

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：52601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760021

研究課題名（和文） 窒化物半導体における表面再結合過程の解明と発光効率向上に向けた基礎研究

研究課題名（英文） Fundamental study on surface recombination process and its effects on emission efficiency in nitride semiconductors

研究代表者

尾沼 猛儀 (ONUMA TAKEYOSHI)

東京工業高等専門学校・一般教育科・准教授

研究者番号：10375420

研究成果の概要（和文）：

本研究では、これまで窒化物半導体研究において殆ど注視されていなかった表面再結合過程に注目した。GaN基板の+c、-c表面に加え、非極性(m)表面の時間分解フォトルミネセンス測定を行い、得られた結果を、表面と結晶内部(バルク)に対するレート方程式をもとに解析したところ、表面再結合レートが表面付近のバンドベンディングにより変化することが分かった。ZnOでも同様な結果が得られたことから、これらは、窒化物(有極性)半導体特有の現象であることが分かった。

研究成果の概要（英文）：

Surface recombination in GaN and ZnO crystals was comparatively investigated using steady-state and time-resolved photoluminescence (PL) measurements. The measurements were performed for various surface orientations (+c, -c, and m-plane surfaces), and the measured PL intensity and lifetime showed distinct dependence on the surface orientation. The dependence clearly indicates that the surface recombination rate is modified by the effects of surface band bending. The results were also verified by numerical analysis using a rate equation model considering the diffusion of photoexcited carriers and their recombination processes on the surface and inside the crystal.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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

キーワード：窒化物半導体、表面再結合、窒化ガリウム、酸化亜鉛

酸化ガリウム、再結合ダイナミクス、半導体物性、結晶工学

## 1. 研究開始当初の背景

(Al, In, Ga)N 窒化物半導体は、バンドギャップエネルギーを 6.01eV (AlN) から 0.65eV (InN) まで変化させることができるため、遠紫外線から通信波長領域までの波長の発光・受光素子へ応用が期待出来る。しかし、発光効率が極めて高い波長は 400～520nm 程度に限られており、それよりも短波長域では AlGaIn 材料の低転位化が困難なこと、それよりも長波長(可視)域では、低温成長に伴う

InGaIn 材料の結晶性の劣化に加えてウルツ鉱構造の c 軸方向に発生する分極の増大によって歪量子井戸に内部電場 ( $F_{int}$ ) が発生し、電子と正孔の波動関数が分離されて発光遷移確率が低下してしまう(量子閉じ込めシュタルク効果)点が問題とされてきた。

一般に発光素子の外部量子効率 ( $\eta_{external}$ ) は、内部量子効率 ( $\eta_{int}$ )、注入効率 ( $\eta_{inj}$ )、光取り出し効率 ( $\eta_{extract}$ ) の積により表される。結晶そのものの品質改善は必須であるが、

効率改善に向けた様々なアプローチが試みられている。例えば、(1)  $a$ 、 $m$  面などの非極性面や半極性面へ素子を作成し、 $F_{\text{int}}$  を抑制して  $\eta_{\text{int}}$  向上を試みる手法。(2) ナノコラム、ナノピラーなどナノ構造を利用する手法。ナノコラムには転位が含まれないため  $\eta_{\text{int}}$  向上が期待できる他、幾何学配置から  $\eta_{\text{extract}}$  向上も期待できる。(3) ナノホールなどのフォトリソニック構造による  $\eta_{\text{extract}}$  の向上、(4) 表面プラズモンによる  $\eta_{\text{int}}$  の向上等が挙げられる。(1) に関しては研究代表者も時間分解フォトルミネセンス (TRPL) 測定や空間分解カソードルミネセンス測定などの光学的特性調査や結晶成長を通じて非極性面素子の長所を示してきた。自立 GaN 基板の高品位化により、非・半極性面素子の  $\eta_{\text{external}}$  は  $c$  面素子のそれに迫る勢いであるが、さらに凌駕するためには、面方位依存性を考慮した表面再結合過程 (SR) の影響を取り入れて素子設計を行う必要がある。また、(2)、(3) では、表面/体積 (S/V) 比増加により SR の影響が無視できない。しかし、窒化物半導体の表面状態に関しては、理論的研究の報告はあるものの、実験的研究の報告は少なく、表面準位のエネルギー位置や密度など基本的なパラメータすら明らかになっていない。また、(4) 窒化物半導体におけるプラズモニクス研究は近年始まったばかりである。

## 2. 研究の目的

本研究では、分極の有無、S/V 比等が表面再結合過程に与える影響、表面処理が再結合過程へ与える影響を、主にフォトルミネセンス (PL) 法、カソードルミネセンス (CL) 法と TRPL 法を用いて調査し、発光効率向上に向けた素子設計の指針を提案することを目的とした。

## 3. 研究の方法

研究の方法、研究成果を3点にまとめる。(1) 窒化物半導体は  $c$  軸方向に反転対称性がなく同軸が分極軸となる。分極方向により  $c$  面には、 $+c$  (Ga) 極性、 $-c$  (N) 極性と呼ばれる2つの表面が表れる。角度分解 X 線光電子分光 (AR-XPS) 測定から、自発分極による電場により、 $+c$  表面では高エネルギー側に、 $-c$  表面では  $n$  型であっても低エネルギー側にバンドが曲がることを示唆する結果を得た。そこで、表面におけるバンドベンディングの違いは、PL 特性、すなわち表面再結合過程に影響するはずと考え、独自のモデルを構築した。本研究では、このモデルの定量化を

図るべく、ハライド気相成長 (HVPE) 法により製作された  $c$  面自立 GaN 基板の  $+c$ 、 $-c$  表面に加え、非極性 ( $m$ ) 表面の TRPL 測定を行った。また、窒化物半導体と同じ対称性をもつ酸化亜鉛 (ZnO) に対しても同様な調査を行い、モデルの妥当性を検討した。ZnO 試料は、水熱合成法により製作された  $c$  面 ZnO 基板 (キャリア密度  $n=8.4 \times 10^{15} \sim 1.1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ) であり、Zn 極性 ( $+c$ )、O 極性 ( $-c$ ) の両表面および非極性 ( $m$ ) 表面の測定を行った。熱処理により Li 濃度は  $5 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  まで低減されている。

(2) 結晶中の歪み、不純物、欠陥などを調査する手法の一つとして深さ分解 CL 法が用いられる。通常は、電子線の加速電圧により打ち込み深さを変化させるが、加速電圧により電子ビーム径や試料電流が変化し、励起密度が揺らいでしまうため、強度の定量的議論が難しい。そこで、電子線の入射角度を変化させ、励起密度を保ったまま電子線の打ち込み深さを変化させる「電子線入射角度依存 CL 法」を新たに提案し、ZnO 基板の測定から定量化を調査した。

(3) (1) を行う過程で、GaN 表面の自然酸化膜は酸エッチングにより取り除いたが、酸化膜やその界面の影響も、素子設計を行う上では重要な要素となる。そこで、手始めに酸化ガリウムそのものの光学的特性を調査した。CL 測定から発光機構を探るとともに、偏光ラマン測定から格子振動の様子を調査した。

## 4. 研究成果

(1) 図 1(a)–1(c) に室温における GaN の PL スペクトルの面方位依存性を示す。バッファードフッ酸 (BHF) 処理により表面の酸化物が除去され、バンドベンディングが顕著に現れることを AR-XPS より確認した。図 1(d) に PL 強度と発光寿命の関係をまとめる。表面と結晶内部 (バルク) に対するレート方程式を基に解析したところ、表面再結合レートが表面付近のバンドベンディングにより変化することが分かった。また、 $-c$  表面は  $+c$  表面よりも表面再結合速度が大きいが、 $-c$  表面では低エネルギー側へのバンドベンディングが、少数キャリアである正孔に対し、ポテンシャル障壁として働くことが分かった。ZnO でも同様な結果が得られたことから、これらは、窒化物 (有極性) 半導体特有の現象であると考えられ、素子設計の指針を与える。

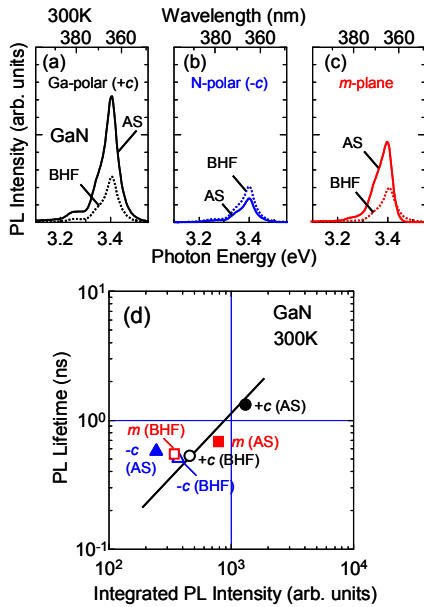


図1 (a)-(c) 室温におけるGa<sub>N</sub>のPLスペクトル、(d) PL強度と発光寿命の関係。ASは未処理基板、BHFは酸処理基板を指す。

(2) 図2に示すように、試料を回転させることで、電子線の入射角度( $\theta_i$ )を変化させた。加速電圧は25kVとした。14Kでは中性ドナー束縛励起子、300Kでは自由励起子の再結合による発光が支配的に観測された。バンド端付近のスペクトル積分強度( $I_{cl}$ )の $\theta_i$ による変化を図3に示す。ただし、最大強度を1とした。これに対し、図中の点線は、平面な試料からの放射がランバート型であるとし、計算した結果 $[\eta_r(\theta_i)=\cos\theta_i=\cos(\theta_i-45^\circ)]$ を示す。ここで、 $\theta_D$ は検出角度を表す。実験値を再現できないため、さらに、傾いた試料表面での電子線の照射域の広がり(楕円形になる)の影響 $[\eta_e(\theta_i)]$ を考慮する。楕円形の長径は電子線の入射面内で $D/\cos\theta_i$ となるため、 $\eta_e(\theta_i)$ は $\cos\theta_i$ に比例する。計算した結果 $[\eta_r(\theta_i)\times\eta_e(\theta_i)]$ を実線で示す。計算結果は、14Kの結果をよく再現している。一方、300Kでは計算結果からずれており、結晶内部での自己吸収の影響 $[\eta_a(\theta_i)]$ が示唆される。そこで、モンテカルロシミュレーションにより、電子のエネルギー損失分布 $[I_0(z)]$ を求め、これに $\exp(-\alpha z)$ を掛け合わせ $I(z)=I_0(z)\exp(-\alpha z)$ を求めた。吸収係数 $\alpha$ は平均値( $5\times 10^4\text{ cm}^{-1}$ )を用いた。そして、 $I(z)$ を $z$ に対して積分し、 $\eta_a(\theta_i)$ を求めた。図3へ破線で示すように $\eta_r(\theta_i)\times\eta_e(\theta_i)\times\eta_a(\theta_i)$ は、300Kの結果をよく再現している。これらの一致は、「電子線入射角度依存CL法」が、素子構造に対する定量的な深さ分解CL評価法として有用であることを示している。

(3) 単斜晶型構造の酸化ガリウム( $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ )

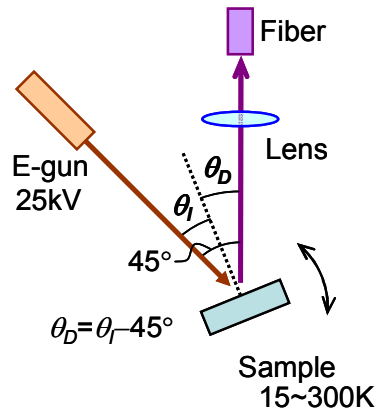


図2 電子線入射角度依存CL(IAR-CL)法における配置図

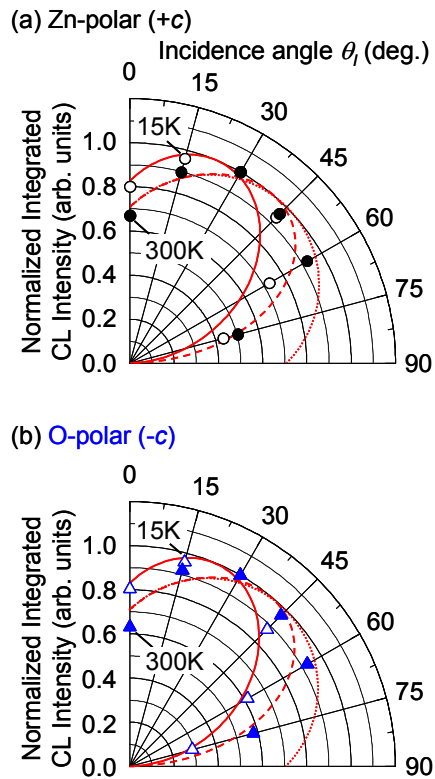


図3 (a) Zn極性(+c)と(b)O極性(-c)表面でのバンド端付近のスペクトル積分強度( $I_{cl}$ )の電子線入射角度( $\theta_i$ )依存性。白抜きと塗りつぶした記号は、それぞれ14Kと300Kでの $I_{cl}$ を表す。

はバンドギャップエネルギーが4.8~4.9eVであり、Ga<sub>N</sub>やSiCよりも大きく、単結晶作製も比較的容易なため、高耐圧、低損失のパワーデバイスで低コスト・低エネルギーで製作できる材料として注目を集める。また、バンドギャップの波長は260nm以下であるため、遠紫外線領域の発光・受光素子への応用も期待される。光学的特性に関しては透過や発光スペクトルに関する報告はあるものの、バンド端付近の発光の観測は難しく、その他の発

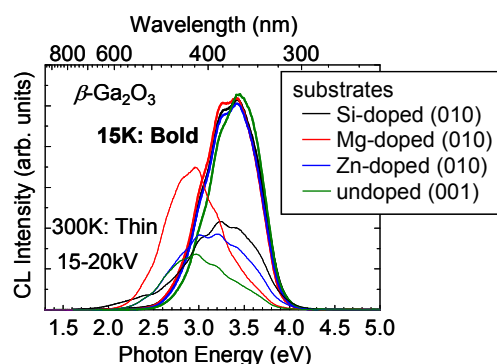


図4 15K と 300K における $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の CL スペクトル

光の起源に関しても未解明な点が多い。

測定した試料は、FZ 法および EFG 法により成長した単結晶基板である。無添加 (undoped) の試料の他に、Si、Mg、Zn が添加された基板の測定を行った。

低温と室温での CL スペクトルを図 4 に示す。低温から室温の全温度領域でバンド端付近の発光は観測されなかった。低温では、添加不純物種に依らず 3.2~3.6eV に紫外線発光帯 (UV) が支配的に現れた。昇温に伴い UV 発光帯の強度は減少し、室温では 2.8~3.0eV に青色発光帯 (BL)、2.4eV 付近に緑色発光帯 (GL) が観測された。発光起源に関しては、今後、継続して調査を行う予定である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件) 査読有

(1) T. Onuma, T. Yamaguchi, and T. Honda, "Electron-beam incident-angle-resolved cathodoluminescence studies on bulk ZnO crystals", *Physica Status Solidi (c)* Vol. 10 (5), pp.869-872 (2013).

DOI: 10.1002/pssc.201200598.

(2) T. Onuma, N. Sakai, T. Igaki, T. Yamaguchi, A. A. Yamaguchi, and T. Honda, "Comparative study of surface recombination in hexagonal GaN and ZnO surfaces", *Journal of Applied Physics* Vol. 112 (6), pp.063509 1-7 (2012).

DOI: 10.1063/1.4752429

(3) T. Onuma, N. Sakai, T. Okuhata, A. A. Yamaguchi, and T. Honda, "Surface recombination of hexagonal GaN crystals", *Physica Status Solidi (c)* Vol. 8 (7-8), pp.2321-2323 (2011).

DOI: 10.1002/pssc.201001013

[学会発表] (計 30 件) うち招待講演 2 件

(1) 国際学会

① T. Onuma, S. Fujioka, T. Yamaguchi, M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Masui, and T. Honda, "Temperature Dependent Cathodoluminescence

Spectra of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Crystals", Conference on LED and Its Industrial Application '13 (LEDIA '13), Yokohama, Japan, Apr.23-25, (2013) No. LED4-3.

② S. Fujioka, R. Amiya, T. Onuma, T. Yamaguchi, and T. Honda, "Surface Modification of GaN Crystals and Its Effects on Optical Properties", Conference on LED and Its Industrial Application '13 (LEDIA '13), Yokohama, Japan, Apr.23-25, (2013) No. LEDp3-10.

③ S. Takano, H. Nagai, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Onuma, T. Honda, and M. Sato, "Cathodoluminescence Spectra of  $\beta$ -gallium Oxide Thin Film Fabricated by Molecular Precursor Method", Conference on LED and Its Industrial Application '13 (LEDIA '13), Yokohama, Japan, Apr.23-25, (2013) No. LEDp3-5.

④ T. Honda, D. Tajimi, Y. Sugiura, T. Onuma, and T. Yamaguchi, "Growth of ultra-thin InN/GaN quantum well with super-weak waveguide by RF-MBE", The 17th European Molecular Beam Epitaxy Workshop (Euro-MBE 2013), Levi, Finland, Mar.10-13, (2013) No. Tue IV:12.

⑤ T. Honda, T. Onuma, Y. Sugiura, and T. Yamaguchi, "Band-bending around the Surface of Zn and O-polarity Hexagonal ZnO Crystals", Materials Research Society, 2012 Fall Meeting, Symposium Z: ZnO and Related Materials, Boston, MA, USA, Nov.25-30, (2012) No.Z15.02.

⑥ H. Nagai, S. Takano, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Onuma, T. Honda, and M. Sato, "Structure and optical properties of transparent Ga<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> thin films fabricated by the molecular precursor method", The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), Hachioji, Tokyo, Japan, Oct.30 (2012), No. P-B3-7-II.

⑦ T. Onuma, S. Fujioka, F. Tomori, T. Yamaguchi, and T. Honda, "Electron-beam incident-angle-resolved cathodoluminescence studies on bulk ZnO crystals", The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), Hachioji, Tokyo, Japan, Oct.30 (2012), No. P-C56-II.

⑧ T. Onuma, T. Yamaguchi, and T. Honda, "Incident Angle Resolved Cathodoluminescence

Study of ZnO Single Crystals", The 39th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2012), Santa Barbara, CA, USA, Aug.27-30 (2012), No. Mo-P.21.

⑨ T. Onuma, "Incident angle resolved cathodoluminescence study of ZnO single crystals", Electronic Materials Meeting 2012 (EMM2012), Fujikawaguchiko, Yamanashi, Japan, Aug.9-10 (2012). (Invited)

⑩ T. Onuma, "Basic knowledge of steady-state and time-resolved PL", Electronic Materials Meeting 2011 (EMM2011), Fujiyoshida, Yamanashi, Japan, Oct.8-10 (2011). (Invited)

⑪ T. Onuma, N. Sakai, T. Igaki, T. Yamaguchi, A. A. Yamaguchi, and T. Honda, "Comparative study of surface recombination in hexagonal GaN and ZnO surfaces", The 28th North American Conference on Molecular Beam Epitaxy (NAMBE 2011) San Diego, California, USA, Aug.14-17 (2011).

⑫ N. Sakai, T. Igaki, T. Onuma, A. A. Yamaguchi, T. Yamaguchi, and T. Honda, "Recombination dynamics in polar and nonpolar GaN surfaces", 30th Electronic Materials Symposium, Moriyama, Shiga, Japan, Jun.29-Jul.1 (2011). Session We1-16.

⑬ Y. Sugiura, T. Oda, S. Obata, Y. Yoshihara, T. Onuma, and T. Honda, "ZnO growth for transparent electrodes by compound-source MBE", The 5th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS2011), Toba, Mie, Japan, May22-26 (2011).

⑭ N. Sakai, T. Onuma, A. A. Yamaguchi, and T. Honda, "Surface recombination in polar and nonpolar GaN surfaces", The 5th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS2011), Toba, Mie, Japan, May22-26 (2011).

## (2) 国内の学会

① 尾沼猛儀, 藤岡秀平, 山口智広, 東脇正高, 佐々木公平, 増井建和, 本田徹, " $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶の偏光ラマンスペクトル", 2013 年春季応用物理学会 (28a-G19-6), 2013 年 3 月 28 日, 神奈川工科大学.

② 尾沼猛儀, 山口智広, 本田徹, "ZnO 単結晶の電子線入射角度依存カソードルミネセンス測定", 2012 年秋季応用物理学会 (13p-H7-4), 2012 年 9 月 13 日, 愛媛大学・松山大学.

③ 尾沼猛儀, 藤岡秀平, 山口智広, 東脇正高, 佐々木公平, 増井建和, 本田徹, "酸化ガリウムの CL スペクトルの温度依存性", 2012 年秋季応用物理学会 (13a-H7-8), 2012 年 9 月 13 日, 愛媛大学・松山大学.

④ 多次見大樹, 林才人, 杉浦洋平, 尾沼猛儀, 本田徹, "集積化 GaN 系発光素子のための超薄膜 InN を挿入した弱導波路発光層の検討", 2012 年秋季応用物理学会 (12a-PB4-14), 2012 年 9 月 12 日, 愛媛大学・松山大学.

⑤ 坂井直之, 尾沼猛儀, 山口敦史, 山口智広, 本田徹, "Al および Al<sub>0</sub>x 膜堆積が極性 GaN の PL 強度に与える影響", 2012 年春季応用物理学会 (16a-DP1-10), 2012 年 3 月 16 日, 早稲田大学・早稲田キャンパス.

⑥ 尾沼猛儀, 大林亨, 山口智広, 山口敦史, 本田徹, "極性・非極性バルク ZnO 表面における CL スペクトルの比較", 2012 年春季応用物理学会 (15p-GP2-8), 2012 年 3 月 15 日, 早稲田大学・早稲田キャンパス.

⑦ 杉浦洋平, 小田拓人, 小畑聡, 芳原義大, 尾沼猛儀, 山口智広, 本田徹, "化合物原料 MBE 法を用いた ZnO 薄膜の結晶成長とその評価", 2011 年秋季応用物理学会 (31a-N-12), 2011 年 8 月 31 日, 山形大学・小白川キャンパス.

⑧ 尾沼猛儀, 坂井直之, 井垣辰浩, 山口智広, 山口敦史, 本田徹, "六方晶 GaN と ZnO における表面再結合の比較", 2011 年秋季応用物理学会 (1a-ZE-13), 2011 年 9 月 1 日, 山形大学・小白川キャンパス.

⑨ 坂井直之, 井垣辰浩, 尾沼猛儀, 山口敦史, 山口智広, 本田徹, "極性および非極性 GaN 表面における表面再結合過程", 2011 年秋季応用物理学会 (1a-ZE-12), 2011 年 9 月 1 日, 山形大学・小白川キャンパス.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

尾沼 猛儀 (ONUMA TAKEYOSHI)  
東京工業高等専門学校・一般教育科・准教授  
研究者番号: 1 0 3 7 5 4 2 0

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし