

令和元年6月13日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06264

研究課題名(和文) 顕微分光法によるGaInN混晶半導体のポテンシャル障壁の定量解析と高効率化モデル

研究課題名(英文) Quantitative analysis of potential barrier in GaInN ternary alloy semiconductor by microscopic spectroscopy and the mechanisms for high quantum efficiency

研究代表者

倉井 聡 (Kurai, Satoshi)

山口大学・大学院創成科学研究科・助教

研究者番号：80304492

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：近接場光学顕微分光法を用いて、c面サファイア基板に作製されたInGaN量子井戸(QW)構造において、貫通転位を起点とした表面ピットに形成される局所的な高エネルギー発光の空間分布を評価した。低温測定により青・緑色QWにおいて暗領域と高エネルギー発光位置に相関が見られることを明らかにし、欠陥位置にエネルギー障壁(高さ200～300 meV)が自己形成されることを直接的に観察した。派生的にカソードルミネッセンス法によりAlGaIn QW構造における貫通転位近傍においても局所的な高エネルギー発光を観察した。この場合表面ピットは観察されておらず、InGaIn系とは異なるメカニズムによる可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、下地構造の異なる青色QW、青色に比べ効率の低い緑色QWおよび深紫外AlGaIn QWにおいて貫通転位近傍に自己形成される特異なエネルギー障壁の観察および障壁高さの定量評価を行った。貫通転位近傍にエネルギー障壁が形成され、キャリアが欠陥において非発光となるのを抑制することが青色LEDの高効率化に有用とされており、観測された発光エネルギーの空間分布がデバイスの発光効率改善に繋がる可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：Spatial distribution of local high-energy emissions, which were observed at surface pits originating from threading dislocations in InGaIn quantum well (QW) structures fabricated on c-plane sapphire substrates, was evaluated by scanning near-field optical microscopy (SNOM). Low temperature SNOM measurements revealed positional correlation between dark contrast and high-energy emission in blue and green QWs, that is direct observation of self-formation of energy barriers (200 to 300 meV in height) at dislocations. In addition, local high-energy emissions were also observed at threading dislocations in the AlGaIn QW structures by cathodoluminescence method. In this case, no surface structure such as surface pits was observed, suggesting the different mechanism from that in the InGaIn system.

研究分野：半導体工学

キーワード：顕微分光 InGaIn 量子井戸構造 ポテンシャル障壁 貫通転位

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Ⅲ族窒化物半導体である窒化インジウム(GaInN)混晶は、混晶組成比を制御することにより室温でバンドギャップエネルギーを紫外(3.4eV)から赤外(0.7eV)まで変化させることができる。また、電気-光相互の直接変換が可能であるため、高効率発光・受光デバイス用材料として重要である。しかしながら、異種基板上への成長に伴う高密度の結晶欠陥(貫通転位、点欠陥)の導入、混晶組成比の空間的不均一性、結晶構造の非対称性に起因する内部電界などにより、その発光機構は複雑であり未だに統一的な見解には至っていない。GaInN 混晶ベースの発光デバイスの発光効率は、上記のように多量の結晶欠陥が導入されているにもかかわらず高い。GaInN 混晶系発光デバイスの高効率発光機構のひとつに、「貫通転位を起点とするVピット斜面($\{10\cdot11\}$ ファセット面)における GaInN 量子井戸(QW)層の局所的薄膜化あるいは低 In 組成化により、非輻射再結合中心へのキャリア流入を抑制するような高エネルギー領域(ポテンシャル障壁)が自己形成されるモデル」が提案されている(図1)[1]。

また、GaInN 混晶を発光層に用いた発光ダイオード(LED)の外部量子効率 η_{ext} は In 組成とともに変化し、青色 450nm 付近をピークとして、これより長波の緑色領域では著しく低下することが知られている(グリーンギャップ問題)。このことは、混晶組成によって発光機構が変化することを示唆しており、この材料系での発光機構の解明を困難にしている。

このような背景の中、これまでにⅢ族窒化物系混晶薄膜の不均一性について、顕微分光学的見地から継続的に研究を行ってきた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、低温で高分解能近接場光学顕微分光(SNOM-PL)マッピング法を用いて GaInN/GaN QW 構造における貫通転位近傍のポテンシャル障壁について定量的な解析を行うことにより、GaInN 混晶デバイスの高効率発光機構モデルを深化させることである。特に、青色発光 QW においてポテンシャル障壁高さとその空間分布について明らかにすること、緑色発光 QW においても同様の評価を行い、In 組成が障壁形成に与える影響を明らかにすることに注力する。更にピエゾ電界の影響を受けない結晶面を有する GaInN QW 構造において同様な評価を行う。また、研究遂行途中の派生課題として、同じⅢ族窒化物混晶半導体である紫外発光 AlGaInN/AlGaInN QW 構造における貫通転位近傍の発光空間分布を明らかにすることを加えている。

3. 研究の方法

SNOM-PL マッピング法を用いて有機金属気相エピタキシー(MOVPE)法により c 面サファイア基板上に成長した青色および緑色発光 GaInN/GaN QW 構造中の貫通転位近傍の発光空間分布の描像を直接的に観察した。青色 QW においては、Vピット形成に用いる下地構造として GaInN/GaN 超格子(SL)層および中温 GaN(MT-GaN)層の2種類について比較評価を行った。また、緑色 QW においては、SL 下地層を用いて成長したものを評価した。プローブ径は測定条件に応じて 50~200 nm のものを使い分けた。測定温度は He ガスフロー冷却により低温 30 K 付近から室温までとした。試料面上でプローブを2次元走査して得た測定点毎の PL スペクトルを解析し、発光強度・発光波長の面内分布を評価した。

また、ポテンシャル障壁形成を確認済みの GaInN/GaN QW 構造について走査型電子顕微鏡と組み合わせたカソードルミネッセンス(SEM-CL)マッピング法によるポテンシャル障壁評価を行い、評価方法の違いや有用性について検討した。

減圧 MOVPE 法で c 面サファイア基板上に成長した深紫外発光 AlGaInN QW 構造を試料として顕微分光評価を行った。深紫外発光 AlGaInN QW 構造の評価に SNOM-PL マッピング法を適用するのは、導光ファイバーの光学損失や耐久性の問題により難しいため、SEM-CL マッピング法を用いて実施した。電子線の加速電圧を 2 kV に抑えた場合、励起される電子-正孔の空間広がりは 100 nm 程度に抑えられる(実際には拡散長の影響が加わる)。測定温度は 80 K~室温とした。

4. 研究成果

SNOM-PL マッピング法により青色および緑色発光 GaInN QW における発光エネルギーの空間分布を評価した。室温 PL スペクトルにおいて、緑色 GaInN QW においてのみ QW 発光ピークの高エネルギー側に局所的に発光ピーク(HE発光)が観測されたが、室温では GaN 発光強度像の暗点(貫通転位)と HE 発光領域に明確な相関がなく図1のポテンシャル障壁モデルとは明らかに異なる描像であった。これに対して低温 40 K で同様の測定を行うと、GaN 発光強度像の暗点位置に対応する HE 発光領域が観察され、これらの発光エネルギー差から貫通転位の周囲に 200~300 meV のポテンシャル障壁が形成されていることが示された(図2)。室温で観測された HE 発光は、貫通転位に起因しない量子井戸の揺らぎに基づいており、低温ではこれ

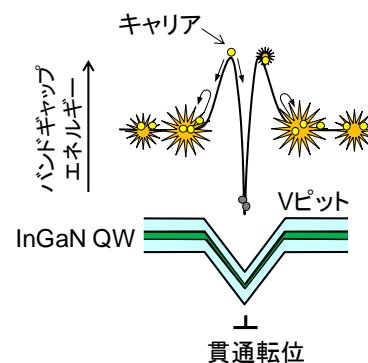


図1. 量子井戸(QW)の薄膜化により貫通転位近傍に自己形成されるポテンシャル障壁モデル

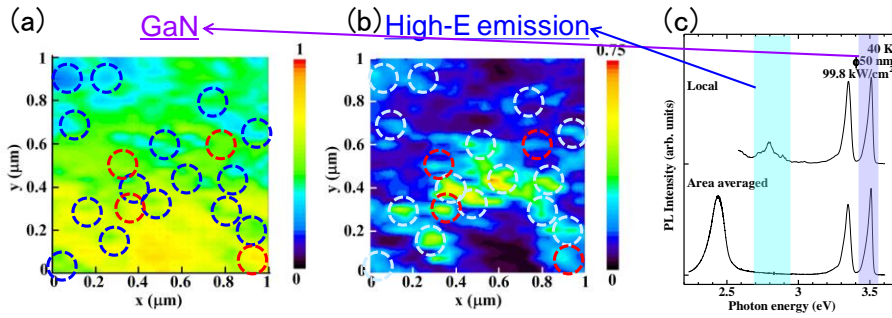


図2. 低温 40 K で測定した(a)GaNおよび(b)GaInN 局所高エネルギー(HE)発光の積分 PL 強度分布。図中の青丸は GaN 発光の暗領域、赤丸は GaN 発光の明領域に対応する HE 発光を示す。(c)局所(上段)および平均(下段)PL 発光スペクトル。

に加えて非輻射再結合中心の不活性化により貫通転位近傍のポテンシャル障壁からのHE発光が観測されたと考えた。室温で観測された明領域の高エネルギー発光の起源としてプレーナ量子井戸の局所的膜厚減少が考えられ、高温での成膜が難しい緑色QWにおいて顕著化したものと考えた[2]。これらより、緑色GaInN QWにおいてもポテンシャル障壁は形成されており、貫通転位でのキャリア捕獲を抑制するに十分な高さを有するが、点欠陥等の影響および内部電界による輻射再結合寿命の長寿命化の影響が顕著であり、ポテンシャル障壁の効果を打ち消しているという描像が示唆された。従って、結晶性の改善が進むことでポテンシャル障壁の発光効率への寄与が顕在化する可能性は残されている。

Vピット拡張層として中温成長されたGaN(MT-GaN)を用いた青色GaInN/GaN QW構造において、低温 40 K での平均PLスペクトル中に複数の高エネルギー発光(HE1, HE2)が確認された(図3)。これらのHE発光は局所的に観察され、その分布はGaN発光強度像の暗領域(貫通転位)とよく一致していたことから、MT-GaNをVピット拡張層としても貫通転位近傍にポテンシャル障壁が形成されることを示した。複数のHE発光の起源として、Vピット上QWの局所的な面内構造の不均一あるいは深さ方向の不均一を考えた。さらに、より高エネルギー側のHE2については、MT-GaN下地層の発光の可能性があることを示した。MT-GaN層上QWにおけるHE1発光とQW発光のエネルギー差はVピットの直径に依らずほぼ一定となることがわかった(図4)。また、このエネルギー差が、SL層上QWの場合よりもはるかに大きいこと、MT-GaN層とSL層を用いた場合の面内歪み差を起因とするピエゾ電界の違いにより定性的に説明しうることを示した[3, 4]。他方、室温/低温PL強度比から簡易的に求めた内部量子効率、より大きなエネルギー差を有するMT-GaN層上QWにおいてSL層を用いた場合よりも低く[5]、SL層を用いたことによる結晶性改善効果の影響が大きいため、障壁高さの効率への寄与が限定的であったと考察した。

ポテンシャル障壁評価に対するSEM-CL法の有用性検証では、Vピット近傍の局所CLスペクトルにおいてGaInN QW発光ピークの高エネルギー側にポテンシャル障壁形成を反映したHE発光を観測することに成功した。また、SNOM-PL法とSEM-CL法により、ポテンシャル障壁高さに相当するGaInN QW発光とHE発光のエネルギー差を求めると、評価結果に定性的な一致は見られるが、SEM-CL法においてエネルギー差はキャリア拡散の影響により若干小さく見積も

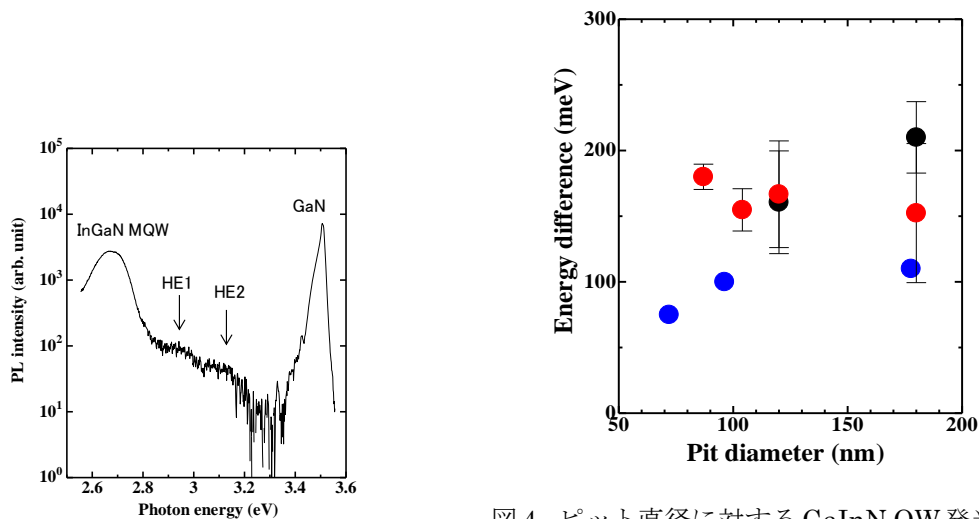


図3. GaInN/GaN QW の低温 40 K における平均 PL スペクトル。貫通転位近傍で局所的に高エネルギー発光(HE1, HE2)が現れ、平均化すると二つのグループで構成されることがわかる。

図4. ピット直径に対する GaInN QW 発光ピークと高エネルギー発光(HE1)のエネルギー差。それぞれ、MT-GaN 上 QW についてプローブ開口径 60nm(黒)、130nm(赤)および SL 上 QW についてプローブ開口径 80 nm(青)での評価結果。

られることが分かった。このことからSEM-CL法の有用性と妥当性に関する指針を与えた[6]。

SEM-CLマッピング法によるAlGa_N QW構造の評価では、成長ピットのような表面構造を伴わない貫通転位(発光の暗点)の近傍において、AlGa_N QWピークの高エネルギー側の発光(HE)が局所的に観測されることを初めて示した(図5)。このようなHE発光は、AlGa_Nエビ層では観察されず、QW特有であることを示した。このことは、InGa_N系における「表面ピットに起因したQW構造の変調」とは異なるメカニズムで貫通転位近傍の局所ポテンシャル障壁が形成される可能性を示唆している。さらに、AlGa_N MQWピークとHE発光ピークのエネルギー差は、障壁層Al組成比の増加とともに増大した。量子井戸内の遷移エネルギーの計算結果と比較することにより、HE発光が転位近傍のML程度の厚さの変動に起因する可能性を指摘した[7]。

なお、目的のうちピエゾ電界の影響を受けない結晶面上のGaInN QW評価についてはサンプル入手が困難であったため、研究期間中の実施を断念した。

以上、Ⅲ族窒化物混晶半導体 QW 構造における貫通転位を起点とした局所的なポテンシャル障壁について顕微分光学的手法による材料横断的、系統的な評価により、その存在の直接的観察と定量的評価を行った。薄膜構造を変化させることによる青色 GaInN QW 構造におけるポテンシャル障壁高さの制御に関する知見を得るとともに、緑色 QW における障壁の直接観察がなされ、更に AlGa_N QW においてもポテンシャル障壁形成機構が存在する可能性を見出した。このような局所構造の高効率化への寄与について、バックグラウンドの結晶品質との相対関係により発現する可能性を指摘した。これらの研究成果は国内外の学会発表、論文誌掲載の形で広く発信された。より高品質な緑色 QW における障壁高さと発光効率の関係、AlGa_N QW における局所高エネルギー領域の形成機構の解明など全容解明に向けた課題も多く、さらなる研究の推進が求められる。

<引用文献>

- [1] A. Hangleiter *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 127402 (2005).
- [2] S. Kurai *et al.*, Phys. Status Solidi B **255**, 1700322 (2018).
- [3] S. Kurai *et al.*, J. Appl. Phys. **124**, 083107 (2018).
- [4] 倉井他, 第 66 回応用物理学学会春季学術講演会, 10p-W541-9 (2019).
- [5] K. Sugimoto *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 062101 (2018).
- [6] S. Kurai *et al.*, Phys. Status Solidi B **255**, 1700358 (2018).
- [7] S. Kurai *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 060311 (2018).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Satoshi Kurai, Kohei Okawa, Ryoga Makio, Genki Nobata, Junji Gao, Kohei Sugimoto, Narihito Okada, Kazuyuki Tadatomo, and Yoichi Yamada: “Nanoscopic spectroscopy of potential barriers formed around V-pits in InGa_N/Ga_N multiple quantum wells on moderate temperature Ga_N pit expansion layers”, Journal of Applied Physics **124**, 083107-1-083107-7 (2018), 査読有.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.5043578>
- ② Satoshi Kurai, Nobuto Imura, Li Jin, Hideto Miyake, Kazumasa Hiramatsu, and Yoichi Yamada: “Cathodoluminescence study on local high-energy emissions at dark spots in AlGa_N/AlGa_N multiple quantum wells”, Japanese Journal of Applied Physics **57**, 060311-1-060311-4 (2018), 査読有.
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.57.060311>
- ③ Kohei Sugimoto, Narihito Okada, Satoshi Kurai, Yoichi Yamada, and Kazuyuki Tadatomo: “Separation of effects of InGa_N/Ga_N superlattice on performance of light-emitting diodes using mid-temperature-grown Ga_N layer”, Japanese Journal of Applied Physics **57**, 062101-1-062101-5 (2018), 査読有.
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.57.062101>

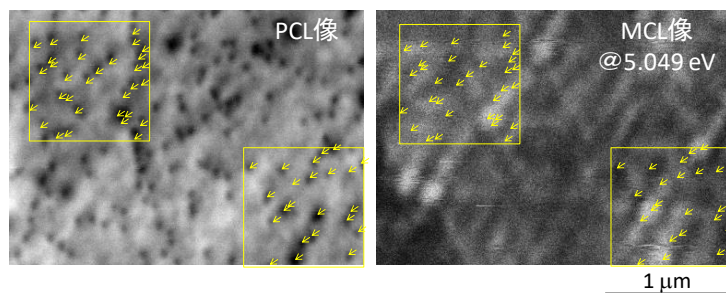


図 5. Al_{0.60}Ga_{0.40}N/Al_{0.91}Ga_{0.09}N MQW の低温 80 K における(左)全光 CL 像、(右)高エネルギー一発光が得られたエネルギーにおける分光 CL 像。全光 CL 像の暗点(転位)位置に高エネルギー一発光が局所的に現れている(矢印)。

- ④ Satoshi Kurai, Shota Higaki, Narihito Okada, Kazuyuki Tadatomo, Yoichi Yamada: “Potential Barrier formed around Dislocations in InGaN Quantum Well Structures by Spot Cathodoluminescence Measurements”, *Physica Status Solidi B* **255**, 1700358-1-1700358-6 (2018), 査読有.
<http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201700358>
- ⑤ Satoshi Kurai, Renma Mihara, Genki Nobata, Kohei Okawa, Narihito Okada, Kazuyuki Tadatomo, Yoshiki Yano, Toshiya Tabuchi, Koh Matsumoto, Yoichi Yamada: “Spatial Resolved Spectroscopy of Blue and Green InGaN Quantum Wells by Scanning Near-Field Optical Microscopy”, *Physica Status Solidi B* **255**, 1700322-1-1700322-6 (2018), 査読有.
<http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201700322>

[学会発表] (計15件)

- ① 倉井 聡, 大川 康平, 榎尾 凌我, 高 俊吉, 林 直矢, 岡田 成仁, 只友 一行, 山田 陽一: “中温 GaN 層上 InGaN 多重量子井戸構造における V ピット近傍のポテンシャル障壁の顕微分光評価(2)”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019 年 3 月 9-12 日, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)
- ② 倉井 聡, 岡田 成仁, 只友 一行, 山田 陽一: “近接場光学顕微分法による InGaN 量子井戸構造における V ピット近傍の特異構造 PL マッピング”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019 年 3 月 9-12 日, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区).
- ③ Satoshi Kurai, Nobuto Imura, Li Jin, Hideto Miyake, and Yoichi Yamada: “Spatially resolved cathodoluminescence on dot-like high-energy emissions near threading dislocations in AlGaIn multiple quantum wells”, International Workshop on Nitride Semiconductors 2018, 2018 年 11 月 11-16 日, Ishikawa Ongakudo, ANA Crowne Plaza Hotel Kanazawa, and Motenashi Dome, Kanazawa, Japan.
- ④ Satoshi Kurai, Ayumu Wakamatsu, and Yoichi Yamada: “Temperature-dependent cathodoluminescence mapping of InGaIn epitaxial layers with different In composition”, International Workshop on Nitride Semiconductors 2018, 2018 年 11 月 11-16 日, Ishikawa Ongakudo, ANA Crowne Plaza Hotel Kanazawa, and Motenashi Dome, Kanazawa, Japan.
- ⑤ 倉井 聡, 大川 康平, 榎尾 凌我, 高 俊吉, 野畑 元喜, 岡田 成仁, 只友 一行, 山田 陽一: “中温 GaN 層上 InGaIn 多重量子井戸構造における V ピット近傍のポテンシャル障壁の顕微分光評価”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 2018 年 9 月 18-21 日, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市).
- ⑥ LI JIN, 井村 暢杜, 倉井 聡, 三宅 秀人, 平松 和政, 山田 陽一: ”カソードルミネッセンスマッピング法による AlGaIn 量子井戸構造の局所発光評価”, 2018 年度 応用物理・物理系学会 中国四国支部合同学術講演会, 2018 年 8 月 4 日, 広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市).
- ⑦ 高 俊吉, 野畑 元喜, 大川 康平, 榎尾 凌我, 倉井 聡, 岡田 成仁, 只友 一行, 矢野 良樹, 田淵 俊也, 松本 功, 山田 陽一: “近接場光学顕微分光法による緑色発光 InGaIn 量子井戸構造における高エネルギー発光成分のエネルギー分割評価”, 2018 年度 応用物理・物理系学会 中国四国支部合同学術講演会, 2018 年 8 月 4 日, 広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市).
- ⑧ 榎尾 凌我, 大川 康平, 高 俊吉, 野畑 元喜, 倉井 聡, 岡田 成仁, 只友 一行, 山田 陽一: “近接場光学顕微分光法による中温 GaN 上 InGaIn 量子井戸構造におけるピット近傍のポテンシャル障壁”, 2018 年度 応用物理・物理系学会 中国四国支部合同学術講演会, 2018 年 8 月 4 日, 広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市).
- ⑨ 倉井 聡, 井村 暢杜, Li Jin, 三宅 秀人, 平松 和政, 山田 陽一: ”カソードルミネッセンス法による AlGaIn 多重量子井戸構造の転位近傍の局所発光”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 3 月 17-20 日, 早稲田大学西早稲田キャンパス(東京都新宿区).
- ⑩ 倉井 聡, 三原 練磨, 野畑 元喜, 大川 康平, 榎尾 凌我, 岡田 成仁, 只友 一行, 矢野 良樹, 田淵 俊也, 松本 功, 山田 陽一: “近接場光学顕微分光測定による緑色発光 InGaIn 量子井戸構造の高エネルギー発光成分の評価(2)”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年 9 月 5-8 日, 福岡国際会議場(福岡県福岡市).
- ⑪ Satoshi Kurai, Shota Higaki, Narihito Okada, Kazuyuki Tadatomo, Yoichi Yamada: “Potential Barrier formed around Dislocations in InGaIn Quantum Well Structures by Spot Cathodoluminescence Measurements”, The 12th International Conference on Nitride Semiconductors, 2017 年 7 月 24-28 日, Strasbourg (France).
- ⑫ Satoshi Kurai, Renma Mihara, Genki Nobata, Kohei Okawa, Narihito Okada, Kazuyuki Tadatomo, Yoshiki Yano, Toshiya Tabuchi, Koh Matsumoto, Yoichi Yamada: “Spatial Resolved Spectroscopy of Blue and Green InGaIn Quantum Wells by Scanning Near-Field Optical Microscopy”, The 12th International Conference on Nitride Semiconductors, 2017 年 7 月 24-28 日, Strasbourg (France).

- ⑬ 倉井 聡, 檜垣 翔太, 岡田 成仁, 只友 一行, 山田 陽一: “局所カソードルミネッセンスによる InGaN 量子井戸構造のポテンシャル障壁評価”, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 14-17 日, パシフィコ横浜(神奈川県横浜市).
- ⑭ 倉井 聡, 三原 練磨, 野畑 元喜, 大川 康平, 岡田 成仁, 只友 一行, 矢野 良樹, 田渕 俊也, 松本 功, 山田 陽一: “近接場光学顕微分光測定による青色・緑色発光 InGaN 量子井戸構造の評価”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 13-16 日, 朱鷺メッセ(新潟県新潟市).
- ⑮ 野畑 元喜, 三原 練磨, 大川 康平, 倉井 聡, 岡田 成仁, 只友 一行, 矢野 良樹, 田渕 俊也, 松本 功, 山田 陽一: “緑色発光 InGaN 量子井戸構造に局所的に現れる高エネルギー側発光成分の評価”, 2016 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, 2016 年 7 月 31 日, 岡山大学津山キャンパス(岡山県岡山市).

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。