GaNの誘導放出機構と混晶効果

酒井 浩光, 竹内 哲也, 天野 浩, 赤崎 勇

名城大学理工学部電気電子工学科 (〒468 名古屋市天白区塩釜口1-501)

Mechanism of Stimulated Emission in GaN and Effect of Alloying

Hiromitsu SAKAI, Tetsuya TAKEUCHI, Hiroshi AMANO, and Isamu AKASAKI

Faculty of Science and Technology, Meijo University, 1-501 Shiogamaguchi, Tempaku-ku Nagoya 468

(Received June 4, 1997)

Mechanism of stimulated emission from binary GaN films have been elucidated. Structural properties of ternary GaInN single layer and GaInN/GaN multiple quantum well have been characterized using high-resolution x-ray diffraction in detail. It was found that the intrinsic piezoelectric field affects seriously on the stimulated emission properties of GaInN-based MQWs.

Key Words: GaInN MQW, Quantum confined Stark effect, Stimulated emission

1. はじめに

サファイア、スピネルや6H-SiCなど、格子不整合の大きい基板上に成長したIII-V族窒化物半導体を用いて、青色/緑色発光ダイオードやソーラーブラインド紫外受光素子などが実用化している。低温堆積緩衝層^{1,2)}などの界面制御技術の確立等、結晶成長技術の進歩が非常に大きな寄与を果たしたことはよく知られている。界面制御技術を用いて作製した高品質GaN結晶から光励起室温誘導放出が実現し³⁾、またn型およびp型伝導に関する制御が可能となり^{4,5)}、さらに混晶^{6,7)}及びヘテロ接合についても理解が進んだことから、レーザーダイオード(LD)も実現するに至った⁸⁻¹⁰⁾。一方、その発振機構、特に光利得生成機構に関しては、材料の特異性とも相俟って多くの議論を生んでいる。LDの活性層として用いられているGaInNは、熱力学的に組成分離を生じ易く、また、大きな歪みを含有している事が、レーザー発振機構の解析を複雑化している原因と考えられる。

そこで、本研究では、まず二元系GaNに注目し、利得の生成機構について解析した。次に、三元混晶GaInNについて、その結晶学的特性、特に巨視的な組成揺らぎ及び歪みを明らかにしたうえで、更にその光学的特性と誘導放出特性について検討した結果を報告する。

2. 試料及び評価方法

試料はすべてAlN低温堆積緩衝層を用いてサファイア(0001)面上に作製した。成長法はOMVPE法である。GaN層はアンドープで高抵抗であり、特にGaNのキャリア濃度

は室温で 10^{13}cm^{-3} に満たない。

GaNの誘導放出測定は、厚さ約 $2.5\mu\text{m}$ のGaN上の $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/\text{GaN}$ ダブルヘテロ(DH)構造で測定を行った。光パワー密度最大 $200\text{kW}/\text{cm}^2$ の窒素パルスレーザーを励起光源とした。試料を幅約 1mm の短冊状に加工し、表面から励起して端面からの出射光を評価した。光学特性の測定は、分光エリプソメトリ法により行った。

単層三元混晶GaInNは、厚さ約 $2\mu\text{m}$ のGaNの上に成長した。GaInNの厚さは 40nm とした。結晶学的構造、特に組成分離について評価するために、高分解能 $2\theta/\omega$ -scanによるX線回折測定の後、運動学的理論による計算結果との比較を行った。歪み測定は、逆格子空間において、非対称回折面付近でのX線回折強度を測定した。測定において入射X線は4結晶Ge(220)非対称反射によりコリメートされたもの、検出器側には三結晶アナライザを用いた。

単層GaInNのバンドギャップを決定するために、光変調反射分光測定及びバンド端近傍のフォトルミネセンス(PL)スペクトルの測定を行った。光変調反射分光は、He-Cdレーザーを変調用励起光とし、分光したXeランプ光の反射率変化測定を行った。PL測定では、パルス窒素レーザーによる強励起及びHe-Cdレーザーによる比較的弱励起($\sim 2\text{W}/\text{cm}^2$)のPLを測定した。

量子井戸構造は、厚さ約 $2\mu\text{m}$ のGaN上に、10周期からなる $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}$ 多重量子井戸(MQW)を作製した。混晶組成及びそれぞれの層の厚さは、 $\omega/2\theta$ -scanによるX線回折測定の結果に、運動学的計算結果をフィッティングして求め、また一部断面TEMによっても各層の厚さの確認を行った。結晶はモザイク性を有するが、表面及びヘテロ接合界面は原子レベルで平坦であることをAFMやTEM観察

などから確かめた。誘導放出特性の評価は、GaNの場合と同様、窒素パルスレーザーを励起光源として室温で行った。

3. 実験結果及び検討

3.1 GaNの誘導放出機構

Figure 1に厚さ2.5 μm のGaNの吸収スペクトル及び弱励起PL、及びDH構造からの誘導放出スペクトルを示す。吸収スペクトルにおける波長361nm付近のピークは主に価電子帯上端のAバンドに起因する自由励起子による吸収である。従って、GaNの伝導帯下端－価電子帯上端間のエネルギーは、これより約26meV程度高エネルギー側にある。図から明かなように、誘導放出のピークは、弱励起状態のバンドギャップと比較して大きなレッドシフトを示している。これは、高密度励起によるバンドギャップ縮小効果が原因と考えられる。定量的に評価するため、光励起時の電子正孔対密度の見積もりを行った。窒素パルスレーザーのピークパワー密度から等価電流密度を求め、GaNの伝導帯の電子の有効質量0.2 m_0 、価電子帯の正孔の平均有効質量1.1 m_0 ¹¹⁾、遷移行列は上山等の値¹²⁾を用い、内部損失は10 cm^{-1} と仮定して、閾値パワー密度付近の電子正孔対密度を推定した。光閉じ込め係数を求めるのに、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ とGaNの伝播方向の屈折率として実測値を用いた。その結果をFig.2に示す。図中、曲線Aは、Klingshirnらのモデルを用いたバンドギャップ縮小効果¹³⁾、曲線Bは、バンドフィリングによる擬フェルミ準位の変化を考慮した誘導放出ピークエネルギー、曲線CはChow等¹⁴⁾の利得計算の結果を示し

Fig.1 A: absorption spectrum of undoped GaN (2.5 μm). B: PL spectrum of the same sample under low excitation condition. C: stimulated emission spectrum from $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/\text{GaN}$ DH structure on undoped GaN (2.5 μm).

ている。計算によれば、閾値電子－正孔対密度付近では、誘導放出は弱励起時のバンドギャップと比較して、低エネルギーで生じると予想されるが、実験結果も定性的に一致している。しかしながら、実験結果はレッドシフト量が更に大きく、定量的な一致のためには多体効果によるバンドギャップの縮小に関する更に精密な理論的解釈、また高密度励起においては試料の温度上昇を伴うため、温度安定性などの対策が必要である。

3.2 GaInN/GaNの結晶構造、バンドギャップ及び光学遷移

非対称(2024)面付近の逆格子空間X線回折強度では、測定した全ての試料において三元混晶において結晶成長面に平行の格子定数は、GaNのそれと誤差の範囲内で一致していた。MatthewsとBlakeslee¹⁵⁾やFischer¹⁶⁾のエネルギー平衡モデルの結果と比較すると、二つの平衡モデルから推定される臨界膜厚を遥かに越える厚い膜においても、コヒーレント成長が実現していることがわかった。Figure 3には、 $2\theta/\omega$ -scanによる高精細X線回折曲線を示す。図中、実線は実測値、破線はシミュレーション結果である。図から判るように実測とシミュレーションはほぼ一致している。これは、GaInNにおける巨視的な組成揺らぎは、X線回折測定では無視できるほど小さいことを意味している。

次節に述べるMQWと異なり、単層GaInN厚膜ではPLの励起密度依存性は極めて小さい。同一試料、同一個所の $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の室温でのPLと光変調反射分光スペクトルを比較すると、すべての試料においてストークスシフト量は約0.1eV程度であり、ストークスシフト量の組成依存性は殆どなかった。これは、従来の報告と傾向が異なる¹⁷⁾。成長法の差などに起因していると思われる。

3.3 GaInN系MQWの光学遷移と光励起誘導放出

まず、歪みMQWにおけるPLピークエネルギーの井戸幅依存性を調べたところ、弱励起PLの場合は同一組成の厚膜歪みGaInNのPLピークエネルギー、或いは圧電効果を考慮

Fig.2 A: dependence of band gap of GaN on concentration of electron-hole pair. B: calculated peak energy of stimulated emission due to the effect of band-filling. C: calculation of gain reported by Chow *et al.*¹⁴⁾ D: experimental result of gain in GaInN/GaN MQW-LD by Nakamura *et al.*

Fig.3 Results of experiment (solid line) and simulation (broken line) of x-ray diffraction profiles from $\text{Ga}_{0.855}\text{In}_{0.145}\text{N}(40\text{nm})/\text{GaN}$.

Fig.4 PL spectra under low excitation and stimulated emission spectra from GaInN/GaN MQW structures with different InN molar fractions.

しない場合の量子井戸の最低遷移エネルギーと比較してレッドシフトしており、井戸幅が厚くなるにつれ、シフト量が大きいことがわかった^{18,19)}。前節の厚膜GaInNでは、閉込め効果がないため電子と正孔の相関長が短いと思われる。従って、たとえ歪みによる圧電効果により内部電界を生じていたとしても、極めて距離の近い電子と正孔の再結合が主となるため、レッドシフトは純粋なStark効果によると思われる。

一方、MQW構造では閉込め効果により電子と正孔の相関長が長くなり、従って大きなレッドシフトが観測された

Fig.5 Open square: peak energy of PL under low excitation. Open squares: peak energy of stimulated emission under high excitation. Solid line: compositional dependence of the transition energy without piezoelectric field. Broken line: compositional dependence of the transition energy with piezoelectric field.

Fig.6 Compositional dependence of the threshold energy density of stimulated emission.

と考えられる。本研究で作製したGaInN系MQW構造では、少なくとも8nm程度の電子と正孔の相関長を持っていた。高密度励起下におけるPLのピーク波長は、弱励起時より短波長側にシフトし、多数の電子-正孔対による内部電界のクーロン遮断効果により圧電効果を考慮しない計算値に近い値となった。すなわち励起された電子と正孔により、内部電界の一部が緩和されたことを意味している。

Figure 4に組成の異なるGaInN井戸を持つMQWからの、弱励起PLスペクトル及び誘導放出光のスペクトルを示す。図から明らかなように、InNモル分率が大きいほど、弱

励起PLのレッドシフト量が大きい。これは、歪み量の増加に伴う内部電界の増大が原因である。Figure 5に、弱励起PLと誘導放出ピークエネルギーのInNモル分率依存性を示す。図中実線は、圧電効果を考慮したバンドギャップの計算結果であり、比較的良好に実験結果を説明している。

一方、内部電界が増大すれば、電子と正孔はより分離するため、再結合確率は小さくなる。Figure 6に示すのは、閾値エネルギー密度のInNモル分率依存性である。InNモル分率が増えて誘導放光の波長が長波長側にずれると、桁違いに閾値エネルギーが増大している。これは内部電界の増大により、たとえ高密度注入であっても、電子と正孔の再結合確率が小さくなるためと思われる。高密度注入下での内部電界に関する定量的議論は検討課題として残される。実際GaInN系LDの電子-正孔対閾値密度は、Fig.2曲線Dに示すように二元系GaNの実験値及び理論値と比較して、1桁程度大きい事が報告されている²⁰⁾。今後、内部電界の緩和に関する検討が必要と思われる。

4. まとめ

二元系GaNの誘導放出の機構について、従来の他の半導体レーザー用材料で用いられている電子-正孔プラズマモデルを実験と対比させながら検討した。定性的には一致しているが、定量的にはまだ検討の余地がある。

また、三元GaInN系MQWの光学遷移及び誘導放出は、圧電効果による内部電界の影響が大きい事を指摘した。今後圧電効果によるLD特性の影響について定量的検討が必要である。

謝 辞

本研究の一部は、文部省ハイテク・リサーチ・センタープロジェクト及び科学研究費補助金(06452114, 07505012, 07650025, 09450013, 09875083)、日本学術振興会(未来開拓推進研究)の援助を受けて遂行されました。此処に記して

感謝申し上げます。

参考文献

- 1) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda: Appl. Phys. Lett. **48** (1986) 353.
- 2) S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh: J. Appl. Phys. **71** (1992) 5543.
- 3) H. Amano, T. Asahi, and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) L205.
- 4) H. Amano and I. Akasaki: Ext. Abstr. Mat. Res. Soc. **EA-21** (1990) 165.
- 5) H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, N. Sawaki, and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L2112.
- 6) Y. Koide, N. Itoh, K. Itoh, N. Sawaki, and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L1156.
- 7) T. Nagatomo, T. Kuboyama, H. Minamino, and O. Omoto: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L1334.
- 8) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L74.
- 9) I. Akasaki, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike, and H. Amano: Electron. Lett. **32** (1996) 1105.
- 10) K. Itaya, M. Onomura, J. Nishio, L. Sugiura, S. Saito, M. Suzuki, J. Rennie, S. Nunoue, M. Yamamoto, H. Fujimoto, Y. Kokubun, Y. Ohba, G. Hatakoshi, and M. Ishikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L1315.
- 11) M. Suzuki, T. Uenoyama, and A. Yanase: Phys. Rev. B **52** (1995) 8132.
- 12) S. Kamiyama, K. Ohnaka, M. Suzuki, and T. Uenoyama: Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 821.
- 13) C. F. Klingshirn: *Semiconductor Optics* (Springer, 1995) p.308.
- 14) W. W. Chow, A. Knorr, and S. W. Koch: Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 754.
- 15) J. W. Matthews and A. E. Blakeslee: J. Crystal Growth **32** (1974) 265.
- 16) A. Fischer, H. Kuhne, and H. Richter: Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 2712.
- 17) T. Takeuchi, H. Takeuchi, S. Sota, H. Sakai, H. Amano, and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L177.
- 18) T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L382.
- 19) S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 4188.
- 20) S. Nakamura: MIJ-NSR **2** (1997) Art.5.

レーザーワード

量子閉じ込めシュタルク効果

(quantum confined stark effect)

量子井戸構造に電界を加えることによって、室温でも顕著に現れる励起子吸収などの特徴がある。電界を量子井戸面に平行にかけると、垂直にかけるとによって、その影響は大きく異なる。量子井戸面に平行に電界が加わった場合は、電界が弱い場合でも電子と正孔が分離し、励起子としての束縛状態が壊れる。しかし電界を垂直に加えた場合には量子井戸構造に特有の閉じ込め効果が強く現れ

るため、励起子は容易に分離しない。障壁層が励起子の分離を妨げ、励起子は分離しないで光吸収スペクトルにピークとして観測され、大きく低エネルギー側にシフトする。また、低エネルギー側へのピークシフトは主にエネルギーギャップの減少によるものである。このような量子井戸中の励起子の電界効果を量子閉じ込めシュタルク効果という。(酒井 浩光)