

AlGaN の発光減衰曲線と発光過程

坂井友英^A, 中川尚人^A, 鈴木将孝^A, 福井一俊^A,
直江俊一^B, 三宅秀人^C, 平松和政^C
福井大遠赤^A, 金沢大工^B, 三重大工^C

Time Resolved Decay Curves and Photoluminescence Processes of AlGaN Alloys

T.Sakai^A, N.Nakagawa^A, M.Suzuki^A, K.Fukui^A,
S.Naoe^B, H.Miyake^C, K.Hiramatsu^C

^AResearch Center for Development of Far-Infrared Region, Fukui University,
Fukui910-8507, Japan

^BDepartment of Mechanical System Engineering, Kanazawa University,
Kakuma, Kanazawa 920-1192, Japan

^CDepartment of Electrical and Electronic Engineering, Mie University, Mie
514-8507, Japan

Abstract

The III - V nitride semiconductors are promising materials for visible-UV opto-electronic devices, such as LEDs LDs and photo detectors. To expand the operation wavelength of LEDs and LDs into UV regions, research efforts are being made for the growth of device quality AlGaN alloys, since their band gaps from 3.4 eV (GaN) to 6.2 eV (AlN). We have been performing luminescence and luminescence decay measurements of the AlGaN alloys. We have understood that luminescence of the AlGaN alloys work out with the three different single exponential elements. Those three different elements show that different emission energy position dependence in the band-to-band excitation region.

1. 序論

III-V 族窒化物半導体 (AlN, GaN, InN) およびその混晶系は、ウルツ鉱構造を有する直接遷移型バンド構造で、混晶比を変えることによってバンドギャップエネルギーを 0.8eV~6.28eV と幅広い領域で変えることができる。更にこれら材料の高融点、高硬度、高熱伝導度などの特徴は、耐環境性に優れた信頼性の高いデバイスになりうる素養として据えることができる。よって、オプトエレクトロニクス用材料として注目され、デバイス応用に関連した薄膜技術の研究は盛んにおこなわれている。特に、バンドギャップの広い AlN と GaN の混晶系である AlGaN は、今後発展が期待される紫外 LED や LD の主役として考えられている[1]。しかし、その一方で発光メカニズム、基礎物性に関しての実験研究は、まだ未解明な部分があるのが現状である。そこで、今回我々は III-V 族窒化物半導体の中の三元混晶 AlGaN に注目し、その発光のメカニズムに関する知見を得ることを目的として実験を行った。

実験方法としては、通常のバンド間励起によって生じる可視-紫外発光を測定した。また、発光減衰曲線については数 ns までの測定は報告されているが、それよりも長い時間領域まではな

い. そこで, 10K~170K の範囲で発光減衰曲線の温度依存性を測定し, 更に発光のピーク位置での発光減衰曲線の他に, 発光帯のピーク位置以外での発光減衰曲線の温度依存性も測定した. また各組成比の試料に対し, 発光減衰曲線の発光エネルギー依存性を発光帯全域で測定した.

2. 実験

試料は MOVPE 法によって作製された薄膜結晶を用いた. Al_2O_3 基板上に育成された NGK 社製高品質 AlN 薄膜を基板とすることで, 格子不整合による格子歪みを緩和し, 良質な薄膜を作製している. 今回測定した AlGaIn 混晶の組成比は $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ で $x=0.34\sim0.863$ である. なお, 組成比は X 回折測定により決定した.

励起光源には, シンクロトロン放射光源(岡崎国立共同研究機構分子科学研究所極端紫外光実験施設(UVSOR) BL7B 3m 直入射分光ライン)を使用した. BL7B での励起可能光子エネルギーは, 1.2~30eV である. 発光は光ファイバーで真空中に持ち出し, CCD 付きの発光解析用 30cm 汎用分光器で測定した. 発光減衰曲線は UVSOR のシングルバンチ運転時に時間相関単一光子計数法によって行った. シングルバンチ運転時は光パルス周期が 178ns, 光パルスの半値幅は約 400ps である.

3. 実験結果及び考察

3-1. 発光スペクトル

三元系の基本的な発光スペクトルは, 束縛励起子^[2]からの発光であるバンド端近傍の B 発光帯と, 不純物もしくは欠陥による発光と言われている Y 発光帯である. また, 両発光帯の間にドナー-アクセプタ(D-A)対による発光が測定される場合がある. 図 1 に $\text{Al}_{0.67}\text{Ga}_{0.33}\text{N}$ の B 発光の発光スペクトルを示す. 測定温度は 10.8K である. $\text{Al}_{0.67}\text{Ga}_{0.33}\text{N}$ の発光では, Y 発光は殆ど観測できないため, B 発光のみを示した. 高エネルギー側のピークは励起光である. 発光スペクトルの非対称性は, 5.02eV 付近にピークを持つ B 発光の主発光の低エネルギー側にフォノンレプリカが重なっているためである, LO フォノンのエネルギーは AlN で 112meV, GaIn で 92meV と報告されているが, 図のスペクトルを分解した結果からは, LO フォノンは約 88.8meV となり, 報告されている値より若干低い値となっている.

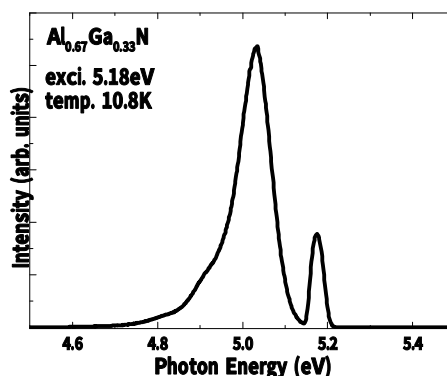


図 1. $\text{Al}_{0.67}\text{Ga}_{0.33}\text{N}$ の B 発光スペクトル

3-2 発光減衰曲線

図 2 に 10K~170K の温度範囲での $\text{Al}_{0.67}\text{Ga}_{0.33}\text{N}$ の発光減衰曲線を示す. 図から明らかなように, この発光減衰曲線は単一指数関数では説明できない. 一方, 半導体でよく用いられる拡張指数関数でもよいフィッティングを得られない. そこで我々は sub-ns~ns の早い成分, ns~10ns 程度の中間成分, 10ns~100ns の遅い成分からなる 3 成分の単純指数関数の和として解析をおこなってきた[3・4]. 早い成分と中間成分はレーザーとストリークカメラを用いた他の結果[5]と一致しているものと考えている. 温度が上昇して行くにつれて発光減衰曲線は徐々に鋭くなってい

くことが分かる。これは遅い成分が温度上昇とともに早く消光してしまうためである。よって、室温での発光は殆ど早い成分によっておこなわれている。

図3に $\text{Al}_{0.67}\text{Ga}_{0.33}\text{N}$ の緩和時間の温度依存性を示す。早い成分の緩和時間は、励起光の時間構造(半値幅、約400ps)に近い詳細な結果は得られなかった。遅い成分、中間成分については、温度上昇するにつれて発光寿命も短くなっている。図4に $\text{Al}_{0.67}\text{Ga}_{0.33}\text{N}$ の面積強度の温度依存性を示す。低温では遅い成分の面積強度が大きくなっているが、温度が上がるにつれて中間成分の面積強度が増加している。

図3に示した緩和時間の温度依存性を、ピーク位置よりも高エネルギー側と低エネルギー側の発光エネルギー位置においても測定した。その結果、ピーク位置とその低エネルギー側では、図3に示す様な温度依存性を同様に示すことがわかった。高エネルギー側では、後述するように特に低温で緩和時間が短くなる傾向がある(図5)。遅い成分の温度依存性は、二つの異なる熱消光過程の和として解析が可能で、その内の一つは、図4の遅い成分から中間成分への強度交代に対応していると思われる。

次に $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ の発光帯全域での発光減衰曲線の発光エネルギー依存性を図5に示す。測定範囲は発光スペクトルの端から端の4.31eV~4.55eVで、最低温度(9.8K)にて測定を行った。図5から明らかなように発光エネルギー依存性が見られた。発光のピークエネルギー位置とその低エネルギー側ではほぼ同様な発光減衰曲線を示すが、高エネルギー側では緩和時間が短くなっていることがわかる。同様な測定から、緩和時間の内、遅い成分の発光エネルギー依存性を各組成比試料に対しまとめた結果を図6に示す。どの組成比においても高エネルギー側で急速に緩和時間が短くなっている。最小値が組成比に対してそれ程変化していないのに対し、発光帯内での緩和時間の幅はAl濃度とともに広がっている。図7は図5の発光減衰曲線を3成分分解し、そのフィッティング結果の面積強度を各成分にわけて示したものである。この面積強度の総和は各組成比の発光スペクトルの形状と一致している。図からも明白な様に、面積強度の総和における遅い成分の割合もAl濃度とともに単調に大きくなっていることが分かる。

AlGa_{1-x}Nの両端であるGa_{1-x}NとAl_xNに対する我々の発光減衰測定からは、時間分解能1ns以下の速い成分しか測定されず、遅い成分はAlGa_{1-x}N混晶固有の発光成分であることがわかっている。ところで、結晶性の一つの指標であるX線回折ピークの線幅や、発光帯の線幅はこの一連の試料ではx=0.7付近で最大となっている。これはいわゆる合金効果に従った結果で、組成の揺らぎがx=0.7付近で最大となることを反映していて、組成揺らぎやそれと連動するような欠陥等では、

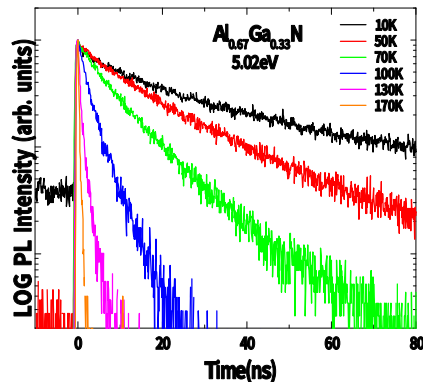


図2. $\text{Al}_{0.67}\text{Ga}_{0.33}\text{N}$ の発光減衰曲線

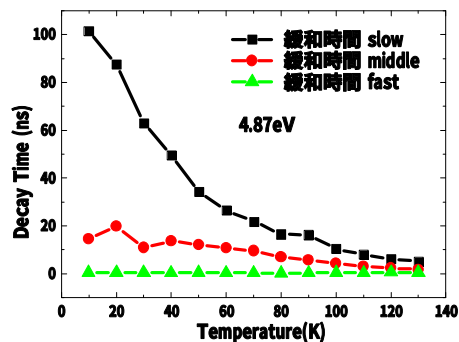


図3. $\text{Al}_{0.67}\text{Ga}_{0.33}\text{N}$ 緩和時間の温度依存性

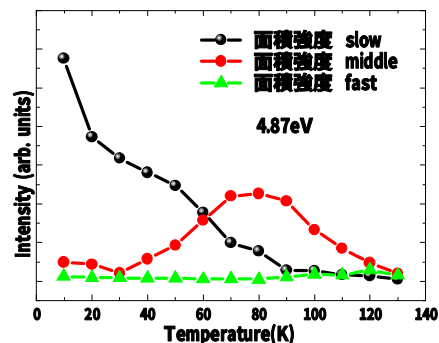


図4. $\text{Al}_{0.67}\text{Ga}_{0.33}\text{N}$ 面積強度の温度依存性

単調な組成比依存性を説明できない。一方、図 6 の様な発光エネルギー依存性は、少しずつ発光エネルギーが異なる多数の発光帯が同一結晶内に存在する場合に対する考察から説明されている[6]。この説明に従えば、図 6 の結果は、少しずつ発光エネルギーが異なる多数の発光帯を単純に組成揺らぎの幅と対応付けることに同じく無理があることを示していて、遅い成分の起源が他にあることを示唆しているように思われる。

4. まとめ

III-V 族窒化物半導体のうち、三元系 AlGaIn の発光・発光減衰曲線の測定を基礎吸収端付近にて行った。発光減衰曲線については発光ピーク位置付近(4.87~5.18eV)で測定し、それらの温度依存性を 10K~170K の範囲で測定した。また、各組成比での発光減衰曲線の発光エネルギー依存性も発光帯全域にて測定を行った。発光減衰曲線は 3 つの単指数関数で解析でき、遅い成分は AlGaIn 混晶固有の発光であることがわかった。時間分解能以下で解析が困難な早い成分を除き、中間成分、遅い成分では温度が上昇するにつれて発光寿命が短くなっており、遅い成分に関しては、中間成分へのエネルギー移譲も含め 2 つの熱消光過程があると考えられる。発光減衰曲線の発光エネルギー依存性においては、発光帯の高エネルギー側で遅い成分の緩和時間が急速に短くなること、同一発光帯内での遅い成分の緩和時間の最長-最短時間差が単調な Al 組成比依存性を示すこと、また発光帯に占める遅い発光成分の比率も単調な Al 組成比依存性を示すことから、 $x=0.7$ 付近で最大となる AlGaIn 結晶の組成揺らぎと発光の遅い成分の起源とは単純な相関はないことがわかった。

参考文献

- [1] 赤崎 勇編著 “青色発光デバイスの魅力”
- [2] 赤崎 勇編著 “III-V 族窒化物半導体” 培風館
- [3] 木村 幸司 第 64 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 No.3, 312(2003.9)
- [4] 浜田 信吉 “第 15 回光物性研究会論文集 417(2004.12)
- [5] S.F.Chichibu, T.Onuma, T.Sota, S.P.DenBaars, S.Nakamura, T.Kitamura, Y.Ishida, and H.Okumura, J.Appl.Phys.93, 2051(2003)
- [6] T.Onuma, S.F.Chichibu, A.Uedono J, Appl. Phys. 95 (2004) 2495.
- [7] 中川 尚人 “第 16 回光物性研究会論文集 397(2005.12)

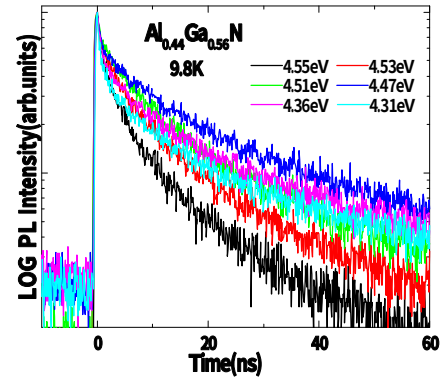


図 5. $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ 発光減衰曲線

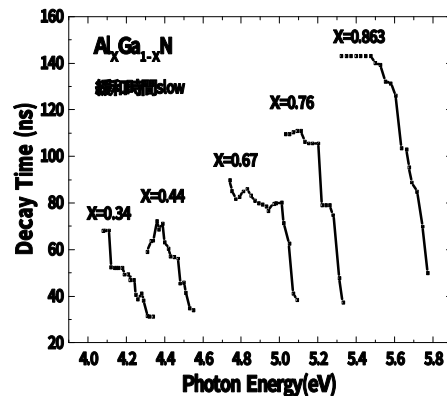


図 6. 緩和時間の発光エネルギー依存性

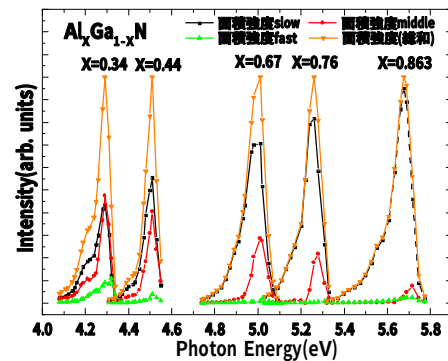


図 7. 面積強度の発光エネルギー依存性