

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月13日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04335

研究課題名(和文) 深紫外域混晶量子井戸構造における励起子分子の基礎物性解明とレーザ動作への応用

研究課題名(英文) Elucidation of fundamental optical properties of biexcitons in deep ultraviolet ternary alloy quantum wells and application to laser operation

研究代表者

山田 陽一 (Yamada, Yoichi)

山口大学・大学院創成科学研究科・教授

研究者番号：00251033

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：AlGaIn混晶量子井戸構造における励起子分子の結合エネルギーを定量評価した。構造パラメータを変化させた一連の試料の発光励起分光測定を行い、結合エネルギーの最大値が174meVに達し、その井戸幅依存性はGaAs量子井戸構造の場合とほぼ同様の傾向を示すことを明らかにした。次に、室温から750Kまで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、温度上昇に伴う励起子系の非局在化を反映して、励起子や励起子分子の非弾性散乱等、励起子多体効果に基づく発光線が顕在化することを明らかにした。さらに、光ポンピングにより励起子系の輻射再結合過程による深紫外誘導放出光の観測に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

紫外から深紫外波長領域に基礎吸収端を有するAlGaIn混晶半導体は、半導体材料の中でも最も大きな励起子効果を有することが期待されている。本研究では、AlGaIn混晶量子井戸内に形成される励起子分子に着目し、その基礎物性を解明した。励起子分子は巨大結合エネルギーを有し、室温に留まらず、750Kの高温領域まで安定に存在することを明らかにした。これらの研究成果は、今後、励起子工学の観点からAlGaIn混晶半導体を利用したデバイス設計、開発を進めていく上で、励起子系の輻射再結合過程を活用した高機能かつ高効率なデバイス作製の実現性を高めるものであり、その学術的意義は大きいものとする。

研究成果の概要(英文)：We have evaluated the binding energy of biexcitons in AlGaIn-based quantum wells with various structural parameters by means of photoluminescence excitation spectroscopy. We observed that the maximum value of the biexciton binding energy reached to 174 meV and confirmed that the normalized values of the confinement-enhanced biexciton binding energy were comparable to those for the GaAs-based quantum wells. We also observed that the photoluminescence due to many-body effects of excitons became dominant with increasing temperature from RT to 750 K owing to the delocalization of excitons and biexcitons with increasing temperature. Furthermore, we observed the deep-ultraviolet stimulated emission up to RT by means of optical pumping at low excitation power densities. We clarified that the formation of optical gain was excitonic in origin at least up to 200 K.

研究分野：レーザ分光法による半導体光物性評価

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

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

物質中の素励起である励起子は、電子と正孔がクーロン力により結合した準粒子であり、ワイドギャップ半導体では室温においても安定に存在する。そのため、励起子の再結合過程が発光デバイスの内部量子効率を決定する重要な物理機構となる。研究代表者は、励起子の基礎的な光物性解明と積極的な機能活用という励起子工学 (Excitonics) の概念に則って、ワイドギャップ半導体における励起子系の基礎物性評価と光機能性に関する研究に取り組んできた。特に、励起子が高密度に生成された際に発現する励起子多体効果に着目し、2つの励起子の結合状態である励起子分子に関する研究分野を先導してきた。励起子分子の輻射再結合過程は、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、他方を光子として結晶外へ放出する過程である。この励起子分子発光、即ち、励起子分子を始状態として励起子を終状態とした光学遷移過程は本来的に反転分布状態にある。また、その過程には巨大振動子効果が働き、極めて大きな振動子強度が期待される。従って、励起子分子の輻射再結合過程はレーザー作用という観点からは理想的な光学遷移過程であり、次世代の超低閾値半導体レーザーへの応用が期待される。これまでに、バルク2元化合物結晶中の励起子分子に関しては、その基礎物性が理解されてきたものの、混晶局在系や低次元系における励起子分子の挙動に関しては未だ解明されていない点が残されており、その光機能性に関しても検討すべき点が多い。特に、励起子分子の輻射再結合過程による光学利得の生成機構に関しては、ZnCdSe 多重量子井戸構造を対象とした Kreller らの報告[Phys. Rev. Lett. 75, 2420 (1995)]や ZnSe 単一量子井戸構造を対象とした研究代表者らの報告[Phys. Rev. B 52, R2289 (1995)]に端を発し、ZnCdS 多重量子井戸構造を対象とした研究代表者らの報告[Appl. Phys. Lett. 70, 1429 (1997)]が続いたが、励起子分子の効果を室温で出現させるに至らず、デバイス応用にも結び付いていない。また、デバイス開発が先行している InGaN 系青紫色量子井戸レーザー構造に関しては、その基礎物性の理解が十分ではなく、レーザー発振に対するキャリア密度の閾値も高く、光学利得生成に対する励起子や励起子分子の寄与を確認するに至っていない。

そこで研究代表者は、紫外から深紫外波長領域をカバーし、半導体材料の中では最も大きな励起子効果を有する AlGaIn 系量子井戸構造を研究対象とし、混晶量子井戸内に形成される低次元系の励起子分子に関する基礎物性評価を進めてきた。本研究を開始するまでの予備的な研究成果として、AlGaIn 混晶薄膜における励起子分子結合エネルギーの混晶組成比依存性を解明した。中間組成域の混晶薄膜では励起子分子の結合エネルギーは 56 meV に達し、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[Appl. Phys. Lett. 98, 081907 (2011), Appl. Phys. Express 5, 072401 (2012)]。また、AlGaIn 量子井戸構造における励起子分子の結合エネルギーが 136 meV に達することを明らかにし、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[Appl. Phys. Express 7, 122101 (2014)]。

### 2. 研究の目的

前述した研究開始当初の学術的背景を踏まえて、本研究では AlGaIn 混晶量子井戸内に形成される低次元系の励起子分子に関して未だ解明されていない基礎物性を明らかにし、励起子分子の輻射再結合過程を利用した超低閾値レーザーの構造最適化の礎を築くことを研究目的とした。特に、励起子分子に対する量子閉じ込め効果の可視化、高温領域における励起子多体効果の動的挙動の解明、励起子分子レーザーの動作実証と構造最適化の構築を目指した。また、本研究を遂行することにより、これまでは主に基礎物理学的興味からのみ行われてきた励起子系光物性に関する基礎研究を半導体発光デバイスの応用研究と結び付けることが可能となり、基礎研究と応用研究の融合を図ることにより、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、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として用いることにより、高密度励起下における励起子系発光の励起スペクトル分光を行った。励起子と励起子分子の発光励起スペクトルを測定し、励起子共鳴と励起子分子の2光子共鳴を観測することにより、励起子分子の結合エネルギーを導出した。量子井戸試料の構造パラメータに依存した結合エネルギーを導出することにより、励起子分子に対する量子閉じ込め効果の最適化を図った。また、励起子と励起子分子のストークスシフトを導出し、局在化を定量的に評価した。上述した測定を極低温から室温までの温度領域に加えて、室温から 750K までの高温領域においても行い、励起子多体効果の動的挙動を考察した。さらに、光ポンピング下での誘導放光の測定を行い、光学利得生成への励起子多体効果の寄与を考察した。

### 4. 研究成果

#### (1) 励起子分子に対する量子閉じ込め効果の最適化

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  量子井戸構造 ( $x=0.6<y$ ) における励起子分子結合エネルギーの井戸幅依存性および混晶障壁層の組成比依存性を定量的に評価した。まず、混晶障壁層の Al 組成比を  $y=0.7$  に固定し、混晶井戸層の膜厚を変化させた4種類の量子井戸試料 ( $L_w=0.9, 1.2, 1.5, 2.0$  nm) における励起子分子結合エネルギーを導出した。その結果、井戸幅を 2.0 nm から 1.5 nm に薄くすると励起子分子結合エネルギーは 136 meV から 146 meV に増大し、井戸幅をさらに 1.2 nm,

0.9 nm と薄くすると、励起子分子結合エネルギーは逆に 112 meV, 106 meV と減少した。GaAs 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の実験結果と比較すると、 $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$  量子井戸構造では、特に井戸幅が薄い場合、励起子分子に対する量子閉じ込め効果が十分ではないことが示唆された。そこで、混晶障壁層の Al 組成比を増大させて励起子分子に対する量子閉じ込め効果の増強を図った。その結果、井戸幅 1.2 nm の量子井戸試料では混晶障壁層の Al 組成比を  $y=0.70$  から 0.74 に増加すると励起子分子の結合エネルギーは 112 meV から 162 meV に大幅に増大した。また、井戸幅が 1.5 nm の量子井戸試料でも混晶障壁層の Al 組成比を  $y=0.70$  から 0.84 に増加すると励起子分子の結合エネルギーは 146 meV から 174 meV に増大した。この結合エネルギーの増大は、伝導帯および価電子帯オフセットの増大により、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えられる。

図 1 に示したのは、 $\text{Al}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{N}$  量子井戸構造と GaAs 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である。2 種類の異なる材料系における励起子分子結合エネルギーを比較するために、井戸幅  $L_w$  は励起子ボーア半径  $a_{ex}$  で除することにより規格化した。また、量子井戸構造における励起子分子結合エネルギー  $B_M^{2D}$  はバルク結晶における励起子分子結合エネルギー  $B_M^{3D}$  で除することにより規格化した。バンドオフセットを増大させて励起子分子に対する量子閉じ込め効果を増強することで、AlGaN 量子井戸の励起子分子結合エネルギーの井戸幅依存性は GaAs 量子井戸の場合とほぼ同様の傾向を示すことを明らかにした。

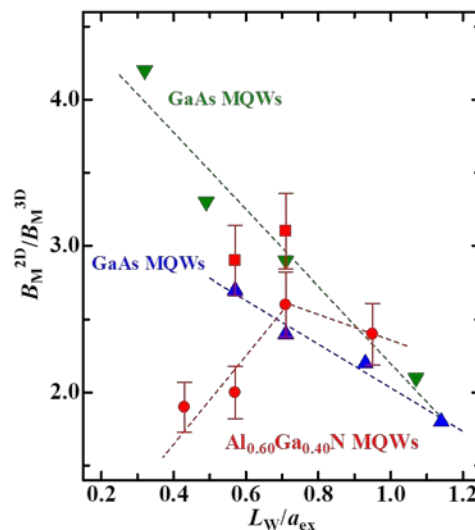


図 1.  $\text{Al}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{N}$  量子井戸構造および GaAs 量子井戸構造における励起子分子結合エネルギーの井戸幅依存性.

## (2) 高温領域における励起子多体効果の動的挙動

AlGaN 系量子井戸構造における励起子分子の動的挙動を解明するために、励起子分子結合エネルギー 136 meV を有する  $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$  量子井戸構造 (混晶井戸層幅 2 nm、混晶障壁層幅 7 nm) を対象として、極低温から室温までの温度領域 (4~300 K) に加えて、室温よりも高温領域 (300~750 K) における発光および発光励起分光測定を行った。励起子分子の輻射再結合過程による発光線ならびに発光励起スペクトルにおける励起子分子の 2 光子共鳴線は 750 K の高温領域まで明瞭に観測され、励起子分子が 750 K まで安定に存在することを明らかにした。また、室温よりも高温領域では、温度上昇とともに励起子分子の発光線の低エネルギー側に複数の発光線が顕在化することを明らかにした。それらの発光線の起源を明らかにするために発光励起分光を行ったところ、励起子分子の発光線と同様に、励起子共鳴に加えて励起子分子の 2 光子共鳴が明瞭に観測された。励起子および励起子分子の発光線 ( $I_X$  および  $I_M$ ) とのエネルギー間隔を考慮すると、それらの発光線は、励起子と励起子分子との間の非弾性散乱による発光線 ( $I_{PXM}$ )、励起子分子と励起子分子との間の非弾性散乱による発光線 ( $I_{PM}$ ) であることを明らかにした。図 2 に示したのは、各発光線の発光強度比の温度依存性である。一例として、励起子分子発光線 ( $I_M$ ) と励起子発光線 ( $I_X$ ) の発光強度比 ( $I_M/I_X^2$ ) を見ると、極低温から 200 K 付近まではほぼ一定であるが、室温よりも高温になると温度上昇とともに強度比が増大していることがわかる。同様に、発光強度比  $I_{PXM}/I_X I_M$ ,  $I_{PM}/I_M^2$  も室温以上の温度領域において温度上昇とともに増大していることがわかる。このように、励起子分子の発光線や、励起子、励起子分子の非弾性散乱に起因した発光線は、室温以上の高温領域において温度上昇とともに徐々に顕在化していくことから、温度上昇に伴う熱エネルギー増大の影響を受けて励起子と励起子分子が局在状態から非局在状態へとその占有状態が変化することを反映した現象であると考えられる。AlGaN 混晶薄膜では 2 つの励起子分子間の非弾性散乱に伴う発光線は低温から室温までの温度領域において顕在化した。量子井戸構造では量子閉じ込め効果による結合エネルギーの増大や量子サイズ揺らぎによる局在エネルギーの増大を反映して、室温以上の高温領域において顕在化したものと考えられる。

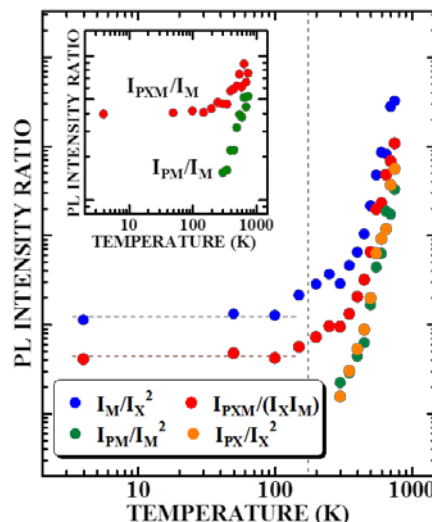


図 2. 発光強度比 ( $I_M/I_X^2$ ,  $I_{PXM}/I_X I_M$ ,  $I_{PM}/I_M^2$ ,  $I_{PX}/I_X^2$ ) の温度依存性.

### (3) 光ポンピングによる誘導放出光の観測

光ポンピングにより AlGaN 量子井戸構造からの深紫外誘導放出の測定を行った。測定に用いた試料は、c 面サファイア基板に AlN バッファ層、AlGaN クラッド層、AlGaN 光閉じ込め層を介して成長された  $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}/\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}$  量子井戸構造である。井戸層の膜厚は 2nm、障壁層の膜厚は 8nm である。この試料の基本特性として内部量子効率を測定したところ、室温で 53%、750K で 16% であり、UV-C 帯では比較的高い値を示した。ステルスダイシング法により共振器ミラーを作製し、試料表面から光励起し、試料端面から誘導放出光を測定した。励起光源には、エキシマレーザ励起色素レーザの第 2 高調波（励起波長 240nm）を用いた。その結果、10K では 276.9nm、室温では 274.3nm に誘導放出光が観測された（図 3）。誘導放出に対するしきい励起パワー密度は、10K では  $12.7\text{kW}/\text{cm}^2$ 、室温では  $68.6\text{kW}/\text{cm}^2$  であった。一方、誘導放出光のピーク波長は、10K から 200K までの温度領域ではほとんど変化せず、276.9nm 付近に位置していたが、250K では 271.9nm に観測され、急激な短波長シフトを示した。誘導放出に対するしきい励起パワー密度を励起キャリア密度に換算すると、10K で  $1.5 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、室温で  $8.3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  となる。励起子モット転移密度を計算すると  $3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  となることから、誘導放出光のピークシフトと併せて考察すると、10K から 200K 付近までは励起子系の輻射再結合過程による誘導放出が観測されており、250K 以上では電子-正孔プラズマによる誘導放出へ変化しているものと考えられる。この測定結果は、AlGaN 系量子井戸構造の誘導放出機構に励起子が関与していることを示す初めての実験結果であると考えられる。

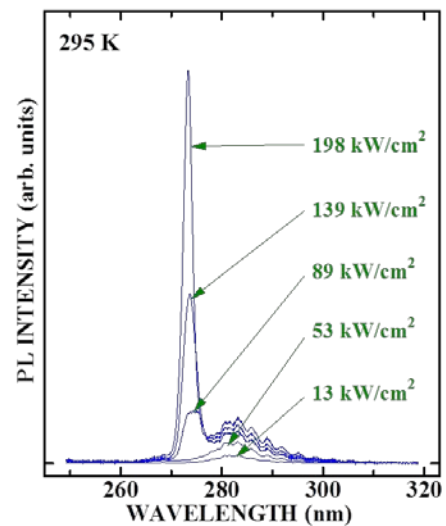


図 3. 室温における誘導放出光スペクトル。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① “Temperature dependence of excitonic transitions in  $\text{Al}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{N}/\text{Al}_{0.70}\text{Ga}_{0.30}\text{N}$  multiple quantum wells from 4 to 750 K”, H. Murotani, Y. Hayakawa, K. Ikeda, H. Miyake, K. Hiramatsu, and Y. Yamada, *Journal of Applied Physics*, Vol. 123, pp. 205705/1-7, 2018. 査読有  
DOI: 10.1063/1.5023996
- ② “Cathodoluminescence study on local high-energy emissions at dark spots in AlGaN/AlGaN multiple quantum wells”, S. Kurai, N. Imura, L. Jin, H. Miyake, K. Hiramatsu, and Y. Yamada, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 57, pp. 060311/1-4, 2018. 査読有  
DOI: 10.7567/JJAP.57.060311
- ③ “Temperature dependence of Stokes shifts of excitons and biexcitons in  $\text{Al}_{0.61}\text{Ga}_{0.39}\text{N}$  epitaxial layer”, H. Murotani, K. Ikeda, T. Tsurumaru, R. Fujiwara, S. Kurai, H. Miyake, K. Hiramatsu, and Y. Yamada, *Physica Status Solidi B*, Vol. 1700374/1-5, 2018. 査読有  
DOI: 10.1002/pssb.201700374
- ④ “Confinement-enhanced biexciton binding energy in AlGaN-based quantum wells”, K. Nakamura, T. Fukuno, H. Miyake, K. Hiramatsu, and Y. Yamada, *Applied Physics Express*, Vol. 10, No. 5, pp. 051003/1-3, 2017. 査読有  
DOI: 10.7567/APEX.10.051003
- ⑤ “High-temperature photoluminescence and photoluminescence excitation spectroscopy of  $\text{Al}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{N}/\text{Al}_{0.70}\text{Ga}_{0.30}\text{N}$  multiple quantum wells”, H. Murotani, K. Nakamura, T. Fukuno, H. Miyake, K. Hiramatsu, and Y. Yamada, *Applied Physics Express*, Vol. 10, No. 2, pp. 021002/1-4, 2017. 査読有  
DOI: 10.7567/APEX.10.021002

[学会発表] (計 16 件)

- ① “Spatially resolved cathodoluminescence on dot-like high-energy emissions near threading dislocations in AlGaN multiple quantum wells”, S. Kurai, N. Imura, L. Jin, H. Miyake, K. Hiramatsu, and Y. Yamada, *International Workshop on Nitride Semiconductors 2018 (Kanazawa, Japan, November 12, 2018)*
- ② “Temperature dependence of excitonic transitions in deep ultraviolet emitting AlGaN multiple quantum wells”, H. Murotani, Y. Hayakawa, H. Miyake, K. Hiramatsu, and Y. Yamada, *International Workshop on UV Materials and Devices 2017 (Fukuoka, Japan, November 16, 2017)*.
- ③ “Deep UV spectroscopy of dense excitons in AlGaN-based quantum wells” (Invited talk), Y. Yamada, *International Workshop on UV Materials and Devices 2017 (Fukuoka, Japan, November 15, 2017)*.

- ④ “Temperature dependence of Stokes shift of excitons and biexcitons in Al<sub>0.61</sub>Ga<sub>0.39</sub>N epitaxial layers”, H. Murotani, K. Ikeda, T. Tsurumaru, R. Fujiwara, S. Kurai, H. Miyake, K. Hiramatsu, and Y. Yamada, 12th International Conference on Nitride Semiconductors (Strasbourg, France, July 25, 2017).
- ⑤ “窒化物不均一系における励起子多体効果とその光機能性”, (招待講演), 山田陽一 倉井聡 室谷英彰, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会「窒化物半導体特異構造の科学～発光再結合の解明と制御～」シンポジウム (パシフィコ横浜, 2017 年 3 月 14 日)
- ⑥ “Confinement-enhanced biexciton binding energy in AlGaN-based quantum wells”, T. Izumi, S. Fukuchi, N. Imura, H. Murotani, H. Miyake, K. Hiramatsu, and Y. Yamada, International Workshop on Nitride Semiconductors 2016 (Orlando, USA, October 6, 2016).

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：三宅 秀人

ローマ字氏名：MIYAKE, hideto

所属研究機関名：三重大学

部局名：地域イノベーション学研究科

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：70209881

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。