

AlGa_xN 混晶半導体における局在励起子分子

中村恒三 (電気電子工学専攻) 室谷英彰 (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)

Localized biexcitons in AlGa_xN ternary alloy semiconductors

Kohzo NAKAMURA	(Department of Electrical and Electronic Engineering)
Hideaki MUROTANI	(Department of Electrical and Electronic Engineering)
Yoichi YAMADA	(Department of Electrical and Electronic Engineering)
Tsunemasa TAGUCHI	(Department of Electrical and Electronic Engineering)

Excitonic optical properties of Ga-rich Al_xGa_{1-x}N ternary alloy epitaxial layers with aluminum compositions of $x = 0.019, 0.038, 0.057, 0.077,$ and 0.092 have been studied by means of photoluminescence (PL), time-resolved PL, and PL excitation spectroscopy. The luminescence line due to radiative recombination of biexcitons was clearly observed for all of five samples. On the basis of two-photon absorption of biexcitons, a Stokes shift of biexcitons and binding energy of biexcitons were determined quantitatively as a function of aluminum composition. The biexciton localization due to alloy disorder resulted in a strong enhancement of the biexciton binding energy.

Key Words: exciton, biexciton, localization, biexciton binding energy, Stokes shift, delocalization

1. はじめに

Ⅲ族窒化物半導体(InN, GaN, AlN)及びその混晶半導体は、バンドギャップエネルギーが $0.7^{1)}$ ~ 6.2 eV であることから深紫外~可視光域で動作する発光デバイスへの応用が期待されている。既に、GaN を初め In_xGa_{1-x}N 混晶半導体を用いた半導体レーザーが実用化されている。

本研究対象である Al_xGa_{1-x}N 混晶半導体は、紫外~深紫外の波長領域をカバーしていることから紫外発光デバイスへの応用が可能である。特に Al_xGa_{1-x}N 混晶半導体のようなワイドギャップ半導体における励起子は、大きな励起子結合エネルギーや振動子強度を持つことから高速かつ高効率な非線形光学応答を示す励起子デバイスへの応用が期待できる。

さらに、高密度励起に伴う励起子分子の発光は本来的に反転分布の状態にあり、その発光過程には巨大振動子効果が働くため遷移確率は励起子

よりも桁違いに大きい。これらの励起子効果はデバイス動作電流密度の低減化につながり、デバイスの室温安定動作、及び長寿命化に寄与することが期待できる。

しかし、実際のデバイスに励起子効果を応用するためには室温において励起子や励起子分子の安定した存在が不可欠となる。また、Al_xGa_{1-x}N 混晶半導体には混晶組成不均一によるポテンシャルの揺らぎが存在するため、励起子及び励起子分子は局在化の影響を受けることが考えられる。そのため、この局在化が励起子及び励起子分子の発光に及ぼす影響を解明する必要がある。

本研究では、Al 組成比の異なる一連の Al_xGa_{1-x}N 混晶薄膜を用いてフォトルミネッセンス(PL)測定、時間分解分光測定、及び選択励起分光(PLE)測定を行い、局在励起子分子の発光特性について考察を行った。

2. 実験方法

本研究で用いた $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜は、MOCVD(metalorganic vapor phase epitaxy)法によりサファイア基板の上に GaN バッファ層(1 μm)を成長させた後、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜(1 μm)を成長させたものである。Al 組成比は 1.9 %, 3.8 %, 5.7 %, 7.7 %, 及び 9.2 % である。

発光スペクトルの測定には Xe-Cl エキシマレーザ(発振波長 308 nm, パルス幅 2.5 ns, 繰り返し周波数 100 Hz)を用い、励起スペクトルの測定には Xe-Cl レーザ励起の色素レーザを用いた。

時間分解分光測定にはモードロック Ti:Al₂O₃ レーザ及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 267 nm, パルス幅 200 fs, 繰り返し周波数 250 kHz)を用いた。

3. 結果と考察

図 1 に $\text{Al}_{0.038}\text{Ga}_{0.962}\text{N}$ 混晶薄膜の 5 K における PL スペクトルの励起パワー密度依存性を示す。励起光源には Xe-Cl レーザを用いた。図 1 中のスペクトルは全て発光線(X)のピーク強度で規格化している。励起エネルギー密度が 0.011 kW/cm² において、PL スペクトルは励起子発光(X)が支配的であった。しかし、励起エネルギー密度の増大に伴い励起子発光線 X の低エネルギー側から新たな発光線(XX)が観測され、11 kW/cm² では XX 発光線が支配的になった。このとき、発光線 X の発光強度(I_X)は励起パワー密度(I_{ex})に対して $I_X \propto I_{\text{ex}}^{1.04}$ とほぼ線形に増大しているのに対し、発光線 XX の発光強度は励起パワー密度に対して $I_{\text{XX}} \propto I_{\text{ex}}^{1.35}$ となり、非線形に増大していることがわかった。この発光線 XX は他の Al 組成比を有する試料においても観測された。

図 2 に $\text{Al}_{0.038}\text{Ga}_{0.962}\text{N}$ 混晶薄膜の 8 K における時間分解 PL スペクトルを示す。図中のスペクトルは、励起パルス入射後 50 ps から 500 ps までを 50 ps の時間間隔で切り出したものである。図 2 より、発光線 XX は励起してから約 50 ps 後に発光強度が最大になり、発光線 X よりも早く減衰していることがわかる。このとき発光線 X 及び XX は時間経過に伴い単一指数関数的に減少しており、発光線 X 及び XX の発光寿命はそれぞれ 190 ps, 145 ps であった。

これらの非線形的及び動的振る舞いから、発光線 XX は励起子分子の発光であると考えられる²⁾。

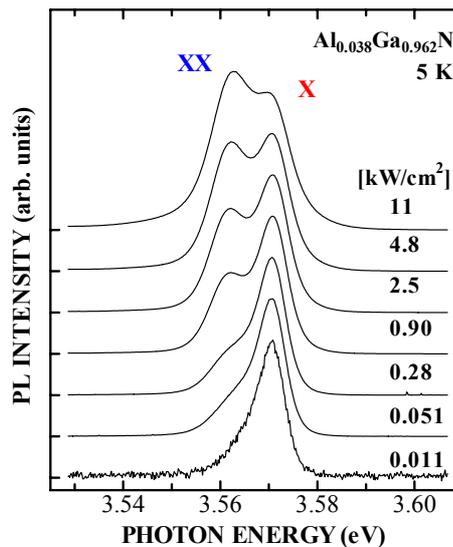


Figure 1. Excitonic PL spectra at 5 K taken from an $\text{Al}_{0.038}\text{Ga}_{0.962}\text{N}$ epitaxial layer.

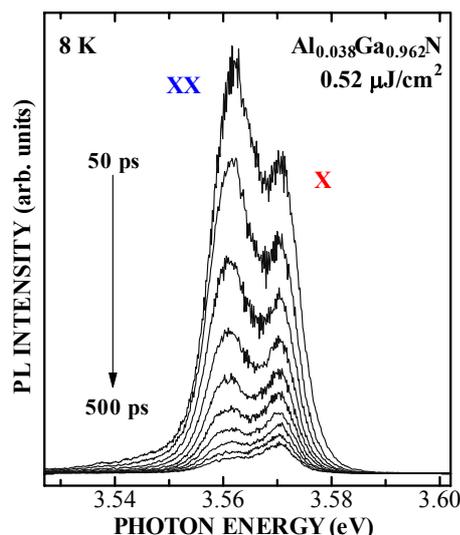


Figure 2. Time-resolved PL spectra at 8 K taken from an $\text{Al}_{0.038}\text{Ga}_{0.962}\text{N}$ epitaxial layer.

しかし、励起子分子の発光には 2 つの励起子が関与するので原理的には $I_{\text{XX}} \propto I_X^{2.0}$ となるが、 $\text{Al}_{0.038}\text{Ga}_{0.962}\text{N}$ 混晶薄膜において励起子分子の発光強度 I_{XX} は励起子の発光強度 I_X に対して $I_{\text{XX}} \propto I_X^{1.3}$ となり、励起子分子の密度が励起子の密度の 2 乗では変化していなかった。これは、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜が直接遷移半導体であるために励起子及び励起子分子の再結合時間が短いこと³⁾、あるいは励起子分子の発光寿命が励起子よりも短いために、励起子の密度の増加に伴う励起子分子の密度の増加が少ないことが挙げられる。

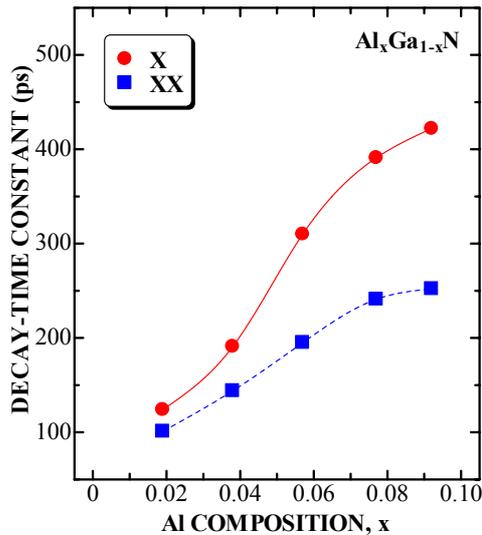


Figure 3. PL decay-time constants of the X and XX line (circles and squares, respectively) as a function of Al composition.

図 3 に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜における励起子(●)及び励起子分子(■)の発光寿命の Al 組成比依存性を示す。図 3 より、各 Al 組成比において励起子分子の発光寿命は励起子の発光寿命よりも短いことがわかる。Al 組成比が 1.9% のとき、励起子及び励起子分子の発光寿命はそれぞれ 120 ps, 100 ps であった。Al 組成比の増大に伴い発光寿命は増大し、Al 組成比が 9.2% のとき励起子及び励起子分子の発光寿命はそれぞれ 420 ps, 250 ps となった。これらの励起子及び励起子分子の発光寿命の増大には、Al 組成比の増大に伴う混晶組成不均一により励起子及び励起子分子の局在化の影響が増大していることが起因している。実際弱励起下において Al 組成比の増大に伴い励起子発光の半値全幅が 4.6 meV ($x = 0.019$)から 14.6 meV ($x = 0.092$)まで増大していることから、混晶組成の不均一広がりの影響は増大していることがうかがえる。

図 4 は $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜における励起子と励起子分子のエネルギー間隔 ΔE の Al 組成比依存性を示している。挿入図は $\text{Al}_{0.038}\text{Ga}_{0.962}\text{N}$ 混晶薄膜においてガウシアン分布関数を用いたスペクトルフィッティングの結果を示している。このスペクトルフィッティングの結果に基づき、Al 組成比が 1.9% における ΔE の値は 7.2 meV と見積もられた。Al 組成比の増大に伴い ΔE の値は増大し、Al 組成比が 9.2% における ΔE の値は 13.1 meV と見積もられた。この結果には、Al 組成比の増大

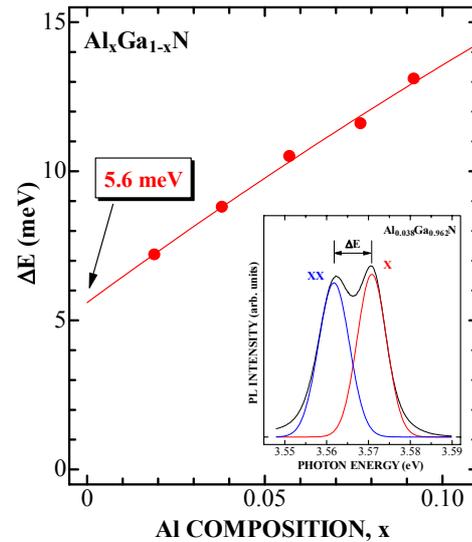


Figure 4. Energy separation, ΔE , between the X and XX line as a function of Al composition. The inset shows the spectral fitting of both the X and XX line for the $\text{Al}_{0.038}\text{Ga}_{0.962}\text{N}$ epitaxial layer.

に伴い $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜における励起子分子の結合エネルギーが増大していることが起因していると考えられる。また、図 4 の実線は得られたデータを最小 2 乗近似した結果である。この実線より、Al 組成比が 0% (= GaN) における ΔE の値は 5.6 meV と見積もられた。この値は GaN の励起子分子の結合エネルギーとほぼ一致している⁴⁻⁵⁾。

図 4 で求めた励起子と励起子分子のエネルギー間隔 ΔE は、励起子及び励起子分子が局在化の影響を受けていない場合、励起子分子の結合エネルギーに相当する。しかし、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜における励起子及び励起子分子は混晶組成不均一によって局在化の影響を受けていることが考えられる。このとき、励起子と励起子分子の局在の度合いが同程度であれば、 ΔE は励起子分子の結合エネルギーに相当すると考えられる。ところが、励起子分子は励起子 2 つが結合した状態であるから励起子分子の方が励起子よりも空間的な広がりが大きく、励起子分子の局在の度合いは小さくなることが考えられる。したがって、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜における ΔE は励起子と励起子分子の局在の度合いが異なることから励起子分子の結合エネルギーとは一致せず、励起子分子の結合エネルギーよりも小さくなることが予想される。そこで、正確な励起子分子の結合エネルギー及び励起子、励起子分子の局在の度合いを求めするため励起スペクトルの測定を行った。

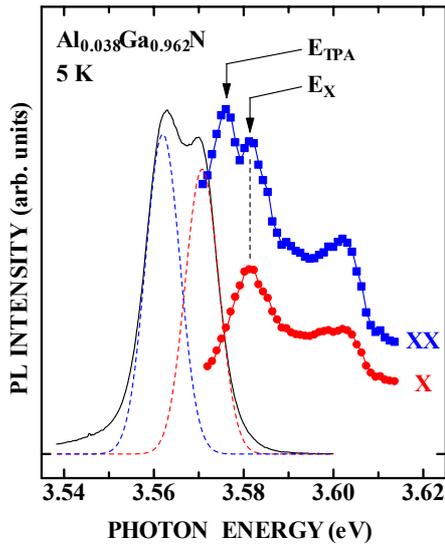


Figure 5. PLE spectra of excitons and biexcitons (circles and squares, respectively) at 5 K taken from an $\text{Al}_{0.038}\text{Ga}_{0.962}\text{N}$ epitaxial layer.

図5に $\text{Al}_{0.038}\text{Ga}_{0.962}\text{N}$ 混晶薄膜の 5 K における PL スペクトル(実線)と励起子(●)及び励起子分子(■)の励起スペクトルを示す。PL スペクトルは励起光の光子エネルギーが 3.6137 eV のときに観測されたものである。また、PL スペクトル内の破線はガウシアン分布関数を用いてスペクトルフィッティングした結果を示している。

まず、励起子の励起スペクトルからは明瞭な励起子共鳴ピーク(E_X)が 3.5814 eV の位置に観測された。励起子のストークスシフト(S_X)は、励起子発光エネルギーと PLE による励起子共鳴エネルギーの差で求めることが出来る。 $\text{Al}_{0.038}\text{Ga}_{0.962}\text{N}$ 混晶薄膜における励起子のストークスシフト S_X の値は 10.8 meV と見積もられた。一方、励起子分子の励起スペクトルにおいて、 E_X の低エネルギー側(3.5762 eV)に新たな共鳴ピーク(E_{TPA})が観測された。この共鳴ピーク E_{TPA} に関して、励起パワー密度の増大に伴い E_{TPA} の E_X に対する相対強度が増大していることがわかった。この結果からこの共鳴ピーク E_{TPA} は励起子分子の 2 光子共鳴であることが考えられる⁶⁾。2 光子共鳴は 2 光子吸収過程により基底状態から直接励起子分子を生成するため、この E_{TPA} の結果を用いて励起子分子の結合エネルギーを正確に見積もることが出来る。励起子共鳴ピーク E_X と 2 光子共鳴ピーク E_{TPA} のエネルギー間隔は 5.2 meV であった。このエネルギー間隔は励起子分子の結合エネルギーの半分に対応することから、 $\text{Al}_{0.038}\text{Ga}_{0.962}\text{N}$ 混

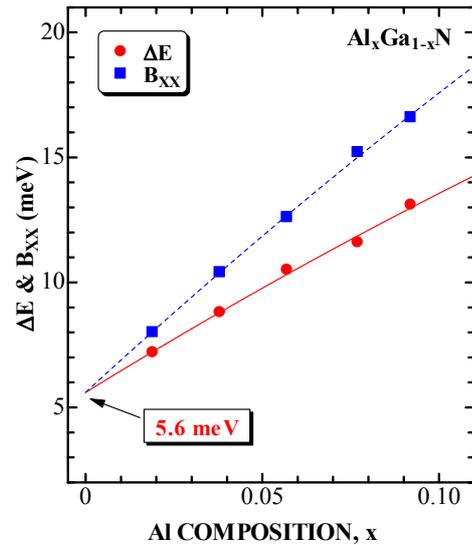


Figure 6. Biexciton binding energy B_{XX} and energy separation ΔE (squares and circles, respectively) as a function of Al composition.

晶薄膜における励起子分子の結合エネルギー B_{XX} は 10.8 meV と導出された。

他の Al 組成比を有する試料においても励起子分子の励起スペクトルから 2 光子共鳴ピークが観測された。2 光子共鳴の結果に基づき、全ての試料において励起子分子の結合エネルギーを求めた。図6に励起子分子の結合エネルギー B_{XX} (■) 及び ΔE (●) の Al 組成比依存性を示す。図6より、Al 組成比が 1.9~9.2% の領域では B_{XX} は ΔE よりも大きいことがわかる。これは励起子と励起子分子の局在の度合いが異なることに起因している。また、励起子分子の結合エネルギー B_{XX} は Al 組成比が 1.9%(8.0 meV) から 9.2%(16.6 meV) まで線形に増大していることがわかる。図中の破線は得られたデータを最小 2 乗近似した結果である。この破線より、Al 組成比が 0%(= GaN) における B_{XX} の値は ΔE と同様 5.6 meV と見積もられた。

ここで注目すべきことは、Al 組成比が 9.2% と小さいにもかかわらず、励起子分子の結合エネルギーが GaN のおよそ 3 倍となる 16.6 meV ということである。現在までに AlN における励起子分子の報告はないが、励起子結合エネルギーについては 43~80 meV という報告がある⁷⁻⁸⁾。また、励起子結合エネルギー B_X と励起子分子の結合エネルギー B_{XX} の比 B_{XX}/B_X は、化合物半導体において GaN(0.22)⁵⁾, CdS(0.20)⁹⁾, ZnS(0.22)¹⁰⁾, ZnO(0.25)¹¹⁾ という関係がある。そこで、この B_{XX}/B_X が AlN において 0.22 であると仮定すると、AlN におけ

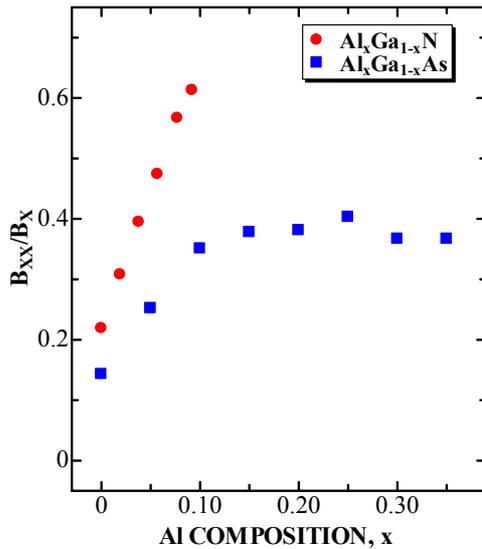


Figure 7. Ratio of biexciton binding energy relative to exciton binding energy B_{XX}/B_X as a function of Al composition in $Al_xGa_{1-x}N$ and $Al_xGa_{1-x}As$ epitaxial layers (circles and squares, respectively).

る B_X が 80 meV のときの B_{XX} は 18 meV と導出される。このことから考えても、Al 組成比が 9.2% における B_{XX} が 16.6 meV というのは非常に大きいといえる。

励起子分子の結合エネルギーの Al 組成比依存性に関して、 $Al_xGa_{1-x}As$ 混晶薄膜における報告がある¹²⁾。図 7 に励起子分子の結合エネルギー B_{XX} と励起子結合エネルギー B_X の比 (B_{XX}/B_X) の Al 組成比依存性、及び $Al_xGa_{1-x}As$ 混晶薄膜の結果をあわせて示す。 $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶薄膜の励起子結合エネルギー B_X については、GaN と AlN の有効質量及び誘電率を用いて線形補間により求めた。GaN における電子、正孔の有効質量はそれぞれ $0.19m_0$, $1.66m_0$ 、AlN はそれぞれ $0.27m_0$, $1.54m_0$ を用いた¹³⁾。また GaN 及び AlN における比誘電率はそれぞれ $9.5^{14)}$, $8.5^{15)}$ を用いた。計算の結果、GaN 及び AlN の励起子結合エネルギーはそれぞれ 26, 43 meV と求められた。図 7 には GaN の比 ($B_{XX}/B_X = 5.6/26 = 0.22$) も示している。

図 7 より、結合エネルギーの比 B_{XX}/B_X は $0.22(x=0)$ から $0.61(x=0.092)$ まで線形に増大していることがわかる。また、この傾向は $Al_xGa_{1-x}As$ 混晶薄膜においても観測されていることがわかる。この低 Al 組成領域における結合エネルギーの比の増大は、Al 組成比の増大に伴い励起子の結合エネルギーがあまり変化していないのに対して、励起子分子の結合エネルギーは増大していること

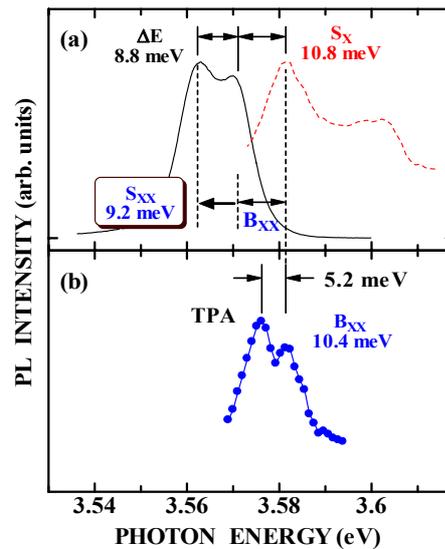


Figure 8. (a) PL (solid line) and PLE (dashed line) spectra at 5 K taken from an $Al_{0.038}Ga_{0.962}N$ epitaxial layer. (b) PLE spectra of biexcitons.

を示している。 $Al_xGa_{1-x}As$ 混晶薄膜において、Al 組成比の増大に伴う励起子分子の結合エネルギーの増大は、混晶組成揺らぎによる局在化の影響により励起子分子を構成する 2 つの励起子の重心運動が抑制されていることが起因していると説明されている¹²⁾。

そこで、 $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶薄膜における励起子分子の局在の度合いを考察する。図 8(a) に $Al_{0.038}Ga_{0.962}N$ 混晶薄膜における励起子の励起スペクトル、図 8(b) に励起子分子の励起スペクトルを示す。励起子分子が局在化の影響を受けていない場合、励起子分子の 2 光子共鳴は励起子共鳴ピークと励起子分子発光の間に観測される。しかし図 8 より 2 光子共鳴ピークは励起子共鳴ピークと励起子分子発光の間 (3.5716 eV) ではなく、中間よりも高エネルギー側 (3.5762 eV) に観測されていることがわかる。この結果は、明らかに励起子分子が局在化の影響を受けていることを示している。よって、励起子分子の局在の度合いを求める。励起子分子が局在化の影響を受けていない場合、その発光位置は励起子共鳴ピークから励起子分子の結合エネルギー 10.4 meV だけ低エネルギー側の 3.5710 eV に観測されるはずである。しかし、実際はさらに 9.2 meV 低エネルギー側である 3.5618 eV の位置で発光が観測された。この結果より、本研究ではこの 9.2 meV を $Al_{0.038}Ga_{0.962}N$ 混晶薄膜における励起子分子のストークスシフト S_{XX} と定義した。

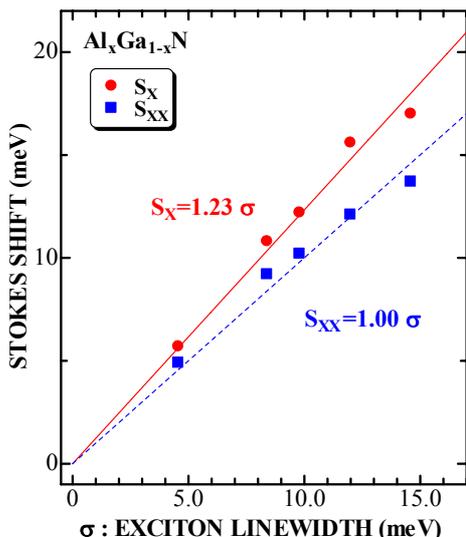


Figure 9. Stokes shift of excitons and biexcitons (circles and squares, respectively) at 5 K as a function of exciton linewidth in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epitaxial layers.

図 9 は $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜における励起子(●)及び励起子分子(■)のストークスシフトの励起子発光半値全幅依存性を示している。励起子発光半値全幅は、He-Cd レーザを用いた弱励起下における 5 K の励起子発光の半値全幅である。図より励起子及び励起子分子のストークスシフトは励起子発光半値全幅の増大に伴いほぼ線形に増大していることがわかる。また、励起子のストークスシフトが励起子分子のストークスシフトよりも大きいことがわかる。これは励起子分子の方が励起子よりも空間的な広がりが大きいため、励起子分子の局在の度合いが小さいということを定量的に示している。

図中の実線及び破線は得られたデータを最小 2 乗近似した結果である。このとき、励起子発光半値全幅が 0 における励起子及び励起子分子のストークスシフトを 0 としている。最小 2 乗近似の結果、励起子及び励起子分子のストークスシフト (S_X , S_{XX}) と励起子発光半値全幅 (σ) の間にはそれぞれ $S_X = 1.00\sigma$, $S_{XX} = 1.23\sigma$ という関係が得られた。そして、励起子のストークスシフト S_X に対する励起子分子のストークスシフト S_{XX} の比を求めたところ、 $S_{XX}/S_X = 0.81$ となった。この比については、過去に $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}/\text{ZnS}$ 量子井戸構造において本研究と同様の方法で求められており、 $S_{XX}/S_X = 0.54$ と報告されている¹⁶⁾。このことから、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜における励起子分子の

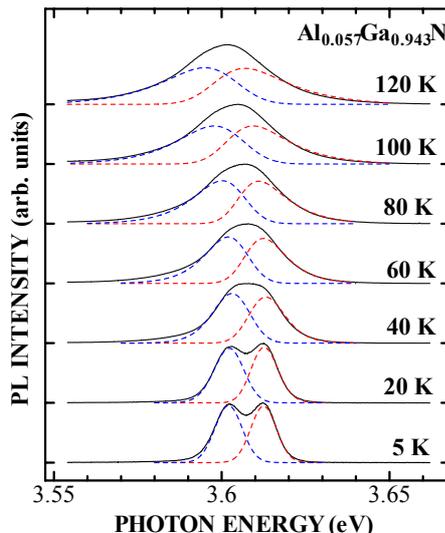


Figure 10. Excitonic PL spectra from 5 K to 120 K taken from an $\text{Al}_{0.057}\text{Ga}_{0.943}\text{N}$ epitaxial layer.

励起子に対する局在の度合いは非常に大きいということが言える。この励起子分子の強い局在が励起子分子の結合エネルギーの増大に寄与していることが考えられる。

次に、励起子分子の局在化と結合エネルギーの相関を考察するために ΔE の温度依存性の測定を行った。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜における ΔE は、励起子と励起子分子の局在の度合いが異なるために励起子分子の結合エネルギーとは一致しない。しかし、温度の上昇に伴う熱エネルギーの影響によって励起子及び励起子分子の局在が解ければ、 ΔE は非局在状態における励起子分子の結合エネルギーと一致することが考えられる。

図 10 に $\text{Al}_{0.057}\text{Ga}_{0.943}\text{N}$ 混晶薄膜における PL スペクトルの温度依存性を示す。各温度において、実線は PL スペクトル、破線はボルツマン分布関数を用いてスペクトルフィッティングした結果を示している。40 K を越えると励起子と励起子分子の谷が観測されていないが、各温度において励起パワー密度依存性の測定を行うことで励起子及び励起子分子の正確なフィッティングを行った。スペクトルフィッティングの結果に基づき各温度における励起子と励起子分子のエネルギー間隔 ΔE を求めた。

図 11 は $\text{Al}_{0.057}\text{Ga}_{0.943}\text{N}$ 混晶薄膜における ΔE の温度依存性を示している。温度が 40 K までは ΔE の値はほぼ一定であった。そして温度が 50 K 以上になると、温度の上昇に伴い ΔE の値は徐々に増大していき、130 K 付近で飽和する傾向が得ら

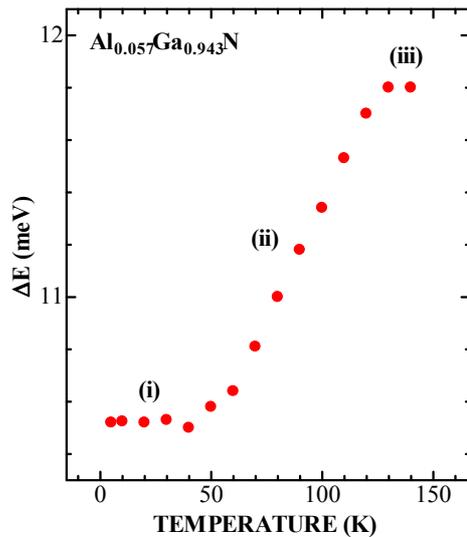


Figure 11. Energy separation, ΔE , between exciton and biexciton emission line as a function of temperature in $\text{Al}_{0.057}\text{Ga}_{0.943}\text{N}$ epitaxial layer.

れた。この ΔE の温度依存性の測定結果には、励起子と励起子分子が温度の上昇に伴い非局在化すること、および励起子と励起子分子では混晶内における局在の度合いが異なることが起因していると考えられる。図 12 に ΔE の温度依存性における励起子及び励起子分子の非局在化の概略図を示す。低温では $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜における励起子及び励起子分子は混晶組成不均一によりポテンシャルの極小部に局在している。しかし、温度の上昇による熱エネルギーの上昇によって励起子及び励起子分子の局在が徐々に解け、発光位置は励起子、励起子分子共に高エネルギー側にシフトしていく。図 11, 12 中の(i)がその状態を示している。また、図 9 で示したように励起子と励起子分子の空間的な広がりからの違いから、励起子分子の局在の度合いは励起子よりも小さい。つまり、励起子分子の局在は励起子よりも小さい熱エネルギーで解ける。そのため、励起子分子の局在が完全に解けた温度でも励起子はまだ局在していると考えられる。その状態から温度が上昇すると励起子分子は非局在状態であるためエネルギーシフトは起きないが、励起子はまだ局在が解けていないためさらに高エネルギー側にシフトしていく。その結果、温度の上昇に伴い徐々に ΔE が増大していくと考えられる。図 11, 12 中の(ii)がその状態を示している。さらに温度が上昇すると励起子も局在が解けて非局在状態になる。その状態から温度が上昇しても高エネルギー側へのシ

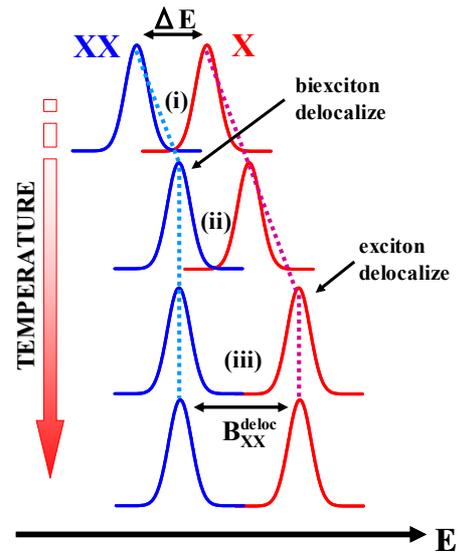


Figure 12. Schematic representation of the delocalization of excitons and biexcitons.

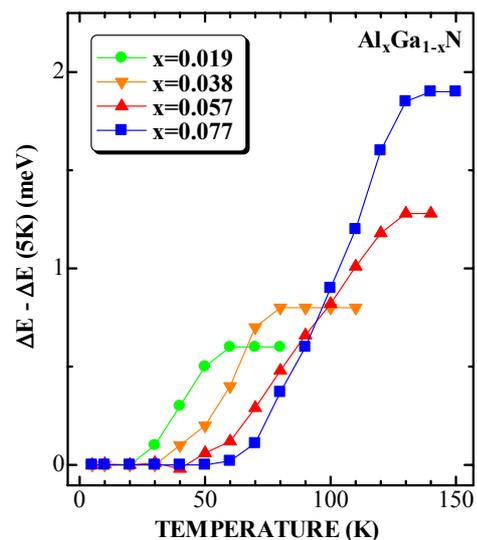


Figure 13. Energy separation, ΔE , between exciton and biexciton emission line as a function of temperature in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epitaxial layers with $x = 0.019$ (circles), $x = 0.038$ (inverse triangles), $x = 0.057$ (triangles), and $x = 0.077$ (squares).

フトは起きず、 ΔE は一定となることが考えられる。図 11, 12 中の(iii)がその状態を示している。

図 13 に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜における ΔE の温度依存性を示す。縦軸は得られた ΔE から 5 K における ΔE を引いた値、つまり ΔE の変化量を示している。図より、どの Al 組成比を有する試料においても同様の傾向を示していることがわかる。また、Al 組成比の増大とともに ΔE の増大の始まる

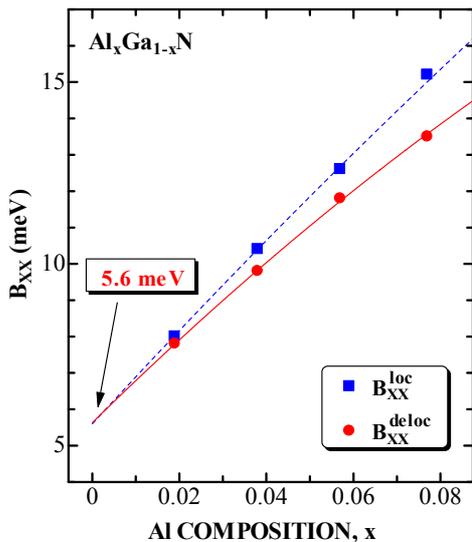


Figure 14. Localized and delocalized biexciton binding energy (squares and circles, respectively) as a function of Al composition in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epitaxial layers.

温度が高くなり、 ΔE の変化量も増大していることがわかる。この結果は Al 組成比の増大に伴い局在の割合が大きくなっていることに起因していると考えられる。この図において ΔE が飽和した値、つまり励起子及び励起子分子が非局在状態での ΔE は非局在状態における励起子分子の結合エネルギーと一致することが考えられる。各 Al 組成比の試料において ΔE の飽和値はそれぞれ $7.8 \text{ meV} (x = 0.019)$, $9.8 \text{ meV} (x = 0.038)$, $11.8 \text{ meV} (x = 0.057)$, 及び $13.5 \text{ meV} (x = 0.077)$ であった。

図 14 に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜における局在励起子分子の結合エネルギー (B_{XX}^{loc}) と非局在状態での励起子分子の結合エネルギー (B_{XX}^{deloc}) を示す。各 Al 組成比において、局在励起子分子の結合エネルギー B_{XX}^{loc} は非局在状態における励起子分子の結合エネルギー B_{XX}^{deloc} よりも大きいことがわかる。この B_{XX}^{loc} と B_{XX}^{deloc} の差は局在によって増大した励起子分子の結合エネルギーを示している。一方で、Al 組成比が 7.7% における B_{XX}^{loc} と B_{XX}^{deloc} の値はそれぞれ 15.2 meV , 13.5 meV であることから、非局在状態でも励起子分子の結合エネルギーが大きいことがわかった。

この結果について考察するため、図 13 で求めた ΔE の温度依存性について、 ΔE が上昇し始める温度及び飽和する温度に着目する。 ΔE が上昇し始める温度は励起子分子が非局在状態になる温度であると考えられるので、その温度における熱

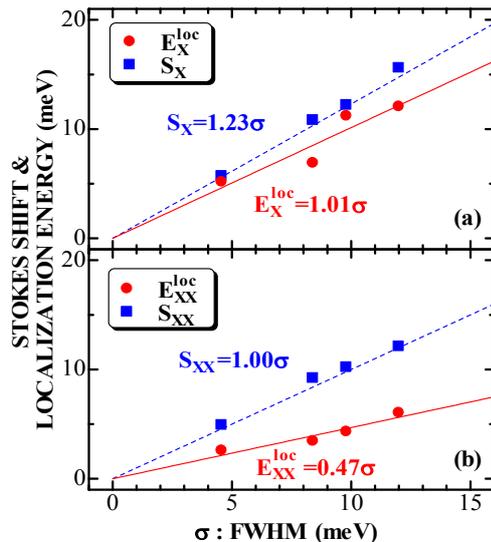


Figure 15. (a) Stokes shift and localization energy of excitons (squares and circles, respectively) as a function of exciton linewidth in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epitaxial layers. (b) Stokes shift and localization energy of biexcitons (squares and circles, respectively) as a function of exciton linewidth.

エネルギー (kT) を励起子分子の局在エネルギー (E_{XX}^{loc}) と定義する。また、 ΔE が飽和する温度は励起子が非局在状態になる温度であると考えられるので、その熱エネルギーを励起子の局在エネルギー (E_X^{loc}) と定義する。図 15(a) は $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜における励起子のストークシフト S_X と ΔE の温度依存性から求めた局在エネルギー E_X^{loc} を示している。図より、励起子のストークスシフト S_X と局在エネルギー E_X^{loc} の間にはエネルギー差があまりないのがわかる。また、図 15(b) は励起子分子のストークシフト S_{XX} と局在エネルギー E_{XX}^{loc} を示している。この図より、励起子分子のストークスシフト S_{XX} と局在エネルギー E_{XX}^{loc} の間には大きなエネルギー差があることがわかる。

この結果から、励起子の局在化はこれまでに我々が説明してきた混晶組成不均一によるポテンシャルの揺らぎ、すなわちアロイブロードニング効果によるものであるのに対し、励起子分子の局在化にはアロイブロードニング効果による局在だけでは説明できない別の局在機構が影響しているのではないかと考えられる。励起子分子におけるその複雑な局在機構の存在によって、非局在状態でも励起子分子の結合エネルギーが増大しているのではないかと考えられる。

4. まとめ

Al組成比の異なる一連の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜について、PL測定、時間分解分光測定、及び励起スペクトルの測定を行い、局在励起子分子の発光特性の考察を行った。PLスペクトルの結果より、全ての試料において励起子分子の発光が観測された。時間分解分光測定の結果より、Al組成比の増大に伴い励起子及び励起子分子の発光寿命が増大することがわかった。この結果はAl組成比が増大することで混晶組成不均一により局在の影響が増大することに起因している。

励起子分子の2光子吸収の結果に基づき、全ての試料において励起子分子の結合エネルギーを導出した。その結果、Al組成比の増大に伴い励起子分子の結合エネルギーが増大していることがわかった。また、励起子分子のストークスシフトを定義し、励起子及び励起子分子の局在の度合いを求めたところ、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜において励起子分子が強く局在していることがわかった。この励起子分子の強い局在によって、励起子分子の結合エネルギーが増大していると考えられる。

また、 ΔE の温度依存性の結果から非局在状態の励起子分子の結合エネルギーを求めた。励起子分子の結合エネルギーは非局在状態においても大きいことがわかった。この結果はこれまで考えてきた励起子分子の局在化だけでは説明できず、別の局在機構の存在が示唆された。

謝辞

本研究対象である $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜は松下電器産業株式会社・先行デバイス開発センターより御提供いただいたものである。試料作製に御尽力いただいた横川俊哉氏、石橋明彦氏、川口靖利氏に感謝致します。

参考文献

- 1) J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3967 (2002).
- 2) Y. Yamada, Y. Ueki, K. Nakamura, T. Taguchi, Y. Kawaguchi, A. Ishibashi, and T. Yokogawa *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2082 (2004).
- 3) R. T. Phillips, D. J. Lovering, G. J. Denton, and G. W. Smith, *Phys. Rev. B* **45**, 4308 (1992).
- 4) K. Okada, Y. Yamada, T. Taguchi, F. Sasaki, S. Kobayashi, T. Tani, S. Nakamura, and G. Shinomiya,

- Jpn. J. Appl. Phys. Part2*, **35**, L787 (1996).
- 5) Y. Kawakami, Z. G. Peng, Y. Narukawa, Sz. Fujita, Sg. Fujita, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1414 (1996).
- 6) Y. Yamada, C. Sasaki, Y. Ueki, T. Taguchi, S. Tanaka, and Y. Nakagawa, *Phys. Stat. Sol. B* **240**, 376 (2003).
- 7) Y. Yamada, Y. Ueki, K. Nakamura, and T. Taguchi, *Phys. Rev. B* **70**, 195210 (2004)
- 8) K. B. Nam, J. Li, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1693 (2003).
- 9) S. Shionoya, H. Saito, E. Hanamura, and O. Akimoto, *Solid stateCommun.* **12**, 223 (1973)
- 10) Y. Yamada, T. Yamamoto, S. Nakamura, T. Taguchi, F. Sasaki, S. Kobayashi, and T. Tani, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 88 (1996)
- 11) S. Adachi, K. Hazu, T. Sota, S. Chichibu, G. Cantwell, D. C. Reynolds, and C. W. Litton, *Phys. Stat. Sol. C* **2**, 890 (2005).
- 12) W. Langbein and J. M. Hvam, *Phys. Rev. B* **59**, 15 405 (1999).
- 13) M. Suzuki, T. Uenoyama, and A. Yanase, *Phys. Rev. B* **52**, 8132 (1995).
- 14) J. W. Orton and C. T. Foxon, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1 (1998).
- 15) I. Akasaki and M. Hashimoto, *Solid State Commun.* **5**, 851 (1967).
- 16) Y. Yamada, *J. Lumin.* **87-89**, 140 (2000).

(平成 17 年 8 月 31 日受理)