

非発光再結合準位分布の 2波長励起による汎用定量分光計の開発

課題番号 1435002

平成14年度～平成16年度科学研究費補助金（基盤研究（B））

成果報告書

平成17年 5月

研究代表者 埼玉大学工学部

鎌田 憲彦

埼玉大学図書館



205801070

非発光再結合準位分布の2波長励起による汎用定量分光計の開発

課題番号 1435002

埼玉大学工学部 鎌田 憲彦

Abstract

We developed the method of two-wavelength excited photoluminescence (TWEPL) by observing the intensity change of the band-to-band photoluminescence (PL) under a below-gap excitation (BGE) in addition to an above-gap excitation (AGE). The method proved its validity since it is non-distractive, non-contacting spectroscopy for both energy and spatial distributions, and the utilization of trap-filling effect in the BGE-power dependence enabled us to determine trap parameters of carrier capture rates, density etc. quantitatively.

Based on our previous results of GaAs/AlGaAs and InGaN/AlGaN semiconductor quantum wells, an energy-tunable BGE source and a monitoring function of in-plane distribution are installed in this research. Through these improvements, we observed both a trap level in an InAs quantum dot and a process of trap formation itself in a PA-MBE grown GaN/AlGaN quantum well for the first time. These findings, together with a combination of thermo-luminescence in $Y_2O_3S:Eu$ phosphors, widens the applicability of the TWEPL method for various light emitting materials and devices.

I. 研究成果の概要

1. 研究の背景と目的

申請者らが開発した2波長励起フォトルミネッセンス (PL) 法は、バンド間励起 (AGE) 光に加えて禁制帯内励起 (BGE) 光を断続照射し、バンド間発光強度の変化を観測する手法である。BGE 強度依存性に現れる **trap-filling** 効果に着目することにより、非発光再結合準位として作用する禁制帯内準位の濃度、エネルギー、電子・正孔捕獲率等の非発光再結合パラメータを初めて定量的に導出し得る非接触・非破壊測定手法であることが示されて以来、その有効性は広く認知されている。

GaAs 系や GaN 系半導体で蓄積してきた評価実績を基に、本研究では BGE 光源に可視域のエネルギー連続可変光源、光検出系に試料面内分布測定機能を含めた測定系を構築する。半導体のみならず各種蛍光体やより広範囲の発光材料に適用することによって、禁制帯内の複数準位を分離検出し、それらの成因を明示し得る汎用手法として確立することを目的とする。

2. 2波長励起フォトルミネッセンス測定系の整備

研究実施計画に基づき、下記の項目について測定系を整備した。

- (1) 励起光学系：固体結晶用レーザー共振器、フラッシュランプ用電源を導入し、Nd:YAG 及び高調波発生用結晶等と組み合わせることにより、可視域 (400~700 nm) での波長可変 BGE 光源として整備した。
- (2) 温度制御装置：試料冷却用コールドヘッドを新たに導入し、励起及び観測光学系を改良して 15K~300K 間での測定が可能な2波長励起フォトルミネッセンス分光装置を整備した。
- (3) 受光系：フォトルミネッセンス (PL) 受光感度域を近赤外領域 (波長 1.2 μm) まで拡張するため、新たに InGaAs フォトダイオード、ペルティエ素子を用いて電子冷却型受光系を作製した。また CCD カメラユニットを導入し、クライオスタット内に設置した試料の可視領域での励起光スポット像、PL 強度分布の測定が可能となるよう、光学系を調整した。

これらの改良を加えた2波長励起フォトルミネッセンス測定系を構築した。

3. MBE 成長 GaN/AlGaIn 量子井戸試料の評価

Hannover 大学 (ドイツ) より依頼されたプラズマ MBE 成長 GaN/Al_{0.12}Ga_{0.88}N 量子井戸構造半導体試料の2波長励起フォトルミネッセンス測定を行い、1.17eV の BGE 光照射によって禁制帯内準位の検出に成功した。低温領域での2波長励起効果から、無ドーパ構造 (FB09N) に対して Si ドープ (FB09S) 及び Al_{0.50}Ga_{0.50}N バッファ層 (厚さ 780nm) を含む無ドーパ構造 (FB78N) では欠陥密度が低下することを示した (図1)。15K での BGE 強度依存性から、従来の MOCVD 成長試料より欠陥密度は高いことがわかる (図2)。

さらに Si を障壁層のみに選択ドーパした GaN/Al_{0.48}Ga_{0.52}N 量子井戸構造は、移動度が高い上に発光効率にも優れることを実証した。GaN/AlGaIn 系では GaAs/AlGaAs 系よりも障壁ポテンシャルを高く設定出来、量子井戸層への電子蓄積が容易となる点が重要である。このため Si 添加により結晶成長界面のマイグレーションが進み欠陥が低減する効果と合わせて、GaN/AlGaIn 系選択ドーパ構造は有望と考えられる。総じてバッファ層厚、量子井戸周期の増加や選択ドーパ構造により発光領域の結晶品質改善が可能であることを実証した。

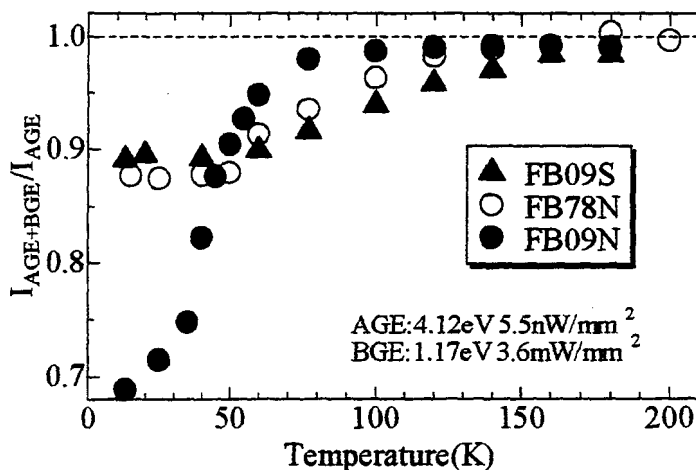


図1 BGE 効果の温度依存性

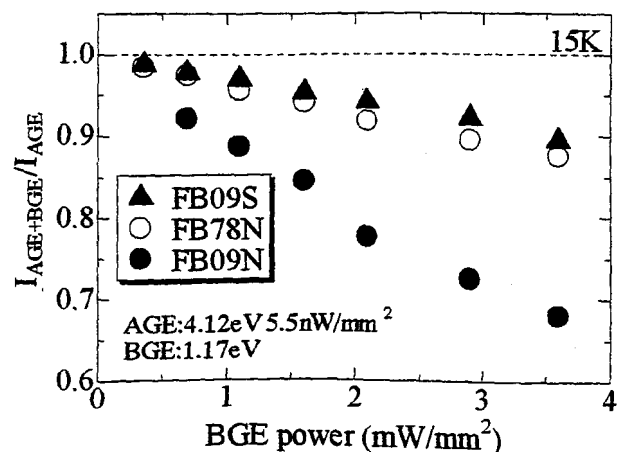


図2 BGE 効果の BGE 強度依存性

4. 欠陥準位の生成前後の観測

GaN/Al_{0.12}Ga_{0.88}N 試料での測定再現性を確認中に、BGE 効果の不可逆変化を観測した。20K 付近で 1.17eV の BGE 光に対して顕著な PL 強度の低下を示した試料において、ある時点からこの変化が観測されなくなり (図 3)、同時に PL 強度自体がそれ以前の値の 3% へと低下した。この現象は紫外光励起による新たな欠陥準位の生成を初めて捉えたものであり、学問的価値が高い。レート方程式モデルを用いて解析した結果、2 準位モデルにおける準位 1 の密度と正孔捕獲率の増大によって解釈可能であること (図 4) を示した。また意図的な欠陥準位生成とその前後で TWEPL 測定を通して、検出準位の成因を理解する可能性が示された。

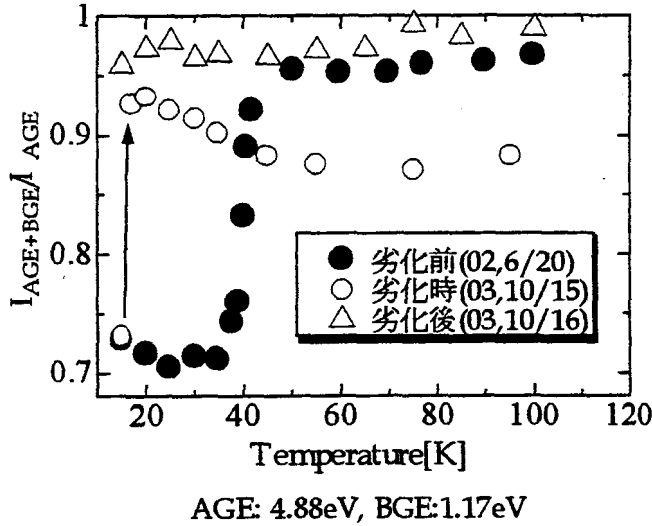


図 3 欠陥準位生成前後での BGE 効果の観測

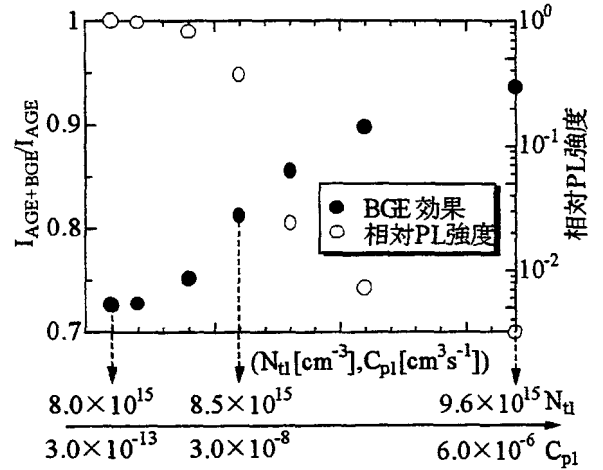


図 4 BGE 効果及び相対 PL 強度の計算結果

5. MBE 成長 InAs/GaAs 量子ドット試料の評価

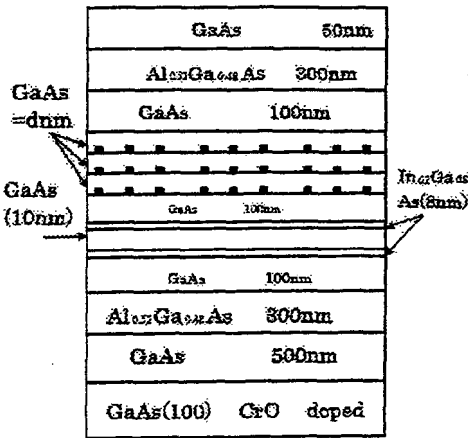


図 5 量子ドット試料の構造図

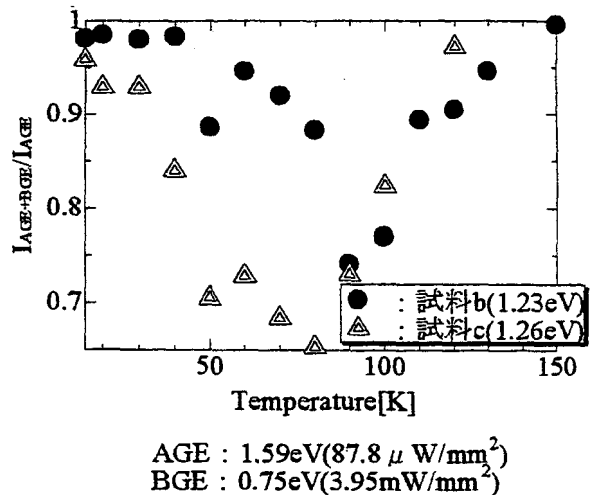


図 6 量子ドット試料の BGE 効果

新たに GaAs 層中に形成された InAs (3 原子層) の量子ドット試料 (図 5) を用いて 2 波長励起 PL 測定を行った。1.59eV の AGE 照射に対して、量子ドットの PL は 1.23~1.26eV の赤外領域

となるため、InGaAs光検出器を用いて測定を行い、0.75eVのBGE光照射による量子ドットPL強度の低下 (BGE効果) を初めて観測した (図6)。量子ドットを含むGaAsスペーサー層厚が20nmのもの (試料b)、30nmのもの (試料c) 共にBGE効果はBGE光強度を増すと共に増大し、やがて飽和傾向を示した。これはtrap-filling効果であり、検出準位の定量評価が可能であることが示された。またBGE効果の温度依存性は従来の量子井戸試料とは異なり、量子ドットでのキャリア再結合過程を明示する上で重要な手がかりが得られた。

6. 蛍光体の熱ルミネッセンスと2波長励起効果

BaMgAl₁₀O₁₇:Eu、Y₂O₃S:Eu等の蛍光体材料では、定常的な2波長励起効果は観測されず、代わりに熱ルミネッセンスによりキャリア捕獲準位が複数検出されることが多い。しかしながら熱ルミネッセンスでは準位エネルギーの測定に時間がかかり、またその精度も十分でない場合が多かった。このため2波長励起の本手法を熱ルミネッセンスと組み合わせることによって、より迅速、高精度な準位検出を試みた。

典型的な例としてY₂O₃S:Eu蛍光体を用いると、まず熱ルミネッセンスにより熱活性化エネルギー0.10、0.23、0.29、0.34、0.39、0.58eVの6つの捕獲準位が検出された (図7)。この試料の昇温前に0.75eVのBGE光を照射すると、0.10~0.34eVのピークが消失した。次に1.17eVのBGE光を照射すると、最も主要であった0.39eVのピークまでが消失することによって、それまで分離不能であった隣のサブピークが明瞭に現れ (図8)、その熱活性化エネルギーを0.42eVと測定できることが実証された。BGE光照射によってそれまで埋もれていた準位を選び出して観測可能である点は、準位の非破壊、非接触な定量測定手法としての2波長励起効果の適用性のさらなる拡大を意味し、今後の展開が期待される。

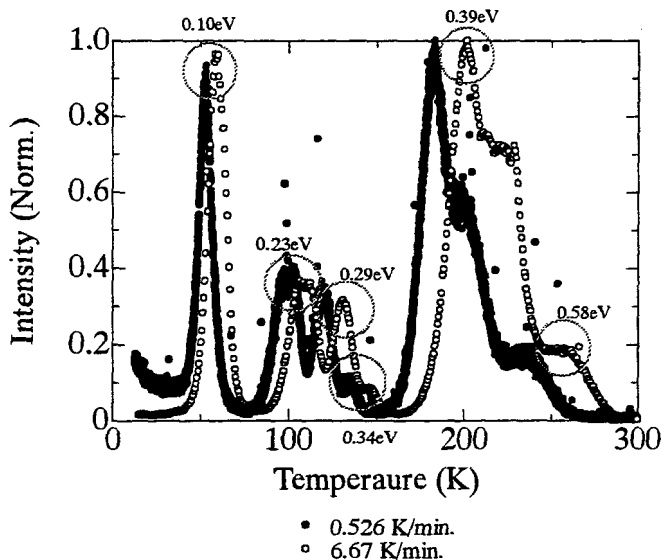


図7 Y₂O₃S:Euの熱ルミネッセンススペクトル

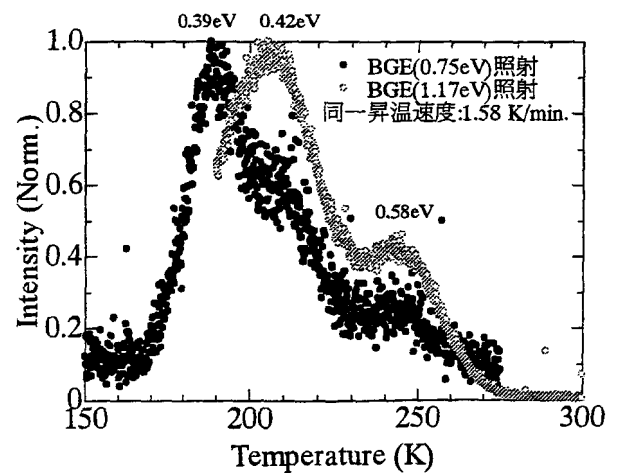


図8 BGE光照射 (1.17eV) による隣接準位の分離検出

7. 結論

可視域のエネルギー連続可変光源、赤外感度光検出系等を加えた新たな測定系を用いて、半導体量子井戸、量子ドットの非発光再結合準位を検出し、構造最適化の指針を得た。また紫外光照射に伴う欠陥準位生成前後の観測から、成因解析の可能性が示された。さらに蛍光体の熱ルミネッセンス測定にBGE光照射を組み合わせることによって、従来困難であったサブピークの分離検出を実証した。これらの成果は、非接触・非破壊での定量測定手法である2波長励起フォトルミネッセンス法の利点を活用し、さらに適用領域を拡大する上で重要と考えられる。

II. 研究組織

- 研究代表者 : 鎌田 憲彦 (埼玉大学工学部 教授)
研究分担者 : 荒川 泰彦 (東京大学先端科学技術研究センター 教授)
研究分担者 : 染谷 隆夫 (東京大学工学系研究科 助教授)
研究分担者 : 本多 善太郎 (埼玉大学工学部 助手)

III. 交付決定額 (配分額) (金額単位: 千円)

年 度	直接経費	間接経費	合 計
平成14	3,800	0	3,800
平成15	1,800	0	1,800
平成16	1,200	0	1,200
総 計	6,800	0	6,800

IV. 本研究による研究発表

(1) 学会誌等

- 1) Kamata N., Ocampo J. M. Z., Okamoto W., Hoshino K., Someya T., Arakawa Y., Yamada K., Below-Gap Recombination Dynamics in GaN Revealed by Time-Resolved and Two-Wavelength Excited Photoluminescence, *Materials Science and Engineering*, Vols. B91-92, pp. 290-293, 2002. ----- 9
- 2) Kamata N., Ocampo J. M. Z., Okamoto W., Takahashi F., Yamada K., Hoshino K., Someya T., Arakawa Y., Temperature Dependence of Photoluminescence Intensity Change due to Below-Gap Excitation in GaN, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, No. 170, pp. 843-848, 2002. ----- 13
- 3) Klausning H., Kamata N., Takahashi F., Fedler F., Mistele D., Aderhold J., Semchinova O. K., Graul J., Someya T., Arakawa Y., Improved Quality of Plasma Assisted MBE-Grown GaN/AlGaIn Quantum Wells Revealed by Two-Wavelength Excited Photoluminescence, *Techn. Digest, 5th Int. Conf. on Nitride Semicond. (ICNS-5)*, Nara, Mo-P1.056, p. 253, 2003. ----- 19
- 4) Kamata N., Klausning H., Fedler F., Mistele D., Aderhold J., Semchinova O. K., Graul J., Someya T., Arakawa Y., Effect of Modulation-Doping on Luminescence Properties of Plasma Assisted MBE-Grown GaN/AlGaIn Quantum Well, *10th Int. Conf. on Defects: Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors (DRIP-X)*, Batz-sur-Mer, France, S6-5, p. 35, 2003. ----- 20
- 5) Klausning H., Kamata N., Takahashi F., Fedler F., Mistele D., Aderhold J., Semchinova O. K., Graul J., Someya T., Arakawa Y., Improved Quality of Plasma Assisted MBE-Grown GaN/AlGaIn Quantum Wells Revealed by Two-Wavelength Excited Photoluminescence, *Phys. Stat. Sol. (c)*, Vol. 0, pp. 2658-2661, 2003. ----- 21
- 6) 鎌田憲彦, 岡本航, 木島直人, $Y_2O_3S:Eu^{3+}$ 蛍光体の2波長励起フォトルミネッセンス, *電子情報通信学会電子ディスプレイ研究会資料, EID2002-88*, pp. 9-12, 2003. ----- 25
- 7) 高橋史学, 岡本航, 鎌田憲彦, Harald Klausning, 荒川泰彦, 非発光再結合準位の2波長励起フォトルミネッセンス測定, *電子情報通信学会光エレクトロニクス研究会, OPE2002-152*, pp. 55-58, 2003. ----- 29
- 8) Kamata N., Klausning H., Fedler F., Mistele D., Aderhold J., Semchinova O. K., Graul J., Someya T., Arakawa Y., Effect of Modulation-Doping on Luminescence Properties of Plasma Assisted MBE-Grown GaN/AlGaIn Quantum Well, *The European Phys. J. -Applied Physics*, 27, pp. 271-273, 2004. ----- 33
- 9) 馬峰治, 鎌田憲彦, 木島直人, 下村康夫, 小原秀彦, $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 蛍光体の熱及び光ルミネッセンス, *埼玉大学地域共同研究センター紀要*, No. 4, pp. 75-78, 2004. ----- 36
- 10) Kamata N., Saravanan S., Ocampo J. M. Z., Vaccaro P. O., Arakawa Y., Nonradiative Centers in InAs Quantum Dots Revealed by Two-Wavelength Excited Photoluminescence, to be presented at *Int. Conf. On Defects in Semiconductors*, 2005. ----- 40

(2) 口頭発表

- 1) 岡本航, 鎌田憲彦, 木島直人, 「 $Y_2O_3S:Eu^{3+}$ 蛍光体の2波長励起フォトルミネッセンス測定(II)-Eu添加濃度依存性」、第二回Er関連合同研究会(東京理科大)、No. 5, 2002.9
- 2) 岡本航, 鎌田憲彦, 木島直人, 「 $Y_2O_3S:Eu^{3+}$ 蛍光体の2波長励起フォトルミネッセンス測定(II)-Eu添加濃度依存性」、応用物理学会学術講演会 26a-ZD-1(2002.9.26).
- 3) 鎌田憲彦, 高橋史学, Harald Klausning, Fritz Fedler, 染谷隆夫, 荒川泰彦, 「プラズマMBE成長GaIn/AlGaIn量子井戸の2波長励起フォトルミネッセンス」、応用物理学会関係連合講演会 27p-ZC-4, (2003.3.27).
- 4) 馬峰治, 鎌田憲彦, 木島直人, 下村康夫, 小原秀彦, 「 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 蛍光体の熱及び光ルミネッセ

ンス」、第302回蛍光体同学会講演会(電気化学会71回大会)、3B24、2004.3.26.

- 5) 馬峰治、鎌田憲彦、木島直人、下村康夫、小原秀彦、「BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺蛍光体の熱レミネッセンスと光照射効果」、応用物理学関係連合講演会 29a-T-2(2004.3.29).
- 6) 馬峰治、前昌樹、鎌田憲彦、小原秀彦、下村康夫、木島直人、「Y₂O₂S:Eu³⁺蛍光体の熱レミネッセンスと光照射効果」、応用物理学関係連合講演会 29a-YH-7(2005.3.29). 埼玉大
- 7) 大橋智昭、平山秀樹、鎌田憲彦、石橋幸治、「InAlGa_N4元混晶の紫外発光特性の成長圧力依存性」、応用物理学関係連合講演会 30a-L-18(2005.3.30). 埼玉大

(3) 出版物

- 1) 木村忠正他編, 八百・鎌田(「半導体材料」章主査), 電子材料ハンドブック, 朝倉書店, (編集中).
- 2) 鎌田憲彦, 半導体材料中の非発光再結合過程の光学的計測, 機械の研究, Vol.54, No. 8, pp. 840-847, 2002. -----41
- 3) 鎌田憲彦, 2波長励起フォトルミネッセンスによるGaN系半導体内非発光再結合準位の定量測定, 平成13年度研究成果報告書, 島津科学技術振興財団, pp. 14-17, 2003. -----49

V. これまでの主な関連研究発表

(1) 学会誌等

- 1) Kanoh E., Hoshino K., Kamata N., Yamada K., Nishioka M., Arakawa Y., Saturation of Photoluminescence Quenching under Below-Gap Excitation in a GaAs/AlGaAs Quantum Well, J. Luminescence, Vol. 63, pp. 235-240, 1995. -----53
- 2) Kamata N., Hoshino K., Uchida T., Yamada K., Nishioka M., Arakawa Y., Up-Conversion Luminescence via a Below-Gap State in GaAs/AlGaAs Quantum Wells, Superlattices and Microstructures, Vol. 22, pp. 521-528, 1997. -----59
- 4) Kamata N., Hoshino K., Kimura H., Uchida T., Yamada K., Nishioka M., Arakawa Y., Sensitive Detection of Below-Gap States by Two-Wavelength Excitation Spectroscopy in Single-Photon-Counting Region, J. Luminescence, Vols. 72-74, pp. 797-798, 1997. -----67
- 5) Hoshino K., Kimura H., Uchida T., Kamata N., Yamada K., Nishioka M., Arakawa Y., Distribution of Below-Gap States in Undoped GaAs/AlGaAs Quantum Wells Revealed by Two-Wavelength Excited Photoluminescence, J. Lumin., Vol. 79, pp. 39-46, 1998. -----69
- 7) Hoshino K., Uchida T., Kamata N., Yamada K., Nishioka M., Arakawa Y., Below-Gap Spectroscopy of Undoped GaAs/AlGaAs Quantum Wells by Two-Wavelength Excited Photoluminescence, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, pp. 3210-3213, 1998. -----77
- 8) Kamata N., Ocampo J.M.Z., Hoshino K., Yamada K., Nishioka M., Someya T., Arakawa Y., Below-Gap Spectroscopy of Semiconductor Quantum Wells by Two-Wavelength Excited Photoluminescence (TWEPL), Recent Research Developments in Quantum Electronics, Vol. 1, pp. 123-135, 1999. -----81
- 9) Ocampo J.M.Z., Kamata N., Hoshino K., Hirasawa M., Yamada K., Nishioka M., Arakawa K., Spectroscopic Discrimination of Non-Radiative Centers in Quantum Wells by Two Wavelength Excited Photoluminescence, J. Crystal Growth, Vol. 210, pp. 238-241, 2000. -----94
- 10) Hoshino K., Ocampo J. M. Z., Kamata N., Yamada K., Nishioka M., Arakawa Y., Absence of Nonradiative

Recombination Centers in Modulation-Doped Quantum Wells Revealed by Two-Wavelength Excited Photoluminescence, Physica E, Vol. 7, pp. 563-566, 2000. -----98

- 11) Ocampo J.M.Z., Kamata N., Hoshino K., Endoh K., Yamada K., Nishioka M., Someya T., Arakawa K., Spectroscopy of Non-Radiative Recombination Centers in Quantum Wells by Two-Wavelength Excited Photoluminescence, J. Lumin., Vols. 87-89, pp. 363-365, 2000. ----- 102
- 12) Ocampo J. M. Z., Kamata N., Hirasawa M., Hoshino K., Yamada K., Someya T., Arakawa K., Distribution of Below-Gap States in GaN-Based Quantum Wells Revealed by Two-Wavelength Excited Photoluminescence, IPAP Conf. Ser.1, pp. 544-547, 2000. ----- 105
- 13) Ocampo J. M. Z., Klausning H., Semchinova O., Stemmer J., Hirasawa M., Kamata N., Yamada K., Study of MBE-Grown GaN/AlGaIn Quantum Well Structures by Two Wavelength Excited Photoluminescence, Phys. Stat. Sol. (a) Vol. 183, pp. 189-195, 2001. ----- 109
- 14) Ocampo J. M. Z., Kamata N., Okamoto W., Yamada K., Hoshino K., Someya T., Arakawa Y., Extremely Slow Relaxation Process of a Yellow-Luminescence-Related State in GaN Revealed by Two-Wavelength Excited Photoluminescence, Phys. Stat. Sol. (b), Vol. 228, pp. 433-436, 2001. ----- 116

(2) 出版物

- 1) 鎌田憲彦 (分担執筆), 化合物半導体 (電子デバイス用半導体材料), 先端材料事典 (西澤潤一編), pp. 134-144, 産業調査会, 1995.
- 2) 中澤叡一郎, 鎌田憲彦 (共編著), 光物性・デバイス工学の基礎, 培風館, 1999. 4.
- 3) A. Yariv 著, 多田、神谷監訳 (鎌田共訳), 光エレクトロニクス (基礎編), 丸善, 2000. 3.
- 4) A. Yariv 著, 多田、神谷監訳 (鎌田共訳), 光エレクトロニクス (展開編), 丸善, 2000. 11.

以上