

GaN 薄膜の光学特性における Si 添加効果

佐々木千治 (電気電子工学専攻)

山下龍也 (電気電子工学専攻)

山田陽一 (電気電子工学科)

田口常正 (電気電子工学科)

Effects of Si doping on optical properties of GaN epitaxial layers

Chiharu SASAKI (Department of Electrical and Electronic Engineering)

Tatsuya YAMASHITA (Department of Electrical and Electronic Engineering)

Yoichi YAMADA (Department of Electrical and Electronic Engineering)

Tsunemasa TAGUCHI (Department of Electrical and Electronic Engineering)

Optical properties of undoped and Si-doped GaN epitaxial layers grown by MOCVD have been studied by means of temperature-dependent and time-resolved photoluminescence spectroscopy. The intensity of band edge emission from Si-doped epitaxial layers was approximately one order of magnitude stronger than that from undoped epitaxial layers at 300 K. It was found that nonradiative recombination in GaN epitaxial layers was suppressed by Si-doping. The effects of Si-doping on luminescence properties of GaN epitaxial layers are discussed as a function of electron concentration.

Key Words : GaN , Si-doping , Time-resolved photoluminescence , Lifetime

1. はじめに

現在、GaN 系半導体に関しては、短波長発光デバイス材料として多くの研究が行われており、すでに InGaN 混晶を活性層に用いた青色・緑色発光ダイオードは商品化されている。さらに、次世代高密度記録光ディスクに必要な紫色半導体レーザの素子寿命は実用化レベルである 10000 時間を超えている¹⁾。また、GaN は高温・高電界においても安定であるため、発光デバイス以外の電子デバイスの分野での応用も期待されている²⁾。

しかしながら、InGaN 混晶についてはこれまで多くの研究が行われているにもかかわらず、その発光

機構については不明な点が多い。InGaN 混晶発光デバイスは、欠陥密度が約 10^{10} cm^{-2} 以上あるにもかかわらず、発光効率が高く、素子寿命も長い。これは、従来の GaAs、ZnSe 系半導体を用いた発光デバイスとは異なる。InGaN 混晶発光デバイスの高性能化(長寿命化、低消費電力化など)を図るためには、この発光機構の解明が必要である。さらに、新しい発光デバイス設計のためにもこの発光機構を理解することは重要である。

近年、InGaN 系発光デバイスにおいて、ドナー不純物である Si を添加することにより、発光効率(強度)の増大やレーザ発振のしきい値電流密度の低減などが報告されている³⁾。InGaN 混晶は光学特性に対する In の混晶効果の影響が大きく、InGaN 混晶

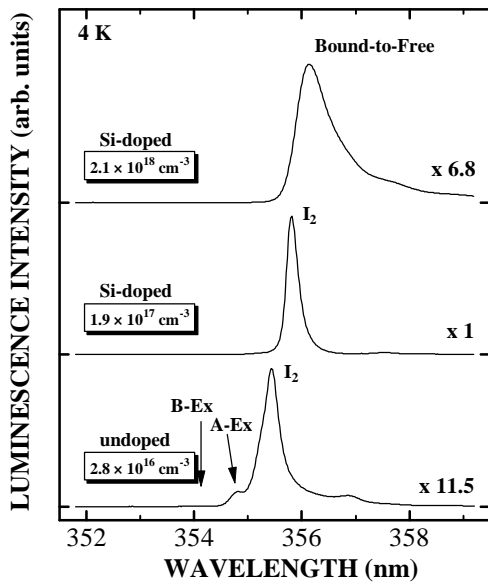


Fig. 1. Photoluminescence spectra at 4 K taken from undoped and Si-doped GaN epitaxial layers.

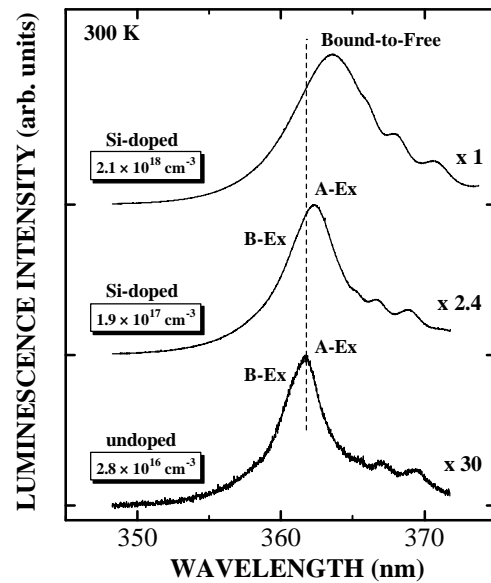


Fig. 2. Photoluminescence spectra at 300 K taken from undoped and Si-doped GaN epitaxial layers.

の光学特性における Si 添加効果を考えることを難しくしている。そこで、本研究では電子濃度の異なる無添加 GaN 薄膜および Si 添加 GaN 薄膜の光学特性の評価を行い、GaN 薄膜の光学特性における Si 添加効果について考察を行った。

2. 実験

測定には MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition) 法によりサファイア基板上に成長した無添加 GaN 薄膜 (電子濃度 $2.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) および Si 添加 GaN 薄膜 (電子濃度 $1.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $2.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) を用いた。

試料の光学特性の評価は、フォトルミネッセンス (PL: Photoluminescence) スペクトルの温度依存性測定および時間分解フォトルミネッセンス (TRPL: Time-resolved photoluminescence) の測定により行った。PL スペクトルの温度依存性測定には励起光源として、He-Cd レーザ (発振波長 325 nm) を使い、CCD を検出器とする分光器により測定を行った。測定温度は 4 K から 300 K まで変化させた。

半導体中のキャリアの寿命は ps (10^{-12} s) から ns (10^{-9} s) のオーダーであり、その再結合寿命を測定するには、この寿命よりも短いパルスレーザが必要である。そのため時間分解 PL の測定には、モードロックチタンサファイアレーザおよびその再生増幅されたフェムト秒光パルスの第 3 高調波 [発振波長 266 nm、パルス幅 200 fs (200×10^{-15} s)、繰

返し周波数 250 kHz] を用いた。発光ダイナミクスの測定には、シンクロスキャンストリークカメラを用いた。

3. 結果と考察

図 1 および図 2 に、4 K および 300 K における GaN 薄膜の PL スペクトルを示す。4 K においては、無添加 GaN 薄膜の PL スペクトルは、中性ドナー束縛励起子発光 (I_2) が強く観測され、その短波長側には、A 自由励起子発光 (A-Ex) および B 自由励起子発光 (B-Ex) が観測された。さらに、A 自由励起子の励起状態 ($n=2$) からの発光も Xe ランプを用いた反射スペクトルの測定から確認された。電子濃度が $1.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である Si 添加 GaN 薄膜の PL スペクトルは、中性ドナー束縛励起子発光のみが観測された。一方、電子濃度が $2.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である Si 添加 GaN 薄膜の PL スペクトルは、長波長側に裾を引いたブロードな発光であり、他の試料とは異なるスペクトルを示した。

図 1、図 2 より、電子濃度が増加するにしたがい、PL スペクトルのピークが長波長側にシフトしていることが分かる。この原因の一つとして、Si 添加によって電子濃度が増加し、バンドギャップが縮小したことが考えられる⁵⁾。さらに、成長した GaN 薄膜にはサファイア基板と GaN との格子定数および熱膨張係数の差に起因した大きな圧縮歪みが生じている⁶⁾。この圧縮歪みによって、バンドギャップは広がるが、この歪みが Si 添加によって緩和し、バ

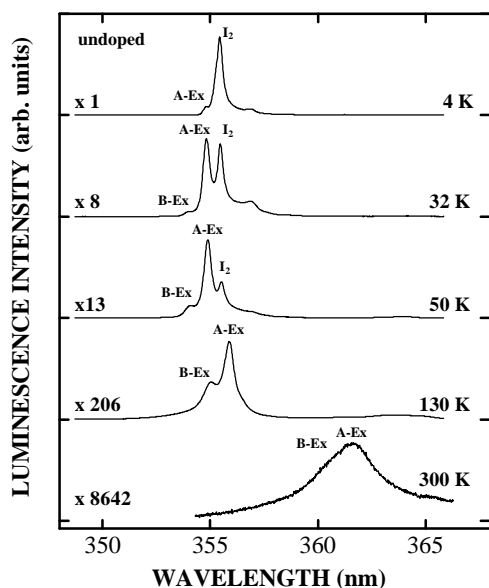


Fig. 3. Temperature dependence of photoluminescence spectra taken from an undoped GaN epitaxial layer.

ンドギャップが縮小していると考えられる。以上の効果によって、PL スペクトルのピークの長波長側へのシフトが起こっていると考えられる。

図 2 において、この電子濃度の異なる GaN 薄膜の PL スペクトルの発光強度を比較すると、電子濃度が増加するにしたがい、発光強度が大きくなっていることが分かる。この原因としては、Si 添加によって GaN 薄膜の非輻射再結合が抑制されていることが考えられる。

次に、無添加 GaN 薄膜の PL スペクトルの温度依存性測定結果を図 3 に示す。低温では、中性ドナー束縛励起子発光 (I_2) が支配的であり、その短波長側には自由励起子発光 (A-Ex、B-Ex) も観測されている。測定温度の上昇にともなって中性ドナーに束縛された励起子が、中性ドナーと励起子に解離する過程が、PL スペクトルの変化から分かる。約 32 K で、中性ドナー束縛励起子発光と A 自由励起子発光の発光強度が逆転した。約 120 K で中性ドナー束縛励起子発光は完全に温度消光し、自由励起子発光のみが観測され、300 K においても自由励起子発光が観測された。

電子濃度が $2.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である Si 添加 GaN 薄膜の PL スペクトルの温度依存性測定結果を図 4 に示す。Si 添加 GaN 薄膜の PL スペクトルは、温度上昇にともなうバンドギャップの減少に起因する発光ピークの長波長側へのシフトと発光半値全幅の増加が観測された。無添加 GaN 薄膜および Si 添加 GaN 薄膜の発光半値全幅の温度依存性を図 5 に示す。無

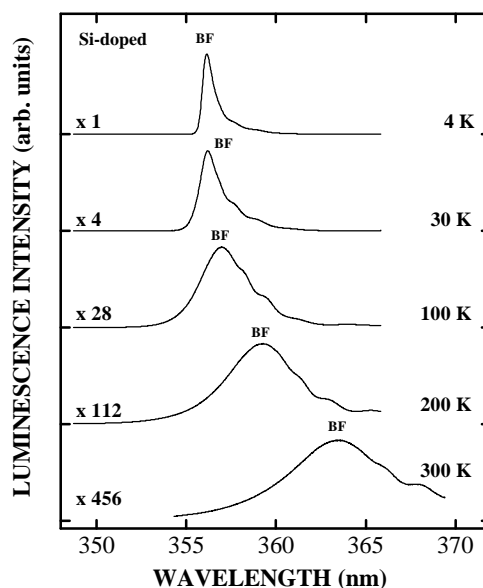


Fig. 4. Temperature dependence of photoluminescence spectra taken from a Si-doped GaN epitaxial layer.

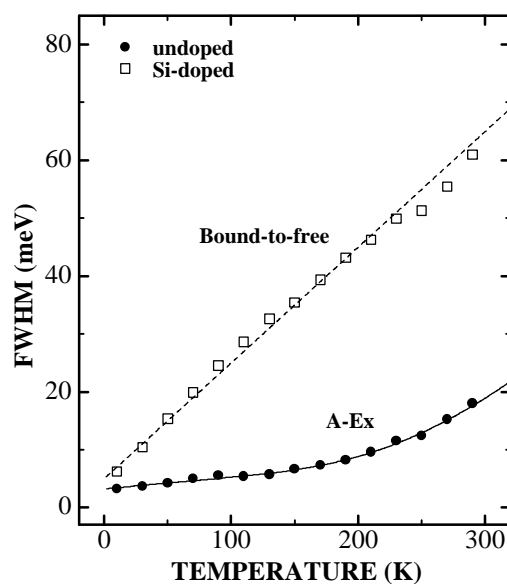


Fig. 5. Temperature dependence of full-width at half-maximum of photoluminescence spectra taken from undoped and Si-doped GaN epitaxial layers.

添加 GaN 薄膜の発光半値全幅は A 自由励起子の値を示している。図 5 において、温度上昇にともなう A 自由励起子の発光半値全幅の広がり、LO フォノン散乱に起因した広がりを示す指数関数的な増加をしている⁷⁾。一方、Si 添加 GaN 薄膜の発光半値全幅の広がり、A 自由励起子とは異なり線形に増加している。このことから、この発光は自由励起子発光とは異なる発光であることが分かる。

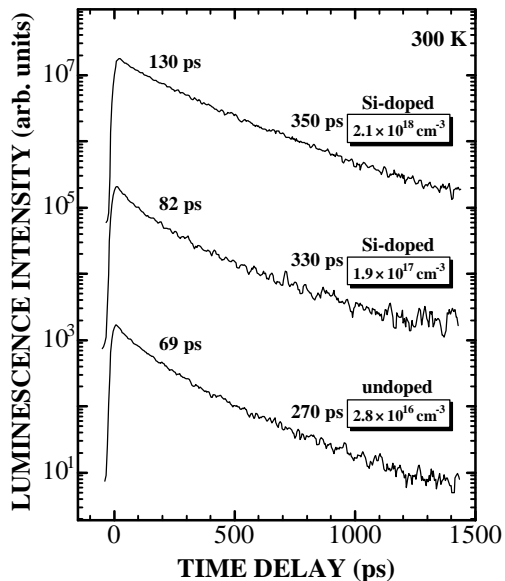


Fig. 6. Time-resolved photoluminescence spectra from GaN epitaxial layers at 300 K.

また、このSi添加GaN薄膜の電子濃度は $2.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、GaNの励起子ボア半径 (25 Å) から求められるモット転位密度 (約 $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) よりも大きいために、励起子は生成されていないと考えられる。これらのことから、この発光はSiドナー準位に束縛された電子と価電子帯の正孔との再結合である Bound-to-free 発光 (BF) であると同定される。

次に、GaN薄膜の光学特性におけるSi添加効果について、詳細な解析を行うために時間分解PLの測定を行った。図6に電子濃度の異なるGaN薄膜の300 Kにおける発光減衰特性を示す。図6から明らかのように、この発光減衰特性は単一指数関数的な減衰ではないため、2つの発光減衰成分があると仮定し、(1)式を用いて発光寿命を求めた。

$$I(t) = a \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) + b \exp\left(-\frac{t}{t_2}\right) \quad (1)$$

ここで、 a 、 b は係数、 t_1 、 t_2 はそれぞれ発光寿命の速い成分と遅い成分である。

図6より、電子濃度が増加するにしたがい、発光寿命の速い成分と遅い成分とも長くなっていることが分かる。これは、Si添加によって非輻射再結合が抑制されていることを示している。

次に、電子濃度が $2.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である無添加GaN薄膜および電子濃度が $2.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であるSi添加GaN薄膜について、時間分解PLの温度依存性測定を行った。この時間分解PLの温度依存性測定を行うことにより、輻射再結合と非輻射再結合について

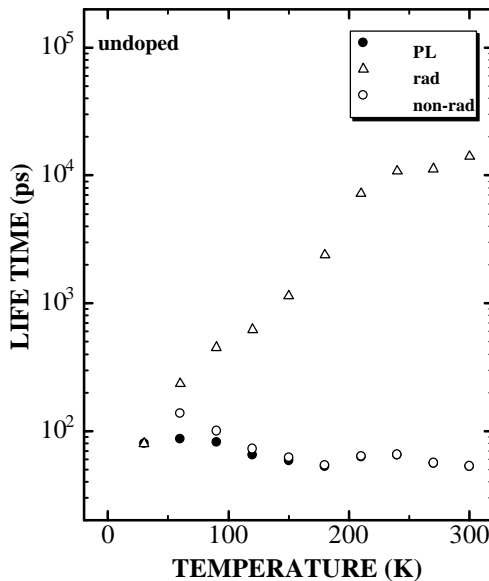


Fig. 7. Temperature dependence of radiative and nonradiative recombination lifetime in an undoped GaN epitaxial layer.

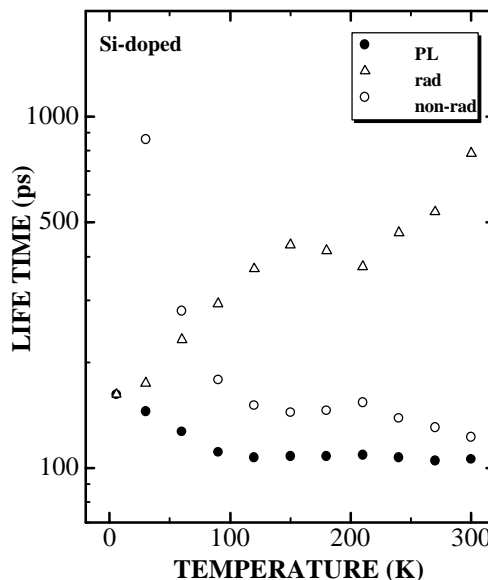


Fig. 8. Temperature dependence of radiative and nonradiative recombination lifetime in a Si-doped GaN epitaxial layer.

議論することができる^{8,9)}。実験によって求められる発光寿命 $t_{PL}(T)$ は、輻射再結合寿命と非輻射再結合寿命をそれぞれ、 $t_{rad}(T)$ 、 $t_{non-rad}(T)$ とすると、

$$\frac{1}{t_{PL}(T)} = \frac{1}{t_{rad}(T)} + \frac{1}{t_{non-rad}(T)} \quad (2)$$

となる。また、PLの量子効率 $h(T)$ は、

$$h(T) = \frac{t_{\text{non-rad}}(T)}{t_{\text{rad}}(T) + t_{\text{non-rad}}(T)} \quad (3)$$

となる。PL の量子効率、低温域で発光強度が一
定 (I_{const}) の領域を量子効率 1 と仮定し、(4)式
のように定義した。

$$h(T) = \frac{I(T)}{I_{\text{const}}} \quad (4)$$

(2)~(4)式を用い、輻射再結合寿命 $t_{\text{rad}}(T)$ と非輻射
再結合寿命 $t_{\text{non-rad}}(T)$ をそれぞれ求めた。図 7、図 8
に無添加 GaN 薄膜および Si 添加 GaN 薄膜の発光寿
命、輻射再結合寿命、非輻射再結合寿命の温度依存
性測定結果を示す。無添加 GaN 薄膜および Si 添加
GaN 薄膜とも温度に対する発光寿命の大きな変化
は見られない。無添加 GaN 薄膜においては、温度
上昇とともに輻射再結合寿命は長くなり、非輻射再
結合寿命が短くなっていることが分かる。300 K で
は非輻射再結合寿命は発光寿命とほぼ一致し、非輻
射再結合が支配的であることが分かる。Si 添加 GaN
薄膜においても、温度上昇とともに輻射再結合寿命
は長くなっている。しかし、300 K における輻射再
結合寿命は、無添加 GaN 薄膜では 10 ns 程度であ
ったのに対し、Si 添加 GaN 薄膜では 1 ns 以下となり、
輻射再結合寿命が Si 添加により速くなっているこ
とが分かる。また、Si 添加 GaN 薄膜の非輻射再結
合寿命は、温度上昇とともに短くなる。しかし、非
輻射再結合寿命は 300 K における発光寿命よりも大
きく、無添加 GaN 薄膜との比較から非輻射再結合
が抑制されていることが分かる。さらに、300 K に
おける無添加 GaN 薄膜および Si 添加 GaN 薄膜の内
部量子効率は、それぞれ 1 %、13 % となり、Si 添
加によって、PL の量子効率が 1 桁増加しているこ
とが分かる。

4. まとめ

電子濃度の異なる無添加 GaN 薄膜および Si 添加
GaN 薄膜について、PL スペクトルの温度依存性測
定および時間分解 PL の測定を行った。GaN 薄膜に
Si を添加することによって、GaN 薄膜のバンドギャ
ップが変化することが PL スペクトルの温度依存性
測定により分かった。また、Si 添加 GaN 薄膜は無
添加 GaN 薄膜と比較して発光強度 (効率) が約 1

桁増大し、発光寿命が長くなっていることが分か
った。この発光強度の増加は、Si 添加によって GaN
薄膜の非輻射再結合が抑制されたためであること
が時間分解 PL の温度依存性測定により示された。
このことは、Si 添加により GaN 薄膜中にドナー準
位が形成され、その準位を介して効率的に電子と正
孔が再結合するため、非輻射再結合へキャリアの捕
獲が抑制されたためと考えられる。

謝辞

本研究は、MITI/NEDO/JRCM 高効率電光変換化
合物半導体開発(通称"21 世紀のあかり")プロジェク
トの援助を受けて行われたものである。本研究に用
いた試料をご提供いただいた三菱電線工業の只友
一行氏、岡川広明氏、湖東雅弘氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, T. Matsushita,
H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M.
Sano, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **38**,
L226 (1999).
- 2) 中村修二, 応用物理 **68**, 793 (1999).
- 3) 吉田清輝, 応用物理 **68**, 787 (1999).
- 4) Y. Yamada, T. Taguchi, F. Sasaki, S. Kobayashi, and
T. Tani, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 611 (1998).
- 5) I. H. Lee, J. J. Lee, P. Kung, F. J. Sanchez, and M.
Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 102 (1999).
- 6) A. A. Yamaguchi, K. Kobayashi, A. Sakai, Y.
Mochizuki, H. Sunakawa, and A. Usui, 2nd Intern.
Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes,
Chiba, Japan, 692 (1998).
- 7) J. Lee, E. S. Koteles, and M. O. Vassell, *Phys. Rev. B*
33, 5512 (1986).
- 8) 川上養一, 成川幸男, 澤田憲, 西条慎, 藤田静雄,
藤田茂夫, 中村修二, 電子情報通信学会論文誌
C- **81**, 78 (1998).
- 9) Y. Narukawa, Y. Kawakami, Sg. Fujita, and S.
Nakamura, *Phys. Rev. B* **59**, 10283 (1999).

(平成 11 年 11 月 30 日受理)