レート方程式によるシミュレーションの開発および 不安定点滅現象の分析

コース基盤科学コース学籍番号110413氏名津村 友美指導教員ミケレット・ルジェロ

In this research I study the problem of blinking in InGaN material. I use the standard rate equation model and modify it to include the blinking unstable process.

I develop an original software using the language python to do this theoretical model. Also, I study this problem with experimental approach. The experiment of blinking is examined with temperature dependence and its results compared with my simulations. This work contributes to the understanding of the process of blinking in optical devices.

1.背景・目的

近年、青色発光ダイオードの高輝度化により発光ダイオードは実用化が進んでいる。青色 発光ダイオードの材料である InGaN/GaN 系半導体デバイスは、貫通転移による構造欠陥を多 量に含む。しかしながら、従来の LED と同等以上の発光効率が得られていることから、 InGaN/GaN 系半導体の物性は、未だ明らかではない。窒化物半導体では、選択励起光学顕微 鏡などによる窒化物半導体のフォトルミネッセンス(PL)測定において、数μm 程度の領域 で光学強度が時間的に変化する不安定点滅現象が観測されている。この現象は結晶構造の欠 陥との関係性が指摘されており、デバイスの発光現象に少なからず影響が現れているのでは と考えられているが、その物理機構の統一的な説明はなされていない。

InGaN 系発光ダイオードのさらなる発光効率の改良には、不安定点滅現象の発光プロセス や窒化物半導体の材料物性の研究が必要である。そこで本研究では、半導体デバイスにおけ る発光再結合を表すレート方程式を基に、オリジナルシミュレーションを開発し、不安定点 滅現象に結びつけることで、発光メカニズムを考察する。さらに、実験的アプローチを加え シミュレーション結果と比較することで、さらなる InGaN の光物性の解明を図ることを目的 とする。

2. 実験方法

プログラミングツール python を用いて、半導体デバイスにおける発光再結合を表すレート 方程式を基に、キャリア密度の時間的依存性、温度依存性、空間依存性を求めるオリジナル モデルのシミュレーションを行った。また、InGaN/GaN 試料において、選択励起光学顕微鏡 を用いて PL 測定実験を行い、温度を変化させた場合の光強度変化を観察した。

結果・考察

まず、キャリア密度の時間的変化シミュレーション結果から、キャリア密度の時間的変化 はどれも指数関数的なふるまいを示すことがわかった。(図1)キャリア密度の時間的変化は 過剰キャリアの濃度の変化率Δnに比例し、この方程式を解くと、指数関数が算出される。 よって、このグラフにおけるキャリア密度は指数関数的なふるまいを示している。

また、トラップ準位におけるキャリア密度について考える。まず、伝導帯に励起されたキ



ャリアは、多量の構造欠陥によって生じたトラップ準 位に捕まる。この深い準位から発光再結合は起こりに くいとすると、徐々にトラップ準位に捕まっているキ ャリアの数が増えていく。そして、深い準位に入って いるキャリアの数が最大になると発光準位に流れ発光 する。このことから、構造欠陥が多いほど深い準位が 存在し、トラップ準位に捕まるキャリアの数が多いと いう関係性が考えられる。

ここで温度を上昇させると、キャリア密度の時間的変 化は図2のようになる。このグラフの近似式からキャリ ア寿命τを求めると、温度上昇に伴いτは減少した。τ は再結合率と反比例することから、温度が上昇すると光 強度が増加することがわかった。これは、実際に行った PL 測定の実験においても、温度上昇にしたがって光強 度が増加する同様の結果が得られた。



キャリア密度の時間的変化

また、空間変化におけるキャリア密度の時間的変化を求めたグラフが図3である。不安定 点滅現象は深い準位やシュタルク効果で説明できるが、これらによってキャリア密度が局所 的に変化すると仮定しシミュレーションを行った。このグラフからわかるように、1点のみ キャリア密度が異常に高くなるようにFD (finite difference) 法プログラミングを組んだ。



結晶構造の不均一性により、それぞれ場所によって欠陥構 造が異なり、深い準位に捕まるキャリアの数、深い準位に 捕まる速度等が変化するために伝導帯におけるキャリア 密度の濃度は場所によって大きく異なると考える。このキ ャリア密度の空間依存性から、不安定点滅現象が起こる場 所・起こらない場所が異なってくるのではないかと考える。 これらのレート方程式を基にしたシミュレーションを通 して、さらなる不安定点滅現象における発光メカニズムの 解明を期待したい。

卒業論文

レート方程式によるシミュレーションの開発および 不安定点滅現象の分析

> 横浜市立大学 国際総合科学部 国際総合科学科 基盤科学コース

ルジェロ・ミケレット研究室

学籍番号 110413 津村友美 目次

第1章 序論

- 1.1 研究背景
- 1.2 研究目的

第2章 InGaN 系窒化物半導体

- 2.1 発光ダイオード
- 2. 2 窒化物半導体デバイス InGaN/GaN
- 2.3 不安定点滅現象

第3章 半導体デバイスの発光原理

- 第4章 キャリア密度の時間的変化におけるシミュレーションの開発
 - 4.1 シミュレーション方法
 - 4.2 結果

第5章 キャリア密度の温度依存性

- 5.1 励起光を照射した試料表面の光強度と温度の関係性
 - 5.1.1 InGaN/GaN 測定試料
 - 5.1.2 測定方法
 - 5.1.3 データ処理方法
 - 5.1.4 実験結果
- 5.2 キャリア密度の温度依存性におけるシミュレーション開発
 5.2.1 シミュレーション方法
 5.2.2 結果
- 第6章 キャリア密度の空間依存性におけるシミュレーションの開発
 - 6. 1 シミュレーション方法
 - 6.2 結果

第7章 全体考察

- 付録 A キャリア密度の時間的変化
- 付録 B キャリア密度の温度依存性
- 付録 C キャリア密度の空間依存性

謝辞

参考文献

第1章 序論

1.1 研究背景

可視光発光ダイオード(Light-Emitting Diodes)が初めて市場に登場したのは約45 年前のことだが、当初から着実に成果を上げてきたのは GaAsP系、GaAlAs 系および AlInGaP系材料を用いた主に赤色系統の LED であった。

一方、InGaN 系材料を用いた青色発光ダイオード(Blue Light Emitting Diode)は 1993年以降にようやく実用化された。InGaNのバンドギャップは、Inのドープ量に 依存して3.4eV~2eV程度であり、高バンドギャップ(短波長)発光デバイスとして 期待される特性を示している。しかしながら、実際に発光デバイスとしての実用化 が難航したのは、実用化に至るまでの間、その製造過程において多量の構造欠陥を 含むため、高品質な結晶を得ることができなかったからである。

これら窒化物材料を用いた LED は、結晶の質と発光効率の関係という点では GaAlAs や AlInGaP 材料を使った LED とは大幅に異なっている。赤色系統 LED の発 光効率は成長した結晶の欠陥密度と密接な関係があり、いかに欠陥の少ない結晶を 成長するかが高輝度化のポイントであった。一方、窒化物材料 LED では結晶成長に 使用するサファイア基盤と GaN の格子定数の違いによって桁違いに多い貫通転移が 存在する。しかし、結晶構造における欠陥を多量に含むのにもかかわらず、GaAlAs や AlInGaP 系の LED と同等以上の発光効率が得られているのである。

現在、窒化物半導体が発光デバイスとして広く実用化されるようになったことで、 発光ダイオードの表面に蛍光塗料を塗布し、白色や電球色などの LED の作成が可能 になった。また、光の3原色である、赤・青・緑色の発光ダイオードが揃ったこと で、LED フルカラーディスプレイの市販化が進んでいる。

発光デバイスとして開発の進む窒化物半導体であるが、しかしその一方で、これ ら結晶構造の欠陥に関係があるとされている現象が存在する。これは、不安定点滅 現象と呼ばれ、窒化物半導体膜(GaN/InGaN)フォトルミネッセンス(PL)測定に おいて数μm程度の領域で光学強度が時間的に変化する現象であるが、その物理機 構の統一的な説明はなされていない。InGaN系発光ダイオードの発光表面における 不安定点滅現象は構造欠陥との関係性が指摘されており、デバイスの発光現象に少 なからず影響が現れているのではと考えられている。これらの結晶構造における欠 陥が原因とされる現象から、窒化物系化合物半導体の物性についても、未だ完全な 物理的解釈がなされていない。

1.2 研究目的

実用化の進む InGaN 系発光ダイオードのさらなる発光効率の改良には、不安定点 滅現象の発光プロセスや窒化物半導体の材料物性の研究が必要である。本研究室の 先行研究では、近接場走査型光学顕微鏡を用い、発光表面の局所領域におけるフォ トルミネッセンス (PL) 測定をすることで、単一量子井戸構造をした InGaN/GaN 試 料の不安定点滅現象の観測を行った。

そこで本研究では、プログラミングツール python を用いて、半導体デバイスにお ける発光再結合を表すレート方程式を基に、オリジナルシミュレーションを開発し、 不安定点滅現象に結びつけることで発光メカニズムを考察する。また、実験的アプ ローチを加えシミュレーション結果と比較することで、さらなる InGaN 光物性の解 明を図る。

第2章 InGaN 系窒化物半導体

2.1 発光ダイオード

発光ダイオードは、半導体を用いた pn 接合と呼ばれる構造で作られている。ダイ オードに順方向電圧をかけると、電極から半導体に電子とホールが注入される。電 子の場合を考えると、定常状態よりも励起状態になり平衡状態の電子密度よりも余 計に電子ができ、この電子が定常状態に戻ろうとする。電子と正孔は pn 接合部付近 にて禁制帯を越えて再結合し、再結合時に、バンドギャップにほぼ相当するエネル ギーを光子として放出する。このように、キャリアを注入励起することで、キャリ アの発光再結合で電気エネルギーを光エネルギーに変換している。

注入されたキャリアが発光再結合する確率は、発光再結合寿命と非発光再結合寿 命によって決まる。発光効率を高くするためには非発光再結合寿命を長く、発光再 結合寿命を短くする必要がある。非発光再結合寿命を長くするためには、一般的に は結晶に導入される欠陥を低減することが最も有効であり、また発光再結合寿命を 短くするためには注入された少数キャリア密度を高くすることが理論的には有効で ある。

放出する光の色はそのギャップの波長に相当するので、伝導帯・価電子帯間のバ ンドギャップの異なる材料を用いることで光の色を変えることができる。これによ り赤外線領域から可視光線領域、紫外線領域まで様々な発光を得られる。

2.2 窒化物半導体デバイス InGaN/GaN

InGaN/GaNは広いバンドギャップを持つ半導体材料して知られている。高輝度化 を実現した InGaN/GaN系発光ダイオードは、GaN/InGaN/GaNの3層構造からなる、 凹みのある単一量子井戸構造をとっている。InGaN層は金属 Inをドープしているた め、GaN層に比べエネルギーギャップが小さくなり、この部分が井戸のように凹む わけである。このような構造に対して励起光を照射すると、励起された電子はエネ ルギー準位の低い InGaN層へ集中し、ホールと再結合することにより発光を行う。 InGaNを挟むことによって InGaN層へ電子、ホールを局在化することで、再結合の 可能性が高まるという仕組みである。

しかし、InGaNの単一量子井戸構造には、格子定数の違いによる多量の構造欠陥 があり、深い準位が生じる。そうすると、電子と正孔のペアは深い準位に捕まって しまい、再結合の際、熱エネルギーとして放出してしまう。ところが、InGaNを量 子井戸の発光部分に用いた発光ダイオードは、結晶構造に多量の欠陥があるにも関 わらず高輝度な発光をする。InGaN活性層はそのIn組成比が層中において均一では なく、組成揺らぎを持っていることが知られている。Inが多く存在する部分はバン ドギャップエネルギーが小さくポテンシャルの谷となる。このポテンシャルの谷が InGaN層中に高密度に存在すれば、注入されたキャリアの多くがこのポテンシャル の谷に局在することになり、結局キャリアはこの部分で発光再結合するため、高密 度な欠陥が存在しても高い発光効率が得られるのではないかと考えられている。



図2.2 単一量子井戸構造における発光プロセス

2.3 不安定点滅現象

InGaN/GaN 試料の不安定点滅現象は、フォトルミネッセンス(PL)測定において、In が局在化している数µm程度の領域において、光の強度が変化する現象である。不 安定点滅現象は深い準位と量子閉じ込めシュタルク効果によって説明できると考え られている。

InGaNの単一量子井戸構造には、格子定数の違いによる構造欠陥が多量に含まれていることはすでに上述したが、この構造欠陥により、また別に深い準位が存在する。この準位に電子がトラップされることで、発光再結合が行われなくなる。この深い準位からの再結合も行われるが、光ではなく熱としてエネルギーが放出される。

また、深い準位に電子がトラップされると、内部電界が発生する。内部電界が発 生することで波動関数の重なりが変化するこの効果を、量子閉じ込めシュタルク効 果と呼び、よってキャリアの再結合確率が減少する。このような構造欠陥が不安定 点滅現象の起因とされているが、未だ定まったモデルは存在しない。

第3章 半導体デバイスの発光原理

真性半導体におけるキャリア密度を考える。キャリア密度は、電子・ホールが存 在できる状態数の密度、状態密度と、それぞれのエネルギーレベルに電子・ホール が存在できる確率、分布関数を掛け合わすことで表すことができる。これらの様子 を式で表すと以下の式になる。nが電子濃度、pがホール濃度である。

$$n = \int_{E_c}^{\infty} g_e(E) f(E) dE = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{KT}\right)$$
(1)

$$p = \int_{-\infty}^{E_{v}} g_{v}(E) \{1 - f(E)\} dE = N_{v} \exp\left(-\frac{E_{f} - E_{v}}{\kappa T}\right)$$
⁽²⁾

次に、発生、再結合について述べる。価電子帯から伝導帯に移るほうが発生、戻るほうが再結合である。その様子を以下の図3.1に示す。発生率をG、再結合率をRとする。



図3.1 発生·再結合

キャリアの再結合に起因する電流を再結合電流という。次式のようにGは温度の 関数となり、Rは電子とホール濃度に比例する。伝導帯における電子の濃度と価電 子帯におけるホール濃度に比例するので以下の式で表せる。Ea は活性化エネルギー、 gは比例定数、yは比例定数である。

$$G = g \exp\left(-\frac{E_a}{\kappa T}\right) \tag{3}$$
$$R = \gamma pn \tag{4}$$

キャリア濃度の時間変化は発生と再結合の差で決まり、以下の式で表せる。

$$\frac{dn}{dt} = G - R = g \exp\left(-\frac{E_a}{kT} - \gamma pn\right)$$
(5)

P型半導体に熱平衡状態より過剰な電子注入をし、t=0で電子注入を止めた場合、過剰電子濃度 Dn の時間的変化の割合は

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = G - R = -K_n \Delta n \tag{6}$$

Knは比例定数である。⑥式からわかるように、過剰注入による発生率と再結合率の

差は、入ってきた過剰キャリアの濃度の変化率 Δn に比例する。今、t=0における過 剰電子濃度を Dn0とし、時定数を τ_n =1/Knとおくと、以下の式となる。

$$\Delta n(t) = \Delta n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \tag{7}$$

過剰なキャリアは時間の指数関数的に減少することがわかる。

この場合、少数キャリアである電子が多量に注入されたため、濃度差を減少させ る方向に電子が拡散し再結合することで、過剰なキャリアはある時間経つと時間の 指数関数的に減少するが、この時間をキャリア寿命と呼ぶ。

なお、SRH 統計と呼ばれる、半導体中の深い準位によるキャリアの生成再結合(捕 獲及び放出)の時定数に関してあらわしたモデルが存在する。ここでは正味の再結合 割合は以下の式で表記される。

$$U = \frac{pn - n_i^2}{\tau_p [n + n_i \exp \frac{E_t - E_i}{kT}] + \tau_n [p + n_i \exp \frac{E_i - E_t}{kT}]}$$
(8)

また、この時注入されたキャリアは拡散することで、拡散電流と発生再結合電流 が生じる。まず、図3.2のような直方体の半導体のモデルを考えて、ある微小領域を 通り過ぎるキャリアの時間変化を考える。断面積をS、微小距離をdxとする。ここ ではn型半導体中のホールの変化を考える。この微小空間を通り過ぎるキャリアの 時間変化の総量は、この空間の体積をかけたものである。そして、その中身は発生 と再結合の差に体積をかけたものと、この微小空間の入口と出口での電流密度の差 に断面積をかけたものを足したものである。これが以下の式である。電流密度には 電荷がすでに掛け算されているので、電荷 g で割っている。

$$\frac{dn}{dt} \cdot S \cdot dx = (G - R) \cdot S \cdot dx - \frac{1}{q} \left\{ J - (J + \frac{\partial J}{\partial x} dx) \right\} S$$

$$(9)$$

この式を整理すると以下の式になる。

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{q} \nabla \cdot J_n + G - R \tag{10}$$
$$\frac{dp}{dt} = -\frac{1}{q} \nabla \cdot J_p + G - R \tag{11}$$



図3.2 キャリアの注入で考えられる半導体モデル

第4章 キャリア密度の時間的変化におけるシミュレーションの開発

4.1 シミュレーション方法

プログラミングツール python を用いて、キャリア密度と時間変化の関係性を示す プログラミングを作成した。ここで、プログラミングの流れを以下に記載する。実際のプログラミングは詳細とともに付録 A に記載してある。

- ① 伝導帯、価電子帯、トラップ準位の初期キャリア密度の設定
 - ・ 図4.1のように伝導帯、価電子帯、トラップ準位を考慮し、それぞれの準位に おけるキャリア密度を Nc、Nv、Nt とした。
- ② 励起、再結合する確率の決定
 - 図4.1のように、電子が価電子帯から伝導帯へ励起する確率を Pl、伝導帯から価電子帯へ再結合する確率を Pr、価電子帯からトラップ準位へ励起する確率を Pt、トラップ準位から価電子帯へ再結合する確率を Pri、伝導帯からトラップ準位へ再結合する確率を Ph とした。
- ③ 空行列の作成
 - 伝導帯、価電子帯、トラップ準位にループする回数と同等の空行列を作成した。
- ④ ノイズの作成
- ⑤ ループ
 - ・ キャリア密度の時間的変化を表すオリジナルモデルを作成した。
 - ③で設定した空行列に⑤で求めたキャリア密度を当てはめた。
- ⑥ グラフをプロット



図4.1 準位と発生・再結合する確率の設定

ここで⑤で記したオリジナルモデルについて更なる詳細を示す。ここで用いたモ デルは式⑥を基にした。この式の G-R の部分のみに着目し、以下式⑮~⑰を作成 した。

 $Nc=Nc+(I \times Nv \times pl -Nc \times pr -Nc \times ph +nIc \times ng1)dt$ $Nv=Nv+(-I \times Nv \times pl +Nc \times pr -I \times Nv \times pt +Nt \times pri +nIv \times ng2)dt$ $Nt=Nt+(-Nt \times pri +I \times Nv \times pt +Nc \times ph +nIt \times ng3)dt$ (12) (13) (13) (14)

これら3式は、それぞれ伝導帯、価電子帯、トラップ準位における電子密度を表したものである。第3章から、キャリア密度は、状態密度と分布関数を掛け合わせたものであることから、それぞれの準位の電子密度とそれぞれ発生・再結合する確率を掛け、足し合わせている。plとptに関しては、励起するために光を吸収することを考慮し、Iとした光強度を掛け合わせている。これらを()で閉じ、dtを掛けることで、基のモデル式⑥における左辺の時間変化の様子を再現した。なお、nI×ngはノイズの注入である。

4.2 結果

上記のシミュレーションを行った結果、次のようなデータが得られた。伝導帯、 価電子帯、トラップ準位におけるキャリア密度の時間的変化の様子をグラフにした ものが図4.2、4.3である。横軸は時間変化、縦軸は発光強度でグラフを作成した。 これらのグラフから、それぞれ電子が励起、再結合する確率を変化させることに よって、それぞれの準位によるキャリア密度の大きさが大きく異なることがわかる。 一方で、どの準位におけるキャリア密度も指数関数的な増加、減少の仕方をして いる。これは第3章で述べた式⑥から、キャリア密度の時間的変化は発生率と再結 合率の差であり、これは過剰キャリアの濃度の変化率Δnに比例する。そして、この

比例定数 K_nはキャリア寿命 τ と関係しており、方程式を解くと、指数関数が算出されることが式⑦からわかる。よって、このグラフにおける過剰なキャリア密度は指数関数的な減少するふるまいを示している。

また、深い準位に対応するトラップ準位におけるキャリア密度について考える。この深い準位から発光再結合は、熱エネルギーとして放出することは2.3で上述済みである。この熱エネルギーとしての放出再結合が起こりにくいとすると、徐々にトラップ準位に捕まっているキャリアの数が増えていく。そして、トラップ準位に入っているキャリアの数が最大になると発光準位に流れ発光する。このことから、構造欠陥が多いほど深い準位が存在し、トラップ準位に捕まるキャリアの数が多いという関係性があると考えられる。よってこのモデルにより、以下2つのグラフを比較すると、図4.3の方が構造欠陥が多く、不安定点滅現象が多くみられるはずである。



図4.2 キャリア密度の時間的変化 (pr=0.001,pl=0.002,pri=0.003,pt=0.001,ph=0.0005)



第5章 キャリア密度の温度依存性

第4章では、それぞれの準位におけるキャリア密度と時間変化の関係性を観察するシミュレーションを行ったが、次に、キャリア密度と温度変化の関係性を実験、シミュレーションともに観察した。今回は、温度を300K~320Kに設定した。

5.1 励起光を照射した試料表面の光強度と温度の関係性

5.1.1 InGaN/GaN 測定試料

本研究では、以下図5.1のような InGaN 単一量子井戸構造をしている InGaN/GaN 試料を用いた。また、試料の発光中心波長は、In_xGa_{1-x}Nの In 組成 x の値で決まると されている。今回は、不安定点滅現象が観測されやすい540nm が発光中心波長とな るような x 値の試料を用いた。

なお、本研究で使用した試料は、京都大学の川上養一教授に依頼して、日亜化学 で作成して頂いた研究用のものである。



図5.1 本研究で用いたサンプルの構造

5.1.2 測定方法

上記の InGaN/GaN 試料と3CCD カメラ、選択励起光学顕微鏡を用いて時間分解フ オトルミネッセンス(PL)測定を行った。観測の流れを以下に示す。

- (1) InGaN/GaN 試料を装置内に設置し、装置のランプをオンにしてシャッターを開いた。
- (2) 焦点と観測領域を調整し、ランプを安定させるため約10分間ランプをオンにした。
- (3) 装置内の温度を300Kに設定し、温度が安定するまで放置した。
- (4) 3CCD カメラを録画状態にし、シャッターを開き励起光を当て、約40秒録画した。
- (5)(3)、(4)の操作を300K、304K、308K、312K、316K、320Kにて繰り返し行った。
- (6) 3CCD カメラの録画を止めてシャッターを閉じ、ランプをオフにした。

5.1.3 データ処理方法

試料からの発光は、3CCDカメラで撮影し、コンピュータに動画として取り込んだ。 その後行ったデータ解析の手順を以下に示す。

- (1) ソフト Avidemux を用い、大きなビデオ動画を小さく切り取った後、画像ファイルに変換した。
- (2) プログラムを用い、画像にて取り込んだデータの発光強度の時間的変化を取った グラフを作成した。



図5.2 動画を小さく切り取り、画像に変換したうちの1枚(300K)

5.1.4 実験結果

データ処理を行い、次のような結果が得られた。500枚の画像を解析し、300K、 304K、308K、312K、316K、320Kにおける発光強度をグラフにしたものが図5.3であ る。横軸は時間変化、縦軸は発光強度でグラフを作成した。

これらのグラフから、どの温度においても不安定点滅を示す発光強度の増減が観 測できる。光強度変化率を見ると、温度によってさまざまであり温度依存性はない とみられる。

ここで、赤い直線でそれぞれの発光強度の平均値を取った。温度によるこの光強 度の平均値をまとめ、グラフにしたものを図5.4とする。このグラフの近似線から、 温度が上昇するにつれ、発光強度は増加することがわかった。理想的な右上がりに なる結果が得られなかったのは、撮影した動画に若干ずれが生じており、どの温度 においても完全に同じ場所の画像が得られなかったためだと考える。しかし、思っ た以上に発光強度の増加率は低かった。





5.2 キャリア密度の温度依存性におけるシミュレーション開発

5.2.1 シミュレーション方法

プログラミングツール python を用いて、キャリア密度と温度変化の関係性を示す プログラミングを作成した。ここで、プログラミングの流れを以下に記載する。実際のプログラミングは詳細とともに付録 B に記載してある。

- ① 伝導帯、価電子帯における初期キャリア密度の設定
 - ・ 伝導帯、価電子帯を考慮し、それぞれの準位におけるキャリア密度を Nc、Nv とした。
- ② 空行列の作成
 - ・ 伝導帯、価電子帯にループする回数と同等の空行列を作成した。
- ③ 温度の決定
- ④ ノイズの決定
- ⑤ ループ
 - ・ SRH 統計を基にした再結合率のオリジナルモデルを作成した。
 - ・ 温度変化におけるキャリア密度の時間的変化を表すオリジナルモデルを作成した。
 - ②で設定した空行列に⑤で求めたキャリア密度を当てはめた。
- ⑥ グラフをプロット
 - ・ 温度によってグラフの色のが変化する設定をした。

ここで⑤で記したオリジナルモデルについて更なる詳細を示す。まず、再結合率 を求めるモデルには、式⑧を基にした。この式を用いたのは、この式にのみ温度が 関係しているからである。それぞれボルツマン定数、時定数、エネルギーの差をそ れぞれ決定し、式⑧に代入する。これが以下⑮式である。

pr=(Nc*Nv-Nc0*Nv0) / (taup*(Nv+Nv0*exp(E*eV/Kb/T1))

+taun*(Nc+Nc0*exp(E*eV/Kb/T1)))

次に、温度変化におけるキャリア密度の時間的変化を表すモデルは式¹⁰~⁴ と同様 の考え方で作成した。その式を以下に示す。

Nc=Nc+(I*pl*Nv+X)*dt Nv=Nv+(-I*pl*Nv+X)*dt (16) (17)

(15)

なお、ここでは温度によるキャリア密度の時間的変化の様子を見るためだったので、 式の後半は省略して作成した。

5.2.2 結果

300K~320Kに対応する温度変化におけるキャリア密度の時間的変化を表したグラフの結果を以下図5.5に示す。なお、横軸を時間変化、縦軸をキャリア密度とした。 このグラフの伝導帯におけるキャリア密度の、変化の大きい場所を拡大したグラフを図5.6とする。今回は温度による変化を見やすくするためにノイズを0としてある。

温度の上昇にしたがって、矢印の方向にキャリア密度は変化していることがわか る。これはつまり、キャリア密度が変化する速度が速くなったことを意味する。温 度が上昇し熱エネルギーを得たことによって、バンドギャップが狭まり電子が励起 されやすくなり、キャリア密度の変化速度が速くなったものと考えられる。

ここで、このグラフは以下の指数関数を用いた式で近似することができる。 τ の 値によってグラフの曲がりやすさが決定する。

 $A2+(A1-A2)/(1+exp((x-x0)/\tau))$

(18)

18式で近似した際の τ の値をまとめたものが表5.1である。また、図5.7に300K~ 320Kにおける τ 値の変化を示したグラフを記す。この表とグラフから τ の値は徐々 に減少する。 τ が減少するということは式④、⑥、⑦から再結合率は高くなること になり、つまり光強度の増大が示される。

また、このシミュレーションは、5.1で行った実験の結果と同様の傾向を持つ 結果が得られたと言える。



図5.6 伝導帯における温度の上昇に対応するキャリア密度のふるまい

表5.1 温度による τ 値の変化

温度(K)	τの値(a.u.)
300	11.18
304	8.59
308	6.61
312	5.09
316	3.91
320	3.00



第6章 キャリア密度の空間依存性におけるシミュレーションの開発

6.1 シミュレーション方法

プログラミングツール python を用いて、空間変化におけるキャリア密度の時間的 変化を示すプログラミングを作成した。ここで、プログラミングの流れを以下に記 載する。実際のプログラミングは詳細とともに付録 C に記載してある。

- ① 伝導帯、価電子帯における初期キャリア密度の設定
 - 伝導帯、価電子帯を考慮し、それぞれの準位におけるキャリア密度を Nc、 Nv とした。
- ② 空行列の作成
 - ・ 伝導帯、価電子帯にループする回数と同等の空行列を作成した。
- ③ ノイズの決定
- ④ ループ
 - ・ SRH 統計を基にした再結合率のオリジナルモデルを作成した。
 - ・ 電流密度におけるオリジナルモデルを作成した。
 - 空間変化におけるキャリア密度の時間的変化を表すオリジナルモデルを作成した。
 - ②で設定した空行列に④で求めたキャリア密度を当てはめた。
- ⑤ グラフをプロット

ここで④で記したオリジナルモデルについて更なる詳細を示す。電流密度におけるオリジナルモデルの作成において、式⑨を基にした。式⑨の拡散電流の部分に注目すると、キャリアの拡散方向 dx が関わっており、この式を用いれば空間依存性を 導出できるのではないかと考えた。作成したモデルが以下⑲、⑳式であり、X 方向 にポイント ix を取っている。

Jc=cJ(oNc[ix],oNc[ix-1],ix,ix-1)

(19)

Jv=cJ(oNv[ix],oNv[ix-1],ix,ix-1)

20 に

SRH統計を基にした再結合率のオリジナルモデルは式⑮と同様である。空間変化に おけるキャリア密度の時間的変化を表すモデルは式⑫~⑭と同様の考え方で、さら に電流密度を足し合わせたものとして作成した。その式を以下に示す。

Nc[ix]=oNc[ix]+(Jc + I*oNv[ix]*pl + X)*dt	(21)
Nv[ix]=oNv[ix]+(Jv - I*oNv[ix]*pl + X)*dt	(22)

6.2 結果

X軸方向に10点の箇所を取り、伝導帯の空間変化におけるキャリア密度の時間的 変化を表したグラフを以下図6.1に記した。なお、横軸を時間変化、縦軸をキャリア 密度としてグラフを作成した。

このグラフからわかるように、1点のみキャリア密度が異常に高くなるように FD 法プログラミングを組んだ。不安定点滅現象は深い準位やシュタルク効果で説明で きることは上述したが、これらによってキャリア密度が局所的に変化すると仮定し、 シミュレーションを行った。結晶構造の不均一性により、それぞれ場所によって欠 陥構造が異なり、深い準位に捕まるキャリアの数、深い準位に捕まる速度、または 熱エネルギーとして放出再結合する速度が変化するために、伝導帯におけるキャリ ア密度の濃度は場所によって大きく異なると考える。つまり、場所によって熱エネ ルギーとしての放出再結合が行われる確率が異なるのである。実際の不安定点滅現 象もこのようにそれぞれの箇所によってキャリア密度は大幅に異なっており、それ によって不安定点滅現象が起こる場所・起こらない場所、弱く点滅する場所・強く 点滅する場所が異なってくるのではないかと考える。キャリア密度が高いほど発生、 再結合が起こりやすくなるので、発光強度の増加するはずである。



第7章 全体考察

本研究では、半導体デバイスにおける発光再結合を表すレート方程式を基に、オ リジナルシミュレーションを開発した。さらに、実験的アプローチを加え、シミュ レーション結果と比較することで、さらなる発光メカニズムの分析を行った。計3 個のシミュレーションと実験を通し、発光再結合におけるキャリア密度の変化の様 子を観察した。

まず、キャリア密度の時間的変化をレート方程式を基にしたオリジナルシミュレ ーションで表すことに成功した。この結果から、キャリア密度の時間的変化はどれ も指数関数的なふるまいをすることがわかった。ここで、トラップ準位におけるキ ャリア密度について考える。伝導帯に励起されたキャリアは、多量の構造欠陥によ って生じたトラップ準位に捕まる。この深い準位から発光再結合は起こりにくいと すると、徐々にトラップ準位に捕まっているキャリアの数が増えていく。そして、 深い準位に入っているキャリアの数が最大になると発光準位に流れ発光する。この ことから、構造欠陥が多いほど深い準位が存在し、トラップ準位に捕まるキャリア の数が多いという関係性が考えられる。

また、温度変化におけるキャリア密度の時間的変化もオリジナルシミュレーショ ンで表すことに成功した。温度上昇に伴い τ は減少し、 τ は再結合率と反比例する ことから、温度が上昇すると光強度が増加することがわかった。これは、実際に行 った実験においても、温度上昇にしたがって光強度が増加する同様の結果が得られ た。

次に、空間変化におけるキャリア密度の時間的変化を表すことで、不安定点滅現 象におけるキャリア密度の様子をシミュレーションで表した。不安定点滅現象は深 い準位やシュタルク効果で説明できることは上述したが、これらによってキャリア 密度が局所的に変化すると仮定しシミュレーションを行った。結晶構造の不均一性 により、それぞれ場所によって欠陥構造が異なり、深い準位に捕まるキャリアの数、 深い準位に捕まる速度等が変化するために、伝導帯におけるキャリア密度の濃度は 場所によって大きく異なることが FD 法プログラミングで表せた。

今回の研究ではプログラミングの初歩から行ったため、これらのシミュレーションを不安定点滅現象に密接につなげ考察するまでには至らなかったが、今後さらなる不安定点滅現象の定量化および原因解明がなされることを期待したい。

付録 A キャリア密度の時間的変化

Nc=50 #伝導帯における始めのキャリアの数
 Nv=50 #価電子帯における始めのキャリアの数
 Nt=0 #トラップ準位における始めのキャリアの数

pr=0.001 pl=0.002 pri=0.0003 pt=0.0004 ph=0.0005

dt=1 #時間の微少変位

loopN=10000 #ループする回数

vNc=zeros(loopN)#伝導帯に loopN 個の空行列を作成するvNv=zeros(loopN)#価電子帯に loopN 個の空行列を作成するvNt=zeros(loopN)#トラップ準位に loopN 個の空行列を作成する

nIc=0.1 #伝導帯におけるノイズの強度

nIv=0.1 #価電子帯におけるノイズの強度

nIt=0.1 #トラップ準位におけるノイズの強度

I=1 #吸収する光の強度

vNc[i]=Nc #行列のi番目が Nc

```
vNv[i]=Nv #行列のi番目がNv
vNt[i]=Nt #行列のi番目がNt
```

p1.setLabel('left','Carrier concentration',units='a.u.') #グラフの縦軸(単位)を設定する p1.setLabel('bottom','Time (a.u.)',units='') #グラフの横軸(単位)を設定する p1.setTitle("blinking phenomenom") #グラフのタイトルを設定する pg.QtGui.Qapplication.exec_() #グラフを表示する

付録 B キャリア密度の温度依存性

loopN=1000 #ループする回数

vNc=zeros(loopN) #伝導帯に loopN 個の空行列を作成する vNv=zeros(loopN) #価電子帯に loopN 個の空行列を作成する

Ntot=100 #全キャリアの数(=全エネルギー) Nc0=Ntot/2. #伝導帯における始めのキャリアの数 Nv0=Ntot/2. #価電子帯における始めのキャリアの数

NcEx=Ntot*0.1 NvEx=Ntot*0.1

dt=1 #時間の微少変位

Noisec=0.1 #伝導帯におけるノイズの強度 Noisev=0.1 #価電子帯におけるノイズの強度

I=1 #光の強度

Nc=Nc0+NcEx

Nv=Nv0+NvEx taup=1e-6 #キャリア寿命 taun=1e-6 Tmin=300 #最小温度の決定 Tmax=324 #最大温度の決定 Np=5 Kb=1.38*10**-23 #ボルツマン定数 (J/K) E=0.5 # Et-Ei(eV) eV=1.60*10**-19 Tstep=(Tmax-Tmin)/Np #Tstepの間隔を決定 Temp=range(Tmin,Tmax,Tstep) #TminからTmaxにTstepの間隔で表示する p1=pg.plot(title="sim") #グラフを表示するタブの名称を設定し、グラフを作成する for T1 in Temp: #Temp 回 T1をループする Nc=Nc0+NcEx Nv=Nv0+NvEx for i in range(loopN): #loopN回iをループする rnd=2*random.random()-1 #ノイズの作成 **X=rnd*Noisec** #ノイズの作成 pl=(Nc*Nv-Nc0*Nv0) / (taup*(Nv+Nv0*exp(E*eV/Kb/T1))+taun*(Nc+Nc0*exp(E*eV/Kb/T1))))#SRH 統計を基にした再結合率のモデル pr=pl Nc=Nc+(I*Nv*pl+X)*dt #伝導帯の温度変化におけるキャリア密度の時間的変化を求めるモデル Nv=Nv+(-I*Nv*pl+X)*dt#価電子帯の温度変化におけるキャリア密度の時間的変化を求めるモデル vNc[i]=Nc #行列のi番目が Nc vNv[i]=Nv #行列のi番目がNv r=255 #赤色 b=255 #青色 g=(float(T1-Tmin)/float(Tmax-Tmin))*255.0 #緑色の濃さを温度によって変化させる p1.plot(vNc,pen=(r,g,0)) #赤色と緑色で、vNcをプロットする p1.plot(vNv,pen=(0,g,b)) #青色と緑色で、vNcをプロットする **p1.setLabel('left','Carrier concentration', units='a.u.')** #グラフの縦軸(単位)を設定する pl.setLabel('bottom','Time (a.u.)',units=") #グラフの横軸(単位)を設定する pl.setTitle("blinking phenomenom") #グラフのタイトルを設定する

pg.QtGui.Qapplication.exec_() #グラフを表示する

付録 C キャリア密度の空間依存性

loopN=1000 #ループする回数

Npoints=10 #観察するポイントの数 Ntemp=7

vNc=zeros((Ntemp+1,loopN,Npoints))	#伝導帯に(())個の空行列を作成する
vNv=zeros((Ntemp+1,loopN,Npoints))	#価電子帯に(())個の空行列を作成する

Ntot=100 #全キャリアの数(=全エネルギー) Nc0=Ntot/2. #伝導帯における始めのキャリアの数 Nv0=Ntot/2. #価電子帯における始めのキャリアの数

NcEx=Ntot*0.1 NvEx=Ntot*0.1

dt=1 #時間の微少変位

Noisec=0.1 #伝導帯におけるノイズの強度 Noisev=0.1 #価電子帯におけるノイズの強度

I=1 #光の強度

Nc=zeros((Npoints)) Nv=zeros((Npoints)) oNc=zeros((Npoints)) oNv=zeros((Npoints))	# Nc に Npoints 個の空行列を作成する # Nv に Npoints 個の空行列を作成する # oNc に Npoints 個の空行列を作成する # oNv に Npoints 個の空行列を作成する
taup=1e-6 #キャリ taun=1e-6	ア寿命
Tmin=270 #最大温 Tmax=300 #最大温	度の決定 .度の決定
Kb=1.38*10**-23 #	ボルツマン定数(J/K)
E=0.5 # Et-Ei(eV)	

eV=1.60*10**-19

Tstep=(Tmax-Tmin)/Ntemp #Tstepの間隔を決定

Temp=range(Tmin,Tmax,Tstep) #TminからTmaxにTstepの間隔で表示する

```
def cJ(VL,VR,xL,xR):
     dx=xL-xR
     dV=VL-VR
     J=eps*mu*(dV/dx)
     return J
eps=0.01;mu=0.01 #磁気定数、誘電率の決定
p1=pg.plot(title="sim FTDT") #グラフを表示するタブの名称を設定し、グラフを作成する
ktemp=-1 #温度変化をなくす
for T1 in Temp: #Temp 回 T1をループする
 Nc[:]=Nc0+NcEx;Nc[4]=Nc[4]*1.1
 Nv[:]=Nv0+NvEx;Nv[4]=Nv[4]*1.1
 ktemp=ktemp+1
 for it in range(loopN):
                  #loopN回iをループする
   oNv=Nv.copy();oNc=Nc.copy()
      for ix in range(Npoints): #Npoints回ixをループする
        rnd=2*random.random()-1 #ノイズの作成
        X=rnd*Noisec #ノイズの作成
        pl=(oNc[ix]*oNv[ix]-Nc0*Nv0)/
      (taup*(oNv[ix]+Nv0*exp(E*eV/Kb/T1))+taun*(oNc[ix]+Nc0*exp(E*eV/Kb/T1)))
             #SRH 統計を基にした再結合率のモデル
        pr=pl
        Jc=cJ(oNc[ix],oNc[ix-1],ix,ix-1) #電子電流密度
        Jv=cJ(oNv[ix],oNv[ix-1],ix,ix-1) #ホール電流密度
        Nc[ix]=oNc[ix]+(Jc + I*oNv[ix]*pl + X)*dt
             #伝導帯のキャリア密度の時間的変化を求めるモデル
        Nv[ix]=oNv[ix]+(Jv - I*oNv[ix]*pl + X)*dt
             #価電子帯のキャリア密度の時間的変化を求めるモデル
   vNc[ktemp,it,:]=Nc[:] #行列のi番目が Nc
   vNv[ktemp,it,:]=Nv[:] #行列のi番目がNv
   r=255 #赤色
   for i in range(10): \#10回i \epsilon \mathcal{V} - \mathcal{V}する
     p1.plot(range(loopN),vNc[1,:,i],pen=(r,0,0)) #赤色で、vNcの時間的変化をプロットする
pl.setLabel('left','Recombination Rate',units='counts') #グラフの縦軸(単位)を設定する
p1.setLabel('bottom','Time (a.u.)',units=") #グラフの横軸(単位)を設定する
p1.setTitle("blinking phenomenom") #グラフのタイトルを設定する
pg.QtGui.QApplication.exec () #グラフを表示する
```

謝辞

本研究の進行にあたり、プログラミングの基礎から熱心な指導をして下さったル ジェロ・ミケレット教授に心から感謝します。また、本論文作成にあたり、同研究 室の皆様には的確なアドバイスを常日頃から指摘していただきました。ここに感謝 の意を述べ、謝辞にかえさせていただきます。

参考文献

[1] R. Mcheletto, M.Abiko, A.Kaneta, Y.Kawakami, Y.Narukawa, and T.Mukai, "Observation of optical instabilities in the photoluminescence of InGaN single quantum well", Applied Physics Letters **88**, 061118 (2006)

[2] R. Mcheletto, K.Oikawa, and C.Feldmeier, "Observation of lattice thermal waves interference byphotoluminescence blinking of InGaN quantum well devices", Applied Physics Letters **103**, 172109(2013)

[3]我孫子正義 京都大学卒業論文 (2003)

[4]T.Mukai, "The Trend of Light-Emitting Diodes", J.Illum.Engng.Inst.Jpn Vol.83, No.7(1999)