄生、戸田晋太郎、藤原康文、中川貴、市川修平
2. 発表標題 InGa <sub>N</sub> 円偏光素子の実現に向けたSi <sub>3</sub> N <sub>4</sub> メタサーフェスの設計と作製
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩谷孟学、市川修平、Dolf Timmerman、館林潤、藤原康文
2. 発表標題 高温アニール処理によるEu,0共添加GaN中Euの周辺局所構造変化とEu赤色発光の高効率化
3. 学会等名 日本材料学会令和4年度第2回半導体エレクトロニクス部門委員会第1回研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村田雄生、戸田晋太郎、藤原康文、中川貴、市川修平
2. 発表標題 Si3N4メタサーフェス導入によるInGaN発光波長域での円偏光動作実証
3. 学会等名 日本材料学会令和4年度第2回半導体エレクトロニクス部門委員会第1回研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 W. Ichimiya, S. Ichikawa, S. Kobayashi, J. Tatebayashi, and Y. Fujiwara
2. 発表標題 Enhanced red luminescence from Eu-doped GaN RCLED using a conductive HfO2/TiO2 DBR
3. 学会等名 41st Electronic Materials Symposium
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Murata, S. Toda, Y. Fujiwara, T. Nakagawa, and S. Ichikawa
2. 発表標題 Highly efficient linear-to-circular polarization converter using Si3N4 metasurfaces for application in InGaN-based emitters
3. 学会等名 41st Electronic Materials Symposium
4. 発表年 2022年



1 . 発表者名 T. Iwaya, S. Ichikawa, D. Timmerman, J. Tatebayashi, and Y. Fujiwara
2 . 発表標題 Demonstration of a GaN-based high-Q (7900) H3 photonic crystal cavity in the red region
3 . 学会等名 International Conference on Nano-photonics and Nano-optoelectronics 2022 (ICNN2022), Yokohama, Japan (国際学会)
4 . 発表年 2022年

1 . 発表者名 R. Yamato, S. Ichikawa, A. Takeo, J. Tatebayashi, and Y. Fujiwara
2 . 発表標題 Drastically reduced compositional fluctuation and indium incorporation in InGaN QWs grown on vicinal substrates using Eu-doped GaN interlayers
3 . 学会等名 9th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-IX), Nagoya, Japan (国際学会)
4 . 発表年 2022年

1 . 発表者名 T. Iwaya, S. Ichikawa, D. Timmerman, J. Tatebayashi, and Y. Fujiwara
2 . 発表標題 Improved Q-factors (> 10000) of III-Nitride-Based Two-Dimensional Photonic Crystal Cavities in the Red Region
3 . 学会等名 International Workshop on Nitride Semiconductors 2022, Berlin, Germany (国際学会)
4 . 発表年 2022年

1 . 発表者名 A. Takeo, S. Ichikawa, J. Tatebayashi, and Y. Fujiwara
2 . 発表標題 Control of highly efficient Eu luminescence centers and drastic intensity enhancement in Eu-doped GaN grown on semipolar (20-21) GaN
3 . 学会等名 International Workshop on Nitride Semiconductors 2022, Berlin, Germany (国際学会)
4 . 発表年 2022年

1. 発表者名 村田雄生、市川修平、戸田晋太郎、藤原康文、小島一信、中川貴
2. 発表標題 Si3N4メタサーフェスを利用した半極性(20-21) InGaN円偏光素子の設計
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岩谷孟学、市川修平、Dolf Timmerman、Volkmar Dierolf、Hayley Austin、Brandon Mitchell、館林潤、藤原康文
2. 発表標題 高温アニール処理を施したEu,0共添加GaNの光励起・電流注入下における発光特性
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山崎舜介、市川修平、岩谷孟学、藤原康文
2. 発表標題 Tb添加AlxGa1-xN発光ダイオードにおける発光特性と電気的特性のAl原料供給量依存性
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木 恭平、村田 雄生、市川 修平、戸田 晋太郎、毎田 修、小島 一信
2. 発表標題 ナノピラー型メタ表面を用いた円偏光InGaN発光素子の設計
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山崎舜介、市川修平、岩谷孟学、館林潤、藤原康文
2. 発表標題 Tb添加AlxGa1-xNを活性層に用いた発光ダイオードの発光特性と電気的特性の評価
3. 学会等名 令和4年度第4回半導体エレクトロニクス部門委員会第3回研究会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------