

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：12401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25600087

研究課題名(和文)非発光再結合準位のエネルギー分布測定が可能な革新的蛍光顕微鏡の開発

研究課題名(英文)Luminescence Microscope for Detecting Energy Distribution of Non-Radiative Recombination Centers

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) 2,700,000円

研究成果の概要(和文):発光材料、素子の内部量子効率や寿命の劣化をもたらす非発光再結合(NRR)準位を検出し、それらの成因を解明して低減化する必要がある。これまでBGE光照射によるPL強度変動の観測により、非接触非破壊でのNRR準位検出と評価を進めて来た。新たにLD安定化Xeランプを加えたBGE光源による蛍光分光装置を整備し、GaN系半導体、中間バンド型材料のGaPN、LED励起蛍光体等のNRR準位の検出と評価を進めた。

その結果、GaNの黄色発光帯が浅いドナーから価電子帯より1eV上の深い準位への遷移であることを実証し、GaPN(N濃度0.56%)の中間バンドの上下に複数のNRR準位を分離検出することに成功した。

研究成果の概要(英文):It is inevitable to detect non-radiative recombination (NRR) centers which deteriorate quantum efficiency and lifetime of light emitting materials and devices, clarify their origins and eliminate them. NRR centers have been detected and characterized by non-contacting and non-destructive method utilizing a below-gap excitation (BGE) light and observing the photoluminescence (PL) intensity change. The BGE light sources were supplemented by adding a Xe lamp stabilized by a laser diode, and two-wavelength excited PL measurements were carried out for GaN, GaPN and phosphor materials. As a result, it became possible to exemplify directly that the yellow luminescence band in GaN corresponds to the transition between a shallow donor to a deep level about 1eV above the valence band. It is also shown that two NRR centers above and below the intermediate band exist in GaPN with N concentration of 0.56%.

研究分野：光物性工学

キーワード：フォトルミネッセンス 非発光再結合準位 光学評価 結晶工学 禁制帯内励起

### 1. 研究開始当初の背景

転位や点欠陥、残留不純物等の結晶格子の乱れ(結晶欠陥)は非発光再結合(NRR)準位を形成し、発光材料、発光素子の内部量子効率の低下、動作不安定性や寿命劣化をもたらす。素子特性を向上するためには、これらNRR準位を高精度に検出し、そのふるまいを調べて成因の解明、混入密度を低下させるための結晶成長条件の探索が不可欠となる。

研究代表者は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、以来AlGaAs系からInGa<sub>n</sub>、AlGa<sub>n</sub>系、さらにLED励起蛍光体へと評価材料を拡張してきた。本研究はこれら成果を基盤に、複数準位を含む包括的な欠陥準位の分光検出、評価を意図した。

### 2. 研究の目的

これまでのGaAs/AlGaAs、InGaAs/GaAs、InGa<sub>n</sub>/Ga<sub>n</sub>、Ga<sub>n</sub>/AlGa<sub>n</sub>量子井戸や各種無機蛍光体に関するNRR準位評価を踏まえ、BGE光源としてLD安定化Xe(LDLS)ランプを組み合わせた蛍光分光計を整備する。半導体レーザー、固体レーザーの従来BGE光源と新たなBGE光源を含め、Ga<sub>n</sub>系半導体、中間バンド型材料であるGaPN、LED励起蛍光体等のNRR準位の検出評価を進め、高効率材料・素子開発に資することを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 2波長励起PLによる評価

$h\nu_{AGE} > E_g$  のバンド間励起(AGE)光と共に  $h\nu_{BGE} < E_g$  の禁制帯内励起(BGE)光を断続照射し、PLを観測する。BGE光がNRR準位から伝導帯(または価電子帯から準位)への電子励起を起こすと、その準位を介した非発光再結合率が低下し、PL強度は増加する(図1)。このためPL強度の変化量から、NRR準位の存在を非接触で測定できる。

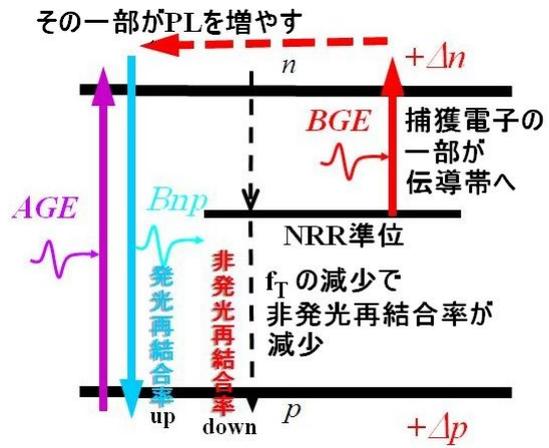


図1 2波長励起PLの原

#### (2) BGE光源の整備と今後の方針

赤外域レーザー光源にLDLSランプ、分光器、反射光学系を加えてBGE光源とし、各種発光材料での測定を行った。特にGa<sub>n</sub>、GaPNのNRR準位について新たな知見を得たため、励起密度の可変幅の観点からNIRレーザー光源を主に活用する結果となった。今後他の材料系に関して、LDLSランプの有効性を実証する予定である。以下では本研究で得られた代表的成果として、サファイア基板上Ga<sub>n</sub>エピ層のYellow Luminescence (YL) BandとGaPNのNRR準位評価につき報告する。

### 4. 研究成果

#### (1) Ga<sub>n</sub>エピ層のNRR準位

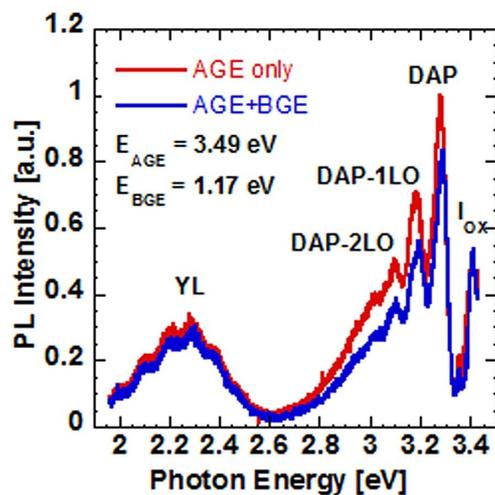


図2 無ドーブGa<sub>n</sub>のDAP発光のBGE効果

サファイア基板上にMOCVD成長した無

ドーパ GaN 層 (2.1 $\mu\text{m}$ ) の 11K での PL を 3.49eV の AGE、1.17eV の BGE 照射で観測したところ (図 2) BGE 照射により  $I_{\text{OX}}$  のみ増加、DAP と YL は減少した (図 3)。

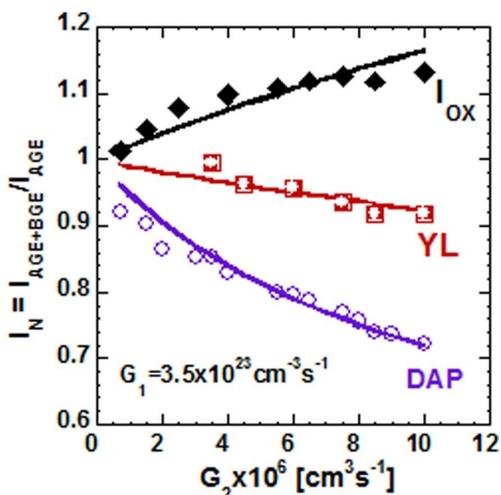


図 3 各発光ピークの BGE 強度依存性

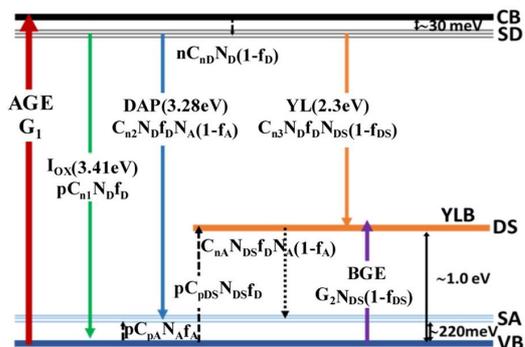


図 4 得られた YL バンドモデル

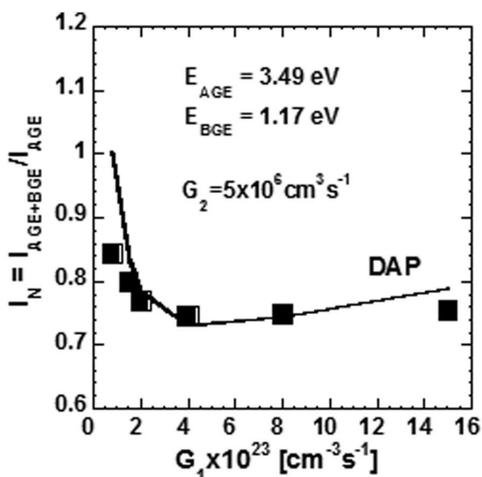


図 5 DAP 発光強度の測定値と計算値

この関係から  $I_{\text{OX}}$ 、DAP、YLB のエネルギー

分布モデルを定め (図 4) レート方程式モデルで DAP 発光の BGE 効果を計算したところ、測定値と良い一致を得た (図 5)。

YL の機構にはこれまで諸説あったが、本研究により浅いドナーから価電子帯のおよそ 1eV 上に存在する深い準位への遷移であることが初めて確認された。

## (2) GaPN の中間バンドと NRR 準位

GaP は間接遷移型半導体だが、少量ドーパされた N は P と置換して局在性の強い等電子トラップを形成するため、波数分布は広がって疑似的な直接遷移となる。この現象は可視域 LED として利用されてきた。より N 密度を増やすと N-N ペア、さらには中間バンド (IB) が形成されるため、中間バンド型太陽電池材料としての評価が望まれている。

MOCVD 成長した GaPN (N 濃度 0.56%、500nm 厚) を 2.33eV の AGE で励起し、中間バンドの PL の温度依存性 (図 6) 1.17eV の BGE 光源を断続した際の PL 強度変化の BGE 強度依存性 (図 7) を観測した。PL の高エネルギー側成分と全積分強度を分けて調べたところ、BGE 強度依存性と温度依存性は異なること (図 8) 即ち BGE 効果は単なる試料表面温度の上昇によるのではなく、BGE による電子励起に基づくことがわかった。

AGE として GaP のバンド間遷移を起こす 3.82eV の光源を用いた場合、電子は伝導帯に励起された後に中間バンドに緩和するため、その間に中間バンドより高エネルギーの NRR 準位の影響を受ける。2.33eV での前述の結果との比較検討により、GaPN には中間バンドより高エネルギーおよび低エネルギー側に複数の NRR 準位が分布していることが初めて実証された。この結果は中間バンド型太陽電池を高効率化する上で重要な知見であり、各準位の成因解明と密度低減のための成長条件の探索が期待される。

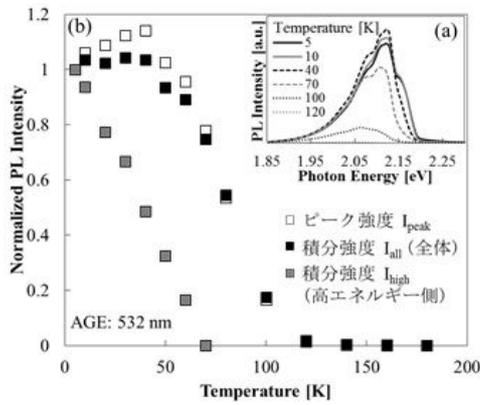


図6 GaPN (N:0.56%) の PL 温度依存性

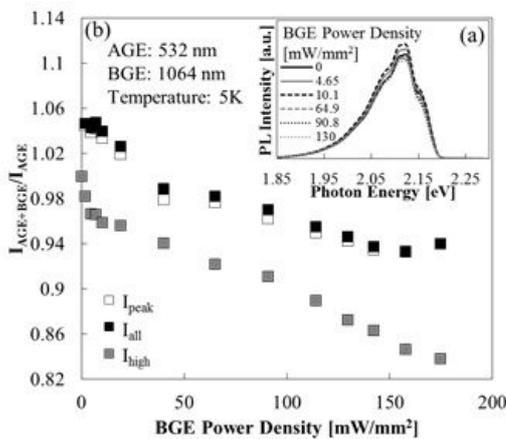


図7 GaPN (N:0.56%) の BGE 強度依存性

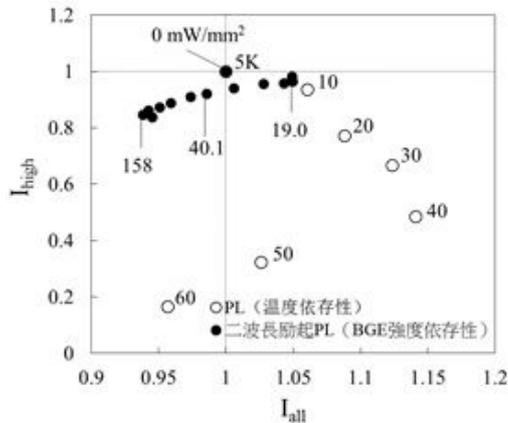


図8 スペクトル形状による温度効果と BGE 効果の分離

### (3) まとめ

総じて本手法が発光素子や太陽電池の効率改善に不可欠な NRR 準位の評価に有効であることが示された。今後はさらに BGE 光源の拡充と利用を図る。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

N. Kamata, A. Z. M. T. Islam, et al.,  
Nonradiative centers in deep-UV AlGaIn-  
based quantum wells revealed by TWEPL,  
Phys. Status Solidi B, 査読有, Vol. 252, No.  
5, pp. 936–939 (2015). /10.1002/  
pssb.201451582

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 TWEPL, Phys. Status Solidi B,  
査読有, Vol. 252, No. 5, pp. 952–955 (2015).  
/10.1002/pssb.201451499.

N. Kamata, A. Z. M. T. Islam, Photolumine-  
scence characterization of nonradiative  
recombination centers in light emitting  
materials by utilizing below-gap excitation,  
A Mini Review of Two- Wavelength Excited  
Photoluminescence, Rajshahi Univ. J. of  
Science and Engineering (ISSN: 2309-0952),  
査読有 vol. 43, pp. 1-9, invited, 2015.  
/10.3329/rujse.v43i0.26158

M. Julkarnain, T. Fukuda, N. Kamata and Y.  
Arakawa, A direct evidence of allocating  
yellow luminescence band in undoped GaN  
by TWEPL, Appl. Phys. Lett., 査読有, 107,  
212102 (1-4) (2015). /10.1063/1.4936243

T. Li, N. Kamata, Y. Kotsuka, T. Fukuda, Z.  
Honda and T. Kurushima, Trap and non-  
radiative centers in Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>  
phosphors observed by thermoluminescence  
and TWEPL methods, Vol 23, No.13, Optics  
Express, 査読有, 16511 (1-6), 2015.  
/10.1364/OE.23.016511.

M. Julkarnain, T. Fukuda, N. Kamata and Y.  
Arakawa, Below-gap emission bands in  
undoped GaN and its excitation density  
dependence, Phys. Status Solidi C, 査読有,

1-3, 10190 (pp. 242-244) (2015)

/10.1002/pssc.201510190.

A. Z. M. T. Islam, N. Murakoshi, T. Fukuda, H. Hirayama and N. Kamata, Optical detection of nonradiative recombination centers in AlGa<sub>N</sub> quantum wells for deep UV region, Phys. Status Solidi C, 査読有, vol.11, pp.832-835, 2014. /10.1002/pssc.201300405

[学会発表] (計 29 件)

M. Julkarnain, T. Fukuda, N. Kamata and H. Hirayama, Non-radiative recombination centers in AlGa<sub>N</sub> quantum well characterized by TWEPL, Int. Symp. on Compound Semicond. (ISCS) 2016, Toyama Int. Conf. Center, Toyama, June 27, 2016, MoP-ISCS-090.

M. Suetsugu, N. Kamata, et. al., Optical characterization of carrier recombination processes in GaP<sub>N</sub> by TWEPL, ISCS 2016, Toyama Int. Conf. Center, Toyama, June 27, 2016, MoP- ISCS-084.

K. Kondo, N. Kamata, et. al., TWEPL in 4H-SiC substrate -Dependence on BGE power density-, ISCS 2016, Toyama Int. Conf. Center, Toyama, June 27, 2016, MoP-ISCS-001.

H. Hirayama, M. Jo, N. Maeda and N. Kamata, Recent progress of AlGa<sub>N</sub> deep-UV LEDs, 15th Int. Symp. on the Science and Technology of Lighting (LS-15), Invited, 26P-IL1, Shiran-Kaikan, Kyoto, May 26, 2016.

M. Julkarnain, N. Kamata, T. Fukuda and Y. Arakawa, Below-gap radiative and nonradiative channels in undoped Ga<sub>N</sub> epilayers -Growth temperature dependence of buffer layer-, LS-15, 26P-LL1, Shiran-Kaikan, Kyoto, May 26, 2016.

Y. Kotsuka, T. Fukuda, Z. Honda, N. Kamata, M. Kaneyoshi, TWEPL in K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup> phosphor, LS-15, CP29, Shiran-Kaikan, Kyoto, May 23, 2016.

M. Julkarnain, T. Fukuda, N. Kamata and Y. Arakawa, Below-gap emission bands in undoped Ga<sub>N</sub> and its excitation density dependence, Int. Conf. on Nitride Semiconductors (ICNS 2015), Beijing, China, TuBP191, Sept. 1, 2015.

M. Suetsugu, N. Kamata, et. al., Non-radiative recombination pathway via the intermediate band in GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> studied by below-gap excitation, ID: 217, Int. Conf. on Defects in Semiconductors (ICDS-2015), Espoo, Finland, July 31, 2015.

M. Julkarnain, T. Fukuda, N. Kamata and Y. Arakawa, Below-gap recombination channels in Ga<sub>N</sub> revealed by TWEPL, ID:245, ICDS-2015, Espoo, Finland, July 28, 2015.

T. Li, Y. Kotsuka, N. Kamata, T. Fukuda, Z. Honda and T. Kurushima, Trap centers and photostimulated-luminescence in Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor revealed by below-gap excitation, ID: 270, ICDS-2015, Espoo, Finland, July 28, 2015.

N. Kamata and A. Z. M. T. Islam, Photoluminescence characterization of non-radiative recombination centers in light emitting materials by utilizing below-gap excitation, Int. Conf. Materials, Electronics & Information Engineering 2015, Faculty of Engineering, University of Rajshahi, Rajshahi, Bangladesh, June 05-06, 2015.

N. Kamata, A. Z. M. T. Islam, et. al., Nonradiative centers in deep-UV AlGa<sub>N</sub>-based quantum wells revealed by TWEPL, WeBO16 (Oral), Int. Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2014), Wroclaw,

Poland, Aug. 27, 2014.

M. Julkarnain, N. Murakoshi, A. Z. M. T. Islam, T. Fukuda, N. Kamata and Y. Arakawa, Dominant nonradiative centers in InGaN single quantum well by time-resolved and TWEPL, TuBP55, IWN2014, Wroclaw, Poland, Aug. 27, 2014..

Y. Kanazawa, J. Yun, S. Toyoda, N. Maeda, N. Kamata and H. Hirayama, 267 nm AlGaIn UVC LED using p-AlGaIn superlattice transparent hole-spreading contact layer, 14<sup>th</sup> Int. Symp. on the Science and Technology of Lighting, (LS14), Como, Italy, CP12, June 23, 2014.

M. Suetsugu, A. Z. M. T. Islam, T. Hanaoka, T. Fukuda, N. Kamata, S. Yagi and H. Yaguchi, Luminescence and quenching properties in GaPN revealed by below-gap excitation, LS14, Como, Italy, CP16, June 23, 2014.

M. Julkarnain, A. Z. M. T. Islam, T. Fukuda, N. Kamata, and H. Hirayama, Nonradiative recombination process in AlGaIn quantum well and its excitation density dependence, LS14, Como, Italy, CP17, June 23, 2014..

T. Li, N. Kamata, et. al., Nonradiative and trap centers in Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphors observed by thermal and below-gap exc., LS14, Como Italy, CP64, June 23, 2014.

A. Z. M. T. Islam, N. Murakoshi, T. Fukuda, H. Hirayama and N. Kamata, Optical detection of nonradiative recombination centers in AlGaIn QWs for deep UV region, 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Nitride Semiconductors 2013, CP3.13, Washington.DC, U.S.A., P237, 2013. Selected as the Outstanding Poster Pres. Award (9 out of 516, 1.7%), 2013.8.28.

[図書](計 4件)

新編「照明専門講座テキスト」第31期

鎌田分担執筆、照明学会 (株)サンワ

2015.8.1, 374 ページ, 2 版発行

ヤリーヴ イエー 「光エレクトロニクス展開編」

多田邦雄、神谷武志監訳 (鎌田分担訳)

丸善出版 2014.9.30 発行 1-522.

新編「照明専門講座テキスト」第30期

鎌田分担執筆、一般社団法人照明学会

印刷所(株)サンワ 2014.8.1 発行 1-368.

金原繁監修, 吉田貞史他編集 (鎌田分担執筆), 「薄膜の評価技術ハンドブック」, テクノシステム, 620 ページ, 2013.1 発刊.

[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)

海外招待講義

N. Kamata, Intensive Courses Infotech Oulu Doctoral Program - Courses & Workshops 2015, Oulu Univ., Oulu, Finland, May 28 -29, 2015.

N. Kamata, Intensive Course, National Taiwan Univ. (Prof. Yang-Fang Chen), Taipei, Taiwan, Sept. 25, 2013.

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: 50211173

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者

イズラム トウヒドウル (ISLAM, Touhidul)

埼玉大学・理工学研究科 研究員

研究者番号: 90646358