

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3862964号
(P3862964)

(45) 発行日 平成18年12月27日(2006.12.27)

(24) 登録日 平成18年10月6日(2006.10.6)

(51) Int. Cl.		F I		
GO 1 N	21/64	(2006.01)	GO 1 N	21/64
HO 1 L	21/66	(2006.01)	HO 1 L	21/66
				B
				L

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-91521 (P2001-91521)	(73) 特許権者	503360115
(22) 出願日	平成13年3月28日 (2001.3.28)		独立行政法人科学技術振興機構
(65) 公開番号	特開2002-286640 (P2002-286640A)		埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(43) 公開日	平成14年10月3日 (2002.10.3)	(74) 代理人	100089635
審査請求日	平成17年2月16日 (2005.2.16)		弁理士 清水 守
		(72) 発明者	鎌田 憲彦
			埼玉県浦和市別所3-19-14-101
		審査官	横井 亜矢子
		(56) 参考文献	特開昭60-207346 (JP, A)
			特開2001-007173 (JP, A)
)
			特開2000-304699 (JP, A)
)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2波長励起フォトルミネッセンスによる禁制帯内準位の測定方法及びその装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

禁制帯エネルギー幅以上の励起光、禁制帯エネルギー幅以下の励起光を用いる2波長励起フォトルミネッセンスにおいて、前記禁制帯エネルギー幅以上の励起光または禁制帯エネルギー幅以下の励起光を試料にパルス照射し、前記試料固有の発光強度の時間依存性から、禁制帯内の非発光再結合準位の再結合パラメータを導出することを特徴とする2波長励起フォトルミネッセンスによる禁制帯内準位の測定方法。

【請求項2】

(a) 禁制帯エネルギー幅以上の励起光または禁制帯エネルギー幅以下の励起光をパルス照射する手段と、

(b) 該パルス照射に基づいた時分解応答の時定数を求める手段と、

(c) 該時定数に基づき非発光再結合準位を定めるパラメータを測定する手段とを具備することを特徴とする2波長励起フォトルミネッセンスによる禁制帯内準位の測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発光材料、発光デバイスの発光効率改善のために不可欠な、非発光再結合準位の定量測定方法及びその装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

10

20

従来、このような分野の技術としては、以下に開示されるものがあった。

〔1〕K. Hoshino et al., J. Lumin. 79 (1998) 39., Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 3210.

〔2〕Proc. Int. Workshop on Nitride Semicond., IPAP Conf. Series 1 pp. 544 - 547, 2000.

半導体等の発光材料や発光デバイス試料に禁制帯エネルギー幅以上の励起 (Above-Gap Excitation, AGE) 光を照射すると、試料固有の発光 (フォトルミネッセンス、PL) を生じる。この PL 強度 I_A は、発光再結合率と禁制帯内準位を介した非発光再結合率との競合の結果定まっている。

【0003】

10

次に、この状態で禁制帯エネルギー幅以下の励起 (Below-Gap Excitation, BGE) 光を同時照射すると、この BGE 光のエネルギーが禁制帯内準位の一つと一致する場合、その準位のみが選択的に励起されることによって、試料内の非発光再結合率が変化し、そのため先の発光再結合率、非発光再結合率のバランスがずれて PL 強度も I_A から I_{A+B} に変化する。従来はこの相対 PL 強度 I_{A+B} / I_A 及びその AGE 強度依存性、BGE 強度依存性の測定結果から、禁制帯内準位の非発光再結合パラメータを導出するようにしていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記した従来の方法では、データ数が足りないため、1 準位につき 4 個ある非発光再結合パラメータを一義的に定めることは困難であった。

20

【0005】

また、従来の定常値のみを用いた非発光再結合パラメータの決定方法では、相対 PL 強度 I_{A+B} / I_A の AGE 及び BGE 強度依存性の測定結果と計算結果とをフィッティングさせることにより、パラメータを定めていた。このため算出精度が低く、またフィッティングの順番により結果が異なる危険性があった。

【0006】

本発明は、上記問題点を解決するために、より簡便に、かつ精度よく非発光再結合パラメータの決定を可能とする 2 波長励起フォトルミネッセンスによる禁制帯内準位の測定方法を提供することを目的とする。

30

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するために、

〔1〕禁制帯エネルギー幅以上の励起 (Above-Gap Excitation, AGE) 光、禁制帯エネルギー幅以下の励起 (Below-Gap Excitation, BGE) 光を用いる 2 波長励起フォトルミネッセンスによる禁制帯内準位の測定方法において、前記 AGE または前記 BGE 光をパルス照射し、試料固有の発光 (フォトルミネッセンス、PL) 強度の時間依存性から、禁制帯内の非発光再結合準位 (禁制帯内準位) の再結合パラメータを導出することを特徴とする。

【0008】

40

〔2〕2 波長励起フォトルミネッセンスによる禁制帯内準位の測定装置において、禁制帯エネルギー幅以上の励起光または禁制帯エネルギー幅以下の励起光をパルス照射する手段と、このパルス照射に基づいた時分解応答の時定数を求める手段と、この時定数に基づき非発光再結合準位を定めるパラメータを測定する手段とを具備することを特徴とする。

【0009】

本発明では、従来は定常光 (時間的に強度の変化しない光) であった AGE または BGE 光をパルス光とする。この時の PL 強度の I_A から I_{A+B} 間、または I_B から I_{A+B} 間の時間変化を測定、記録する。この PL 時間応答波形には、定常値 (例えば I_A 及び I_{A+B}) に加え、それらの間を結ぶ時定数 が新たに加わっている。この時定数の値を利用すれば、当該準位の非発光再結合率を容易に算出できることが実証された。

50

【 0 0 1 0 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【 0 0 1 1 】

図 1 は本発明にかかる 2 波長励起の模式図であり、図 1 (a) は禁制帯内に 1 準位がある最も単純な場合 (1 準位モデル) である。この場合、B G E 光照射により P L 強度は増加する。

【 0 0 1 2 】

B G E 光照射により P L 強度が低下する場合は、図 1 (b) に示す 2 準位モデルで扱うことが可能である。伝導帯電子密度 n 、価電子帯正孔密度 p 、準位 1 及び 2 の電子占有関数 f_{t1} 、 f_{t2} に対する S R H 統計に基づくレート方程式及び電荷の中性条件は、最も基本的な項を含めると以下のようになる。

【 0 0 1 3 】

$$d n / d t = G_1 - B n p - C_{n1} n N_{t1} (1 - f_{t1}) \dots (1)$$

$$d p / d t = G_1 - B n p - C_{p1} N_{t1} f_{t1} p - C_{p2} N_{t2} f_{t2} p \dots (2)$$

$$d f_{t1} / d t = C_{n1} n (1 - f_{t1}) - C_{p1} f_{t1} p - G_2 f_{t1} N_{t2} (1 - f_{t2}) \dots (3)$$

$$d f_{t2} / d t = G_2 N_{t1} f_{t1} (1 - f_{t2}) - C_{p2} f_{t2} p \dots (4)$$

$$n + N_{t1} f_{t1} + N_{t2} f_{t2} = p + N_D \dots (5)$$

ここで G_1 は A G E 光の励起密度、 G_2 は深い準位間の結合の強さ等も含めた B G E 光の励起強度、 N_{t1} 、 N_{t2} はそれぞれ準位 1、準位 2 の濃度、 C_{p1} 、 C_{p2} は正孔捕獲率、 C_{n1} は準位 1 の電子捕獲率であり、 N_D はドナー不純物密度である。B は発光再結合係数と呼ばれ、電子及び正孔のバンド内分布とバンド間双極子遷移行列要素で定まる。

【 0 0 1 4 】

上記式で各変数に $\bar{}$ をつけたのは、B G E 光照射時の値であることを示すためである。

$G_2 = 0$ (A G E 光照射のみ) のときは $f_{t2} = 0$ であるから、

$$d n / d t = G_1 - B n p - C_{n1} n N_{t1} (1 - f_{t1}) \dots (6)$$

$$d p / d t = G_1 - B n p - C_{p1} N_{t1} f_{t1} p \dots (7)$$

$$d f_{t1} / d t = C_{n1} n (1 - f_{t1}) - C_{p1} f_{t1} p \dots (8)$$

$$n + N_{t1} f_{t1} = p + N_D \dots (9)$$

となり、一般に式 (1) から式 (5) までの変数 n 、 p 、 f_{t1} 、 f_{t2} (B G E 光照射時) と、式 (6) から式 (9) までの変数 \bar{n} 、 \bar{p} 、 \bar{f}_{t1} 、 \bar{f}_{t2} (= 0) (B G E 光非照射時) とは値が異なる。

【 0 0 1 5 】

図 2 は本発明の実施例を示す時分解 2 波長励起フォトルミネッセンスによる禁制帯内準位の測定装置 (システム) の構成図である。

【 0 0 1 6 】

この図において、1 は A G E 光源、2 は B G E 光源、3 は試料、4 は分光器、5 は光電子増倍管、6 はデジタルオシロスコープ、7 はボックスカー積分器、8 はコンピュータである。

【 0 0 1 7 】

一例として、試料 3 として青色発光半導体である G a N を評価する場合、A G E 光源 1 としては重水素ランプに干渉フィルターを組み合わせたもの、B G E 光源 2 としては波長可変の N d : Y A G レーザ励起光パラメトリック発振器 (O P O)、色素レーザー、T i : サファイアレーザー等のパルス発振レーザー類を用いる。試料 3 からの P L は分光器 4 で分光後、光電子増倍管 5 で受光し、その時間応答波形がデジタルオシロスコープ 6、またはボックスカー積分器 7 等を通してコンピュータ 8 に記録される。また、コンピュータ 8 は A G E 光源 1 または B G E 光源 2 に接続されて、パルス光を得ることができるようになっている。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

このように本発明では、従来は、定常光（時間的に強度の変化しない光）であった A G E 光または B G E 光をパルス光とする。この時の P L 強度の I_A から I_{A+B} 間、または I_B から I_{A+B} 間の時間変化を測定し、コンピュータ 8 に記録する。この P L 時間応答波形には、定常値（例えば I_A 及び I_{A+B} ）に加え、それらの間を結ぶ時定数が新たに加わっている。この時定数の値を利用すれば、当該準位の非発光再結合率を容易に算出できることが実証された。

【 0 0 1 9 】

以下、その時分解 2 波長励起フォトルミネッセンスの説明を順次模式図を用いて説明する。

10

【 0 0 2 0 】

図 3 は本発明にかかる 2 波長励起フォトルミネッセンスによる禁制帯内準位の働きを、水の流りに例えて説明する図である。

【 0 0 2 1 】

まず、1 準位モデル〔図 1 (a)〕に対応する図 3 (a) では、1 0 1 は伝導帯 n のタンク、1 0 2 は価電子帯 p のタンク、1 0 3 は非発光再結合準位のタンク、1 0 4 は伝導帯 n のタンク 1 0 1 から価電子帯 p のタンク 1 0 2 への水（電子）が流れる管（発光再結合）、1 0 5 は伝導帯 n のタンク 1 0 1 から非発光再結合準位のタンク 1 0 3 への水（電子）が流れる管（非発光再結合）（管の太さ C_n ）、1 0 6 は非発光再結合準位のタンク 1 0 3 から価電子帯 p のタンク 1 0 2 へ水（電子）が流れる管（非発光再結合）（管の太さ C_p ）、1 0 7 は価電子帯 p のタンク 1 0 2 から伝導帯 n のタンク 1 0 1 へ水（電子）をくみ上げるポンプ、1 0 8 は価電子帯 p のタンク 1 0 2 から非発光再結合準位のタンク 1 0 3 へ水（電子）をくみ上げるポンプである。

20

【 0 0 2 2 】

そこで、通常の P L の場合は、

(1) ポンプ 1 0 7 で水（電子）を伝導帯 n のタンク 1 0 1 へくみ上げる。

【 0 0 2 3 】

(2) 伝導帯 n のタンク 1 0 1 内の水（電子）は発光再結合の管 1 0 4、非発光再結合の管 1 0 5、1 0 6 を通って価電子帯 p のタンク 1 0 2 内へ流れる。

【 0 0 2 4 】

(3) この時内部量子効率 i_{nt} は、

$$i_{nt} = \text{発光再結合（流量）} / \left[\text{発光再結合} + \text{非発光再結合（流量）} \right]$$

で定まる。

30

【 0 0 2 5 】

(4) 非発光再結合準位のタンク 1 0 3 は、水位がほぼ満杯（ $f_t = 1$ ）に近い。管 1 0 6 を通して水（電子）が価電子帯 p のタンク 1 0 2 へ流れると、非発光再結合準位のタンク 1 0 3 の空きを直ちに伝導帯 n のタンク 1 0 1 の水（電子）が管 1 0 5 を通じてつめる。すなわち、非発光再結合準位の流量は管 1 0 5、1 0 6 の太さ C_n 、 C_p のうち小さい方（この場合は C_p ）で律速される。

【 0 0 2 6 】

そこで、図 3 (a) と図 4 を用いてパルス応答について説明する。A G E 光のみが照射される時は、

(1) まず、図 4 (a) に示すように、 $t = 0$ から t 間だけポンプ 1 0 7 が駆動される。

40

【 0 0 2 7 】

(2) 上述したように、伝導帯 n の水（電子）は、発光再結合の管 1 0 4、非発光再結合の管 1 0 5、1 0 6 を通じて価電子帯 p へ流れる。

【 0 0 2 8 】

(3) 伝導帯 n の水位が低下するにつれて流れは少なくなり、図 4 (b) に示すように、発光は $\exp(-t/\tau)$ で減衰する。

50

【0029】

(4) この時定数は発光再結合、非発光再結合の時間応答双方で(特に早い方)で定まる。つまり、 $1/\tau = (1/\tau_r) + (1/\tau_{nr})$

次に、2波長励起PLの場合、

(1) 通常のPLの場合に加え、ポンプ108(BGE)で水(電子)をタンク(非発光再結合準位)103にくみ上げる。この時、価電子帯pのタンク102の水(電子)は減る(正孔pは増える)ので、PL強度 B_{np} は増加する(BGE効果)。

【0030】

(2) タンク103は満杯($f_{t1} = 1$)となり、さらにポンプ108のパワーを増やしても水(電子)はタンク103には入らない(BGE効果の飽和現象)。この時 $f_{t1} = 1$ であることがわかる。

10

【0031】

図5を参照しながらパルス応答について説明する。

【0032】

(1) まず、図5(b)に示すように、 $t = 0$ でポンプ108を止める。

【0033】

(2) 次に、図3(a)で、ポンプ108によりAGE照射のみの平衡水位以上に蓄えられていたタンク103の水(電子)は、管106を通過して徐々に価電子帯pのタンク102に戻るので、図5(c)に示すように価電子帯の水位はその分の遅れを伴って増加する。

20

【0034】

(3) すると、図5(c)及び図5(d)に示すように、価電子帯pのタンク102の水(電子)の空きが正孔pだから、正孔pは徐々に減り、それを反映してPL強度 B_{np} も徐々に減少する。この時の応答時定数 τ_2 は C_p で定まるので、時定数 τ_2 から C_p を定めることができる。

【0035】

BGE光照射によりPL強度が低下する場合〔図1(b)のモデル〕の説明図〔図3(b)〕では、先の図3(a)の説明103、105、106が準位1の量となり、その他に準位2のタンク109、そこから価電子帯のタンク102への管(非発光再結合)110、および準位1のタンク103から準位2のタンク109へ水(電子)をくみ上げるBGEのポンプ111が加わっている。

30

【0036】

通常のPLでは、ポンプ107で伝導帯のタンク101にくみ上げられた水が、図3(a)と同様に発光再結合の管104、非発光再結合の管105、106を通過して価電子帯のタンク102に戻る。BGE光照射が無い場合ポンプ111は作動せず、準位2のタンク109は空である。

【0037】

BGE光照射を行うと、ポンプ111が作動して準位1のタンク103から準位2のタンク109へ水(電子)をくみ上げる。すると準位2のタンク109から価電子帯のタンク102へ、新たに非発光再結合の管110を通過して水が流れる。また準位1のタンク103の水位が減るので、伝導帯のタンク101から準位1のタンク103への水の流れが増加する。これらによって価電子帯のタンク102の水位は増加(正孔は減少)し、伝導帯のタンク101の水位は減少するので、PL強度は低下する。ポンプ111のパワーを増やすと準位2のタンク109の水位は増すが、タンク109が満杯(f_{t2} がほぼ1)となると、さらにポンプ111のパワーを増やしても水はタンク109には入らない(BGE効果の飽和現象)。

40

【0038】

このモデルでのAGE光のみ照射時のパルス応答に関しては、準位2は無関係なので先の図3(a)での説明と同じである。すなわち図4(a)の励起パルスに対して、PL強度は図4(b)に示すように、時定数 τ で減衰する。

50

【0039】

次に、図3(b)と図5を参照しながら、2波長励起でのパルス応答について説明する。

【0040】

(1)まず、図5(b)に示すように、 $t = 0$ でポンプ111を止める。

【0041】

(2)次に、図3(b)でタンク109から価電子帯のタンク102に戻っていた水量は、タンク109への供給が止まったため徐々に減少し、最終的には0となる。そのため図5(e)に示すように、価電子帯のタンク102の水位は管110を通るための時間遅れ〔図4(b)の τ_2 とは異なる時定数 τ_2 〕を伴って減少(正孔密度は増加)し、BGE 10
光照射がない場合の定常値に戻る。

【0042】

(3)すると、図5(e)および図5(f)に示すように、価電子帯の正孔密度は増加するのでPL強度は増大し、その時定数から準位2の性質(管110の太さ)を観測することができる。

【0043】

最後に、本発明の時間応答を含めた方法について図6を参照しながら説明する。

【0044】

図6は本発明の実施例を示す時分解2波長励起フォトルミネッセンスによる禁制帯内準位の測定方法〔図1(b)の2準位モデルの場合〕の説明図である。 20

【0045】

201は通常のPL部、202は2波長励起PL部、203は2波長励起PLの時分解応答部(最も単純な場合、 $\tau_2 = 1 / N_t C_p$)、204は時定数 τ_2 を用いた計算部、205はフィッティング部である。

【0046】

このように構成したので、新たに時定数 τ_2 という非発光再結合率自体を表す測定量を用いるため、フィッティングは最終段階の1回で済み、2回のフィッティングによるこの不確実性がなくなった。つまり、非発光再結合準位の定めるべきパラメータの1つを直接的に測定できるため全パラメータの導出がより簡便に精度よくできる。

【0047】

〔実験例〕

AGE励起光とBEG励起光による発光強度の変化を測定する二波長励起PL法により、バルクGaNのバンド近傍PLとYL(イエロー・ルミネッセンス)の発光におけるBGE遮断後のPL強度の回復過程を時分解測定により検討した。試料は常圧TF-MOCVD法によりサファイア基板上に2.1 μm 成長したGaNである。YLを観測すると、BGEを遮断後、図7の差し込み図に示すように、YL強度は徐々に回復し、図7に示すように、その回復時定数 τ_2 はAGE強度が高まるにつれ、28秒から1秒まで短縮した。また、AGE強度を固定し、BGE強度を高めると、図8に示すように、時定数 τ_2 は17秒から31秒まで延びた。

【0048】

なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づいて種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。

【0049】

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように、従来の定常値のみを用いた非発光再結合パラメータの決定方法では、相対PL強度 I_{A+B} / I_A のAGE及びBGE強度依存性の測定結果と計算結果とをフィッティングさせることにより、パラメータを定めていた。このため算出精度が低く、またフィッティングの順番により結果が異なる危険性があった。これに対し本発明では、新たに時定数 τ_2 という非発光再結合率自体を表す測定量を用いるため、フィッティングは最終段階の1回で済み、この不確実性がなくなった。 50

【 0 0 5 0 】

本発明により、禁制帯内準位の非発光再結合パラメータが定量的に測定できれば、禁制帯内に非発光再結合率準位があるか否かはもとより、そのエネルギー、濃度、伝導帯、価電子帯との結びつきの強弱、準位の性質等がすべて明らかとなるため、それが何に基づくものであるか、(Ga空孔やC残留不純物等)がわかり、プロセスの改善策を具体的に明示することができる。すなわち、発光材料、発光デバイスの最大課題である、高効率化を本質的にもたらず手段となる。

【 0 0 5 1 】

また、本発明の方法は、紫外、可視、赤外域の各種発光材料、蛍光体等に共通に有効であり、広い波及効果が予想される。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明にかかる 2 波長励起の模式図である。

【 図 2 】 本発明の実施例を示す時分解 2 波長励起フォトルミネッセンスによる禁制帯内準位の測定装置(システム)の構成図である。

【 図 3 】 本発明にかかる 2 波長励起フォトルミネッセンスによる禁制帯内準位の働きを、水の流れに例えて説明する図である。

【 図 4 】 パルス応答(その 1)の説明図である。

【 図 5 】 パルス応答(その 2)について説明する。

【 図 6 】 図 6 は本発明の実施例を示す時分解 2 波長励起フォトルミネッセンスによる禁制帯内準位の測定方法〔図 1 (b)の 2 準位モデルの場合〕の説明図である。

20

【 図 7 】 時定数 τ_1 の A G E 強度密度依存性を示す図である。

【 図 8 】 時定数 τ_2 の B G E 強度密度依存性を示す図である。

【 符号の説明 】

1 A G E 光源

2 B G E 光源

3 試料

4 分光器

5 光電子増倍管

6 デジタルオシロスコープ

7 ボックスカー積分器

30

8 コンピュータ

1 0 1 伝導帯 n のタンク

1 0 2 価電子帯 p のタンク

1 0 3 非発光再結合準位 1 のタンク

1 0 4 管(発光再結合)

1 0 5 , 1 0 6 管(非発光再結合準位 1)

1 0 7 , 1 0 8 , 1 1 1 ポンプ

1 0 9 非発光再結合準位 2 のタンク

1 1 0 管(非発光再結合準位 2)

2 0 1 通常の P L 部

40

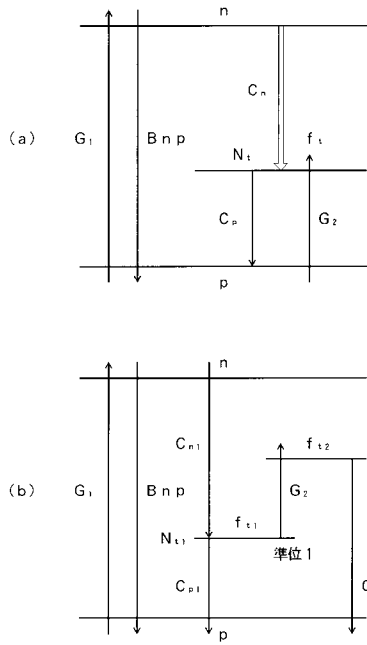
2 0 2 2 波長励起 P L 部

2 0 3 2 波長励起 P L の時分解応答部 (τ_2 $\tau_1 / N_t C_p$)

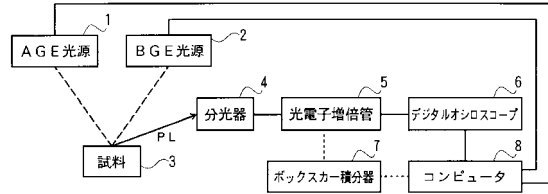
2 0 4 時定数 τ_2 を用いた計算部

2 0 5 フィッティング部

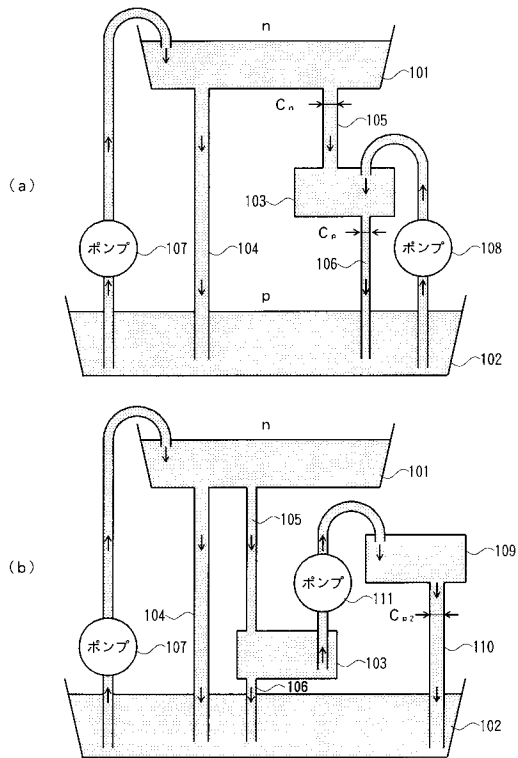
【 図 1 】



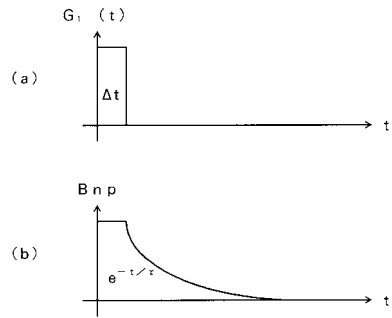
【 図 2 】



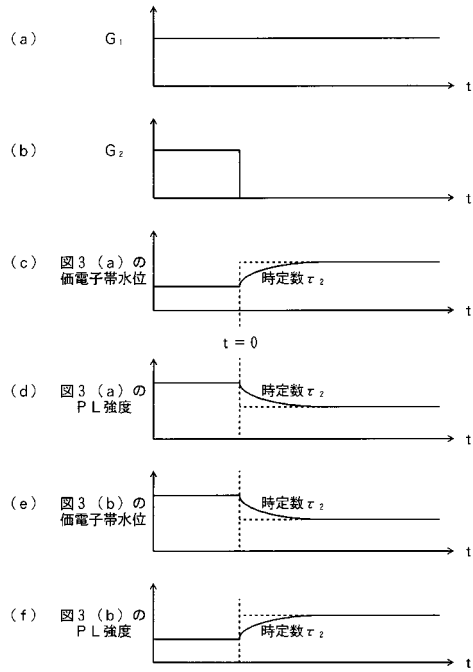
【 図 3 】



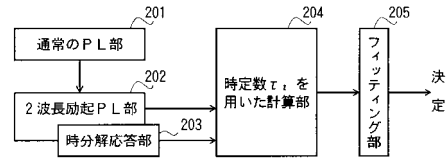
【 図 4 】



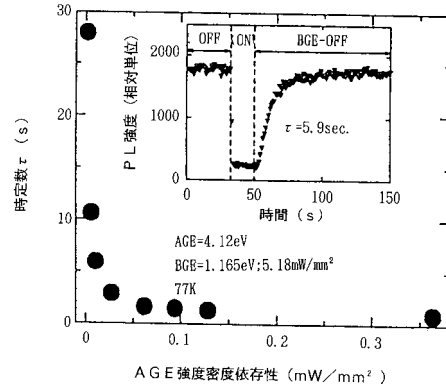
【 図 5 】



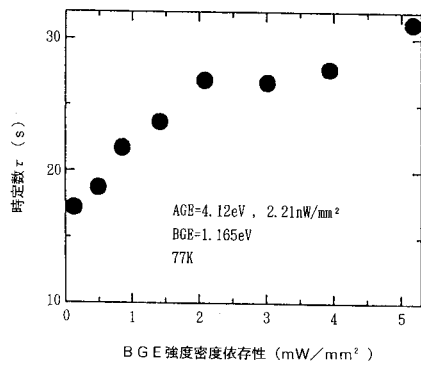
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

G01N 21/62-21/74

H01L 21/66

JSTPlus(JDream2)