

発光デバイス用半導体の 非発光再結合準位スペクトロスコピー

研究課題番号 10650035

平成10年度～平成11年度科学研究費補助金 基盤研究(C)(2)

研究成果報告書

平成12年 3月

研究代表者 鎌田 憲彦

(埼玉大学工学部 機能材料工学科 助教授)

埼玉コーナー

埼玉大学附属図書館

998001117

1. 研究成果の概要

Abstract

By observing the intensity change of band-to-band photoluminescence (PL) due to the superposition of a below-gap excitation (BGE) light on a conventional above-gap excitation (AGE) light, a quantitative study on nonradiative recombination (NRR) centers in bulk and multiple quantum well (MQW) semiconductors became possible. Lowering the AGE density down to the regime of single-photon-counting detection improved the sensitivity of finding NRR centers. The energy distribution of the NRR centers inside forbidden gap and their spatial distribution in MQW structures became clear by tuning the energy of both AGE and BGE systematically.

Various levels were detected in GaAs/AlGaAs MQW structures grown by MOCVD technique, reflecting their growth temperature, composition and doping concentrations. We analyzed the PL intensity increase or decrease due to the BGE based on a one-level model or a two-levels model, respectively, after SRH statistics. Trap parameters were determined self-consistently by considering the AGE and BGE density dependence of the PL intensity change. Contrary to uniformly doped samples, a distinct absence of NRR centers in modulation-doped well layers became clear for the first time. In InGaN/GaN MQW structures, NRR centers were found in GaN layers and their energy distribution was consistent with the previous band diagram including the yellow luminescence band.

Since the method is non-contacting and non-destructive, it can be utilized for characterizing various below-gap states in wafers and device structures, through which optimization of each processing step and the structure of light emitting devices becomes possible.

1. 研究の背景と目的

半導体レーザの発振しきい値や発光ダイオードの発光効率、非発光再結合過程の競合により定まる。このうち非発光再結合過程をもたらす禁制帯内の非発光再結合準位に関しては、発光再結合過程と異なり同一組成でも作製条件依存性が強く、また定量的測定手法自体を欠いていた。このため従来の研究は現象論的扱いに限定され、微視的レベルでの本質的な理解は甚だ不十分であった。短波長発光デバイスや量子細線・量子箱発光デバイスの特性改善には、非発光再結合準位の微視的実体の詳細な把握が成否の鍵と考えられ、従来に増して定量的測定手法の確立が望まれている。申請者は2波長励起によるフォトルミネッセンス (PL) の実験・理論両面の改善を行い、この手法による非発光再結合準位の定量測定を初めて実現した。

2波長励起フォトルミネッセンスでは、通常のバンド間励起光に加えて禁制帯内励起光を試料に重畳照射する。禁制帯内励起光によって電子励起が起こるような非発光再結合準位が存在する場合は、準位の電子分布が変わるために非発光再結合率が変化し、その結果バンド間PL強度の変化が観測される。このPL強度変化は、準位のShockley-Read-Hall統計での非発光再結合パラメータ (濃度 N_T 、エネルギー E_T 、電子・正孔捕獲率 σ_n 、 σ_p 、電子・正孔放出率 e_n 、 e_p 、及び電子占有関数 f_T) により定まっている。申請者はキャリア再結合のレート方程式におけるこの対応関係を逆にたどることにより、PL強度変化の禁制帯内励起光強度依存性の測定結果から準位の非発光再結合パラメータを一意的に決定し得ることを初めて実証した。そこで本研究は、申請者の開発した非発光再結合準位の定量分光法の測定、解析をさらに進め、2波長励起光の照射及びPL分光光学系の操作性を改善すること、光源の選択により従来のGaAs/AlGaAs以外の材料系への適用性を実証することを目的とした。

2. 2波長励起フォトルミネッセンス

通常のPLではエネルギー $h\nu_A > E_g$ のバンド間励起光により伝導帯に電子、価電子帯に正孔を励起し、両者の発光再結合（バンド間PL）を観測する。2波長励起PLではバンド間励起光に加えてさらに $h\nu_B < E_g$ の禁制帯内励起光を試料に重畳照射する。禁制帯内に非発光再結合準位がなければ、禁制帯内励起光は吸収されずバンド間PL強度は変化しない。一方禁制帯内励起光によって電子励起が起こるような非発光再結合準位が存在する場合は、準位の電子分布が変わるために非発光再結合率が変化し、その結果バンド間PL強度の変化が観測される。

禁制帯内励起光照射によるPL強度の変化の方向（増加または減少）とその変化量は、準位の Shockley-Read-Hall 統計での非発光再結合パラメータ（濃度 N_T 、エネルギー E_T 、電子・正孔捕獲率 σ_n 、 σ_p 、電子・正孔放出率 c_n 、 c_p 、及び電子占有関数 f_T ）により定まっている。従ってPL強度の変化量から、禁制帯内準位の情報を得ることができ、この方法を2波長励起フォトルミネッセンスと言う。しかしながらこれらのパラメータを一義的に矛盾無く決定することは実際上困難で、従来この手法は禁制帯内準位があるかないかの定性的な検出法に留まっていた。

3. 禁制帯内準位の定量測定

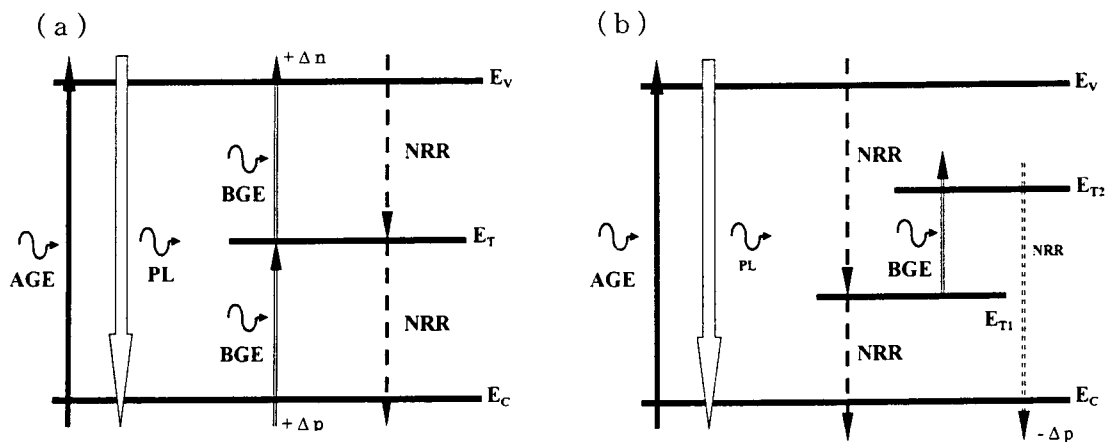


図1 2波長励起フォトルミネッセンスの1準位モデル (a) と2準位モデル (b)

これに対して申請者はPL強度変化のバンド間励起光および禁制帯内励起光強度依存性に着目し、内部量子効率、キャリア寿命の測定値を援用して、キャリア再結合のレート方程式におけるこの対応関係を逆にたどることにより、準位の非発光再結合パラメータを一意的に決定し得ることを初めて実証した。以下に本研究以前に得られた主要な研究成果を列挙する。

- ① GaAs/AlGaAs 量子井戸の禁制帯内励起光照射によるPL強度増大および減少の双方を観測し、禁制帯内準位が成長条件に強く依存すること、それらが各々「1準位モデル」、「2準位モデル」で表されることを示した (図1)。
- ② PL強度変化の禁制帯内励起光強度依存性を調べ、禁制帯内励起光強度が一定値を越えるとPL強度変化がそれ以上増さずに飽和する現象を初めて観測した。これが非発光再結合準位の trap-filling (準位の飽和効果) によることを示し、飽和値を用いて非発光再結合準位パラメータの定量的導出を初めて実現した。
- ③ バンド間励起光強度を低下し、この時PL強度も比例して低下するため単一光子計数測光する方式で禁制帯内励起光照射によるPL強度変化の検出感度を理論予測通り3桁改善した。単一光子計数は通常のPL測定では標準的な測光手法だが、2波長励起PLでは禁制帯内励起光の迷光成分の光子計数レベルでの除去が不可欠であり、その実現によって本申請の定量分光計の可能性が拓かれた。

- ④バンド間励起光は照射せず禁制帯内励起光のみ照射した場合において、無ドーブ GaAs/AlGaAs 量子井戸試料からバンド間 PL を観測した。この発光は価電子帯→禁制帯内準位→伝導帯の 2 段階の禁制帯内励起過程によるものであり、エピタキシャル成長層では初めての up-conversion PL であることを示した。
- ⑤バンド間励起光エネルギーの走査により量子井戸構造内の励起領域を選択し、禁制帯内の非発光再結合準位の空間分布（どの組成の層に分布しているか）を明らかにした。
- ⑥禁制帯内励起光エネルギーの走査により、非発光再結合準位の励起に要するエネルギーの分布が測定可能であることを示した。

4. 2 波長励起フォトルミネッセンス測定系の整備

本研究では 2 励起光の照射スポットサイズを試料表面で一致させる光学系に加えて、バンドルファイバー光学系も使用可能とした。また従来分光器の波長駆動によりフォトルミネッセンススペクトルを測定していたが、可視域に関しては出射スリットを解放して CCD アレイを設置したマルチチャンネル分光系も組み込み可能とした。これらの改良により、測定条件、試料寸法等に合わせたより柔軟性に富んだ効率的測定が可能となった。

5. Si ドープ GaAs/AlGaAs 量子井戸の禁制帯内準位

(5-1) 成長温度、ドーブ量依存性

基板温度 700 °C で MOCVD 成長した無ドーブおよび Si ドープ GaAs/AlGaAs 量子井戸 (7nm/7nm, 20 周期) の 2 波長励起 PL 測定を系統的に行った。まずバンド間励起光のエネルギー依存性 (図 2) から、非発光再結合準位が GaAs 井戸層や Al_{0.2}Ga_{0.8}As 障壁層ではなく、その外側の Al_{0.4}Ga_{0.6}As 障壁層に存在することがわかった。次に禁制帯内励起光のエネルギー依存性から、無ドーブ試料の準位は結晶欠陥による「1 準位モデル」、Si ドープ試料の準位はさらに別の準位が関与した「2 準位モデル」で表されることが示された。Si ドープ試料においても Al_{0.4}Ga_{0.6}As 障壁層には Si は意図的に添加していないため、検出された第 2 の準位は隣接する Si ドープ Al_{0.2}Ga_{0.8}As 障壁層からの Si 拡散によって生じたと考えられる。

これに対して基板温度 600 °C で成長した GaAs/AlGaAs 量子井戸では、無ドーブおよび Si ドープ共に GaAs 井戸層自体に禁制帯内準位が検出された。このため PL 強度は先の 700 °C 成長試料より低く、基板温度 600 °C では良質な結晶成長には至らないことが示された。

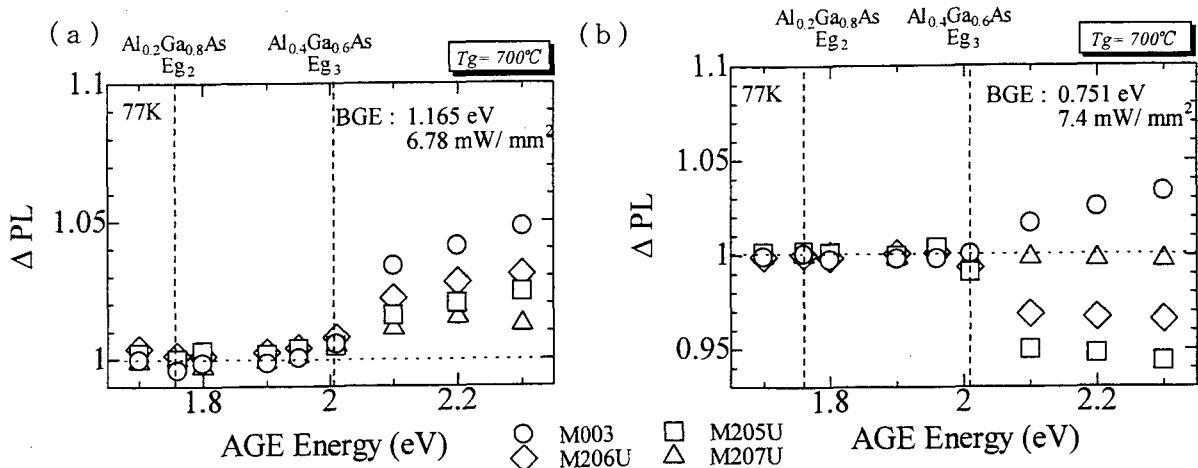


図 2 700 °C 成長無ドーブおよび Si ドープ GaAs/AlGaAs 量子井戸試料の禁制帯内励起エネルギー 1.165eV (a)、0.751eV (b) での規格化 PL 強度 ($I_{AGE+BGE}/I_{AGE}$)

(5-2) 選択ドーピングの効果

$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の Si 選択ドーピングおよび一様ドーピング GaAs/AlGaAs 量子井戸 (6nm/50nm, 3 周期) の 2 波長励起 PL での比較を行った。バンド間励起光エネルギー依存性 (図 3) から、選択ドーピング試料の禁制帯内準位は $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 障壁層内にはあるが GaAs 井戸層内にはないことがわかる。前述の手法により、 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 障壁層内の禁制帯内準位の非発光再結合パラメータを矛盾無く導出した。

一方一様ドーピング試料では、禁制帯内準位は井戸層にも存在している。この結果は Si 添加に伴って禁制帯内準位が形成され、PL の低下をもたらすことを直接示している。

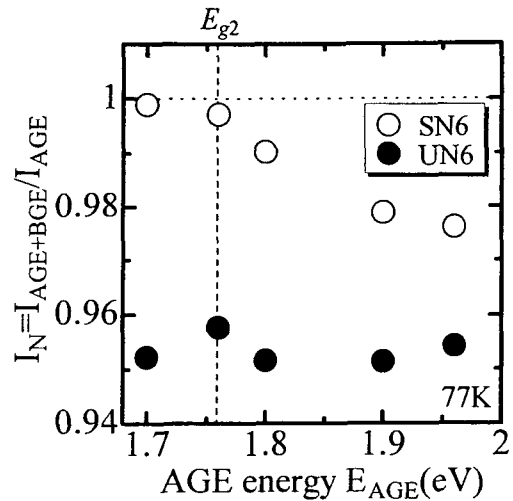


図 3 選択ドーピング (○) および一様ドーピング (●) 試料の規格化 PL 強度のバンド間励起光エネルギー依存性

6. InGaN/GaN量子井戸の禁制帯内準位

短波長 (青色) 発光材料である InGaN 系量子井戸に本手法を適用し、有効性を実証した。バンド間及び禁制帯内励起光のエネルギーが妥当な限り、材料が変わっても本分光計の有効性は変わらない。単一光子計数方式のためバンド間励起光強度は微弱であり、光源は Xe ランプ、Ar レーザー、色素レーザー等を用いる。禁制帯内励起光の波長域は $0.46 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 間となるが、Xe またはハロゲンランプの分光出力、可視 LD、He-Ne、色素や Nd:YAG レーザー等が使用可能である。

Si ドーピング $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ (3nm/5nm, 3 周期) 量子井戸のバンド間励起光のエネルギー依存性 (図 4 (a)) から、非発光再結合準位が $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 井戸層や $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ 障壁層ではなく、その外側の GaN 層に存在することがわかった。また禁制帯内励起光のエネルギー依存性 (図 4 (b)) から、禁制帯内準位が 0.5eV 程度に渡って連続的に分布していることが確認された。この結果は GaN 基板の測定結果とほぼ一致し、GaN の yellow band 発光、DLTS 測定等 GaN に関するこれまでの報告とも矛盾なく対応しており、極めて興味深い。

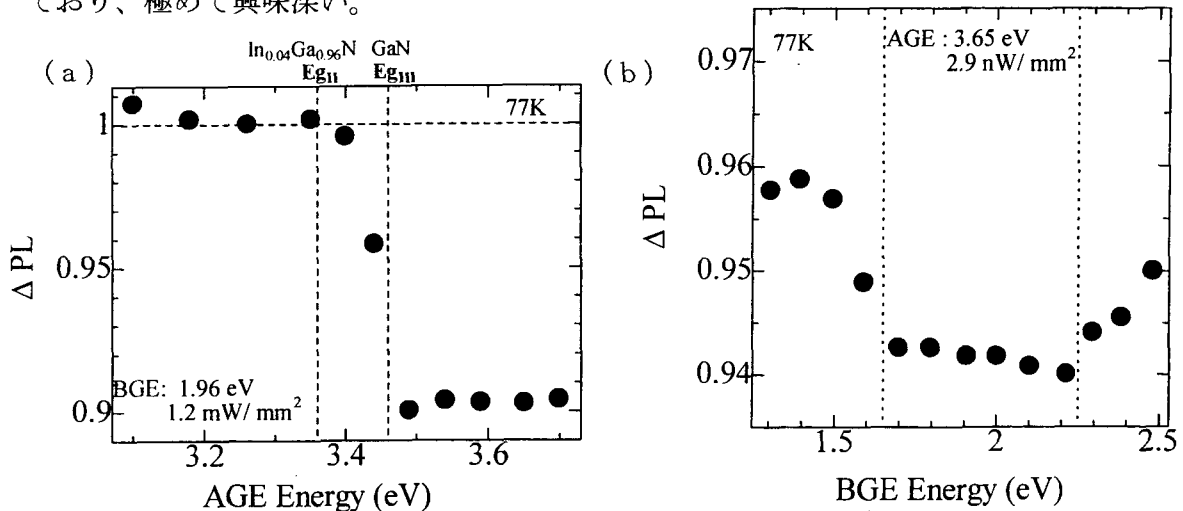


図 4 Si ドーピング $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ 量子井戸の規格化 PL 強度のバンド間励起光エネルギー依存性 (a)、禁制帯内励起光エネルギー依存性

7. 本手法の特長と今後の見通し

本手法の特色は、第一に光学的非接触・非破壊測定により、従来不可能であった半導体内の非発光再結合準位パラメータの定量測定を実現した点、第二に分光的手法（禁制帯内励起光波長の走査）により非発光再結合準位のエネルギー分布測定、複数準位のパラメータの分離検出（したがって個々の準位の分類と要因の究明）が可能な点、第三にそれが極微弱なバンド間励起条件により、大規模な波長可変レーザー設備でなく、通常の分光測定用光源でも実現可能な点である。

測定対象の半導体基板やエピタキシャル成長結晶には電極付けを要さず、また測定装置も特別な設備やスペースを必要としないため、本手法はプロセス現場への普及が期待される。結晶成長やその後のデバイス加工工程毎に非発光再結合準位の増減測定がその場で可能となり、継続使用によるプロセスのモニター、さらには問題発生（発光効率低下）時の要因解明とその除去が迅速に可能となる。本研究により操作性が向上し、また InGaN/GaN 系への適用の目途もついたので、今後の見通しとしては

- (1) 結晶品質向上、成長条件最適化が急務な InGaN/GaN 系量子井戸試料の測定を進め、禁制帯内準位の非発光再結合パラメータを定量的に決定する。
 - (2) 意図的な欠陥、不純物の導入によって禁制帯内準位の発生機構を解明する。
 - (3) 電気的測定（DLTS 等）との相互測定により、電気的測定と光学的測定間での捕獲断面積の相違を示す。
 - (4) プロセス現場で使用可能な測定システムとして実用化をさらに進める。
 - (5) 半導体発光デバイス以外の発光材料（蛍光体、有機分子等）への適用を進める。
- 等が挙げられる。

II. 研究組織

研究代表者：鎌田 憲彦（埼玉大学工学部 機能材料工学科 助教授）

（研究協力者：星野 勝之）

（研究協力者：ホセ・マリア・サナルデイ・オカンポ）

III. 研究経費

平成10年度	1, 100千円
平成11年度	500千円
計	1, 600千円

IV. 本研究による研究発表論文

1. 学術雑誌掲載論文

- 1) K. Hoshino, H. Kimura, T. Uchida, N. Kamata, K. Yamada, M. Nishioka and Y. Arakawa:
Distribution of below-gap states in undoped GaAs/AlGaAs Quantum Wells Revealed by
Two-Wavelength Excited Photoluminescence
J. Lumin., 79, pp. 39-46, 1998. ----- 9
- 2) K. Hoshino, T. Uchida, N. Kamata, K. Yamada, M. Nishioka and Y. Arakawa:
Below-gap spectroscopy of undoped GaAs/AlGaAs Quantum Wells by Two-Wavelength
Excited Photoluminescence
Jpn. J. Appl. Phys., 37, pp. 3210-3213, 1998. ----- 17
- 3) K. Hoshino, J. M. Z. Ocampo, N. Kamata, K. Yamada, M. Nishioka and Y. Arakawa:
Absence of nonradiative recombination centers in modulation-doped quantum wells
revealed by two-wavelength excited photoluminescence
to be published in Physica E. ----- 21
- 4) J. M. Z. Ocampo, N. Kamata, K. Hoshino, K. Endoh, K. Yamada, M. Nishioka and Y.
Arakawa:
Spectroscopy of non-radiative recombination centers in quantum wells by two-
wavelength excited photoluminescence
to be published in J. Lumin. ----- 34
- 5) J. M. Z. Ocampo, N. Kamata, K. Hoshino, M. Hirasawa, K. Yamada, M. Nishioka and Y.
Arakawa:
Spectroscopic discrimination of non-radiative centers in quantum wells by two wavelength
excited photoluminescence
to be published in J. Crystal Growth. ----- 46
- 6) N. Kamata, J. M. Z. Ocampo, K. Hoshino, K. Yamada, M. Nishioka, T. Someya and Y.
Arakawa:
Below-gap spectroscopy of semiconductor quantum wells by two-wavelength excited
photoluminescence (TWEPL)
Recent Research Developments in Quantum Electronics (Transworld Research Network), 1,
pp. 123-135, 1999. ----- 61

2. 国際会議プロシーディングス

- 1) K. Hoshino, J. M. Z. Ocampo, N. Kamata, K. Yamada, M. Nishioka and Y. Arakawa:
Absence of nonradiative recombination centers in modulation-doped quantum wells
revealed by two-wavelength excited photoluminescence
Proc. Int. Conf. on Modulated Semiconductor Structures, Q05, pp. 339-340, 1999.
----- 74
- 2) J. M. Z. Ocampo, N. Kamata, K. Hoshino, K. Endoh, K. Yamada, M. Nishioka and Y.
Arakawa:
Spectroscopy of non-radiative recombination centers in quantum wells by two-
wavelength excited photoluminescence
Proc. Int. Conf. on Luminescence, A10-5, p. 304, 1999. ----- 76

3) J. M. Z. Ocampo, N. Kamata, K. Hoshino, M. Hirasawa, K. Yamada, M. Nishioka and Y. Arakawa:
Spectroscopic discrimination of non-radiative centers in quantum wells by two wavelength excited photoluminescence
Proc. Int. Conf. on Defects Recognition, Imaging and Physics in Semicond., XII-4, p. 154,
1999. ----- 77

3. 学会口頭発表論文

1) J. M. Zanardi Ocampo, K. Hoshino, M. Hirasawa, N. Kamata, K. Yamada, M. Nishioka, Y. Arakawa, "Two-Wavelength Excited Photoluminescence in Se-Doped GaAs/AlGaAs Quantum Well (I)", 応用物理学会学術講演会 16p-P11-21 (1998.9.16).

2) 星野勝之、サナルディ・ホセ、平澤 学、鎌田憲彦、山田興治、西岡政雄、荒川泰彦、「Se 添加 GaAs 系量子井戸の 2 波長励起フォトルミネッセンス評価 (II)」、応用物理学会学術講演会 16p-P11-22 (1998.9.16)

3) J. M. Zanardi Ocampo, K. Hoshino, M. Hirasawa, N. Kamata, K. Yamada, M. Nishioka, Y. Arakawa, "Comparative Study of Si-Doped GaAs/AlGaAs Quantum Well Structures by the Two Wavelength Excitation Method", 応用物理学会関係連合講演会 28p-X-11 (1999.3.28).

4) 星野勝之、サナルディ・ホセ、鎌田憲彦、山田興治、西岡政雄、荒川泰彦、「2 波長励起による禁制帯内準位評価—選択ドープの効果—」、応用物理学会関係連合講演会 28p-X-12 (1999.3.28).

5) 平澤 学、遠藤健太郎、星野勝之、鎌田憲彦、染谷隆夫、荒川泰彦、「GaN 内の禁制帯内準位の 2 波長励起フォトルミネッセンス評価」、応用物理学会学術講演会 1p-ZB-7 (1999.9.1).

6) 平澤 学、サナルディ・ホセ、星野勝之、鎌田憲彦、染谷隆夫、荒川泰彦、「GaN 量子井戸層の二波長励起フォトルミネッセンス評価」、応用物理学会関係連合講演会 発表予定 (2000.3).

V. 関連発表論文

(5-1) 学術雑誌掲載論文

1) S. Patel, N. Kamata, E. Kanoh, K. Yamada:
Determination of the dominant non-radiative recombination parameters in heavily Si doped GaAs/AlGaAs multiple quantum well structures
Jpn. J. Appl. Phys., 30, pp. L914-L917, 1991. ----- 78

2) N. Kamata, E. Kanoh, T. Ohsaki, K. Yamada:
Multi-level Dynamics between below-gap states in heavily doped quantum wells by time-resolved and selectively excited photoluminescence
Materials Science Forum, 117-118, pp. 345-350, 1993. ----- 82

- 3) E. Kanoh, K. Hoshino, N. Kamata, K. Yamada, M. Nishioka and Y. Arakawa:
Saturation of photoluminescence quenching under below-gap excitation in a GaAs/AlGaAs quantum well
J. Lumin., 63, pp. 235-240, 1995. ----- 88
- 4) N. Kamata, E. Kanoh, K. Hoshino, K. Yamada, M. Nishioka and Y. Arakawa:
Saturation of luminescence quenching due to non-radiative centers in a GaAs/AlGaAs quantum well
Materials Science Forum, 196-201, pp. 431-436, 1995. ----- 94
- 5) N. Kamata, K. Hoshino, T. Uchida, K. Yamada, M. Nishioka and Y. Arakawa:
Up-conversion luminescence via a below-gap states in GaAs/AlGaAs quantum wells
Superlattices and Microstructures, 22, pp. 521-528, 1997. ----- 99
- 6) N. Kamata, K. Hoshino, T. Uchida, K. Yamada, M. Nishioka and Y. Arakawa:
Sensitive detection of below-gap states by two-wavelength excitation spectroscopy in single-photon-counting region
J. Lumin., 72-74, pp. 797-798, 1997. ----- 107

(5-2) 国際会議プロシーディングス

- 1) N. Kamata, E. Kanoh, K. Hoshino, K. Yamada, M. Nishioka and Y. Arakawa:
Saturation of luminescence quenching due to non-radiative centers in a GaAs/AlGaAs quantum well
Proc. Int. Conf. on Defects in Semiconductors, PMo-28, 1995.
- 2) N. Kamata, K. Hoshino, T. Uchida, K. Yamada, M. Nishioka and Y. Arakawa:
Up-conversion luminescence via a below-gap states in GaAs/AlGaAs quantum wells
Proc. Int. Conf. on Superlattices, Microstructures and Microdevices, ThP-8, 1996.
- 3) N. Kamata, K. Hoshino, T. Uchida, K. Yamada, M. Nishioka and Y. Arakawa:
Sensitive detection of below-gap states by two-wavelength excitation spectroscopy in single-photon-counting region
Proc. Int. Conf. on Luminescence, o10-2, 1996.
- 4) K. Hoshino, J. M. Z. Ocampo, N. Kamata, K. Yamada, M. Nishioka and Y. Arakawa:
Below-gap state spectroscopy for quantum well structures by improved two-wavelength excited photoluminescence
Proc. Int. Topical Workshop on Contemporary Photonics Technology, Pc-05, pp. 199-200, 1998.