

In_xGa_{1-x}N/GaN 多重量子井戸構造における ストークスシフトの温度依存性

佐々木千治 (物質工学専攻) 岩田政樹 (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)
渡辺智 (アジレント研究所) M. S. Minsky (アジレント研究所)
竹内哲也 (アジレント研究所) 山田範秀 (アジレント研究所)

Temperature dependence of Stokes shift in In_xGa_{1-x}N/GaN multiple quantum wells

Chiharu SASAKI (Department of Materials Science and Engineering)
Masaki IWATA (Department of Electrical and Electronic Engineering)
Yoichi YAMADA (Department of Electrical and Electronic Engineering)
Tsunemasa TAGUCHI (Department of Electrical and Electronic Engineering)
Satoshi Watanabe (Agilent Laboratories)
Milan S. Minsky (Agilent Laboratories)
Tetsuya TAKEUCHI (Agilent Laboratories)
Norihide YAMADA (Agilent Laboratories)

Luminescence properties of In_xGa_{1-x}N/GaN multiple quantum wells (MQWs) have been studied by means of photoluminescence excitation (PLE) spectroscopy. The clear peak due to the absorption of In_xGa_{1-x}N quantum wells was observed in the PLE spectrum of the MQW sample with $x < 0.01$ at 4 K, and the Stokes shift was estimated to be 63 meV. It was found that the Stokes shift was independent of temperature up to 300 K. This result suggests that the large Stokes shift cannot be explained only by the effect of carrier localization due to compositional fluctuation.

Key Words : In_xGa_{1-x}N/GaN multiple quantum wells , photoluminescence excitation,
Stokes shift, compositional fluctuation, localization,

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 In_xGa_{1-x}N 混晶を活性層に用いた青色・緑色発光ダイオード(LED: light emitting diode)および紫色半導体レーザ(LD: Laser diode)は製品化されている^{1,2)}。また、白色 LED も製品化されており、照明への応用の研究もはじまっている。

しかしながら、In_xGa_{1-x}N 混晶についてはその発光機構については不明な点が多く、様々な議論がされている³⁻⁶⁾。In_xGa_{1-x}N 混晶発光デバイスは、その結

晶中に欠陥密度が $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ あるにもかかわらず、発光効率が高く、素子寿命も長い。この発光特性を理解することで、デバイスの高品質化や新しいデバイスの開発につながると期待されている。

本研究では、量子井戸活性層の In 組成 x の異なる一連の In_xGa_{1-x}N/GaN 多重量子井戸構造を用いて、励起スペクトルの測定を行った。その結果として、 $x < 0.01$ である In_xGa_{1-x}N/GaN 多重量子井戸構造の 4 K の励起スペクトルにおいて、In_xGa_{1-x}N 量子井戸活性層からの明瞭な吸収ピークが観測された。吸収と発光のエネルギー差で定義されるストークスシフト(Stokes shift)は、63 meV と見積もられた。この明瞭な吸収ピークが観測された $x < 0.01$ である

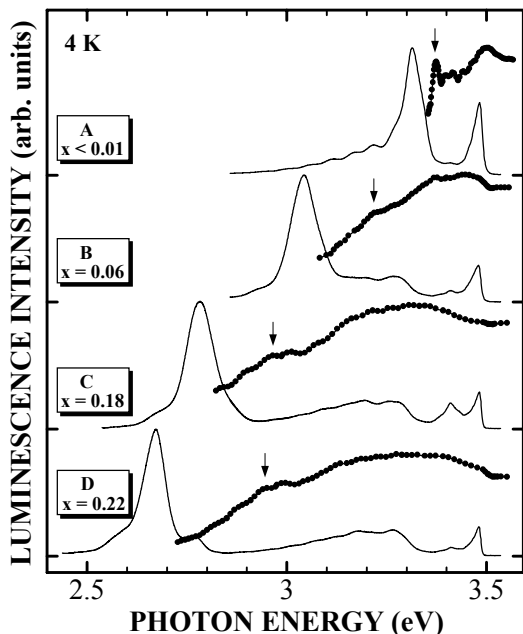


Figure 1. PL and PLE spectra at 4 K taken from $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQW samples with (A) $x < 0.01$, (B) $x = 0.06$, (C) $x = 0.18$, and (D) $x = 0.22$.

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸構造について、励起スペクトルの温度依存性の測定を行い、ストークスシフトの温度依存性について考察を行った。

2. 実験

測定には MOVPE (metalorganic vapor phase epitaxy) 法によりサファイア基板上に作製された $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸構造を用いた。量子井戸活性層の In 組成 x は、(A) $x < 0.01$, (B) $x = 0.06$, (C) $x = 0.18$, (D) $x = 0.22$ である。

発光スペクトル (PL: photoluminescence) および励起スペクトル (PLE: photoluminescence excitation) の測定には、Xe-Cl エキシマレーザ (発振波長 308 nm, パルス幅 20 ns, 繰り返し周波数 100 Hz) 励起の色素レーザを用いた。発光スペクトルは、分光器を用いて測定を行った。

時間分解発光分光の測定には、モードロック Ti : Al_2O_3 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, 繰り返し周波数 250 kHz) を用い、発光ダイナミクスはストリークカメラで測定を行った。

3. 結果と考察

図 1 に 4 K における量子井戸活性層の In 組成 x の異なる一連の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸構造の

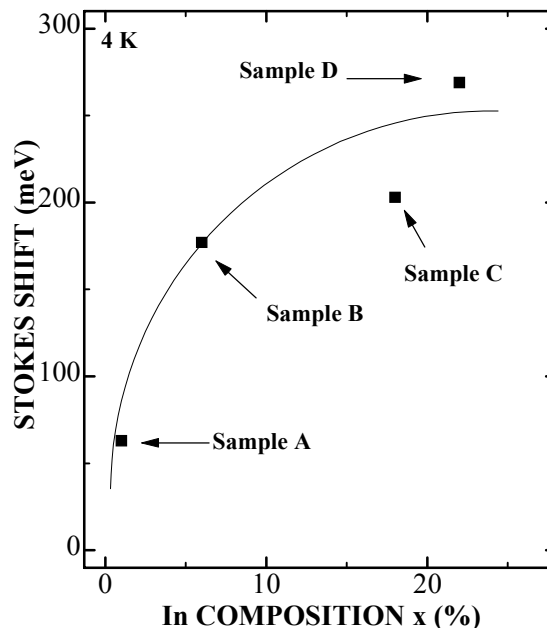


Figure 2. In composition dependence of Stokes shift at 4 K.

発光スペクトルとその発光ピーク位置を検出位置とした励起スペクトルを示す。まず、量子井戸活性層の In 組成 x の増加に伴い、発光スペクトルは低エネルギー側にシフトしていることが分かる。それぞれの試料の発光ピークエネルギー位置は、3.312 eV ($x < 0.01$), 3.043 eV ($x = 0.06$), 2.784 eV ($x = 0.18$), 2.672 eV ($x = 0.22$) である。また、約 3.480 eV に観測される発光は GaN クラッド層からの発光である。

図から明らかなように、In 組成 x が $x < 0.01$ である $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸構造励起スペクトルにおいて、量子井戸活性層からの吸収ピークが明瞭に観測されている。その吸収ピーク位置は 3.375 eV であり、吸収と発光のエネルギー差で定義されるストークスシフトは 63 meV となった。この値はこれまでに報告されている $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶のストークスシフトの値に近い。しかし、これまでに報告されている $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶の励起スペクトルは、低エネルギー側に裾を引いたブロードなスペクトルであるのに対し、今回測定された励起スペクトルでは $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 量子井戸活性層の吸収ピークが明瞭に観測されている。従って、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶の吸収端を正確に見積もることができる。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 多重量子井戸構造において、このような明瞭な吸収ピークが観測された報告はなく、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶の発光特性を議論する上で、非常に重要な結果である。

この吸収構造は In 組成 x の増加に伴って、ブロードとなり明瞭なピークは観測されなくなる。そのため、図 1 において矢印 (↓) で示した点を吸収位置と仮定して各試料におけるストークスシフトの値

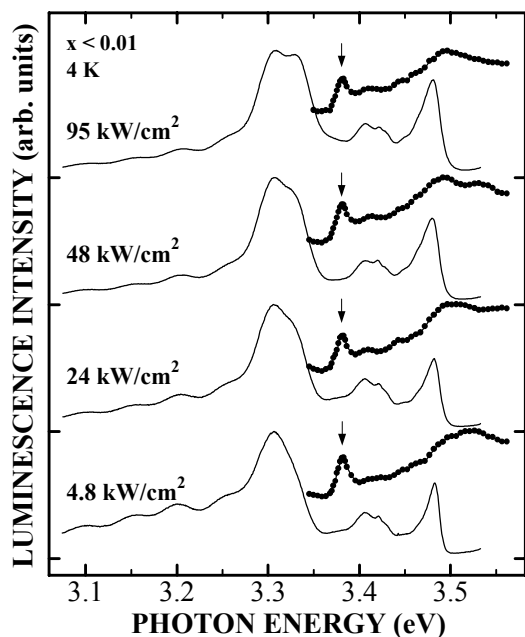


Figure 3. Excitation-power-density dependence of PL and PLE spectra at 4 K taken from an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQW sample with $x < 0.01$.

を見積もった。図2に、4 Kにおけるストークスシフトの In 組成依存性を示す。図から明らかなように、 In 組成 x の増加に伴い、ストークスシフトの値が大きくなっていることが分かる。このことは、 In 組成 x の増加によって、 In 組成揺らぎが大きくなったためと考えられる。また、 In 組成の小さい領域(0 ~ 10 %)では、ストークスシフトは急激な増大を示した。このことは、 In による混晶の効果が発光特性に大きな影響を与えていることを示していると考えられる。

次に、明瞭な吸収構造が観測された $x < 0.01$ である $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸構造について詳しく考察を行った。図3に4 Kにおける発光スペクトルと励起スペクトルの励起パワー密度依存性を示す。励起パワー密度は、4.8 ~ 95 kW/cm^2 まで変化させた。図から明らかなように、励起パワー密度を増加させても、発光スペクトルおよび励起スペクトルのピーク位置はほとんど変化していないことが分かる。このことは、この試料においてはピエゾ電界の影響がほとんどないことを示している。これは、 GaN 障壁層にドナー不純物である Si が添加ため、ピエゾ電界がスクリーニングされているためであると考えられる。

$x < 0.01$ である $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸構造のストークスシフトの温度依存性について調べるために、発光スペクトルおよび励起スペクトルの温度依存性の測定を行った。図4に発光スペクトルお

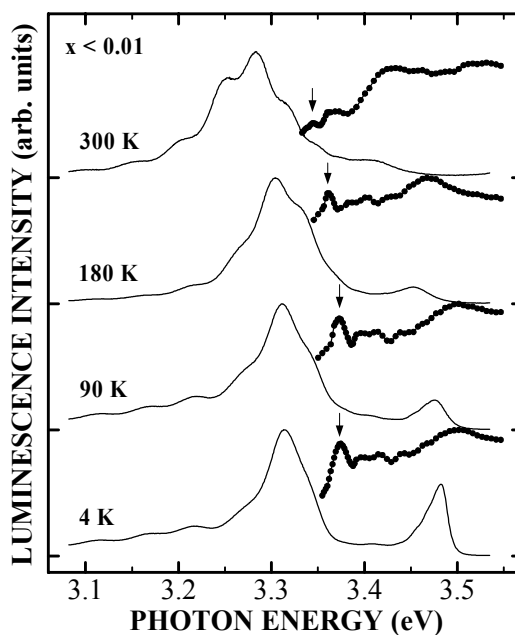


Figure 4. Temperature dependence of PL and PLE spectra taken from an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQW sample with $x < 0.01$ at 4, 90, 180, and 300 K

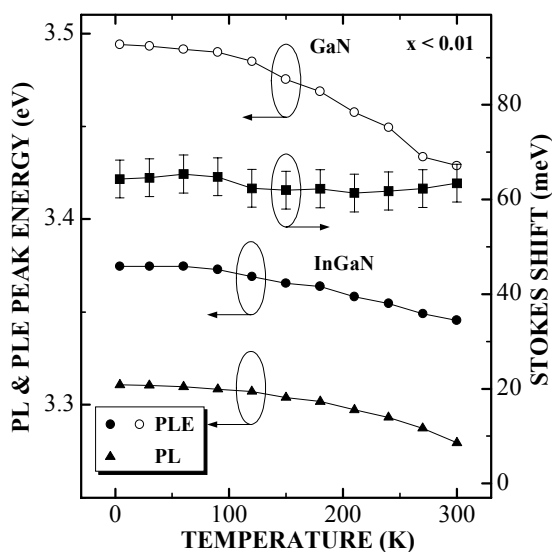


Figure 5. PL and PLE peak photon energies, and Stokes shift of an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQW sample with $x < 0.01$ as a function of temperature.

よび励起スペクトルの温度依存性を示す。低温領域では、量子井戸活性層からの明瞭なピークが観測されていることが分かる。温度上昇に伴って、発光スペクトルおよび励起スペクトルのピーク位置は、ブロードになり、低エネルギー側へシフトした。さらに、300 Kにおいても、吸収ピークが観測され、ストークスシフトは約 62 meV と見積もられた。このことは、300 Kにおいてもキャリアは強く局在して

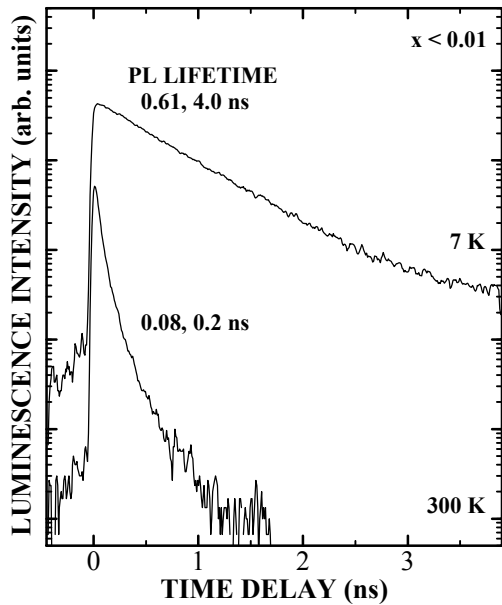


Figure 6. Time-resolved luminescence in an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQW sample with $x < 0.01$ at 7 and 300 K.

いることを示していると考えられる。

図 6 に発光スペクトルおよび励起スペクトルのピーク位置とストークスシフトの温度依存性を示す。図中には、励起スペクトルにおいて観測された GaN の吸収ピークも示してある。まず、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の吸収ピークと GaN の吸収ピークを比較すると、温度に対する変化は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の方が大きいことが分かる。GaN の吸収ピークの温度依存性は、GaN のバンドギャップの温度による変化と一致することが分かった。発光スペクトルの $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ のピーク位置は、励起スペクトルにおいて観測された吸収ピーク位置と同様の温度依存性を示した。その結果として、吸収と発光のエネルギー差で定義されるストークスシフトは、温度に依存せずほぼ一定であった。

この大きなストークスシフトの起源が、In 組成不均一広がりに局在したキャリアまたは励起子であるとすると、温度上昇に伴ってこのストークスシフトの値は小さくなるはずである。しかしながら、本研究によって得られた結果は、ストークスシフトは温度依存性がないというものであり、このことは、前述した理論では $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸構造の発光機構を説明できないことを示している。そのため、その他の局在過程があるものと考えられる。

キャリアの局在化について調べるために、時間分解発光分光の温度依存性の測定を行った。この結果から、発光寿命の発光エネルギー依存性を調べることによって、キャリアの局在化について議論することができる⁷⁾。図 6 に $x < 0.01$ である $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$

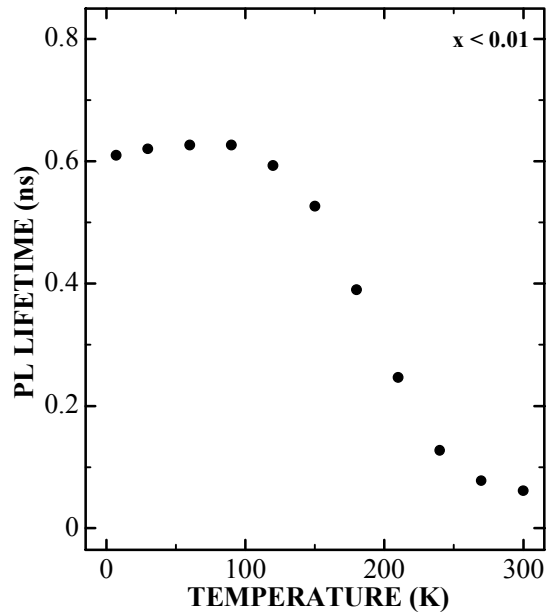


Figure 7. Temperature dependence of PL lifetime in an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQW sample with $x < 0.01$.

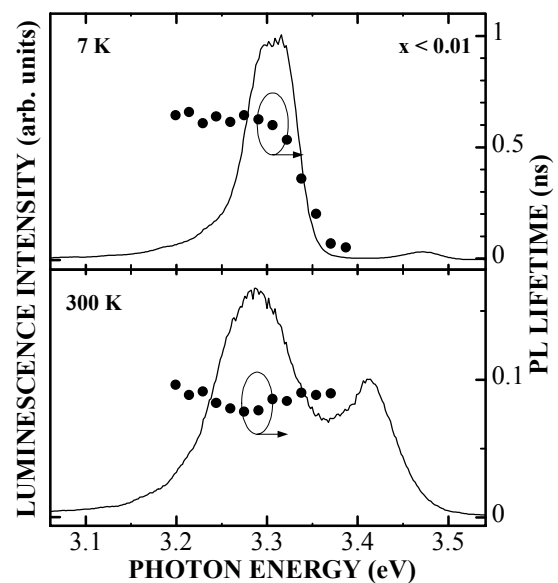


Figure 8. Emission photon energy dependence of PL lifetime in an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQW sample with $x < 0.01$ at

多重量子井戸構造の 7 K および 300 K における発光ピーク位置における発光減衰特性を示す。図から明らかのように、7 K および 300 K の発光減衰特性はどちらも単一指数関数的減衰ではないため、2つの発光減衰成分があると仮定して、(1)式を用いてフィッティングを行った。

$$I(T) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_1(T)}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_2(T)}\right) \quad (1)$$

τ_1, τ_2 : 発光寿命, A, B : 定数

7 Kにおいて、発光寿命は速い成分と遅い成分がそれぞれ、0.61, 4.0 nsであった。一方 300 Kにおいては、それぞれの成分は 0.08, 0.2 ns となり、7 K と比較して発光寿命は非常に短くなることが分かった。図 7 に $x < 0.01$ である $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸構造の発光ピーク位置における発光寿命の温度依存性を示す。低温領域では、発光寿命はほとんど変化せず、一定であったのに対し、120 K 以降の温度領域では急激に発光寿命が減少している。このような傾向は、発光強度の温度依存性にも現れている。これらのことは、励起されたキャリアが非輻射再結合中心に捕獲される割合が増え、非輻射再結合が支配的となっていることを示している。

図 8 に 7 K および 300 K における発光寿命の発光エネルギー依存性を示す。7 K においては、高エネルギー側では発光寿命が速く、低エネルギー側に行くに従い、発光寿命が長くなり飽和するという結果が得られた。このことは、7 K においてキャリアが局在しており、高エネルギー側から低エネルギー側への遷移が起こっていることを示しており、キャリアの局在化を表しているものと考えられる。一方、300 K において発光寿命は発光エネルギーに依存せず、ほぼ一定になった。このことは、300 K においては、キャリアは熱エネルギーによって、非局在化していることを示している。しかし、300 K におけるストークスシフトは 62 meV となっており、この大きなストークスシフトはキャリアの局在化では説明できないことが分かった。

GaN 系半導体は、電子-フォノン相互作用が強いことが知られている⁸⁾。GaN および InN の LO フォノンの結合エネルギーは、それぞれ、92 meV、86 meV であり、III-V 族化合物半導体である GaAs の 35 meV と比べても非常に大きな結合エネルギーを有している。また、フォノンとの相互作用の大きさを示すフリーリッチ結合定数も大きい。そのため、励起された電子は、フォノンの影響を強く受ける。その結果として、発光特性にフォノンが大きく関わっていると考えられる。このことは、ストークスシフトに温度依存性がないことから示唆される。

4. おわりに

量子井戸活性層の In 組成 x の異なる一連の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸構造について、励起スペクトルの測定を行った。4 K における励起スペクトルの測定結果から、In 組成 x の増加に伴い、ストークスシフトが増大することが分かった。これは、In 組成揺らぎが大きくなったことに起因している

ことが分かった。 $x < 0.01$ である $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸構造の励起スペクトルにおいて、量子井戸活性層からの明瞭な吸収ピークが観測された。この試料において、励起スペクトルの温度依存性を行ったところ、ストークスシフトは温度に対して変化せず一定であるということが分かった。このストークスシフトの温度依存性の結果は、In 組成不均一広がりに局在したキャリアでは説明できず、電子-フォノンの相互作用が関与していることが示唆された。

謝辞

本研究は、METI/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。

参考文献

- 1) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, L1332 (1995).
- 2) 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.* 38, L226 (1999).
- 3) H. Kudo, H. Ishibashi, R. Zheng, Y. Yamada, and T. Taguchi, *Phys. Status Solidi. (b)* 216, 163 (1999).
- 4) Y. Narukawa, Y. Kawakami, Sg. Fujita, and S. Nakamura, *Phys. Rev. B* 59, 10283 (1999).
- 5) Y. H. Cho, G. H. Gainer, A. J. Fischer, J. J. Song, S. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1370 (1998).
- 6) R. W. Martin, P. G. Middleton, K. P. O'Donnell, and W. Van der Stricht, *Appl. Phys. Lett.* 74, 263 (1999).
- 7) S. Watanabe, M. S. Minsky, N. Yamada, T. Takeuchi, R. Schneider, C. Sasaki, M. Iwata, Y. Yamada, and T. Taguchi, *Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors, Nagoya (Japan), IPAP Conf. Series 1*, 532 (2000).
- 8) R. Zheng, T. Taguchi, and M. Matsuura, *J. Appl. Phys.* 87, 2526 (2000).

(平成 13 年 8 月 31 日受理)