

InGaN 単一量子井戸構造の フォトルミネセンスにおける発光変化と試料 表面の影響

学籍番号 145222

指導教員

副指導教員

堤 俊章

山田 重樹

橘 勝

重田 諭吉

横山 崇

目次

第 1 章	序論	3
1.1	はじめに	3
1.2	窒化物半導体の物性と応用	4
1.3	窒化物半導体の研究の歴史と現在の課題	5
1.4	本研究の目的	9
1.5	本論文の構成	9
第 2 章	窒化物半導体発光変化に関する研究状況	11
2.1	はじめに	11
2.2	不安定点滅現象	11
2.3	光メモリ効果	20
第 3 章	測定試料と選択励起蛍光顕微鏡	24
3.1	はじめに	24
3.2	測定試料	24
3.3	PL 測定系	25
3.4	解析方法	26
3.5	まとめ	27
第 4 章	InGaN SQW の発光の時間依存性	28
4.1	はじめに	28
4.2	実験方法	28
4.3	365nm の励起光を用いた測定の実験結果	28
4.4	405nm の励起光を用いた測定の実験結果	32
4.5	考察	34
4.6	まとめ	35
第 5 章	InGaN SQW の発光の真空度依存性	36
5.1	はじめに	36
5.2	実験方法	36
5.3	実験結果	36
5.4	考察	39
5.5	まとめ	40

第 6 章	InGaN SQW の圧力変化と発光変化の関係のモデル化	41
6.1	はじめに	41
6.2	InGaN SQW の圧力変化と発光変化の関係のモデル	41
6.3	実験結果とのフィッティング	43
6.4	まとめ	44
第 7 章	InGaNSQW の発光の温度依存性	45
7.1	はじめに	45
7.2	温度依存性の測定方法	45
7.3	実験結果	46
7.4	考察	48
7.5	まとめ	49
第 8 章	特定の物理吸着物質による InGaN SQW の発光変化	50
8.1	はじめに	50
8.2	実験方法	50
8.3	実験結果	51
8.4	考察	53
8.5	まとめ	53
第 9 章	InGaN SQW 試料の発光変化現象と表面構造の相関性	54
9.1	はじめに	54
9.2	実験方法	54
9.3	実験結果	55
9.4	考察	58
9.5	まとめ	58
第 10 章	InGaN 単層量子井戸の内部に含まれる不純物の影響のシュミレーション	62
10.1	はじめに	62
10.2	InGaN デバイスと不純物の関係	62
10.3	構造最適化手法	63
10.4	構造最適化後の結晶構造	63
10.5	不純物原子の生成エネルギー	64
10.6	不純物酸素の電子構造	67
10.7	考察	68
10.8	まとめ	69
第 11 章	結論	70
11.1	発光変化現象について	70
参考文献		72

第 1 章

序論

1.1 はじめに

3 族窒化物 (GaN 系) 半導体デバイスは、InGaN を発光層に用いた高輝度青色 LED の登場でその名が知られた。本論文では、InGaN の発光について物理的に不明な現象を解明することを目的とする。その前に本章では、より一般的な観点で 3 族窒化物半導体のことについて紹介したい。まず次世代の発光デバイスやパワーデバイスとして注目されている 3 族窒化物半導体についてその特徴的な物性やこれまでの歴史を振り返るとともに、その応用や一般的な課題などについて述べる。その後、3 族窒化物半導体の中でも、発光デバイスとして大きく発展を遂げた InGaN にターゲットを絞り、そのメリット・デメリットを記述し、本研究の目的や意義について言及する。また本章の最後に本論文の構成について記述する。

1973 年石油危機以降、世の中ではエネルギー資源の枯渇問題が取り沙汰されるようになり、続いて大量消費型産業による公害などの環境問題が注目されるようになった。当時これらの問題が取り上げられていたのは、主に工業先進国や一部の新興国のみであり、その影響は大きく広まっていなかった。ところが 1980 年代以降、二酸化炭素をはじめとする温室効果ガスによる地球温暖化が注目されるようになり、地球規模で生じる平均気温の上昇、極地などの寒冷地域の氷河が融解や海面の上昇、大洪水や干ばつなど水の循環異常による異常気象の勃発、農作物の収穫減による食糧危機、陸地の減少による小さな島々の沈没など、人類の経済活動に影響を及ぼすだけでなく、地球上の生命の存在を脅かすものとして考えられるようになった。これらの影響を受けて京都議定書が 1997 年に採択され 2005 年に発効し、行政や産業界の大量生産・大量消費の考えの元で行われていた資源・エネルギー消費のありかたを抜本的に見直し、限りある資源を再利用・リサイクルし循環型社会を構築し、地球温暖化やエネルギー枯渇問題に対応していく考え方が大きく広まった。特に日本における温室効果ガスの排出の大半が産業活動に起因しており、このため産業界における徹底的した省エネやエネルギー転換が進められ、今までよりも積極的な対策が期待されている。[1]

一方、半導体は、1939 年半導体材料を用いたダイオード、1948 年にトランジスタが世界に現れてから、それまで電気信号の増幅に扱われてきた低信頼で小型化が難しい真空管に置き換わる電気回路の主要部品となり、半導体産業は半世紀余りの間に急激な進歩を遂げ、現在では情報社会を支える基盤産業となっている。特に Si を中心とした半導体デバイスは、コンピュータ、通信機器、家電製品、輸送機器様々な電気機器に使用されており、日常生活や産業に必要なものとなっている。また 1980 年頃に登場した GaAs に代表される化合物半導体デバイスは、Si や Ge などにはない物性面を持つことから単体の半導体材料とは異なる領域で進化してゆき、発光ダイオード (Light Emitting Diode: LED) やレーザーダイオード (Laser Diode: LD)、高電子移動度トランジスタなど新たな分野での発展を遂げている。さらにその中で GaN やその混晶 InGaN、

AlGaN などの三族窒化物半導体は、エネルギーバンドギャップが大きいワイドギャップ半導体であり、その物性上の特徴を生かして紫外領域の発光デバイス、高温高压の環境下で動作可能な高周波数、高出力の電子デバイスなどへの応用が、実用化されつつある。

窒化物半導体の実用化によって、ディスプレイや照明器具の LED 化や電力インバーターなどの電源制御への応用、高周波トランジスタの高効率化が行われ、様々なデバイスの小型化や省電力化が徐々に実現し始めている。例えば、従来の電球式の交通信号機を LED 化した場合の日本全国の省エネルギー量を試算すると、原油換算で年間 2.8 万 k l、大型タンカー 1 隻分の石油量、原子力発電所の数で換算すると約 0.18 基分の年間電力発電量に相当となる。さらに、日本全体の電球を LED に交換できたなら原子力発電所 4, 5 基分のエネルギーを節約することができるとも言われている [2]。このように、窒化物半導体デバイスの普及によって、エネルギー資源の無駄を抑えることが出来、先に述べたエネルギー資源の枯渇問題や地球規模の環境問題に対する 1 つの突破口となることに期待が高まっている。

1.2 窒化物半導体の物性と応用

1.2.1 窒化物半導体の物性

窒化物半導体を代表する GaN は室温で 3.4eV とバンドギャップが大きく、絶縁破壊電界強度は 3.3×10^6 V/cm と GaAs の約 10 倍と大きい。絶縁破壊電界強度が高いほど、より高い電圧で動作する半導体デバイスを実現できる。また、移動度は GaAs に劣るが他の半導体に比べ大きく、電子飽和速度は GaAs に比べ 1.2 倍以上の値を示す。このため、低電圧で超高周波を求める場合は GaAs、大電力で高周波を必要とする場では GaN という使い分けができる。主な半導体材料の物性定数を比較して表 1.1 に示す [3, 4]。

また、3 族窒化物半導体は軽元素である窒素を 5 族構成元素としてもつため、3 族元素と窒素の原子間結合が強く、格子定数が非常に小さい。このため、窒化物半導体のバルク単結晶が得られない現在の状況では、格子定数が噛み合う成長基板がないという技術的な問題に直接結びつく。一方、原子間結合の強さには良い側面も多くある。一般的な半導体に比べ、窒化物半導体は熱的にも化学的にも機械的にも堅牢であるため、過酷な状況下でもデバイスの動作が可能である。

表 1.1 室温における半導体の物性比較表 [3, 4]

物性	記号 (単位)	GaN	AlN	4H-SiC	6H-SiC	GaAs	Si
バンドギャップエネルギー	E_g (eV)	3.39	6.2	3.02	2.86	1.43	1.12
破壊電界	E_B (MV/cm)	3.3	-	3	3	0.4	0.3
電子移動度	μ (cm ² /Vs)	2000	-	460	800	8500	1500
最大速度	v_s (X10 ⁷ cm/s)	2.9	2	2	2	2	1
熱伝導率	χ (W./cmK)	1.5	2.9	4.9	4.9	0.5	1.5
誘電率	ϵ	12	9.14	9.7	10	12.8	11.8

1.2.2 高周波パワーデバイスとしての物性・応用

3 族窒化物半導体は、高周波・高出力の電子デバイスとして有力に働く物性を備えている。まず、GaAs などに比べ強いイオン性を持ち、六方晶ウルツ鉱構造となった場合に c 軸方向に対する反転対称性が破れているため自発分極が発現する (閃亜鉛鉱構造も取りうるが、安定性の問題により六方晶ウルツ構造がよく用いられている)。また、結晶が歪むとピエゾ分極が生じる特徴を持つ。このため、3 族窒化物半導体には大きな内部電界が存在するが、このことはパワーデバイスを作成する上で有利になる。この内部電界の性質を利用すると、ヘテロ接合電界効果トランジスタを形成した場合に、接合面に大きなバンド不連続を有する良好なヘテロ構造が形成出来る。このため、自発分極・ピエゾ分極に基づき、大きなキャリア密度を持った 2 次元電子ガスを容易に形成することが出来る。よって元々大きな飽和電子速度・移動度、高い絶縁破壊強度による大電圧の印加が出来る点が相まって大きな電流密度・電力密度を持つ高電子移動度トランジスタ (High Electron Mobility Transistor: HFET) の作成が可能となり、高出力・高周波で動作する電子デバイスへの応用が実用化されている。

また、機械的にも化学的にも堅牢性が高いという特徴により、耐高温高圧性、耐環境性、耐放射線性デバイスとしての応用も期待されている。さらに窒化物半導体は GaAs のように人体に悪影響を及ぼしたり、環境負荷の大きい元素を含んでいない化合物半導体であることから、環境への関心が高まっている現在、その注目度はますます高まっている。

1.2.3 発光デバイスとしての物性・応用

3 族窒化物半導体の最も特徴的な側面は、近紫外～近赤外域まで広い波長の発光をカバーすることが出来ることである。ウルツ鉱構造の結晶となった場合、全組成域で直接遷移型バンド構造となり、AlN・GaN・InN の 3 つの材料を混合しその組成比を変えていくことで、理論上、室温で約 0.8～6.2eV(200～1550nm) のバンドギャップを形成することが可能である。図 1.1 に 3 族窒化物半導体と一般的な半導体材料の格子定数とバンドギャップの関係を示す。3 族窒化物半導体は、その物性的特徴から、すでに青色・白色の LED、青色 LD といった光デバイスへ実用化がされている。

1.3 窒化物半導体の研究の歴史と現在の課題

1.3.1 実用的な窒化物半導体結晶ができるまで

1989 年に窒化物半導体を用いた pn 接合型 LED が実現し [5, 6]、その 4 年後に高輝度青色 LED[7] が実現した。GaN 系半導体の発光素子としての応用は目覚ましく発展し、今現在 LED 分野では紫外 [8]～黄色 [26] まで実用化されている。さらに情報処理分野では、DVD やブルーレイディスクに代わる次世代の記録装置として、紫色 LD を光源とした高密度光記録装置が考えられている [10]。そして近年では、様々な発光デバイスに利用されているが、窒化物半導体が応用されるまでには多くの課題が存在していた。

1968 年に GaN に関する最初の論文が発表されて以来 [11]、発表されシリコンや、GaAs に続く第三世代のエレクトロニクス、オプトエレクトロニクス用の半導体素子として以前から窒化物半導体 GaN は期待されてきた。しかし、融点が 2500℃ と極めて高く、また窒素の平行蒸気圧が極めて高いため、融液からのバルク単結晶の作成が困難であった [12]。このため、窒化物半導体の単結晶を生成するためには、サファイヤなどの異種

基板上へエピタキシャル成長をさせる必要があった。しかし、窒化物半導体と同じ六方晶系の結晶構造で、格子定数や熱膨張係数が近い異種基板は存在しないため、エピタキシャル成長についても大きな課題があった。

上記の理由で GaN で良い結晶を得ることは困難であると考えられていたため、実用的なワイドギャップ半導体を開発すべく 1980 年代を浴びていたのは ZeSe をはじめとする 2-6 族化合物であった。(Zn,Mg,Cd)(Se,S) の混晶系は GaAs 基板と格子整合し、青緑～青領域をカバーするヘテロ接合を可能としており、さらに、ZeSe 基板の開発も進んでいた。しかし緑色 LED が開発される [13, 14] も、寿命が短いことや、先に述べたように 1993 年の GaN を用いた高輝度青色発光ダイオードが報告されたこと [7] を受け、ZnSe に代わり GaN が実用可能なワイドギャップ半導体としての脚光を浴びることとなった。

ではなぜ、結晶成長が困難である GaN で発光デバイスが実用可能となったのか。それは結晶性の改善、GaN の P-N 接合の作成の成功、及び量産化の手法の確立にある。GaN 層とサファイア基板の間に低温堆積緩衝層を挟むことで GaN の結晶性が大きく改善されたからである [15]。一般的に、サファイア基板の上に GaN を直接エピタキシャル成長しても、高密度の欠陥領域が形成され高濃度にドナーが残留してしまう。そこで、GaN をエピタキシャル温度 (約 1000 °C) で成長させる前に 500 °C 程度の微結晶粒界構造を形成する温度まで下げて GaN を堆積する。さらにその後エピタキシャル温度まで上昇させることで微結晶粒界構造が原子再配列により配向し、空間的に極めて均一かつ平坦になる。そして同時に GaN をエピタキシャル成長していくことで、良質な薄膜が得られることとなった。

次の課題となったのは GaN の p-n 接合を作成することである。GaN は通常 n 型であるが、3 価 Ga より価電子が一つ少ない 2 価の元素をドーピングすることで理論的には p 型 GaN ができるはずである。しかし Zn など 2 価を添加すると大きな電気抵抗が生じ、理想的な p 型半導体にはならなかった。それは、良質な結晶ができるようになったとはいえ、GaAs や ZnSe といった半導体と比べると未だに欠陥や不純物の密度が大きいのである。特に GaN の原料の一つである NH₃ から生じる水素原子が結晶中に混入しアクセプタを不活性化さ

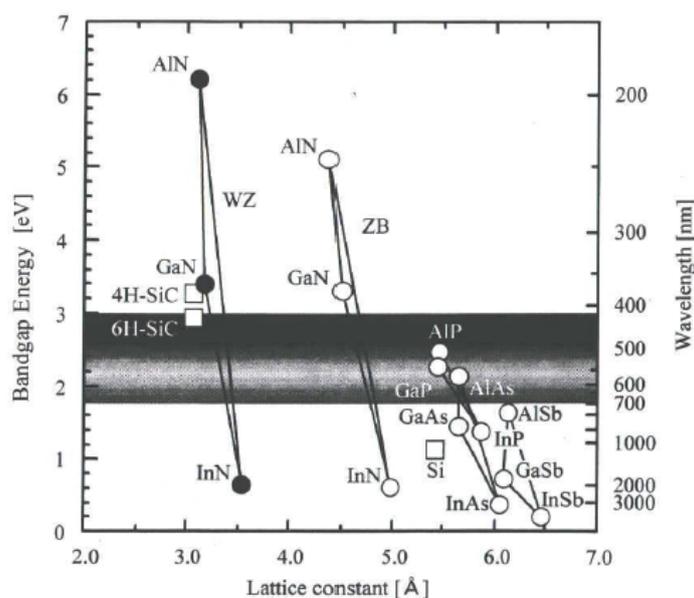


図 1.1 各種化合物半導体のエネルギーバンドギャップとバンド長の関係

せることが良質な p 型半導体を作成する上で妨げとなっていた [16]。そこで、Amano ら [?] らが GaN に Mg をドーピングして電子線を照射することで水素原子を排除し p 型 GaN が作成できることを発見した。しかし、電子線照射という方法では大量生産が困難であり、また電子線を固体表面に照射してもその影響は表面近くの浅い領域にしか及ばないことが問題であった。そこで、Nakamura らは Mg をドーピングした GaN を加圧した窒素中でアニールすることで良質な p 型 GaN が作成できることを発見し、p 型 GaN の量産化に貢献した [17]。さらにその後、彼らは高輝度青色発光ダイオードの作成及び量産化の技術「ツーフロー MOCVD」を確立し、それが社会的なブレイクスルーとなった [7]。

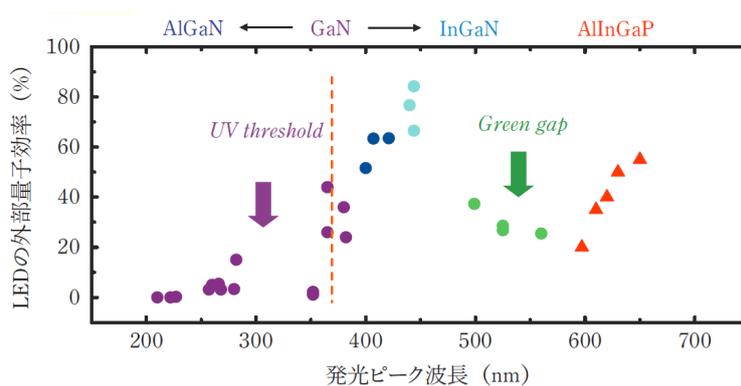


図 1.2 各種波長の LED についての発光効率 (外部量子効率)[24]

1.3.2 ブレイクスルー後の研究状況と課題

1990 年に IPCC の第 1 次評価報告書が発表され、エネルギーの大量消費を見直し、地球環境へ対応することが国際社会的に課題となった。そのため、初めての GaN の高輝度青色発光ダイオードの誕生後、省電力な光源となり得る GaN や SiC などのワイドギャップ半導体の研究が盛んに行われるようになり、2000 年代に

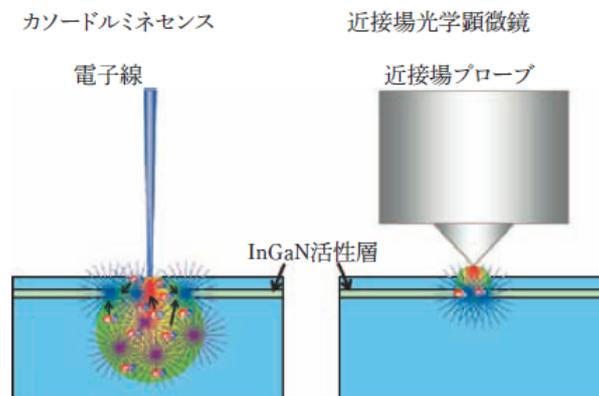


図 1.3 カソードルミネセンスと近接場顕微鏡による測定領域の違い

それらの実用化に向けた研究が急速に加速をした。GaN は青色 LED を皮切りに、高輝度緑色 LED [18]、青色 LD [19, 20]、白色 LED [21, 22, 23] と急速に進化を遂げ、省電力な照明、大容量光記録ディスクなどの実用化につながった。一方、パワーデバイスとしても GaN は注目を浴びているが、性能やコストの問題で実用化するには至っていない。

しかし、GaN を用いた半導体デバイスでは、発光・パワーデバイスともに物理的に不明な現象が経験的に見られることがある。その例をいくつか挙げたい。

まず、光デバイスとしての利用時に、発光中心波長によって発光効率に大きな差があることがあげられる。図 1.2 に各波長ごとの LED についての発光効率 (外部量子効率) を示す [24]。波長が 500~600nm で発光効率が低くなる「Green Gap」や、GaN のバンドギャップに相当する波長よりも短い波長で効率が急激に低下する「UV threshold」が存在する。

また、青色 LED が実現された当時、エピタキシャル成長膜中に 10^9cm^{-2} 程度の積層欠陥が存在するにもかかわらず、高輝度な発光をすることが謎だとされていたが、これについては、発光層である InGaN 中に組成揺らぎが生じ、キャリアが欠陥で再結合するよりも速く、ポテンシャルの低い部分に励起子が局在化して発光するという説明に帰せられた [25]。さらに InGaN 系 LED では、電流密度の増加につれて発光効率が低下する「Efficiency droop」が確認されている [26, 27]。これにより高電力時の高輝度発光が妨げられてしまうため、その原因を突き止める研究が行われている。これについては多くのモデルが提唱されているが、中でも高電流密度下でのオージェ再結合が非輻射再結合の大きな要因になるのではないかというモデルが注目されている [28, 29, 30]。一方、これに対しいくつかの問題も指摘されている。例えば、GaN 基板上に作成された低欠陥 LED では「Efficiency droop」が少ないことから単純なオージェ再結合ではない過程が含まれていることが指摘された [31]。このような、近年の発光ダイナミクスの研究では Scanning Nearfield Optical Microscope (SNOM, 図 1.3) を用いて図 1.4 に示すような微小領域での励起局在の効果と欠陥の相関性を明確にしている [32]。さらに、デュアルプローブ SNOM の開発により [33]、キャリアの空間移動のより詳細な現象が明らかされている [34]。このような極微小領域における光ダイナミクスの研究が現在の主流となっており、GaN 系発光デバイスの高効率化に大きく寄与することが期待されている。

GaN 系パワーデバイスについては GaN 基板の大面积化が難しいこともあり、Si 基板を用いたヘテロエピタ

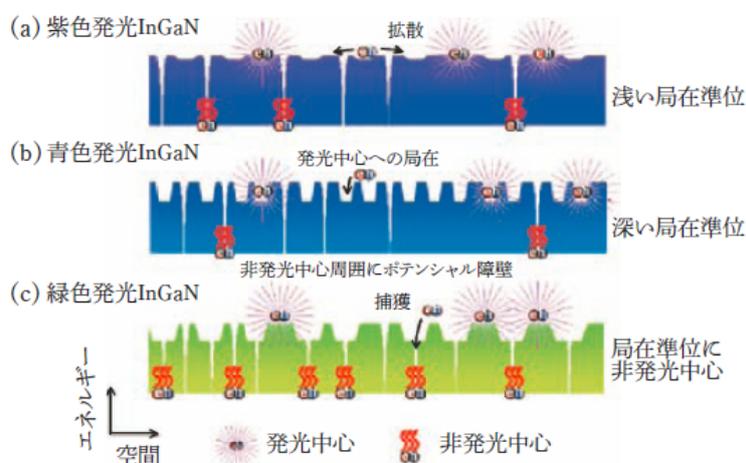


図 1.4 極微小領域における励起子の局在効果と欠陥の相関 [32]

キシャル層によるデバイス化が主流となっている。しかし、Si 基板が安価で大面積化できる反面、多量の欠陥が GaN 層を貫通する方向に生じ、縦方向に電流を流すデバイスでは短絡・劣化が生じやすい。

1.4 本研究の目的

本研究の目的は窒化物半導体の中でも可視領域の発光デバイスに利用される InGaN、特に InGaN 単一量子井戸構造の光物性における未解明な現象を解明することである。先に述べたように、デバイスとして耐える高品質結晶は達成され、今現在では様々なものに実用化されているが、その物性については未解明な部分が多く残されている。そこで、本研究では原因が未解明の現象である、2006 年に R. Micheletto らによって発見された InGaN 単一量子井戸構造の不安定点滅現象 [54]、および光メモリ効果 [36] について研究を行った。不安定点滅現象とは、励起光による発光時に試料表面の数 μm 程度の領域が明滅する現象である。光メモリ効果とは、同条件で、数秒～数分という時間スケールで、その発光強度が徐々に強くなる現象である。また、発光強度が強くなった試料は一旦励起をやめても数時間の間は前回励起を記憶し、再び励起したときに強い発光強度から発光が始まる。これらの現象の詳細な研究状況は第 2 章で述べる。さらに、試料表面の輝点が増減する、輝点数変化現象を研究内で発見した。これについては第 4 章で詳しく述べる。本来、理想的な半導体結晶の場合、不安定点滅現象、光メモリ効果、及び輝点数変化現象といった発光変化現象は生じないはずである。本研究ではこれらの発光変化現象がどのような物理機構により生じているのかを考察することにより、それらの原因を探り、実際の光物性への影響を明らかにすることを目指す。今までの研究では GaN 系半導体の特徴でもある結晶構造の欠陥が発光変化現象の原因であると仮定して研究が行われていたため他の要因についてはあまり研究されていなかった。そこで本研究にて、発光と表面状態の関係について調査を行った。すると、InGaN SQW 試料の表面に物理吸着する物質や付着している物質が発光に影響を与えていることがわかった。ただし、結晶構造の欠陥が発光変化現象に影響を与えていることについて否定するわけではない。例えば InGaN SQW における欠陥量と不安定点滅点の数に相関があることを示している [69]。本研究は、結晶構造の欠陥が原因であることと始点とする先行研究とは別のアプローチで、表面状態が変化することで発光が変化しているのではないかとという観点で研究を行ったというものである。表面状態と結晶構造の欠陥を結びつけるような実験結果は本研究では示せなかった。それについては今後の研究成果に期待したい。

1.5 本論文の構成

本論文の構成は以下のとおりである。

第 1 章ではこれまで記述したように、我々を取り巻く環境や社会状況における窒化物半導体を取り扱う意義を述べ、窒化物半導体についての一般的な知識、歴史的背景を記述し、本研究のテーマとするところ及び、その目的について提示した。

第 2 章では本研究で取り扱う「不安定点滅現象」や「光メモリ効果」といった発光変化に関する現象に絞り、今までの研究状況や経緯に関して述べる。

第 3 章では本研究の実験で主に取り扱った、測定試料 (InGaN SQW) と測定系 (選択励起蛍光顕微鏡) について紹介し、その実験で得られる蛍光顕微鏡像の解析方法について述べる。

第 4 章では第 3 章で紹介した測定試料・測定系を用いて発光の時間依存性を測定した。実験結果によると、InGaN SQW の発光の時間依存性は表面の状態によって変化することが分かった。また、実験の過程で発光

が変化する現象を新たに発見した。そこで本章では InGaN SQW における「輝点数変化現象」について紹介する。

第 5 章では、InGaN SQW の真空度及び温度依存性について述べる。具体的には、励起しながら圧力や温度を変化させた時の InGaN SQW の発光変化について測定し、そのときの発光変化の様子を観察する。また、真空度依存性・温度依存性と不安定点滅現象、光メモリー効果、及び輝点数変化現象との関連について述べる。この章における真空度依存性の実験結果が本論文の核となる結果である。

第 6 章では、真空度に依存した InGaN SQW の発光変化の挙動をモデル化する。

第 7 章では、発光変化現象の原因の一つとなる表面吸着物質を特定した実験結果を述べる。

第 8 章では、SEM を用いて InGaN SQW の表面構造を調査し、試料の PL 像と表面構造の相関性について述べる。

第 9 章では、InGaN SQW と性質が類似している InGaN 単層量子井戸 (Mono layer Quantum Well: MLQW) の内部に含まれる不純物の影響を第一原理分子動力学シミュレーションによる手法で調べた。InGaN MLQW の内部不純物として原子 C, H, O を結晶内部に混入させ電子構造を計算すると、それらの元素の中で O が最も内部不純物として混入しやすく、発光強度を低下させる作用があることがわかる結果となった。この研究成果については、発光変化現象と表面状態が関連しているということがわかる前に行った研究なので、内容としては前章までに述べた試料表面の影響を調べる内容とはなっていない。しかし、InGaN 系半導体デバイスの内部不純物の影響を第一分子力学シミュレーションで調べた例は無いのでその意義は大きい。また、次に続く研究として InGaN MLQW の表面に不純物原子を吸着させるとどのような電子状態になるのか調べることで、表面の発光への影響を考察することができることが考えられる。今後はこのように InGaN 系半導体デバイスの試料表面の影響をシミュレーションで調査することを行っていきたい。

そして最後に第 10 章では本研究の総合的な結論を述べて本論文のまとめとしたい。

第 2 章

窒化物半導体発光変化に関する研究状況

2.1 はじめに

本研究では InGaN SQW の発光変化現象について実験を行いその原因について考察をしていくが、その前に本研究のテーマとなっている発光変化現象、特に不安定点滅現象及び光メモリ効果について焦点を絞り、今までどのような研究がされてきているのかを本章で述べる。

2.2 不安定点滅現象

2.2.1 一般的な不安定点滅現象の研究状況

最も良く不安定点滅現象が確認されているのは特定の単一分子や量子ドット (Quantum Dot: QD) である。量子ドットでの不安定点滅現象は 1996 年 Nirmal らによって CdSe のナノクリスタル (Nano Crystal: ND) で発見された [37]。それによると、ポリビニルデンプチルに埋め込んだ半径 21 Å の CdSe のナノクリスタルに連続光 (Continuous Wave: CW) を励起光として照射すると、ナノクリスタルからの発光が点灯と消光を繰り返すことを発見した (図 2.1)。彼らはこの点滅について、励起光の強度を変化させると点灯状態の平均時間だけが変化することや、CdSe ナノクリスタルの周りに CdSe よりもバンドギャップが高い ZnS を皮膜とすると点滅の頻度が大幅に減少することを発見している。これらの実験結果から点滅の物理機構は、次のように考察されている。励起光により電子正孔対が生じるが、まずこれらのキャリアが CdSe の表面にトラップされ、それによりイオン化されたナノクリスタル内部でオージェ非輻射過程 (Auger Nonradiative Recombination) が起こり消光状態が発生する。そしてナノクリスタル表面にトラップされたキャリアがナノクリスタルの内部に戻ると元の発光状態に戻るとしている。

CdSe についてはその後、化学的な方法に比べ良好な表面状態を有していると考えられているエピタキシャル成長をさせた CdSe でも発見された [38]。また、他に、ZnCdSe QD[39]、GaAs QD[40]、InP QD[52, 42]、多孔質シリコン [43] などでも発見されている。このことから量子ドットでは広く観測される現象であるといえる。

さらに興味深いのは、不安定点滅現象がスペクトル拡散 (Spectral Diffusion) と呼ばれる現象と同時に観測される、ということである [44, 45]。スペクトル拡散とは、量子ドットの発光スペクトルが時間的にジャンプを起こす、言い換えると量子ドットのエネルギーが時間と共に揺らぐ、という現象である [46]。発光スペクトルや外部から電界を加えたときの特性より、スペクトル拡散は、量子ドットの周りにトラップされたキャリアが作り出す局所電界による量子閉じ込めシュタルク効果によるものではないかとされている [47]。

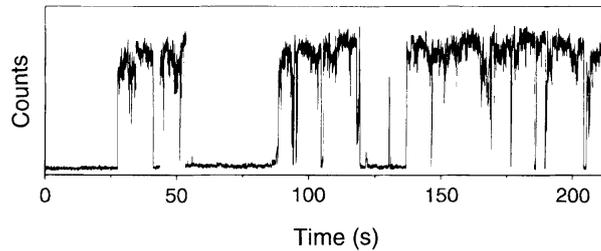


図 2.1 不安定点滅現象の一例。CdSe 量子ドットでの例。縦軸は励起光の強度である。[37]

InGaN 系試料では 2001 年 Aoki ら [48] によって、InGaN 多重量子井戸 (Multi Quantum Well: MQW) の井戸層内に相分離によって生じた、直径 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ の InGaN クラスタで明滅が生じたと報告している (図 2.2(a,b))。また、彼らの実験で用いた InGaN MLQW の発光波長は 395nm であるのに対し、点滅した InGaN クラスタの発光波長は 450nm と $498 \pm 15\text{nm}$ であったため明確に相分離をしていることが分かる。彼らは、緑色発光を示す InGaN クラスタが最も良く明滅し、赤の発光波長を持つ InGaN クラスタも存在したが、明滅は確認できなかったとしている。さらに発光スペクトルを見ると、図 2.2(c) が示すように、発光強度が強くなった時には長波長側の発光が強くなったと報告している。

2.2.2 InGaN SQW における不安定点現象の研究状況

2006 年に Micheletto ら [54] によりサファイア基板上で [0001] 方向に成長させた InGaN SQW の不安定点滅現象が観測された (図 2.3)。彼らの研究で扱われた試料は強い相分離が生じていない、デバイス用途に耐えうる質を持った InGaN SQW である。一般的に量子井戸構造ではこのような報告例は無く非常に興味深い例である。彼らの用いた試料は本研究で用いた試料と同じ作成者により同じ条件で作られたものである (第 3 章参照)。彼らの研究によって以下のことが明らかになった。まず、In 組成比揺らぎによって生じた In の比率が高い領域が点滅する。また、バンド構造の井戸のみを励起させる場合は不安定点滅が発生せず、裾も含めた全体励起させた場合他の領域よりも発光強度の高い輝点が生じ、幾つかの輝点は不安定点滅をする (図 2.4)。さらに、不安定点滅には 2 つの発光強度の間を行き来する局値化したものと、よりカオスな振る舞いを示すものの 2 つに分けられる (図 2.5)。また、発光中心波長が $510\sim 540\text{nm}$ の InGaN SQW が最も不安定点滅が見られる試料である。また、不安定点滅の点灯時と消光時でそれぞれの PL ピークの波長を比較すると点灯時に低エネルギー側、消光時に高エネルギー側にシフトし (図 2.6)、量子ドットの発光でも見られたスペクトル拡散と類似した現象が不安定点滅現象と同時に観測されている。最後に、図 2.7 に示すような点灯 (または消光) 状態の持続時間の散布図が単純な単一指数グラフに載らず、単純な量子ジャンプモデル (次節参照) ではない。これらのことから、複雑が事象が絡み合い InGaN SQW の不安定点滅現象が生じていることが示唆された。

また R.Micheletto らは 2013 年に InGaN SQW の不安定点滅現象についての実験結果を示し、それに基づいた理論を発表している [55]。試料は先と同様に、本研究で用いた測定試料と同じ製作者が同条件で作成した、発光中心波長が 540nm の発光中心波長を持った InGaN SQW である。彼らの実験結果として以下のことが得られている。1 つ目に、不安定点滅領域と非点滅領域の発光強度の時間依存性を測定している (図 2.8)。2 つ目に不安定点滅領域の振る舞いが試料周囲の温度によって変化する (図 2.9, 2.10)。さらに、3CCD カメ

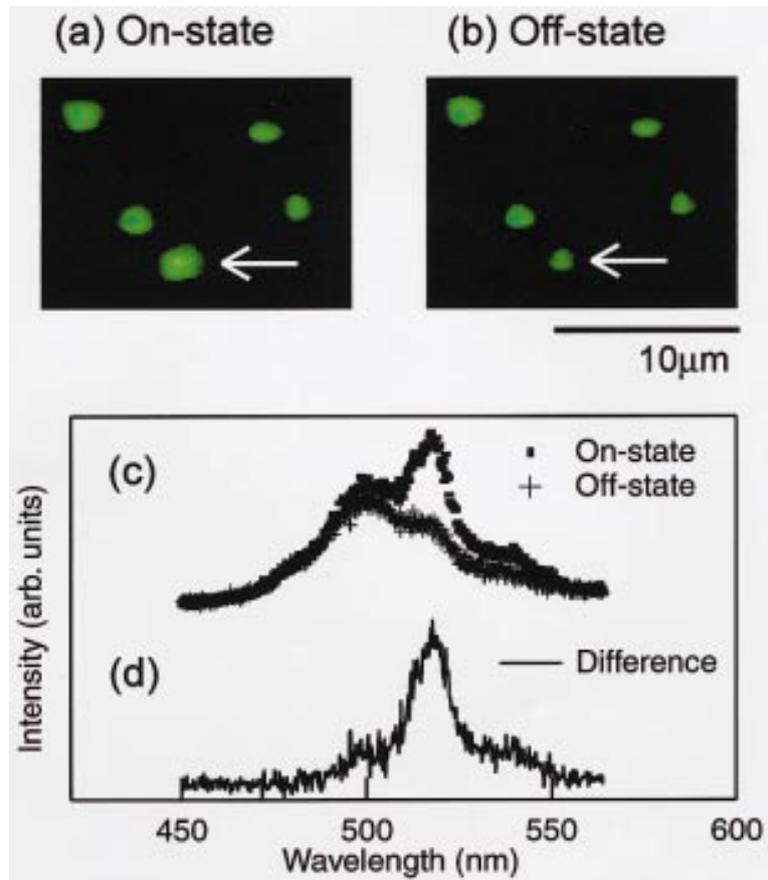


図 2.2 (a,b)InGaN 相分離クラスタでの不安定点滅現象の発光像, および, (c) は on 状態と off 状態の不安定点滅点の発光スペクトル。(d) は on 状態と off 状態のスペクトルの差 [48]

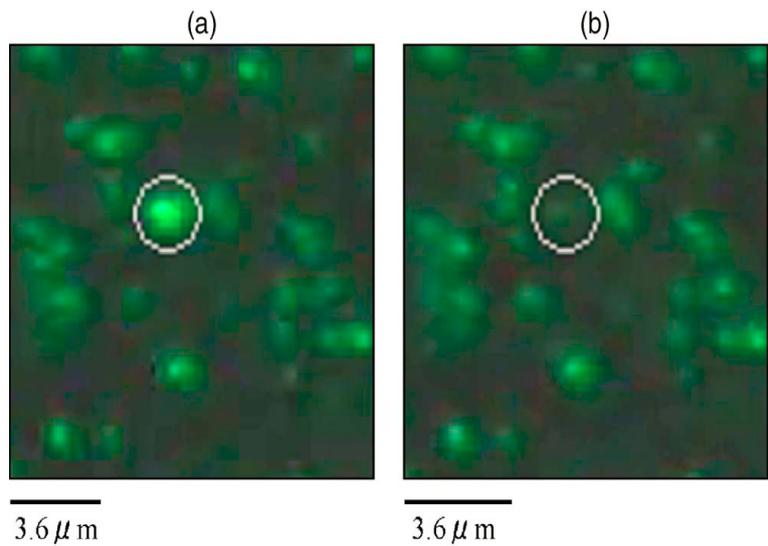


図 2.3 発光中心波長が 510nm の InGaN SQW での不安定点滅現象 (72 × 72 ピクセル)。(a) が発光時、(b) が消光時である。[54]

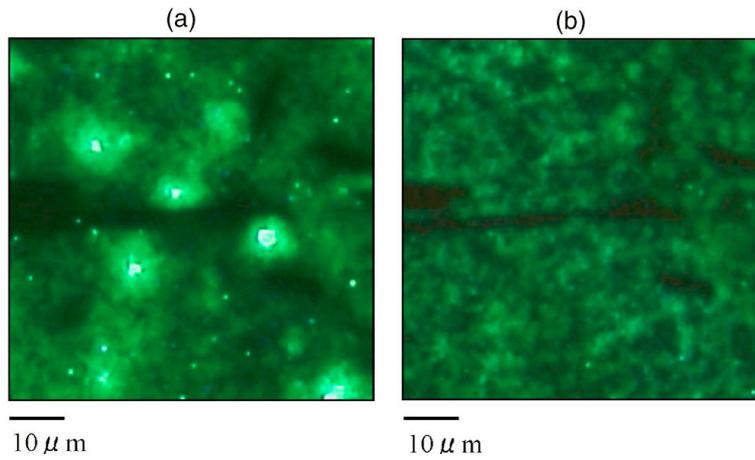


図 2.4 発光中心波長が 510nm の InGaN SQW での不安定点滅現象 (380×380 ピクセル)。(a) 励起光が 365nm、(b) は 405nm である。(a) の方が不安定点滅が出現しやすく、(b) の場合ほとんど不安定点滅はない。[54]

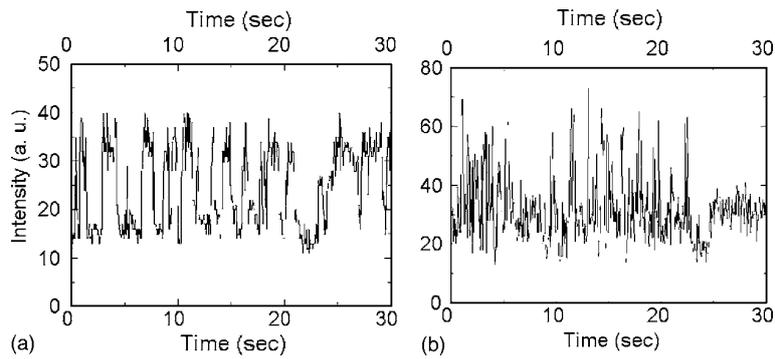


図 2.5 InGaN SQW の (a)2 局値化傾向にある、および (b) さまざまな値をとりカオス的な傾向にある不安定点滅領域の発光強度の時間変化。[54]

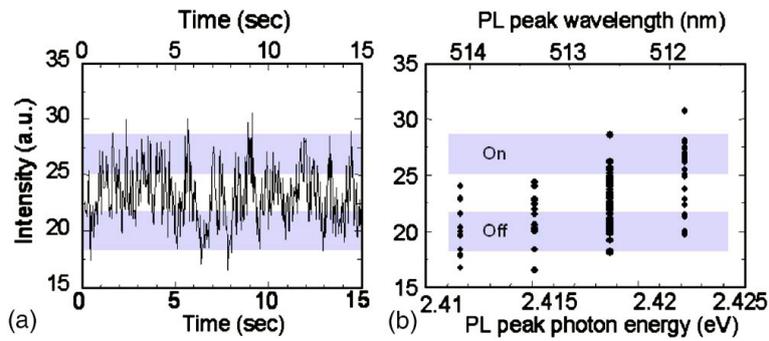


図 2.6 InGaN SQW の不安定点滅領域の発光強度の時間変化 (a)。およびその PL ピーク波長と発光強度の関係 [54]

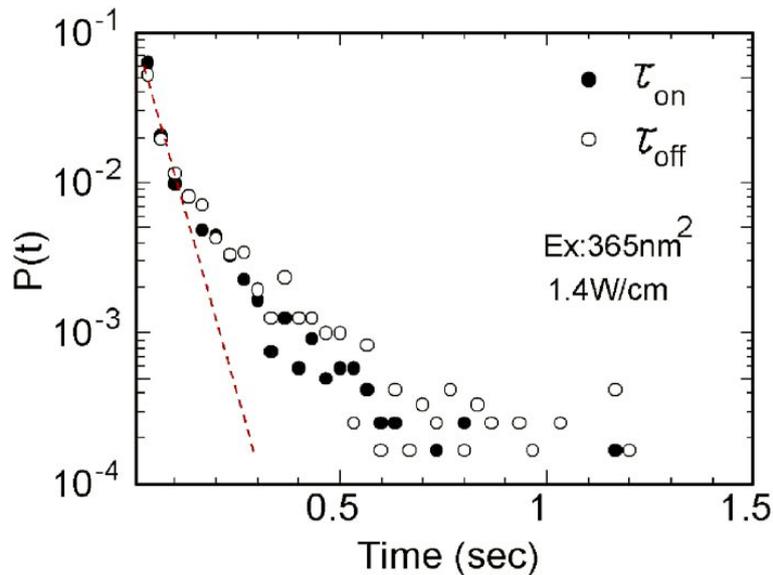


図 2.7 発光中心波長 510nm の InGaN SQW の不安定点滅領域における点灯 (消光) 状態の持続時間の散布図。点線は単一指数でフィッティングしたもの。[54]

ラを用いて 120 秒間撮影した $40 \mu\text{m}^2$ の領域を、ある点を基準にしてピクセルごとに相互相関を取り、タイムラグ 0 Sec の相関マップと、270 mSec ずらした相関マップの様子を比較している (図 2.11)。具体的には、0 Sec の場合に相互相関が低かった領域が 270 mSec ずらすと高くなっている場合があり、これによりそれぞれの領域が独立してランダムに発光変化をしているわけではないことを示している。以上の 3 つの点を踏まえて、彼らは結晶格子の熱振動の干渉が不安定点滅現象の原因ではないのかということが提案された。一般的に熱振動が数 THz ほどの周波数をもつが、不純物や欠陥構造により熱振動が結晶中のある均一な領域に閉じ込められて生じる熱振動の干渉が結晶格子を振動させ、バンド構造がゆがんだり元に戻ることで不安定点滅が生じるのではないかとした。しかし、彼らはその可能性について示唆したのみで、InGaN SQW の不安定点滅現象を説明しうる十分な理論であるとは言いにくい。このため、それらをうまく説明できる実験結果や理論の発見が今後求められる。

2.2.3 提案されている代表的なモデル

InGaN SQW における不安定点滅現象のモデルは近年になり数例提唱されているが未だ定まった理論は無い。そこで本節では今まで提唱されてきた量子ドットの不安定点滅現象のいくつかのモデルを挙げ、その後に InGaN SQW の不安定点滅現象のモデルについて紹介する。

先ほど紹介した Nirmal ら [37] の研究では、量子ドットでの不安定点滅現象を発見した際、その物理機構として表面準位へのキャリアのトラップ・デトラップにより発光が強弱するとした。不安定点滅現象の生じる時間が数秒に及ぶことや、ZnS を量子ドット表面に殻のように付けるなどして表面状態を変化させると、明滅の振る舞いが大きく変化することから、不安定点滅現象が表面の準安定状態ないし深い準位へのトラップに関与するものだと広く考えられている。なお、光励起によって量子ドットに正の帯電が生じることは、CdSe QD の静電顕微鏡による観察でも確かめられている [49]。

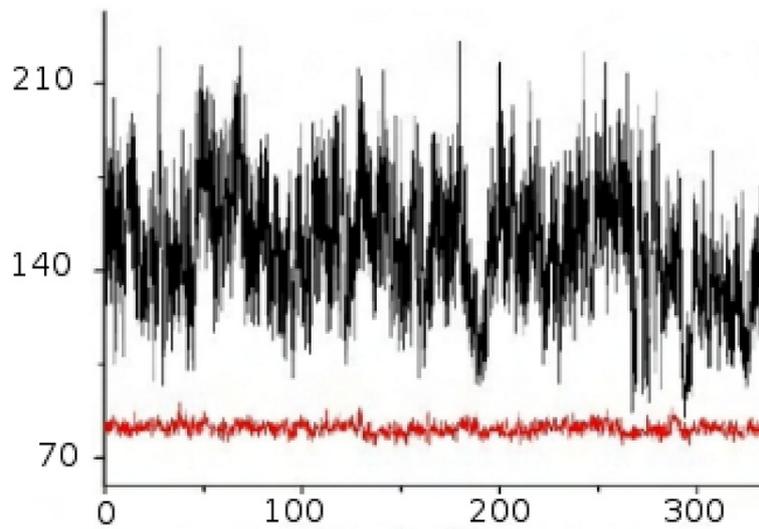


図 2.8 発光中心波長が 540nm の InGaN SQW での不安定点滅現象 (黒線)、および非点滅領域 (赤線) の発光強度の変化。縦軸が発光強度 (a.u.)、横軸が時間 (Sec) である。[55]

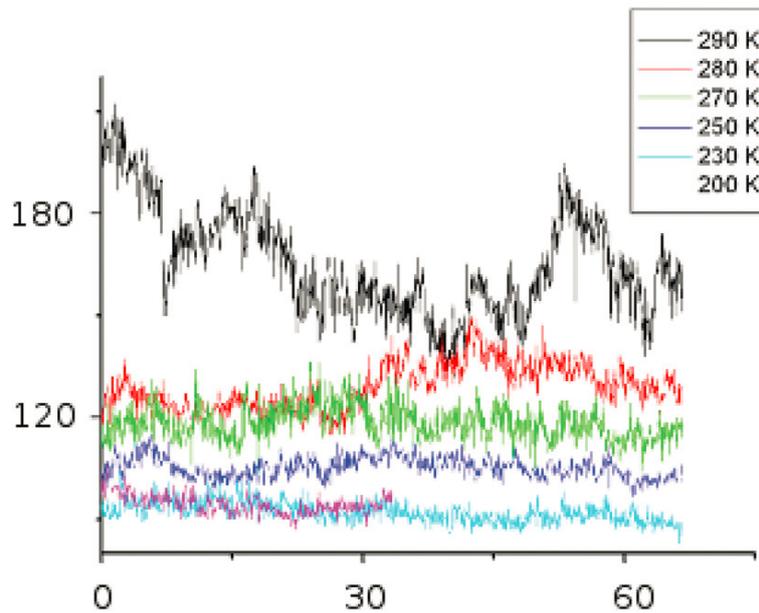


図 2.9 試料の温度別の、発光中心波長が 540nm の InGaN SQW での不安定点滅現象の発光強度の時間変化。縦軸が発光強度 (a.u.)、横軸が時間 (Sec) である。温度に依存して不安定点滅領域の発光強度が変化していることがわかる。[55]

しかし、このような不安定点滅現象が生じるとき、どのような物理でキャリアが移動し、量子ドットがどのようにイオン化するのかについては未だ定まったモデルはない。そこで、今まで考えられてきた量子ドットの代表的なモデルについて以下に述べる。

量子ジャンプ (Quantum Jump) モデル [50]

これは、量子ドットでの不安定点滅現象が発見される以前に、光の明滅を一般的な形で説明しようとしたモデルである。このモデルでは、キャリアは次のどちらかのパターンに属しているとしている。

1) 基底状態と励起状態間で、光励起と輻射再結合を繰り返している状態。通常はこの遷移のみが起きる。

2) 準安定状態に遷移した状態。この遷移はほとんど起こらないが、一度生じると長時間その状態に留まる。

これモデルについて、レート方程式を立てて計算をおこなうと、発光状態 (消光状態) にある時間について、その確率密度が以下の式であらわせる ($W_{on(off)}$ は確率密度、 R_{\pm} は確率定数、 T は時間である)。しかし実際の実験結果の多くは 2.7 に示すように、片対数のグラフではなく、両対数グラフに載る ($y=x^a$) の形になり、現在ではこのモデルで説明することは難しいと考えられている。

$$W_{on(off)} = R_{\pm} \exp(-R_{\pm} T) \quad (2.1)$$

Auger イオン化モデル [37, 51]

これは、不安定点滅現象が発見されたときに提唱されたモデルである。これによると、通常は量子ドット内にはキャリアがないか一对の電子正孔対があるかのどちらかの状態になるが、ごく稀に 2 対の電子正孔対が生成される場合がある。このとき、Auger 過程により電子がトラップ準位に遷移し、量子ドットはイオン化する。その後は電子が量子ドットに戻るまで、Auger 非輻射過程により発光しない。このモデルも電子正孔対が 0 または 1 対存在する状態パターン化か、2 対存在し Auger 過程が存在する状態パターン化の 2 通りの状態パターンを考えることができ、その結果理論的には式 2.1 と同じ確率密度になることが提唱されている。

熱イオン化およびトンネリング (tunneling) モデル [52]

キャリアがトンネリングによってトラップ準位に移るというモデルである。基底準位からそのままトンネリングでトラップ準位に移るという説や、熱エネルギーを得て基底準位より高いエネルギー状態でエネルギー障壁が多少小さくなっている状態ところでトラップ準位に移るという説がある。

量子閉じ込めシュタルク効果モデル [42, 53]

Sugisaki らは、量子ドット近傍にある欠陥準位の深い準位にトラップされたキャリアが局所電界を作り出し、これにより量子ドット内に量子閉じ込めシュタルク効果が発生することを指摘している。量子閉じ込めシュタルク効果によって電子正孔対の波動関数の重なりが減少し、その結果発光強度が減少するとしている。Sugisaki らはこのモデルの証明として、試料に外部電界を印加して発光スペクトルを調べ、点滅点の発光スペクトルが外部電界に強く依存すること、また外部電界によって点滅のスペクトルが類似する傾向にあることを指摘している。

不安定点滅現象は明状態と暗状態で発光スペクトルがシフトすることが多い。また、先に述べたようにこの現象はスペクトル拡散と同時に観測されることがある [44, 45] が、スペクトル拡散は量子閉じ込めシュタルク効果が原因であるといわれていることから、上記のモデルは信憑性が高いといえる。

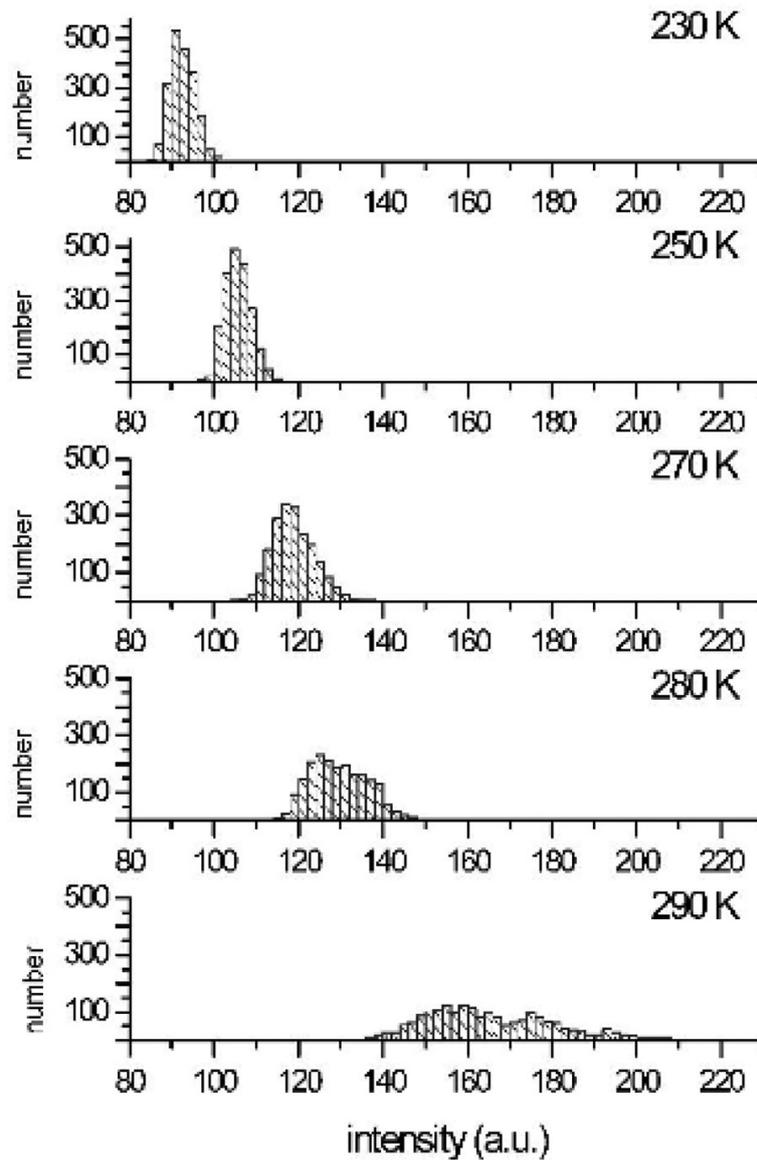


図 2.10 温度別の発光中心波長が 540nm の InGaN SQW での不安定点滅現象の発光強度のヒストグラム。温度が低いと発光強度が低く取りうる値が狭いが、温度が高いと高発光強度側へシフトして取りうる値も広がっていることが分かる。[55]

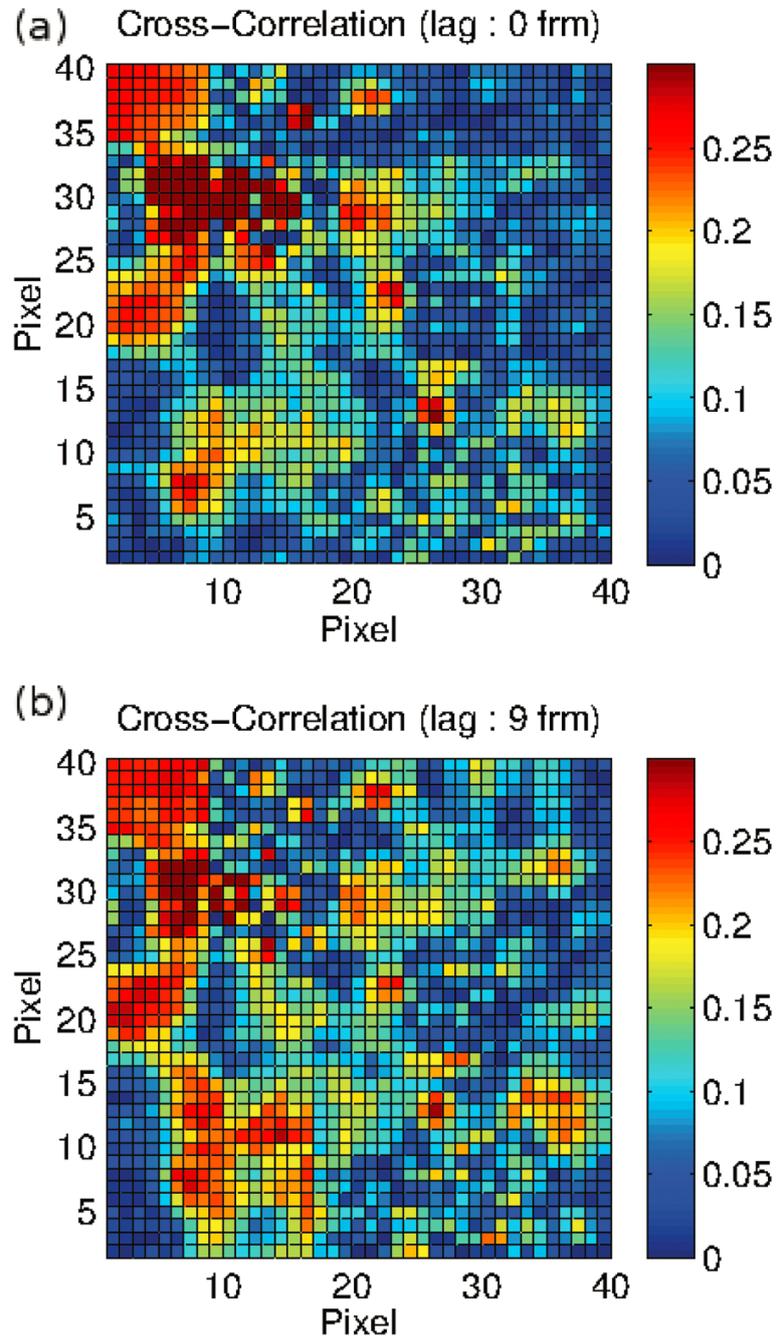


図 2.11 温度別の発光中心波長が 540nm の InGaN SQW での不安定点滅領域を含む $40 \mu \text{m}^2$ の領域での相互相関。(10, 30) のピクセルと基準として相互相関係数をプロットしてある。また、(a) は時間差を付けずに相互相関をとった場合、(b) は 270mSec の時間差を付けて相互相関を取った場合である。[55]

2.3 光メモリ効果

2.3.1 研究状況

光メモリ効果 (Optical Memory Effect: OME) には、発光に関する現象と光導電効果に関する現象の2種類がある。

まず、発光に関する光メモリ効果について述べる。これはGaN系半導体のみで見られる特殊な現象である。1997年にGaNの光メモリ効果はV.A.Joshkin[56]らによって発見された。エピタキシャル成長したGaNの膜で、表面モフォロジーにピラミッド型の島状構造を有する領域を光励起すると、その発光強度が励起光照射直後の強度に比べ数分の時間をかけて減少していくことを報告している。図2.12の実験データはHe-Cdレーザー(3.8eV, 325nm)でバンド端が $\sim 3.4\text{eV}$ のGaNエピタキシャル膜を励起させたもので(a)の曲線がPL発光強度、(b)の曲線がレーザーの発光強度であるが、見て取れるように励起開始5分間は連続で励起光を照射し続けて光を遮断し、その後シーケンス操作によりある時間空けてパルスのような形で発光スペクトルを得るのに必要な時間だけ励起光を照射することを5回おこなっている。この実験により、発光強度の現象は数分後に飽和するが、光励起を遮断してからも効果は数時間から数日持続することが証明された。光メモリ効果の他の研究成果として、バンド端の発光から117 \sim 202meVの低エネルギーの発光が励起光照射の数分後に強くなっていく現象[57]や、さらに低エネルギーのGaNのGa空孔に起因するといわれている準位、イエローバンドからの発光強度が増加していく現象[58]が報告させている。さらには、光メモリ効果が見られなかったGaN試料に表面加工を施すことにより光メモリ効果が現れる例も報告されている[59, 60]。また、これらのような現象はカソードルミネセンス (Cathodoluminescence: CL) でも報告されている[61, 62]

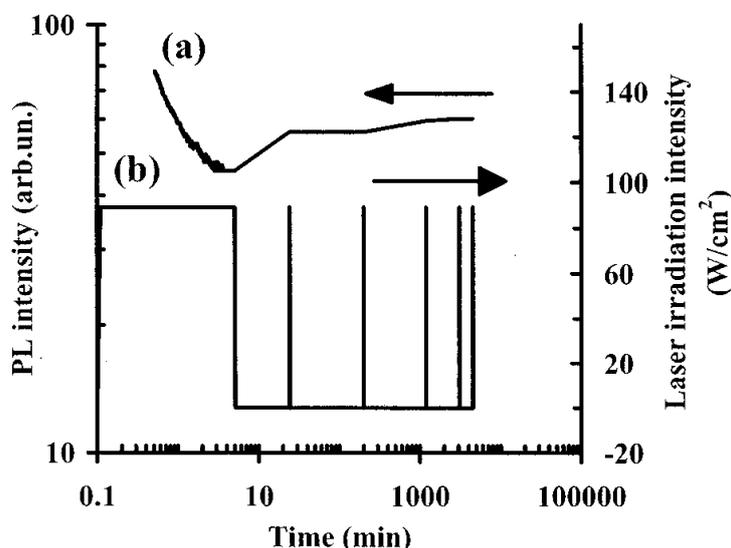


図 2.12 発光に関する光メモリー効果。(a) は PL 発光強度の時間変化、(b) は光励起工程 [56]

光メモリ効果は InGaN でも数例報告されている。Shmagin ら [63] は GaN 膜状にせいちょうさせた 60nm の $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ 薄膜に、まず 4MWcm^{-2} の強い励起光で小さな点状の領域を光励起し、その後 10kWcm^{-2}

の光で薄膜全体を励起させると、先に強く励起させた領域が他の領域に比べ強く発光するとしている。この効果も長時間持続し、また強い励起光によって薄膜の表面モフォロジーが変化した形跡はないことを確認している。また Cohen ら [64] は pump 光が 50kWcm^{-2} までは誘導放出の発光強度が時間とともに増加していくが、それ以上の pump 光をいれると誘導放出は時間とともに減少していくと報告した。

本研究で取り扱う InGaN SQW の光メモリ効果は不安定点滅現象と同様に 2006 年に観測されている [36]。それによると、[0001] 面を成長方向としたサファイア基板上に、下層から $4\ \mu\text{m}$ の GaN 層、3nm の InGaN 層、5nm の GaN 層で形成された InGaN SQW (本論文で取り扱う試料と同一の形状の試料である) を光励起させると、光励起開始直後に比べ励起開始 1 分後のほうが試料全体の発光強度が強くなることが発見された (図 2.13)。また、シーケンス制御により InGaN SQW 試料を暗闇に置いた状態と励起光を照射している状態を交互に繰り返すことにより光の記憶効果がどのようにになっているのか調査が行われた。具体的には、1 時間光を当てない状態にした後 40 秒励起光を照射し、5 分暗闇で放置した後 40 秒励起光照射、その後 10 分間暗闇で放置した後 40 秒間放置と暗所で放置する時間を徐々に伸ばして行き、光の立ち上がりに関する時定数がどのようにしていくのかを調べている (図 2.14(a))。また、逆に暗室で放置する時間を短くしていく実験もおこなっている (図 2.14(b))。その結果、どちらの場合も光遮断時間が長いほうが時定数が大きくなり、光の立ち上がりが長くなっている。さらに、光の遮断時間を短い状態から長くする、長い状態から短くするかで発光が変化した。このことから、以前の光励起の過程が異なると、異なる光の立ち上りを示す。また、発光中心波長の異なる InGaN SQW 試料によって発光の立ち上がり方が変化したり (図 2.15(a))、励起波長が異なると励起開始直後の振る舞いが異なり (図 2.15)、さらにイエローバンドと発光中心波長のメインピークとで光の立ち上がりが変化する (図 2.16(a))。

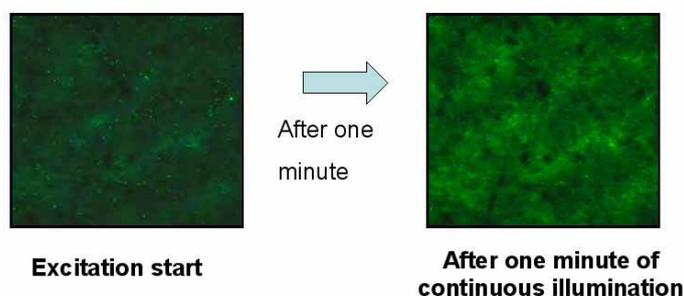


図 2.13 InGaN SQW365nm の励起波長にて PL 測定時の表面発光の様子。左が励起光照射直後、右がその 1 分後であり、発光強度が時間と共に強くなっていることが見て取れる。[36]

また、光メモリ効果は光導電効果と関わる実験結果も報告されている。Li ら [65] は、Mg をドーブした p-GaN で一度励起光を照射すると光伝導効果が励起光遮断後も 5000 秒を超える長時間に渡り持続すると報告した (図 2.17)。光導電効果に影響を与える光メモリ効果は、GaN 系半導体のみならず、GaAs[66] や AlGaAs[67]、CdTe[68] などでも知られている。

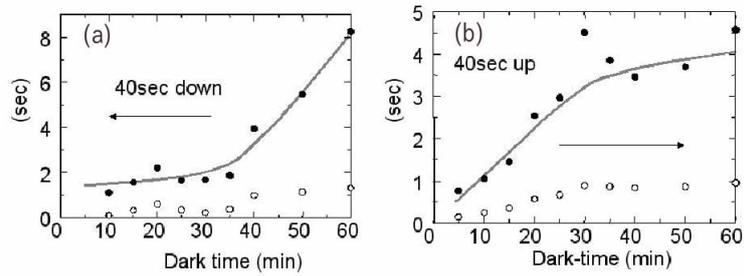


図 2.14 1 時間暗室に放置した InGaNSQW 試料に 40 秒間励起光を照射し、その後シーケンス操作により (a)5 分暗闇で放置した後 40 秒励起光照射、その後 10 分暗闇で放置した後 40 秒間励起光照射... と暗所で放置する時間を徐々に伸ばしていった時のそれぞれの励起光照射時の蛍光の立ち上がりに関する時定数の変化と (b) 暗所で放置する時間を 60 分間から 5 分ごとに時間を減らしていったときの時定数の変化 [36]

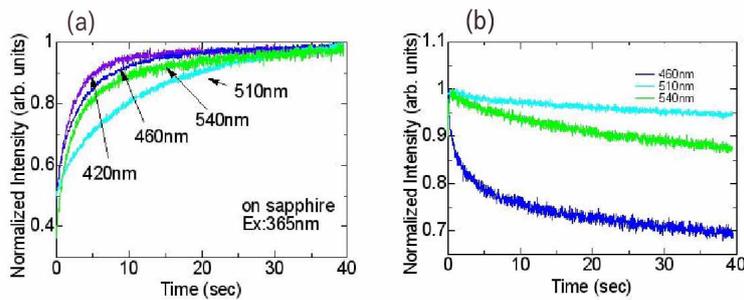


図 2.15 発光中心波長がそれぞれ 420nm,460nm,510nm,540nm の InGaN SQW を (a)365nm および (b)405nm の励起波長で PL 測定した際の励起開始直後の発光強度の時間変化 [36]

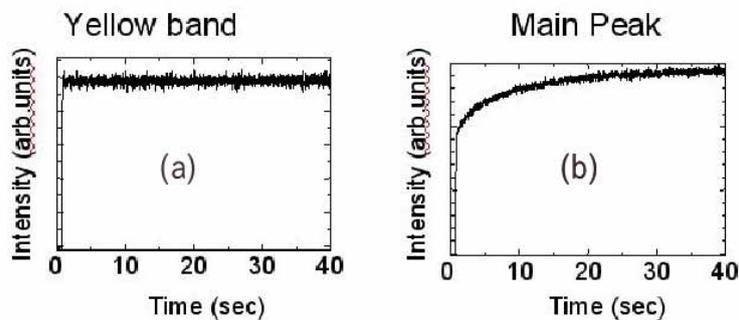


図 2.16 InGaN SQW を 365nm の励起波長にて PL 測定した際の (a) イエローバンドと (b) メインピークの励起開始直後の発光強度の時間変化。 [36]

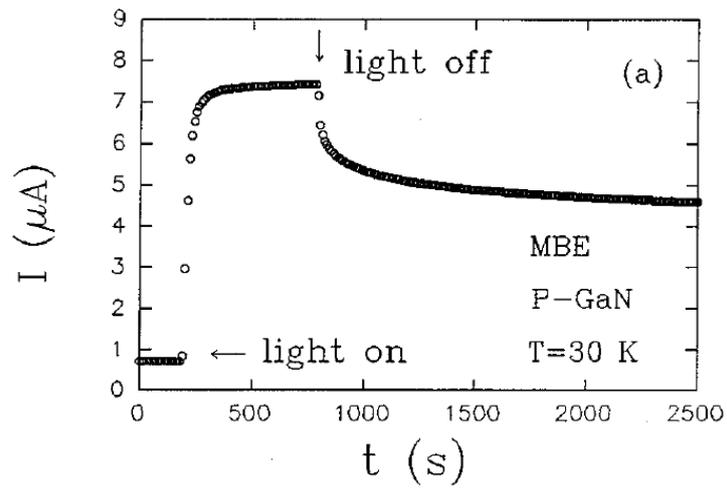


図 2.17 光導電効果に関する光記憶効果。光照射前と照射中および照射後で流れる電流が変化する。[65]

第 3 章

測定試料と選択励起蛍光顕微鏡

3.1 はじめに

本研究では、InGaN SQW の時間分解 PL 測定の結果を元にその性質を探っていく。そこでまず本章では、測定試料として用いる InGaN SQW について紹介し、第 4~9 章の実験で用いる選択励起蛍光顕微鏡について説明する。実験装置として他に、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) 等も用いるがそれについてはそれらを取り扱う章にて説明をする。

3.2 測定試料

3.2.1 試料構造

本研究で用いた InGaN SQW の試料の構造を図 3.1 に示す。測定試料は、京都大学の川上研究室と日亜化学工業株式会社から提供していただいたものである。サファイア上に、 $4\ \mu\text{m}$ の GaN 層、3nm の InGaN 井戸層、5nm の GaN 層の順に成長させている。成長方向は [0001] 面である。また、どの層についても意図的なドーピングは施していない (図 3.1)。本研究では、InGaN 層の In 組成比 x を調整することで、発光中心波長が 420nm, 460nm, 510nm, 540nm の 4 種類の試料を用いた。試料作成は有機金属気層成長法 (Metalorganic Chemical Vapor Deposition: MOCVD) により行った。

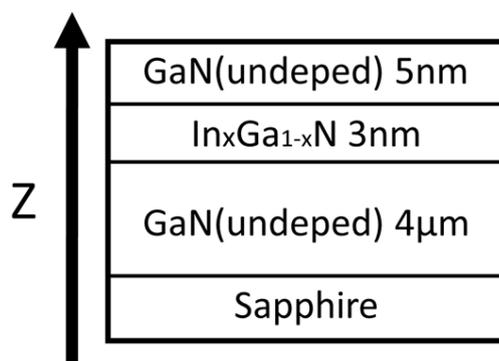


図 3.1 本研究で用いた InGaN SQW の構造。試料は発光中心波長別に 4 種類ある。それぞれ 420nm, 460nm, 510nm, 540nm にピークを持つものである。

3.3 PL 測定系

3.3.1 測定系全体の概略

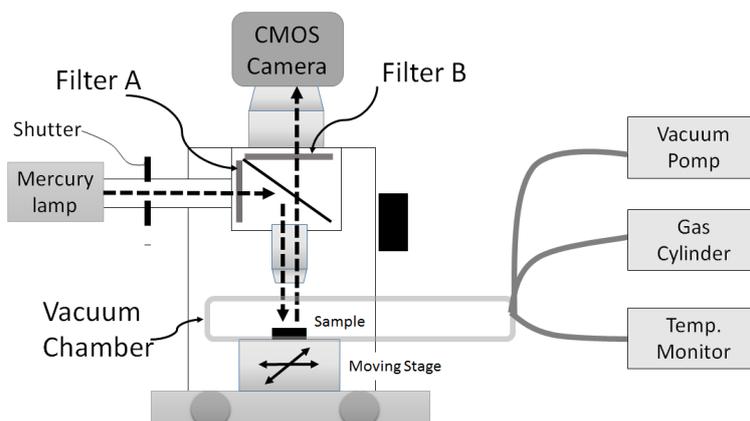


図 3.2 PL 測定系の概略図

本研究で用いた選択励起蛍光顕微鏡とそれに付随する実験装置の概略を図 3.3.2 に示す。本研究での PL 測定の実験では統一して落射光学顕微鏡 (BX51WI-33FL-YS2, Olympus) の光源に水銀灯 (USH-1000, Olympus) を利用した蛍光顕微鏡を用いた。また、図のうちのフィルタブロックの構成については、励起波長別に 2 つ種類の物を使い分けた。1 つ目は (1)InGaN 層と GaN 層を共に励起するように 365nm の励起光を試料に照射して蛍光像をカメラで撮影するように Filter A を 365nm の光を透過するバンドパスフィルタ、Filter B を 420nm 以上の光を透過するローパスフィルタに設定したものであり、2 種類目は (2)InGaN 層のみを選択励起するように Filter A を 405nm のバンドパスフィルタ、Filter B を 435nm 以上の光を透過させるローパスフィルタと設定したものである。365nm と 405nm に励起光をそれぞれ設定した理由は、水銀灯の多数の輝線のうちそれぞれ InGaN SQW 全体または InGaN 層のみを励起させるのに適した輝線であるからである。また、それぞれのフィルターの半値幅はそれぞれ 10nm である。

なお、FilterA を用いて取り出された励起光は、ダイクロイックミラー (FilterA が 365nm のもの時は 400nm 以下の波長の光を反射するミラーを、FilterA が 405nm のもの時は 430nm 以下の波長の光を反射するミラーを使用) を用いて対物レンズまで誘導され、対物レンズで絞られて試料に照射される。対物レンズはそれぞれ $\times 5$ (NA=0.13), $\times 10$ (NA=0.25), $\times 20$ (NA=0.4), $\times 50$ (NA=0.5), $\times 100$ (NA=0.6) のものを用途に合わせて用いた。試料からの発光は、対物レンズとダイクロイックミラー、および FilterB を通過して、3CMOS カメラ (HDR-SR1, SONY) の受光部へと導かれる。カメラの倍率は $\times 10$ で固定し、画素数は 1440×1088 、フレームレート 60fps(時間分解能は約 16.7msec) とした。先に述べたフィルタブロックの設定 (1) および (2) は光路を変えることなく容易に変更することができる。このため、異なる励起波長で同一の試料表面の領域を励起して発光を調べることができる。また、水銀灯ランプの光を遮断するためのシャッターが水銀ランプと FilterA の間についている。

3.3.2 真空チャンバー・真空ポンプ・温度モニター・ガスポンペ

図に示したように選択励起蛍光顕微鏡のステージには真空チャンバー (RC102-CFM, CIA Inc.) を取り付け可能である。選択励起蛍光顕微鏡に取り付けた真空チャンバー内のサンプルホルダーへ試料を入れ、真空ポンプやヒーターに接続された温度モニター及びコントローラを操作することで PL 測定中に真空度や温度を制御することができる。真空ポンプは Pfeiffer 社の TSH-071-E という小型・卓上型のもので、自動制御により油回転ポンプとターボ分子ポンプの切り替えを行なうことができる。チャンバー内の真空度は大気圧から高真空 (最大 1.0×10^{-7} mbar 程度) まで変えることができる。また、真空ポンプに簡易的なデジタル圧力計が付属しており、真空チャンバー内の圧力を確認することができる。また、真空チャンバーと真空ポンプの間にはバルブがあり、手動でガスの出入りを遮断することができる。

温度制御には Cryogenic Control Systems 社の Model 32 を使用した。これを真空チャンバーに接続することでサンプルホルダー内部のヒーターと温度計に接続され、サンプルの温度を制御できる。また、本研究では用いることは無かったが、液体窒素や液体ヘリウムなどの冷媒を用いることで低温での実験も可能である。温度を上げる場合はヒーターの性能、温度を下げる場合は冷媒の温度 (冷媒を用いない場合は真空チャンバーの周囲の温度) によって温度上がり方 (下がり方) が決まる。

また、真空チャンバーにはガスポンペを取り付けられるようにしてある。このガスポンペと真空チャンバーの間には手動のバルブが取り付けられている。また、バルブのガスポンペ側に簡易的なアナログ真空計が接続されており、バルブが開放されている時はそれで真空チャンバー内の圧力を知ることができる。第 6 章では PL 測定時に真空引きした後に特定のガスを入れることで測定試料の発光へのガスの影響を調べる実験でガスポンペを用いた。

3.4 解析方法

選択励起蛍光顕微鏡で得られた発光像は CMOS カメラに AVI 形式の動画データとして記録される。ここでは、結果として得られた動画データの解析方法について述べる。

3.4.1 動画の観察

撮影した PL 測定動画を観察することで、試料の発光の様子を観察する。試料の PL 測定時には試料の発光がダイナミクスに変化することがあるのでそのような挙動を観察して記録する。しかし、論文の紙面上に動画を掲載することはできないので、PL 測定時の発光の時間変化の様子を示したいときは 2 枚以上の写真を比較することで変化を確認する。

3.4.2 動画全体の時間分解平均発光強度をみる

本研究で用いた動画ファイルは、縦横 1440×1088 個のピクセルで構成される画像がフレームレート 60fps の速さで切り替わっていくことで動画となっている。この動画の毎フレームごとの全てのピクセルの発光強度を積分することで、動画全体の発光強度の時間変化 $I(t)$ が求まる (式 3.1)。 x と y はそれぞれ画像の横軸と縦軸、 X と Y はそれぞれ画像の縦軸と横軸の最大値、 t は時間である。 R , G , B はそれぞれ光の三原色の発光強度であるが本研究で扱う CMOS カメラの場合、8 ビットの発光強度で表されるため、それぞれ $0 \sim 255$ の値

である。また、それに合わせて $I(t)$ も 0~255 の値で表せるように式を設定してある。ただし、発光強度は任意単位 (Arbitrary Unit; a.u.) である。

$$I(t) = \sum_{x=1}^X \sum_{y=1}^Y \frac{R(x, y, t) + G(x, y, t) + B(x, y, t)}{3XY} \quad (3.1)$$

このように動画全体の発光強度の時間変化 $I(t)$ を知ることは、光メモリ効果的な試料全体の発光強度の時間変化を捉えることにつながる。

またこのような処理を行うために、動画編集ソフト Avidemu(GTK+) を用いて Avi 形式の動画を Jpeg 画像ファイルとして出力し、プログラミングソフト Python2.7 で式 3.1 の計算を行なうことで計算結果を得た。

3.4.3 動画中の特定の領域の時間空間分解平均発光強度をみる

また、動画の一部分の発光強度も知ることができる。これは、不安定点滅領域や輝点など限られた領域での発光強度の変化を捉えるために行う。方法は画像全体の発光強度の時間変化を得る場合とほとんど同じであるが、計算式を式 3.2 に変更する。例えば動画上のピクセルの座標 (x_1, y_1) , (x_2, y_2) と対角とする四角形の領域の発光強度の時間変化 $I(t)$ を知りたい場合は

$$I(t) = \sum_{x=x_1}^{x_2} \sum_{y=y_1}^{y_2} \frac{R(x, y, t) + G(x, y, t) + B(x, y, t)}{3(x_2 - x_1)(y_2 - y_1)} \quad (3.2)$$

とする。他に 1つのピクセルのみの発光強度や、恣意的に指定した複数個のピクセルの平均発光強度を計算することもできる。

3.5 まとめ

本章では本研究で用いる測定試料である InGaN SQW と、本研究でのメインの実験装置となる PL 測定系について詳しく記述を行った。PL 測定系では単純な時間分解 PL 測定を行うのみではなく、試料周囲の温度や真空度、ガス雰囲気を変化させながら PL 測定を行うことができる。InGaN SQW 全体を励起する 365nm、または InGaN 層のみを励起する 405nm の励起光で時間空間分解 PL 測定を行いながら、時間、圧力、温度、サンプルの周囲のガス等の様々なパラメーターを変化させることで、どのような原因が発光変化現象の原因となりうるのかを検証していきたい。

第 4 章

InGaN SQW の発光の時間依存性

4.1 はじめに

InGaN SQW の発光強度の強い時間依存性及び不安定点滅現象における表面状態の寄与を明らかにするため、様々な表面状態での発光強度の時間依存性測定を行った。その実験結果と考察について述べたい。

4.2 実験方法

本章の実験では様々な表面状態での InGaN SQW 試料の発光の時間依存性を測定することを目的とする。そのために、測定試料の時間空間分解 PL 測定を行った。実験装置は第 3 章で紹介した PL 測定系を用いた。試料には発光中心波長が 540nm の InGaN SQW を用いた。測定時の対物レンズの倍率は× 50 にした。時間空間分解 PL 測定を行う前に、光メモリ効果による寄与を排除するために、試料を暗室 1 日置いてなるべく前回の励起時の影響を減らした。PL 測定については、励起光の照射を開始した時間を 0 秒として 2000 秒間励起光を照射し続け、試料の発光にどのような時間変化が起こるのかを CMOS カメラで記録し、解析した。また、温度変化による影響を避けるために、温度モニターとヒータを用いて温度を 300K に保った状態で測定を行った (温度変化に対する発光変化については第 6 章で述べる)。

4.3 365nm の励起光を用いた測定の実験結果

4.3.1 表面処理をしていない状態で試料の発光の時間依存性

試料全体の発光強度と空間分布図

まず、試料表面に何も処理を行っていない測定試料において強い発光の時間依存性が確認されたため、それについて述べる。365nm の励起波長を励起光として用いて時間空間分解 PL 測定を行った。実験結果として、図 4.1 を得た。図中には全体の発光強度の時間変化と時間ごとの空間分布図を示してある。図中のグラフより、測定試料の発光強度が時間変化していることが分かる。具体的には、PL 測定開始時から 450 秒程度まで全体の発光強度が単調に増加し、その後小さな揺らぎがあるものの発光強度は一定に保たれている。また、それぞれの時間の空間分布図を比較すると、PL 測定開始直後は輝点の少ない低輝度な発光となっており。幾つかの輝点は不安定点滅をしているが、その後全体の発光強度の増加に伴い輝点の数も増え、さらにその後 450 秒付近では輝点の数の飽和に伴い発光強度も一定となっていることがわかる。その後は輝点の状態に変化がなくなり、不安定点滅現象をしない輝点が多数となり一部の輝点のみが不安定点滅をしているような状態と

なった。

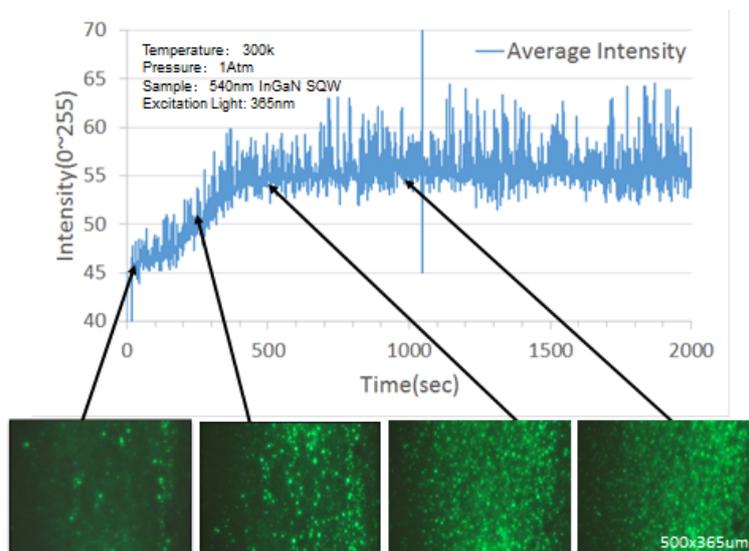


図 4.1 表面に何も処理を行っていない、発光中心波長が 540nm の InGaN SQW を大気圧下で時間空間分解 PL 測定を行った結果。グラフ撮影した領域の全体の平均発光強度の時間変化である。下図は撮影したそれぞれの時間の空間分布図である。

測定終了後の発光の様子

輝点数変化現象の PL 測定を行い、全体の発光強度や輝点の数が一定となった後の試料発光の様子について述べる。図 4.2 の左の写真より、発光強度が一定となった後は視野中の輝点が飽和していることが分かる。また、右の写真は対物レンズを× 50 の物から× 10 の物に下げて撮影したものである。励起光は対物レンズを通して試料に照射されるため、レンズの倍率を下げると、視野が広がり同時に励起光が照射される領域も拡大する(第 3 章参照)。右の写真を見ると、励起光が照射され続けていた領域と、照射されていなかった(倍率を変えた時点から励起光を照射し始めた)領域で発光の様子が全く異なることがわかる。このことから、明らかに長時間の励起光の照射が試料の発光に影響を及ぼしていることがわかる。具体的には、励起光が照射され続けていた領域については強輝度な発光を示しており、輝点で満ちているような様子に見て取れる。励起光が照射されていなかった領域は輝点がちらほらを確認できる程度で、発光強度も励起光が照射され続けていた領域に比べ低い。

また、対物レンズの倍率を変える時に、一瞬励起光が照射されない時間があるが、それにも関わらず励起光を照射され続けていた領域の発光は輝点の数が少ない元の状態には戻らず、輝点の多く発光強度の強い状態が維持された。このため、表面処理を行っていない状態の試料には光メモリ効果が存在していることが分かる。

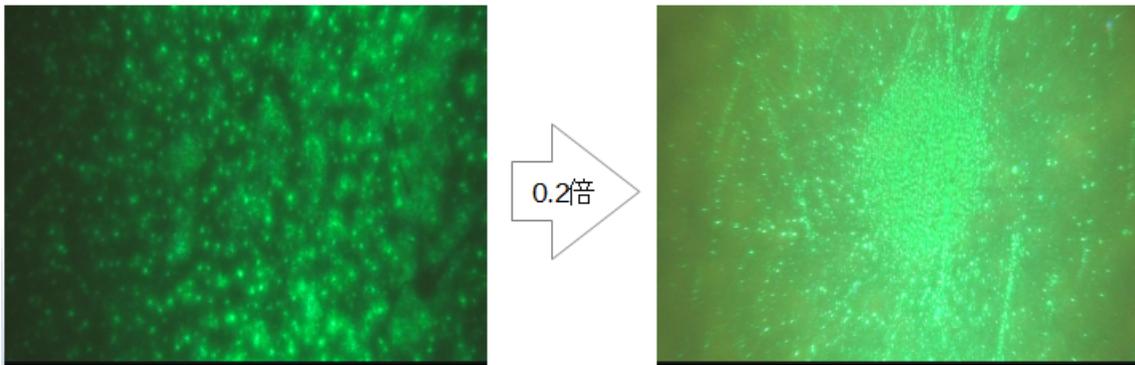


図 4.2 発光中心波長が 540nm の InGaN SQW を大気圧下で時間空間分解 PL 測定を行い、輝点数変化現象の観察が終了した後の試料発光の様子。左写真は $500 \times 365 \mu\text{m}$ の領域を観察していた様子。右写真はそれを 0.2 倍縮小して試料の発光の様子を観察した様子。

4.3.2 試料の表面を洗浄したときの発光の時間依存性

次に水、エタノール、アセトンをそれぞれ 1:1:1 で混合した溶液に試料を浸しの超音波洗浄を行なった後、同様に測定試料の発光の時間依存性を測定した。結果を図 4.3 に示す。図中の空間分布図より、図 4.1 と同様に空間に対して均一に発光とはなっておらず、ランダムな位置に輝点が観測され、不安定点滅をしている基点もある。しかし、図 4.1 とは異なり、発光強度や輝点の数に全く時間依存性が見られないことが分かる。このことから、測定試料の表面を超音波洗浄すると、発光の時間依存性が見られなくなることが分かった。

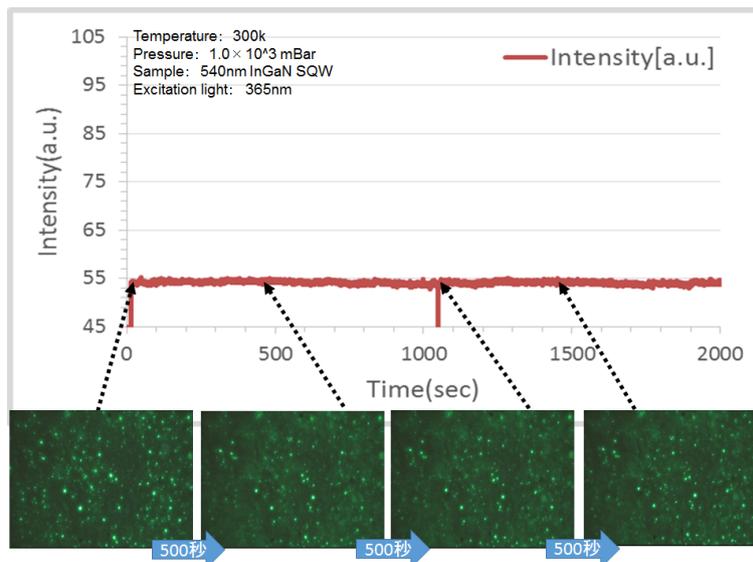


図 4.3 540nm の発光中心波長の InGaN SQW を大気圧下、365nm の励起波長で時間空間分解 PL 測定の結果。撮影したそれぞれの時間の PL 像。

4.3.3 試料の周囲を高真空にしたときの発光の時間依存性

さらに清浄な表面を得るためにチャンバー内を 10^{-4} mbar の高真空にして発光強度の時間依存性測定を行った。試料周囲を高真空にした後、十分に時間を置いた後に測定を行った。その結果を図 4.4 に示す。この図より、高真空中では明らかに発光強度が増加していることが分かる。時間に依存した発光強度の変化もあった。また、図 4.1, 4.3 に比べ、空間的に均一な発光となっていることが分かる。よって、測定試料を高真空においた場合は発光に時間依存性があるが、大気圧での発光に比べ高効率で均一な発光となることが分かった。

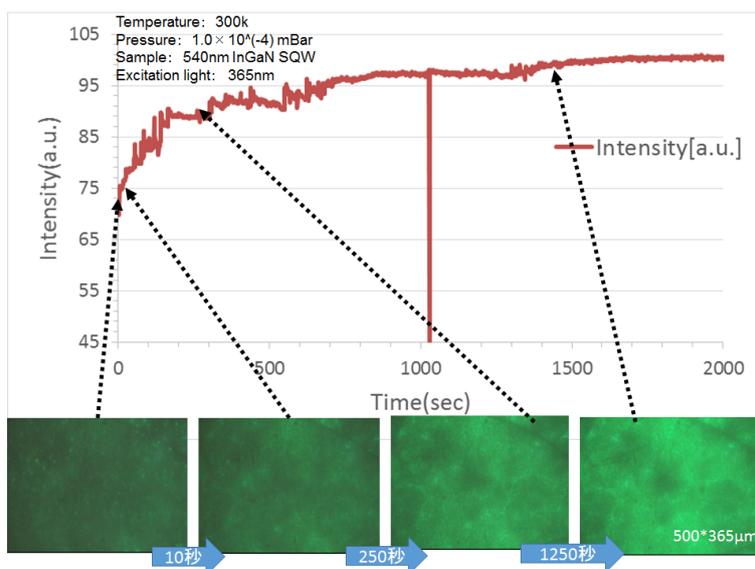


図 4.4 540nm の発光中心波長の InGaN SQW を高真空下、365nm の励起波長で時間空間分解 PL 測定の結果。撮影したそれぞれの時間の PL 像。

4.4 405nm の励起光を用いた測定の実験結果

InGaN 層のみを励起する 405nm の励起波長での時間依存性についても測定を行った。図 4.5 は表面を超音波洗浄した測定試料における測定結果である。このとき、僅かに時間依存性があった。356nm の励起波長での時間依存性は発光強度が増加する傾向にあるが、405nm の励起波長で行った本測定の場合発光強度が低下する方向に時間依存性を示した。また、4.3 と同じ領域を測定しているが、明らかに発光強度が高く、輝点のほとんど無い均一な発光を示している。365nm の波長での励起時に存在していた輝点が 405nm では確認されないことは先行研究 [69] と一致している。

また、高真空下での 405nm の励起波長での時間依存性の測定結果が 4.6 である。図中の空間分布図より、この実験でも輝点や不安定点滅点の無い、空間的に発光が均一であることが分かる。しかし、全体の発光強度のグラフを確認すると全体の発光強度の揺らぎがあることが分かる。また、365nm の励起波長での実験場合、大気圧での測定時に比べ高真空での測定の方が発光強度が増加しているが、405nm の励起波長の場合、大気圧での測定に比べ高真空での測定の方が発光強度が低くなっている。

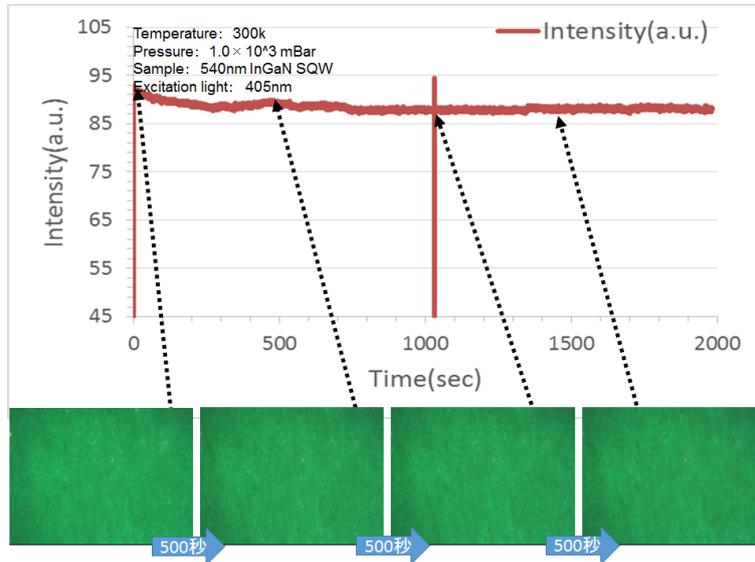


図 4.5 540nm の発光中心波長の InGaN SQW を大気圧下、405nm の励起波長で時間空間分解 PL 測定の結果。撮影したそれぞれの時間の PL 像。

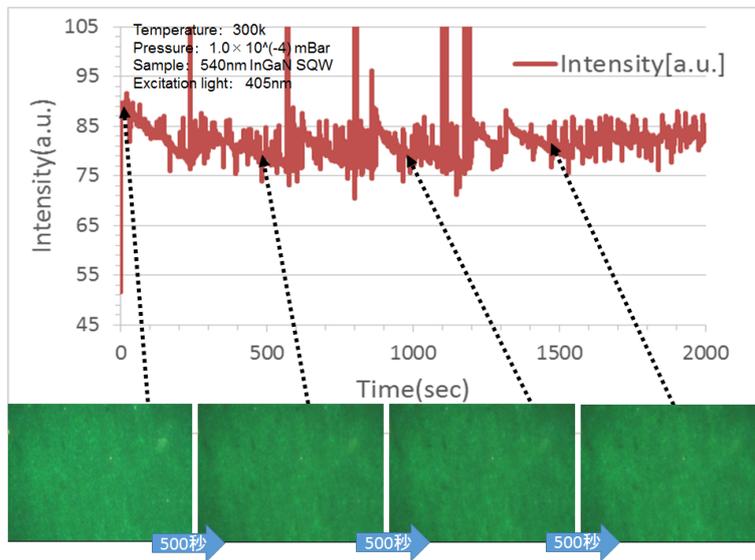


図 4.6 540nm の発光中心波長の InGaN SQW を高真空下、405nm の励起波長で時間空間分解 PL 測定の結果。撮影したそれぞれの時間の PL 像。

4.5 考察

4.5.1 365nm の励起波長での表面状態の発光への影響

実験結果で述べているように、試料表面の状態が発光の時間依存性が変化していくことがわかった。光メモリ効果の性質の一つである発光強度の時間依存性については、試料の表面が清浄でない場合に存在し、超音波洗浄で表面を清浄にした場合には無くなることが分かった。さらに、試料周囲を高真空にしてさらに清浄な表面を得た場合、発光強度に時間依存性があるが大気圧で測定を行った場合に比べ明らかに発光強度が増加していた。

また、不安定点滅現象を伴う輝点の数は、清浄でない表面のときは時間に依存して数が変化し、清浄な表面の場合は輝点の数の変化は無かった。さらに高真空下の場合、測定開始直後はぼんやりとした輝点的な領域があったが、数 10 秒で消え、均一な発光となった。

以上のことから明らかに表面の状態が発光の時間依存性へ影響を与えていることが分かる。具体的には表面が清浄でないほうが、時間に依存した発光強度の変化、不安定点滅、輝点数の変化が見られ発光強度も低いのに対し、試料表面をより清浄にしていくと、発光強度が上昇し、時間変化や発光の不均一性が無くなり、理想的な発光を示すことがわかった。

4.5.2 輝点数変化現象について

表面に何も処理を行っておらず表面が清浄でない場合、輝点の数が変化する現象がみられた。この現象については先行研究に例がないため、本研究で初めて発見された現象であると言える。そこでこの現象について「輝点数変化現象」と名付けたい。輝点数変化現象の特徴として、10 数分間と長い時間で発光に変化が生じるということが挙げられる。

また、輝点の数が変化することと同時に不安定点滅現象のある輝点が多数見受けられ、さらに光メモリ効果の性質の一つである全体の発光強度の時間変化が見られた。このため輝点数変化現象は、不安定点滅現象と光メモリ効果と非常に密接した現象であるといえる。実験結果より、輝点数変化現象は明らかに試料の表面状態が寄与して生じている。

4.5.3 励起波長別の発光の様子の違い

365nm の励起光では不安定点滅現象を示す輝点が多数みられたが、405nm では輝点がほとんど無い均一な発光であったため、不安定点滅現象は見られなかった。また、365nm の励起光では、大気圧下より高真空下の発光が高輝度で均一な発光となったが、405nm の励起波長では真空度によらず空間分布図の様子はあまり変化せず、高真空下より大気圧下の方が高輝度であった。365nm の励起波長の場合、InGaN SQW 全体を励起することが出来、405nm の場合 InGaN 層のみを励起する。このため、不安定点滅を示す輝点の出現には InGaN SQW 全体を励起する必要があることが分かる。また、365nm の励起光下での発光は表面状態により発光の様子が変わるため、キャッピング層である GaN 層 (図 3.1 における最表層の GaN 層) の励起と試料の表面状態の影響が強く発光へ影響を与えていることが分かった。一方、405nm の励起光の場合も試料の表面の状態が僅かに変化した。このことは、GaN 層に挟まれている InGaN 層のみを励起している場合も、キャッピング層である GaN の表面の影響を受けていることを示唆している。このように、試料表面の影響が

強く出る原因については推察すると、まず試料のキャッピング層が5nmと非常に薄いため、表面の不純物や欠陥の影響が色濃く InGa_N 層の発光に影響をしていることが考えられる。

4.6 まとめ

本章では、様々な表面状態での InGa_N SQW の発光の時間依存性について調査を行った。その結果、試料の表面状態が発光の時間依存性やその発光の様子に大きな影響を与えることが分かった。具体的には、試料の表面が清浄でない場合に発光の時間依存性が見られ、試料の表面を超音波洗浄で清浄にした場合には時間依存性が無くなり、一定の発光を示した。また、試料の表面をさらに清浄にするために高真空中での時間依存性を測定すると、時間依存性が観測されたものの発光強度が明らかに増加することが分かった。

さらに、試料の表面が清浄でない場合に試料表面の輝点が増加する輝点増加現象を発見した。しかし、輝点は全体としては増加しているが、時間が経過すると消失する輝点も幾つか存在した。

次にさらに表面状態の影響を探るために、発光の真空度依存性を調査する。

第 5 章

InGaN SQW の発光の真空度依存性

5.1 はじめに

前章では測定試料を大気圧下で置くか、高真空に置くかで発光強度及びその空間分布が大きく変化することが明らかとなった。そこで本章では真空度に焦点を向け、InGaN SQW 試料の発光の真空度依存性について測定を行った。

5.2 実験方法

測定試料の発光の真空度依存性を測定する。InGaN SQW の PL 測定中に、試料周囲の真空度を変化させて試料表面の発光がどのように変化するかを調べた。実験装置は第 3 章で紹介した PL 測定系を用いた。試料には発光中心波長が 540nm の InGaN SQW を用いた。測定時の対物レンズの倍率は $\times 50$ にした。また、第 4 章で述べた PL 測定中の発光の時間依存性の影響を極力避けるために、励起光を十分な時間照射し続け、発光が一定となった後から真空度を変化させて、それに従い発光がどのように変化するかを記録する。発光強度の変化は CMOS カメラで動画撮影しその後、撮影した空間分布を観察したり、動画全体の発光強度の時間変化を確認することで解析を行った。

真空度依存性の具体的な測定方法について述べる。まず、真空度を変化させる時は温度モニターとヒーターを用いて試料の温度を 300K で一定に保ち、真空ポンプを用いて、圧力を大気圧 (1.0×10^3 mBar) から高真空 (1.0×10^{-4} mBar) の間で変化させてその影響について調べた。この実験では真空度に対する発光の変化に再現性があるかどうかを確かめるために、励起光を照射し続けている試料を大気圧から高真空へ真空引きした後に再び大気圧に戻す、という操作を 2 回行った。また、365nm と 405nm の 2 種類の励起光でそれぞれ真空度依存性の測定を行った。本研究では真空度変化させることで発光変化の原因を推察し、真空度の変化によって生じる発光変化を励起波長別に観察して発光メカニズムの解明に寄与したい。

5.3 実験結果

5.3.1 365nm の励起光での発光の真空度依存性

365nm の励起光で PL 測定を行いながら真空度を変化させた時の発光変化について述べる。図 5.1 は実験結果として得られた、真空度変化に伴う全体の発光強度の時間変化のグラフとその空間分布図である。まず全体の真空度変化に伴った全体の発光強度の時間変化からみても。グラフを見ると、大気圧から高真空へをシ

フトするにつれ、全体の発光強度が上昇していることがわかる。この実験では大気圧時と比較して、高真空時の方が約 40% 程発光強度が増加している。逆に高真空から大気圧に戻すときは、発光強度が大きく低下していることがわかる。また、図 5.2 は、1 回目の真空度増加時における全体の発光強度と真空度の関係である。図より、真空度が 10^{-2} よりも低いときは発光強度の変化は少ないが、それ以上になると急激に発光強度が増加している。

次に図 5.1 中の空間分布図を比較する。それぞれの真空度ごとの空間分布図を比較すると発光の様子が全く異なっていることが分かる。真空度が低い場合は輝点の存在する輝度の低い発光となっている。そこで、真空度を上げていくとまず不安定点滅をする輝点の数が減少し、輝点のほとんど無い均一な発光になった。さらに真空度を上げていくと、全体の発光強度がさらに増大していった。また、逆に高真空から大気圧に戻すと、全体の発光強度が明らかに低下し、徐々に輝点が出現した。この輝点の位置は実験前と、高真空から大気圧に戻した後でおおむね一致していくが、写真を比較すると輝点数の変化が見られる。この実験の実験開始直後と 1 回目の真空開放直後では、実験前のほうが輝点の数が多いたことが伺える。

まとめると、540nm の InGa_N SQW の真空度を変化させたとき、大気圧では暗く輝点のある発光、高真空では高輝度で均一発光となることが分かった。これは、第 4 章で 365nm の励起光下において大気圧時及び高真空時の発光の様子を比較した図 4.3 と 4.4 の実験の結果とも一致している。

また、真空度を変化していくことで発光強度が変化するとき、発光が増加するときも低下するときも指数関数的に増大、減衰していることがわかった (図 5.1、図 5.3 より)。このことに着目して、第 6 章では、全体の発光強度の時間依存性のモデル化を行う。

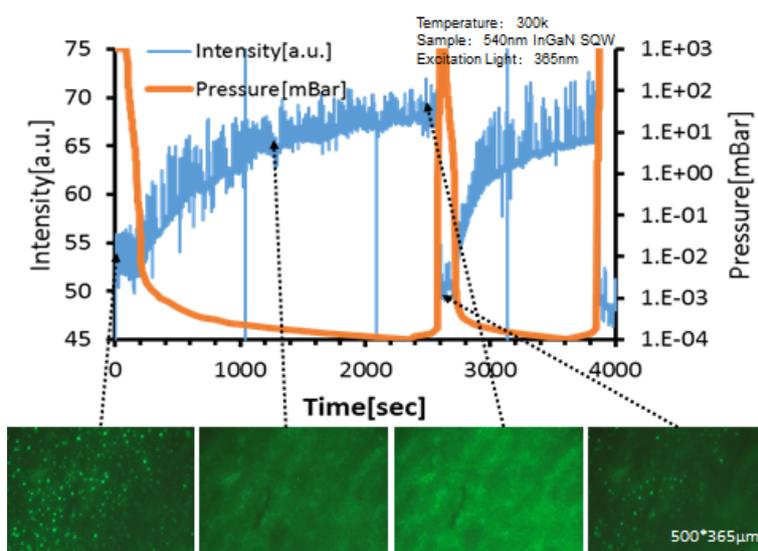


図 5.1 励起波長が 540nm の InGa_N SQW 試料を 365nm の励起光で PL 測定をした際の試料表面の発光の真空度依存性。グラフのオレンジ線は圧力の時間変化、青線は試料全体の発光強度の時間変化である。また下部の写真はそれぞれの時間の試料表面の発光の様子。

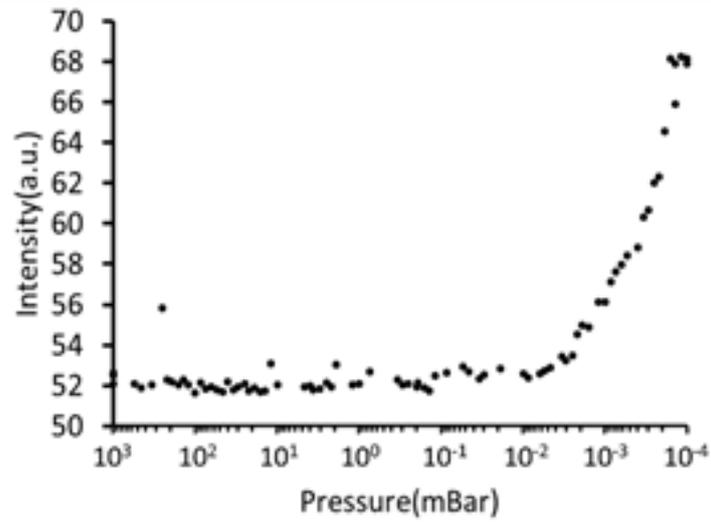


図 5.2 励起波長が 540nm の InGaN SQW 試料を 365nm の励起光で PL 測定をした際の試料表面の発光の真空度依存性。

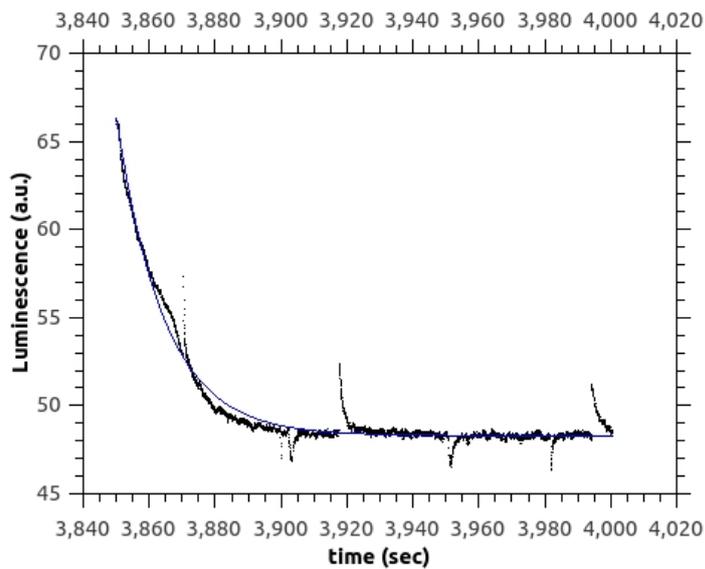


図 5.3 図 5.1 において、1 回目の真空開放時の全体の発光強度の変化を切り取ったもの。また、指数関数でフィッティングを行った曲線もプロットした。グラフから、指数関数的に発光が減衰していることがわかる。

5.3.2 405nm の励起光での発光の真空度依存性

次に、405nm の励起光で PL 測定を行いながら真空度を变化させた時の発光変化について述べる。この実験では先の実験と同様の操作を励起光のみを変えて行った。図 5.4 はこの実験結果をまとめたものである。405nm の励起光の場合、365nm の励起光で PL 測定を行ったときの真空度の変化による発光変化と比べ、発光変化が少ないことがわかる。

グラフより、真空度が大気圧から高真空へと変化するにつれ、全体の発光強度が僅かに低下する傾向がある。その変化は 1 回目の真空度増加時は約 15%、2 回目の真空度増加時は約 5% とどちらも 365nm の発光変化に比べ、僅かなものとなっている。また、1 回目と 2 回目の真空吸引時では発光強度のちらつきの振幅が変化している。具体的には、1 回目の高真空吸引時は全体の発光強度が瞬間的に強くなったり弱くなったりするちらつきが見られるが、2 回目の高真空吸引時にはそのようなちらつきが小さかった。

次に、時間ごとの空間分布図を比較したい。こちらも 365nm での励起時と比較すると明らかに発光変化が少なかった。また、全体が均一な発光となっており、部分的に不安定点滅するような領域は目視の限りでは見られなかった。

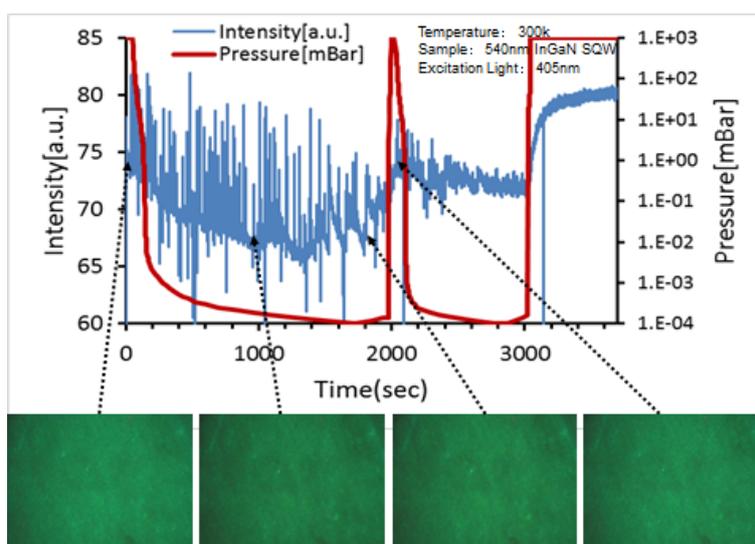


図 5.4 励起波長が 540nm の InGaN SQW 試料を 405nm の励起光で PL 測定をした際の試料表面の発光の真空度依存性グラフの赤線は圧力の時間変化、青線は試料全体の発光強度の時間変化である。また下部の写真はそれぞれの時間の試料表面の発光の様子。

5.4 考察

5.4.1 真空度依存性

本実験では、真空度を变化させることで測定試料の発光強度や空間分布が変化することを示した。このため、真空度に伴って変化する試料表面の吸着物質の量の変化が発光に影響を与えていることが考えられる。ま

た測定試料の発光は真空度に対して可逆性が認められた。このため、ファンデルワールス力による物理吸着物質が発光に影響を与えていることが考えられる。

5.4.2 励起波長別の真空度依存性

実験結果より、大気圧から真空度を上昇させていくと、365nm で励起した場合試料の発光強度は大きく上昇するのに対し、405nm の励起波長では僅かに発光強度が低下する振る舞いを示した。また真空度変化に対して、365nm では空間分布に大きな変化があるのに対し、405nm では空間分布にはほとんど変化が無かった。このように励起波長の違いで発光が変化するのは、試料表面のキャッピング層の GaN の励起有無によることが考えられる。具体的には 365nm の励起波長ではキャッピング層が励起されるため、試料表面の影響が強く出ており、405nm の励起波長では GaN 層に挟まれている InGaN 層のみが励起されるため、測定試料の発光への影響が小さいことが考えられる。ただし、それぞれの励起波長で、真空度変化に対する発光強度の変化の正負が異なる点については原因不明である。このことについては今後調査していく必要がある。

5.5 まとめ

本章では、InGaN SQW の PL 測定時における発光の真空度依存性を実験で調べることで、真空度を変化させた時に発光がどのように変化するかを調べた。本研究では特に 365nm の励起波長で真空度を変化させた場合に、不安定点減現象をする輝点の数の変化や全体の発光強度の変化が見られたことから、InGaN SQW 試料の表面に付着する物理的な吸着物質の量の変化することで発光にも変化が生じることが分かった。このことから物理吸着物質の量の変化と、不安定点減現象や光メモリー効果の性質の一つである全体的な発光強度の変化、及び先章の輝点数変化現象などの発光変化現象は関連があることが予想される。

また、365nm と 405nm の励起波長別に真空度依存性を観測することで InGaN SQW のどの層が最も強い影響を与えるのかを考察した。具体的には、365nm の励起波長のほうが 405nm に比べ真空度に対して大きな真空度依存性を示したため、InGaN 発光層だけでなく、それを挟んでいる GaN 層の影響が強いことが考えられる。また物理吸着が強く影響を与えていることから、特に表面に出ているキャッピング層の GaN 層の励起の有無が大きな影響を与えている可能性があるという結論に至った。

第 6 章

InGaN SQW の圧力変化と発光変化の関係のモデル化

6.1 はじめに

前章までに、InGaN SQW 全体を励起させる 365nm の励起光を照射しながら真空度を変化させたときに、最も発光に大きな変化を与えることがわかった。このことから、本研究では不安定点滅現象や光メモリ効果、輝点数変化現象などの発光変化現象は、最表面のキャッピング層である GaN 層を励起させること、及び試料表面の吸着物質の量が増加することが原因である可能性を示唆した。

そこで本章では、最も発光変化の大きい 365nm での励起時における真空度変化に対する光メモリ効果的な全体の発光強度の変化のモデル化を行った。また、そのモデルと実際の実験結果のフィッティングを行い、モデルの妥当性を検証した。

6.2 InGaN SQW の圧力変化と発光変化の関係のモデル

前章までに実験で分かった吸着物質の量と全体の発光強度の関係を数式で示し、モデル化を行なう。大まかなモデルのイメージは、真空度を時間変化させ、図 6.1 のようにガス分子が吸着したり脱離したりして時間的に物理吸着量が増加することで、発光が変化するというものである。実験結果より、物理吸着量が増加すると発光強度が低下し、逆に減少すると発光強度が増すと仮定する。

6.2.1 吸着物質と圧力の関係

まず、一般的な圧力と吸着物質の時間変化に関して考察する。まず表面に付着している物理吸着物質の量は $n(t)$ として、吸着物質の時間ごとの脱離量 $n_{des}(t)$ 、吸着量 $n_{abs}(t)$ について考えてみる。まず、時間ごとの脱離量 $n_{des}(t)$ は $n(t)$ と脱離率 $\gamma_{des}(t)$ の積である。

$$n_{des}(t) = n(t) \gamma_{des}(t) \quad (6.1)$$

次に試料の表面に吸着する物質の量が限られておりそれが n_{max} だとすると、時間ごとの吸着量 $n_{abs}(t)$ は吸着物質が付着していないサイトの量 $(n_{max} - n(t))$ と吸着率 γ_{abs} の積となる。

$$n_{abs}(t) = (n_{max} - n(t)) \gamma_{abs} \quad (6.2)$$

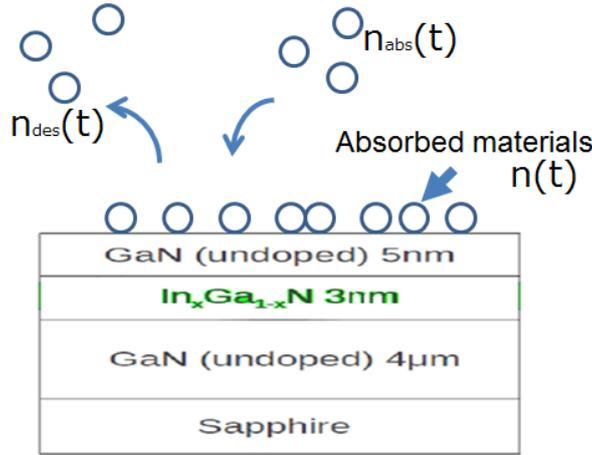


図 6.1 InGaN SQW の試料表面の吸着物質の吸着・脱離のイメージ

次に、脱離率 $\gamma_{des}(t)$ と吸着率 γ_{abs} について考える。これらの数字は、圧力または真空度 $P(t)$ を図 5.1 等の実験のように圧力を恣意的に時間変化変化させる時に変化することが考えられる。このため、 $\gamma_{des}(t)$ と γ_{abs} は $P(t)$ と比例していると仮定すると、次のような式が成り立つ。(α_{des} 、 α_{abs} は比例定数、 γ_{max} 、 γ_{min} は定数である。)

$$\gamma_{des}(t) = \alpha_{des} \times P(t) + \gamma_{max} \quad (6.3)$$

$$\gamma_{abs}(t) = -\alpha_{abs} \times P(t) + \gamma_{min} \quad (6.4)$$

以上の式 7.1 と式 7.3、および式 7.2 と式 7.4 それぞれをあわせると、

$$n_{des}(t) = n(t)(\alpha_{des} \times P(t) + \gamma_{max}) \quad (6.5)$$

$$n_{abs}(t) = -(n_{max} - n(t))(\alpha_{abs} \times P(t) + \gamma_{min}) \quad (6.6)$$

となり、吸着物質の時間ごとの脱離量 $n_{des}(t)$ 、吸着量 $n_{abs}(t)$ は圧力 $P(t)$ によって変化する式となった。

6.2.2 不純物粒子吸着モデル

次に $n(t)$ が時間的にどのように変化していくのかを考察してみる。 $n(t)$ の変化量 $dn(t)$ は表面にくっついてくる物質の量 $n_{abs}(t)$ と離れていく物質の量の差 $n_{abs}(t)$ の変化量となる。このため、

$$dn(t) = n_{abs}(t) - n_{des}(t)dt \quad (6.7)$$

$$dn(t) = (n_{max} - n(t)) \gamma_{abs}(t) - n(t) \gamma_{des}(t)dt \quad (6.8)$$

$$dn(t) = (n_{max} - n(t))(-\alpha_{abs} \times P(t) + \gamma_{min}) - n(t)(\alpha_{des} \times P(t) + \gamma_{max})dt \quad (6.9)$$

となる。

6.2.3 吸着物質と発光変化の関係

最後に、全体の発光強度 $I(t)$ について考えてみる。 $I(t)$ が表面にくっついている吸着物質の量 $n(t)$ と比例すると仮定すると次のようになる (I_{max} は発光強度の最大値、 β は比例定数である)。

$$I(t) = -\beta \times n(t) + I_{max} \quad (6.10)$$

式 7.9 と式 7.10 を合わせパラメータを適当に当てはめると、図 6.2 のような振る舞いを示した。この図では圧力を下部グラフのように矩形波の形で時間変化させていくと、その変化に応じて発光強度（中段グラフ）と表面の吸着物質（上段）グラフのように指数関数的に時間変化する。具体的には、圧力が上昇すると、発光強度は指数関数的に上昇、吸着物質は指数関数的に減少してゆき、圧力が減少するとその逆の振る舞いを示す関係となった。次節では、作成したモデルを実験結果とフィッティングし、実験結果とモデルの間の整合性を確かめたい。

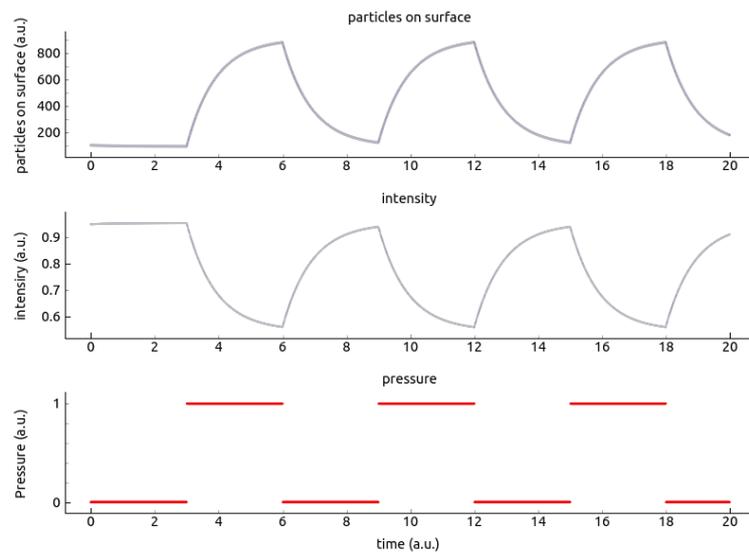


図 6.2 式 7.9 と式 7.10 による圧力 $P(t)$ を短波系で時間変化させた時（下段）の InGaN SQW 試料全体の発光強度（中段）と、表面吸着物質（上段）の時間変化の一例。

6.3 実験結果とのフィッティング

次に、得られた数式を元に、フィッティングを行い実験結果との整合性と確かめて、このモデルに妥当性があるか検証する。図 6.3 が図 5.1 に対してモデルをフィッティングした結果である。この結果、モデルと図 5.1 の実験結果の全体的な発光強度の変化とは同様な曲線を得られた。このため、モデルと実験結果には整合性があることが示せた。

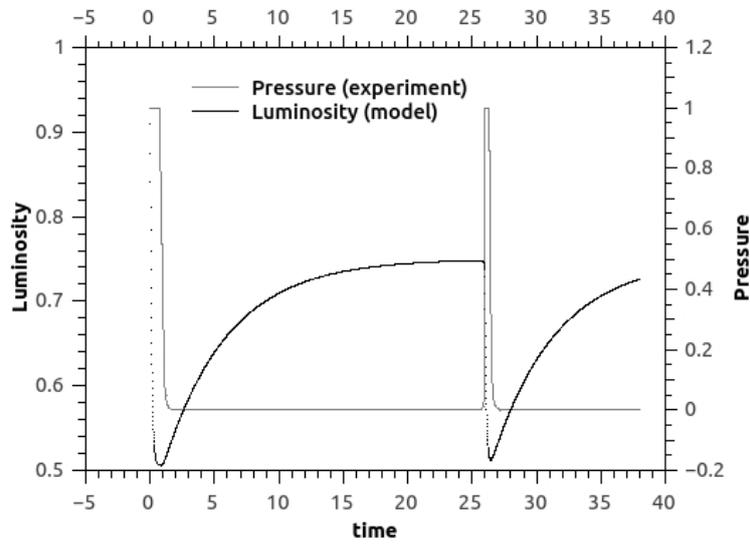


図 6.3 真空度変化と全体の発光強度変化を示した式 7.9 と式 7.10 を結合し、それに対し図 5.1 の実験結果とのフィッティングを行ない、実験で得られた圧力の時間変化のプロットにデータに対してフィッティング後の式 7.9 と式 7.10 がどのように振舞うかを示した。

6.4 まとめ

本章では、吸着物質の量と全体の発光強度の関係を数式で示し、モデル化を行った。また、その妥当性を検証するために実験データとフィッティングを行い、同様の振る舞いになるか調べた。

第 7 章

InGaNSQW の発光の温度依存性

7.1 はじめに

本章では、InGaN SQW の発光の温度依存性について測定を行った結果と考察を示す。特に、発光の時間依存性については、試料の励起光の照射で発光が変化していることも考えられる。そこで温度変化に対する試料の発光変化を測定したところ、規則的な変化が見られたのでそれについて紹介し、発光変化現象との関係について考察をしたい。また、真空度依存性の実験と同様に、InGaN SQW 全体を励起させる波長の光と InGaN 発光層のみ励起させる波長の光を用いてそれぞれ温度依存性の測定を行った。

7.2 温度依存性の測定方法

測定試料の発光の温度依存性を測定する。具体的には、InGaN SQW の PL 測定中に、試料周囲の温度を変化させて試料表面の発光がどのように変化するかを調べた。実験装置は第 3 章で紹介した選択励起蛍光顕微鏡を用いた。試料には発光中心波長が 540nm の InGaN SQW を用いた。測定時の対物レンズの倍率は×50 にした。また、第 4 章で述べた PL 測定中の発光の時間依存性の影響を極力避けるために、励起光を十分な時間照射し続け、発光が一定となった後から温度を変化させてそれに従ってどのように発光が変化するかを記録していく。発光強度の変化は CMOS カメラで動画撮影しその後、撮影した空間分布を観察したり、動画全体の発光強度の時間変化を確認することで解析を行った。

具体的な温度依存性の測定方法について述べる。大気圧空気下で、温度コントローラとそれと同期したヒーターを用いて、温度を 290~320K の間で変化させることで生じる試料の発光変化を観察した。この実験では 290K の温度で始まり、290K → 320K → 300K → 320K → 300K → 320K と温度を変化させた。ただし単純な温度モニターとヒーターを用いているため、温度の変化量は調整することはできない。温度を上昇させる時はヒーターの温度に依存し、温度が下がる時は外気の温度に依存して変化する。

また、他の実験と同様に、365nm と 405nm それぞれの励起光で温度依存性を測定し、発光変化の仕方の違いを観察した。

7.3 実験結果

7.3.1 365nm の励起光で PL 測定をした際の温度依存性

365nm の励起光で PL 測定を行いながら温度を変化させた時の発光変化について述べる。図 7.1 がこの実験の結果を示した図である。まず、全体の発光強度の時間変化のグラフを見ると、ほぼ温度と正比例のような形で発光強度が変化していることがわかる。また 300K のときの発光強度と 320K のときの発光強度を比較すると、おおよそ 7~8% ほどの違いが見られる。発光変化の写真を見ると、どの温度でも輝点のある低輝度な発光となっている。それぞれの空間分布図を比較すると、目視では温度が変化するとバックグラウンドの発光強度は増加するものの、輝点の位置には大きな変化が無かった。また、図 7.2 に本実験から得られる発光強度の温度依存性を示す。この結果から温度に依存して発光が単調に変化することが分かった。

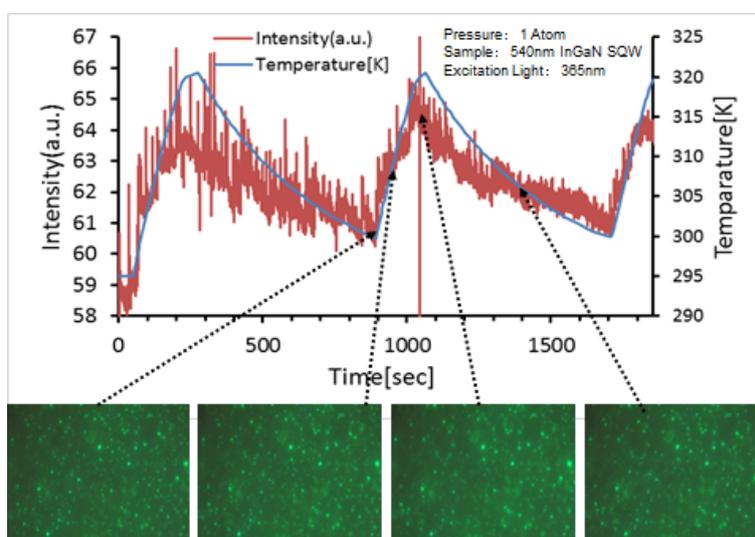


図 7.1 励起波長が 540nm の InGaN SQW 試料を 365nm の励起光で PL 測定をした際の試料表面の発光の温度依存性。グラフの青線は温度の時間変化、赤線は試料全体の発光強度の時間変化である。下部の写真はそれぞれの時間の試料表面の空間分布図。

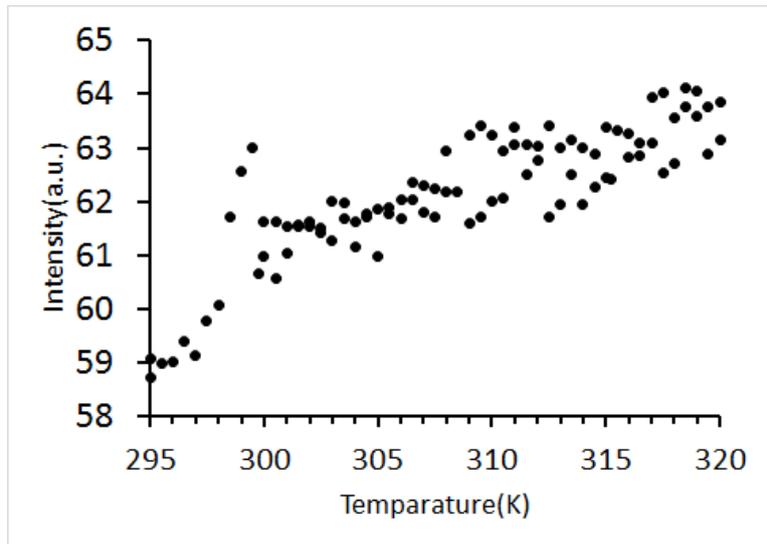


図 7.2 励起波長が 540nm の InGaN SQW 試料を 365nm の励起光で PL 測定をした際の試料表面の発光の温度依存性。

7.3.2 405nm の励起光で PL 測定を行った際の温度依存性

405nm の励起光で PL 測定を行いながら真空度を変化させた時の発光変化について述べる。図 7.3 に結果を示す。全体の発光強度の時間変化をみると、365nm の励起光での温度変化のときに比べ、全体的に瞬間的に発光強度が強くなったり弱くなったりするノイズのようなチラつきが多く見られる曲線となっている。温度変化に対しての発光強度の応答については、365nm の励起光の場合を逆の傾向を示しており、温度が低下すると発光強度が増大し、温度が大きくなると発光強度は低下するようになっている。また、時間ごとの試料表面の発光の写真をみると、輝点の無い高輝度で均一な発光を示している。目視では温度が変化してもあまり試料表面の発光に変化があるようには見えなかった。

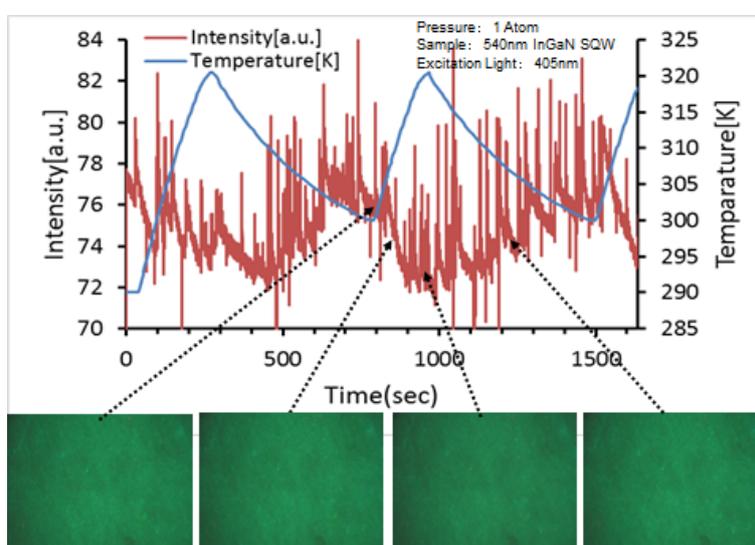


図 7.3 励起波長が 540nm の InGaN SQW 試料を 405nm の励起光で PL 測定をした際の試料表面の発光の温度依存性。グラフの青線は温度の時間変化、赤線は試料全体の発光強度の時間変化である。下部の写真はそれぞれの時間の試料表面の空間分布図。

7.4 考察

7.4.1 温度変化による発光変化について

温度変化に対して全体の発光強度が変化することが分かった。温度変化をすると様々なパラメーターが変化する。例えば、試料表面の吸着物質の量も変化するが 20K ほどの変化量で発光に強く影響を与えるほど大きな発光変化が生じることは考えにくい。他に考えられるのは熱膨張によって結晶の歪み量が変化し、ピエゾ電界が増減し、量子井戸が歪みが増えることで発光強度が変化することが考えられる。一般的に GaN 系発光デバイスは結晶の歪みに弱く、1% の歪みでも発光が大きく変化することが知られている。ただし、他にも結晶のキャリア密度や移動度なども温度に依存して変化するため、どのパラメーターが発光に大きな影響を与えているのかを導くのは今回の実験データのみでは判断できない。しかし、温度変化では全体の発光強度が変化する

るが、輝点の数や状態にほとんど変化を及ぼさないことが分かったので、少なくとも輝点に関わる発光変化現象は温度変化によるものではないことが判明した。

7.4.2 405nm の励起波長時に観測されるノイズについて

図 7.3 で確認されたノイズ調の全体的な発光強度のチラつきについて考察する。同様の現象は図 4.6 でも観測されている。また、365nm での PL 測定時には観測されていない。このため、GaN 層を励起せずに InGaN 発光層のみを励起した場合にこの現象が観測されることが分かる。さらに、図 5.4 では 1 回目の真空吸引時には大きなチラつきは発生していたにも関わらず、2 回目の真空吸引時は発光のチラつきが収束していた。このため、何らかの試料表面の状態が影響していることが推察される。

7.5 まとめ

本章では、InGaN SQW の PL 測定時における温度依存性を調査した。その結果、発光温度に依存して全体的な発光強度は変化するが、空間分布の様子はほとんど変化しないことがわかった。このことから、温度変化によって全体的な発光強度の変化はもたらされるが、輝点数の変化は生じないことが分かった。

また、365nm と 405nm の励起波長別に温度依存性を測定すると、それぞれ発光強度の変化の正負が逆となった。先の真空度依存性の測定についてもそれぞれの励起波長で正負が逆の振る舞いとなっていたため、励起波長の違いによって外部の条件に対する発光の変化の仕方が全く異なってくるということが明らかとなった。ただし、どのようなメカニズムで発光に影響を与えているのかは今後調査する必要がある。

第 8 章

特定の物理吸着物質による InGaN SQW の 発光変化

8.1 はじめに

前章までで、InGaN SQW の発光変化現象は主に試料の表面状態の変化によって生じているのではないかという考察を行ってきた。その中でも、真空度依存して試料表面の物理吸着物質の量が変化することで得られる発光変化は輝点数の変化や不安定点滅、および全体的な発光強度の変化など多くの発光変化を網羅しており、発光変化現象との関わりは深い様に思われる。本章では、物理吸着による発光の変化に着目し、どのような物質が物理吸着することで発光変化が生じるを調査した。今ままで、実験では大気中または高真空での発光を観察してきた。このため大気中に含まれる物質に、発光に大きな影響を与えるものが存在していることが考えられる。よって本章では大気中に含まれる物質の InGaN SQW に対する発光への影響を実験で調査する。

8.2 実験方法

InGaN SQW の光励起中に、吸着物質の影響が少ない高真空下にあるサンプルが入っているチャンバー内に、特定の気体を充填して発光がどのように変化するかを調べた。実験装置については第 3 章で紹介した選択励起蛍光顕微鏡を用いた。試料には発光中心波長が 540nm の InGaN SQW を用いた。測定時の対物レンズの倍率は $\times 50$ にした。また、発光の時間依存性を極力避けるために、励起光を十分な時間照射し続け、発光が一定となった後から実験を行った。また温度モニターを用いて 300K で一定に保った。発光変化の様子は CMOS カメラで動画撮影しその後、撮影した動画を観察したり、動画全体の発光強度の時間変化を確認することで解析を行った。

具体的な実験の操作について説明する。本実験中は InGaN SQW 試料に励起光を照射し続けている。十分に励起光を照射し続けた後、高真空 (1.0×10^{-5} mBar) までチャンバー内の圧力を下げた。その後 CMOS カメラで録画をし始め、ガスボンベから特定のガスを注入し、チャンバー内が 1 気圧 (1.0×10^3 mBar) になるまでガスを供給し、ガス注入前とガス注入後の発光変化を比較した。注入するガスは大気中空気、純粋な乾燥空気 ($N_2:O_2 = 8:2$)、窒素、二酸化炭素、アルゴンを用いて、それぞれ同様の実験を行った。またチャンバー内への気体の流入速度はガスボンベの圧力に依存しているために恣意的に変化させることができなかったが、どのガスボンベも約 2, 3 秒以内でチャンバー内の圧力を高真空から大気圧まで引き上げられた。

また前章までの実験結果から、405nm の励起光に比べ 365nm の励起光の照射時のほうがより発光変化が大

きく、発光変化現象と深い関連が考えられるため、今回の実験は 365nm の励起光のみで実験を行った。

8.3 実験結果

8.3.1 全体の発光強度の変化

図 8.1 が特定のガスの影響に依存した発光強度の時間変化である。測定から 10 秒ほど経った後にガスを注入した。ガス注入後はどの気体でも指数関数的に発光強度が低下していることがわかる。グラフから読み取ると、アルゴンと二酸化炭素が約 16%、窒素が約 29% 大気中空気と乾燥空気が約 38% ほどの発光強度の低下となっており、最も発光に影響を与えている気体は大気中空気と乾燥空気であった。

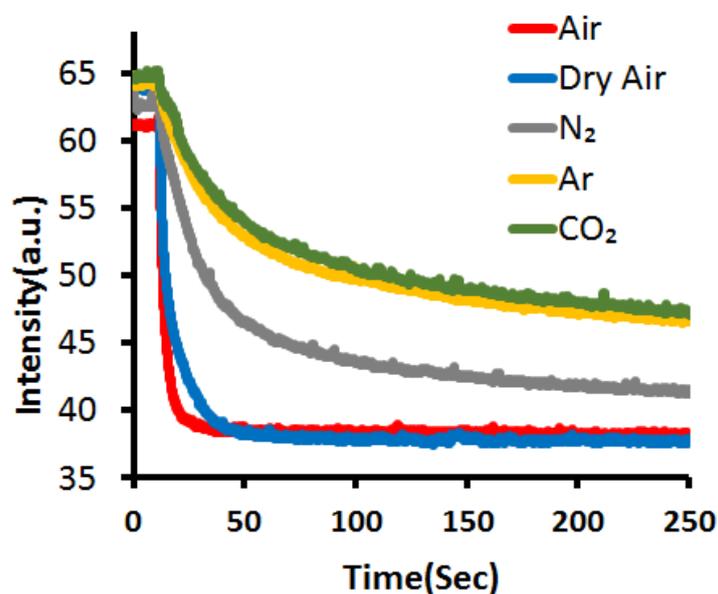


図 8.1 励起波長が 540nm の InGaN SQW の周囲の圧力を、高真空 (1.0×10^{-5}) から特定のガスを注入することで 1 気圧 (1.0×10^3) まで変化させた時の試料全体の発光強度の変化。空気及び乾燥空気が発光強度に最も強い影響を与えていることがわかった。

8.3.2 ガス注入前後の試料表面の発光の変化の様子

図 8.2 は本実験のそれぞれのガスの注入した前後でどのように発光が変化しているのかを示している。どの場合も高真空のガス注入前は発光は強輝度で輝点が無い均一な発光を示している。一方、ガス注入後はそれぞれのガスで発光の様子が異なる。大気中空気、乾燥空気の注入後は、バックグラウンドが薄暗く、輝点が目立つ様子となっている。アルゴン、二酸化炭素の注入後は全体の発光強度が若干低下し、少量の輝点がある発光となっている。また窒素の注入後は、大気中空気・乾燥空気とアルゴン・二酸化炭素の発光変化のちょうど中間にあたる全体の発光強度の低下、輝点の数となった。

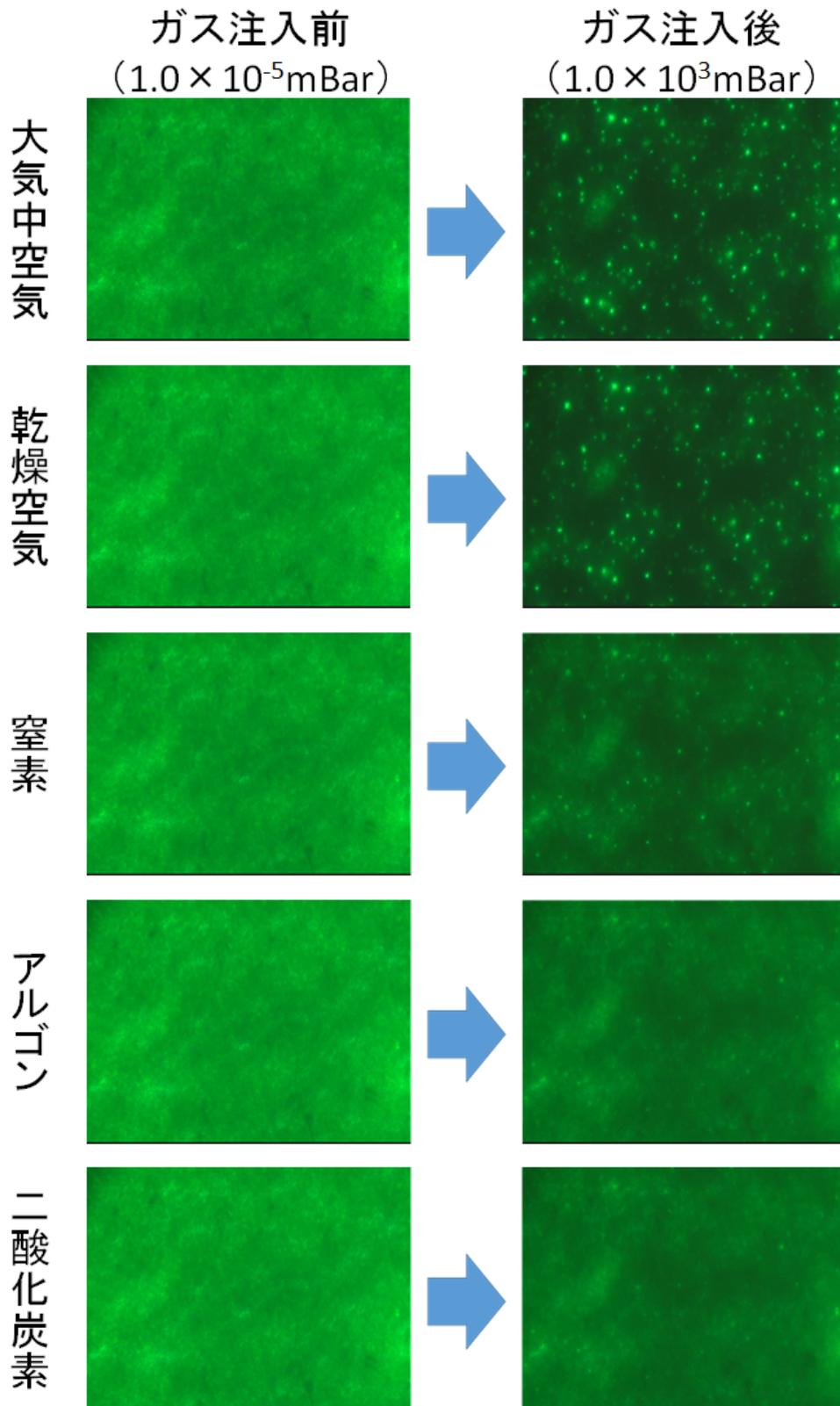


図 8.2 励起波長が 540nm の InGaN SQW の周囲の圧力を、高真空 (1.0×10^{-5} mBar) から特定のガスを注入することで 1 気圧 (1.0×10^3) まで変化させた時の試料の発光変化の様子。

8.4 考察

本実験で行った実験のうち、発光に最も影響を及ぼす気体は大気中空気と乾燥空気であった。また窒素がそれらよりも影響が少ないことから、大気中空気や乾燥空気に含まれる酸素が最も発光に影響を与える気体であることが考えられる。ゆえに、試料表面のキャッピング層を励起させることに加え、酸素分子が表面に物理的に吸着することが最も発光を低下させる原因の一つであると推察できる。また、第5章で行った真空度依存性の実験についても、酸素の物理的な吸着量が変化することで発光の変化が促されていたことが考えられる。

ただしアルゴン、二酸化炭素及び窒素についても少量の発光強度の低下が見られた。窒素ガスについてはその影響によって発光強度が低下していることが分かる。しかし、アルゴンや二酸化炭素の発光変化については、それらの気体には発光強度を下げる性質は無く、実験過程で混入した大気中の空気の影響で発光変化をしているという可能性も考えられる。このため、アルゴンや二酸化炭素の発光への影響が全く無いのか、それとも発光への影響があるのかということは本実験の範囲では解明できなかった。

8.5 まとめ

本章では InGaN SQW の発光変化現象において、大気中のガスのうち酸素分子の物理吸着量が変化した際に大幅な発光変化が見られることがわかった。特に、酸素の物理吸着量が少ない時は強輝度で均一な発光、吸着量が多いときは輝点が存在する不均一な低輝度な発光となることがわかった。

第 9 章

InGaN SQW 試料の発光変化現象と表面構造の相関性

9.1 はじめに

前章までで、試料の表面状態、特に表面における付着物や物理吸着が発光へ大きく変化を与えるということを示した。試料の表面の清浄度が発光に影響を与えるということは、試料表面の構造が発光に影響を与えていることも考えられる。そこで本章では少し見る角度を変え、発光変化現象と表面構造の相関性について観察した。特に発光時に見られる輝点の位置と表面の凹凸に何らかの相関があるのでは無いかと予想の元に実験を行う。表面構造を調べるにあたって SEM を用いた。

9.2 実験方法

本実験では、測定試料の PL 像及び SEM 像を比較することで発光と試料の表面構造を比較した。測定試料については 540nm のものを用いた。励起光は不均一な発光が観測される 365nm の波長を用いた。また、測定試料の表面に付着物が付いていると良い測定結果が得られないため、PL 及び SEM の測定前に水、エタノール、アセトンをそれぞれ 1:1:1 で混合した溶液に試料を浸しの超音波洗浄を行なった。

全体マップの作成

比較を行うときに測定試料の同一の領域を PL 及び SEM で観察しなければならないが、0.5mm 以下の範囲において同一の領域を目印無しに何度も測定をすることは難しい。そこでまず、InGaN SQW 試料の PL 像及び SEM 像の全体マップを作成した。図 9.1 及び図 9.2 がそれぞれ PL 及び SEM の全体像である。PL 像の全体像は画像を切り貼りすることで作成した。対物レンズは× 20 を用いて測定試料の PL 像を撮影した。また SEM の場合は× 40 で撮影し、画像を組み合わせることで全体像を得た。また全体マップを作成する際は測定試料の SEM でも PL でも確認できる傷等の目印を見つけることが目的であったため、このときの PL 測定は発光の時間依存性を考慮せずに測定を行った。

PL 像と SEM 像の比較

全体マップを作成したところで、それぞれの図で同様に見られる、試料の右上端の欠けた部分を目印にして、その周辺の PL 像及び SEM 像を比較した。PL 測定において時間依存性をなるべく排除するために、PL

像の撮影は十分な時間励起光を照射のちに行った。

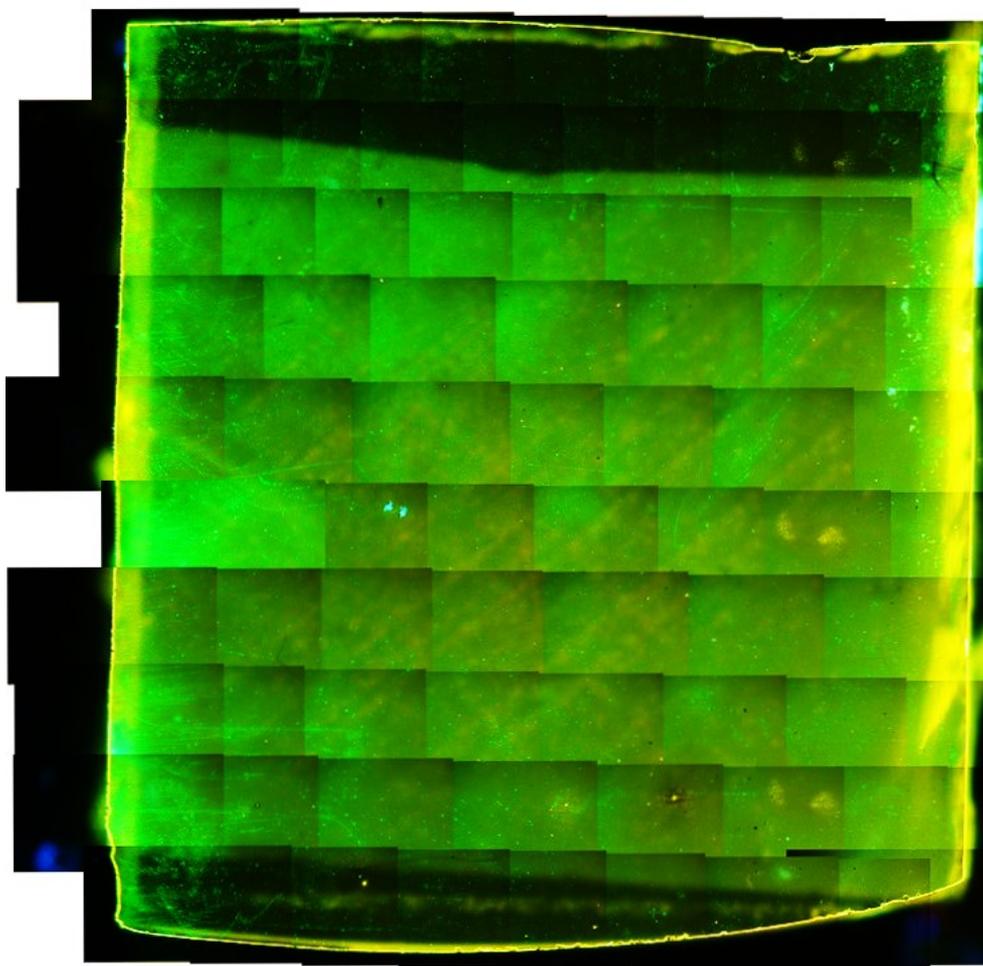


図 9.1 InGaN SQW における PL 像の全体マップ

9.3 実験結果

9.3.1 輝点の少ない領域での比較

はじめに、図 9.1 と図 9.2 のそれぞれの全体マップで同様に見られた試料右上端の欠けた領域を目印としてその周囲の SEM 像と PL 像を確認した。図 9.3 の左が PL 像、真中が SEM 像である像の上部の欠けを目安にそこから下方向に像を撮影した。また、それぞれの輝点と黒点や白点の位置に相関があるか調査するために、図中の右が PL 像と SEM 像を重ねたものである。それを確認すると、PL 像における輝点と SEM 像の黒点、白点の位置にはほとんど相関性が無いことが分かった。

また、試料端のいびつに欠けた部分の影響か、PL 像においてその周囲は他の領域に比べ発光強度が低く、輝点が少なかった。次節の実験では、この欠けの部分から少し離れた輝点の多い領域を観察結果を示す。

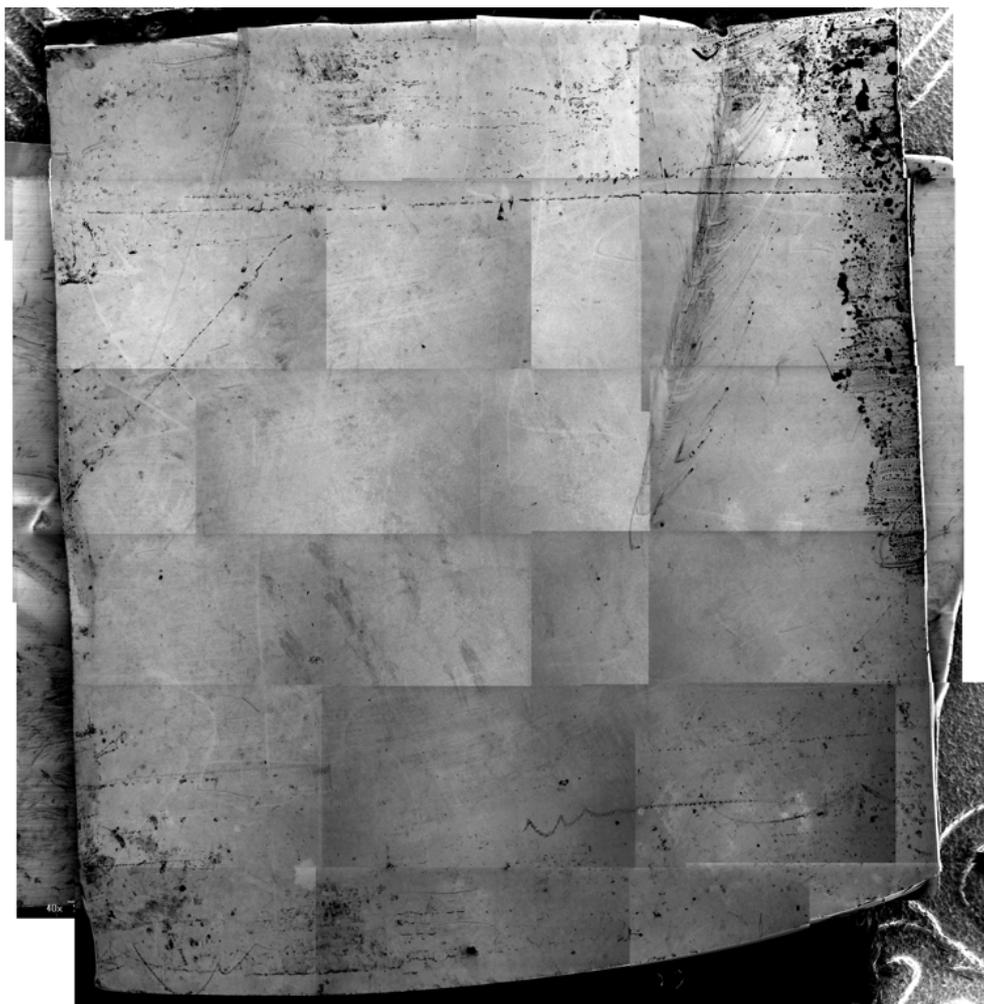


図 9.2 InGaN SQW における SEM 像の全体マップ

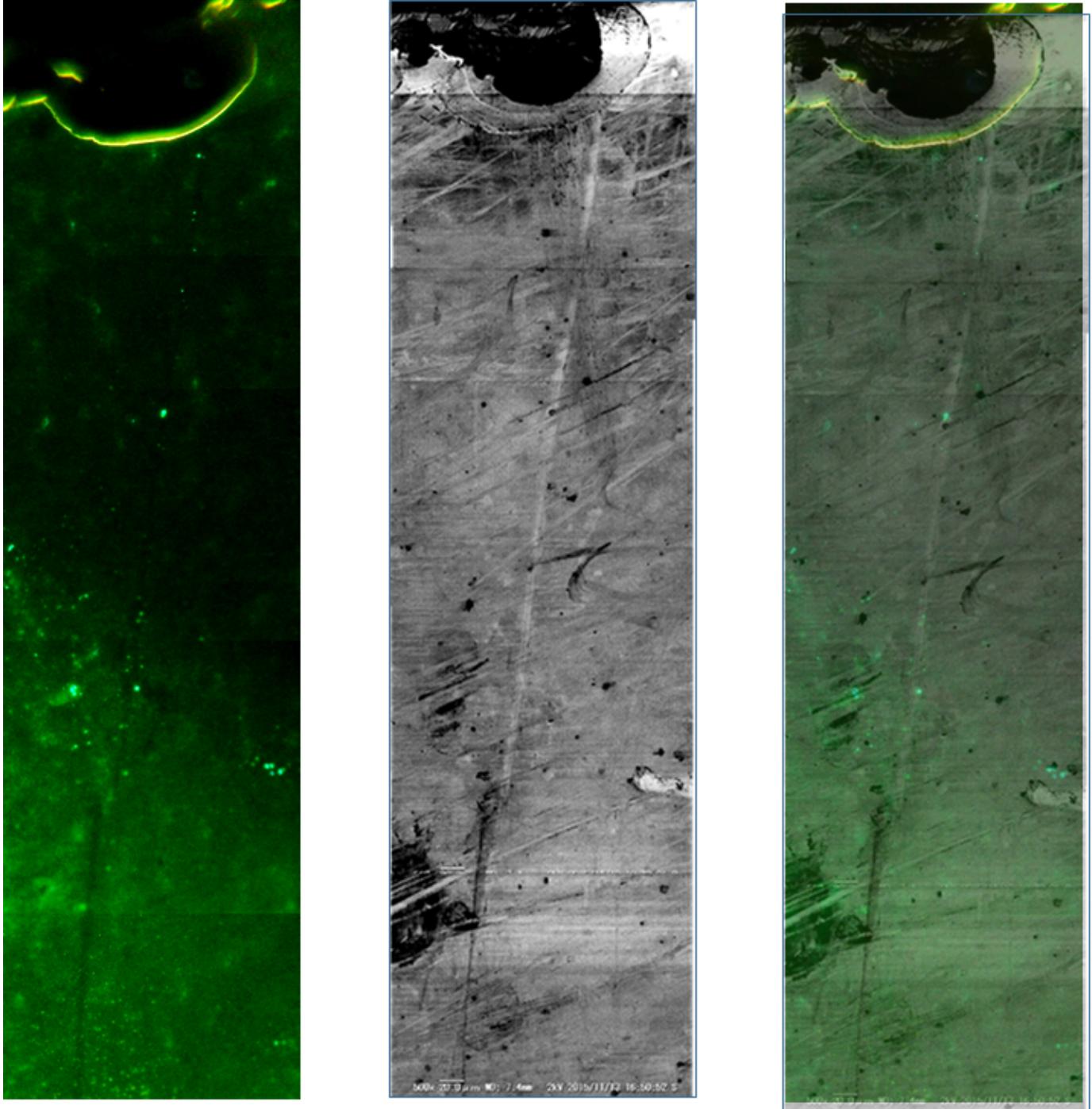


図 9.3 InGaN SQW における PL 像と SEM 像の比較。左が PL 像、真中が SEM 像、右が PL 像と SEM 像を重ねた像である。

9.3.2 輝点が多い領域での比較

先の実験に比べ輝点の多い領域を観察する。図 9.4 は測定から得られた SEM 像、図 9.5 は PL 像、図 9.6 は SEM 像と PL 像を重ね合わせたものである。PL 像では多数の輝点が観測されているが、SEM 像はそれに対し、均一な像を示しており、黒点や白点の数は輝点の数に比べ少なかった。また、先の実験と同様に PL 像における輝点の位置は SEM 像における黒点や白点の位置は一致していなかった。このため、先の実験と同様に PL 像と SEM 像の間にほとんど相関性が無かった。

9.4 考察

輝点と表面構造の相関性と輝点の発光

実験結果より、PL 像と SEM 像には相関性が全く無いことが示された。このため、輝点の発光は表面構造における凹凸とはほとんど関係が無いことが分かった。

前章までの研究結果より表面状態が発光に関係しているため、表面に欠陥準位が形成されそこが発光していることが考えられる。しかし、輝点の発光が表面からではなく、試料の内部からの発光である可能性も考えられる。もし、薄膜の内部で輝点の発光が発生しているとすると、キャップ層である GaN の表面状態の影響が InGaN 層または InGaN 層と GaN 層の界面まで伝達されることで、輝点の発光が生じていることが示唆される。

また、第 4、5、及び 8 章の 365nm の励起波長における発光の真空度依存性の実験結果では、物理吸着物質が多数存在している場合にバックグラウンドが暗く、輝点のある発光となり、物理吸着が少ない場合にバックグラウンドが明るく、輝点のほとんど無い発光となる。このため、物理吸着が少ない場合は、輝点はバックグラウンドの発光に隠れているために見ていないことが考えられる。一方、吸着物質の多い場合は、表面の吸着物質による欠陥準位のようなものが輝点の無い領域の発光に量子閉じ込めシュタルク効果のような影響を与え、全体の発光が低下することで表面の影響を受けにくい輝点の発光が目立つようになっている可能性がある。

ただし、このような結論を導くためには他の実験が必要となる。本章では、その可能性について言及するに留まりたい。

9.5 まとめ

本章では試料の同一の領域の PL 像と SEM 像を比較することで試料の発光を表面の形状に相関があるか調査を行った。この結果 PL 像における不均一性と SEM 像における不均一性には相関性がほとんど無いことが分かった。

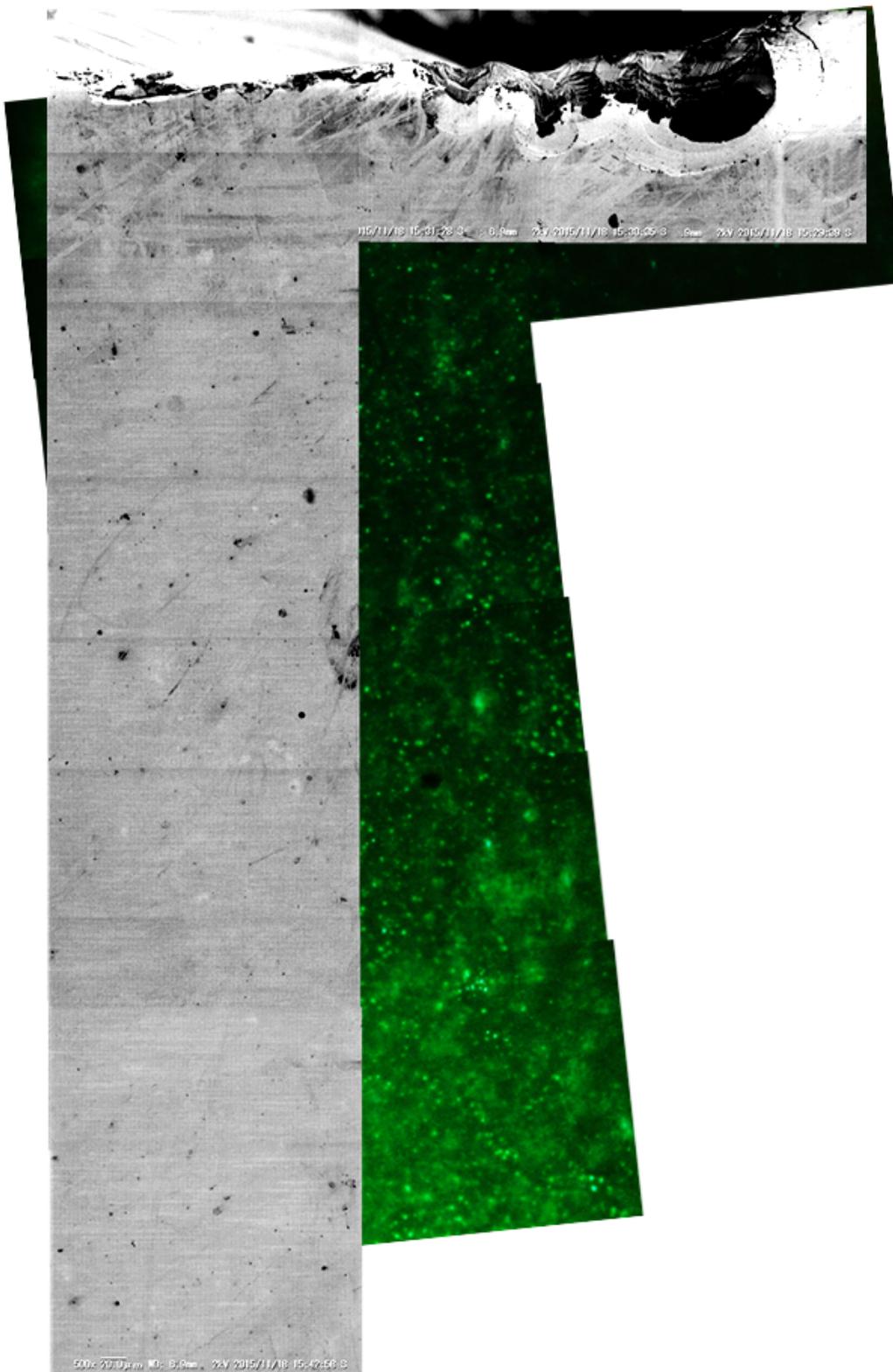


図 9.4 InGaN SQW の SEM 像。SEM 像の下に同領域の PL 像を重ねてある。PL 像に輝点が多い領域を撮影した。

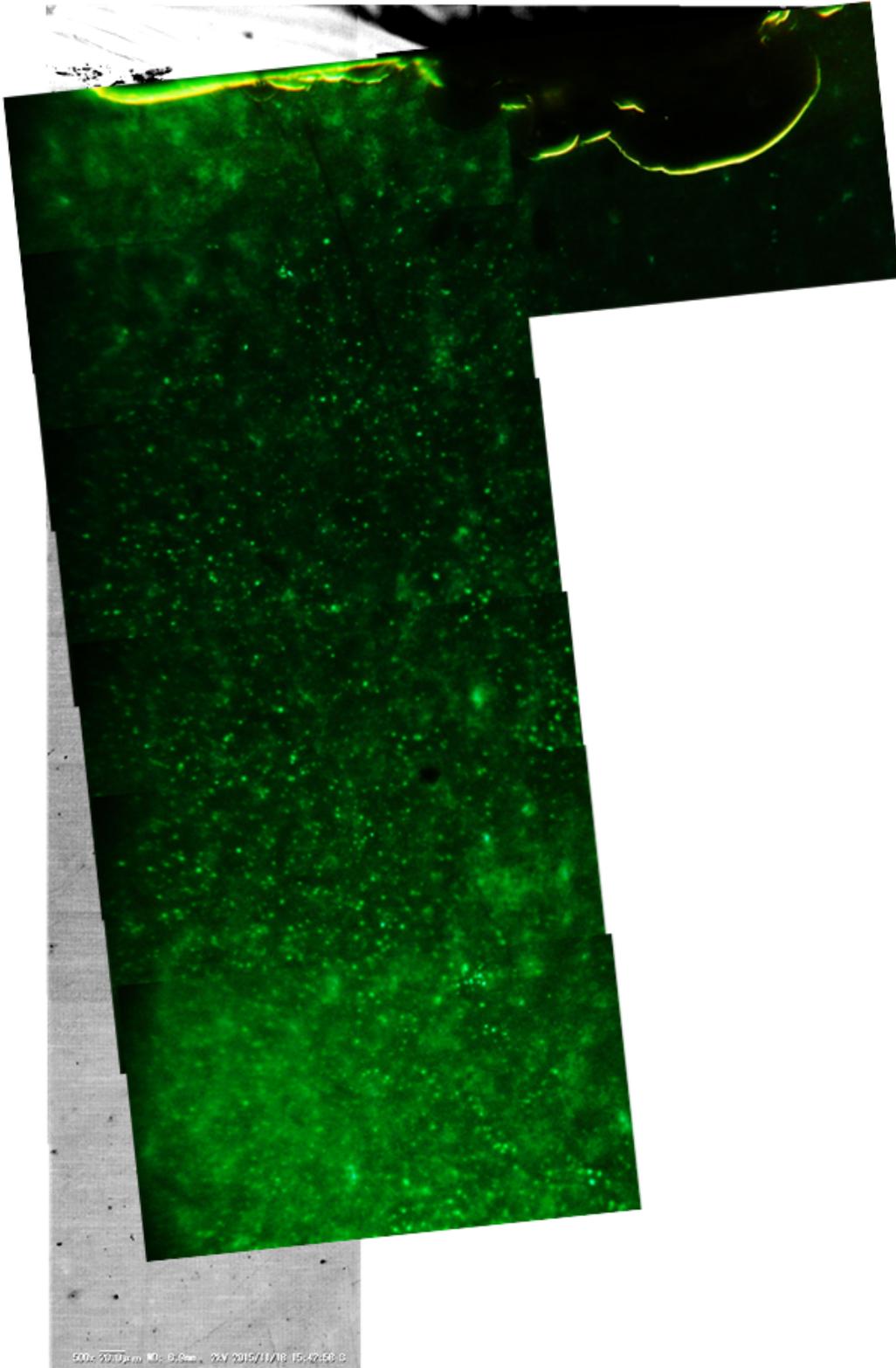


図 9.5 InGaN SQW の PL 像。PL 像の下に同領域の SEM 像を重ねてある。PL 像に輝点が多い領域を撮影した。

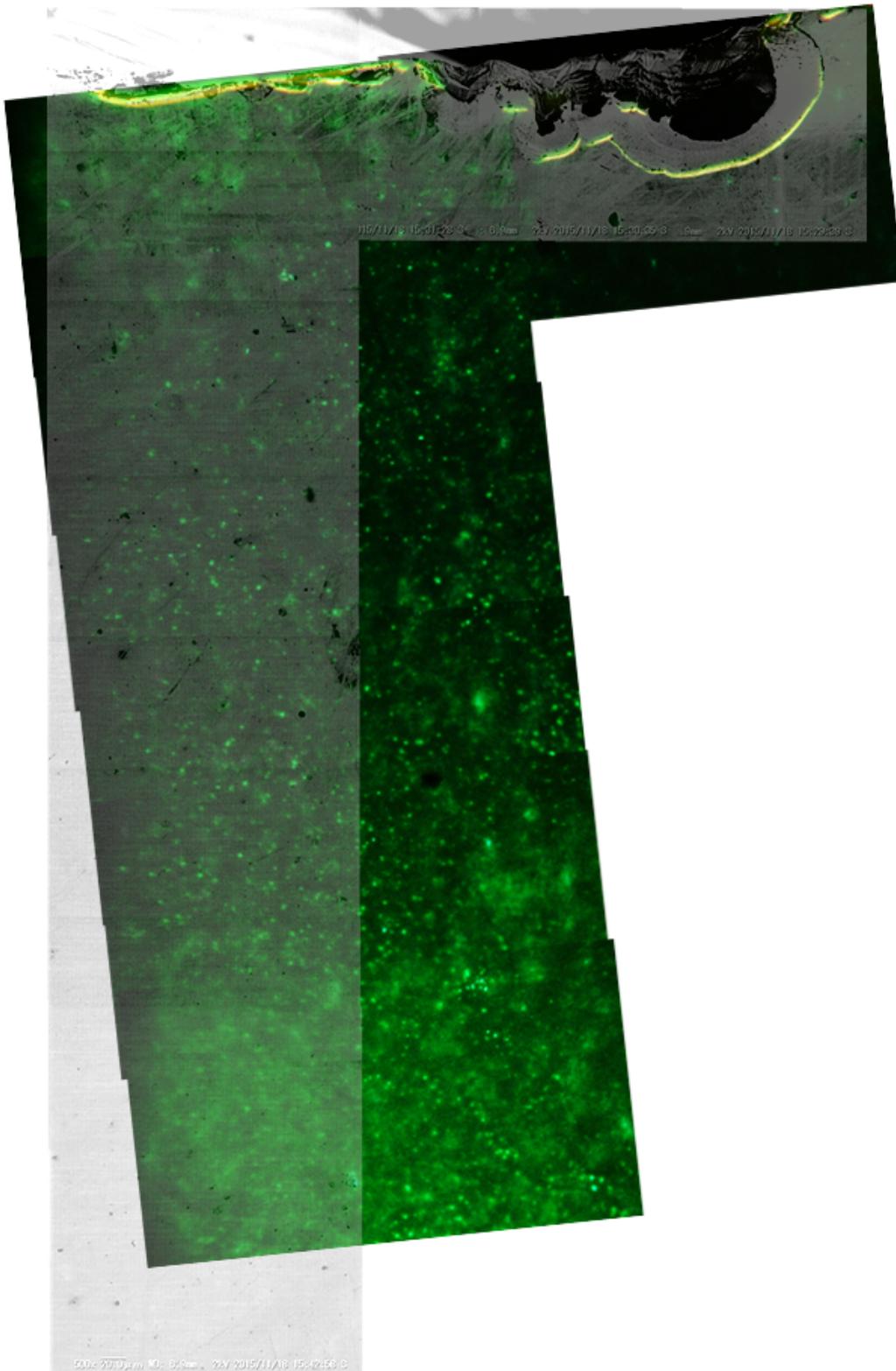


図 9.6 InGaN SQW における PL 像と SEM 像の比較。PL 像を SEM 像を比較できるように重ねてある。PL 像に輝点が多い領域を撮影した。

第 10 章

InGaN 単層量子井戸の内部に含まれる不純物の影響のシュミレーション

10.1 はじめに

前章までの吸着物質が InGaN SQW の不安定な発光変化を促しているのではないかという結論が導かれる前に、内部不純物のみが発光変化現象を促しているのではないかという仮定下で行われた第一原理分子動力学シュミレーションによる研究成果について述べる。発光変化現象とは関連の得られる結果は得られなかったが、不純物原子が発光デバイスの劣化のつながることがわかった。具体的には InGaN 単層量子井戸 (図 10.1) 中における C,H,O といった不純物原子の電子物性を示す。結果としては生成エネルギーと結晶構造からの考察により、これらの不純物は多くの場合ドナー不純物として作用することがわかり、他の実験的な論文で報告されている InGaN 系デバイスの劣化の原因であることも考えられる。

本研究は、京都大学のジョバンニ・アルフィエリ先生との共同研究で行われた。アルフィエリ先生には深く感謝を申し上げたい。

10.2 InGaN デバイスと不純物の関係

窒化物半導体は GaN、AlN、および InN の量を変化させることでバンドギャップを変化させることが出来、幅広い光スペクトルの波長をカバーすることが出来る。また $\text{In}(x)\text{Ga}(x-1)\text{N}$ の場合も、In 組成比 x の値によって直接バンドギャップ (E_{gap}) の大きさを調整出来る [70, 71]。また、 E_{gap} の値と合致はしないが、密度汎関数理論による計算では計算方法に応じて、 $x=0$ のときは $E_{\text{gap}}=2.1\sim 3.3\text{eV}$ の間、 $x=1$ のときは $E_{\text{gap}}=0.0\sim 1.2\text{eV}$ の間の値となる [70]。

InGaN/GaN 多重量子井戸 (Multiple Quantum Well: MQW)[72, 73] や InGaN/In MQW[74] は太陽光発電機や LED などの波高デバイスに良く使われているが、InN と GaN の格子不整合のため、In を多く含む長波長側の InGaN は高品質にすることが難しい。その点は前章までで用いてきた InGaN SQW についても同様である。そこで、実際に実験的に作る事ができるかどうかは別として、GaN の内部に InN の層を単層のみを含む InGaN MLQW[75, 76] は格子不整合による問題を解決することが可能である。GaN や InN と同様に、InGaN MLQW は有機金属気相成長法 (MOVPE) [7] や分子線エピタキシー法 (MBE)[8] で成長させることが出来ると考えられる。これらの有機金属を前駆体として用いる成長方法では、三族窒化物中への炭素、水素および酸素が不純物として取り込まれてしまうことを避けることが難しい。このため、本研究では GaN

や InN 中に含まれる不純物の効果について調査することを目的とする。GaN[77] や InN[78] などの窒化物半導体における N サイトに取り込まれた炭素 (C_N) は浅いアクセプターとして働き、価電子準位から 0.2-0.3eV 程度浅い不純物帯 (E_v) を作る。また、GaN[79] および [80] 中の N と置き換わった水素は、ドナーとして働く。GaN 中では、水素はドーパントである Mg を効果的に不活性化させることが知られている [81] が、その一方で InN 中では p 型と n 型の二重ドナーとして振る舞う [80]。炭素、水素、および酸素はどれも N サイトに置換されやすく、GaN[82] や InN[78] の内部でドナーとして振る舞う。不純物の存在は E_{gap} 中で電子的に活性な準位となるので、光電子デバイス中でドーパントや電荷キャリア compensation の不活性化などの悪い影響を引き起こす。

10.3 構造最適化手法

では、In(x)Ga(1-x)N 内の不純物としての炭素、水素及び酸素の電子物性的な効果はどのようなものであるのか、特に InGa_N MLQW 中で不純物はどのように振る舞うのであろうか。本研究ではこの問いに答えるために、分子動力学シミュレーションソフト「SIESTA」[83] を用いて、InN の単層を含んだウルツ鉱型 GaN の 108 個の原子で作られたスーパーセルに、InGa_N MLQW 中の不純物として組み込まれた炭素、水素および酸素の電子物性を第一原理計算で調べた (図 10.1(a))。様々な文献によると、炭素、水素および酸素にとって N サイトがエネルギー的に好ましい部位であるため、これらの 3 つの不純物原子は InN の二重層中の N と置き換えることにする。SIESTA のコードは密度汎関数理論と Ceperley-Alder 型一般化勾配近似 (LDA) [85] を実行して、コア電子の効果の情報含む Troullier-Martins norm-conserving 偽ポテンシャル [84] を計算結果として得た。また、double- ζ plus 偏光を計算中で原子軌道の基底系として使用した。Ga や In 原子では d 軌道電子を価電子として扱った。この基底系が妥当であるかどうかを調べるために、ウルツ鉱 GaN 及び InN でテストした。GaN では格子定数 a(=b) および c は実験値に比べ 1% 以上大きい値となり、バンドギャップは 2.1eV となった。また、InN では、a 格子定数 a(=b) および c は実験値に比べ 0.3% 以上大きい値となり、バンドギャップは 0.2eV となった。欠陥の無い、または欠陥のある InGa_N MLQWs の平衡状態は共役勾配法を用いた最適化によって、原子間力の最大値が 0.025eV/Å 以下、応力テンソルは 0.5GPa 以下となる原子座標を得た。また、電荷密度は 400 Ry のカットオフを有する実空間グリッド上に投影し、Monkhorst-Pack 特殊 K 点 [86] の値と 4.0 にすることで計算の収束を確実にした。

10.4 構造最適化後の結晶構造

最適化した後 (Fig.1(a))、理想的な InGa_N MLQW の場合、同一の層における In-N 間の結合距離は 2.04 Å、隣接した層における In-N 間の結合距離は 2.18 Å となった。これらは Miao らの得た値と良く一致する [71]。

不純物炭素 C_N (Fig. 1(b)) が InGa_N MLQW 中に存在するとき、最適化後も In-C_N 間の結合距離はあまり変わらなかった (2.04-2.05 Å) が、C_N-Ga 間も同様に結合距離は変化は少なかった (1.90 Å)。C 原子の大きさは N 原子とほぼ同様であるため、InGa_N MLQW 中に導入しても歪みはほとんど無い。不純物水素 H_N (Fig.1(c)) を導入した場合、最適化後、当然 N とは原子の大きさが大きく異なるために、その結合距離に大きく変化が生じた。H 原子は GaN(H_N-Ga 間の結合距離は 1.52 Å) と InN(H_N-In 間の結合距離は 2.23-2.25 Å) の層の間の c 軸のハーフウェイ沿いに位置してしまう。この理由は、GaN と InN の両方で、H_N は置換位置よりも格子間位置にいるほうがより安定であるからである [79, 87]。不純物酸素 O_N を導入した場合

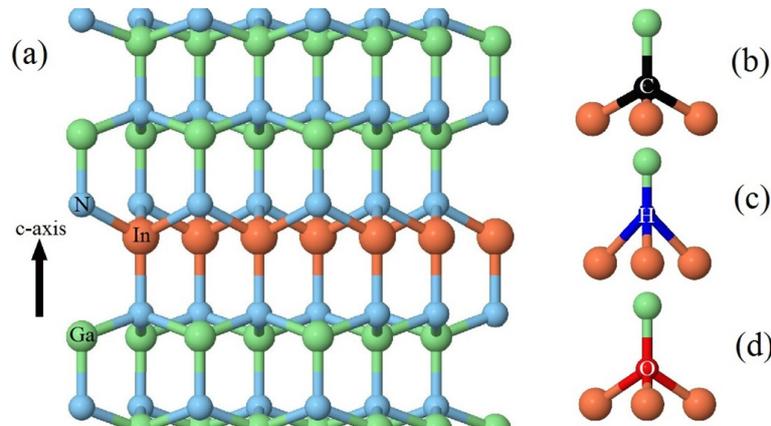


図 10.1 (a) ウルツ鉱構造の GaN 結晶内部に取り入れられた InN MLQW の最適化後の構造。および (a) の In 原子が 3 つ、Ga 原子が 1 つ結合する N サイトへ導入されるの不純物原子 (b)C, (c)H, (d)O の構造。Ga 原子は緑、N 原子は水色、In 原子はオレンジ、C 原子は黒、H 原子は青、O 原子が赤である。

(Fig.1(c))、 C_N の場合と同様に N と原子の大きさが近いために、GaN 層と InN 層の間の歪みは小さいものとなる。また、最適化後は、 O_N -Ga 間では 1.9 Å、 O_N -In 間では 2.1 Å となった。

図 10.2 は理想的な InGa_N MLQW、およびそれぞれの不純物を混入したときの全密度状態および部分的な密度状態をしめした。理想的な InGa_N MLQW(図 10.2(a)) の場合、Korn-sham E_{GAP} は 1.2eV となっており、この値はハイブリット関数計算による値に比べ非常に小さい [71]。加えて、価電子帯への Ga(p,d 軌道) と In(p 軌道) の影響がより大きくなっている間、価電子帯 (E_V) の一番上が主に、N 原子の p 軌道に由来する p-character を持っていることがわかった。一方で、伝導帯の底 (E_C) は主に N の s 軌道と p 軌道および Ga と In の s 軌道が占めている。ここで、N の価電子帯での p-character の優位性や、導電帯での s 軌道と p 軌道の混合性がバルクのウルツ鉱型 GaN で報告されていること [88] と類似していることを指摘する。不純物原子 C が存在する InGa_N MLQW の場合も価電子帯および導電帯のパターンは同様である。しかし、図 10.2(b) をみると、 E_V の付近に浅い状態がある。これは、明らかに不純物原子 C の p 軌道によるものだと考えられる。同様に、不純物原子 H の s 軌道もまた価電子帯付近に別の浅い状態を作ってしまうことがわかる(図 10.2(c))。一方で不純物原子が O の場合、価電子帯付近での浅い状態は発見されないがしかし、 E_C の 0.2 ~ 1eV 高い領域にて導電帯の内部の状態 (s, p character) に変化を引き起こす (図 10.2(d))。

ではこれらの不純物原子による状態密度の変化が InGa_N MLQW の電子物性にどのような影響を与えているのかを理解するために、次の節では C_N 、 H_N および O_N の荷電状態 q における生成エネルギー (E_{form}) の計算を行う。

10.5 不純物原子の生成エネルギー

10.5.1 生成エネルギーの計算方法

C_N 、 H_N および O_N の荷電状態 q における生成エネルギー (E_{form}) の計算を行う。これによってウルツ鉱 GaN 内部の InN 層における、不純物の存在量を評価することや、イオン化準位、アクセプタ、ドナーどちらの性質となるのかなどを知ることができる。 E_{form} は the formalism of Zhang-Northrup[89] を適用するこ

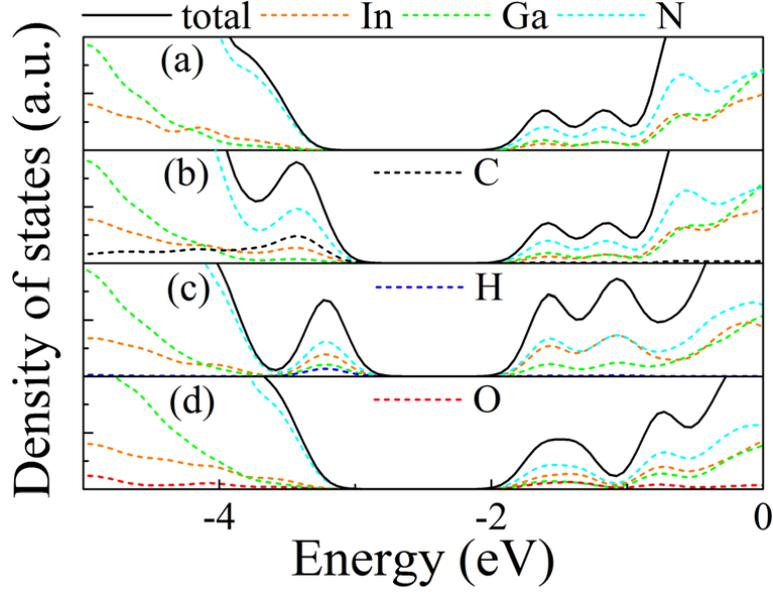


図 10.2 (a) 不純物がない時の電子密度と、(b)C 原子、(c)H 原子、および (d)O 原子が不純物として混入したときの電子密度。黒線が全電子密度、点線はそれぞれの原子の電子密度。

とで計算した。また、3つの不純物はどれも N サイトへ置換されるので、 E_{form} は

$$E_{form} = E_{q,tot} - E_{bulk,tot} - \mu_X + \mu_N + q(E_F + E_V) \quad (10.1)$$

となる。このとき、 $E_{q,tot}$ は欠陥の全エネルギー、 $E_{bulk,tot}$ は InN/GaN の全エネルギー、 μ_X は不純物 (C、H または O) の化学ポテンシャル、 μ_N は N 原子の化学ポテンシャル、 E_F はフェルミ準位のエネルギーである。まず、構造最適化後の E_{GAP} の値が小さくなってしまふことは、生成エネルギー E_{form} を計算することや、ハイブリット関数などのほかの補正方式の使用への影響が出てしまうことを指摘する。例えば、実験的なエネルギーギャップの値を再現するために scissor operator *a-posteriori*[90] を用いた補正を行うと O_N の E_{form} の値は約 1.8eV ほど増加するだろう。しかし、参考文献 [90] の記述によると、scissor operator は導電帯の付近の状態のみ考慮して生成エネルギーの値を算出することができる。つまり、価電子帯付近に影響をもたらす C_N 、 H_N の E_{form} を正しく補正して計算することは難しい。また、InGaN および他の窒化物半導体結晶に対して、scissor operator の補正が有効だと証明した論文は今現在存在しない。このような理由から本研究では、scissor operator などの補正方式を用いない方法で LDA を基とした計算結果を報告たい。まず本章の研究では、GaN マトリックス中に入っている InN MLQW 中の不純物が混入するとどのような影響があるのかを調べたい。例えば Yoshikawa ら [75] が述べているように、In リッチな状態は InN MLQW の生成するために必要であるが、不純物原子 C,H,O の混入を促進してしまうという一面も持っている。このため、 E_{form} を計算するためにはまず In リッチ (または In プア) な条件を考慮することから始まる。InN MLQW において、バルク InN の化学ポテンシャルは次式のように InN 中の In と N の化学ポテンシャルの和となる。

$$\mu_{In(InN)} + \mu_{N(InN)} = \mu_{InN(bulk)} \quad (10.2)$$

In リッチな条件下では、 $\mu_{In(InN)} = \mu_{InN(bulk)}$ となり、同時に $\mu_{In(InN)} = \mu_{InN(bulk)} - \mu_{InN(bulk)} = \mu_{N(bulk)} + \Delta H_f[InN]$ となる ($\Delta H_f[InN]$ は InN のエンタルピーの値)。ここから、 μ_N の値は -271eV/atom であると見積もることができる。また、3つの不純物原子のために、化学ポテンシャルの上限値(それぞれの不純物が InGa_N MLQW に取り込まれる可能性がある)を不純物の elemental bulk phase や InGa_N MLQW 中に取り込まれた不純物が安定状態となる構造(溶解度制限相)から得た。

不純物原子 C の場合、InN の成長時に InC 化合物が生成された例は現時点で報告されていないので、 $\mu_C(-155.50\text{eV/atom})$ はバルクダイヤモンド(64個の原子によるダイヤモンドスーパーセル)から算出した。また、不純物原子 H の場合、In リッチの条件下では $\mu_H = \mu_{H[H_2]}(-15.27\text{eV/atom})$ として、逆に N リッチの条件下では Van de Walle ら [91] の論文より引用して $\mu_H = \mu_{H[NH_3]}$ とした。不純物原子 O のときは、In₂O₃ の生成が InN の作成中に報告されている [92]。このため、80個の原子からなる cubic-bixbyite の In₂O₃ の電子構造計算を行い、 $\mu_O(-434.7\text{eV/atom})$ を次の式に当てはめることで得た。

$$\mu_{O(InN)} = \frac{1}{3}\mu_{In_2O_3(bulk)} - \frac{2}{3}\mu_{In(InN)} \quad (10.3)$$

10.5.2 不純物炭素の電子物性

図 10.3 から見て取れるように、InGa_N MLQW 中の C_N は 3つの不純物原子 E_F の値の中でもっとも高い E_{form} となった。これは GaN [77] や InN [78] で報告されているものと非常に類似している。この結果から InGa_N MLQW 中の C_N は、 E_F の広い範囲でアクセプターとして働く。さらに、遷移準位も同様に、 E_v が 0.1eV 高い値で観測された。これは、Lyons ら [77] が報告した GaN 中での C_N の E_{form} の値 ($=E_v + 0.9\text{eV}$) よりもはるかに浅いが、Duan ら [78] が報告した InN 中での C_N の E_{form} 値 ($E_v \pm 0.5\text{eV}$) には近い値である。InGa_N デバイス上でのこのような不純物炭素の効果は一長一短を孕み、多くの議論の余地がある。例えば、炭素はデバイスの劣化につながり、不純物炭素の混入を抑えることは InGa_N を用いた光検出器の性能の向上に結びつく [93]。一方で、意図的な不純物炭素の混入は InGa_N 系 HEMT-LED デバイスの耐圧性能を向上させることができる [94]。

10.5.3 不純物水素の電子物性

H_n については、 E_{form} の値は C_n 場合よりも低い。GaN や InN の内部では、水素はドナー不純物となることが報告されており [80, 87]、今回の計算で取り扱った InGa_N MLQW でも同様の結果となった。また、 H_N は InN よりも GaN とより多くの類似点を共有している。InN のときのように H_N は二重ドナーとなることが判明した。しかし、図 10.2(c) を見ると生成エネルギーに一貫性があり、この点で InN とは異なる。 $E_v + 0.08\text{eV}$ での Korm-Sham E_{GAP} に遷移準位が存在する。つまりこれは、InGa_N MLQW 内部での H_N の二重ドナー性が E_F の値の非常に限られた範囲で示されることを示している。

先に述べたように、InN 中の不純物水素は置換位置よりも格子間位置で安定することが報告されている。また、Janotti らの報告と同様に、格子間位置における H の $E_{form}(H_i)$ は H_N よりも低く、 O_N よりも大きい値となった。

10.5.4 不純物酸素の電子物性

不純物酸素 O_N は InGaN MLQW 中ではすべての E_F の値でドナーとして振舞うことがわかった。この点は GaN[78] や InN[95] 中でも同様である。また、最も低い E_{form} を示す不純物は O_N であることが本研究でわかった。 $E_F \leq E_V + 0.6\text{eV}$ となっているとき、もし InGaN MLQW の結晶成長中に不純物酸素が存在した場合、それらの不純物は容易に結晶中に組み込まれるようになるため、綺麗な P 型 InGaN を作ることが難しくなる。In リッチな P 型半導体を作成することは、光電子デバイスの発展において非常に重要になってくる。このため次節では、InGaN MLQW 中に混入した O_N についてより深く掘り下げていこうと思う。

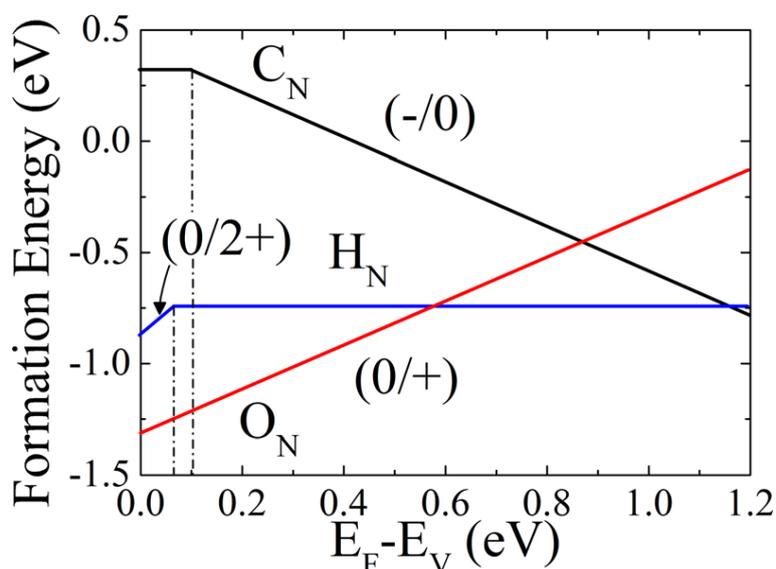


図 10.3 LDA 計算から導かれたバンドギャップから見積もられる不純物原子 C_N (黒線), H_N (青船), O_N (赤線) が不純物として混入する際の生成エネルギー。点線はバンドギャップの遷移準位の位置をわかりやすいように示した補助線である。

10.6 不純物酸素の電子構造

defect-molecule モデルを用いて O_N の電子構造を調査することで、 O_N が最も低い E_{form} の値を示すことが分かった。次に本節ではこの不純物酸素について深く述べたい。まず、O 原子には 1 つの Ga 原子、3 つの In 原子が結合している (In_3GaO , 図 10.1)。また、N の原子がなくなったことにより N 空孔 (V_N) が生じ、その空孔は 3 つの電子を持っている。ここに酸素が取り込まれるということは、酸素の持つ電子 6 つを追加することになる。そのため、 In_3GaO は合計 9 つの電子を持っていることになる。また、the defect-molecule model による最適化後および最適化前も、 In_3GaO は C_{3V} 点対称性を持っていることがわかる。これは、 In_3GaO 中の 9 つ電子が 2 つの一重項 (A_1) と 1 つの二重項 (e) の軌道に収容されている必要があることを意味している。これらの軌道には最大 8 つの電子しか入ることが出来ないため、我々は残りの 1 つ電子は (おそらく一重項 a^*1) の反結合性軌道となることを推測している。

図 10.3 をみると、 O_N が InGaN MLQW 中に存在するとき、 O_N の遷移準位は Korn-Sham E_{gap} 中には

存在しないので、この遷移準位は価電子帯 E_V または伝導帯 (E_C) の内部どちらかで共振していることが考えられる。この群理論的な予測が正しいかどうかを確認するために、図 10.4(a) に In_3GaO 分子の電荷密度の等高線をプロットした。これらの結果から、電化が完全に O 原子上に局在し、Ga-O 間や In-O 間には電荷が存在しない、反結合性を持つことを提案する。加えて、最高占有分子軌道 (図 10.4(b)) を考慮すると、我々は、密度汎関数計算によって E_C の共振 (at $E_C+0.7$ eV) が見られるように、波動関数の符号が C_{3v} 群の元では不変であることを発見した。これは、 a_1 の軌道として分類できることを意味している。

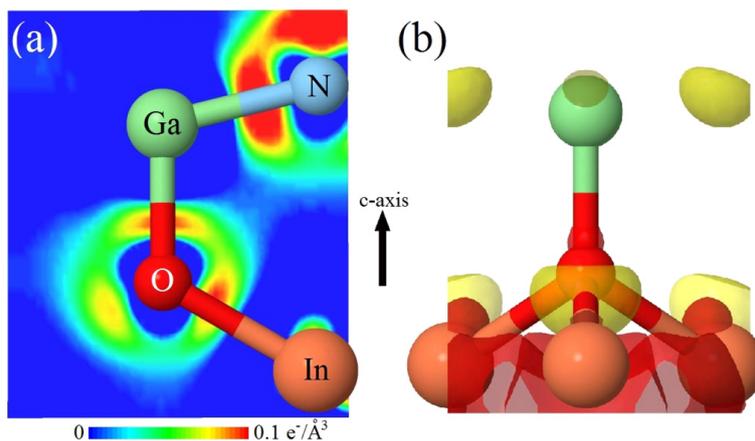


図 10.4 (a)defect-molecule モデルから得られた In_3GaO 分子の電荷密度、および (b) 同分子の波動関数を計算したときの等値面 ($0.095e/\text{\AA}^3$)。赤色 (黄色) の等値面は正 (負) の波動関数の値である。

10.7 考察

本章の研究結果として、 InGaN MLQW 中の O_N の存在は、重大な結果を持つことが分かった。この InGaN MLQW のシュミレーション結果と $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の準ランダム混合物の電子物性の直接的な比較は、 In 組成の高い時のみ可能である [96]。本研究のシュミレーション結果に沿うと、 O_N の存在は高濃度にドーブされた P 型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の成長時に有害であると考えられる。また、実際に太陽光発電用途の強くドーブされた P 型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ はドナー不純物が原因でその実用を困難にしていることが報告されている [97]。本研究の結果が示すように、 H_N と O_N はどちらもドナーであるが、 O_N はより低い E_{form} の値になるため、この問題の原因であることが考えられる。さらに、いくつかの報告では、酸素の存在が InGaN/GaN LED の発光効率を鈍らせていることが、報告されている [72, 73]。Mg がドーブされた GaN に酸素が取り込まれると、GaN は大きな電気抵抗をもつ。我々の結果によると、 InGaN MLQW 中でも同様のことが起きることが分かった (つまり $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 結晶中でも生じることが考えられる)。この状態の説明は、Poblenz[99] らが報告している。それによると、不純物酸素は、MBE で成長させた $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ に実際に含まれることがわかっている。600 °C で $x \cong 0.2$ 程度の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ を成長させた場合、GaN に比べ酸素含有量が 3 倍以上になることが分かった。また、750 °C で成長させた場合の酸素含有量は GaN に比べ 10 倍以上である。このため、本研究でより詳しく調べたように、不純物酸素の物性の理解が重要となり、その混入を防ぐことは、 InGaN デバイスのさらなる発展につながると考えられる。

10.8 まとめ

本章の研究では、InGaN MLQW 中における C、H、または O といた不純物原子の電子物性を密度関数と群論的研究を示した。結論として、本研究では、酸素が InN/GaN MLQW 中で最も低い E_{form} を形成する、最も InGaN MLQW に取り込まれやすい不純物であることが分かった。また $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ においても、In 含有量が多い場合に限り同様のことが言える。InGaN MLQW 中での O_N の E_{form} は GaN または InN のどちらかで比較的に低くなることが分かった。ゆえに、InGaN MLQW において、InGaN 光電子デバイスのより理想的な動作のためには不純物酸素の混入を防ぐことが重要であることが分かった。

本研究は不安定点滅現象や光メモリー効果といった現象とは関連がないかもしれないが、In 含有量の多い方が輝点の数が多いことや不安定点滅現象が生じやすいこと [69]、また本論文の第 5,6 章で紹介したように、蛍光の真空度依存性は長波長側の発光中心波長の InGaN SQW で顕著であることから、In 含有量が大きい場合に酸素不純物を取り込まれやすいことと何らかの関係があるのではないかということが考えられる。

また、前章までで InGaN SQW の発光変化現象の原因とした表面吸着物質も酸素であり、その効果の傾向としては酸素吸着が多いほうが発光強度が低くなるというものである。吸着物質と内部不純物という点では異なっているが、どちらも酸素が関わっているという点で本章の研究と前章までの研究は同様の点をもっている。また、後続の研究として、InGaN NLQW の表面における不純物原子の導入を行うシュミレーションを行うことで、吸着物質の影響を調査することができるため、今度それが行われることを期待したい。

第 11 章

結論

11.1 発光変化現象について

11.1.1 365nm の励起波長における試料表面の影響

本研究では、InGaN SQW における発光の時間依存性、真空度依存性、及び試料表面の影響を調査し、全体的な発光強度の変化、不安定点滅現象及び本研究内で発見された輝点数変化現象には、試料表面の状態が強く影響を与えていることを示した。

まず試料表面の状態の違いによって発光が大きく変化した 365nm の励起光での実験結果について触れる。第 4 章の実験結果において発光強度の時間依存性は試料表面の状態が強く影響を与えていることが示された。第 5 章では真空度の変化に伴う物理吸着物質の量の変化によって、全体の発光強度、不安定点滅現象、及び輝点数の数に大きな影響を与えることが分かった。特に、物理吸着物質が多いときには、全体の発光強度が低下し、不安定点滅の伴う輝点のある発光となり、逆に物理吸着物質が少ないときは、全体の発光強度が強く均一な発光となった。このことから、物理吸着物質が発光変化現象に寄与していることが示唆された。また第 6 章では第 5 章の実験に基づき、全体的な発光強度と真空度及び吸着物質の関係のモデルを作成し、実験結果とのフィッティングを行った。

これまで、表面状態が発光へ影響を与えていることを示したが第 8 章では、具体的にどのような物質が発光に強く影響を与えるのか調査した。その結果、酸素分子が試料の発光を大きく低下させる作用があることが分かった。

さらに、第 9 章では表面の構造と発光の不均一性に相関があるか確かめるために、測定試料の同一の領域での PL 像と SEM 像の比較を行った。その結果、表面構造と発光には相関性がほとんど無いことが分かった。このことから、測定試料の表面の影響が薄膜の内部まで伝達され、発光に影響を及ぼしていることが示唆された。

11.1.2 365nm の励起波長における発光の温度依存性

測定試料の発光が温度に依存することを確認した。具体的には温度変化に応じて全体の発光強度のみが変化し、輝点数などに変化は無かった。しかし、温度変化に伴い変化する試料のパラメータは複数存在するため詳細な原因の解明には至らなかった。

11.1.3 405nm の励起波長における発光

大気圧下で 365nm 及び 405nm の励起波長でそれぞれ PL 測定を行うと空間分布が全く異なることは先行研究 [69] により知られている。さらに本研究では、発光の時間依存性、真空度依存性、及び温度依存性の測定を励起光の波長を変えて行くと、それぞれの波長で全く異なる実験結果となることが判明した。この原因は GaN 層を含めて励起するかどうかにあることが考えられるが、具体的にどのようなメカニズムで発光が変わってくるのかは今後調査する必要がある。

11.1.4 内部不純物の影響のシュミレーション

また、InGaN デバイスにおける内部不純物の発光への影響を調査するために、シュミレーションで InGaN MLQW 中における内部不純物の影響を調査した。その結果、酸素が最も InGaN デバイスに取り込まれやすい不純物であり、発光効率を大きく低下させる作用があることが分かった。このため、InGaN デバイスのより理想的な発光のためには不純物酸素の混入を防ぐことが重要であることが分かった。

また、第 8 章の物理吸着物質の実験結果より、表面に酸素分子が吸着することで発光が変化することが分かっている。このため、今回シュミレーションによる研究の後続として、表面に酸素が吸着した場合の InGaN MLQW の電子物性のシュミレーションが考えられる。

参考文献

- [1] 第1作業部会 (2007年2月2日発表)
- [2] 特定非営利活動法人 LED 照明推進協議会: 「LED の特徴」 (2016年2月5日閲覧)
<http://www.led.or.jp/led/features.htm>
- [3] 高橋清: ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス p24 森北出版 (2006)
- [4] 赤崎勇: 3-4 族化合物半導体, 培風館 (1994)
- [5] T. Nishinaga, T. Nakano and S. Zhang, *Jpn. J. Appl. Phys* 27, **965** (1988)
- [6] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, N. Sawaki, and I. Akasaki *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L2112 (1989)
- [7] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1687 (1994)
- [8] S. Nagahama, T. Yamamoto, M. Sano, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Lett.*, **40**, L788 (2001)
- [9] T. mukai, M. Yamada, and S. Nakamura *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 3976 (1999)
- [10] S.Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, T. Kozaki, M. Sano, H. Matsumura, H. Uemoto, K. Chocho, and T. Mukai *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L647 (2000)
- [11] H. P. Maruska and J.J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett*, **15**, 325 (1969)
- [12] J. Karprinski, J. Jim, and S. Prowski, *J. Cryst. Growth*, **66**, 1 (1984)
- [13] M. A. Haase, J.Qiu, J. M. DePuydt, and H. Cheng, *Appl. Phys. Lett*, **59**, 1272 (1991)
- [14] H. Jeon, J. Ding, W. Patterson, A. V. Nurmikko, W. Xie, D. C. Grillo, M. Kobayashi, and R. L. Gunshor, *Appl. Phys. Lett*, **59**, 3619 (1991)
- [15] H. Amono, N. Sawaki, A. Sakai and Y. Toyoda *Appl. Phys. Lett*, **48**, 353 (1986)
- [16] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, No. 5A, 1258 (1992)
- [17] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1708 (1991)
- [18] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L1332 (1995)
- [19] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasawa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L74 (1996)
- [20] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasawa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L309 (1998)
- [21] S. Nakamura, S. Peartron, and G. Fasol: *The Blue Lasae Diode*, GaN Based Light Emitters and Lasers (Springer, Berlin, 1997)
- [22] Y. Narukawa, I. Niki, K. Izono, T. Yamada, Y. Murazaki, and T. Mukai *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L371 (2002)
- [23] Y. Narukawa, M. Sano, M. Ichikawa, S. Minato, T. Sakamoto, T. Yamada, and T. Mukai *Jpn. J.*

- Appl. Phys.*, **46**, L963 (2007)
- [24] 京都大学川上養一教授から提供を受けた
- [25] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, Sz. Fujita, Sg. Fujita and, S. Nakamura *Appl. Phys. Lett.*, **70**, L981 (1997)
- [26] T. Mukai, M. Yamada, and S. Nakamura *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 3976 (1991)
- [27] M. R. Krames, O. B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, L. Zhou, G. Harbers, and M. G. Craford *J. Display Technol.*, **3**, 160 (2007)
- [28] Y. C. Shen, G. O. Mueller, S. Watanabe, N. F. Gardner, A. Munkholm, and M. R. Krames *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 141101 (2007)
- [29] K. T. Delaney, P. Rinke, and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 191109 (2009)
- [30] J. Piprek *Phys. Stat. Sol.*, **A 207**, 2217 (2010)
- [31] 善積祐介, 吉田喬久, 京野孝史, 上野昌紀, 中村孝夫 *SEI テクニカルレビュー*, **179**, 48 (2011)
- [32] A. Kaneta, M. Funato. and Y. Kawakami *Phys. Rev.* , **B 78**, 125317 (2009)
- [33] A. Kaneta, R. Fujimoto, T. Hashimoto, K. Nishimura, M. Funato. and Y. Kawakami *Rev. Sci, Instrum.* , **83**, 083709 (2012)
- [34] A. Kaneta, T. Hashimoto, K. Nishimura, M. Funato. and Y. Kawakami *Appl. Phys. Exp.* , **3**, 102102 (2010)
- [35] R. Mcheletto, M. Abiko, A. Kaneta, Y. Kawakami, Y. Narukawa, and T. Mukai, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 061118 (2006).
- [36] C. Feldmeier, M. Abiko, U. T. Schwarz, Y. Kawakami and Ruggero Mcheletto *Optics Express*, **17**, 22855-22860 (2009).
- [37] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi. J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus, *Nature* **383**, 802 (1996)
- [38] J. Seufert, M. Obert, R. Weigand, T. Kummell, G. Bacher, A. Forchel, K. Leonardi, and D. Hommel, *Phys. Stat. Sol (b)***224**, 201 (2001)
- [39] B. P. Zhang, Y. Q. Li, T. Yasuda, W. X. Wang, Y. Segawa, K. Edamatsu, and T. Itoh, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1266 (1998)
- [40] D. Bertram, M. C. Hanna, and A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2666 (1999)
- [41] M. Kuno, D. P. Fromm, A. Gallagher, D. J. Nesbitt, O. I. Micic, and A. J. Nozik, *Nano Lett.* **1**, 577 (2001)
- [42] M. Sugisaki, H.-W. Ren, K. Nishi, and Y. Masumoto *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 958 (2002)
- [43] M. D. Mason, G. M. Credo, K. D. Weston, and S. K. Buratto, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5405 (1998)
- [44] S. A. Empedocles, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3873 (1996)
- [45] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3301 (2000)
- [46] 舛本泰章 日本物理学会誌 **54**, 431 (1999)
- [47] S. A. Empedocles, and M. G. Bawendi, *Science* **278**, 2114 (1997)
- [48] T. Aoki, Y. Nishikawa, and M. K. Gonokami, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1065 (2001)

- [49] T. D. Krauss, S. O'Brien, and L. E. Brus *J. Phys. Chem. B* **105**, 1725 (2011)
- [50] R. J. Cook, and H. J. Kimble, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1023 (1985)
- [51] A.I. L. Efros and M. Rosen, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1110 (1997)
- [52] M. Kuno, D. P. Fromn, S. T. Johnson, A. Gallagher, and D. J. Nesbitt *Phys. Rev. Lett.*B **67**, 125304 (2003)
- [53] R. Verberk, A. M. Oijen, and M. Orrit, *Phys. Rev.*B **66**, 233202 (2002)
- [54] R. Micheletto, M. Abiko, A. Kaneta, Y. Kawakami, Y. Narukawa, and T. Mukai, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 061118 (2006)
- [55] R. Micheletto, K.Oikawa and C. Feldmeier, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 172109 (2013)
- [56] V. A. Joshkin, J. C. Roberts, F. G. McIntosh and S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* **71** (2), 234 (1997)
- [57] I. K. Shmagin, J. F. Muth, J. H. Lee, R. M. Kolbas, C. M. Balkas, Z.Sitar, and R. F. Davis, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 455 (1997)
- [58] S. Dhar, and S. Ghosh, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4519 (2002)
- [59] S. A. Brown, R. J. Reeves, C. S. Haase, R. Cheung, C. Kirchner, and M. Kamp, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3285 (1999)
- [60] R. Cheung, R. J. Reeves, S. A. Brown, E. Drift, and M. Kamp, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 7110 (2000)
- [61] Y. C. Chang, A. L. Cai, M. A. L. Johnson, J. F. Muth, R. M. Kolbas, Z. J. Reitmeier, S. Einfeldt, and R. F. Davis, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2675 (2002)
- [62] U. Jahn, S. Dhar, O. Brandt, H. T. Grahn, K.H. Ploog, and I. M. Watson, *J. Appl. Phys.* **93**, 1048 (2003)
- [63] I. K. Shmagin, J. F. Muth, R. M. Kolbas R. D. Dupuis, P. A. Grudowski, C. J. Eiting, J. Park, B. S. Shelton, and D. J. H. Lambert, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1382 (1997)
- [64] D. A. Cohen, T. Margalith, A. C. Abare, M. P. Mack, L. A. Coldren, S. P. DenBaars, and D. R. Clarke, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3267 (1998)
- [65] J. Z. Li, J. Y. Lin H. X. Jiang, A. Salvador, A. Botchkarev, and H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1474 (1996)
- [66] A. L. Lin, E. Omelianovski, and R. H. Bube, *J. Appl. Phys.* **47**, 1852 (1976)
- [67] R. J. Nelson, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 351 (1977)
- [68] R. Legros, Y. Marfaning, and R. Triboulet, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 179 (1978)
- [69] 我孫子正義 京都大学修士論文 (2004)
- [70] P. G. Moses, M. S. Miao, Q. M. Yan, and C. G. van de Walle, *J. Chem. Phys.* **134**, 084703 (2011).
- [71] M. S. Miao, Q. M. Yan, and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 102103 (2013).
- [72] C. H. Kuo, S. J. Chang, Y. K. Su, and J. F. Chen, *IEEE Electron Device Lett.* **23**, 240 (2002).
- [73] N. Okada, K. Tadatomo, K. Yamane, H. Mangyo, Y. Koabayashi, H. Ono, K. Ikenaga, Y. Yano, and K. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **53**, 081001 (2014).
- [74] S. Valdueza-Felip, L. Rigutti, F. B. Naranjo, B. Lacroix, S. Fernandez, P. Ruterana, F. H. Julien, M. Gonzalez-Herraez, and E. Monroy, *Phys. Status Solidi A* **209**, 17 (2012).
- [75] A. Yoshikawa, S. B. Che, W. Yamaguchi, H. Saito, X. Q. Wang, Y. Ishitani, and E. S. Hwang, *Appl.*

- Phys. Lett.* **90**, 073101 (2007)
- [76] P. E. D. Soto Rodriguez, V. J. Gomez, P. Kumar, E. Calleja, and R. Notzel, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 131909 (2013).
- [77] J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 152108 (2010).
- [78] X. M. Duan and C. Stampfl, *Phys. Rev. B* **79**, 035207 (2009), and references therein.
- [79] A. Janotti, APS March Meeting, 16-20 March 2009
- [80] A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 032104 (2008).
- [81] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, *J. Appl. Phys.* **95**, 3851 (2004).
- [82] T. Mattila and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **54**, 16676 (1996).
- [83] J. M. Soler, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [84] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [85] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [86] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [87] A. F. Wright, C. H. Seager, S. M. Myers, D. D. Koleske, and A. A. Allerman, *J. Appl. Phys.* **94**, 2311 (2003).
- [88] M. Magnuson, M. Mattesini, C. Hoglund, J. Birch, and L. Hultman, *Phys. Rev. B* **81**, 085125 (2010).
- [89] S. B. Zhang and J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2339 (1991).
- [90] K. Laaksonen, M. G. Ganchenkova, and R. M. Nieminen, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 015803 (2009).
- [91] C. Van de Walle and J. Neugebauer, *J. Cryst. Growth* **248**, 8 (2003).
- [92] E. Kurimoto, M. Hangyo, H. Harima, M. Yoshimoto, T. Yamaguchi, T. Araki, Y. Nanishi, and K. Kisoda, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 212 (2004).
- [93] K. H. Lee, P. C. Chang, S. J. Chang, and S. L. Wu, *J. Appl. Phys.* **110**, 083113 (2011).
- [94] C. Liu, Z. Liu, T. Huang, J. Ma, and K. M. Lau, *J. Cryst. Growth* **414**, 243 (2015).
- [95] A. F. Wright *J. Appl. Phys.* **98**, 103531 (2005).
- [96] G. Staszczak, I. Gorczyca, T. Suski, X. Q. Wang, N. E. Christensen, A. Svane, E. Dimakis, and T. d. Moustakas, *J. Appl. Phys.* **113**, 123101 (2013).
- [97] M. J. Kappers, T. Zhu, S. L. Sahonta, C. J. Humphreys, and R. A. Oliver, *Phys. Status Solidi C* **12**, 403 (2015).
- [98] C. Boney, I. Hernandez, R. Pillai, D. Starikov, and A. Bensaoula, in 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) (2010), p. 2522.
- [99] C. Poblenz, T. Mates, M. Craven, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2767 (2002).

研究実績

学術論文

- 1) G. Alfieri, T. Tsutsumi, R. Micheletto, "Electronic properties of substitutional impurities in InGaN monolayer quantum well", *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 192102 (2015)
- 2) T. Tsutsumi, R. Micheletto, Y. Kawakami, G. Alfieri
"The relation between optical instabilities and absorbed material in photoluminescence with [0001] InGaN single quantum well", *Appl. Phys. Lett.* (提出済・査読中 2016/1/29 現在)

研究発表

- 1) **Optics and Measurement International Conference 2014 (Toptec, SPIE)**
9 October 2014, Liberec (Oral session)
Title: Study of (0001) InGaN SQW optical memory effect correlated to the increase intense emission local domains by time-resolved photoluminescence and thermal and pressure dependence
- 2) 横浜国立大学-横浜市立大学 第10回ナノテク交流シンポジウム
横浜国立大学ナノリサーチクラブ, 2015年3月
発表題目: [0001]面 InGaN のフォトルミネセンスにおける発光変化及びその原因の究明

謝辞

この研究を修士論文として纏め上げることができたのは、研究テーマをくださり熱心に指導をいただいたミケレット・ルジェロ教授、ミケレット先生の下で同様のテーマで研究をしていた我孫子正義先輩、及川虎太郎先輩、フェルトマイアー・クリスチャン先輩、試料の表面の状態と発光の関係をみるところを提案していただいた副指導教員の重田諭吉副学長、第一原理シミュレーションの専門である京都大学のジョバンニ・アルフィエリ先生、インフォーマルミーティングにて良い提案をいただいた京都大学川上研究室の方々、SEMの扱い方を教えていただいた戸坂亜希先生などこの研究を進めるにあたってお世話になったすべての方々のおかげです。本当に感謝しています。ありがとうございました。

また、ミケレット教授に代わって M2 の 9 月から指導教員をしていただいた山田重樹教授はゼミでアドバイスをしていただいたり私の事務的な面倒を見ていただき、大変感謝しております。山田研究室の方々も仲良くしていただいてとても楽しかったです。本当にありがとうございました。