

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420289

研究課題名(和文)窒化物系深紫外域混晶半導体における高密度励起子系の光機能性

研究課題名(英文)Optical functionality of dense excitonic systems in nitride-based deep-ultraviolet ternary alloy semiconductors

研究代表者

山田 陽一 (Yamada, Yoichi)

山口大学・理工学研究科・教授

研究者番号：00251033

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：深紫外波長領域に基礎吸収端を有するAlGaIn混晶量子井戸構造を対象とし、2つの励起子の結合状態である励起子分子の基礎物性を解明した。発光励起スペクトルの測定より励起子分子の結合エネルギーを導出し、混晶量子井戸内に形成される励起子分子の結合エネルギー増大に対する局在効果と量子閉じ込め効果を分離して定量評価することに成功した。量子井戸層の膜厚や障壁層の混晶組成比を変化させた一連の試料に対する測定より、励起子分子の結合エネルギーは最大で160 meVに達し、室温以上の高温領域(750K)においても安定に存在することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have studied the fundamental optical properties of biexcitons in AlGaIn-based quantum wells that exhibit fundamental absorption edges in the deep-ultraviolet spectral range. We determined the binding energy of biexcitons by means of photoluminescence excitation spectroscopy. We successfully evaluated the effect of quantum confinement, separate from the effect of localization on the binding energy of biexcitons in the ternary alloy quantum wells. We measured several quantum wells with different well layer thicknesses and with different barrier layer alloy compositions. As a result, we clarified that the maximum biexciton binding energy we have evaluated so far was as large as 160 meV. We also clarified that the biexcitons was stable above room temperature up to 750 K.

研究分野：半導体光物性

キーワード：励起子分子 励起子 局在化 低次元化 窒化物半導体 混晶半導体 励起子工学 量子井戸

1. 研究開始当初の背景

紫外から深紫外波長領域に基礎吸収端を有するワイドギャップ半導体は、非常に大きな励起子結合エネルギーを有している。禁制帯幅が約 3.4 eV である窒化ガリウム (GaN) の励起子結合エネルギーは 25 meV であり、この値は室温における熱エネルギー ($k_B T$) とほぼ同等である。禁制帯幅が約 6 eV の窒化アルミニウム (AlN) に至っては、その励起子結合エネルギーは 57 meV に達している。従って、GaN と AlN からなる $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶半導体は、混晶組成比を変化させることにより、その基礎吸収端を紫外から深紫外波長領域で制御することが可能であると同時に、その光学遷移過程には室温においても顕著な励起子効果を期待することができる。

半導体発光デバイスの高性能化を図る上で、励起子系の輻射再結合過程を利用することは、励起子系の光学遷移過程が有する大きな振動子強度を考慮すると、デバイス動作電流密度の低減化につながるものと考えられる。その結果、デバイスの室温安定動作および長寿命化に直接的に結びつくものと期待される。従って、ワイドギャップ半導体およびその低次元量子ナノ構造を対象とした励起子系光物性の研究は、励起子の次元性、局在化、多体効果などの基礎物性評価にとどまらず、“励起子工学 (Excitonics)” の観点から高機能かつ高効率光デバイスへの応用が期待される。

本研究を開始するまでに、 $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶半導体の励起子光物性、特に、励起子分子の基礎物性を解明してきた。半導体中の励起子濃度が増大して励起子間の相互作用が無視できなくなると、2 つの水素原子が共有結合により水素分子を形成すると同様に、2 つの励起子の束縛状態である励起子分子が形成される。この励起子分子の発光は、励起子分子を構成する 2 つの励起子のうち、一方の励起子を結晶中に残し、他方が光子として結晶外へ放出される過程である。高 Ga 組成側において混晶組成比を変化させた 5 種類の $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶薄膜 ($x=0.019 \sim 0.092$)、高 Al 組成側において混晶組成比を変化させた 2 種類の $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶薄膜 ($x=0.89, 0.81$)、それから中間組成域の $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶薄膜 ($x=0.61$) における励起子分子の結合エネルギーを定量的に評価した。その結果、 $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶半導体における励起子分子の結合エネルギーには、GaN の値 ($B_M=5.6$ meV at $x=0$) と AlN の値 ($B_M=19.3$ meV at $x=1$) との間での線形補間が成り立たず、その混晶組成比依存性には非常に大きな “bowing” が存在していることを明らかにした。励起子分子の結合エネルギーは混晶化に伴い大幅に増大しており、その増加傾向はアロイブロードニングの傾向と比較的良く一致していることから、“bowing” は励起子分子の局在化に起因した現象であることがわかった。また、励起子分子結合エネルギーの最大値は $B_M=56$

meV (at $x=0.61 \sim 0.81$) に達することを明らかにした。この値は室温における熱エネルギーの約 2 倍に相当し、励起子分子は室温においても安定に存在することを明らかにした。

2. 研究の目的

上述した研究開始当初の背景を踏まえ、本研究では、 $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶を活性層に利用した量子井戸構造を研究対象とし、その混晶量子井戸内に形成される低次元系励起子分子の基礎物性の解明を研究目的とした。そのための物性評価の着眼点は、励起子系パラメータに与える低次元化の効果を局在化の効果と分離して定量的に評価、解析することであった。また、低次元系の局在励起子分子が有する光機能性を評価することにより、励起子光物性に関する基礎研究と半導体発光デバイスに関する応用研究との融合を図り、これまでにない新規な学問領域の開拓を目指した。

3. 研究の方法

基礎物性評価の主な実験手法として発光励起分光法を用いた。紫外から深紫外波長領域において波長可変な色素レーザーを励起光源に用いて励起子分子発光の励起スペクトルを測定すると、励起子共鳴に加えて励起子分子の 2 光子吸収過程を観測することが可能となる。励起子分子の 2 光子吸収とは、基底状態から励起子を生成することなく、2 光子吸収過程により励起子分子を直接生成する過程である。励起子分子の 2 光子共鳴を観測することにより、励起子共鳴とのエネルギー間隔に基づいて、励起子分子の結合エネルギーを正確に導出した。一方、励起子分子の 2 光子共鳴を観測することにより、その局在の度合い、即ち、励起子分子のストークスシフトを導出することも可能となり、励起子分子の局在化を定量的に評価した。

4. 研究成果

サファイア基板に AlN バッファ層を介して成長された $Al_{0.60}Ga_{0.40}N/Al_{0.70}Ga_{0.30}N$ 量子井戸構造 (量子井戸層幅 2 nm, 障壁層幅 7 nm) を対象として、量子井戸層内に形成される局在励起子分子の結合エネルギーとストークスシフトを導出した。図 1 に室温における励起子系発光スペクトルと励起子分子発光線 M の励起スペクトルの励起パワー密度依存性を示す。励起スペクトルには室温においても明瞭な励起子共鳴と励起子分子の 2 光子共鳴が観測された。そのエネルギー間隔は 68 ± 2.2 meV であり、励起子分子の結合エネルギーを 136 ± 4.4 meV と導出した。図 2 に示したように、上述した量子井戸活性層とほぼ同一組成を有する $Al_{0.61}Ga_{0.39}N$ 混晶薄膜の励起子分子結合エネルギーは 56 meV であり、量子井戸構造における結合エネルギーは混晶薄膜の値の 2.4 倍に増大していることを明らかにした。この結合エネルギーの増大は励起子分子の低次元化、即ち、量子閉じ込め効果

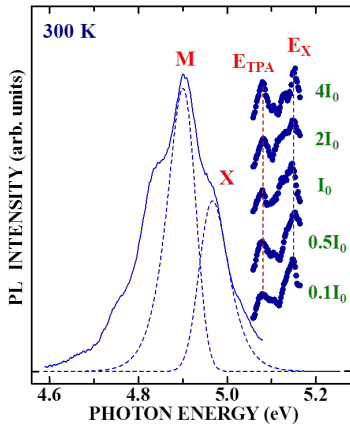


図 1. $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ 量子井戸構造の室温における発光スペクトルと励起子分子発光線 M の励起スペクトルの励起パワー密度依存性 ($I_0=220 \text{ kW}/\text{cm}^2$).

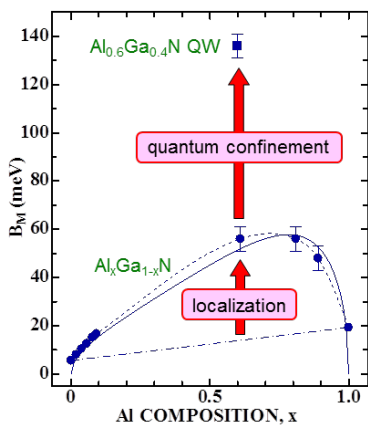


図 2. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶薄膜と量子井戸構造における励起子分子の結合エネルギー。

に起因したものである。従って、混晶量子井戸内に形成される擬 2 次元励起子分子の結合エネルギー増大に対する低次元化の効果を局在化の効果と分離して定量的に評価することに成功した。一方、励起スペクトルの測定結果に基づいて、励起子および励起子分子の局在の度合いを定量的に評価した。上述した量子井戸試料のストークスシフトを導出すると、励起子のストークスシフトは 179 meV、励起子分子のストークスシフトは 110 meV となり、励起子および励起子分子は室温においても非常に強く局在の影響を受けていることを明らかにした。

次に、室温以上の高温領域における発光および発光励起分光測定を行い、励起子分子の熱的安定性と高密度励起子系の挙動を考察した。まず、室温 300K から 750K までの高温領域における発光スペクトルを測定した。その結果、励起子分子の発光線 M は 750K の高温においても明瞭に観測され、励起子分子が 750K において安定に存在していることを明らかにした。また、図 3 に示したように、室温からの温度上昇に伴い、500K においては励起子分子発光線 M よりも低エネルギー側の発光線 P_{XM} の相対強度が増加し、700K に

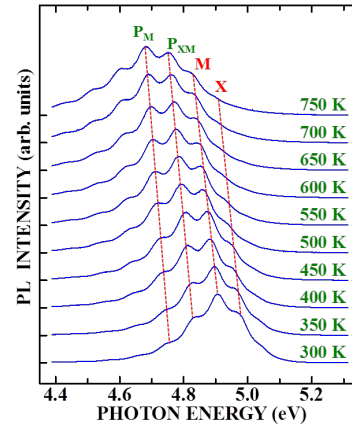


図 3. $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ 量子井戸構造からの発光スペクトルの温度依存性。

おいてはさらに低エネルギー側の発光線 P_M の相対強度が増加する様子を観測した。そこで、室温以上の高温領域において顕在化する発光線の起源を明らかにするために、高温領域における発光励起分光測定を行った。その結果、発光線 P_{XM} と発光線 P_M の励起スペクトルにおいて、励起子分子の発光線 M の場合と同様に、励起子共鳴に加えて励起子分子の 2 光子共鳴を観測した。この観測結果は、発光線 P_{XM} と発光線 P_M の起源に励起子分子が関与していることを示すものであった。発光線のエネルギー位置を考慮すると、発光線 P_{XM} は励起子と励起子分子との間の非弾性散乱、発光線 P_M は 2 つの励起子分子間の非弾性散乱によるものであるとして説明した。

次に、励起子分子に対する量子閉じ込め効果の最適化を考察するために、構造パラメータに依存した励起子分子の結合エネルギーを導出した。まず、 $\text{Al}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{N}/\text{Al}_{0.70}\text{Ga}_{0.30}\text{N}$ 量子井戸構造の量子井戸層の膜厚を変化させた一連の試料の発光励起分光測定を行い、励起子分子結合エネルギーの井戸幅依存性の解明に取り組んだ。その結果、井戸幅を 2 nm から 1.5 nm にすると、励起子分子の結合エネルギーは 136 meV から 146 meV に増大した。井戸幅を 1.2, 0.9 nm とさらに薄くすると、励起子分子の結合エネルギーは 115, 107 meV と減少した(図 4)。GaAs 量子井戸構造では、井戸幅を 16 nm から 13, 10, 8 nm と薄くすると、励起子分子結合エネルギーは 1.5 meV から 1.9, 2.1, 2.3 meV と単調に増大した。ここで、2 種類の異なる材料を比較するために、井戸幅を励起子ボア半径で規格化すると、GaAs 量子井戸構造における井戸幅 8 nm (8 nm/14 nm=0.57) と $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ 量子井戸構造における井戸幅 1.2 nm (1.2 nm/2.1 nm=0.57) はほぼ同等の値を示す。すなわち、GaAs 量子井戸構造では井戸幅の減少に伴い励起子分子結合エネルギーが増加傾向にある領域において、 $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ 量子井戸構造では結合エネルギーの減少が生じていることがわかった。このことは、 $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ 量子井戸構造においても、励起子分子に対する量子閉じ込め効果の

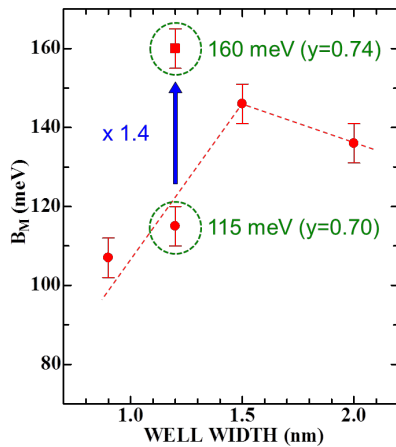


図 4. $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ 量子井戸構造における励起子分子結合エネルギーの井戸幅依存性と障壁層混晶組成比依存性。

最適化を図ることにより、その結合エネルギーの更なる増大が期待できることを示唆した。そこで、障壁層の Al 組成比 y を増大させた量子井戸構造を作製し、励起子分子結合エネルギーの変化を考察した。その結果、図 4 に示したように、井戸幅が 1.2 nm の $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ 量子井戸構造において障壁層の Al 組成比を $y=0.70$ から 0.74 に増大すると、励起子分子の結合エネルギーは 115 meV から 160 meV に増大することを明らかにした。この測定結果は、バンドオフセットの増大に伴う励起子分子に対する量子閉じ込め効果の増強を反映したものであると考察した。

今後は、室温においても極めて安定に存在する AlGaIn 量子井戸構造中の励起子分子の光学遷移過程を利用して、高効率かつ高機能な励起子分子発光デバイス、特に、励起子分子レーザの実現に向けての応用研究が進展していくことが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

“Microscopic potential fluctuations in Si-doped AlGaIn epitaxial layers with various AlIn molar fractions and Si concentrations”, S. Kurai, H. Miyake, K. Hiramatsu, and Y. Yamada, *Journal of Applied Physics*, Vol. 119, No. 2, pp. 025707/1-7, 2016. 査読有
DOI: 10.1063/1.4939864

“Si concentration dependence of structural inhomogeneities in Si-doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ multiple quantum well structures ($x=0.6$) and its relationship with internal quantum efficiency”, S. Kurai, K. Anai, H. Miyake, K. Hiramatsu, and Y. Yamada, *Journal of Applied Physics*, Vol. 116, No. 23, pp. 235703/1-6, 2014. 査読有
DOI: 10.1063/1.4904847

“Binding energy of localized biexcitons in AlGaIn -based quantum wells”, Y. Hayakawa, T. Fukuno, K. Nakamura, H. Miyake, K.

Hiramatsu, and Y. Yamada, *Applied Physics Express*, Vol. 7, No. 12, pp. 122101/1-3, 2014. 査読有

DOI: 10.7567/APEX.7.122101

“Inhomogeneous distribution of defect-related emission in Si-doped AlGaIn epitaxial layers with different Al content and Si concentration”, S. Kurai, F. Ushijima, H. Miyake, K. Hiramatsu, and Y. Yamada, *Journal of Applied Physics*, Vol. 115, No. 5, pp. 053509/1-6, 2014. 査読有

DOI: 10.1063/1.4864020

〔学会発表〕(計 18 件)

“Binding of quasi-two-dimensional biexcitons in AlGaIn quantum wells”, K. Nakamura, T. Izumi, S. Fukuchi, H. Miyake, K. Hiramatsu, and Y. Yamada, *The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides*, アクトシティ浜松 (静岡県浜松市), November 10, 2015.

“Dense excitonic properties of AlGaIn -based quantum wells” (Invited talk), Y. Yamada, T. Fukuno, K. Nakamura, T. Izumi, H. Miyake, and K. Hiramatsu, *Workshop on Frontier Photonic and Electronic Materials and Devices (2015 German-Japanese-Spanish Joint Workshop)*, 京都大学芝蘭会館 (京都府京都市), July 12, 2015.

“混晶局在系における励起子多体効果” (招待講演), 山田陽一, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会「窒化物半導体特異構造の科学～物性評価と結晶学の構築へ～」シンポジウム, 北海道大学 (北海道札幌市), 2014 年 9 月 19 日.

“Photoluminescence due to inelastic scattering of excitons and biexcitons in AlGaIn -based quantum wells up to 750 K”, Y. Hayakawa, T. Fukuno, K. Nakamura, H. Miyake, K. Hiramatsu, and Y. Yamada, *International Workshop on Nitride Semiconductors 2014*, Wroclaw (Poland), August 26, 2014.

“Inelastic exciton and biexciton scattering in AlGaIn -based quantum wells”, Y. Yamada, Y. Hayakawa, T. Fukuno, K. Nakamura, H. Miyake, and K. Hiramatsu, *32nd International Conference on the Physics of Semiconductors*, Austin (USA), August 14, 2014.

“Effect of quantum confinement on biexciton binding energy in AlGaIn -based quantum wells”, Y. Hayakawa, T. Fukuno, H. Miyake, K. Hiramatsu, and Y. Yamada, *10th International Conference on Nitride Semiconductors*, Washington, DC (USA), August 27, 2013.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 陽一 (YAMADA, Yoichi)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 00251033