

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360005

研究課題名(和文)電極が不要な禁制帯内の包括的マルチレベル分光手法の開拓

研究課題名(英文)Comprehensive multi-level spectroscopy of below-gap states without electrode

研究代表者

鎌田 憲彦(KAMATA, Norihiko)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50211173

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：BGE光源の拡充を通して、発光効率低下をもたらす非発光再結合準位、動作不安定性や信頼性低下をもたらすキャリア捕獲準位を励起し、バンド間励起光で生じるPLの強度変動をTWEPL法で精密観測した。深紫外域AlGa<sub>n</sub>-MQW、InAlGa<sub>n</sub>-MQWで初めてNRR準位検出とNRRパラメーターの導出を達成、またBa<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>(BSON)の熱ルミネッセンスから捕獲準位を、TWEPL測定からNRR準位を初めて検出した。このうち過渡成分はトラップ準位、定常成分はNRR準位による。総じてTWEPL法を主軸とし、時分解PL、熱ルミネッセンス等を合わせた包括的な準位検出・解析を達成した。

研究成果の概要(英文)：Nonradiative recombination (NRR) centers and trap centers which result in efficiency reduction and shortening of operating lifetime were detected based on the method of two-wavelength excited photoluminescence (TWEPL) by improving below-gap excitation (BGE) light sources. We attained first optical detection of NRR centers in AlGa<sub>n</sub>-MQWs, InAlGa<sub>n</sub>-MQWs for deep-UV LEDs and derived a set of NRR parameters. Trap centers and NRR centers in Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> (BSON) phosphor were detected by thermo-luminescence and the TWEPL for the first time. The former cause transient component of the BGE effect, while the latter cause the steady state component. In summary, a comprehensive detection and analysis of defect states in light emitting materials has been attained based on an improved TWEPL method.

研究分野：光物性工学

キーワード：フォトルミネッセンス 半導体 非発光再結合準位

## 1. 研究開始当初の背景

LED・半導体レーザー、白色LEDランプ、バイオ標識用蛍光体等の発光材料では、格子不整合に伴う転位や点欠陥、残留不純物等の欠陥準位が非発光再結合(NRR)準位、トラップ準位を形成し、前者は電流注入時やフォトルミネッセンス(PL)での内部量子効率の低下、後者は応答速度の低下、動作不安定性や寿命劣化をもたらす。素子特性向上には、これら欠陥準位の電極を用いない検出、各プロセスの最適化が望まれている。

申請者は1995年に2波長励起フォトルミネッセンス(TWEPL)法でのNRR準位の光学的定量評価に初めて成功し、以来適用領域を拡張してきた。本研究はこれらの成果を基盤に、NRR準位、トラップ準位を含むマルチレベルの全体像を包括的に検出、評価できる新たな分光手法を意図するものである。

## 2. 研究の目的

これまでのGaAs/AlGaAs、InGaAs/GaAs、InGaN/GaN、GaN/AlGaN量子井戸や各種無機蛍光体に関する欠陥準位評価の実績を踏まえ、BGE光源を整備してより広いエネルギー範囲でNRR準位を検出する。またトラップ準位、NRR準位を含めた欠陥準位に関する包括的検出、評価手法を確立し、高効率発光材料・デバイス開発に資することを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) PL評価

バンド間励起(Above-Gap Excitation, AGE)光により、試料固有の自然放出光のふるまいを観測するPL法は、電流注入不要の最も基本的な材料評価手法として広く用いられている。PL・PL励起スペクトルは光学遷移の始状態、終状態とその遷移確率を反映し、時分解PL測定によりキャリア再結合寿命 $\tau$ が測定される。内部量子効率 $\eta_{int}$ の測定により、発光再結合寿命 $\tau_r$ 、非発光再結合寿命 $\tau_{nr}$ を

$$\tau_r = \tau / \eta_{int}, \quad \tau_{nr} = (1 - \eta_{int}) / \tau.$$

によって分離することができる。

通常のPL評価では、同一条件での測定から、試料間の相対強度比を各々の結晶性の尺度として利用する。この現象論的扱いでは、その試料(成長条件)がよい理由、欠陥準位のふるまいといった物性面での知見を得ることができない。

### (2) 2波長励起PLによる評価

これに対して2波長励起PLでは、禁制帯内励起(Below-Gap Excitation, BGE)光を断続照射し、AGE光により生じるPLの強度変化を観測する。禁制帯内に単一のNRR準位が存在する1準位モデルでは、BGEにより準位から伝導帯(または価電子帯から準位)へ励起された電子(または正孔)の一部は発光再結合するため、PL強度は増加する(図1(a))。一方2準位が禁制帯内に存在し、BGEにより準位1から準位2へと電子が励起されるとき、準位2の電子が速やかに価電子帯の正孔と非発光再結合する場合は伝導帯電子、価電子帯正孔密度が低下するため、PL強度は減少する(2準位モデル、図1(b))。そこでBGEあり、なしでのPL強度 $I_{A+B}$ 、 $I_A$ の比を規格化PL強度 $I_N = I_{A+B} / I_A$ と定義すると、実験でのBGEエネルギーの位置にNRR準位がなければ $I_N = 1$ 、1準位モデルでは $I_N > 1$ 、2準位モデルでは $I_N < 1$ となり、 $I_N$ の1からの変化によって準位の有無を検出できることがわかる。

AGEエネルギーにより励起領域を障壁層まで、または井戸層のみと選択でき、BGEエネルギーのスキャンにより選択した空間領域でのNRR準位のエネルギー分布を測定可能である。さらにBGE密度を増加させて $I_N$ の1からの変化(増加または減少)が飽和傾向を示す場合、トラップフィリング効果の近似(関与するNRR準位の $f_r \rightarrow 1$ または0)を利用して、1準位のNRRパラメーター(密度 $N_r$ 、電子および正孔捕獲率 $C_n$ および $C_p$ )を定量的に導出することができる。

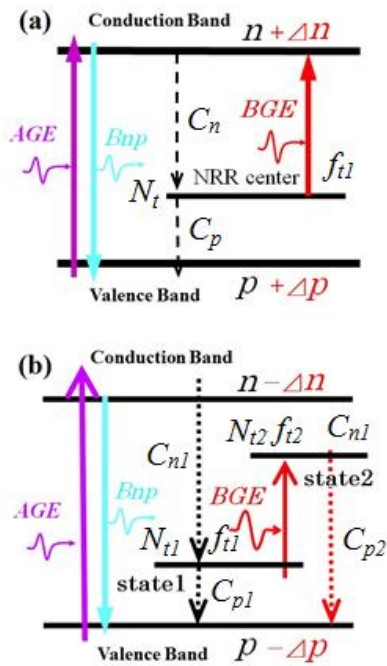


図1 (a)1準位モデルおよび(b)2準位モデル

#### 4. 研究成果

##### (1) 二波長励起 PL 測定系

###### ① AGE 強度依存性と低励起測定

励起子分光、2波長励起 PL による NRR 準位検出等、物性評価のための PL は弱励起条件で行われるが、InGa<sub>N</sub>、AlGa<sub>N</sub>-LED の動作では高注入条件で多くの NRR 準位をキャリアで満たし (トラップフィリング)、 $\eta_{int}$  を増加させる。両者の間を繋ぐために、PL 測定時の AGE 光のダイナミックレンジは重要である。本研究では SHG-Ar レーザーの 244nm ラインを主に、複数光源を組み合わせることで測定系の適用性を改善した。

###### ② 白色レーザー、および時分解 PL と内部量子効率測定

近年実用化されたスペクトル幅の広い白色レーザー光源を導入、整備して、BGE 光源の選択肢を拡大した。BGE をパルス変調するため、材料に応じて広い BGE エネルギーでの照射効果の検証、PL 強度の BGE 変調時分解 PL 測定が可能となった。白色レーザーは ps オーダーのパルスのため、応答時定数の早い準位に関して有効である。

##### (2) GaN 系量子井戸試料の NRR 準位

###### ① AlGa<sub>N</sub>-MQW 試料の NRR 準位

(0001) サファイア基板上に AlN (4 $\mu$ m)、n-AlGa<sub>N</sub> (1.5 $\mu$ m) バッファ層、AlGa<sub>N</sub> barrier (8nm)/well (2nm) 3 周期 QW、AlGa<sub>N</sub> (9nm) キャップ層を MOCVD 成長した試料は 10K で 285nm に PL ピークを持つ。AGE として 244nm の SHG-Ar レーザー (5.08eV)、BGE として 1.06 $\mu$ m の Nd:YAG レーザー (1.17eV) を用いた TWEPL 測定において、AGE 強度を低下することにより明瞭な  $I_N$  の 1 からの減少 (2 準位モデル) を観測した。深紫外組成 AlGa<sub>N</sub>-MQW を用いて、低励起条件 ( $P_{AGE}=0.014\text{mW/cm}^2$ ) での  $I_N$  の BGE エネルギー、密度依存性を始めて明らかにした。

###### ② InGa<sub>N</sub>-SQW 試料の NRR 準位

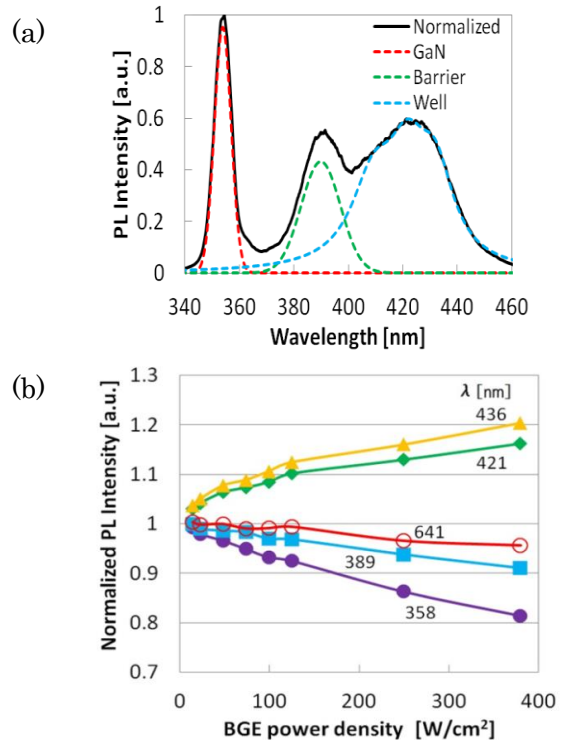


図2 (a)InGa<sub>N</sub>-SQW の PL スペクトルと(b)各成分の  $I_N$  の BGE 密度依存性

サファイア基板、LT-GaN(25nm)、GaN (1.7 $\mu$ m) 上に In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N (5nm)/In<sub>0.16</sub>Ga<sub>0.84</sub>N (3nm) / In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N (18 nm) を

MOCVD 成長した InGaN-SQW 試料の PL スペクトルは、GaN 層、バリア層、井戸層成分に分けられる (図 2 (a))。各々の井戸層成分を分離して TWEPL 測定を行い、GaN 層、バリア層成分は  $I_N$  の低下 (2 準位モデル)、井戸層成分は  $I_N$  の増加 (1 準位モデル) で表されることがわかった (図 2 (b))。1 準位のレート方程式モデルでフィッティングを行い、準位のパラメーターを算出した。

### ③ InAlGaN-MQW 試料の NRR 準位

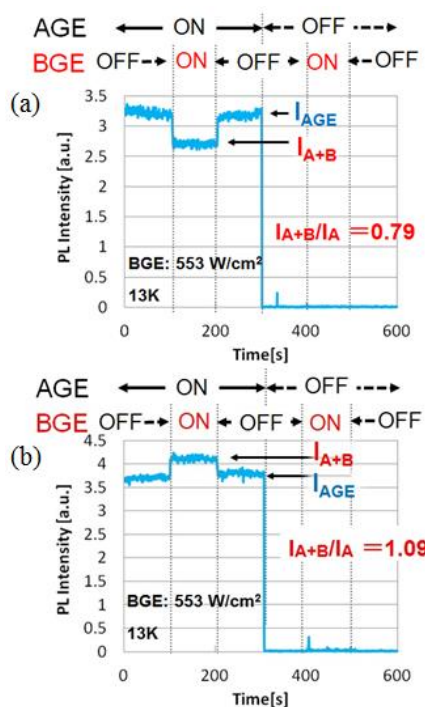


図 3 (a)試料 A および (b) B の BGE 効果

InAlGaN (2nm) 井戸層/InAlGaN (7nm) バリア層の深紫外域組成 MQW 試料を 880°C (試料 A) と 920°C (試料 B) で成長し比較した。両組成の設定値は  $x=0.55$  および 0.72、In 組成比は 0.5%以下である。

AGE (5.08eV)、BGE (1.17eV) の組み合わせにより TWEPL 測定を行い、AGE 強度の低下によって試料 A では  $I_N$  の低下 (2 準位モデル)、試料 B では  $I_N$  の増大 (1 準位モデル) を観測した (図 3)。このことから、InAlGaN 組成の成長において In の取り込み量は成長温度に強く依存し、同時に Al 組成

にも影響を及ぼすこと、NRR 準位のふるまいも成長温度 880°C と 920°C で明確に異なることが示された。

BGE 強度の増加に伴い 200W/cm<sup>2</sup> 以上で双方共に  $I_N$  に飽和傾向が現れたため、トラップフィリングが起こっていると考えられる。特に試料 B は 1 準位モデルで扱えるため、レート方程式でのフィッティングを行い、NRR パラメーターとして  $N_t = 2.3 \times 10^{16}$  [cm<sup>-3</sup>]、 $C_t = 2.0 \times 10^{-12}$  [cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>]、 $C_p = 5.5 \times 10^{-10}$  [cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>] を得た (図 4)。

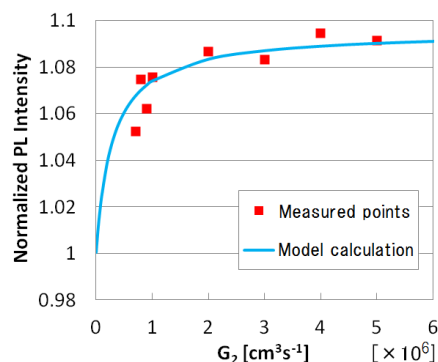


図 4 (a)InAlGaN-MQW で導出した NRR パラメーターでの  $I_N$  の一致

### (3) 高効率 LED 用蛍光体への適用

#### ① BSON の熱ルミネッセンス測定

Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> (BSON) 蛍光体は 250~450nm に励起帯を持ち、緑領域 (ピーク波長 525nm、半値幅 60nm) での高効率発光を示すため、青色 LED 励起での高効率白色ランプ用蛍光体として有望である。内部量子効率は 80% を越え、熱的にも他の珪素塩系蛍光体より安定だが、さらなる高効率化、安定性の向上が望まれる。われわれはエキシマーランプ (222nm、5.59eV) 励起での熱ルミネッセンス測定を行い、昇温率 5~20K/min. でのグロー曲線から Hoogenstraaten の関係式によって熱活性化エネルギー 0.16eV、0.41eV、0.55eV、0.59eV の 4 つのトラップ準位を検出した。熱活性化エネルギーとトラップ準位密度は熱処理条件にも依存する。

## ② BSON の TWEPL 測定

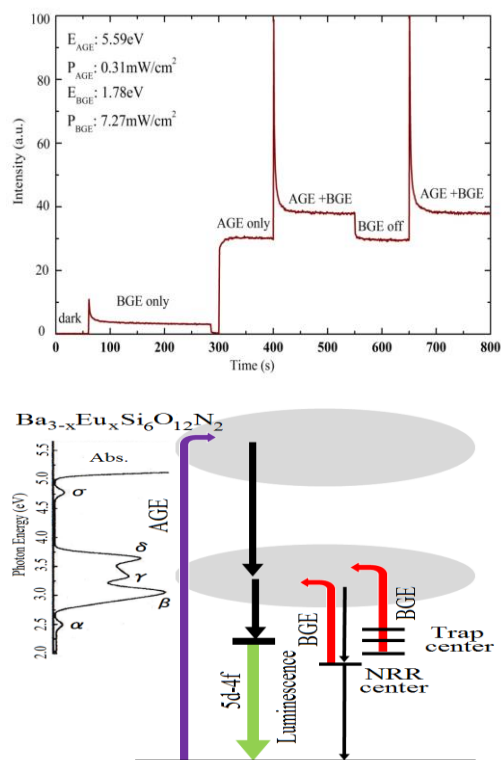


図5 (a) BSON の定常および過渡的 BGE 効果と(b) トラップ準位、NRR 準位による再結合モデル

AGE としてエキシマーランプ (222nm、5.59eV)、BGE として分光ハロゲン光源を用いて TWEPL 測定を行った。波長 700nm (1.78eV) を BGE とした場合の dark、BGE のみ、AGE のみ、AGE+BGE に対応する PL 強度の変化を図 5 (a) に示す。BGE 光照射に伴って Eu の 5d-4f 遷移発光強度は増大している。これまで蛍光体での BGE 効果の報告はなく、本試料が初の報告例となった。

この BGE 効果は、BGE 照射直後の急激な増大と初期の減衰という過渡的な BGE 効果の成分、また十分時間を経た後に残る定常的な BGE 効果の成分という 2 種類から成ることがわかる。Dark 時の迷光成分  $I_{dark}$  が含まれるため、規格化 PL 強度を

$$I_N = \frac{I_{AGE+BGE} - I_{BGE}}{I_{AGE} - I_{dark}}$$

で算出し、定常的な BGE 効果の成分に関して、AGE 密度依存性、BGE エネルギーおよ

び密度依存性の測定を行った。

トラップ準位、NRR 準位の混在する系において、NRR 準位は 1,000nm (1.24eV) から 650nm (1.91eV) の BGE エネルギー測定範囲にわたって分布するが、700nm (1.78eV) 付近の密度が高く、特異な AGE 密度依存性を示す。BGE 密度の増加に伴って PL 強度変化の明瞭な飽和現象は観測されず、NRR 準位が満たされているわけではない。過渡的な BGE 効果は主にトラップ準位、定常的な BGE 効果は主に NRR 準位によって生じていると考えられる。これら欠陥準位の分布の概念図を BSON 母体と Eu 準位のエネルギーダイアグラム上に示す (図 5 (b))。

総じて、TWEPL 法を主軸とし、時分解 PL、熱ルミネッセンス等を合わせた包括的な欠陥準位検出・解析手法の 1 歩を進めることができた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① N. Kamata, A. Z. M. T. Islam, M. Julkarnain, N. Murakoshi, T. Fukuda, and H. Hirayama, Nonradiative centers in deep-UV AlGaIn-based quantum wells revealed by two-wavelength excited photoluminescence, Phys. Stat. Sol. B, 査読有, **252**, pp. 936–939 (2015).
- ② M. Julkarnain, N. Murakoshi, A. Z. M. T. Islam, T. Fukuda, N. Kamata, and Y. Arakawa, Dominant nonradiative centers in InGaIn single quantum well by time-resolved and two-wavelength excited PL, Phys. Stat. Sol. B, 査読有, **252**, pp. 952–955 (2015).
- ③ A. Z. M. T. Islam, N. Murakoshi, T. Fukuda, H. Hirayama, and N. Kamata, Optical detection of nonradiative recombination centers in AlGaIn quantum wells for deep UV region, Phys. Stat. Sol. C, 査読有, **11**, pp. 832-835 (2014).
- ④ A. Z. M. T. Islam, K. Hatta, N. Murakoshi, T.

Fukuda, T. Takada, T. Itatani and N. Kamata, Detection of NRR centers in InGaAs/AlGaAs HEMTs: Two-wavelength excited photoluminescence studies, Global Science and Techn. J., 査読有, **1**, pp. 1-11 (2013) (Best Paper Award).

- ⑤ M. Akiba, H. Hirayama, Y. Tomita, Y. Tsukada, N. Maeda, and N. Kamata, Growth of flat p-GaN contact layer by pulse flow method for high light-extraction AlGaN deep-UV LEDs with Al-based electrode, Phys. Stat. Sol. C, 査読有, **9**, pp. 806-809, 2012.

[学会発表] (計 2 3 件)

- ① N. Kamata, A. Z. M. T. Islam, M. Julkarnain, N. Murakoshi, T. Fukuda and H. Hirayama, Nonradiative Centers in Deep-UV AlGaN-Based Quantum Wells Revealed by Two-Wavelength Excited PL, WeBO16 (Oral), Int. Workshop on Nitride Semicond., (IWN2014), 査読有, Wroclaw, Poland, Aug. 27, 2014.
- ② A. Z. M. T. Islam, N. Murakoshi, T. Fukuda, H. Hirayama and N. Kamata, Optical detection of nonradiative recombination centers in AlGaN quantum wells for deep UV region, Int. Conf. on Nitride Semicond., 査読有, Washington, USA, Aug. 24, 2013. (Outstanding Poster Presentation Award).
- ③ A. Z. M. T. Islam, K. Hatta, N. Murakoshi, T. Fukuda, T. Takada, T. Itatani and N. Kamata, Detection of NRR Centers in InGaAs/GaAs HEMTs: Two-Wavelength Excited PL Studies, Global Eng., Science and Techn. Conf., 査読有, Dhaka, Bangladesh, 29 Dec. 2012..
- ④ N. Kamata, A. Z. M. T. Islam, M. Akiba, K. Igarashi, N. Murakoshi, T. Fukuda and H. Hirayama, Optical Characterization of Non-Radiative Centers and Improvement in Light Extraction Efficiency of Deep UV-LEDs, Proc. Lighting Conf. of China, Japan and

Korea, Invited, 査読有, Aug. 24, 2012, 東海大学高輪, 東京都港区.

- ⑤ H. Hirayama, M. Akiba, Y. Tomita, S. Fujikawa and N. Kamata, High-Efficiency AlGaN-based Deep-UV LEDs Realized by Improving Injection and Light-Extraction Efficiency, Int. Symp. on Science and Techn. of Lighting (LS-13), Invited, 査読有, Troy, NY, USA, June 26, 2012.

[図書] (計 3 件)

- ① ヤリイグ - イエー 「光エレクトロニクス基礎編, 展開編」 多田邦雄、神谷武志監訳 (鎌田憲彦分担訳) 丸善出版, 2014.9.30発行.
- ② 金原繁監修, 吉田貞史他編集 (鎌田憲彦分担執筆), 薄膜の評価技術ハンドブック, pp. 111-113, テクノシステム, 2013.

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)  
○取得状況 (計 0 件)

[その他] (計 2 件)

招待講演

- ① N. Kamata, Invited lecture, National Taiwan University, c/o Prof. Yang-Fang Chen, Taipei, Taiwan, Sept. 25, 2013.
- ② N. Kamata, Invited lecture, Linköping University, c/o Prof. Per-Olof Holtz, Linköping, Sweden, Nov. 20, 2014.

ホームページ等

[http://www.fms.saitama-u.ac.jp/lab/kamata\\_l/index.html](http://www.fms.saitama-u.ac.jp/lab/kamata_l/index.html)

6. 研究組織

(1)研究代表者

鎌田 憲彦 (KAMATA, Norihiko)  
埼玉大学・理工学研究科 教授  
研究者番号: 5 0 2 1 1 1 7 3

(2)研究分担者

福田 武司 (FUKUDA, Takeshi)  
埼玉大学・理工学研究科 助教  
研究者番号: 4 0 5 0 9 1 2 1

平山 秀樹 (HIRAYAMA, Hideki)

理研・平山量子光素子研究室 主任研究員  
研究者番号: 7 0 2 7 0 5 9 3

(3)連携研究者 なし