

# MOCVD 成長 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜の フォトルミネッセンス特性

内田 章<sup>1</sup>・山田 陽一<sup>2</sup>・田口 常正<sup>2</sup>

<sup>1</sup>大学院電気電子工学専攻

<sup>2</sup>電気電子工学科

MOCVD 法により、GaN バッファ層/サファイア基板上に成長させたアンドープ  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  と Si ドープ  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x=0.08$ ) 混晶薄膜を用いてフォトルミネッセンス測定を行った。低温において、アンドープ InGaN では $\sim 384\text{nm}$ 、Si ドープ InGaN では $\sim 386\text{nm}$ に強い単一の発光帯が観測された。フォトルミネッセンスの温度依存性の測定により、これらの発光帯は少なくとも2種類の発光成分から構成されていることが分かった。さらに、アンドープ、Si ドープ InGaN 両試料ともに、主ピークの低エネルギー側から表面モードの誘導放出光が観測された。励起パワー密度依存性の測定結果と合わせて、窒化物三元混晶系特有の発光機構について考察する。

*Key Words : InGaN, localized exciton, self trapping, isoelectronic trap, alloy potential fluctuation, temperature dependence, surface-mode stimulated emission*

## 1. はじめに

近年の著しい高度情報化社会の発展に伴い、光関連技術は大きな役割を担っているといえる。その中でも、パソコンやマルチメディア機器などの情報記録媒体の大容量化や、光電子集積回路 (Optoelectronic Integrated Circuit : OEIC) など光関連デバイス的高速化、小型高効率化が要求され、キーデバイスとなる半導体レーザーの高速、長寿命、しきい値電流の低減及び短波長化が渴望されている。このような背景の中で、窒化物系 III-V 族化合物半導体である AlN, GaN, InN 及び、それらの混晶を用いた青色から紫外域で動作する短波長発光素子の開発・実用化が急速に進展し<sup>1)~4)</sup>、脚光を浴びている。しかし、これら材料系の基礎的な材料物性及び光物性については不明な点が多く、結晶成長技術<sup>5), 6)</sup>、結晶構造解析<sup>7), 8)</sup>、発光機構の解明<sup>9), 10)</sup>などの観点からの基礎研究が活発に行われている。特に、InGaN 三元混晶半導体は、実用化レベルの高輝度・高効率の青色発光ダイオード (Light Emitting Diode : LED)<sup>1)</sup>や青紫色レーザーダイオード (Laser Diode : LD)<sup>2)</sup>などの活性層として用いられており、重要な材料系である。現在、その発光機構に、局在励起子 (localized exciton) が関与している可能性が提案されている。励起子とは、伝導帯電子と価電子帯正孔とがクーロ

ン相互作用によって結合した量子であり、これを利用すれば、高速応答かつ高い発光量子効率のデバイス設計が可能になる。この励起子を深いポテンシャルで束縛したり、低次元構造へ閉じ込めることによって、大きな振動子強度が得られ、励起子の非輻射再結合中心への緩和や、温度上昇に伴う励起子線幅の増大を抑制することができ、室温においても高い励起子効果が期待できる。

最近、InGaN 薄膜の発光機構に関する報告が数多くなされるようになり、その中でも低次元励起子系や局在励起子など、励起子物性に関する研究が盛んである。励起子の局在化過程については、In 組成不均一によるポテンシャル揺らぎによる局在化や等電子トラップなどの深いエネルギー準位への局在化<sup>11)</sup>、自己形成量子ドットへの局在化<sup>7)</sup>などの報告例があり、この他にも、局所的格子歪みによる外因性自己束縛などが考えられる。

そこで、本報告では、アンドープ InGaN 及び Si (Silicon) ドープ InGaN エピタキシャル薄膜を用いて、フォトルミネッセンス (Photoluminescence : PL) 測定を行い、その結果から、近紫外域発光における励起子の局在化過程及びその発光機構を検討し、励起パワー密度及び温度に対する特異な発光特性について考察する。

## 2. 実験

実験に用いた試料は、two-flow MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 成長法<sup>5)</sup>によって(0001)面サファイア基板に、約  $3 \mu\text{m}$  の GaN バッファー層を積層した後、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x = 0.08$ ) を約  $0.1 \mu\text{m}$  成長させたアンドープ InGaN 及び Si ドープ InGaN エピタキシャル薄膜である。両試料に対して、1) 液体ヘリウム温度 (4.2 K) での PL 測定、2) 液体ヘリウム温度及び室温での励起パワー密度依存性測定、3) 発光スペクトルの温度依存性測定を行った。

励起光源には、cw He-Cd レーザー (325 nm, 2 mW) と Xe-Cl エキシマレーザー (308 nm, パルス幅 2.5 ns, 繰返し 100 Hz) を用い、励起光強度は、透過率の異なる ND (Neutral Density) フィルターを組合わせて調節した。試料からの発光 (図 1) は、焦点距離 50 cm の分光器スリットへ集光し、CCD (Charge Coupled Device) 検出器によって測定した。また、温度依存性測定は、温度可変のクライオスタットを用い、4.2 K ~ 300 K の範囲で行った。

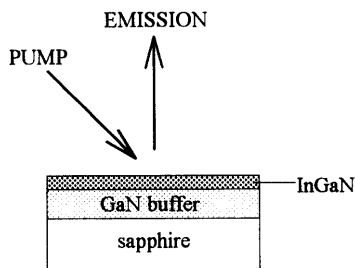


図 1. 実験では試料からの表面発光を検出した

## 3. 結果と考察

試料温度 4.2 K における a) アンドープ及び b) Si ドープ InGaN の He-Cd レーザーによる弱励起下での PL スペクトルを図 2 に示す。両試料とも、近紫外域において低エネルギー側に裾を引く強い発光帯が観測され、深い準位 (550 nm 付近) の発光は抑えられている。アンドープ InGaN の発光ピークは約 384.2 nm (3.23 eV)、Si ドープ InGaN の発光ピークは約 386.5 nm (3.21 eV) であり、Si がドープされることによって、発光ピーク位置は低エネルギー側へシフトしている。発光強度は Si ドープ InGaN の方が、アンドープ InGaN より約 1 桁も大きく、半値幅は、アンドープが約 38 meV、Si ドープが約 60 meV と、Si ドープ InGaN の方がブロードである。また、アンドープ InGaN では、メインピークのフォノンレプリカ (エネ

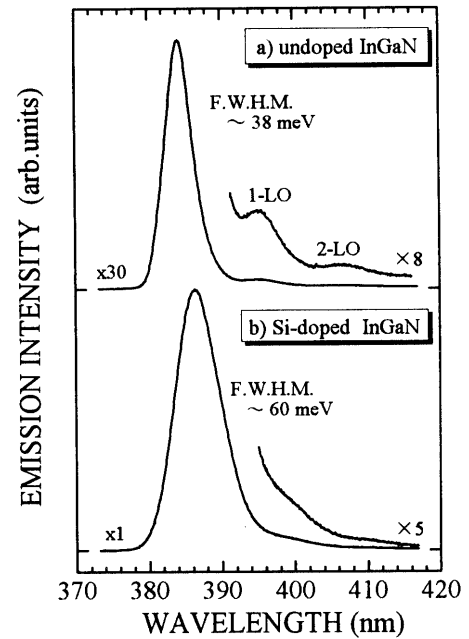


図 2. 4.2 K, He-Cd レーザー弱励起下における a) アンドープ、b) Si ドープ InGaN の PL スペクトル

ギー間隔、約 91 meV) が明確に観測されたが、Si ドープ InGaN では、明確な分離は観測されなかった。これらの結果から、ドナー性不純物である Si の添加によってバンドギャップ内に浅いドナー準位が形成され、バンド構造や結晶構造及び発光機構に Si が影響していると思われる<sup>12)</sup>。

両試料の発光ピーク位置に注目すると、h-GaN 自由励起子線 (約 356 nm) に比べて約 260 meV も深い準位での発光である。また、Si ドープ InGaN のメインピークに対する PLE (Photoluminescence Excitation) 測定を行ったところ、約 153 meV という大きなストークスシフトが観測された。これらの結果から、この発光帯は、強く局在化した励起子が関与した発光であると考えられる。

図 3 に、4.2 K における He-Cd レーザー励起による a) アンドープ、b) Si ドープ InGaN の発光ピークエネルギー及び発光半値幅の励起パワー密度依存性を示す。Si ドープ InGaN では、励起パワー密度の変化に対して発光ピークエネルギー (約 3.21 eV) 及び発光半値幅 (約 60 meV) は、ほぼ一定であるが、アンドープ InGaN では、励起パワー増大に伴ってピークエネルギーは高エネルギー側へシフトし、半値幅は狭くなっていることが分かる。発光ピーク位置のエネルギーシフト量は約 6 meV であった。これは、励起されたキャリア (この場合、励起子) によってバンドギャップ内にある局在状態の低エネルギー側から順に満たされていったためであり、バンドフィリング効果に

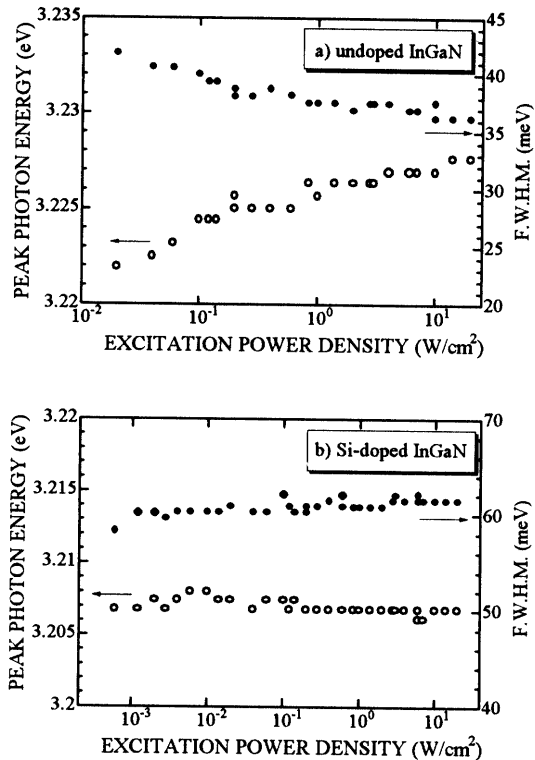


図3. 4.2 K, He-Cd レーザー励起下での発光ピークエネルギー及び発光半値幅の励起パワー密度依存性

よるものである。このような広がりをもつ局在状態は、結晶不完全性によるポテンシャル揺らぎによって生じたと考えられる。

次に、発光スペクトルの温度依存性について検討する。図4(a)に He-Cd レーザーによる弱励起 (約  $0.01 \text{ W/cm}^2$ ) 下でのアンドープ InGaN の発光スペクトル温度依存性を示す。この励起条件下では、試料温度が 150 K 付近で消光した。これは、非輻射再結合中心へのキャリアの輸送が多いことを示している。一方、Si ドープ InGaN では、同じ励起条件において室温までスペクトルを観測することができたことから、Si 添加は、非輻射再結合中心へのキャリアの輸送を抑制する効果があるのではないかと考えられる。試料への励起光のスポットサイズを小さくして強励起 (約  $10 \text{ W/cm}^2$ ) とした場合の温度特性が同図(b)である。この場合、室温においても発光スペクトルが観測された。図から分かるように、強励起下では、温度上昇によって2種類の発光成分からなる発光構造が明確に観測された。低温では弱励起時と同様の単一の発光帯のように見えるが、温度上昇に伴い主発光帯 (▼) の高エネルギー側から新しい発光 (▽) が現れ、やがて発光強度は逆転している。2つの発光線のエネルギー間隔は約 45 meV と大きく、それぞれ異なった温度特性を示している。その様子を図5に示す。

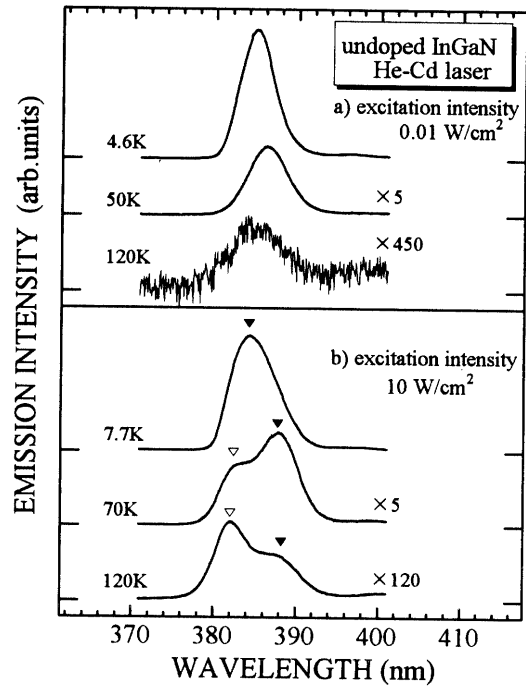


図4. アンドープ InGaN での発光スペクトルの温度依存性、He-Cd レーザー、a) 弱励起 ( $0.01 \text{ W/cm}^2$ )、b) 強励起 ( $10 \text{ W/cm}^2$ )

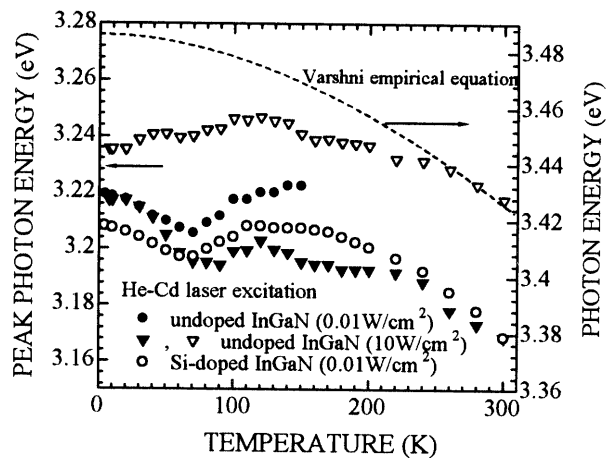


図5. 発光ピークエネルギーの温度依存性

図5は、He-Cd レーザー励起によるアンドープ InGaN の弱励起 (●) 及び、強励起 (▼, ▽) 時の発光ピークエネルギーの温度依存性である。また、比較のために弱励起時の Si ドープ InGaN の発光ピークエネルギーの温度特性を (○) で示した。図中の破線は、GaN の自由励起子に対する Varshni の経験式<sup>13)</sup>に従って描いた曲線であり、次式で表される。

$$E_g(T) = 3.486 - \frac{0.001 \times T^2}{1196 - T}$$

アンドープ InGaN、弱励起 (●) の温度特性を見ると、これまで報告されている GaN や InGaN の温度特

性<sup>14)-16)</sup>と比較して特異な特性を示している。 $0 < T < 70$  K の温度範囲では温度上昇に伴って、発光ピークエネルギーは低エネルギー側へシフトし、 $T > 70$  K から、高エネルギー側へシフトしており、自由励起子発光線のピークエネルギー変化とは著しく異なる。このような特異な変化は、Si ドープ InGaN においても観測されており<sup>11)</sup>、 $0 < T < 70$  K 及び  $T > 70$  K の温度範囲で同様の傾向が現れている。さらに、Si ドープの場合は、 $T > 140$  K から再びレッドシフトをしている。このような温度特性は、従来の一般的な局在励起子発光、即ち、組成不均一からくるポテンシャル揺らぎによって生じた裾準位に局在化した励起子による発光の特性とは異なることから、励起子の局在化過程が、結晶中の不純物により形成されたアイソエレクトロニックセンターへの捕獲、あるいは、励起子自身が引き起こす局所的格子歪みによる外因性自己束縛<sup>17)</sup>といった励起子物性に基づくものではないかと考えられる。

一方、試料への励起スポットサイズを小さくして、励起パワー密度を大きくした場合の発光ピークエネルギーの温度依存性(▼, ▽)では、主発光線(▼)が  $0 < T < 100$  K の間で急激なレッドシフトを示し、約 40 K で現れる高エネルギー側の発光(▽)のピークエネルギーは、約 120 K まで若干のブルーシフトを示している。主発光線のレッドシフト量は、23 meV と大きい。 $100 < T < 120$  K の温度範囲では、主発光線は、高エネルギー側へシフトし、 $T > 120$  K では、主発光線及び高エネルギー側のピークは共に温度増加に伴って低エネルギー側へシフトしている。この2つの発光線のエネルギー間隔は約 45 meV と大きく、一つの起源による発光とは考えにくい。これらの結果から、2つの発光線は、異なる発光機構によるものであると考えられる。

図6に、アンドープ InGaN の He-Cd レーザー励起での発光積分強度の温度依存性を示す。弱励起(○)の場合、150 K までしか発光は観測できなかったが、その温度付近でのキャリアの熱活性化エネルギーは、強度減衰曲線の傾きから約 40 meV と見積もられた。また、強励起(●)では、低温から室温にかけての発光積分強度が約 5 桁も減衰しており、温度上昇に伴う非輻射再結合中心へのキャリアの輸送が大きいことが分かる。室温付近でのキャリアの熱活性化エネルギーは、強度減衰曲線の傾きから約 100 meV と見積もられ、深い局在状態にあることが分かる。このような、深い局在状態は、一般的に In 組成の不均一性や不純物、格子欠陥など結晶の不完全性によって生じるポテンシャル揺らぎに起因していると考えられるが、混晶効果による励起子の自己束縛も考えられる。

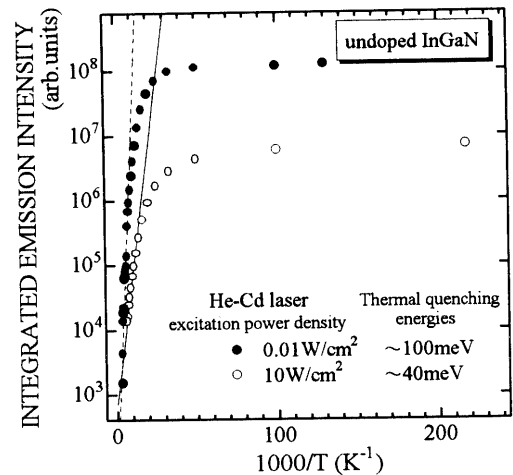


図6. アンドープ InGaN の発光積分強度の温度依存性

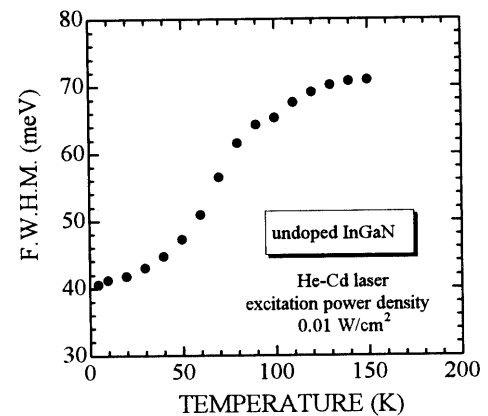


図7. アンドープ InGaN の発光半値幅の温度依存性

図7は、アンドープ InGaN の He-Cd レーザー弱励起下での発光半値幅の温度依存性である。試料温度 90 K までは、温度上昇に伴って二次関数的に増大しているが、90 K を超えると飽和曲線を描くように漸増している。このような傾向は、我々が試作した MBE 成長 GaN でも現れており、励起子の局在準位間での遷移が影響していると考えられる。

これらの温度依存性測定の結果から、InGaN の近紫外域での発光は、試料温度に強く依存していることが分かった。この強い温度依存性は、バンドギャップ内に複数の局在準位が存在し、さらに、局在準位に裾準位が形成されているために発現したと思われる。

次に、励起光源に Xe-C1 エキシマレーザー (308 nm) を用いた高密度励起状態での発光現象を考察する。

4.2 K 及び室温におけるアンドープ InGaN の表面発光スペクトルの励起パワー密度依存性を図8に示し、高密度励起 ( $P_d = 1.5$  MW/cm<sup>2</sup>) 時の発光スペクトルをガウス分布関数フィッティングした結果を図9に

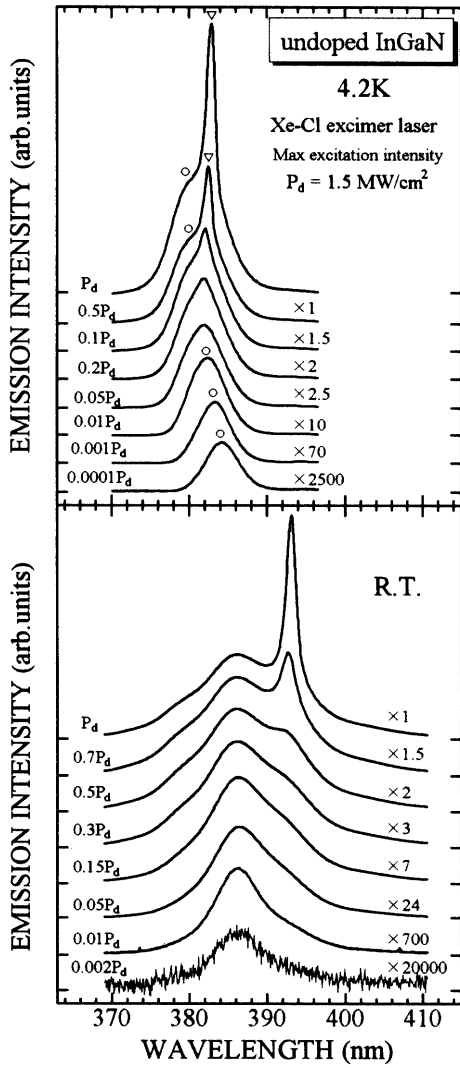


図 8. 4.2 K 及び室温における Xe-Cl エキシマレーザー励起によるアンドープ InGaN 発光スペクトルの励起パワー密度依存性

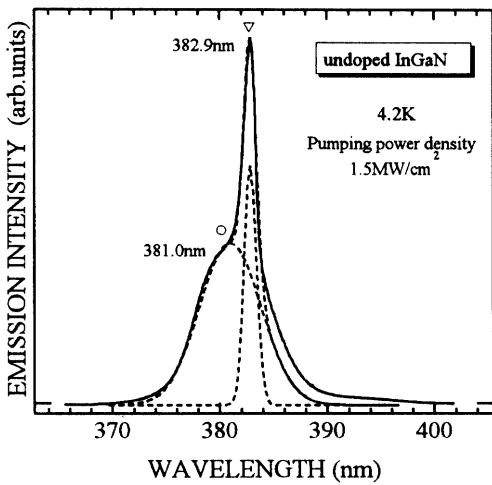


図 9. アンドープ InGaN、高密度励起時の発光スペクトルのガウス分布関数フィッティング

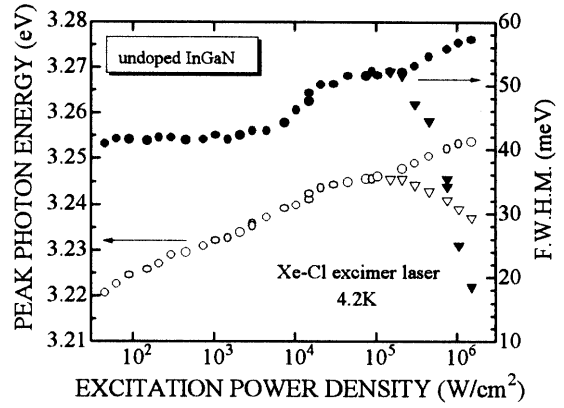


図 10. 発光ピークエネルギー及び発光半値幅の励起パワー密度依存性

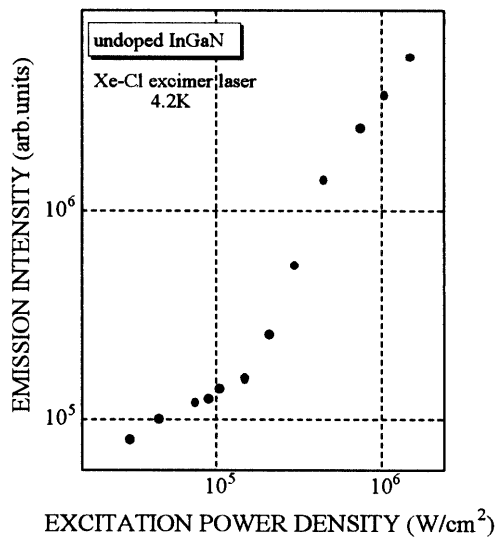


図 11. スパイク状発光線(▽)の発光強度の励起パワー密度依存性

示した。弱励起下では、発光ピーク(○)は約 384.4 nm に位置し、励起パワー密度の増大に伴って高エネルギー側へシフトしている。そして、励起パワー密度 300  $\text{kW}/\text{cm}^2$  付近になると低エネルギー側の肩(～382.5nm)からスパイク状の鋭い発光線(▽)が現れ、そのピーク位置は励起パワー増大に伴ってレッドシフトしている。これらの様子を、図 10(○,▽)にプロットした。発光ピーク(○)のシフト量は約 33 meV と大きく、バンドフィリング効果によるブルーシフトだと思われる。

次に発光半値幅の励起パワー密度依存性を図 10(●,▼)に示し、ガウス分布関数フィッティングによって分離された発光線(▽)の発光強度の励起パワー密度依存性を図 11 に示す。図より、しきい値励起パワー密度を境に、新しい発光線(▽)の半値幅の急激な尖鋭化と発光強度の非線形的な増大が見られることから、表面モードの誘導放出が起きているこ

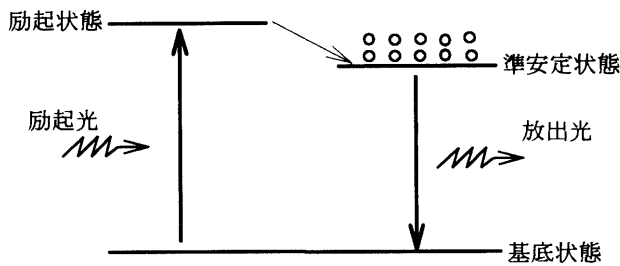


図 12. 3 準位モデルでの反転分布

とが分かる。図 10(▼)、図 11 から誘導放出の起こるしきい値励起パワー密度は約  $150 \text{ kW/cm}^2$  と見積もられた。また、室温においても同様に、主発光線の低エネルギー側から誘導放出発光を観測した。室温でのしきい値励起パワー密度は、約  $750 \text{ kW/cm}^2$  であった。さらに、Si ドープ InGaN においても、同様の誘導放出を観測し、しきい値励起パワー密度は 4.2 K で約  $100 \text{ kW/cm}^2$ 、室温で約  $230 \text{ kW/cm}^2$  であった。強励起によって生じる誘導放出は、図 8, 9 から分かるように 2 種類の発光成分のうち、低エネルギー側の成分で起こっており高エネルギー側の自然発光成分と明確に分離される。これらの結果から、弱励起下においては単一の発光帯であるが、励起パワー密度を大きくすることによって、結晶中のキャリア密度が増大し、2 種類の発光準位間、即ち、低エネルギー側の成分と高エネルギー側の成分との間に反転分布が実現し、図 12 に示すような 3 準位モデルによる誘導放出が起こっていると考えられる。

#### 4. まとめ

本報告では、高輝度青色 LED や青紫色 LD の活性層として用いられている InGaN 三元混晶半導体に対するフォトルミネッセンス測定の結果から、近紫外域発光には深い準位に局在化した励起子が関与していることを提案し、励起パワー密度依存性及び温度依存性測定により、2 種類の発光成分から構成されていることを示した。また、発光ピークエネルギー及び発光半値幅の温度依存性は、これまでに報告例のない特異な特性を示した。この特性を、組成不均一や格子欠陥などの結晶不完全性によるポテンシャル揺らぎによって生じる裾準位に局在化した、いわゆる一般的な局在励起子に起因するものであると結論づけることは難しく、等電子トラップや励起子の自己束縛といった深い準位を形成する要因を考慮する必要がある。また、低温及び室温においてアンドープ及び Si ドープ InGaN から表面モードの誘導放出発光が観測され、誘導放出の起こるしきい値励起パワー密

度は、アンドープ InGaN において、低温で約  $150 \text{ kW/cm}^2$ 、室温で約  $750 \text{ kW/cm}^2$ 、Si ドープ InGaN において、低温で約  $100 \text{ kW/cm}^2$ 、室温で約  $230 \text{ kW/cm}^2$  と比較的小さかった。これは、深い準位に局在化した励起子が関与しているために、容易に反転分布が得られたものと思われる。

**謝辞:** 本研究を行うにあたり、試料を提供して頂いた日亜化学工業㈱の中村修二氏、四宮源市氏に深く感謝致します。

#### 参考文献

- 1) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L74 (1996)
- 2) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L217 (1996)
- 3) I. Akasaki, H. Amano, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, and M. Koike, *Electron. Lett.* **32**, 1105 (1996)
- 4) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2753 (1997)
- 5) S. Nakamura, Y. Hamada, and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2021 (1991)
- 6) M. S. Brandt, N. M. Johnson, R. J. Molnar, R. Singh, and T. D. Moustakas, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2264 (1994)
- 7) Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, Sz. Fujita, and Sg. Fujita, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 981 (1997)
- 8) M. Suzuki, and T. Uenoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1420 (1996)
- 9) K. P. Korona, A. Wyszomolek, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 788 (1996)
- 10) S. Chichibu, T. Azuhata, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2822 (1997)
- 11) T. Taguchi, T. Maeda, Y. Yamada, S. Nakamura, and G. Shinomiya, *Proc. Int. Symp. on Blue LD and LEDs*, 372 (1996)
- 12) S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L16 (1993)
- 13) Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967)
- 14) W. Shan, B. D. Little, and J. J. Song, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3315 (1996)
- 15) K. P. Korona, A. Wyszomolek, K. Pakula, R. Stepnie-wski, and J. M. Baranowski, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 788 (1996)
- 16) S. Chichibu, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2822 (1997)
- 17) Y. Shinozuka, and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **46** 505 (1979), **64** 3007 (1995)

(1997. 10. 15 受理)

**PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ALLOY FILMS  
GROWN BY METALORGANIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION****Akira UCHIDA, Yoichi YAMADA, and Tsunemasa TAGUCHI**

Optical properties of undoped and Si-doped  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x = 0.08$ ) alloy layers grown by two-flow metalorganic chemical vapor deposition have been studied by means of photoluminescence spectroscopy. At low temperature, a single broad emission band was observed at about 384 nm and 386 nm from undoped and Si-doped layers, respectively. These emission bands showed an abnormal temperature dependence on both the linewidth and the peak position, and were found to consist of two emission components. The most probable recombination process is discussed on the basis of our experimental results.