

博士論文

ドレスト光子フォノンを用いた
pn ホモ接合 GaP 可視発光素子

2015年12月1日提出

指導教員 大津元一 教授

東京大学大学院工学系研究科

電気系工学専攻

37-137067 金 俊亨

目次

第 1 章 序論	1
1.1 半導体発光素子	1
1.1.1 半導体発光素子の歴史	1
1.1.2 LED のメリット再考	6
1.2 極微領域の光-ドレスト光子工学の台頭	11
1.3 本研究の目標と本論文の構成	16
第 2 章 原理	20
2.1 ドレスト光子の導出	20
2.1.1 近接場を記述するハミルトニアン <small>の導出</small>	20
2.1.2 ハミルトニアン <small>の対角化と</small> ドレスト光子 <small>の導出</small>	22
2.2 DP の場とフォノン場の相互作用	25
2.2.1 DP-フォノン相互作用 <small>の定式化-</small> ドレスト光子フォノン <small>の導出</small>	25
2.2.2 DP の停留	28
2.3 半導体結晶中における DPP を介した エネルギー遷移	32
2.3.1 3次元半導体結晶中の不純物配置	32
2.3.2 DPP を介した発光過程	35
2.4 ドレスト光子フォノン援用アニール	36
第 3 章 DPP 援用アニールによる pn ホモ接合 GaP LED の作製	40
3.1 GaP の特性	40
3.2 GaP pn ホモ接合ダイオードの作製	43
3.2.1 イオン注入による pn ホモ接合の形成	43
3.2.2 素子化プロセス	45
3.3 DPP 援用アニール法による GaP LED の作製	49
3.4 結晶性による影響の検証	52
3.5 DPP 援用アニール法の有効性の検証	55

第 4 章 DPP 援用アニールの最適化	58
4.1 DPP 援用アニールの条件と LED の 発光スペクトル	… 58
4.2 DPP 援用アニール条件による スペクトルの変化観測	… 61
4.3 実験結果の考察	… 65
第 5 章 2 準位 2 状態モデル	68
5.1 DPP 援用アニール再考	… 68
5.2 2 準位 2 状態モデルの提案	… 70
5.3 2 準位 2 状態モデルの検証	… 72
5.4 DPP 援用アニールの正しい理論モデル	… 75
第 6 章 展望	82
第 7 章 本論文のまとめ	86
Appendix. エピタキシャル成長法による GaP 結晶の成長	88
参考文献	92
本研究に関する発表	97
謝辞	99

第1章

序論

1.1 半導体発光素子

「Let there be light (はじめに光ありき)」という言葉から窺えるように、人類の歴史において「光」は特別な存在であり続けて来た。人類は特別な存在である太陽に憧れて、太陽のような発光体も求めて来た。

照明の歴史は、木材を燃焼させて得られた火を使い始めた 50 万年前までに遡る。その後「油」とその精製技術の登場で取扱と制御のより便利な照明を手にした。そして 1772 年、産業革命中の欧州においてガス灯が実用化された。ガスの流量を調節することで明るさを変えられるガス灯の発明は従来の技術と比べ飛躍的に発展したものであった。さらに画期的な照明技術の誕生は白熱灯の出現であった。白熱灯が実用化されたのはガス灯の実用化から約 100 年の歳月が過ぎた 1876 年のことであった。それからまた 60 年が過ぎた 1938 年には蛍光灯が登場した[1]。

火の創出から始まり電気を使用する蛍光灯に至るまで、人類は絶えず新しい光源への革新を求め続けて来た。そしてその革新の流れは近年の半導体レーザや半導体発光ダイオード (LED: Light Emit Diode) で代表される半導体発光デバイスによって受け継がれる。

1.1.1 半導体発光素子の歴史

個体のエレクトロルミネッセンス (EL: electroluminescence) に関する最初の報告は 1907 年 H. J. Round によって行われた [2]。この報告において Round は当時カーボランダム (carborundum) と呼ばれていた SiC 結晶に電流を流すと黄色く発光する「奇異な現象 (curious phenomenon)」が見られると記述している。その後、Lossev によってこの発光現象は詳しく調べられ、この発光機構は「冷電子放電に類似の」現象であると推測された[3]。SiC の他にも、天然に存在する II-VI 族半導体である ZnS を用いても電流注入による発光が得られることが 1936 年に報告された[4]。

世界 2 次大戦後の 1950 年代から半導体発光素子は本格的な発展を見せる。その嚆矢となったのは当時まで未知の存在であった III-V 族半導体の発見である。今は III-V 族半導体が広く使われているが、天然には存在しない材料であったため 20 世紀半ばまで III-V 族半導体に対する報告は全くなかった。1950 年代に入ってすぐ Welker によって GaAs 及び関連の III-V 族化合物が半導体であることが示された[5,6]。この

III-V 族の化合物半導体は光学的に極めて活性であることが分かったので、それ以降光物性の分野において中心的な素材となった。

表 1.1 化合物半導体発光素子の主なマイルストーン

年度	Milestone
1907	SiC結晶からのEL
1918	CZ法の考案
1925	ブリッジマン法の考案
1936	ZnS結晶からのEL
1952	III-V族化合物半導体の予測
1957	CVD法の考案 (最初のエピタキシャル成長)
1957	励起子遷移に関する理論のまとめ
1958	ポラリトンの提案
1959	擬ポテンシャル法の提案
1961	MOVPE (MOCVD)法の考案
1962	LEC法の考案
1962	GaAsを用いた赤外レーザの報告
1962	GaAsPからの赤色発光 (710nm)
1963	GaAsからのCW発振 (@77K)
1966	室温におけるGaAs発振
1967	AlGaAsからの赤色発光 (730nm)
1968	GaP:Nからの緑発光 (564nm)
1969	GaNの物性確認
1971	GaN MIS LED
1972	GaAsPからの緑～黄色発光
1985	AlGaInP4元素の提案
1986	低温堆積バッファ層の導入
1988	低速電子線照射によるGaN p型電導実現
1989	初のGaN pn接合型LED
1993	日亜化学による窒化物系LEDの実用化

1950年代に続く1960年代～1970年代は豊富な成果を实らせた時期である。まず成長法の発展をあげることができる。バルク結晶の成長法は、1918年 Czochralski によって単一元素結晶の溶液成長法が最初に開発され(チョクラルスキー法、CZ法)[7]、続く1925年にはブリッジマン法が開発されたが[8]、III-V族化合物半導体は融点におけるV族元素の蒸気圧が非常に高く、成長時にV族元素の解離が起き易いので成長は難しかった(例えば、GaP: 37気圧、InP: 25気圧、GaAs: 1気圧、Si: ほぼ0気圧)[9,10]。この高い解離圧の制御は液体封止技術の開発によって遂げられ

長中、融液の表面を覆った液体封止剤に解離圧以上の圧力をかけて融液の解離を防ぐもので、最初はPbTe等の結晶成長法として考案された[11]。液体封止技術はすぐにCZ法に適用され、1965年にはIII-V族化合物半導体への応用としてInAs等の結晶が成長された[12]。この技術がいわゆるLEC(Liquid-encapsulated Czochralski、液体封止型チョクラルスキー)法である。

薄膜成長法においても化学気相成長法を用いたエピタキシャル成長が1957年に開発された[13]。また現在においてIII-V族半導体デバイスの構造作製のために最も一般的に使われている有機金属気相成長法(MOVPE: Metalorganic Vapor Phase Epitaxy またはMOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition)に関する最初の特許[14]とGaNとAlN結晶成長への最初の適用[15]もこの時期に起きた大躍進の一つである。

成長法の他に発光素子におけるインパクトの高い発表が続いた。まず1962年にGE、IBMからGaAsを用いた赤外領域(870~980nm)のレーザ発振に関する報告があった[16,17]。続く1963年には77Kにおける連続発振(CW発振)の報告があった[18]。結晶成長やドーピング技術の向上と伴って1966年には室温(300K)における発光が得られ、当時の外部量子効率6%に達した[19]。可視領域の発光素子に関しては1962年にGa(As_{1-x}P_x)混晶のpn接合から710nmにピークを持つ発光が報告されている(@77K)[20]。この材料系においては、後続の実験と個体中のバンド構造に関する知

識が深まるにつれて、Pの濃度が45~50%程度になるとGaAsPは間接遷移型になり発光効率が急激に落ちることが発表された[21]。As系材料の場合もLPE (Liquid Phase Epitaxy)技術の進歩によって $(Al_xGa_{1-x})As$ 結晶の成長が可能になり、室温において1.70eV (=729nm)にピークを持つ発光が観測された[22]。

間接遷移型半導体であるGaPベースの発光素子に関する発表も続いた。1955年WolffらによってGaP結晶の場合もSiC [3]、ZnS [4]と同様の発光が観測され、発光スペクトルは約560nmから立ち上がると報告された[23]。その後の1964年にはGaPのpn接合から発光が見られたと言う発表があったが[24]、700nmにおける発光強度の電流依存性を主に論じたので具体的なスペクトルに関する報告は含まれなかった。しかしGaPは伝導帯の底と価電子帯の頂点の結晶運動量の異なる間接遷移型半導体であり、運動量保存則による制限のために光学遷移過程の効率は低い。この限界に対するブレイクスルーはすぐに発見された。Bell研究所のグループは1965年、GaPにNのような光学的に活性な等電子不純物 (isoelectronic impurity)をドーピングすると、その不純物準位にトラップされた電子は実空間において強く局在するので、運動量空間で広がりを持つようになり、間接遷移型のGaPにおいても強い光学遷移が得られると報告した[25]。1960年代の後半には前述のLEC法がバルクGaP結晶成長に適用されたし、さらにLPE成長によって良質なGaPホモpn接合が作製できるようになり、2.2eV (=564nm)付近にピークを持ち効率0.1%を上回る緑発光GaP:N LEDが作製されるに至った[26]。GaPにおける有用な等電子不純物にはZn-O対もある。Znは浅いアクセプタ ($E_A=64meV$)を、Oは深いドナー ($E_D=893meV$)をGaP中に形成するが[27]、Zn-O対が最近接格子点を占める場合、Oの深いポテンシャルによって電子をトラップさせることができる。結果的に局在電子は正孔を引きつけ、エキシトンを形成するが、このエキシトンが消滅する際に赤色に発光する[28]。この等電子不純物ドーピングは $Ga(As_xP_{1-x})$ 結晶にも適用され、黄色LEDの実現[29]を含め、AsとPの比率を調整することで赤から緑までの発光が実現された[30]。

またこの時期には光物性に関する理論的知識も深められた。まず1957年、Elliottは半導体中の励起子遷移に関する理論を発表した[31]。続く1958年には電磁波と物質中の分極波の混成状態を意味するポラリトンの概念がHopfieldにより提案され、物質の光学応答に対する理論的基礎となった[32]。フェルミの黄金律に基づいたバンド-不純物間遷移の遷移確率計算[33]、ドナーアクセプタ対発光の発見[34]と近似的な遷移確率計算[35]もこの時期に行われた。さらに結晶成長の技術と実験技術の向上によって多くの半導体結晶の吸収・反射・PL (Photoluminescence)等の光学応答が精密に調べられ、理論との比較が行われた (例えば、GaAs薄膜結晶の温度依存性[36]やGaP結晶の間接遷移吸収端近傍の吸収スペクトル[37])。中性子散乱法によるフォノンの分散関係の測定などもこの時期に行われ、今まで貴重なデータとして残っている (例えば、GaAs [38])。この他に、半導体の光学応答において大事な半導体のバンド構造に関しても多くの知見が得られた。擬ポテンシャル法が1959年に提案され[39]、GaAsのバンド構造が1976年に計算された[40]。また半導体のバンドギャップは電子-フォノン相互作用によって温度変化するが、その温度変化に対する経験則 (Varshni 則)が考案され、多くの半導体においてその有用性が確かめられたのもこの時期のことであった[41]。

今まで見て来たように、1950年代後半からの約15年は半導体発光デバイス分野において第1次革命期と呼ばれるべき時期であった。結晶成長法の発展に伴って、天然には存在しないIII-V族結晶が初めて作製された。同時に半導体結晶のバンド構造や光学応答に対する理論もフェルミの黄金律を基礎として深められた。赤外、赤、橙、黄、緑のLEDとLD(Laser Diode)もこの時期に商品化された。基本となる技術、技術をベースにした実現、現象を説明するための理論、そして商品化の全てがたった15年で遂げられたのである。このような急速な進展は科学史から見て類稀なる例だと思われる。

このようにして1970年代初頭には三原色で「青」以外は全部揃うようになった。青色を発する素子さえ実現できれば全ての色を半導体発光素子で再現できるようになり、照明やディスプレイ等の様々な分野に応用できる。よって1960年代の後半から研究者達は青色を発する半導体デバイス、つまり「ワイドギャップ半導体デバイス(バンドギャップが広いと言う意味)」に対する探索を始めた。

しかし次の2点により、ワイドギャップ半導体をベースにした発光素子の開発は極めて困難であった。

- ① 高品質な単結晶の作製が難しい
- ② 電気伝導の制御が難しい

まず①については、バンドギャップの広い半導体結晶は強い結晶結合力を持つことを原因として挙げることができる[42]。強い結晶結合は短波の光と強く相互作用する物性の源であり、物理的・化学的に安定で、優れた環境耐性に繋がるが、融点や蒸気圧が共に極めて高くなり結晶成長プロセスの開拓が非常に困難となる。GaNの場合、理論上の融点は2500°C[43]、窒素の解離圧は45000気圧に達する[44]。つまり比較的バンドギャップの狭い結晶と比べ、高品質・高純度の結晶の作製が難しい。

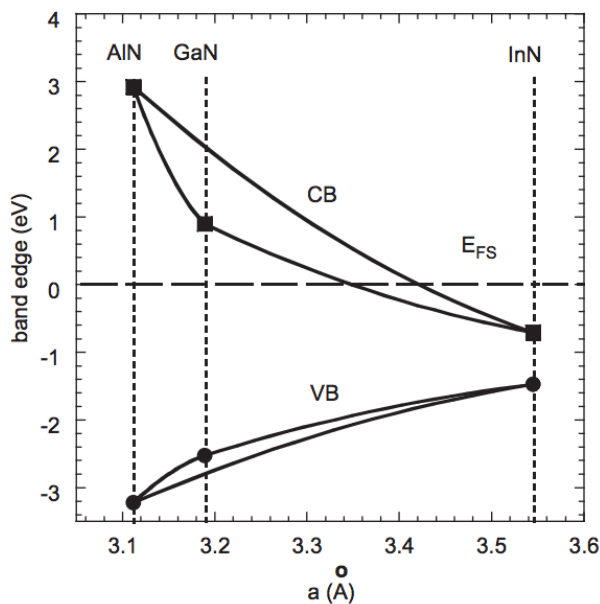


図 1.1 フェルミ安定化エネルギーを基準にした窒化物系化合物半導体のバンドラインアップ(文献[45]より)

次に②に移る。発光素子を実現するためにはn型電導とp型電導を実現する必要がある。しかしワイドギャップ半導体の場合、強い自己補償効果などのためにn型あるいはp型のどちらかの電導性制御が難しい。図 1.1は欠陥のフェルミレベル安定化エネルギー E_{FS} を基準にしたIII-窒化物半導体の伝導体と価電子帯の位置を計算した結果である[45]。この結果から、① GaNはp型制御が難しい、② AlNは両方困難、③ InNはn型化しやすくp型化は極めて困難であることが予想できる。その他に青色デバイス材料として注目された

ZnSe (E_g : 2.7eV、直接遷移)の場合も p 型電導性の制御が難しい(ほぼ不可能)とする論文が出版されている[46]。

上記の①と②があまりにも大きな技術的壁であったため多くの研究者が SiC に注目していた[42]。SiC は当時から pn 両方の電導性制御が可能であったし、1960 年代にすでに薄膜作製プロセスに関する進展もあった[47]。しかし間接遷移型であると言う根本的な限界を克服できず、20 世紀後半に至っても 470nm における SiC LED の効率は高々 0.03%であった[48]。

このような状況は 1980 年代、名古屋大学の赤崎・天野グループによって解決された。赤崎・天野グループでは MOVPE 法による GaN 成長で結晶品質と電導性制御の問題を解決しようとしていた。彼らの研究に先立って、RCA (Radio Corporation of America)社の Marusuka らはハイドライド気相成長 (HVPE)を用いて GaN 結晶を成長させ、約 3.4eV のバンドギャップを持つ直接遷移型半導体であると報告した[49]。続く 1971 年、Pankove らは中心波長 475nm の MIS 構造 GaN 青色 LED を発表した。効率が低かった[50]。GaN の物性を最大限に引き出すためにはやはり pn 構造が必要であったが、上述の通り p 型が極めて困難であったので、1980 年代には多くの研究者が GaN から撤退し、GaN 研究は事実上止まったように見えた(1982 年 GaN について出版された論文はただ 1 編であった[51])。赤崎・天野グループによるブレイクスルーはこの時期にもたらされた。

GaN 成長用の基板結晶としてはサファイアが使われているが、GaN とサファイア間には 16%と言う大きな格子定数のミスマッチが存在する[52]。この格子定数不整合の低減のために「低温堆積バッファ層」を導入したのが最初のブレイクスルーであった[53]。AlN のバッファ層を入れることで、クラックやピットが大幅に低減され、無色透明な GaN 単結晶が得られたのであった[53]。もちろん電気的特性、そして光学的特性も大幅に向上していた[54]。

第 2 のブレイクスルーは p 型電導の実現であった。Zn をドーピングした GaN 基板に低速電子線照射 (LEEBI: Low-Energy Electron Beam Irradiation)を行うことで、発光強度が著しく増加する現象が見られた[55]。この発見のすぐ後の 1989 年、世界初の GaN pn 接合型青色 LED が実現された[56]。さらには 1992 年の p 型 AlGaIn[57]、1995 年の p 型 InGaIn[58]へと続き、全ての窒化物系半導体の p 型電導性の実現に成功するに至った。これとほぼ同じ時期に Mg ドープ GaN を窒素雰囲気中で熱処理することで p 型 GaN を作製できることが日亜化学のグループによって報告されたが[59]、LEEBI より量産に向けたプロセスであったので、すぐに日亜化学による GaN 系青色・紫色 LED の実用化へと繋がった[60,61]。

これまで見てきたように、20 世紀中盤までの黎明期と 1950 年代後半からの第 1 次発展期、そして 1980 年代中盤からの第 2 次発展期を経て化合物半導体光デバイスは大幅に成長して来た。成熟した結晶成長技術によって未知だった結晶が初めて世の中に作り出され、同時に結晶中の電子状態に対する理解が深まり、結果的に現在紫外から赤外まで広範囲に渡って化合物半導体を用いた発光素子を実現されるに至った。今や化合物半導体をベースにした発光素子は人類にとって最も大事な光源の一つになっている。

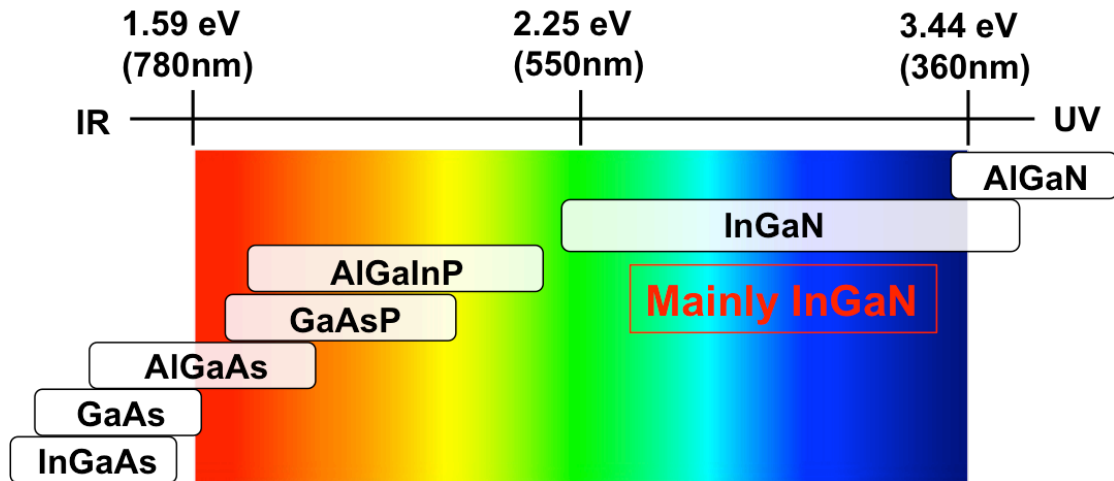


図 1.2 LED 用の様々な材料系とその発光波長範囲

1.1.2 LED のメリット再考

50年に及ぶ目覚ましい革新の歴史の末、図 1.2 のように化合物半導体ベースの LED は赤外から紫外までカバーしている (補足であるが、AlGaInP 4 元系は可視波長レーザのために 1980 年代に開発され[62]、1990 年代に LED にも適用された[63])。また従来の光源、つまり蛍光灯や白熱灯に比べ、

- ① **効率が高い**: 白熱電球は 13lm/W、蛍光灯は 90lm/W に対し[51]、現在市販中の LED 白色光源には 140lm/W 以上に達するものある[64]。
- ② **寿命が長い**: 白熱電球は数千時間、蛍光灯は 2 万時間に対し[65]、現在市販中の LED には期待寿命が 10 万時間を超えるものも存在する[64]。
- ③ **新環境性**: 蛍光灯の場合、水銀を含んでいて古くから環境に対する負荷が懸念されていた。また上記①の効率の側面と合わせて考えると、省エネルギーの側面からも従来の光源より LED の方が優れている。

と言ったメリットを持っていて、単純な表示器の他に照明、ディスプレイのバックライト等、その応用は益々広がっている。特に電力消費量の中で照明の占める割合は、米国において 9%[66]、欧州の主要 15 カ国においては 12%を占める[67]。よって LED 照明を使うことで得られるはずの省エネルギー効果と CO₂ 排出量削減効果に多くの国が注目し始め、LED ランプの普及が加速化して来た。しかし化合物半導体発光素子にも解決すべき課題は存在する。LED の現状をレビューしながら、上に挙げた 3 つのメリットについて再考することで、筆者の考える解決すべき課題を以下まとめて行く。

LED の普及の加速化が進む中で、2009 年米国カーネギー・メロン大学の Matthews らは非常に興味深い発表を行った[68]。彼らは使用時の電力消費量だけではなく、製品の生産プロセスをも含む全ライフサイクルを持って評価すべきだと主張した。LED の開発初期には特定のバンドギャップを持つ直接遷移型半導体を如何に作るかに多くの努力が注がれたが、高効率化のためにはホモ pn 接合では限界があ

った。よって LED の高効率化を図るために DH (ダブルヘテロ)構造が導入された [60,61]。2000 年代に入ってからにはナノ領域におけるキャリアの量子閉じ込め効果をさらに顕著にして、電子・正孔対の輻射再結合確率を高くするために 1970 年に IBM の Esaki と Tsu によって提案された超格子 (Superlattice) [69]が適用されている [70, 71]。このような多重量子井戸構造を作製するためには優れた薄膜成長法が必要である。近年の LED の高効率化はエピタキシャル成長法、その中でも特に MOVPE 法の発展によるものと言っても過言ではない。しかしこの MOVPE 法による結晶成長のためには高温高圧が必要であり、プロセス中に消費されるエネルギーは莫大である。Matthew らが指摘したのもこの成長中のエネルギー消費量であり、彼らの調べによれば 1mm 角の InGaN 系 LED チップ 1 個生産するために 72~252kJ のエネルギーが消費され、1 つのモジュールを作るためには 720~7560kJ のエネルギーが消費される [68]。莫大なエネルギー消費ではあるが、使用時の電力消費量と寿命まで合わせて考えると LED は蛍光灯より省エネルギーと言う面で優れていることは否定できない。しかしこれは表 1.2 にまとめた LED 生産プロセスの一部に過ぎない。

表 1.2 一般的な LED の生産プロセス

1.	サファイア基板上に GaN を ~4 μ m 成長
2.	高温でアニールし p-GaN を活性化
3.	p-電極とボンディングメタルの堆積
4.	サブマウントを LED 表面につける
5.	レーザーリフトオフによりサファイア基板除去
6.	ダイシングによるアイソレーション
7.	リソグラフィによる n-電極のパターン形成
8.	n-電極堆積およびリフトオフ
9.	PEC エッチングによる表面加工
10.	LED チップのパッケージへの実装
11.	ワイヤボンディング
12.	パッケージの性能テスト
13.	蛍光体塗布プロセス

さらに広い視野で眺めるともっと深刻な問題を発見できる。単色性の強い LED を用いて白色を作るために、青色 LED のチップ上に青色と補色関係にある黄色の光を発する蛍光体を塗布した白色 LED が 1990 年代の後半に初めて開発された [72]。この「青色 LED+蛍光体」の構成は人間の視覚を考慮すると非常に理に合っていることが理解できる。人間の視細胞は明暗を区別する桿体細胞と三原色に対応する 3 種類の錐体細胞 (それぞれ青: 446nm、緑:

555nm、赤: 600nm に感度のピークを持つ)で構成されている。この 3 種類の錐体細胞に対する刺激強度の比によって人間が認知する色が変わる。よって完全に異なるスペクトルのように見えても人間の目には同じ色に認知されたりもする。しかし図 1.3 に示しているように、あるものを認知するプロセスには物体による光の吸収と反射が含まれる。つまりある 2 つの光源の色が人間の目には完璧に同じ色に見えても、それらをそれぞれ照明として使った時に認知される色調は完全に異なる可能性があるのだ。結果的に広い範囲の波長を含んだ光源が良好と言うことになるが、ある光源が豊富な色を含んでいるか否かを判断するための基準光源が必要である。そのような基準光源として、Cool White の場合には昼光色が、Warm White の場合には 3000K からの黒体輻射が用いられる (図 1.4)。また基準光源との類似性 (色の再現性の良好さ)を判断するために「演色指数 (CRI: Color Rendering Index)」と呼ばれる指標が定義されている [51]。図 1.5 は青色 LED と YAG 蛍光体 $(Y_{1-x}Gd_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}:Ce^{3+}$ による白色 LED の代表的なスペクトルであるが、シャープなピークを持つ LED とブロードなピークを持つ蛍光体の組み合わせによって白色が作れるだけでなく、CRI の側面からも非常に有利になっていることが分かる [72]。

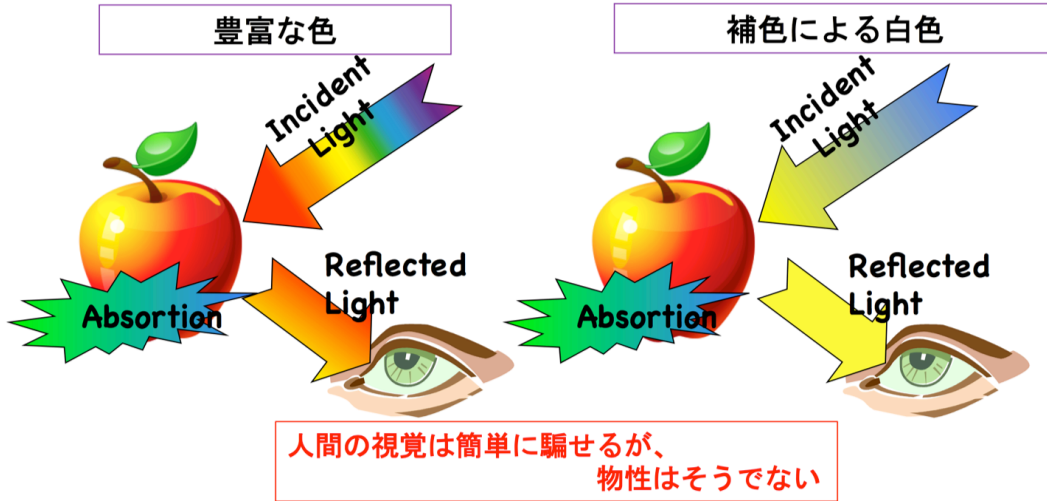


図 1.3 人間の視覚の成立プロセスと光源

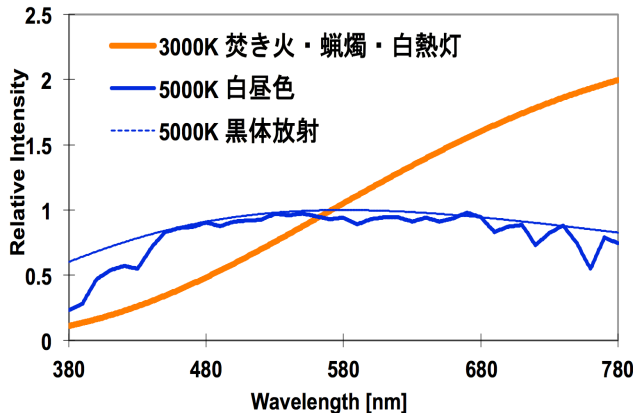


図 1.4 基準光源

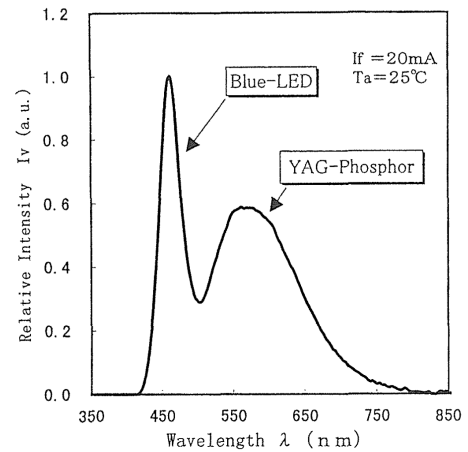


図 1.5 青色 LED+YAG 蛍光体
[文献[72]より]

表 1.3 主な蛍光体の種類と組成

	黄	緑	赤
— ランタノイド	$\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$	$(\text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{1.1}\text{Eu}_{0.2})\text{SiO}_4$	$(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$
— 希土類 (ランタノイド以外)	$\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Ce}^{2+}$	$\text{Eu}_{0.018}\text{Si}_{5.73}\text{Al}_{0.23}\text{O}_{0.23}\text{N}_{7.73}$	$(\text{Sr},\text{Ca})\text{SiAlN}_3$
— 毒性元素	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	$(\text{Lu}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{13}$	$\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$

現在は CRI 値を上げるために、または色温度を制御するために様々な蛍光体を使用されている。その一部を表 1.3 にまとめた[51,73]。この表から一目瞭然であるように、蛍光体は希土類(レアアース)、レアメタル、毒性元素を豊富に含んでいる。希土類の発掘や精製などが環境に甚大なダメージを与え得ることは周知の事実である[74]。ヒ素を使う化合物半導体の場合 As そのものが毒性の高い原子であるし、窒化物系化合物半導体の場合もバンドギャップエンジニアリングのために In を使うので、化合物半導体をベースにした LED はそもそも環境負荷に対する問題から自由に

はなれない[75]。話を蛍光体に戻そう。蛍光体は硬度の高い母体結晶を有するので、蛍光体の作製のためには高温高压の環境が必要であり、よって生産時のエネルギー消費も LED 同様に大きい[73]。

蛍光体使用によるデメリットはこれだけでは無い。蛍光体は簡単に言えばエネルギー下方変換材料である。高いエネルギーの光子を吸収し、内部でのエネルギー緩和の後に低エネルギーの光子を外部に発する。つまり蛍光体の使用は原理的に避けられないエネルギーの損失を伴う。波長によって変わるが、蛍光体の変換効率は30~45%程度で[73]、LED と蛍光体を組み合わせて使うことで効率は半分以下に下がってしまう。また粉末状の蛍光体をシリコン樹脂に混ぜて塗布するが、樹脂の変色が原因となって白色 LED 素子の寿命を短くしたり、塗布形状の異方性によって発光色の角度依存性が生じたりする。また蛍光体の使用によって材料と工程が増えるので、「オッカムの剃刀」的に考えても歩留まりや製品の信頼性にネガティブな影響を与え得ることは容易に想像できる。

もちろん蛍光体を使わずに発光色の異なる LED を複数実装することで白色を作ることにはできる。しかしこの場合にも以下に述べるような問題点が存在する。図 1.2 ですでに説明したように、可視域の短波側用の材料としては窒化物半導体(InGa_N 系)が、長波側用の材料としては燐化物半導体 (AlGaInP 系)が使用されている。表 1.4 にまとめられているように、これらの半導体材料は格子定数を含め異なる物性値を持っていて[76]、熱変化に対する応答が異なるはずである。図 1.6 は市販中の LED の温度変化に対する発光強度の変化を示したグラフであるが、実際材料によって大幅に異なることが分かる[64, 77]。光源を使用する時には、内部の発熱や環境の温度変化に伴ってシステムの温度が変化するので、色のバランスが崩れてしまう。よって複数の LED を実装する場合は、系の温度変化または発光色の変化をセンシングして各チップに対する電流値を補正する回路系を加える必要がある。もちろんそれらは製品のコストや寿命、そして信頼性に悪影響を及ぼす。また上述の CRI、つまり色の再現性の良さから考えても「LED+蛍光体」に比べ大分不利である。

表 1.4 III-V 族化合物半導体の物性定数表 (文献[52]より)

半導体	結晶構造	格子定数 (Å)		エネルギー帯構造		
		a	c	禁制帯幅 (eV)		温度係数 (10 ⁻⁴ eV/K)
				0K	300K	
AlN	W	3.111	4.980	-	5.9	-2.6
AlP	ZB	5.463	-	2.52	2.45	-4.0
GaN	W	3.180	5.166	3.48	3.39	-3.9
GaP	ZB	5.450	-	2.34	2.26	-2.7
InN	W	3.533	5.692	-	2.4	-
InP	ZB	5.869	-	1.42	1.35	-2.9

現在の LED 光源の問題点として最後に指摘したいのはいわゆる「グリーンギャップ問題」(530nm~560nm 帯域において化合物半導体発光素子の効率が急激に落ちる現象)がある。化合物半導体ベースの LED の波長制御は用いる材料 (主に直接遷移型) のバンドギャップを制御することで成される。このバンドギャップエンジニアリン

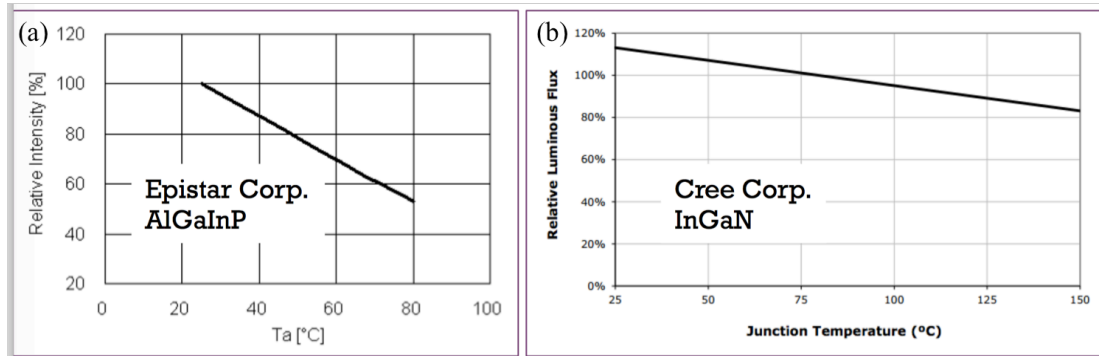


図 1.6 主な化合物半導体 LED の発光効率の温度依存性 (文献[64]より)。

(a)は AlGaInP 系。(b)は InGaN 系。

グは二つの半導体材料 X と Y を混ぜて混晶半導体を作る際のバンドギャップの混晶比依存性は次のように連続的に変化するという経験則による[78]。

$$E_g(X_{1-x}Y_x) = (1-x)E_g(X) + xE_g(Y) - x(1-x)C \quad \dots \quad (1.1)$$

ここでパラメーターCは湾曲因子 (bowing parameter) と呼ばれる。この式 (1.1) と表 1.4 をまとめて考えると $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 系の場合、室温において 1.42eV (=873nm) から 2.15eV (=577nm) まで制御できそうに見えるが、 $x=45\%$ で間接遷移型になってしまうため 624~873nm の範囲でしか制御できない[79]。同様に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 系の場合にも、 $x=63\%$ でクロスオーバーするので、1.34eV (=925nm) から 2.17eV (=571 nm) までしか制御できない[80]。 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 系も $x=53\%$ でクロスオーバーするので 1.91eV (=649nm) から 2.23eV (=555nm) までの制御が限界である (図 1.7)[81]。

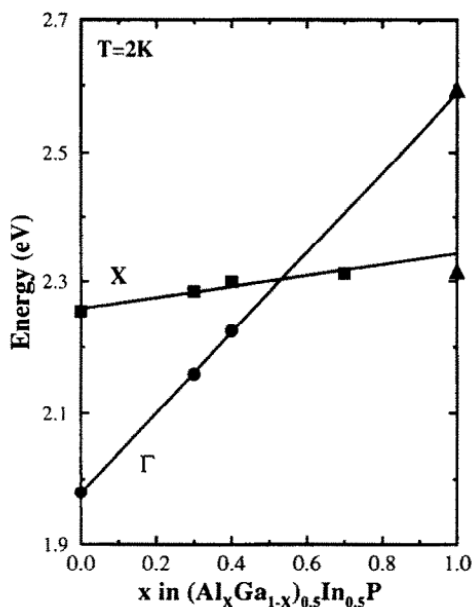


図 1.7 AlGaInP 系の直接遷移-間接遷移クロスオーバー (文献[81]より)

窒化物半導体は少し異なる限界を持っている。表 1.4 から判断すると、AlN、GaN、InN 全て直接遷移型であるので、それらの混晶も直接遷移型であり、赤外から紫外に渡る非常に広い範囲において制御ができそうに見える。しかし In の組成比を変えて、発光波長を長波長化しようとするとき発光効率が顕著に低下することが知られている[82]。この現象の原因としては、In 組成の増大に伴う InGaN 層のない In 相分離 (In ドロプレット) がある[83]。そして現在市販中の GaN 系デバイスは全て {0001} c 面上に成長されるが、六方晶系である InGaN/GaN の場合 c 軸上に対称性が欠けていて、c 軸方向に引っ張り歪みが発生し易く、この歪みに起因するピエゾ電界によって電子・正孔の存在確率分布の重なりが減少する

ので、In 組成の増加と共に発光効率は低くなる[84]。これらの問題点を解決するために無極性面である $\{1\bar{1}00\}$ 、 $\{11\bar{2}0\}$ 面や半極性面である $\{11\bar{2}2\}$ 、 $\{1\bar{1}01\}$ 、 $\{20\bar{2}1\}$

面上の成長が試されている[85,86]。しかしまだ研究レベルであり、まだ窒化物系半導体を用いた場合、緑以上の長波長帯域における発光効率は低い。

今まで見てきたように、化合物半導体をベースにした LED は素子単体としては①効率がなくて、②寿命も長く、そして③環境に優しいと言う特徴を持つが、実際のアプリケーションを考えた際にはこれらのメリットが必ず「真」とは言えない。結晶成長技術の成熟がシーズとなって、素子の環境耐性 (製品の信頼性、寿命)の向上、色の純度の向上、そして効率の向上が遂げられた。しかし強い単色性が故に、実際のアプリケーションにおいては高効率と長寿命と言うメリットが薄まれ、環境負荷が急増する矛盾的な結果がもたらされた。もちろん上に挙げた問題点の多くは単色性を強く求めるアプリケーションの場合には該当しないが、身の周りを見渡して欲しい。最も広く使われている発光体の応用形態は何であるのか。最も電力を使い、最も生活に密接に関係している光源はどのようなものかはここで言及するまでも無い。またこのような問題点の他に、現在の結晶成長技術のみでは直接遷移型半導体のバンドギャップエンジニアリングに限界が存在することも指摘した。

もちろんこれらを全て考慮しても化合物半導体 LED が従来の光源 (蛍光灯、白熱電球)の優れた代替品であり、持続可能な世界を構築して行くために重要な役割を果たす次世代の光源であることは否めない事実である。多くの研究者の努力と発見に満ちた 60 年に及ぶ発展の歴史を貶すつもりは全くないし、実存する光源の中では最善の選択であることにも同意する。ただ究極の技術は無く、漸進的な発展が工学の基本的な属性だと言う考え方から、さらなる発展を光源に対して望むのであれば、その次の世代の光源はどのような物であるべきかを考えるために拙筆でありながら今の LED の問題点を自分なりにまとめて見た。

1.2 極微の領域の光 - ドレスト光子工学の台頭

19 世紀の気体分子運動論とマクスウェル電磁気学の完成によって人類の自然現象に対する理解は一つの頂に達した。この時点において黒体放射における不思議を除いては、すでに完成されている理論体系で全てを説明できそうに見えた。しかし 20 世紀に入ってすぐ既存の理論体系では説明できない多くの現象に人類は遭遇した。これらの現象を説明するためにはシュレディンガーの波動力学、ハイゼンベルクの行列力学で代表される新しい理論体系が必要となった。つまり量子力学の誕生である。この量子力学は日常の感覚とはあまりにもかけ離れたものであった。最も有名なのは以下の不確定性原理であろう[87]。

$$\begin{aligned} \Delta x \cdot \Delta p &\geq \frac{\hbar}{2} \\ \Delta E \cdot \Delta t &\geq \frac{\hbar}{2} \end{aligned} \quad \dots \quad (1.2)$$

この不確定性原理の主張している所は実に不思議である。極微の領域においては粒子の運動量が不確定になり、極短の時間スケールにおいては粒子のエネルギーが不確定になる。日常スケールにおいては完全に確定していて、保存される物理量で

ある運動量とエネルギーが極微のスケールにおいては大きく揺れるのである。容易に納得できる話ではないが、量子力学のお陰で水素原子の線スペクトルの問題から現在の半導体デバイスに至るまで様々な分野に応用され現代社会を支える基礎理論になっている。

ここで一つの疑問を提示する。この系の時間的・空間的寸法が小さくなればなるほど系が乱雑に、つまり不確定性が現れると言う理論は既存の光デバイスに正しく反映されているのか？自分の答えは「半分は正しく、半分は正しく無い」である。このことを探るために光の量子論の歴史を振り返って見る。

マクスウェルの電磁気学の成立によって「光は波動である」と言う主張が力を得た。しかし1905年のアインシュタインの論文は世の中に大きなインパクトを与えた[88]。つまり「光量子論」の誕生の瞬間であった。しかしその後の量子力学の発展は主に原子の中の電子にその焦点が当てられた。電磁場を正しく量子化することで得られる正しい光量子の概念、つまり「光子 (Photon)」と電子の相互作用に関する理論は Dirac を待たなければならなかった。Dirac は1927年、彼の記念すべき論文「The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation [89]」において相互作用する電子と光の場に量子力学を適用する方法を与えたのである。彼は古典的な系に適用されていた摂動論を電子と光子が相互作用する系に応用することで、電子と光の相互作用を光子の数の増減で記述する見事な理論を作り上げたのである。電子のエネルギー遷移確率を与える「Fermi の黄金律」も (Fermi の名前を冠しているが)この Dirac の論文において初めて登場している[89,90]。

この1927年の Dirac の論文を持って、量子力学は一段落されたように見える。電子の理論は波動力学、行列力学を用いて全て説明可能であり[87]、調和振動子を量子化する手法は1925~26年 Born-Jordan に提案され[91]、量子力学的な光 (電子場) の描像も得られた。そして Dirac の理論により電子・光子の相互作用も記述できるようになった。1-1節で述べた全ての材料系の光学応答 (直接遷移、間接遷移、励起子発光、D-A 発光、不純物が関与する発光等全て)もこの1927年に完成された理論体系で全て説明できる。以降遂げられた半導体発光素子の歴史は材料技術、特に成長技術の革新の歴史であり、基礎となる物理理論は上述の枠組みを決して超えない。

しかし量子論の発展はここで止まらなかった。振動の量子論において先駆的な業績を残していた Jordan は、Klein との共著論文で電子も光子と同様に何らかの振動する場で表現できると言うアイデアを出した[92]。Dirac[89]までの理論だと、(19世紀までの古典論を含めて)場と粒子の二元論的な立場を物理学は取っていた。しかし量子力学はこの全く異なる2つの実在が、全く同じ形式で波動と粒子の二重性を示すことを主張した。つまり当時の物理学者の一部は電子も場の振動に還元させることで、「場」こそ全ての物理現象の根源であり、場を量子論的に扱う理論を作り上げることで粒子と場を一元論的に統合できると思ったに違いない。もちろんここで言う電子の場とは確率密度を表す波動関数とは全くの別物である。電子とは場の振動が粒子のように振る舞うものであり、波動関数とはこの粒子の描像を記述するものである。場こそ実在であって、粒子 (またはその波動関数)は副産物である。電子を場の量子論で扱う理論の定式化は Pauli と Heisenberg に共同研究によってなされた[93]。最初の量子場理論-量子電気力学-の誕生の年であった。

この量子場の理論は反粒子の存在を予測した。実は Dirac は 1927 年以降、特殊相対論の要請を満たすような量子論を築こうとしていた[94]。しかし彼の理論には負のエネルギーを持つ電子の存在を予測する。この負のエネルギーを持つ電子の存在に関する解釈が Dirac 流と Pauli・Heisenberg 流で全く異なる。ディラックは「電子の海」と言うアイデアを出したが、Pauli・Heisenberg は正のエネルギーを持つ「反電子」の状態を表すと解釈した。結果的に Pauli の解釈が正しかった[95]。つまり「電子の場」だけではなく、「反電子の場」も存在する。さらに量子場の理論では、電子と反電子の場が振動していない時(つまり粒子が存在しない時、しかし完璧にエネルギーゼロではない)、光子が飛んで来て電子と反電子の場にエネルギーを与えると2つの場が同時に振動状態に遷移する結果を導く[95]。場の振動は粒子の生成を意味するので、光子が消滅し、電子・反電子対が対生成されたように見える。逆に電子・反電子の対消滅によって光子が生成される過程も存在する。しかし上述の対消滅・対生成は日常スケールにおいては起こらない。対消滅・対生成には、電子の質量を m 、光速を c とした時、 $2mc^2 (=0.5\text{MeV})$ 、日常的に経験する可視光は $1.6\sim 3.2\text{eV}$ と言う莫大なエネルギーのやり取りが必要である。

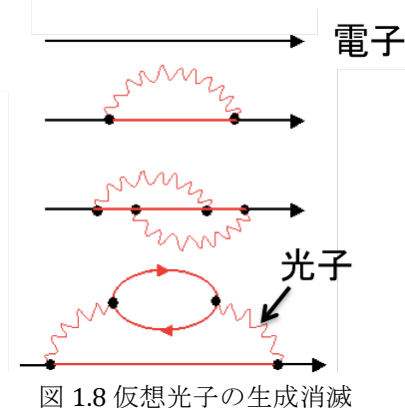


図 1.8 仮想光子の生成消滅

状況をさらに複雑にするのは、量子場の理論においては電子が自分の作る電磁ポテンシャルを感じる、そして式 (1.2) の不確定性原理が成り立つことである。古典論でも点粒子が自分の作る電磁ポテンシャルを感じることができれば、電磁ポテンシャルは $1/r$ に比例するので値が発散してしまうという問題があった。古典論では電磁気力は光速で伝搬するが、粒子そのものは光速よりずっと遅い。よって「点粒子」を考える限り無限大の困難を回避することができる。しかし量子場の理論ではそうは行かない。

つまり図 1.8 のように 1 個の光子が 1 個の電子 (または反電子) から放出され再び吸収される過程が存在する。この光子は直接観測されず、反応の中間過程内に限定的に存在するので「仮想」光子と呼ばれる。さらに考える時間スケールを短くすると (10^{-21}Sec 以下) 不確定性原理によって、電子から生成される仮想光子は電子・反電子対を対生成できるだけのエネルギーを持ち得る。つまり電子から仮想光子が放出され、その仮想光子の消滅により仮想電子・仮想反電子が対生成、その後対消滅し再び仮想光子が生成され、この仮想光子が電子に吸収されるという過程も存在し得る。もちろん図 1.8 のダイナミクス以上に複雑な仮想過程も無限に存在し得る。

上述のように量子場の理論が描く微視的世界像は静的なものではなくて、絶えず揺動するダイナミックな世界である。この量子場理論による世界像は 1927 年までの量子力学 (波動力学、行列力学) の描く世界より遥かに複雑で受け入れ難い。しかし量子場の理論は量子力学より物理現象をより正確に記述する。その一つの例がラムシフト (Lamb Shift) である[96]。これは量子力学の計算 (正しくは特殊相対論を考慮したディラック方程式) では差がないはずの水素原子の電子エネルギー準位間に 1057MHz の振動子のエネルギーにあたる差が存在すると言う。このことは上記の仮想過程、つまり高次の摂動を理論に取り入れることで説明できた[97]。この他に電

子の異常磁気能率の計算をあげることができる。良く知られているように電子は最小の磁石でもあって、その強さは Dirac によって計算されていた。しかし上述の自己相互作用を考慮していなかったため、実測値と僅かなずれが存在した。このずれも量子場の理論の手法を適用することで Schwinger が 1948 年正しく計算した[98]。Schwinger は摂動論の 2 次の補正までを使ったが、2007 年には日本の研究グループより 8 次までの補正を含む計算がなされ[99]、理論値と実測値は 1 億分の 1 の誤差範囲内で一致している。これは物理学の歴史上最も正確な理論と実験と一致と言われている。絶えず生成・消滅を繰り返す揺動する微視世界を考えることで理論はより正確になることを量子場の理論は主張している。

現在の光デバイスを説明する際に使われる理論にこの量子場の理論が描くダイナミクスは反映されているだろうか。答えはもちろん「No」である。すでに説明したように 1927 年版の量子力学で全て説明されている。量子場の理論が上位の理論であって、量子力学は量子場の理論から導かれる粒子的描像を扱う近似理論であるが、まだ量子場の理論が光デバイスの理論に積極的に導入されていないのが現状である。これが本節の冒頭において、「量子理論は既存の光デバイスに正しく反映されているのか？」と言う問いに「半分は正しく、半分は正しく無い」と答えた理由である。それでは質問を次のように変えるべきであろう。

- ① 何故量子場の理論無しで上手く行くのか？
- ② 量子力学で上手く説明できるのであれば、果たして量子場の理論を適用する必要があるのか？

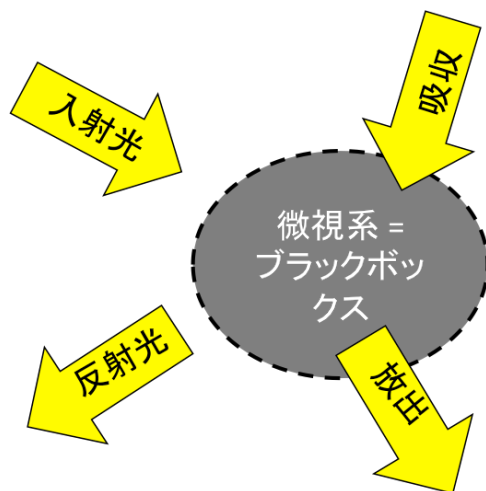


図 1.9 微視領域のダイナミクスはブラックボックス扱いされ、近接場における揺動は従来の理論では Average out される。

まず①について答える。端的に言えば、現在理論で扱っているスケールが量子場の理論で言う揺動の現れるスケールよりずっと大きいからである。半導体結晶の場合、結晶を構成する原子は小さいけれど、理論の展開において主な役割を果たすのは結晶の対称性である。つまり電子系を考える際に、原子そのものではなく並進対称性を考慮しその中で成り立つ定在波のモードを議論する。光、つまり電磁波の量子化の際にも仮想の直方体状の共振器中のベクトルポテンシャルを基本にして考える (以下の式(1.2))。

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \hat{\mathbf{e}}_k a_k e^{i(\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega t)} \quad \dots \quad (1.2)$$

特に可視光を考える際に、その仮想の共振器は原子などに比べて十分大きくなければならないことはすぐに分かる。そもそも仮想共振器を仮定する理由は、有限体積で議論を進めてから共振器のサイズを無限大にして自由空間を記述するためであって、極微の領域の理論を扱うためではない。また Fermi の黄金律に基づいて電子

と光子の相互作用を議論する際にも上記のベクトルポテンシャルを用いる。ポラリトンをベースにして光物性を議論する時には物質の誘電関数テンソル、キャリアの質量などが与えられるが、実はそれらの物理定数の中に量子場の理論で出て来る摂動がすでに繰り込まれている。つまり結晶中の電子系も光子も、そしてそれらの相互作用も十分巨視的なスケールにおいて議論されていて、微視領域における揺動はランダムとされ、全て **average out** されているのだ。

それでは②に移ろう。量子場理論の粒子的近似理論である量子力学の枠組みで光デバイスを上手く説明することができるのであれば、あえて量子場理論を考慮する必要があるのか？実は技術の発展が量子場の理論の物性論への適用を加速化している。1.1節で話した結晶成長技術や加工技術の進展は未知の材料の成長を可能にしただけではない。量子ドットで代表される、つまり従来は不可能だとされていたナノ寸法の構造の作製が可能になったのである。量子ドットの場合にも電子に対しては定在波を議論できる[100]。しかしナノ寸法の空間においては上記のような仮想の共振器を仮定することができない。つまり既存の光の量子論をそのまま適用することはできない。もちろん既存理論の枠組み内で電子系のみを考慮し、エネルギー保存則のために吸収・放出される光子を考えることで量子ドットレーザ等の理論を展開し、有意義な結果を導くことは可能である[100]。しかしこの場合、微視領域における複雑なダイナミクスはブラックボックス的に扱っている(図 1.9)。反面、微視領域の電子系ではなく、「微視領域の光」に着目することで従来の光技術に量的・質的変革をもたらすことができると主張する研究分野が現れた。ドレスト光子 (DP: Dressed Photon)工学の台頭である[101,102]。

ドレスト光子工学では仮想的な共振器の存在を使わず、電荷を持つ微粒子が無数の周波数、偏光状態の仮想光子と自己相互作用する微細系のハミルトニアンを理論の出発点とする[102]。つまり考える系の寸法を小さくし、量子場の理論で扱う仮想光子の存在を理論に取り入れる。この考察から物質、そして独立した光子と言う二元論的な描像ではなく、物質励起のエネルギーをまとった仮想光子(ドレスト光子)と言う電子・正孔対と光子とが結合した新しい場の存在が導かれる(2.1節参照)。このDPの場は物質の表面に局在していて、近距離(微粒子の寸法程度)にしか影響を及ぼさない。しかしドレスト光子を介した近接場相互作用では従来の光の理論ではほぼ不可能とされていた遷移が可能となる。その一つは、DPの場の広がり物質の寸法程度であって、従来の光技術では常套手段であった「長波長近似」が成り立たない。よって近接場相互作用可能な距離に置かれている量子ドット対の相互作用の場合、従来の理論においては電気双極子禁制遷移となるエネルギー準位への遷移も可能となり、この特性を有効利用した量子ドットベースのロジックデバイス(AND[103, 104]、NOT[105]、エネルギー伝送路[106,107]等)がすでに実現されている。二つ目の特徴はDPの場がフォノンの場と結合することである。さらに有限系を考慮すると、DPと結合したフォノンはコヒーレント状態になる可能性が実験的にも理論的にも予測される(2.2節参照)。結果的にコヒーレントフォノンとの結合によって空間的(運動量)にも時間的(エネルギー)にも大きく変調される。この特徴を用いたエッチング法(DPPエッチング、平坦化法)[108,109]、近接場リソグラフィ[110]、間接遷移型半導体を用いた発光素子[111,112]等が実現されている。

それでは再び「②量子力学で上手く説明できるのであれば、果たして量子場の理論を適用する必要があるか？」を考えて見よう。私の答えはもちろん「Yes」である。この節の最後の部分において考えたように、より上位の理論的枠組みで考えることで、より豊かな現象を導くことができる。つまり理論的な枠組みを拡張することで、従来の光技術に質的・量的変革をもたらすことが可能になる。

1.3 本研究の目標と本論文の構成

本章の1.1節において、化合物半導体発光素子の歴史について振り返ってみた。しかし1.2節の内容と照らし合わせて考えてみると、結晶中の電子系と結晶の成長技術に焦点が置かれているのが分かる。つまり1950年代後半からの半導体光デバイスの歴史には「光」そのものに関する考察は乏しく、結晶成長と加工技術の革新の歴史と言っても過言ではない。極端的に言えば「光デバイス」であるにも関わらず、「光」は助演的な位置しか占めていなく、材料内部の電子が始状態 $|i\rangle$ から終状態 $|f\rangle$ へ遷移する際にエネルギー保存則を満たすために吸収または放出されるエネルギーの塊程度のイメージである。

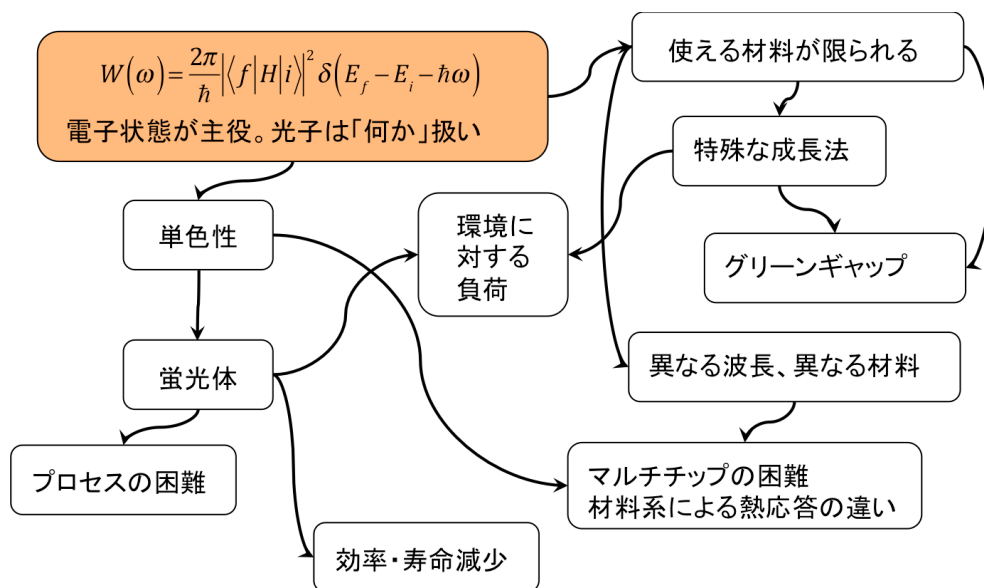


図 1.10 現在の発光素子の限界

実はこのことが1.1節の後半で述べた化合物半導体ベースの発光素子が現在持っている問題点の根本的な原因になっている(図1.10)。電子状態の遷移のみを考慮するので、使用できる材料系が限定されてしまう(直接遷移型半導体)。それらの材料系の成長のためには危険なガスと莫大なエネルギーを投入する必要がある。直接遷移による発光であり、ダイレクトギャップによる発光再結合の効率を極限まで高くするのが大きな目標であるので、効率と色の純度共に非常に高い。しかしこの単色性が仇となり、アプリケーションにおいては蛍光体などの使用が必要である。この場合、効率・寿命は大幅に犠牲にされ、さらに親環境性と言うメリットには疑問符が付く。

もちろん 1.1 節の最後に述べたようにこれらを全部踏まえても蛍光灯と白熱電球に代わる次世代光源であることには間違いはないが、さらに次の世代の光源を考えた場合どのような特徴を求めるべきか？今までの考察に基づいて考えると、毒性の低いこと、単一材料で広い範囲のスペクトルをカバーできること、プロセスにかかるコストが低いことがさらに要求されるのであろう。これらの遂げるためには、図 1.10 から分かるように現在の理論枠を超えなければならない。つまり光を単に道具として考えず、光そのものに関する研究が必要であるのだ。1.2 節で議論したドレスト光子工学はまさにそのための候補に成り得る。実際文献[111]、[112]は間接遷移型である Si、SiC を用いて発光素子を実現させた報告であるが、ドレスト光子工学が発光素子分野に新しいアプローチを提供できることを実証している。

しかしドレスト光子を基礎にした発光素子の研究の歴史は短く、まだ未解明の部分が多い。よって本研究では大目標として「**ドレスト光子フォノン (DPP)を用いた間接遷移型半導体 LEDに関する基礎研究**」を行うことにした。

まず材料としては GaP を、そして加工手法としては文献[111]、[112]と同じようにドレスト光子フォノン援用アニールを選んだ。まず GaP は室温において 2.26eV のバンドギャップを持つ。これは可視帯域の中央に当たる波長 546nm と同値であるので、可視発光素子用の材料としては魅力的な材料と言える。間接遷移型半導体であるがこれは DPP 援用アニールによって克服できる。また GaP は融液成長法 (LEC 法) によってバルク結晶の成長が可能である。Si と SiC は上記のメリットの片方しか持たない。つまり将来的に図 1.10 に示された問題点を総合的に克服できる材料は GaP であると言える。また今までは IV 族の間接遷移型半導体を用いた研究が主に進められて来たので、III-V 族の GaP を用いることで DPP 援用アニールの汎用性の確認にも繋がる。

次に本論文の目標を詳細に記述する。

① DPP 援用アニールによる発光素子作製プロセスの汎用性を調べるために GaP を用いて発光素子を作製する。第 2 章で説明する原理によると、DPP 援用アニールによって作製された発光素子の EL スペクトルは材料のバンドギャップのみで決まらず、DPP 援用アニール時のレーザ光の影響を受ける。このことを確認するために GaP のバンドギャップより高いエネルギーを持つレーザ光を使用し、バンドギャップより高いエネルギーの発光を目指す。

② ドレスト光子フォノン援用アニールに関しては未知の部分がまだ多い。よって 2 つ目の目標としては、DPP 援用アニールと言う加工法をより深く理解するために、本加工法で作製された素子の EL スペクトルの加工条件依存性を調べる。最終的には DPP 援用アニールの最適条件を探索する。

③ 文献[111]と[112]における DPP 援用アニールのメカニズムの説明には不十分な部分が多い。DPP 援用アニールを正しく記述できる理論モデルを提案する。

この 3 つの目標を達成することで、上で述べた大目標に寄与できるはずと個人的には考えている。

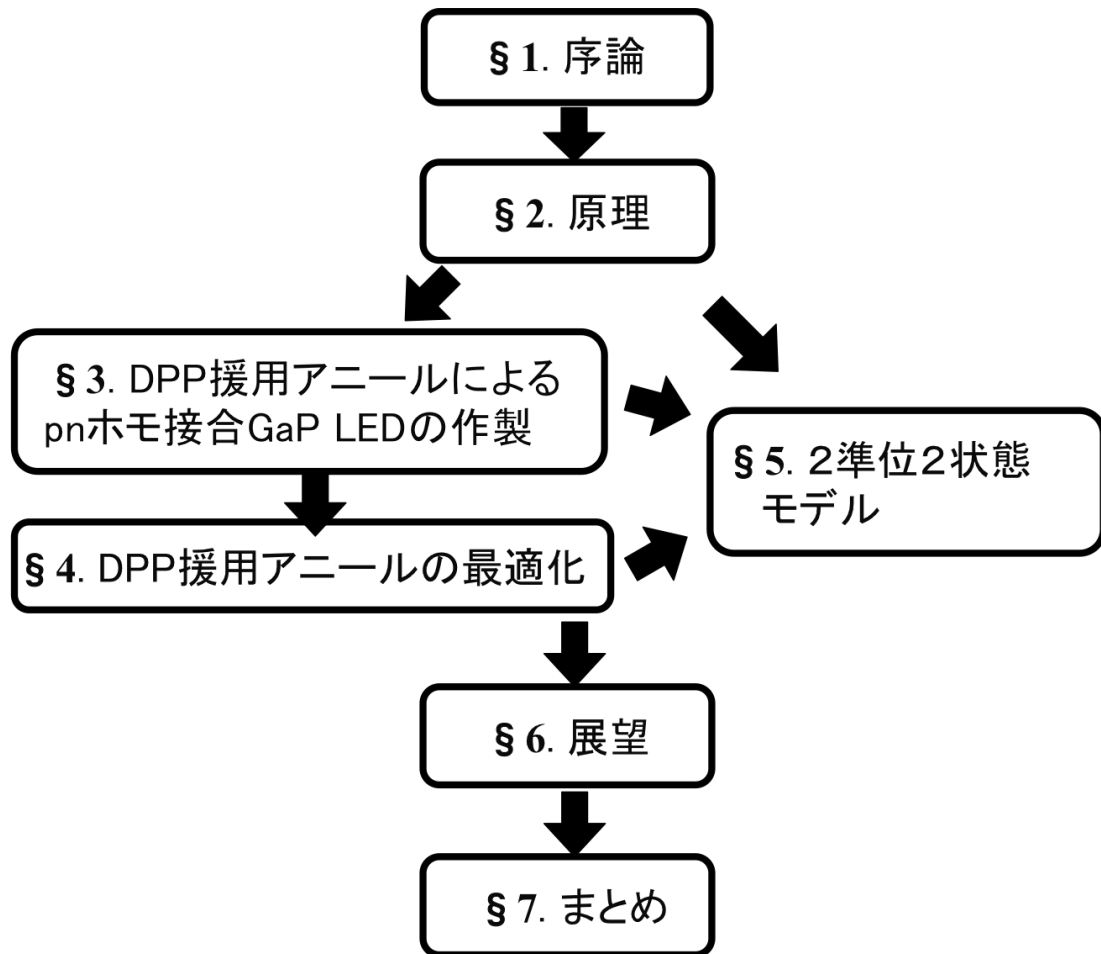


図 1.11 本論文の構成

そして本章の最後として、本論文の構成を図 1.11 に示す。

本章では化合物半導体発光素子と量子論の歴史を概観して来た。結果的に今の発光素子の理論においては電子が議論の主役であり、光子はあくまで道具として使われて来たことを納得できたと思う。同時に現在の発光素子の持っている問題点の多くが実はこのような事情に基づくものであることも説明した。そして最後の部分では現在の理論枠を超える理論としてドレスト光子工学の台頭を説明し、本研究の意義と目標について説明した。

第2章では基本となる原理をまとめる。まずナノ寸法領域において、電子・正孔対と光子は互いに独立に扱えないことを説明する。そして光子側から両者の相互作用を記述するための準粒子概念、つまりドレスト光子(DP)の概念を導く。またこのDPは格子振動と強く相互作用するが、このことからドレスト光子フォノン(DPP)という新しい準粒子概念が導かれる。このDPPを介することで材料のバンドギャップエネルギーや遷移タイプとは無関係に発光が可能となることを説明して行く。続いて実際の3次元結晶内部においてDPP準位を介した発光が生じるための条件を議論し、最後にはDPP援用アニールに関して説明する。

第3章ではまずGaPそのものの物性とメリット、そしてドレスト光子工学の側面から見た時のメリットに関して説明する。その後はイオン注入法によるGaP pnホモ接合の形成と素子化プロセスについて具体的に説明する。続いてGaP pnホモ接合ダイオードにDPP援用アニールを施した結果について説明する。ここではDPP援用アニール

ルを施すことによってバンドギャップエネルギーより高いエネルギーを持つ光子を放出するようになったことを説明する。さらに本発光現象はイオン注入時に惹起される表面アモルファス化によるものではないこと、そしてDPP援用アニール時のレーザ光照射の有無による結果を比較することでDPP援用アニールの妥当性を議論する。

第4章ではDPP援用アニール時の最適条件を探索する。まずDPP援用アニール時の注入電流値と照射レーザ光パワーによって作製されたデバイスのELスペクトルが変化することを説明し、最適条件を探索して行く。結果的に注入電流値と照射レーザ光パワーをそれぞれ電子数と光子数に換算した時、両者の比が1に近い時に最適化できることを説明、本結果の意義について述べる。

第5章では2準位2状態モデルを提案しDPP援用アニールを説明する。まずDPP援用アニール時には電子が励起準位に注入され、さらに電子状態に影響を及ぼす外場(直流電場とレーザ光)が存在することに注目することで、室温に近い温度においても不純物分布が変化し得ることを説明する。また材料中の電子が励起準位にあるか基底準位にあるかによって不純物拡散のためのポテンシャル障壁高さが変わることに着目しDPP援用アニールのメカニズムを説明する。また2準位2状態モデルを用いることで第3章と第4章の全ての実験結果が説明できることを見せることで本モデルの妥当性を立証する。

第6章では本論文の執筆中に得られた知見をまとめ、今後の展望について記した。

第7章は本論文のまとめである。

第2章 原理

2.1 ドレスト光子の導出

2.1.1 近接場を記述するハミルトニアンへの導出

電磁場を量子化して扱う最も基本的な方法は以下の式(2.1)のように、電磁場のベクトルポテンシャルを基本とするハミルトニアンから出発して光子の生成・消滅演算子を導く方法である。

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \hat{\mathbf{e}}_k q_k e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega t)} \Rightarrow \begin{aligned} \hat{a}_k &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_k}} (\omega_k q_k + ip_k) \\ \hat{a}_k^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_k}} (\omega_k q_k - ip_k) \end{aligned} \quad \dots \quad (2.1)$$

しかし、この光子の描像は微視領域における光と粒子の相互作用を記述するには十分でない。なぜなら従来の理論では空間中を伝搬する光を想定し、自由空間中の仮想の共振器の中で成り立つ定在波としてのベクトルポテンシャルを基本的な出発点としているからである[1]。この量子化プロセスの場合、1.2節で説明した粒子の近傍における自己相互作用が欠けているので、微視領域においてこの描像が正しい根拠は無い。さらに独立したナノ寸法の空間を考察の対象にした時、そもそも可視光が成り立つような仮想的な共振器を設定することはできない。1.2節でも説明したように、上記のような手法は辺の長さ L の3次元仮想共振器内で成り立つ定在波を議論し、 $L \rightarrow \infty$ にすることで自由空間を対象にした議論を展開するための常套手段であって、微小領域における光の物性を論ずるためのものではない。よってナノ寸法領域における光子と電子の相互作用を扱う理論は別の形を取るべきである。

本節の以下の議論においては文献[2]の2.1節を大幅に参考しながら作成する。

以下に述べる計算は複雑ではあるが、系を記述するハミルトニアンを求め、そこから近接場相互作用を記述するドレスト光子 (以下 DP) の生成・消滅演算子を求めて行く。基本的な考え方は以下の式(2.2)のような調和振動子のハミルトニアンから生成・消滅演算子を導くのと同一である。

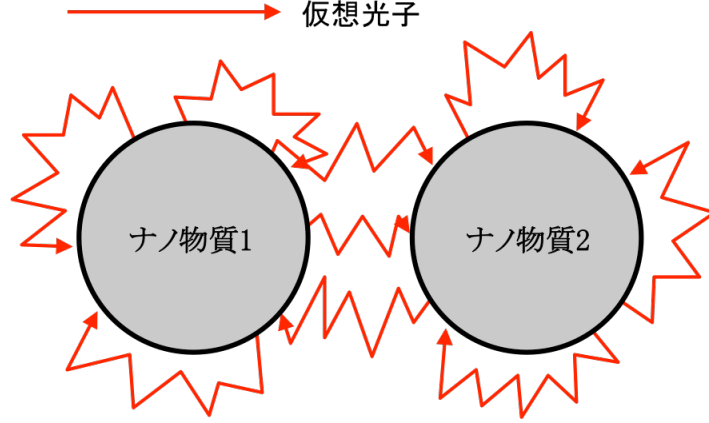


図 2.1 考慮するナノ寸法領域の系。ナノ物質が仮想光子を「雲」をまとっている。

$$H = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \Rightarrow \begin{aligned} \hat{a} &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i}{m\omega}\hat{p} \right) \\ \hat{a}^\dagger &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - \frac{i}{m\omega}\hat{p} \right) \end{aligned} \quad \dots \quad (2.2)$$

まず出発点として、二つのナノ物質が光の波長よりはずっと短い、電子のトンネル効果によるエネルギー移動はできない程度の距離に置かれている場合を想定しよう。そして 1.2 節で説明した場の揺らぎに起因する仮想光子の存在を考慮しよう。この場合ナノ物質は仮想光子の雲に囲まれ、さらにその反作用として光の場もナノ物質のエネルギーの影響を受ける (図 2.1)。よってこのような微視的な系ではナノ物質と光を互いに独立に扱えない。また仮想的な共振器を設定できないので、無数の周波数、偏光状態の光の仮想過程を考える必要があり、それに伴って電子・正孔対に関しても無数のエネルギー状態を考えなければならない。今までの考察を基に、この系を表すハミルトニアンを次の式(2.3)のように書き現わすことができる。

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + \sum_{\substack{\alpha>F \\ \beta<F}} (E_\alpha - E_\beta) \hat{b}_{\alpha\beta}^\dagger \hat{b}_{\alpha\beta} + \hat{H}_{\text{int}} \quad \dots \quad (2.3)$$

右辺の第 1 項は無数の周波数 $\omega_{\mathbf{k}}$ 、偏光状態 λ の光子を表す。第 2 項は第 1 項に伴う電子・正孔対の無数の励起状態であり、 F はフェルミ準位を、 E_α と E_β はそれぞれエネルギー準位 α 、 β におけるエネルギーを意味する。さらに $\hat{b}_{\alpha\beta} = S\hat{e}_\alpha\hat{h}_\beta$ であり、エネルギー準位 α における電子の消滅とエネルギー準位 β における正孔の消滅を意味する。 S (S^* はその複素共役) は時間反転対称性を保つための複素数である。また $\hat{b}_{\alpha\beta}^\dagger = S^*\hat{e}_\alpha^\dagger\hat{h}_\beta^\dagger$ は電子・正孔の生成を意味する。最後に第 3 項は光子と電子・正孔対の相互作用を表す。ここに現れる生成・消滅演算子は以下の交換関係を満たす。

$$\begin{aligned} [\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger] &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\lambda\lambda'} \\ [\hat{b}_{\alpha\beta}, \hat{b}_{\alpha'\beta'}^\dagger] &= \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\beta\beta'} \end{aligned} \quad \dots \quad (2.4)$$

まず式(2.3)中の相互作用を表す項、つまり \hat{H}_{int} について考えよう。この項は、

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \mathbf{p}(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{D}}^\dagger(\mathbf{r}) dv \quad \dots \quad (2.5)$$

のように表せる。ここで \mathbf{p} は電気双極子モーメント、 $\hat{\psi}$ と $\hat{\psi}^\dagger$ は電子・正孔対の場の消滅・生成を表す。つまり、電子と正孔の状態関数 $\varphi_{e\alpha}(\mathbf{r})$ と $\varphi_{h\beta}(\mathbf{r})$ を用いて

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha>F} \varphi_{e\alpha}(\mathbf{r}) \hat{e}_\alpha + \sum_{\beta<F} \varphi_{h\beta}(\mathbf{r}) \hat{h}_\beta \quad \dots \quad (2.6)$$

のように書ける。そして $\hat{\mathbf{D}}^\dagger(\mathbf{r})$ は入射光子の電気変位ベクトルの演算子の波数ベクトル \mathbf{k} に垂直な成分であり、

$$\hat{\mathbf{D}}^\dagger(\mathbf{r}) = i \sum_i \sum_{\lambda=1}^2 N_{\mathbf{k}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{k}) \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right\} \quad \dots \quad (2.7)$$

のように表せる。ここで $N_{\mathbf{k}}$ は比例係数、 $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{k})$ は偏光方向に沿った単位ベクトルである。上記の(2.6)と(2.7)を(2.5)に代入し、相互作用ハミルトニアンを書き下すと、

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{int}} = & -i \sum_{\mathbf{k}\lambda} N_{\mathbf{k}} \sum_{\substack{\alpha>F \\ \beta<F}} \left\{ \int \varphi_{h\beta}^* \varphi_{e\alpha} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{k})) \hat{b}_{\alpha\beta} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} dv + \int \varphi_{e\alpha}^* \varphi_{h\beta} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{k})) \hat{b}_{\alpha\beta}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} dv \right. \\ & \left. - \int \varphi_{h\beta}^* \varphi_{e\alpha} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{k})) \hat{b}_{\alpha\beta} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger dv - \int \varphi_{e\alpha}^* \varphi_{h\beta} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{k})) \hat{b}_{\alpha\beta}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger dv \right\} \quad \dots \quad (2.8) \end{aligned}$$

となる。ここで電気双極子モーメントの空間分布のフーリエ変換を

$$\begin{cases} \rho_{\beta\alpha\lambda}(\mathbf{k}) = \int \varphi_{h\beta}^*(\mathbf{r}) \varphi_{e\alpha}(\mathbf{r}) (\mathbf{p}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{k})) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} dv \\ \rho_{\beta\alpha\lambda}^*(\mathbf{k}) = \int \varphi_{e\alpha}^*(\mathbf{r}) \varphi_{h\beta}(\mathbf{r}) (\mathbf{p}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{k})) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} dv \\ \rho_{\alpha\beta\lambda}(\mathbf{k}) = \int \varphi_{e\alpha}^*(\mathbf{r}) \varphi_{h\beta}(\mathbf{r}) (\mathbf{p}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{k})) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} dv \\ \rho_{\alpha\beta\lambda}^*(\mathbf{k}) = \int \varphi_{h\beta}^*(\mathbf{r}) \varphi_{e\alpha}(\mathbf{r}) (\mathbf{p}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{k})) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} dv \end{cases} \quad \dots \quad (2.9)$$

を用いてまとめ、さらに

$$\begin{cases} \hat{\gamma}_{\alpha\beta\lambda}(\mathbf{k}) = \rho_{\alpha\beta\lambda}^*(\mathbf{k}) \hat{b}_{\alpha\beta} + \rho_{\beta\alpha\lambda}^*(\mathbf{k}) \hat{b}_{\alpha\beta}^\dagger \\ \hat{\gamma}_{\alpha\beta\lambda}^\dagger(\mathbf{k}) = \rho_{\alpha\beta\lambda}(\mathbf{k}) \hat{b}_{\alpha\beta}^\dagger + \rho_{\beta\alpha\lambda}(\mathbf{k}) \hat{b}_{\alpha\beta} \end{cases} \quad \dots \quad (2.10)$$

を用いて式を整理すると、式(2.5)は

$$\hat{H}_{\text{int}} = -i \sum_{\mathbf{k}\lambda} N_{\mathbf{k}} \sum_{\substack{\alpha>F \\ \beta<F}} \left(\hat{\gamma}_{\alpha\beta\lambda}^\dagger(\mathbf{k}) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} - \hat{\gamma}_{\alpha\beta\lambda}(\mathbf{k}) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \right) \quad \dots \quad (2.11)$$

で表され、全ハミルトニアンは以下のようになる。

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + \sum_{\substack{\alpha>F \\ \beta<F}} (E_\alpha - E_\beta) \hat{b}_{\alpha\beta}^\dagger \hat{b}_{\alpha\beta} - i \sum_{\mathbf{k}\lambda} N_{\mathbf{k}} \sum_{\substack{\alpha>F \\ \beta<F}} \left(\hat{\gamma}_{\alpha\beta\lambda}^\dagger(\mathbf{k}) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} - \hat{\gamma}_{\alpha\beta\lambda}(\mathbf{k}) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \right) \quad \dots \quad (2.12)$$

2.1.2 ハミルトニアンの対角化とドレスト光子の導出

式(2.12)のままだと複雑であり、その意味する所の考察が困難である。よって式(2.12)をさらに見易く工夫する必要がある。そのために用いるのは対角化の手法である。図2.2に示すように二つの振動子を考えよう。ここで Ω は振動子の角振動数、そして $\hbar\omega$ は振動子同士の相互作用を表す。図2.2(b)と式(2.13)で示すように、互いに相互作用する振動子の場合も対角化して考えることで、二つのモードの間にエネルギーの差が生じ、独立した二つの振動子として扱うことができる。

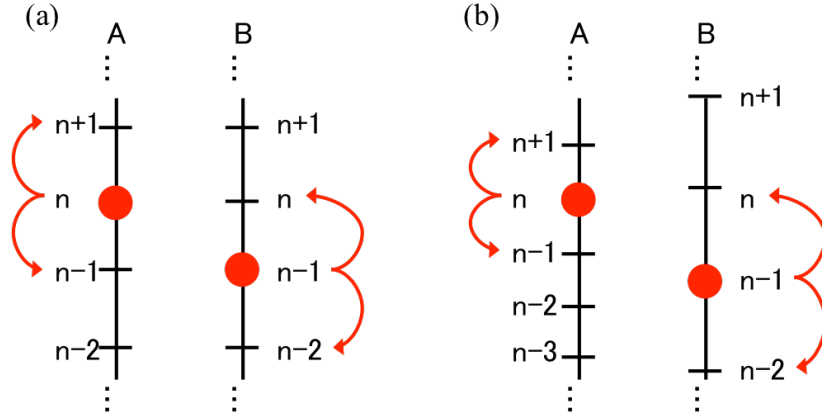


図 2.2 二つの振動子 A と B。(a)互いに独立な場合: $\hbar\Omega$ でエネルギーが増減する。(b) $\hbar\omega$ で相互作用する場合: $\hbar(\Omega \pm \omega)$ でエネルギーの増減する独立な二つの振動子として扱える。

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hbar\Omega(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{b}^\dagger\hat{b}) - \hbar\omega(\hat{a}^\dagger\hat{b} + \hat{b}^\dagger\hat{a}) \Rightarrow \hat{H}' = \hbar(\Omega - \omega)\hat{A}^\dagger\hat{A} + \hbar(\Omega + \omega)\hat{B}^\dagger\hat{B} \\ &\begin{pmatrix} \Omega & -\omega \\ -\omega & \Omega \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{diagonalization}} \begin{pmatrix} \Omega - \omega & 0 \\ 0 & \Omega + \omega \end{pmatrix} \quad \dots \quad (2.13) \\ \hat{A} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{b}), \quad \hat{B} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a} - \hat{b}) \end{aligned}$$

このような操作をナノ寸法領域におけるハミルトニアンへ拡張する。つまり式(2.12)を対角化させることで、図 2.1 のような系の相互作用を媒介する準粒子概念を導く。式(2.12)を対角化させるために以下のユニタリ変換演算子を考えよう。

$$\hat{U} = e^{\hat{S}} \quad \dots \quad (2.14)$$

ただし、ここで \hat{S} は反エルミート演算子 ($\hat{S} = -\hat{S}^\dagger$)

$$\hat{S} = -i \sum_{\mathbf{k}\lambda} N_{\mathbf{k}} \sum_{\substack{\alpha > \beta \\ \beta < \alpha}} (\hat{\gamma}_{\alpha\beta\lambda}^\dagger(\mathbf{k}) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + \hat{\gamma}_{\alpha\beta\lambda}(\mathbf{k}) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger) \quad \dots \quad (2.15)$$

である。ユニタリ演算子(2.14)を式(2.12)に作用させた結果得られる新しいハミルトニアンを \tilde{H} と書くと、

$$\tilde{H} = \hat{U}^{-1} \hat{H} \hat{U} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sum_{\substack{\alpha > \beta \\ \beta < \alpha}} \left[\hbar\omega'_{\mathbf{k}} \tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda} + (E'_\alpha - E'_\beta) \tilde{b}_{\alpha\beta}^\dagger \tilde{b}_{\alpha\beta} \right] \quad \dots \quad (2.16)$$

のように簡単化される。新しい生成・消滅演算子 $\tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda}$, $\tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$, $\tilde{b}_{\mathbf{k}\lambda}$, $\tilde{b}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$ の説明は少し後回しにして、この式(2.16)の意味を簡単に説明する。もともと $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ のエネルギーを持った光子と $(E'_\alpha - E'_\beta)$ のエネルギーを持った電子・正孔対、そしてそれらの相互作用を考えハミルトニアンを記述した(式(2.3)と式(2.12))。そしてこのハミルトニアンを対角化させて得られたのが式(2.16)である。つまり図 2.2 と式(2.13)で説明したように、お互い相互作用し合う系のハミルトニアンを対角化させることで、変調された新しい基準振動を持ち、互いに独立な系に変換できるのである。二つの振動子が結合することで得られる新しい基準振動はそれぞれ(2.16)式中の $\omega'_{\mathbf{k}}$ と $\frac{(E'_\alpha - E'_\beta)}{\hbar}$ であって、 $\tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$ と

$\tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda}$ は新しい基準振動 ω'_k を持つ量子 (電子・正孔対のエネルギーにより変調された光子) の生成・消滅演算子、 $\tilde{b}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$ と $\tilde{b}_{\mathbf{k}\lambda}$ は新しい基準振動 $\frac{(E'_\alpha - E'_\beta)}{h}$ を持つ量子 (光子のエネルギーにより変調された電子・正孔対) の生成・消滅演算子である。演算子に関して補足すると、電子・正孔対の影響を受けた光子であることを意味するため「 \wedge 」を「 \sim 」に変えただけで、文字はそのまま a を使用した。もちろん電子・正孔対に対しても同様のことが言える。

次に新しく得られた4つの演算子 $\tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda}$, $\tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$, $\tilde{b}_{\mathbf{k}\lambda}$, $\tilde{b}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$ を具体的に書き下す。まず生成消滅演算子 $\tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$ と $\tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda}$ は

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda} = \hat{U}^{-1} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} \hat{U} = \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + [\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{S}] + \frac{1}{2!} [[\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{S}], \hat{S}] + \dots \\ \tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger = \hat{U}^{-1} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \hat{U} = \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger + [\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger, \hat{S}] + \frac{1}{2!} [[\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger, \hat{S}], \hat{S}] + \dots \end{array} \right. \quad \dots \quad (2.17)$$

より求めることができる。式(2.4)の交換関係を用いて式を展開し、 \hat{S} の最低次の項のみ残すと、

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda} = \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} - iN_{\mathbf{k}} \sum_{\substack{\alpha > F \\ \beta < F}} (\rho_{\alpha\beta\lambda}^*(\mathbf{k}) \hat{b}_{\alpha\beta} + \rho_{\beta\alpha\lambda}(\mathbf{k}) \hat{b}_{\alpha\beta}^\dagger) \\ \tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger = \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger + iN_{\mathbf{k}} \sum_{\substack{\alpha > F \\ \beta < F}} (\rho_{\alpha\beta\lambda}(\mathbf{k}) \hat{b}_{\alpha\beta}^\dagger + \rho_{\beta\alpha\lambda}(\mathbf{k}) \hat{b}_{\alpha\beta}) \end{array} \right. \quad \dots \quad (2.18)$$

と求まる。 $\tilde{b}_{\mathbf{k}\lambda}$ と $\tilde{b}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$ に対しても同様の計算を行うことで、

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{b}_{\alpha\beta} = \hat{U}^{-1} \hat{b}_{\alpha\beta} \hat{U} = \hat{b}_{\alpha\beta} - i \sum_{\mathbf{k}\lambda} (\rho_{\alpha\beta\lambda}(\mathbf{k}) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + \rho_{\beta\alpha\lambda}^*(\mathbf{k}) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger) \\ \tilde{b}_{\alpha\beta}^\dagger = \hat{U}^{-1} \hat{b}_{\alpha\beta}^\dagger \hat{U} = \hat{b}_{\alpha\beta}^\dagger - i \sum_{\mathbf{k}\lambda} (\rho_{\beta\alpha\lambda}(\mathbf{k}) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + \rho_{\alpha\beta\lambda}^*(\mathbf{k}) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger) \end{array} \right. \quad \dots \quad (2.19)$$

のように求めることができる。しかし最初の仮定において、2つのナノ物質は光の波長よりはずっと短い、トンネル効果が起こらない程度の距離に離れているとしたので (図 2.1)、今考えているナノ粒子間の相互作用は式(2.19)を除き、式(2.18)の生成・消滅演算子を用いて議論されるべきである。そして、全ての \mathbf{k} と λ に関して式(2.18)中の演算子の和を取った

$$\left. \begin{array}{l} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left[\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger + iN_{\mathbf{k}} \sum_{\substack{\alpha > F \\ \beta < F}} (\rho_{\alpha\beta\lambda}(\mathbf{k}) \hat{b}_{\alpha\beta}^\dagger + \rho_{\beta\alpha\lambda}(\mathbf{k}) \hat{b}_{\alpha\beta}) \right] \\ \sum_{\mathbf{k}\lambda} \tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left[\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} - iN_{\mathbf{k}} \sum_{\substack{\alpha > F \\ \beta < F}} (\rho_{\alpha\beta\lambda}^*(\mathbf{k}) \hat{b}_{\alpha\beta} + \rho_{\beta\alpha\lambda}(\mathbf{k}) \hat{b}_{\alpha\beta}^\dagger) \right] \end{array} \right\} \quad \dots \quad (2.20)$$

の形の生成・消滅演算子で表される準粒子がドレスト光子 (以下 DP) である。この生成・消滅演算子の内部を見ると、光子の生成・消滅演算子 ($\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$ と $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$) に電子・正孔対の生成・消滅演算子 ($\hat{b}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$ と $\hat{b}_{\mathbf{k}\lambda}$) に比例する項が付随している形を取っている。つまりこの DP の演算子で表される場合は、独立な光子ではなく、電子・正孔対のエネ

ルギーをまとった光子であると考えることができる。この DP の演算子を用いることで、まず第1のナノ粒子に存在した DP が消滅し、第2のナノ粒子に DP が生成されるというエネルギー移動で近接場相互作用を記述することができる。また DP の場の広がりには $\rho_{\alpha\beta\lambda}(\mathbf{k})$ と $\rho_{\beta\alpha\lambda}(\mathbf{k})$ に含まれる $\varphi_{\alpha\lambda}^*(\mathbf{r})\varphi_{\beta\lambda}(\mathbf{r})$ 、 $\varphi_{\beta\lambda}^*(\mathbf{r})\varphi_{\alpha\lambda}(\mathbf{r})$ により与えられるが、これらは電子・正孔の状態関数であるので、物質外への染み出しは短く、よって DP の場による相互作用は近距離にしか影響を及ぼさない。

実際には DP の場による相互作用、つまり近接場光相互作用のポテンシャルは湯川関数で与えられる[2]。

$$\text{Yukawa Potential } V_{\text{eff}} = \frac{e^{-\frac{r}{a}}}{r} \quad \dots \quad (2.21)$$

ここで a は相互作用長でナノ粒子の寸法程度であり、 r はナノ粒子間の距離である。このことから DP の場の空間的広がり、つまり DP を介した相互作用の範囲はナノ粒子の寸法程度であることが分かる。

2.2 DP の場とフォノン場の相互作用

前節ではナノ領域における光子とナノ粒子 (厳密にはナノ粒子中の電子・正孔対) の相互作用を考えることで、物質表面に局在する光、つまり DP という準粒子の概念と DP の生成・消滅演算子を導いた。さらに DP を介した相互作用の範囲はナノ粒子の寸法程度であることも説明した。

しかし前節では二つのナノ粒子のみを考慮した。実際の系に比べるとあまりにも単純化し過ぎたモデルである。例えば半導体結晶の場合だと 1cm^3 あたり 10^{23} 程度の原子で構成され、さらに原子は一つの場所に固定されておらず、絶えず振動する。よって実際の系を考える際にはフォノンとの相互作用をも考慮する必要がある。そしてフォノンとの相互作用の結果、近接場特有の量子効果が生じることを本節において説明して行く。

因みに本節を書くに当たっては、文献[2-4]を大幅に参考した。

2.2.1 DP-フォノン相互作用の定式化 - ドレスト光子フォノンの導出

まず DP の場とフォノンの場の相互作用を定式化しよう。高次元の系の場合は計算が複雑になるので、図 2.3 のような 1次元の有限系を考え、そこから得られた知見を用いることにする。出発点としては 2.1 節と同じように、図 2.3 の系を記述するハミルトニアンを選ぶ。

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hbar\omega \tilde{a}_i^\dagger \tilde{a}_i + \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{k}{2} (\hat{\mathbf{x}}_{i+1} - \hat{\mathbf{x}}_i)^2 + \sum_{i=1, N} \frac{k}{2} \hat{\mathbf{x}}_i^2 \right\} + \sum_{i=1}^N \hbar\chi \tilde{a}_i^\dagger \tilde{a}_i \hat{\mathbf{x}}_i + \sum_{i=1}^{N-1} \hbar J (\tilde{a}_i^\dagger \tilde{a}_{i+1} + \tilde{a}_{i+1}^\dagger \tilde{a}_i) \quad \dots \quad (2.22)$$

ここで \tilde{a}^\dagger は図 2.3 のサイト i に停留する DP の生成演算子 $\sum_{\mathbf{k}\lambda} \tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$ を意味し、 \tilde{a} はサイト i における消滅演算子である。 $\hat{\mathbf{x}}_i$ と $\hat{\mathbf{p}}_i$ は格子点の変位と運動量演算子であり、 m_i は格子点の質量、 k は格子点を結ぶバネのバネ定数である。さらに第 3 項に現れる

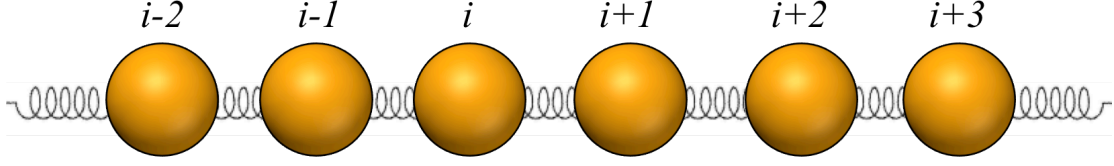


図 2.3 1次元のバネ-マスモデル (数字はサイト番号)

$\hbar\chi$ は DP とフォノンの相互作用を意味する項であり、第 4 項の $\hbar J$ は DP による任意のサイトから隣のサイトへのエネルギー移動を意味する (χ : 結合定数、 J : 跳躍定数)。ただし、今は J のサイト依存性、 χ のサイトとモード依存性は無視する (さらに精度の高い議論のためにはこのような定数の依存性などが将来議論されるべきであろう)。

これにフォノン場の量子化を適用し、モード番号 p 、固有角周波数 Ω_p 、そしてモード番号 p のフォノンの生成・消滅演算子 \hat{c}_p^\dagger 、 \hat{c}_p を使い表せば、

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hbar\omega \tilde{a}_i^\dagger \tilde{a}_i + \sum_{p=1}^N \hbar\Omega_p \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_p + \sum_{i=1}^N \sum_{p=1}^N \hbar\chi_{ip} \tilde{a}_i^\dagger \tilde{a}_i (\hat{c}_p^\dagger + \hat{c}_p) + \sum_{i=1}^{N-1} \hbar J (\tilde{a}_i^\dagger \tilde{a}_{i+1} + \tilde{a}_{i+1}^\dagger \tilde{a}_i) \quad \cdots \quad (2.23)$$

となる。この式の第 3 項はサイト i の DP とモード番号 p のフォノンの相互作用を表し、 χ_{ip} はその結合定数である。ここに現れる生成・消滅演算子は以下の交換関係を満たす。

$$\begin{aligned} [\tilde{a}_i, \tilde{a}_j^\dagger] &= \delta_{ij} \\ [\tilde{a}_i, \hat{c}_p] &= [\tilde{a}_i^\dagger, \hat{c}_p^\dagger] = [\tilde{a}_i^\dagger, \hat{c}_p] = [\tilde{a}_i, \hat{c}_p^\dagger] = 0 \\ [\tilde{a}_i, \tilde{a}_j] &= [\tilde{a}_i^\dagger, \tilde{a}_j^\dagger] = [\hat{c}_p, \hat{c}_q] = [\hat{c}_p^\dagger, \hat{c}_q^\dagger] = 0 \end{aligned} \quad \cdots \quad (2.24)$$

式(2.23)にはフォノンと DP の相互作用が含まれている第 3 項に 3 次の項が含まれていて、このままではその意味する所を把握するのは容易ではない。よって 2.1 節と同様に対角化を試みるが、ここでは部分的に対角化させる。そのために次のような反エルミート演算子 \hat{S} を導入し、対角化のためのユニタリ演算子 \hat{U} を定義する。

$$\begin{aligned} \hat{S} &= \sum_{i=1}^N \sum_{p=1}^N \frac{\chi_{ip}}{\Omega_p} \tilde{a}_i^\dagger \tilde{a}_i (\hat{c}_p^\dagger - \hat{c}_p) \\ \hat{U} &= e^{\hat{S}} \end{aligned} \quad \cdots \quad (2.25)$$

既存の DP とフォノンの生成・消滅演算子に式(2.25)のユニタリ演算子 \hat{U} を作用させることで、DP とフォノンの相互作用を反映した新しい場を定義する生成・消滅演算子を次の式(2.26)と(2.27)のように導くことができる。

2.1 節と同じく、対角化の結果として現れる式(2.26)はフォノンのエネルギーをまとった DP、式(2.27)は DP のエネルギーをまとったフォノンを意味する。

$$\begin{cases} \hat{\alpha}_i^\dagger = \hat{U}^\dagger \tilde{a}_i^\dagger \hat{U} = \tilde{a}_i^\dagger \exp \left\{ -\sum_{p=1}^N \frac{\chi_{ip}}{\Omega_p} (\hat{c}_p^\dagger - \hat{c}_p) \right\} \\ \hat{\alpha}_i = \hat{U} \tilde{a}_i \hat{U} = \tilde{a}_i \exp \left\{ \sum_{p=1}^N \frac{\chi_{ip}}{\Omega_p} (\hat{c}_p^\dagger - \hat{c}_p) \right\} \end{cases} \quad \cdots \quad (2.26)$$

$$\begin{cases} \hat{\beta}_p^\dagger = \hat{U}^\dagger \hat{c}_p^\dagger \hat{U} = \hat{c}_p^\dagger + \sum_{i=1}^N \frac{\chi_{ip}}{\Omega_p} \tilde{a}_i^\dagger \tilde{a}_i \\ \hat{\beta}_p = \hat{U} \hat{c}_p \hat{U} = \hat{c}_p + \sum_{i=1}^N \frac{\chi_{ip}}{\Omega_p} \tilde{a}_i^\dagger \tilde{a}_i \end{cases} \quad \cdots \quad (2.27)$$

これらの演算子の意味をさらに具体的に探るために新しく定義された生成演算子を真空状態 $|0\rangle$ に作用させて見る。

$$\hat{\alpha}_i^\dagger |0\rangle = \tilde{a}_i^\dagger \exp \left\{ -\sum_{p=1}^N \frac{\chi_{ip}}{\Omega_p} (\hat{c}_p^\dagger - \hat{c}_p) \right\} |0\rangle = \tilde{a}_i^\dagger \prod_{p=1}^N \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{\chi_{ip}}{\Omega_p} \right)^2 \right\} \exp \left(-\frac{\chi_{ip}}{\Omega_p} \hat{c}_p^\dagger \right) |0\rangle \quad \cdots \quad (2.28)$$

$$\hat{\beta}_p^\dagger |0\rangle = \hat{c}_p^\dagger |0\rangle \quad \cdots \quad (2.29)$$

まず式(2.28)から分かるように $\hat{\alpha}_i^\dagger |0\rangle$ の表す状態は、マルチモードでコヒーレントなフォノンをもった DP がサイト i に生成された状態を意味する。反面、DP のエネルギーをまとったフォノンの生成を表す $\hat{\beta}_p^\dagger$ の場合、式(2.29)から分かるように変換後もフォノンの生成を表す。

式(2.26)、(2.27)の新しい演算子を使えば式(2.23)のハミルトニアンは、

$$\hat{J}_i = J \exp \left\{ \sum_{p=1}^N \frac{(\chi_{ip} - \chi_{i+1p})}{\Omega_p} (\hat{\beta}_p^\dagger - \hat{\beta}_p) \right\} \quad \cdots \quad (2.30)$$

を用いて、

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hbar \omega \hat{\alpha}_i^\dagger \hat{\alpha}_i + \sum_{p=1}^N \hbar \Omega_p \hat{\beta}_p^\dagger \hat{\beta}_p - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{p=1}^N \frac{\hbar \chi_{ip} \chi_{jp}}{\Omega_p} \hat{\alpha}_i^\dagger \hat{\alpha}_i \hat{\alpha}_j^\dagger \hat{\alpha}_j + \sum_{i=1}^{N-1} \hbar (\hat{J}_i \hat{\alpha}_i^\dagger \hat{\alpha}_{i+1} + \hat{J}_i^\dagger \hat{\alpha}_{i+1}^\dagger \hat{\alpha}_i) \quad \cdots \quad (2.31)$$

のように書き直される。式(2.31)のハミルトニアンで第3項の演算子は数演算子を用いることで、 $\hat{N}_i \hat{N}_j = \hat{\alpha}_i^\dagger \hat{\alpha}_i \hat{\alpha}_j^\dagger \hat{\alpha}_j$ と表現できる。よって見かけ上は高次の項を含んでいるように見えるが、準粒子の生成・消滅を含む相互作用を表している訳ではない。しかし第4項は明らかに対角化されていない。だが、この項における相互作用はサイト依存性を持つ跳躍演算子 \hat{J}_i を通じて間接的に起こる。よってこの項を無視すればハミルトニアンは対角化されており、 $\hat{\alpha}_i^\dagger$ と $\hat{\alpha}_i$ で生成消滅する場と、 $\hat{\beta}_p^\dagger$ と $\hat{\beta}_p$ で生成消滅する場との間には直接的な相互作用がなく独立であると言える。またこの場

合、内部の DP について理論を展開する際には、マルチモードコヒーレントフォノンのエネルギーをまとった DP (式(2.28)参照)の生成消滅演算子 $\hat{\alpha}_i^\dagger$ と $\hat{\alpha}_i$ にのみ注目すれば良いのが分かる。この $\hat{\alpha}_i^\dagger$ と $\hat{\alpha}_i$ で生成・消滅される準粒子を「ドレスト光子フォノン (Dressed Photon Phonon)」(以下、DPP)と呼ぶ。

2.2.2 DP の停留

DP がフォノンと相互作用しない場合には DP は顕著なサイト依存性を示さない。しかしフォノンとの相互作用が存在するため、DP の空間的振る舞いはフォノンの空間的振る舞いに強く影響される。このことは対象の系の内部に不純物が含まれている場合にさらに顕著になる。このことを考察して行くために、母体原子より軽い不純物を内部に含む 1 次元系の振動を想定しよう。具体的な計算は数値計算ソフトで行った。

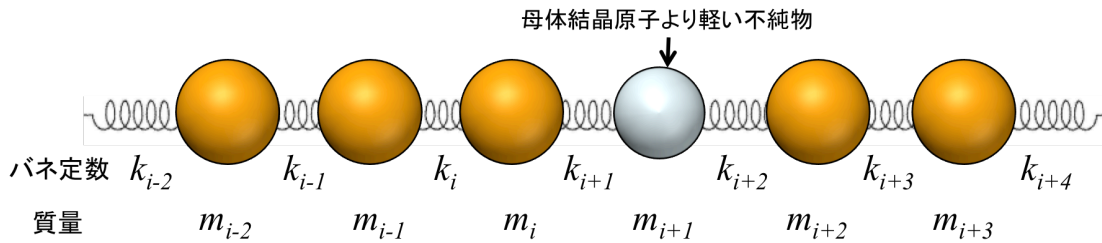


図 2.4 内部に不純物を含む 1 次元のバネ-マスモデル

まず内部に軽い不純物を含み、 N 個の格子点で構成されている 1 次元モデルを考える (図 2.4)。バネマス系の振動は以下の式 (2.32) のような連立方程式で表される。

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} x_i = -k_{i+1}(x_i - x_{i+1}) - k_i(x_i - x_{i-1}) \Rightarrow \boxed{M \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{x} = -\Gamma \mathbf{x}}$$

$$\text{ただし } M = \begin{pmatrix} m_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & m_2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & m_N \end{pmatrix}, \quad \Gamma = \begin{pmatrix} k_1+k_2 & -k_2 & & 0 \\ -k_2 & k_2+k_3 & \ddots & \\ & \ddots & \ddots & -k_N \\ 0 & & -k_N & k_N+k_{N+1} \end{pmatrix} \quad \cdots \quad (2.32)$$

この式を用いて基準振動モードを計算するには次の式 (2.33) のように変形すれば良い。

$$M \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{x} = -\Gamma \mathbf{x} \Rightarrow \omega^2 M \mathbf{x} = \Gamma \mathbf{x} \Rightarrow \boxed{\omega^2 \mathbf{x} = M^{-1} \Gamma \mathbf{x}} \quad \cdots \quad (2.33)$$

つまり行列 $M^{-1}\Gamma$ の固有値問題を解けば、基準振動のエネルギー (角周波数 ω) と空間分布 (固有ベクトル) が求まる。

ここで格子点数 $N=30$ で、不純物は 5、9、18、25、26、27 番目のサイトを占めていて質量は母体原子の 0.5 倍だと仮定する。また全てのバネ定数 k_i ($i=1, \dots, 31$) が

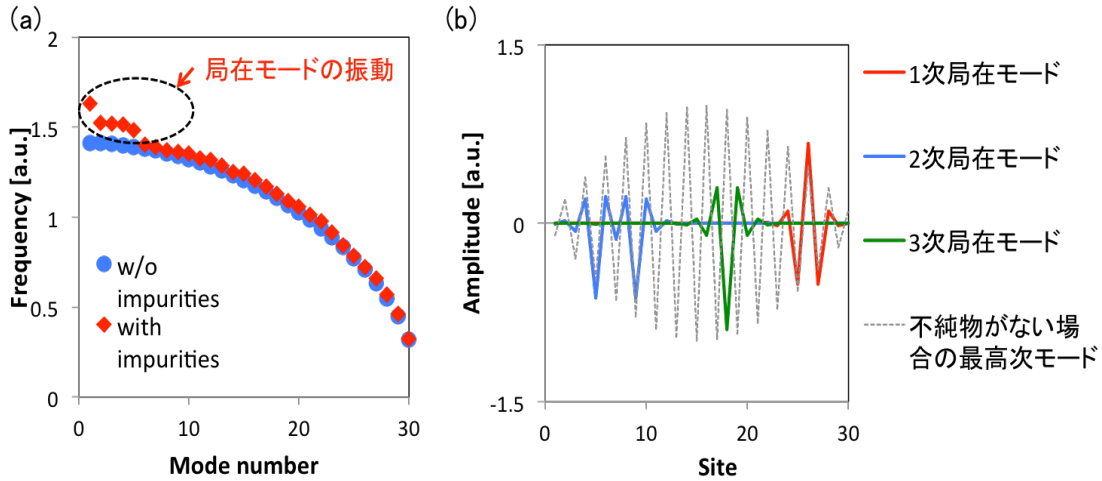


図 2.5 フォノンモードと空間分布。(a)不純物がある場合と無い場合の固有周波数 ω_i ($i=1, \dots, 30$) (格子点数: 30、不純物の位置: 5、9、18、25、26、27 番サイト)。(b)不純物がある場合の $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ に対応するフォノンモードの空間分布と不純物が無い場合の最高次フォノンモードに対応する空間分布。

定だとして。一般的に全ての格子点の質量が等しければ、それぞれの固有モードに対応する格子振動の波形は系全体に広がった形を取る (図 2.5(b)の黒点線)。しかし周りより軽い不純物を含む場合、図 2.5(b)に示す計算結果のように局在モードと呼ばれる振動モードが存在する [5,6]。さらにこの局在モードは軽い不純物が隣接しているとさらに顕著になることが見て分かる。局在モードが持つ特徴はこれだけではない。図 2.5 (a)に示す計算結果から明らかなように、不純物の無い場合と比べてエネルギーの高い振動モードが存在する。図 2.5 (a)は ω_i ($i=1, \dots, 30$) を大きさの順に並べたものである (横軸に意味は無い)。数学的に言えば、この上から 3 つの高エネルギー (固有値) に対応する固有状態が図 2.5(b)に示す局在振動モードである。整理すると、有限系の内部に周りより軽い不純物が存在する場合にはエネルギーの高い振動モードが現れ、さらにその固有状態を求めて見ると不純物周りに局在する振動が得られる。

さらに文献[4]によると、上記のような有限系に光が入射されると DP とフォノンの相互作用によりフォノンが励起されるが、モード p のフォノンがある時刻 t において励起される確率 $P(t)$ は次の式(2.34)で与えられる (ただし、 $t=0$ においてフォノン場は真空であると仮定)。

$$P(t) = 1 - \exp \left\{ 2 \left(\frac{\chi_{ip}}{\Omega_p} \right)^2 \left[\cos(\Omega_p t) - 1 \right] \right\} \quad \dots \quad (2.34)$$

すでに図 2.5 の結果で説明したように、局在モードに対応する振動のエネルギーが非局在モードのエネルギーより高い。つまりこの系に光が入射された場合、まず局在モードのフォノンが励起され、その後に非局在モードのフォノンが遅れて励起される。もし熱による励起の場合だと、フォノンのエネルギー分布はボルツマン分布

に従うはずであるので、局在モードのフォノンエネルギーが高いためほとんど励起されないはずである。しかし格子点周りの DP を考え、さらに DP とフォノンの相互作用を考慮する理論枠においては局在モードフォノンの励起が可能となる。

今までの議論で、内部に軽い不純物を含む1次元系の場合、①空間的に局在した振動モードが存在する、②局在モードのエネルギーは非局在モードのエネルギーより高い、③DP との相互作用によって振動が励振される時に局在モードが先に現れる、と言う3つの特徴を持つことを見てきた。そこで局在モードと DP との相互作用を考える。これは非局在モードの振動の場合、格子全体に広がっているの、空間的に局在している DP との相互作用はやはり局在モードの方が起きやすいことを反映するためである。また時間スケールで考えた時に、式(2.34)からも分かるように、DP と局在モードフォノンとの相互作用を考えることはフォノンが励振された直後の初期の時間領域における系を考えることに相当する。今までの議論を以下の不確定性原理(式(2.35))と合わせて考えることで DP によって励起され、DPP を形成するフォノンがコヒーレントなマルチモードフォノンであることが定性的に理解できる。

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.35a)$$

...

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.35b)$$

- 空間的に局在された振動 → 波数の不確定性が増える → マルチモード性
- コヒーレント状態とは準粒子が凝集した状態であるが、ハミルトニアン固有値ではないので、エネルギーは常に揺らぐ
時間的に極めて初期領域 → エネルギーの不確定性が増える → コヒーレント性 を強く暗示

文献[4]には上記のような DP と局在モードのフォノンの相互作用を考えることで、図 2.4 の各サイトにおいて DP を観測する確率の計算結果が示されている。具体的に、彼らは式(2.31)のハミルトニアンの第4項中の跳躍定数 J と結合定数 χ の比の変化によって停留の様子がどのように変化するのかを計算した [4]。まず図 2.6 の(a)は結合定数 χ を 0、跳躍定数 J を $\hbar J = 1\text{eV}$ にした時の結果である。そして図 2.6 (b)は結合定数と跳躍定数の間に

$$J \sim \frac{\hbar}{k} \cdot \left(\frac{\chi}{N} \right)^2 \quad \dots \quad (2.36)$$

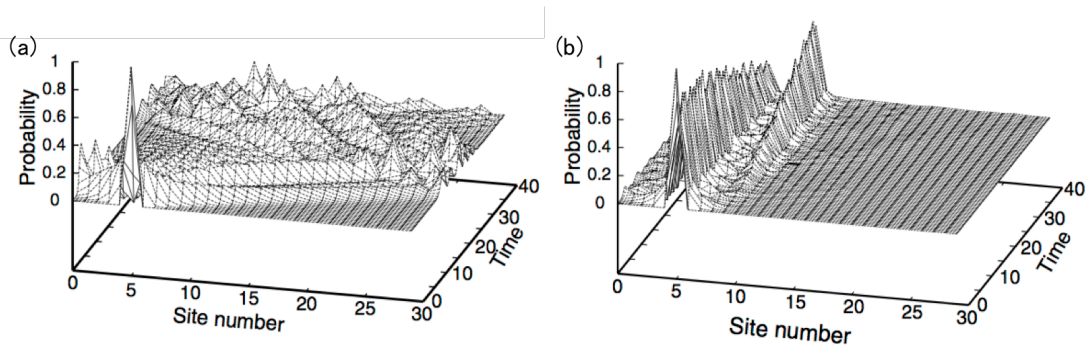


図 2.6 各サイトにおけるドレスト光子の観測確率の時間変化。(a)DP とフォノンが結合しない場合。(b)DP とフォノンが結合する場合(文献[4]より)

なる関係が成り立つ時の結果である。すなわち DP がフォノンと相互作用しない時 (図 2.6(a))には DP は系全体を伝搬して行く。しかしフォノンと DP とが結合すれば、DP は任意のサイトに跳躍することが禁じられ、局在モードの振動を持つサイトに跳躍し、さらに一つのサイトに停留する時間が長くなる。つまり跳躍定数 J と結合定数 χ の大小関係が DP の空間的振る舞いを支配する。このことは数学的に言い換えると、式(2.23)のハミルトニアンを式(2.31)のように部分的対角化する際に現れる対角要素 (結合定数)と非対角要素 (跳躍定数)間の競合によって DP が停留するか跳躍するかが決まることになる。

今までの議論においては跳躍定数のサイト依存性等を考慮していなかったので、完全な理論とは言い難いと思われる。しかし不純物サイト周りに生じる局在モードのフォノンによって DP は強く影響を受け、結果的に DP の空間分布や停留・跳躍はフォノンモードの空間分布によって支配されると言う結論を定性的に用いることは可能である。

本節では DP とフォノンの相互作用を考慮することで、まずマルチモードでコヒーレントなフォノンのエネルギーをまとった DP の描像、つまり DPP という新しい準粒子概念を導いた。さらにフォノンモードの空間分布が DP に与える影響に関する議論より、DPP の跳躍や停留には強いサイト依存性が存在し、主に DPP は局在モードを持つサイトの周りに局在すると言う結論を導いた。特に不純物が一つあるよりは、複数の不純物が隣接している場合、そこには強い局在モードが存在し DPP が局在し易い。さらに図 2.5(b)と図 2.6 (b)より考えると、DPP の空間的広がり局在モードのフォノン程度、つまり原子数個程度であることも分かる。この広がり領域内に DPP の跳躍・停留できるサイトが存在すればエネルギーは DPP として輸送される。そしてこの時に付随するマルチモードコヒーレントフォノンによって伝搬光では禁制であった遷移等がこの後に説明するように可能になる。

2.3 半導体結晶中における DPP を介したエネルギー遷移

2.3.1 3次元半導体結晶中の不純物配置

2.2 節では1次元系を想定して議論を展開した。しかし本研究の対象となる系は3次元のバルク半導体結晶 (GaP 単結晶) である。本節においては 2.2 節で得られた結論をそのまま3次元結晶へと拡張展開する。しかしその際に結晶の格子構造による対称性には十分気を付けなければならない。

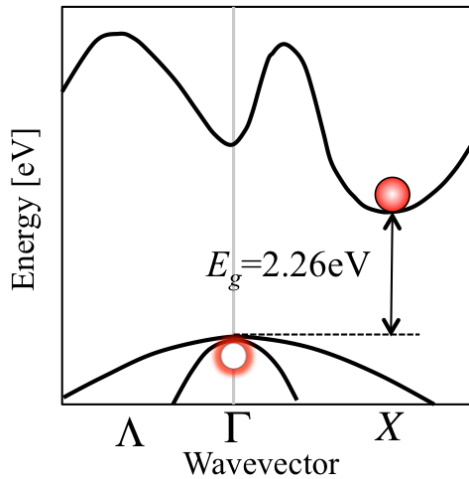


図 2.7 GaP のバンドダイヤグラム

GaP (Gallium Phosphide、燐化ガリウム) は Zincblend 構造を持つ半導体結晶であり、図 2.7 のように逆格子空間における伝導体の底は X 点に位置する[7]。よって価電子帯の正孔と伝導体の励起電子が再結合するためには Γ -X 方向の波数が必要であるが、光子の持つ波数は無視出来る程小さいので、光学遷移のみでは再結合できずフォノンの介在が必要となる[8]。この波数保存則 (運動量保存則) による制限が、GaP のような間接遷移型半導体が発光素子の材料として適切ではないと言われる所以である。

しかし間接遷移型半導体内部に DPP の停留し易いサイトが多数存在すれば、上記の運動量保存則による制限は緩和される。何故なら DP は光子と電子・正孔対の相互作用によってその固有エネルギーが無数の側波帯を持ち、さらに DP とフォノンの相互作用から導出される DPP はエネルギーのみではなく運動量もフォノンによって無数の変調の側波帯を持つからである。つまり DPP を介する遷移の特徴として、

- ① 遷移過程において波数保存則の制限が緩和される (マルチモードフォノン付随)
- ② エネルギー固有状態の側波帯には入射光の電子エネルギー、または独立な電子・正孔対のエネルギーよりエネルギーの大きい固有状態が存在する。つまり放射される光子のエネルギーには付随するフォノンのエネルギーが反映される。

の2点をあげることができる。特に②は、DPP を介した半導体からの発光の場合、発光のエネルギーはバンドギャップの大きさに制限されないことを意味する。もちろん直接遷移型半導体を用いた発光素子の場合にも、完全な結晶ではないので不純物や欠陥準位を持ち、発光スペクトルは広がる。しかし DPP 準位を介した発光におけるスペクトルの広がりとは根本的に異なることに注意されたい。

それでは DPP が停留するためには、つまり DP とフォノンの相互作用が強く起こるためにはどのような条件が必要であるか。2.2 節で得られた知見をもとに3次元への拡張を行うと、同じく複数の軽い不純物が互いに隣接している必要があると予想される。不純物が全くランダムに分布する場合、隣接する不純物間の距離分布は以下の Weibull 分布に従う[9]。

$$p(d) = \frac{3}{\beta} \cdot \left(\frac{d}{\beta}\right)^3 \cdot \exp\left[-\left(\frac{d}{\beta}\right)^3\right] \quad \dots \quad (2.37)$$

ここで d は不純物対間の距離、 $\beta = \sqrt[3]{3/4\pi\delta}$ で δ はドーピング濃度を意味する。この式(2.37)に基づいて考えると、一般的なドーピング濃度を考えた際、3つ以上の不純物が隣接する確率は無視できる。よって以下では2つの不純物が隣接するケースのみを考える。

しかし3次元結晶の場合は単純に2つの不純物が隣接しているだけでは不十分である。なぜなら本節の冒頭でも説明したように結晶の対称性を考えなければならないからである。すでに図 2.7 で説明したように、電子・正孔対の発光再結合のためには Γ -X 方向の波数が必要である。つまり DP と結合する局在フォノンも Γ -X 方向、実空間において $\langle 100 \rangle$ 方向の波数を持つ必要がある。図 2.8 を用いて説明すると、不純物 A と C の間にも局在フォノンが発生するが、このフォノンと DP が結合した場合には Γ -X 方向の波数を光子-電子・正孔対の相互作用に与えることができず、従って発光再結合できない。反面、不純物 A と B の間に局在するフォノンは Γ -X 方向の波数を供給することができるので、A-B 間のフォノンと DP が相互作用する場合には発光再結合が可能となる。

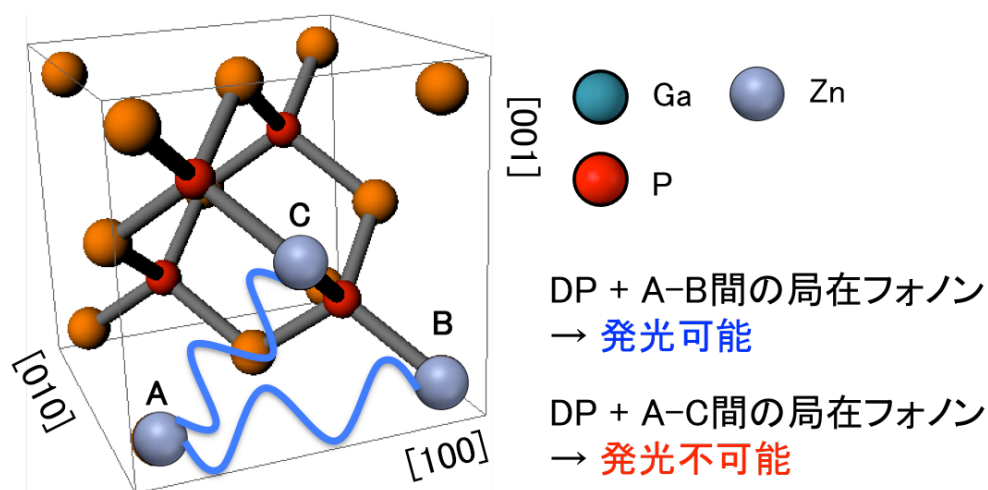


図 2.8 不純物(Zn 原子)対の方位関係と DPP 準位を介した発光

不純物対の配置についてもう1点考えるべきことがある。それは Γ -X 方向に並んだ不純物対間の距離である。図 2.9 をもとに説明する。ちなみにこの図では P サイトが見えないように結晶面を切っている (図 2.9 \perp [001])。よって図 2.9 には Ga サイトと Ga サイトを占める不純物 Zn_{Ga} のみ表示されている。GaP 結晶の格子定数を a とした時、発光再結合のために必要となる波数の大きさは $1/a$ である。もし不純物対間の距離が格子定数の2倍であれば、その間に局在するフォノンの最低次モードの波数は $1/2a$ となり、発光再結合のためには少なくとも2つのフォノンの寄与が必要となる。不純物対間の距離が格子定数の3倍の場合にはもちろん最低3つのフォノンの寄与が必要となる。つまり DPP を介した発光現象にはフォノンサイドバンドが現れることが予想される。

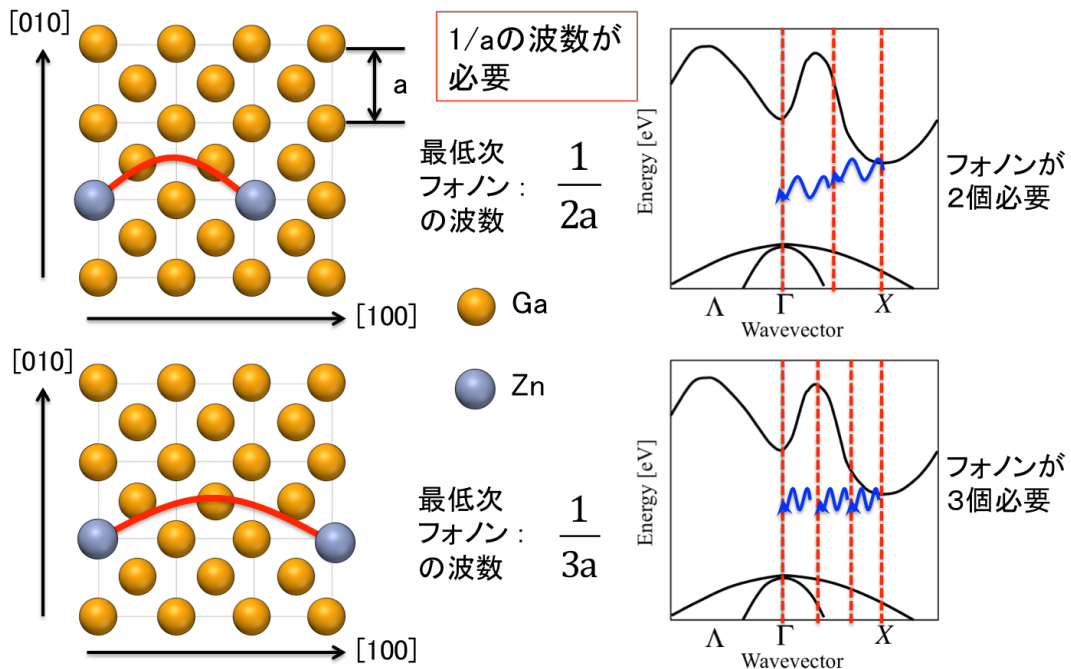


図 2.9 不純物(Zn 原子)対の配置と DPP 準位を介した発光。この図より DPP 準位を介した発光現象にはフォノンサイドバンドが現れることが予想される。

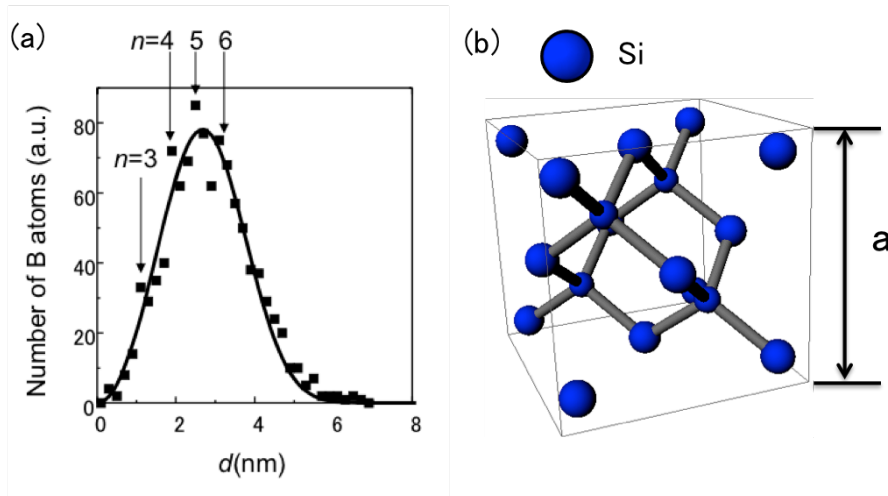


図 2.10 (a)pn ホモ接合型 Si LED の pn 接合部における 3次元アトムプローブの結果。実線はボロンが全くランダムに分布される場合に従う Weibull 分布で、黒四角は実測値である [文献 [9]より]。 (b)Si の結晶構造

上記のような考察は DPP を用いる Si LED においてすでに確認されている[9]。図 2.10(a)は DPP 準位を介した発光をする pn ホモ接合型 Si LED の pn 接合部における 3次元アトムプローブの結果で、p 型不純物 (B、ボロン)の分布の様相を表している。Si は図 2.10(b)のようなダイヤモンド構造を持ち、GaP の Zincblend とほぼ近い結晶対称性を持つ。また Si も伝導体の底が X 点付近にあり、発光再結合のためには GaP 同様に Γ -X 方向の波数が必要である。3次元アトムプローブの結果の横軸はあるボロンから最隣接のボロンまでの距離を表し、縦軸はボロンの数を表す。本来なら Si 結晶中の不純物ボロンはランダムに分布していて、式(2.37)の Weibull 分布に従うは

ずである。図 2.10(a)の実線が Weibull 分布に従う理論曲線であり、黒い四角が 3次元アトムプローブでの実測値である[9]。図から明らかなように Weibull 分布の曲線と測定結果は大體一致しているが格子定数の整数倍の所 (3~6 倍、図中の下方向矢印)ではボロンの数が理論値を大きく上回る。Si のダイヤモンド型格子構造 (図 2.10(b))を考えて見ると、Si サイトを占めるボロン対が格子定数の整数倍に並ぶのは [100]、[010]、[001]の方位しかない。またこの方位にボロン対が並ぶ場合、そこに局在するフォノンの方位は逆格子空間において Γ -X 方向である。また 3次元アトムプローブの結果と図 2.9 の内容をまとめて考えると、3~6 個のフォノンが発光に寄与することが予測される。文献[10]では、DPP を介した Si LED のスペクトルの波形から、電子・正孔対とフォノンの結合の強さを表す Huang-Rhys 因子[11]を計算している。結果は Huang-Rhys 因子 $S=4.08\pm 0.02$ で[10]、3次元アトムプローブ結果と非常に良い一致を見せている。

このように 3次元結晶の対称性のみを適切に考慮しながら 2.2 節で得られた結果を「1次元→3次元」と拡張展開した。1次元で得られた結果をそのまま適用したので、精密ではない議論のように思えるかも知れない。しかし最後の 3次元アトムプローブの結果と EL スペクトルから求められた Huang-Rhys 因子の示す内容はここでの考察と見事な一致を見せる。今までの議論は定性的な理論としてその有用性は十分であると言える。

2.3.2 DPP を介した発光過程

本節の前半部では 2.2 節での議論を 3次元半導体結晶の場合に拡張し、GaP 結晶の場合には互いに隣接しさらに Γ -X 方向 (実空間においては $\langle 100 \rangle$ 方向)に並んだ不純物対があれば、そのような微小領域では電子・正孔対の発光再結合が可能であることを説明した。ここでは半導体の pn 界面がすでに DPP 発生に適した内部構造 (互いに隣接していて、 Γ -X 方向に並んだ不純物対、つまり Zn 原子対が十分な濃度で pn 界面に存在)を取っていると仮定した上で、電子とフォノンの状態関数を使い発光遷移の過程をさらに具体的に記述する。

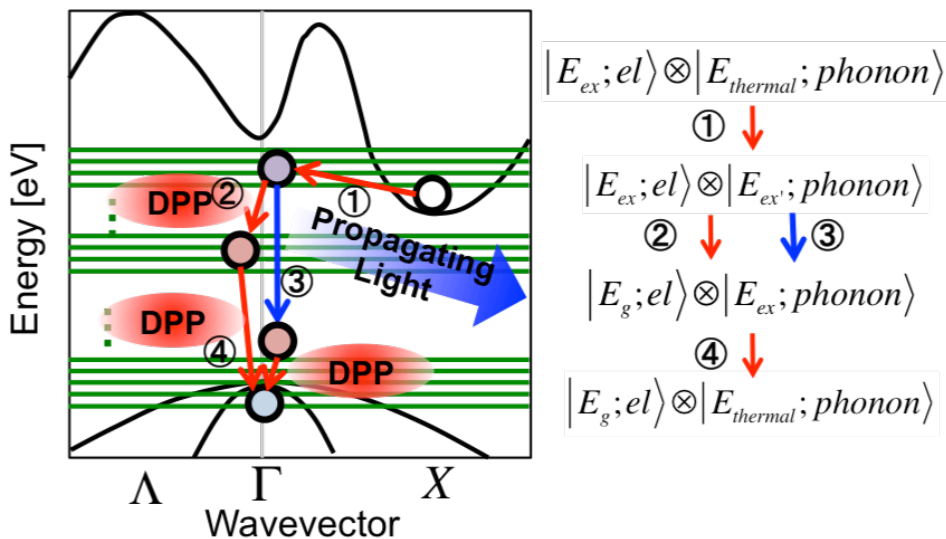


図 2.11 DPP 準位を介した発光過程 (DPP 援用過程)

まず式(2.26)の DPP の生成・消滅演算子の中で、 \tilde{a}_i と \tilde{a}_i^\dagger は近接場における相互作用の結果、物質内部の電子の遷移に関係している。そして指数関数部はフォノンの熱平衡状態と励起状態間の遷移に関与する。よって DPP の場によって相互作用する系を扱う時には電子とフォノンの状態を独立に扱うことが出来ないで、それらの直積 \otimes を使って表すべきである。すでに説明したように DPP とはフォノンをもった状態であるので、運動量とエネルギー両方において大きく変調される。電子とフォノン状態の直積で DPP を表すことはまさにこの点を反映しているのである。図 2.11 を使って議論を展開して行く。

まずキャリアの注入によって始状態が形成される。始状態では電子は伝導体に、フォノンは熱平衡状態にあるので $|E_{ex};el\rangle \otimes |E_{thermal};phonon\rangle$ と表現される。pn 接合界面では Γ -X 方向に並んでいる不純物対が密に存在すると仮定したので、pn 接合部では外部から注入されたエネルギー (キャリア注入)により DPP の場が励振される。電子の状態は変わらないが、フォノンは DP のエネルギーで決まる励起状態へ励起されるので、 $|E_{ex};el\rangle \otimes |E_{ex};phonon\rangle$ で表される中間状態へと遷移する。そして光子を放出し、次の中間状態である $|E_g;el\rangle \otimes |E_{ex};phonon\rangle$ へと遷移する。DPP を介した遷移の場合、マルチモードのコヒーレントフォノンが付随するので、運動量とエネルギーの分散関係は大きく変調され、図 2.11 の緑線のように横軸に平行な複数の直線で表される (横軸方向の移動は運動量の変調を、縦軸方向への離散的な移動はエネルギーの変調を意味する)。 $|E_{ex};el\rangle \otimes |E_{thermal};phonon\rangle$ から $|E_{ex};el\rangle \otimes |E_{ex};phonon\rangle$ への遷移の際に運動量が大きく変調され、 $|E_{ex};el\rangle \otimes |E_{ex};phonon\rangle$ から $|E_g;el\rangle \otimes |E_{ex};phonon\rangle$ への遷移は電気双極子許容遷移となり、実光子を外部に放出できる。またこの過程において、付随するフォノンのエネルギーだけエネルギーも変調されるので、DPP を介した発光のエネルギーは材料のバンドギャップのみでは規定されないという特徴も持っている。最後にフォノンは熱平衡状態 $|E_g;el\rangle \otimes |E_{thermal};phonon\rangle$ に緩和し、終了する。

一般的に間接遷移型半導体だと電子の励起状態 $|E_{ex};el\rangle$ から基底状態 $|E_g;el\rangle$ への遷移は電気双極子禁制遷移であるが、上記のように DPP 準位を介することで光子を放出する光学遷移が可能となる。

2.4 ドレスト光子フォノン援用アニール

今まで近接場における光子と電子・正孔対の相互作用から DP の描像を導き (2.1 節)、フォノンと DP の相互作用を考えることで DPP の描像を導き出した (2.2 節)。さらに半導体結晶中の不純物と DPP の相互作用を考えることで、DPP 準位を介することで間接遷移型半導体の内部においても発光再結合が可能であることを明らかにして来た (2.3 節)。要点は、間接遷移型半導体内部において DPP 準位を介した発光再結合が起きるためには、不純物間の位置関係を考慮すべきだと言うことであった。従来の半導体デバイスの場合、それが論理デバイスであれ光デバイスであれ、不純

物の巨視的濃度しか考慮して来なかった。つまり不純物の濃度を変えてキャリアの濃度を変化させたり、バンド内に生成される不純物特有の準位を用いるだけであった[12]。しかし DPP を介した発光現象とは今まで注目して来なかった不純物間の微視構造を考慮した時に初めて明らかになる新規現象である。空間の並進対称性から運動量保存則が導かれる。時間の並進対称性からエネルギー保存則が導かれる。デバイスの構造から言えば、超格子と言う新しい構造を導入することでキャリアの閉じ込め効果が現れる[13]。つまり新しい構造、秩序、対称性を系に持たせることで、新規現象が現れることは不思議なことでは無い。

しかしイオン注入法[14]や熱拡散法[15]、エピタキシャル成長時のドーピング等、従来のドーピング手法は全てランダムに不純物を分布させる。これらは高温高压の環境で無理矢理不純物を押し入れるようなプロセスなので、熱力学的に考えてもランダムな不純物分布を取ってしまうと言うことはすぐに理解できる。よって従来の手法のみでは 2.3 節で議論したような、互いに隣接していて Γ -X 方向に並んだ不純物対を密に形成させることは難しい。このように不純物分布にある秩序を持たせることはエントロピーを下げることになるので、従来のプロセスでは難しいことは熱力学的に考えて納得できる。

このような困難を解決するために「ドレスト光子フォノン援用アニール」(以下、DPP 援用アニール)の手法を導入する[16-19]。DPP 援用アニールでは、まず不純物のランダムに分布する pn 接合を形成してから、pn 接合部にレーザ光を照射しながら電流を注入することで、pn 接合部の不純物分布を DPP 発生に適した微細構造に自律的に変化させる手法である。何故 DPP 援用アニールを用いることで隣接する不純物対が Γ -X 方向に並ぶようになり、DPP 準位を介した発光が可能になるのかをこれから説明して行く。本節の残りの部分で展開される理論は先行研究である文献[2,9,10,16-19]に提案されている理論モデルをまとめたものである。しかし「何故室温に近い温度において不純物分布が変化し得るのか？」を含め、幾つかの疑問に答えることのできない未完の理論モデルでもある。実はこのモデルの問題点を補完し、DPP 援用アニールを説明する物理モデルを提案することが本論文の一つの大きな目標である。DPP 援用アニールを説明するための完成された理論モデル、「2 準位 2 状態モデル」は実験事実とまとめて本論文の第 5 章にて紹介する。

まず n 型半導体基板に高エネルギーで p 型ドーパントをイオン注入する。結果的に不均一な pn 界面を持つ pn ホモ接合型ダイオードが作製できる。pn 界面の形状はランダムであるので、部分的には DPP 準位を介した発光に適した構造を持つ微細領域は存在する。しかしほとんどは DPP 発生に適していないはずである。以下では DPP の発生に適していないナノ領域と適しているナノ領域に分けて説明して行く。また図 2.12 はこの説明を図示したものである。

(1) DPP 発生に適していない領域 (不純物対がでたらめに分布)

: 電流注入によって伝導帯に注入された電子は散乱によってジュール熱を発生する。また外部光 (レーザ)によって pn 接合部に照射された光子に対しては、バンドギャップ E_g と光子エネルギー $\hbar\omega_{laser}$ の大小関係によって 2 つの可能性が存在する。ここでは照射する光子エネルギー $\hbar\omega_{laser}$ が材料のバンドギャップ

E_g より大きい場合を考えよう。その場合、光子は価電子帯にある電子を伝導帯に励起させる。励起された電子は発光再結合することができないので、多くのフォノンと相互作用しながら非輻射緩和して行く。ここでのフォノンはインコヒーレントフォノンを指すので、この過程でも局所的な熱が発生する。この局所的な発熱が拡散駆動力となり、不純物分布を変化させる。

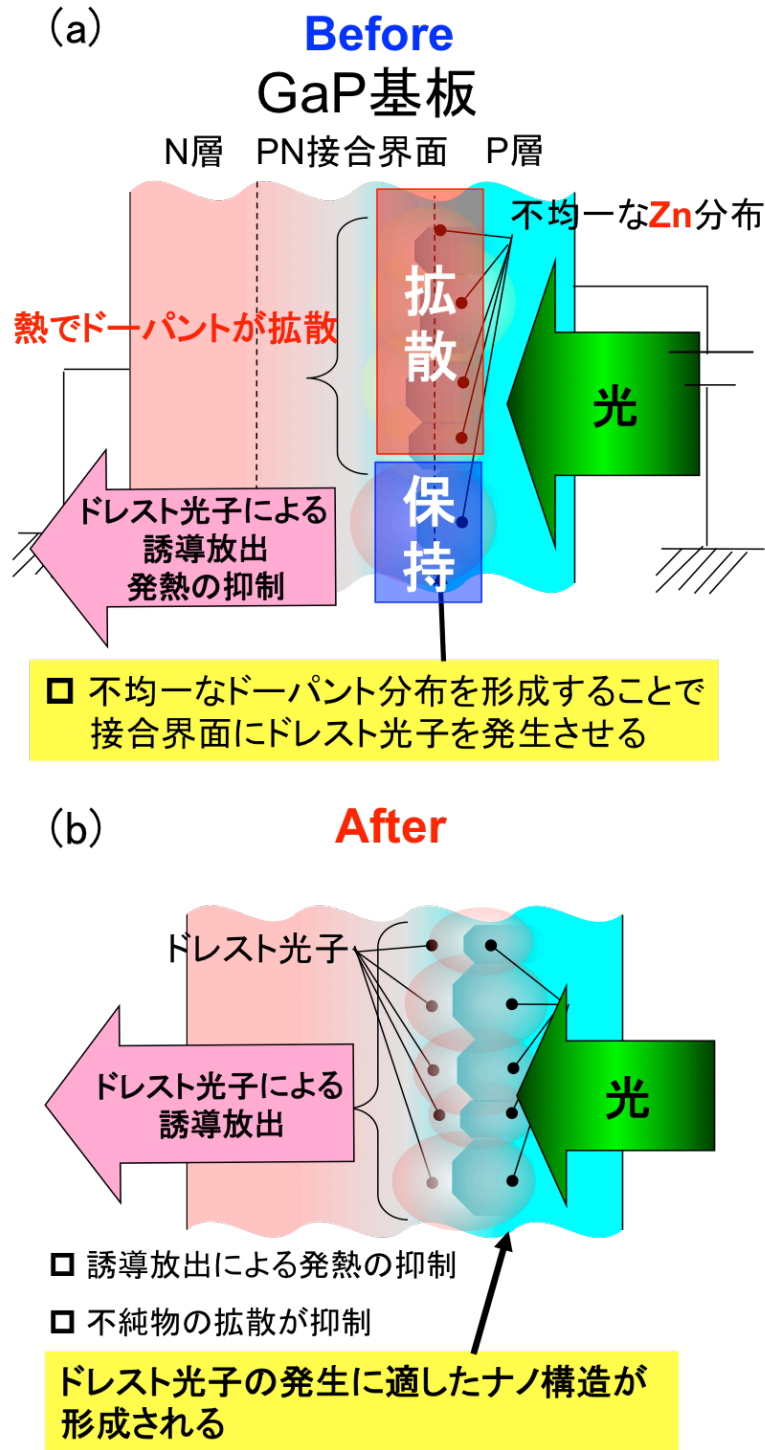


図 2.12 DPP 援用アニール法。(a)DPP 援用アニール前。(b)DPP 援用アニール後

(2) DPP 発生に適した領域 (不純物対が Γ -X 方向に並んだナノ領域)

: ランダムな pn 界面には局所的に DPP の発生に適したナノ構造を取る領域の存在を、確率は低い、期待できる。そのようなドメインの周りでは 2.3 節で説明したように、DPP 準位を介した発光再結合が可能となる。さらに外部から照射される光子のエネルギーが、DP とフォノンの相互作用によって生じるエネルギー側波帯と共鳴する場合、励起準位に注入された電子は誘導放出によって光子を外部に放出する。つまりこの場合には外部から注入されたエネルギーは熱ではなく、光の形で外部に散逸される。よってこのような微細領域では発熱が抑制され、結果的に拡散駆動力がなくなる。このことは不純物の分布が保持されることを意味する。

上記のような、ナノ領域の不純物分布の様子によって発熱が生じたり、抑制されたりする。(1)の領域の場合、ランダムに不純物分布が変化するが、途中領域(2)のような不純物分布を取れば、上記の説明のように誘導放出が生じ分布は保持されるようになる。つまり DPP 援用アニールを長時間行うことで、pn 整合界面全域において DPP 発生に最適な微細構造を取ることが期待される。これは外部から照射された光によって誘導放出の起きやすい構造に自律的に変化して行くことを意味する。さらに誘導放出の確率と自然放出の確率は互いに比例するので[20]、この DPP 援用アニールを行うことで自然放出の確率も同様に高くなる。つまり間接遷移型半導体に DPP 援用アニールを施すことで、DPP 援用アニール時に照射した外部光と同じ波長の光を発する LED が作製できる (より厳密にはフォノンサイドバンドに応じた発光成分をも含む)。

この節の内容を踏まえると、DPP 援用アニールによって作製された発光素子の発光スペクトルは用いる材料のバンドギャップエネルギーのみでは決まらないことが予想される。つまり DPP 援用アニール時に使用した外部光源 (主にレーザー光)の波長をコピーしようとする。続く第3章では材料として GaP を使い、DPP 援用アニール時の光源として GaP のバンドギャップエネルギー (2.26eV)より高い、波長 532nm (2.33eV)を使用した時の結果について報告する。

第3章

DPP 援用アニールによる pn ホモ接合 GaP LED の作製

3.1 GaP の特性

Zincblend の結晶構造を持つ GaP は多様なメリットを持つ III-V 族化合物半導体材料である。まずその最大の特徴として挙げられるのは、式(3.1)で記述されるバンドギャップエネルギー E_g である[1]。

$$E_g = 2.34 - 6.2 \times 10^{-4} \frac{T^2}{T + 460} \text{ eV}, 0 < T < 1200 \quad \dots \quad (3.1)$$

上式に従って計算すれば、室温 (300K) における GaP の E_g は 2.26eV であり、これは波長 546nm に当たる。人間の視感度のピークは 555nm であるので[2]、この E_g の値は非常に魅力的であると言える。実際 GaP を発光デバイスに応用しようとした初期の研究を見て見ると、やはりこの E_g の値が最大の動機であった[3,4]。図 3.1 は様々な半導体材料の格子定数と E_g の関係をまとめたグラフであるが、この図からも分かるように 550nm 付近に対応する E_g を持つ材料は少ない[5]。II-VI 族の場合にはいくつかの化合物半導体が 2.2~2.3eV 付近の値を持つが、Cd を含む材料の場合は環境や生体に与える被害が大きい[6]。III-V 族の混晶半導体の組成比を調整することでバンドギャップエンジニアリングを行う場合にも、1.1 節の後半に説明したような困難があるので 550nm 付近の発光は難しく、まだ効率的では無い。つまり GaP は人間の視感度のピークとほぼ等しい波長の光子を放出できる数少ない半導体材料の一つである。

しかし GaP は図 3.2 に示すように伝導帯の底が X 点に存在する間接遷移型半導体である[7]。よって励起電子が正孔と発光再結合するためにはフォノンの介在が必要であり、一般的に発光の効率は非常に低い。しかしこの困難を克服する方法は昔からよく知られている。市販中の GaP LED は等電子不純物として N 原子[8]、または Zn-O ペア[9]をドーピングすることで実現されている。これらの等電子不純物は母体結晶を構成する原子より電子親和度が大きいので、電子は等電子不純物の周りにトラップされる。この場合、電子は空間的に局在することになるので、不確定性原理

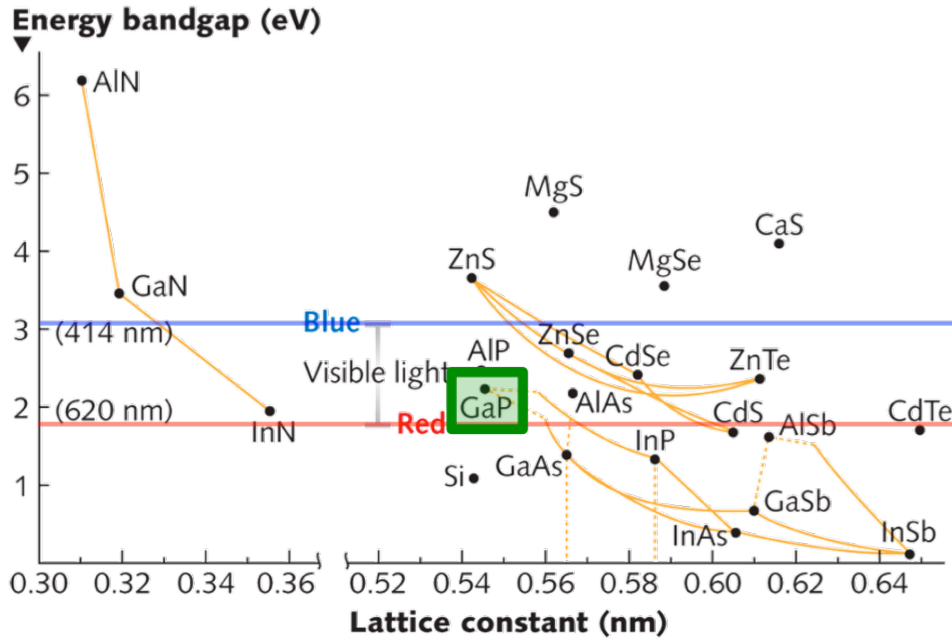


図 3.1 様々な半導体材料のバンドラインアップ (文献[2]より)

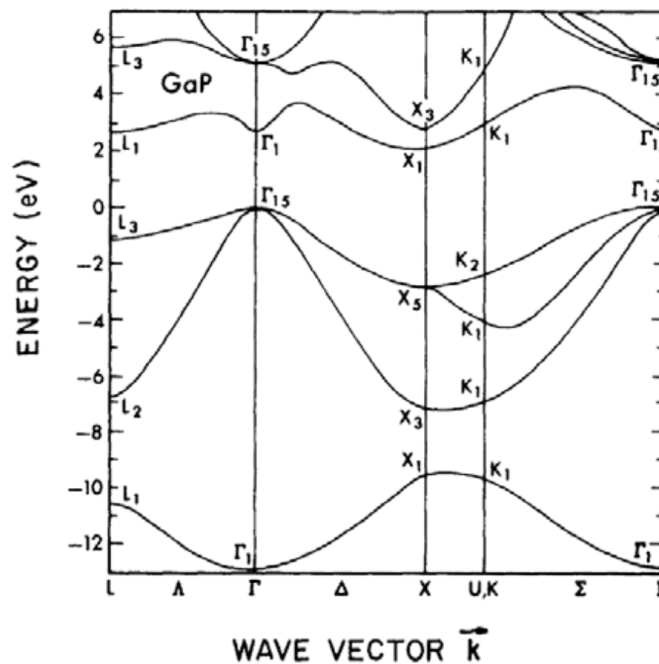


図 3.2 擬ポテンシャル法によって求められた GaP のバンドダイヤグラム (文献[7]より)

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad \dots \quad (3.2)$$

に従い、トラップされた電子の波動関数 $|\psi_{iso}(k)|^2$ は波数空間において広がり、 Γ 点においても存在確率を持つようになる (図 3.3)。つまり等電子不純物を導入することでフォノンの介在を必要としない準直接遷移型となり、発光再結合の確率が高くなるのである。しかし図 3.3 から分かるように、等電子不純物による発光は禁制帯中の

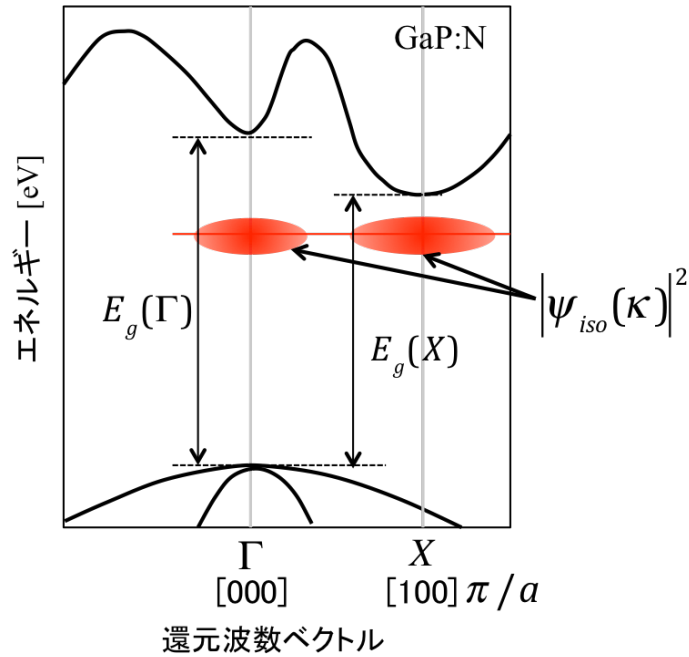


図 3.3 GaP 結晶のバンド構造と N 原子に束縛された電子波動関数の存在確率の概略

エネルギー準位を用いるので、避けられないエネルギーロスが存在し、室温において 2.26eV という E_g の値を有効に利用できているとは言えない。

そこで 2.4 節で説明した DPP 援用アニールを GaP に施し、2.3 節で説明したように GaP 内部のドーパント対が Γ -X 方向に並べて発光させる方法を考える。この場合には伝導帯の底に位置する電子を用いるので、等電子不純物を用いる場合のような内部でのロスはなく、 E_g の値を有効に利用できる。さらに相互作用に付随するマルチモードコヒーレントフォノンにより運動量に変調されるので、間接遷移型であると言うデメリットも自然に克服できる。

GaP は成長法においてもメリットを持つ。つまり LEC 法でのバルク結晶成長が可能である [5]。エピタキシャル成長に比べて消費されるエネルギー、コストの低いプロセスであるので、この点も GaP の持つ競争力と言える。

最後にフォノンモードの空間分布を考えた際に明らかになる学術的なメリットも存在する。2.2 節で説明したように、不純物対まわりにフォノンが局在するためには母体結晶より軽い不純物である必要がある。GaP 中の Ga サイトを置換することで p 型電導性を示すアクセプタは Be、Mg、Zn 等があり [10]、Ga との原子量の比はそれぞれ 0.13、0.35、0.94 である。よって 2.2 と 2.3 節での議論をもとに考えると、同じ濃度でドーピングして DPP 援用アニールを行っても発光の様子は異なる可能性がある。何故なら不純物と母体結晶原子の質量差により局在モードのエネルギーと空間分布が変化し、そのような変化は DP の停留などに影響を及ぼすからである。Mg、Zn の準位は価電子帯の頂上よりそれぞれ 31meV 、 64meV 上に形成される。結果的にドーパントタイプを変えて DPP 援用アニールを行った際にスペクトルに大きな変化が見られればそれは不純物準位の差ではなく、DP とフォノンの相互作用に由来するものであるはずである。また 2.3 節での議論は定性的なものであったので、上記のような実験は DPP 準位を介する発光現象に関する理論に多大な知見を与えるはずである。この点については第 6 章で詳述する。

今まで見て来たように GaP は多くのメリットを有する材料である。今まで DPP 援用アニールを施すことで LED が実現された Si、SiC と比べて GaP の持つメリットは以下のようにまとめることができる。

- ① 融液成長法 (LEC 法)によってバルク結晶の成長が可能である。これは結晶成長の難しい SiC と比べた時に顕著なメリットである。
- ② 室温において 2.26 eV の E_g を持っているので、可視発光素子を作製することができる。これは Si と比べた時に顕著なメリットである。

また本論文の第6章で詳述することになるが、母体結晶原子より軽い不純物の種類が豊富であるので、DPP 準位を介した発光の原理を深く探るための材料にも成り得ると言う学術上のメリットも合わせ持つ材料であると言える。

3.2 GaP pn ホモ接合型ダイオードの作製

3.2.1 イオン注入による pn ホモ接合の形成

本研究においては成長法における GaP のメリットを維持させるため、LEC 法で成長された n 型基板 (ドナー: S) に、アクセプタとして Zn をイオン注入し pn 接合を作製する手法を取った。表 3.1 に今回の研究で使用された基板の物性値をまとめておいた。

表 3.1 n 型 GaP バルク基板 (LEC 法で成長)の物性値

ドーパント	抵抗率	厚さ	転位密度	面方位
S	0.01Ωcm	300μm	$\sim 2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$	(111)

イオン注入法によって pn 接合を形成した際、ドーパントの深さ方向の濃度分布は SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)法で実測するか、またはデバイスシミュレータで計算する方法がある。もちろん実際に測定する方が正確ではあるが、近年のシミュレーション技術の発達により、イオン注入後の濃度分布に対するシミュレーション結果は非常に良い一致を見せている。実際、行研究において 700keV と 100keV の注入条件において、シミュレーションと実測値とは一致する結果を示していたので[11]、本研究ではシミュレーションに基づいて研究を進めることにした。

次はドーピング濃度に関して説明する。第2章の原理において説明したように、DPP 準位を介した発光が起きるためには次の2つの条件が必要である。

- ① 2つの不純物が十分に近づいている (3つ以上でも良いが、確率は低い)
- ② 2つの不純物が Γ -X 方向に並んでいる

ドーピング濃度を定めることは上記の条件①と密接に関連している。2.3 節で説明したように、ドーピング濃度によるある不純物から最隣接の不純物までの距離分布は以下の Weibull 分布に従う。

$$p(d) = \frac{3}{\beta} \cdot \left(\frac{d}{\beta}\right)^2 \cdot \exp\left[-\left(\frac{d}{\beta}\right)^3\right] \quad \dots \quad (3.3)$$

ここで d は不純物対間の距離、 $\beta = \sqrt[3]{3/4\pi\delta}$ で δ はドーピング濃度を意味する。図 3.4 は上記の分布式に基づいて GaP 中の Zn の分布の様子を計算したものである。図中の点線は GaP の格子定数間隔で並べられている。図から明らかなように、 $10^{20}/\text{cm}^3$ の時には GaP の格子定数の 1~3 倍、 $10^{19}/\text{cm}^3$ の時には格子定数 3~8 倍距離に置かれる不純物(Zn)対が多数を占めることが分かる。しかし $10^{18}/\text{cm}^3$ の時には格子定数の 10 倍以上の間隔で並んだ Zn 対が多くなるので、DPP 準位を介した発光には不利であることが予想される。GaP 結晶中の Zn の個溶度 (solubility) の上限は $4.3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ であるので[12]、 $10^{20} / \text{cm}^3$ 程度のドーピング濃度が望ましいが、プロセス上の上限があったので $10^{19}/\text{cm}^3$ に決定した。

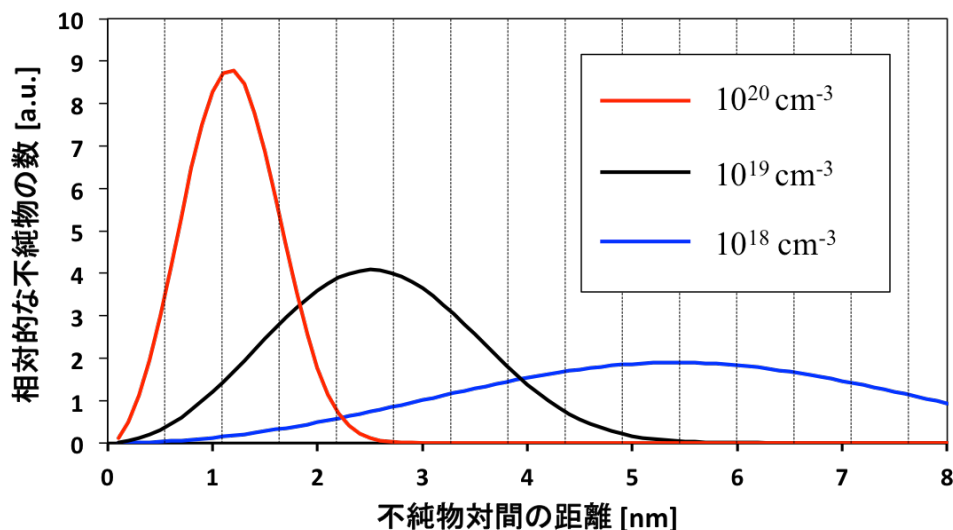


図 3.4 ドーピング濃度による不純物対間距離の期待値 (Weibull 分布)

次はドーピング条件について説明する。イオン注入法ではドナーまたはアクセプタとして働く不純物を真空中においてイオン化し、高電圧を用いて加速させ、物理的に結晶中に注入する。その際に加速電圧、ドーズ量そして入射角を調整することで深さ方向プロファイルを制御できる。図 3.5 は[注入エネルギー、ドーズ量、入射角]とした時、それぞれ [300keV, $1.70 \times 10^{14} \text{atoms}/\text{cm}^2$, 7°]、[500keV, $2.60 \times 10^{14} \text{atoms}/\text{cm}^2$, 7°]に対するシミュレーションの結果である。注入条件は濃度のピークが $10^{19}/\text{cm}^3$ になるように決めた。DPP 準位を介する発光の原理からドーピング条件に対して考察すると、pn 界面はできる限り不均一な方がよい。よりランダムな不純物分布のためにはやはりイオン注入の際のエネルギーをできる限り高くした方がよいが、基板のドナー濃度と合わせて考えると 500keV の場合には深さ 100nm と 500nm の所に pn 接合が形成される。つまり npn 接合になっているので、実験の目的から

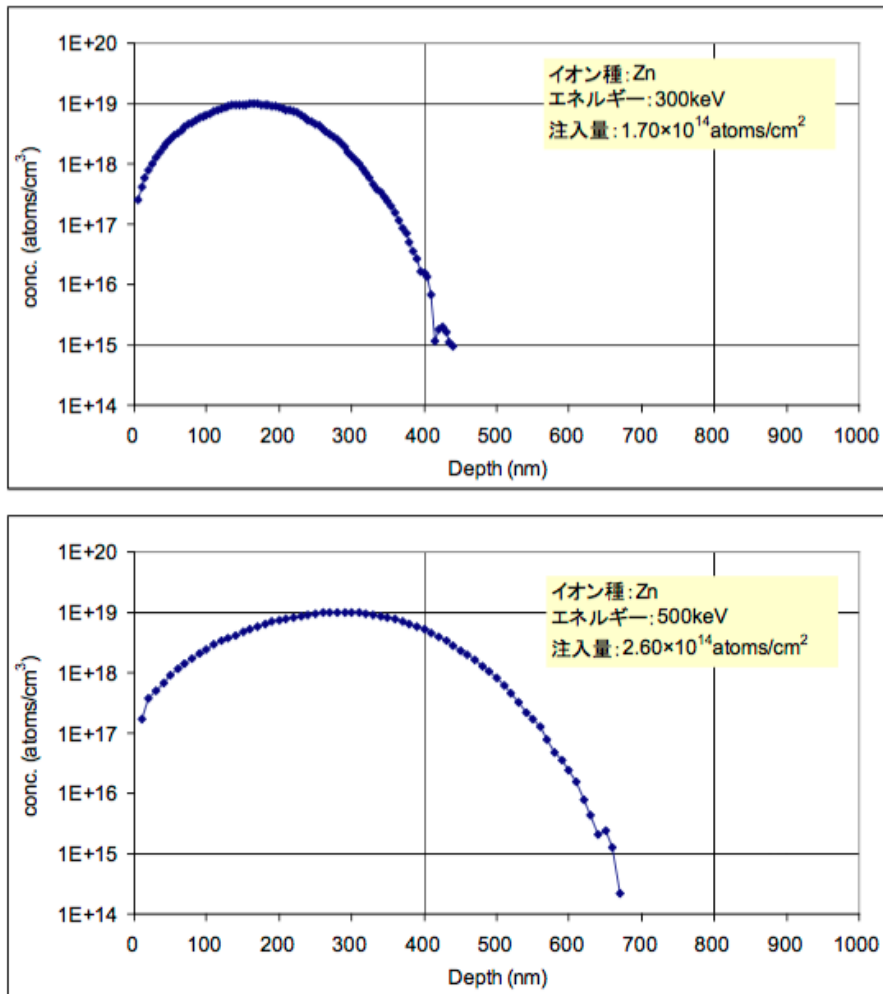


図 3.5 イオン注入条件による深さ方向の濃度プロファイル

この条件は使えない。300keV の場合にも表面近くに pn 層が生じる可能性があるが、実際のドーピングにおいては表面にはドーパントが溜まり易く、シミュレーションとのずれが生じる[11]。よって 300keV でイオン注入を行うことにした。実際に表面近くには pn 接合が生じてないこと (またはその効果を無視できること)はこの後のダイオードの電気特性 (I-V カーブ、図 3.11)によって確認できる。

3.2.2 素子化プロセス

上述のイオン注入プロセスで pn 接合を形成した基板に電極付けを行ってから、アイソレーションプロセスを行うことで GaP pn ホモ接合ダイオードを作製した。その素子化プロセス (図 3.6)について具体的に説明する。

まず電極付けを行うまでに基板の洗浄を行った。GaP 基板は大気中の酸素と反応し、その表面に酸化ガリウム (Ga_2O_3)を形成するので、良質な電極-半導体界面を実現するためにはそれを除去する必要がある。酸化ガリウム除去のために提案されているプロセスには、まずドライエッチングとして窒素雰囲気の中で熱アニールを行う方法[13]、そしてウェットエッチングとして HCl 水溶液を用いる方法[14]、HF 水溶液を用いる方法[15]、 NH_4OH 水溶液を用いる方法[16]などが提案されている。本研究ではそれらの中で酸性溶液を用いることにした。何故なら酸性溶液を使用する

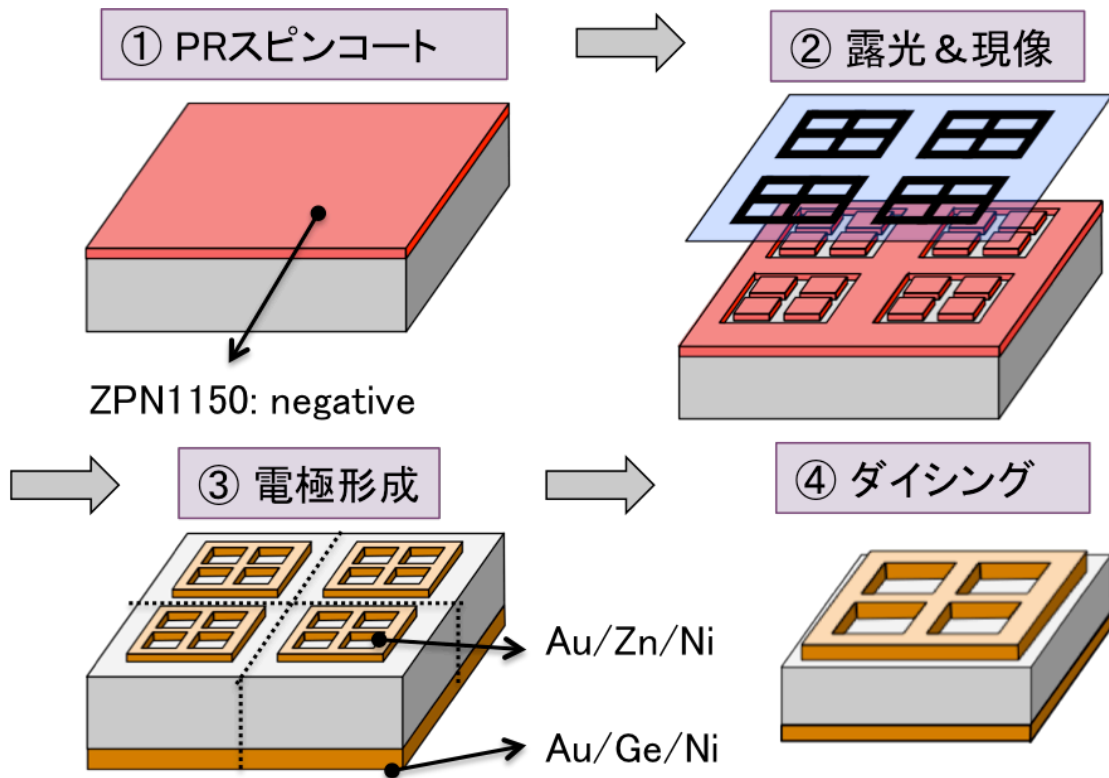


図 3.6 素子化プロセス

場合イオン注入後、基板表面に過度に存在する Zn をも除去できるからである[17]。しかし実際に 50%HF 水溶液と 36%HCl 水溶液で洗浄を行った際に、HF の場合には図 3.7 のように GaP がランダムにエッチングされ表面が凸凹になっていた。先行研究において、HF と HNO₃ を 1:1 で混ぜた水溶液は GaP の (111) 面と ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面を選択的にエッチングするという文献があったので[18]、今回の現象もこれと同じ効果であったと予測される。よって HCl 水溶液を用いて表面洗浄を行うことにした。

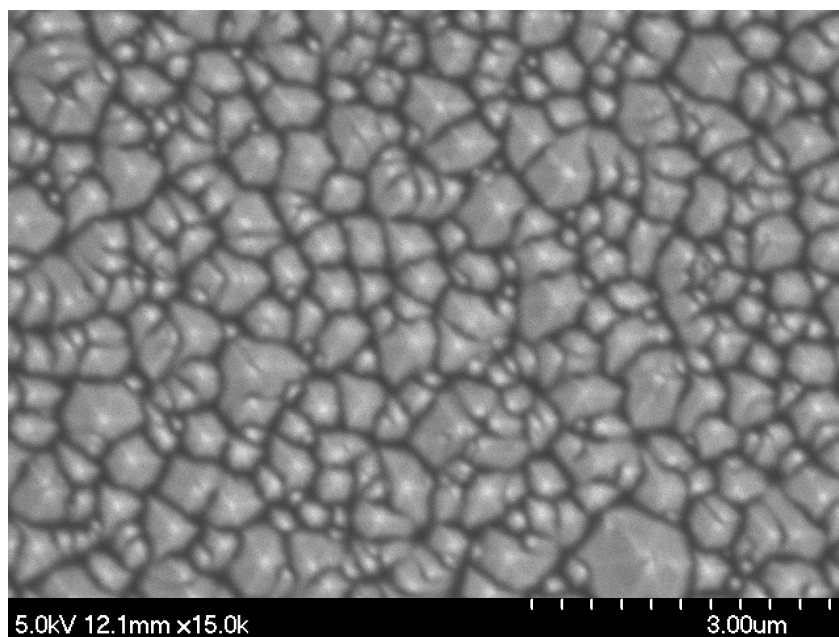


図 3.7 HF で洗浄した GaP 基板の表面 SEM 像

次は電極作製について説明する。電極付けはデバイスの作製において非常に大事なプロセスである。半導体-金属界面におけるエネルギー障壁が高く、ショットキー接合になっていると、電流注入のために余分なエネルギーが必要となる。これはデバイスの効率を下げる主な要因となる。一般的に障壁高さ $q\phi_B$ は金属の仕事関数 ϕ_M と半導体の電子親和度 χ_s を用いて、

$$\begin{aligned} q\phi_B &= q\phi_M + q\chi_s && \text{(n 型半導体)} \\ &= E_g - (q\phi_M + q\phi_s) && \text{(p 型半導体)} \end{aligned} \quad \dots \quad (3.4)$$

となるが、III-V 族の場合は金属によらずフェルミ準位がピンングされる傾向が強い [5]。これに関しては① 金属中の電子の波動関数が半導体側へ染み出すがこの染み出しに影響される [19]、② 深い欠陥準位によってフェルミ準位が決定される [20]、③ 結晶原子の乱れによる [21]、④ 表面にアニオンが析出されそれに影響される [22] などが原因として挙げられている。これらの中でどれが本当の原因であるにせよ、Si のように適切な金属を選ぶだけではオーミック接合は難しい。そこでまずは GaAs や InP などの III-V 半導体の電極として広く使われている AuGeNi (n 型半導体に対し)膜と AuZnNi (p 型半導体に対し)膜を適用することにした [23-27]。例えば、AuGeNi の場合はスパッタ法や蒸着法によって半導体表面に薄膜を形成してから熱処理を行うことで、n 型半導体中に Ge が拡散するようになり、表面に形成される高濃度 n 層によって空乏層が縮小され電子のトンネル確率が上昇するようになる (図 3.8) [25]。

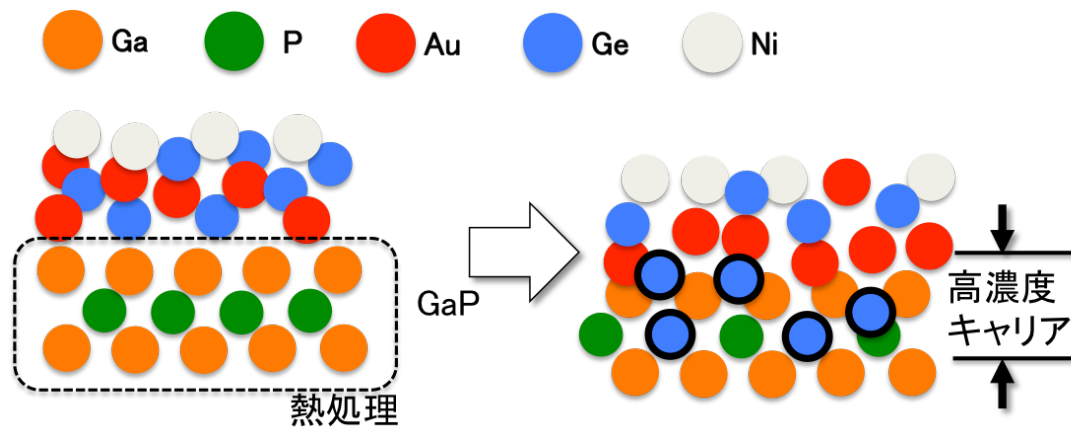


図 3.8 AuGeNi の接合メカニズム

電極形成のために n-GaP (裏面)に AuGeNi を 300nm、p-GaP (表面)に AuZnNi を 150nm スパッタ法で堆積させた。ちなみに p 側の電極を作製する時にはリフトオフ法を用いてメッシュ状にした (図 3.9(b))。これは DPP 援用アニール時に素子の表面にレーザー光を照射するが、そのレーザー光が pn 界面まで容易に届くようにするためであった。また DPP 援用アニール終了後、デバイスを LED として駆動させる時に光が容易に出て来るようにするためでもある。その後、ダイシングによって $550\mu\text{m} \times 550\mu\text{m}$ のチップ状に切り出すことで、アイソレーションを行った。図 3.9(a)は完成されたデバイスのイメージである。

そして熱処理による半導体-金属接合の変化を見るために電気炉において加熱処理を行った。先行研究では 350°C 以上で有意義な結果が得られたので [26]、電気炉の温

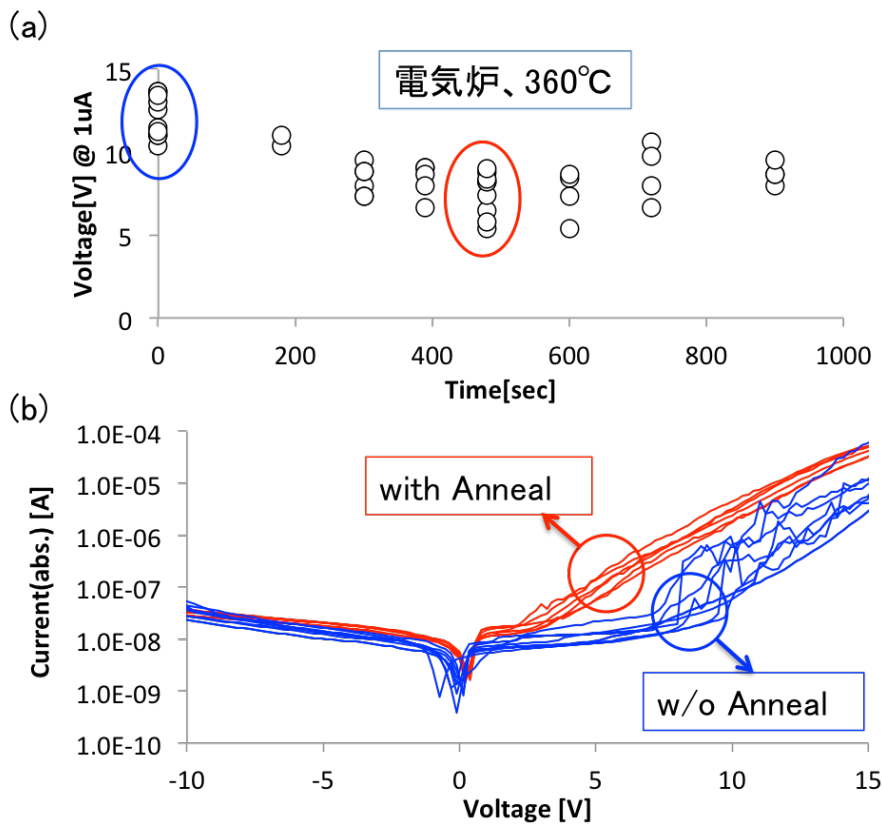
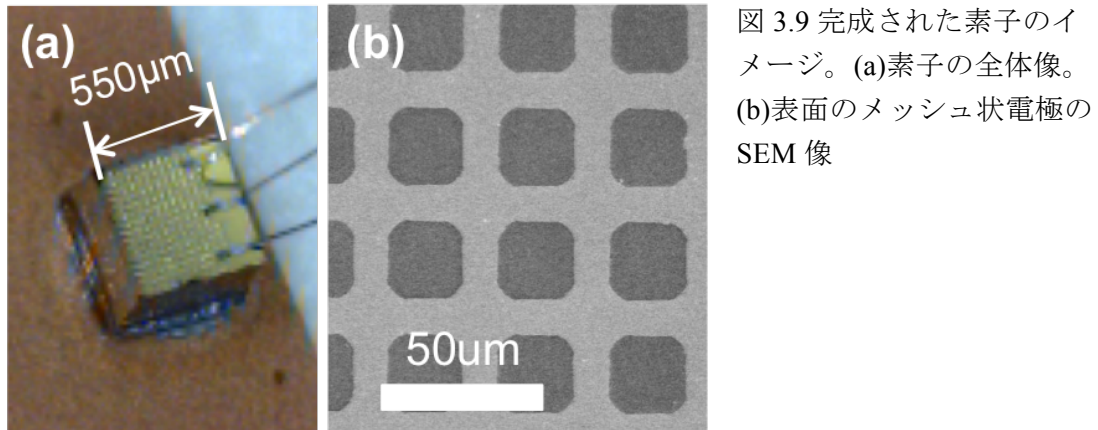


図 3.10 熱処理によるコンタクト性の改善。

(a)電流 1 μ A 時の印加電圧。(b)熱処理前後の I-V 特性

度を 360°C に固定し、熱処理時間によって 1 μ A のために必要な電圧値の変化を測定した (図 3.10)。360°C において 480 秒熱処理することで、熱処理をしない場合より良好な半導体-金属界面が得られたことが分かる。しかし文献[26]では接触抵抗が 2 桁ほど下がったと言う報告があった。先行研究結果に比べると、図 3.10 の結果は十分とは言い難く、まだショットキー接合のままであると予想される。しかし本研究における主な目標は、DPP 準位を介した発光現象が GaP においても見られるかの確認、そして DPP 援用アニール条件の最適化と理論モデルの提案であるので、これ以上に深入りはしなかった。しかし将来 DPP 援用アニールにより作製される GaP LED の効率を上げるためには、必ずクリアすべき課題である。最後に上記のプロセスで

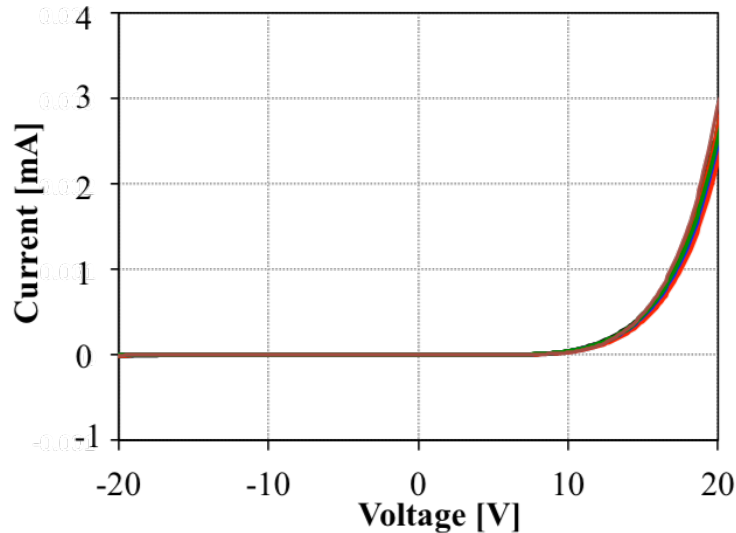


図 3.11 完成された GaP pn ホモ接合ダイオードの I-V 特性

作製されたダイオードの I-V 特性を図 3.11 にまとめておいた。半導体-金属接合の問題は残っているが、非常に良好な整流特性を示す GaP ダイオードが作製されていることが分かる。

3.3 DPP 援用アニール法による GaP LED の作製

本節では、3.2 節で述べたプロセスで作製された GaP pn ホモ接合ダイオードに対し、2.4 節で説明した DPP 援用アニールを施し GaP LED の作製を行った結果について報告する。

まず使用した光源について説明する。DPP 準位を介した発光の場合、フォノンによってエネルギーも変調されるので、バンドギャップ E_g より高いエネルギーの光子の放出も可能であることを第 2 章で話した。これを検証するために本研究においては DPP 援用アニール時に用いるレーザー光として波長 532nm ($=2.33\text{eV}$) のものを使用した。2.33eV は GaP の E_g 、2.26eV より大きく、従来の理論やデバイスにおいては GaP からこのような値の光子の放出は期待できない。

一つ注意すべきことは、 E_g より高いエネルギーを持つ光子の場合当然結晶に吸収される。しかし GaP 結晶に対する吸収の平均自由行程は、2.3eV のエネルギーを持つ光子の場合 $28\mu\text{m}$ で[28]、この距離は素子の表面から pn 接合部までの距離 (約 250nm) よりずっと長い。よって 2.33eV のレーザー光を使用して DPP 援用アニールを行っても GaP ダイオードの pn 接合部までほとんどの光子が届くことを期待できる。また pn 接合部で生成されるエネルギー 2.33eV の光子のほとんども素子外部に放出されると期待できる。

次に全体の実験系を図 3.12 に示す。DPP 援用アニール時にも、DPP 援用アニール終了後の EL 駆動時にも同じ実験系を使用した。DPP 援用アニールと EL 駆動時の違いは表 3.2 にまとめたようにレーザー光と CCD の on/off のみである。つまり EL 駆動時には加工用のレーザー光を遮断し、CCD で EL スペクトルを測定する。実験系の詳細を説明すると、DPP 援用アニール時と EL 駆動時に電流を供給するための定電流源と

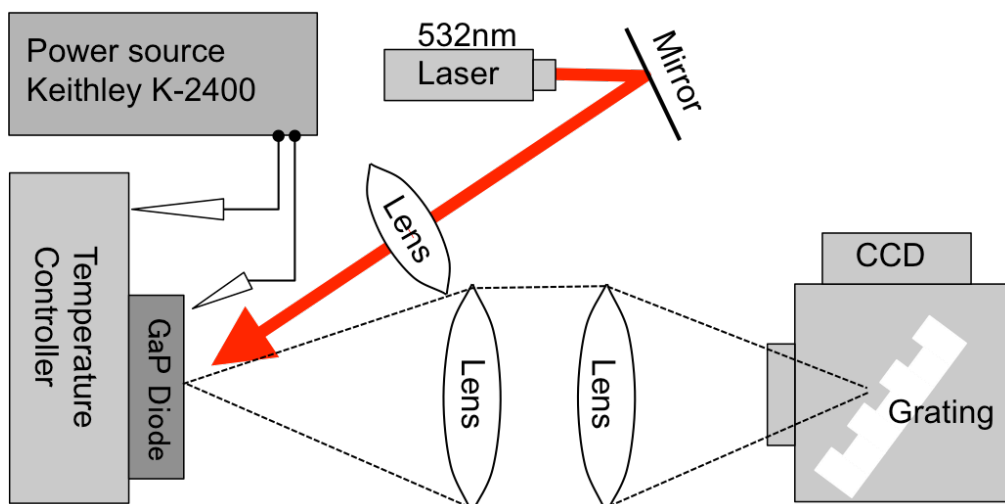


図 3.12 実験系の模式図

表 3.2 実験時のセッティング

	DPP援用アニール	EL測定
温度制御	On	On
電流	On	On
レーザ	On	Off
CCD	Off	On

して Keithley 社の K-2400 を使用した (後の第 5 章においては一部の実験が本電源の定電圧モードを用いて行われた。その実験以外は全て定電流モードで行われた)。デバイスの EL 発光スペクトルを測定するために分光器と冷却 Si-CCD (Roper-Scientific Inc.)を用い、 -100°C まで CCD を冷却して測定を行った。また本節の残りの部分で説明する実験結果は、GaP ダイオードに対し順方向電流 30mA ($9.9\text{A}/\text{cm}^2$)を注入しながら、波長 532nm のレーザ光を素子表面に対し垂直方向に当てて DPP 援用アニールを行ったものである。レーザ光のパワーは 0.4W 、素子表面上における集光直径は 0.6mm であった。また DPP 援用アニール時と駆動時 (EL スペクトル測定時)には系の温度変化によるノイズを最小化するために、サーモ・モジュール (ペルティエ素子)を用いて GaP ダイオードの温度制御を行った。

DPP 援用アニールを開始してから 1 時間毎にレーザ光を遮断して (表 3.2 の EL 駆動時の条件)、EL スペクトル測定を行った。EL スペクトル測定時には CCD の露出時間は 0.25 秒であった。前回の測定からのスペクトル強度変化が 1% 以下となった時点で加工を終了した。図 3.13 は DPP 援用アニール中のデバイスの EL スペクトル測定結果である。図 3.13(a)は DPP 援用アニール時間に対する全 EL 発光強度 (図 3.13(b)の曲線と横軸とが囲む面積)の依存性、図 3.13(b)は EL スペクトルの変化、図 3.13(c)は発光時の素子のイメージ、そして図 3.13(d)は初期値と飽和後のスペクトルの増加率である。参考のために図 3.13(b)と(d)には DPP 援用アニールの際の照射光のエネルギー (2.33eV)と GaP のバンドギャップエネルギー (2.26eV)をそれぞれ赤い点線と黒い点線として図中に示してある。

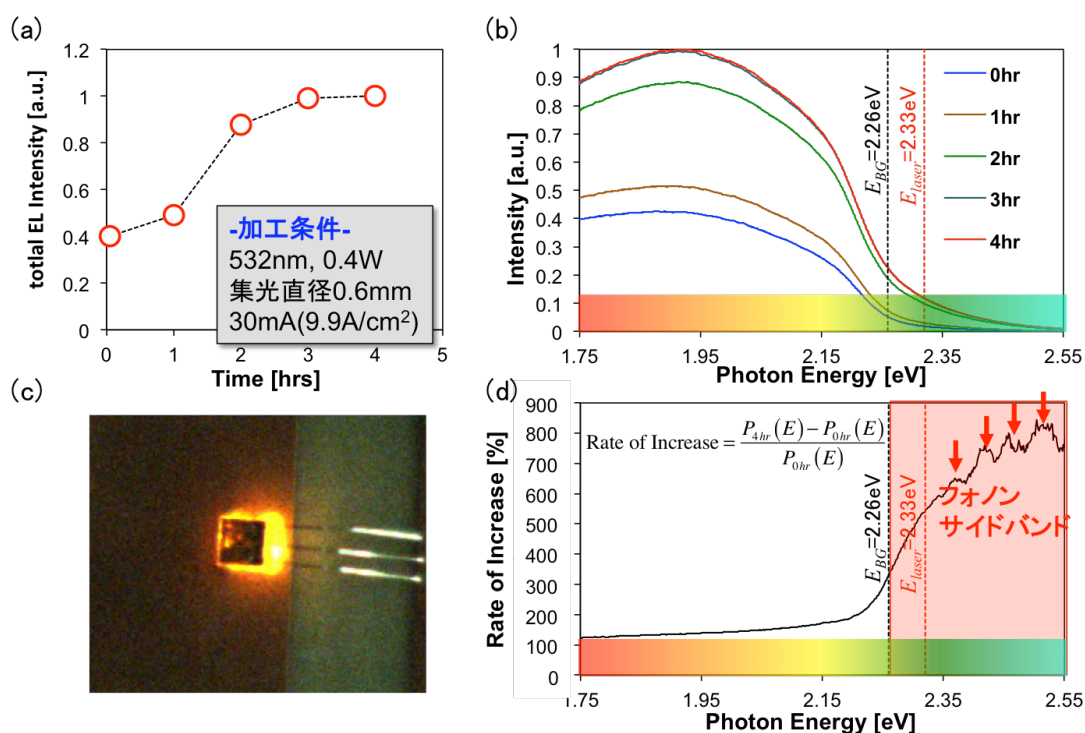


図 3.13 DPP 援用アニールの結果。(a) DPP 援用アニール時間に対する全 EL 発光強度の変化。(b) EL スペクトルの変化。(c)素子の発光の様子。(d)DPP 援用アニール前後の EL スペクトルの増加率

まず図 3.13(a)を見ると、発光強度は 4 時間で飽和し、初期より 3 倍の発光強度の増加が得られたことが解る。次に図 3.13(b)は EL スペクトル変化の詳細で、図 3.13(d)は以下の式(3.5)で求めたスペクトルの増加率 R であるが、これらのグラフは GaP の E_g のエネルギーよりずっと低い領域 (1.7~2.2eV) と、それより高い領域に分けて考えることができる。

$$R = \frac{P_{sat}(E) - P_{ini}(E)}{P_{ini}(E)} \quad \dots \quad (3.5)$$

まず 2.2eV より低いエネルギー領域では R が 150~250% であるが、原理から考えてこの領域における発光の増加は DPP 援用アニールとは無関係で、結晶内部の不純物準位による発光と推測される。実際 Ga サイトに置き換わった Zn 原子と P サイトに置き換わった不純物酸素が近接することで形成される複合準位を介した発光[29]、ドナー(S イオン)にトラップされた電子と自由正孔の発光再結合に由来する発光[30]等が原因として考えられる。さらに Zn-O 発光中心からの発光の場合、p 層界面の Zn が n 層側に拡散することで現れることが報告されている[31]。つまり DPP 援用アニールの進行によってこの E_g より低エネルギー側の発光が強くなることは、不純物の拡散が起きている証拠と言える。

E_g より高いエネルギー領域、特に照射レーザ光のエネルギー 2.33eV より高いエネルギー領域では増加率 R が 550% 以上と高くなっている。しかし実際の測定にはノイズが含まれていたため、高エネルギー側では発光が増強されたよりは、存在しなかった光子の放出現象が現れたと言うのが正しい。そしてこれは第 2 章の説明で期

待した通りの強度変化である。また図 3.13(d)の 2.33eV より高い領域においては周期的なピークが見られるが(下方向の矢印)、これらの間隔は 50meV である。この値は GaP の LO フォノンエネルギーに相当する。つまりこの高エネルギー領域での発光には先行研究のようにフォノンサイドバンドが反映されている[32]。この現象はすでに 2.3 節において予測されていたので、図 3.13 の発光現象はコヒーレントフォノンを介した DPP 援用過程による現象であることが確認された。

最後に図 3.13(c)は発光の様子で、上記の考察のように DPP 援用アニールを施すことによって緑帯域の光の増強が著しかったが、最初から強い不純物からの発光が存在したため全体の発光色は橙色に見える。

3.4 結晶性による影響の検証

前節において DPP 援用アニールによって E_g より高エネルギー側の発光が現れるようになったことを説明した。しかしこの発光現象が本当に GaP の pn 接合からの発光現象であるかを確認する必要がある。何故なら、一般にイオン注入法による不純物ドーピング過程では結晶にダメージを与え得るからである。特に高エネルギーでイオン注入を行う際には、ドーズ量によって点欠陥や転位を高密度に生成させ、表面がアモルファス化する恐れがある[33]。本研究においては高濃度に、そして不均一な pn 界面を形成させるために高エネルギー・高ドーズ量でイオン注入を行ったので結晶の表面がアモルファス化している可能性が高く、表面においてはバルク結晶の場合とは異なる物性を示す可能性が高い。つまり高エネルギー側の発光現象がこのアモルファス化によるものではないか検証する必要がある。先行研究においてもアモルファス化した GaP の場合、バルク結晶とは異なる PL (Photoluminescence) スペクトルを示した例があるので[34]、本節では結晶性とその影響について検証する。

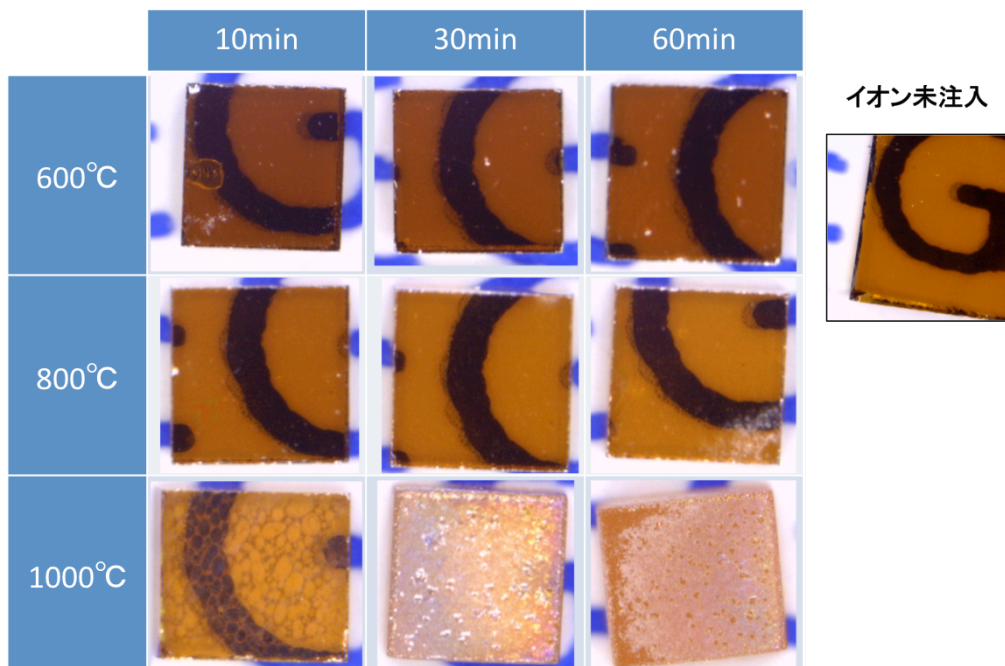


図 3.14 熱処理条件による GaP 基板表面状態の変化

そのためにイオン注入後、電極付けを行う前に熱処理を行うことで基板表面の結晶性を回復させることを試みた。図 3.14 は3つの温度条件と3つの時間条件で熱処理された基板表面のイメージである。後ろの「G」の文字は基板の透明度を肉眼で把握するために基板の後ろに置いたものである。また比較のためにイオン注入を行う前の基板を図 3.14 の右に配置した。この図から明らかなように、1000℃の場合には基板表面が溶けてしまう。また 600℃の場合には右のイオン未注入の基板と比べて、表面の結晶性の回復が不十分であることが予測される。肉眼による評価では、800℃における熱処理が上記の条件の中では最も適切である。

そこで 800℃で 30 分間熱処理したサンプルに対し、その表面状態をラマン散乱分光法 (入射光: 488nm) で調べた。図 3.15 はイオン注入前の基板 (青○)、イオン注入直後の基板 (赤◇)、熱処理後の基板 (緑△) のラマン散乱スペクトルを測定した結果である。イオン注入前のバルク基板の結果には、表 3.3 から予測されるように LO フォノンと TO フォノンに対応するピークが見えるのに対して、イオン注入直後の基板の場合にはピークが見えない。よって表面が予想通りにアモルファス化していると考えられる。そして熱処理を行った基板の場合は再びピークが現れているので、上記の条件による熱処理で表面の結晶性が回復したと理解できる。

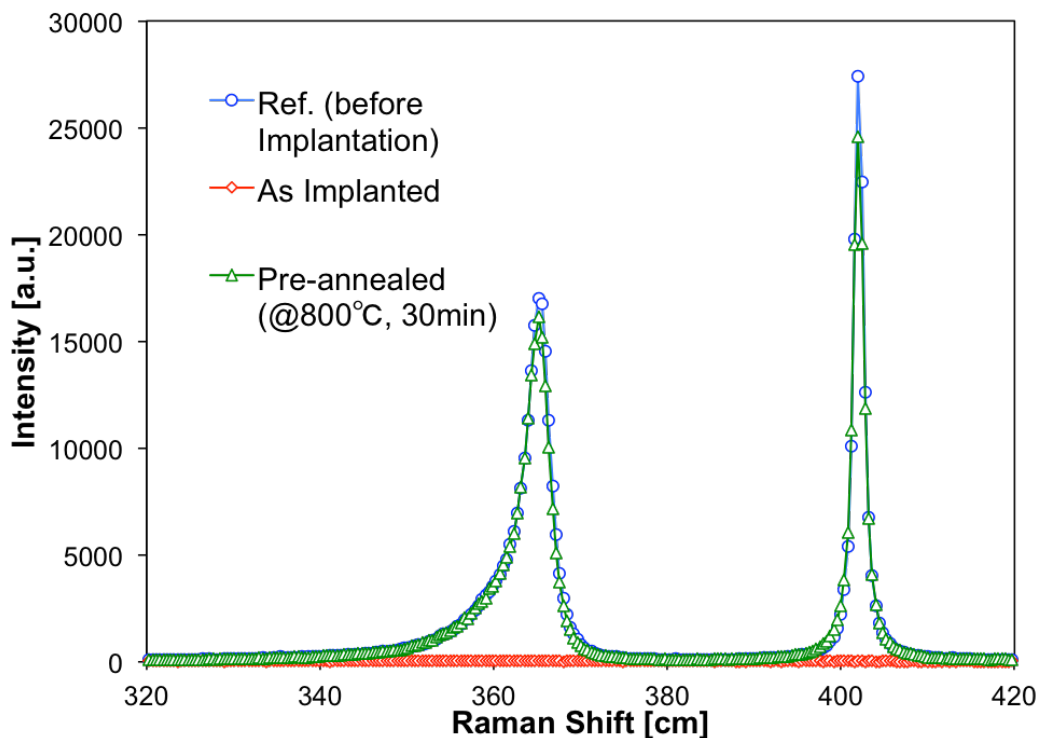


図 3.15 ラマン散乱分光法の測定結果

表 3.3 Zinblend 構造 (点群 T_d)におけるラマン散乱選択則

結晶面	TO フォノン選択則	LO フォノン選択則
(100)	禁制	許容
(1 $\bar{1}$ 0)	許容	禁制
(111)	許容	許容

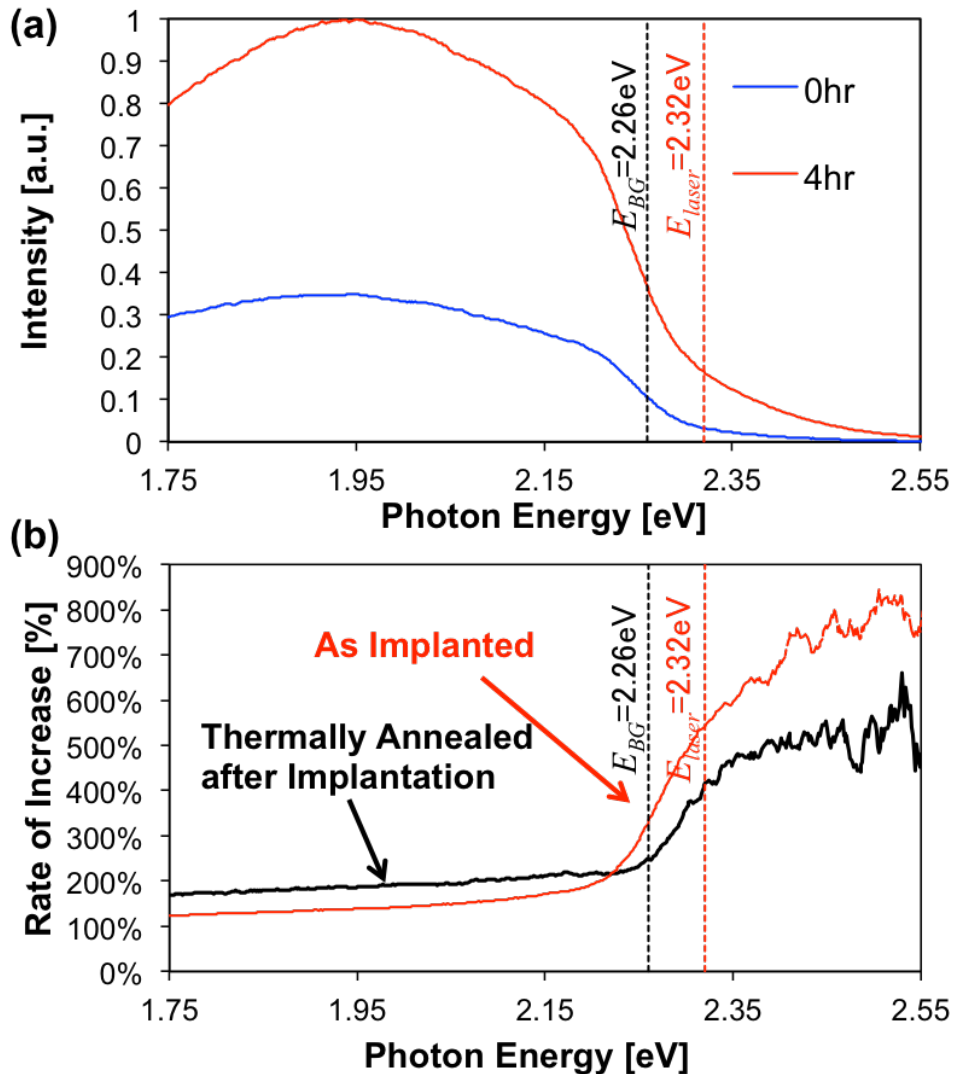


図 3.16 熱処理済み基板を用いた実験の結果。(a) EL スペクトルの変化。(b)DPP 援用アニール前後の EL スペクトルの増加率 (比較のために図 3.13(d)を赤線で示している)

表面状態が 3.3 節の発光現象に与える影響を確認するために、熱処理を行った基板を素子化して 3.3 節と同じ条件で DPP 援用アニールを行った。その結果を図 3.16 に示す。図 3.16(a)は EL スペクトルの変化、図 3.16(b)は式(3.5)を用いて求めた発光の増加率 R である (赤い曲線は図 3.13 の(d)で、比較のために載せた)。この図から解るように、熱処理を行ったサンプルにおいても図 3.13 と同じスペクトルの変化が観測される。つまり 3.3 節において得られた結果は表面のアモルファス化とは無関係のものであると主張できる。

この図 3.15 と図 3.16 によって示された結果は次のように説明できる：Zn を 300keV という高加速エネルギーで GaP に注入することにより、GaP 結晶の表面がアモルファス化する。しかし DPP 準位を介して起こる発光現象は結晶内部の pn 接合界面において発生する現象であり、結晶表面のアモルファス化には影響されない。よって結晶性回復のための熱処理プロセスの有無に関係無く同様の結果が得られた。

3.5 DPP 援用アニール法の有効性の検証

本章の最後に 3.3 節と 3.4 節の結果が本当に DPP 援用アニールによってもたらされた結果であるかを検証する。そのための比較実験として、レーザを照射せずに電流のみを流して GaP ダイオードのジュール熱アニールを行った。何故なら DPP 援用アニールの原理から考えて見ると、DPP 援用アニールのためには拡散駆動力 (熱) と抑止力 (誘導放出による発熱の抑制) とが必要であるが、レーザ照射無しに電流のみを流すと拡散駆動力だけが存在することになり、DPP 援用アニールの効果を期待できないからである。

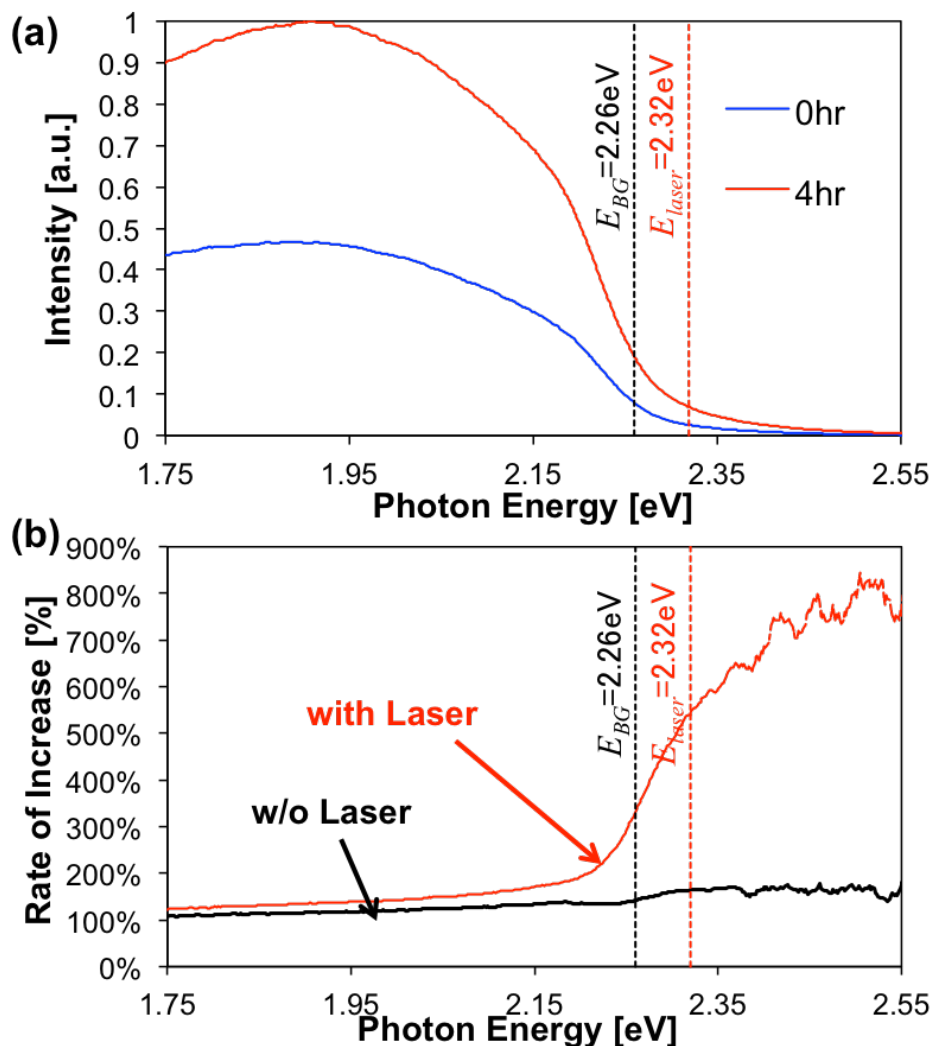


図 3.17 照射レーザ光無しに電流のみで DPP 援用アニールを行った結果。(a) EL スペクトルの変化。(b) DPP 援用アニール前後の EL スペクトルの増加率 (比較のために図 3.13(d)を赤線で示している)

レーザを照射せずに、電流を 30mA 印可しながら行った実験結果を図 3.17 に示す。図 3.17(a)は EL スペクトルの変化、図 3.17(b)は式(3.5)を用いて求めた発光の増加率 R である。まず図 3.17 の(b)を見ると、2.2eV 以下の領域においては二つの曲線がよく一致する。しかし高エネルギー側では両者は大きく異なる。この結果は次のよう

に説明できる。2.2eV 以下の領域における発光増加は DPP 援用アニールとは無関係の現象、つまり不純物準位の活性化による現象であることがこの結果より確認できる。しかし高エネルギー領域における発光スペクトルの変化は DPP 援用アニールによるもので、レーザ光照射の有無に敏感に反応する。つまりレーザ光照射の有無によってドーパントの拡散の進行と抑制に違いが生じるので、図 3.17(b)のような結果がもたらされた。

本章では LEC 法によって成長された n 型 GaP 基板に Zn をイオン注入して作られた GaP pn ホモ接合ダイオードに DPP 援用アニールを施すことでバンドギャップ E_g よりエネルギーの高い光子を放出させることができることを見て来た。さらに熱処理を行った基板を用いた実験結果から基板のアモルファス化による現象では無いこと、そしてレーザ光照射の有無による結果比較より DPP 援用アニールの妥当性が確認できた。つまり与えられた電流密度に対し、十分な強度の単色光が入射できればその単色光の波長に応じて EL スペクトルの変化が生じるのである。それではある電流密度に対し、十分なレーザ光の強度とはどのように決めるべきか？レーザ光照射の有無による結果の違いから、電流密度とレーザ光強度の間には何らかの関係があることは予測される。次の章からはこのことについて追求して行く。

(第3章についての補足)

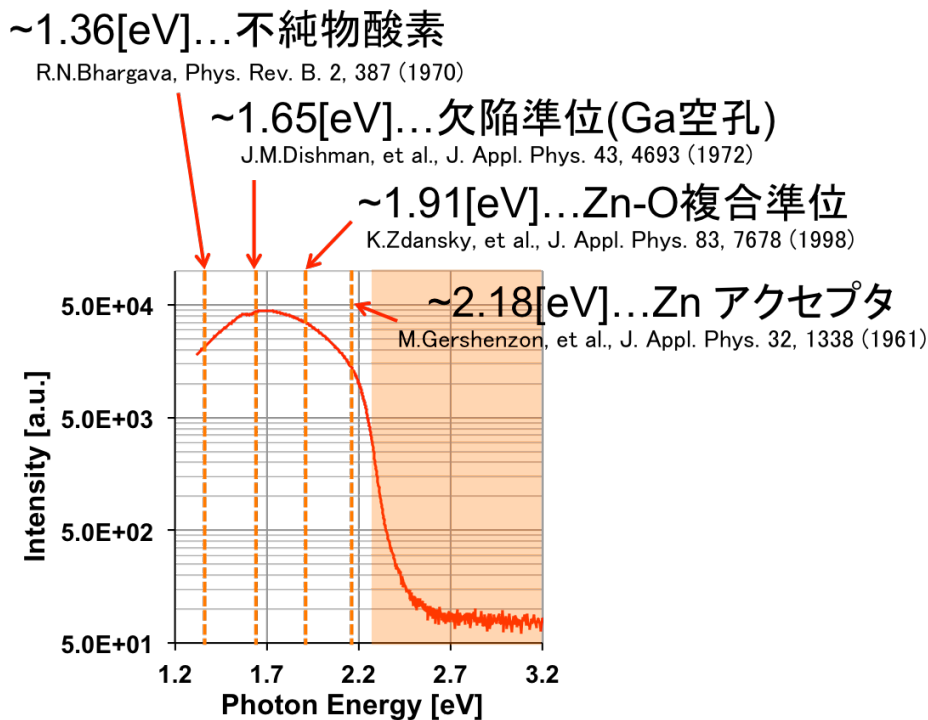


図 3.18 GaP 結晶中の不純物発光準位と発光スペクトル

第3章において示されたほとんどの EL スペクトルには低いエネルギー側の強い発光が観測された。その原因としては 3.3 節で議論されたような様々な不純物・欠陥準位による発光を挙げることができる(図 3.18)。これらの不純物・欠陥による発光を抑えることができれば、GaP に DPP 援用アニールを施すことで緑発光素子を作製

することができる。つまりグリーンギャップ問題に対する新しいアプローチを提供できる可能性がある。それだけでなく、DPP 準位を介した発光に対する議論を深めるためにもこれらのノイズは除かれるべきである。

そのための手段として MOVPE による GaP の成長を考えることができる。LEC 法に比べて酸素不純物の濃度や欠陥の密度を下げるできるので、図 3.18 に示されているほとんどの低エネルギー側の発光準位を除去することができる。本論文の最後の Appendix においては MOVPE 法による GaP pn 接合の形成について説明する。

第4章

DPP 援用アニールの最適化

4.1 DPP 援用アニールの条件と LED の発光スペクトル

前章の最後に、DPP 援用アニールの妥当性を確認するためにレーザ光照射有無によるスペクトル変化の違いを確認した。ここでは DPP 援用アニールとは無関係に思われる低エネルギー帯域 (2.2eV 以下) の場合にはレーザ光の有無による違いが観測されなかったが、DPP 援用アニールによって放出されるようになった高エネルギー帯域 (バンドギャップ E_g 、2.26eV 以上) における様子は全く異なった。つまり局所的な熱の発生と誘導放出による相対的な冷却の2つの要素が DPP 援用アニールには必須であることが確認されたのである。

ここで一つ疑問が生じる。レーザ光の有無と言う極端的な状況下においては違いが生じるのは確認された。それでは極端的では無い状況、つまり DPP 援用アニール時のレーザ光パワーと注入電流値を微小変化させた時にスペクトルはどのように変化するのか？

注入電流の値によって局所的な発熱 (拡散駆動力) の様子に変化するはずだし、そして注入電流値とレーザ光のパワーのバランスによって誘導放出の様子も変化するのである。上記の質問は妥当である。実際 GaP の他にも、SiC pn ホモ接合に DPP 援用アニールを施して LED を作製した先行研究においても DPP 援用アニール時の加工条件を変えることでスペクトルに違いが見られたことが報告されている (図 4.1)[1]。図 4.1 の実験では、注入電流を一定にし、照射レーザ光のパワーを変化させた時に得られた結果である。注入電流値を変えた時にもスペクトルに変化が生じるかを確認するために、第3章と同じ手法で作製された GaP pn ホモ接合ダイオードを用いて異なる電流値を用いて DPP 援用アニールを行った。その結果を図 4.2 に示す。図 4.2 は式(4.1)を用いて求めた DPP 援用アニール前後の発光の増加率 R である (第3章の式(3.5)と同じ)。

$$R = \frac{P_{sat}(E) - P_{mi}(E)}{P_{mi}(E)} \quad \dots \quad (4.1)$$

まず図 4.2 の黒い曲線は第3章と同じ条件 (波長 532nm レーザ 0.4W、集光直径 0.6mm、電流 30mA) で DPP 援用アニールを行ったサンプルの結果で、赤い点は他の条件は同一にし、電流値を半分 (15mA) にして DPP 援用アニールを行った9個のサンプルの結果である。この結果でもやはり E_g より低エネルギー帯域 (つまり DPP 援用アニールとは無関係な領域) では加工条件による変化は見られ無いが、DPP 援用ア

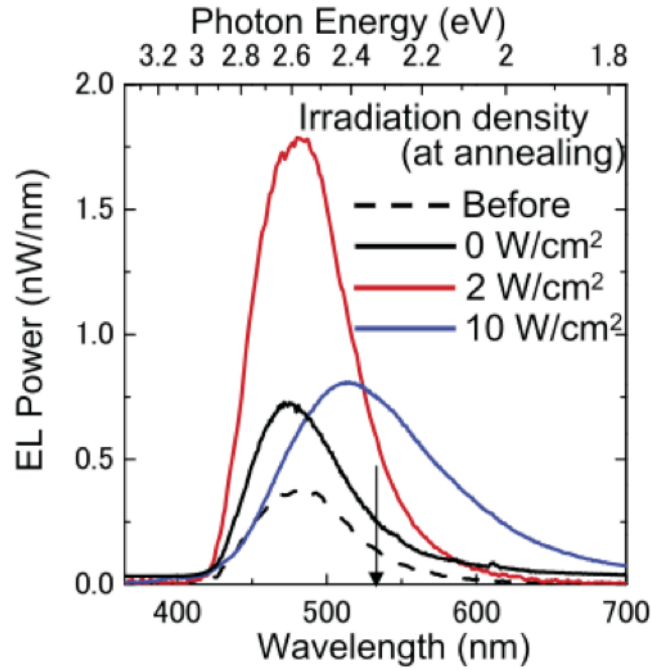


図 4.1 DPP 援用アニールで作製された SiC LED の加工条件依存性 (文献[1]より)

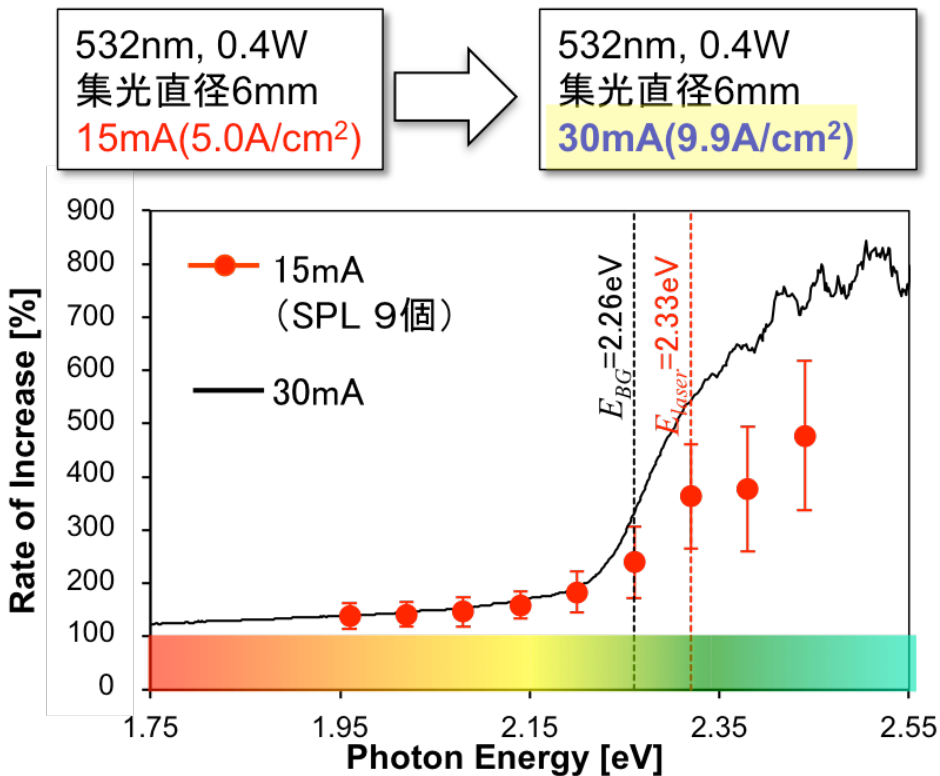


図 4.2 加工条件による EL スペクトルの増加率 R の変化

ニールと密接な関係を持つ領域 (E_g より高エネルギーより高エネルギー領域)では加工条件によって発光スペクトルが変化することが見られる。つまり図 4.1 と図 4.2 から DPP 援用アニールによって作製された LED は加工条件に敏感に反応することが確認されたのである。

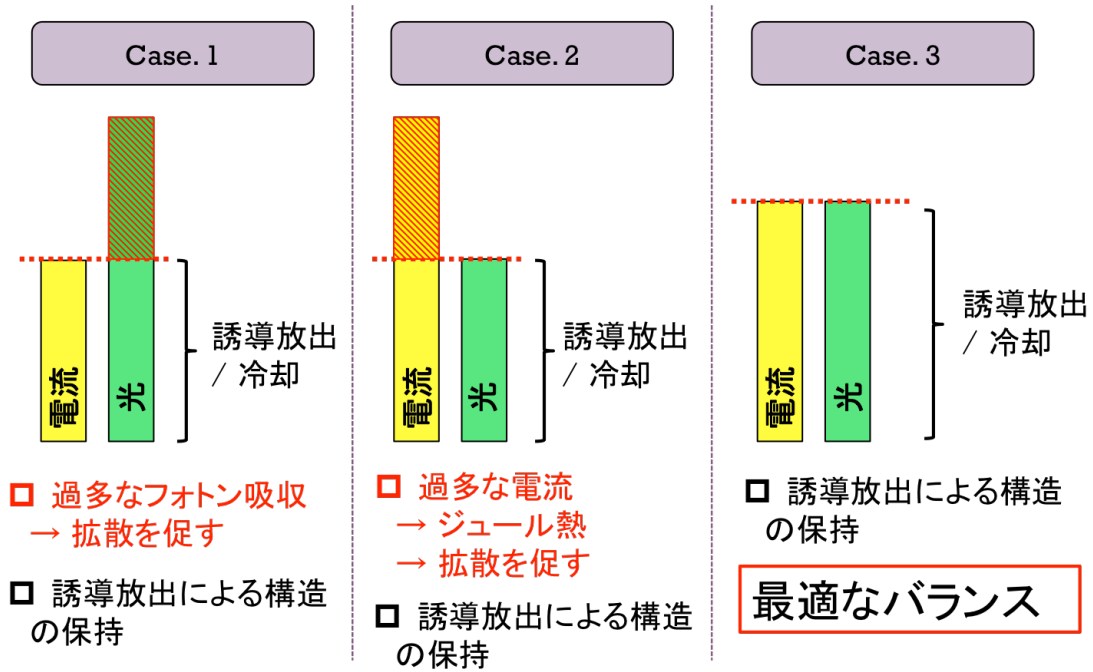


図 4.3 最適加工条件に対する考察

発光スペクトルには加工条件依存性があるという上記の内容をもとに考えると、続いて「それでは最適な加工条件は存在するのか？」という疑問を提示するのは順当であろう。この点について図 4.3 をもとに考察して行く。まず図 4.3 case.1 のように電流量が過多であった場合を考えよう。この場合、DPP 準位を介した発光の可能な微小領域において誘導放出が起こり得るが、余剰電子が残ってしまう。もちろんこの余剰電子は自然放出によって光子を放出する場合もあるが、その効率は高くはないので、散乱過程や非輻射緩和によって局所的な熱を発生させる。原理から考えて、このような余剰電子による発熱は DPP 援用アニールによるナノ構造形成を妨げる。次に図 4.3 case.2 のようにレーザ光のパワーが過剰な場合を考えよう。この場合には余剰光子が存在することになる。本研究においてはバンドギャップ E_g より高いエネルギーの光源を DPP 援用アニール時に用いるので、このような余剰光子は基底準位に存在する電子を励起準位に叩き上げる働きをするが、励起電子は散乱過程や非輻射緩和によって局所的な熱を発生させる。結果的に、誘導放出による構造の保持と言う側面から図 4.3 case.3 のように注入電流値と照射レーザ光パワーの間には最適なバランスが存在することが予測される。

上記における考察を図 4.4 にまとめた。まず素子に注入する電流と照射レーザ光パワーがあまりにも小さい場合には有限時間内に変化を期待し難い。逆に強すぎる場合には素子が破壊される恐れがある。図 4.4(a)の横軸に近づけば、図 4.3 の case.1 に対応することになり、DPP 援用アニールの効果は弱まるはずである。逆に縦軸に近づけば、図 4.3 の case.2 に対応するようになり、この場合もまた DPP 援用アニールの効果は弱くなる。つまりその界面に図 4.4(a)に示したような「最適ゾーン」の存在が予想される。もちろん最適ゾーンの内部においても、エネルギーの総量によって加工時間が短縮されたり、スペクトルにある変化が生じたりする可能性は存在するが、本研究においては注入電流値とレーザ光パワーの相関関係に注目する。図 4.4 の(b)は今までの考察を 3次元に表したグラフである。

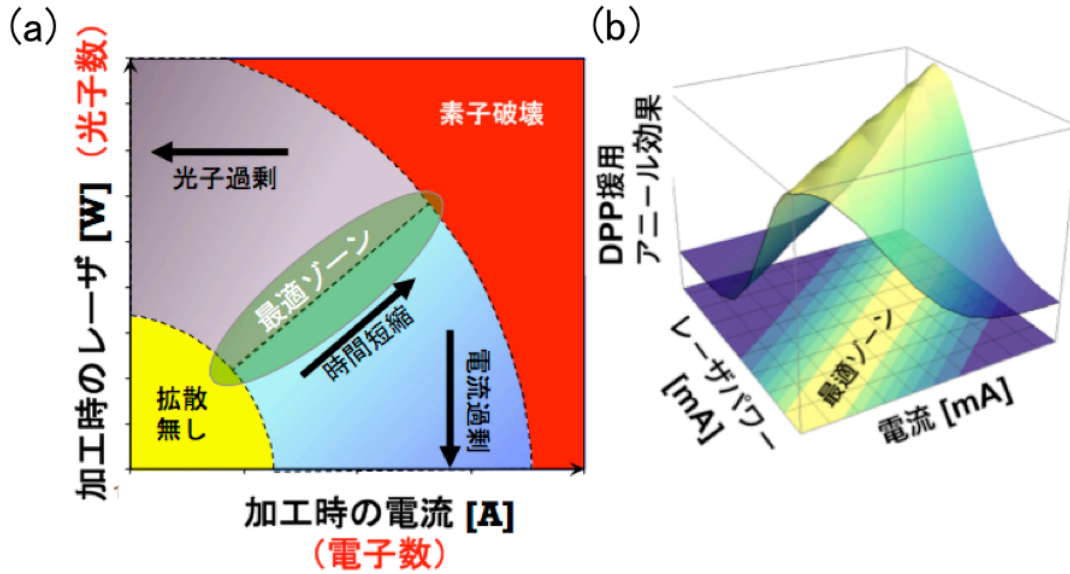


図 4.4 最適ゾーンの存在に対する予測。(a) 2次元グラフ。(b) 3次元グラフ

4.2 DPP 援用アニール条件によるスペクトルの変化観測

上記の考察内容を実際に確認するために、第3章で行ったのと同じプロセスで作製された GaP pn ホモ接合ダイオードを用いて実験を行った。

まず実験内容と結果を説明する前に、何を持って DPP 援用アニールの結果を判断するかについて説明する。第2章で説明したように、DPP 援用アニールで作製された LED は誘導放出の確率と自然放出の確率は互いに比例するという原理に基づく[2]。この事実を用いて、局所的な熱を発生させて不純物をランダムに拡散させながら、あるナノ領域に存在する不純物対間に局在されるフォノンが電子・正孔対の発光再結合に必要な運動量を供給できるようになったらそのナノ領域の局所構造は保持されるようにするのが DPP 援用アニールであった。つまり照射光に対し、最も誘導放出の起こり易いナノ構造を自律的に形成させる手法で、同時に誘導放出の確率と自然放出の確率とは互いに比例するので LED の作製も期待できる訳である(もちろんフォノンサイドバンドの影響や不純物・欠陥準位による発光が存在するので、自然放出のスペクトルはブロードになる)。つまりフォノンサイドバンドや不純物・欠陥準位による発光への寄与がなければ DPP 援用アニール時に照射された光と同じ波長の光子が放出されるはずである。よって本節以降では DPP 援用アニール時の照射光の光子エネルギー、つまり 2.33eV における発光の増加率 $R(2.33\text{eV})$ を持って DPP 援用アニールの効果を評価する。

まずはレーザー光パワーを 400mW にし、電流値を変えながら行った実験結果を図 4.5 に示す。比較のためにレーザー光照射無しで、電流のみを 30mA 注入して行った加工結果も同時に載せる。図 4.5 の(a)は式(4.1)に従って求めた増加率 R であり、図 4.5 (b)は照射光の光子エネルギーにおける増加率 $R(2.33\text{eV})$ を整理したものである。今まで見てきたように、照射光が無い場合に増加率が最も低く (DPP 援用アニールの効果が弱く)、照射光有りで 30mA の電流を注入した場合に増加率が最も高かった (DPP 援用アニールの効果が顕著であった)。

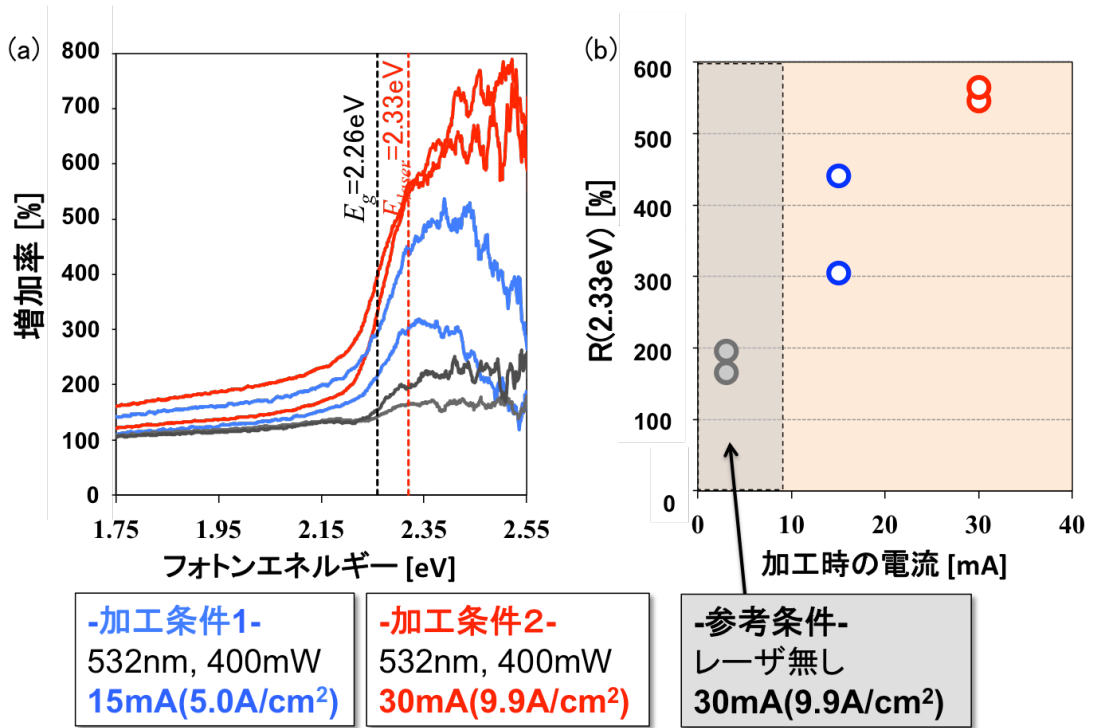


図 4.5 照射レーザー光パワー400mW 時の結果。(a)DPP 援用アニール条件による EL スペクトル増加率 R。(b) DPP 援用アニール条件による 2.33eV における増加率 $R(2.33\text{eV})$

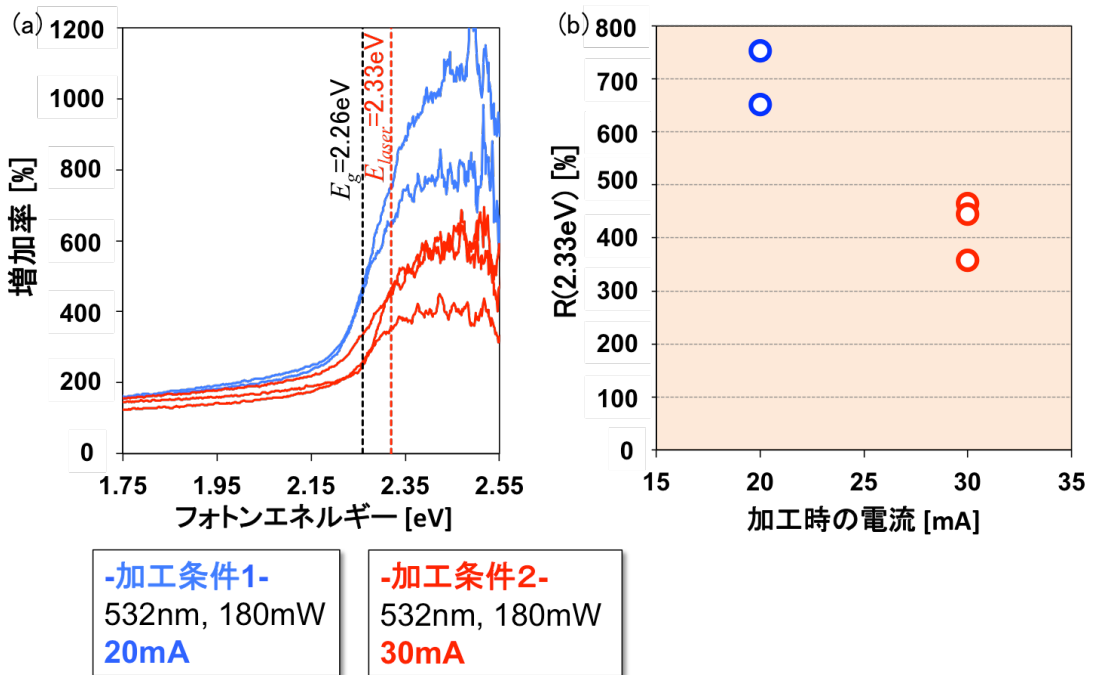


図 4.6 照射レーザー光パワー180mW 時の結果。(a)DPP 援用アニール条件による EL スペクトル増加率 R。(b) DPP 援用アニール条件による 2.33eV における増加率 $R(2.33\text{eV})$

次の図 4.6 は照射レーザー光のパワーを 180mW に変えて行った DPP 援用アニールの結果である。この結果は図 4.5 の結果とは反対の傾向を見せている。つまり注入電流密度の低いケースにおける DPP 援用アニールの効果が顕著であることがこの結果から分かる。

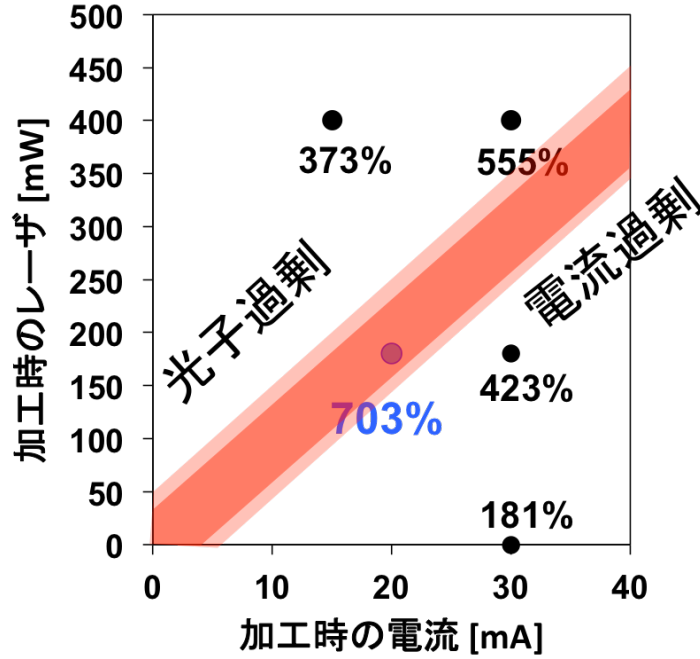


図 4.7 レーザ光パワー400mW、180mW 時の結果とまとめ

これらの図 4.5 と図 4.6 を図 4.7 のようにまとめた。図の横軸と縦軸はそれぞれ DPP 援用アニール中の注入電流値とレーザー光のパワーであり、図中の「%」付き数字は各条件における $R(2.33\text{eV})$ を意味する。もし図 4.4 を用いて行った考察が正しければ、図 4.7 の赤く塗られた領域に最適ゾーンが存在すると予想される。また赤く塗られた領域の上は光子過剰であり、下は電子過剰である。このことを確認するために、照射レーザー光パワーを 260mW に変えて DPP 援用アニールを行った。その結果を図 4.8 に示す。図 4.7 から予測されるように、レーザー光パワーが 260mW の場合、

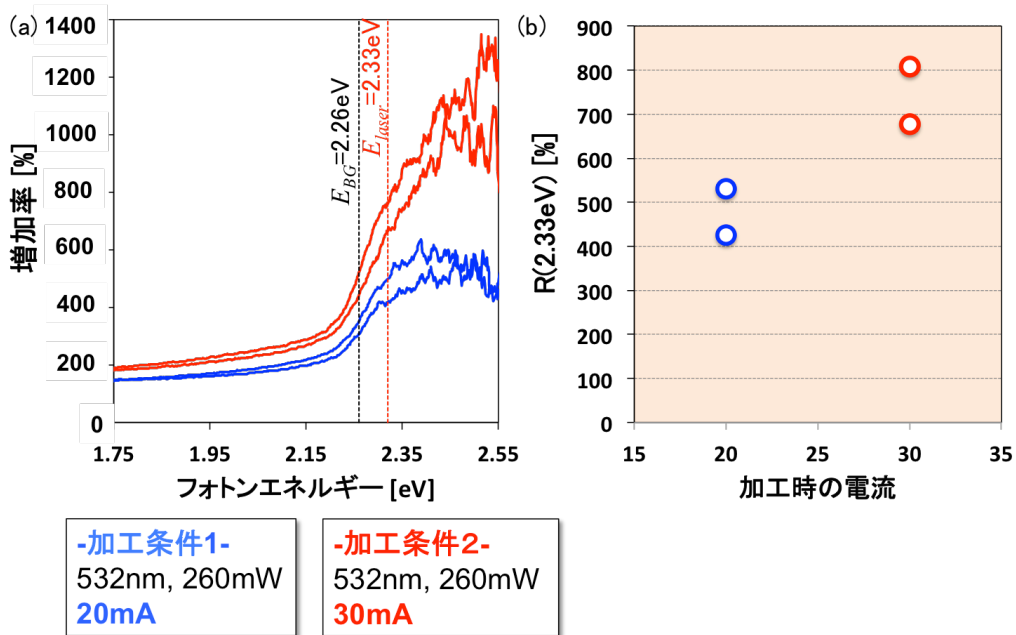


図 4.8 照射レーザー光パワー260mW 時の結果。(a)DPP 援用アニール条件による EL スペクトル増加率 R。(b) DPP 援用アニール条件による 2.33eV における増加率 $R(2.33\text{eV})$

DPP 援用アニール時の電流が 20mA の場合より、30mA の場合の $R(2.33\text{eV})$ が高いことが確かめられた。

次に図 4.8 の結果を図 4.7 に反映させて図 4.9 のように描き変えた。この図から明らかのように[260 mW, 30mA]と言う条件と[180mW, 20mA]と言う二つの条件において $R(2.33\text{eV})$ の値が最も大きかった。それらの条件の「レーザ光パワー対電流値」の比はそれぞれ 8.7W/A と 9.0W/A であって、非常に近い値になっていることが分かる。またこれらの結果は図 4.9 の赤い直線に近ければ近いほど $R(2.33\text{eV})$ の値が高くなることを示している。この赤い直線が図 4.4 で説明した「最適ゾーン」にあたりと推測することができる。

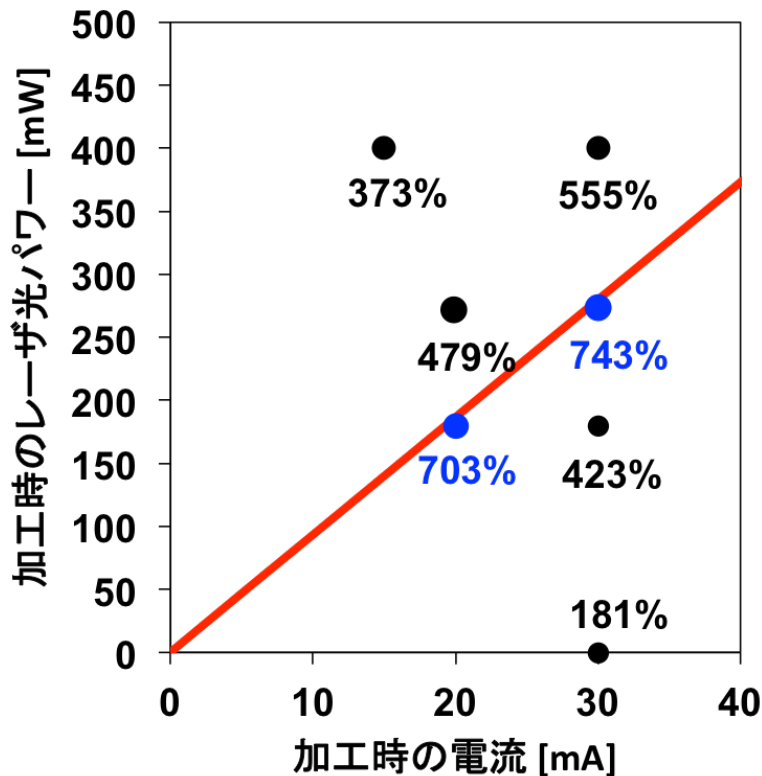


図 4.9 これまでの結果のまとめ

しかしこれらの実験結果だけではデータ数が足り無い。よって上記の主張の正しさを見せるために以下に述べる 2 つの実験を追加で行った。

- ① 照射レーザ光パワー: 180mW 一定
注入電流値: 12mA、16mA、20mA、24mA、30mA
- ② 照射レーザ光パワー: 0mW、80mW、200mW、210mW、220mW、400mW
注入電流値: 25mA 一定

上記の実験①と②を行い、 $R(2.33\text{eV})$ を測定した結果を図 4.10 に示す。これらの図の下向き矢印で示すように $R(2.33\text{eV})$ の値を最大にする照射光パワーと注入電流値が存在する。図 4.10 の(a)では両者の比が 9.0W/A の時 $R(2.33\text{eV})$ が最大値を取る。図 4.10 (b)では 8.8W/A の時であり、これら二つの値はほぼ等しい。つまり DPP 援用ア

ニールによる発光の増強には注入電流とレーザーパワーの比が重要であることを表している。またこのこと値の存在は次の節において考察するように DPP 援用アニールによる局所構造の自律的変化において誘導放出が主要な働きをしていることを強く意味する。

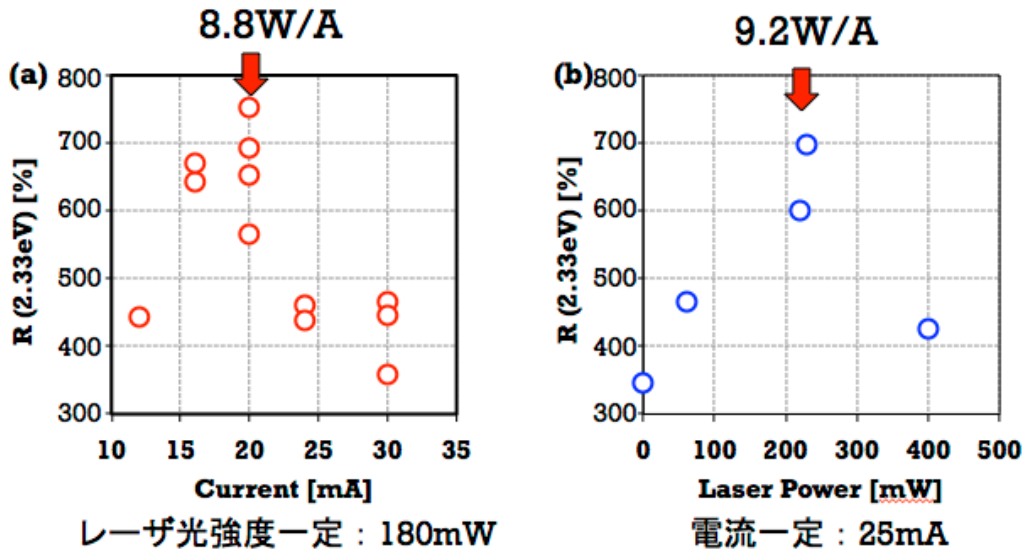


図 4.10 (a)レーザー光パワー一定時の DPP 援用アニールの電流依存性。(b)電流一定時の DPP 援用アニールのレーザー光パワー依存性

4.3 実験結果の考察

4.2 節で確認された注入電流と照射光パワー間の最適比について考察する。そのためにはまず誘導放出について考えて見る。1つの光子により1つの励起電子が誘導放出による新たな光子を放出する。つまり1つの光子により1つの励起電子の誘導放出の確率を100%だと仮定すると、この誘導放出が最も良く起こるためには「照射光子の数：励起電子の数 = 1 : 1」で無ければならないことが分かる。ここで電流とレーザー光パワーに対する考え方を次のように変えて見よう。つまり量子化された光子と電子の描像を用いて照射レーザー光パワーと注入電流を解釈し直すのである。

出力1Wの波長532nm (=2.33eV)レーザー光は1秒間 2.7×10^{18} 個の光子を放出する。また1Aの電流は励起電子 6.3×10^{18} 個の流れに相当する。ここで光子の数と電子の数が1 : 1になるための条件は、照射レーザー光パワーと注入電流との比が2.3W/Aであれば良い。しかし素子の表面における反射を考慮すべきである。GaP素子のpn接合部に届く光量をもとにこの比を補正すると7.1W/Aになる。この値は4.2節の実験で求めた値と30%以内の誤差で一致する。図4.11は図4.10の結果を1枚の図にまとめ、横軸を光子数と電子数の比に直したものである。すなわち、図4.10でR(2.33eV)の値を最大とする光子数と電子数の比は1.3 : 1で、1 : 1に近い。

本発見は2つの意義を持つ。まず注入電子数と照射光子数の数が釣り合っている時にDPP援用アニールの効果が大きくなることは、DPP援用アニールによってGaP結晶内部のZn原子の空間分布が制御される起源は誘導放出であることを意味する。

もちろんここで行われた議論は直接的な証拠ではないが、DPP 援用アニールにおいて誘導放出が主要な働きをすることに対する間接的な証拠には成り得る。次に DPP 援用アニール時における最適条件に対する貴重な知見 (電子数 : 光子数 = 1 : 1.3) が得られたことである。

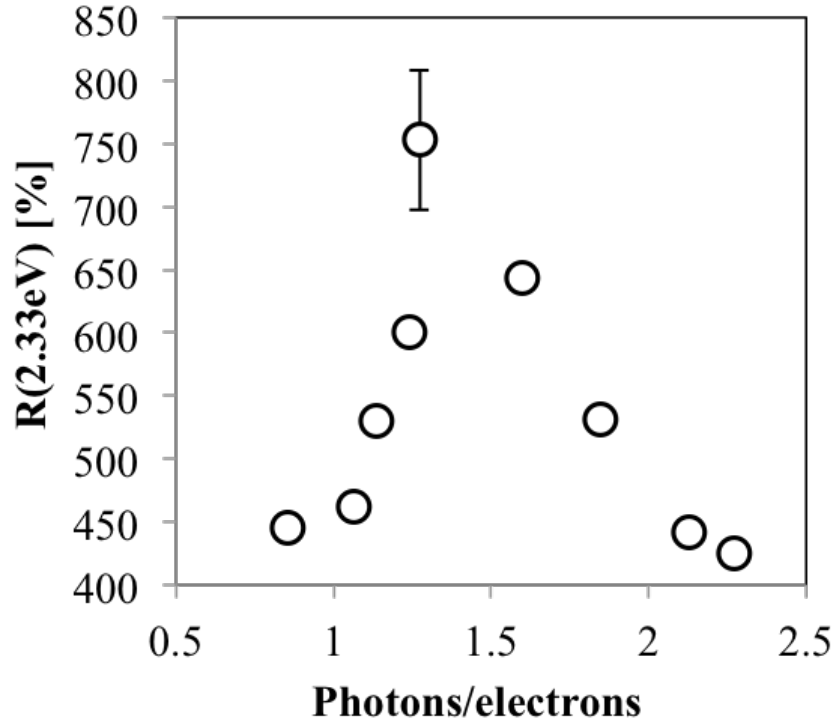


図 4.11 DPP 援用アニールの最適化条件

最後に 1 : 1 からずれる理由に関して考察して置く。これまでの議論においては暗黙的に電流密度とレーザ光の強度分布が均一だと仮定して議論を進めて来た。電流の場合は電極が素子表面全体に広がっているので (第3章の図 3.9 参照)、その分布が均一だと近似して問題無い。しかし照射レーザ光の場合は素子表面における強度分布はガウシアンになる。

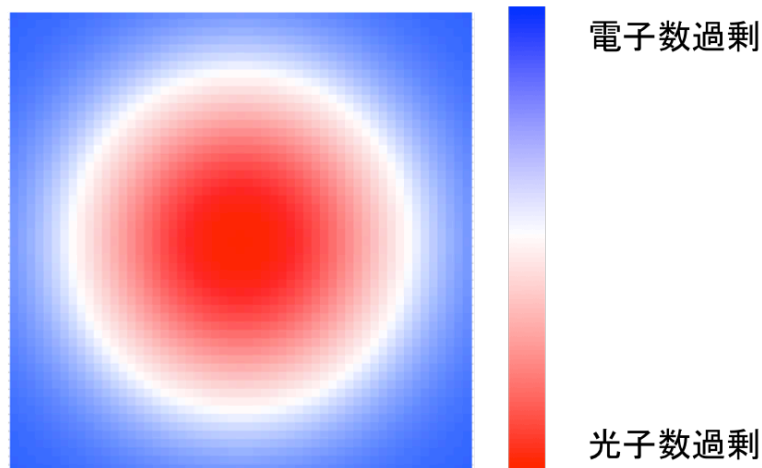


図 4.12 2次元平面における光子数と電子数の分布

従って均一な電流密度とガウシアン状のレーザ光強度分布を考慮すると、図 4.12 のようになる。つまり環状に電子数と光子数が釣り合っている領域が存在し、素子の中央部は光子数過剰状態に、そして素子の端部は電子数過剰状態になる。図 4.5 から図 4.11 までの結果は素子表面全領域における平均値と言うことになる。

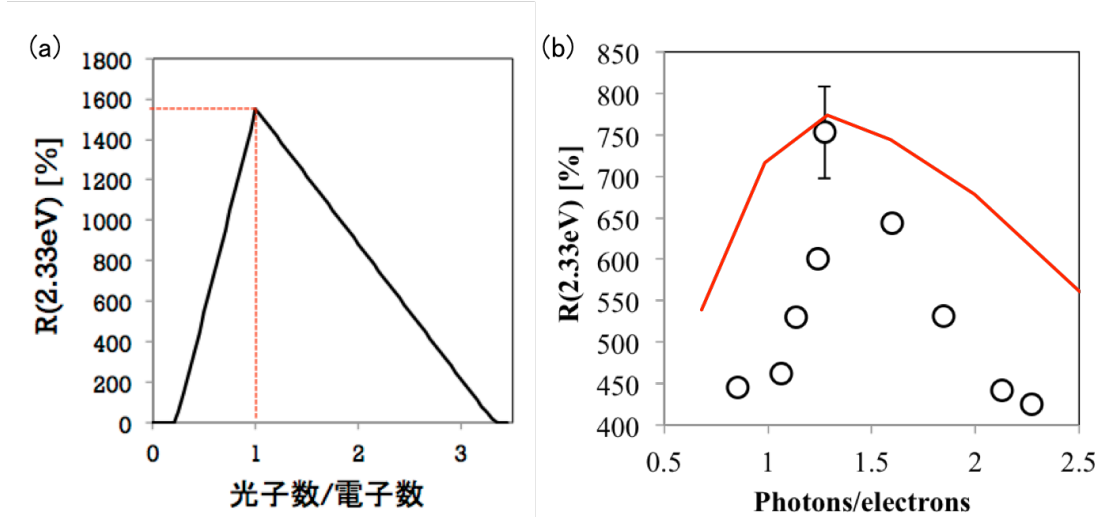


図 4.13 (a) **仮定** : 局所的な光子数/電子数の釣り合い。(b)巨視的に観測される結果 (黒○: 実測値、赤線: 6 点において求めた計算値 → Photons/electrons=0.7, 1, 1.3, 1.6, 2, 2.5)

ここで電流密度とレーザ強度分布が十分均一だと見なせる局所領域において、光子数と電子数の比による $R(2.33\text{eV})$ が図 4.13(a) のようになっていると単純に仮定しよう。図 4.12 と図 4.13(a) をまとめて計算した結果が図 4.13(b) の赤い線である。結果から分かるように、局所領域において電子数と光子数の比が 1:1 の時に発光の増加率が最大になる場合にも、図 4.12 のようにレーザ強度分布が不均一であれば、観測される結果は 1:1 からずれて、本章で求められた 1:1.3 になり得る。グラフの形状が実験と一致しないが、これは図 4.13(a) において非常に単純な仮定をおいたためである。しかしこのようなレーザ強度分布の理想的な分布からのずれによって、局所領域においては両者の比が 1:1 の時に最適な場合にも、素子表面における平均値つまり見かけ上の最適条件は 1:1 からずれることを定性的に理解することができる。

第5章

2準位2状態モデル

5.1 DPP 援用アニール再考

第3章において DPP 援用アニールを GaP pn ホモ接合ダイオードに施すことで、EL 発光の強度が増加することと、さらに DP と結合するコヒーレントフォノンによってエネルギーの変調が起きた結果としてバンドギャップ E_g より大きなエネルギーを持つ光子も放出されるようになることを見て来た。さらに第3章の5節と第4章では DPP 援用アニール時の条件を変化させながら実験を行った結果から DPP 援用アニールの手法 (レーザー照射と電流注入を同時に行う加工) の妥当性と、DPP 援用アニールによる不純物 (Zn 原子) 分布の最適化には誘導放出が必要であることを確認できた。つまり第1章で挙げた研究目標中の DPP 援用アニール法の汎用性 (間接半導体に一般的に適用できる加工法であるのか) の確認と、第2章で説明した DPP 援用アニールの原理の検証を前の2つの章で行ったのである。

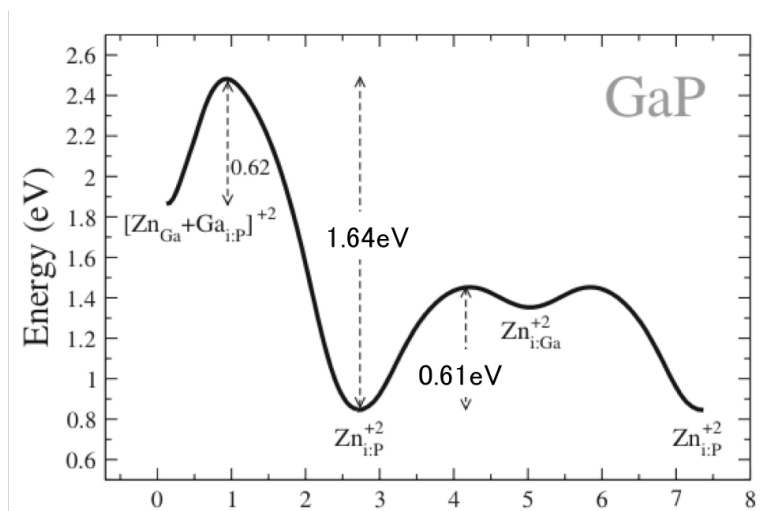


図 5.1 GaP 結晶内部で Zn が拡散するために乗り越えるべきポテンシャル障壁 (文献[1] より)

しかし DPP 援用アニールに関してはまだ大きな未解決問題が存在する。それは「局所的な発熱」に関する疑問である。確かにダイオードに電流を流すと熱は発生する。しかしその熱が不純物の拡散を促すために十分であるかについては追加的な考察が必要であろう。GaP 結晶の内部において Zn が拡散する機構は大きく2つ存在し、それぞれキックアウト機構 (Kickout process) と格子間拡散機構と呼ばれる。そし

て Zn 原子がそれぞれの機構によって拡散する際には図 5.1 に示されているように 1.64eV と 0.61eV のポテンシャル障壁を乗り越えなければならない[1]。温度に換算すると 19000K と 7000k になり、非常に高温でなければならないことが分かる。しかし実際には多数のインコヒーレントフォノンとの相互作用によって拡散が起きるため、上記のような高温でなくても確率的に原子は結晶中を移動し得る。しかし一般的に不純物の熱拡散プロセスには融点の 3 分の 2 以上の温度が一般的である。つまり Si と GaP の場合には 1000K 以上が一般的である。果たして DPP 援用アニールプロセスはこのような高熱を発生し得るか？

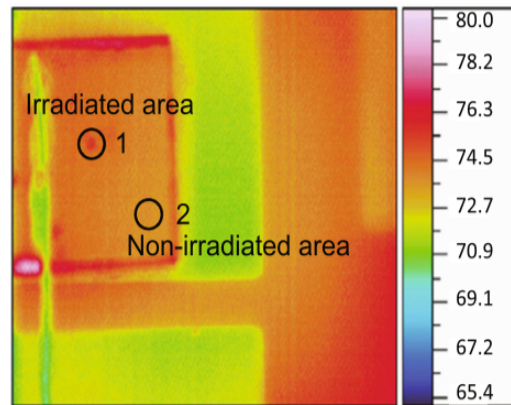


図 5.2 DPP 援用アニール中の Si 素子表面の温度分布 (文献[2]より)

残念ながら答えは「否」である。図 5.2 は先行研究において Si ダイオードに対して DPP 援用アニールを施しながら素子表面の温度分布を測定した結果である[2]。図からは明らかなように 70°C 前後の温度を示しており、Si の融点よりずっと低く、室温に近い温度になっていることが分かる。GaP の場合にも、3 節で説明した DPP 援用アニール時の素子表面温度は 40°C 程度であった。従来の固体中の拡散の理論によると、このような低温環境下ではほとんど拡散は起きない。しかし実際に DPP 援用アニールによって EL スペクトルは変化する。そして EL スペクトルの変化は内部の不純物分布の変化による現象であることをすでに説明した。このことを説明するためには 2.4 節で説明した DPP 援用アニールの理論ではなく、より適切な理論の開発が必要である。

本章の残りの部分においては DPP 援用アニールを説明するための正しい理論モデルを立てて、以下の 4 つの問いに答えて行くことで DPP 援用アニールに対する理解を深めて行く。

- ① 何故室温に近い低温でドーパントの分布が変化し得るのか？
- ② DPP 援用アニールを説明する正しい理論モデルとはどのようなものか？
- ③ 熱アニールでは駄目か？熱アニールと DPP 援用アニールとの違いは何であるか？
- ④ DPP 援用アニールの最適条件の存在は以下に説明されるか？

5.2 2準位2状態モデルの提案

5.1節で説明した問題点、つまり Zn 原子の拡散のためには高温が必要であるが、DPP 援用アニール中の素子は室温に近い温度を示すと言う問題を解決するためには電子の状態に着目する必要がある。

原子間の結合は最外殻電子によって媒介される。参考文献[1]の計算結果は第1原理計算によるもので、絶対0度の環境で全ての電子が基底準位にあると仮定して計算されたものである。一般的な熱拡散の場合も熱以外に電子の状態に影響を及ぼす外因は無い。しかし DPP 援用アニール中にはこの最外殻電子に影響を及ぼす外場が存在する。まず電流注入によって絶えず電子が励起準位に注入され、それらは電場によって加速される。そして照射レーザー光によって基底準位にある電子が励起されるプロセスも存在する。つまり第1原理計算の時や単純な熱アニールの時とは原子間結合強度が変化しているはずである。

この場合、系の状態によって Zn 原子の拡散のためのポテンシャル障壁が異なる図 5.3 のようなモデルを考える必要がある。図 5.3 の基底準位は第1原理計算や熱拡散時のように最外殻電子に直接的に働きかける外場が無い場合を意味し、励起準位は注入電流と照射レーザー光によって最外殻電子が強く影響を受ける場合、つまり DPP 援用アニール時を意味する。このように系の電子が多数励起状態にある場合に、状態遷移のための2つのポテンシャル障壁を考える必要があるというアイデアは2準位系 (Two-level system)モデル[3,4]から拝借した。2準位系モデルは永続的ホールバーニング[3]や有機ガラスにおける状態遷移[4]を説明するために古くから使われた理論モデルである。

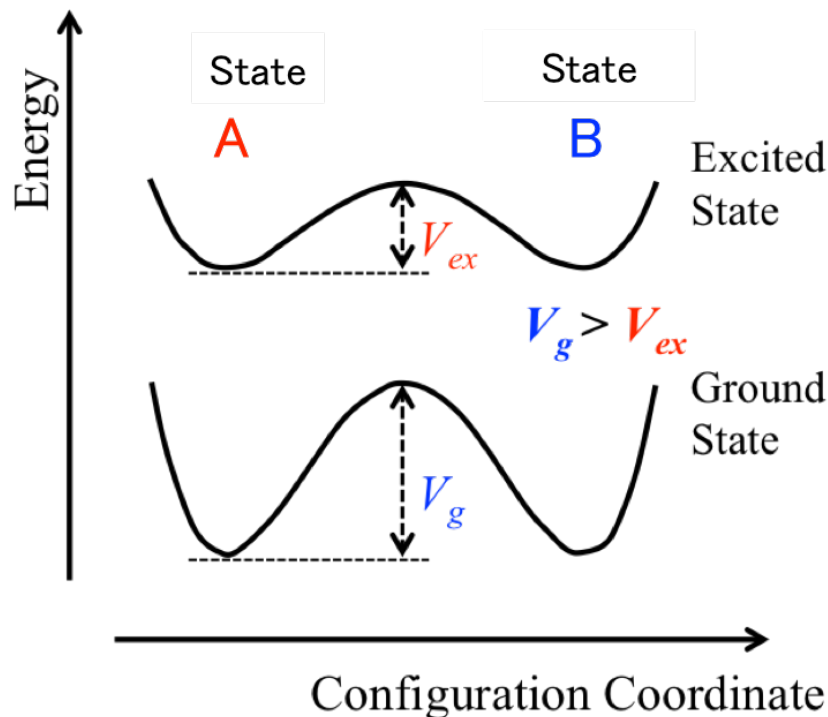
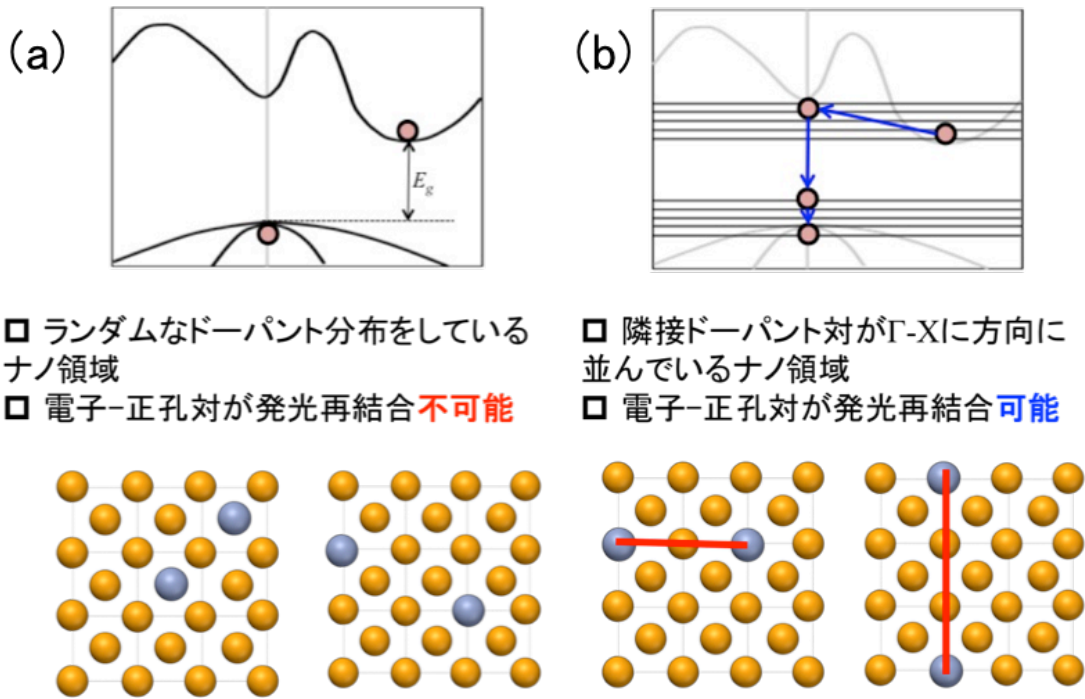


図 5.3 電子のエネルギー準位によって、高さの異なる状態遷移のためのポテンシャル障壁を持つモデル

この2準位系モデルを DPP 援用アニールに適用するために、「2準位2状態モデル」へ拡張した。ここでの2準位とは電子の励起準位と基底状態を指す。今まで説明した通りに電子が励起準位に置かれていると、基底準位に置かれた場合より原子移動のためのポテンシャル障壁が低くなる。次に2つの状態について説明する。第2章で説明したように、DPP準位を介した発光が起きるためのキーポイントは Zn 原子対間の位置関係である。第2章の説明をもとに図 5.4 の2種類の原子配置を考える。ここで黄色の球は Ga を、青色の球は Zn を意味する。まず図 5.4(a)のように最隣接 Zn 原子対がランダムな方向に置かれている場合を考えよう。このようなナノ領域では DPP 準位を介した発光は発生しない。しかし図 5.4(b)のように最隣接 Zn 原子同士が $\langle 100 \rangle$ 方向に並んでいると、このようなサイトでは DPP 準位を介した発光遷移が可能となる。図 5.4(a)のような局所的 Zn 原子分布を持つ微小領域を「状態 A」、図 5.4(b)のような局所的 Zn 原子分布を持つ微小領域を「状態 B」と称することにしよう。図 5.4にはそれぞれ2つの例しか描かれていないが、実際にはそれぞれ多数の配置可能性を持つ。しかし本章においては理論の単純化と理想化のために、それら多くの可能性を、方位関係が $\langle 100 \rangle$ であるか否かのみによって区分、つまり状態 A と B に縮退させて議論して行く。



- ランダムなドーパント分布をしているナノ領域
- 電子-正孔対が発光再結合**不可能**

- 隣接ドーパント対が Γ -Xに方向に並んでいるナノ領域
- 電子-正孔対が発光再結合**可能**

図 5.4 不純物 (Zn) 対の配置による状態の区別。
(a)状態 A の定義と例示。(b)状態 B の定義と例示

このように電子の状況により2つの準位、そして Zn 原子の配置による2つの状態をまとめて考えると図 5.5 のようなモデルが得られる。従来の2準位系モデルでは配位座標と電子のエネルギーのみ議論されたが、本節で提案する2準位2状態モデルでは系の波数情報まで含まれていて、ポテンシャル障壁のみではなく、Zn 原子の配置 (配位座標) によって DPP 準位を介した発光遷移が可能か否かまで含まれているのが特徴である。

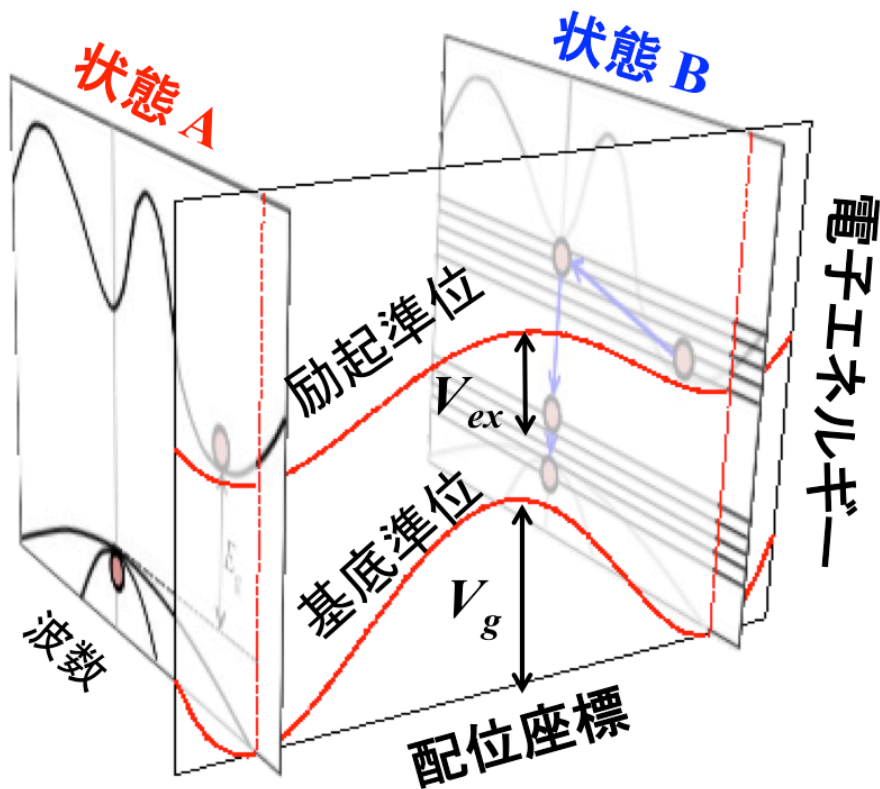


図 5.5 2 準位 2 状態モデル

5.3 2 準位 2 状態モデルの検証

まず2つの外場(直流電場と照射光)が存在する場合、つまり DPP 援用アニール時に Zn 原子が移動するために乗り越えるべき障壁の高さの値を導出する。図 5.5 の励起準位において、状態 A から状態 B への正味の遷移レートは

$$\gamma_T \propto \exp\left(-\frac{V_{ex}}{kT}\right) \quad \dots \quad (5.1)$$

で与えられる。ここで V_{ex} は励起準位におけるポテンシャル障壁の高さ、 k はボルツマン定数、 T は系の温度である。また定電流源を用いて実験を行うと、時々刻々電圧値が変動する。本実験の目的は外場による影響を調べることであるので、ここでは第3章と第4章の実験とは違って定電圧源を用いて DPP 援用アニールを行った。実験に用いた直流バイアス電圧は 22V、照射レーザー光パワーは 0.2W (集光直径 0.55 mm)であった。DPP 援用アニール途中に、EL スペクトルを測定する際には一定電流 (25mA)を注入した。図 5.6 は DPP 援用アニール時間と EL 発光強度の関係の測定結果である。そして赤丸と青丸はそれぞれサーモジュールを用いて素子の温度を 320K、310K に維持した時の結果である。破線はこれらの測定値より求めた近似曲線である。まずこの図より DPP 援用アニールの時間と共に EL 発光強度が増加する

こと、さらに系の温度によって増加率が異なることが分かる。増加率は式(5.1)の γ_T に比例するので、以下のように式を変形させることができる。

$$\frac{\gamma_{T1}}{\gamma_{T2}} = \exp\left\{V_{ex}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right\} \quad \dots \quad (5.2)$$

$$V_{ex} = k \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{\gamma_{T1}}{\gamma_{T2}} \quad \dots \quad (5.3)$$

ここで $T_1=320\text{K}$ 、 $T_2=310\text{K}$ を代入し、さらに γ_{T1} と γ_{T2} は図5.6の近似直線の勾配を意味するので、励起準位における障壁高さは $V_{ex}=0.48\text{eV}$ になる。

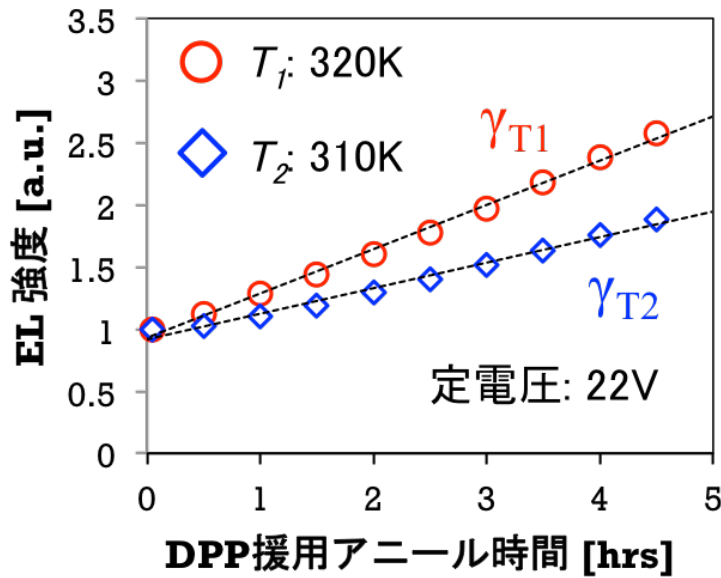


図 5.6 DPP 援用アニールの温度依存性

外場の存在しない場合、先行研究によると Zn が GaP 結晶内部で移動して行くために乗り越えるべき障壁高さは最低 0.61eV で、さらにキックアウト機構で Ga サイトを置換するためには 1.64eV が必要であった[1]。これらの値と比較すると、最外殻電子に影響を及ぼし得る DPP 援用アニール中には障壁高さが 0.48eV まで低くなっていることが分かる。 0.61eV と比較すると小さい変化のように見えるかも知れないが、式(5.1)のアレニウス式に従って考えて見ると 130 倍も移動の確率が高くなっている。そして Zn 原子の移動は格子間拡散機構(0.61eV)とキックアウト機構 (1.64eV)の組み合わせで決まるので、実際には移動の確率の増加はさらに大きい値になっていることが分かる。これにより DPP 援用アニールによる Zn 原子の空間分布が室温に近い低温においても可能であると結論付けることができる。

次の図 5.7 は DPP 援用アニールの電圧依存性を調べた結果である。上記の図 5.6の実験とは違って、ここでは素子の温度を 320K にし、 0.2W のレーザー光を照射しながら異なる印加電圧で DPP 援用アニールを行った。この結果より DPP 援用アニールによる発光強度の増加率は外場 (直流電場)の強度に依存することを確認できる。

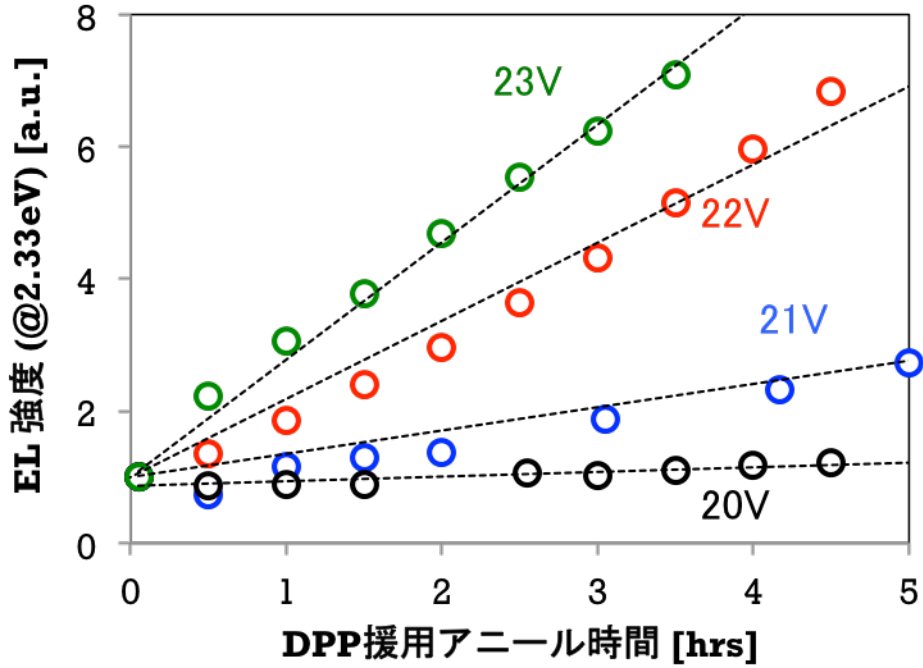


図 5.7 DPP 援用アニールの電圧依存性

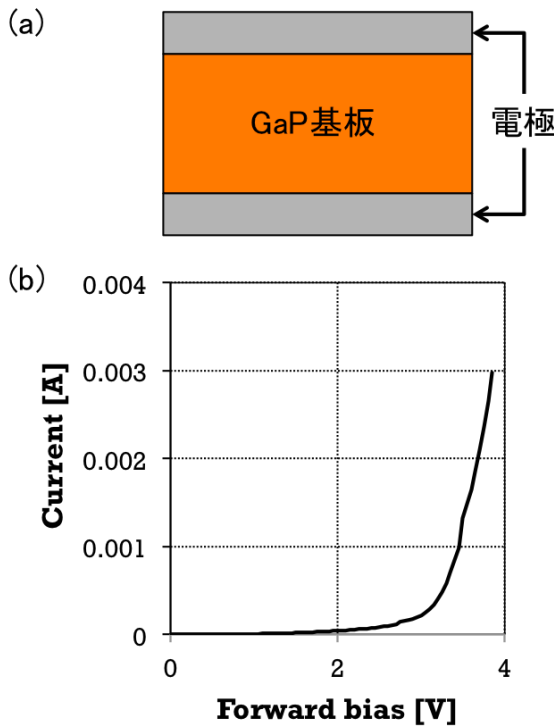


図 5.8 ショットキー接合による効果の確認。
(a) 実験の概要。(b) ショットキー接合による清
流特性

の傾きを意味する。図 5.7 の各条件における空乏層の幅を図 5.8(b)と式(5.4)のもと
で計算して表 5.1 にまとめた。ちなみに a は第 3 章の図 3.5 より求めた。

さらに議論を深めるために次のこと
を考える。第 3 章の素子の作製におい
て電極がオーミック接合になっていな
いと指摘した。つまり電圧のかなりの
部分が半導体-金属界面部にかけられ
ているので、図 5.8(a)のように pn 接
合を形成していない基板に同じ条件で
電極を付けて、ショットキー接合を超
えるために必要とされる電圧を見積も
った。結果は図 5.8(b)のようになり、
3V に閾値があり、10mA 以上を流す
ためには約 4V が必要であることが分
かる。このことを反映して、式(5.4)を
用いて空乏層の幅を計算してみた。

$$w = \left[\frac{12\epsilon V_j}{qa} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \dots (5.4)$$

ここで ϵ は材料の誘電率、 V_j は空乏
層両端にかかる電圧、 q は電荷、 a は
pn 界面におけるドーパント濃度分布

表 5.1 各条件における空乏層の幅

電圧条件	空乏層幅	0.48eV獲得のための 走行距離
20V	113.9 [nm]	3.42 [nm]
21V	116.3 [nm]	3.28 [nm]
22V	118.5 [nm]	3.16 [nm]
23V	120.7 [nm]	3.05 [nm]

次に考えることは、図 5.6 の結果で説明した 0.48eV のエネルギーをどこから獲得するかである。ドーパント拡散のためのこのエネルギーは電子の散乱によって格子に供給される。各電圧条件において 0.48eV を獲得するために、電子が空乏層をどのくらい走行すべきか(つまりどの程度の距離において加速されるべきか)を計算したのが表 5.1 の右列である。空乏層の両端にかかる電圧は図 5.8(b)を反映して、印加電圧から 4V を引いた値とした。図 5.7 の 20V の時には、ほとんど変化が見られなかった。発光強度の変化レートは 21V 前後で急激に上昇する。つまり電子の走行距離 3.3~3.4nm にスレッシュホールドがあると思われる。この値は本研究で用いた素子内部の平均自由行程と関係していると思われる。つまり 23V、22V の条件で加工を行ったサンプルは電子が散乱される前に十分なエネルギー (0.48eV 以上)を獲得できるが、20V の条件で加工を行ったサンプルはその前に散乱されてしまい、ドーパントの拡散に寄与できない。

本節において、①DPP 援用アニール時にはドーパント拡散のためのポテンシャル障壁が低くなっていること、そして②DPP 援用アニール時の発光強度変化の速度は外場に密接に関係し、外場が強くなればなるほどその速度は速く成ると言う結論を導くことが出来た。よって 5.2 節で 2 準位 2 状態モデルを提案する時に行った仮定の正しさが立証できた。

5.4 DPP 援用アニールの正しい理論モデル

本節では 5.2 節と 5.3 節で説明して来た 2 準位 2 状態モデルをベースにして、5.1 節の最後に挙げた 4 つの問いに対して答えて行く。

① 何故室温に近い低温でドーパントの分布が変化し得るのか？

この問いに関する答えはすでに 2 準位 2 状態モデルを展開している内に間接的に述べられた。つまりこの質問に対する答えは DPP 援用アニール中には電子が励起準位に注入され電場によって加速されていて、さらに GaP 中の電子系に影響を及ぼし得る波長 532nm ($2.33\text{eV} > E_g$)のレーザー光を素子に照射しているからである。原子間の結合は最外殻電子によって媒介されるため、このような環境下においては原子間の結合強度が変化する。実際に 5.3 節で求めたように Zn 原子移動のために乗り越えるべきポテンシャル障壁は 0.48eV まで低くなっていた。

② DPP 援用アニールを説明する正しい理論モデルとはどのようなものか？

次に2準位2状態モデルに基づいて DPP 援用アニールについて説明して行く。

図 5.9 の左半分は Zn の局所分布が図 5.4 の状態 B としている。つまり Zn 対が <100>方向に並んでいて、DPP 準位を介した発光が可能な任意のナノ領域に電子が注入された時の様子である。この場合、励起準位への電子の注入と同時に外部光源からの光子が照射されているので、DPP 準位を介して誘導放出が起きる。この誘導放出によって励起電子はすぐに基底準位へ遷移する。また基底準位の場合、Zn 原子移動のために乗り越えるべきポテンシャル障壁が高いので、状態 B においては局所的な構造が保持される傾向を見せる。

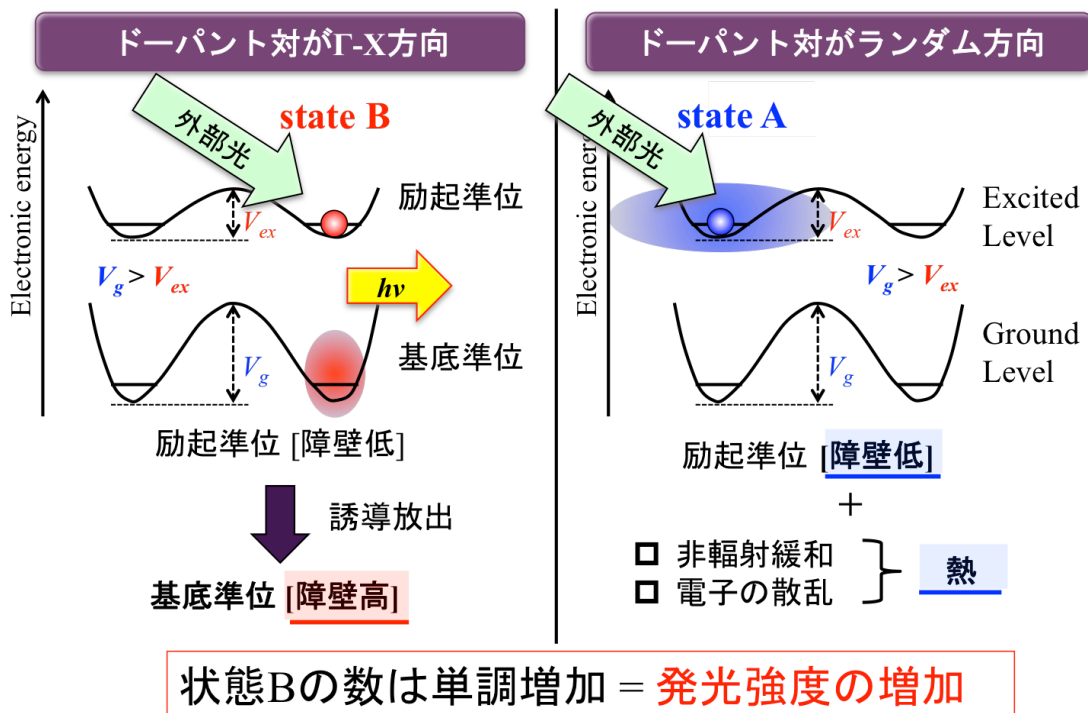


図 5.9 DPP 援用アニールのメカニズム

反面、図 5.9 の右半分は状態 A、つまり Zn 原子がランダムに分布していて、DPP 準位を介した発光が生じない状態を示している。この場合には上述の状態 B のように誘導放出が生じない。自然放出の確率も無視されるので、励起電子の寿命は長くなる。よって Zn 原子の移動を促す2つの要因が存在する。まず1つ目は、励起準位に長く留まるが、今まで説明して来たように励起準位におけるポテンシャル障壁は基底準位より低いので状態遷移が起き易い。さらに2つ目は、電場によって加速された励起電子は散乱によって格子点にエネルギーを与える。つまり熱が発生するのでこの局所的な発熱は不純物の拡散を促す。

図 5.9 の(a)と(b)を同時に考えると、「状態 A→状態 B」の遷移レートと「状態 B→状態 A」の遷移レートには差が生じることになる。つまり状態 B は局所構造を保持する傾向を、状態 A は状態 B へ遷移する傾向を示すはずなので、状態 B の数は単調増加するはずである。またこのことは発光強度の増加を意味する。これによって DPP 援用アニールによって GaP pn ホモ接合 LED からの発光強度が強くなることが

説明された。表 5.2 に従来の理論 (2.4 節)により DPP 援用アニールの説明と本章において説明した 2 準位 2 状態モデルによる説明を比較しておいた。

ここで考えて見ると、DPP 援用アニールとは単純に熱力学的に考えて違いのない状態 A と状態 B の数に不調和をもたらすプロセスと言える。つまり状態 B の数を異常増加させるプロセスになっていて、これはエントロピーの増加を意味する。さらに考えて見ると、このエントロピーの増加をもたらす駆動力こそ DPP 援用アニール時に外部から素子に与えるエネルギー (電流注入とレーザー照射)であることが分かる。つまり DPP 援用アニールとは、間接遷移型半導体を用いて発光素子を作るプロセスであるだけではなく、外部から与えたエネルギーで半導体結晶内部のエントロピーを高くするプロセスとも言えるのだ。

表 5.2 DPP 援用アニールの理論モデル

	従来の理論	2 準位 2 状態モデル
DPP 発生に適していない領域	電流注入によって伝導帯に注入された電子は散乱によってジュール熱を発生する。またレーザー光 ($\hbar\omega_{laser}$ は E_g より大きい)によって価電子帯にあった電子が伝導帯に励起させる。励起された電子は発光再結合することができないので、多くのフォノンと相互作用しながら非輻射緩和して行く。この過程でも局所的な熱が発生する。この局所的な発熱が拡散駆動力となり、不純物分布を変化させる。	① 外部から注入された励起電子はすぐには基底状態へ遷移できない。つまり励起準位に長く留まるが、この励起準位における状態遷移のためのポテンシャル障壁の高さは基底準位に比べて低い。 ② 注入された電子は散乱過程によって結晶内部に熱を発生させる。また照射光を吸収し励起された電子も同様に結晶内部で熱を発生する。つまり励起状態では Zn 原子移動のためのポテンシャル障壁 V_{ex} が低く、さらに局所的な熱も発生しているので Zn 原子は拡散しやすく、その空間分布は変化しやすい。
DPP 発生に適した領域	電子正孔対の発光再結合が可能になる。よって外部から注入された励起電子はレーザー光によって誘導放出する。この場合注入されたエネルギーは熱ではなく光子に変換されて素子外部に散逸されるので、熱の発生が抑制され、Zn の分布は保持される。	電子正孔対の発光再結合が可能になる。つまりレーザー光による誘導放出が即時に起きるので、DPP 援用アニール中に注入された励起電子はすぐに基底状態に遷移する。この基底状態では障壁高さ V_g は高い。またエネルギーは光子に変換され外部に散逸されるので、熱の発生も抑制される。従って Zn 原子は拡散しにくく、その空間分布は変化しにくい。

③ 熱アニールでは駄目か？熱アニールと DPP 援用アニールとの違いは何であるか？

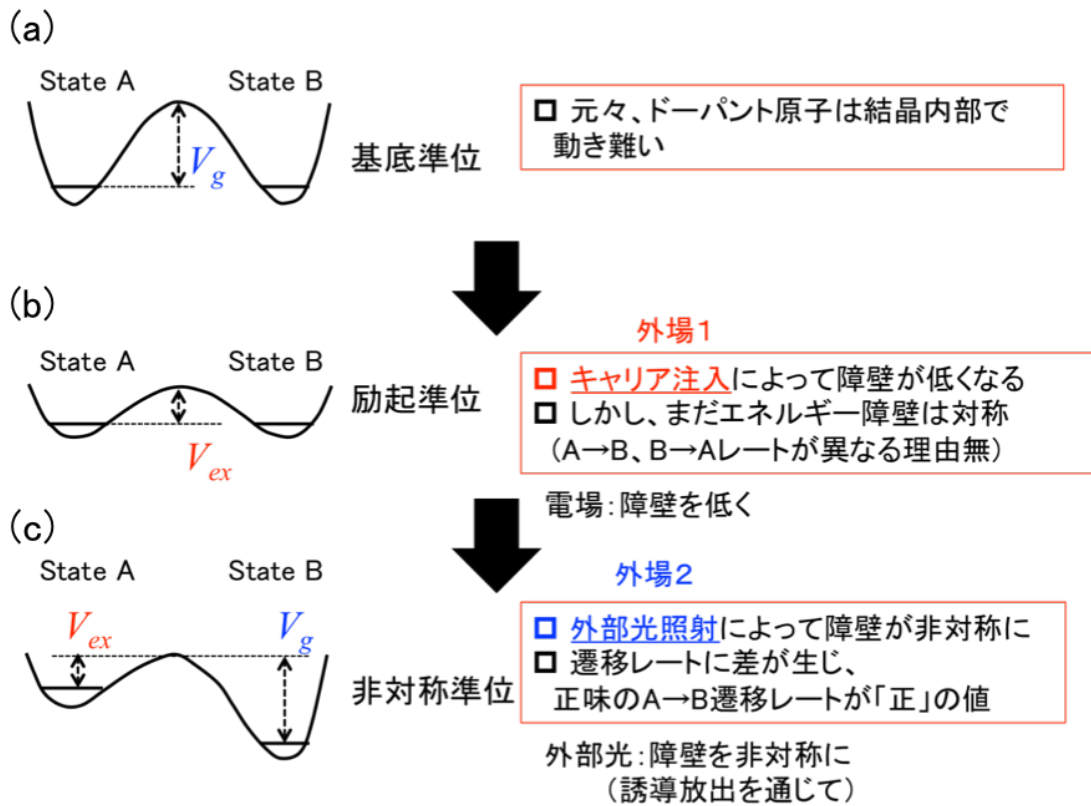


図 5.10 DPP 援用アニール中の電流とレーザー光の役割

熱アニールの場合是指向性の無いランダムな拡散である。つまり熱アニールの場合、純粋な拡散駆動力のみ存在する。DPP 準位を介した発光現象を無視して考えることになるので、状態 A と状態 B の間には遷移レートの差が存在しない。

実は 3.5 節で議論したレーザー光有無による結果の違いはこの質問に対する良い洞察を与えてくれる格好の素材である。図 5.10 を見ながら、このことを説明して行く。元々 Zn 原子は図 5.10(a)のように GaP 結晶内部で動き難い。しかし 5.3 節で説明したように、励起準位への電流注入のための直流電場によって系は図 5.10(b)のようにポテンシャル障壁が低くなる。しかしこの状態ではエネルギー障壁の高さがまだ対称的であり、「状態 A→状態 B」と「状態 B→状態 A」の遷移レートは同じである。もちろんこれは誘導放出のみを考慮した場合の結論であって、実際には状態 B において DPP 準位を介した自然放出も可能であるのでポテンシャル障壁は完璧な対称ではないはずである。しかし自然放出の時定数は誘導放出より大きいので、ここでは単純化のために無視をし、ポテンシャル障壁が対称的であるとした。ここに直流電場の他に、照射レーザー光も存在するようになると図 5.10(c)のようになる。なぜなら状態 B のような分布を取るナノ領域中の Zn 原子が感じるポテンシャル障壁高さは V_g で、状態 A のような分布を取るナノ領域中の Zn 原子が感じるポテンシャル障壁高さは V_{ex} であるためである。つまり電流注入のみだと Zn 原子移動は状態 A と状態 B を区分しない。誘導放出による拡散の抑止力がなく、拡散駆動力のみ存在するからで

ある。これは3.5節の図3.17と合わせて図5.11のように表現するばよく理解できる。つまり電流のみ注入した時、DPP準位を介した結果得られるバンドギャップより高いエネルギーの光子の放出が見られないのは、誘導放出による拡散抑止力がないからである。

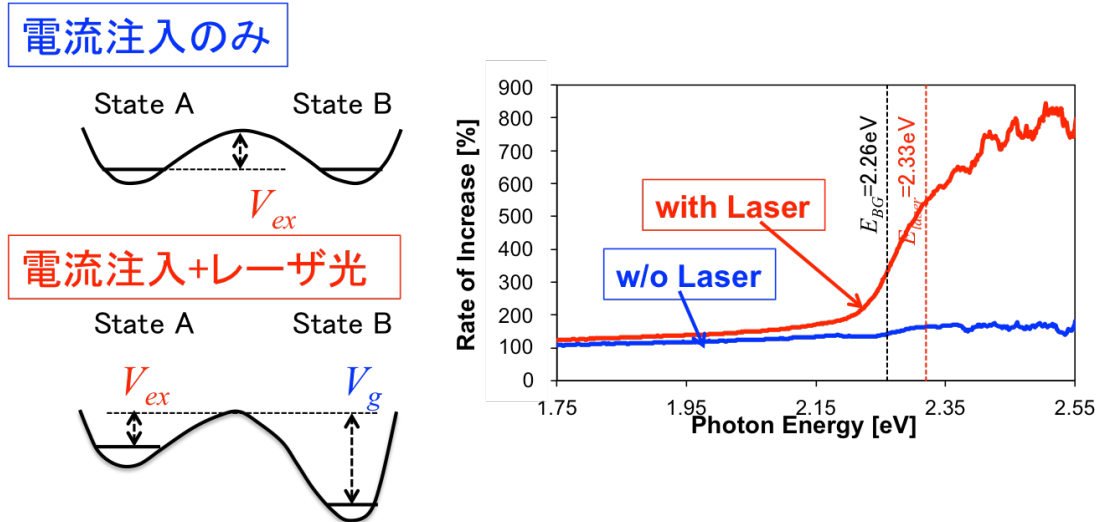


図 5.11. 2準位2状態モデルによるレーザー光有/無実験の考察。右のグラフは図3.17と同じ

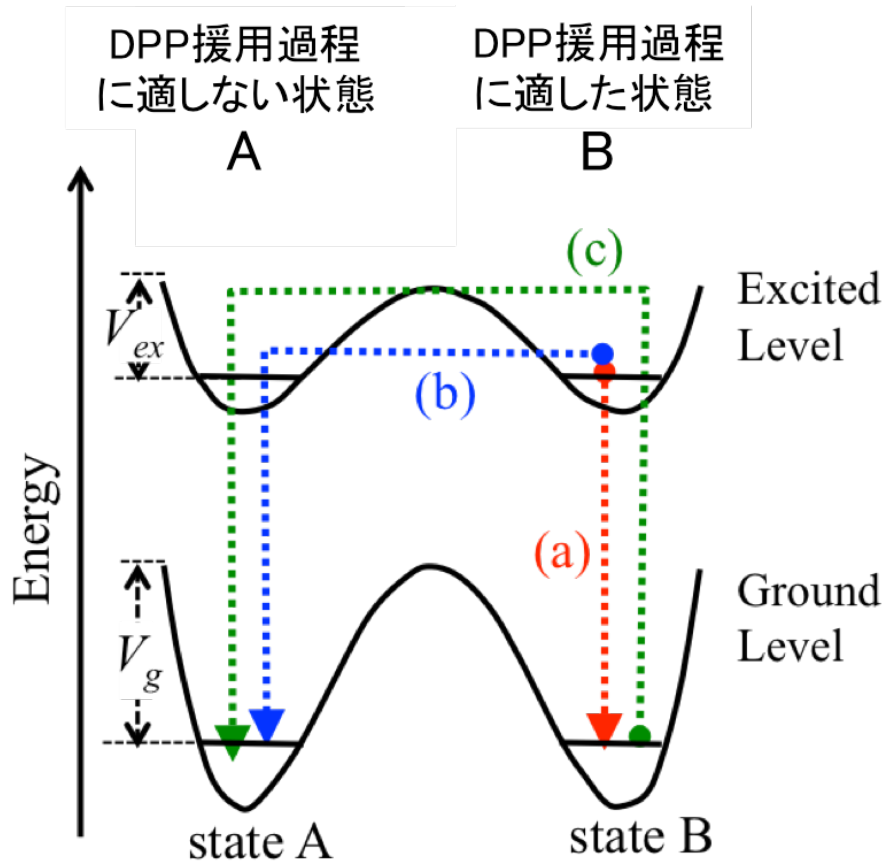
熱拡散に対しても同じく結論づけることができる。熱拡散の場合、拡散駆動力のみ存在する。今まで見て来たような拡散抑止力に当たる機構が存在しないので、パターンの形成(最隣接 Zn 原子対が<100>方向に並ぶ)が不可能である。つまり間接遷移型半導体に特殊な加工を施して発光素子を作る際には熱拡散は適用できない。

④ DPP 援用アニールの最適条件の存在は以下に説明されるか？

第4章において、DPP 援用アニール時の照射レーザー光パワーと注入電流をそれぞれ光子数と電子数に換算した時に、それらの比が1に近い時に(厳密には1.3:1)DPP 援用アニールは最適な結果をもたらすことを実験によって見せた。ここでは2準位2状態モデルを用いて考察を行っても、同等な結論が導かれることを説明する。

まず pn 接合界面部が全て状態 B、つまり DPP 発生に適した局所構造(DPP 準位を介した発光が可能な局所構造)を取っていると仮定し、外部から注入された電子と光子によって起こり得る状態遷移を考えて見よう。

- (a) (図 5.12 の赤色矢印) 電子が注入されるので系は状態 B の励起状態にある。この電子は自然放出または誘導放出によって光子を放出し、状態 B の基底状態に遷移する。
- (b) (図 5.12 の青色矢印)(a)の場合と同様、系は励起状態にある。ここで光子を放出しない場合には、励起電子の寿命が延び、状態 A へ遷移する確率が上がる。状態 A に状態遷移した後、非輻射緩和により状態 A の基底状態に遷移する。
- (c) (図 5.12 の緑色矢印) 基底状態の系が光子を吸収し励起状態に上がる。(b)と同様なケースを考えると、その後状態 A へ遷移し、非輻射緩和により状態 A の基底状態に戻る。
- (d) その他。状態 B の基底状態から光子を吸収し励起状態に遷移し、その後状態 B の基底状態へ遷移する全ての過程。



→ 誘導放出の確率が最も高い条件
 電子数 : 光子数 = 1 : 1

図 5.12 2準位2状態モデルを用いた DPP 援用アニールの最適化に関する考察

この中で(a)と(d)は始状態と終状態が状態 B で、Zn 原子の空間分布の局所構造を保持するが、(b)と(c)は終状態が状態 A にあるので局所構造が DPP 準位を介した発光には適しないように変化したことを意味する。従って DPP 準位を介した発光に適した局所構造を維持させるためには(b)と(c)の確率を低くすべきである。ここで1つの光子が1つの励起電子の誘導放出を促すことに留意すると、注入電子と同数の光子が照射されれば誘導放出の確率が最大になる。つまり電子の数と光子の数の比が1の時に(a)の確率が最大になり、相対的に(b)と(c)の確率が低くなる。もし余剰な励起電子の数が増えると(b)の割合が増えるはずである。逆に誘導放出に寄与しない余剰光子が増えると(c)の割合が増えるはずである。すなわち発光に適した局所構造を保つためには電子数と光子数の比が1でなければならない。

以上の議論を DPP 援用アニールに適用する。DPP 援用アニール前には状態 A と状態 B が混在している(初期における Zn 原子分布が全くランダムだと等重率の仮定より状態 A の数が圧倒的に多い)。まず状態 A の場合には光子の放出は無視できるので、励起準位にある系は状態 B へ遷移するか、状態 A の基底準位に非輻射緩和するかの可能性しかない。つまり EL 発光強度は増加するか、現状を維持する。一方、状態 B の場合は上記の議論を適用できる。DPP 援用アニールは長時間を要する加工プロセ

スであるので、状態 A にある局所系を状態 B へ遷移させることも重要であるが、一度状態 B の局所構造を取ったナノ領域をそのまま維持させることがさらに重要であるのだ。つまり上記の議論から考えて、状態 B を状態 B のままに維持させるためには誘導放出の確率を最大にして、図 5.12 の(b)と(c)のような遷移の確率を低くさせなければならない。これは注入電子数と照射光子数の比が 1 でなければならないことと同等である。

しかし第4章の最後にも議論したように、実際の実験においてレーザ光の強度分布が不均一であると言う問題があったので最適化のための条件は「光子数：電子数 = 1 : 1」からずれるようになる。

本章では DPP 援用アニール中の結晶内部の電子系の状態が、第1原理計算時の仮定や熱拡散時の電子系とは異なることを端緒とし、2準位系モデルの拡張応用を試みた。波数空間の情報と最隣接 Zn 原子対の方位関係をもとめて考えることで2準位2状態モデルが提案された。そして DPP 援用アニールに関わる幾つかの疑問点、そして第3章と第4章で得られた実験結果を上手く説明できる。つまり本章で提案された理論モデルの妥当性を立証できた。

第6章 展望

本研究を行いながら得られた知見の中にも今後の確認を必要とするアイデアが幾つかあった。その中で2つとそれに続く展望を以下に挙げる。そのいずれもが、①将来的に DPP を用いた GaP 可視発光素子の高効率化を目指し、②原理をさらに深く究明する時に貴重な知見を与える内容であろうと思われる。もちろん下記の内容に先んじて本研究において達成できなかった内容、つまり

- 基板の品質の向上を達成し、不純物・欠陥準位の影響を最小化する
- 先行研究を参考にして、電極の製膜条件をさらに工夫しオーミック接合を達成する (本研究では電極がショットキー接合であったため、電流注入効率が非常に低かったと考えられる)

などの技術的な問題を克服しなければならない。

ドーパント種による発光スペクトルの変化

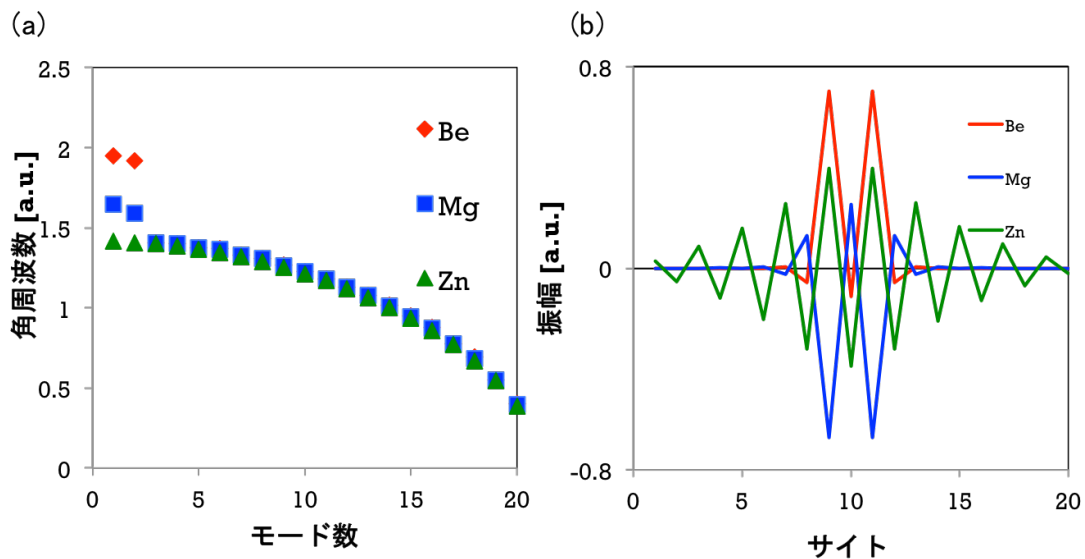


図 6.1 フォノンモードと空間分布。格子数は 20。不純物 (アクセプタ) は 9、11 番サイトに置かれている。(a) GaP のアクセプタとして Be、Mg、Zn を使用した場合の固有振動数 ω_i ($i=1, \dots, 20$)。 (b) それぞれのアクセプタの最高次フォノンモードの空間分布

GaP の場合、母体結晶の構成元素の一つである Ga より原子量の小さいアクセプタが多数存在する。例えば、Be、Mg、Zn 等があり、Ga との原子量の比はそれぞれ 0.13、0.35、0.94 である。本論文においては Zn を使ったが、もしアクセプタを変えるとどうなるか？第2章の2節で説明した内容をもとに考えると、アクセプタの質量変化はフォノンモードの空間分布に影響を及ぼし、さらに DP の停留にも影響を及ぼす。結果的に従来の理論でアクセプタを変えた時に予想されるスペクトルの変化とは全く異なる変化が見られると予測できる。

図 6.1 は 2.2 節の式(2.32)と式(2.33)と同じ手法でフォノンモードとその空間分布を計算した結果である。バネ定数は全サイトにおいて均一だと仮定し、アクセプタの質量だけ変えて 1 次元バネ-マスモデルを解いた。また問題の単純化のために 2 原子結晶である GaP を 1 原子、つまり Ga のみで構成されていると仮定をした。正しく Ga と P が交互に配置しているモデルを用いて計算を行っても、エネルギーの高い光学分岐とエネルギーの低い音響分岐に分かれるだけであって、Ga のサイトを置換する不純物の存在によって高エネルギーの局在振動モードが現れることには変化がないことは簡単に確かめることができる。

この図 6.1 から明らかなように、アクセプタ原子が軽ければ軽い程局在モードのエネルギーが高くなり、さらに空間分布においても局在が顕著になることが分かる。つまりアクセプタ種の変更はフォノンモードの空間分布に影響し、DPP 準位を介した発光にも影響を及ぼし得ると期待できる。よってアクセプタ種を変えながら DPP 援用アニールによって作られる発光素子のスペクトルを比較することは、DPP 準位を介した発光現象に対する物理的な理解を深めることに繋がる。

ドーパント濃度による発光スペクトルの変化

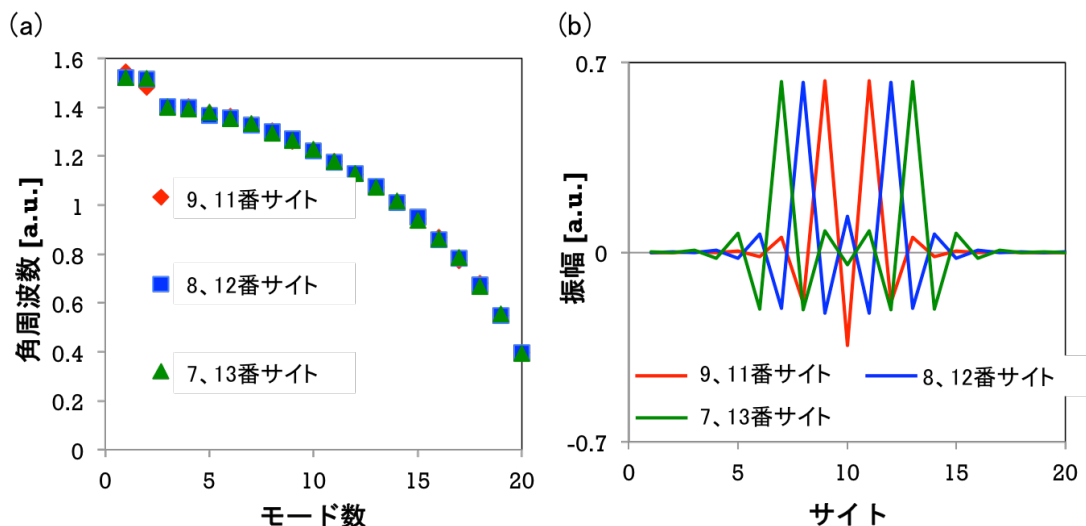


図 6.2 フォノンモードと空間分布。格子数は 20。不純物の質量は母体原子の 0.5 倍とした。(a)不純物が[9, 11 番サイト]、[8, 12 番サイト]、[7, 13 番サイト]に存在する時の固有振動数 ω_i ($i=1, \dots, 20$)。 (b) それぞれの場合の最高次フォノンモードの空間分布

DPP 準位を介した発光現象においては最隣接不純物対間の位置関係が重要であった。ドーピングプロセスによって結晶内部に存在する不純物の位置関係は第2章と第3章で説明した通り Weibull 分布に従い (図 3.4 参照)、不純物の濃度によってある不純物から最隣接不純物までの距離の期待値は大きく変化する。不純物対間の距離が近くなればなるほどフォノンの局在は強くなり、結果的に DP の停留が起き易いと予測できるので発光強度が向上されると期待できる。

図 6.2 は不純物対間の距離がフォノンの局在に及ぼす影響を確認するために行った数値計算の結果である (2.2 節の式(2.32)、式(2.33)参照)。不純物の重さは母体結晶原子の 0.5 倍だとして 1 次元バネ-マスモデルを解いた (ここでも Ga のみを仮定した)。図 6.2(a)の局在モードのエネルギーには大きな違いは見られなかった。[9, 11 番サイト]の場合が[8, 12 番サイト]より 1.3%、[7, 13 番サイト]より 1.6%高い値を示すだけであった。しかし図 6.2(b)から分かるように、実空間におけるフォノンの空間分布には大きな違いが存在する。よってアクセプタ種の変更と同様に、ドーピング濃度を変えることは DP の空間分布に影響を及ぼすので、DPP を介した発光現象に影響を与えると期待できる。

さらに不純物対間の距離が変われば、DPP 準位を介した発光に必要なとされるフォノンの個数が変化する。よって EL スペクトルにおいてフォノンサイドバンドの様子も変化すると予想できる。

DPP 援用アニールにより作製された発光素子の高効率化

本研究においては DPP 援用アニールに対する基礎研究に焦点が置かれていて、発光素子の効率に関しては触れていない。しかし将来の展望やアプリケーションを考える際には、素子の効率を無視して議論することはできない。残念ながらまだ高効率化のためにどのような手法が取られるべきかに関して筆者はその端緒を持っていない。恐らく上に挙げたドーパント種とドーピング濃度に対する依存性が明らかになると高効率化のための端緒も掴めることができるのではないかと期待している。

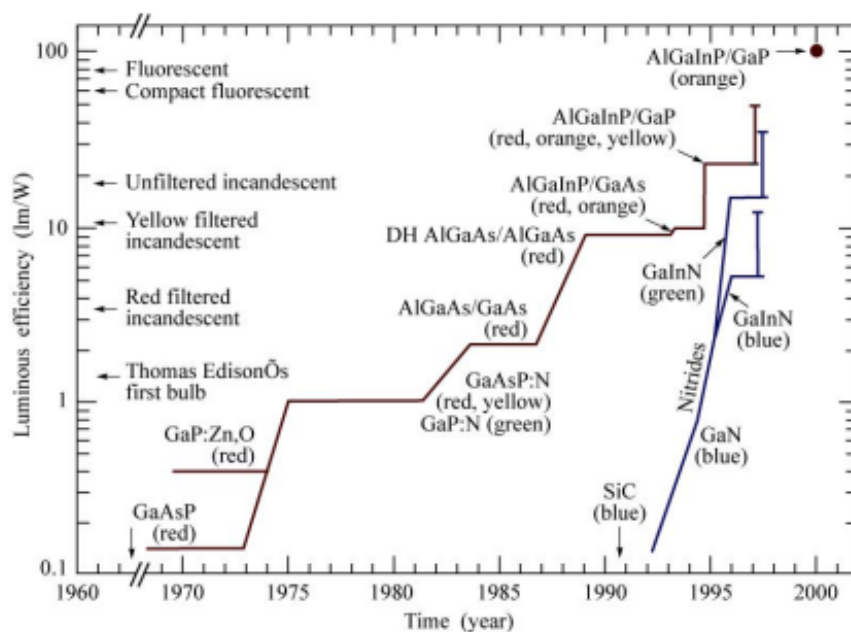


図 6.3 化合物半導体の発光効率の変遷 (文献[1]より)

しかし現時点において失望することはないと思う。第1章で III-V 族化合物半導体による発光素子の歴史を紹介した部分でも述べたが、最初の発光素子は 1960 年代初頭に実現できた。しかしその時点での効率は決して高くなかった。図 6.3 に示されているように、材料系の実現と発光現象の観測のみを行った初期段階における III-V 族化合物半導体発光素子の効率は極めて低かった。第1章でも説明したように、発光素子の高効率化のためにはダブルヘテロ構造や超格子等の新しい技術を待つ必要があった。ドレスト光子工学においてもそのような革新の歴史が続くことであろうと期待する。

第7章

本論文のまとめ

本論文では現在の化合物半導体をベースにした発光素子の歴史を振り返ることから始まった。多大な努力が数多くの研究者によって注がれ、実に新たな革新が絶えず現れた分野である。しかしまだ解決すべき課題は残っている。その中でいくつかは現在の技術を磨き上げることで得られる効率向上のような量的変革であるが、根本的な見直しを必要とする問題点もあることを第1章で説明した。その原因は量子論の歴史と比較することで明らかになる。つまり現在の発光素子の基礎となっている理論は1927年に形式体系を整えた量子論でありその後の展開は含まれていない。よって材料中の電子系の状態のみに着目し、光子は道具として扱われて来た。極端的な言い方をすると電子の遷移の際にエネルギー保存のために放出または吸収される「何か」のような位置しか占めていない。

しかし近年、ナノ領域における光の物性に注目することで従来の光物性理論に質的な変革をもたらすことができることが分かってきた。本論文の大きなテーマであるドレスト光子工学の台頭である。ドレスト光子工学ではナノ領域において電子と光子は互いに独立ではないことに注目し、従来は禁制とされて来た遷移が可能であることを主張する。そしてその適用範囲は発光素子にまで及ぶことが近年明らかになった。つまり結晶内部の不純物周りのドレスト光子とフォノンとの相互作用に着目することでSiのような間接遷移型半導体を用いても発光素子の作製が可能であることが実証された。

ドレスト光子工学によって従来の光技術に質的な変革をもたらすことはできるが、この分野の歴史はまだ短く、未解明の部分が多い。よってドレスト光子フォノンを用いた間接遷移型半導体LEDに関する基礎研究を行うことを大目標とし、本論文の第1章で主要目標として以下の3つを挙げた。

① ドレスト光子工学で説明する間接遷移型半導体ベースの発光素子作製プロセスは汎用的なものか？Siとは異なる間接遷移型半導体GaPで検証する。

② ①のために用いるDPP援用アニールにおける加工条件依存性は如何なるものか？その依存性を理解し、最適化のための条件を導く。

③ ①のために用いるDPP援用アニールを正しく理解するための理論モデルは存在するか？本研究全般のことを説明できる理論モデルを作り上げる。

まず①に対しては第3章で答えた。結論から言うと、Siと同様な現象がGaPを用いた場合にも観測され、ドレスト光子工学で主張する内容はSiに限られるものではなく、より広い適用範囲を持つものであると主張できる。GaP pn ホモ接合ダイオードにDPP 援用アニールを施すことで、バンドギャップエネルギーより高いエネルギーを持つ光子が放出されるようになることを確認した。さらにこの現象は単結晶のpn 接合部から起きること、そして理論で予測されるフォノンサイドバンドがEL スペクトルに反映されていることを確認した。そこから進んで、照射レーザー光の有無による駆動時の発光スペクトルの違いに関して論ずることでDPP 援用アニールプロセスの妥当性を確認することができた。

次の②に対しては非常に興味深い結論が得られた。DPP 準位を介した発光現象はDPP 援用アニール時の注入電流と照射レーザー光パワーに密接に関係していて、その最適条件は注入電流と照射レーザー光パワーをそれぞれ電子数と光子数に換算したときにそれらの比が「1」になる時であった。これは誘導放出の確率が最大になる条件と同等である。つまり「DPP 援用アニールの最適化条件とは？」という質問に答えられただけではなく、DPP 援用アニールによる不純物分布の自律的最適化現象を司る物理現象は誘導放出であることも確認できた。

最後の③に答えるために2状態系モデルを2準位2状態モデルに拡張した。そのモデルではDPP 援用アニール時には電子系が励起準位に高密度に存在し、電子状態に影響を及ぼす外場が存在するため室温に近い温度においても不純物分布の様子が変化し得ることを説明し、実験による実証も行った。また理論モデルと実験結果をもとに、DPP 援用アニールを行うことで何故間接遷移型半導体のEL 発光強度が増加するのかだけではなく、熱拡散との違い、最適化条件に対する考察、そしてレーザー光の有無による結果の違いまで、つまり本論文で行われた全ての実験結果に対する正しい考察を提供できた。

以上のように本論文の第1章で挙げた目標は達成できた。

本論文を執筆中の2015年は国際連合(UN)によって指定された「国際光年(IYL 2015: International Year of Light 2015)」である。将来において光技術は人類が直面する環境・エネルギー・情報処理・食料生産・医療等の諸分野の問題を解決するための鍵となると見込んでのことだと思う。実際150年前のマクスウェルによる電磁気学の完成、100年前のアインシュタインの光量子論、50年前のレーザーやLEDそして光ファイバの開発等、光科学の発達是我々に密接に影響して来た。これらの発見に次ぐ大きな光科学の潮流に本論文で得られた知見が微力ながらも貢献できればと願いながら本論文を締める。

Appendix.

エピタキシャル成長法による GaP 結晶の成長

本論文で報告された実験結果全般において、低いエネルギー側における強い発光が見られた (図 3.18 参照)。これらの不純物・欠陥準位による発光は実験結果にノイズとして悪影響を与える。また将来的に DPP を用いた GaP 可視発光素子の高効率化を遂げるためにもこれらの不純物と欠陥を減らす必要がある。

本付録においてはそのためのアプローチとしてエピタキシャル成長法による GaP pn 接合の成長の現状について報告する。

表 A.1 真性 GaP 成長のための条件

成長時間 [sec]	成長温度 [°C]	成長圧力 [mbar]	TMGa分圧 [mbar]	TBP分圧 [mbar]	V/III
2400	750	100	5.309E-03	2.180E-01	41.0575

実験は同じ専攻所属の杉山研究室の MOVPE 装置を用いて行った。また当装置を用いて InGaP の成長が行われたことがあったので、当時のデータを参考にしてまずは真性 GaP を成長させるための条件出しを行った。その結果を表 A.1 にまとめる。

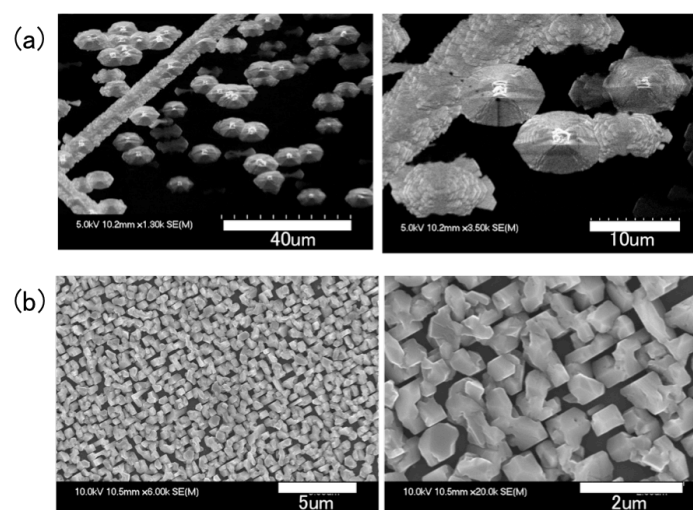
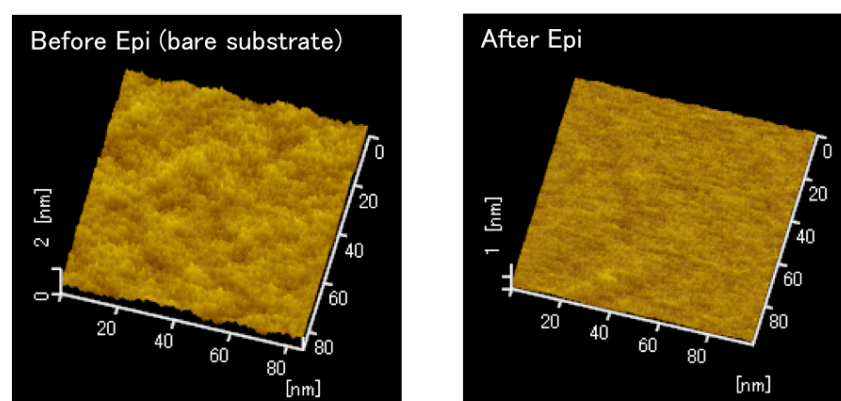


図 A.1 成長温度による変化。(a)650°C。(b)800°C

エピタキシャル成長は温度に非常に敏感で、図 A.1 に示されているように適正温度より低温の場合にも高温の場合にも良質な薄膜は得られない。低温だと図 A.1(a) のように成長のための核が十分に形成されない。高温だと図 A.1(b) のように核同士が繋がらず表面のモルフォロジーが悪くなる。以下の図 A.2 は適正温度である表 A.1 の条件に従って成長させた結果である。エピタキシャル成長後、表面粗さを表す指標がエピ成長前よりも低くなっていて、良好な真性 GaP 薄膜が作製されたことが分かる。また表面の一部を Si 酸化膜でマスキングしエピタキシャル成長を行うことで、表 A.1 の条件下における成長レートが 20nm/min であることを見出した。



	Epi成長前	Epi成長後
Ra (平均面粗さ)	0.15nm	0.05nm
P-V (最大高低差)	2.22nm	0.66nm
30点平均粗さ	1.20nm	0.50nm

図 A.2 表 A.1 の条件による成長結果。表面の AFM 像と表面粗さの変化

真性 GaP の成長条件が確立したので、その次に試したのはエピタキシャル成長時のドーピングであった。まず成長用の基板を 2 枚用意し、それぞれ p 型化 (Zn ドープ)、n 型化 (S ドープ) の条件出しを行った。成長時の具体的なソースガスの比を表 A.2 にまとめた。それぞれのレイヤーの厚みは 300nm で、#1 レイヤー成長の前にバッファーとして真性 GaP 膜を 200nm、#8 レイヤーの成長後にキャップとして真性 GaP 膜を 100nm 成長させた。

表 A.2 ドーピング条件出し

Layer	DMZn/TMG	H2S/TBP
#8	1.00E+00	2.30E+00
#7	4.79E-01	1.12E+00
#6	1.82E-01	5.43E-01
#5	8.67E-02	2.10E-01
#4	4.15E-02	1.01E-01
#3	1.57E-02	4.92E-02
#2	7.51E-03	1.89E-02
#1	3.58E-03	9.24E-03

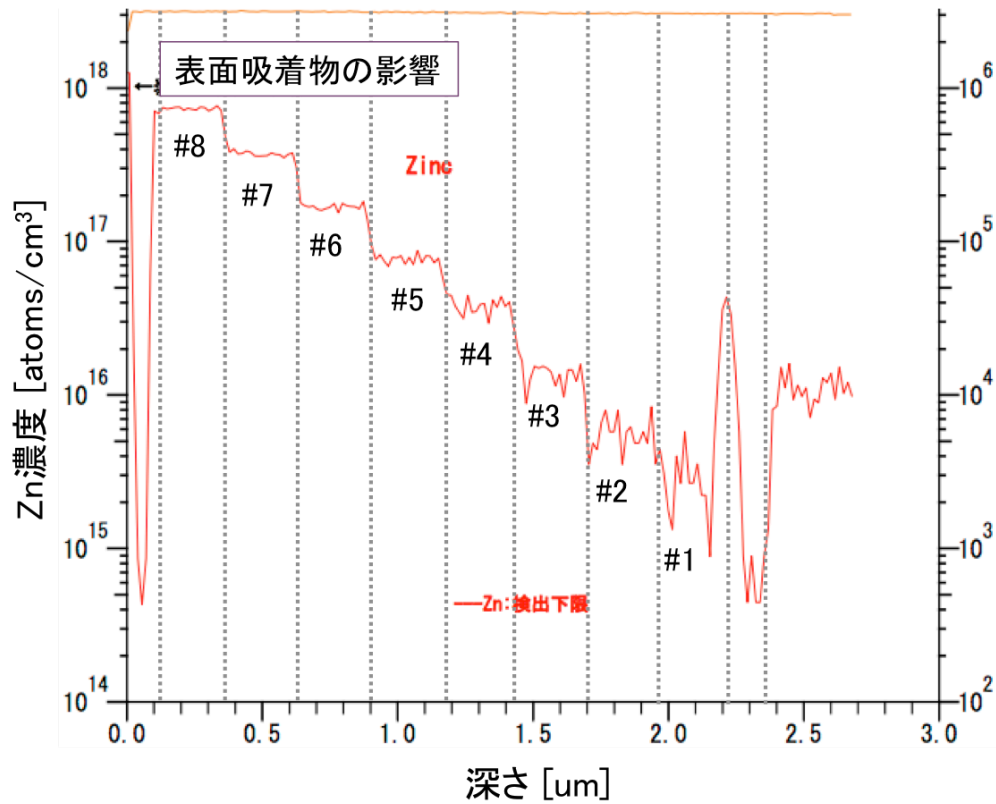


図 A.3 SIMS の測定結果 1。Zn ドープ基板の深さ方向プロファイル

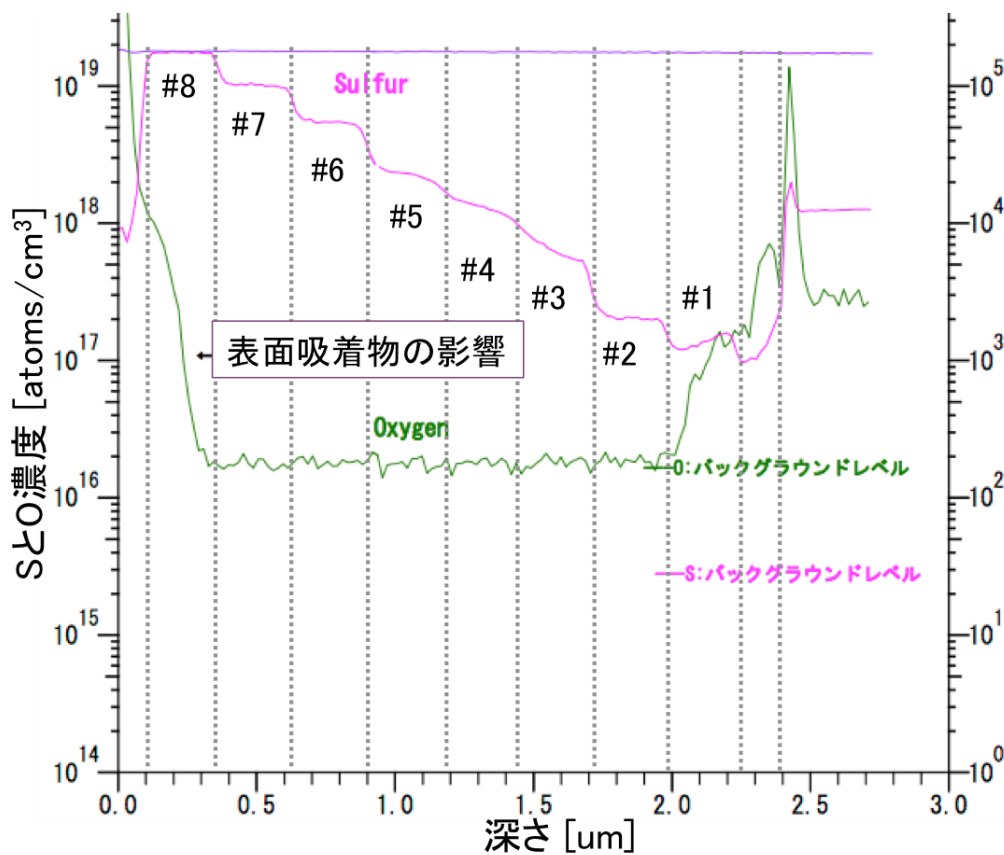


図 A.4 SIMS の測定結果 2。S ドープ基板の深さ方向プロファイル。
O の深さ方向プロファイルも同時に測定した。

図 A.3 と図 A.4 は SIMS 測定によるドーパントの深さ方向の濃度プロファイルである。表 A.2 と上記の結果をまとめて考えることでドーパントのドーピング条件を決めることができる。SIMS 測定結果において S と Zn の分布より注目したいのは、図 A.4 の酸素の深さ方向プロファイルである。図 A.4 において $2.4\mu\text{m}$ より深い領域はエピタキシャル成長用の基板、つまり LEC 法で成長されたバルク基板である。図から明らかなように LEC 法で成長された基板には $3\times 10^{17}/\text{cm}^3$ の不純物酸素が含まれている。反面、エピ層においては不純物酸素濃度が検出下限以下まで低くなっていることが見て分かる。第 3 章で説明したように、不純物酸素は単独で、または Zn と結合することで低エネルギー側に発光準位を形成する。つまり上記の結果はエピタキシャル成長の導入の妥当性を主張している。

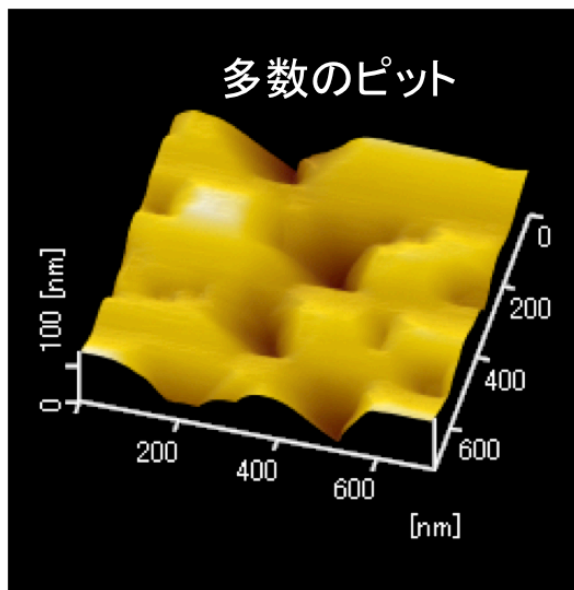


図 A.5 GaP 膜表面の AFM 像。エピタキシャル成長による pn 接合の作製結果。

しかし現在問題点がある。真性 GaP の製膜条件と p 型化と n 型化のためのドーピング条件が整ったが、エピタキシャル成長によって pn 接合を作製すると表面モルフォロジーが非常に悪くなる。図 A.5 はバルク基板上に S 濃度 $2\times 10^{18}/\text{cm}^3$ の n 層を 400nm、続いて Zn 濃度 $2\times 10^{18}/\text{cm}^3$ の p 層を 300nm 製膜した薄膜の表面 AFM 像である。見て分かるように多数のピットが存在して、転位や欠陥が多数含まれていることが予想される。

DPP を用いた発光素子の研究においてはドーパント対に局在されたフォノンを積極的に使うため高濃度にドーパントをドーピングする必要がある。高濃度

にドーピングすることで、結晶成長時の内部応力が高くなり図 A.5 のような結果をもたらしたと予測される。しかし図 A.4 で説明した通り、不純物準位による発光を減らすためにはエピタキシャル成長を導入されるべきである。本研究においてはエピ基板を用いた研究を最後まで遂行できなかったが、将来的にエピタキシャル成長法の導入は DPP を用いた GaP 発光素子の発展のためには完成されるべき課題である。

参考文献

<第1章の参考文献>

- [1] 乾正雄著、ろうそくと蛍光灯、祥伝社 (2006)
- [2] H. J. Round, *Electrical World*, 19, 309 (1907)
- [3] O. V. Lossev, *Philosophical Magazine* 6, 1024 (1928)
- [4] G. Destrian, *J. Chimie Physique* 33, 587 (1936)
- [5] H. Welker, *Zeitschrift für Naturforschung* 7a, 744 (1952)
- [6] H. Welker, *Zeitschrift für Naturforschung* 8a, 248 (1953)
- [7] J. Czochralski, *Z. Phys. Chem.*, 92, 219 (1918)
- [8] P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 60, 303 (1925)
- [9] 干川圭吾編、アドバンストエレクトロニクス I-4 バルク結晶成長技術、培風館、(1994)
- [10] R. R. Reid and L. B. Lobinson, *Symp. on GaAs*, 56 (1968)
- [11] E. P. A. Metz, R. C. Miller and R. Mazelsky, *J. Appl. Phys.* 33, 6, 2016 (1962)
- [12] J. B. Mullin, B. W. Straughan and W. S. Brickell, *J. Phys. Chem. Solids* 26, 782 (1965)
- [13] N. N. Sheftal, N. P. Kokorish and A. V. Krasilov, *Bull. Acad. Sci U.S.S.R., Phys. Ser.* 21, 140 (1957)
- [14] R. A. Ruehrwein, U. S. Patent 3312570 filed May, 29 (1961)
- [15] H. M. Manasevit, F. M. Erdmann and W. I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.* 118, 1864 (1971)
- [16] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys and R. O. Carlson, *Phys. Rev. Lett.* 9, 366 (1962)
- [17] M. I. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Dill Jr. and G. Lasher, *Appl. Phys. Lett.* 1, 62 (1962)
- [18] H. Rupprecht, M. Phlkuhn and J. M. Woodall, *Proc. IEEE* 51, 1243 (1963)
- [19] H. Rupprecht, J. M. Woodall, K. Konnerth and D. G. Pettit, *Appl. Phys. Lett.* 9, 221 (1966)
- [20] N. Holonyak Jr. and S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.* 1, 82 (1962)
- [21] H. P. Maruska and J. I. Pankove, *Solid State Electronics* 10, 917 (1967)
- [22] H. Rupprecht, J. M. Woodall and G. D. Pettit, *Appl. Phys. Lett.* 11, 81 (1967)
- [23] G. A. Wolff, R. A. Hebert and J. D. Broder, *Phys. Rev.* 100, 1144 (1955)
- [24] H. G. Grimmeiss and H. J. Scholz, *Phys. Lett.* 8, 233 (1964)
- [25] D. G. Thomas, J. J. Hopfield and C. J. Frosch, *Phys. Rev. Lett.* 15, 857 (1965)
- [26] R. A. Logan, H. G. White and W. Wiegmann, *Appl. Phys. Lett.* 13, 139 (1968)
- [27] M. Neuberger, *III-V Semiconducting Compounds*, Springer (1971)
- [28] C. H. Henry, P. J. Dean and J. D. Cuthbert, *Phys. Rev.* 166, 754 (1968)
- [29] M. G. Craford, R. W. Shaw, A. H. Herzog and W. O. Groves, *J. Appl. Phys.* 43, 4075 (1972)
- [30] W. O. Groves, A. H. Herzog and M. G. Craford, *Appl. Phys. Lett.* 19, 184 (1971)
- [31] R. J. Elliott, *Phys. Rev.* 108, 1384 (1957)
- [32] J. J. Hopfield, *Phys. Rev.* 112, 1555 (1958)
- [33] W. P. Dumke, *Phys. Rev.* 184, 788 (1963)
- [34] J. J. Hopfield, D. G. Thomas and M. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.* 10, 162 (1963)
- [35] D. G. Thomas, J. J. Hopfield and W. M. Augustyniak, *Phys. Rev.* 140, A202 (1965)
- [36] M. D. Sturge, *Phys. Rev.* 127, 768 (1962)
- [37] P. J. Dean and D. G. Thomas, *Phys. Rev.* 137, A667 (1965)
- [38] J. L. T. Waugh and G. Dolling, *Phys. Rev.* 132, 2410 (1963)
- [39] E. Antoncik, *J. Phys. Chem. Solids* 10, 314 (1959); J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116, 287, 880 (1959)
- [40] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 14, 556 (1976)
- [41] Y. P. Varshni, *Physica* 34, 149 (1967)

- [42] 赤崎勇他、ワイドギャップ半導体-あけぼのから最前線へ、培風館 (2013)
- [43] J. A. Van Vechten, Phys. Rev. B7, 1479 (1973)
- [44] J. Karpinski, J. Jun and S. Porowski, J. Cryst. Growth 66, 1 (1984)
- [45] W. Walukiewicz et al., J. Cryst. Growth 269, 119 (2004)
- [46] G. Mandel, F. F. Morehead and P. R. Wagner, Phys. Rev. 136, 3A A826 (1964)
- [47] E. E. Violin, A. A. Kalnin, V. V. Pasynkov, Y. M. Tairov and D. A. Yaskov, 2nd International Conference on Silicon Carbide, published as a special issue of the Materials Research Bulletin, 231 (1969)
- [48] J. A. Edmond, H. S. Kong and C. H. Carter Jr., Physica B 185, 453 (1993)
- [49] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. 15, 327 (1969)
- [50] J. I. Pankove, E. A. Miller, D. Richman and J. E. Berkeyheiser, J. Luminescence 4, 63 (1971)
- [51] E. F. Schubert, Light-Emitting Diodes 2nd Ed., Cambridge University Press (2006)
- [52] 吉川明彦他、ワイドギャップ半導体光・電子デバイス、森北出版株式会社 (2006)
- [53] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. 48, 353 (1986)
- [54] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki, J. Cryst. Growth 98, 209 (1989)
- [55] H. Amano, I. Akasaki, T. Kozawa, K. Hiramatsu, N. Sawaki, K. Ikeda and Y. Ishii, J. Lumin. 40&41, 121 (1988)
- [56] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L2112 (1989)
- [57] I. Akasaki and H. Amano, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 242, 383 (1992)
- [58] S. Yamasaki, S. Asami, N. Shibata, M. Koike, K. Manabe, T. Tanaka, H. Amano and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. 66, 1112 (1995)
- [59] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh and N. Iwasa, Jpn. J. Appl. Phys. 31, Pt.2, 2B, L139 (1992)
- [60] S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai, Appl. Phys. Lett. 62, 2390 (1993)
- [61] S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 32, L8 (1993)
- [62] K. Kobayashi, S. Kawata, A. Gomyo, I. Hino and T. Suzuki, Electron. Lett. 21, 931 (1985)
- [63] C. P. Kuo, R. M. Fletcher, T. D. Osentowski, M. C. Lardizabel, M. G. Craford and V. M. Robbins, Appl. Phys. Lett. 57, 2937 (1990)
- [64] 米 Cree 社ホームページ: <http://www.cree.com/LED-Components-and-Modules>
日 Nichia 社ホームページ: <http://www.nichia.co.jp/jp/product/led.html>
- [65] 一般社団法人照明学会編、照明工学、オーム社 (2012)
- [66] U. S. Department of Energy. (2005, July 14) U.S. Household Electricity Report [Online]. http://www.eia.dog.gov/emeu/reps/enduse/er01_us.html
- [67] P. Bertoldi and B. Atanasiu, Institute for Environment and Sustainability, European Commission, EUR 22753 EN (2007)
- [68] D. H. Matthews, H. S. Matthews, P. Jaramillo and C. L. Weber, in Sustainable Systems and Technology 2009, ISSST '09. IEEE International Symposium (2009)
- [69] L. Esaki and R. Tsu, IBM J. Res. Dev. 14, 61 (1970)
- [70] M. Yamada, T. Mitani, Y. Narukawa, S. Shioji, I. Niki, S. Sonobe, K. Deguchi, M. Sano and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 41, L1431 (2002)
- [71] Y. Narukawa, J. Narita, T. Sakamoto, K. Deguchi, T. Yamada and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 45, L1084 (2006)
- [72] K. Bando, K. Sakano, Y. Noguchi, Y. Shimizu, J. Light & Vis. Env. 22, 2 (1998)
- [73] 磯部徹彦監修、波長変換用蛍光体材料-白色 LED・太陽電池への応用を中心として、シーエムシー出版 (2012)
- [74] World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 23, Some Metals and Metallic Compounds (<http://www.iarc.fr>) (1998)
- [75] “CDC-NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards – Indium”, <http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0341.html>

- [76] 中山正昭著、半導体の光物性、コロナ社 (2013)
- [77] 台湾 Epistar 社ホームページ:
http://www.epistar.com.tw/english/01_product/02_prodlist.php?MID=5
- [78] I. Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* 89, 5815 (2001)
- [79] H. C. Casey Jr. and M. B. Panish, *Heterostructure Lasers*, Academic Press, San Diego (1978)
- [80] B. Hakki, A. Jayaraman and C. K. Kim. *J. Appl. Phys.* 41, 5291 (1970)
- [81] A. D. Prins, J. L. Sly, A. T. Meney, D. J. Dunstan, E. P. O'Reilly, A. R. Adams and A. J. Valster, *J. Phys. Chem. Solids* 56, 349 (1995)
- [82] T. Mukai, M. Yamada and S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 3976 (1999)
- [83] T. Sugahara et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, L1195 (1998)
- [84] T. Takeuchi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 L177 (1997)
- [85] Y. Enya, Y. Yoshizumi, T. Kyono, K. Akita, M. Ueno, M. Adachi, T. Sumitomo, S. Tokuyama, T. Ikegami, K. Katayama and T. Nakamura, *Appl. Phys. Express* 2, 082101 (2009)
- [86] Y. Yoshizumi, M. Adachi, Y. Enya, T. Kyono, S. Tokuyama, T. Sumitomo, K. Akita, T. Ikegami, M. Ueno, K. Katayama and T. Nakamura, *Appl. Phys. Express* 2, 092101 (2009)
- [87] S. N. Levine 著、神山雅英他訳、エレクトロニクスのための量子物理、丸善株式会社 (1966)
- [88] A. Einstein, *Annalen der Physik* 4, 17, 132 (1905)
- [89] P. A. M. Dirac, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 114, 767, 243 (1927)
- [90] T. D. Visser, *Am. J. Phys.* 77, 487 (2009)
- [91] M. Born and P. Jordan, *Zeitschrift für Physik* 34, 1, 858 (1925); M. Born, W. Heisenberg and P. Jordan, *Zeitschrift für Physik* 35, 8-9, 557 (1926)
- [92] P. Jordan and O. Klein, *Zeitschrift für Physik* 45, 11-12, 751 (1927)
- [93] W. Heisenberg and W. Pauli, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 56, 1, 1 (1929)
- [94] G. ファームロ著、吉田三知世訳、量子の海、ディラックの深淵、早川書房 (2010)
- [95] M. E. Peskin and D. V. Schroeder, *An Introduction to Quantum Field Theory*, Westview Press (1995)
- [96] W. E. Lamb Jr. and R. C. Retherford, *Phys. Rev.* 73, 3, 241 (1947)
- [97] W. E. Lamb Jr, *Reports on progress in physics* 14, 19 (1951)
- [98] J. Schwinger, *Phys. Rev.* 73, 4, 416 (1948)
- [99] T. Aoyama, M. Hayakawa, T. Kinoshita and M. Nio, *Phys. Rev. Lett.* 99, 11 (2007)
- [100] J. H. デイヴィス著、樺沢宇紀訳、低次元半導体の物理、丸善出版 (2012)
- [101] M. Ohtsu, *Nanophotonics* 1, 83 (2012)
- [102] 大津元一著、ドレスト光子-光・物質融合工学の原理-、朝倉書店 (2013)
- [103] T. Kawazoe, K. Kobayashi, S. Sangu, M. Ohtsu, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2957 (2003)
- [104] T. Yatsui, S. Sangu, T. Kawazoe, M. Ohtsu, S. J. An, J. Yoo, G. -C. Yi, *Appl. Phys. Lett.* 90, 223110 (2007)
- [105] T. Kawazoe, K. Kobayashi, K. Akahane, M. Naruse, N. Yamamoto, M. Ohtsu, *Appl. Phys. B* 84, 243 (2006)
- [106] W. Nomura, T. Yatsui, T. Kawazoe, M. Ohtsu, *J. Nanophotonics* 1, 011591 (2007)
- [107] W. Nomura, T. Yatusi, T. Kawazoe, M. Naruse, *Appl. Phys. B* 107, 257 (2012)
- [108] T. Yatsui, K. Hirata, W. Nomura, Y. Tabata, M. Ohtsu, *Appl. Phys. B* 93, 55 (2008)
- [109] T. Yatsui, K. Hirata, Y. Tabata, W. Nomura, T. Kawazoe, M. Naruse, M. Ohtsu, *Nanotechnol.* 21, 355303 (2010)
- [110] H. Yonemitsu, T. Kawazoe, K. Kobayashi and M. Ohtsu, *J. Photoluminescence* 122-123, 230 (2007)
- [111] T. Kawazoe, M. Mueed and M. Ohtsu, *Appl. Phys. B* 104, 747 (2011)
- [112] T. Kawazoe and M. Ohtsu, *Appl. Phys. A* 115, 127 (2014)

<第2章の参考文献>

- [1] 小林浩一著、光物性入門、裳華房 (1997)
- [2] 大津元一著、ドレスト光子-光・物質融合工学の原理-、朝倉書店 (2013)
- [3] Y. Tanaka and K. Kobayashi, *Physica E* 40, 297 (2007)
- [4] Y. Tanaka and K. Kobayashi, *J. Microscopy* 229, 228 (2008)
- [5] D. N. Payton and W. M. Visscher, *Phys. Rev.* 154, 802 (1967)
- [6] S. Mizuno, *Phys. Rev. B* 65, 193302 (2002)
- [7] M. Neuberger, *III-V Semiconducting Compounds*, Springer (1971)
- [8] 中山正昭著、半導体の光物性、コロナ社 (2013)
- [9] T. Kawazoe, K. Nishioka, and M. Ohtsu, *Applied Physics A* 121, 1409 (2015)
- [10] M. Yamaguchi, T. Kawazoe, and M. Ohtsu, *Applied Physics A* 115, 119 (2014).
- [11] K. Huang, *A. Phys. Proc. R. Soc. Lond. Ser. A, Math. Phys. Sci.* 204, 406 (1950)
- [12] *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd edition, S. M. Sze and K. K. NG, Wiley
- [13] J. H. デイヴィス著、樺沢宇紀訳、低次元半導体の物理、丸善出版 (2012)
- [14] W. Shockley, *U. S. Patent* 2, 787, 564 (1958)
- [15] W. G. Pfann, *U. S. Patent* 2, 597, 028 (1952)
- [16] T. Kawazoe, M. Mueed and M. Ohtsu, *Appl. Phys. B* 104, 747 (2011)
- [17] T. Kawazoe and M. Ohtsu, *Appl. Phys. A-Mat. Sci. & Processing* 115, 127 (2014)
- [18] M. Ohtsu, *Nanophotonics* 1, 83 (2012)
- [19] M. A. Tran, T. Kawazoe and M. Ohtsu, *Appl. Phys. A* 115, 1, 105 (2014)
- [20] A. Einstein and P. Ehrenfest, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 19, 301 (1923)

<第3章の参考文献>

- [1] M. Levinshtein and S. Rumyantsev, *Handbook series on semiconductor parameters*, World Scientific (1996)
- [2] E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes* 2nd Ed., Cambridge University Press (2006)
- [3] M. Gershenson and R. M. Mikulyak, *J. Appl. Phys.* 32, 1338 (1961).
- [4] P. Dean, M. Gershenson, and G. Kaminsky, *J. Appl. Phys.* 38, 5332 (1967).
- [5] 赤崎勇編、アドバンストエレクトロニクス I-1 III-V 族化合物半導体、培風館 (1994)
- [6] L. A. Kolodziejcki, R. L. Gunshor and A. V. Nurmikko, *Annual Review of Materials Science* 25, 1, 711 (1995)
- [7] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 14, 556 (1976)
- [8] D. G. Thomas, J. J. Hopfield and C. J. Frosch, *Phys. Rev. Lett.* 15, 857 (1965)
- [9] C. H. Henry, P. J. Dean and J. D. Cuthbert, *Phys. Rev.* 166, 754 (1968)
- [10] M. Neuberger, *III-V Semiconducting Compounds*, Springer (1971)
- [11] 林拓朗著、修士論文、東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻 (2013)
- [12] L. L. Chang and G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* 35, 374 (1964).
- [13] H. Rokugawa and S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 103, 093535 (2008)
- [14] K. Tomioka and S. Adachi, *Journal of the Electrochemical Society* 152, G173 (2005).
- [15] H. Morota and S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 101 (2007).
- [16] H. Morota and S. Adachi, *Journal of Applied Physics* 100 (2006).
- [17] H. W. Allison, *J. Appl. Phys.* 34, 1, 231 (1963)
- [18] S. Iizima and M. Kikuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1, 5, 303 (1962)
- [19] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* 52, 465 (1984)
- [20] W. E. Spicer, Z. Liliental-Weber, E. Weber, N. Newman, T. Knedelewicz, R. Cao, C. McCants, P. Mahowald, K. Miyano and I. Lindau, *J. Vac. Sci. Technol. B*6, 1245 (1988)
- [21] H. Hasegawa and H. Ohno, *J. Vac. Sci. Technol. B*4, 1130 (1986)
- [22] J. Woodall and J. F. Freeouf, *J. Vac. Sci. Technol.* 19, 794 (1981)
- [23] M. Wittmer, R. Pretorius, J. W. Mayer, and M. A. Nicolet, *Solid-State Electronics* 20, 433 (1977).
- [24] A. Christou, *Solid-State Electronics* 22, 141 (1979).
- [25] P. H. Holloway, L. L. M. Yeh, D. H. Powell, and A. Brown, *Appl Phys Lett* 59, 947 (1991).

- [26] D. G. Ivey, D. Wang, D. Yang, R. Bruce, and G. Knight, *Journal of Electronic Materials* 23, 441 (1994).
- [27] M. S. Islam and P. J. McNally, *Microelectron Eng* 40, 35 (1998).
- [28] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Physical Review B* 27, 985 (1983).
- [29] K. Löhnert and E. Kubalek, *Physica status solidi (a)* 80, 173 (1983)
- [30] T. Kawabata and S. Koike, *Appl. Phys. Lett.* 43, 490 (1983)
- [31] K. Zdánsky, J. Zavadil, D. Nohavica and S. Kluger, *J. Appl. Phys.* 83, 7678 (1998)
- [32] M. Yamaguchi, T. Kawazoe and M. Ohtsu, *Appl. Phys. A* 115, 119 (2014)
- [33] J. F. Gibbons, *Proceedings of the IEEE* 60, 1062 (1972).
- [34] K. Tomioka and S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 98 (2005)

<第 4 章の参考文献>

- [1] T. Kawazoe and M. Ohtsu, *Appl. Phys. A-Materials Science & Processing* 115, 1, 127 (2014)
- [2] A. Einstein and P. Ehrenfest, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 19, 301 (1923)

<第 5 章の参考文献>

- [1] A. Höglund, C. Castleton, and S. Mirbt, *Physical Review B* 77, 113201 (2008).
- [2] M. A. Tran et al., *Appl. Phys. A* 115, 105 (2014)
- [3] W. Köhler, J. Meiler, and J. Friedrich, *Physical Review B* 35, 4031 (1987).
- [4] R. Jankowiak, R. Richert, and H. Bässler, *The Journal of Physical Chemistry* 89, 4569 (1985).

<第 6 章の参考文献>

- [1] E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes 2nd Ed.*, Cambridge University Press (2006)

本研究に関する発表 (2013~2015)

【外部発表】

<原著論文> (査読有り)

- [1] J. H. Kim, T. Kawazoe, and M. Ohtsu, "GaP Homojunction LEDs Fabricated by Dressed-Photon-Phonon-Assisted Annealing," *Advances in Optical Technologies*, Vol. 2015, Article ID 236014 (2015).
- [2] J. H. Kim, T. Kawazoe, and M. Ohtsu, "Optimization of dressed-photon-phonon assisted annealing for fabricating GaP light emitting diodes", *Applied Physics A 121*, 1395 (2015). DOI: 10.1007/s00339-015-9465-9.

<国際会議発表> (口頭発表 査読有り)

- [1] J. H. Kim, T. Kawazoe, and M. Ohtsu, "The p-n homojunction GaP LED fabricated by dressed photon phonon assisted annealing", The 10th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics, paper ID: Contr1-4, p. 6, July 7-10, 2015, Hakodate, Japan.

<国際会議発表> (ポスター発表 査読無し)

- [1] J. H. Kim, T. Kawazoe, and M. Ohtsu, "GaP homojunction LEDs fabricated by dressed-photon-phonon assisted annealing", Core-to-Core Japan Workshop 2014 Nanoscale electron-photon interactions via energy dissipation and fluctuation, p. 34, November 17, 2014, Tokyo.

<国内会議発表> (口頭発表 査読無し)

- [1] 金俊亨、川添忠、大津元一、2013年秋季第74回応用物理学秋季学術講演会、September 16-20、2013、田辺市、京都 (発表番号: 18p-C14-15)
- [2] 金俊亨、川添忠、大津元一、2014年春季第61回応用物理学関係連合講演会、March 17-20、2014、相模原市、神奈川 (発表番号: 18a-F12-12)
- [3] 金俊亨、川添忠、大津元一、2014年秋季第75回応用物理学秋季学術講演会、September 17-20、2014、札幌市、北海道 (発表番号: 18p-C1-5)
- [4] 金俊亨、川添忠、大津元一、2015年春季第62回応用物理学関係連合講演会、March 11-14、2015、平塚市、神奈川 (発表番号: 11p-A12-13)
- [5] 金俊亨、川添忠、大津元一、2015年秋季第76回応用物理学秋季学術講演会、September 13-16、2015、名古屋市、愛知 (発表番号: 16p-2G-5)
- [6] 川添忠、金俊亨、大津元一、2015年秋季第76回応用物理学秋季学術講演会、September 13-16、2015、名古屋市、愛知 (発表番号: 16p-2G-6)
- [7] 金俊亨、ソダーバンルハッサネット、川添忠、杉山正和、大津元一、2015年秋季第76回応用物理学秋季学術講演会、September 13-16、2015、名古屋市、愛知 (発表番号: 16p-2G-9)

<招待講演>

- [1] 金俊亨、第 10 回 Core-to-Core 若手研究者育成プログラムセミナー、June 18、2015、東京大学

【受賞】

- [1] J. H. Kim, The 10th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics, July 7-10, 2015, Hakodate, Japan. ***Best presentation award***

謝辞

博士研究を行うにあたり、多くの方々に助けられ、支えられました。3年間の博士生活を締めるこの場をお借りして、お世話になった方々へのお礼を申し上げます。

まず指導教員の大津元一教授に心より厚く御礼申し上げます。2012年の初夏の日、大津先生にお会いしたことで私の進路は大きく変わりました。ドレスト光子工学と言う、当時あまり馴染みのない分野に対し熱意を込めて私に講義して下さい、この分野に足を踏み入れるようになりました。お陰で驚きに満ちた博士生活を送ることが出来ました。2013年入学から今まで研究方針に対する指導はもちろん、論文の書き方、プレゼンテーションの仕方に至るまで指南して頂き、言葉では形容できない程の感謝をしております。そして何より先生のもとで博士生活を送ったお陰で技術的な面の他に、ものに対する考え方、ある現象を捉える考え方など哲学的な側面においても大きく成長できたと思います。先生のもとで遂げられた成長はこれからの私の人生において大事な滋養分になると思います。

八井崇准教授には研究室内の講演会において多様なアドバイスをして頂きました。学会の準備や論文の執筆に対しても貴重なアドバイスを頂き、より完成度の高い資料に作り上げることができました。そして学術的な面の他に進路に対する相談に乗って下さる等大変お世話になりました。この場をお借りして深く感謝申し上げます。

本学位請求論文の予備審査および本審査においてお世話になった浅見徹教授、田畑仁教授、松井裕章講師にも深く感謝致します。お陰で自分の研究をもう一度見直すことができました。不備な所はないか、さらなる考察が必要な部分はどこかに関する鋭いご指摘があったからこそより充実した論文を書くことができました。

NPOの川添忠先生には多くのことを教えて頂き心より厚く御礼申し上げます。資料の準備から実際の実験プロセスまで熱意を込めて指導して下さいました。論文の作成やプレゼンテーションの準備の時にも貴重なアドバイスを頂きました。そして何より2準位2状態モデルに対する着想も川添先生との議論の中で生まれました。その時の喜びを今後忘れることはありません。

竹中充准教授と韓在勲氏にはラマン散乱分光法でお世話になりました。二方のお陰で論文執筆において貴重なデータを手にすることができました。深く感謝申し上げます。

杉山正和准教授とソダーバンル・ハッサネット博士にはMOVPE法によるGaP成長で大きくお世話になりました。またエピ膜を用いた実験は実を結んでおりませんが、お陰で新しい進展に対する可能性を見ることが出来ました。深く感謝しております。

本研究室の研究者である太田悦子様と水島彩子様にも大変お世話になりました。スパッタ、SEM、AFM、EDX、ダイシング等、自分の実験に必要な全ての装置の使用法を太田様と水島様に教わりました。そして装置トラブル時にもご丁寧に対応して頂き、スムーズに研究を行うことができました。深く感謝致します。

九州大学准教授の豎直也先生にもお世話になりました。先生が大津研究室に在籍中の頃にはプレゼンテーション技術等について指導して頂き、一緒にフットサルをやったりしたことも楽しい思い出として残っております。有難う御座いました。

本研究室秘書の野沢久美子様、飯野智子様、板橋真美子様にも深く感謝致します。事務的な側面においてサポートして頂き、お陰で研究に専念することが出来ました。すでに退職された小島幸代様、黒木典子様、上岡千香子様の3人の前秘書にも感謝致します。

博士同期の田中肇君を含め、大津八井研で研究生活を共にして来た後輩諸君にも感謝致します。研究室の仕事を一緒にしたり、たまには共に汗を流したり、時には共に酒を楽しんだり、研究テーマに対する議論を交えたり、そして夏のキャンプに至るまで、皆が一緒だったから楽しい博士生活を送ることができました。

最後に最愛の妻、崔銀憲と最愛の息子、金廷祐にも心から感謝致します。二人の笑顔があったからこそ毎日毎日、元気な一歩を前へ踏み出すことが出来ました。

2015年12月1日

金 俊亨