GaN 薄膜における励起子非弾性散乱過程による発光特性

田中浩康^A、安藤雅信^B、上村俊也^B、中山正昭^A 大阪市立大学大学院工学研究科電子情報系専攻^A 豊田合成株式会社オプトE事業部^B

Photoluminescence due to inelastic scattering processes of excitons under intense excitation conditions in a GaN thin film

H. Tanaka^A, M. Ando^B, T. Uemura^B, and M. Nakayama^A

Department of Applied Physics, Graduate school of Engineering, Osaka City University^A Optoelectronics Technical Division, Toyoda Gosei Company Limited^B

We have investigated photoluminescence (PL) properties of a high quality GaN thin film grown by metalorganic vapor phase epitaxy under intense excitation conditions in a wide temperature range from 10 to 300 K. It is found that there are two types of PL band peculiar to intense excitation conditions. In a low temperature region below 80 K, the exciton-exciton scattering dominates the PL, the so-called P emission. On the other hand, in a high temperature region above ~120 K, a PL band, which is different from the P emission, appears. The energy spacing between the new PL band at the threshold excitation power and the fundamental A exciton linearly increases with an increase in temperature. In addition, the energy spacing is estimated to be zero at absolute zero temperature by extrapolation of the temperature dependence. These PL profiles indicate that the PL band observed in the high temperature regime originates from the exciton-electron scattering. Furthermore, we have demonstrated that the exciton-electron scattering process produces optical gain at room temperature from measurements of photoluminescence with a variable stripe-length method.

1. はじめに

近年、環境負荷が低い半導体である GaN は、 紫外域の発光デバイス材料や FET 材料として 広く用いられ、基礎物性とデバイス応用の観点 から世界的な規模で研究が行われている。また、 GaN は励起子束縛エネルギーが28meVと非常 に大きく[1]、励起子の安定性が高い物質であ る。そのため、高密度励起条件下では、励起子 - 励起子散乱や励起子 - 電子散乱などの励起 子の散乱過程に起因した発光が期待される。

本研究では、上記の励起子安定性に着目し、 GaN 薄膜を試料として、高密度励起条件での 励起子の散乱過程に起因した発光特性の詳細 な研究を行った。その結果、低温領域(10~80 K)では励起子 - 励起子散乱発光が生じ、高温 領域(120 K~室温)では励起子 - 電子散乱発 光が生じることを見出した。また、 Variable-stripe-length method(VSL法)により、 励起子 - 電子散乱過程において、誘導放出を 生じさせる光学利得が存在することを明らかに した[2]。

2. 試料と実験方法

本研究では、試料として Al₂O₃(0001)基板上 に有機金属気相成長(MOVPE)法により作製し た GaN(4 µm)薄膜を用いた。基板との緩衝層 として、低温成長 AIN 層を成長している。

光学実験において、反射スペクトルの測定に は Xe ランプを用い、弱励起条件での発光スペ クトルの測定には、励起光源として He-Cd レー ザー(325 nm)を、高密度励起条件での発光ス ペクトルの測定には、励起光源としてパルス幅 5 ns の窒素レーザー(337 nm)を用いた。さらに、 光学利得の測定には VSL 法を用いた。

3. 実験結果と考察

図 1(a)は、10 K での反射スペクトルおよび 弱励起条件での発光スペクトルを示している。 反射スペクトルにおいて、EX_A(*n*=1)、EX_A(*n*=2)、EX_B(*n*=1)、及び EX_B(*n*=2)で示した A 励起子とB 励起子の*n*=1と*n*=2 状態の反射構 造が明確に観測される。一方、発光スペクトル において、BE₁ で示した束縛励起子発光はシャ ープであり、FE_A(*n*=1)で示した自由励起子発
 光が明確に観測される。さらに、FE_B(*n*=1)、
 FE_A(*n*=2)で示す高次の励起子状態からの発
 光も観測される。励起子特性のこれらの結果
 は、GaN 薄膜試料が非常に高品位であること
 を示している。

図1(b)は、10K における高密度励起条件下 での発光スペクトルの励起光強度依存性を示 している。また、図中の矢印は、反射スペクトル および発光スペクトルより見積もった A 励起子 エネルギー(*E*_A)を示している。高密度励起条 件では、A 励起子エネルギーよりも低エネルギ ー側にM、及びPで示した二つの発光バンドが 出現する。M 発光の高エネルギー端と*E*_Aのエ ネルギー差は約 6 meV であり、この値は励起 子分子束縛エネルギー(側に裾を引くいわゆ るボルツマン分布を反映した形状を示す。これ らの特徴から、M 発光は励起子分子発光であ ると結論できる。一方、P 発光は閾値特性を有



Fig. 1. (a) Reflectance and photoluminescence (PL) spectra at 10 K in the GaN thin film grown by MOVPE. (b) PL spectra under intense excitation conditions at 10 K. E_A indicates A-exciton energy, and E_{P-th} means the peak energy of the P band at the threshold excitation power. The inset shows the intensity of the P band as a function of excitation power.

して出現し、励起光強度の増大と共に発光ピ ークが低エネルギー側にシフトする。積分発光 強度は、図 1(b)の挿入図に示すように、励起 光強度に対して 2 乗に近い超線形性(1.8 乗) を示す。また、閾値近傍における発光ピークエ ネルギーとE_Aのエネルギー差は約28 meVで あり、このエネルギー差は GaN の励起子束縛 エネルギーに一致する。以上の特徴から、P 発 光は励起子 - 励起子散乱による発光であると 考えられる。

励起子 - 励起子散乱発光とは、励起子の基 底状態 (n=1) にある2つの励起子が非弾性 衝突し、一方の励起子が励起状態(n 2)に散 乱され、もう一方がフォトン分枝上に散乱され ることにより生じる発光である。この散乱過程 におけるエネルギー保存則と運動量保存則か ら、励起子 - 励起子散乱の発光エネルギーは 次式で与えられる[4]。

$$\hbar \omega_{\rm P} = E_{n=1} - (E_{n\geq 2} - E_{n=1}) - 3\delta k_{\rm B} T_{\rm eff} \tag{1}$$

ここで、 $k_{\rm B}$ はボルツマン定数、 $T_{\rm eff}$ は励起子系 の有効温度で、δは1以下の正の定数である。 (1)式から、励起子 - 励起子散乱発光の特徴 は、散乱先である励起状態(n 2)と基底状態 (n=1)の状態間のエネルギー差分だけ励起子 エネルギーより低エネルギー側で発光すること、 励起光強度の増大に伴う励起子系の有効温 度(T_{eff})の上昇により発光ピークが低エネルギ ーシフトすることなどが挙げられる。また、この 発光は励起子2体の衝突に起因することから、 原則的には、発光強度は励起光強度に対し2 乗に比例して増大する。これらの特徴は、10 K における高密度励起条件での発光特性の実 験結果とよく一致しており、本研究で用いた GaN 薄膜において励起子 - 励起子散乱発光 が生じていると結論できる。

図 2 は、室温における高密度励起条件下での発光スペクトルの励起光強度依存性を示している。また、図中の矢印は、A 励起子エネルギー(*E*_A)を示している。高密度励起条件下では、*E*_Aの低エネルギー側にHと標記した発光が閾値特性を有して出現し、発光強度が励起光強度の増大に対して超線形的に増大している。ここで、H 発光の閾値近傍の発光ピークエ

ネルギー $(E_{\text{H-th}})$ と E_{A} のエネルギー差 (ΔE) は 約 91 meV で、励起子束縛エネルギー(28 meV)よりもはるかに大きなエネルギーシフトで ある。この結果は、H 発光が励起子 - 励起子 散乱発光によるものではないことを示唆してい る。

この H 発光の起源を明らかにするため、高 密度励起条件下での発光特性の温度依存性 について議論する。図 3(a)は、10 K から室温 における高密度励起条件下での閾値近傍の 発光スペクトルである。図中の矢印は、発光ス ペクトルから得られた A 励起子エネルギー (E_A)を示している。温度上昇と共に、発光ピー クエネルギーと E_A の差($\Delta E = E_A - E_{th}$)は増大 する。それを定量的に示したのが図 3(b)で、 *∆E* を温度 *T* に対してプロットしたものである。 △Eは、低温領域(約80K以下)では励起子束 縛エネルギー28 meV(横破線)とほぼ一致する が、高温領域(約120 K以上)では28 meVを 超えて、温度 T に対し原点(AE=0, at T=0)を通 り線形的に変化する[*△E*=0.30T (meV)]。この 高温領域において温度に対して線形にエネル ギー変化する発光は、銅ハライド結晶において 観測されている励起子 - 電子散乱の特性と一 致する[4]。以上の結果は、高密度励起条件下 において、10 K から 80 K の低温領域では励起 子 - 励起子散乱発光が生じ、それ以上の温度 では発光メカニズムが変遷し、120 K から室温 の高温領域では励起子 - 電子散乱発光が生 じていることを示している。

励起子 - 電子散乱発光とは、自由励起子と 自由電子が非弾性散乱し、自由電子は散乱に



Fig. 2. PL spectra under intense excitation conditions at room temperature. E_A indicates A-exciton energy, and E_{H-th} means the peak energy of the H band.

よって運動エネルギーが増大されてホットエレ クトロンとなり、自由励起子がフォトン分枝上に 散乱されることにより生じる発光である。この散 乱過程におけるエネルギー保存則と運動量保 存則から、励起子 - 電子散乱の発光エネルギ ーは次式で与えられる[5]。

$$\hbar\omega_{\text{peak}}(T) = E_{\text{EX}}(T) - (M/2m_{\text{e}})k_{\text{B}}T$$
(2)

ここで、 m_e は電子の有効質量、Mは励起子の 重心質量、 k_B はボルツマン定数である。(2)式 から分かるように、励起子 - 電子散乱発光の 重要な特徴は、励起子エネルギーと発光エネ ルギーの差(ΔE)が温度(T)に対して原点を通 り線形的に変化することである。また、自由電 子が活性化するためにはある程度の高温が必 要である。これらの特徴は、上記の高温領域で 観測される H 発光の特性を良く説明している。 したがって、GaN 薄膜において、高温領域で励 起子 - 電子散乱発光が生じていると結論でき る。

また、図 3(b)の∠E の T に対する比例関係 [∠E=0.30T (meV)]の傾きから、(2)式を用いて



Fig. 3. (a) PL spectra at the threshold excitation power for appearance of the P and H bands in the temperature range from 10 K to room temperature. (b) Energy spacing (ΔE) between the PL-peak energy at the threshold excitation power and the A-exciton energy as a function of temperature. The horizontal dashed line indicates the binding energy of the A exciton. The solid lines corresponds the fitted result based on Eq. (2).

電子と正孔の有効質量の比を見積もることがで きる。電子の有効質量を $m_e=0.2m_0[1]$ と仮定す ると、正孔の有効質量は $m_h=1.2m_0$ と見積もるこ とができる。GaN における正孔の有効質量は $m_h=1.0m_0[6], m_h=1.2m_0[1]$ という報告があり、実 験結果より導出した有効質量の値とよく一致し ている。この結果も GaN 薄膜において励起子 - 電子散乱発光が生じている証拠の一つとい える。

さらに、GaN 薄膜における励起子 - 電子散 乱発光において、光学利得の存在を確認する ためにVSL法を用いて測定を行った。VSL法と は、端面からの発光強度のストライプ長依存性 を測定するものである。光学利得が存在すれ ば、端面からの発光強度(*I*_L(*E*))はストライプ 長(*L*)に対して指数関数的な増大を示し、次式 で表すことができる[7]。

 $I_{\rm L}(E) = I_{\rm S}(E)[\exp\{g(E)L\} - 1]/g(E)$ (3)

ここで、*I*s は自然発光強度で、g(*E*) はストライプ 内での損失を含んだ光学利得を示す。図 4(a) は、室温における、励起光強度 1 mJ/cm²でのス トライプ長が 0.44 mm と 0.18 mm での端面から



Fig. 4. (a) PL spectra emitted from the cleaved edge face of the sample at room temperature under stripe excitation conditions, where stripe lengths are 0.18 and 0.44 mm. (b) Optical gain spectrum calculated from the PL spectra shown in (a). (c) Stripe-length dependence of the H-PL intensity.

の発光スペクトルを示している。図 4(b)はこれ ら2つのスペクトルを基に、式(3)を用いて計算 した光学利得スペクトルである。H 発光のピー ク付近に明確に光学利得が存在している。さら に図4(c)は、H 発光の積分発光強度をストライ プ長に対して片対数プロットしたものである。ス トライプ長の増大に対して端面からの発光強度 は明らかに指数関数的な増大を示す。(3)式を 用いて実験結果をフィッテイングすると、励起光 強度1mJ/cm²において光学利得が70 cm⁻¹と見 積もることができる。以上の VSL 法の結果より、 励起子 - 電子散乱過程において光学利得が存 在することを確認した。

4. まとめ

本研究では、MOVPE 成長 GaN 薄膜を対象 として、高密度励起条件下での発光特性の温 度依存性の詳細な測定を行った。その結果、温 度に依存して、2種類の高密度励起条件特有 の発光が生じることが明らかとなった。具体的 には、低温領域(80 K 以下)では、励起子 - 励 起子散乱発光が観測され、高温領域(120 K~室 温)において、励起子 - 電子散乱過程による発 光が生じることを見出した。また、VSL 法を用い た実験から、励起子 - 電子散乱過程による光 学利得が生じることを明らかにした。

参考文献

- I. Vurgaftman and J. R. Meyer, J. Appl. Phys. 94, 3675 (2003)
- [2] M. Nakayama, H. Tanaka, M. Ando, and T. Uemura, Appl. Phys. Lett. **89**, 031909 (2006)
- [3] R. Zimmermann, A. Euteneuer, J. Möbius, D. Weber, M. R. Hofmann, W. W. Rühle, E.
 O. Göbel, B. K. Meyer, H. Amamo, and I. Akasaki, Phys. Rev. B 56, R12722 (1997)
- [4] C. Klingshirn and H. Haug, Phys. Rep. 70, 315 (1981)
- [5] C. I. Yu, T. Goto, and M. Ueta, J. Phys. Soc. Jpn. 34, 693 (1973)
- [6] M. Steube, K. Reimann, D. Fröhlich, and S. J. Clarke, Appl. Phys. Lett. 71, 948 (1997)
- [7] K. L. Shaklee, R. F. Leheny, and R. E. Nahory, Phys. Rev. Lett. 26, 888 (1971)