半導体低次元系における励起子物性とレーザへの応用

川上 養一、藤田 静雄、藤田 茂夫

(京都大学)

Yoichi Kawakami, Shizuo Fujita and Shigeo Fujita (Kyoto University)

1. はじめに

フラット・パネルディスプレイや高密度光記録技術の開発において青、緑色発光ダイオード(LED)、短波長レーザダイオード(LD)などの発光素子の果たす役割は大きい。近年、短波長発光素子の実用化を目指した研究が進展し、ZnSe系II-VI族半導体およびGaN系III-V族半導体においてカンデラクラスのLEDが作製され、短波長LDが試作されるに至っている。

しかしながら、ZnSe系半導体は、過剰な電流を流したとき結晶中に残留した欠陥が核となり増殖しこれが素子の劣化を引き起こすため実用上十分な素子寿命は得られていない。この増殖は、注入された電子と正孔が欠陥のところで非発光的に再結合し、このエネルギーが結晶格子に放出されて生ずることが明らかにされている。したがって、劣化の問題を解決するためには、結晶欠陥密度を低減するとともに如何にして非発光確率を低める(すなわち発光の量子効率を高める)かが必須とされている。これに対して、GaN系の青、緑色LEDは、素子劣化の問題が少なく製品開発に至っている。しかし、この材料系においても、活性層へ流れる電流密度がLEDよりも桁違いに高いLDを長時間安定して駆動させるためには、レーザ発振のためのしきい電流密度を低減することが重要な課題となっている。

LEDやLDといったpn接合デバイスにおいて、n層とp層から活性層に注入された電子と正孔が再結合することによってフォトンが生成するという過程は大雑把に言えば正しい。しかし厳密には電子と正孔は、クーロン力により互いに引き付け合い励起子とよばれるペアを形成する。広禁制帯幅の半導体においては、この引き付け合う力が強い(すなわち励起子の結合エネルギーが大きい)ため室温の熱エネルギーや多くの励起子間の散乱によるペアーの解離が生じ難い。励起子は、一旦生成されると容易にフォトンを生産するので、この励起子の効果を積極的に素子設計に生かして行こうという提案がなされている^{1,2}。例えば、励起子をアイソエレクトロニックトラップ等の深いポテンシャルで束縛したり、量子細線や量子ドット等の低次元構造に閉じ込めることは、励起子が非輻射中心へ捕獲される過程を抑制するとともに、温度上昇によっても生ずる均一幅の増大を抑制することにより室温での輻射再結合寿命の高速化につながるものと期待される。

一方、比較的高密度のキャリアを活性層に注入す

ると励起子2個が出合い共有結合により安定化し励起子分子が形成される。この励起子分子と励起子との間に反転分布が達成されると、励起子分子発光すなわち励起子分子が1個の光子を放出しあとに励起子を残すという過程により誘導放出を得ることができる。この過程は、4準位系であり容易に誘導放出条件が得られ非常に低いしきい値が実現する。しかも、レーザ動作条件で自由キャリアによる光吸収損失を抑え、高い微分量子効率が得られる。低次元系では、励起子分子が室温で安定に生成できることが理論的に予想されているので、高性能レーザの実現が期待できる^{3,4}。

超短パルスレーザ励起による時間分解フォトルミネッセンス(TRPL)測定は、このような励起子の局在化や多体効果に基づく発光過程を評価するための有効な手法として位置づけられる。本稿では、TRPL測定によるZnCdSe系量子井戸の励起子発光ダイナミクスについて報告する。

2. ZnCdSe系量子井戸

ZnCdSe/ZnSe量子井戸を活性層とするLED、LD構造は、II-VI族ワイドギャップ半導体のうちで最も活発に研究がなされてきた。この構造からの発光波長は、活性層中のCd組成と井戸幅を変えることで約480nm~530nmの範囲で変化させることができる。この構造において、Cdの組成が20~30%、井戸幅が3~5nm程度程度の構造で、励起子の結合エネルギーが40meV程度(バルクZnCdSeの2.5倍ほど)の擬二次元励起子可以实现できる⁵。

一方、CdSeを量子井戸とする構造はZnSeとのバンドギャップ差が約1eVと大きく強い閉じこめ構造を得ることができるが、CdSe/ZnSeの間に約7%の格子ミスマッチが存在するためにCdSe内に圧縮歪みを内包したままでコヒーレントに成長できるCdSeの臨界膜厚が3分子層(ML)以内と非常に薄い⁶。このような構造においては1ML(0.3nm)の界面の凹凸がもたらす量子化準位の揺らぎが大きく、二次元励起子は量子井戸面内の局所的なポテンシャルミニマムな領域に局在化する。この束縛状態が充分深く、室温においても非局在化しない場合は擬0次元の量子ドットが自然形成されたと見なすことができるため基礎光物性上、興味深い構造である。

ここでは、特にCdSe単一量子井戸(SQW)における弱励起下における励起子の局在化、輻射、非輻射再結合過程と高励起下における局在励起子分子発光のダイナミクスについて報告する⁷。

2-1. 励起子の局在化過程

図1,2に本実験で用いたCdSe量子井戸の構造と

バンド図を示す。量子井戸構造は、2 チャンバー分子線エピタキシー(MBE)法により、GaAs 基板上に一旦 GaAs バッファ層を成長した上に II-VI 族半導体成長チャンパーで作製している。ZnS_{0.07}Se_{0.93} クラッド層は基板に格子整合しており、CdSe SQW 構造(膜厚:1, 2, 3ML)は膜厚 100nm の ZnSe 導波層にサンドイッチされている。

図 3 に CdSe SQW の膜厚が 1ML の試料からの TRPL を示す。励起光源には Ar⁺レーザにより励起したモードロック Al₂O₃ レーザの 2 倍高調波(波長:390nm,パルス幅:1.5ps,繰り返し:80MHz)を用いた。受光には 25cm の分光器とシンクロスキャンタイプのストリークカメラを用いた。図 3 の横軸は波長を縦軸はパルス励起後の時間を表しており、各波長,各時間における発光強度が等高線表示されている。ピーク波長 437nm, 440nm, 458nm の発光はそれぞれ、ZnS_{0.07}Se_{0.93} クラッド層、ZnSe 導波層、CdSe SQW からの発光である。ZnS_{0.07}Se_{0.93} 層と ZnSe 層からの発光寿命はそれぞれ、47ps と 25ps である。ZnSe 層と CdSe SQW からの発光は、ZnS_{0.07}Se_{0.93} 層からの発光強度が最大となってから、それぞれ 25ps, 55ps 後に最大となる。CdSe の膜厚が単分子層と非常に薄いにもかかわらず、CdSe SQW からの発光がドミナントであり、ZnS_{0.07}Se_{0.93} 層で生成された光励起キャリア(励起子)が有効に井戸にトラップされていることが分かる。

格子不整率	ZnSSe	300nm
0.26%	ZnSe	50nm
7.01%	CdSe	1,2,3ML
0.26%	ZnSe	50nm
	ZnSSe	1000nm
0.26%	ZnSe	40nm
	GaAs Buffer	
	GaAs Substrate	

図 1: CdSe 単一量子井戸の構造

図 2: CdSe/ZnSe/ZnS_{0.07}Se_{0.93} 構造のバンド図

図 3: CdSe 井戸幅 1ML の試料からの TRPL の等高線表示 励起エネルギー密度: 0.11 μ J/cm²

一方、図 4 に示すように、CdSe SQW からの発光は約 25meV とブロードで、寿命は数 10ps から 120ps まで変化する。これは、量子井戸面内でのエネルギー準位の揺らぎに伴う局在化によるもので、以下にその機構について述べる。

量子井戸構造においては、二次元効果により $n=1$ の最低量子準位より上のエネルギーで階段状の状態密度が実現される。さらに、励起子の効果を取り入れると、最低量子準位より励起子の結合エネルギーだけ低エネルギー側に励起子の準位が形成される。しかし、現実の量子井戸構造では、組成の揺らぎ、界面の凹凸、不純物などによる不完全性が存在し、このため図 5 に示すように吸収端の低エネルギー側に裾準位が形成される。例えば、界面の凹凸が存在すると生成された励起子は再結合する前に低エネルギー側の井戸幅の広い領域(これが局所的なドット領域に対応する)に緩和するために吸収と発光の間にストークスシフトが生じる。不完全性により生じた裾準位の密度をエネルギー (E) の関数として $g(E)$ で表すと、多くの場合で $g(E) \propto \exp(E/E_0)$ の関係で近似することができる。

図 4: 井戸幅 1ML の CdSe SQW からの時間積分 PL と各発光エネルギーにおける寿命

図5：励起子の裾準位への緩和(局在)と発光遷移のモデル

E_0 は、局在化の程度を示す重要なパラメータであり、励起子の発光寿命の発光エネルギー依存性を解析することにより評価することができる。

低温では、熱エネルギーによる散乱の影響は無視できるとして、遷移はすべて高エネルギー側から低エネルギー側へ起こるものとする。図5に示すように励起子がエネルギー E の状態から、より低いエネルギー側へと遷移する確率 $W_{tr}(E)$ は許容しうる状態数に比例するから、

$$W_{tr}(E) \propto \int g(E) dE \propto \exp(-E/E_0) \dots (1)$$

したがって、 $I(E, t) = \exp(-t/\tau_{PL}(E))$ で表されるPL強度 $I(E, t)$ の寿命 $\tau_{PL}(E)$ は次式により与えられる⁸。

$$\tau_{PL}(E) = \tau_{rad} / [1 + \exp\{(E - E_{ss})/E_0\}] \dots (2)$$

ここで、 τ_{rad} は、輻射再結合寿命を表し、 E_{ss} は移動度端に関連する値である。(2)式より、低エネルギー側の裾の発光エネルギーでは、発光寿命(τ_{PL})は輻射再結合寿命(τ_{rad})に漸近してゆくことが分かる。(2)式を用いてCdSe SQWの膜厚が1ML, 2ML, 3MLの試料の発光寿命のフィッティングを行い、 E_{ss} 、 E_0 、 τ_{rad} の値を見積もった結果を表1に示す。各試料を比較してみると、井戸幅が大きくなるに従って、 E_0 の値も大きくなっており裾準位の裾(局在性)が深くなっている。さらに、 τ_{rad} の大きさも井戸幅の増加とともに大きくなっている。輻射再結合寿命は振動子強度に逆比例することから、低温では1MLの試料のほうが大きな振動子強度を持っていることが分かった。

表1. 20KにおけるCdSe SQWの膜厚

(1ML, 2ML, 3ML)と E_{ss} 、 E_0 、 τ_{rad} の関係

	1ML	2ML	3ML
E_{ss} (meV)	2.702	2.532	2.447
E_0 (meV)	11.2	38.3	56.6
τ_{rad} (ps)	118	364	493

ところで、このような励起子の局在化が(i)量子井戸面内のドット的な領域から生じているのかあるいは(ii)単になだらかなポテンシャル勾配にそった緩和過程を表しているのかは興味のあるところである。もし(i)の場合であれば、各ドットのサイズに対応した発光ピークが観測されるはずである。しかしながら、通常のPL測定では、励起光のフォーカスサイズが大きすぎて観測域に多数のドットを含むことになりその平均としてブロードな発光が観測される場合が多い。これに対して、針のように尖らせた光ファイバの先端を試料表面から、数十nm以内の距離に近接させれば微小な領域からの発光が捕らえられる。最近、カリフォルニア大学のNikitinらは⁹、走査型近接場顕微鏡を用いて5-100Kの低温で試料からのPL測定が行える装置を開発し、われわれと同様のCdSe単一量子井戸からの発光を観測した。その結果、近接場から観測した発光は、たくさんのスパイク状の発光からなっており。その各ピークが、局所的にできた量子ドット的な領域(径が5~20nmの範囲で分布)からの発光に対応することが示された。したがって、この系における励起子の局在化は、隣接した量子ドット間での励起子の緩和過程として捕えられるものと考えている。

2-2. 励起子分子発光

井戸幅1MLの試料では励起光のエネルギー密度(I_{ex})を高くすると発光ピークの約11meV低エネルギー側に発光帯が現れ、 I_{ex} に対して非線型に発光強度が立ち上がる。この発光は、励起子分子の再結合によるものと考えられる。図6に $I_{ex}=4.72 \mu J/cm^2$ における発光が、励起後の時間とともにどのように変化して行くかを示している。励起直後(0-20ps)は、励起子分子の発光は見られず、約70ps以降に励起子分子発光が立ち上がりはじめる。これは、励起子の局在化が進み局所的な励起子濃度が上がった段階で励起子分子が形成される(局在励起子分子)ことを示している。この構造における励起子のストークスシフトは約10meVであるが、励起子分子の局在の程度は明らかでない。励起子分子の体積は、励起子よりも大きいため、局在化の程度は励起子ほど大きくないことも予想される。励起子分子の結合エネルギーを正確に見積もるために2光子吸収測定を予定している。

一方、井戸幅2ML, 3MLの試料からも高励起で発光ピークの低エネルギーの肩に発光帯が現れたがスペクトルがブロードなために波形分離が困難であった。

井戸幅1MLの試料を約1mmの幅で劈開し、試料平面をシリンドリカルレンズを用いてキャピティ一間を帯状に光励起(N_2 レーザー:337.1nm, 10Hz)することで誘導放出特性を観察した。図7に示すように

図 6: 井戸幅 1ML の CdSe/ZnSe SQW からの光励起後各時間における PL ($I_{ex}=4.72 \mu J/cm^2$)

18K において表面発光で励起子分子発光が観測されるエネルギー位置に光利得とレーザ発振のピークが観測された。解析の結果、約 $7 \times 10^{10} cm^{-2}$ 程度の比較的低い励起子濃度で励起子分子が形成され光利得を生成していることが明らかにされた¹⁰。

3. むすび

TRPL 法により井戸幅 1, 2, 3ML といった極薄 CdSe 単一量子井戸構造における発光のダイナミクスを測定し、励起子の局在、輻射再結合過程を評価した。その結果、これら構造においては量子井戸内に束縛状態が存在し量子ドットの領域が自然形成されていることが実験的に明らかにされた。

ZnCdSe 系量子井戸では、励起子分子発光が観測されその結合エネルギーが、 $10 \sim 15 meV$ 程度であることが明らかにされ^{11,12}、100K 程度の温度まで励起子分子発光によるレーザ発振が観測されている¹³。励起子の局在性のより大きい CdSe 系では励起子分子の結合エネルギーが、局在性の小さな ZnCdSe 系よりも大きく、励起子分子がより高温まで安定に存在しうるものと期待される。しかし、実際に得られている井戸幅 2ML と 3ML の構造では不均一幅が大きくなりすぎて励起子分子の発光を明確に同定することが困難となっている。今後、量子ドットサイズのそろった構造が形成できるような機構や手法を研究してゆく必要がある。

光物性評価の見地からは、近接場光顕微鏡を用いた顕微 PL と TRPL を組み合わせれば、ミクロスコピックな励起子の緩和過程や励起子分子の生成過程が明らかにできるものと期待しており現在準備を進めている。

図 7: 井戸幅 1ML の CdSe/ZnSe SQW 試料劈開端面からの光励起レーザ発振と光利得スペクトル

謝辞

ここで述べた実験結果は、われわれの研究室の大学院博士課程の山口栄雄と行ってきた研究の一部をまとめたものである。記して感謝する。また、この研究の一部は混晶デバイス研究室と京都大学 Venture Business Laboratory (VBL) の設備を用いて行った。

参考文献

- 1 川上 養一, 応用物理 65, 13 (1996).
- 2 Y. Yamada, in Optical Properties of Low-Dimensional Materials, edited by T. Ogawa and Y. Kanemitsu (World Scientific, Singapore, 1995), Chap. 4, pp. 202-239.
- 3 塩谷 繁雄, 固体物理 5, 438 (1995).
- 4 菅原 充, 応用物理 65, 614 (1996).
- 5 Y. Kawakami *et al.*, Phys. Rev. B48, 11994 (1993).
- 6 Sz. Fujita *et al.*, J. Appl. Phys. 72, 5233 (1992).
- 7 S. Yamaguchi *et al.*, Phys. Rev. B54, 2629 (1996).
- 8 C. Gourdon *et al.*, Phys. Stat. Sol. B153, 641 (1989).
- 9 V. Nikitin *et al.*, presented at 23rd Intern. Conf. on Physics of Semiconductors, Tu2B-5, Berlin, July 21-26 (1996).
- 10 S. Yamaguchi *et al.*, to be published in Superlattices and Microstructures.
- 11 Y. Yamada *et al.*, Phys. Rev. B51, 2596 (1995).
- 12 Y. Yamada *et al.*, Phys. Rev. B52, R2289, (1995).
- 13 F. Kreller *et al.*, Appl. Phys. Lett. 69, 2406 (1996).