

氏 名	MD. ZAMIL SULTAN
博士の専攻分野の名称	博士（学術）
学位記号番号	博理工甲第1202号
学位授与年月日	令和3年3月25日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Study on Photoluminescence Intensity Change of Dilute Nitride Semiconductors by Laser Irradiation (レーザー照射による希釈窒化物半導体のフォトルミネッセンス強度変化に関する研究)
論文審査委員	委員長 教 授 矢口 裕之 委 員 准 教 授 八木 修平 委 員 准 教 授 長谷川靖洋 委 員 教 授 酒井 政道

論文の内容の要旨

Dilute nitride semiconductors have attracted much attention for their unique physical properties, such as the large bandgap bowing and the splitting of conduction bands, which are beneficial for improving the performance of the next generation optoelectronic devices. Among dilute nitride semiconductors, GaPN is known for its large bandgap bowing and have attractive potential applications in optoelectronic devices such as light-emitting diodes in monolithic optoelectronic integrated circuits and high efficiency intermediate band solar cells. InGaAsN, another dilute nitride semiconductor, is expected to be a promising material for long-wavelength semiconductor lasers with a high characteristic temperature because of the large band offset at the heterointerface with GaAs or AlGaAs. InGaAsN is also one of the candidate materials for 1 eV sub-cell in high efficiency multijunction solar cells because it can be grown lattice matched to GaAs or Ge.

However, the performance degradation of dilute nitride semiconductor-based optoelectronic devices during operation is a challenging issue. Therefore, it is of great importance to investigate the cause of the performance degradation. Lower temperatures required for incorporating nitrogen atoms during epitaxial growth and the disparity between nitrogen and the replaced group-V atoms lead to the formation of various defects that act as nonradiative recombination centers in dilute nitride semiconductors. In addition to such as-grown defects, the generation and multiplication of defects which are responsible for the performance degradation of the devices occur during operation.

In this study, real-time photoluminescence (PL) measurements have been performed for GaPN alloys,

InGaAsN alloys and InGaAsN/GaAs quantum wells (QWs) by high power density laser irradiation which emulate current injection in device operation. Micro-PL measurements were carried out at room temperature using a diode-pumped solid-state laser ($\lambda=532$ nm) as the excitation source. PL spectra from GaPN alloys were measured in the visible range with a 30-cm monochromator and an intensified charge coupled device camera, and those from InGaAsN alloys and InGaAsN/GaAs QWs were measured in the infrared range using a polychromator integrated with optical elements and an InGaAs linear image sensor.

GaPN alloys, InGaAsN alloys and InGaAsN/GaAs QWs used in this study were epitaxially grown by metalorganic vapor phase epitaxy. The nitrogen concentration in GaPN alloys was ranged from 0 to 3.2%. InGaAsN alloys used in this study were categorized into three groups, that is, InGaAsN alloys with different nitrogen concentrations from 0.79 to 2.85% and an indium concentration of 10.5%, InGaAs alloys with different indium concentrations from 4 to 12.2%, and GaAsN alloys with different nitrogen concentrations from 0.74 to 1.52%. For InGaAsN/GaAs QWs, three samples with different nitrogen and indium concentrations were used.

For GaPN alloys, the time evolution of PL spectra during laser irradiation was studied. The samples were irradiated by laser with various power densities. It was found that the PL intensity degraded in all the samples except GaP at any laser power density. PL mapping measurements confirmed that the PL intensity degradation caused by laser irradiation is an irreversible process. Three possible effects of laser irradiation in the process of the formation of defects, i.e., heating, the deformation of subsurface layer, and the local excitation of the defect centers, were examined. The temperature rise of GaPN alloys was found to less than 20 K during laser irradiation even if the laser power density was 2.3 MW/cm^2 . Therefore, the heating effect could be almost neglected in this study. Although another possible effect, subsurface deformation is caused by the local temperature increase due to laser irradiation, the temperature rise from room temperature was less than 20 K for the maximum laser power density, which leads to only a small thermal expansion. Therefore, it is concluded that the PL degradation occurs by the third effect, local excitation of the defect centers during laser irradiation.

The changes in the PL intensity during laser irradiation were analyzed in terms of various laser power densities and nitrogen concentrations. The stretched exponential function was fitted to the PL intensity change to derive the magnitude and time constant of the PL degradation in GaPN alloys. It was found that stronger laser irradiation led to faster and larger decrease in the PL intensity. This indicates that defects that act as nonradiative recombination centers were generated more rapidly and significantly with increasing laser power density. In addition, the decrease in the PL intensity by laser irradiation was found to become faster and larger with decreasing nitrogen concentration, showing that GaPN alloys with lower nitrogen concentrations are abound with hidden defects to act as nonradiative recombination centers by laser

irradiation.

Similarly, the time evolution of PL spectra of InGaAsN alloys during laser irradiation was investigated. Since the increase in temperature was estimated to be at most several K from the shift of the bandgap of GaAs, the heating effect by laser irradiation could be neglected under the conditions in this study.

The PL intensity was found to degrade for InGaAsN and InGaAs alloys with any nitrogen and indium concentrations during laser irradiation. The PL intensity degradation became faster and larger with increasing indium concentration in InGaAs alloys. This indicates that the generation or multiplication of nonradiative defects is related to indium atoms. In contrast, the PL intensity of GaAsN alloys was observed to increase during laser irradiation, and the PL intensity enhancement by laser irradiation became larger with increasing nitrogen concentration. The increase in the PL intensity is attributed to the annihilation of N-related as-grown defects acting as nonradiative recombination centers.

For InGaAsN/GaAs QWs, the PL intensity was reduced during laser irradiation with higher power densities. The time evolution of the PL intensity was well reproduced by double exponential function with fast and slow components, indicating that there are two kinds of mechanism for the decrease in the PL intensity like rapid and gradual degradation modes reported for semiconductor lasers. However, the PL intensity of InGaAsN/GaAs QW with a higher nitrogen concentration was found to increase at lower laser power densities. Considering that the PL intensity enhancement became larger with increasing nitrogen concentration in GaAsN alloys, the improvement in the PL intensity observed for InGaAsN/GaAs QW with a higher nitrogen concentration also can be explained by the annihilation of N-related as-grown defect due to laser irradiation.

Thus, it was demonstrated that real-time PL measurements with high power density laser irradiation provide helpful information to the analysis of the degradation processes in optoelectronic devices during operation.

論文の審査結果の要旨

本学位論文審査委員会は、令和3年2月9日に論文発表会を開催し、論文内容の発表に続いて詳細な質疑を行い、論文内容を審査した。本学位論文による研究の概要は以下の通りである。

III-V 族化合物半導体の V 族原子として低濃度の窒素を含む希釈窒化物半導体は、巨大バンドギャップボウイングや伝導帯分裂など特異な性質を有することから次世代の光エレクトロニクスデバイスへの応用が期待される半導体材料である。希釈窒化物半導体の一つである GaPN 混晶は、巨大バンドギャップボウイングによって窒素濃度の増加に伴ってバンドギャップが狭小化することや、バンド構造に顕著な変化をもたらされること、Si と格子整合することなどから光電子集積回路や高効率中間バンド型太陽電池への応用が考えられている。また、希釈窒化物半導体の一つである InGaAsN 混晶は、GaAs や AlGaAs とのヘテロ接合において大きな伝導帯オフセットを持つことから高特性温度の長波長半導体レーザーや、GaAs あるいは Ge と格子整合することから多接合型太陽電池の 1 eV サブセル材料への応用が考えられている。しかし、希釈窒化物半導体を用いた光エレクトロニクスデバイスは動作中に性能低下が生じるため、信頼性の向上が重要な課題となっている。したがってデバイス動作中の性能低下の原因について研究することは非常に重要である。希釈窒化物半導体では窒素を結晶中に取り込むために低温でエピタキシャル成長を行う必要があり、このことが非発光再結合中心として働く結晶欠陥の生じる原因となっていると考えられているが、これと合わせて、希釈窒化物半導体を用いた光エレクトロニクスデバイスの信頼性向上のためには、デバイス動作時に生じる新たな結晶欠陥の形成や元々存在していた結晶欠陥の増殖がどのように生じるのかを明らかにすることが重要である。そこで、本研究ではデバイス動作時の電流注入を模擬した高励起パワー密度レーザー照射下において、希釈窒化物半導体である GaPN 混晶、InGaAsN 混晶および InGaAsN/GaAs 量子井戸に対して実時間フォトルミネッセンス測定を行うことで結晶欠陥の形成や増殖がどのように進行していくのかを調べた。

本学位論文の構成は以下のようになっている。

第 1 章では、本研究の背景と目的について述べている。特に本研究で対象とする希釈窒化物半導体の特徴と応用、結晶欠陥および半導体中での結晶欠陥生成のメカニズムについて詳述し、本研究の目的および位置付けを明確にしている。

第 2 章では、高励起パワー密度を実現するために本研究で用いた顕微フォトルミネッセンス測定および評価に用いた試料である GaPN 混晶、InGaAsN 混晶、InGaAsN/GaAs 量子井戸について詳述している。

第 3 章では、GaPN 混晶に対するレーザー照射による影響に関する実験結果について述べ、考察を行っている。高励起パワー密度レーザー照射によって生じたフォトルミネッセンス強度の低下の原因となる可能性のある、試料の温度上昇、表面層の変形、表面の酸化などについて詳細に検討を行い、これらの可能性は排除されることを明らかにするとともに、顕微フォトルミネッセンスマッピング測定によってフォトルミネッセンス強度の低下が永続的であることを明らかにしている。これらの実験結果に基づいて、レーザー照射によって生じたフォトルミネッセンス強度の低下が結晶欠陥の形成・増殖に起因することを結論づけている。また、フォトルミネッセンス強度低下の時間依存性を詳細に解析し、レーザーパワー密度依存性や窒素濃度依存性を明らかにし、フォトルミネッセンス強度低下原因の候補となる結晶欠陥について考察を行っている。

第 4 章では、InGaAsN 混晶に対するレーザー照射による影響に関する実験結果について述べ、考察を行っている。試料として、インジウムと窒素を含む InGaAsN 混晶、窒素を含まない InGaAs 混晶、インジウムを含まない GaAsN 混晶を用いて、それぞれに対するレーザー照射による影響の違いを明らかにしている。InGaAsN 混晶においてはインジウム濃度を一定として、窒素濃度を変化させたときのレーザー照射による

影響を調べている。すべての InGaAsN 混晶でレーザー照射によるフォトルミネッセンス強度低下が観測され、窒素濃度増加にともなってフォトルミネッセンス強度低下の割合が減少してくことを明らかにしている。InGaAs 混晶においてはインジウム濃度を変化させたときのレーザー照射による影響を調べている。先程と同様にすべての InGaAs 混晶でレーザー照射によるフォトルミネッセンス強度低下が観測され、インジウム濃度増加にともなってフォトルミネッセンス強度低下の割合が増加してくことを明らかにしている。GaAsN 混晶においては窒素濃度を変化させたときのレーザー照射による影響を調べている。これまでの結果とは大きく異なり、レーザー照射によるフォトルミネッセンス強度上昇が観測され、窒素濃度増加にともなってフォトルミネッセンス強度上昇の割合が増加してくことを明らかにしている。これらの実験結果から InGaAsN 混晶に対するレーザー照射によって生じるフォトルミネッセンス強度低下にはインジウムが関係しており、インジウムの存在が、新たな結晶欠陥の生成あるいは元々存在していた結晶欠陥の増殖をもたらしていると結論づけている。一方、GaAsN 混晶において観測されるレーザー照射によるフォトルミネッセンス強度上昇は、エピタキシャル成長時に導入された窒素原子に由来する結晶欠陥が消失することでもたらされたと考察している。

第5章では、半導体レーザーへの応用を考慮して InGaAsN/GaAs 量子井戸に対するレーザー照射による影響に関する実験結果について述べ、考察を行っている。窒素濃度の高い InGaAsN/GaAs 量子井戸ではレーザーパワー密度が低いときにレーザー照射によってフォトルミネッセンス強度上昇が見られるが、レーザーパワー密度を高くするにつれてフォトルミネッセンス強度上昇が減少し、やがてフォトルミネッセンス強度低下に転じることを明らかにしている。一方、窒素濃度の低い InGaAsN/GaAs 量子井戸ではレーザーパワー密度によらず常にレーザー照射によってフォトルミネッセンス強度は低下し、レーザーパワー密度を高くするにつれてフォトルミネッセンス強度低下が顕著になっていくことを見出している。これらの結果は、4章で得られた結果と合わせて考えると、低励起パワー密度で観測されたフォトルミネッセンス強度上昇は、エピタキシャル成長時に導入された窒素原子に由来する結晶欠陥が消失することによって生じ、一方、高励起パワー密度で観測されたフォトルミネッセンス強度低下はインジウム原子に由来する結晶欠陥の生成あるいは増殖が関与していると考察し、その原因の候補となる結晶欠陥を提案している。

第6章では、本研究で得られた成果について総括している。

以上のように、本学位論文では、希釈窒化物半導体である GaPN 混晶、InGaAsN 混晶、InGaAsN/GaAs 量子井戸を対象として高励起パワー密度レーザー照射によるフォトルミネッセンス強度変化について詳細な検討を行った。それぞれの試料の類似点、相違点を明らかにするとともに、フォトルミネッセンス強度の変化をもたらす原因解明につながる実験結果が得られたことが本学位論文における重要な成果の一つである。また、高励起パワー密度レーザー照射によるフォトルミネッセンス強度変化を調べるという手法はデバイス動作時の性能低下の原因やメカニズムを明らかにする上で有用であることを実証できた点も重要な成果である。本研究の成果は審査制度のある国際学術誌に2編の筆頭著者論文として発表が行われている。また、国際ワークショップでの発表が1件、国内学会での発表が2件行われている。これらのことから、本学位論文は博士（学術）の学位論文として十分に価値があるものと認め、合格と判定した。