

Title	GaNとその混晶におけるキャリア再結合過程と一軸性応力効果(Dissertation_全文)
Author(s)	一宮, 正義
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2004-01-23
URL	http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k10545
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

GaN とその混晶における
キャリア再結合過程と一軸性応力効果

一宮正義

学 位 論 文

GaN とその混晶における
キャリア再結合過程と一軸性応力効果

京都大学大学院人間・環境学研究科

環境相関研究専攻

一宮正義

2003年12月

要 旨

青色発光デバイスの素材である GaN やその混晶 InGaN は、実用面で広く利用されているが、キャリア再結合の基礎的な過程には十分に明らかになっていない点がある。GaN を励起すると正孔と伝導電子がクーロン相互作用によって励起子を形成するが、その束縛エネルギーが常温に対応する熱エネルギーと同程度であるため、常温での発光には励起子の他に熱解離した自由キャリアが寄与している可能性がある。また InGaN においては、レーザー発振時における高密度励起状態で、混晶特有の局在効果がキャリアの再結合過程にどのように関わっているかについて明らかになっていない部分がある。

GaN と混晶 AlGaN、InGaN の発光効率、発光寿命の温度変化を測定した結果、混晶においても GaN の自由励起子の場合に特徴的な輻射減衰時間の温度変化が認められ、Al、In 濃度が低い混晶では励起子がバンド性を持つことが分かった。励起密度による発光強度変化の測定より、いずれの試料でも常温においては励起子と自由キャリアの双方が発光に寄与し、励起密度が高くなると後者の割合が増大することも明らかになった。InGaN の多重量子井戸において、誘導放出光と光学利得のスペクトルを測定した結果、誘導放出には局在状態と電子・正孔プラズマの2種の発生源があり、励起密度によって連続的に変化していくことが確認された。

GaN 系のレーザーには発振の閾値電流が高いという問題があり、閾値の低減は基礎的な問題としてのみならず、応用的にも興味深いテーマである。そこで一軸性歪みの導入によって光学利得が増大するという理論的予測に着目し、一軸性応力を試料に印加して発光スペクトルの測定を行った。GaN の A、B 励起子エネルギーの差が応力の導入によって広がり、これに対応して発光強度も変化することが分かった。InGaN の多重量子井戸に応力を印加すると、誘導放出光の強度が増大してその閾値が低下した。電子・正孔プラズマ型の誘導放出で観測した光学利得の増大は理論的予測に対応するものであった。さらに、この現象が常温においても同様の効率で起こることも確認され、実用面における一軸性歪みの有用性を実験的に示すことができた。

目 次

序 章.....	4
1 研究の背景.....	4
2 試料について.....	5
第1章 GaN とその混晶 AlGa _n N、InGa _n N における光学特性.....	9
1.1 ウルツ鉱型 GaN	9
1.1.1 GaN のバンド構造と光学的性質	9
1.1.2 GaN のスペクトル	9
1.2 GaN 系混晶	14
1.2.1 混晶とそのバンドギャップ	14
1.2.2 ボウイングパラメータと励起子エネルギー	16
1.2.3 混晶における励起子.....	18
第2章 GaN、AlGa _n N、InGa _n N における再結合過程.....	23
2.1 はじめに.....	23
2.2 発光スペクトルの温度変化.....	23
2.3 発光効率.....	25
2.4 輻射減衰時間.....	29
2.4.1 GaN における発光の寿命と輻射減衰時間	29
2.4.2 AlGa _n N における発光の寿命と輻射減衰時間.....	31
2.4.3 InGa _n N における発光の寿命と輻射減衰時間	33
2.5 励起強度依存性.....	36
2.6 まとめ.....	39

第3章 InGaN 多重量子井戸における誘導放出と光学利得.....	4 0
3.1 はじめに	4 0
3.2 量子井戸の光学特性.....	4 0
3.3 InGaN の誘導放出.....	4 1
3.3.1 誘導放出とそのメカニズム.....	4 1
3.3.2 光学利得の測定.....	4 3
3.3.3 弱励起条件下における誘導放出と光学利得.....	4 4
3.3.4 強励起条件下における誘導放出と光学利得.....	4 8
3.4 まとめ	5 0
第4章 GaN、InGaN における一軸性応力効果.....	5 3
4.1 はじめに	5 3
4.2 GaN と一軸性応力.....	5 3
4.2.1 一軸性応力によるバンド構造の変化.....	5 3
4.2.2 一軸性応力導入時における発光スペクトルの測定.....	5 5
4.2.3 励起子発光の応力依存性.....	5 5
4.3 誘導放出と一軸性応力.....	6 0
4.3.1 応力印加による誘導放出光の変化.....	6 0
4.3.2 弱励起条件下における光学利得の応力効果.....	6 5
4.3.3 強励起条件下における光学利得の応力効果.....	6 7
4.3.4 室温における誘導放出光の変化.....	6 9
4.4 まとめ	6 9
まとめと結論	7 2
参考文献	7 4
付 録	7 7
1 二次元系における水素原子、励起子.....	7 7
2 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ の量子井戸における圧電効果.....	8 2

序 章

1 研究の背景

Ⅲ-V族半導体は発光ダイオード(light-emitting diode, LED)やレーザーダイオード(laser diode, LD)の素材として多くの研究が行われてきたが、中でもGaAs系半導体が室温で発振するレーザーとして実用化され、広く利用されてきた。[1][2] AlGaAsとGaAsのヘテロ構造を用いた赤外レーザーに始まり、AlGaAsやInGaAsP系混晶を用いることにより発振波長を制御する方法が開発されて、赤色レーザー光(0.6 μm)を発振するInGaP系デバイスも開発された。[3] レーザーを光記録用として用いる場合、波長が短くなるにつれてメディアの大容量化が可能になることから、レーザーの短波長化が重要視されてきた。また、光の3原色のうち赤、緑色LEDの実用化が進み、青色LEDがあれば全ての色をLEDで作ることが可能になるという事情もあり、長寿命、高効率の青色発光体の登場が望まれてきた。

Ⅲ-V族半導体であるGaNはバンドギャップが近紫外領域にあり、同じⅢ-V族窒化物であるInNをドープした混晶InGaNは青緑～青色発光デバイスの媒質として研究が進められてきた。[4][5][6][7][8][9][10] また、Ⅲ-V族窒化物でGaNよりもバンドギャップの大きいAlNをドープしたAlGaNは紫～紫外光源の素材として注目されている。[11] 近年、GaNやその混晶を用いたLEDやLDに関する数多くの研究・開発が進められ、様々な分野で技術革新がもたらされた。今後もGaN系LDはブルーレイディスクなどの次世代大容量メディアの励起光源等、技術的に重要な役割を担っていくことと思われる。

このようにGaNやその混晶は実用面においては多くの成果が得られているが、それにも関わらず、基礎的な面で未だに明らかになっていない部分がある。GaNが常温においても安定して発光するのは大きな励起子結合エネルギーの効果によるものと考えられているが、そのエネルギーは常温に対応する熱エネルギーとほぼ等しく、常温近辺では結晶内でキャリアがどのような状態をとり、それが発光効率や光学利得とどのように関連するかは詳細には分かっていない。また、混晶InGaNにおけるレーザー発振には混晶特有の局在効果が寄与している可能性があるが、誘導放出が起こる程度にキャリアが高密度に存在している場合に局在励起子がどのように振る舞い、誘導放出がどのような状態から発生するかなどについても明らかになっていない部分がある。

本研究の第一の目的は、GaNやその混晶InGaN、AlGaNにおける光励起キャリアの振る舞いやその再結合過程を、発光効率、発光寿命の温度変化の測定や、誘導放出の観測等により明らかに

することである。まず第1章で、GaNの構造や光学的性質を示し、またInGaN、AlGaInを用いたGaIn系混晶における光学応答の特徴を示す。次に第2章で、GaInと混晶InGaIn、AlGaInにおける、発光スペクトル及び発光寿命の温度による変化や、キャリアの密度による発光強度の変化の違いから、結晶中におけるキャリアの振る舞いと発光のメカニズムについて調べた結果について述べる。[12] 混晶InGaInがデバイスの素材として用いられる場合、一般に多重量子井戸(multiple quantum wells, MQW)の井戸層に使われる。それは、電子と正孔の波動関数の重なりが二次元閉じ込め効果によって増大し、発光効率が高くなることによっている。第3章では、InGaInの多重量子井戸におけるレーザー発振、すなわち誘導放出の起源を明らかにするため、キャリア密度による発光スペクトルや光学利得の変化を測定した結果を示し、考察を行う。[13]

InGaInの多重量子井戸を用いたLDにおいては、これまでに実用化されているGaAs等を用いたものと比べてレーザー発振に必要なキャリア濃度の閾値が1~2桁高いことが知られている。これはこの系における効率や反転分布の問題と関連し興味ある問題である。最近理論において、試料に一軸性応力を加え、バンド構造に摂動を加えることによって、状態密度の変化を引き起こし、これによってキャリア密度の閾値を改善する可能性が示唆された。そこで本研究のもう一つの目的として、誘導放出メカニズムの研究の発展としてInGaIn多重量子井戸における応力効果を実験的に調べた。4章においてその成果を示す。

2 試料について

本研究で用いた試料は全て松下電器産業株式会社先端技術研究所に提供していただいたもので、300 Torrの低圧におけるMOVPE(有機金属気相エピタキシー、metalorganic vapor phase epitaxy)法で生成されている。MOVPE法とは、気相からの固化によって試料を生成する気相堆積法の一つで、固体原料の蒸発を利用する真空蒸着法や分子線エピタキシー法などの物理気相堆積法とは異なり、化学反応、特に有機金属化合物を原料とした熱分解、を利用する化学気相堆積法である。

本研究では純粋なGaInのバルク状結晶とその混晶 $Al_xGa_{1-x}In$ 、 $In_xGa_{1-x}In$ のバルク状結晶、及び $In_xGa_{1-x}In/GaIn$ の多重量子井戸を使用した。GaInのバルク結晶は(0001)サファイア(Al_2O_3)基板上に成長させた厚さ40 nmのGaInバッファ層があり、その上に厚さ1.0 μm のGaIn層がある構造になっている(図I-1)。 $Al_xGa_{1-x}In$ のバルク結晶は、GaInの試料と同様の構造の上にさらに厚さ0.2~0.3 μm のAlGaIn層がある構成になっており、実験ではAl濃度4%と7%の2種類を使

用した (図 I-2)。また、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ のバルク結晶は GaN の試料の上に厚さ $0.1\ \mu\text{m}$ 、In 濃度 7% の InGaN 層を持つ構造になっている (図 I-3)。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ の多重量子井戸は GaN の試料の上に厚さ $7.5\ \text{nm}$ の GaN バリア層で区切られた厚さ $2.5\ \text{nm}$ の $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 井戸層が 5 層、表面に厚さ $15\ \text{nm}$ の GaN キャップ層という構造になっている (図 I-4)。混晶における Al、In 濃度は全て X 線回折の測定によって得られた値である。

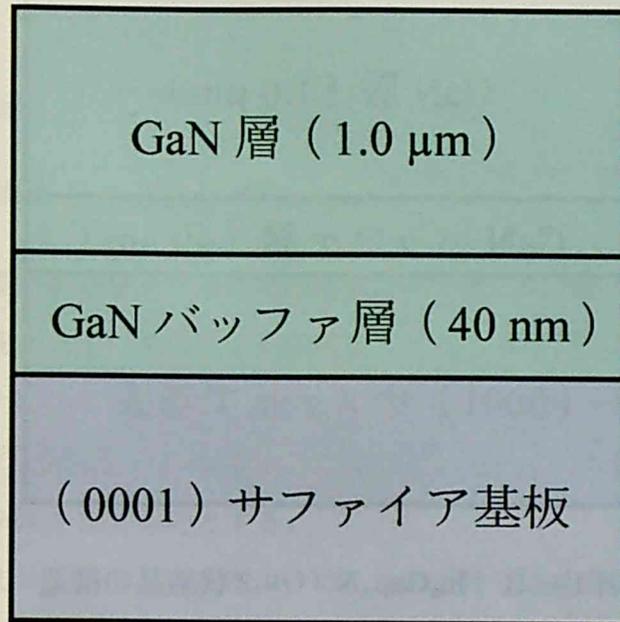


図 I - 1 GaN バルク状結晶の構造



図 I - 2 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ バルク状結晶の構造

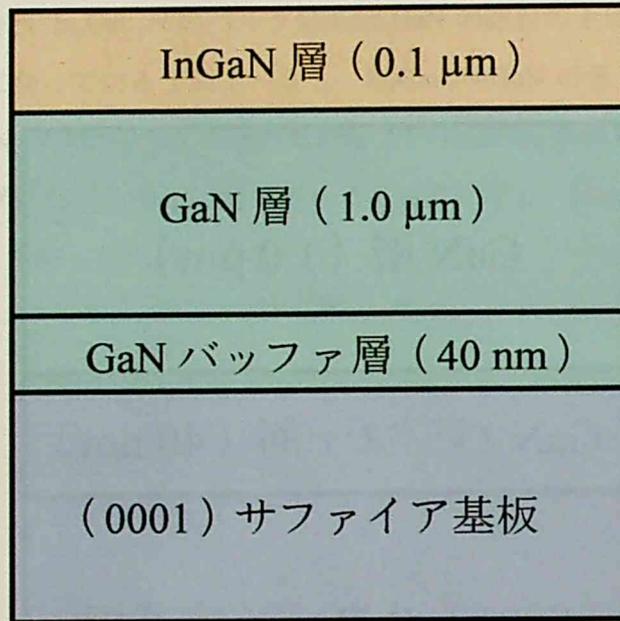


図 I - 3 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ バルク状結晶の構造

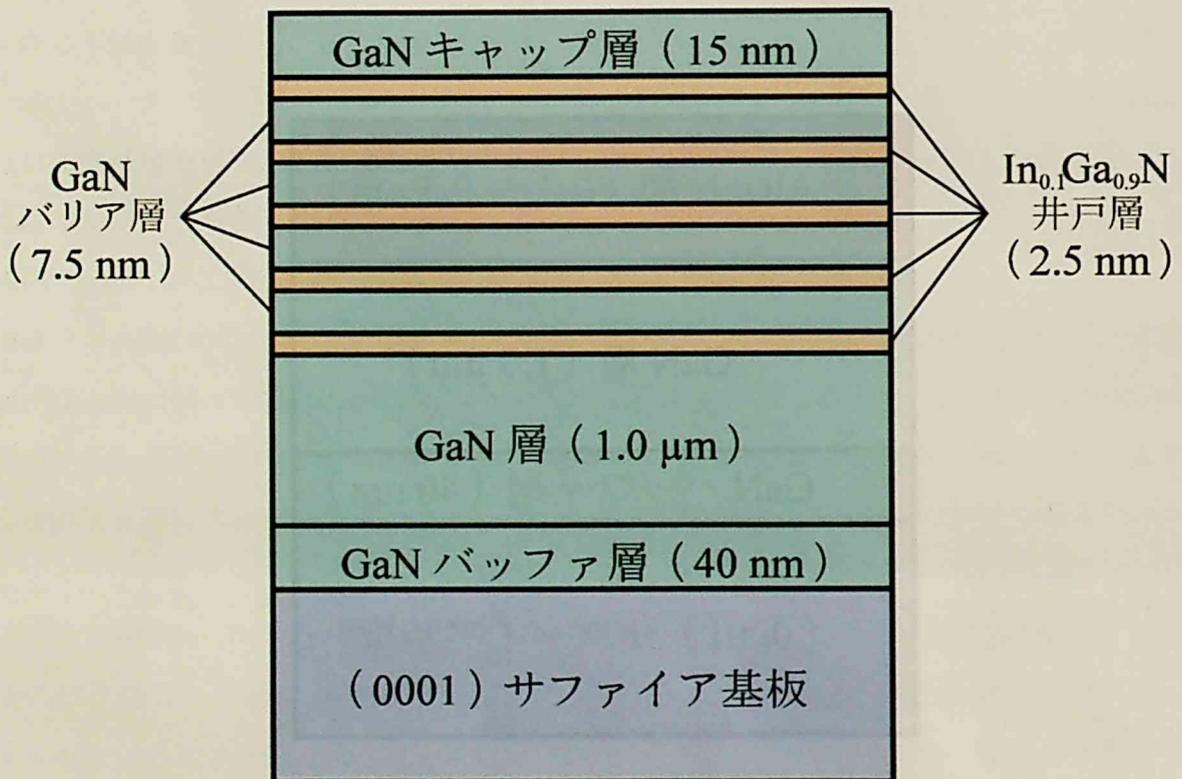


図 I - 4 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 多重量子井戸の構造

第1章 GaN とその混晶 AlGaN、InGaN における光学特性

1.1 ウルツ鉱型 GaN

1.1.1 GaN のバンド構造と光学的性質

GaN には主に、六方晶であるウルツ鉱型構造と立方晶である閃亜鉛鉱型構造の2種の構造が存在する。どちらの構造をとるかは生成法や生成時の条件によって決定されるが、応用面で広く利用されているのはウルツ鉱型の方であり、この研究で使用した GaN やその混晶も全てウルツ鉱型であるため、以下ではウルツ鉱型の GaN を中心に話を進めていく。以後、単に GaN と表記してあるものはウルツ鉱型 GaN を指すものとする。

GaN の価電子帯は図 1-1 に示してあるように Γ 点の近傍で結晶場によって Γ_6 対称と Γ_1 対称の2つのバンドに分裂している。 Γ_6 対称のバンドはスピン軌道相互作用によってさらに Γ_6 対称の A バンドと Γ_7 対称の B バンドに分裂し、 Γ_1 対称のバンドは Γ_7 対称の C バンドになる。[14][15][16][17] エネルギーの高さは A 、 B 、 C バンドの順になっている。価電子帯の最高エネルギーと伝導帯の最低エネルギーが共に Γ 点にあるため、価電子帯にある電子を光励起する場合、直接遷移型の遷移をする。

光励起等によって価電子帯の電子が伝導帯へ励起されると、価電子帯に空位が生じてそれが実効的に正の電荷を持つ正孔となり、その正孔と励起された電子は水素原子の様にクーロン相互作用によって励起子を形成する。3種の価電子帯に対応してエネルギーの異なる A 、 B 、 C 励起子が存在する。表 1-1 に各パラメータを示す。 B 、 C 励起子のエネルギー差が 21 meV (10 K の場合) であるのに対し、スピン軌道相互作用の分裂による A 、 B 励起子のエネルギー差は 7 meV (10 K) と小さな値になっている。最低エネルギー状態である A 励起子の電子・正孔の間に働く束縛エネルギーは 26 meV と室温の熱エネルギーに相当する程大きく、室温においても発光する要因となっている。

1.1.2 GaN のスペクトル

図 1-2 は山口らによる 10 K 以下の低温における GaN の反射スペクトルである。[18] GaN の

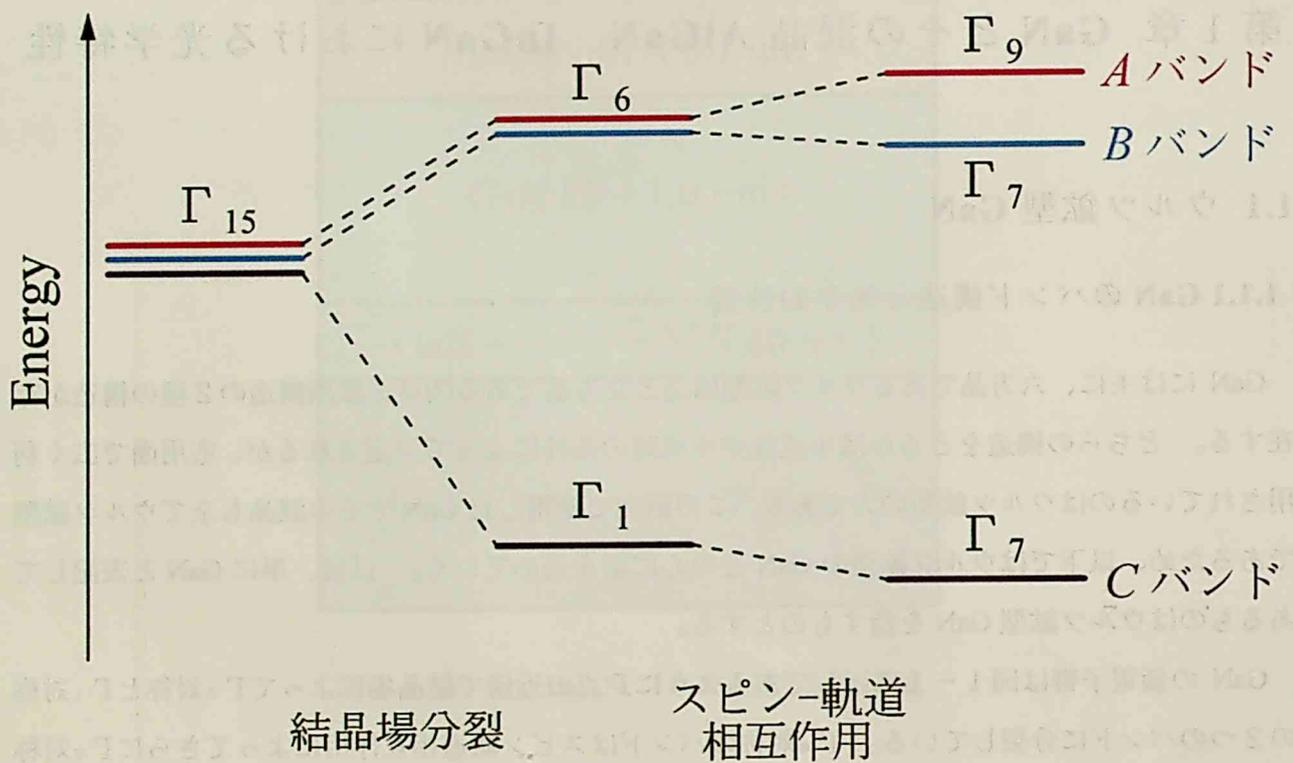


図1-1 GaNの価電子帯

バンドギャップ (Aバンド)	3.504 eV (10 K)
励起子束縛エネルギー (A励起子)	26 meV
励起子ボア半径	3.4 nm
A励起子エネルギー	3.478 eV (10 K)
B励起子エネルギー	3.485 eV (10 K)
C励起子エネルギー	3.506 eV (10 K)

表1-1 GaNの励起子に関する各パラメータ [19]

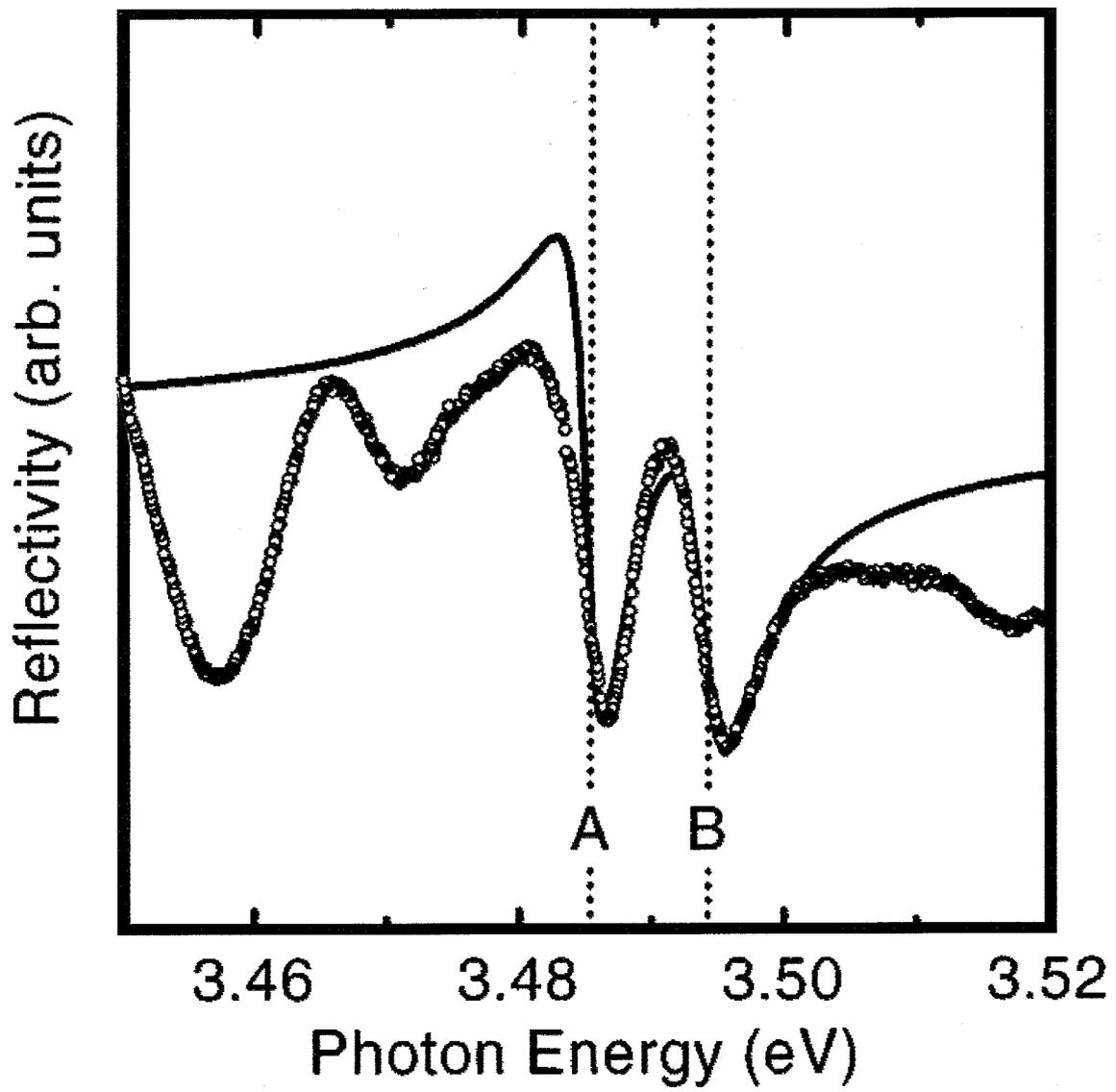


図1-2 GaNの反射スペクトル [18]

厚さは 1.6 μm でサファイア基板の上に MOVPE 法にて作製されている。図中の実線は反射率とエネルギーの関係式、

$$R(E) = R_0 + \sum_x \left\{ R_x \operatorname{Re} \left(\frac{E_x - E + i\Gamma_x}{\Gamma_x^2 + (E - E_x)^2} e^{i\theta} \right) \right\} \quad (1.1)$$

を用いてフィッティングされた理論曲線である。ここで、 E_x 、 Γ_x はそれぞれ x 励起子のエネルギー、減衰定数、 θ は位相、 R_0 、 R_x は定数である。低エネルギー領域における測定値と理論曲線との相違は干渉の効果によるものである。垂直の点線はフィッティングにより求められた各励起子エネルギーであり、 A 、 B 励起子を表す構造がはっきり現れていることが分かる。我々の試料においても同様のスペクトルを観測することができた。

次に発光スペクトルの測定結果を示す。この実験では温度を 10 K から室温まで制御可能な閉サイクル He 冷却器に試料を取り付け、試料からの発光は刻線数 1200 本/mm の回折格子 1 枚、焦点距離 640 mm の分光器に通して分光した光を光学多重チャンネル分析器に取り込んだ。試料を励起するための光源には波長 325 nm (エネルギー 3.81 eV) の He-Cd レーザーを用いた。この He-Cd レーザーは連続波 (continuous wave, cw) であるため、瞬間的な高密度波を繰り返すパルス光とは異なり励起密度は常に小さく 1 W/cm^2 程度である。そのため、測定にこのレーザーを用いた場合に生成される励起子は十分低密度であり、種々の非線形光学効果は発生しない。

図 1-3 は各温度における GaN の発光スペクトルである。全てのスペクトルでピークにおける強度が 1 になるように規格化した。10 K では強度の大きい低エネルギー側の成分とやや強度の小さい高エネルギー側の 2 成分が存在しているが、温度が上昇するにつれて強度比が逆転し、40 K 以上では低エネルギー側の成分はほとんど見えなくなる。また、50 K 以上ではさらに高エネルギー側に新しい成分が現れる。GaN には伝導帯よりも少し低エネルギー側にドナー準位が存在し、10 K 程度の低温であればドナー電子はそのドナー準位に局在しておりニュートラルドナーとなっている。このニュートラルドナーに捕らえられた励起子を束縛励起子 (bound exciton, BE) と呼ぶ。束縛励起子は結晶を自由に動き回る通常の励起子 (自由励起子, free exciton, FE) とは異なり、格子欠陥や不純物に起因する非輻射減衰の確率が極めて小さく、また巨大振動子 (giant oscillator strength) 効果も働くため、発光効率は自由励起子に比べて高い。[20] 赤外光を照射してニュートラルドナーをイオン化した状態で束縛励起子発光のスペクトルを測定すれば、その強度は赤外光照射がない場合に比べて減少することがいくつかの半導体において確認されている。[21][22] 図 1-4 は 7 K における GaN の発光スペクトル (点線)、と赤外光照射に伴う発光の変化量 ($\Delta I/I$, 赤実線) である。赤外光源としてタングステンランプを用い、可視光を遮断するフ

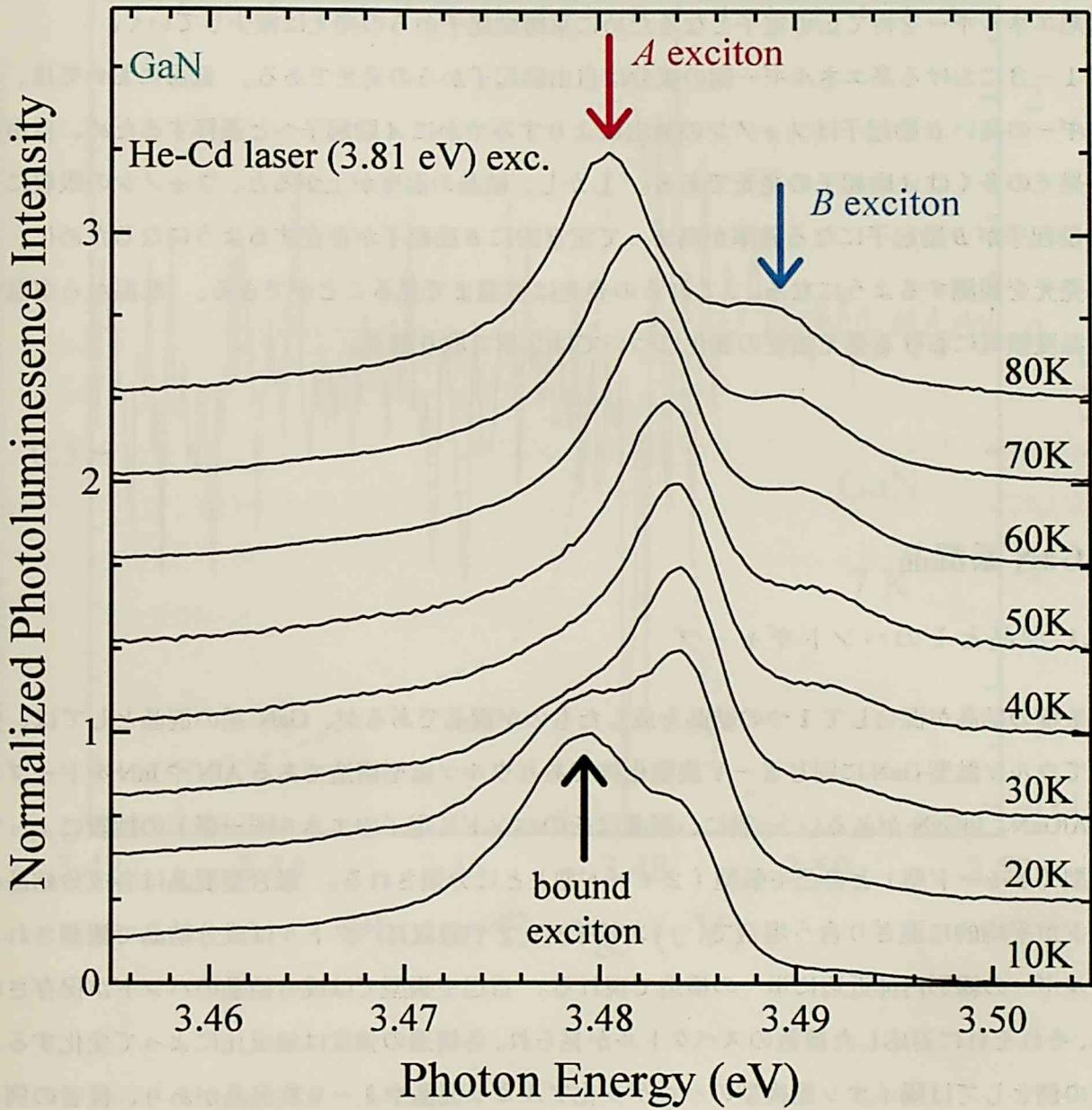


図1-3 GaNの発光スペクトル

フィルターを通して試料に照射した。 ΔIII は発光のピークエネルギーである 3.48 eV 付近において負の信号を示している。ニュートラルドナーの励起によって強度が減少することから、この発光は束縛励起子の再結合によるものであることが分かる。この結果より、図 1-3 の 10~20 K における低エネルギー側の成分は束縛励起子発光であると考えられる。温度が上昇するとドナー電子は熱エネルギーを得て伝導電子となるために束縛励起子からの発光は減少していく。

図 1-3 における高エネルギー側の成分は自由励起子からの発光である。低温においては、エネルギーの高い B 励起子はフォノンの放出によりすみやかに A 励起子へと遷移するため、自由励起子発光の多くは A 励起子の発光である。しかし、結晶の温度が上がると、フォノンの吸収により A 励起子が B 励起子になる確率が高まって定常的に B 励起子が存在するようになるために、双方の発光を観測するようになる。これらの発光は室温まで見ることができる。低温から室温までの温度領域における発光強度の変化については 2 章で取り扱う。

1.2 GaN 系混晶

1.2.1 混晶とそのバンドギャップ

複数種の結晶が混合して 1 つの結晶を成したものが混晶であるが、GaN 系の混晶としては、主としてウルツ鉱型 GaN に同じ III-V 族窒化物でありウルツ鉱型構造である AlN や InN をドーブした、AlGa_nN、InGa_nN がある。一般に、混晶はそのバンド（電子のエネルギー帯）の性質によって融合型（1モード型）と自己主張型（2モード型）とに分類される。融合型混晶は各成分結晶のバンドが平均的に混ざり合う場合で、バンドギャップや吸収スペクトルは成分結晶で観測されるエネルギーの線形内挿近辺に単一の構造で現れる。自己主張型では成分結晶のバンドが保存される為、それぞれに対応した複数のスペクトルが見られ、各構造の強度は組成比によって変化する。前者の例としては陽イオン置換型のハロゲン化アルカリ混晶や II-VI 族混晶があり、後者の例としては陰イオン置換型のハロゲン化アルカリ混晶が典型的である。[23]

III-V 族である GaN 系混晶は融合型に属し、そのバンド構造は Al、In 濃度が低い場合 GaN のものに準じるが、バンドのエネルギーは Al、In の濃度に応じて変化していく。AlN のバンドギャップは GaN のものより大きいので、混晶 AlGa_nN のバンドギャップは Al 濃度が高まるにつれて GaN における値から増大してゆく。逆に、InN のバンドギャップは GaN のものより小さいので、In 濃度が高まるにつれて InGa_nN のバンドギャップは減少してゆく。これらの混晶における励起

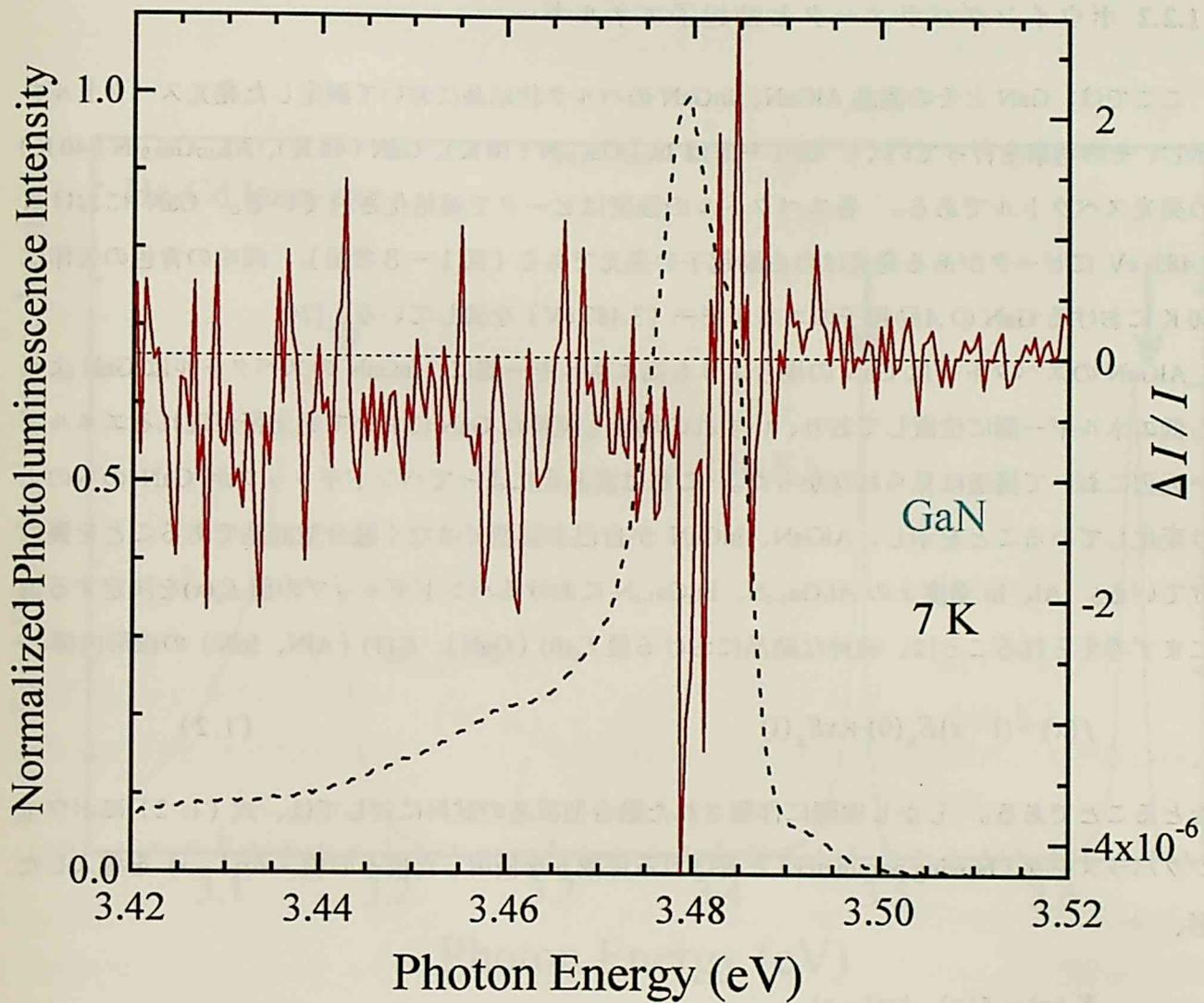


図1-4 GaNにおいて赤外光を照射した場合の発光の変化率 ($\Delta I/I$)

点線は赤外線照射がない場合の発光スペクトル

子もバンドギャップの変化に準じたエネルギーを持つ。混晶におけるバンドギャップの値については次節において詳しく述べる。

1.2.2 ボウイングパラメータと励起子エネルギー

ここでは、GaN とその混晶 AlGaN、InGaN のバルク状結晶において測定した発光スペクトルを示し、その考察を行っていく。図 1-5 は $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ (10 K)、GaN (40 K)、 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ (40 K) の発光スペクトルである。各スペクトルの強度はピークで規格化されている。GaN における 3.483 eV にピークがある発光は自由励起子の発光である (図 1-3 参照)。図中の青色の矢印は 40 K における GaN の A 励起子のエネルギー (3.487 eV) を表している。[24]

AlGaN のスペクトルは GaN の場合よりも高エネルギー側に、InGaN のスペクトルは GaN よりも低エネルギー側に位置しており、いずれの場合も純粋な GaN において発光帯が現れるエネルギー近辺において構造は見られなかった。これは混晶化によってバンドギャップが GaN のものより変化していることを示し、AlGaN、InGaN が自己主張型ではなく融合型混晶であることを裏付けている。Al、In 濃度 x の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ におけるバンドギャップの値 $E_g(x)$ を決定する為にまず考えられることは、純粋な結晶における値 $E_g(0)$ (GaN)、 $E_g(1)$ (AlN、InN) の線形内挿、

$$f(x) = (1-x)E_g(0) + xE_g(1) \quad (1.2)$$

をとることである。しかし実際に作製された融合型混晶の試料に対しては、式 (1.2) にボウイングパラメータ (bowing parameter) と呼ばれる係数 b を使用した撓みの項 $-bx(1-x)$ を導入した形、

$$\begin{aligned} E_g(x) &= f(x) - bx(1-x) \\ &= (1-x)E_g(0) + xE_g(1) - bx(1-x) \end{aligned} \quad (1.3)$$

を適用した方がより精度の高い値を得られることが知られている。[25] AlGaN、InGaN のボウイングパラメータに関してはいくつかの報告があるが、その値は AlGaN の場合で 2.6 eV、InGaN の場合で 3.8 eV の範囲でばらつきがある。[26][27] 竹内らはここで用いたものとほぼ同じ製法・構造の試料を採用して、Al、In 濃度とバンドギャップエネルギーの関係を調べ、各ボウイングパラメータを求めている。[25] それによると、AlGaN では $b = 0.25$ eV と小さく、InGaN では $b = 3.2$ eV と大きくなっている。これらの値と表 1-2 にある各バンドギャップを式 (1.3) に代入すると、 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ 、 $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ のバンドギャップはそれぞれ 3.682 eV、3.198 eV となる。Al、In 濃度が

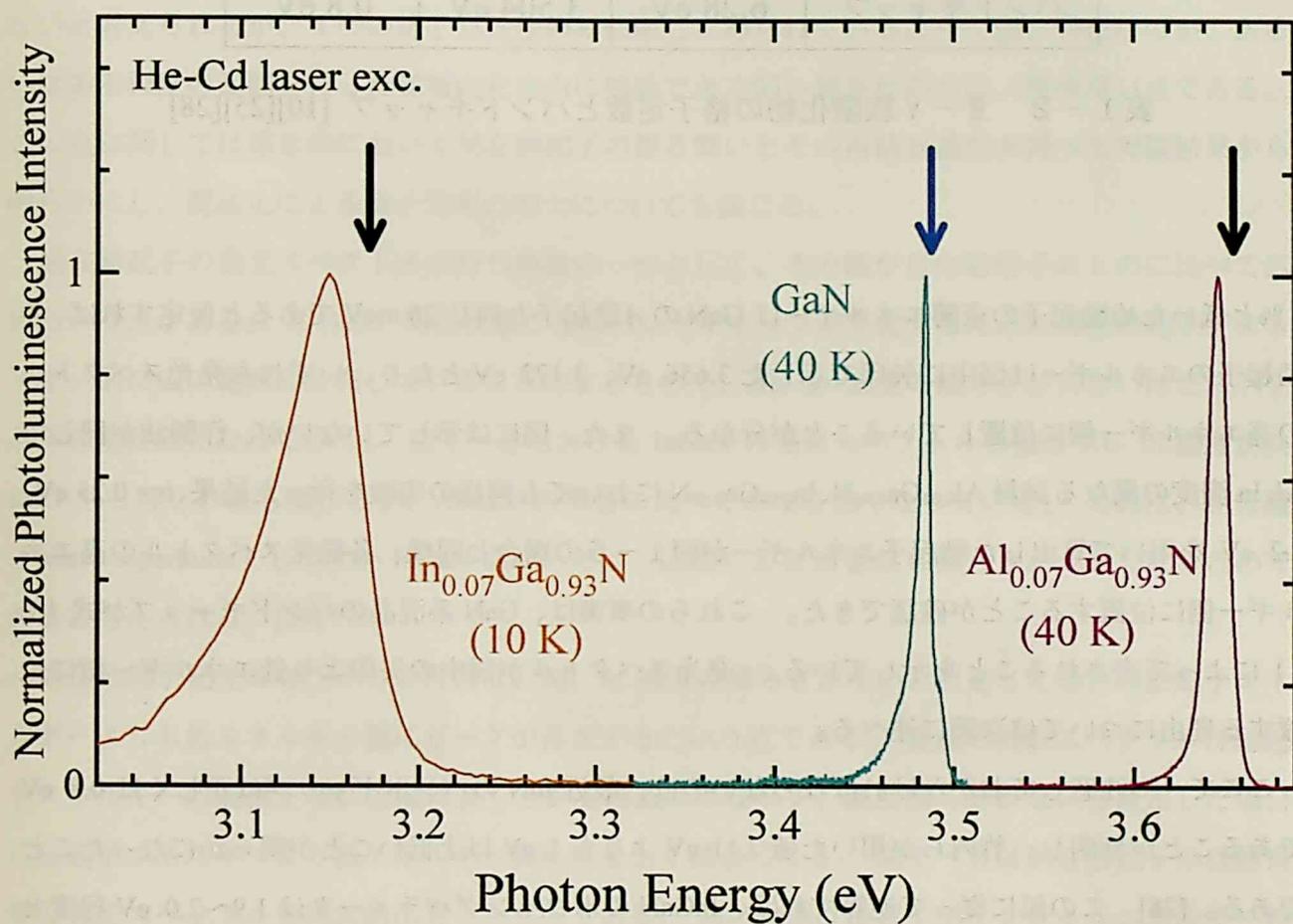


図1-5 GaNとその混晶 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ 、 $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ における発光スペクトル

	AlN	GaN	InN
c (サファイア基板)	4.980 Å	5.189 Å	5.705 Å
a (サファイア基板)	3.110 Å	3.182 Å	3.540 Å
バンドギャップ	6.28 eV	3.504 eV	0.8 eV

表1-2 III-V族窒化物の格子定数とバンドギャップ [10][25][28]

7%と低いと励起子の束縛エネルギーは GaN の A 励起子と同じ 26 meV であると仮定すれば、各励起子のエネルギーは図中に矢印で示した 3.656 eV、3.172 eV となり、いずれも発光スペクトルの高エネルギー側に位置していることが分かる。また、図には示していないが、作製法が同じで Al、In 濃度の異なる試料 $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ 、 $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ においても同様の実験を行った結果、 $b = 0.25$ eV、3.2 eV を用いて算出した励起子エネルギーが図 1-5 の場合と同様、各発光スペクトルの高エネルギー側に位置することが確認できた。これらの事実は、GaN 系混晶のバンドギャップが式 (1.3) によって表されることを示している。発光スペクトルが図中の矢印より低エネルギー側に位置する理由については次節に述べる。

ここで一つ注意しておかなければならないのは、最近 InN のバンドギャップは正しくは 0.8 eV であることが判明し、竹内らが用いた値 2.11 eV よりも 1 eV 以上低いことが明らかになったことである。[28] この値に従って逆算すれば、InGa N のボウイングパラメータは 1.9~2.0 eV 程度と見積もられる。

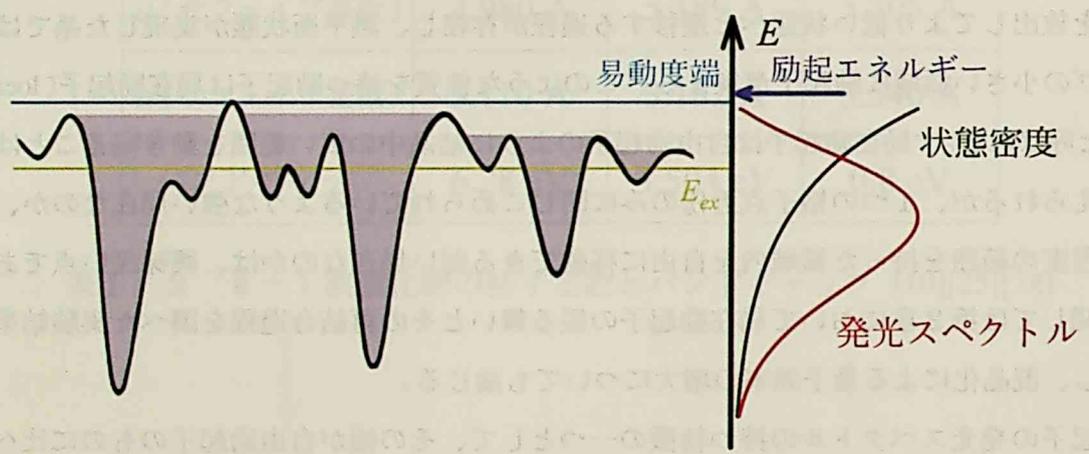
1.2.3 混晶における励起子

混晶 InGa N を井戸層に用いた量子井戸は青色発光デバイスの素材として応用面で広く利用されているが、その理由として混晶特有の性質であるキャリアの局在化によって高い発光効率を有することがある。混晶 AlGa N 、InGa N の中で Al や In が完全に均質に拡がっていれば、価電子帯の電子を光励起すると Ga N の場合と同様自由励起子が生成されると考えられる。しかし、実際に作製される試料においては Al、In の濃度に揺らぎが存在する。そのバンドギャップは、AlGa N

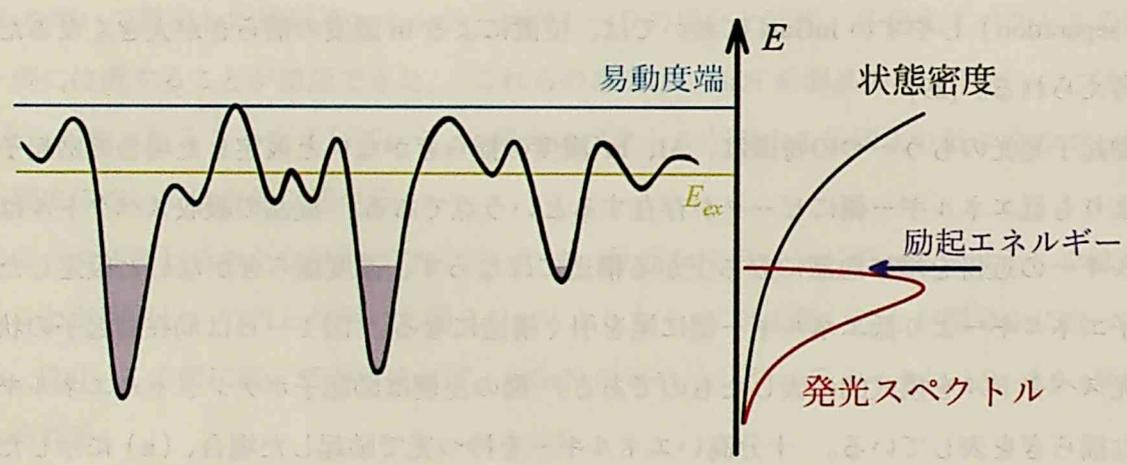
の場合 GaN の方が AlN よりもエネルギーが低いことから (表 1-2 参照)、Al 濃度が低い領域で小さくなり、Al 濃度が高い領域では大きくなる。InGaN の場合は逆に In 濃度が低い領域で大きくなり、In 濃度が高い領域では小さくなる。バンドギャップにばらつきがあるために、励起子がフォノンを放出してより低い状態へと遷移する過程が存在し、熱平衡状態が実現した系ではバンドギャップの小さい領域に励起子が集まる。このような性質を持つ励起子は局在励起子 (localized exciton) と呼ばれる。局在励起子は自由励起子のように結晶中の広い範囲を動き回ることにはできないと考えられるが、1つの格子点近傍のみに閉じこめられているような強い局在なのか、あるいはある程度の範囲を持った領域内を自由に移動できる弱い局在なのかは、興味深い点である。この点に関しては第 2 章において局在励起子の振る舞いとその再結合過程を調べた実験結果から明らかにし、混晶化による量子効率の増大についても論じる。

局在励起子の発光スペクトルの持つ特徴の一つとして、その幅が自由励起子のものに比べて広いという点がある。これは、局在状態ごとにバンドギャップが変化するために局在励起子がエネルギー的に広い範囲に分布していることによるもので、Al、In 濃度の揺らぎが大きいほどスペクトルの幅は広がっていく。図 1-5 における InGaN の発光スペクトルの幅は Al、In 濃度が共に 7% と等しいにも関わらず、AlGaIn の場合に比べてかなり広がっている。これは、相分離 (phase separation) しやすい InGaIn においては、位置による In 濃度の揺らぎが大きくなるためであると考えられる。[29]

局在励起子発光のもう一つの特徴は、Al、In 濃度の揺らぎがないと仮定した場合の励起子エネルギーよりも低エネルギー側にピークが存在するという点である。混晶の吸収スペクトルは励起子エネルギーの近傍を境に急激に立ち上がる構造にはならず、濃度揺らぎがないと仮定した場合の励起子エネルギーより低エネルギー側に尾を引く構造になる。図 1-6 は局在励起子の状態密度と発光スペクトルを模式的に表したものである。図の左側は励起子ポテンシャルエネルギーの空間的な揺らぎを表している。十分高いエネルギーを持つ光で励起した場合、(a) に示したように励起子はどの局在状態も取りうる。低温において、局在励起子は発光によって消滅する他に、フォノンを介したトンネル効果によってよりエネルギーが低い状態へと遷移する過程があるが、エネルギーが低くなるほど遷移先の局在状態密度が低くなるため、発光の確率が高くなる。そのため、図 1-6 (a) の右側に示したように、エネルギーが高くなるほど状態密度が大きくなるにも関わらず、発光スペクトルのピークエネルギーは濃度揺らぎがないと仮定した場合の励起子エネルギー (E_{ex}) よりも低くなる。図 1-5 に示した混晶 AlGaIn、InGaIn の発光スペクトルにおいても、Al、In 濃度の揺らぎがないと仮定して求めた励起子のエネルギー (図中矢印) よりも、ピークのエネルギーが低くなっている。図 1-5 の AlGaIn の発光スペクトルにおいて幅の増大や



(a)



(b)

図 1-6 混晶における励起子エネルギー、状態密度、発光スペクトル

ピークエネルギーの低下が小さく、GaNの場合とあまり大きな差がないのは、この発光がAl濃度の低い、つまりより純粋なGaNに近い状態から生じるものであり、GaNの自由励起子発光に準じる性質を持っていることを反映している。

混晶を光励起する場合、入射光がいずれかの局在状態のエネルギーに対応していればその局在励起子を直接生成することが可能である。低温において、吸収スペクトルの尾の部分に対応したエネルギーを持つ光で励起した場合、図1-6(b)の左側に示したように、励起光よりもエネルギーの低い励起子しか生成されない。その結果、(a)の場合に比べ、(b)の右側に示したように発光スペクトルのピークエネルギーが低くなる。励起光のエネルギーを上昇させていくと、より高いエネルギーを持つ局在励起子を生成することが可能になるために発光スペクトルのピークエネルギーも上昇していく。そして励起光のエネルギーがある値以上になると、ピークのエネルギーが変化しなくなる。これは励起光が全ての局在状態を励起することが可能になったことを意味し、そのときの励起光のエネルギー値は易動度端(mobility edge)と呼ばれる。易動度端よりもエネルギーの高い状態、すなわち非局在状態にある励起子は自由励起子としての振る舞いを示す。

図1-7は10 Kにおける $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ の易動度端を測定した結果である。図の横軸は励起光のエネルギー、縦軸は発光スペクトルのピークエネルギーである。励起光のエネルギーが低い領域では、そのエネルギーの増大に対し発光のピークエネルギーも増大していくが、励起光エネルギーが3.166 eVを超えるとピークのエネルギーが変化しなくなる。この3.166 eVという値がこの試料における易動度端である。このような励起エネルギーによる発光スペクトルのシフトと易動度端があることは、この発光が不均一に分布した局在励起子によるものであることを示す特徴的なものとして種々の混晶において見られる現象である。

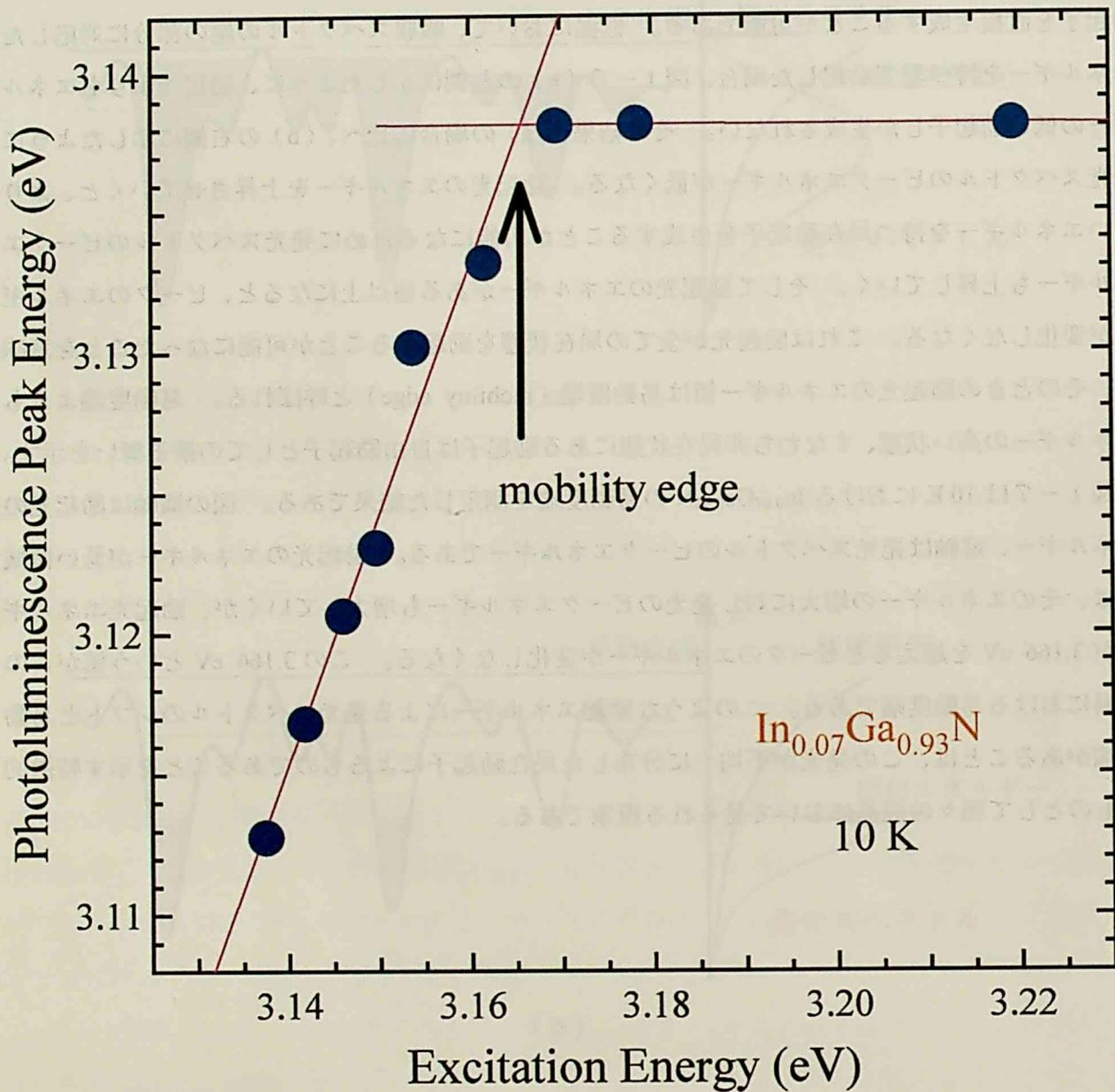


図1-7 $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ の発光スペクトルにおけるピークエネルギーの励起光エネルギー依存性

第2章 GaN、AlGa_N、InGa_Nにおける再結合過程

2.1 はじめに

前章において、低温における GaN の発光が自由励起子の再結合によること、混晶 AlGa_N、InGa_N の発光が組成揺らぎに起因する局在励起子の発光である事を示した。これらの結晶における発光は室温まで観測することが可能だが、室温における発光効率は低温時より2桁程度減少する。発光効率はキャリア再結合のメカニズムと深い関係にあるにも関わらず、発光の温度変化に関してはその観点からは十分な研究が行われてこなかった。GaN の励起子束縛エネルギーは 26 meV (表 1-1 参照) と室温の熱エネルギーに相当することから、室温付近における自由励起子、混晶の局在励起子において励起子の熱解離の効果がキャリア再結合過程に影響を及ぼす可能性が考えられる。

キャリアの再結合過程を明らかにしていくのがこの章の目的であるが、そのために 2.2 節で発光スペクトルやその強度 (発光効率) の温度変化、2.4 節で発光寿命の温度変化、そして 2.5 節で発光の励起密度依存性の GaN、AlGa_N、InGa_N のバルク結晶における実験の結果を示し、励起子や自由キャリアの非輻射減衰過程への寄与についての考察を行う。

2.2 発光スペクトルの温度変化

図 2-1 は GaN、Al_{0.04}Ga_{0.96}N、In_{0.07}Ga_{0.93}N における発光スペクトルの温度依存性である。各スペクトルはピークで規格化されており、基線は低温のものから順に上方向にずらしてある。(a) は GaN、(b) は Al_{0.04}Ga_{0.96}N は、(c) は In_{0.07}Ga_{0.93}N のものである。(a) においては 1.1.2 節で示したように、10 K では束縛励起子発光が強いが、温度が上昇するにつれて自由励起子発光の割合が増大してゆく。ここで、低温のスペクトルにおける A 励起子成分と束縛励起子成分のピークの差をとることにより、束縛励起子の束縛エネルギー 6 meV が得られた。

(b) では、全ての温度にわたって (a) のようなはっきりとした構造の変化を見ることはできないが、10 K から 50 K にかけて発光のピークが高エネルギー側にシフトしていることが分かる。そのシフト量、即ち 10 K と 50 K のスペクトルにおけるピークエネルギーの差は 6 meV である。ま

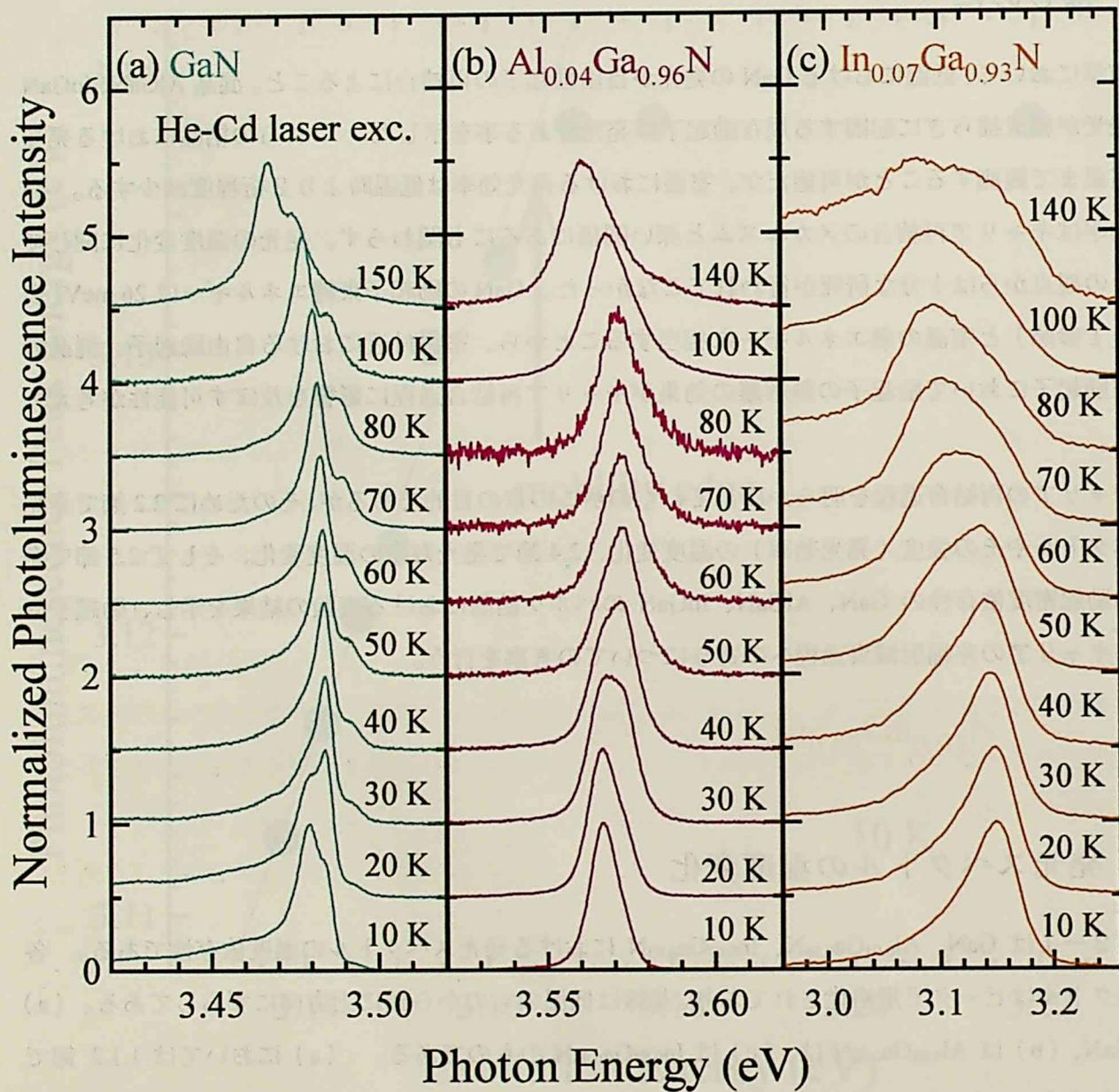


図2-1 GaN、 $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ 、 $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ における発光スペクトルの温度変化

た、Al 濃度 7 %、8 %の AlGa_N においても同様の実験を行ったが、いずれの試料においてもエネルギーシフトの量は 6 meV であった。6 meV という値から、この高エネルギーシフトは (a) の GaN における結果と同様に、温度上昇に伴う束縛励起子発光から自由励起子発光への入れ替わりが、Al 濃度の低い AlGa_N においても起こっていることが予想される。

GaN において、赤外光を照射してドナーをイオン化した状態で束縛励起子発光を測定すると、その強度は赤外線照射がない場合よりも減少することを 1.1.2 節で示した。図 2-2 は 30 K において Al_{0.04}Ga_{0.96}N に対して測定した、発光スペクトル (点線)、と赤外線照射に伴う発光の変化量 ($\Delta I/I$, 赤実線) である。試料と温度以外の測定条件は図 1-4 で示した GaN の場合と同様である。ここでも GaN の場合と同様、赤外線照射時に発光スペクトルのピークエネルギー 3.57 eV において発光強度の減少が観測された。これは、発光スペクトルの低エネルギー側の成分が束縛励起子の再結合に由来するものであることを示しており、Al_{0.04}Ga_{0.96}N においても束縛励起子が存在していることを示している。図 2-1 (b) の 10 K~40 K における低エネルギー側の成分も束縛励起子発光を表していると考えられる。一方、Cho らは Al 濃度 17 %、26 %、33 %の 3 種の AlGa_N において温度変化を調べ、そのときの高エネルギーシフトの量が Al 濃度に応じて大きくなっていくことから、この効果が熱エネルギーによって局在励起子が非局在状態へ励起されて自由励起子になることによるものと結論づけた。[30] これらの事実は、Al 濃度の高い AlGa_N においては、局在励起子の非局在化の効果によって発光スペクトルの温度変化を説明することができるが、Al 濃度が低い場合は、発光スペクトルのエネルギーが高くスペクトル幅が僅かに広いことを除けば、その発光は GaN の自由励起子発光と本質的に同じであることを表しており、後者は 1.2.3 節で示した結果と符合している。

図 2-1 (c) で示した In_{0.07}Ga_{0.93}N においては、Al_{0.04}Ga_{0.96}N で見られた温度上昇に伴う発光の高エネルギーシフトは起こらなかった。低エネルギー側の成分が温度の上昇に伴って増大するように見えるのは、主成分である局在励起子発光の強度が温度の増大により減少するのに対して、不純物等に由来すると考えられる低エネルギー側の成分が温度上昇によってあまり減少せず、結果として相対的な強度が増大したためである。

2.3 発光効率

図 2-3 は GaN、Al_{0.04}Ga_{0.96}N、In_{0.07}Ga_{0.93}N における発光強度を温度の逆数に対してプロットし

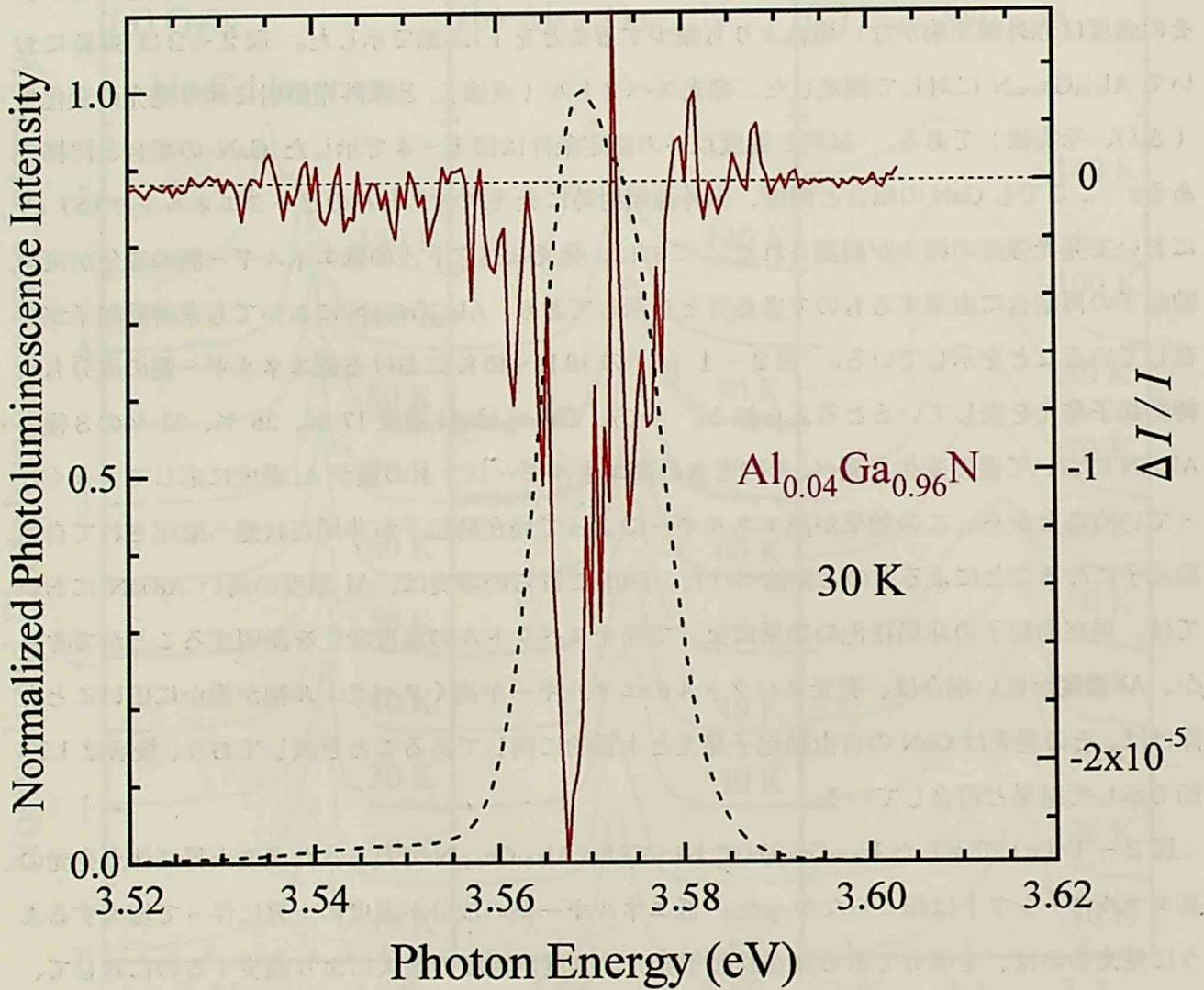


図2-2 $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ において赤外光を照射した場合の発光の変化率 ($\Delta I/I$)

点線は赤外線照射がない場合の発光スペクトル

たものである。各試料においてその強度を最低温度で規格化し、発光効率の温度変化の違いを比較できるようにした。発光効率が温度上昇に対して単調に減少するという点に関してはどの試料においても同様であったが、その変化の仕方には違いが見られる。励起子の発光効率の減少は、クーロン相互作用で結合している電子・正孔が熱エネルギーによって解離する過程に起因して引き起こされるとしばしば解釈される。また、混晶では熱エネルギーによる局在状態から非局在状態への励起の効果も発光効率の減少に寄与すると考えられる。このような場合、低温での効率を1と仮定した発光効率 η は指数関数部に熱活性エネルギー ΔE 、ボルツマン定数 k_B 、温度 T を含んだ、

$$\eta = \left\{ 1 + a \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \right\}^{-1} \quad (2.1)$$

によって表される。しかし図2-3の場合、式(2.1)では全ての温度領域の変化を表すことが不可能であったため、2つの熱活性エネルギーを含んだ式、

$$\eta = \left\{ 1 + a \exp\left(\frac{\Delta E_1}{k_B T}\right) + b \exp\left(\frac{\Delta E_2}{k_B T}\right) \right\}^{-1} \quad (2.2)$$

を用いてフィティングを行ってみた。その結果得られた各活性化エネルギーを表2-1に示す。

この結果では、低温領域における発光効率の温度依存に影響を及ぼす ΔE_1 の7.4~14 meVという値は、GaNの励起子束縛エネルギー26 meVと比べて小さくその熱活性の起源が不可解である。LerouxらもGaNの発光スペクトルの温度変化を測定して同様の解析を行い、A励起子発光の温度変化が活性化エネルギー ΔE を23 meVにした場合の式(2.1)に従い、その ΔE が励起子の束縛エネルギーに対応していると結論づけた。[24] ただし、Lerouxらのフィッティング曲線に一致する温度領域は狭く、23 meVという活性化エネルギーの値の妥当性は疑わしい。次節において、熱活性化過程のみを用いた解析の問題点について考察し、キャリア再結合過程の観点からGaNと混晶AlGa_nInGa_{1-n}との間の相違について調べていく。

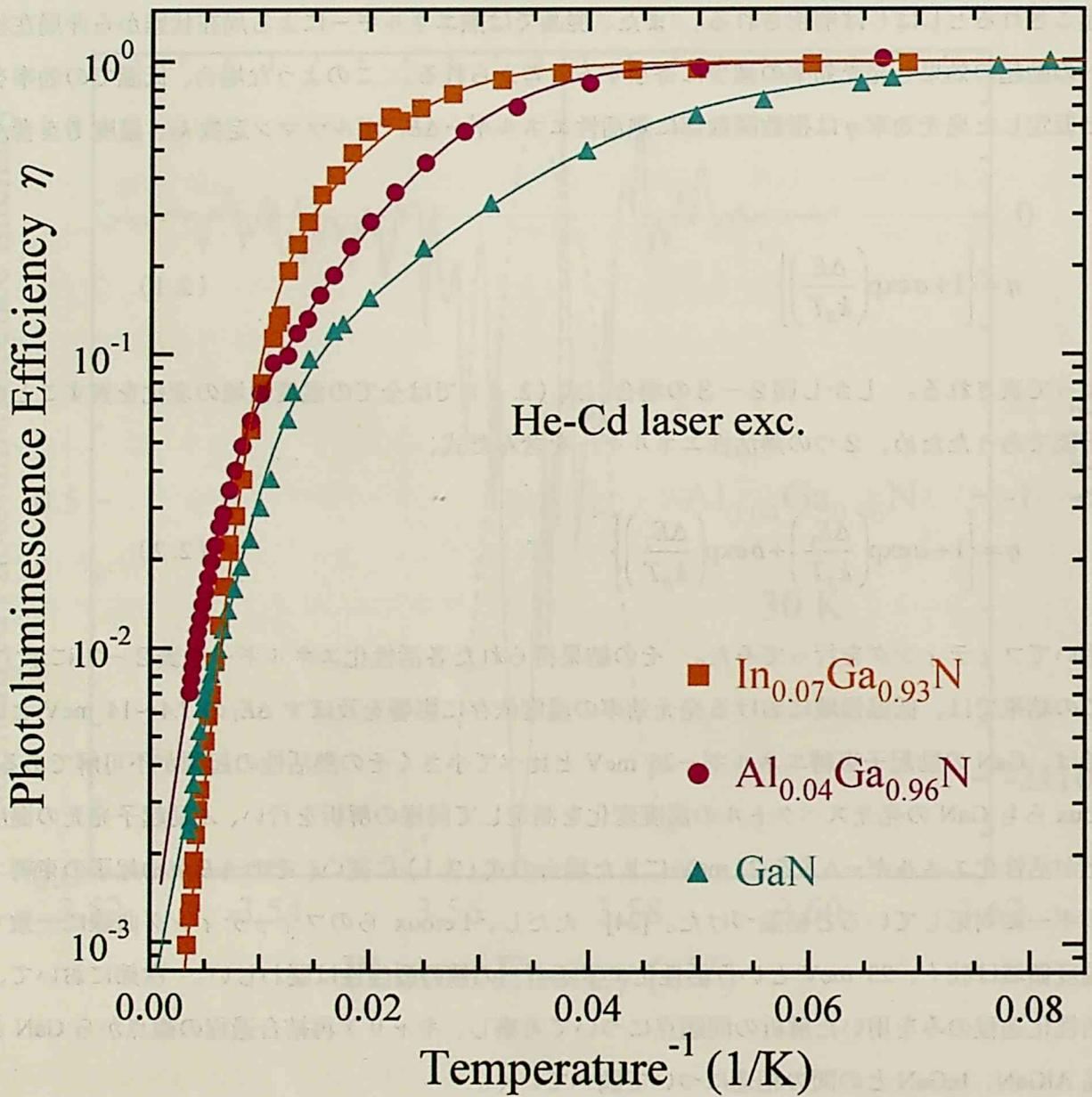


図2-3 GaN、 $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ 、 $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ における発光効率の温度変化

	GaN	Al _{0.04} Ga _{0.96} N	In _{0.07} Ga _{0.93} N
ΔE_1	7.4 meV	13 meV	14 meV
ΔE_2	40 meV	58 meV	70 meV

表2-1 図2-3の結果を式(2.2)を用いてフィッティングを行った場合の各活性化エネルギー

2.4 輻射減衰時間

2.4.1 GaNにおける発光の寿命と輻射減衰時間

前節の熱活性化のみを取り入れた発光効率の温度依存性の解析では、励起子の輻射減衰時間が温度に依存せず一定であるという仮定が含まれていた。発光の減衰時間の測定から得られる励起子の寿命を τ とし、輻射減衰時間を τ_r 、非輻射減衰時間を τ_{nr} とすると、各遷移確率はその逆数で表されるので、

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (2.3)$$

$$\eta = \frac{1/\tau_r}{1/\tau_r + 1/\tau_{nr}} = \frac{1/\tau_r}{1/\tau} = \frac{\tau}{\tau_r} \quad (2.4)$$

という関係が成り立つ。もし、 τ_r が温度に対して一定であれば、 η と τ は比例関係になり両者は同様の温度変化を示すはずである。しかし、ImらはGaNの励起子発光の減衰時間(τ)を測定し、発光効率が温度に対して単調に減少するにも関わらず、発光減衰時間は温度に対して増大してゆくことを示した。[31] 式(2.4)より、 η が減少して τ が増大するなら、輻射減衰確率 $1/\tau_r$ は減少している筈である。Imらはまた、

$$\tau_r = \frac{\tau}{\eta} \quad (2.5)$$

で得た τ_r が 50 K から 150 K の間で温度の 3/2 乗に比例して増大していることを示した。その結果は、極低温時には波数 $\mathbf{0}$ の最低エネルギーの状態に集中する励起子が高温では熱活性によってバンド内の波数領域に拡がって、結果として発光の始状態である波数 $\mathbf{0}$ 付近の状態にある励起子の数が減少することに起因しているとして説明することができる。[32]

励起子の数密度 n は、波数 $\mathbf{0}$ の励起子とのエネルギー差を E 、励起子の状態密度を $D(E)$ とすると、

$$n = \int_0^{\infty} D(E) \exp(-E/k_B T) dE \quad (2.6)$$

と表される。この中で波数 $\mathbf{0}$ の状態とのエネルギー差が ΔE 以下の励起子のみが輻射減衰に寄与すると考える。励起子の波数を k 、有効質量を m_{ex} とすると、 E は、

$$E = \frac{\hbar k^2}{2m_{ex}} \quad (2.7)$$

と自由電子の場合と同様、波数の 2 乗に比例する形で表されるために、 $D(E)$ は \sqrt{E} に比例する。そのため、 E が ΔE 以下の励起子の割合 $r(T)$ は、

$$\begin{aligned} r(T) &= \frac{\int_0^{\Delta E} \sqrt{E} \exp(-E/k_B T) dE}{\int_0^{\infty} \sqrt{E} \exp(-E/k_B T) dE} = \frac{\int_0^{\Delta E/k_B T} \sqrt{\epsilon} e^{-\epsilon} d\epsilon}{\int_0^{\infty} \sqrt{\epsilon} e^{-\epsilon} d\epsilon} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\Delta E/k_B T} \sqrt{\epsilon} e^{-\epsilon} d\epsilon \end{aligned} \quad (2.8)$$

となる。 $T = 0$ K のときは $r(0) = 1$ となり、全ての励起子の E が ΔE 以下になることを表す。このときの輻射減衰時間を τ_0 とすると、温度 T における輻射減衰確率は、

$$\frac{1}{\tau_r(T)} = \frac{1}{\tau_0} \times r(T) \quad (2.9)$$

と表される。 ΔE が $k_B T$ に対して十分小さい場合式 (2.8) は、

$$\begin{aligned}
r(T) &\cong \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\Delta E/k_B T} \sqrt{\varepsilon} (1-\varepsilon) d\varepsilon \\
&= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{3} (-\Delta E/k_B T)^{3/2} + \frac{2}{5} (-\Delta E/k_B T)^{5/2} \right) \\
&\cong \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right)^{3/2} \tag{2.10}
\end{aligned}$$

と近似され、これを式 (2.9) に適用すると、

$$\tau_r(T) \propto T^{3/2} \tag{2.11}$$

が得られる。

2.4.2 AlGa_N における発光の寿命と輻射減衰時間

1.2.2 節や 2.2 節で示したように AlGa_N の局在励起子発光が GaN における自由励起子発光に近い性質を持つならば、前節で述べた GaN における寿命測定の結果と同様の現象が AlGa_N においても期待できる。そのために、発光の効率と減衰時間の温度変化を測定して輻射減衰時間の温度依存性を調べた。減衰時間の測定では励起光源としてモードロック・チタンサファイアレーザーの第3高調波 (266 nm) を用いた。測定時の励起光のパルス長は 100 fs で、試料からの発光は分光器に取り付けたマイクロチャンネル付光電子増倍管で取り込み、時間相関単一光子カウンティング・システムで測定を行った。このシステムにおける時間分解能は 10 ps 以下であった。

図2-4 (a) は Al_{0.04}Ga_{0.96}N における発光効率 η と発光の減衰時間 τ の温度依存性を両対数表示で表したものである。各発光効率は測定した発光スペクトルの積分強度を最低温度 (10 K) における値を1として規格化することによって得た。発光スペクトルのピークにおける発光の時間変化を測定した結果、長い時間領域に渡って指数関数的に減衰する成分と 10 ps 程度までの短時間領域で減衰する弱い成分が存在していた。ここでは、熱平衡系における局在励起子を調べているため、前者の減衰定数を発光の減衰時間とした。図によると、発光効率 η は表示の温度領域において二桁程度減少しているが、減衰時間 τ はほとんど変化せず 100 K 以上の高温領域にて僅かに減少している程度である。この η と τ の温度変化が異なるという結果を式 (2.5) に照らしあわせて考えると、輻射減衰時間 τ_r が温度に依存して変化しているのは明らかである。(a) の η , τ

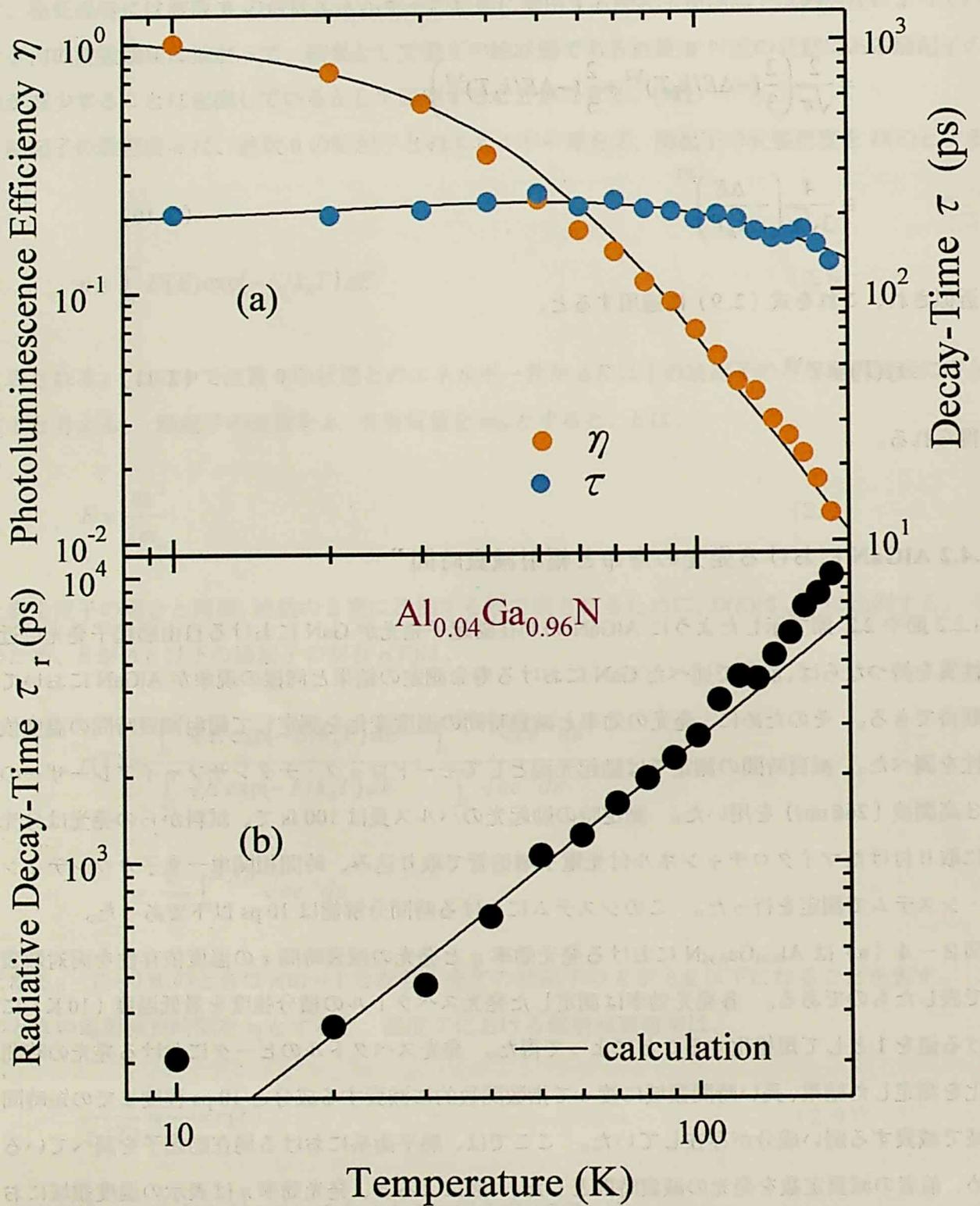


図2-4 $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ における (a) 発光効率 η と発光寿命 τ の温度依存性、(b) 輻射減衰時間 τ_r

を式(2.5)に代入することによって得た τ_r と温度の関係を(b)に示した。図中の実線は式(2.8)、(2.9)において $\Delta E = 3.2 \times 10^{-22} \text{ J}$ (= 2.0 meV)とした場合のフィッティング曲線である。なお、表示の温度領域においてこの曲線は $T^{3/2}$ 則とほぼ一致している。ここでは τ_r が 10^2 から 10^4 へと変化しているが、これもImらが求めたGaNにおける値の変化と同様である。[31] この結果は、AlGaNの発光が基本的に自由励起子の輻射減衰と同様のメカニズムによって発生することを示しており、混晶特有の濃度揺らぎに起因する局在励起子においても、その局在の程度が小さければ自由励起子の性質を維持していることを示している。

図2-4(b)では150 K以上において τ_r がフィッティング曲線からずれてゆくが、これは熱エネルギーによって励起子が電子・正孔へと分離する効果によるものと考えられる。電子・正孔に分離した状態では単一の励起子に比べ格子欠陥や不純物に束縛される機会が増すために、電子・正孔が輻射減衰する確率が減少し、輻射減衰時間の温度に対する増加率が低温時の $T^{3/2}$ よりも増大する。ImらはGaNにおいてこの効果を考慮に入れることによって室温までの測定結果を計算曲線と一致させることに成功している。[31] また式(2.4)より発光効率 η の温度に対する減少率も、高温になるにつれて τ_r が $T^{3/2}$ に比例するとした場合より増大していくことが分かる。

2.4.3 InGaNにおける発光の寿命と輻射減衰時間

前節において、濃度揺らぎの小さいAlGaNの励起子が自由励起子としての性質を保っていたことが示されたが、この節ではAlGaNよりも濃度揺らぎが大きいInGaNにおける発光効率と減衰時間の温度変化の測定結果を示し、その考察を行う。試料には $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ を用い、各測定はAlGaNの場合と同様の機器、配置で行った。

図2-5(a)は発光効率 η と発光の減衰時間 τ の温度依存性である。発光効率は図2-4(a)の場合と同様、測定した発光スペクトルの積分強度を最低温度(8.4 K)における値を1として規格化することによって得た。InGaNの場合、図1-5で示したように発光スペクトルのエネルギー幅が広く、その減衰時間はエネルギーに応じて変化する。易動度端に近い高いエネルギーの局在励起子は、輻射消滅過程の他にフォノンを放出してよりエネルギーの低い局在状態へと遷移する過程が存在するために、その減衰時間はエネルギーの低い局在励起子に比べて短くなっている。[33][34] ここでは、発光の減衰時間は発光スペクトルのピーク近辺における時間変化の測定から得た減衰曲線を単一の指数関数でフィットすることにより求めた。図における発光効率 η (左軸)、減衰時間 τ (右軸)は共に温度の上昇に対して減少しているが、 η が表示の温度領域で2桁程度減少しているのに対し τ の減少量は1桁程度に留まっており、式(2.5)よりこの場合でも輻射減衰

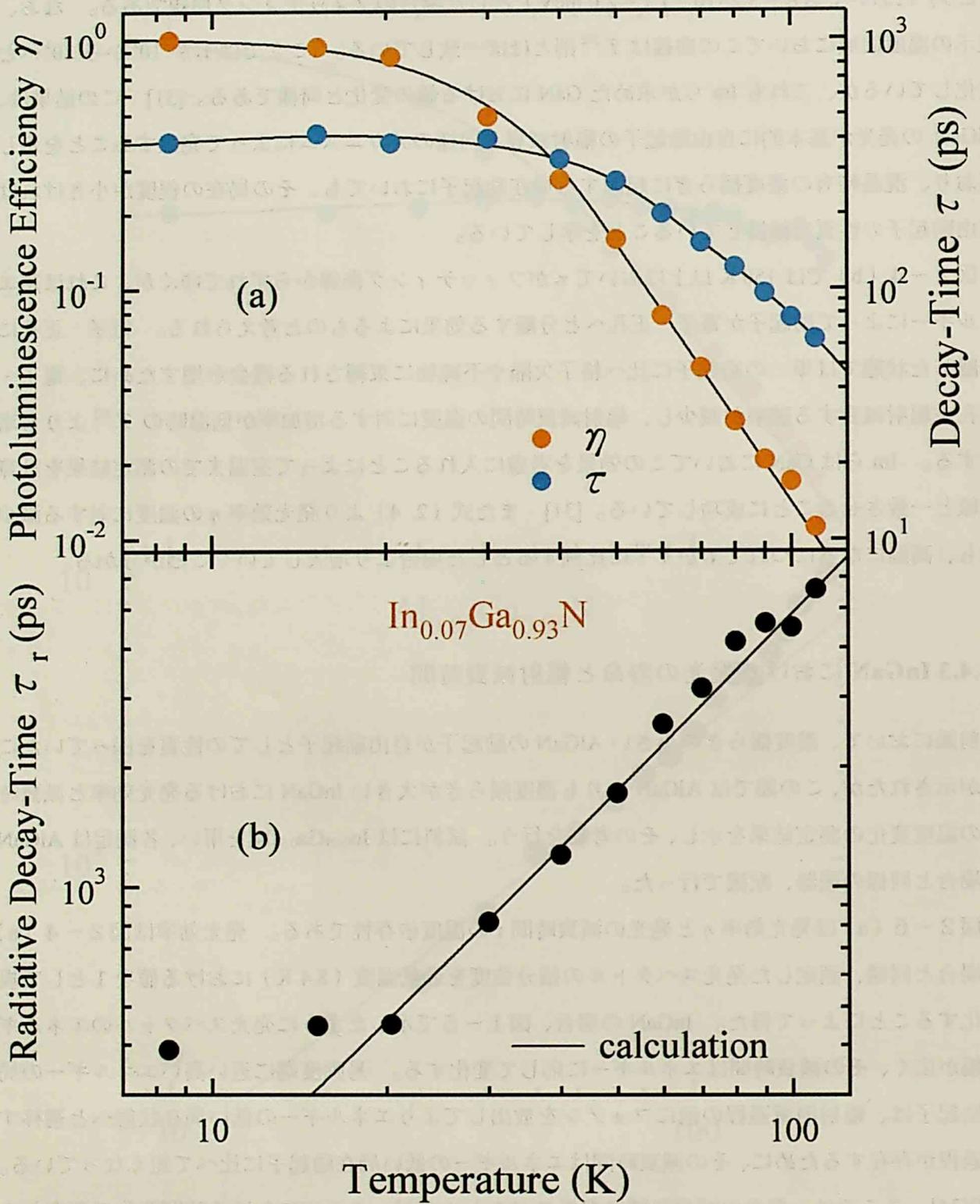


図 2-5 $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ における (a) 発光効率 η と発光寿命 τ の温度依存性、(b) 輻射減衰時間 τ_r

時間 τ_r が温度に対して変化していることが分かる。

図 2-5 (b) は (a) の結果を式 (2.5) に代入することにより得られた τ_r の温度依存性である。図中の実線は図 2-4 (b) において示したのと同様、式 (2.8)、(2.9) において $\Delta E = 3.2 \times 10^{-22} \text{ J}$ ($= 2.0 \text{ meV}$) とした場合のフィッティング曲線であるが、この場合も表示の温度領域において実験結果と一致することが示された。これらの結果は InGaN の励起子においても AlGaN の場合と同様、自由励起子の性質を維持していることを示唆している。しかし、以上の結論は発光スペクトルのピーク近辺において測定した減衰時間の温度依存性にに基づいているため、「浅い」局在状態にある励起子に対して当てはまる。発光スペクトルの低エネルギー端の成分に寄与する励起子は「深い」局在状態にあるため、その輻射減衰時間が自由励起子のものと異なるであろう。

Im らの実験において、GaN の発光減衰時間 τ が温度上昇に対して増大するという結果が得られている。[31] このことは、非輻射減衰時間 τ_{nr} が温度によってあまり大きく変化しないため、 τ_r が温度上昇に伴って増大すると、式 (2.3) に従って発光の減衰時間 τ も増大することに対応している。それに対し、前節の AlGaN では 100 K 以上、ここでの InGaN では 50 K 以上で τ の減少が見られ、GaN の場合とは異なる。混晶における局在励起子は、低温では熱エネルギーによって非局在状態に励起されないが、温度上昇に伴い非局在状態に熱励起される確率が高まれば、格子欠陥や不純物と相互作用する機会が増し、励起子の非輻射減衰確率 ($1/\tau_{nr}$) が増大していく。そのために、図 2-4、2-5 では τ が式 (2.3) に従って減少していくと考えられる。本研究で用いた $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ の 10 K における発光効率 η は GaN の 6 倍程度、 $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ の場合は GaN の 20 倍程度に達するが、これは低温における非輻射減衰確率が GaN の自由励起子に比べて小さいことを示している。なお、AlGaN よりも InGaN の方が τ の減少量が大きい、これは低温における InGaN の非輻射減衰確率がより小さいことを表している。この結果は、InGaN における励起子は AlGaN の場合よりも局在性が大きいと考えると理解できる。

図 2-3 で発光効率の温度依存性を示したが、そこでの 3 種の試料による相違も上述の結論を用いて説明することができる。100 K 以下での温度領域では熱エネルギーによって励起子が電子・正孔へと解離する確率が小さいため、温度の上昇に対し輻射減衰時間は式 (2.8)、(2.9) に従って増大すると考えられる。しかし、式 (2.4) によると温度上昇によって輻射減衰確率 ($1/\tau_r$) が減少しても非輻射減衰確率の項 ($1/\tau_{nr}$) が十分小さければ発光効率 η は変化しない。すなわち、温度上昇による η の減少量は非輻射減衰確率の大きさが決定していると言える。非輻射減衰確率の大きい GaN では 100 K 以下の温度領域における温度に対する η の減少率が大きく、AlGaN、InGaN と局在性の強さに応じて温度に対する η の減少率も小さくなっていく。特に 20 K 以下の低温領域では GaN 以外の混晶では η がほぼ一定となり、励起子の多くが輻射減衰していることを表して

いる。

図2-3の高温領域では、熱エネルギーによって励起子が電子・正孔へと解離する過程が存在するために、励起された電子・正孔が輻射的に再結合する確率が減少していく。表2-1に示した ΔE_2 の値は、このような温度領域における発光効率の温度依存性で決定される値であるため、励起子が電子・正孔へと解離するのに必要な熱エネルギー、すなわち励起子の束縛エネルギーを反映していると考えられる。また、AlGaIn、InGaIn の ΔE_2 の値が GaIn のものに比べて大きくなっているが、これは励起子の解離に必要なエネルギーに加え、局在励起子が非局在化により自由励起子になるために必要なエネルギーも含まれていると考えることができる。InGaIn における ΔE_2 の値が AlGaIn のものよりも大きいのは、InGaIn における局在励起子が自由励起子になるために必要なエネルギーが AlGaIn の場合よりも大きいことを表し、InGaIn における励起子の局在性の強さを反映している。

2.5 励起強度依存性

発光効率の温度依存において、励起子が熱エネルギーによって電子・正孔へと解離する効果が重要であることは既に述べてきた通りである。しかし、実際 GaIn の励起子束縛エネルギーは約 26 meV で室温の熱エネルギーと同程度であるため、室温での発光は自由キャリアと励起子の双方が寄与している可能性がある。自由キャリアの寄与を捉える方法として発光強度の励起強度依存性がある。非線形効果が発生しない程度に励起密度が低い場合のレート方程式は、光励起によって生成された自由電子・正孔ペアの密度を n 、励起子の密度を n_{ex} として、

$$\frac{dN}{dt} = -c(n_0(T) + n)n - c_{ex}n_{ex} - (c_{nr1}n + c_{nr2}n_{ex}) \quad (2.12)$$

$$N = n + n_{ex}$$

で表される。[31] ここでは c 、 c_{ex} はそれぞれ自由キャリア、励起子の再結合定数、 c_{nr1} 、 c_{nr2} は非輻射減衰レート、 $n_0(T)$ はドナーなどにより供給されるキャリアの密度で温度に依存する。式(2.12)の右辺第1項は電子・正孔の2体衝突によって発生するキャリアの再結合による輻射減衰に対応し、第2項は励起子消滅時の輻射減衰に対応している。第3項の非輻射過程によるキャリア、励起子の消滅が大きな寄与を示す場合、2種の輻射減衰のうちでどちらの過程が優勢であるかは

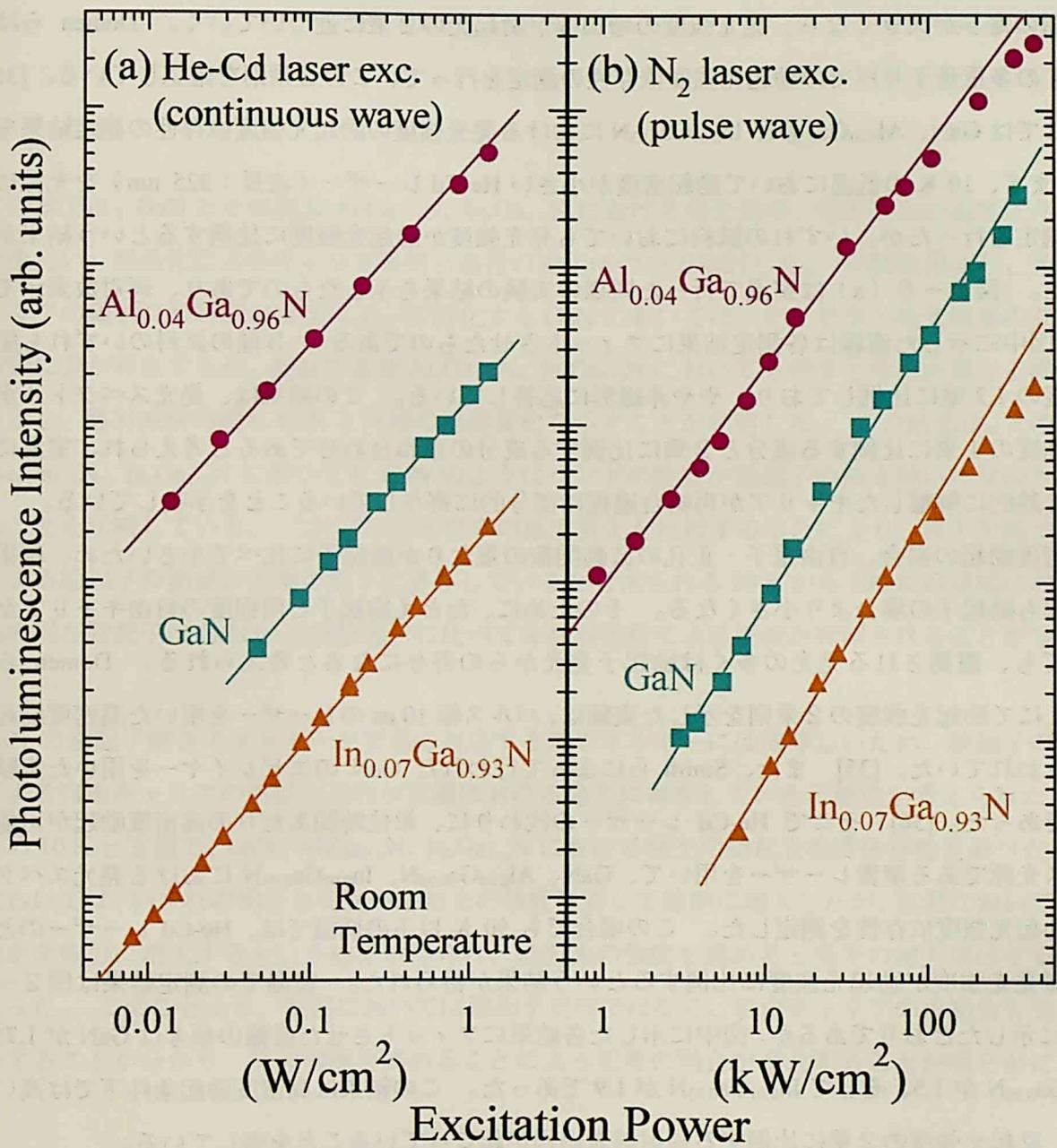


図 2-6 GaN、 $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ 、 $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ における室温での励起光強度依存性
 励起光源：(a) He-Cd レーザー、(b) N_2 レーザー

発光スペクトルの励起光強度依存性から調べることができる。主に励起子から発光している場合は、式(2.12)において右辺第2項の寄与が第1項に比べて大きく、発光強度は励起光の強度に比例する。励起子発光成分に対する自由キャリア再結合発光の成分の割合が大きくなると、右辺第1項の寄与が大きくなり、発光強度の増加率が励起光の2乗に近づいていく。Domenらは、InGaNの多重量子井戸での励起光強度依存性の測定を行って、この2乗則を確認している。[35]

ここではGaN、 $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ 、 $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ における発光強度の励起光強度依存性の測定結果を示す。まず、10 Kの低温において励起密度が小さいHe-Cdレーザー(波長: 325 nm)を光源に用いて測定を行ったが、いずれの試料においても発光強度が励起光強度に比例するという結果が得られた。図2-6(a)は室温で行った同様の実験の結果を示したものであり、両対数表示である。図中に示した直線は各測定結果にフィットさせたものである。3種の試料のいずれも励起光強度の1.2乗に比例しており、やや非線形に反応している。この結果は、発光スペクトルが励起光強度の1乗に比例する成分と2乗に比例する成分の重ね合わせであると考えられ、室温においては熱的に解離したキャリアが再結合過程に部分的に寄与していることを示唆している。

低密度励起の場合、自由電子・正孔の波動関数の重なりが励起子に比べて小さいため、輻射減衰確率も励起子の場合より小さくなる。そのために、たとえ励起子と同程度の自由キャリアが存在しても、観測される発光の多くは励起子発光からの寄与になると考えられる。DomenらがInGaNにて励起光強度の2乗則を示した実験は、パルス幅10 nsのレーザーを用いた高密度励起状態で行われていた。[35] また、Smithらによって行われたGaNのエピレイヤーを用いた実験も同様であった。[36] そこでHe-Cdレーザーの代わりに、単位時間あたり的高密度励起が可能なパルス光源である窒素レーザーを用いて、GaN、 $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ 、 $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ における発光スペクトルの励起光強度依存性を測定した。この場合でも50 K以下の低温では、He-Cdレーザーのときと同様発光強度が励起光強度に比例するという結果が得られた。室温での測定結果は図2-6(b)に示したとおりであるが、図中に示した各結果にフィットさせた直線の傾きはGaNが1.75、 $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ が1.5、そして $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ が1.9であった。この結果は高密度励起条件下では高い効率で、励起光強度の2乗に比例する輻射減衰過程が起こっていることを表している。

以上の結果より、室温においても低密度で励起した場合は、熱によって解離した自由電子・正孔間の輻射減衰の確率は励起子のものに比べて小さいが、励起密度を高めることによって、自由電子・正孔の再結合による輻射減衰の割合が増大することが示された。各励起子間の平均距離が励起子ボーア半径になる程度に高密度で励起を行うと、励起子は電子・正孔間のクーロン力が遮蔽されて励起子としての状態を保てなくなり電子・正孔プラズマとなる。GaNの場合電子・正孔プラズマが発生するキャリア密度は $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であるが、図2-6(b)で示した実験の条件で

は窒素レーザー強度 50 kW/cm^2 のときにこの密度になる。 50 kW/cm^2 以上の励起強度では、励起子は安定に存在しないため、発光は主として電子・正孔の再結合によると考えられる。

2.6 まとめ

この章では、GaN とその混晶 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ における発光効率、発光寿命の温度依存性の比較を行い、混晶化によるキャリア再結合過程の変化について検討した。実験結果より、光励起キャリアの輻射減衰時間が温度によって変化する GaN においては、発光効率と発光寿命の温度変化の間に差が存在するが、混晶である $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ においても効率と寿命が異なる温度変化を示し、輻射減衰時間も GaN と同様の温度変化を示すことが判明した。この結果は、 x の小さい $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ においても GaN のようにバンドの性質が励起子の振る舞いに反映されていることを示唆している。これらの発光効率の温度変化を比較することにより、格子欠陥や不純物による励起子の消滅が効率の低下に寄与していると考えられる 20 K から 100 K の領域において、混晶の局在励起子は GaN の自由励起子に比べて非輻射過程による消滅が抑制されることが分かった。

GaN の励起子結合エネルギーが室温に対応する熱エネルギーにほぼ等しいため、励起子の熱解離による自由キャリアの再結合過程が室温における発光に寄与している可能性が考えられた。そのため 10 K と室温で、GaN、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ における発光の励起光強度依存性を調べた。 10 K においては、いずれの場合も発光が励起光の強度に対して線形に増大したが、室温においては、発光が非線形に増大するという結果が得られ、励起光の強度を高めると発光の増大率は 2 乗に近くなった。このことより、室温においては励起子だけではなく、自由キャリアの再結合も発光に寄与することが分かり、励起密度を高めることによってその割合が増大することが明らかになった。

第3章 InGaN 多重量子井戸における誘導放出と光学利得

3.1 はじめに

InGaN が青色発光デバイスの素材として重要視されてきた理由として、発光波長を In 濃度によって変化させることができる点、及び局在効果による実効キャリア密度の増大によって高い発光効率を有する点が挙げられる。この場合、InGaN は量子井戸 (quantum wells、QW) の井戸層 (well layer) として用いられることが多い。二次元的な系である量子井戸内においては、各キャリアの波動関数の重なりがバルク状の結晶に比べて大きくなり、発光効率を実用レベルにまで引き上げることが可能となる。

InGaN 量子井戸のレーザー発振、すなわち誘導放出のメカニズムを明らかにするために多くの尽力が成されてきたが、実験時の条件等によって異なる結果が報告されてきた。Cho らや佐竹らは低温において誘導放出は局在励起子発光から生じていることを示した。[33][34] 一方、Frankowsky らや Mohs らは室温において電子・正孔プラズマの再結合が誘導放出に寄与していることを示した。[37][38] ここでもまた、励起子やキャリアの再結合過程が重要な役割を果たしている。

この章の目的は InGaN 量子井戸における誘導放出の発生源について調べることであるが、発光スペクトルには混晶特有の局在効果だけではなく、量子井戸構造特有の圧電効果の影響も現れる。[33][39][40][41][42][43] まず 3.2 節において量子井戸における光学的性質、特に使用する InGaN 多重量子井戸試料における圧電効果の見積もりを示し、3.3 節において 2 段階の励起密度で行った誘導放出光のスペクトルやそれによる光学利得の実験結果を示して考察を行う。

3.2 量子井戸の光学特性

量子井戸構造における井戸層はバンドギャップの大きいバリア層 (barrier layer) に挟まれているため、井戸層内のキャリアはポテンシャル障壁に阻まれて井戸層からバリア層へ出ることができない。井戸層の厚さが励起子ボーア半径程度であれば、光励起によって二次元的な励起子が生成される。二次元励起子における電子・正孔間の束縛エネルギーは三次元励起子の 4 倍であり、そのボーア半径は三次元のものの 1/2 である。そのため、量子井戸内に生成された励起子はバル

ク結晶のものに比べて安定性が高く、また電子と正孔の波動関数の重なりが大きいために輻射減衰の確率も高くなる。二次元励起子の束縛エネルギーやボーア半径の導出は付録1に示す。

ウルツ鉱型の物質の量子井戸には低次元効果の他に圧電効果があるため、光学スペクトルにおいてもこの効果を考慮しなければならない。[39][42][43] 量子井戸では、井戸層とそれに隣接するバリア層との間に格子定数の違いが存在するため、井戸層の面内には絶えず応力が働いている。ウルツ鉱型の物質で六方対称の回転軸方向である c 軸方向に層を成長させた場合、その井戸層内には c 面が六方対称性を保ったまま圧縮、又は拡張されるように応力が掛かっている。このとき、結晶の対称性から c 面に平行な方向の分極の総和は0であるが、 c 軸方向には結晶の厚さに応じたマクロな分極が誘発されて内部電場、いわゆるピエゾ電場 (piezoelectric field) が発生する。このような系では、電子と正孔が電場によってそれぞれ逆方向へ引き寄せられるので、電子・正孔間の波動関数の重なりは減少する。その結果輻射遷移確率が低減するため、発光の寿命はバルク結晶の場合に比べて長くなる。また、井戸層内の位置によって価電子帯と伝導帯のエネルギーが変化することから、図3-1に示したようにピエゾ電場がない場合と比べてバンドギャップが減少するため、発光はバルク結晶における励起子発光よりも低エネルギー側に現れる。この現象は井戸が厚くなるにつれて、また各層の格子定数の差が大きくなるにつれて顕著になる。発光効率は層の厚さのみが異なる量子井戸同士で比較すれば層が厚い試料程減少していく。ピエゾ電場は、キャリアによるスクリーニング効果で打ち消されるので、層内のキャリア密度が高まるにつれて弱まっていく。

低次元効果や圧電効果は、純粋な GaN かその混晶かに関わらず存在する。[42] しかし、混晶の場合は前章で示した濃度揺らぎの効果も存在する。井戸層に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ を用いた場合、その In 濃度を高めるにつれて発光スペクトルは低エネルギー側へシフトしていくが、この場合混晶化による効果と、格子定数の差の増加によってピエゾ電場が増大する効果の両方がバンドギャップの減少に寄与していると考えられる。

3.3 InGaN の誘導放出

3.3.1 誘導放出とそのメカニズム

バンドギャップより僅かに高いエネルギーを持つ光を半導体に照射すると、価電子帯の電子が入射光のエネルギーを得て伝導帯へと励起される誘導吸収と、伝導帯の電子が入射光と等しいエ

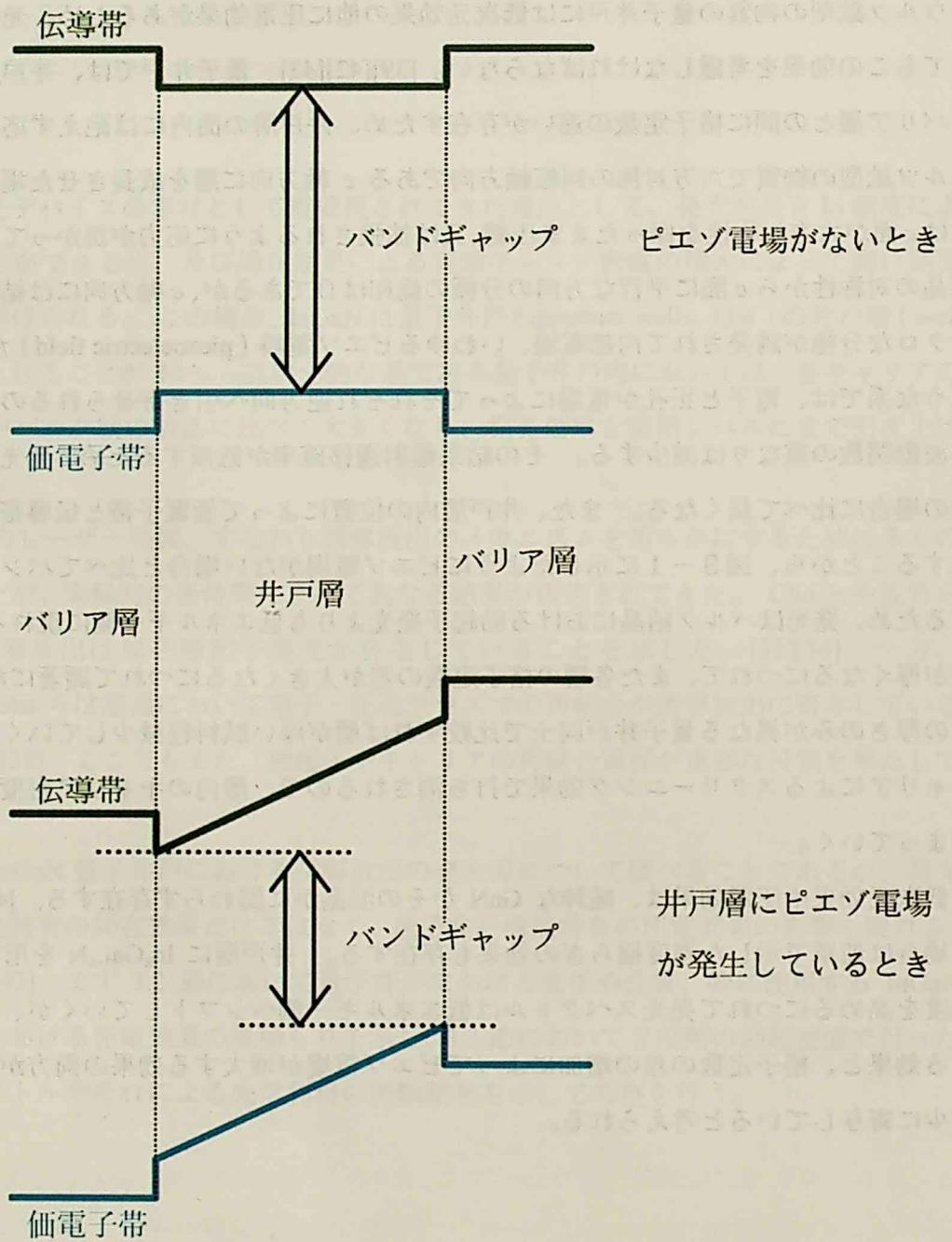


図3-1 ピエゾ電場による量子井戸のバンド構造の変化

エネルギーを持つ光子を放出して価電子帯に遷移する誘導放出 (stimulated emission) が引き起こされる。光照射がなくとも伝導帯の電子は価電子帯へと輻射遷移するが、これは誘導放出と区別して自然放出 (spontaneous emission) と呼ばれる。吸収と放出のどちらの過程が優勢であるかは価電子帯の上端と伝導帯の下端における電子占有度に依存するが、伝導帯の下端における電子占有度が高まり価電子帯・伝導帯間の反転分布 (population inversion) 状態が実現すると誘導放出が優勢になり、発光スペクトルにおいて励起光の強度に対して強い非線形性を示す誘導放出光が観測されるようになる。レーザーはこの誘導放出を利用したものである。

発光ダイオード (LED) では、p 型半導体から n 型半導体へ電流を流すことによって接合面におけるキャリア (電子・正孔) を蓄積させ、そのキャリアの再結合によって光を発生させる。これに共振器を用いたのがレーザーダイオード (LD) である。

光励起によって生成されたキャリアの密度が小さければ、電子と正孔のクーロン相互作用により励起子が生成されるが、電子間、正孔間の平均距離が励起子ボア半径程度になるまで高密度になると、電子・正孔間のクーロン力が遮蔽されて励起子は存在できなくなり電子・正孔プラズマ状態となる。(2.5 節参照) GaN で反転分布を達成するためには励起子が電子・正孔プラズマへと転移する以上のキャリア密度が必要であるため、電子・正孔プラズマの再結合のみが誘導放出過程に寄与すると考えられる。しかし、混晶における局在状態においては状態の密度が低く、その局在状態の空間分布の平均距離が大きければ、電子・正孔プラズマの発生なしに反転分布状態を得ることが可能であり、局在励起子の再結合が誘導放出を引き起こす可能性もある。

3.3.2 光学利得の測定

反転分布状態が達成されている領域に光を入射した場合、誘導放出過程が起こる度に新たに光子が 1 個放出されるので、入射した光子がその領域を通過する間光子密度は指数関数的に増大していく。その増幅の効率を表したものが光学利得 (optical gain) であり、誘導放出過程の方が吸収過程よりも優勢な場合は正の値をとる。光学利得 g は反転分布が実現している領域の長さを l 、自然放出過程のみが起こっているとした場合の発光強度を I_0 、実際の発光強度を I として、

$$I = I_0 \frac{\exp(gl) - 1}{g} \quad (3.6)$$

の関係式より求めることができる。[38][44][45]

光学利得を求める実験法の一つにストライプ励起法がある。シリンドリカルレンズによって励

起光をストライプ状に絞り、試料の前に可動性のマスクを設置して励起長を変えながら発光スペクトル (I) の測定を行う。各励起長を式 (3.6) の l とし、 I_0 をフィッティングパラメータとして g を求める。しかし、実効的な状態数には限りがあるため、誘導放出光が強くなる、すなわち光子密度が増大するにつれて、それが誘導放出過程により増幅される効率は低下していく。この飽和効果により、実際の測定結果を式 (3.6) フィッティングする場合、 l が長くなるにつれて測定値と計算曲線との間のずれが大きくなっていく。次節以降において、 g を求める際、その値の精度を高めるために式 (3.6) の指数部 (gl) に発光強度に比例する飽和項、 $-\alpha I$ を加えることによって得られる、

$$gl = \alpha I + \log\left(\frac{I}{I_0} g + 1\right) \quad (3.7)$$

を適用した。[44]

3.3.3 弱励起条件下における誘導放出と光学利得

この節と次節では、 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ の多重量子井戸における発光と光学利得のスペクトルを示して、混晶における誘導放出のメカニズムを明らかにしていく。この測定では図 3-2 に示したように、励起光源としてパルス光源である窒素レーザーを用い、可変 ND フィルターを通すことにより強度を制御し、シリンドリカルレンズでストライプ状に絞って試料 c 面へ垂直に入射した。測定は、試料の端面からの発光を分光器 (刻線数 100 本/mm の回折格子 1 枚、焦点距離 640 mm) を通して光学多重チャンネル分析器に取り込んで行った。量子井戸の構造は図 1-4 で示したとおりであるが、井戸層の厚さが 2.5 nm と GaN の励起子ボア半径 3.4 nm よりも薄いので、この系では二次元的な励起子が生成されると考えられる。3.2 節で述べたように、多重量子井戸の発光スペクトルにおいては圧電効果を考慮しなければならない。Kuokstis らによると、井戸層の厚さが 4 nm である $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/\text{GaN}$ の量子井戸を、窒素レーザーで励起した場合、励起光の強度 20 kW/cm^2 以上でキャリアによるスクリーニング効果によってピエゾ電場が完全に打ち消される。[43] In 濃度が高くなるにつれて、井戸層とバリア層の a 軸格子定数の差が大きくなってピエゾ電場は増大する。また、ピエゾ電場は井戸が厚くなることによっても増大する。本研究で用いた $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ は Kuokstis らの場合より In 濃度が低く、井戸層が薄いので、励起光の強度が 20 kW/cm^2 より低くてもピエゾ電場が打ち消されると考えられる。この試料における圧電効果に関する各計算値とその算出法は付録 2 に示す。

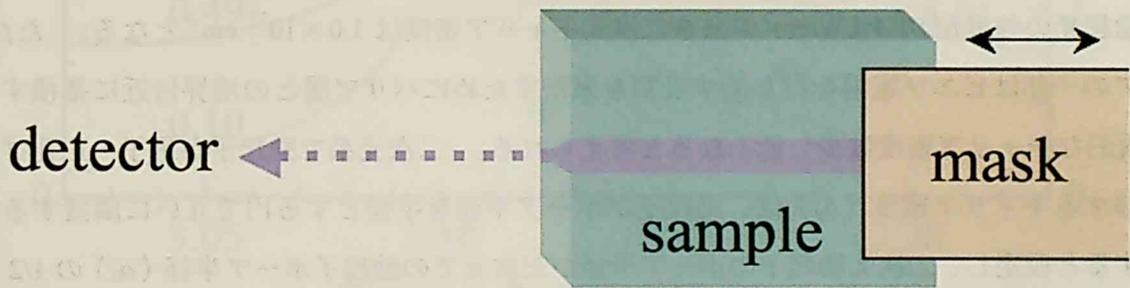
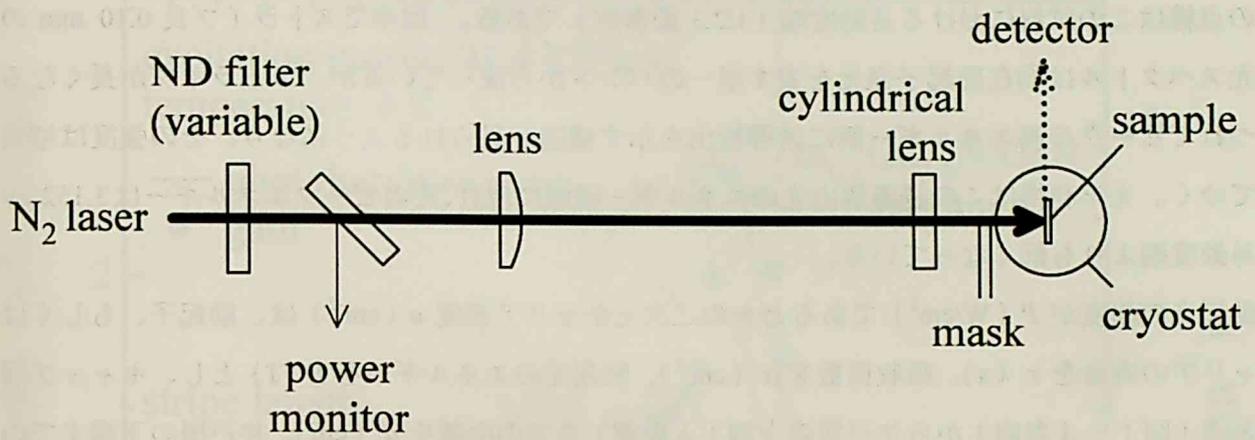


図3-2 光学利得測定における実験配置図

図3-3は6Kにおける発光スペクトルのストライプ長依存性(左軸)と式(3.7)を用いて得られる光学利得スペクトル(右軸)である。励起光の強度は91.4 kW/cm²であり、ピエゾ電場はキャリアによるスクリーニング効果により打ち消されていると考えられる。3.16 eVにおける垂直の点線はこの試料における易動度端(1.2.3節参照)である。図中でストライプ長0.10 mmの発光スペクトルは局在励起子発光を表す単一のバンドから成っているが、ストライプが長くなるにつれてピークの高エネルギー側に誘導放出を示す構造が見られるようになり、その強度は増大してゆく。光学利得はこの誘導放出光のエネルギー領域に現れ、そのピークエネルギーは3.152 eVと易動度端よりも低くなっている。

励起光の強度が P (W/cm²) であるときの二次元キャリア密度 n (cm⁻²) は、励起子、もしくはキャリアの寿命を τ (s)、吸収係数を α (cm⁻¹)、励起光のエネルギーを E (J) とし、キャップ層の表面(図I-4参照)から井戸層の上端(入射側)までの距離を d_1 (cm)、井戸層の下端までの距離を d_2 (cm) として、

$$n = \frac{P \times \tau}{E} (\exp(-\alpha d_1) - \exp(-\alpha d_2)) \quad (3.8)$$

により見積もることができる。 τ は 10^{-10} s (=100 ps)と、 α はどの層においてもGaNでの値 1.0×10^5 cm⁻¹ [46]と同じであると仮定して E に窒素レーザーの発振波長(337.1 nm)に対応するエネルギー、 5.88×10^{-19} J (=3.68 eV)を代入し、バリア層のキャリアは全て井戸層に落ちると仮定すれば、励起光の強度が91.4 kW/cm²のとき二次元キャリア密度は 1.0×10^{12} cm⁻²となる。ただし、キャリアの一部はピエゾ電場を打ち消す役割を果たすためにバリア層との境界付近に蓄積するため、実質的なキャリア密度は少し低くなると考えられる。二次元系で励起子が電子・正孔プラズマに転移するキャリア密度(n_p)は、励起子がボア半径を半径とする円で互いに隣接する密度に相当すると仮定し、二次元励起子のボア半径が三次元での励起子ボア半径(a_0)の1/2になる(付録1参照)ことを考慮して、

$$n_p = \frac{1}{\pi(a_0/2)^2} \quad (3.9)$$

で見積もることができる。表1-1より a_0 に3.4 nmを代入すると $n_p = 1.1 \times 10^{13}$ cm⁻²が得られる。図3-3で示した測定条件ではキャリア密度が n_p よりも一桁程度低いことが分かる。佐竹らは、今の場合と同様励起光の強度が電子・正孔プラズマ発生の閾値よりも低いという条件で、時間分解ポンプ・プローブ法でInGaN多重量子井戸の誘導放出を測定し、ポンプ光によって非局在状態

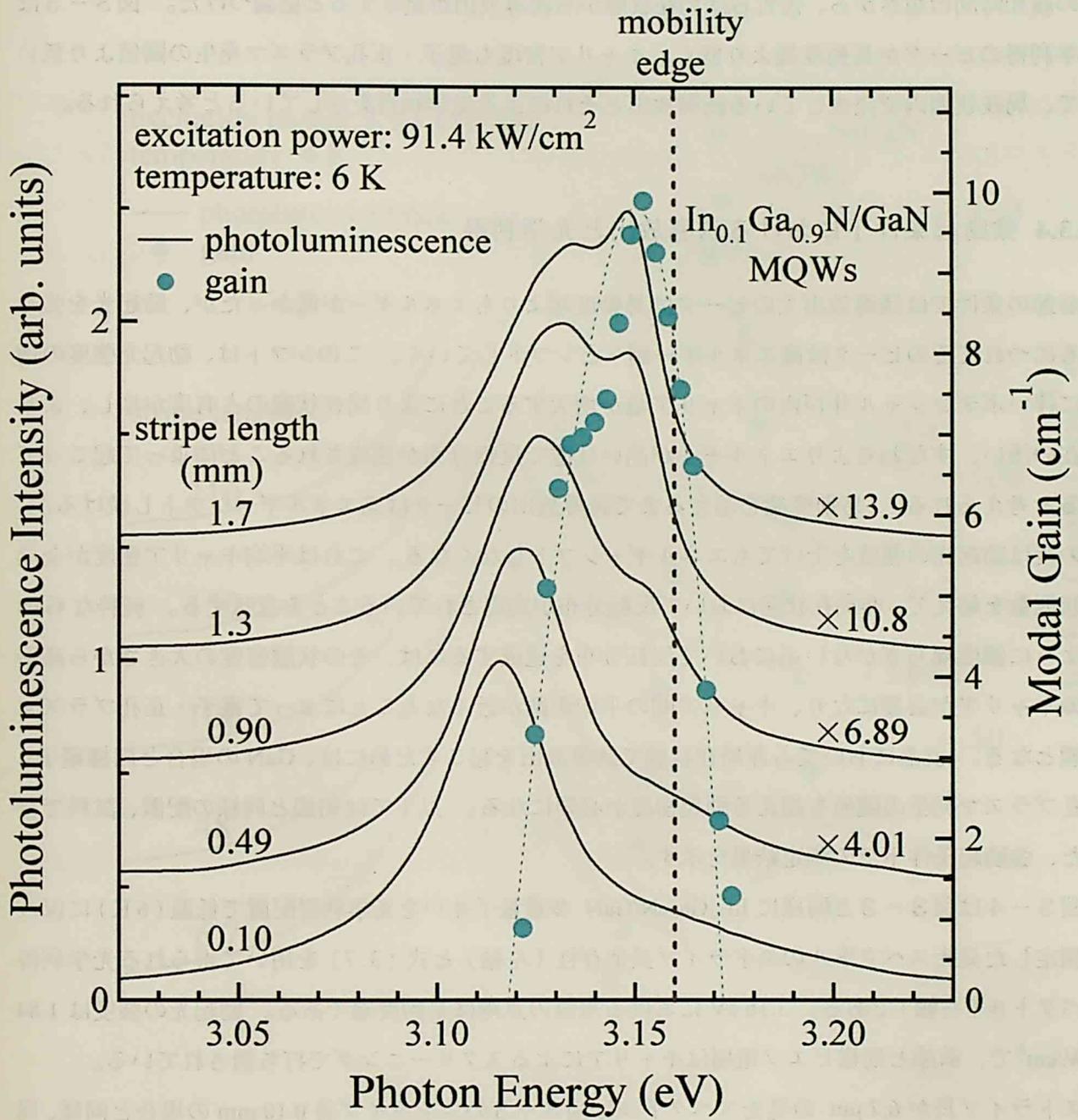


図3-3 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸における励起光の強度が低い場合の発光スペクトルのストライプ長依存性と光学利得スペクトル

に励起された電子と正孔は数ピコ秒で局在状態に緩和し局在励起子を形成することを示した。[34] この緩和時間の短さから、佐竹らは局在状態から誘導放出が発生すると結論づけた。図3-3は光学利得のピークが易動度端より低く、キャリア密度も電子・正孔プラズマ発生の閾値より低いので、局在状態内で発生している誘導放出とそれによる光学利得を示していると考えられる。

3.3.4 強励起条件下における誘導放出と光学利得

前節の条件では誘導放出光のピークは易動度端よりもエネルギーが低かったが、励起光を強くするにつれてそのピークは高エネルギー側へとシフトしていく。このシフトは、励起光強度の増大に伴いポテンシャル井戸内のキャリア量が増大することにより局在状態の占有度が増し、より局在の浅い、すなわちよりエネルギーが高い状態で反転分布が達成されることによって起こっていると考えられる。易動度端を超えるまで誘導放出のピークは高エネルギーシフトし続けるが、その後は励起光の強度を上げてエネルギーシフトしなくなる。これは平均キャリア密度が全局在状態数を超えて、非局在状態において反転分布が実現されていることを意味する。純粋な GaN のように濃度揺らぎがない系において反転分布を達成するには、その状態密度の大きさから高密度のキャリアが必要になり、キャリア間の平均距離が近くなることによって電子・正孔プラズマ状態となる。混晶においても非局在状態で誘導放出を起こすためには、GaN の場合と同様電子・正孔プラズマ発生の閾値を超える励起密度が必要になる。以下では前節と同様の配置、試料で行った、強励起条件下での測定結果を示す。

図3-4は図3-3と同様に $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸を光学利得配置で低温(6 K)に保って測定した発光スペクトルのストライプ長依存性(左軸)と式(3.7)を用いて得られる光学利得スペクトル(右軸)である。3.16 eVにおける垂直の点線は易動度端である。励起光の強度は 1.84 MW/cm^2 で、前節と同様ピエゾ電場はキャリアによるスクリーニングで打ち消されている。

ストライプ長が $6.7 \mu\text{m}$ の発光スペクトルは図3-3のストライプ長 0.10 mm の場合と同様、局在励起子発光を表す単一のバンドのみが見られるが、ストライプ長 $100 \mu\text{m}$ 以上のスペクトルでは誘導放出を示す構造が見られ、ストライプ長に応じてその強度が増大していく。光学利得は誘導放出のピーク近辺で現れ、そのピークのエネルギーは 3.171 eV と易動度端よりも高くなっている。Choi らは試料 InGaN 薄膜、温度 10 K という条件で非縮退ポンプ・プローブ分光と時間分解発光の測定を行い、キャリア密度が全局在状態数よりも高い場合は電子・正孔プラズマの再結合によって誘導放出が生じることを示した。[47] 本研究においては励起光の強度が 1.84 MW/cm^2 であるから、式(3.8)を用いて見積もった二次元キャリア密度は $2.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ で、電子・正孔プラズ

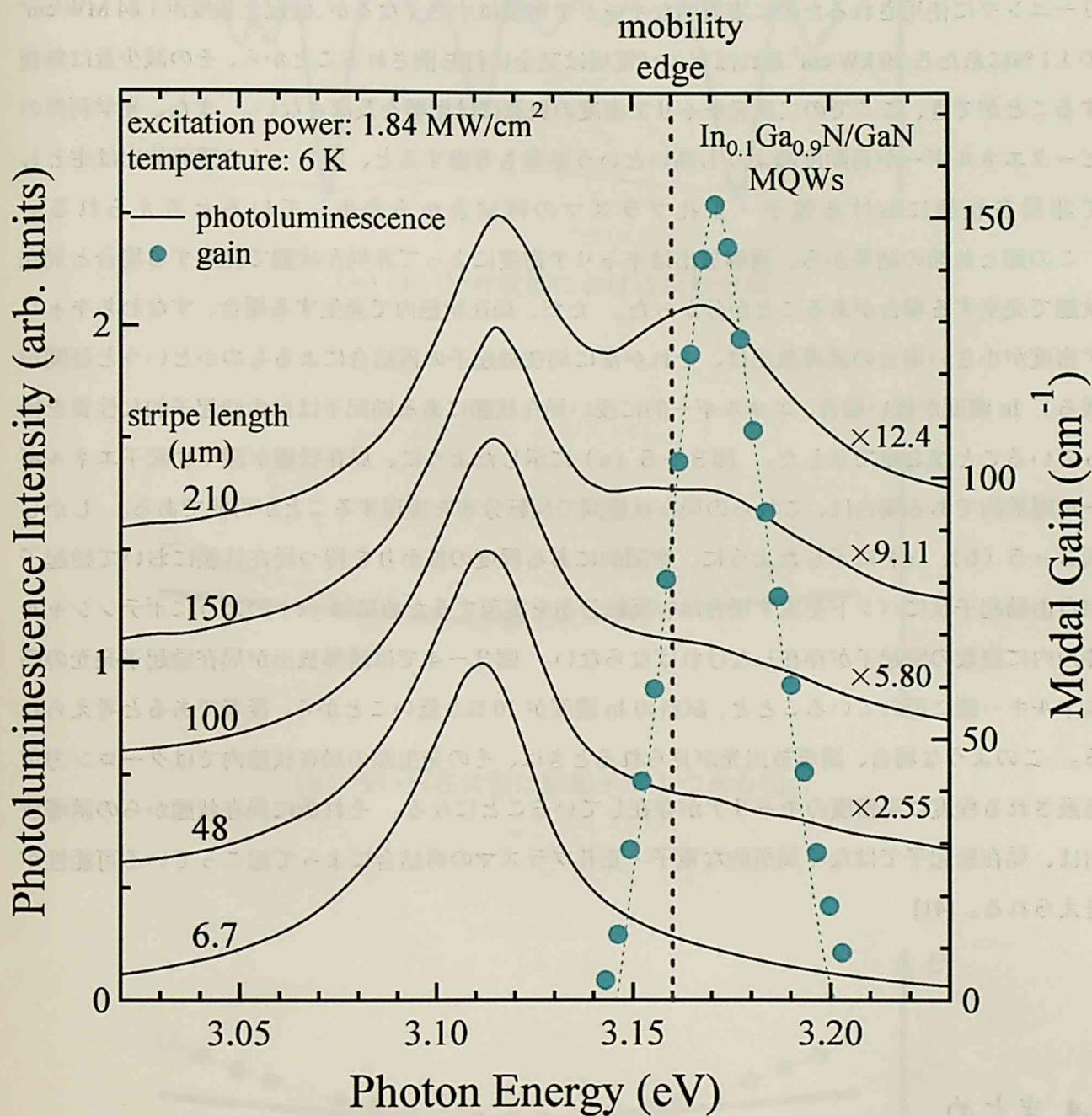


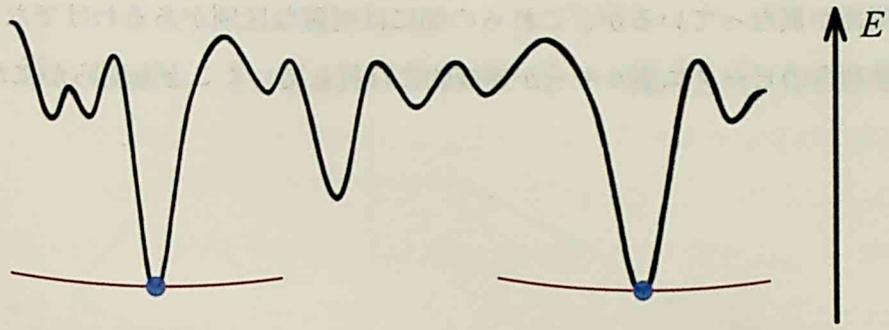
図3-4 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N/GaN}$ 多重量子井戸における励起光の強度が高い場合の発光スペクトルのストライプ長依存性と光学利得スペクトル

マ発生 の 閾 値 $1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ よりも高くなっている。光励起キャリアの一部がピエゾ電場のスクリーニングに使用されるために実質的なキャリア密度は小さくなるが、励起光強度が 1.84 MW/cm^2 の 1.1%にあたる 20 kW/cm^2 あればピエゾ電場は完全に打ち消されることから、その減少量は無視することができ、ここでの二次元キャリア密度の概算には影響を及ぼさない。また、光学利得のピークエネルギーが易動度端よりも高いという結果も考慮すると、図3-4の誘導放出は主として非局在状態における電子・正孔プラズマの再結合から発生していると考えられる。

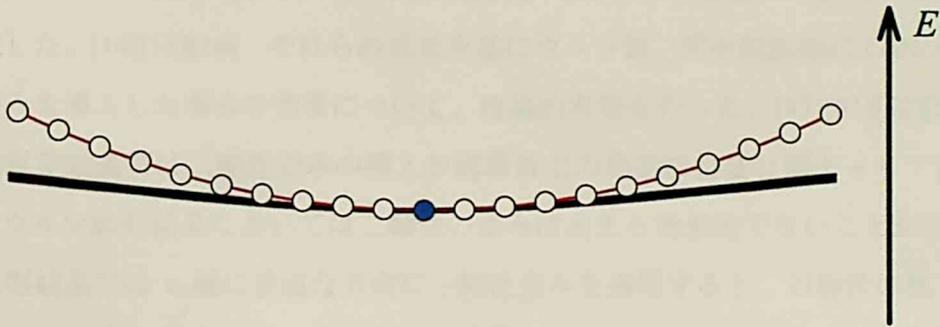
この節と前節の結果から、誘導放出はキャリア密度によって非局在状態で発生する場合と局在状態で発生する場合があることが分かった。ただ、局在状態内で発生する場合、すなわちキャリア密度が小さい場合の誘導放出は、それが常に局在励起子の再結合によるものかという疑問が残る。In濃度が低い場合、エネルギー的に浅い局在状態にある励起子は自由励起子的な性質を持っていることは2章で示した。図3-5(a)に示したように、局在状態が深く励起子エネルギーが離散的である場合は、これらの局在状態間で反転分布を実現することが可能である。しかし図3-5(b)、(c)に示したように、空間的にある程度の拡がりを持つ局在状態において励起子が自由励起子状にバンドを成す場合は、反転分布を実現するためには(c)のようにポテンシャル井戸内に複数の励起子が存在しなければならない。図3-4では誘導放出が局在励起子発光の高エネルギー側に現れていることと、試料のIn濃度が10%と低いことから、後者であると考えられる。このような場合、誘導放出光が見られるときは、その発生源の局在状態内ではクーロン力が遮蔽される程度に高密度のキャリアが存在していることになる。それ故に局在状態からの誘導放出は、局在励起子ではなく局所的な電子・正孔プラズマの再結合によって起こっている可能性が考えられる。[41]

3.4 まとめ

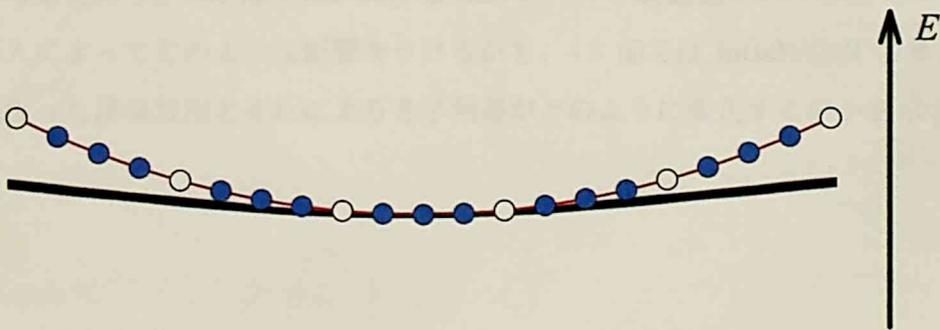
この章では、InGaNの多重量子井戸における誘導放出のメカニズムについて調べた。キャリア密度が電子・正孔プラズマ発生 の 閾 値 を 越 え ない 程 度 の 強 度 で 光 励 起 し た 場 合 は、易動度端の低エネルギー側に光学利得が存在し、誘導放出が局在状態内から発生するという結果が得られた。また、電子・正孔プラズマが発生する励起密度においては、光学利得が易動度端の高エネルギー側に発生し、非局在状態における電子・正孔プラズマの再結合が誘導放出に寄与していることが判明した。励起密度の違いによる2種類の誘導放出過程は、光学利得が現れるエネルギーと易動



(a) 深い局在状態における反転分布



(b) 浅い局在状態に励起子が1つある場合



(c) 浅い局在状態における反転分布

図3-5 局在状態の反転分布

度端との大小関係が異なっているが、これらの間には明確な区別があるわけではなく、キャリア密度に応じて光学利得のピークエネルギーが連続的に移行していくことも明らかになった。

第4章 GaN、InGaN における一軸性応力効果

4.1 はじめに

GaN 系レーザーの抱える問題として、レーザー発振に必要なキャリア密度が GaAs 系のレーザー媒質のものに比べて1~2桁高いことがある。[48][49] GaN では電子と正孔の有効質量が大きいため価電子帯の上端や伝導帯の下端における状態密度が大きく、誘導放出発生の条件である反転分布状態を得るために大きなキャリア密度が要求されるからである。[50]

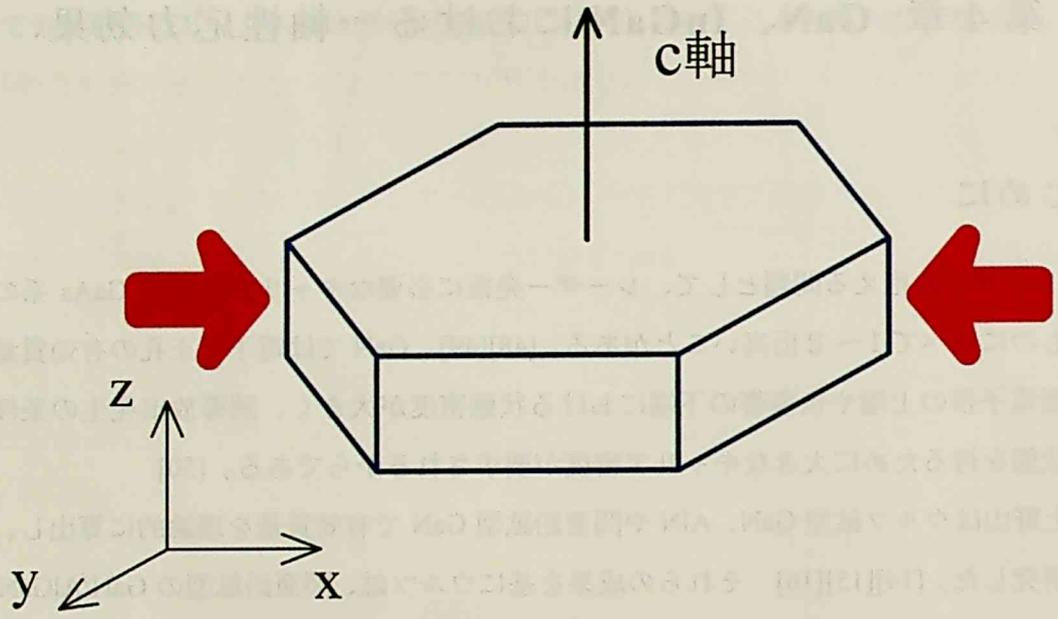
鈴木、上野山はウルツ鋳型 GaN、AlN や閃亜鉛鋳型 GaN で有効質量を理論的に算出し、バンドの構造を研究した。[14][15][16] それらの成果を基にウルツ鋳、閃亜鉛鋳型の GaN/AlGaIn の量子井戸に格子歪みを導入した場合の効果について、理論的考察を行った。[17][51][52][53][54] その結果、閃亜鉛鋳型結晶では二軸性歪みの導入が誘導放出の発生に必要な閾キャリア密度の低減に有効であり、ウルツ鋳型結晶においては二軸性の歪みはあまり効果的でないことが示された。一方、ウルツ鋳型結晶では c 軸に垂直な方向に一軸性歪みを適用すると、対称性の低下によって引き起こされる状態密度の減少に伴い光学利得が増大し、閾キャリア密度が低減することも示された。Domen からも同様の結果を報告した。[35] しかし、発光スペクトルや光学利得に対する応力効果を実験的に示した例は今までにはなかった。

ここでは、価電子帯の状態密度を低減する効果を持つ一軸性応力に着目し、試みた光学実験の結果を示して考察を行う。4.2 節では、純粋な GaN のバルク状結晶における発光スペクトルが一軸性応力の導入によってどのような影響をうけるかを、4.3 節では InGaIn/GaN の多重量子井戸において3章で扱った誘導放出とそれによる光学利得がどのように変化するのかを示す。

4.2 GaN と一軸性応力

4.2.1 一軸性応力によるバンド構造の変化

ウルツ鋳型構造の結晶は点群 C_{6v} で表される六方晶であるが、 c 面に一軸性の歪みが与えられると対称性が低下し、点群 C_{2v} で表される直方晶になる。ウルツ鋳型 GaN の場合、図4-1に



C_{6V} \Rightarrow C_{2V}

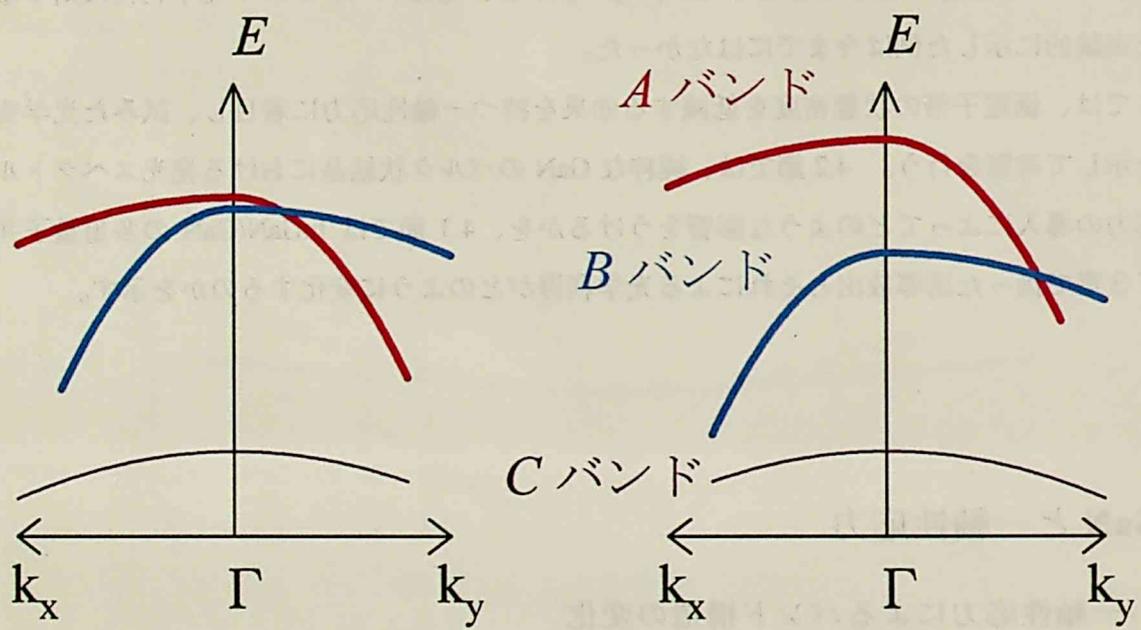


図4-1 一軸性歪みによる GaN の価電子帯の変化

示したようにほとんど縮退していた A, B 価電子帯のエネルギー差がこの効果により増大すると考えられている。そのために価電子帯の上端である Γ 点近傍における状態密度が減少し、歪みが全くない場合よりも少ないキャリア密度で反転分布状態になるため、大きな光学利得を得ることが期待できる。

山口らはこの一軸性歪みの効果を実験的に確かめるために、ウルツ鉱型 GaN の c 面に一軸性の応力を印加した状態で反射スペクトルの測定を行い、応力の大きさによってスペクトルがどのように変化するかを調べた。[18] そして、スペクトル解析により得られる A, B 励起子のエネルギーが応力の印加によって変化することを示した。特に、 B 励起子のエネルギーが応力の増大に伴って高エネルギー側へシフトするため、 A, B 励起子のエネルギー差が大きくなっていくことを明らかにした。この結果から、山口らは GaN をベースとしたレーザーの性能が一軸性歪みの効果によって向上する可能性を示唆した。

4.2.2 一軸性応力導入時における発光スペクトルの測定

試料に一軸性応力を印加したときに発光スペクトルがどのように変化をするかについて調べた結果を示す。

この実験では、鉛直方向に一軸性応力を与えることができるバネ式の応力装置に試料を装着し (図 4-2)、それをクライオスタットに取り付けて低温における光学測定が行えるようにした。応力の値は荷重変換器を応力装置に挿入することによって得られるようになっている。試料には純粋な GaN のバルク状結晶と $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ の多重量子井戸を使用した。いずれも一軸性応力は c 軸に垂直の方向に掛かる。試料の c 軸がほぼ励起光に平行に向き、スペクトルは試料の端面からの発光を分光器に通して分光し、それを光学多重チャンネル分析器に取り込むことによって得た。

4.2.3 励起子発光の応力依存性

図 4-3 に GaN のバルク結晶における発光スペクトルの一軸性応力依存性を示す。図 4-3 (a) は励起光源として He-Cd レーザー (波長 325 nm、エネルギー 3.81 eV) を用いた場合の実験結果である。ここで図の右側に示している値は、試料に印加した応力である。1.1.2 節で述べたように低温における GaN の発光は束縛励起子の発光が支配的となるので、その影響を避け、各励起子発光の応力による変化を正確に測定するために温度は 50 K に設定した。各スペクトルは図

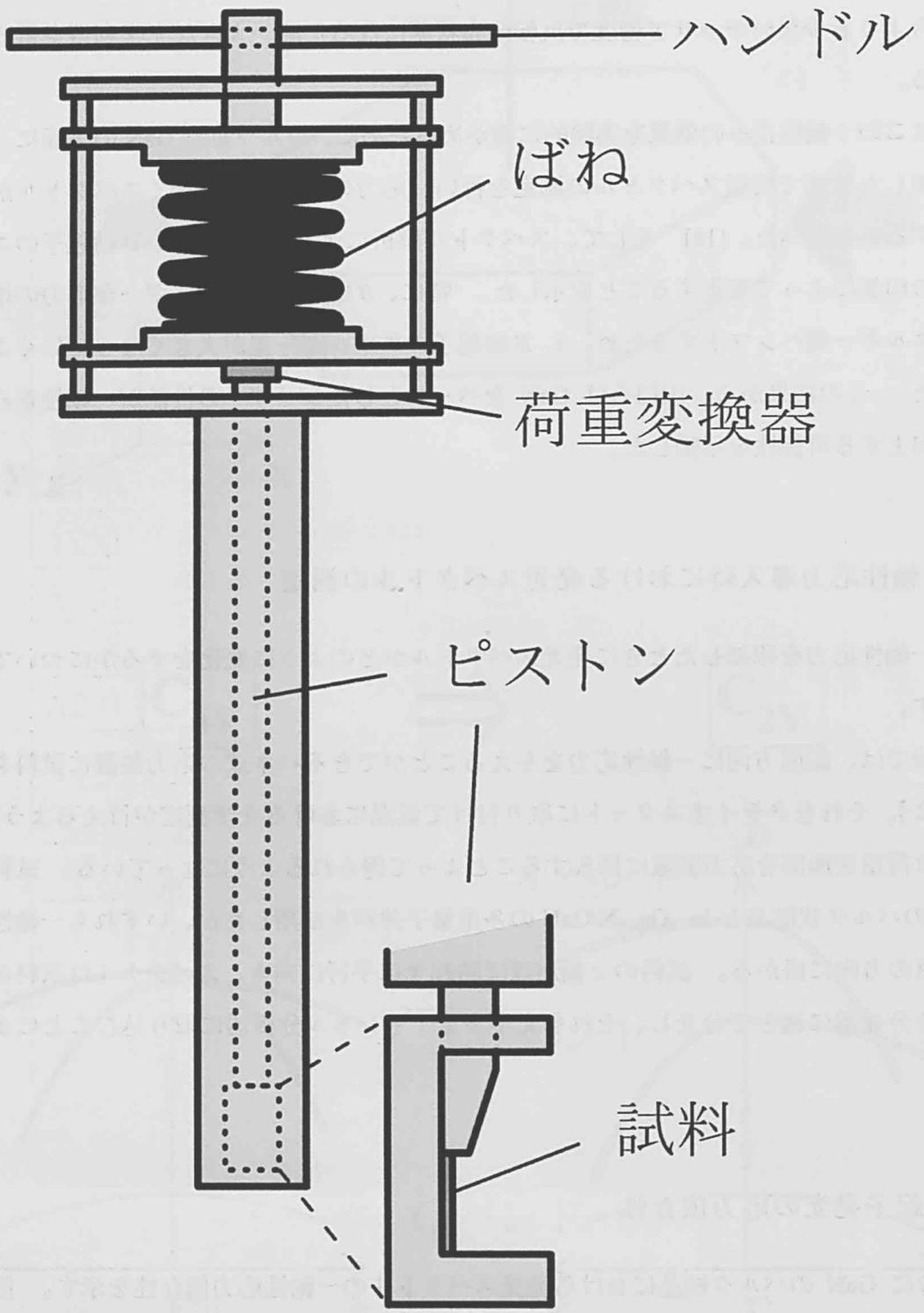


図4-2 一軸性応力印加装置

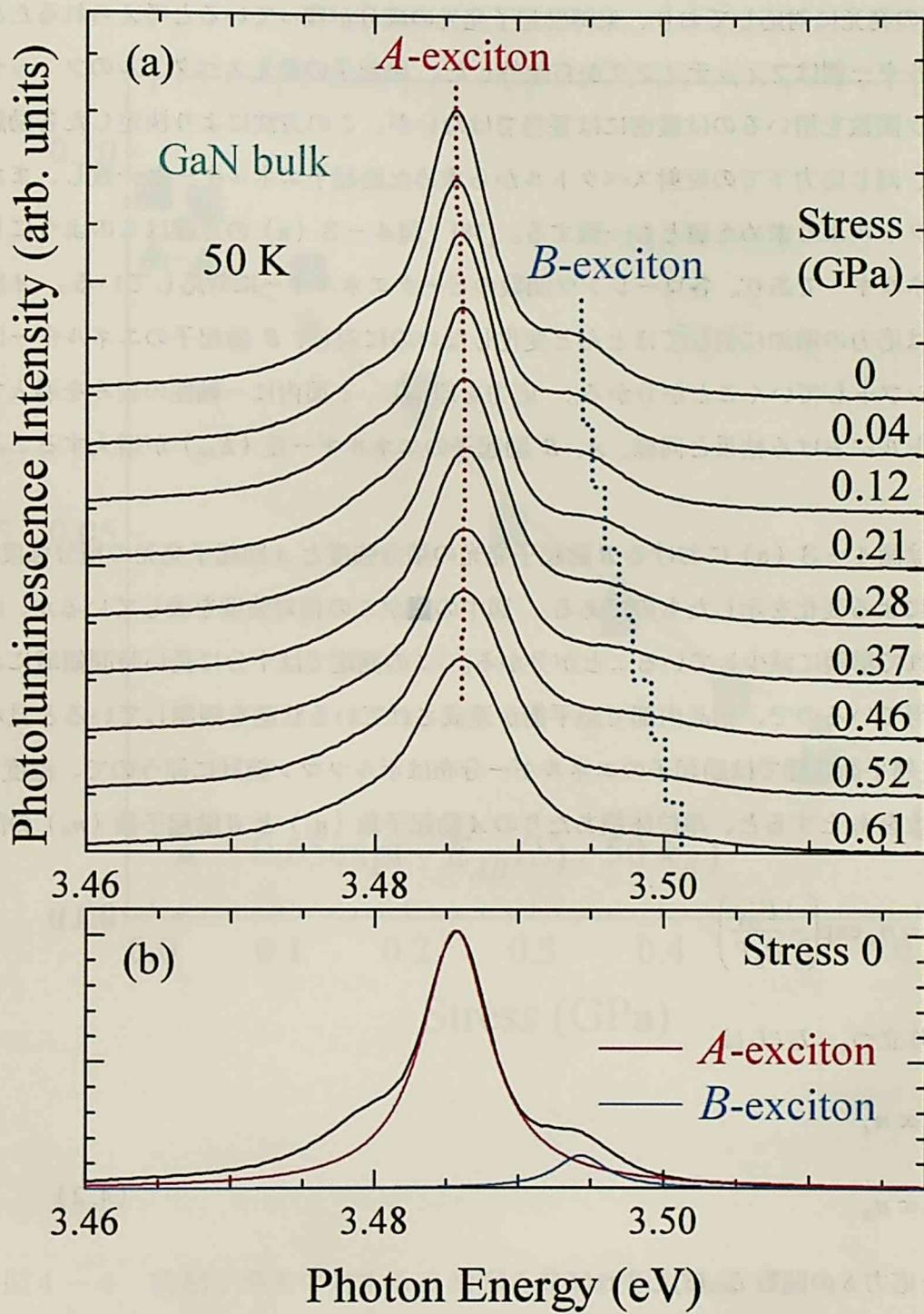


図4-3 GaN 発光スペクトルの応力依存性

4-3 (b) に示しているように2つのローレンツ関数で近似して分離することができる。ここで、赤色で示した低エネルギー側の成分が A 励起子の発光、青色で示した高エネルギー側の成分が B 励起子の発光に対応しており、束縛励起子発光の成分が残っていると考えられるためピークより低エネルギー側はフィッティングから除外した。励起子の発光スペクトルのフィッティングにローレンツ関数を用いるのは厳密には妥当ではないが、この方法により決定した各励起子のエネルギーは、同じ応力下での反射スペクトルから求めた励起子エネルギーと一致し、また山口らが反射スペクトルより求めた値とも一致する。[18] 図4-3 (a) の点線はこのようにして求めた励起子エネルギーであり、各ローレンツ関数のピークエネルギーに対応している。A 励起子のエネルギーは応力の増加に対してほとんど変化しないのに対し、B 励起子のエネルギーは高エネルギー側へシフトしていくことが分かる。応力を印加し、c 面内に一軸性の歪みを導入すると、反射スペクトルにおける結果と同様、A、B 励起子のエネルギー差 (E_{AB}) が増大することが分かる。

図4-4は図4-3 (a) における B 励起子発光の積分強度と A 励起子発光の積分強度の比 (I_B / I_A) の応力による変化を示したものである。図中の■がこの相対強度を表しているが、応力が增大するにつれて単調に減少していることが分かる。この測定では十分に長い時間領域における発光の積分を得ているので、結晶内部で熱平衡が達成されている状態を観測していると思なすことができる。熱平衡状態では励起子のエネルギー分布はボルツマン統計に従うので、温度を T 、ボルツマン定数を k_B とすると、単位体積あたりの A 励起子数 (n_A) と B 励起子数 (n_B) の間には、

$$n_B = n_A \exp\left(-\frac{E_{AB}}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

の関係が成り立つ。 I_B / I_A は、

$$\begin{aligned} I_A &\propto n_A \\ I_B &\propto n_B \end{aligned} \quad (4.2)$$

より、 E_{AB} を応力 S の関数 $E_{AB}(S)$ とすれば、

$$I_B / I_A = a \exp\left(-\frac{E_{AB}(S)}{k_B T}\right) \quad (4.3)$$

と表すことができる。(aは定数) 図中の▲は式(4.3)に $T = 50 \text{ K}$ 、 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ を代

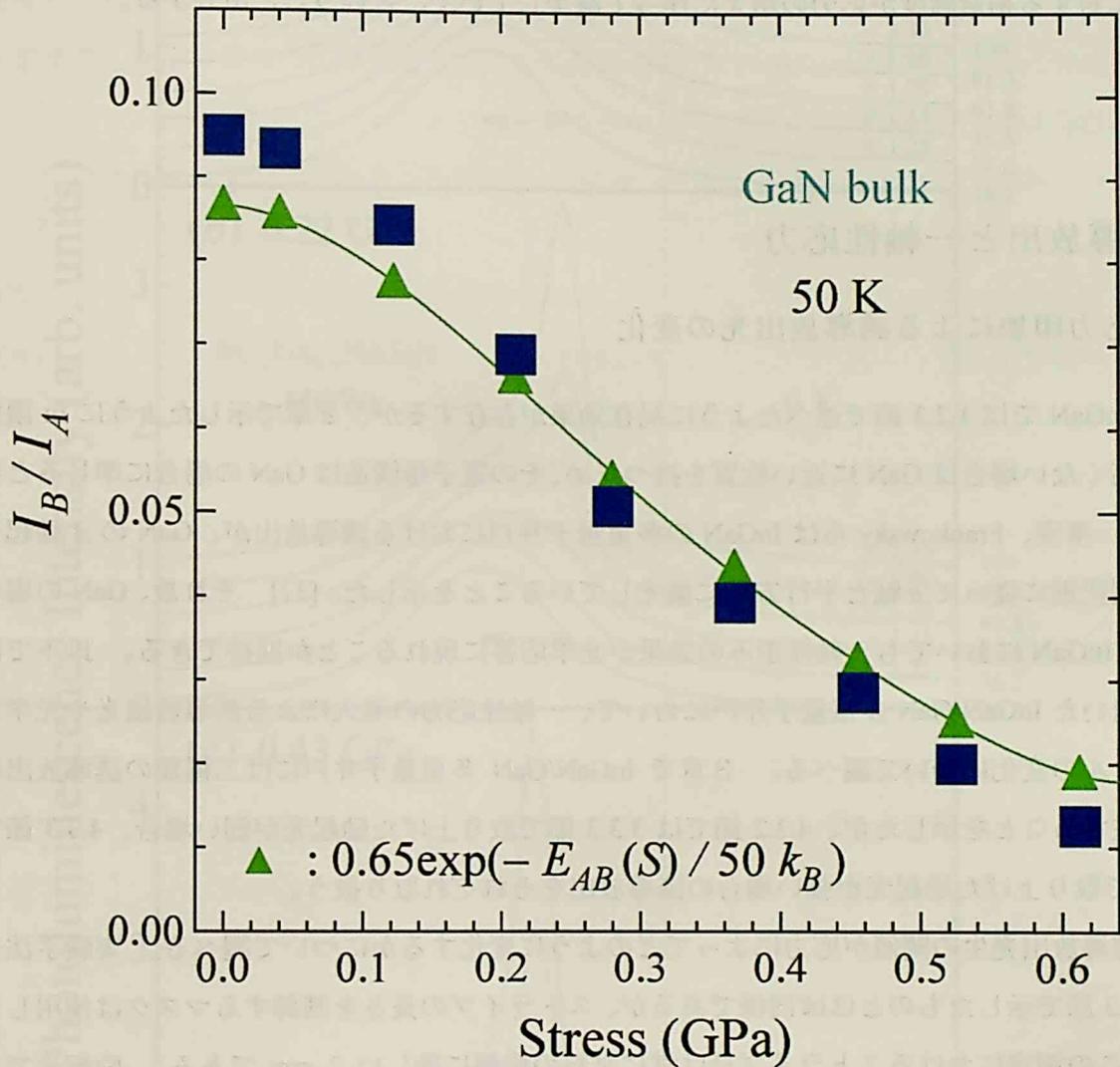


図4-4 励起子発光に対するB励起子発光の相対強度 (I_B/I_A)

▲は式(4.3)に図4-3(a)より得られた結果を適用することにより求めた計算曲線

入し、図4-3 (a) より得られる $E_{AB}(S)$ を用いてフィッティングを行った結果である。ここで■と▲がほぼ一致していることから、一軸性応力の適用による A 、 B 励起子のエネルギー差の増大が熱分布している A 、 B 励起子数の割合の変化を引き起こし、その結果 B 励起子発光の A 励起子発光に対する相対強度が応力の増大に伴って減少していく、ということが分かる。

4.3 誘導放出と一軸性応力

4.3.1 応力印加による誘導放出光の変化

混晶 InGaN では 1.2.3 節で述べたように局在効果が存在するが、2章で示したように In 濃度があまり高くない場合は GaN に近い性質を持つため、その電子帯構造は GaN の場合に準じると考えられる。事実、Frankowsky らは InGaN の多重量子井戸における誘導放出が、GaN の A 励起子における選択則に従って c 軸と平行方向に偏光していることを示した。[37] それ故、GaN の場合に準じて、InGaN においても一軸性歪みの効果が光学応答に現れることが期待できる。以下では3章でも用いた InGaN/GaN 多重量子井戸において、一軸性応力の導入による誘導放出光や光学利得スペクトルの変化について調べる。3章で InGaN/GaN 多重量子井戸には二種類の誘導放出の機構が存在することを示したが、4.3.2 節では 3.3.3 節で取り上げた励起光が弱い場合、4.3.3 節では 3.3.4 節で取り上げた励起光が強い場合の誘導放出をそれぞれ取り扱う。

まず誘導放出発生の閾値が応力によってどのように変化するかについて調べる。実験手法や配置は 3.3.3 節で示したものとほぼ同様であるが、ストライプの長さを制御するマスクは使用していない。この測定におけるストライプ長は常に試料の横幅に等しい 2 mm である。励起光である窒素レーザーを可変 ND フィルターに通し、その強度を 4.25 kW/cm^2 から 704 kW/cm^2 まで変化させて発光スペクトルの測定を行った。 4.25 kW/cm^2 、 704 kW/cm^2 に対応する二次元キャリア密度は式 (3.8) を適用して見積もると、それぞれ $4.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、 $8.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ となる。

図4-5は励起強度 26.2 kW/cm^2 (キャリア密度 $3.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) から 109 kW/cm^2 (キャリア密度 $1.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) の6段階におけるスペクトルの変化を示したものである。 3.16 eV における垂直の点線はこの試料における易動度端である。(a)は応力がないとき、(b)、(c)はそれぞれ 0.22 GPa 、 0.43 GPa の一軸性応力を印加したときの結果である。各図共に最低励起強度 (26.2 kW/cm^2) における発光スペクトルのピーク強度が1になるように設定している。この 26.2 kW/cm^2 に対する3つのスペクトルを比較すると、ピークから低エネルギー側では形状が全て等しくほぼ完全に

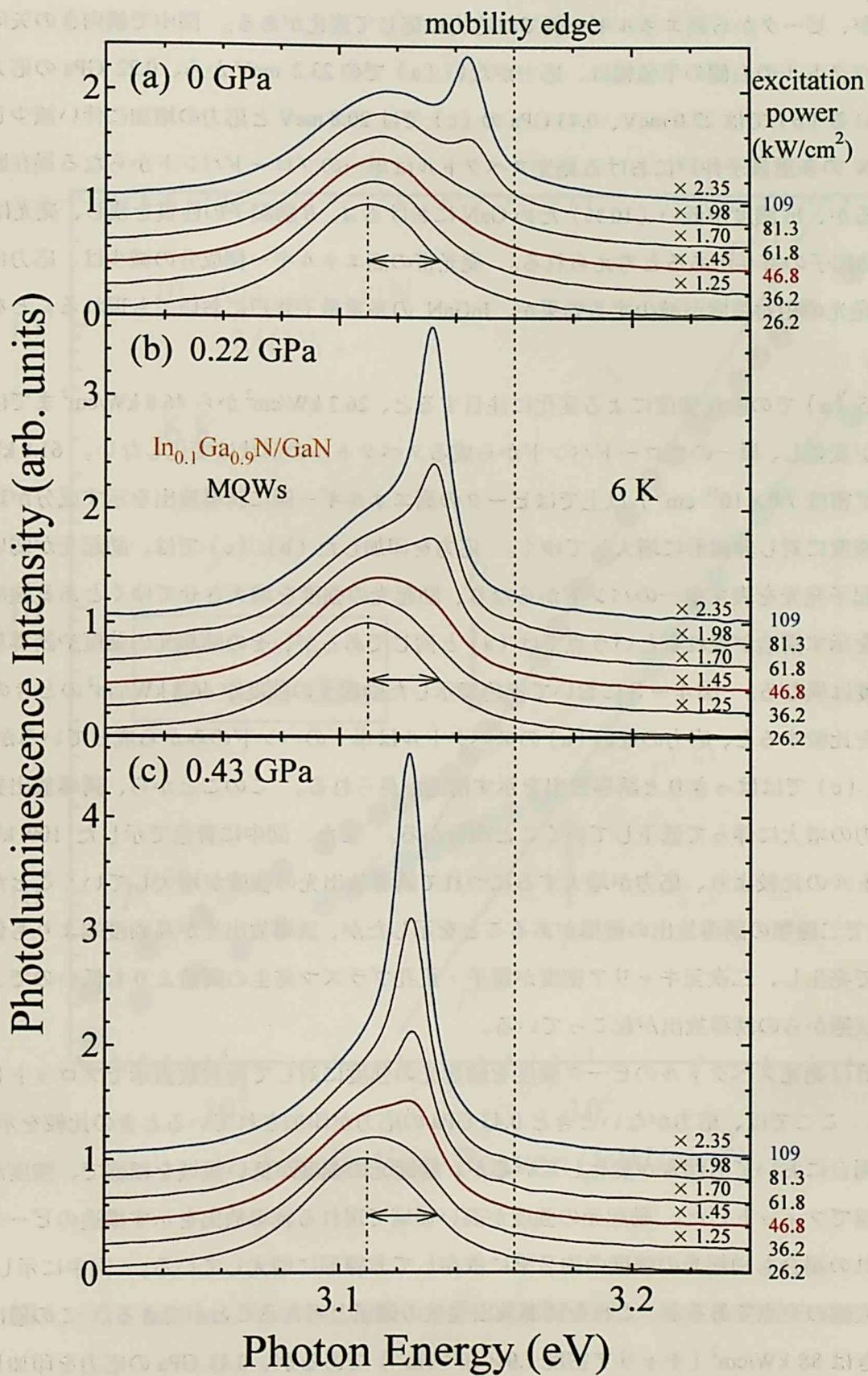


図4-5 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ 量子井戸における発光スペクトルの一軸性応力依存性

一致するが、ピークから高エネルギー側では応力に応じて変化がある。図中で横向きの矢印で示した、スペクトルの右側の半値幅は、応力がない (a) での 23.2 meV から、0.22 GPa の応力が印加されている (b) では 22.0 meV、0.43 GPa の (c) では 20.8 meV と応力の増加に伴い減少してゆく。InGaN の多重量子井戸における発光スペクトルは単一のブロードバンドからなる局在励起子発光であるが、In 濃度が低い (10%) ため GaN における A、B 励起子の性質を残し、発光は A 励起子、B 励起子の寄与があると考えられる。発光帯の高エネルギー側成分の減少は、応力により B 励起子発光の相対強度が減少する効果が、InGaN の多重量子井戸においても現れることを示唆している。

図 4-5 (a) での励起強度による変化に注目すると、26.3 kW/cm² から 46.8 kW/cm² までは発光強度のみが変化し、単一のブロードバンドから成るスペクトルの形状は変化しない。61.8 kW/cm² (キャリア密度 7.0×10^{11} cm⁻²) 以上ではピークの高エネルギー側に誘導放出を示す成分が現れ、励起光の強度に対し非線形に増大してゆく。応力を印加した (b)、(c) では、励起光が弱いときは局在励起子発光を表す単一のバンドからなり、励起光の強度を増大させてゆくとある強度から誘導放出を示す構造が現れるという点では (a) と同じであるが、その励起光の強度や誘導放出のピーク強度は異なる。図 4-3 において赤色で示した励起光の強度が 46.8 kW/cm² のときのスペクトルを比較すると、応力のない (a) のスペクトルは単一のバンドのみから成っているが、(b) で僅かに、(c) でははっきりと誘導放出を示す構造が見られる。このことから、誘導放出発生の閾値は応力の増大に伴って低下していくことが分かる。また、図中に青色で示した 109 kW/cm² のスペクトルの比較より、応力が増大するにつれて誘導放出光の強度が増大していくことが分かる。前章で二種類の誘導放出の機構があることを示したが、誘導放出光が易動度端よりも低エネルギー側で発生し、二次元キャリア密度が電子・正孔プラズマ発生の閾値よりも低いので、ここでは局在状態からの誘導放出が起こっている。

図 4-6 は発光スペクトルのピーク強度を励起光の強度に対して両対数表示でプロットしたものである。ここでは、応力がないときと 0.43 GPa の応力が印加されているときの比較を示した。いずれの場合においても傾きが変化しているが、励起光の強度が低い領域を細線で、強度が高い領域を太線でフィットした。励起光の強度が高い領域で現れる誘導放出を示す構造のピーク強度は、いずれの場合も励起光の強度の約 2 乗に依存して非線形に増大している。図中に示した P_s は細線と太線の交点であるが、これを誘導放出発生の閾値と考えることができる。この値は応力がないときは 88 kW/cm² (キャリア密度 1.0×10^{12} cm⁻²) であるが、0.43 GPa の応力を印加したときは 48 kW/cm² (キャリア密度 5.4×10^{11} cm⁻²) と応力がない場合の 55% にまで減少している。

図 4-7 は誘導放出発生の閾値 P_s を応力に対してプロットしたものである。 P_s は応力の増大に

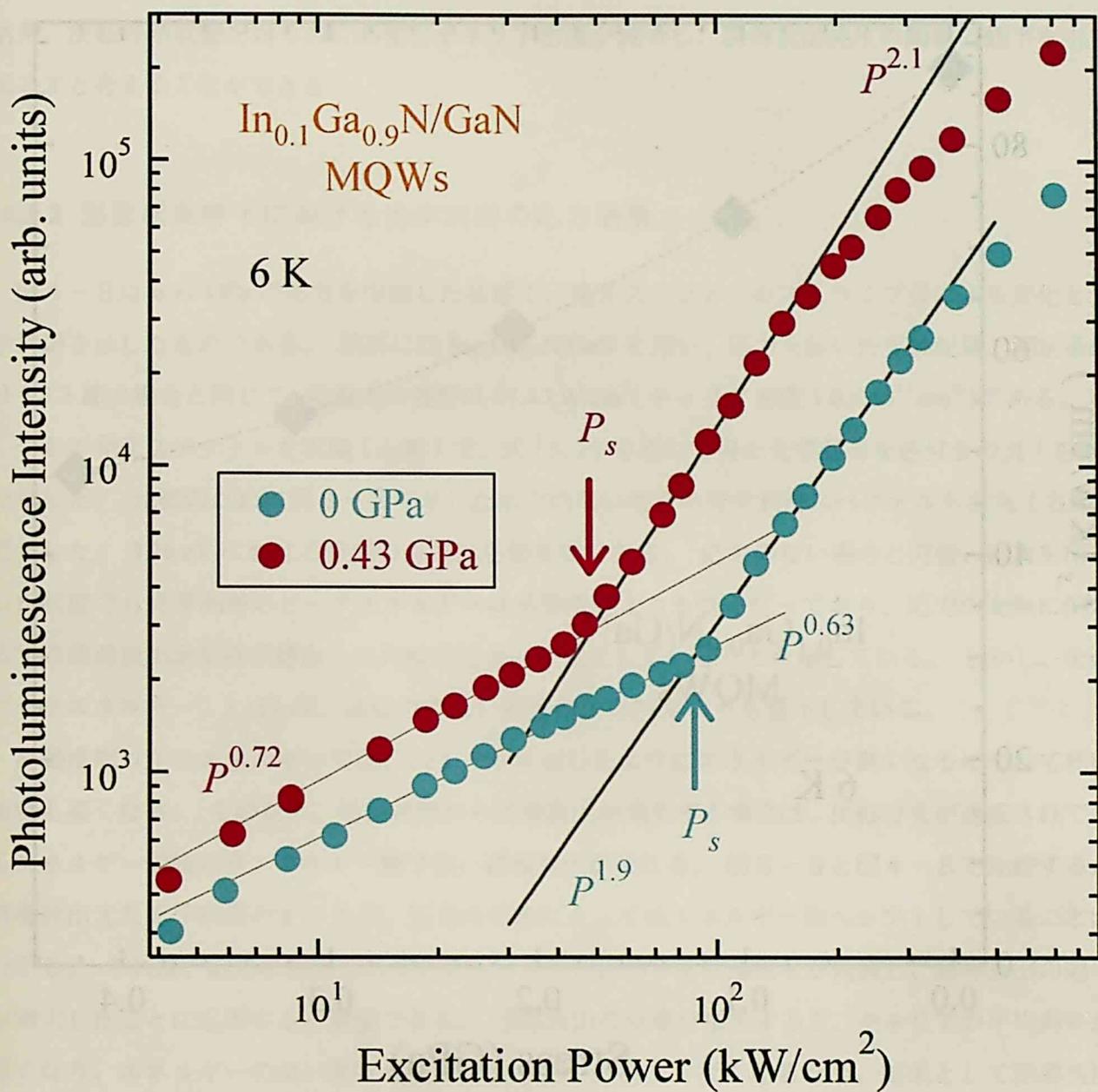


図4-6 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸における励起光強度依存性の比較

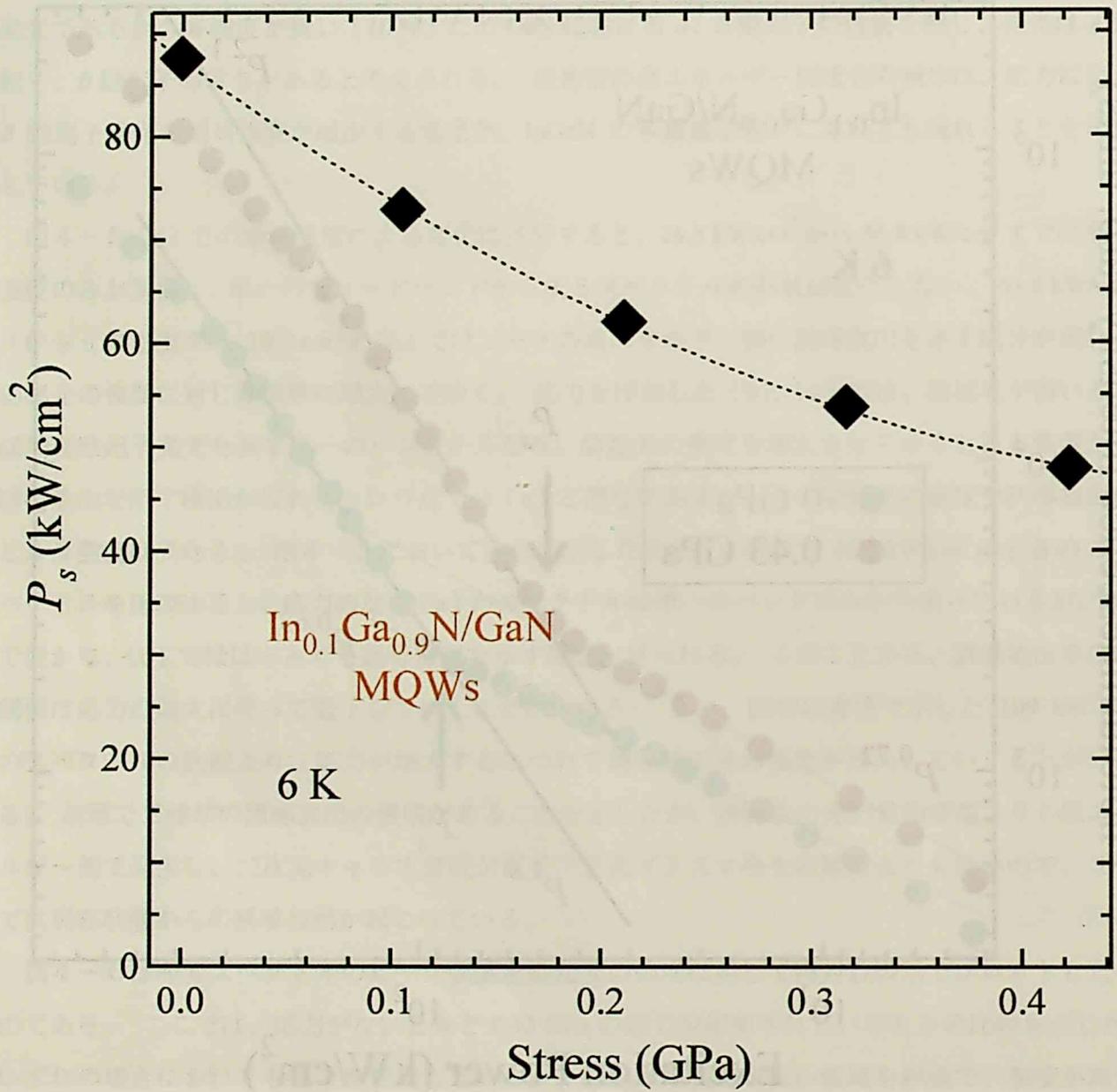


図4-7 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸における誘導放出発生の閾値の応力依存性

対して単調に減少していることが分かる。In濃度が10%と低い事を考慮すると、図4-6、4-7で示した応力効果はGaNの場合における一軸性歪みによる価電子帯の構造変化に由来していると説明することができる。4.2節ではAバンドとBバンドのエネルギー差が応力によって増大すると述べたが、これは価電子帯の上端近辺における状態密度が減少することを意味する。その結果、反転分布状態を得るのに必要なキャリア密度が減少し、誘導放出発生の閾値の低下を引き起こすと考えることができる。

4.3.2 弱励起条件下における光学利得の応力効果

図4-8は0.43 GPaの応力を印加した状態で、発光スペクトルのストライプ長による変化と光学利得を示したものである。試料には $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ を用い、応力を除いた実験配置、測定条件は3.3.3節の場合と同じで、励起光の強度は 91.4 kW/cm^2 (キャリア密度 $1.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)である。いくつかの発光スペクトルを実線(左軸)で、式(3.7)を用いて得た光学利得を色付きの丸(右軸)で示した。比較のために図3-3で示した応力のない場合の光学利得スペクトルも白丸(右軸)で示した。3.16 eVにおける垂直の点線は易動度端である。応力のない場合と同様、応力を印加した状態でも光学利得のピークエネルギーは易動度端よりも低くなっており、応力の有無に関わらずに誘導放出が局在状態からの再結合によって発生していることを示している。しかし、そのピークエネルギー、3.137 eV、は応力のない場合の3.157 eVよりも低下している。

易動度端以下のエネルギーでは、図1-6に示したようにエネルギーが高くなるにつれて状態密度も高くなる。そのため、局在状態から誘導放出が発生する場合は、反転分布が達成されているエネルギー領域の高エネルギー側で強い誘導放出が現れる。図3-3と図4-8を比較すると、誘導放出光と光学利得のピークが、応力の印加によって低エネルギー側へシフトしていることが分かる。これは、応力の効果で各ポテンシャル井戸における状態密度が低減し、誘導放出の効率が增大したことに起因すると理解できる。誘導放出の効率が增大すると、キャリアの平均寿命が短くなり、エネルギーの高い局在状態までキャリアが溜まらなくなるため、結果として誘導放出のピークは低エネルギー側へシフトする。光学利得の大きさは、図4-8を見ると応力のないときの 9.90 cm^{-1} に対し、0.43 GPaの応力を印加した場合は 11.0 cm^{-1} と僅かに増大したに過ぎない。ただ、これらの値は光学利得の値としては小さく、精度が低い可能性がある。利得の値が小さいのは、長いストライプによる飽和の効果によって過小評価されたためと考えられる。

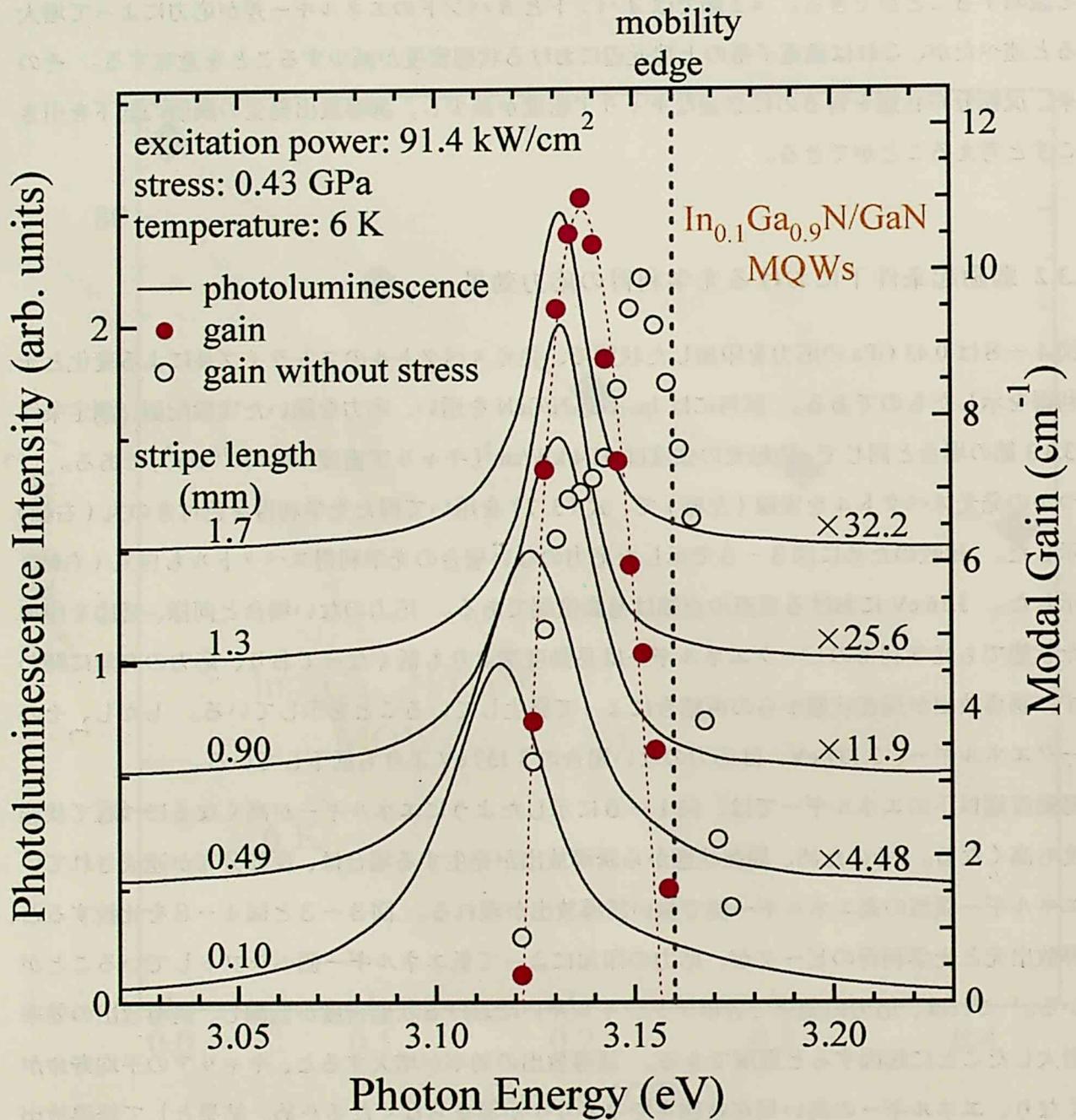


図4-8 In_{0.1}Ga_{0.9}N/GaN 多重量子井戸における励起光の強度が低い場合の発光スペクトルのストライプ長依存性と光学利得スペクトル

4.3.3 強励起条件下における光学利得の応力効果

図4-9は図4-8同様0.43 GPaの応力を印加した状態で、発光スペクトルのストライプ長による変化と光学利得を示したものである。試料は $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ の多重量子井戸、応力を除いた測定条件は3.3.4節のキャリア密度が高い場合の光学利得測定(図3-5参照)と同じで、励起光の強度は $1.84 \text{ MW}/\text{cm}^2$ (キャリア密度 $2.08 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)である。いくつかの発光スペクトルを実線(左軸)で、式(3.7)を用いてフィッティングすることによって得た光学利得を色付きの丸(右軸)で示した。比較のために図3-4で示した応力のない場合の光学利得スペクトルも白丸(右軸)で示した。3.16 eVにおける垂直の点線は易動度端である。光学利得のピークエネルギーは3.174 eVと、応力がない場合のピークエネルギー3.171 eVとほぼ一致しており、易動度端より高くなっている。このことから、応力が適用されている場合においてもキャリア密度が $2.08 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ という条件では、主として電子・正孔プラズマの再結合過程によって誘導放出が発生していることが分かる。このとき、光学利得の最大値は 205 cm^{-1} と応力がない場合での値 153 cm^{-1} の1.34倍となっている。

鈴木、上野山はウルツ鋳型 $\text{GaN}/\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ の量子井戸において一軸性応力が光学利得に及ぼす影響を計算した。[52][53][54] それによると、試料のy軸方向に圧縮性の一軸性応力を与えると、本研究での応力配置では、応力による試料の歪みが1%で二次元キャリア密度が $2.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ のとき、利得の最大値は歪みがない場合の約2倍になる。一軸性応力 S を加えられたときの試料の歪み $\Delta x/d$ は剛性率を G とすると、

$$P[\text{N}/\text{m}^2] = G[\text{N}/\text{m}^2] \frac{\Delta x}{d} \quad (4.4)$$

という関係式より求めることができる。実際に装置によって応力が与えられるのはサファイア基板であるため、サファイアの剛性率 $14.823 \times 10^{10} \text{ N}/\text{m}^2$ を式(4.4)に代入すると、応力が0.43 GPa($=4.3 \times 10^8 \text{ N}/\text{m}^2$)のときの歪みは0.30%となる。0.30%の一軸性歪みで光学利得の最大値が1.34倍になるという図4-9の結果は、上記の1%の歪みで利得の最大値が2倍になるという鈴木、上野山による理論的予測に準じていると言える。

ここで一つ注意しなければならないのは、3.2節で示したようにこの試料の井戸層のc面には潜在的に二軸性の歪みが存在していることである。鈴木、上野山のウルツ鋳型 $\text{GaN}/\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 量子井戸における計算によれば、0.5%の二軸性歪みがある状態で二次元キャリア密度 $2.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の場合、光学利得が1.1倍程度になる。今の場合、井戸層における二軸性歪みは1.13%なので、

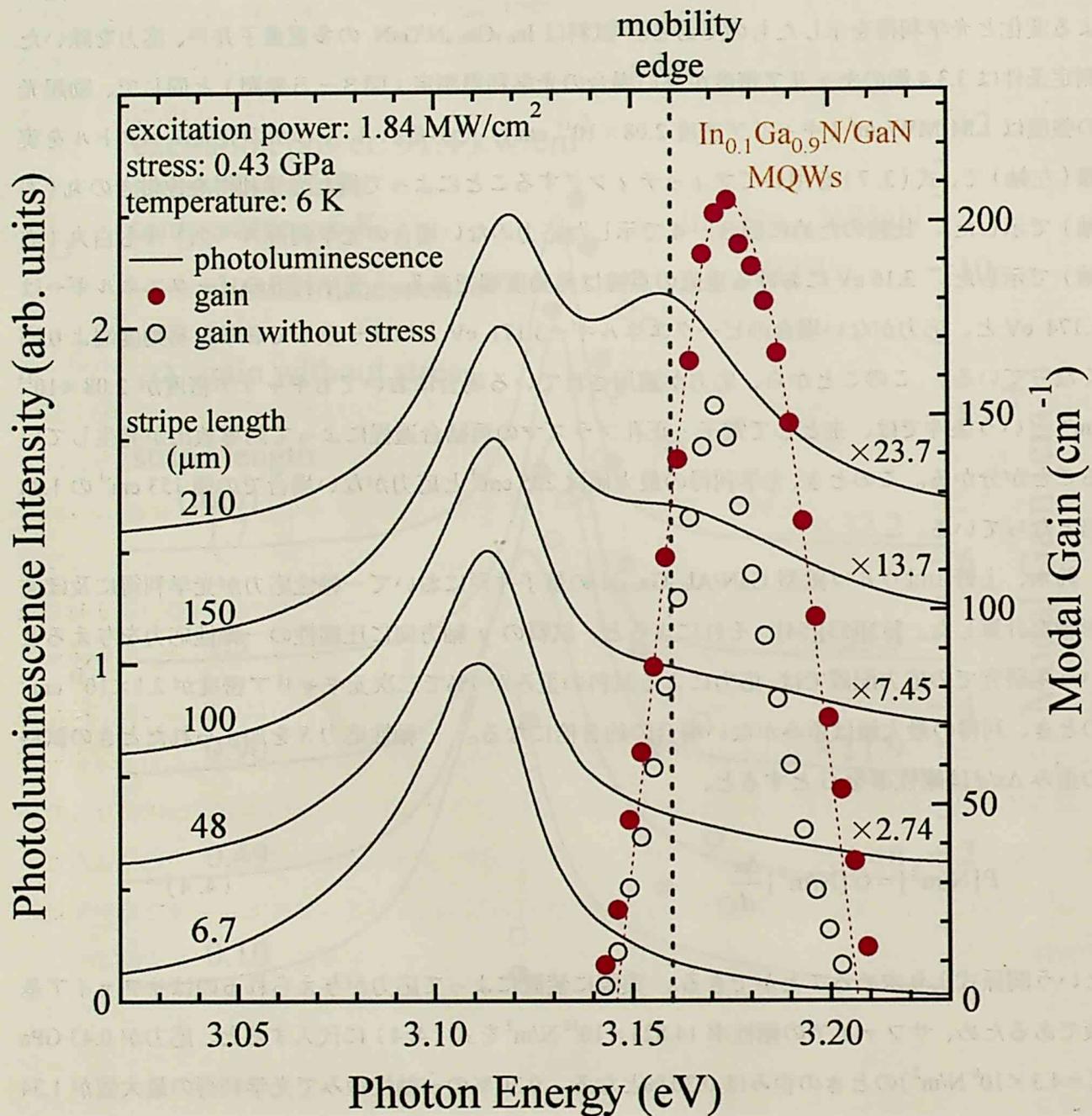


図4-9 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸における励起光の強度が高い場合の発光スペクトルのストライプ長依存性と光学利得スペクトル

一軸性応力が掛かっていない場合でも光学利得が数十%増大していると予想される。

本章で、一軸性応力の印加は光学利得の増大を引き起こすことが示され、前章において区別された局在状態からの誘導放出と電子・正孔プラズマの再結合による誘導放出のいずれにおいても、その発生に必要なキャリア密度が減少してゆくことが分かった。これらの結果より、試料における一軸性の歪みによって、 A 、 B 価電子帯のエネルギー差が広がり、上端における状態密度が減少して誘導放出の閾値の低下が引き起こされることが明らかになった。

4.3.4 室温における誘導放出光の変化

最後に室温条件の下で行った実験について述べる。温度を除く実験手法、配置は 4.3.1 節と同様で試料も $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ の多重量子井戸である。図 4-10 がその結果であるが、様式は 4.3.1 節中の図 4-7 と同じで横軸が応力、縦軸が誘導放出発生の閾値 (P_s) である。 P_s の応力がないときの値は 116 kW/cm^2 (キャリア密度 $1.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) であり、6 K の場合 (図 4-7) の約 1.3 倍になっているが、発光効率が 1 桁程度減少することを考えればそれほど大きくはない。ここでも低温の場合と同様、一軸性応力を増していくと P_s が減少していくという結果が得られ、0.48 GPa の応力を印加したときは 64.6 kW/cm^2 (キャリア密度 $7.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) と応力のない場合の 55 % まで減少している。この P_s の減少量は 6 K の場合と一致している。佐竹らは、室温における誘導放出のメカニズムは 2 K の低温における場合と同じであることを実験的に示した。[34] 図 4-10 における P_s はいずれも二次元における電子・正孔プラズマ発生の閾値 $1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ よりも低いため、この近辺の励起密度では佐竹らの場合と同様局在状態から誘導放出が生じていると考えられる。なお、室温においては発光効率が低いため、4.3.2、4.3.3 節と同様の実験条件で光学利得の値を得ることは不可能であった。

4.4 まとめ

この章では、一軸性応力による GaN のバンド構造の変化が、発光スペクトルや誘導放出に与える影響について調べた。まず、GaN における励起子発光の応力依存性を測定したが、応力を加えることによって A 、 B 励起子のエネルギー差が増大することが分かった。 B 励起子発光の相対強度はボルツマン分布に従い、応力の増大に対して減少した。次に、 InGaN/GaN の多重量子井戸に

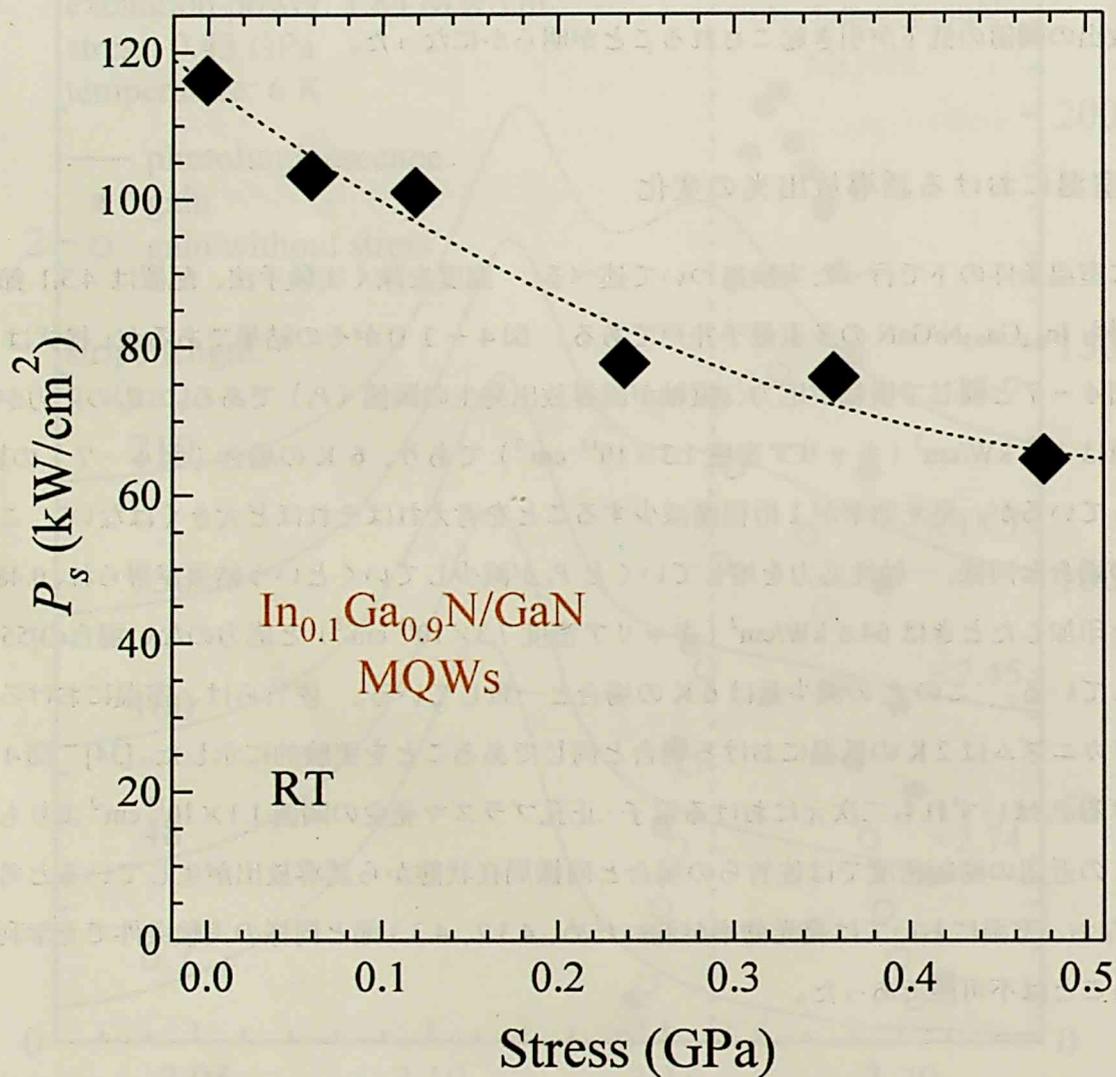


図4-10 In_{0.1}Ga_{0.9}N/GaN 多重量子井戸の、室温での誘導放出発生における閾値の応力依存性

において、発光強度の励起光強度依存性を測定したが、誘導放出の発生に必要なキャリア密度が応力の印加により減少することが明らかになった。

3章において、励起密度に応じて2種類の誘導放出過程が存在することを示したが、それぞれの場合における一軸性応力の効果についても調べた。電子・正孔プラズマが発生しない励起密度においては局在状態から誘導放出が発生するが、その場合、応力の導入によって誘導放出光の強度が増大し、誘導放出光、光学利得双方のピークエネルギーが低エネルギーシフトした。高密度励起によって電子・正孔プラズマの再結合による誘導放出が発生する場合は、光学利得の最大値が0.43 GPaの応力印加によって応力がない場合の1.34倍になるという結果になり、鈴木、上野山による理論的予測とほぼ一致した。

室温における実験では、低温時と同様の効率で一軸性応力の効果が発揮されることが示された。この結果より、一軸性応力の効果を応用することによって、GaN系デバイスの耐久性や省エネルギー化などの点で改善することが期待できる。

まとめと結論

2章において、ウルツ鉱型 GaN とその混晶 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の発光効率と発光寿命の温度依存性を示した。効率と寿命は異なる温度変化を示し、輻射減衰時間が温度によって変化することが明らかになった。混晶における輻射減衰時間の温度変化は GaN の場合に等しく、 x が小さい $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ における励起子は GaN の自由励起子と同様のバンド性が保たれていることが分かった。20 K から 100 K までの温度領域における発光強度の熱消光は格子欠陥や不純物に起因した励起子の非輻射減衰に依っており、混晶における励起子の局在化によって非輻射減衰の確率が抑制されることも確かめられた。

また、GaN、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の励起光の強度による発光強度の変化を示した。いずれの試料においても低温では励起光の強度に対し線形に増大する発光強度が、室温では非線形に増大し、励起光の強度が増大するとその傾向が顕著になることが分かった。この結果より、高温領域においては励起子の輻射減衰だけではなく、自由キャリアの再結合も発光に寄与しており、高密度にキャリアを生成するとその効果が増強されることが判明した。

3章では、励起光の強度を変えて $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸において行った光学利得測定の結果を示した。電子・正孔プラズマが発生しない程度の密度で試料を励起した場合、誘導放出は局在状態におけるキャリアの再結合から発生することが分かった。また、電子・正孔プラズマ発生閾値以上の高密度で励起すれば電子・正孔プラズマの再結合によって誘導放出が起こることが明らかになった。

4章では一軸性歪みが光学過程に及ぼす影響について調べた。GaN に様々な大きさの一軸性の応力を印加して発光スペクトルを測定した結果、応力が増大するにつれて A 、 B 励起子のエネルギー差、即ち A 、 B 価電子帯のエネルギー差が広がっていくことが分かった。また、そのエネルギー差の増大により、双方の励起子間の発光強度比がボルツマン統計に従って変化することも分かった。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸では、一軸性応力の増大に伴って誘導放出の発生に必要なキャリア密度が減少した。局在状態からの誘導放出による光学利得は応力の印加によりピークエネルギーが低下し、電子・正孔プラズマの再結合による誘導放出の場合は、理論的予測の通りに応力の適用によって光学利得が増大した。これらの結果より、GaN 系の媒質へ一軸性歪みを与えることができれば、そのレーザー発振の閾値を低減させることができるという理論的予測を実験的に示すことができた。

以上より、 x が 0.1 以下の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 内のキャリアは、局在状態に落ち込んで局在励起子となっても、ある程度の範囲内において自由励起子的に振る舞えることが分かった。また、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ において高密度にキャリアを生成すると局在状態、非局在状態の双方から誘導放出が発生することが分かったが、混晶におけるバンド性の保存の効果として一軸性応力の印加による誘導放出強度や光学利得の増大を確認することができた。

参考文献

- [1] M. Ogura and T. Yao, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 784 (1985)
- [2] H. Kawanishi and N. Tsuchiya, *J. Appl. Phys.* **58**, 37 (1985)
- [3] M. Ishikawa, Y. Ohba, H. Sugawara, M. Yamamoto and T. Nakanishi, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 207 (1986)
- [4] S. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 705 (1995)
- [5] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1868 (1995)
- [6] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L74 (1996)
- [7] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2105 (1996)
- [8] M. Suzuki and T. Uenoyama, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3378 (1996)
- [9] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2822 (1997)
- [10] S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diodes* (Springer Verlag, Heidelberg, 1997)
- [11] B. W. Lim, Q. C. Chen, J. Y. Yang and M. Asif Khan, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3761 (1996)
- [12] M. Ichimiya, T. Hayashi, M. Watanabe, T. Ohata and A. Ishibashi, *phys. stat. sol. (a)* **199**, 347 (2003)
- [13] M. Ichimiya, M. Watanabe, T. Ohata, T. Hayashi and A. Ishibasi, *Phys. Rev. B* **68**, 035328 (2003)
- [14] M. Suzuki and T. Uenoyama, *Phys. Rev. B* **52**, 8132 (1995)
- [15] M. Suzuki and T. Uenoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 543 (1996)
- [16] M. Suzuki and T. Uenoyama, *Solid State Electron.* **41**, 271 (1997)
- [17] T. Uenoyama and M. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2527 (1995)
- [18] A. A. Yamaguchi, Y. Mochizuki, C. Sasaoka, A. Kimura, M. Nido and A. Usui, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 374 (1997)
- [19] S. Chichibu, H. Okumura, S. Nakamura, G. Feuillet, T. Azuhata, T. Sota and S. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 1976 (1997)
- [20] C. H. Henry and K. Nassau, *Phys. Rev. B* **1**, 1628 (1970)
- [21] V. B. Timofeev and T. N. Yalovets, *Sov. Phys.-Solid State* **14**, 399 (1972)
- [22] M. S. Skolnick and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **18**, 7080 (1978)
- [23] 塩谷繁雄、豊沢豊、国府田隆夫、柗元宏、「光物性ハンドブック」 (朝倉書店、1984)

- [24] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies and P. Gibart, *J. Appl. Phys.* **86**, 3721 (1999)
- [25] T. Takeuchi, H. Takeuchi, S. Sota, H. Sakai, H. Amano and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L177 (1997)
- [26] M. D. McCluskey, C. G. Van de Walle, C. P. Master, L. T. Romano and N. M. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2725 (1998)
- [27] S. R. Lee, A. F. Wright, M. H. Crawford, G. A. Petersen, J. Han and R. M. Biefeld, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3344 (1999)
- [28] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito and Y. Nanisni, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3967 (2002)
- [29] T. Matsuoka, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **3**, 54 (1998)
- [30] Yong-Hoon Cho, G. H. Gainer, J. B. Lam, J. J. Song, W. Yang and W. Jhe, *Phys. Rev. B* **61**, 7203 (2000)
- [31] J. S. Im, A. Moritz, F. Steuber, V. Harle, F. Scholz and A. Hangleiter, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 631 (1997)
- [32] G. W. 't Hooft, W. A. J. A. van der Poel, L. W. Molenkamp and C. T. Foxon, *Phys. Rev. B* **35**, 8281 (1987)
- [33] Yong-Hoon Cho, T. J. Schmidt, S. Bidnyk, G. H. Gainer, J. J. Song, S. Keller, U. K. Mishra and S. P. DenBaars, *Phys. Rev. B* **61**, 7571 (2000)
- [34] A. Satake, Y. Masumoto, T. Miyajima, T. Asatsuma and M. Ikeda, *Phys. Rev. B* **60**, 16660 (1999)
- [35] K. Domen, A. Kuramata, R. Soejima, K. Hirono, S. Kubota and T. Tanahashi, *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics* **4**, 490 (1998)
- [36] M. Smith, J. Y. Lin, H. X. Jiang and M. Asif Khan, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 635 (1997)
- [37] G. Frankowsky, F. Steuber, V. Härle, F. Scholz and A. Hangleiter, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3746 (1996)
- [38] G. Mohs, T. Aoki, M. Nagai, R. Shimano, M. Kuwata-Gonokami and S. Nakamura, *Solid State Commun.* **104**, 643 (1997)
- [39] T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L382 (1997)
- [40] A. Satake, Y. Masumoto, T. Miyajima, T. Asatsuma, F. Nakamura and M. Ikeda, *Phys. Rev. B* **57**, R2041 (1998)
- [41] S. F. Chichibu, T. Sota, K. Wada and S. P. DenBaars and S. Nakamura, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4S1**, G2.7 (1999), and references therein

- [42] A. Hangleiter *J. Lumin.* **87-89**, 130 (2000)
- [43] E. Kuokstis, J. W. Yang, G. Simin, M. Asif Khan, R. Gaska and M. S. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 977 (2002)
- [44] K. L. Shaklee, R. E. Nahory and R. F. Leheny, *J. Lumin.* **7**, 284 (1973)
- [45] A. Ishibashi, I. Kidoguchi, A. Tsujimura, Y. Hasegawa, Y. Ban, T. Ohata, M. Watanabe and T. Hayashi, *J. Lumin.* **87-89**, 1271 (2000)
- [46] J. F. Muth, J. H. Lee, I. K. Shmagin, R. M. Kolbas, H. C. Casey Jr., B. P. Keller, U. K. Mishra and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2572 (1997)
- [47] C. K. Choi, B. D. Little, Y. H. Kwon, J. B. Lam, J. J. Song, Y. C. Chang, S. Keller, U. K. Mishra and S. P. DenBaars, *Phys. Rev. B* **63**, 195302 (2001)
- [48] W. Fang and S. L. Chuang, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 751 (1995)
- [49] A. T. Meney and E. P. O'Reilly, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3013 (1995)
- [50] S. Kamiyama, K. Ohnaka, M. Suzuki and T. Uenoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L821 (1995)
- [51] M. Suzuki and T. Uenoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1420 (1996)
- [52] M. Suzuki and T. Uenoyama, *J. Appl. Phys.* **80**, 6868 (1996)
- [53] M. Suzuki and T. Uenoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L953 (1996)
- [54] M. Suzuki and T. Uenoyama, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **468**, 251 (1997)
- [55] F. Bernardini, V. Fiorentini and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56**, R10024 (1997)
- [56] G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett and H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2541 (1996)
- [57] V. W. L. Chin, T. L. Tansley and T. Osotchan, *J. Appl. Phys.* **75**, 7365 (1994)

付 録

1 二次元系における水素原子、励起子

二次元系で中心力が働く場合のシュレディンガー方程式は

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V(r) \right\} \phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1})$$

である。極座標、

$$\begin{aligned} x &= r \cos \theta \\ y &= r \sin \theta \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

を導入して

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

を用いると、

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \quad (\text{A.4})$$

が得られる。

ここで

$$\phi(r, \theta) = R(r)Y(\theta) \quad (\text{A.5})$$

とにおいて、(A.4)、(A.5)を(A.1)に代入すると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} \right) Y + \frac{R}{r^2} \frac{d^2 Y}{d\theta^2} \right\} + VRY = ERY \quad (\text{A. 6})$$

となるが、この式を変形して

$$\frac{r^2}{R} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 (E - V) = -\frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{d\theta^2} \quad (\text{A. 7})$$

とすれば左辺を r だけの関数、右辺を θ だけの関数と変数を分離することができる。このとき両辺は定数とならなければならないので、その定数を λ とすれば

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{\lambda}{r^2} R \right) + VR = ER, \quad (\text{A. 10})$$

$$\frac{d^2 Y}{d\theta^2} = -\lambda Y \quad (\text{A. 11})$$

という2つの式が得られ、 λ 、 Y はそれぞれ式 (A. 11) の固有値、固有関数であることが分かる。 Y が規格化条件、

$$\int_0^{2\pi} |Y(\theta)|^2 d\theta = 1 \quad (\text{A. 13})$$

を満たしているとすれば、

$$\lambda = l^2, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad (\text{A. 14})$$

$$Y_l = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(\pm il\theta) \quad (\text{A. 15})$$

となる。また式 (A. 10) は

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{\sqrt{r}} \quad (\text{A. 16})$$

を導入することにより、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{d^2 \chi}{dr^2} - \frac{1}{r^2} \left(l^2 - \frac{1}{4} \right) \chi \right\} + V\chi = E\chi \quad (\text{A. 17})$$

という形になる。なお ϕ の規格化条件、

$$\iint |\phi(r, \theta)|^2 r dr d\theta = 1 \quad (\text{A. 18})$$

と式 (A. 13) を考慮すると、式 R 、 χ の規格化条件は

$$\int_0^\infty |R|^2 r dr = \int_0^\infty |\chi|^2 dr = 1 \quad (\text{A. 19})$$

としなければならない。

水素原子や励起子の様に $+e$ と $-e$ の電荷を持つ粒子の間にクーロン力が働く場合、そのポテンシャルは

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{A. 20})$$

である。ここで

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}, \quad \rho = \frac{r}{a_0}, \quad \eta = \frac{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}{me^4} E \quad (\text{A. 21})$$

として (A. 20)、(A. 21) を (A. 17) へ代入すると、

$$\left\{ -\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{2}{\rho} + \frac{1}{\rho^2} \left(l^2 - \frac{1}{4} \right) \right\} \chi = \eta \chi \quad (\text{A. 22})$$

となる。このとき

$$l' = l - \frac{1}{2} \quad (\text{A. 23})$$

とおけば、

$$\left\{ -\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{2}{\rho} + \frac{1}{\rho^2} l'(l'+1) \right\} \chi = \eta \chi, \quad l' = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \quad (\text{A. 24})$$

となり三次元の場合の式、

$$\left\{ -\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{2}{\rho} + \frac{1}{\rho^2} l_{3D}(l_{3D}+1) \right\} \chi_{3D} = \eta \chi_{3D}, \quad l_{3D} = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{A. 25})$$

と同じ形になる。ただし、 l_{3D} は三次元の場合の方位量子数、 χ_{3D} は三次元における波動関数の動径成分を $R_{3D}(r)$ とした場合の $\chi_{3D} = R_{3D}(r)/r$ である。式 (A. 24) の固有値は、

$$\eta_n = -\frac{1}{n^2}, \quad n \geq l'+1 \quad (\text{A. 26})$$

である。また、 $l' = n-1$ のときの固有関数は規格化定数を $C_{n,n-1}$ を用いて

$$\chi_{n,n-1} = C_{n,n-1} \rho^n \exp\left(-\frac{1}{n}\rho\right) \quad (\text{A. 27})$$

と表され、

$$\left(\frac{d}{d\rho} + \frac{l'}{\rho} - \frac{1}{l'} \right) \chi_{n,k} \propto \chi_{n,k-1} \quad (\text{A. 28})$$

を適用して (A. 19) で規格化することによって、 $l' = n-2, n-3, \dots, -1/2$ の場合の固有関数も順次求めていくことができる。エネルギー固有値は (A. 21)、(A. 26) より

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (\text{A. 29})$$

となる。 E_n が n に対して単調に増加することから n が最小値をとるとき、すなわち $l' = -1/2$ 、 $n = 1/2$ のときにエネルギーが最低となる。三次元では (A. 26) において $n \geq l_{3D} + 1$ となり、最低エネルギーになるのは $l_{3D} = 0$ 、 $n = 1$ のときなので、式 (A. 29) で比較することにより二次元でのクーロン相互作用によるエネルギーは三次元の場合の 4 倍になることが分かる。このときの固有関数は式 (A. 21) で示した関係より

$$\chi_{1/2,-1/2} = \frac{4}{a_0} \sqrt{r} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \quad (\text{A. 30})$$

となることから、指数部よりボーア半径は $a_0/2$ と求められる。三次元で $n=1$ ($l_{3D}=0$) のときの固有関数、

$$\chi_{3D1,0} = \frac{2}{a_0^{3/2}} r \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \quad (\text{A. 31})$$

の指数部を見ればわかるように a_0 は三次元の場合のボーア半径であるから、二次元では最低エネルギー状態におけるボーア半径が三次元の場合の $1/2$ であることが分かる。

水素原子や励起子のようにクーロン相互作用している2つの粒子が共に運動している場合、式 (A.1) の左辺におけるハミルトニアン中の運動量成分に各粒子からの寄与を含めなければならない。しかし、水素原子では陽子の質量 ($M=1.67261 \times 10^{-24}$) が電子の質量 ($m_e=9.10956 \times 10^{-28}$) よりも十分大きく、ハミルトニアンの運動量成分、

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$$

の第2項が無視できるため電子の運動のみを考えればよい。励起子の場合は正孔の質量を m_h とし、

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (\text{A. 32})$$

で表される換算質量 μ を導入することによりハミルトニアンの運動量成分を、

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_h} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \quad (\text{A. 33})$$

とすることができる。結局、 $m \rightarrow \mu$ とすることにより上述の説明に当てはめることができるので、そのエネルギーは、

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (\text{A. 34})$$

ただし、二次元： $n = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ 、三次元： $n = 1, 2, 3, \dots$

となる。

2 In_{0.1}Ga_{0.9}N/GaN の量子井戸における圧電効果

ピエゾ電場を算出する上で必要なパラメータを表 A-1 に示す。In_{0.1}Ga_{0.9}N の値は GaN、InN における値の線形内挿に等しいと仮定した。In_{0.1}Ga_{0.9}N の方が GaN よりも a 軸格子定数が大きいことから、In_{0.1}Ga_{0.9}N 井戸層では二軸性応力が圧縮方向に掛かっていることが分かる。厚さ 40 nm の In_{0.13}Ga_{0.87}N でも、層の境界面方向である a 軸の格子定数が下層の GaN のものと等しくなることが示されている。[39] そのために、井戸層が十分薄くその中の In 濃度が 10 % である場合、In_{0.1}Ga_{0.9}N は a 軸格子定数が GaN のものに等しくなるまで圧縮され、応力が井戸層全体へ掛かっていると考えられる。

In_{0.1}Ga_{0.9}N 井戸層における x, y 軸 (c 面内) の格子歪み $\varepsilon_x, \varepsilon_y$ は、歪みがない場合の GaN、In_{0.1}Ga_{0.9}N の格子定数をそれぞれ a_{GaN}, a_0 として、

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = \frac{a_{\text{GaN}} - a_0}{a_0} \quad (\text{A. 35})$$

で表される。格子歪みと結晶内に掛かっている応力との関係は弾性テンソルにより、

$$\begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \end{pmatrix} \quad (\text{A. 36})$$

と表されるので、 $\varepsilon_x = \varepsilon_y, S_z = 0$ という関係から z 軸 (c 軸) 方向の格子歪み ε_z は、

$$\varepsilon_z = -\frac{2c_{13}}{c_{33}} \varepsilon_x \quad (\text{A. 37})$$

より求められる。伸縮性のみの格子歪みによって誘発される分極はウルツ鉱型構造を持つ結晶の場合、

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \end{pmatrix} \quad (\text{A. 38})、$$

という関係になっており z 成分のみが存在する。この分極により生じる電場は真空中の誘電率を ε_0 として、

	GaN	InN	In _{0.1} GaN _{0.9} N (線形内挿)
<i>a</i> 軸格子定数 (Å)	3.184	3.548	3.220
圧電定数			
<i>e</i> ₃₁ (C/m ²)	-0.49	-0.57	-0.498
<i>e</i> ₃₃ (C/m ²)	0.73	0.97	0.754
弾性定数			
<i>c</i> ₁₁ (GPa)	396	271	383.5
<i>c</i> ₁₂ (GPa)	144	124	142
<i>c</i> ₁₃ (GPa)	100	94	99.4
<i>c</i> ₃₃ (GPa)	392	200	372.8
誘電率			
ϵ_r	10.0	15.3	10.53

表 A-1 GaN、InN の格子歪みに関する各パラメータ [55][56][57]

In_{0.1}GaN_{0.9}N における値は GaN と InN における値を内挿して算出

$$E_z = -\frac{P_z}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (\text{A. 39})$$

より求めることができる。[39] 表 A-1 の値を式 (A. 35) ~ (A. 39) に代入して求めた各値を表 A-2 に示す。

格子の歪み ε_1 、 ε_2 ε_3	 -0.0113 0.00604
c 面に掛かる応力 S_x 、 S_y	5.35 GPa (圧縮性)
ピエゾ分極 P_x 、 P_y P_z	0 0.0158 C/m ²
ピエゾ電場 (c 軸) E_z	1.70×10^6 V/cm

表 A-2 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ 量子井戸の $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 井戸層における圧電効果の計算結果

謝 辞

本研究を進めるにあたり、指導教官である林哲介教授には学部の卒業研究以来長年にわたって懇切丁寧にご指導をしていただいたばかりでなく、幾多の励ましやご助言を頂きました。渡辺雅之先生には常に相談にのっていただき、時間や場所を問わず快く質問に応じていただきました。また、大畠トキ子先生には非常に多くの面でお世話になりました。松下電器産業株式会社先行デバイス開発センターの石橋明彦氏には試料を提供していただいたばかりでなく、研究全般にわたって有益な意見をいただきました。これらの方々にあらためて厚くお礼申し上げます。