

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 2日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360003

研究課題名（和文）

ディープレベル顕微鏡による欠陥準位のエネルギー及び空間分布解析手法の確立

研究課題名（英文） Characterization of Defect Levels

with Energy and Spatial Distribution by Deep Level Microscope

研究代表者

鎌田 憲彦（KAMATA NORIHIKO）

埼玉大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50211173

研究成果の概要（和文）：200字程度

バンド間励起光に禁制帯内励起光を重畳する2波長励起フォトルミネッセンス法を基盤に、ゲートICCDカメラによる時分解測定機能を加え、発光・電子デバイス用材料内の非発光再結合（NRR）準位の光学的評価を進めた。InGaN量子井戸では1.55eV付近にNRR準位を検出し、ドーピングによる影響の低減を示した。InGaAs量子井戸、Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>蛍光体でもNRR準位を初めて検出し、そのふるまいを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

By utilizing both above-gap and below-gap excitation sources with a gated CCD camera, the scheme of two-wavelength excited photoluminescence has been improved to detect nonradiative recombination (NRR) centers in various materials. An energy distribution of NRR centers at around 1.55eV was obtained in an InGaN quantum well. Detection of NRR centers in InGaAs quantum wells and Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphors became possible for the first time.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2010年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2011年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	13,300,000	3,990,000	17,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学（4901）

キーワード：欠陥準位、フォトルミネッセンス、2波長励起、非接触測定

## 1. 研究開始当初の背景

GaN系の青色～紫外域LED・半導体レーザー、またInGaNやInAlGaN等による可視域～赤外域光源の開発が進められている。こ

うした発光材料では、転位や点欠陥、残留不純物、それらの複合体等の結晶欠陥が禁制帯内に深い局在準位（Deep Level）を形成し、非発光再結合（NRR）準位となって内部量子

効率を低下させる元凶となる。InGaAs、InP系電子デバイスでも、欠陥準位はキャリアの捕獲中心や再結合中心となり、トランジスタ特性劣化や動作不安定性をもたらす。光・電子デバイスの性能を改善し、信頼性を高めるためには、禁制帯内の欠陥準位を検出して成因を同定し、それらを除去すべく結晶成長やデバイスプロセスを最適化する必要がある。素子の微細化、超薄膜化と共に電気的測定手法（DLTS 法等）の適用は困難となり、電極を用いない欠陥準位の高精度検出と定量評価手法の確立が望まれている。

## 2. 研究の目的

本研究では禁制帯内励起（Below-Gap Excitation, BGE）光の断続照射によるフォトルミネッセンス（PL）強度の変化を観測し、欠陥準位を光学的に検出、評価する手法を確立する。これにより電極が不要で準位のエネルギー、空間分布を解析可能な本手法の、各種発光材料・デバイス高品質化に向けた有効性を実証することを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 2 波長励起による準位の検出

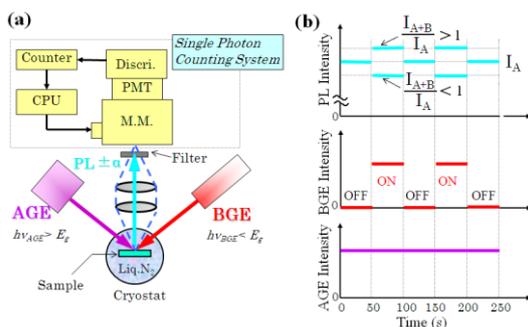


図1 2波長励起 PL の原理(a)と観測量(b)

禁制帯幅  $E_g$  より高エネルギーの Above-Gap Excitation (AGE) 光で試料を励起し、試料固有の PL (強度  $I_A$ ) を得る。同時に  $E_g$  より低エネルギーの BGE 光を同一場所に照

射したとき (図 1 (a))、この BGE エネルギーが伝導帯、または価電子帯と欠陥準位との遷移エネルギーに一致した場合には、BGE 照射によりその準位を介した非発光再結合率が低下して PL 強度  $I_{A+B}$  は増加し、規格化 PL 強度  $I_{A+B}/I_A$  が  $>1$  となる (図 1 (b))。BGE 光が禁制帯内に存在する 2 準位間の電子遷移をもたらす場合は、逆に PL 強度  $I_{A+B}$  は減少し  $I_{A+B}/I_A < 1$  となる。一方禁制帯内に準位がなければ BGE 光は吸収されず、PL 強度  $I_{A+B}$  は変化しない ( $I_{A+B}/I_A = 1$ )。すなわち規格化 PL 強度の変動から、欠陥準位を検出することができる (N. Kamata et al., Recent Research Developments in Quantum Electron., 1, pp. 123-135, 1999 (Review)).

### (2) 本手法の利点

本来「光らないので見えない」NRR 準位を、バンド間 PL 強度の変化量として「見る」ことができる本手法では、BGE 光波長スキャンで準位のエネルギー分布、また AGE 光波長スキャンで積層方向分布、さらに BGE 強度依存性から準位の密度、キャリア捕獲率等が測定可能である。電極不要でウエハ段階からデバイス最終工程までを一貫評価し、各段階毎の検出、プロセス最適化が容易となる。

## 4. 研究成果

### (1) 時分解および 2 波長励起 PL 測定系整備

PL 測定系にゲート ICCD カメラを導入し、ns から ms の領域で時分解応答を観測可能な受光系を構築した。予備測定として、熱処理方法の異なる蛍光体試料を用い、再結合寿命の温度依存性の相違を検出した。また集光光学系、信号処理系の改善、遮光対策により S/N 比の向上を進めた。

### (2) InGaN 量子井戸

AGE として He-Cd レーザー (3.82eV)、BGE として 1.27~1.95eV の 7 個の半導体レーザーを用いて、MOCVD 成長した Si ドー

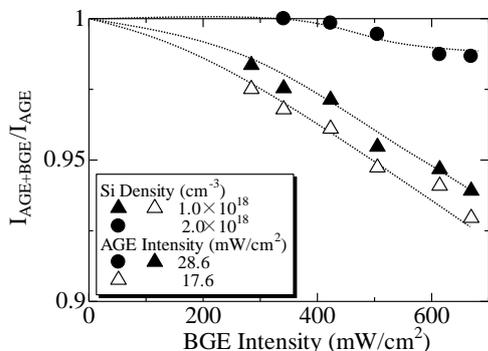


図2 規格化 PL 強度の BGE 強度依存性

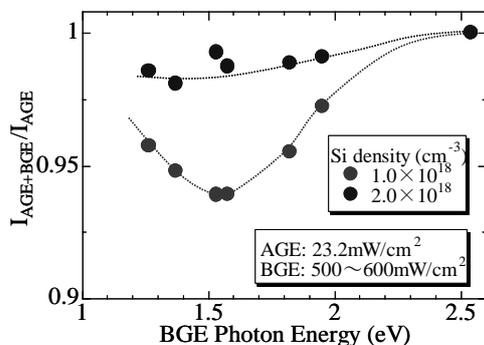


図3 規格化 PL 強度の BGE エネルギー依存性 (InGaAs 量子井戸)

プ  $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  量子井戸 ( $L_w=3\text{nm}$ ) の 2 波長励起 PL 測定を行った。BGE 強度の増加に伴う PL 強度変化の飽和傾向 (2 準位モデルでの trap filling 効果)、Si ドーピングによる NRR 準位密度の低減を確認し (図 2)、Si 密度  $1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  での検出準位が BGE エネルギー 1.55eV 付近に分布することを明示した (図 3)。

### (3) AlGaAs 系量子井戸

発光波長が等しい InAlGaAs、および AlGaAs の 2 量子井戸試料を含め、複数の InAlGaAs、および AlGaAs 量子井戸試料について、励起波長 244nm で PL の温度および励

起強度依存性を調べた。温度 15K、強励起条件での発光強度を基準に内部量子効率を推定し、室温での NRR 定数の温度依存性を導出、比較した。その結果、望ましい成長条件での InAlGaAs 量子井戸の非発光再結合定数が低く、温度、励起強度依存性に優れることがわかった。Al 組成比の高い AlGaAs は高品質化が課題で、面内組成ゆらぎも無視し得ない点を確認した。また PL 特性と成長条件との比較検討、量子井戸構造の自己吸収、電極反射率等の検討と合わせ、LED 高効率化の検討を進めた。

### (4) InGaAs 量子井戸

GaAs 基板上に MOCVD 成長した臨界膜厚以下のトランジスタ構造  $\text{Al}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Al}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}$  (pseudomorphic-HEMT) は、量子井戸を形成し近赤外域に PL ピークを持つ。これを利用して動作層組成、膜厚の異なる 3 試料 ( $x=0.2$  で  $d=13.5$  [nm]: 試料 A,  $x=0.3$  で  $d=7.5$  [nm]: 試料 B,  $x=0.4$  で  $d=5.5$  [nm]: 試料 C) の測定を行った。AGE は動作層のみを励起する波長 904nm、BGE は波長 1550nm とし、各試料で NRR 準位を検出して組成依存性を検討した (図 4)。

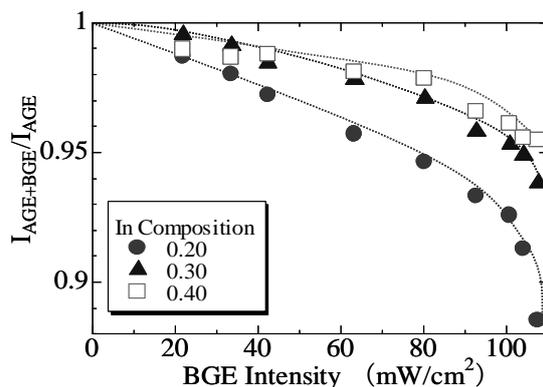
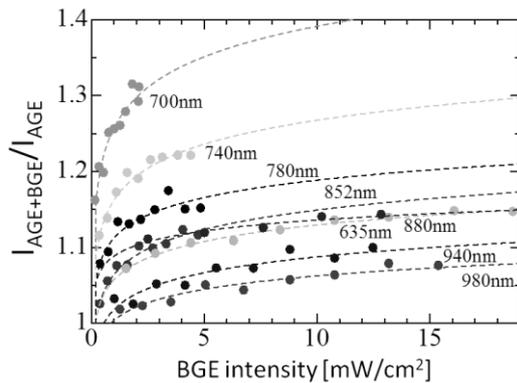


図4 規格化 PL 強度の BGE 強度依存性

### (5) $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体



AGEにエキシマランプ(222nm)、BGEに波長635 nm (1.95 eV) ~ 980 nm (1.27 eV) の半導体レーザーを用いて、LED用蛍光体Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>の2波長励起PL測定を行い、BGEエネルギー1.77eV (700nm) 付近でI<sub>A+B</sub>/I<sub>A</sub> > 1のNRR準位 (1準位モデル) を初めて観測した (図5)。

図5 規格化 PL 強度の BGE 光波長、強度依存性

## 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9件)

- ① 石岡 亮, 五十嵐航平, 福田武司, 下村康夫, 鎌田憲彦, Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>蛍光体の2波長励起フォトルミネッセンス評価, 信学技報, EID2011-19, 無, Vol. 111, pp. 21-24, 2012.
- ② 平山秀樹, 藤川紗千恵, 塚田悠介, 鎌田憲彦, AlGa<sub>n</sub>系深紫外LEDの進展と展望 (Invited Review), 応用物理, Vol. 80, No. 4, 有, pp. 319-324, 2011.
- ③ 五十嵐航平, 石岡亮, 塚田悠介, 福田武司, 本多善太郎, 平山秀樹, 鎌田憲彦, 深紫外領域 AlGa<sub>n</sub>系結晶のフォトルミネッセンス評価, 無, 電子情報通信学会 EID2010-31, pp. 41-44, 高知工科大学.
- ④ 石岡亮, 五十嵐航平, 福田武司, 木島直人, 鎌田憲彦, Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> 蛍光体のフォトー及び熱ルミネッセンス評価, 無, 電子情報通信学会 EID2010-28, pp. 25-28, 2011.1.28, 高知工科大学.

- ⑤ H. Hirayama, N. Noguchi, N. Kamata, 222nm Deep-Ultraviolet AlGa<sub>n</sub> QW Light-Emitting Diode with Vertical Emission Properties, Appl. Phys. Exp., 有, 3, 2010, 032102 (3 pages).
- ⑥ H. Hirayama, Y. Tsukada, T. Maeda, N. Kamata, Marked Enhancement in the Efficiency of Deep-Ultraviolet AlGa<sub>n</sub> LEDs by Using a Multiquantum-Barrier Electron Blocking Layer, Appl. Phys. Exp., 有, 3, 2010, 031002 (3pages).
- ⑦ H. Hirayama, S. Fujikawa, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki, and N. Kamata, Fabrication of Low Threading Dislocation Density ELO-AlN Template for Application to Deep-UV LEDs, Phys. Stat. Sol. (c), 有, 6, Issue S2, pp. S356-S359, 2009.
- ⑧ H. Hirayama, S. Fujikawa, N. Noguchi, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki, N. Kamata, 222-282 nm AlGa<sub>n</sub> and InAlGa<sub>n</sub>-based deep-UV LEDs fabricated on high-quality AlN on sapphire, 有, Physica Status Solidi (a), 206, pp.1176-1182 (2009).
- ⑨ H. Hirayama, S. Fujikawa, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki and N. Kamata, Fabrication of low threading dislocation density ELO-AlN template for application to deep-UV LEDs, 有, Phys. Stat. Sol. (c), Vol. 6, Issue S2, pp. S356-S359, June 2009.

[学会発表] (計18件)

- ① A. Z. M. Touhidul Islam, K. Hatta, N. Murakoshi, T. Fukuda, T. Takada, T. Itatani and N. Kamata, Optical Characterization of Non-Radiative Recombination Centers in InGaAs/AlGaAs Quantum Wells by Below-Gap Excitation, Int. Symp. on Science and Technology of Lighting, 有, to be presented.
- ② N. Kamata, A. Z. M. Touhidul 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, Jpn-China-Korea Conf., 有, to be presented.
- ③ N. Kamata, Optical Characterization with Below-Gap Excitation and Improvements on Deep-UV LEDs (Invited), 有, Asia Pacific Light Sources Workshop (APLSW) 2011, April 13th, 2011, Taipei, Taiwan.
- ④ H. Hirayama, Y. Tsukada, M. Akiba, Y. Tomita, S. Fujikawa, N. Maeda and N. Kamata, 有, High-Efficiency Short-Wavelength AlGaIn DUV LEDs Realized by Improving Injection Efficiency with MQB, Asian Pacific Workshop on Nitride Semiconductors (APWS2011), May 22, 2011, Toba, Mie, Japan.
- ⑤ M. Akiba, Y. Tomita, Y. Tsukada, H. Hirayama, N. Maeda and N. Kamata, Growth of Flat p-GaN Contact Layer by Pulse-Flow Method for High Light-Extraction AlGaIn Deep-UV LEDs with Al Electrode, 有, Asian Pacific Workshop on Nitride Semiconductors (APWS2011), May 23, 2011, Toba, Mie, Japan.
- ⑥ H. Hirayama, Y. Tsukada, M. Akiba, Y. Tomita, S. Fujikawa, N. Maeda and N. Kamata, Marked Increase of Injection Efficiency in AlGaIn Deep-UV LEDs, 有, 9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-9), F4.1, July 10th, 2011, Glasgow, UK.
- ⑦ M. Akiba, Y. Tomita, H. Hirayama, Y. Tsukada, N. Maeda and N. Kamata, Growth of Flat and Thin p-GaN Contact Layer by NH<sub>3</sub> Pulse-flow Method for High Light-Extraction AlGaIn Deep-UV LEDs, 有, 9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-9), F5.2, July 10th, 2011, Glasgow, UK.
- ⑧ N. Maeda, H. Hirayama, M. Akiba and N. Kamata, Reduction of Macro-Step Geometry and Abnormal Nuclei on AlN/Sapphire for use as Deep-UV LED Templates, 有, 9th Int. Conf. on Nitride Semiconductors (ICNS-9), PA1.18, July 12th, 2011, Glasgow, UK.
- ⑨ N. Kamata, T. Yamaguchi, T. Fukuda, and Y. Arakawa, Energy distribution of below-gap states in InGaIn quantum wells revealed by two-wavelength excited photoluminescence, 有, Proc. 12th Int. Symp. on the Science and Technology of Light Sources and Int. Conf. on White LEDs and Solid State Lighting (LS-WLED2010), CP020, July 12, 2010, Eindhoven, Netherland.
- ⑩ H. Hirayama, Y. Tsukada and N. Kamata, Progress of AlGaIn-based Deep-UV LEDs using High-Quality AlN on Sapphire, 有, 22th Int. Semiconductor Laser Conf. (ISLC2010), Sept. 26-30, 2010, Kyoto.
- ⑪ Y. Tsukada, H. Hirayama and N. Kamata, Marked Efficiency Enhancement of AlGaIn-based Deep-UV LEDs using Multiquantum-Barrier, 有, 22th Int. Semiconductor Laser Conf. (ISLC2010), Sept. 26-30, 2010, Kyoto.
- ⑫ M. Akiba, H. Hirayama, Y. Tsukada, N. Maeda and N. Kamata, Efficiency Enhancement in AlGaIn Deep-UV LEDs using High- Reflectivity Al-based p-type Electrode (IWN2010 ベストポスター賞), 有, Int. Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2010), Sept. 19-24, 2010, Tampa, Florida, USA.
- ⑬ H. Hirayama, Y. Tsukada, M. Akiba, N. Maeda and N. Kamata, High-Power Short-Wavelength AlGaIn Deep-UV LEDs Realized by Improving Injection Efficiency, 有, Int. Workshop on Nitride Semicond. (IWN2010), Sept. 19-24, 2010, Tampa, Florida, USA
- ⑭ H. Hirayama, Y. Tsukada, N. Maeda and N. Kamata, Efficiency Enhancement in 250 nm-band AlGaIn Deep-UV LEDs using Multiquantum-Barrier, 有, The 3rd Int. Symp. on Growth of III-Nitrides (ISGN-3), Montpellier, France, July 3-7, 2010.
- ⑮ H. Hirayama, Y. Tsukada, N. Maeda and N. Kamata, 247-262 nm AlGaIn

Deep-UV LEDs using Multiquantum-Barrier, 有, The 8th Int. Symp. on Semiconductor Light Emitting Devices (ISSLED2010), E3, Beijing China, May 16-21, 2010.

- ⑯ Y. Tsukada, H. Hirayama and N. Kamata, Design of Multiquantum-barrier Electron-Blocking Layer for 230-280 nm-band AlGaIn Deep-UV LEDs, 有, The 8th Int. Symp. on Semiconductor Light Emitting Devices (ISSLED2010), I5, Beijing China, May 16-21, 2010.
- ⑰ N. Kamata, T. Yamaguchi, T. Fukuda and Y. Arakawa, Optical Detection of Nonradiative Centers in GaN-Based Crystals by Photoluminescence with Below-Gap Excitation, 有, The 2nd Int. Conf. on White LEDs and Solid State Lighting, MA1-6, (査読有), Dec. 14-16, 2009, Taipei(Taiwan).
- ⑱ 山口朋彦, 五十嵐航平, 福田武司, 高田朋幸, 板谷太郎, 本多善太郎, 鎌田憲彦, 二波長励起 PL 法を用いた InGaAs-HEMT 結晶の禁制帯内準位の測定-組成依存性-, 無, 第 70 回応用物理学学会学術講演会, 10a-TC-3, 平成 21 年 9 月 10 日, 富山大学.

[図書] (計 2 件)

- ① 電気学会編集委員会編 (「電子材料」担当: 神谷武志、鎌田憲彦), 朝倉書店, 電気データブック, 505 ページ, 2011.
- ② Amnon Yariv, Pochi Yeh 著 多田邦雄・神谷武志監訳 (鎌田分担訳), 丸善(株) 出版事業部光エレクトロニクス 基礎編 (2010 年 8 月刊), 541 ページ, 2010.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 2 件)

名称: 光半導体素子及びその製造方法

発明者: 平山秀樹、大橋智明、鎌田憲彦

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 第 4538476 号

取得年月日: 平成 22 年 6 月 25 日特許登録

国内外の別: 国内

名称: 顕微フォトルミネッセンス測定装置及び測定方法

発明者: 鎌田憲彦, 大木孝一

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 第 4446396 号

取得年月日: 平成 22 年 1 月 29 日

国内外の別: 国内

[その他]

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・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 50211173

(2) 研究分担者

福田武司 (FUKUDA TAKESHI)

埼玉大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 40509121

(3) 研究分担者

平山秀樹 (HIRAYAMA HIDEKI)

理化学研究所・

研究者番号: 70270593

以上