

〔研究〕

立方晶および六方晶GaNエピタキシャル層における自由励起子スペクトル¹⁾

Free Exciton Spectra of Cubic and Hexagonal GaN Epitaxial Films

秩父重英 奥村元
S. CHICHIBU H. OKUMURA

Fundamental exciton structures in both cubic (c) and hexagonal (h) polytypes of GaN epitaxial films were compared. The photoreflectance (PR) spectra of both polytypes exhibited excitonic transitions up to room temperature (RT). The lowest exciton resonance energy of c-GaN (3.267 eV at 10 K) was confirmed to be smaller by 0.21 eV than that of h-GaN. The low-temperature photoluminescence (PL) spectra of both polytypes were naturally dominated by excitonic emissions; h-GaN exhibited well-resolved bound and free exciton peaks and c-GaN exhibited a broadened excitonic emission peak, which was dominated by bound and free excitons below and above 80 K, respectively. The PL spectra at RT of both c-GaN and h-GaN exhibited predominant free excitonic emissions due to the small exciton Bohr radius, large exciton binding energy, and small numbers of LO phonons thermally active at RT.

§ 1 はじめに

GaN およびその混晶²⁻⁶⁾は、現在主に紫外、青、緑色発光ダイオード(LED)や次世代DVD用半導体レーザー(LD)等の短波長光源への応用として注目されているが、UV検出器、冷陰極、そして高温、高出力動作可能な耐環境電子デバイス実現にも有望である。熱平衡状態では、GaNは通常六方晶(hexagonal)構造をとる。近年の急速な研究展開の結果、p-AlGaIn/Zn,Si/n-AlGaIn二重ヘテロ構造青、青緑LED⁷⁾、p-AlGaIn/InGaIn/n-GaN単一量子井戸(SQW)青、緑色LED^{8,9)}が実用化され、InGaIn量子井戸(QW)レーザ^{5,10-18)}のCW発振寿命も欠陥密度低減の結果10,000時間を越えるに至った¹⁸⁾。

GaNはまた、準安定相として立方晶(cubic)閃亜鉛鉱(zincblende)構造をとりうる^{19,20)}。c-GaNは、h-GaNに比べて高い結晶対称性をもち有効質量が多少小さくなるであろうことからフォノン散乱が抑制され²¹⁾、高移動度、高いアクセプタの活性化率²²⁾を示すと信じられている。更に、c-GaNはGaAsや3C-SiC基板にエピ成長させれば基板のファセットに沿ってへき開レーザ単面の形成が容易となる。

c-GaNの合成はSeifertとTempel¹⁹⁾により1974年に報告

され、その後多数の研究者達²⁰⁻³³⁾により、有機金属化学気相エピタキシャル(MOCVD)法^{20,28,32)}やガスソース分子線エピタキシー(GSMBE)法^{21-27,29-31,33)}により単結晶c-GaNの成長が試みられた。これらの結果は、当所奥村が1997年までの研究状況をまとめている³⁴⁾。

発光デバイスの発光波長決定には材料のバンドギャップ(Eg)を知ることは当然必要であり。また、GaNにおいては自由励起子の有効ボア半径 a_b が3.4nm程度³⁴⁻³⁹⁾と非常に小さいことから励起子が遷移過程を支配することが考えられるため、励起子帯の構造を理解することも必要になる。

h-GaNの励起子構造に関しては、1970年代初頭にPankove et al.⁴⁰⁾が1.6 Kにおいて3.477 eVに強いフォトルミネッセンス(PL)発光線を観測した後、Dingle et al.⁴¹⁾およびMonemar⁴²⁾が縮退の解けた3つの価電子帯に付随する(A, B, およびC)励起子のエネルギーを極低温での反射(OR)測定、フォトルミネッセンス励起(PLE)測定結果から $E_x(A)=3.474$ eV, $E_x(B)=3.481$ eV, $E_x(C)=3.493 \sim 3.501$ eVとアサインした。また、Amano et al.⁴³⁾、Logothetides et al.⁴⁴⁾、Shan et al.^{45,46)}らはc-GaN, h-GaNの室温の光吸収(OA)スペクトル、フォトリフレクタンス(PR)スペクトルにおける励起子の関与の可能性を記している。我々は、室温でのh-GaNのPL発光ピークがA,B自由励起子再結合の

KEY WORDS : 励起子, 立方晶 GaN, 六方晶 GaN, フォトリフレクタンス, フォトルミネッセンス, 室温自由励起子, ガスソース分子線エピタキシー, 有機金属化学気相エピタキシー

重なりによるものであることを初めて示し^{34,35)},後に Kai et al.⁴⁷⁾は励起子遷移エネルギーを決定してはいないが,室温におけるブロードなPLピークを励起子再結合とアサインした。また,励起子・多体効果に関する研究では,Hvamと Ejder⁴⁸⁾が h-GaN を強励起したときに観測される3.453 および3.448 eVのPLピークを非弾性励起子-励起子散乱によるものであると報告し,近年,2つのグループ^{49,50)}がほぼ同時に励起子分子再結合発光を観測した。

窒化物材料系での励起子遷移過程の重要性はInGaN活性層SQW, MQW構造デバイスにおいても顕著である。InGaN量子井戸からの室温のエレクトロルミネッセンスが量子井戸の組成ゆらぎによるポテンシャルの極小部に局在した励起子の発光によるものであることを近年我々が報告し^{39,51)},このモデルは多数の研究者により支持されている⁵²⁻⁵⁵⁾。

以上のように,六方晶系材料の励起子構造については理解がかなり進みつつあるが,結晶の異方性による励起子束縛エネルギー(E_b)の異方性や解離電界などは完全に理解はされていない。一方,研究の初期段階においてc-GaNの結晶品質は劣っており,六方晶相の混入も多く見られたため,信頼できる励起子ルミネッセンスのデータは無かった。また,c-GaNのバンドギャップエネルギーの報告値も研究者によりまちまちで^{23,24,26,29,56-64)},3.2eV²⁶⁾ ~ 3.82eV²⁵⁾の間の値が報告されていた。しかしながら近年,結晶成長技術が進歩し,GSMBE成長層から低温でバンド端付近の発光を観測できるようになってきた³⁴⁾。これにともない Flores et al.⁶¹⁾はc-GaNのPRスペクトルの温度依存性を測定し,10Kにおける E_g を3.302 eVとアサインし,当所の奥村はOR測定⁵⁸⁾,磁気円二色性分光(MCD)測定⁶⁰⁾の結果から $E_g=3.3$ eV⁵⁸⁾, $E_x=3.27$ eV^{34,60)}と決定した。一方,Menniger et al.⁶⁴⁾は擬似的に歪みの無いと思われるc-GaN結晶のカソードルミネッセンス(CL)測定から,5Kにおける自由励起子(FE),束縛励起子(BE)発光線のエネルギーを3.272 eV, 3.263 eVと報告している。従って, E_g および E_x をきちんと再確認することが必要である。また,実際のデバイスはAlGaIn,GaN,InGaInのヘテロ構造になるため,各々の構成層は歪みを受けるので励起子遷移エネルギーの歪み依存性^{37,38)}や,自発分極⁶⁵⁾,圧電分極^{65,66)}に伴う量子井戸の電界効果⁶⁷⁾についても検討しなければならない^{6,39,51,68-70)}が,本稿では省略する。

本稿では,c-GaN,h-GaN単層膜における励起子遷移エネルギー E_x を高分解能PR法で測定し,PLピークのアサインメント,励起子束縛エネルギー E_b の見積りに用いた。結果として,c-GaNの E_g はh-GaNのそれより約0.21 eV小さい事が確認された。

§ 2 実験

本稿で用いた試料は,(i) sapphire (0001)基板上に2層流MOCVD法⁷¹⁾で低温GaInバッファ層を用いて成長させた1~4 μ m厚のアンダー(0001) GaN,(ii) Si(001)基板上に20 μ mの3C-SiCをシラン-プロパン-水素系CVDにて1350°Cを成長させ,その上に電子サイクロトロン共鳴(ECR)励起窒素プラズマを用いたGSMBE法で成長させた0.12~0.2 μ m厚のc-GaN(001)^{34,58)}である。ここで,c-GaNの結晶品質は,準安定相ゆえにh-GaNに比べて劣る事は確かではあるが,少なくとも E_x の評価はできる程度の品質を持ち合わせている。

励起子遷移エネルギー E_x の決定には,PR法⁷²⁻⁷⁵⁾を用いた。外部からの電界変調により誘電関数の3次微分(励起子では1次微分)に対応したシャープなスペクトル^{73,74)}が得られる電界変調分光法は通常エレクトロリフレクタンス(ER)ないしはエレクトロアブソープション(EA)法と呼ばれ,半導体の E_g ないしは E_x を決定するのに有効な手法のひとつである⁷²⁻⁷⁵⁾。なかでもPR法は接触の必要無いER法に相当し,変調を励起光源で行うことから励起キャリアによる表面電界は弱く,低電界変調を実現できる。変調電界が励起子解離電界よりも弱い場合,低電界ER法では自由キャリアによるバンド間遷移よりもむしろ励起子遷移を検出する^{35-39,45,46,75)}。

PR測定における変調は波長325nmのcw He-Cdレーザを用いた。PR,PLの測定系は文献1)を参照されたい。プローブ光には,ハロゲンランプの白色光を直径1mm程度絞り,垂直反射に近い配置(30°以内)で用いた。反射光は焦点距離67cmの分光器で分光し,R-758光電子増倍管を用いて位相検波した。反射率Rと反射率の変調による変化分 ΔR に比例する直流出力成分,交流出力成分はデジタル化してコンピュータに取り込み, $\Delta R/R$ を求めた。

測定系の精度,分解能は波長350nmにおいて各々約0.5および2 meV以内である。PLの励起にも波長350nmのHe-Cdレーザを用いた。本測定系の構成では分光器がフィルタとしても機能するため,PR信号は励起光源のエネルギー近く(3.815 eV)まで検出することが可能である。測定は10Kから室温の間で行った。

PR信号は,低電界ERで実現される,3次導関数形(TDFF)^{73,74)}に基づいて解析した。

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left\{ \sum_{j=1}^p C_j e^{i\theta_j} (E - E_{g,j} + iT)^{-m_j} \right\} \cdots \cdots (1)$$

ここで,pはfitされる臨界点を含むスペクトルの番号, E は光子エネルギー, C_j , θ_j , $E_{g,j}$, m_j はj番目の遷移の振幅,位相,エネルギー,ブロードニングパラメータであ

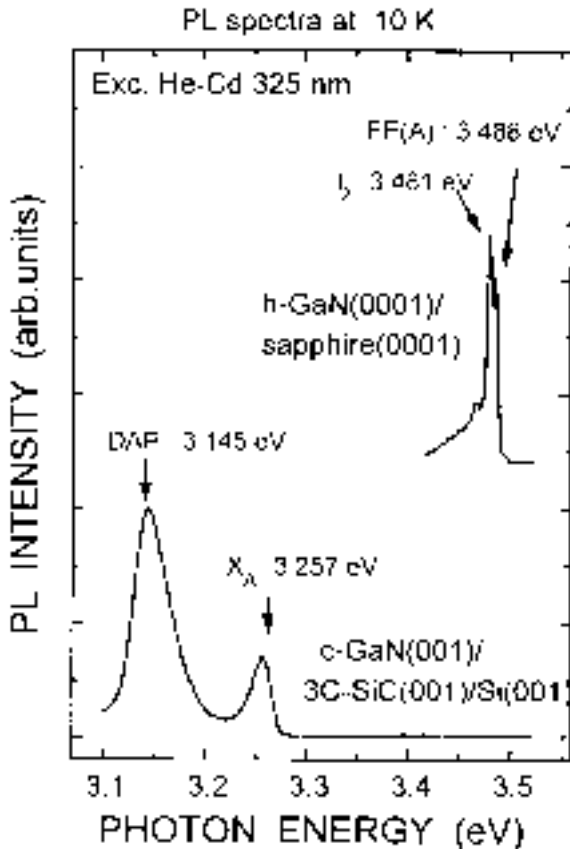


Fig.1 h-GaN, c-GaN の典型的な低温 PL スペクトル。

る。h-GaN では、結晶場分裂とスピン軌道分裂の結果価電子帯頂上が 3 つに分離するため、励起子の基底状態だけを考える場合 $p=3$ となり、無歪み c-GaN では基本的にはスピン軌道分裂を考慮した $p=2$ で取り扱える。 m_j は臨界点の形状に依存するパラメータであり、バンド間遷移では $m=5/2$ 、励起子遷移では $m=2$ である。

得られた PR スペクトルは非線型最小二乗法でフィットし、h-GaN では ϵ_{gv} , ϵ_{7v} , ϵ_{7v} 価電子帯から ϵ_{7c} 伝導帯への A, B, C 遷移に対応する励起子遷移の遷移エネルギー $[E_x(A), E_x(B), E_x(C)]$ およびブロードニングパラメータ $[\Gamma(A), \Gamma(B), \Gamma(C)]$ を求めた。

§ 3 結果および考察

3.1 両ポリタイプの低温 PL スペクトル

低温(10K)における両ポリタイプの典型的な PL スペクトルを Fig.1 に示す。h-GaN の PL スペクトルにはバンド端付近に励起子の微細構造が観測される。PL の半値全幅 (FWHM) は 4meV 程度以下である。一方、c-GaN は 3.257 eV (X_A), 3.145 eV (DAP) にピークを持つブロードな発光帯を呈す。3.145 eV の PL ピークはドナーアクセプタ対発

光とアサインされている^{3,34})。この PL ピークも興味深いですが、本稿では励起子領域の発光 X_A に話を集中する。 X_A の FWHM は 23meV あり、これはエピ層が格子不整合や熱膨張係数不整合により部分緩和することによる歪み不均一性を表しているか、ピークが 2 つ以上のピークを含んでいるかのどちらかである。c-GaN にはひんぱんに h-GaN が異相として混入し、混入相はその密度が小さいにもかかわらず結晶品質が良いことから通常強く発光するため c-GaN を PL 評価する際の妨げとなっていたが、今回用いた c-GaN からはそれが観測されない。この結果は、この試料が異相を考慮せずに励起子領域の遷移過程を評価するのに耐えうるものであることを示す。

3.2 両ポリタイプの PR スペクトル

h-GaN および c-GaN の PR スペクトル温度依存性を Fig.2 に示す。h-GaN の PR スペクトルは A, B, C, $A_{(n=2)}$ とラベルをつけた励起子遷移微細構造を呈す。これらは各々基底状態の A, B, C 励起子共鳴および第一励起状態の A 励起子共鳴によるものである。PR スペクトルには、静的な OR や OA スペクトルに見られる薄膜多重干渉によるフリンジは現れない。この理由は、PR 信号が R/R であり、干渉効果がキャンセルされることによるものである。Shan et al.^{45,46}) が報告した PR スペクトルには A 励起子遷移の低エネルギー側に多重干渉が現れており、膜質が上がりきっていないあるいは測定系に不備があったと考えざるを得ず、本稿に記した PR スペクトルが妥当であると考えられる。GaN が持つ C_{6v}^4 の対称性による遷移の偏光選択則⁴¹⁾に従えば、A, B 遷移は光の電界成分 E が c 軸に垂直 () な時に観測され、C 遷移は平行 (//) なときに観測される。測定に用いた h-GaN は c 軸が基板に垂直に配向しており、我々の実験配置では $E \parallel c$ が実現される。従って、Fig.2 (a) に示した PR スペクトルは A, B 遷移が支配的となっている。10K の PR スペクトルに見られる C と記した弱い遷移は、プローブ光入射角を $45 \sim 60^\circ$ とし、反射光に見かけ上 $E \parallel c$, $E \parallel c$ の偏光がかかるようにグラントムソンプリズム偏光板を挿入し、分光器入り口で偏光解消板にて無偏光となるようにして擬似偏光 PR 測定をした結果^{37,38}) 得られた信号である。C は $E \parallel c$ で強く、 $E \perp c$ で弱く観測されることから C 遷移と同定した。

エネルギー的に B 遷移と C 遷移の中間に観測される構造は、歪みの程度を変化させた多数の試料で B, C 遷移の中間に観測されることから第一励起状態の A 遷移励起子共鳴によるものとアサインした。第一励起状態 A 励起子再結合による PL ピークのエネルギーが歪み^{37,38}) や温度を変化させた場合に基底状態の A 励起子遷移にほぼ沿って変化することからもこのアサインメントが支持される。

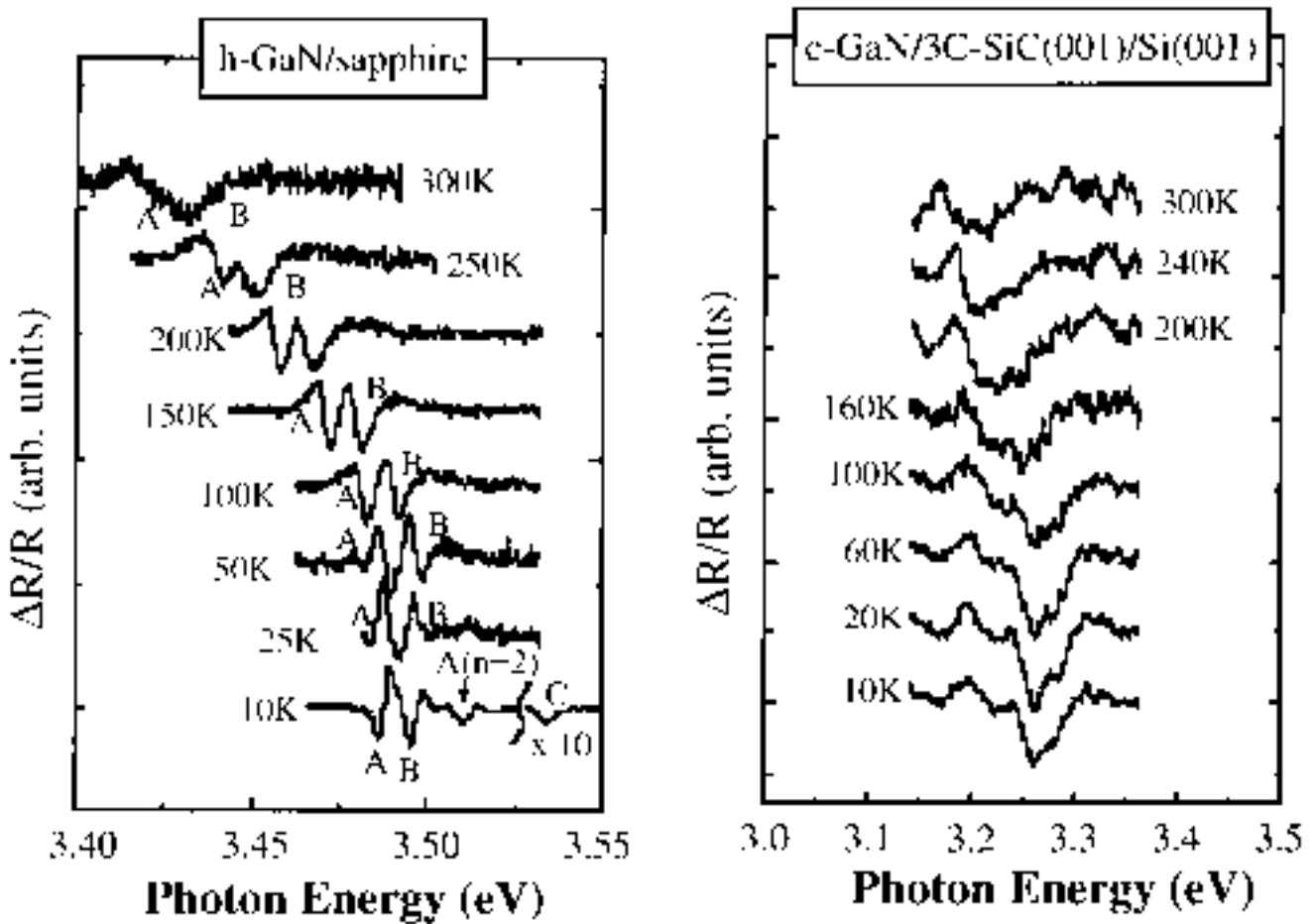


Fig.2 h-GaN, c-GaN の PR スペクトルの温度依存性。

Table 1 10Kにおける無歪h-GaNの励起子エネルギーと誘電率，価電子帯パラメータ等

10Kにおける 励起子遷移 エネルギー(eV)	励起子束縛エネ ルギ (meV)	誘電率 (ϵ_0)	10Kにおけるバ ンデギャップ E_g (eV)	結晶場およびス ピン軌道分裂 (meV)
$E_x(A)=3.478$ $E_x(B)=3.485$ $E_x(C)=3.506$ $E_x(A_{n=2})=3.498$	$E_b(A)=25$	$\epsilon_{\perp 0}=7.87$ $\epsilon_{\parallel 0}=8.57$	$E_g(A)=3.504$	$\Delta_{cr}=22$ $\Delta_{so}=15$

PR スペクトルは，室温まできれいに fit できた。(A) は，温度を 10K から室温まで上昇させるに従って 3 meV から 15 meV に増加した。しかしながら，室温においても熱エネルギー $k_B T$ より小さいままである。また，h-GaN の室温におけるブロードな PR スペクトルは TDFP によって A, B 遷移に分離できた。従って，Amano et al.⁴³⁾, Logothetides et al.⁴⁴⁾, Shan et al.^{45,46)} らが報告したように，h-GaN では室温まで励起子遷移が支配的であると考えられる。

4 μ m 厚の h-GaN で，10K の遷移エネルギーは各々 $E_x(A)=3.4786$ eV, $E_x(B)=3.4962$ eV, $E_x(c)=3.5320$ eV, E_x

($A_{n=2}$)=3.5067 eV と求められた。これらの値は，無歪みバルク GaN 結晶で報告された値⁴²⁾よりも 10 ~ 26 meV ほど大きい。これは，sapphire 基板上の h-GaN に 2 軸性面内圧縮歪みが入っていることによるものである^{37,38,76-80)}。我々はエピ層の歪み量を変化させた多数の試料の E_x を測定し， E_x の歪み依存性を， C_{6v}^4 に適当な価電子帯ハミルトニアンを用いて Bir & Pikus⁸¹⁾ の方法でフィッティングした結果，無歪み h-GaN における E_x , E_b , 縦及び横誘電率 $\epsilon_{\perp 0}$, $\epsilon_{\parallel 0}$, $E_g(A)$, 結晶場分裂 Δ_{cr} , スピン起動分裂 Δ_{so} を求めた。その結果を Table 1 に示す。フィッティングにより求めた^{37,38)}無歪 h-GaN の励起子遷移エネルギーは，Monemar が報告し

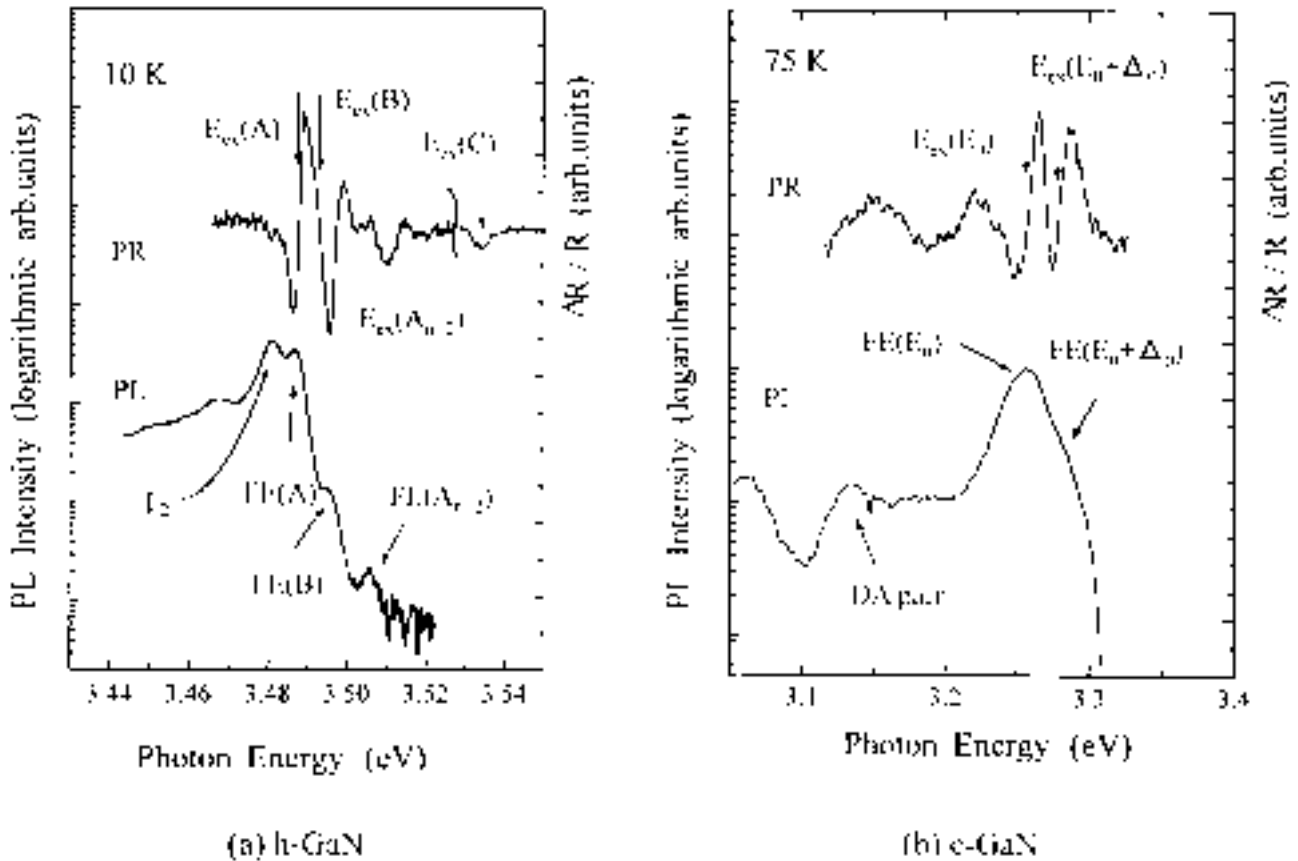


Fig.3 低温における(a)h-GaN ,(b)c-GaN の PR , PL スペクトルの比較。

た値⁴²⁾ものと非常に近い。

h-GaNとは対照的に、c-GaNのPRスペクトルはFig.2(b)に示すようにブロードでクリアではないPR構造を3.2 ~ 3.3 eVあたりに呈す。信号がブロードになる原因は、格子歪みの不均一緩和によるものか、c-GaNの結晶品質が劣ることによるものと考えられる。この試料のキャリア密度はだいたい 10^{17}cm^{-3} 程度と思われ、PR信号は励起子共鳴遷移によるものであるとアサインした。Fig.2ではPR構造のFWHMが46 meVと広く、c-GaNにおける Γ_{so} は17 meV程度⁶¹⁾と小さいためスピン軌道分裂は分解できていない。3.4節にスピン軌道分裂が観測できる試料の測定例も示すが、ここではc-GaNの E_x は1つの遷移として解析した。 E_x は10Kで3.267 eVである。PRスペクトル形状は理想的とは言えないが、この値は報告値^{34,60,61,64)}と矛盾しない。例えば、Menniger et al.⁶⁴⁾は、擬似無歪c-GaNの5 KにおけるFE発光を3.272 eVに観測しているが、この5 meVのエネルギー差は、我々の試料はc-GaNと3C-SiC/Si構造基板の間の熱膨張係数差により、格子緩和成長終了後の冷却時に導入された2軸性引っ張り歪みによると考えられる。実際、基板に垂直方向のc-GaNの格子定数は、0.4499 nmであり、Leszczynski et al.⁸²⁾が報告している無歪みc-GaN

の格子定数(0.4511 nm)よりもやや小さくなっている。室温における E_x は3.200 eVであり、この値は最近c-GaN薄膜においてMenniger et al. (3.2 eV)⁸³⁾、Nakadaira and Tanaka (3.201 eV)⁸⁴⁾がCLないしはPLにて観測した発光ピークエネルギーと一致する。

本研究ではc-GaNのPRスペクトルを低温から室温まで測っており、以上の結果から、c-GaNの E_g はh-GaNのそれより約0.21 eV程度小さいことが確認された。

3.3 h-GaNのPLスペクトル

Fig.1に示したPLスペクトルの各ピークの起源を考察するため、h-GaN、c-GaNの低温におけるPLスペクトル(縦軸は対数)とPRスペクトルをFig.3に示した。

h-GaNのPLスペクトルには、3.506, 3.496, 3.488, 3.481 eVに4つのピークが明瞭に観測される。各々、FE($A_{n=2}$)、FE(B)、FE(A)、 I_2 とラベルしてある。PLピークエネルギーが3.2節で求めた E_x の値と一致することから、FE(A)、FE(B)、FE($A_{n=2}$)は各々基底状態A、B励起子、第一励起状態A励起子再結合によるものとアサインできる。

Fig.4(a)には、h-GaNのPLスペクトルの温度依存性を示す。 I_2 ピークのFE(A)に対する相対強度は温度上昇とともに

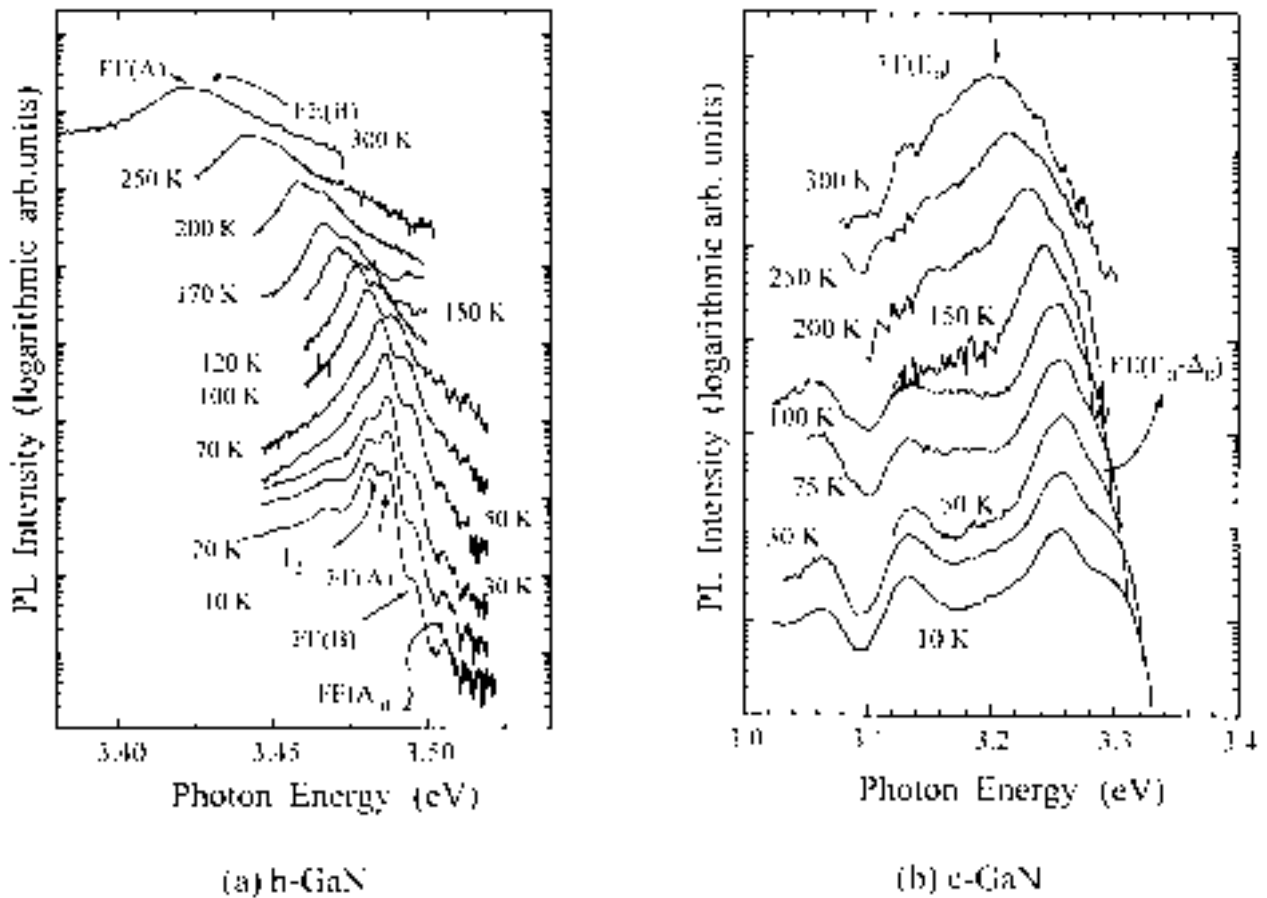


Fig.4 (a)h-GaN ,(b)c-GaNのPLスペクトルの温度依存性。

に減少し,FE(B)のそれは増加する。FE(A)とFE(B)のエネルギー差は8 meVと小さく,ピークのFWHMは温度上昇とともに増加するため,PLスペクトルは2~5個のLorentzian分布を持つピークを含むと考えてピーク分離を行った。70 K以上の温度ではFE(A)とFE(B)が支配的となっており,室温におけるブロード(見かけ上のFWHMは31 meV)なピークはFE(A)とFE(B)の合成である事がわかる。室温におけるFE(A)とFE(B)のピークエネルギーは3.421 eVおよび3.429 eVである。これらの値は励起強度に依らず,発光強度は励起強度に比例して増加する(傾き $n=1.00 \pm 0.01$)。

Fig.5に自由励起子共鳴遷移エネルギーとPLピークエネルギーの温度依存性をまとめた。FE(A)とFE(B)のエネルギーは測定温度範囲内で励起子遷移エネルギーと一致している。FE(A)のFWHMは, ν_A 同様に10Kから室温まで温度上昇させることで5 meV程度から21 meVまで変化するが,室温においても $k_B T$ よりも小さい。

$E_0(A)$ および ν_0 は各々26 meV^{37,38)}および8.2である。励起子束縛エネルギー E_0 は室温と同等である。従ってA励起子の有効ボア半径は水素原子モデルでは3.4 nm程度

と計算される。このため,励起子のクーロン相互作用を遮蔽するのに必要なキャリアないしは電荷密度(臨界密度)は,Debye-Hückelモデル⁸⁵⁾に従えば室温では約 $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と計算される。この値はGaAsのそれに比べて1桁大きい。また,励起子と分極相互作用するGaNの縦光学モード格子振動エネルギーは $A_1(\text{LO})$ で91 meV, $E_1(\text{LO})$ で93 meVであり⁸⁶⁾,室温では殆ど熱励起はされていない⁵¹⁾ため,相互作用を起こせる格子振動は光励起された成分だけである。また,PL測定中にGaNにかかる電界は励起子を解離するには弱い。

以上のように,GaNでは励起キャリア密度が臨界密度を超えない限り,室温でも励起子が安定に存在できる条件を満たしている。本測定では励起密度が低く,この条件を満たすことから,FE(A),FE(B)は室温においても自由励起子であると同等した^{1,35,36,51)}。室温で自由励起子発光を観測した例として,励起子束縛エネルギーの大きいCuAlS₂⁸⁷⁾やCuGaS₂⁸⁸⁾がある。

Fig.6に,h-GaN/sapphireの室温におけるPL,PR,OAスペクトルをまとめて示す。PLとPRスペクトルは4 μm 厚のh-GaN/sapphireで測定したが,この厚さでは光が

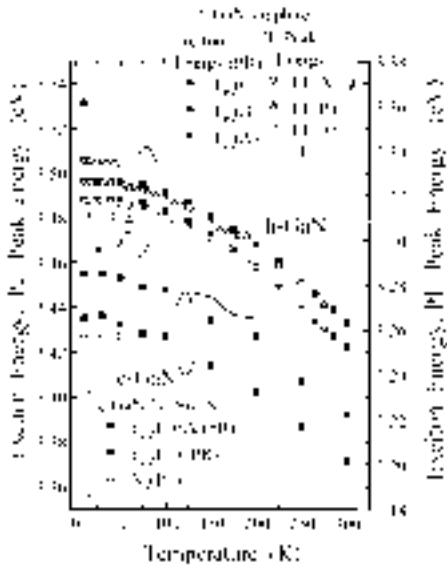


Fig. 5 h-GaN, c-GaNの励起子遷移エネルギー, PLピークエネルギーの温度依存性。

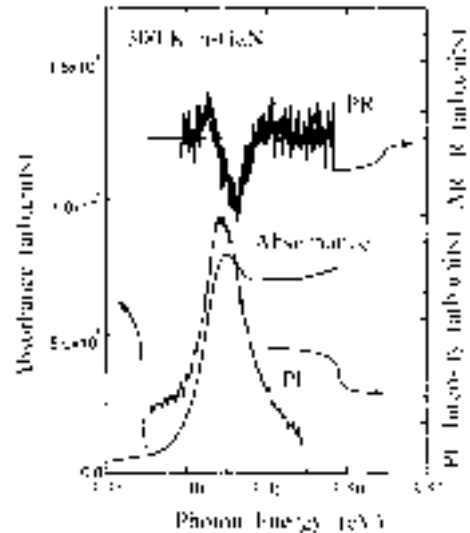


Fig. 6 h-GaNの室温におけるPR, PL, OAスペクトル。

透過しないため, OAスペクトルは1 μ 厚の試料で測定した^{1,51,89)}。その際, 歪の違いによる励起子遷移エネルギーシフトを補正するため, 77KにおけるA励起子遷移エネルギーの差をOAスペクトルの横軸をずらす事で対応した。OAスペクトルには, Amano et al.⁴³⁾が報告したものより鮮明に励起子吸収ピークが観測されている。フィッティングにより求められたA, B励起子吸収ピークエネルギーは, $E_x(A)$ および $E_x(B)$ と一致した¹⁾。この結果も, h-GaNが室温で自由励起子発光を呈することを支持する。

Fig. 1, 3(a), 4(a)にみられる I_2 ピークは強い熱消光特性を呈し, $E_x(A)$ とのエネルギー差が7 meVと報告例と一致することから中性ドナ束縛励起子再結合による発光とアサインした。

10Kにおけるh-GaNのPLスペクトル詳細図を改めてFig. 7に示す。FE(A)および I_2 と同じエネルギー間隔を持つ弱いダブルットのPLピークシリーズが, 励起子領域の低エネルギー側3.43 ~ 3.47 eVにいくつか観測される。各シリーズのFE(A), I_2 からのエネルギー差は約150 cm^{-1} であり, この値が E_2 格子振動モードの低エネルギー側の枝のエネルギー(無歪で144 cm^{-1})⁸⁶⁾に相当することから, これらのピークはFE(A), I_2 の E_2 フォノンレプリカと同等定できる。 E_2 モードは c 軸に垂直な面内の無極性の振動モードであることから, 2軸性歪による歪ポテンシャルを介した励起子-フォノン相互作用があることを示している。同時に, FE(A)から約90 meVの等エネルギー間隔を持つ縦光学フォノンレプリカも観測された。 E_2 フォノンレプリカの観測は本報告¹⁾が初めてである。

3.4 c-GaNのPLスペクトル

Fig. 3(b) および Fig. 4(b) に c-GaN の PR および PL スペクトルを示す。Fig. 3(b) に示すように 75K において, c-GaN の励起子領域の PL は $FE(E_0)$ の高エネルギー側に $FE(E_0 + \epsilon_0)$ の肩が現れる形である。各々のエネルギーは, PR スペクトルに示した $E_{ex}(E_0)$ および $E_{ex}(E_0 + \epsilon_0)$ のエネルギーと一致している。ここで, $E_{ex}(E_0)$ と $E_{ex}(E_0 + \epsilon_0)$ のエネルギー差は約 16 meV であり, スピン軌道分裂した価電子帯に関連する 2 つの励起子遷移を観測しているものと考えられる。したがって, 75K では PL スペクトルのバンド端は 2 つの自由励起子再結合で構成されている。

Fig. 4(b), Fig. 5 に示すように, Fig. 1 で X_A と記した FWHM の広いバンド端の PL ピーク (3.258 eV) は, 低温では $E_{ex}(E_0) = 3.267$ eV よりも約 8 meV エネルギーが小さい。この値は, Menniger et al.⁶⁴⁾ が擬似無歪 c-GaN で報告した FE と BE 発光線のエネルギー差と一致する。また, Fig. 4 および Fig. 5 に示したように, X_A は 10K から 90K の間は温度上昇にともない低エネルギーシフトし, それ以上の温度ではバンドギャップの温度依存性を反映して低エネルギーにシフトした。従って, X_A は高温では自由励起子成分が支配的であると考えられる。h-GaN の自由励起子エネルギー $E_x(A)$ および c-GaN の自由励起子エネルギー $E_{ex}(E_0)$ の温度係数は Fig. 5 に示したようにほぼ同じ ($3.6 \sim 3.7 \times 10^{-4}$ eV/K) である。しかしながら, 75K 以下では X_A は自由励起子線よりも低エネルギー側に現れる。この温度が h-GaN で I_2 がほぼ消失する温度であることから, X_A は自由励起子と中性ドナ束縛励起子の複合ピークであり, 低温では後者, 室温近くでは前者が支配的になっていると考えられる。

Fig. 3(b), 4(b) に示した試料では, 75K ではスピン split-

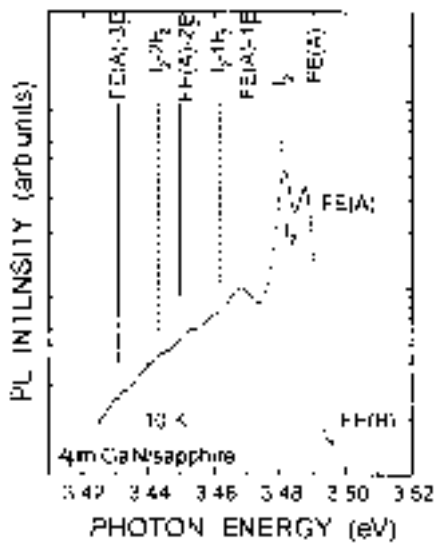


Fig.7 h-GaNの10KにおけるPLスペクトル。

offバンドに関連する自由励起子発光線 $FE(E_0 + \epsilon_0)$ がFE線の高エネルギー側に観測されるが、分裂が小さいためh-GaN同様、室温での分解は困難である。また、歪c-GaN層の価電子帯最上位は重い正孔(HH)と軽い正孔(LH)のバンドに分裂しているはずであるが、残留歪みが小さいためか、これも分離することはできていない。さらなる結晶品質の向上が望まれる。

室温におけるc-GaNのPLピークエネルギーは3.202 eVであり、室温においてc-GaNも自由励起子発光を呈することが示された。同様のPLの観測はMenniger et al.⁸³⁾, Nakadaira and Tanaka⁸⁴⁾により報告されているが、彼らは励起子遷移エネルギーを決定しておらず、本報告が遷移と発光を比較した初めてのデータであるといえる。

§ 4 むすび

六方晶および立方晶 GaN エピタキシャル薄膜の励起子エネルギー領域における基礎的な光学的特性を、変調分光反射測定およびルミネッセンス測定で評価、比較した。

両ポリタイプにおいて、室温まで励起子共鳴遷移が支配的に観測された。c-GaNの励起子エネルギーギャップは10Kにおいて3.267 eVと求まり、h-GaNのそれよりも約0.21 eV小さいことが確認された。

h-GaNではA,B遷移に関連する自由励起子発光線が低温で分離できたが、c-GaNでは肩として観測された。また、両ポリタイプともに低温では中性ドナ束縛励起子再結合発光線が支配的であったが、液体窒素温度以上では室温まで自由励起子発光が支配的となった。

これらの結果は、GaNでは有効質量が大きいことから

励起子有効ボア半径が小さく、励起子束縛エネルギーが大きく、また室温で熱励起されている縦光学格子振動モードが少ないために低励起下では自由励起子が安定に存在できる事を初めて示したものである^{1,35)}。

謝 辞

六方晶 GaN 試料を提供していただいた日亜化学工業(株)中村修二主幹研究員、測定の一部を担当していただいた宗田孝之早稲田大学教授に感謝いたします。最後に、本研究を御支援いただいた中西久幸東京理科大学教授に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) S. Chichibu, H. Okumura, S. Nakamura, G. Feuillet, T. Azuhata, T. Sota, and S. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 1976.
- 2) R. F. Davis, Proc. IEEE 79 (1991) 702.
- 3) S. Strite and H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B 10 (1992) 1237.
- 4) M. J. Paisley and R. F. Davis, J. Cryst. Growth 127 (1993) 136.
- 5) Properties of InGaN LEDs, first demonstration of InGaN MQW LDs, and material characteristics are summarized in S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, (Springer, Berlin, 1997).
- 6) for a review, I. Akasaki, and H. Amano, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 5393.
- 7) S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, J. Appl. Phys. 76 (1994) 8189.
- 8) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L797.
- 9) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada, and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L1332.
- 10) I. Akasaki, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike, and H. Amano, Electron. Lett. 32 (1996) 1105.
- 11) K. Itaya, M. Onomura, J. Nishio, L. Sugiura, S. Saito, M. Suzuki, J. Rennie, S. Nunoue, M. Yamamoto, H. Fujimoto, Y. Kokubun, Y. Ohba, G. Hatakoshi, and M. Ishikawa, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L1315.
- 12) G. Bulman, K. Doverspike, S. Sheppard, T. Weeks, H. Kong, H. Dieringer, J. Edmond, J. Brown, J. Swindell, and J. Schetzina, Electron. Lett. 33 (1997) 1556.
- 13) A. Kuramata, K. Domen, R. Soejima, K. Horino, S. Kubota, and T. Tanahashi, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L1130.

- 14) M. Mack, A. Abare, M. Aizcorbe, P. Kozodoy, S. Keller, U. Mishra, L. Coldren, and S. DenBaars, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 2 (1997) 41; *J. Cryst. Growth* 180/190 (1998) 837.
- 15) F. Nakamura, T. Kobayashi, T. Asatsuma, K. Funato, K. Yanashima, S. Hashimoto, K. Naganuma, S. Tomioka, T. Miyajima, E. Morita, H. Kawai, and M. Ikeda, *J. Cryst. Growth* 180/190 (1998) 841.
- 16) M. Kneissl, D. P. Bour, N. M. Johnson, L. T. Romano, B. S. Krusor, R. Donaldson, J. Walker, and C. Dunnrowicz, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1539.
- 17) N. Yamada, Y. Kaneko, S. Watanabe, Y. Yamaoka, T. Hidaka, S. Nakagawa, E. Marenger, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, H. Amano, and I. Akasaki, *Proc. 10th IEEE Lasers and Electro-Optics Society Annual Meeting*, San Francisco, USA, Nov. 10-13, 1997, PD1.2.
- 18) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) L1568; *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 211.
- 19) W. Seifert and A. Tempel, *Phys. Status Solidi (a)*, 23 (1974) K39.
- 20) M. Mizuta, S. Fujieda, Y. Matsumoto, and T. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 25 (1986) L945.
- 21) P. Das and D. F. Ferry, *Solid State Electron.*, 19 (1976) 851.
- 22) M. E. Lin, G. Xue, G. L. Zhou, J. E. Greene, and H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 932.
- 23) M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill, and R. F. Davis, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7 (1989) 701.
- 24) S. Strite, J. Ruan, Z. Li, N. Manning, A. Salvador, H. Chen, D. J. Smith, W. J. Choyke, and H. Morcoc, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9 (1991) 1924.
- 25) H. Okumura, S. Misawa and S. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 1058.
- 26) T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, and S. J. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 4933.
- 27) S. Yoshida, H. Okumura, S. Misawa, and E. Sakuma, *Surf. Sci.* 267 (1992) 50.
- 28) S. Miyoshi, K. Onabe, N. Ohkouchi, H. Yaguchi, R. Ito, S. Fukatsu and Y. Shiraki, *J. Cryst. Growth* 124 (1992) 439.
- 29) R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 189.
- 30) H. Okumura, S. Misawa, T. Okahisa and S. Yoshida, *J. Cryst. Growth* 136 (1994) 361.
- 31) A. Kikuchi, H. Hoshi and K. Kishino, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 688.
- 32) M. Nagahara, S. Miyoshi, H. Yaguchi, K. Onabe, Y. Shiraki, and R. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 694.
- 33) H. Tsuchiya, T. Okahisa, F. Hasegawa, H. Okumura and S. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 1747.
- 34) H. Okumura, K. Ohta, G. Feuillet, K. Balakrishnan, S. Chichibu, H. Hamaguchi, P. Hacke, and S. Yoshida, *J. Cryst. Growth* 178 (1997) 113.
- 35) S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 2784.
- 36) S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, *Proc. Int. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes*, (Ohmsha, Tokyo, 1996), pp. 202.
- 37) S. Chichibu, A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, A. Kuramata, K. Horino, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 3766.
- 38) A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino, and S. Nakamura, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 417.
- 39) S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 4188.
- 40) J. I. Pankov, J. E. Berkeyheiser, H. P. Maruska, and J. Wittke, *Solid State Commun.* 8 (1970) 1051.
- 41) R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, and M. Ilegems, *Phys. Rev. B* 4 (1971) 1211.
- 42) B. Monemar, *Phys. Rev. B* 10 (1974) 676.
- 43) H. Amano, N. Watanabe, N. Kiode, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L1000.
- 44) S. Logothetidis, J. Petalas, M. Cardona, and T. D. Moustakas, *Mat. Sci. Eng. B* 29 (1995) 65.
- 45) W. Shan, T. J. Schmidt, X. H. Yang, S. J. Hwang, J. J. Song, and B. Goldenberg, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 985.
- 46) W. Shan, T. J. Schmidt, X. H. Yang, J. J. Song, and B. Goldenberg, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 3691.
- 47) A. Kai, K. Okada, Y. Yamada, T. Taguchi, F. Sasaki, S. Kobayashi, T. Tani, and H. Taniguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) 1424.
- 48) J. M. Hvam and E. Ejder, *J. Lumin.* 12/13 (1976) 611.
- 49) K. Okada, Y. Yamada, T. Taguchi, F. Sasaki, S. Kobayashi, T. Tani, S. Nakamura, and G. Shinomiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) L787.
- 50) Y. Kawakami, Z. G. Peng, Y. Narukawa, Sz. Fujita, Sg. Fujita, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1414.
- 51) properties of localized excitons in InGaN QWs are summarized in previous papers [S. Chichibu, T. Sota, K. Wada, and S. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. B* 16 (1998) 2204 and S. Chichibu, T. Sota, K. Wada, S. DenBaars, and S. Nakamura, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1 (1999) G2.7];

- original papers are S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 4188; 70 (1997) 2822; S. Chichibu, K. Wada, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2346; S. Chichibu, A. Abare, M. Minsky, S. Keller, S. Fleischer, J. Bowers, E. Hu, U. Mishra, L. Coldren, S. DenBaars, and T. Sota, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2006.
- 52) E. Jeon, V. Kozlov, Y. Song, A. Vertikov, M. Kuball, A. Nurmikko, H. Liu, C. Chen, R. Kern, C. Kuo, and M. Crawford, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 4194.
- 53) J. S. Im, V. Haerle, F. Scholz, and A. Hangleiter, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 1 (1996) 37.
- 53) Y. Narukawa, Y. Kawakami, Sz. Fujita, Sg. Fujita, and S. Nakamura, *Phys. Rev. B* 55 (1997) R1938.
- 54) Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, Sz. Fujita, Sg. Fujita, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 981.
- 55) A. Vertikov, A. Nurmikko, K. Doverspike, G. Bulman, and J. Edmond, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 493.
- 56) H. Liu, A. C. Frenkel, J. G. Kim, and R. M. Park, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 6124.
- 57) J. N. Kuznia, J. W. Yang, Q. C. Chen, S. Krishnankutty, and M. A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 2407.
- 58) H. Okumura, S. Yoshida, and T. Okahisa, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 2997.
- 59) S. J. Hwang, W. Shan, R. J. Hauenstein, J. J. Song, M. -E. Lin, S. Strite, B. N. Sverdlov, and H. Morcroc, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 2928.
- 60) H. Okumura, K. Ohta, K. Ando, W. W. Ruhle, T. Nagamoto, and S. Yoshida, *Solid State Electron.* 41 (1997) 201.
- 61) G. R. Flores, H. N. Contreras, A. L. Martinez, R. C. Powell, and J. E. Greene, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 8433.
- 62) D. E. Lacklison, J. W. Orton, I. Harrison, T. S. Cheng, L. C. Jenkins, C. T. Foxon, and S. E. Hooper, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 1838.
- 63) C. H. Hong, D. Pavlidis, S. W. Brown, and S. C. Rand, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 1705.
- 64) J. Menniger, U. Jahn, O. Brandt, H. Yang, and K. Ploog, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 1881.
- 65) F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 56 (1997) R10024.
- 66) polarity problem has been reviewed in E. Hellman, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 3 (1998) 11.
- 67) D. A. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, and C. A. Burrus, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 2173; *Phys. Rev. B* 32 (1985) 1043.
- 68) T. Takeuchi, H. Takeuchi, S. Sota, H. Sakai, H. Amano, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) L177; T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) L382; C. Wetzel, H. Amano, I. Akasaki, T. Suski, J. Ager, E. Weber, E. Haller, and B. K. Meyer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 482 (1998) 489.
- 69) J. Bergman, N. Saksulv, J. Dalfors, P. Holtz, B. Monemar, H. Amano, and I. Akasaki, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 482 (1998) 631.
- 70) J. Im, H. Kollmer, J. Off, A. Sohmer, F. Scholz, and A. Hangleiter, *Phys. Rev. B* 57 (1998) R9435.
- 71) S. Nakamura, Y. Harada, and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 2021.
- 72) M. Cardona, *Modulation Spectroscopy*, *Solid State Phys. Suppl.* 11, ed. S. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich (Academic, New York, 1969).
- 73) D. E. Aspnes, *Handbook on Semiconductors*, ed. T. S. Moss (North-Holland, Amsterdam, 1980) Vol. 2 Chap. 4A pp. 109.
- 74) D. E. Aspnes, *Surf. Sci.* 37 (1973) 418.
- 75) S. Shirakata and S. Chichibu, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 2043.
- 76) H. Amano, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L1384.
- 77) K. Naniwae, S. Itoh, H. Amano, K. Itoh, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* 99 (1990) 381.
- 78) B. Gil, O. Briot and R. L. Aulombard, *Phys. Rev. B* 52 (1995) R17028.
- 79) B. Monemar, J. P. Bergman, I. A. Buyanova, W. Li, H. Amano, and I. Akasaki, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 1 (1996) 2.
- 80) S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, H. Amano, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2085.
- 81) G. L. Bir and G. E. Pikus, *Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors*, (John Wiley & Sons, New York, 1974).
- 82) M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J. M. Baranowski, C. T. Foxon, and T. S. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 73.
- 83) J. Menniger, U. Jahn, O. Brandt, H. Yang, and K. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 836.
- 84) A. Nakadaira and H. Tanaka, *J. Electron. Mater.* 26 (1997) 320.
- 85) H. Haug and S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*, (World Scientific, Singapore, 1990) p. 148.
- 86) T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, and S. Nakamura, *J. Phys. Condens. Mat.* 7 (1995) L129; T. Azuhata, T. Matsunaga, K.

- Shimada, K. Yoshida, T. Sota, K. Suzuki, and S. Nakamura, Physica B 219/220 (1996) 493.
- 87) S. Chichibu, H. Nakanishi, and S. Shirakata, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 3513.
- 88) S. Shirakata, S. Chichibu, and S. Isomura, Cryst. Res. Technol. 31 (1996) S717.
- 89) T. Deguchi, T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, S. Chichibu, and S. Nakamura (unpublished). (1999.2.12 受付)