

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24360023

研究課題名(和文) ドレスト光子フォノンによる間接遷移型半導体の電流注入発光とその波長制御

研究課題名(英文) Electroluminescence and its wavelength control of indirect transition-type semiconductor by dressed-photon-phonons

研究代表者

大津 元一 (OHTSU, Motoichi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70114858

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：n型不純物としてSを含むGaP単結晶基板にp型不純物のZnをイオン注入し作製したGaP pnホモ接合バルク結晶に対してドレスト光子フォノン援用アニール法を適用した結果、バンドギャップより高エネルギー領域における電流注入発光に成功した。このアニール時の注入電子数と照射光子数が1:1.3になる時に最も良い結果を得た。この結果よりドレスト光子フォノン援用アニールの基礎が誘導放出であることを確認した。

研究成果の概要(英文)：A GaP p-n homojunction bulk crystal was formed by ion-implanting Zn atoms (p-type impurity atoms) to a GaP single crystal substrate containing S atoms (n-type impurity atoms). As a result of the dressed-photon-phonon-assisted annealing, strong electroluminescence was obtained in the energy region higher than the bandgap energy. The optimum ratio between the injected current number and irradiated photon number condition for this annealing was found to be 1:1.3. By this finding, it was confirmed that the dressed-photon-phonon-assisted annealing was based on the stimulated emission of photons.

研究分野：ドレスト光子工学

キーワード：ガリウム燐 発光ダイオード 亜鉛 バンドギャップ ドレスト光子 フォノン ホモ接合

基盤B

1. 研究開始当初の背景

発光ダイオード(LED)、レーザー等の電流注入発光デバイスは従来より国内外を通じ(a)直接遷移型半導体を使用、(b)電流注入の為にヘテロ接合構造を、キャリア閉じ込めの為に二重ヘテロ接合構造を使用、(c)発光波長は半導体の格子整合を考慮しつつ材料、組成で決定、という材料工学・デバイス工学の揺るぎない指針に従い作製されている。これらのデバイス作製においては効率が重視されてきた為、材料の毒性や資源枯渇の問題は放置され、高価な結晶成長装置、大消費エネルギーのクリーンルーム環境が必須となっている。また緑色LEDの素子効率が極めて低い等の問題(green gap問題)も残されている。

上記の動向と問題点を踏まえ、本研究では上記の(a)~(c)の指針から脱し、これらと対極の新指針、即ち(A)毒性が低く資源枯渇のない間接遷移型半導体を使用、(B)単純なホモ接合構造を使用、(C)発光波長は下記のアニールに使う光の光子エネルギーで決定、の確立を目指す。(A)-(C)は全て研究代表者が先導的に研究してきたドレスト光子フォノン(DPPと略記)によって可能となる。

2. 研究の目的

ドレスト光子フォノン(DPP)固有の光・物質相互作用を使い、発光ダイオード(LED)製作の新指針、即ち、(A)毒性が低く資源枯渇のない間接遷移型半導体を使用、(B)単純なホモ接合構造を使用、(C)発光波長は下記のアニールに使う光の光子エネルギーで決定、を確立する事を目指す。間接遷移型半導体としてn型GaPを採用し、Znを打ち込んで一部をp型とし、それに順バイアスを加えジュール熱でアニールする。その際基板に光を照射し、Zn濃度分布を自己組織的に修正する。これを用いてLEDを製

作し[1]最適アニール条件の探索、[2]Zn濃度分布の自己組織的修正過程の解析、[3]発光波長の制御、により指針(A)-(C)を実証する。

3. 研究の方法

【1】最適アニール条件の探索 (1)アニール

実験: まず n 型 GaP 基板に Zn を注入し pn 接合を作る。電極付け・チップ化後、ジュール熱アニールする。その際基板表面に緑色光を照射する。アニール終了後の GaP 基板を用いて LED を製作する。(2)LEDの性能評価: 上記(1)の LED の基本的性能を評価する。次に評価精度を向上し、高効率 LED のアニール条件を見出し、これを元に、Zn 濃度、そのイオン打ち込み深さに関し最適基板を設計する。これを元に作られた新規 GaP 基板を使い、光照射下アニールにより LED を製作する。最後に高効率化に加え、高出力パワー化の為の設計指針も探り LED を作製して性能を評価する。

【2】Zn 分布の自己組織的修正過程の解析

(1)形状・組成分析: Zn 濃度分布がナノ寸法で不均一になる部位がアニールによって変化する様子を SEM、TEM を用いて測定評価する。この測定値の解析により Zn 濃度分布の構造を評価する。Zn 濃度分布の構造を引き続き系統的に評価し、その精度を向上して、その結果と LED の発光効率とを比較検討する。

(2)光電子分光分析: 分光分析装置を用い LED 表面を局所的に光励起し、発生する光電流及び光起電力の値の基板面内分布を計測し(1)の結果と比較する。測定評価を系統化、高精度化し、得られる光電流及び光起電力の値を(1)の結果と比較し検討する。EL・PL 発光波長の間には存在するフォノンエネルギーの2倍分(吸収と放出)の差を実験的に確認する。

(3)自己組織的形成過程の機構解明: DPP による物質形成の位置依存性等を確率モデルとして反映させた分析方法を踏襲し発展させて研究を立ち上げる。計算結果を上記(1)、

(2)の実験データと照合し、機構解明に発展させる。上記(1)、(2)及び前項【1】を元に、Znの空間分布の自己組織的修正過程の物理モデルを精緻化させ、Znの空間構造と発光特性の相関解明へと研究を進展させる。具体的には、光照射アニール時の照射波長、パワー等の「デバイス外部」からの制御パラメータをモデルに組み込み、DPPが介在したZn分布の形成過程が収束状態に至っているかを明らかにする。

以上をもとに主成分分析等の多次元評価手法を導入し、発光特性に支配的なパラメータを解明する。

【3】発光波長の制御

(1)アニール時照射光波長 λ_{an} とLED発光波長 λ_{LED} との相関評価： レーザー光をGaP基板表面に照射しつつ順方向電流によるジュール熱でアニールする。その後作製されたLEDの電気的特性、発光特性を測定評価する。特にアニール用光の波長 λ_{an} ・強度とLED発光波長 λ_{LED} ・強度との相関を評価し、波長制御性向上のための指針を得る。作製したLEDの電気的特性、発光特性の測定評価精度を向上する。特にアニール用の光の波長 λ_{an} ・強度とLED発光波長 λ_{LED} ・強度との相関を評価する。ポンププローブ分光法により λ_{LED} と発生する多モードフォノンのエネルギー分布との相関を評価する

(2)LED発光波長とスペクトルの制御： λ_{LED} と λ_{an} との差を与えるアニール条件、Zn濃度分布について評価する。また、アニール用の光の波長 λ_{an} と強度に対するLED発光スペクトル形状依存性を測定し、スペクトル制御性を評価する。その際、DPPが関与する自然放出、吸収、誘導放出の機構を解析しその発生確率を評価する。

最後にアニール条件最適化および時間差を持つ2つの光パルス照射によりフォノンのモードを制御し λ_{LED} と λ_{an} との差25nm以下(緑色領域で2LOフォノンエネルギーに相

当)をめざす。その結果を元に緑色LEDを実現する。

以上の総括として、適用可能な間接遷移型半導体の種類を増やすため、ホモ接合バルクSiC結晶によるLEDの実現可能性を調べ、得られた結果を取りまとめる。

4. 研究成果

まず、最適アニール条件の探索、Zn分布の自己組織的修正過程の解析、発光波長の制御を実施した。まずGaPに対して先行する研究であるSi、さらにその応用として直接遷移型半導体であるがp型の作成の困難なZnOに対し、不純物ドーブ条件、アニール条件を精査し、EL発光特性を測定評価した。またコヒーレントフォノンによる発光スペクトルの側波帯についても測定した。これらの基礎データをもとにGaPについて研究を推進した。

その結果、n型不純物としてSを含むGaP単結晶基板にp型不純物であるZnをイオン注入して作製したGaP pn接合バルク結晶に対してDPP援用アニール法を適用した結果、2.3eV~3.1eVのバンドギャップより高エネルギー領域における発光成分の発現に成功した。さらに(1)高エネルギー発光がZnの熱拡散に伴い発生していること、(2)高エネルギー発光は光照射面においてのみ生じること、(3)高エネルギー発光成分は加工時より高駆動電流(ジュール熱)下において安定していること、(4)高エネルギー発光強度は駆動電流の2乗に比例し、接合界面において発光していることなどの学術的に重要な先駆的知見を得た。

以上の成果を進展させ、GaP製の発光ダイオードの作成方法を工夫し、更に優れた性能を得た。すなわちまず高エネルギー側の発光の取り出し効率向上のための研究を行った。ドーパント濃度プロファイルを測定した結果、n型GaP基板に700keVで亜鉛(Zn)の注

入を行った場合、表面近くにも n 層が形成されていることが分った。このように npn 接合が形成されていることから正方向、逆方向に電流を流して発光スペクトルを得ることができるようになった。その結果、表面近くの pn 接合での発光強度(逆方向電流による)はバンドギャップより高エネルギー側において大きい事がわかった。しかし不純物の濃度差などの要因から全発光強度は正方向電流の場合の方が大きい。これは接合面での濃度勾配をより急峻にすることにより高エネルギー側の光の取り出し効率と全発光強度の両方を上げることが出来ることを示唆している。そこで次に n 型 GaP 基板に Zn を 300keV でイオン注入した。結晶の内部に十分な距離だけ侵入できるエネルギーであったので、Zn の分布は深さ 170nm にピークを有し、50nm と 300nm に pn 接合が形成されるようなガウス分布となった。深さ方向には npn 構造になっていて、バイアスの方向によって活性化される pn 接合が変わることで分かった。ここで 300nm における pn 接合に対して順方向電圧をかけながらフォノン援用アニールを行い、バイアスの方向によるスペクトルの変化を観測した結果、フォノン援用アニール時に不純物分布変化と光の吸収・散乱との関連が明らかになった。電流の変化による発光強度の変化を測定した結果、電流の強度に依存せず、スペクトル形状のバイアス依存性が維持されることがわかった。また、npn 構造を利用し、順方向、逆方向の電圧を交互に印加することにより発光色をスイッチングできることがわかった。これは本発光デバイスの新しい応用可能性を示唆する結果として重要と思われる

発光の加工条件依存性について調べるため、n 型 GaP 基板に対する Zn イオン注入で素子を作製し、条件を変えながら波長 532nm のレーザーで DPP 援用アニールを行った。その結果加工時の電流と照射光の間には最適な

バランスが存在することがわかった。これについて次のように解釈した： DPP 生成に関与しない余剰光子が増えるが、それらは非輻射緩和を通じて局所的にエネルギーを与える。余剰電子が増えると、それらは散乱によりエネルギーを与える。

と 共に相対的な冷却の効果が弱くなるので DPP 援用アニールによる最適分布形成を阻害する働きを持つ。以上により、DPP 援用アニールによる発光素子の作製においては、電流と光強度に最適なバランスが存在することが見出された。

以上の成果を更に発展させドレスト光子フォノン (DPP) の原理にもとづき pn ホモ接合 GaP 可視発光ダイオードを製作し、またその製作の最適条件を探索した。すなわち GaP pn ホモ接合に GaP のバンドギャップ(2.26eV)より大きいエネルギーを持つレーザー光(2.33eV)を照射して DPP 援用アニールを行った結果、2.33eV における発光強度を 6.5 倍増加させ、本現象は pn 界面のドーパント分布が DPP 発生に適した構造に変化したことによるものであることを実験で確認した。さらに、製作した GaP 発光ダイオードの発光スペクトルの加工条件依存性を調べ、そこから DPP 援用アニール時の注入電子数と照射光子数が 1:1.3 になる時に最も良い結果を得た。この結果は DPP 援用アニール法の最適化のみではなく、DPP 援用アニールの基礎が誘導放出であることの証拠にもなっていることを確認した。次に熱力学的な現象論的 2 準位 2 状態モデルを用い、DPP 援用アニール中には室温に近い低温でのドーパント拡散の理由を探るための物理モデルを提案し、DPP 援用アニール中ではドーパント拡散のためのポテンシャル障壁が 0.48eV と低くなっていることを実験により確認している。これは、それほど高温でなくともアニールが進む原因であることを示している。さらに本モデルを用いて上記の最適条件(このモデルでは 1 : 1)を

理論的に裏付けることができた。

以上の成果をもとに、DPP を用いて GaP 可視発光素子を実現し、さらに DPP 援用アニールのプロセスを最適化し、その新しい物理モデルを確立することができた。

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2件)

(1) J. H. Kim, T. Kawazoe, M. Ohtsu, "GaP Homojunction LEDs Fabricated by Dressed-Photon-Phonon-Assisted Annealing," Adv. Opt. Technol. (2015) Article ID 236014.

(2) J. H. Kim, T. Kawazoe, M. Ohtsu, "Optimization of dressed-photon-phonon assisted annealing for fabricating GaP light-emitting diodes," Appl. Phys. A 121 (2015) 1395-1401

[学会発表](計8件)

(1) 金俊亨、川添忠、大津元一, 「ドレスト光子フォノンを用いた GaP LED の加工条件依存性と2準位2状態モデルによる解析」, 2016年3月19日

(2) 金俊亨、川添忠、大津元一, 「ドレスト光子フォノン援用アニールで作製された GaP LED のための2準位2状態モデルの導入」, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年9月16日, 名古屋国際会議場

(3) J.H.Kim, T. Kawazoe, M. Ohtsu, "The p-n homojunction GaP LED fabricated by dressed photon phonon assisted annealing," The 10th Asia-Pacific Conference on Near Field Optics, 2015年7月7日, 函館市国際水産・海洋センター

(4) 金俊亨、川添忠、大津元一, 「ドレスト光子フォノン援用アニールを用いた GaP LED スペクトルの加工条件依存性」, 第62回応用

物理学会春季学術講演会、東海大学、神奈川、2015年3月11日～14日、講演番号11p-A12-13
(5) 金俊亨、川添忠、大津元一, 「ドレスト光子フォノン援用アニールにおける電流依存性」, 第75回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学、北海道、2014年9月17日～20日、講演番号18p-C1-5

(6) 金俊亨、川添忠、大津元一, 「ドレスト光子フォノン援用アニールを用いたスペクトル可変 GaP 発光素子」, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014年3月18日, 青山学院大学相模原キャンパス

(7) 金俊亨、川添忠、大津元一, 「ドレスト光子フォノンを用いた GaP LED の高エネルギー発光の効率化」, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013年9月18日, 2013年9月18日

(8) M. Ohtsu, "Dressed photon science and technology for novel devices, fabrication, and energy conversion systems," The 9th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics, 2013年7月4日, シンガポール Riverview Hotel 会議場

[図書](計1件)

(1) M. Ohtsu, *Dressed Photons*, (Springer, 2013) 324 pages

[産業財産権]

出願状況(計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大津 元一 (OHTSU, Motoichi)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：70114858

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：