

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390057

研究課題名(和文)希釈窒化物半導体中の欠陥の挙動およびデバイスの信頼性向上に関する研究

研究課題名(英文) Study on the Behavior of Defects in Dilute Nitride Semiconductors and Improvement of Device Reliability

研究代表者

上田 修 (Ueda, Osamu)

金沢工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：50418076

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：GaInNAsなどの希釈窒化物半導体を用いた発光デバイスの劣化メカニズムを解明するために、結晶成長時に発生する欠陥を透過電子顕微鏡により評価するとともに、結晶にレーザー光を照射し、欠陥の形成・増殖について調べた。その結果、GaInNAs中には点欠陥クラスター、転位ループなどの欠陥は観察されなかった。また、GaInNAs/GaAs SQW構造にレーザー照射を行うと、レーザーパワー密度が低い場合には、発光効率が増加し、パワー密度が高い場合には、発光効率が瞬時に増加後、減少した。いずれの場合にも、特に新たな構造欠陥は形成されず、今後さらなる照射パワー密度の増強を行う必要がある。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify degradation mechanism of optical devices fabricated from dilute nitride semiconductors such as GaInNAs, grown-in defects were characterized by transmission electron microscopy, and generation and multiplication of defects in the crystals under laser irradiation were investigated.

It has been shown that defects such as point defect clusters and dislocation loops are not generated in as-grown GaInNAs crystals. Furthermore, in the case of laser irradiation of GaInNAs/GaAs SQW structure, we have found that the emission efficiency increased for lower laser power density and that the emission efficiency drastically increased then decreased for higher power density. In both cases, no structural defects were newly generated by the laser irradiation. Further increase in the laser power density is required for detailed investigation of the degradation mechanism.

研究分野：結晶構造評価

キーワード：希釈窒化物半導体 欠陥 光照射 劣化 点欠陥 転位 電子顕微鏡 フォトルミネッセンス

1. 研究開始当初の背景

(1) GaInNAs などの希釈窒化物半導体は、この材料系に特有な巨大バンドギャップポウイングという性質から低窒素濃度領域において窒素濃度増加に伴いバンドギャップが狭くなる。また、窒素原子のイオン半径が他の V 族原子と比べて小さいため、窒素濃度増加とともに格子定数が減少する。したがって、希釈窒化物半導体ではバンドギャップエネルギーの減少と格子定数の減少が同時にもたらされる。このため、バンドギャップエネルギーが減少する一方で格子定数の増加する通常の混晶半導体(例えば GaInAs)と合わせることで、半導体ヘテロ構造を作製する際に重要となる格子整合を実現することができる。また、ヘテロ構造において伝導帯オフセットを大きくとれることから、温度特性に優れた光通信半導体レーザへの応用が研究されている。格子整合を実現するのに有用である点は、次世代高効率太陽電池への応用に際しても期待されている。多接合型太陽電池で、現在よりも高効率のものを実現するためには、バンドギャップエネルギーと格子整合の観点から GaInNAs が欠かせない材料として考えられている。また、次世代高効率太陽電池の一つとして期待される量子ドット太陽電池においては、ひずみ補償を行うための材料として希釈窒化物半導体の利用が検討されている。このように、希釈窒化物半導体は、高性能な次世代デバイスを実現する上でキーとなる半導体材料として大きな期待が寄せられている。

(2) 半導体発光デバイスの劣化メカニズムに関する研究は、1970年代初頭から40年の長きにわたり地道に進められてきた。具体的には、1) 結晶中の転位や転位ループを起源として、その上昇運動による増殖に伴い急速劣化が起こること、2) 点欠陥やその複合体の形成による遅い劣化が素子の究極の寿命を決めること、3) レーザの場合には、端面の強い光吸収により、結晶が瞬時に溶融する光学損傷、などの劣化メカニズムが、発光部のダーク欠陥の観察や劣化部の透過型電子顕微鏡による構造評価により明らかにされ、様々な劣化の低減策が提案された。しかし、2)の遅い劣化に関しては、これまで、通電時の発光領域における非発光再結合による何らかの点欠陥反応に起因すると推察され、いくつかのモデルが提案されてはいるものの、具体的なメカニズムや材料による劣化の程度の違いは十分明らかにされていない。

(3) 希釈窒化物半導体に対しては次世代デバイス応用展開への大きな期待があるが、現状では窒素添加に伴って、発光効率の低下や、移動度の低下、キャリア拡散長の減少が生じるため、半導体レーザや太陽電池に応用した場合、本来期待されるような性能や信頼性が

得られていないという問題がある。希釈窒化物半導体の結晶成長では、窒素を添加するために成長温度を下げる必要があり、そのために結晶欠陥が形成されやすいと考えられている。しかし、どのような欠陥が形成されているのか、またデバイス動作によって、どのような欠陥がどのようなメカニズムで増殖していくのかは明らかにされていない。希釈窒化物半導体を用いた次世代デバイスの性能および信頼性の向上を図るためには、本研究で実施する、性能低下に関わる欠陥構造および信頼性低下に関わる欠陥増殖のメカニズムの解明によって、欠陥密度を下げ、欠陥増殖を抑制する方策を確立することが不可欠である。

2. 研究の目的

GaInNAs などの希釈窒化物半導体は、ヘテロ構造において伝導帯オフセットを大きく取れ、かつ通常の混晶半導体と格子整合できることから、次世代発光デバイスおよび太陽電池を実現する上でキーとなる半導体材料として大きな期待が寄せられている。しかし、窒素添加に伴い、発光効率の低下、キャリア拡散長の減少が生じるため、本来期待されるような性能や信頼性が得られないという問題がある。そこで、本研究では、まず、GaInNAs を中心とした希釈窒化物半導体の Grown-in 欠陥の微細構造とその光学特性への影響について調べる。次いで、結晶にレーザ光を局所的に照射し、欠陥の形成・増殖について調べ、劣化メカニズムを解明する。さらに、劣化抑制のための最適なデバイス構造、結晶成長、熱処理条件を提案し、その効果を実験的に検証する。

3. 研究の方法

(1) 平成26年度には、主として、アンドープ GaInNAs を対象として研究を進める。まず、分子線エピタキシー(MBE)を用いて N 濃度および In 濃度の異なる試料を作製し、PL の温度依存性および励起強度依存性を測定する。これにより、スペクトル形状の変化から局在準位を、また、発光強度の変化から非発光再結合確率をそれぞれ評価する。また、Grown-in 欠陥の微細構造(欠陥種、密度など)を TEM により解析する。これらの結果から、欠陥の微細構造と光学特性との関係を明らかにする。さらに、熱処理による欠陥挙動に関しても、これらの評価により明らかにする。MBE 成長アンドープ GaInNAs 薄膜に対して、レーザ光を局所的に照射することによって、欠陥の形成あるいは増殖を誘起する。この際、実時間で PL 測定することで、劣化の様子を発光強度の変化としてとらえる。N 濃度、In 濃度、照射に用いるレーザパワー、照射時の温度の違いが、劣化の様子にどのように影響するのかを明らかにする。また、劣化領域にどのような構造欠陥が形成されているのか、TEM 解析により明らかにする。

(2)平成27年度には、欠陥の形成・増殖に対する不純物ドーピングの影響について調べる。そのために、MBEによってGaInNAs/GaAsダブルヘテロ構造および量子井戸構造のGaAsクラッド層あるいはGaInNAs井戸層中にアクセプターあるいはドナー不純物をドーピングした試料を作製し、前年度と同様に、PLの温度依存性および励起強度依存性を測定する。これにより、スペクトル形状の変化から局在準位についての、また、発光強度の変化から非発光再結合確率についての情報を得て、結晶中の欠陥との関係を明らかにする。さらに、TEM解析による構造欠陥の評価も行う。また、同年度には、不純物ドーピングを行ったGaInNAs/GaAsダブルヘテロ構造および量子井戸構造に対して、レーザー光を局所的に照射することによって、不純物の存在が欠陥の形成あるいは増殖にどのように影響するのかを調べる。前年度と同様に、実時間でPL測定することで、劣化の様子を発光強度の変化としてとらえる。不純物濃度や照射に用いるレーザーパワーによる違いについても調べる。また、劣化領域にどのような構造欠陥が形成されているのか、TEM解析により明らかにする。

(3) 前年度までの研究によって得られた知見に基づいて、まず、欠陥低減のための結晶成長条件および熱処理条件などを提案する。また、欠陥増殖によって生じる劣化を抑制するための最適なデバイス構造および成長、熱処理条件提案する。また、それらの条件で作成した試料の効果を1, 2年目と同様の実験により検証する。以上の結果に基づいて、3年間の研究成果の纏めを行う。

(4)(2)および(3)で述べた研究を、1)GaInNAs系薄膜の分子線エピタキシーによる作製、熱処理(矢口、八木) 2) 薄膜の光学特性評価、光照射(矢口) 3) 薄膜中の欠陥および光照射による劣化領域の結晶学的評価(上田、池永) という手法を用いる3つの班を構成し、相互に連携しつつ進める。

4. 研究成果

(1)希釈窒化物半導体中の欠陥の微細構造とその光学特性に与える影響の評価(平成26年度)

平成26年度は、(001)GaAs基板上に、MBE成長したGaAsN結晶中の欠陥の評価をTEMにより行った。成長温度500、膜厚は、0.1 μmである。TEM観察の結果、以下のことを明らかにした。As-grown中の薄膜と、GaAs基板との界面には、2つの<110>方向に沿って、ミスフィット転位が形成されていた。TEMコントラスト実験の結果から、ミスフィット転位は60°転位が殆どと推定された(図1参照)。また、ミスフィット転位以外の欠陥、即ち転位ループ、積層欠陥、微小双晶、および析出物は観察されなかった。

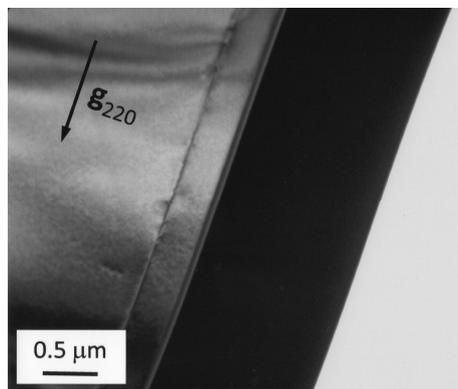


図1 GaAsN結晶中のミスフィット転位のTEM像

(2)希釈窒化物半導体への光照射による欠陥の挙動と劣化態様の評価(平成26年度)

まず、BSPP(発光波長=532 nm)を光源とした光照射により、PL強度の低下、すなわち劣化が観察された。しかし、照射光出力密度が4 MW/cm²以下では、劣化に伴って特に、点欠陥クラスター、微小転位ループなどの欠陥はTEMで観察されなかった。また、ミスフィット転位も照射により特に、すべり運動や上昇運動は起らなかった。

に関連して、MOCVD p+GaN/アンドープGaN(0, 50, 100 nm)/InGaN/GaN SQW構造への光照射の実験も行った。まず、InGaN半導体レーザー(発光波長 = 375 nm)を光源とした光照射によりPL強度の低下、即ち結晶の劣化が観察された。また、アンドープGaN層の厚さが薄いほど劣化度が大きいことを明らかにした(図2参照)。さらに、劣化は活性層での発光がp+クラッド層中の何らかの非発光再結合中心に吸収されることによる点欠陥反応増殖機構により促進されると推察された。

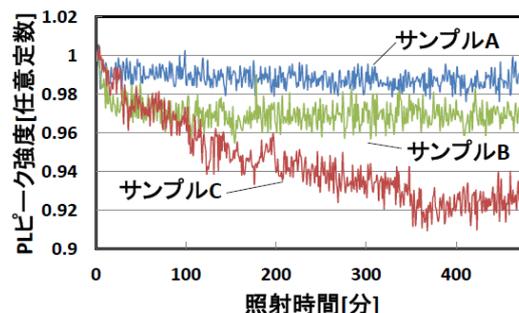


図2 InGaN/GaN SQW構造への光照射実験結果(サンプルA, B, Cは、アンドープGaN層の厚さが、それぞれ0, 50, 100 nmとしたもの)

(3) GaInNAs/GaAs QW構造への光照射パワー密度の増強および照射(平成26年度)

GaInNAs/GaAs QW構造への光照射パワー密度の増強

平成26年度はDPSSレーザー(波長=532 nm)を光源とした光照射により、PL強度の低下、

すなわち劣化が観察された。しかし、最大照射パワー密度は、4 MW/cm²にとどまっていたため、大幅な PL 強度の低下は見られなかった。

一方、平成 27 年度は、以下に述べる照射系の改善により、波長 532 nm に対する反射率の高いビームスプリッターに交換することで照射パワー密度の向上を図った。その結果、最大照射パワー密度を 6.3 MW/cm² まで上げることができた。

照射パワー密度の増強による GaInNAs/GaAs QW の劣化への効果

照射パワー密度を大幅に増強できた結果、以下の成果が得られた。

a) 同一サンプルでレーザー照射効果を調べた結果、PL 発光強度の減衰時間は 3.1 MW/cm² の場合に 47 秒であったものが 6.3 MW/cm² では 8 秒と大幅に短縮された。

b) GaInNAs/GaAs QW の場合、レーザー照射によって最初は急激に発光強度が増加し（照射前の 50-70 倍）、その後で発光強度が徐々に減少していくことを明らかにした（図 3 参照）。また最も発光強度が強くなった時を基準にすると 60%程度の強度に減少することが判明した。

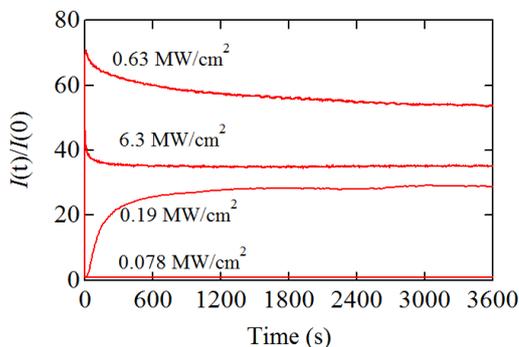


図 3 GaInNAs/GaAs QW の PL 積分強度のレーザー照射時間に対する変化

以上のように、照射パワー密度の大幅な増強により、GaInNAs 結晶の劣化も大幅に進行させることが出来た。

(4)照射パワー密度の GaInNAs/GaAs QW の発光効率に与える影響（平成 28 年度）

光通信用半導体レーザーや多接合型太陽電池への応用が期待される GaInNAs は、デバイス動作時に劣化が生じることが懸念されている。平成 28 年度は、MOVPE 法によって作製した GaInNAs/GaAs 単一量子井戸に室温下でレーザー照射を行うことによって生じる発光効率変化に関して以下の知見を得た。

a) レーザーパワー密度が低い範囲では、レーザー照射によって発光効率が增加し、また、レーザーパワー密度が高くなるにつれて発光効率の増加速度が速くなった。解析の結果、異なる 2 つの時定数で特徴づけられる過程が存在することが分かった。

b) レーザーパワー密度が高くなると発光効率はレーザー照射によって瞬時に増加した後減

少した。この時の減少速度はレーザーパワー密度が高くなるにつれて速くなり、減少量も大きくなった。発光効率減少についても異なる 2 つの時定数で特徴づけられる過程が存在することが分かった（図 4,5 参照）。

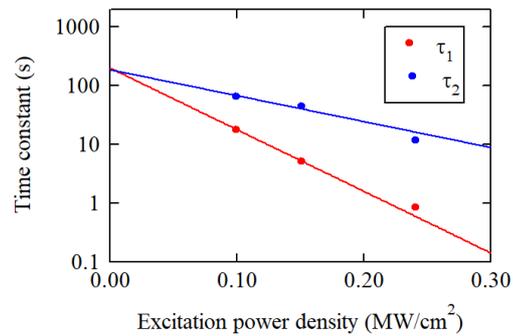


図 4 GaInNAs/GaAs QW の発光効率が向上する際の時定数のレーザーパワー密度依存性

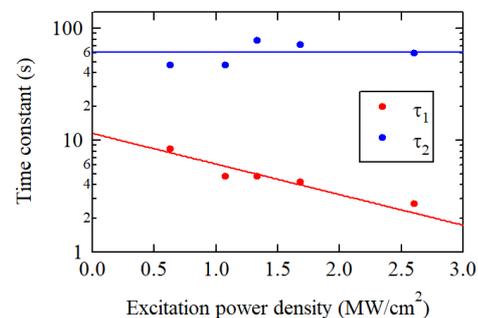


図 5 GaInNAs/GaAs QW の発光効率が減少する際の時定数のレーザーパワー密度依存性

時定数の短い成分はレーザーパワー密度増加に伴い増加するのに対して、時定数の長い成分はレーザーパワー密度にあまり依存しなかった。このことから時定数の短い成分はレーザー照射による新たな欠陥の発生あるいは増殖に対応すると考えられる。

(5)GaInAs 層に N をドーブした結晶への光照射劣化およびその劣化部の構造評価（平成 28 年度）

N 量があまり多くない GaInNAs QW でも劣化は起こる。劣化部での転位ループなどの欠陥発生の有無を調べるために、局所的に N を高濃度導入した試料：N をドーブした層を 20 層含む GaInAs 層を用い、光照射劣化した領域の断面 TEM 観察を行った。その結果、現状の照射条件下では、劣化部中に、上記のような構造欠陥は見い出せなかった。

今後、さらなるレーザーパワー密度の増強により、1)劣化の度合、2)非発光再結合中心となる深い準位、点欠陥クラスター、微小転位ループなどの発生の有無などについて継続して調べていく。

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13件)

A. Y. Liu, R. W. Herrick, O. Ueda, P. M. Petroff, A. C. Gossard, and J. E. Bowers, Reliability of InAs/GaAs Quantum Dot Lasers Epitaxially Grown on Silicon, IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics, 査読有, Vol.21, 2015, pp.1-8

S. Yagi, S. Noguchi, Y. Hijikata, S. Kuboya, K. Onabe, Y. Okada, and H. Yaguchi, Enhanced optical absorption due to E+ -related band transition in GaAs: N -doped superlattices, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 7, 2014, pp.102301-1 - 102301-4

W. Okubo, S. Yagi, Y. Hijikata, K. Onabe, and H. Yaguchi, Photoreflectance study of the temperature dependence of excitonic transitions in dilute GaAsN alloys, Physica Status Solidi A, 査読有, Vol. 211, 2014, pp.752-755

K. Sakamoto and H. Yaguchi, First-principles study on the conduction band electron states of GaAsN alloys, Physica Status Solidi C, 査読有, Vol. 11, 2014, pp.911-913

T. Suzuki, K. Osada, S. Yagi, S. Naitoh, Y. Shoji, Y. Hijikata, Y. Okada, and H. Yaguchi, Molecular beam epitaxial growth of intermediate-band materials based on GaAs:N -doped superlattices, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 54, 2015, pp.08KA07-1 - 08KA07-5

K. Osada, T. Suzuki, S. Yagi, S. Naitoh, Y. Shoji, Y. Hijikata, Y. Okada, and H. Yaguchi, Control of intermediate-band configuration in GaAs:N -doped superlattice, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 54, 2015, pp.08KA04-1 - 08KA04-3

P. Jantawongrit, S. Sanorpim, H. Yaguchi, M. Orihara, and P. Limsuwan, Microstructures of InN films on 4H-SiC (0001) substrate grown by RF-MBE, 査読有, J. Semicond. Vol. 36, 2015, 83002-1 - 83002-5

K. Hanada, T. Moribayashi, T. Uematsu, S. Masuya, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, O. Ueda, and M. Kasu, Observation of nano-meter-sized crystalline grooves in as-grown -Ga203 single crystals, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 55, 2016, pp.30303-1 - 30303-4

O. Ueda, N. Ikenaga, K. Koshi, K. Iizuka, A. Kuramata, K. Hanada, T. Moribayashi, S. Yamakoshi, and M. Kasu, Structural evaluation of defects in -Ga203 single crystals grown by edge-defined film-fed growth process, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 55, 2016, pp.1202BD-1 - 1202BD-8

Y. Tominaga, Y. Kadoya, H. Morioka, and O. Ueda, Effect of thermal annealing on the crystallization of low-temperature-grown In_{0.42}Ga_{0.58}As on InP substrate, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 55, 2016, 110313-1 - 110313-4

M. Kasu, K. Hanada, T. Moribayashi, A. Hashiguchi, T. Oshima, T. Oishi, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, and O. Ueda, Relationship between crystal defects and leakage current in -Ga203 Schottky barrier diodes, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 55, 2016, 1202BB-1 - 1202BB-7

K. Ishii, S. Yagi, and H. Yaguchi, Self-organized growth of cubic InN dot arrays on cubic GaN using MgO (001) vicinal substrates, Physica Status Solidi B, 査読有, Vol. 254, 2017, 1600542-1 - 1600542-5

N. Kamata, M. Suetsugu, D. Haque, S. Yagi, H. Yaguchi, F. Karlsson, and P. -O. Holtz, Spectral change of intermediate band luminescence in GaP:N due to below-gap excitation: Discrimination from thermal activation, Physica Status Solidi B, 査読有, Vol. 254, 2017, 1600566-1 - 1600566-5

[学会発表](計12件)

O. Ueda, A. A. Yamaguchi, S. Tanimoto, S. Nishimoto, K. Kumakura, and H. Yamamoto, Degradation of InGaN/GaN SQW Structure under Optical Irradiation, International Workshop on Nitride Semiconductors IWN 2014, August 27, 2014, Wroclaw, Poland

T. Suzuki, K. Osada, S. Yagi, S. Naito, Y. Hijikata, Y. Okada, and H. Yaguchi, Molecular Beam Epitaxy of Intermediate Band Materials Based on GaAs:N -Doped Superlattices, 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, November 25, 2014, Kyoto, Japan

Y. Yamazaki, S. Yagi, Y. Hijikata, K. Onabe, and H. Yaguchi, Anomalous excitation power dependence of the luminescence from GaAsN/GaAs quantum well, The 41st International Symposium on Compound Semiconductors, May 12, 2014, Montpellier, France

M. Suetsugu, M. Eriksson, K. F. Karlsson, P. O. Holtz, N. Kamata, S. Yagi, and H. Yaguchi, Nonradiative recombination pathway via the intermediate band in GaP_{1-x}N_x studied by below-gap excitation, 28th Int. Conf. Defects in Semiconductors, July 31, 2015, Espoo, Finland

T. Ikarashi, M. Orihara, S. Yagi, S. Kuboya, R. Katayama, and H. Yaguchi, Epitaxial relationship of GaN grown on GaAs (110) by RF-molecular beam epitaxy, 11th Int. Conf. Nitride Semiconductors, September 1, 2015, Beijing, China

Y. Tominaga, Y. Kadoya, H. Morioka, and O. Ueda, Growth temperature dependence of crystalline state of low-temperature-grown InGaAs on InP substrates, EMN 3CG, December 16, 2015, Hong Kong, China

上田 修, 山口敦史、谷本瞬平、西堀翔宣、熊倉一英、山本秀樹、InGaN/GaN 単一量子構造の光照射による劣化、第 35 回電子材料シンポジウム、2016年7月7日、ラフォーレ琵琶湖、滋賀県守山市

米倉成一、高宮健吾、八木修平、上田 修、矢口裕之、レーザ照射による GaInNAs 半導体の発光効率への影響、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 9 月 15 日、朱鷺メッセ、新潟市

上田修、池永訓昭、EFG 成長した α -Ga₂O₃ 結晶中の欠陥の TEM を中心とした評価、日本学術振興会第 161 委員会第 98 回研究会 (招待講演) 2017 年 1 月 13 日、長浜ロイヤルホテル、滋賀県長浜市

O. Ueda, Gradual degradation in III-V and GaN-related optical devices, Intensive Discussion on Growth of Nitride Semiconductors (招待講演)(国際学会) 2017 年 1 月 13 日、東北大学金属材料研究所、仙台市

M. Suetsugu, N. Kamata, S. Yagi, H. Yaguchi, T. Fukuda, F. Karlsson, and P. O. Holtz, Optical Characterization of Carrier Recombination Processes in GaPN by Two-Wavelength Excited Photoluminescence, 43rd International Symposium on Compound Semiconductors, 2016 年 6 月 27 日、富山国際会議場、富山市

根岸知華、ドゥラル ハク、鎌田憲彦、矢口裕之、中間バンド型 GaPN 混晶でのキャリア再結合過程の光学的評価、第 64 回応用物理学会春季講演会、2017 年 3 月 14 日、パシフィコ横浜、横浜市

〔図書〕(計 1 件)

眞田 克、弓削哲史、横川慎二、松尾陽太郎、山本繁晴、青木雄一、田中浩和、伊藤貞則、岩谷康次郎、二川 清、上田 修他、株式会社日科技連出版社、新版 信頼性ハンドブック、2013、第 1 部、A-6 章：発光デバイスの信頼性

〔その他〕

金沢工業大学ものづくり研究所における研究代表者の研究内容を紹介している URL:

http://www.kanazawa-it.ac.jp/kit_orc/researcher/1186582_1431.html

研究代表者の研究成果データベースの URL:

<http://kitnet10.kanazawa-it.ac.jp/researcher/RAFAJD.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上田 修 (UEDA OSAMU)

金沢工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：50418706

(2) 研究分担者

矢口 裕之 (YAGUCHI HIROYUKI)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50239737

(3) 連携研究者

池永 訓昭 (IKENAGA NORIAKI)

金沢工業大学・工学部・准教授

研究者番号：30512371

八木 修平 (YAGI SHUHEI)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：30421415