

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420288

研究課題名(和文)空間分解分光学的見地からのIII族窒化物不均一混晶半導体の発光機構解明

研究課題名(英文) Study on emission mechanism of inhomogeneous III-nitride mixed crystal semiconductors from the point of view of spatial resolved spectroscopy

研究代表者

倉井 聡 (Kurai, Satoshi)

山口大学・理工学研究科・助教

研究者番号：80304492

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：Si不純物濃度およびAl組成比の異なるAlGa<sub>N</sub>混晶薄膜をSEM-CL法で評価した。Si不純物濃度増加とAl組成比低下が表面ヒロックを増加させ、ヒロック端に局所的なSi起源のドナーアクセプタ対発光が生じた。また、理論的予測との比較から、結晶性が高い高Al組成AlGa<sub>N</sub>混晶薄膜において、局所CLの発光半値幅が増大することを明らかにした。この増大はAl空孔複合欠陥の増大と相関していることが示唆された。AlGa<sub>N</sub>量子井戸の顕微分光評価結果と内部量子効率との相関を明確にした。さらに、GaInN薄膜の温度依存CLマッピング像から、貫通転位近傍のポテンシャル構造についての考察を行い、発光モデルを構築した。

研究成果の概要(英文)：Si-doped AlGa<sub>N</sub> epitaxial layers with different Al content and Si concentration has been studied by cathodoluminescence (CL) mapping. The surface hillocks increased with increasing Si concentration and with decreasing Al content, and local donor-acceptor-pair emission related to Si impurities occurred at hillock edges. Despite the crystallinity was high at higher Al contents, the spot CL linewidths were broader than the calculated linewidth from alloy broadening model at higher Al contents. This dependence indicated that the Al vacancy clusters acted as the origin of the additional line broadening at higher Al contents. The relation between microscopic distribution of luminescence and internal quantum efficiency of AlGa<sub>N</sub> multiple quantum wells was made clear. Further, the potential profile around threading dislocations of GaInN epitaxial layers were qualitatively discussed from the temperature dependent CL mapping results.

研究分野：半導体工学

キーワード：AlGa<sub>N</sub> GaInN 混晶半導体 カソードルミネッセンス 顕微分光 量子井戸構造

## 1. 研究開始当初の背景

III 族窒化物混晶半導体である窒化アルミニウムガリウムインジウム( $\text{AlGaInN}$ )は、混晶組成比の制御により室温で紫外(6.0 eV,  $\text{AlN}$ )から赤外(0.68 eV,  $\text{InN}$ )に相当する禁制帯幅の直接遷移型のバンド構造を有する。このため、発光・受光デバイスとして重要であり、実用化も進んでいる。しかしながら、異種基板への結晶成長に伴う高密度の結晶欠陥、混晶組成比の空間的な不均一性、結晶構造の対称性に起因する内部電界などにより、その発光機構は非常に複雑とされ、統一かつ十分な理解に至ってはいなかった。これらの材料をもとに作成された発光デバイスの発光効率は、450 nm 付近をピークとして、これより短波長側、長波長側では大きく低下することが知られていた。このことは、材料の組み合わせや、混晶組成比によって発光機構が異なることを示唆し、この材料系での発光機構の解明をさらに困難にしていた。

このような複雑な構造的不均一性を有する材料の発光機構を解明するためには、マクロスコピック評価による物理現象の理解に加えて、ミクロスコピックな視野での材料評価が不可欠である。当然、その重要性は広く認知されており、過去に走査電子顕微鏡(SEM)-カソードルミネッセンス(CL)法、近接場顕微分光マッピング(SNOM-PL)法などを用いて、部分的に明らかにされつつあるもの、未だ材料固有の本質的物性、構造起因の物性、試料の個体差による特徴が十分切り分けられているとは言えず、多くの試料についてデータを蓄積していく必要があった。

## 2. 研究の目的

本研究では、Si 不純物濃度および Al 組成比の異なる高 Al 組成  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  混晶薄膜および多重量子井戸構造(MQW)について空間発光分布を測定し、Si 不純物濃度が  $\text{AlGaIn}$  混晶の不均一発光に与える影響について検討を行うことにより、Si 添加  $\text{AlGaIn}$  混晶において不均一発光が生じる機構について明らかにすることを目的とした。

また、 $\text{AlGaInN}$  混晶薄膜および多重量子井戸構造の空間発光分布およびおおよその温度依存性を評価し、巨視的分光測定による結果と併せてキャリア局在および拡散機構を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

高空間分解能を有する顕微分光法には SNOM-PL 法、SEM-CL 法などがある。本研究の目的のひとつである高 Al 組成  $\text{AlGaIn}$  混晶薄膜の評価を行うことを考えた場合、SNOM-PL 法では励起光源として用いられる深紫外光に対する導光ファイバーの耐久性や光学損失が問題となり、計測が極めて困難である。これに対して、SEM-CL 法では、電子線による高 Al 組成  $\text{AlGaIn}$  混晶の励起が容易に行える。SEM-CL 法の空間分解能は、条

件の最適化により 100nm オーダーでの観察が可能である。また、SNOM-PL 法に比べて、広い面積についての情報を得ることができること、試料の表面構造(ピット等)観察や元素分析と組み合わせた解析が可能である点も利点となる。

試料面内に組成/構造不均一等に起因するポテンシャル揺らぎが存在すると、これに応じて発光エネルギーに広がりが生じる。これらを空間分解およびエネルギー分離し、単一領域の CL スペクトルあるいは単一エネルギーの情報から CL 像を得ることができる。本手法を用いて、混晶組成比、Si 濃度の異なる Si 添加  $\text{AlGaIn}$  を評価し、Si 起源の局所発光機構に関する考察を行った。

CL 法ではキャリアの拡散の影響も同時に計測しているため、得られた像の解釈には注意を要する。ポテンシャルの高い位置を励起しても、ポテンシャルの低い空間にキャリアが拡散した後の発光が検出される。ポテンシャル障壁があれば、キャリアの拡散を阻害することが考えられる。このため、単色 CL 像の測定温度および照射電流依存性を測定すると、発光強度パターンが変化することが予想される。これらの差分の系統的な評価から、CL 法においても拡散の影響を含めた試料面内のポテンシャル分布について議論できると考えられる。 $\text{GaInN}$  混晶薄膜内のキャリアの拡散から、結晶欠陥を内包する不均一混晶内のポテンシャル分布と発光機構について考察した。

## 4. 研究成果

Si 不純物濃度および Al 組成比が異なる  $\text{AlGaIn}$  混晶薄膜について、SEM-CL マッピング法を用いて、微視的な構造不均一性とそれに伴う発光の不均一性について詳細に評価を行った。

Si 濃度の増大とともに表面ヒロックが発展し、ヒロック端に局所的な発光が観察されることを見出した。この局所発光はバンド端発光より 0.4~0.5 eV 低エネルギー側に発光ピークを有するドナーアクセプタ対(DAP)発光であることがわかった。このような局所発光は Si 添加を行わない場合には、ヒロックが存在していても観測されなかったことから、混晶の組成分離等では説明できず、Si が関与した発光であると考えられた[1, 2]。

また、Al 組成の異なる  $\text{AlGaIn}$  混晶薄膜についても同様の評価を行った結果、Al 組成の減少に伴い歪み緩和を起源とする表面ヒロックが発展すること、低 Al 組成でヒロックが発展した試料では Si が起源と考えられるヒロック端の局所発光が観測されること、ヒロックが見られない平坦な表面の高 Al 組成  $\text{AlGaIn}$  混晶薄膜においては、このような発光が観測されないことがわかった。

以上から、この局所発光は高密度欠陥およびそれに伴う歪み場が存在するヒロック端部に Si 不純物が取り込まれることによる

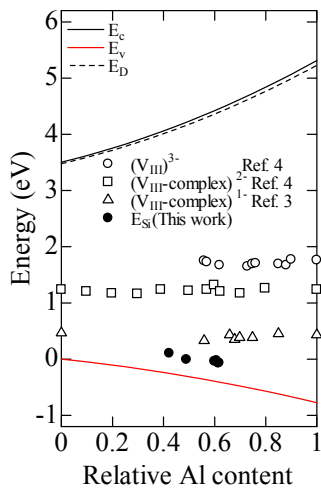


図 1. Al 組成比と Si 添加 AlGaIn 混晶薄膜中のアクセプタ準位の関係(●が本実験、○□△はこれまでの報告例[3,4])

DAP 発光であると結論づけた。DAP 発光エネルギーから、アクセプタのエネルギー準位を見積もり、Al 組成の変化に伴うバンドの変化に沿って変化することがわかった(図 1)。これは酸素と III 族空孔の複合欠陥において、アクセプタ準位がバンド内にピン留めされていることとは異なる傾向であった。以上の結果およびアクセプタエネルギーに関する類推から、この局所 DAP に関わるアクセプタの起源として、Si と III 族空孔の複合欠陥アクセプタや、窒素サイトに置換した Si アクセプタを考えた[2]。

また、Si 不純物濃度および Al 組成比が異なる AlGaIn 薄膜のスポット CL 測定を行うことにより、マクロスコピックな発光分布を排除した微小空間からの発光のみを検出し、その発光半値幅の Al 組成依存性、Si 濃度依存性を評価した。得られた結果について、アロイブロードニングモデルにより完全ランダム混晶において理論的に予測される励起子線幅との比較を行い、X 線回折測定( $\theta$ -2 $\theta$ 、XRC)から格子面間隔の揺らぎが小さく、転位密度も低いと考えられた高 Al 組成比側で、アロイブロードニングによる予測よりも大きな発光半値幅の広がりがあることを明らかにした(図 2(a))。他方、Si 濃度を増やした場合、スポット CL スペクトルの半値幅に大きな変化は見られなかった(図 2(b))。半値幅の挙動について、点欠陥密度や点欠陥の種類と比較して考察した。その結果、過去に報告された AlGaIn 中の Al 空孔( $V_{Al}$ )クラスター濃度が高 Al 組成において増大する傾向[5]と、アロイブロードニングよりも過大な半値幅の増大傾向に相関が見られた。他方、 $V_{Al}$  濃度が増大していた Si 濃度が高い AlGaIn において、半値幅の増大は見られなかった。このことから体積が大きい  $V_{Al}$  クラスターが、励起子ボア半径が小さい高 Al 組成比で急激に増加することが、励起子線幅の過度な増大

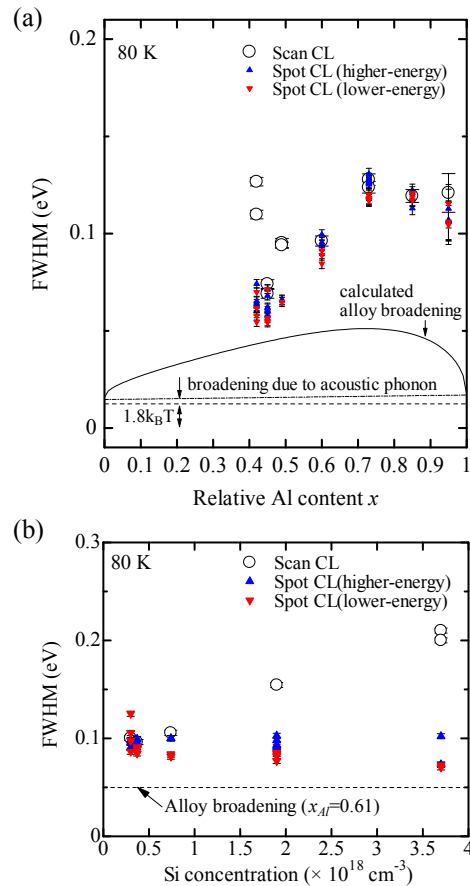


図 2. AlGaIn 混晶薄膜について測定したスポット CL スペクトルの発光半値幅の(a)Al 組成比依存性および(b)Si 濃度依存性(Al 組成 0.61)。○は観察領域全体からの平均発光スペクトルについて、▲▼は発光ピークエネルギーが異なる領域からのスポット CL スペクトルについての実験データ。線は完全ランダム混晶において予想される理論値。

に寄与していると考えた[6]。

Si 濃度が異なる AlGaIn/AlGaIn MQW 構造について SEM-CL マッピング法により表面構造、発光分布を評価し、内部量子効率との相関について考察した。Si 濃度の増加に伴う表面平坦性の悪化は見られなかった。これは、Si 濃度が比較的少ない条件であること、および障壁層の Al 組成が高いことにより、表面ヒロック形成の条件から外れたためと考えられた。室温全光 CL 像中に観測された暗点密度(DSD)が Si 濃度に対して単調に増加していた。内部量子効率(IQE)の増減傾向との比較から、IQE と DSD に相関がないことがわかった(図 3)。この傾向は、Si 濃度を一定としバリア層厚を変化させた場合に、DSD と IQE の相関が見られたこととは異なっていた。IQE に寄与する別の要因として、井戸層の組成および界面平坦性の揺らぎが考えられたため、揺らぎの度合いの指標としてスポット CL スペクトルの半値幅を比較したが、Si 濃度を変えても変化が見られなかった。これらから、AlGaIn-MQW 構造における Si 濃度と発

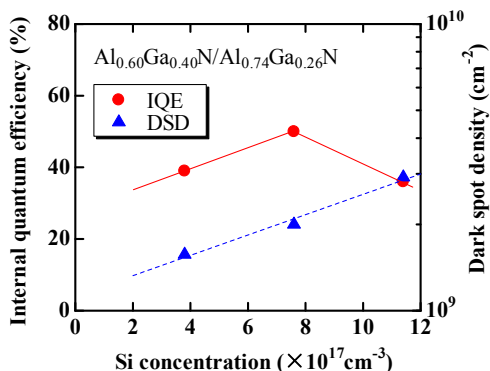


図3.  $\text{Al}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{N}/\text{Al}_{0.74}\text{Ga}_{0.26}\text{N}$  MQW 構造の室温全光 CL 像中の暗点密度(DSD)および内部量子効率(IQE)の Si 濃度依存性

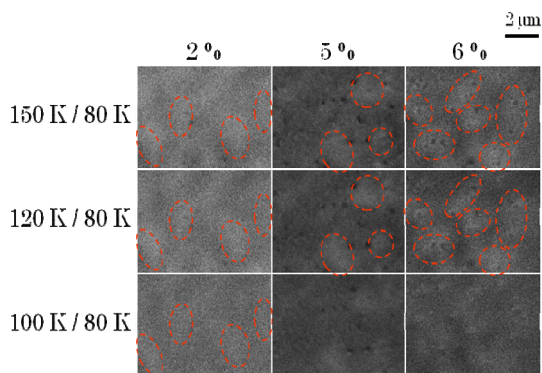


図4. 様々な In 組成比の GaInN 薄膜における 80 K での低エネルギー側分光 CL 像を基準とした各温度の分光 CL 像の相対発光強度像

光効率の相関は、構造的要因よりもむしろ Si 添加に伴う点欠陥密度の変化の寄与が大きいと結論づけた[7]。

さらに、マクロスコピックな PL 測定や SNOM-PL 法にて、貫通転位近傍でのポテンシャル障壁の形成が示唆された発光波長 400 nm 前後の GaInN 薄膜[8]について、SEM-CL 像の温度依存性を評価した。特に、ポテンシャル障壁を介したキャリアの移動が温度に依存して生じる際の顕微分光像の変化について、In 組成比が 0.02~0.06 の GaInN 混晶薄膜について系統的に評価した。CL スペクトルの発光ピークエネルギーの高エネルギー側および低エネルギー側で分光 CL 像を取得し、それらの温度に対する変化を比較した。低エネルギー側の発光は貫通転位の位置に対応したスポット状の発光であり、高エネルギー側の発光とは相補的に観測された。温度上昇に伴い、全光 CL の発光コントラストが変化し、分光 CL においても発光領域の相対的な変化が生じた(図 4)。この変化は低エネルギー側の発光領域の拡大に相当し、その結果低エネルギー側の発光と高エネルギー側の発光が同一領域で観測された。CL マッピング測定法の検出原理(励起箇所でも生成したキャリアが拡散した先での発光も検出する)を念頭に考察を行った結果(図 5)、これらの CL

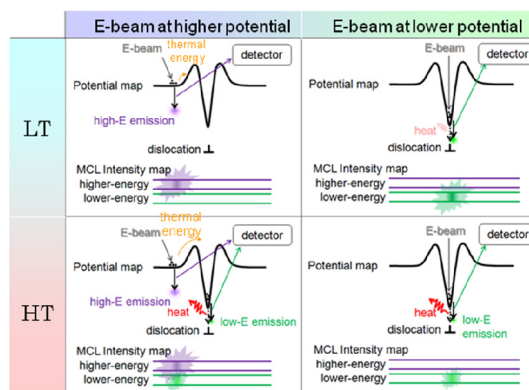


図5. GaInN 薄膜の全光 CL および分光 CL マッピング像の温度変化についての定性的なモデル図

マッピング像中の変化は、温度上昇により貫通転位周辺に形成されたポテンシャル障壁を越えたキャリアの移動を示唆する描像と考えられた。また、高 In 組成比の GaInN 薄膜試料における相対強度の変化は、低 In 組成比の試料よりも高温でより顕著であったことから、高 In 組成比においてキャリア拡散がより生じにくいことが示唆された。このことは、マクロ PL の結果から予想された、高 In 組成比の試料においてポテンシャル障壁が高くなる結果と矛盾しないものであった。

以上、様々な窒化物混晶半導体の微小空間内の不均一発光について、SEM-CL 法を用いて顕微分光見地から評価を行った。AlGaIn 混晶半導体においては Si 不純物添加や Al 組成比が結晶構造、不純物取り込み、点欠陥濃度との相関および発光効率に与える影響について明らかにした。また、GaInN 混晶半導体においては、SEM-CL マッピング法の温度依存性を評価することにより、貫通転位近傍のポテンシャル形状に関する知見を得ることができ、これに基づいたモデルの構築を行った。

#### 参考文献

- [1] S. Kurai et al., Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 08JL07 (2013).
- [2] S. Kurai et al., J. Appl. Phys. **115**, 053509 (2014).
- [3] N. Nepal et al., Appl. Phys. Lett. **89**, 092107 (2006).
- [4] K. B. Nam et al., Appl. Phys. Lett. **86**, 222108 (2005).
- [5] A. Uedono et al., J. Appl. Phys. **111**, 013512 (2012).
- [6] S. Kurai et al., J. Appl. Phys. **119**, 025707 (2016).
- [7] S. Kurai et al., J. Appl. Phys. **116**, 235703 (2014).
- [8] Y. Yamada et al., Phys. Rev. B **80**, 195202 (2009).

## 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4件)

- ① Satoshi Kurai, Hideto Miyake, Kazumasa Hiramatsu, Yoichi Yamada: "Microscopic potential fluctuations in Si-doped AlGa<sub>x</sub>N epitaxial layers with various AlN molar fractions and Si concentrations", *Journal of Applied Physics* **119**, 025707-1-025707-7 (2016), 査読有.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4939864>
- ② Satoshi Kurai, Koji Anai, Hideto Miyake, Kazumasa Hiramatsu, Yoichi Yamada: "Si concentration dependence of structural inhomogeneities in Si-doped Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/Al<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>N multiple quantum well structures (x=0.6) and its relationship with internal quantum efficiency", *Journal of Applied Physics* **116**, 235703-1-235703-6 (2014), 査読有.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4904847>
- ③ Satoshi Kurai, Fumitaka Ushijima, Hideto Miyake, Kazumasa Hiramatsu, Yoichi Yamada: "Inhomogeneous distribution of defect-related emission in Si-doped AlGa<sub>x</sub>N epitaxial layers with different Al content and Si concentration", *Journal of Applied Physics* **115**, 053509-1-053509-6 (2014), 査読有.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4864020>
- ④ Satoshi Kurai, Fumitaka Ushijima, Yoichi Yamada, Hideto Miyake, Kazumasa Hiramatsu: "Cathodoluminescence Study of Optical Inhomogeneity in Si-Doped AlGa<sub>x</sub>N Epitaxial Layers Grown by Low-Pressure Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy", *Japanese Journal of Applied Physics* **52**, 08JL07-1-08JL07-4 (2013), 査読有.  
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.52.08JL07>

[学会発表] (計12件)

- ① 倉井 聡, 黒飛 雄樹, 山田 陽一: "InGa<sub>x</sub>N 薄膜の分光 CL マッピング像の温度依存性評価(2)", 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 19-22 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, 若松 歩, 山田 陽一: "InGa<sub>x</sub>N 薄膜の分光 CL マッピング像の温度依存性評価", 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 3 月 11-14 日, 東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市).
- ③ 倉井 聡, 三宅 秀人, 平松 和政, 山田 陽一: "Si 濃度の異なる Al<sub>0.61</sub>Ga<sub>0.39</sub>N 混晶薄膜のカソードルミネセンス法による局所スペクトル評価", 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 17-20 日, 北海道大学札幌キャンパス(北海道札幌市).

- ④ 倉井 聡, 合田 直樹, 三宅 秀人, 平松 和政, 山田 陽一: "Al 組成の異なる Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 薄膜のカソードルミネセンス法による局所スペクトル評価", 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 17-20 日, 青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県相模原市).
- ⑤ 倉井 聡, 穴井恒二, 若松 歩, 三宅 秀人, 平松 和政, 山田 陽一: "LP-MOVPE 法で成長した Si 添加 Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/Al<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>N 多重量子井戸構造(x~0.6)のカソードルミネセンスマッピング評価", 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 16-20 日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市).
- ⑥ 若松 歩, 倉井 聡, 工藤 広光, 岡川 広明, 山田 陽一: "CL マッピング法による InGa<sub>x</sub>N 混晶薄膜の貫通転位近傍におけるポテンシャル分布評価", 2013 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, 2013 年 7 月 27 日, 香川大学工学部(香川県高松市).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

倉井 聡 (KURAI, Satoshi)

山口大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：80304492