

GaN および AlN の
励起子変形ポテンシャルの同定と
(Al,Ga)N 系歪量子構造の物性予測

石井良太

2013 年

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	本研究の背景	3
1.2.1	発光ダイオードの現状と課題	3
1.2.2	レーザダイオードの現状と課題	5
1.2.3	UV threshold の原因	6
1.3	本研究の目的と意義	9
1.4	本学位論文の構成	11
第 2 章	ウルツ鉱構造における励起子有効ハミルトニアン的一般化	13
2.1	はじめに	13
2.2	ウルツ鉱構造における素励起に対する群論の導入	14
2.2.1	結晶構造と群論	14
2.2.2	C_{6v} 結晶点群における指標表と直積表	15
2.2.3	ウルツ鉱構造における電子と正孔の既約表現	17
2.2.4	ウルツ鉱構造における励起子の既約表現	18
2.2.5	選択則	19
2.2.6	電子正孔対の再結合における選択則	19
2.2.7	励起子の再結合における選択則	20
2.3	窒化物半導体の伝導帯と価電子帯構造	20
2.3.1	GaN の伝導帯と価電子帯構造	21
2.3.2	AlN の伝導帯と価電子帯構造	21
2.4	窒化物半導体における励起子微細構造	23
2.4.1	GaN における励起子微細構造	24
2.4.2	AlN における励起子微細構造	25
2.5	不変量の理論	26
2.5.1	はじめに	26

2.5.2	ウルツ鉱構造における電子有効ハミルトニアン of 構築	26
2.5.3	ウルツ鉱構造における励起子有効ハミルトニアン of 構築	29
2.5.4	擬立方晶近似	31
2.5.5	ウルツ鉱構造における励起子有効ハミルトニアン of 一般化	33
2.6	まとめ	34
第 3 章	GaN における全ての励起子変形ポテンシャルの同定	35
3.1	はじめに	35
3.2	GaN の励起子変形ポテンシャルの同定に関するこれまでの実験的研究	36
3.2.1	X 線回折と光学測定による評価	36
3.2.2	有効ハミルトニアンによる解析	37
3.2.3	これまでに用いられてきた同定方法の問題点	39
3.3	一軸性応力下における GaN バルク基板の偏光反射測定	40
3.3.1	特長と歴史	40
3.3.2	測定系	41
3.3.3	試料	42
3.3.4	$P \parallel c$ における a 面 GaN バルク基板の偏光反射測定	42
3.3.5	$P \perp c$ における a 面 GaN バルク基板の偏光反射測定	43
3.3.6	$P \parallel [\bar{1}\bar{1}23]$ における $(11\bar{2}2)$ 面 GaN バルク基板の偏光反射測定	44
3.3.7	各実験を行う意義	44
3.3.8	GaN のバルクパラメータの同定	48
3.3.9	GaN における励起子変形ポテンシャルの同定	51
3.3.10	同定した励起子変形ポテンシャルの値の吟味	55
3.3.11	GaN における擬立方晶近似の破綻	56
3.4	まとめ	57
第 4 章	AlN における全ての励起子変形ポテンシャルの同定	59
4.1	はじめに	59
4.2	AlN の励起子変形ポテンシャルの同定に関するこれまでの実験的研究	60
4.3	一軸性応力下における AlN バルク基板の偏光反射測定	61
4.3.1	はじめに	61
4.3.2	測定系	62
4.3.3	試料	63
4.3.4	$E \parallel c$ における m 面 AlN バルク基板の偏光反射測定	64
4.3.5	$P \parallel c$ における m 面 AlN バルク基板の偏光反射測定	65
4.3.6	$P \perp c$ における r 面 AlN バルク基板の偏光反射測定	68

4.3.7	$P \parallel [1\bar{1}01]$ における r 面 AlN バルク基板の偏光反射測定	70
4.3.8	A 励起子遷移の応力依存性の解析	70
4.3.9	B,C 励起子遷移の応力依存性の解析	72
4.4	ウルツ鉍構造における擬立方晶近似	78
4.5	まとめ	80
第 5 章	AlN における電子正孔交換相互作用の解明	83
5.1	はじめに	83
5.2	電子正孔対による再結合描像と励起子による再結合描像	84
5.3	電子正孔交換相互作用と励起子微細構造	85
5.4	c 面ホモエピタキシャル AlN 薄膜のフォトルミネッセンス評価	86
5.4.1	はじめに	86
5.4.2	測定系	87
5.4.3	試料	88
5.4.4	フォトルミネッセンス測定	88
5.5	電子正孔交換相互作用の大きさに関する考察	92
5.5.1	はじめに	92
5.5.2	電子正孔交換相互作用の大きさに関する考察	95
5.6	まとめ	97
第 6 章	(Al,Ga)N 系歪み量子構造の物性予測	99
6.1	はじめに	99
6.2	(Al,Ga)N 系歪みヘテロ構造の物性予測	100
6.2.1	GaN/AlGaN 歪みダブルヘテロ構造の物性予測	100
6.2.2	(Al,Ga)N 系歪みダブルヘテロ構造の物性予測	102
6.3	価電子帯パラメータの検証	105
6.3.1	はじめに	105
6.3.2	価電子帯パラメータを吟味する方法の提案	106
6.3.3	r 面 GaN/AlN 歪み量子井戸構造の偏光フォトルミネッセンス測定	107
6.4	(Al,Ga)N 系歪み量子井戸構造の物性予測	108
6.4.1	面内偏光度と面外偏光度	108
6.4.2	面外有効質量と面内状態密度有効質量	110
6.5	まとめ	111
第 7 章	紫外高効率発光に向けた新規 (Al,Ga)N 系歪み量子構造の提案	115
7.1	はじめに	115

7.2	紫外高効率発光に向けた新規 (Al,Ga)N 系歪み量子構造の提案	117
7.2.1	種々の面方位における計算結果のまとめ	117
7.2.2	高効率 LED 構造の提案	122
7.2.3	面内状態密度と透明キャリア密度の計算	124
7.2.4	低しきい値 LD 構造の提案	127
7.3	まとめ	129
第 8 章	結論	131
8.1	はじめに	131
8.1.1	各章のまとめ	131
8.1.2	本研究の総括	133
8.1.3	今後の展望	133
	参考文献	137
	謝辞	147
	研究業績	151

第1章

序論

1.1 はじめに

18世紀から19世紀にかけて起こった産業革命によって、人類は蒸気機関を手に入れた。19世紀中頃には、発電機と電球の発明により、電気と光を創り出すことに成功した。人類の扱うエネルギースケールは徐々に拡大していき、20世紀前半には原子力の発見に至った。20世紀後半には、電子工学技術や情報通信技術などの革新によって、個人が地球のあらゆる地域と繋がりを持つことが可能となった。

産業革命以降の技術革新により、人類の文明活動は地球に直接影響を及ぼすレベルとなっている。しかしながら、比較的現代までエネルギー資源の残存量や地球環境について配慮されることはなかった。その結果、化石燃料の枯渇とともに、地球温暖化による環境破壊および生態系破壊が顕在化しつつある。そして、これらの問題は人類の存亡にも影響を与える可能性が指摘されている。明らかに、これまでの近視眼的価値観の修正は不可欠である。エネルギーの供給と消費を無数の観点から検討することで、持続可能な循環型社会をいかに構築していくかが今後の人類の至上課題である。

このエネルギー問題に関連して、人類の社会生活に欠かすことのできないものの1つに光が挙げられる。光は、赤外線・可視光線・紫外線の3つに大きく分類することができる。赤外線は現代の情報化社会を支える光ファイバ通信などに応用されており、可視光線は照明やディスプレイなどに応用されている。紫外線も殺菌や光微細加工などに応用されており、それぞれの応用を挙げると枚挙に暇がない。

ここで、2011年における我が国の消費電力量(～7700 PJ)の約33%が照明によって費やされていることを言及したい [1]。世界的には、照明は消費電力量の約19%を占めている [2]。照明光源としては、白熱電球と蛍光灯が現在広く使用されている。これらの発光効率(Luminous efficacy)はそれぞれ20 lm/Wと100 lm/W程度である [3]。エネルギー保存則によって、発光効率の上限が683 lm/Wで与えられているので、白熱

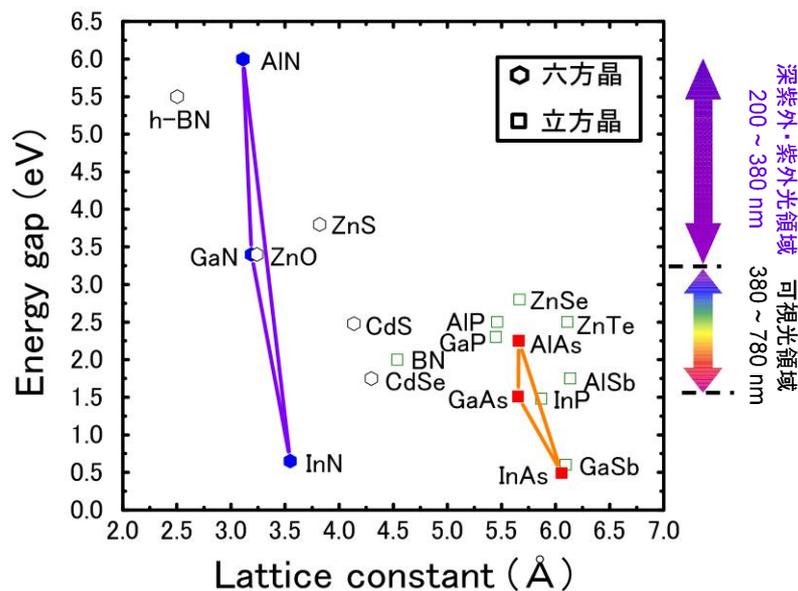


図 1.1 典型化合物半導体の格子定数と禁制帯幅の関係。

電球と蛍光灯の照明効率はいずれも約 3 % と約 15 % となる*1。つまり、投入したエネルギーの大部分は照明に寄与していない。もし我が国における全ての照明の照明効率を 1 % 向上させることができれば、1 年間に 25 PJ だけエネルギー消費量を低減することができる。これは、80 万 kW 級の原子力発電所 1 基が 1 年間に発電するエネルギー量に相当する*2。さらに、もし世界中の照明の照明効率を 1 % 向上させることができれば、1 年間に 230 PJ ものエネルギーの節約が可能である。省エネルギー社会を実現することにおいて、高効率な照明光源を開発することがいかに重要であるかが理解されよう。

このような情勢のもと、次世代照明光源として窒化物半導体を用いた白色発光ダイオード (LED) が開発され、徐々に市場に投入されている。窒化物半導体は、GaN, AlN, および InN で構成される半導体であり、常温常圧で安定相としてウルツ鉱構造を有する直接遷移型半導体である。その重要な特徴として、禁制帯幅が深紫外領域から近赤外領域までの非常に広い範囲に及んでいることが挙げられる。図 1.1 に、典型化合物半導体の格子定数と禁制帯幅の関係を示している。本研究では、この窒化物半導体を研究対象とし、窒化物半導体における電子物性の正確な理解と、それに基づいたさらなる応用の実現を目指す。以下では、窒化物半導体発光デバイスの現状と課題、そして本研究の目的について述べる。

*1 100 % の照明効率は波長 555 nm の単色光のみによって実現可能である。

*2 1 年間に発電するエネルギーの総量は $800000 \text{ [kW]} \times 60 \times 60 \times 24 \times 365 \approx 25 \text{ PJ}$ である。

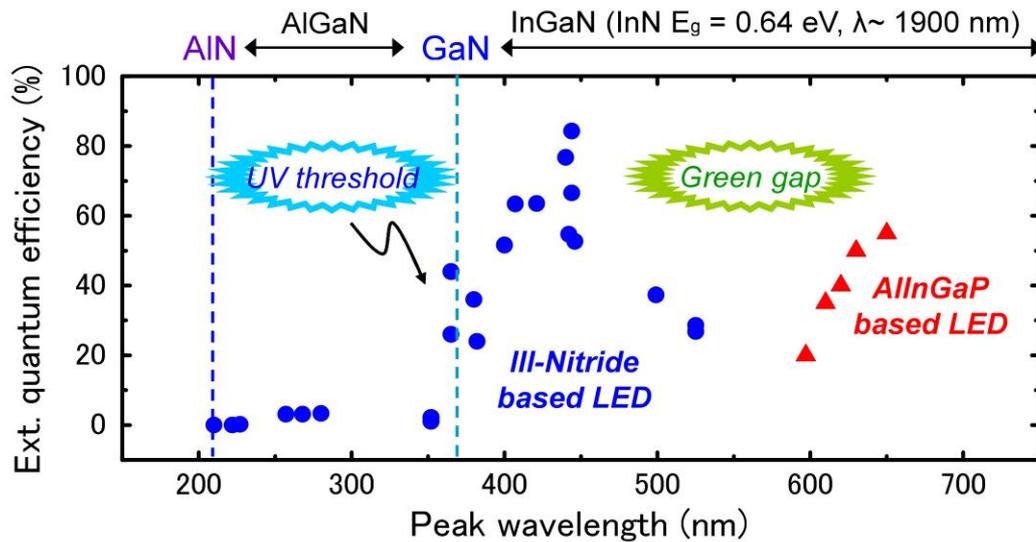


図 1.2 窒化物半導体および AlInGaP を用いた LED の外部量子効率の波長依存性.

1.2 本研究の背景

1.2.1 発光ダイオードの現状と課題

ここでは、窒化物半導体を用いた LED 開発の現在までの歴史、そして現在課題となっていることについて述べる。

1969 年に、RCA 研究所の Maruska らによって、GaN の基礎吸収端が紫外領域にあることが明らかにされた [4]。窒素空孔などの結晶欠陥が大量に存在していたため、GaN の伝導性制御が困難な時代がしばらく続いたが、1986 年に、名古屋大学の Akasaki らによって、AlN 緩衝層の挿入による GaN 薄膜の結晶品質の飛躍的向上が見出された [5]。1989 年には、同グループによって、電子線照射による Mg アクセプタの活性化により、*p* 型伝導を持つ GaN が作製され、*pn* 接合を用いた LED が初めて実現された [6]。1993 年には、日亜化学の Nakamura らによって、InGaIn/GaN ダブルヘテロ構造による高出力青色 LED が実現された [7]。そして、その後の多くの研究者による精力的な研究によって、窒化物半導体の結晶成長技術は大きく発展することとなった。2010 年には、日亜化学の Narukawa らによって、蛍光灯の発光効率の数倍にあたる 247 lm/W の発光効率を有する白色 LED が実験室レベルで実現されている [8]。白色 LED は他にも、蛍光灯と違って水銀等の有害元素を含まないこと、小型かつ長寿命といった特長も有している。今後、白熱電球および蛍光灯から白色 LED への照明革命は必至であると言えよう。

ここで、窒化物半導体を用いた白色 LED の発光原理について考える。従来良く使用されている白色 LED は、青色 LED と黄色の蛍光体で構成されているタイプである。し

たがって、LED としては青色 LED の性能が重要である。図 1.2 に、窒化物半導体および AlInGaP を用いた LED の外部量子効率の波長依存性を示す。図 1.2 より、窒化物半導体を用いた青色 LED は極めて高い外部量子効率を誇っていることが分かる。一方、紫外領域と緑色より長波長領域では、窒化物半導体を用いた LED の外部量子効率は低いことが分かる^{*3}。本研究では、前者の問題を UV threshold、後者の問題を Green gap と呼ぶことにする^{*4}。光を利用することを考えるとき、用途に応じて最適な波長が存在する。したがって、全ての波長領域において、100 % の外部量子効率を有する LED を実現することが究極の目標であることは言うまでもない。ここでは、照明応用の観点から、UV threshold と Green gap を解決することの意義について述べる。

照明光源を特徴付ける特に重要な指数として、発光効率と演色性が挙げられる [9]。高い発光効率かつ高演色性を有する光源が理想的な照明光源である^{*5}。このような演色性に優れた照明光源の発光効率の理論限界は 420 lm/W 程度と報告されている [10]。さて、先述したタイプの白色 LED(青色 LED と黄色蛍光体) の発光効率の理論限界は 260-300 lm/W である [8]。作製が容易という大きな長所を有している一方、発光効率の理論限界が 150 lm/W ほど低下していることが分かる。さらに、演色性が低いことがこのタイプの LED の短所である。そこで、赤・緑・青色 LED を組み合わせた白色 LED や、近紫外線 LED($\lambda \sim 400$ nm) に赤・緑・青色の蛍光体を組み合わせた白色 LED などが提案されている [11]。これらのタイプの白色 LED の発光効率の理論限界はそれぞれ 360 lm/W [9] および 240 lm/W [12] 程度であり、ともに演色性が極めて高いことが示唆されている。前者は、発光効率の理論限界が高いという長所を有しているが、複数の電源回路が必要という短所を有している。後者は、発光効率の理論限界は低いものの、発光波長や色温度が非常に安定という長所を有している。さらには、深紫外線 LED($\lambda \sim 250$ nm) を用いた白色 LED の実現も考えられている [12]。大きなストークスロスのため発光効率の理論限界は低いといった短所があるが^{*6}、現行の蛍光体材料を利用できるといった長所がある。

現在、「どの白色 LED が最も良いか？」という問いに対する解は出ていない。むしろ、時間・場所・場面によって照明に要求される条件は異なることから、1つの解を定めることはできないと考えられる。したがって、種々のタイプの白色 LED を実現し、LED 照明光源としてのテイラーメイド性を確保することが重要である。これらのことから、紫外・緑色・赤色領域で高効率な LED を開発すること、すなわち UV threshold および Green gap を解決することは、照明応用においても極めて重要であると言える。

^{*3} AlInGaP の外部量子効率が短波長側で低下する理由は、間接遷移形半導体に変化してしまうためである。

^{*4} Green gap という呼称は学会で一般に用いられる用語である。

^{*5} 100 % の発光効率と高演色性を両立させることは一般に困難である。何故なら、100 % の発光効率 (683 lm/W) を有する照明は 555 nm の単色光スペクトルでなければならず、他波長域における色再現性は全て犠牲になってしまうためである。

^{*6} 量子分裂蛍光体を用いれば、ストークスロスの問題を回避できる可能性があることを言及しておく [13]。

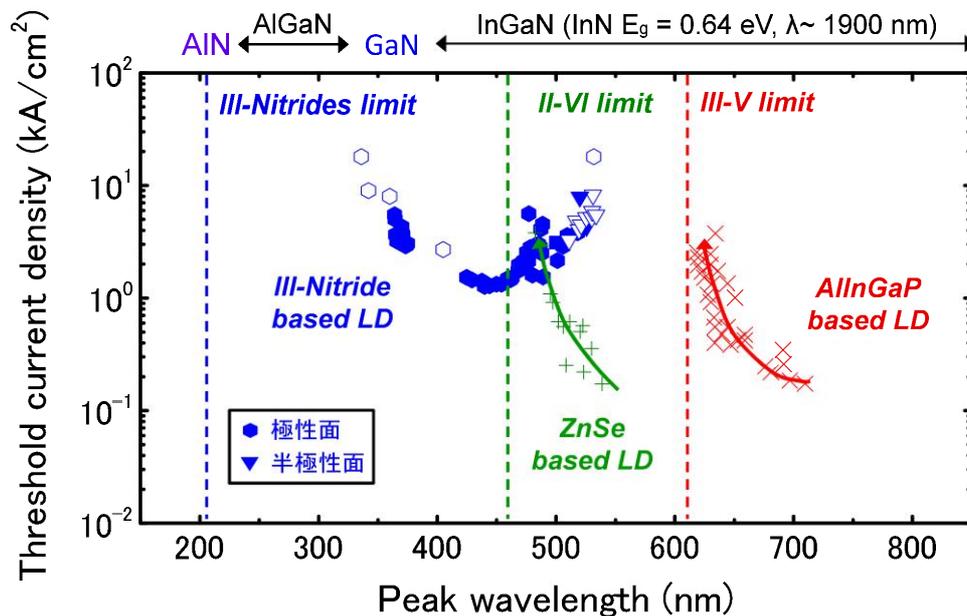


図 1.3 半導体 LD のしきい値電流密度の波長依存性 (中抜きはパルス駆動を示す).

1.2.2 レーザダイオードの現状と課題

応用上重要なもう 1 つの発光デバイスとして、レーザダイオード (LD) が挙げられる。GaIn 系青色 LD が高密度光記録への道を切り拓いたことは記憶に新しい。小型かつ安価といった LD の特長を生かして、色再現性に優れたプロジェクタの実現や基礎研究用固体レーザの置換が期待されている。ここでは、窒化物半導体 LD の開発の経緯と現状について説明する。

窒化物半導体を用いた LD は、1996 年に日亜化学の Nakamura らによって初めて実現された [14]。このときの発振波長は 417 nm で、室温パルス発振する青紫色 LD であった。同年、名古屋大学の Akasaki らによって、376 nm で室温パルス発振する紫色 LD が作製された [15]。LED の場合と同様で、これらの研究を皮切りに、非常に多くの研究機関で窒化物半導体 LD の開発が行われるようになった。その結果、窒化物半導体 LD の性能は飛躍的に向上し現在に至っている。図 1.3 に、半導体 LD のしきい値電流密度の波長依存性を示す。近紫外から緑色領域における広い波長範囲で、窒化物半導体 LD が実現されていることが分かる。図 1.3 において、2 つのことに注目したい。

まず、窒化物半導体 LD のしきい値電流密度は 450 nm 付近で極小となり、そこから短波長および長波長になるにつれて、しきい値電流密度が増大していることである。すなわち、窒化物半導体 LD も UV threshold および Green gap という問題を抱えていると言いうことができる。窒化物半導体 LD の最短発振波長は 336 nm であり、2009 年に

浜松ホトニクス の Yoshida らによって達成されている [16]. 一方, 最長発振波長は 537 nm であり, 2012 年に住友電工とソニーの共同研究によって実現されている [17]. 未踏波長における LD 実現は窒化物半導体 LD 研究のフロンティアであり, 現在盛んに研究が行われている.

もう 1 つは, 他材料系 LD と比較したとき, 窒化物半導体 LD のしきい値電流密度は 1-2 桁程度高いことである. 一般に, 禁制帯幅が大きくなると有効質量は大きくなる. したがって, 発振波長が短波長になればなるほどしきい値電流密度は高くなる. しかしながら, 窒化物半導体 LD のしきい値電流密度が高い原因は完全に解明されていないのが現状である.

1.2.3 UV threshold の原因

前節までにおいて, 窒化物半導体 LED および LD は UV threshold と Green gap という問題を抱えていることを述べた. ここで, 図 1.1 に示すように, 紫外・深紫外領域に対応する禁制帯幅を持つ半導体材料は極めて少ないことに言及したい. 窒化物半導体は紫外・深紫外発光デバイスを実現できるほぼ唯一の材料候補であると言える^{*7}. そこで, 本研究では窒化物半導体における UV threshold を打破することに焦点を合わせることにする. 以下では, UV threshold の原因として考えられていることと, 解決方法として提案されていることについて述べる.

まず最初に, AlN および高 Al 組成 AlGa_N による高効率正孔供給層の実現が難しいことが挙げられる. *p* 型伝導を有する高品質な AlN および高 Al 組成 AlGa_N は, 限られた研究機関でしか現在作製できていない. また, もし *p* 型伝導層を作製することができたとしても, AlN における Mg アクセプタの活性化エネルギーが 630 meV であることから [20], 室温における自由正孔密度は極めて小さいといった問題点を抱えている. 現行の紫外 LED には正孔供給層として Mg ドープされた GaN などが用いられているが, この層は紫外光を吸収してしまうといった難点を抱えている [21]. この問題の解決方法として, 炭素を新規アクセプタ材料として用いることなどが提案されている [22].

次に, 紫外発光デバイスの作製に適した基板が存在しないことが挙げられる. GaN 基板は紫外光を吸収するため, 最適な基板とは言い難い. サファイア基板は, 紫外光に対して透明かつ安価であることから, 基板の候補となりうる. しかしながら, サファイア基板上に作製された AlN または AlGa_N 薄膜には, 最も結晶性の良いものでも 10^8 cm^{-2} 程度の貫通転位が存在しており, 高効率な紫外発光デバイスの実現を困難にしている [21, 23]. ここで, 非常に高品質な AlN 単結晶の育成が近年実現されてきていることに注目したい [24, 25]. 現状では, AlN 基板は非常に高価であるため商用に利用

^{*7} ダイヤモンド [18] や窒化ホウ素 [19] を用いた深紫外発光デバイスの開発も行われている.

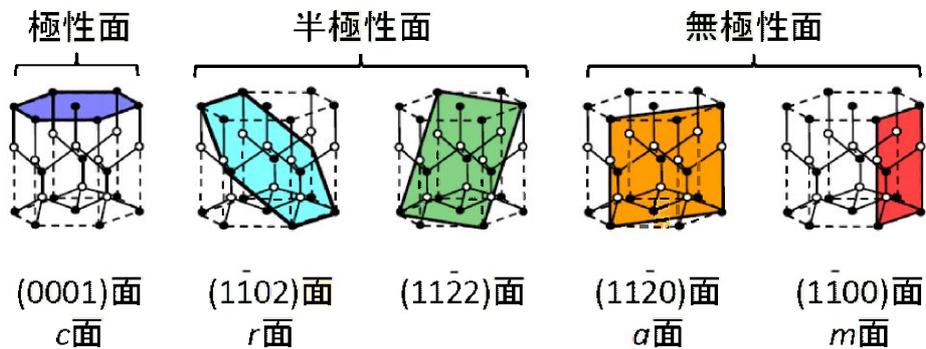


図 1.4 ウルツ鉱構造における代表的な面方位.

するのは難しいが，窒化物半導体による紫外発光デバイス用基板としては最適であると考えられる．非常に高品質なホモエピタキシャル AlN 薄膜の作製や [26,27]，AlN 基板上に作製された高効率紫外発光素子に関する報告がされており [28,29]，今後の研究開発の進展が期待される．

3 つめの原因としては分極の存在が挙げられる．ウルツ鉱構造における主な分極は 2 種類存在し，それぞれ自発分極と圧電 (ピエゾ) 分極と呼ばれている．前者は，ウルツ鉱構造が反転対称性を欠いていることに起因し， c 軸方向に誘起される分極である．後者は，圧力 (応力) によって誘起される分極である．Hooke の法則によって応力は歪みと結びついているため，歪みによって誘起される分極と言い換えても良い．さて，図 1.1 における窒化物半導体の格子定数に着目したい．窒化物半導体は格子不整合系であり，AlN と GaN の格子不整合度は約 3 %，GaN と InN の格子不整合度は約 11 % である*⁸．一般に，格子定数の異なる材料をエピタキシャル成長させると，その格子不整合度に応じた歪みが試料に内包される*⁹．すなわち，窒化物半導体におけるヘテロエピタキシーは，試料に大きな歪みを内包させる．ここで，図 1.4 にウルツ鉱構造における代表的な面方位を示す．成長面として従来広く用いられている面は極性面である．極性面上へのヘテロエピタキシーによって生じた歪みは， c 軸方向のピエゾ分極を誘起する．このピエゾ分極と自発分極は，発光デバイスに以下に述べる影響を与える．図 1.5 は，極性面上に作製された窒化物半導体量子井戸構造の典型的なバンド図を示したものである．図 1.5 には，電子と正孔の波動関数も示している．自発分極とピエゾ分極に起因した内部電界が井戸層に発生していることが分かる．この内部電界の典型的なオーダは数 MV/cm である [30]．このとき，図 1.5 に示すように，電子と正孔の波動関数は内部電界によって空間的に分離される．電子正孔対の輻射再結合確率はそれぞれの波動関数の

*⁸ 格子整合系と呼ばれる GaAs と AlAs の格子不整合度は約 0.1 % である．窒化物半導体系の格子不整合度は極めて大きいことが分かる．

*⁹ 臨界膜厚に達すると，転位によって歪みが緩和される．

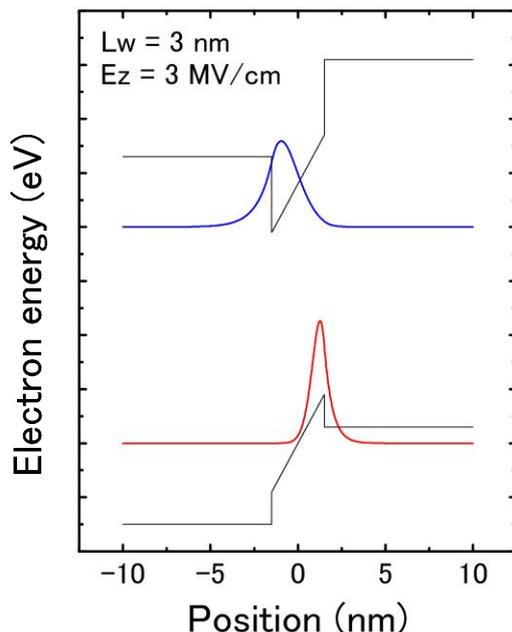


図 1.5 極性面上に作製された窒化物半導体量子井戸構造の典型的なバンド図.

重なり積分の二乗に比例することから、内部電界の存在は発光効率を低下させる物理となる^{*10}。そこで、この分極効果を回避する方法として、無極性面および半極性面上への結晶成長が提案されている [31–33]。図 1.6 に、成長方向の内部電界の面方位依存性を示す。ここでは、例として AlGaIn/AlIn 量子井戸構造の場合の計算結果を提示している。図 1.6 より、半極性面および無極性面上への結晶成長によって内部電界を低減できることが分かる。

最後の要因としては、窒化物半導体の物性定数が未だ良く分かっていないことが挙げられる。多くの研究成果が積み上げられてきた結果、窒化物半導体に関するレビュー論文 [34,35] や本 [36–38] が数多く出版されている。特に、2003 年に出版された参考文献 [35] に提示されている物性定数は多くの文献で引用されており、窒化物半導体研究のベースとなっている。しかしながら、参考文献 [35] において推奨されている値は、結晶品質の悪い時代に強引に同定されたもの、あるいは報告値の平均であったりと、その信頼性は極めて疑わしい。実際、窒化物半導体の電子状態計算またはデバイスシミュレーションによって、実験結果を正確に説明および予測することは現状ほぼ不可能であると言って良い。近年、非常に高品質な GaN 基板や AlN 基板の作製が可能となってきており、既知物性定数の再同定や未知物性定数の同定が出来るようになりつつある。しかしながら、デバイス作製が先行しているために、窒化物半導体の基礎物性になかなか焦点を当てられていないのが現状である。

*10 発光効率が低下することと、発光波長が長波長化する現象を、量子閉じ込めシュタルク効果 (QCSE) と呼ぶ。

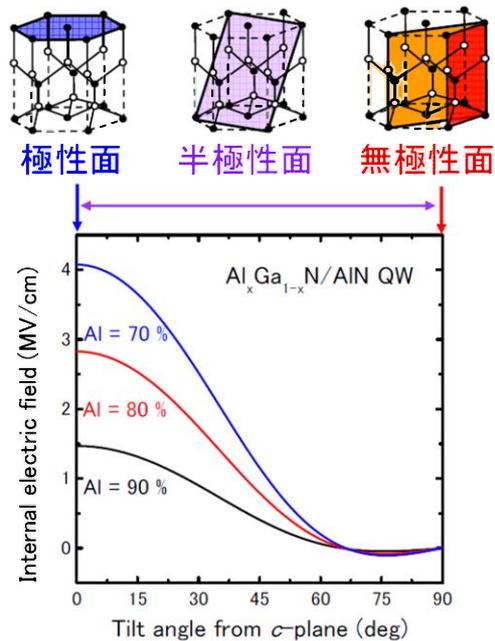


図 1.6 AlGaInN/AIN における成長方向への内部電界の面方位依存性.

1.3 本研究の目的と意義

前節において、UV threshold の要因として考えられることについて述べた。その中でも、最後に述べた物性定数が良く分かっていないことに関しては、近年作製が可能となってきた高品質バルク基板を評価することで、解決できると考えられる。そこで、本研究の最初の目的を、高品質バルク基板の評価による GaN と AlN の物性定数の精密同定とする^{*11}。そして、同定した物性定数を用いて信頼性の高い物性予測を可能とし、UV threshold を打破するための知見を獲得することをもう 1 つの目的とする。本研究の達成による波及効果として、(Al,Ga)N 系歪み量子構造の正確な物性予測や、それに基づく光・電子デバイスの高精度デバイスシミュレーションの実現など、窒化物半導体に関連するあらゆる研究の発展が期待される。これらのことから、本研究を行うことは極めて意義が高いと言える。

本研究では、窒化物半導体において、影響が特に顕著と考えられる歪み誘起効果に着目する。図 1.7 に、半導体 LD のしきい値電流密度低減の歴史を示す。1980 年代に、歪みを適切に制御することで、InGaAs/AlGaAs 系 LD のしきい値電流密度が大幅に低減されている^{*12}。窒化物半導体においても、ヘテロエピタキシーによって生じる歪

*11 禁制帯幅の観点から、UV threshold の解決には、GaN と AlN の物性の詳細な理解が重要である。

*12 このときの格子不整合度は約 2 % である。

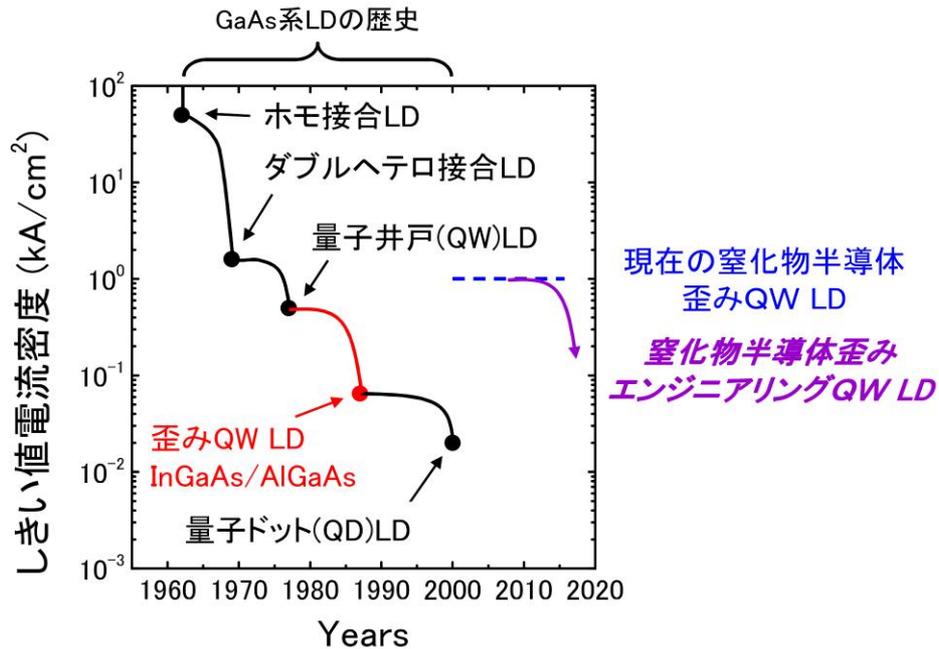


図 1.7 半導体 LD のしきい値電流密度低減の歴史.

みを利用することで、しきい値電流密度を低減できる可能性がある。しかしながら、InGaAs/AlGaAs 系 LD において、しきい値電流密度を低減させることができたのは、その材料物性が良く分かっていたからである。歪んだからといって、必ずしもしきい値電流密度が低減することはない^{*13}。すなわち、しきい値電流密度を低減するためには適切な歪みを導入することが重要であり、窒化物半導体の電子状態 (励起子状態) における歪み誘起効果を定量的に理解することが不可欠である。本研究では、窒化物半導体の励起子状態における歪み誘起効果の完全解明を目的とする。

^{*13} 例えば、極性面上への結晶成長によって生じる歪みは、基本的にしきい値電流密度を低減しない。

1.4 本学位論文の構成

本学位論文は全 8 章構成となっている。各章の題を以下に示す。

第 1 章：序論

第 2 章：ウルツ鉱構造における励起子有効ハミルトニアン的一般化

第 3 章：GaN における全ての励起子変形ポテンシャルの同定

第 4 章：AlN における全ての励起子変形ポテンシャルの同定

第 5 章：AlN における電子正孔交換相互作用の解明

第 6 章：(Al,Ga)N 系歪み量子構造の物性予測

第 7 章：紫外高効率発光に向けた新規 (Al,Ga)N 系歪み量子構造の提案

第 8 章：結論

以下に各章の概要を述べる。

第 2 章 ウルツ鉱構造における励起子有効ハミルトニアン的一般化

ここでは、第 3 章以降の実験結果の解析に必要な理論を述べる。まず、群論を導入することで、ウルツ鉱構造における一重群と二重群の指標表と直積表を定義する。そして、伝導帯底がカチオンの s 軌道様、価電子帯頂上がアニオンの p 軌道様で構成されていることを利用して、電子、正孔、および励起子の既約表現を与える。次いで、不変量の理論を用いて、ウルツ鉱構造における励起子有効ハミルトニアンを構築する。ここでは、スピン軌道相互作用、結晶場分裂相互作用、電子正孔交換相互作用、および歪み相互作用を考慮する。次いで、この励起子有効ハミルトニアンに新たにユニタリ変換を施すことで、任意結晶面における励起子固有状態を解析できる有効ハミルトニアンを構築する。

第 3 章 GaN における全ての励起子変形ポテンシャルの同定

第 3 章では、極低温下一軸性応力印加装置を独自に構築し、無極性面および半極性面 GaN バルク基板に対して、一軸性応力下における偏光反射測定を行う。本手法は、全ての励起子変形ポテンシャルを同定できることに加えて、従来手法における問題点を回避できるといった長所を有している。実験結果を解析することで、GaN における全ての励起子変形ポテンシャルを同定し、同時に擬立方晶近似の破綻を導く。

第 4 章 AlN における全ての励起子変形ポテンシャルの同定

第 4 章では、無極性面および半極性面 AlN バルク基板に対して、一軸性応力下におけ

る偏光反射測定を行う。ここでは深紫外分光を行うために、測定系を大幅に改造している。実験結果を解析することで、AINにおける全ての励起子変形ポテンシャルを同定する。そして、ウルツ鉱構造における擬立方晶近似の破綻について、系統的な議論を試みる。

第5章 AINにおける電子正孔交換相互作用の解明

第4章において、AINにおける非常に大きな電子正孔交換相互作用の存在が示唆された。第5章では、このことを裏付けるために、*c*面ホモエピタキシャルAIN薄膜のフォトルミネッセンスの温度依存性と偏光依存性を評価する。そして、これらの実験結果を説明するためには、電子正孔交換相互作用を考慮する必要があることを示す。また、本研究において同定したAINにおける電子正孔交換相互作用の大きさを他材料系と比較し、両者には非常に綺麗な相関が存在していることを示す。

第6章 (Al,Ga)N系歪み量子構造の物性予測

第6章では、これまでに同定した物性定数を用いて、(Al,Ga)N系歪み量子構造の物性予測を行う。そして、従来良く使用されている物性定数と本論文で新たに提示している物性定数を用いた計算結果は大きく異なることを示す。特に、*r*面GaN/AIN歪み量子井戸構造の光学異方性が両者で大きく異なることを理論的に予見し、この構造の光学異方性を実験的に評価することで、本論文における主張を強固にする。

第7章 紫外高効率発光に向けた新規(Al,Ga)N系歪み量子構造の提案

第7章では、第6章までで計算した種々の物理量に加えて、面内遷移行列要素、面内状態密度、透明キャリア密度の計算を行う。そして、これらの知見をもとに、紫外および深紫外領域における高効率LED構造と低しきい値LD構造を具体的に提案する。

第2章

ウルツ鉱構造における励起子有効ハミルトニアン的一般化

2.1 はじめに

窒化物半導体の価電子軌道に着目すると*¹, 伝導帯底はカチオンによる s 軌道, 価電子帯頂上はアニオンによる p 軌道を中心に構成されていることが, 第一原理計算によって明らかにされている [39]. したがって, 伝導帯底および価電子帯頂上の基底関数をそれぞれ s 軌道様および p 軌道様として取り扱うことができる.

この仮定により, 伝導帯底と価電子帯頂上における電子と正孔に既約表現を与えることができる*². 既約表現は群論における最も重要な概念の1つである. 既約表現が分かれば, 物質と光の相互作用の有無を記述する選択則を得ることができる. 本章では, まずウルツ鉱構造の結晶点群に群論を導入することで, 指標表と直積表を定義する. そして, ウルツ鉱構造における各種素励起 (電子・正孔・励起子) に既約表現を与える. 次に, これらの既約表現を用いて, 電子正孔対の再結合における選択則と, 励起子の再結合における選択則を導く. これらを用いて, GaN および AlN の基礎吸収端における電子状態 (励起子状態) がどのように理解できるかを説明し, 解明されていることと解明されていないことを整理する.

既約表現さえ分かれば, 各種素励起の固有状態の分裂状況や混成具合の有無といった, 系に関する定性的な知見を得ることができる. しかしながら, 既約表現に関する知識だけではこれらの量を定量的に評価することはできない*³. そこで, 群論の応用論である不変量の理論 (Theory of Invariants) を次に述べる. 不変量の理論とは, Γ 点におけるハミルトニアンが有しているある性質を利用して, 各種素励起のハミルトニアンを

*¹ 価電子軌道という呼称は, 伝導帯と価電子帯両方の意味で使用する.

*² 本研究では, 伝導帯底と価電子帯頂上における電子状態に着目する.

*³ 群論の利点でもあり欠点でもある.

構築する理論のことである*⁴。まず導入として、ウルツ鉱構造における伝導帯電子の有効ハミルトニアンを導き、その後、励起子有効ハミルトニアンの構築を行う。ここでは、スピン軌道相互作用、結晶場分裂相互作用、電子正孔交換相互作用、および歪み相互作用の4つの相互作用を考慮する。特に、ウルツ鉱構造における励起子変形ポテンシャルの数は6つあることと、電子正孔交換相互作用について詳しく述べる。

不変量の理論はウルツ鉱構造以外の結晶構造にも適用可能である。したがって、閃亜鉛鉱構造における励起子有効ハミルトニアンも構築することができる。閃亜鉛鉱構造とウルツ鉱構造の結晶対称性は類似していることから、両者の励起子有効ハミルトニアンにある類似性を見出すことができる。この類似性から導かれる近似式を擬立方晶近似 (Quasicubic approximation) と呼ぶ。この擬立方晶近似を用いると、ウルツ鉱構造における励起子変形ポテンシャルの数を6つから3つに簡約化できる*⁵。擬立方晶近似を仮定することによって実験結果の解釈が容易となるので、従来のほぼ全ての実験的研究において、擬立方晶近似は仮定されてきた。ここでは、励起子変形ポテンシャルに関する擬立方晶近似を導出し、その物理的意味を探る。

最後に、不変量の理論によって構築されたウルツ鉱構造における励起子有効ハミルトニアンを一般化する。従来の励起子有効ハミルトニアンでは、*well-defined* な結晶軸方向に定義された励起子固有状態しか解析できず、半極性面上における励起子固有状態を解析することはできなかった。そこで本研究では、ユニタリ変換を作用させた新たなハミルトニアンを提案し、任意面方位における励起子固有状態の解析が可能な励起子有効ハミルトニアンを構築する。

2.2 ウルツ鉱構造における素励起に対する群論の導入

2.2.1 結晶構造と群論

本節では群論の導入を簡単に行う。群論に関する詳細は他書を参考にされたい [40, 41]。

一般に、結晶構造は格子と基本構造によって定義される。格子は格子点を並進対称操作によって無限に再現することにより形成される。一方、基本構造は1つの格子点に付随した構造として定義される。

対称操作とは格子点を不変にする操作のことであり、点対称操作と並進対称操作に分けられる。点対称操作からなる群を点群と呼び、32個の結晶点群が存在する。並進対称操作も考慮した群を空間群と呼び、230個の空間群が存在する。ここで、「結晶のどのような物性であっても、その対称性は少なくともその結晶の持つ点群の対称性を持たなく

*⁴ このようにして構築されたハミルトニアンを有効ハミルトニアンと言う。

*⁵ 擬立方晶近似は他の物性定数についても成立する。

てはならない」ことがノイマンの原理 (Neumann's principle) として知られている。したがって、本研究対象となる電子物性 (励起子物性) はもちろん、あらゆる物性物理の議論において、対象とする結晶点群を把握することが極めて重要となる。

さて、群とは次に示す 4 つの性質を持つ要素の集合として定義される。すなわち、

- クロージャー：任意の要素の積について閉じている
- 単位要素の存在：恒等操作が存在する
- 結合則：積計算を行う順序は任意である
- 逆要素の存在：元に戻す対称操作が存在する

である。要素の数をオーダといい、要素はクラスに分類される*⁶。結晶における対称操作の集合は群を形成することが知られている。したがって、個々の対称操作は群の要素となる。対称操作は行列で表わすことが可能であり、これを行列による表現という。対称操作と行列の関係は一对一の関係ではなく、ある対称操作を表わす表現は一般に無数に存在する*⁷。しかし、任意の表現は基本的な表現の集まりから構成できることが知られており、この基幹となる表現を既約表現 (Irreducible representation) という。一方、既約でない表現を可約表現という。群論を最大限に利用するためには、対象とする事象の既約表現を知ることが最も重要である。

2.2.2 C_{6v} 結晶点群における指標表と直積表

ウルツ鉱構造の結晶系は六方晶系である。六方晶系には 7 つの結晶点群 ($C_6, C_{3h}, C_{6h}, D_6, C_{6v}, D_{3h}, D_{6h}$) が存在し、ウルツ鉱構造は C_{6v} に分類される*⁸。 C_{6v} 結晶点群は 12 個の要素を有しており、順に、恒等操作 (E)、 ± 60 度回転 ($2C_6$)、 ± 120 度回転 ($2C_3$)、180 度回転 (C_2)、頂点と結晶主軸 (c 軸) を含む 3 個の鏡映 ($3\sigma_v$)、頂点間の midpoint と結晶主軸を含む 3 個の鏡映 ($3\sigma_d$) である。これら 12 個の要素は 6 個のクラスに分類される。クラスの数と既約表現の数は等しいので、 C_{6v} 結晶点群における既約表現の数は 6 個となる。

次いで、既約表現をクラスに対して特徴化する必要がある。あるクラスに属する要素同士で表現が異なるために、ある要素の表現行列による特徴化を一般に行うことはできない。一方、あるクラスに属する要素の表現行列の対角和は必ず等しいことが知られている。したがって、既約表現はこの対角和で特徴化することができる。この対角和のことを指標と呼ぶ。クラスと既約表現の数は同数であるため、列をクラス、行を既約表現として指標表 (Character table) が定義できる。導出は他書に委ねることにして、 C_{6v} 結

*⁶ クラスへの分類の仕方に関しては、例えば参考文献 [40] を参照されたい。

*⁷ 例えば、ある対称操作に対応する行列の次元は無制限に増やすことが可能である。

*⁸ ウルツ鉱構造の空間群は C_{6v}^4 である。

表 2.1 C_{6v} 結晶点群における一重群の指標表と対応する基底関数.

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	First order	Second order
A_1 or Γ_1	1	1	1	1	1	1	s, z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2 or Γ_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_2 or Γ_3	1	-1	1	-1	-1	1		$x^3 - 3xy^2$
B_1 or Γ_4	1	-1	1	-1	1	-1		$y^3 - 3yx^2$
E_1 or Γ_5	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, zx)
E_2 or Γ_6	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, zx)$

晶点群における指標表は表 2.1 のように与えられる*⁹. 表 2.1 には基底関数も同時に示している*¹⁰. 基底関数がある既約表現に属しているとき, 基底関数はその既約表現にしたがって変換される.

表 2.2 C_{6v} 結晶点群における一重群の直積表.

C_{6v}	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6
Γ_1	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6
Γ_2	Γ_2	Γ_1	Γ_4	Γ_3	Γ_5	Γ_6
Γ_3	Γ_3	Γ_4	Γ_1	Γ_2	Γ_6	Γ_5
Γ_4	Γ_4	Γ_3	Γ_2	Γ_1	Γ_6	Γ_5
Γ_5	Γ_5	Γ_5	Γ_6	Γ_6	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_6$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
Γ_6	Γ_6	Γ_6	Γ_5	Γ_5	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_6$

指標表が与えられたので, 大直交定理と指標表を元に, 直積表 (Direct product table) を作成する. 直積とは表現同士のテンソル積で定義される量のことである. 表 2.2 に C_{6v} 結晶点群における直積表を示す.

励起子や励起子分子のようにスピンの整数の粒子を考える場合は, これまでに述べた実空間における結晶点群 (一重群と呼ぶ) の指標表や直積表を用いて議論すれば良い. 一方, 電子や正孔のようにスピンの半整数の粒子を考える場合は, スピンも考慮した結晶点群 (二重群と呼ぶ) の指標表や直積表を用いる必要がある. これに関しても導出は他書に委ねることにして, C_{6v} 結晶点群における二重群の指標表と直積表は, それぞれ

*⁹ 本論文における指標表および直積表は全て参考文献 [42] の表記を用いている. 参考文献 [42] は絶版であるが, 参考文献 [43] に同じ表が再現されているのでそちらを参考にされたい. 参考文献 [43] にあるように, 論文によって既約表現の記号の定義が異なることに注意する必要がある.

*¹⁰ z 方向はウルツ鉱構造における c 軸に対応する.

表 2.3 および表 2.4 のように与えられる*11.

表 2.3 C_{6v} 結晶点群における二重群の指標表と対応する基底関数.

C_{6v}	E	\bar{E}	C_2, \bar{C}_2	$2C_3$	$2\bar{C}_3$	$2C_6$	$2\bar{C}_6$	$3\sigma_v, 3\bar{\sigma}_v$	$3\sigma_d, 3\bar{\sigma}_d$	Basis function
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Γ_2	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	
Γ_3	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	
Γ_4	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	
Γ_5	2	2	-2	-1	-1	1	1	0	0	
Γ_6	2	2	2	-1	-1	-1	-1	0	0	
Γ_7	2	-2	0	1	-1	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	0	$ \alpha\rangle, \beta\rangle$
Γ_8	2	-2	0	1	-1	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	0	
Γ_9	2	-2	0	-2	2	0	0	0	0	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$

2.2.3 ウルツ鉱構造における電子と正孔の既約表現

前節において、ウルツ鉱構造，すなわち C_{6v} 結晶点群における指標表と直積表を作成した．本節では，これらを用いて，ウルツ鉱構造における電子と正孔の既約表現を与えることを目的とする．

まず，電子について考える．スピンを考慮しない場合，表 2.1 より， s 軌道で構成されている伝導帯電子の既約表現は Γ_1 となる．ここで，スピン関数に対する回転角 θ の

表 2.4 C_{6v} 結晶点群における二重群の直積表.

C_{6v}	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8	Γ_9
Γ_1	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8	Γ_9
Γ_2	Γ_2	Γ_1	Γ_4	Γ_3	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8	Γ_9
Γ_3	Γ_3	Γ_4	Γ_1	Γ_2	Γ_6	Γ_5	Γ_8	Γ_7	Γ_9
Γ_4	Γ_4	Γ_3	Γ_2	Γ_1	Γ_6	Γ_5	Γ_8	Γ_7	Γ_9
Γ_5	Γ_5	Γ_5	Γ_6	Γ_6	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_6$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_7 + \Gamma_9$	$\Gamma_8 + \Gamma_9$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$
Γ_6	Γ_6	Γ_6	Γ_5	Γ_5	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_6$	$\Gamma_8 + \Gamma_9$	$\Gamma_7 + \Gamma_9$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$
Γ_7	Γ_7	Γ_7	Γ_8	Γ_8	$\Gamma_7 + \Gamma_9$	$\Gamma_8 + \Gamma_9$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_5$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_6$	$\Gamma_5 + \Gamma_6$
Γ_8	Γ_8	Γ_8	Γ_7	Γ_7	$\Gamma_8 + \Gamma_9$	$\Gamma_7 + \Gamma_9$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_6$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_5$	$\Gamma_5 + \Gamma_6$
Γ_9	Γ_9	Γ_9	Γ_9	Γ_9	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_5 + \Gamma_6$	$\Gamma_5 + \Gamma_6$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$

*11 参考文献 [44] における C_{6v} の二重群の直積表に誤植があるので注意が必要である．

回転演算子 (変換行列) の指標 $\chi^{(1/2)}(R)$ は,

$$\chi^{(1/2)}(R) = 2 \cos \frac{\theta}{2}, \quad (2.1)$$

で表される [41]. 表 2.3 より, この表現行列は Γ_7 の既約表現に属していることが分かる. したがって, 表 2.4 より, スピンを考慮した場合の伝導帯電子の既約表現は $\Gamma_1 \otimes \Gamma_7 = \Gamma_7$ となる.

次いで, 正孔について考える. スピンを考慮しない場合, 表 2.1 より, p 軌道で構成されている価電子帯正孔の既約表現は $\Gamma_1 \oplus \Gamma_5$ の直和となる. ウルツ鉱構造の一軸異方性を反映した結晶場の影響で, p 軌道の 3 重縮退が解けることに由来する. 表 2.4 より, スピンを考慮した場合の価電子帯正孔の既約表現は, $\Gamma_1 \otimes \Gamma_7 = \Gamma_7$ の既約表現と^{*12}, $\Gamma_5 \otimes \Gamma_7 = \Gamma_7 \oplus \Gamma_9$ の既約表現となる^{*13}. なお, 元々 Γ_1 と Γ_5 の既約表現から Γ_7 の既約表現に属する 2 つの状態が現れるが, 一般にこれらの状態は異なるものであり, 偶然の縮退を除いてエネルギー的に一致することはないことを言及しておく.

2.2.4 ウルツ鉱構造における励起子の既約表現

励起子はスピンが整数の準粒子であり, 一重群における既約表現によって特徴付けることができる. 有効質量近似を仮定すると, Γ 点における励起子の波動関数は, 包絡線関数と電子と正孔の波動関数の積で表すことができる [45]. これは, 群論の表記を用いると,

$$\Gamma^{exciton} = \Gamma^{envelope} \otimes \Gamma^{electron} \otimes \Gamma^{hole}, \quad (2.2)$$

となる. ただし, $\Gamma^{envelope}, \Gamma^{electron}, \Gamma^{hole}$ はそれぞれ包絡線関数, 伝導帯電子, 価電子帯正孔の既約表現である. 光の波数は一般に極めて小さく, 光と相互作用する励起子は Γ 点近傍の励起子に限られるとして良い^{*14}. このとき, 電気双極子遷移可能な励起子包絡線関数は s 軌道に限られる [45]. 本論文では, 包絡線関数が $1s$ 軌道の励起子を議論の対象とする. このときの包絡線関数の既約表現は Γ_1 である. これより, $1s$ 励起子の既約表現は,

$$\begin{aligned} \Gamma^{exciton} &= \Gamma_1^{envelope} \otimes \Gamma_7^{electron} \otimes (2\Gamma_7^{hole} \oplus \Gamma_9^{hole}) \\ &= 2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_2 \oplus 3\Gamma_5 \oplus \Gamma_6, \end{aligned} \quad (2.3)$$

となり, 全てで 12 個の $1s$ 励起子状態が存在する.

^{*12} CH(Crystal-field split-off Hole) バンドと呼ばれる.

^{*13} それぞれ, LH(Light Hole) バンドと HH(Heavy Hole) バンドと呼ばれる.

^{*14} 多体過程 (光子, 励起子) の場合はその限りではない.

2.2.5 選択則

これまでの節において、群論を用いた物質系の特徴付けを行った。一方、光学遷移は光と物質の相互作用であるため、光の特徴付けも必要がある。前節で触れたように、光と物質の相互作用において、光の波長が原子変位に比べて非常に大きいことから、電気双極子近似が広く用いられる。この近似の下で、光における電界は変位に比例する量として取り扱うことができる。すなわち、表 2.1 より、電界が z 方向に振動している光の既約表現は Γ_1 、電界が x, y 方向に振動している光の既約表現は Γ_5 に属する。

以上によって、物質と光に関して、群論による特徴付けを行うことができた。一般に、光学遷移選択則は以下のように与えることができる。

$$\Gamma_{final} \otimes \Gamma_{photon} \otimes \Gamma_{initial} = \begin{cases} \Gamma_1 \text{を含む} & \rightarrow \text{許容遷移} \\ \Gamma_1 \text{を含まない} & \rightarrow \text{禁制遷移} \end{cases}$$

あるいは、

$$\Gamma_{photon} \otimes \Gamma_{initial} = \begin{cases} \Gamma_{final} \text{を含む} & \rightarrow \text{許容遷移} \\ \Gamma_{final} \text{を含まない} & \rightarrow \text{禁制遷移} \end{cases}$$

としても等価である。ここで、 $\Gamma_{initial}$ と Γ_{final} はそれぞれ始状態および終状態の既約表現であり、 Γ_{photon} は光の既約表現である。電気双極子遷移の場合は、光の電界ベクトルの向きに応じて、 Γ_{photon} に Γ_1 または Γ_5 が入る^{*15}。本論文において、特に指定せず選択則と呼称するときは、1 光子における電気双極子過程に関する規則のことを指す。

2.2.6 電子正孔対の再結合における選択則

ここでは、電子正孔対の再結合における選択則について述べる。例として、伝導帯と HH バンドの間の選択則を考える。電子の既約表現は Γ_7 、正孔の既約表現は Γ_9 であるので、表 2.4 より、その直積は $\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$ となる。そして、 z 方向に電界が振動する光と既約表現の直積をとると、その直積量は $\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$ となる。すなわち、 Γ_1 を含まないことから禁制遷移である。一方、 x, y 方向に電界が振動する光と既約表現の直積をとると、その直積量は $\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_6$ となる。すなわち、 Γ_1 を含むことから許容遷移である。

LH バンドと CH バンドについても同様に考えることで、電子正孔対の再結合における選択則を導くことができる。これらの結果を纏めると以下となる^{*16}。

*15 磁気双極子遷移、電気四重極子遷移などの異なる遷移過程の場合は、 Γ_{photon} に異なる既約表現が入る。

*16 以下では、 $\Gamma^{electron}$ は Γ^{CB} と記し、 Γ^{hole} はそれぞれ $\Gamma^{HH}, \Gamma^{LH}, \Gamma^{CH}$ と記す。

$$\Gamma_7^{\text{CB}} \leftrightarrow \Gamma_9^{\text{HH}} = \begin{cases} E \perp c & \text{許容遷移} \\ E \parallel c & \text{禁制遷移} \end{cases}$$

$$\Gamma_7^{\text{CB}} \leftrightarrow \Gamma_7^{\text{LH,CH}} = \begin{cases} E \perp c & \text{許容遷移} \\ E \parallel c & \text{許容遷移} \end{cases}$$

2.2.7 励起子の再結合における選択則

ここでは、励起子の再結合における選択則について述べる。電子正孔対の再結合と励起子の再結合は、ともに光学遷移を記述するための理論であるので、両者の描像はほぼ同じ帰結を与える^{*17}。しかしながら、後者の方が厳密な理論であるため、前者では記述できない微細構造が後者では現れる。

ここで、系の基底状態は常に Γ_1 で与えられることを証明なしに用いる。すると、励起子の再結合における選択則として以下が得られる。

$$\Gamma_5^{\text{exciton}} \leftrightarrow \Gamma_1^{\text{ground}} = \begin{cases} E \perp c & \text{許容遷移} \\ E \parallel c & \text{禁制遷移} \end{cases}$$

$$\Gamma_1^{\text{exciton}} \leftrightarrow \Gamma_1^{\text{ground}} = \begin{cases} E \perp c & \text{禁制遷移} \\ E \parallel c & \text{許容遷移} \end{cases}$$

$$\text{Otherwise} = \begin{cases} E \perp c & \text{禁制遷移} \\ E \parallel c & \text{禁制遷移} \end{cases}$$

これらより、ウルツ鉱構造において、 Γ_1 と Γ_5 に属する励起子が双極子許容であることが分かる。これらの励起子は、励起子一重項あるいはブライト励起子と呼ばれる。それ以外の励起子は双極子禁制である。これらの励起子は、励起子三重項あるいはダーク励起子と呼ばれる^{*18}。電子正孔対の再結合描像に比べて、選択則がより鮮明になっていると言える。

2.3 窒化物半導体の伝導帯と価電子帯構造

2.2.6 節において述べた電子正孔対による再結合描像を用いて、GaN と AlN の伝導帯および価電子帯構造がどのように理解されるかを述べ、解明されたことと未解明であることについて述べる。

*17 ただし、励起子特有の効果が系を支配している場合はその限りではない。

*18 表 2.1 より、ウルツ鉱構造において 3 重縮退した状態は許されない。三重項という用語には注意である。

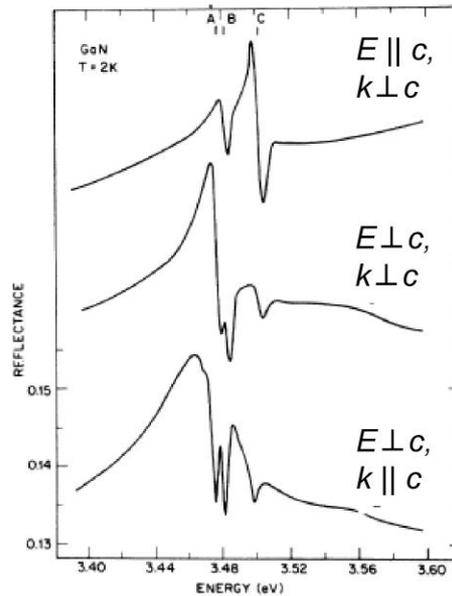


図 2.1 極低温における GaN の偏光反射スペクトル. 参考文献 [46] より引用.

2.3.1 GaN の伝導帯と価電子帯構造

まず, GaN について述べる. 図 2.1 に, 極低温における GaN の偏光反射スペクトルを載せる [46]. $E \perp c, k \parallel c$ のスペクトルを見ると, 3 つの共鳴構造が観測されている. 最も低エネルギー側の構造は, $E \parallel c, k \perp c$ のときに観測されないことから, $\Gamma_7^{CB} \leftrightarrow \Gamma_9^{HH}$ の遷移であることが分かる. この遷移は A バンド間遷移と呼ばれる*¹⁹. 続いて, 最も高エネルギー側の構造は $E \parallel c, k \perp c$ のときに支配的となっているので, $\Gamma_7^{CB} \leftrightarrow \Gamma_7^{CH}$ の遷移であり, C バンド間遷移と呼ばれる. 残りの中央の共鳴構造は, $\Gamma_7^{CB} \leftrightarrow \Gamma_7^{LH}$ の遷移となり, B バンド間遷移と呼ばれる*²⁰. これまでの GaN の伝導帯と価電子帯構造に関する多くの研究により [46–52], GaN のバンド構造は図 2.2 のように理解されている. エネルギーの絶対値に多少ばらつきはあるものの, 比較的良く理解されていると言える.

2.3.2 AlN の伝導帯と価電子帯構造

次いで, AlN について述べる. 図 2.3 に, 極低温における AlN の偏光反射スペクトルを載せる [53]. $E \parallel c$ のスペクトルを見ると, 低エネルギー側に大きな共鳴構造が観

*¹⁹ 図 2.1 における共鳴構造は, 実際は励起子遷移によるものである. したがって, 正確には A 励起子遷移と呼ぶべきである. 本節ではバンド間遷移描像を用いて議論しているため, 便宜上このような呼称を用いている.

*²⁰ A, B, C はエネルギー順序で定義される. 高エネルギー側の価電子帯から順に, A, B, C バンドと呼ぶこともある. GaN と AlN で対応が異なるので注意する.

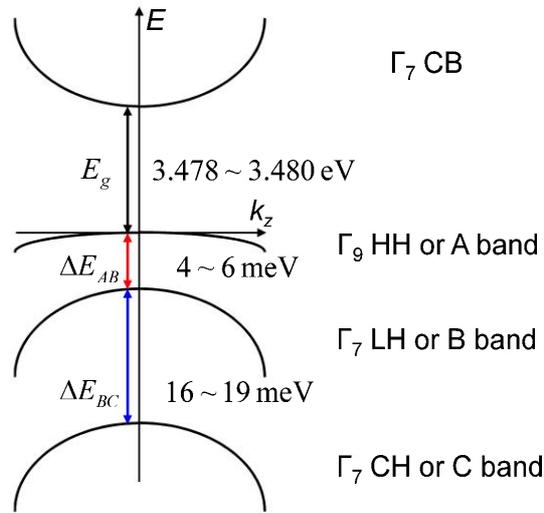


図 2.2 極低温における GaN の伝導帯および価電子帯構造 (E_g は励起子遷移の値を書いている).

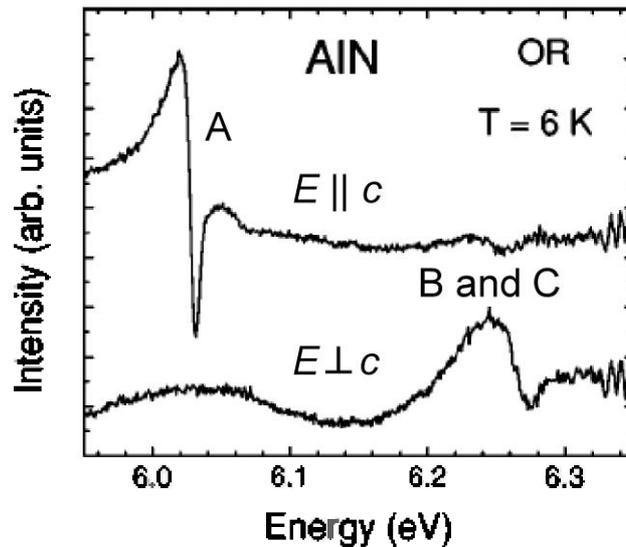


図 2.3 極低温における AlN の偏光反射スペクトル. 参考文献 [53] より引用.

測されている. これは, $\Gamma_7^{\text{CB}} \leftrightarrow \Gamma_7^{\text{CH}}$ の遷移であり, これが AlN における A バンド間遷移である. 残りは $\Gamma_7^{\text{CB}} \leftrightarrow \Gamma_9^{\text{HH}}$ と $\Gamma_7^{\text{CB}} \leftrightarrow \Gamma_7^{\text{LH}}$ の遷移であるが, AlN におけるこれらの遷移を明瞭に区別して観測した報告は存在しない. 図 2.3 に示すように, $E \perp c$ の反射スペクトルにおける 6.25 eV 付近の共鳴構造に, $\Gamma_7^{\text{CB}} \leftrightarrow \Gamma_9^{\text{HH}}$ と $\Gamma_7^{\text{CB}} \leftrightarrow \Gamma_7^{\text{LH}}$ の 2 つの遷移が重畳していると推測されている^{*21}. これらが, AlN におけるそれぞれ B バンド間遷移と C バンド間遷移に対応する. このように, B バンドと C バンドのエネルギー

^{*21} AlN における B バンドと C バンドのエネルギー差は主にスピン軌道相互作用によって生じている. 窒化物半導体におけるスピン軌道相互作用は一般に小さいことが, この推測の根拠である.

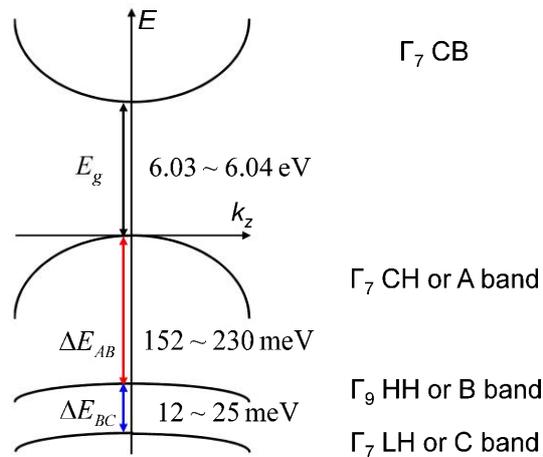


図 2.4 極低温における AlN の伝導帯および価電子帯構造 (E_g は励起子遷移の値を書いている).

差は実験によって直接観測することが困難であるため、反射スペクトルのカーブフィッティングによって強引に解析されているのが現状である。その結果、各研究機関によって報告値が大きくばらついており [53–57]、AlN の伝導帯および価電子帯構造に関する理解はあまり進んでいないのが現状である。その様子を図 2.4 に示す。

2.4 窒化物半導体における励起子微細構造

ここでは、励起子による再結合描像を用いて、GaN と AlN の励起子微細構造がどのように理解されるかを述べ、解明されていることと未解明であることを述べる。そのための準備として、電子正孔対による再結合描像と、励起子による再結合描像の違いを以下に述べる。

これまでに説明したように、電子正孔対による再結合描像では A, B, C バンド間遷移という 3 つの遷移が存在する。励起子による再結合描像では、これらをそれぞれ A, B, C 励起子遷移と呼ぶ。さて、2.2.4 節で示したように、ウルツ鉱構造における $1s$ 励起子の既約表現は $2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_2 \oplus 3\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$ となる。これは偶然の縮退を除いて、エネルギー状態が 8 つ存在していることを意味している*22。何故なら、異なる既約表現に属する状態は異なるエネルギー状態に属しているからである [41]。したがって、電子正孔対による再結合描像では 3 つのエネルギー状態が存在したが、励起子による再結合描像では 8 つのエネルギー状態が存在する。この励起子微細構造を生み出す相互作用が電子正孔交換相互作用 (electron-hole exchange interaction) である。電子正孔交換相互作用については、2.5 節で詳しく述べる。

以上のことを纏めると、励起子による再結合描像では、電子正孔交換相互作用によっ

*22 Γ_5 と Γ_6 の既約表現に属する状態は縮退しており、固有状態の数は 12 個であることに注意する。

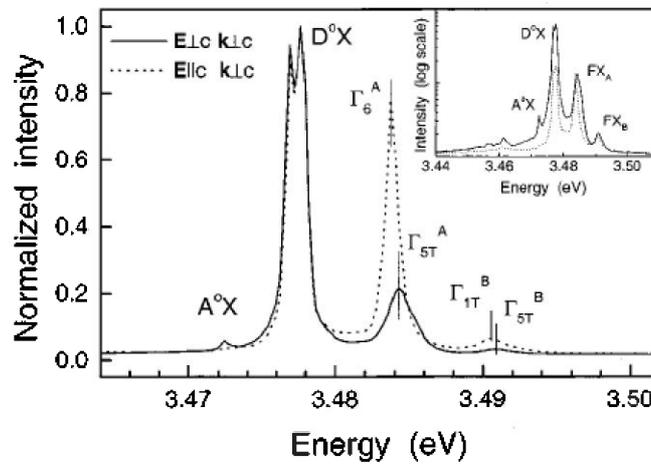


図 2.5 極低温における GaN の偏光 PL スペクトル. 参考文献 [52] より引用.

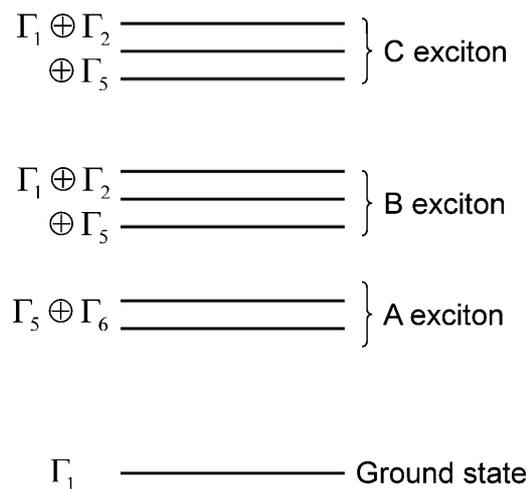


図 2.6 GaN における励起子微細構造 (統一見解は得られていない).

て励起子状態は 8 つのエネルギー状態に分裂している. この知見をもとに, 窒化物半導体における励起子微細構造を述べる.

2.4.1 GaN における励起子微細構造

まず, GaN について述べる. 図 2.5 に, GaN の偏光フォトルミネッセンス (PL) スペクトルを載せる [52]. 偏光方向によって, A 励起子発光および B 励起子発光のピークエネルギーは異なっていることが分かる*23. このエネルギー分裂は, 電子正孔対による再結合描像では説明できず, 励起子による再結合描像によってのみ理解される.

*23 2.2.7 節で述べたように, Γ_6 の励起子状態は双極子禁制状態である. 発光が観測されているのは, 選択則の緩和に起因するとされている [52].

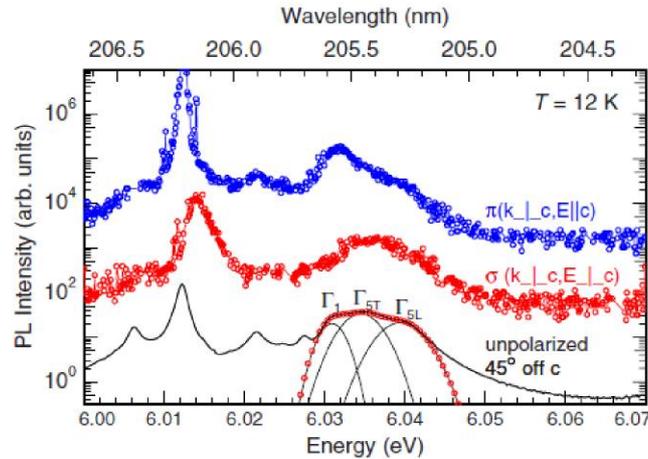


図 2.7 極低温における AlN の偏光 PL スペクトル. 参考文献 [62] より引用.

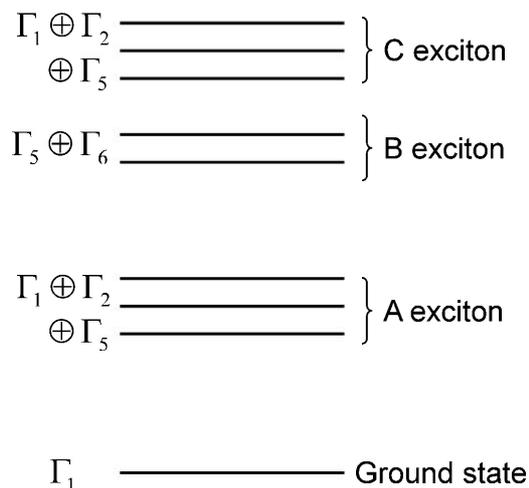


図 2.8 AlN における励起子微細構造 (統一見解は得られていない).

GaN の励起子微細構造に関する報告はいくつか存在するものの [52, 58–61], この微細構造の要因となる電子正孔交換相互作用の大きさに関して, 統一見解が得られているとは言い難い. その結果, 図 2.6 に示す GaN の励起子微細構造は完全に明らかにされていないのが現状である.

2.4.2 AlN における励起子微細構造

次いで, AlN について述べる. 図 2.7 に, 極低温における AlN の偏光 PL スペクトルを載せる [62]. GaN の場合と同様に, 偏光方向によって, A 励起子遷移のピークエネルギーは異なっていることが分かる. AlN の励起子微細構造に関する先行研究は, 電子正孔交換相互作用エネルギーが負という Feneberg らの報告しか存在しない [62]. 第 5 章

で詳しく述べるが、他の全ての材料系で電子正孔交換相互作用エネルギーが正であることや、本研究による実験結果を考慮すると、AINにおける電子正孔交換相互作用エネルギーが負というのは極めて奇妙である。したがって、AINの励起子微細構造に関して、より詳細な研究が必要であると言える。AINにおける伝導帯および価電子帯構造から、その励起子微細構造は図2.8のようになっていることが推測される。

2.5 不変量の理論

2.5.1 はじめに

これまでの節において、窒化物半導体の電子状態(励起子状態)を群論を用いて解釈した。既約表現さえ分かれば、それぞれの素励起の固有状態の分裂状況や、光との相互作用の有無が分かることを述べた。しかしながら、それらは全て定性的な知見に限ったものであった。ここでは、群論の応用論である不変量の理論を展開することで、実験結果を定量的に解析できる理論体系を構築することを目的とする。

最初に、以降の議論で誤解を招かないように、不変量の理論とはどのような理論かを簡単に説明する。不変量の理論とは、ある系で生じる現象を適切に解釈するための枠組みを与える理論であると言える。ある現象を解釈するときの適切な物性定数の数と、その相互作用の様相を教えてくれる理論と言い換えても良い。この物性定数の具体的な値を同定するためには、実験や第一原理計算などからの援助が必要である。すなわち、不変量の理論だけでは定量的な知見を導くことはできない。

さて、不変量の理論の歴史について述べる。不変量の理論は1955年にLuttingerらによって提唱された[63]。1961年には、Pikusらによって歪み相互作用が取り込まれた[64]。1970年には、Langerらによって電子正孔交換相互作用が取り込まれた[65]。1976年には、Choによって励起子に対するあらゆる摂動の取り込みが可能な理論へと一般化された[66]。

本論文では、Choの方法を用いてウルツ鉱構造における励起子有効ハミルトニアンを導く[66]。そして、このハミルトニアンにユニタリ変換を作用させることで、任意面方位における励起子固有状態の解析ができるハミルトニアンを構築する。

2.5.2 ウルツ鉱構造における電子有効ハミルトニアンの構築

不変量の理論の数学的導出は文献[67]を参考にされたい。ここでは、不変量の理論を用いてどのようにハミルトニアンを構築するかを示す。本節では、最も構築が容易な伝導帯電子の有効ハミルトニアンを導くことを目的とする。

一番最初に行うことは、あらゆる摂動(波数、電場、磁場、歪みなど)を既約分解することである。表2.5に、 C_{6v} 結晶点群における基底関数の既約表現を示し、表2.6に、

表 2.5 C_{6v} 結晶点群における既約表現と基底関数.

Γ_1 :	$S [\hat{1}, z, I_z^2]$
Γ_2 :	$T [J_z, \sigma_z]$
Γ_3 :	$U [(3x^2 - y^2)y]$
Γ_4 :	$V [(3y^2 - x^2)x]$
Γ_5 :	$X [x, -J_y, -\sigma_y]$ $Y [y, J_x, \sigma_x]$
Γ_6 :	$W [x^2 - y^2, J_x^2 - J_y^2]$ $Z [2xy, 2J_x J_y]$

表 2.6 C_{6v} 結晶点群における摂動の既約表現.

		K^- : time-irreversal	K^+ ; time-reversal
Γ_1	S'	k_z	$E_z, k_x^2 + k_y^2, k_z^2, \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}$
Γ_2	T'	H_z	
Γ_3	U'		
Γ_4	V'		
Γ_5	X'	k_x, H_y	$E_x, k_x k_z, \epsilon_{xz}$
	Y'	$k_y, -H_x$	$E_y, k_y k_z, \epsilon_{yz}$
Γ_6	W'		$k_x^2 - k_y^2, \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}$
	Z'		$2k_x k_y, 2\epsilon_{xy}$

C_{6v} 結晶点群における摂動の既約表現を示す*24. ここでは、既約表現の次元数に応じたアルファベットを与えている. 表 2.7 に、このアルファベットに対する直積表を示す.

次に行うことは、素励起の相互作用の舞台となるヒルベルト空間の次元を規定することである. このヒルベルト空間の次元は基本的に自由に与えることができる. 例えば、伝導帯だけを考えるのであれば、2次元のヒルベルト空間を用意すれば良く、伝導帯と価電子帯を両方考慮するのであれば、8次元のヒルベルト空間を用意すれば良い. 1s 励起子だけを考える場合は、12次元のヒルベルト空間を用意することとなる. ヒルベルト空間の次元を大きくすればするほど厳密な理論体系を構築できるが、それに伴って解析も複雑となるので、適切な次元を設定することが重要である.

それでは、伝導帯電子の有効ハミルトニアンを導く. スピンに起因した2つの状態が存在するので、2次元ヒルベルト空間を設定する. このハミルトニアンは、一般に2行2列の複素行列で表すことができる. そして線型代数論より、任意の2行2列の複素行

*24 表 2.6 に示している摂動はあくまで一部である.

表 2.7 C_{6v} 結晶点群における直積の既約表現.

Γ_1	S	SS'	TT'	UU'	VV'	$XX' + YY'$	$WW' + ZZ'$
Γ_2	T	ST'		UV'		$XY' - YX'$	$WZ' - ZW'$
Γ_3	U	SU'	TV'			$XZ' + YW'$	
Γ_4	V	SV'	TU'			$YZ' - XW'$	
Γ_5	X	SX'	$-TY'$	UZ'	$-VW'$	$XZ' - YW'$	
	Y	SY'	TX'	UW'	VZ'	$YZ' + XW'$	
Γ_6	W	SW'	TZ'	$-UX'$	$-VX'$	$XX' - YY'$	$-WW' + ZZ'$
	Z	SZ'	$-TW'$	UY'	VY'	$XY' + YX'$	$WZ' + ZW'$

列は、4つの線型独立な2行2列の複素行列の線型結合によって表すことが可能である。ここでは恒等行列とパウリ行列 $\{\hat{1}, \sigma_{ex}, \sigma_{ey}, \sigma_{ez}\}$ を採用する。すると、このときのハミルトニアン H_c は、

$$H_c = P\hat{1} + Q\sigma_{ex} + R\sigma_{ey} + S\sigma_{ez}, \quad (2.4)$$

と一般に書くことができる。但し、 P, Q, R, S には摂動や比例定数などが入る。表 2.5 より、恒等行列とパウリ行列は、順に $\{S, Y, X, T\}$ とラベル付けすることができる。

さて、不変量の理論の核心に移る。不変量の理論において最も重要なことは、 Γ 点におけるハミルトニアンが全対称な既約表現を有する時間反転対称演算子ということである^{*25}。この2つの条件によって、先程の P, Q, R, S には条件が課されることとなる。まず、時間反転対称性について述べる。恒等演算子は時間反転対称演算子であり、パウリ行列は時間反転非対称演算子である。ハミルトニアンは時間反転対称演算子であることから、 P は時間反転対称演算子、 Q, R, S は時間反転非対称演算子でなければならない。次いで、既約表現について述べる。ハミルトニアンの既約表現は全対称な既約表現である。したがって、恒等行列とパウリ行列が $\{S, Y, X, T\}$ とラベル付けされているので、表 2.7 より、ハミルトニアンのラベルとして許されるものは $\{SS', XX' + YY', TT'\}$ に限られる。ここで、 $\{S', Y', X', T'\}$ は P, Q, R, S のラベルである。したがって、このときの伝導帯ハミルトニアンは、

$$H_c^{sym} = aS'\hat{1}, \quad (2.5)$$

$$H_c^{asym} = \bar{d}T'\sigma_{ez} + \bar{e}(Y'\sigma_{ex} - X'\sigma_{ey}), \quad (2.6)$$

と表されることとなる。このとき、 a, \bar{d}, \bar{e} は単なる比例定数である^{*26}。表 2.6 より、 S' の候補としては、 $\{E_z, k_x^2 + k_y^2, k_z^2, \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}\}$ などが存在し、 Y', X', T' の候補として

*25 Γ_1 の既約表現に属していることを、全対称な既約表現に属していると言う。

*26 時間反転非対称演算子の定数はバーを付けている。

は、それぞれ $\{-H_x, H_y, H_z\}$ などが存在することが分かる。ここで、歪み相互作用に対する比例定数は伝導帯変形ポテンシャルと呼ばれ、それぞれ $\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}$ と ϵ_{zz} の比例係数に相当する。すなわち、伝導帯変形ポテンシャルの数は2つであることが分かる。

以上のようにして、不変量の理論を用いて有効ハミルトニアンを構築することができる。今の場合歪み相互作用について述べたが、波数・電場・磁場に対して同様の議論を繰り返すことにより、それぞれの相互作用を記述する上で必要な物性定数の数を知ることができる。

2.5.3 ウルツ鉱構造における励起子有効ハミルトニアンの構築

励起子の場合も、伝導帯電子の場合と全く同様の手順で行えば良い。ただし、1s 励起子における相互作用を考える場合、12次元のヒルベルト空間を設定することになるため解析の煩雑さが増す。

ここでは、12次元のヒルベルト空間の構造として、

$$\begin{aligned} & \{\hat{1}, \sigma_{ex}, \sigma_{ey}, \sigma_{ez}\} \otimes \{\hat{1}_v, \sigma_{vx}, \sigma_{vy}, \sigma_{vz}\} \\ & \otimes \{\hat{1}_h, J_x, J_y, J_z, J_y J_z, J_z J_x, J_x J_y, J_x^2 - J_y^2, J_z^2\} \end{aligned}$$

の直積空間を採用することにする^{*27}。 $\{\hat{1}, \sigma_{ex}, \sigma_{ey}, \sigma_{ez}\}$ の部分空間は、電子の有効ハミルトニアンを与える部分である。 $\{\hat{1}_v, \sigma_{vx}, \sigma_{vy}, \sigma_{vz}\}$ の部分空間は、正孔のスピンの関係する有効ハミルトニアンを与える部分である。最後の、軌道角運動量 J で構成される部分空間は、正孔の軌道に関係する有効ハミルトニアンを与える部分である。144個の基底行列に対する不変量を数え上げていくのが正攻法であるが、この方法を用いると非常に時間がかかってしまう。そこで、部分空間の物理的性質を参考にして、本論文の研究対象とする相互作用がどのような性質を持っているべきかを先に考察する。

まず、摂動が全く存在しないときの励起子有効ハミルトニアンを構築することから始める。電子、正孔のパウリ行列で構成される部分空間において、 $\{\hat{1}\}$ と $\{\hat{1}_v\}$ が全対称な既約表現に属する時間反転対称演算子となっている。このような恒等表現から生み出されるハミルトニアンは単なる定数項となる。次いで、正孔の軌道角運動量演算子で構成される部分空間では、 $\{\hat{1}_h, J_z^2\}$ が全対称な既約表現に属する時間反転対称演算子となっている。後者は結晶場分裂相互作用を記述する項であり、その比例定数は結晶場分裂エネルギー (Δ_1) と呼ばれる物性定数となる。次いで、正孔の軌道と正孔のスピンの直積空間を考える。この部分空間では、 $\{\hat{1}_v \hat{1}_h, J_x \sigma_{vx} + J_y \sigma_{vy}, J_z \sigma_{vz}\}$ が全対称な既約表現に属する時間反転対称演算子となる。後ろの2つはスピン軌道相互作用を記述する項であり、これらの比例定数はスピン軌道相互作用エネルギー (Δ_2, Δ_3) と呼ばれる物性定

^{*27} 12次元のヒルベルト空間は144個の互いに独立な複素行列で表現される。この直積空間は、 $4 \times 4 \times 9 = 144$ 個の互いに独立な複素行列で構成されている。

数となる．最後に，電子と正孔のパウリ行列の直積空間を考える．この部分空間では， $\{\hat{1}_v, \sigma_{ex}\sigma_{vx} + \sigma_{ey}\sigma_{vy}, \sigma_{ez}\sigma_{vz}\}$ が全対称な既約表現に属する時間反転対称演算子となる．後ろの2つは電子正孔交換相互作用を記述する項であり，その比例定数は電子正孔交換相互作用エネルギー (j_{\perp}, j_{\parallel}) と呼ばれる物性定数となる．不変量の理論からは，この電子正孔交換相互作用エネルギーは2つ存在することが導かれるが，異方性は極めて小さいとされるのが通常である．したがって，本論文においても電子正孔交換相互作用の異方性は無視するとして， $j = j_{\perp} = j_{\parallel}$ とする． $j \neq 0$ のときに，図 2.6 や図 2.8 のような微細構造へのスプリットが生じることとなる．以上により，無摂動状態における励起子有効ハミルトニアンは，

$$H^{\text{Unstrained}} = \Delta_1 J_z^2 + \Delta_2 J_z \sigma_{vz} + \Delta_3 (\sigma_{+v} J_- + \sigma_{-v} J_+) + \frac{1}{2} j (\sigma_e \cdot \sigma_h), \quad (2.7)$$

と導かれる．ここで， $J_{\pm} = 1/\sqrt{2}(J_x \pm iJ_y)$ と定義している^{*28}． J_x と J_y の代わりに J_{\pm} を用いたのは便宜的な理由であって，本質的な理由はない．また，式 (2.7) には明示しなかったが， $H^{\text{Unstrained}}$ には全対称な既約表現のみからなる定数項が存在する．これは励起子束縛エネルギーに対応する．本研究では，励起子束縛エネルギーの応力依存性は無視している．

以上によって，無摂動状態における励起子有効ハミルトニアンを構築することができた．本研究の主題は歪み誘起効果であるので，式 (2.7) の励起子有効ハミルトニアンに歪み相互作用を追加することを考える．ここで，歪みは正孔のスピン空間とは関係しないと仮定する．前節において，電子の部分空間における恒等表現から2つの比例定数が現れ，これらが伝導帯変形ポテンシャルに対応することを述べた．一方，正孔の軌道に関する部分空間からは，表 2.6 より， $\{\hat{1}_h\}$ の恒等表現から2つ， $\{J_z^2\}$ から2つ， $\{J_x^2 - J_y^2\}$ から1つ，最後に $\{J_y J_z, J_z J_x\}$ から1つ，比例定数が現れる．これら6つの比例定数は価電子帯変形ポテンシャルと呼ばれる．電子と正孔の恒等表現に関する比例定数は纏めることができるので，励起子としては6つの比例定数を有することになる．これらの比例定数を励起子変形ポテンシャルと呼ぶ．以上のことを式を用いて表すと，

$$H^{\text{Strained}} = (C_1 + C_3 J_z^2) \epsilon_{zz} + (C_2 + C_4 J_z^2) (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) - C_5 (J_-^2 \epsilon_+ + J_+^2 \epsilon_-) - 2C_6 ([J_z J_+] \epsilon_{-z} + [J_z J_-] \epsilon_{+z}), \quad (2.8)$$

となる．これが歪み相互作用を記述する励起子有効ハミルトニアンである^{*29}．したがって，歪み相互作用を考慮するときのウルツ鉍構造における励起子有効ハミルトニアン H_{exciton} は，

$$H_{\text{exciton}} = H^{\text{Unstrained}} + H^{\text{Strained}}, \quad (2.9)$$

^{*28} 参考文献 [67] とは異なる定義を用いている．本論文における変数の定義は，基本的に全て参考文献 [68] に準拠している．各文献ごとの定義の違いは参考文献 [43] に詳しい．

^{*29} 本論文では，負の歪みは圧縮歪みを表している．逆に対応させている論文もあるので注意が必要である．

と導かれる．励起子遷移エネルギーの実験値と比較するときは，定数値から $H_{exciton}$ を減算したものと比較しなければならないことに注意されたい*³⁰．

さて，このハミルトニアンは次の基底関数によって解析する方法が提案されている [65]，

$$\begin{aligned} |\Psi^{exciton}\rangle = & a_1 |p_+\alpha\alpha\rangle + a_2 |p_-\alpha\alpha\rangle + a_3 |p_z\beta\alpha\rangle + a_4 |p_+\beta\beta\rangle \\ & + a_5 |p_-\beta\beta\rangle + a_6 |p_z\alpha\beta\rangle + a_7 |p_+\alpha\beta\rangle + a_8 |p_-\alpha\beta\rangle \\ & + a_9 |p_z\beta\beta\rangle + a_{10} |p_+\beta\alpha\rangle + a_{11} |p_-\beta\alpha\rangle + a_{12} |p_z\alpha\alpha\rangle. \end{aligned} \quad (2.10)$$

ここで， p は正孔の軌道関数を表し，左 (右) の α, β は価電子帯 (伝導帯) 電子のスピン状態を表す．この基底関数を用いると，励起子有効ハミルトニアンは表 2.8 の行列で表される．価電子帯正孔ではなく価電子帯電子描像を用いていることに注意である [65]．電気双極子遷移において，スピンの向きは変化しないため，双極子許容な組み合わせは価電子帯電子と伝導帯電子のスピンが同じものに限られる．すなわち，電気双極子遷移における各方向の振動子強度は以下となる，

$$\begin{aligned} \text{for } x\text{-direction: } & \frac{1}{2} | -a_1 + a_2 - a_4 + a_5 |^2, \\ \text{for } y\text{-direction: } & \frac{1}{2} | a_1 + a_2 + a_4 + a_5 |^2, \\ \text{for } z\text{-direction: } & | a_9 + a_{12} |^2. \end{aligned} \quad (2.11)$$

2.5.4 擬立方晶近似

前節において，結晶場分裂相互作用，スピン軌道相互作用，電子正孔交換相互作用，および歪み相互作用が取り込まれたウルツ鉱構造における励起子有効ハミルトニアンを導いた．そして，歪み相互作用を記述する物性定数である励起子変形ポテンシャルの数は6つ存在することを示した．この6つの励起子変形ポテンシャルを実験的に全て同定することは一般に大変な作業であるため，窒化物半導体の全ての励起子変形ポテンシャルを同定した先行研究は存在しない．一方，一部の励起子変形ポテンシャルの実験的同定に関する報告はいくつか存在する．しかしながら，これらの報告で用いられている手法では，実験結果のみから個々の励起子変形ポテンシャルを同定できないために*³¹，ある近似式が用いられている．この近似式を擬立方晶近似と呼ぶ．本節では，擬立方晶近似の導出方法とその物理に関する説明を行う．

擬立方晶近似は Bir と Pikus らによって初めて導かれた [67]*³²．その手法を以下に

*³⁰ 本研究では，A 励起子遷移エネルギーが実験値と合うように定数項を調整している．

*³¹ 第3章で詳しく述べている．

*³² 参考文献 [67] で提示されている擬立方晶近似の誤植が指摘されている [69]．本論文では参考文献 [68] の変数の定義に準拠した擬立方晶近似を提示している．

表 2.8 価電子帯電子と伝導帯電子描像におけるハミルトニアン.

	$p_+\alpha\alpha$	$p_-\alpha\alpha$	$p_z\beta\alpha$	$p_+\beta\beta$	$p_-\beta\beta$	$p_z\alpha\beta$	$p_+\alpha\beta$	$p_-\alpha\beta$	$p_z\beta\beta$	$p_+\beta\alpha$	$p_-\beta\alpha$	$p_z\alpha\alpha$
$p_+\alpha\alpha$	F_-	K	0	$-j$	0	0	0	0	0	0	0	H
$p_-\alpha\alpha$	K^*	G_-	$\sqrt{2}\Delta_3$	0	$-j$	0	0	0	0	0	0	$-H^*$
$p_z\beta\alpha$	0	$\sqrt{2}\Delta_3$	λ_+	0	0	0	0	0	0	H^*	$-H$	0
$p_+\beta\beta$	$-j$	0	0	G_-	K	$\sqrt{2}\Delta_3$	0	0	H	0	0	0
$p_-\beta\beta$	0	$-j$	0	K^*	F_-	0	0	0	$-H^*$	0	0	0
$p_z\alpha\beta$	0	0	0	$\sqrt{2}\Delta_3$	0	λ_+	H^*	$-H$	0	0	0	0
$p_+\alpha\beta$	0	0	0	0	0	H	F_+	K	0	0	0	0
$p_-\alpha\beta$	0	0	0	0	0	$-H^*$	K^*	G_+	$\sqrt{2}\Delta_3$	0	0	0
$p_z\beta\beta$	0	0	0	H^*	$-H$	0	0	$\sqrt{2}\Delta_3$	λ_-	0	0	$-j$
$p_+\beta\alpha$	0	0	H	0	0	0	0	0	0	G_+	K	$\sqrt{2}\Delta_3$
$p_-\beta\alpha$	0	0	$-H^*$	0	0	0	0	0	0	K^*	F_+	0
$p_z\alpha\alpha$	H^*	$-H$	0	0	0	0	0	0	$-j$	$\sqrt{2}\Delta_3$	0	λ_-

$$\begin{aligned}
F_{\pm} &= \Delta_1 + \Delta_2 + C_1\epsilon_{zz} + C_2(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + C_3\epsilon_{zz} + C_4(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \pm \frac{1}{2}j \\
G_{\pm} &= \Delta_1 - \Delta_2 + C_1\epsilon_{zz} + C_2(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + C_3\epsilon_{zz} + C_4(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \pm \frac{1}{2}j \\
\lambda_{\pm} &= C_1\epsilon_{zz} + C_2(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \pm \frac{1}{2}j \\
K &= -C_5(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} - 2i\epsilon_{xy}) \\
H &= -C_6(\epsilon_{xz} - i\epsilon_{yz})
\end{aligned}$$

述べる．前節で，ウルツ鉱構造における励起子有効ハミルトニアン $H_{exciton}^{C_{6v}}$ を構築した．同様に，不変量の理論によって，閃亜鉛鉱構造における励起子有効ハミルトニアン $H_{exciton}^{T_d}$ を構築することができる． $H_{exciton}^{T_d}$ は [100], [010], [001] 軸方向の基底を元に構成されるのが通常である．ここで， $H_{exciton}^{T_d}$ の基底を $[11\bar{2}]$, $[1\bar{1}0]$, $[111]$ 軸方向に変換することを考える．すると，ハミルトニアンが $H_{exciton}^{C_{6v}}$ と極めて類似したものとなる．この2つのハミルトニアンの同じ対称性を持っている項同士を等式で結ぶと，いくつかの関係式を導くことができる [67, 69]．これが擬立方晶近似である．

励起子変形ポテンシャルに対する擬立方晶近似は，以下のように書くことができる，

$$\begin{aligned}
C_1 - C_2 &= -C_3, \\
-C_3 &= 2C_4, \\
C_3 + 4C_5 &= \sqrt{2}C_6.
\end{aligned} \tag{2.12}$$

式 (2.12) より，ウルツ鉱構造における6つの励起子変形ポテンシャルは，擬立方晶近似によって3つに簡約化される．すなわち，閃亜鉛鉱構造における励起子変形ポテンシャルの数と等しくなる^{*33}．

前述したように，従来の実験的手法では，実験結果のみから個々の励起子変形ポテンシャルを同定することはできない．その結果，これまでの窒化物半導体に関するほぼ全

^{*33} 擬立方晶近似は結晶の対称性のみに基づく関係式であるため，他のあらゆる物性定数についても存在する．

での実験的研究において、擬立方晶近似を用いて励起子変形ポテンシャルが同定されてきた。すなわち、擬立方晶近似を使用せざるを得ないことから、擬立方晶近似は成立すると仮定されてきたのが現状である。しかしながら、結晶点群 C_{6v} は結晶点群 T_d の部分群ではないため、ハミルトニアン各项を比較することは厳密には不可能である [67, 69]。擬立方晶近似はあくまで経験式として考えるべきであり、擬立方晶近似を用いる前にその妥当性に関する評価が必須である。本論文では、第 3 章と第 4 章において、従来と異なる実験的手法を提案することで、GaN と AlN における擬立方晶近似の妥当性を評価している。

2.5.5 ウルツ鉱構造における励起子有効ハミルトニアンの一般化

2.5.3 節における式 (2.10) は、*well-defined* な結晶軸について定義されたものであるため、極性面上や無極性面上における励起子固有状態を解析することはできるが、半極性面上における励起子固有状態の解析はできないといった問題点を抱えている。これは、不変量の理論が定式化された 1970 年代において、半極性面上への結晶成長によって作製された歪み構造や量子構造の励起子状態が注目されていなかったためであると考えられる。しかしながら、第 1 章で述べたように、半極性面上への結晶成長は窒化物半導体において近年盛んに研究されている。また本研究においても、第 3 章と第 4 章で半極性面上における励起子固有状態の議論を行っている。したがって、任意面方位における励起子固有状態の解析ができる理論体系を構築することが必須である。そこで本節では、あるユニタリ行列を作用させた新たな基底関数を提示することにより、任意面方位における励起子固有状態を解析できる一般化された励起子有効ハミルトニアンを構築する。

まず、新たな基底関数として、

$$\begin{aligned} |\Psi^{\text{exciton}}\rangle' &= a_1 |p_+\alpha\alpha\rangle + a_2 |p_-\alpha\alpha\rangle + a_3 |p_z'\beta\alpha\rangle + a_4 |p_+\beta\beta\rangle \\ &\quad + a_5 |p_-\beta\beta\rangle + a_6 |p_z'\alpha\beta\rangle + a_7 |p_+\alpha\beta\rangle + a_8 |p_-\alpha\beta\rangle \\ &\quad + a_9 |p_z'\beta\beta\rangle + a_{10} |p_+\beta\alpha\rangle + a_{11} |p_-\beta\alpha\rangle + a_{12} |p_z'\alpha\alpha\rangle, \end{aligned} \quad (2.13)$$

を定義する。この新しい基底関数は元の基底関数に次のユニタリ行列 U を作用させたものである。

$$\begin{pmatrix} \frac{(1+\cos\theta)}{2} & \frac{(1-\cos\theta)}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} \\ \frac{(1-\cos\theta)}{2} & \frac{(1+\cos\theta)}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \cos\theta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{(1+\cos\theta)}{2} & \frac{(1-\cos\theta)}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{(1-\cos\theta)}{2} & \frac{(1+\cos\theta)}{2} & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cos\theta & -\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & \frac{(1+\cos\theta)}{2} & \frac{(1-\cos\theta)}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & \frac{(1-\cos\theta)}{2} & \frac{(1+\cos\theta)}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & \cos\theta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{(1+\cos\theta)}{2} & \frac{(1-\cos\theta)}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{(1-\cos\theta)}{2} & \frac{(1+\cos\theta)}{2} & 0 \\ -\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cos\theta \end{pmatrix}$$

この基底関数に対する Schrödinger 方程式は、以下のように与えられる、

$$UH^{\text{Wurtzite}}U^{-1} |\Psi'_{\text{exciton}}\rangle = E |\Psi'_{\text{exciton}}\rangle. \quad (2.14)$$

これが、ウルツ鉾構造における一般化された励起子有効ハミルトニアンとなる。このとき、 x', y', z' 方向への振動子強度は式 (2.11) 式と同様に定義される。これらによって、任意面方位における励起子固有状態の解析が可能となる。この $x'y'z'$ 座標系における Hooke の法則は参考文献 [70] に示されている。これにより、任意方向から一軸性応力を加えたときの歪みテンソルを得ることができる。

2.6 まとめ

本章では、ウルツ鉾構造における結晶点群に群論を導入することで、各種素励起に対する既約表現を定義し、電気双極子遷移における選択則を与えた。そして、GaN と AlN の電子状態 (励起子状態) がどのように理解されているかについて述べた。

次いで、不変量の理論を展開することにより、ウルツ鉾構造における励起子有効ハミルトニアンを導いた。特に、ウルツ鉾構造において励起子変形ポテンシャルの数が6つ存在することを詳しく述べた。また、電子正孔交換相互作用の概念が極めて自然に出てくることを示した。次いで、従来良く用いられてきた擬立方晶近似の説明を行い、導出方法とその物理について述べた。最後に、従来の励起子有効ハミルトニアンにユニタリ変換を施すことによって、一般化された励起子有効ハミルトニアンを新たに提示した。

第3章

GaNにおける全ての励起子変形ポテンシャルの同定

3.1 はじめに

第1章では、窒化物半導体の電子状態(励起子状態)における歪み誘起効果の重要性について述べた。第2章では、ウルツ鉱構造における励起子有効ハミルトニアンを導いた。そして、歪み相互作用を記述する物性定数として、ウルツ鉱構造には6つの励起子変形ポテンシャルが存在することを示した。全ての励起子変形ポテンシャルの値を正確に同定することは、励起子状態における歪み誘起効果の理解を意味する。そこで本章では、GaNにおける全ての励起子変形ポテンシャルを実験的に同定し、GaNの励起子状態における歪み誘起効果を明らかにすることを目的とする。以下に、本章における内容を述べる。

最初に、GaNの励起子変形ポテンシャルを実験的に同定した先行研究について述べる。そして、従来の手法は、励起子変形ポテンシャルを同定する上でいくつかの問題点を抱えていることを述べる。そこで本研究では、従来の手法における問題点を回避するために、一軸性応力下における無極性面および半極性面 GaN バルク基板の分光評価を行う。最初に、一軸性応力下における分光評価の特長と歴史について述べる。続いて、独自に構築した極低温下一軸性応力印加装置を用いて、3つの実験配置で一軸性応力下における GaN バルク基板の偏光反射測定を行った結果を示す。そして、第2章で導いた励起子有効ハミルトニアンを用いて解析することにより、GaNにおける結晶場分裂相互作用、スピン軌道相互作用、電子正孔交換相互作用、および歪み相互作用の全てを定量する。そして、本研究で同定した一連の物性定数によって、従来の実験結果も上手く説明できることを示す。最後に、GaNの励起子変形ポテンシャルに関して、擬立方晶近似が破綻していることを述べる。

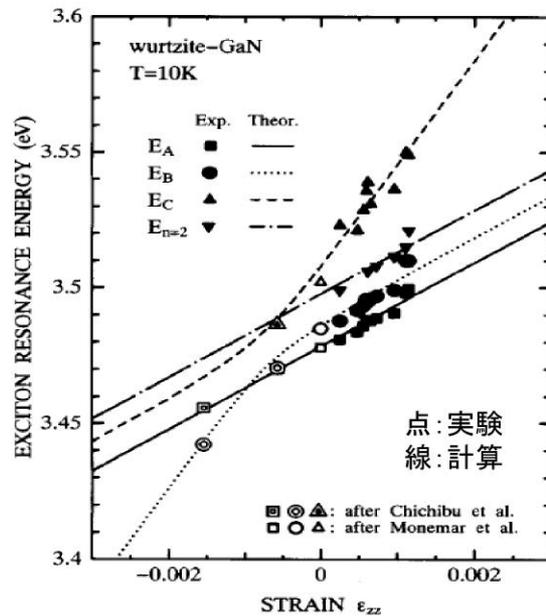


図 3.1 c 軸方向の歪み量と励起子遷移エネルギーの関係. 参考文献 [71] より引用.

3.2 GaN の励起子変形ポテンシャルの同定に関するこれまでの実験的研究

3.2.1 X 線回折と光学測定による評価

励起子変形ポテンシャルを実験的に同定するためには、歪み量が増えたときに、励起子状態がどのように変化するかを知る必要がある。これまで歪み量を変化させる方法として、異種基板上へのヘテロエピタキシーが良く用いられてきた。膜厚を変えると転位の導入量が増えるので、歪み量の異なる一連の試料を作製することができる^{*1}。この試料の歪み量は、X 線回折により定量することができる。一方、励起子状態は、反射測定や光変調反射分光測定などによって定量されてきた。図 3.1 に、Shikanai らによって求められた歪み量と励起子遷移エネルギーの関係を示す [71]。Shikanai らは、 c 面サファイア上に膜厚を変えて作製した一連の c 面 GaN 薄膜に対する評価を行っている。このように、X 線回折と光学測定を組み合わせることで、図 3.1 における点を得ることができる。

*1 膜厚と歪み量が 1 対 1 対応するわけではない。

3.2.2 有効ハミルトニアンによる解析

前節で述べた実験結果は、有効ハミルトニアンによって解析される*². c 面サファイア上に成長した c 面 GaN 薄膜における歪みテンソルは、以下の式で与えられる [72],

$$\begin{aligned}\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} &= -\frac{C_{33}}{2C_{13}}\epsilon_{zz}, \\ \epsilon_{yz} = \epsilon_{zx} = \epsilon_{xy} &= 0.\end{aligned}\quad (3.1)$$

ここで、 C_{ij} は弾性ステイフネス定数であり、 ϵ_{zz} は、

$$\epsilon_{zz} = \frac{C_{epi} - C_{bulk}}{C_{bulk}},\quad (3.2)$$

で定義される*³. C_{bulk} はエピタキシャル層が無歪みのときの c 軸長であり、 C_{epi} はエピタキシャル層の c 軸長である. C_{epi} は X 線回折によって観測可能な量であるため、無歪みのときの材料の格子定数と弾性定数さえ分かれば、全ての歪みテンソル成分が分かる. 以後、式 (3.1) の条件を等方的二軸性歪み条件と呼ぶことにする.

表 2.8 を見ると分かるように、等方的二軸性歪み条件のときは、 K や H といった項は 0 となる. すなわち、 C_5 や C_6 は系に影響を与えず、等方的二軸性歪み条件の試料を評価しても、 C_5 や C_6 に関する知見は得られない. 等方的二軸性歪み条件の試料を評価することで、 C_{1-4} に関する知見のみが得られることとなる.

続いて、 C_{1-4} の値をどのように同定するかを述べる. まず、式 (3.1) を用いて、 δ^h と δ^u という量を次のように定義する、

$$C_1\epsilon_{zz} + C_2(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) = \left(C_1 - \frac{C_{33}}{C_{13}}C_2\right)\epsilon_{zz} \equiv \delta^h \times \epsilon_{zz},\quad (3.3)$$

$$C_3\epsilon_{zz} + C_4(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) = \left(C_3 - \frac{C_{33}}{C_{13}}C_4\right)\epsilon_{zz} \equiv \delta^u \times \epsilon_{zz}.\quad (3.4)$$

すると、表 2.8 の C_{1-4} に関係する項は、全て δ^h と δ^u に置換できることが分かる. つまり、図 3.1 の実験結果は、 C_{1-4} のそれぞれの励起子変形ポテンシャルと対応しているのではなく、 δ^h と δ^u と直接対応している. 式 (3.3) より、 δ^h の値を同じにする C_1 と C_2 の組み合わせは無数に存在する. δ^u に関しても同様である. すなわち、等方的二軸性歪み条件の実験結果だけでは、 δ^h と δ^u の値しか決定できず、 C_{1-4} の個々の値を同定することはできない.

*² これまでの研究は電子正孔交換相互作用を無視しているため、励起子という言葉 avoided.

*³ 第 2 章においても述べたが、引っ張り (圧縮) 歪みを正 (負) と定義している. この式は歪んだ後の関係式であることに注意する. 歪む前の関係式は参考文献 [68] に記してある.

表 3.1 これまでに報告されている GaN の励起子変形ポテンシャル. 単位は eV.

Years	GaN (Experimental)	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6^{*4}
1996	Chuang <i>et al.</i> [68]	4.78	6.18	1.4	-0.7		
1996	Shan <i>et al.</i> [73]	6.5	11.8	5.3	-2.7		
1997	Shikanai <i>et al.</i> [71]			8.82	-4.41		
1997	Gil <i>et al.</i> [74]	6.85	8.84	1.99	-1.0		
1997	Yamaguchi <i>et al.</i> [75]			6.8	-3.4	-3.3	
1998	Alemu <i>et al.</i> [76]	5.32	10.23	4.91	-2.50	-2.4	
2002	Ghosh <i>et al.</i> [77]	3.1	11.2	8.2	-4.1	-4.7	
2003	Vurgaftman <i>et al.</i> [35]	4.9	11.3	8.2	-4.1	-4.0	(-5.5)
2005	Peng <i>et al.</i> [78]	9.6	8.2	1.9	-1.0		
2007	Vurgaftman <i>et al.</i> [79]	7.1	9.9	5.2	-2.7	-2.8	(-4.3)

そこで, 2.5.4 節で述べた擬立方晶近似が用いられる. まず, C_3 と C_4 に関して, 擬立方晶近似と式 (3.4) から次の 2 式が得られる,

$$C_3 = \delta^u + \frac{C_{33}}{C_{13}}C_4, \quad (3.5)$$

$$C_3 = -2C_4. \quad (3.6)$$

これらを連立させることによって, C_3 と C_4 を決定することができる. 続いて, C_1 と C_2 に関して, 擬立方晶近似と式 (3.3) より,

$$C_1 = \delta^h + \frac{C_{33}}{C_{13}}C_2, \quad (3.7)$$

$$C_1 = C_2 - C_3, \quad (3.8)$$

が得られる. これらを連立させることによって, C_1 と C_2 も決定される.

以上が, 従来良く用いられてきた励起子変形ポテンシャルを同定する方法である. この方法を用いて, GaN の C_1 から C_4 の値が同定されてきた [68, 71, 73, 74]. 表 3.1 に, これまでに報告されている GaN の励起子変形ポテンシャルの値を示す.

表 3.1 に示すように, Alemu らや Ghosh らは, C_5 の同定にも成功している [76, 77]. 彼らは, 回転対称性の低い基板上に GaN 薄膜を作製することで, $\epsilon_{xx} \neq \epsilon_{yy}$ という歪み環境を作りだしている. このとき, $K \neq 0$ となるので, C_5 に関する知見を得ることができる^{*5}.

^{*4} 括弧内の数字は擬立方晶近似を用いて得られている.

^{*5} 解析手法の詳細は参考文献 [76, 77] に譲るが, 彼らも擬立方晶近似を使用している.

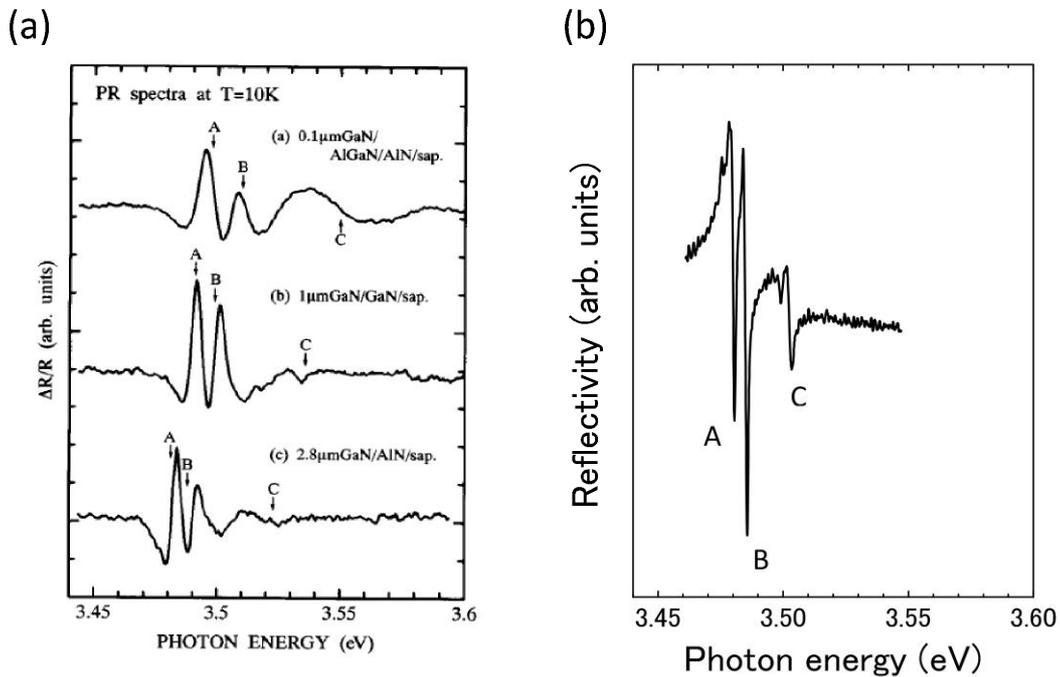


図 3.2 (a). ヘテロエピタキシャル GaN 薄膜の光変調反射スペクトル. 参考文献 [71] より引用. (b). GaN バルク基板の反射スペクトル. 本論文におけるデータ.

3.2.3 これまでに用いられてきた同定方法の問題点

本節では、これまでに用いられてきた励起子変形ポテンシャルの同定方法の問題点を述べる。

最初の問題点は、励起子遷移エネルギーを精密に同定できていないことである。これは、転位の導入量によって歪み量を変化させていることに起因する。すなわち、インコヒーレントに成長した薄膜の評価を行っているために、結晶品質の悪化に伴って光学半値幅が増大してしまう。図 3.2(a) に、Shikanai らによって測定されたヘテロエピタキシャル GaN 薄膜の光変調反射スペクトルを載せる [71]。結晶品質が低いために、図 3.2(b) の GaN バルク基板の反射スペクトルに比べて、光学半値幅の広いスペクトルとなっていることが分かる。C 励起子遷移にいたっては、励起子遷移エネルギーの同定すら困難である*6。

もう 1 つの問題点は、擬立方晶近似を使用していることである。前節で説明したように、従来の手法を用いる限り、個々の励起子変形ポテンシャルを同定するために擬立方晶近似を使用せざるを得ない。しかしながら、2.5.4 節で述べたように、擬立方晶近似は経験式である。ウルツ鉱構造を有する材料系において、擬立方晶近似が成立する根拠は

*6 図 3.2 の実験配置では、C 励起子遷移の振動子強度が弱いことも要因の 1 つである。

存在しない。したがって、対象とする材料系において、擬立方晶近似が成立するかどうかを吟味することが極めて重要である。

3.3 一軸性応力下における GaN バルク基板の偏光反射測定

3.3.1 特長と歴史

前節において、等方的二軸性歪み条件と擬立方晶近似を組み合わせる従来の評価方法は問題点を抱えていることを述べた。そこで本研究では、一軸性応力下における無極性面および半極性面 GaN バルク基板の偏光反射測定を行った。この手法の特長を以下に述べる。

本手法では、評価対象としてバルク基板を用いる。近年、残留不純物が少なく結晶性に優れた GaN バルク基板の育成が実現されている。この GaN バルク基板を評価対象とすることで、光学半値幅の鋭いスペクトルが得られ、励起子遷移エネルギーの精密な同定が可能となる。また、化学機械研磨技術の進展により、高品質かつ表面平坦性に優れた無極性面および半極性面 GaN バルク基板の作製が実現されている。これらの面方位を有するバルク基板に対して、偏光を考慮した測定を行うことにより、双極子許容な励起子状態を全て観測することができる。例えば、従来の評価方法では C 励起子遷移を明瞭に観測することは困難であったが、無極性面や半極性面 GaN バルク基板を用いると容易に観測することができる。そして、最も重要な特長は、一軸性応力を種々の方向から印加することによって、非常に多くの実験情報量を獲得できることである。これによって、 C_{1-6} の全ての励起子変形ポテンシャルを、擬立方晶近似を使用せずに同定することが可能となる。すなわち、従来の手法における全ての問題点を解決できる評価方法であると言える。

これまでに、ZnO, CdS, および CdSe といった材料で、一軸性応力下におけるバルク基板の光学評価が行われており、擬立方晶近似を用いずに全ての励起子変形ポテンシャルが同定されている [65,80–82]。一方、GaN に関しては、一軸性応力下におけるバルク基板の光学評価はこれまでに存在しない。ヘテロエピタキシャル GaN 薄膜の光学評価に関しては、1997 年に、Yamaguchi らによって先駆的な研究が行われている [75]。表 3.1 に示すように、Yamaguchi らは C_5 の値を実験的に初めて同定することに成功している。しかしながら、参考文献 [75] では、 c 面ヘテロエピタキシャル GaN 薄膜を評価対象としており、 a 軸方向の一軸性応力の導入に留まっている。その結果、広い光学半値幅、C 励起子遷移の未観測、擬立方晶近似の使用、 C_6 の未同定、といった問題点を抱えている。

そこで本研究では、一軸性応力下における無極性面および半極性面 GaN バルク基板の偏光反射測定を行うことにより、擬立方晶近似を使用せずに GaN の全ての励起子変

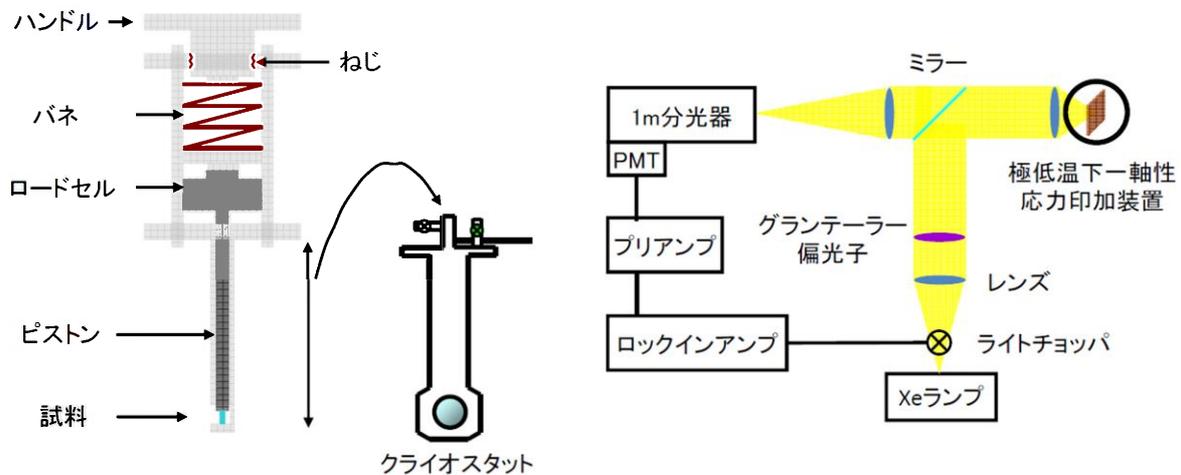


図 3.3 (a) 一軸性応力印加装置の概念図. (b) 実験系.

形ポテンシャルを同定することを目的とする.

3.3.2 測定系

本研究では、一軸性応力を導入する測定系が必要となる。また、熱エネルギーによる光学半値幅の増大を避けるために、極低温下で分光測定を行わなければならない。そこで、極低温下において一軸性応力を印加できる装置を独自に構築した。図 3.3(a) に、極低温下一軸性応力印加装置の概念図を示す。最上部の部品 (ハンドル) の取り付け部分がねじ構造となっており、このハンドルを回すことでバネが圧縮される。このバネの復元力が、ピistonを通して、試料に直接印加される形となっている。この復元力はロードセル (共和電業社 : LCX-A-10kN-ID) によって測定し、計装用コンディショナ (共和電業社 : WGA-710B) でモニタした。また、試料に均一に応力が印加されるように、試料の上下部にはともにテフロンを挿入した。この一軸性応力印加装置をトップローディング型のクライオスタット (Oxford Instruments 社 : CF1204) に挿入し、極低温における一軸性応力下測定を可能とした。

続いて、図 3.3(b) に、一軸性応力下における偏光反射測定系を示す。白色光源には、定格 150 W の Xe ランプ (浜松ホトニクス社 : L11033, E7536) を用いた。この白色光を、400 Hz で回転しているライトチョッパ (Stanford Research Systems 社 : SR540) に通過させた後、グラントーラープリズム (シグマ光機社 : GYPC-15) によって直線偏光状態にした。そして、この白色光をミラーとレンズによって試料まで導き、その反射光を長さ 1 m の分光器 (Horiba Jobin Yvon 社 : THR-1000) によって分光した。使用した回折格子のブレイズ波長は 330 nm、刻線数密度は 1200 grooves/mm である。分光した光は電子冷却された光電子増倍管 (浜松ホトニクス社 : R943-02) によって検出し、プ

リアンプ (浜松ホトニクス社 : C7319) によって増幅した後に, ロックインアンプ (エヌエフ回路 : LI5640) で計測した. この測定系の波長分解能はおよそ 0.01 nm である. 波長からエネルギーへの変換の際は, 空気の屈折率として $n_{air} = 1.000277$ を用いた. 本章における全ての偏光反射測定は, 4.2 K における垂直入射条件で行っている.

まず, 独自に構築した極低温下一軸性応力印加装置が正しく動作するかを確認するために, c 面へテロエピタキシャル GaN 薄膜に対して一軸性応力下における反射測定を行った. そして, 実験分解能の範囲で, Yamaguchi らの結果 [75] と一致することを確認した. 以上により, 極低温下一軸性応力印加装置を開発することに成功した.

3.3.3 試料

本研究で用いた試料は, HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法によって作製された a 面および (11 $\bar{2}2$) 面 GaN バルク基板である. 両基板の表面は, 化学機械研磨されており, 原子レベルで平坦な膜となっている. また, これら基板のエッチピット密度と残留キャリア密度はそれぞれ 10^6 cm^{-2} と 10^{17} cm^{-3} 程度である. これらの試料をレーザスクライバによって直方体形状に加工した後に, 端面が鏡面となるまでラッピングを施した. その典型的なサイズはおよそ $3 \times 3 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 程度である. 一軸性応力下における測定においては, 応力が試料に均一に印加されていることが極めて重要である. したがって, 試料加工と実験系への試料導入に関して, 細心の注意を払ったことを言及しておく. 以下では, 一軸性応力を一般に P と表し, 光の進行方向と電界ベクトルをそれぞれ k と E で表すことにする.

3.3.4 $P \parallel c$ における a 面 GaN バルク基板の偏光反射測定

まず, c 軸に平行に一軸性応力を印加しながら, a 面 GaN バルク基板の偏光反射測定を行った ($P \parallel c$). 図 3.4(a) と (b) に, それぞれ $E \parallel c$ と $E \perp c$ のときの一軸性応力下における反射スペクトルを示す.

図 3.4(a) に示すように, $E \parallel c$ のときは, B 励起子遷移と C 励起子遷移のみが観測され, 応力とともに両者は高エネルギー側にシフトした. また, 応力の増加に伴って, B 励起子遷移の振動子強度は増大し, C 励起子遷移の振動子強度は減少した. 0.23 GPa 以上になると, C 励起子遷移のディップから新たな構造が現れた. その応力依存性は B 励起子遷移と一致することから, $2s$ 軌道の B 励起子遷移であると考えられる. 同様に, 最も高エネルギー側の共鳴は, $2s$ 軌道の C 励起子遷移であると考えられる.

次いで, 図 3.4(b) に示すように, $E \perp c$ のときは, A-C の全ての励起子遷移が観測され, 応力とともに全ての励起子遷移は高エネルギー側にシフトした. また, 応力の増加に伴って, A 励起子遷移の振動子強度は減少し, B 励起子遷移の振動子強度はほぼ一定

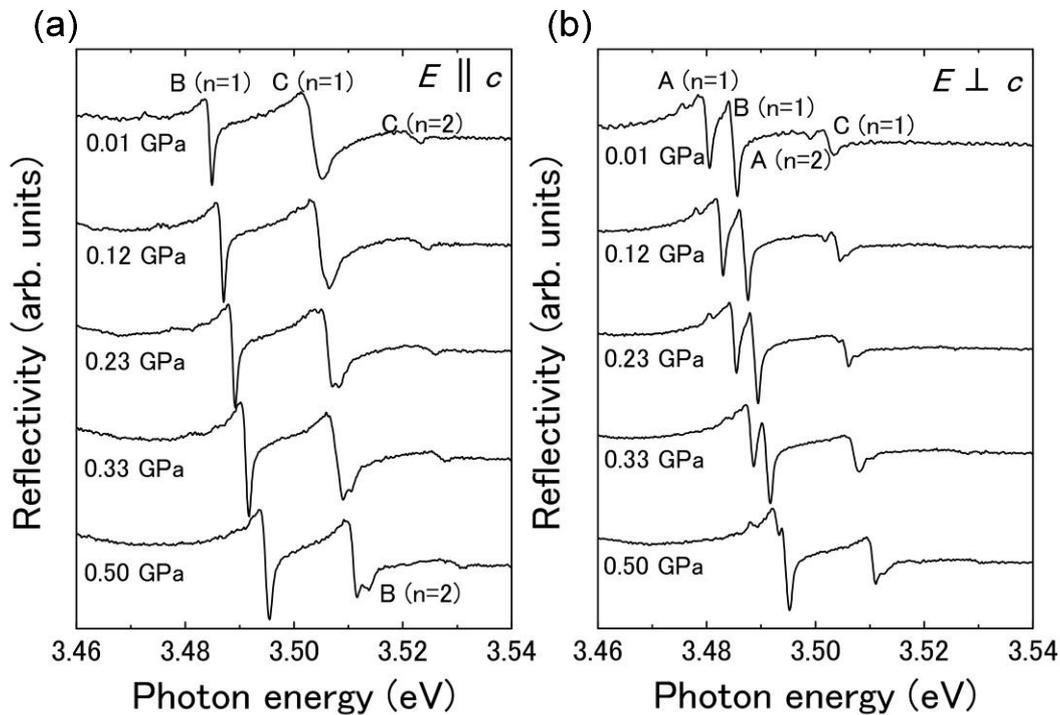


図 3.4 $P \parallel c$ における a 面 GaN 基板の反射スペクトル. (a) $E \parallel c$, (b) $E \perp c$.

で、C 励起子遷移の振動子強度は増大した*⁷。A 励起子遷移と B 励起子遷移と共通の応力依存性を有する共鳴構造は、それぞれ $2s$ 軌道の A 励起子遷移と B 励起子遷移であると考えられる。

3.3.5 $P \perp c$ における a 面 GaN バルク基板の偏光反射測定

続いて、 c 軸に垂直に一軸性応力を印加しながら、 a 面 GaN バルク基板の偏光反射測定を行った ($P \perp c$)。図 3.5(a) と (b) に、それぞれ $E \parallel c$ と $E \perp c$ のときの一軸性応力下における反射スペクトルを示す。

図 3.5(a) に示すように、 $E \parallel c$ のときは、応力とともに B 励起子遷移と C 励起子遷移は高エネルギー側にシフトした。また、応力の増加に伴って、B 励起子遷移の振動子強度は減少したが、C 励起子遷移の振動子強度はほぼ一定であった。0.25 GPa 以上になると、A 励起子遷移に相当するエネルギー付近から新たな共鳴構造が現れた。これは、 c 軸に垂直な応力を印加することで系の 6 重回転対称性が低下し、 C_{6v} 結晶点群における選択則が緩和したためと考えられる。

次いで、図 3.5(b) に示すように、 $E \perp c$ のときは、応力とともに B 励起子遷移と C 励起子遷移は高エネルギー側にシフトしたが、A 励起子遷移エネルギーはほぼ一定であっ

*⁷ A 励起子遷移の振動子強度が減少していることは注目に値する。詳細は後述する。

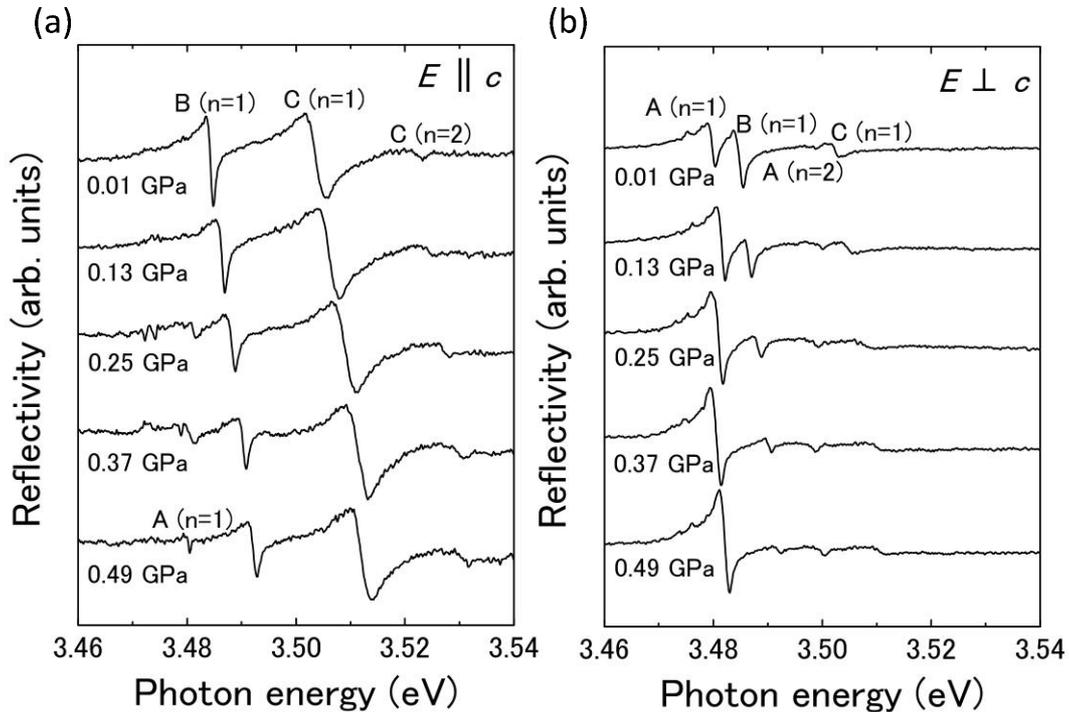


図 3.5 $P \perp c$ における a 面 GaN 基板の反射スペクトル. (a) $E \parallel c$, (b) $E \perp c$.

た. また, 応力の増加に伴って, 振動子強度は A 励起子遷移に集中した.

3.3.6 $P \parallel [\bar{1}\bar{1}23]$ における $(11\bar{2}2)$ 面 GaN バルク基板の偏光反射測定

最後に, $[\bar{1}\bar{1}23]$ 方向に平行に一軸性応力を印加しながら, $(11\bar{2}2)$ 面 GaN バルク基板の偏光反射測定を行った ($P \parallel [\bar{1}\bar{1}23]$). 図 3.6(a) と (b) に, それぞれ $E \parallel [\bar{1}\bar{1}23]$ と $E \parallel [1\bar{1}00]$ のときの一軸性応力下における反射スペクトルを示す.

図 3.6(a) に示すように, $E \parallel [\bar{1}\bar{1}23]$ のときは, 応力とともに A-C 励起子遷移は全て高エネルギー側にシフトした. また, A 励起子遷移の振動子強度は増加したが, B 励起子遷移と C 励起子遷移の振動子強度は減少した.

次いで, 図 3.6(b) に示すように, $E \parallel [1\bar{1}00]$ のときも, 応力とともに A-C 励起子遷移は全て高エネルギー側にシフトした. また, A 励起子遷移の振動子強度は減少したが, B 励起子遷移と C 励起子遷移の振動子強度は増加した.

3.3.7 各実験を行う意義

ここでは, 3つの実験 ($P \parallel c, P \perp c, P \parallel [\bar{1}\bar{1}23]$) を行う意義について述べる. ウルツ鉾構造における Hooke の法則は, 一般に以下のように書くことができる [83],

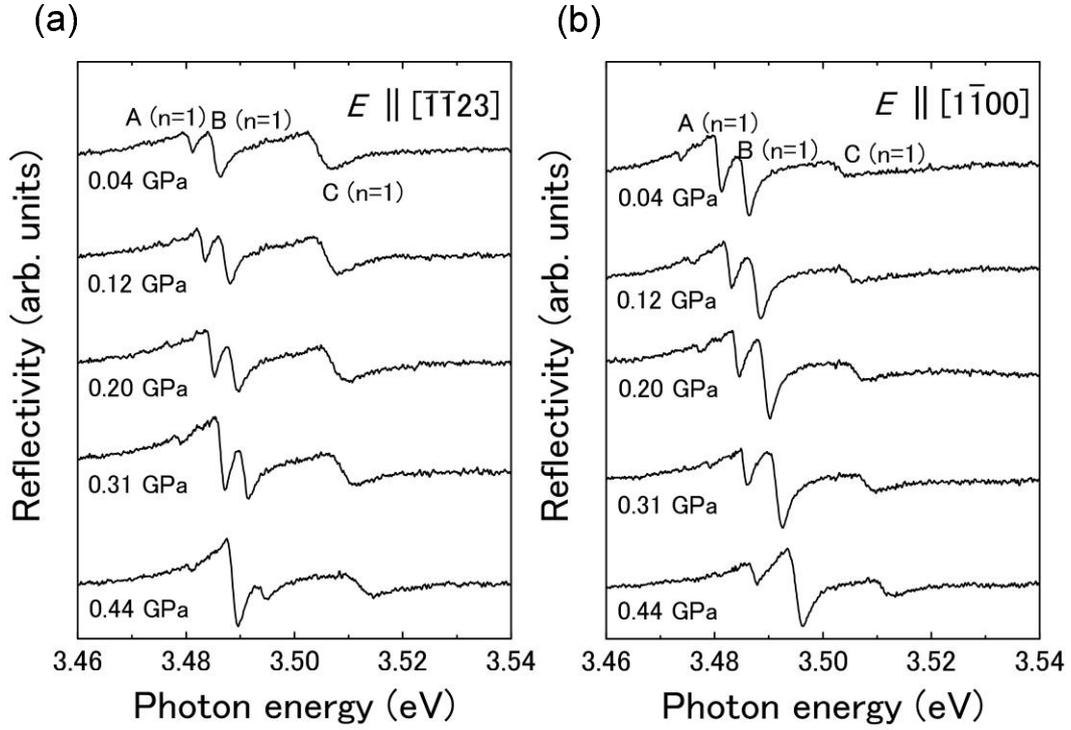


図 3.6 $P \parallel [\bar{1}\bar{1}23]$ における $(11\bar{2}2)$ 面 GaN 基板の反射スペクトル. (a) $E \parallel [\bar{1}\bar{1}23]$, (b) $E \parallel [1\bar{1}00]$.

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ 2\epsilon_{yz} \\ 2\epsilon_{zx} \\ 2\epsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F'_{xx} \cos^2 \theta + 2F'_{zx} \sin \theta \cos \theta + F'_{zz} \sin^2 \theta \\ F'_{yy} \\ F'_{xx} \sin^2 \theta - 2F'_{zx} \sin \theta \cos \theta + F'_{zz} \cos^2 \theta \\ F'_{yz} \cos \theta - F'_{xy} \sin \theta \\ -F'_{xx} \sin \theta \cos \theta + F'_{zx} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) + F'_{zz} \sin \theta \cos \theta \\ F'_{yz} \sin \theta + F'_{xy} \cos \theta \end{pmatrix}.$$

ここで、 s_{ij} は弾性コンプライアンス定数であり、 ϵ_{ij} と F_{ij} はそれぞれ歪みテンソルと応力テンソルである。角度 θ は c 面からの傾き角であり、図 3.7 を参照されたい。

最初に、 $P \parallel c$ のときの歪みテンソルを求める。応力テンソルとして F_{zz} が印加されているので、このときの歪みテンソルは、

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} &= s_{13} F_{zz}, \quad \epsilon_{zz} = s_{33} F_{zz}, \\ \epsilon_{yz} = \epsilon_{zx} = \epsilon_{xy} &= 0, \end{aligned}$$

となる。したがって、表 2.8 において K, H といった項は 0 となる。すなわち、等方的二軸性歪み条件のときと同じように、 C_5 や C_6 といった量は系に影響を与えず、 C_{1-4} に関する知見しか得られないことが分かる。このときの歪み条件を、等方的一軸性応力

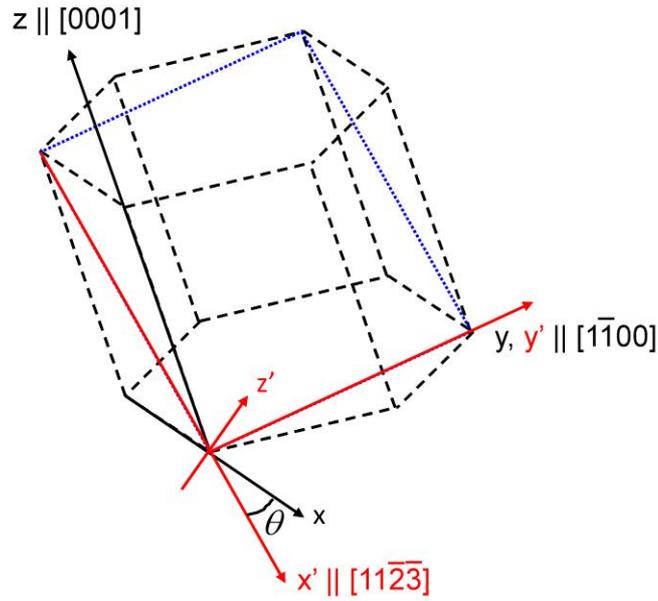


図 3.7 xyz 座標系と $x'y'z'$ 座標系の定義.

条件と呼ぶことにする. 等方的一軸性応力条件のときは,

$$C_1\epsilon_{zz} + C_2(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) = (s_{33}C_1 + 2s_{13}C_2)F_{zz} \equiv \alpha^h \times F_{zz}, \quad (3.9)$$

$$C_3\epsilon_{zz} + C_4(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) = (s_{33}C_3 + 2s_{13}C_4)F_{zz} \equiv \alpha^u \times F_{zz}, \quad (3.10)$$

となって, α^h と α^u が実験から直接得られる量となる. これらの量は等方的二軸性歪み条件における δ^h や δ^u とは異なる.

続いて, $P \perp c$ のときの歪みテンソルを求める. このときは, 応力テンソルとして F_{xx} が印加されているので, 歪みテンソルは,

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} &= s_{11}F_{xx}, \epsilon_{yy} = s_{12}F_{xx}, \epsilon_{zz} = s_{13}F_{xx}, \\ \epsilon_{yz} &= \epsilon_{zx} = \epsilon_{xy} = 0, \end{aligned}$$

となる. したがって, 表 2.8 において $K \neq 0$ となるので, C_5 が系に影響を与える. 一方, $H = 0$ であるので, C_6 は系に影響を与えない. すなわち, この実験から C_{1-5} に関する知見を得ることができる. このときの歪み条件を, 異方的一軸性応力条件と呼ぶこ

とにする．異方的一軸性応力条件においては，

$$\begin{aligned} C_1\epsilon_{zz} + C_2(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) &= \{s_{13}C_1 + (s_{11} + s_{12})C_2\}F_{xx} \\ &\equiv \beta^h \times F_{xx}, \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} C_3\epsilon_{zz} + C_4(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) &= \{s_{13}C_3 + (s_{11} + s_{12})C_4\}F_{xx} \\ &\equiv \beta^u \times F_{xx}, \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} -C_5(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} - 2i\epsilon_{xy}) &= -(s_{11} - s_{12})C_5F_{xx} \\ &\equiv \beta^a \times F_{xx}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

が成立する．したがって，実験から直接得られる量は $\beta^h, \beta^u, \beta^a$ である．

最後に， $P \parallel [\bar{1}\bar{1}23]$ のときの歪みテンソルを求める．このときは， F'_{xx} の応力テンソルが導入されているので，歪みテンソルは，

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} &= s_{11}F'_{xx} \cos^2 \theta + s_{13}F'_{xx} \sin^2 \theta, \\ \epsilon_{yy} &= s_{12}F'_{xx} \cos^2 \theta + s_{13}F'_{xx} \sin^2 \theta, \\ \epsilon_{zz} &= s_{13}F'_{xx} \cos^2 \theta + s_{33}F'_{xx} \sin^2 \theta, \\ \epsilon_{yz} &= 0, \\ \epsilon_{zx} &= -(1/2)s_{44}F'_{xx} \sin \theta \cos \theta, \\ \epsilon_{xy} &= 0, \end{aligned}$$

となる．ただし， $\theta = 58^\circ$ である．このときは，表 2.8 において $K \neq 0, H \neq 0$ となるので， C_{1-6} の全てが系に影響を与える．すなわち，このときの実験結果を解析することにより， C_{1-6} の全てに関する知見が得られる．このときの歪み条件を，せん断一軸性応力条件と呼ぶことにする．せん断一軸性応力条件においては，

$$\begin{aligned} C_1\epsilon_{zz} + C_2(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) &= [(s_{13} \cos^2 \theta + s_{33} \sin^2 \theta)C_1 \\ &\quad + \{(s_{11} + s_{12}) \cos^2 \theta + 2s_{13} \sin^2 \theta\}C_2]F'_{xx} \\ &\equiv \gamma^h \times F'_{xx}, \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} C_3\epsilon_{zz} + C_4(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) &= [(s_{13} \cos^2 \theta + s_{33} \sin^2 \theta)C_3 \\ &\quad + \{(s_{11} + s_{12}) \cos^2 \theta + 2s_{13} \sin^2 \theta\}C_4]F'_{xx} \\ &\equiv \gamma^u \times F'_{xx}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$-C_5(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} - 2i\epsilon_{xy}) = -(s_{11} - s_{12})C_5 \cos^2 \theta F'_{xx} \equiv \gamma^a \times F'_{xx}, \quad (3.16)$$

$$-C_6(\epsilon_{xz} - i\epsilon_{yz}) = (1/2)s_{44}C_6 \sin \theta \cos \theta F'_{xx} \equiv \gamma^s \times F'_{xx}, \quad (3.17)$$

が成立する．したがって，実験から直接得られる量は $\gamma^h, \gamma^u, \gamma^a, \gamma^s$ である．

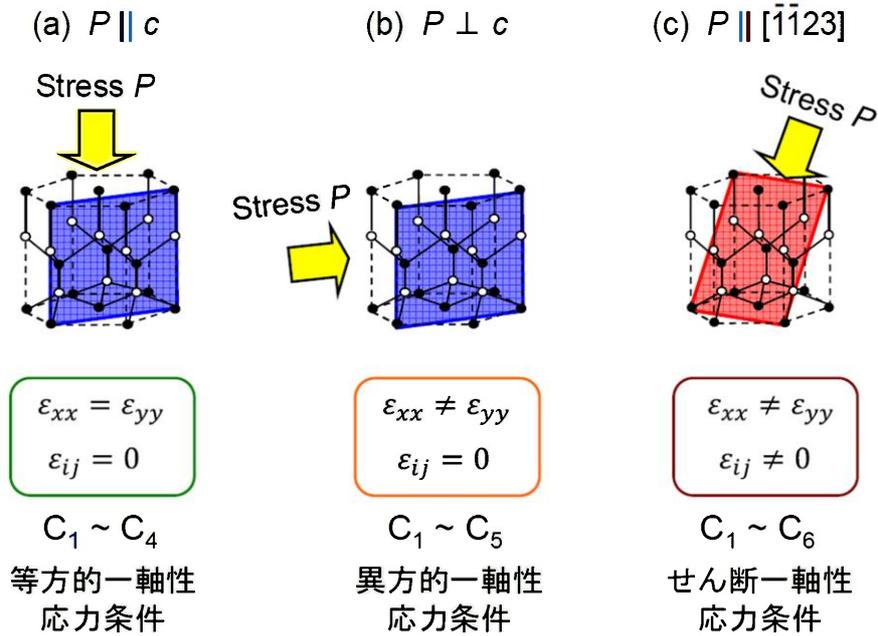


図 3.8 本章で行った 3 つの実験の概念図.

図 3.8 に、これまでに述べたことを纏める. 本節における議論より, $C_{1,2}$ は $\alpha^h, \beta^h, \gamma^h$, $C_{3,4}$ は $\alpha^u, \beta^u, \gamma^u$, C_5 は β^a, γ^a , および C_6 は γ^s から同定できる. 未知数の数より多くの量が実験的に得られるので*8, これら 3 つの実験を行えば, 擬立方晶近似を用いずに全ての励起子変形ポテンシャルを同定することが可能である. 以上が, 本研究において図 3.8 に示す 3 つの実験を行った意義である.

3.3.8 GaN のバルクパラメータの同定

まず, GaN の無歪みのときの励起子状態を記述する物性定数を求める. ここでは, $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, j$ のことであり, 本論文ではこれら 4 つの物性定数をバルクパラメータと呼ぶことにする.

さて, 反射スペクトルは, 次の半経験式で良く記述できることが知られている [48],

$$R(E) = R_0 + \sum_i^{A,B,C} R_i \operatorname{Re} \left[\frac{E_i - E + i\Xi_i}{\Xi_i^2 + (E - E_i^2)} e^{i\Theta_i} \right]. \quad (3.18)$$

ここで, R_0 は背景反射率であり, $R_i, E_i, \Xi_i, \Theta_i$ はそれぞれ i 番目の振動子の振動子強度, 励起子遷移エネルギー, 拡がり幅, 位相である*9. $E \perp c$ の遷移のときは, Γ_5 の既約表現に属する励起子が許容遷移であることを第 2 章で述べた. したがって, 無歪

*8 弾性定数は既知としている.

*9 Θ は Exciton dead layer やポラリトン効果などを現象論的に取り込むためのパラメータである.

みのときの $E \perp c$ の反射スペクトルを、式 (3.18) でフィッティングすることにより、 $E(A) \equiv \Gamma_5^A = 3.4799$ eV, $E(B) \equiv \Gamma_5^B = 3.4848$ eV, $E(C) \equiv \Gamma_5^C = 3.5024$ eV の 3 つの自由励起子固有エネルギーが得られた。一方、 $E \parallel c$ の遷移のときは、 Γ_1 の既約表現に属する励起子が許容遷移である。したがって、同様にフィッティングを行うことにより、 $E(B) \equiv \Gamma_1^B = 3.4845$ eV, $E(C) \equiv \Gamma_1^C = 3.5037$ eV の 2 つの自由励起子固有エネルギーが得られた。

このフィッティングから分かることは、B,C 励起子遷移ともに、 Γ_1 と Γ_5 の状態の固有エネルギーが異なることである。既約表現が異なるので、一般に両者の固有エネルギーは異なって当然である。しかしながら、第 2 章において述べたように、このエネルギー差は励起子による再結合描像によってのみ説明できるものであり、電子正孔対による再結合描像では説明できない。すなわち、励起子の再結合描像によって実験結果を解釈しなければならず、GaN の反射スペクトルの解析には電子正孔交換相互作用を積極的に取り込む必要がある。

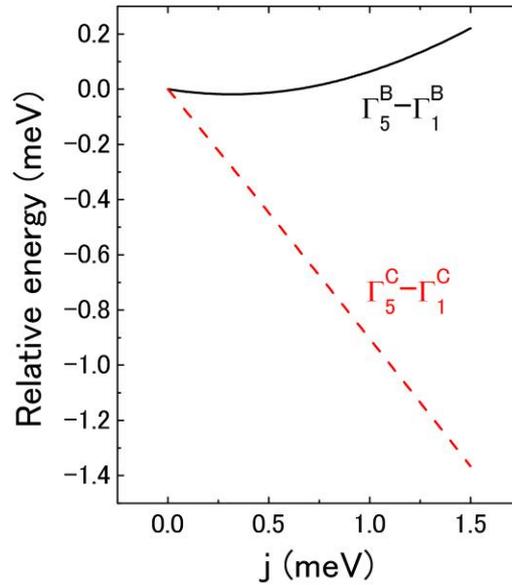
他にも、電子正孔交換相互作用の影響が観測されている現象として、等方的一軸性応力条件における A 励起子遷移の振動子強度の応力依存性がある。このとき系は 6 回回転対称性を保つので、電子正孔対による再結合描像においては、A バンド (HH バンド) と他の状態は混成しない。すなわち、一軸性応力を増加しても、A バンド間遷移の振動子強度は一定のはずである。しかしながら、図 3.4(b) を見れば明らかのように、A 励起子遷移の振動子強度は応力の増加とともに減少している。これは、A 励起子遷移が、電子正孔交換相互作用を通して、他の状態と混成していることを意味している^{*10}。すなわち、B,C 励起子遷移の Γ_1 と Γ_5 の状態のエネルギー差と、等方的一軸性応力条件における A 励起子遷移の振動子強度の応力依存性は、GaN における電子正孔交換相互作用の存在を示唆している。

さて、フィッティングによって各励起子遷移エネルギーが得られたので、GaN のバルクパラメータの同定に移る。バルクパラメータは励起子遷移間の相対エネルギーによって決定されるので、ここでは Γ_5^A を基準とした。表 2.8 のハミルトニアンを数値的に対角化して得られた相対エネルギーと、実験によって得られた相対エネルギーを比較することで、 $\Delta_1 = 12.3$ meV, $\Delta_2 = 5.2$ meV, $\Delta_3 = 5.9$ meV, $j = 1.2$ meV のときに、両者の誤差は最小となることが分かった。表 3.2 に、本研究によって得られたバルクパラメータとこれまでの報告値を記したものを示す。 $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ に関しては、これまでの報告と比較的近い値が得られている。しかしながら、 j に関しては、これまでの報告とは異なる値が得られている。これは、従来の報告が、B 励起子遷移の相対エネルギーのみ

^{*10} 等方的二軸性歪み条件においても同様のことが言える。しかしながら、本研究で同定した電子正孔交換相互作用の値を用いて、等方的二軸性歪み条件における励起子状態を計算すると、A 励起子遷移の振動子強度はほぼ一定という結果が得られた。このため、従来の研究では気付かれなかったと考えられる。

表 3.2 励起子遷移相対エネルギーと GaN のバルクパラメータの値. 単位は meV.

Years	GaN(Experimental)	$\Gamma_5^B - \Gamma_5^A$	$\Gamma_5^C - \Gamma_5^A$	$\Gamma_1^B - \Gamma_5^A$	$\Gamma_1^C - \Gamma_5^A$	Δ_1	Δ_2	Δ_3	j
1996	Korona <i>et al</i> [48]	5.1	23.9	5.1	23.9	9.3	6.6	6.6	-
1997	Shikanai <i>et al.</i> [71]	7.4	29.6	7.4	29.6	22.0	5.0	5.0	-
1997	Gil <i>et al.</i> [58]	4.3	21.2	3.7	23.1	10.0	5.1	6.1	2.0
1998	Yamaguchi <i>et al.</i> [49]	4.5	22.0	4.5	22.0	10.0	5.5	6.0	-
1998	Julier <i>et al.</i> [59]	4.3	21.1	4.4	21.5	8.7	5.7	5.9	0.6
1999	Stepniewski <i>et al.</i> [60]	5.2	22.5	5.2	23.3	10.2	6.0	6.0	0.9
2001	Paskov <i>et al.</i> [52]	6.1	22.0	6.2	22.5	10.0	6.2	5.5	0.6
2001	Paskov <i>et al.</i> [52]	4.4	21.7	4.4	22.2	10.0	5.5	6.0	0.6
2010	Present work [70]	4.9	22.5	4.6	23.8	12.3	5.2	5.9	1.2

図 3.9 $\Delta_1 = 10.0$ meV, $\Delta_2 = 5.5$ meV, $\Delta_3 = 6.0$ meV [52] のときの励起子遷移相対エネルギーと j の関係.

を用いて, j を決定しているためであると考えられる [52, 59]*¹¹. 図 3.9 に, j を変化させたときの B, C 励起子遷移の相対エネルギーを示す. 図 3.9 より, B 励起子遷移相対エネルギーは j との相関が弱いことが分かる. 一方, C 励起子遷移相対エネルギーは j と明確な相関を有している. 本研究は, B, C 励起子遷移相対エネルギーの両方を考慮することで j を同定している. したがって, 従来の報告よりも j の値を正確に同定できていると考えられる.

以上により, GaN のバルクパラメータを正確に同定することに成功した. 本研究に

*¹¹ 参考文献 [60] においては, 反射スペクトルの磁場依存性から, j と電子と正孔の g 因子を同時に決定している. そのため同定された値の誤差が大きいと考えられる.

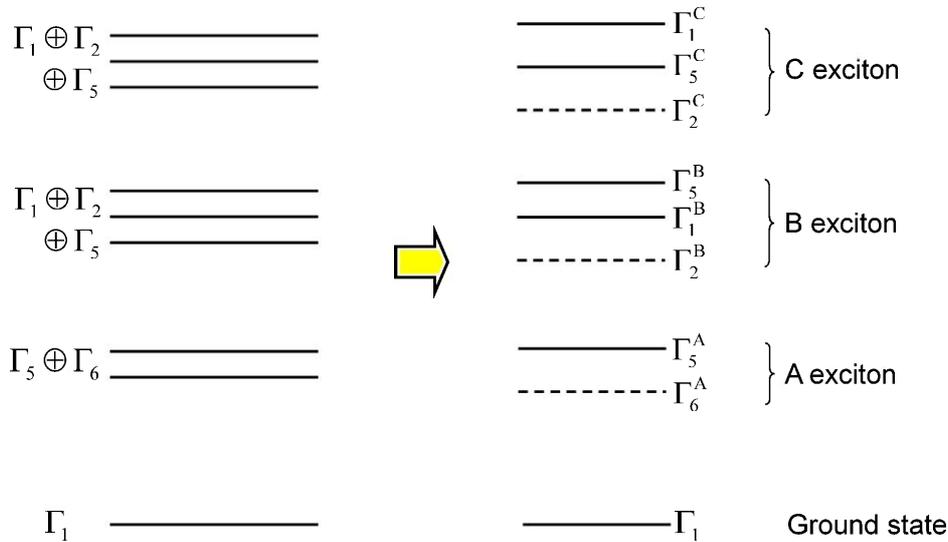


図 3.10 GaN の励起子微細構造. 実線はブライト励起子, 破線はダーク励起子.

において同定したバルクパラメータを用いて計算した GaN の励起子微細構造を図 3.10 に示す.

3.3.9 GaN における励起子変形ポテンシャルの同定

無歪みのときの励起子状態を記述するバルクパラメータを同定したので, 続いて, 応力依存性を記述する励起子変形ポテンシャルの同定を行う. この応力依存性の解析において, 励起子遷移エネルギーは励起子共鳴のディップとピークの間値で代用する. 応力依存性を抽出するときは, このような解析が有効であることが知られている [65]. この中間値と, 式 (3.18) のフィッティングによって得られる値が, 良い一致を見せることを最小応力と最大応力のときに確認している.

まず, 等方的一軸性応力条件のときの解析を行った. 図 3.11 に, $P \parallel c$ のときの励起子遷移エネルギーを示す. 点の実験結果を表している. 表 2.8 の励起子有効ハミルトニアンを用いて解析することにより, $\alpha^h = 0.0080 \text{ eV/GPa}$ と $\alpha^u = 0.0174 \text{ eV/GPa}$ のときに実験結果を最も再現することが分かった.

続いて, 異方的一軸性応力条件のときの解析を行った. 図 3.12 に, $P \perp c$ のときの励起子遷移エネルギーを示す. 点の実験結果を表している. 表 2.8 の励起子有効ハミルトニアンを用いて解析することにより, $\beta^h = 0.0198 \text{ eV/GPa}$, $\beta^u = -0.0136 \text{ eV/GPa}$, $\beta^a = 0.0116 \text{ eV/GPa}$ のときに実験結果を最も再現することが分かった.

最後に, せん断一軸性応力条件のときの解析を行った. 図 3.13 に, $P \parallel [\bar{1}\bar{1}23]$ のときの励起子遷移エネルギーを示す. 点の実験結果を表している. 表 2.8 の励起子有効ハミルトニアンを用いて解析することにより, $\gamma^h = 0.0107 \text{ eV/GPa}$, $\gamma^u = 0.0086 \text{ eV/GPa}$,

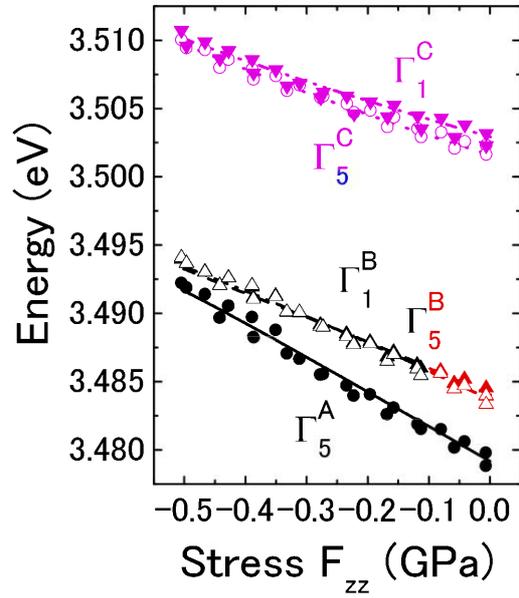


図 3.11 等方的一軸性応力条件 ($P \parallel c$) における GaN の励起子遷移エネルギー.

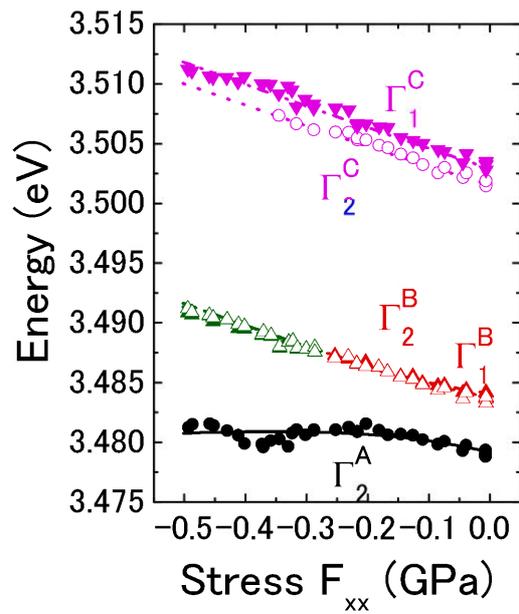


図 3.12 異方的一軸性応力条件 ($P \perp c$) における GaN の励起子遷移エネルギー.

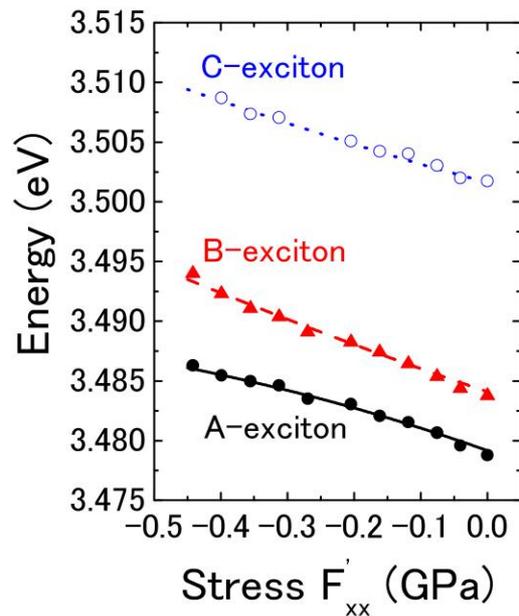


図 3.13 せん断一軸性応力条件 ($P \parallel [\bar{1}\bar{1}23]$) における GaN の励起子遷移エネルギー.

表 3.3 これまでに報告されている GaN の弾性定数の値. 単位は GPa.

Years	GaN	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	試料または計算手法
(Exp.)							
1978	Savastenko <i>et al.</i> [84]	296	120	158	267	24	多結晶
1996	Polian <i>et al.</i> [85]	390	145	106	398	105	針状結晶
1997	Yamaguchi <i>et al.</i> [86]	365	135	114	381	109	サファイア基板上薄膜
1998	Deger <i>et al.</i> [87]	370	145	110	390	90	サファイア基板上薄膜
1999	Yamaguchi <i>et al.</i> [88]	373	141	80	387	94	単結晶バルク
(Calc.)							
1996	Kim <i>et al.</i> [89]	396	144	100	392	91	FP-LMTO
1997	Wright [90]	367	135	103	405	95	Pseudopotential LDA
1998	Shimada <i>et al.</i> [91]	350	140	104	376	101	Pseudopotential LDA

$\gamma^a = 0.0026$ eV/GPa, $\gamma^s = -0.0081$ eV/GPa のときに実験結果を最も再現することが分かった.

以上により, α, β, γ などの数値が得られた. ここで, α, β, γ の定義を見ると, 弾性定数が入っている. したがって, 弾性定数の値が変わると, 励起子変形ポテンシャルの値も変わってしまうため, 弾性定数の吟味が事前に必要である. 表 3.3 に, これまでに報告されている弾性定数の値を載せる. 従来良く使用されている GaN の弾性定数の値は, 参考文献 [85] で報告されている値である. 一方, 1999 年に, Yamaguchi らは GaN バルク基板のブリルアン散乱から弾性定数を求めている [88]. そこでは, サファイア基板

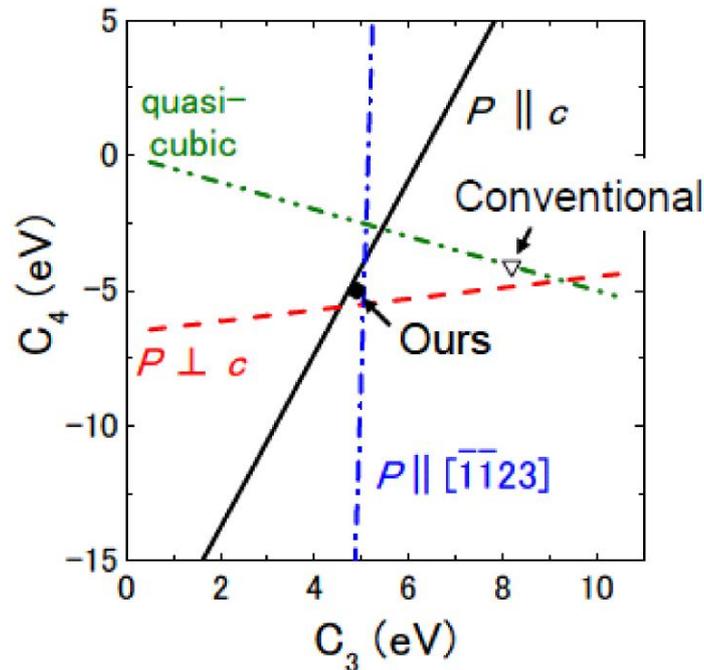


図 3.14 それぞれの実験から得られる C_3 と C_4 の間の関係.

上薄膜のものと比べて、非常に明瞭な散乱スペクトルが得られている。したがって、本研究では GaN の弾性定数は参考文献 [88] の値を用いて、励起子変形ポテンシャルを求める。

以上により、GaN の励起子変形ポテンシャルを同定するための準備が全て整った。まず、 C_3 と C_4 の同定から始める。何故なら、 C_3 と C_4 は全ての実験結果に関する物理量であるからである。図 3.14 に、 $\alpha^u, \beta^u, \gamma^u$ と参考文献 [88] の弾性定数を用いて、 C_3 と C_4 の関係を解析したものを示す。等方的一軸性応力条件 ($P \parallel c$)、異方的一軸性応力条件 ($P \perp c$)、およびせん断一軸性応力条件 ($P \parallel [\bar{1}\bar{1}23]$) の実験結果が満たすべき直線をそれぞれ実線、破線、および一点鎖線で示している。これらの直線は三角形を構成している。この三角形の中心 (重心) は、全ての実験結果に対して、計算結果との誤差を最小にする点と考えることができるので、この重心を C_3 と C_4 の値として、 $C_3 = 4.9 \text{ eV}, C_4 = -5.0 \text{ eV}$ と同定した。続いて、 C_5 と C_6 を解析することで、 $C_5 = -2.8 \text{ eV}, C_6 = -3.1 \text{ eV}$ と同定した。 C_1 と C_2 に関しては、 C_3 と C_4 と同様の方法で解析することにより、 $C_1 = 6.5 \text{ eV}, C_2 = 11.2 \text{ eV}$ という値を得た。これらの値の相対誤差に関しては、 C_{1-5} がおよそ 10%、 C_6 がおよそ 20% となっている。図 3.14 には、本研究において同定した値 ($C_3 = 4.9 \text{ eV}, C_4 = -5.0 \text{ eV}$) と従来良く使用されている値 ($C_3 = 8.2 \text{ eV}, C_4 = -4.1 \text{ eV}$) を示す [35]。これより、本研究において同定した値と、

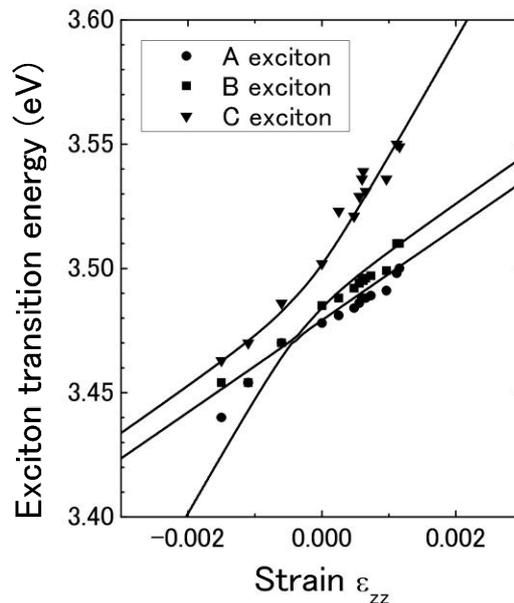


図 3.15 本研究で同定した励起子変形ポテンシャルを用いた計算結果 (線) と従来の報告における実験結果 (点) [47, 71, 92].

従来良く使用されている値は、大きく異なることが分かる^{*12}。本研究において同定した GaN の励起子変形ポテンシャルの値を用いて、 $P \parallel c, P \perp c, P \parallel [\bar{1}\bar{1}23]$ のときの励起子状態を計算したものを、図 3.11-13 における線で示す。本研究で同定した励起子変形ポテンシャルによって、全ての実験結果が非常に綺麗に説明できていることが分かる。

3.3.10 同定した励起子変形ポテンシャルの値の吟味

前節で同定した GaN の励起子変形ポテンシャルは、従来良く使用されている値と大きく異なるものであった。そこで、本研究で提示する励起子変形ポテンシャルが、従来の実験結果とはどのような関係にあるかを吟味するべきである。

図 3.15 に、本研究で同定した励起子変形ポテンシャルを用いて、等方的二軸性歪み条件における励起子状態を計算したものを線で示す。また、従来の報告における実験結果を点で示す [47, 71, 92]。図 3.15 より、実験結果と計算結果の一致は極めて良いことが分かる^{*13}。

^{*12} 厳密には弾性定数を揃えて議論するべきである。参考文献 [85] の弾性定数の値を用いて、本研究における実験結果を解析すると、 $C_3 = 4.5 \text{ eV}, C_4 = -4.8 \text{ eV}$ となる。したがって、弾性定数の値を参考文献 [35] の値とそろえても、励起子変形ポテンシャルの値は従来の値と大きく異なっている。

^{*13} HVPE 法によって作製された GaN バルク基板には、僅かに歪みが存在することが知られている。この初期歪みのために、実験結果と計算結果に多少の差が見られる。また引張り歪み側では、実験結果と計算結果の差が甚だしいが、これは参考文献 [92] における光変調反射スペクトルにノイズが多く含まれており、励起子遷移エネルギーが精密に同定されていないためと考えられる。

以上のことから、本研究で提示する励起子変形ポテンシャルの値は、本研究における実験結果のみならず、従来の報告における実験結果も説明することができる。また本研究で同定した GaN のバルクパラメータと励起子変形ポテンシャルは、それぞれの励起子遷移における振動子強度の応力依存性も記述できる。これらは、本研究で提示している励起子変形ポテンシャルの値が、極めて信頼性の高い値であることを示す結果であると言える。一方、これまでに報告されている励起子変形ポテンシャルの値、例えば従来良く使用されている参考文献 [35] の値は、図 3.14 に示すように、 $P \parallel c$, $P \parallel [\bar{1}\bar{1}23]$ のときの実験結果を全く説明できない。

3.3.11 GaN における擬立方晶近似の破綻

本研究で同定した GaN の励起子変形ポテンシャルを再記すると、 $C_1 = 6.5 \text{ eV}$, $C_2 = 11.2 \text{ eV}$, $C_3 = 4.9 \text{ eV}$, $C_4 = -5.0 \text{ eV}$, $C_5 = -2.8 \text{ eV}$, $C_6 = -3.1 \text{ eV}$ である。式 (2.12) と比較すると、 C_3 と C_4 に関して明らかに擬立方晶近似を満たしていない。すなわち、本研究における実験結果は、GaN における擬立方晶近似の破綻を示唆したものである。表 3.4 に、GaN の励起子変形ポテンシャルの報告値を示す。表 3.4 の実験結果を見ると、従来の報告は擬立方晶近似を使用せざるを得ないために、全ての報告で $C_3/(-2C_4) = 1$ という擬立方晶近似を満たしている。一方、本研究で同定した値は $C_3/(-2C_4) = 0.5$ となっている。これは、GaN における擬立方晶近似の破綻を示唆している。表 3.4 には、他材料系において実験的に同定された励起子変形ポテンシャルの値も示している。これより、ウルツ鉱構造を有する化合物半導体において、擬立方晶近似は必ずしも成立していないことが分かる。

続いて、この擬立方晶近似の破綻に関して他材料系を含めて議論することを試みる。ウルツ鉱構造を特徴づけるパラメータとして、 c/a と内部パラメータ u の 2 つが知られている [100]。ここで、 a, c はそれぞれ a 軸長と c 軸長である。ウルツ鉱構造が理想的な sp^3 ボンドを厳密に維持していれば、 $c/a = 1.63299$, $u = 0.375$ となることが知られている。本論文では、この場合を理想ウルツ鉱構造と呼ぶ。図 3.16 に、ウルツ鉱構造を有する化合物半導体における c/a と $C_3/(-2C_4)$ の関係を示す。図 3.16 より、 c/a と擬立方晶近似の妥当性には何らかの相関があることが期待される*¹⁵。この擬立方晶近似の妥当性に関しては、次章で詳しく議論する。

*¹⁴ 括弧内の数字は擬立方晶近似を用いて得られている。

*¹⁵ 次章において否定される。

表 3.4 ウルツ鉱構造を有する化合物半導体における励起子変形ポテンシャルの値. 単位は eV.

Years	GaN	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	$C_3/(-2C_4)^{*14}$
	(Experimental)							
1996	Chuang <i>et al.</i> [68]	4.78	6.18	1.4	-0.7			1.0
1996	Shan <i>et al.</i> [73]	6.5	11.8	5.3	-2.7			1.0
1997	Shikanai <i>et al.</i> [71]			8.82	-4.41			1.0
1997	Gil <i>et al.</i> [74]	6.85	8.84	1.99	-1.0			1.0
1997	Yamaguchi <i>et al.</i> [75]			6.8	-3.4	-3.3		1.0
1998	Alemu <i>et al.</i> [76]	5.32	10.23	4.91	-2.50	-2.4		1.0
2002	Ghosh <i>et al.</i> [77]	3.1	11.2	8.2	-4.1	-4.7		1.0
2003	Vurgaftman <i>et al.</i> [35]	4.9	11.3	8.2	-4.1	-4.0	(-5.5)	1.0
2005	Peng <i>et al.</i> [78]	9.6	8.2	1.9	-1.0			1.0
2007	Vurgaftman <i>et al.</i> [79]	7.1	9.9	5.2	-2.7	-2.8	(-4.3)	1.0
2010	Present work [70]	6.5	11.2	4.9	-5.0	-2.8	-3.1	0.5
	(Calculation)							
1996	Suzuki <i>et al.</i> [93]			2.99	-1.50	-2.04	-3.67	1.0
1996	Majewski <i>et al.</i> [94]			6.61	-3.55			0.9
1997	Ohtoshi <i>et al.</i> [95]			6.6	-3.3	-4.0		1.0
1997	Kim <i>et al.</i> [96]			5.7	-2.85			1.0
1998	Shimada <i>et al.</i> [91]			5.80	-3.25	-2.85		0.9
1998	Kumagai <i>et al.</i> [97]	2.9	10.9	8.0	-4.0			1.0
2002	Wagner <i>et al.</i> [98]	4.09	8.87	5.47	-2.98			1.0
2011	Yan <i>et al.</i> [99]	5.81	8.92	5.45	-2.97	-2.87	-3.95	0.9
	II-VI compounds							
	(Experimental)							
1970	ZnO [65]	3.8	3.8	0.8	-1.4	-1.2	1.0	0.3
1997	ZnO [82]	3.90	4.13	1.15	-1.22	-1.53	-0.92	0.5
1970	CdS [65]	2.8	4.5	1.3	-2.9	-1.5	1.2	0.2
1970	CdSe [65]	0.76	3.7	4.0	-2.2	1.2	1.5	0.9

3.4 まとめ

本章では, GaN における全ての励起子変形ポテンシャルの同定を行った. まず, これまでの実験的研究の手法と, 励起子変形ポテンシャルの報告値を提示し, 従来の手法は問題点を抱えていることを述べた. 次いで, 本研究で行った一軸性応力下におけるバルク基板の評価の特長を述べ, 従来の手法における問題点を解決できることを述べた. そして, 一軸性応力下における無極性面および半極性面 GaN バルク基板の偏光反射測定

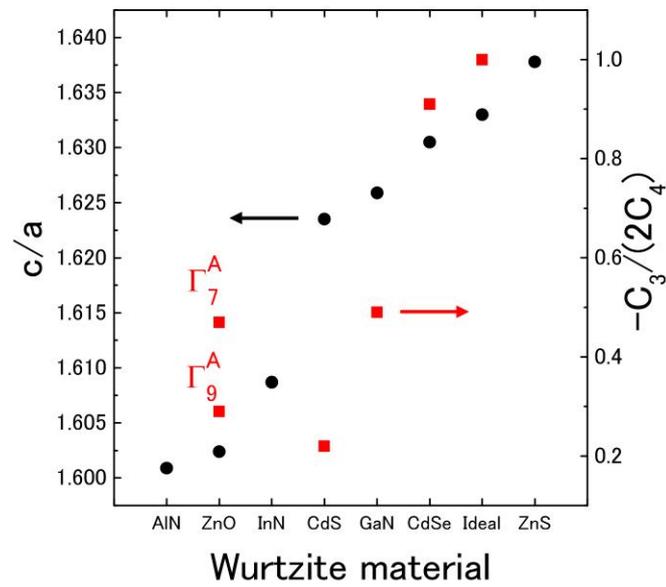


図 3.16 ウルツ鉱構造を有する化合物半導体における c/a と擬立方晶近似の関係.

を行った. 実験結果を解析することで, GaN における全ての励起子変形ポテンシャルを世界で初めて実験的に同定し, 同時に擬立方晶近似が破綻していることを見出した. 擬立方晶近似の破綻に関しては, 他材料からのさらなる考察が望まれる. そこで, 次章では AlN における励起子変形ポテンシャルの同定を行う.

第4章

AINにおける全ての励起子変形ポテンシャルの同定

4.1 はじめに

第3章において、GaNにおける全ての励起子変形ポテンシャルを同定した。これによって、GaNの電子状態(励起子状態)における歪み誘起効果を完全に理解することが可能である。例えば、*c*面AIN上にコヒーレント成長した*c*面GaNの発光波長は、歪みによって365 nmから350 nmにシフトすることが分かる [101]。

ここで、発光波長をさらに短波長化させることを考える。*c*面AIN上にコヒーレント成長した*c*面GaNの歪み量はおよそ3%である。数%という歪み量は極めて大きい値であり、さらなる歪みを内包させることは通常難しい。一方、量子井戸構造を作製すれば、量子閉じ込め効果によって発光波長を短波長化させることができる。ただし、井戸層の膜厚を小さくする必要があるため、発光層の体積が減少してしまうという難点を有している。発光層の体積を増加させる方法として、多重量子井戸構造の作製が有効であるが、GaNとAINの大きな格子不整合のために、臨界膜厚が極めて小さく、格子緩和なしに多層構造を作製することは困難である [102]。

そこで、GaNとAINの混晶であるAlGaNを、発光層として利用することが考えられる。AlGaNを発光層とすれば、歪み量を増加させず、そして発光層の体積を減少させずに、発光波長を短波長化させることができる。このAlGaN発光層を有する発光デバイスを設計するためには、GaNに加えてAINの励起子状態における歪み誘起効果を理解する必要がある。すなわち、GaNとAINの励起子変形ポテンシャルの値が分かっているなければならない。しかしながら、AINの励起子変形ポテンシャルの実験的同定に関する先行研究はほとんど存在しない。したがって、本章では、一軸性応力下における無極性面および半極性面AINバルク基板の偏光反射測定を行うことで、AINにおける全ての励起子変形ポテンシャルを同定し、AINの励起子状態における歪み誘起効果を解明

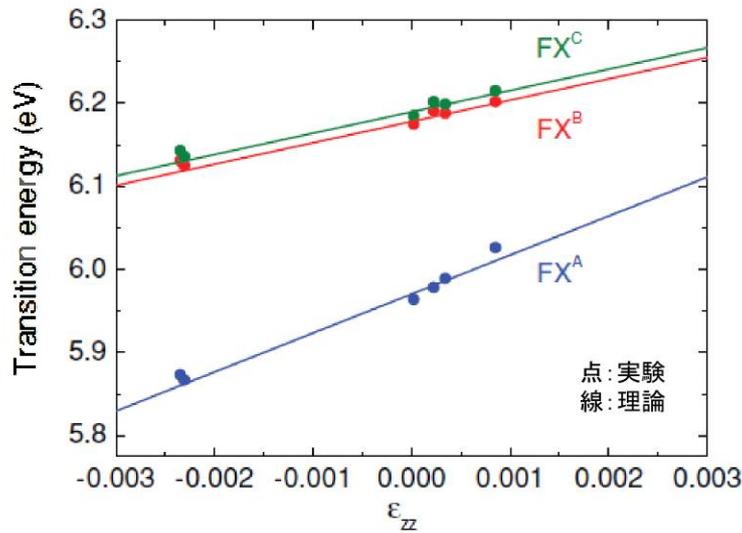


図 4.1 c 軸方向の歪み量と励起子遷移エネルギーの関係. 参考文献 [57] より引用.

する. これにより, 紫外・深紫外高効率発光デバイスの確かな設計指針を得ることができる. 以下に, 本章における内容を述べる.

最初に, AlN の励起子変形ポテンシャルの実験的同定に関する先行研究について述べる. そして, 第 3 章における GaN の場合と同様の問題点を抱えていることを述べる. 続いて, 一軸性応力下における AlN バルク基板の分光評価について述べる. まず, 第 3 章で構築した測定系を, 深紫外領域で分光測定ができるように改造する. そして, 3 つの実験配置で, AlN バルク基板の偏光反射測定を行う. これらの実験結果を同時に解析することにより, AlN のバルクパラメータと励起子変形ポテンシャルの同定を行う. 最後に, ウルツ鉱構造に関する擬立方晶近似の妥当性に関する議論を行う.

4.2 AlN の励起子変形ポテンシャルの同定に関するこれまでの実験的研究

これまで, AlN の励起子変形ポテンシャルは, 3.2 節で示した GaN の場合と同様の手法で同定されてきた. すなわち, 等方的二軸性歪み条件にある一連の試料の歪み量と励起子状態を実験的に定量し, 有効ハミルトニアンで解析する手法である. 図 4.1 に, Rossbach らによって求められた歪み量と励起子遷移エネルギーの関係を示す [57]. Rossbach らは, サファイア, Si, および SiC 基板上に, 歪み量の異なる一連の c 面 AlN 薄膜を作製し, 分光評価を行っている. 表 4.1 に, 実験的に同定された AlN の励起子変形ポテンシャルの報告値を示す [57, 103, 104].

3.2 節で述べたように, この従来手法はいくつかの問題点を抱えている. すなわち,

表 4.1 実験によって同定された AlN の励起子変形ポテンシャル. 単位は eV.

Years	AlN (Experimental)	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
2007	Ikeda <i>et al.</i> [103]	8.4	15.6	8.19	-4.10		
2010	Gil [104]	6.04	-2.15	8.19	-4.10		
2011	Rosbach <i>et al.</i> [57]	6.9	15.2	8.3	-4.15		

結晶品質の低下に伴う光学半値幅の増大と、擬立方晶近似を用いていることである。前者によって、励起子遷移エネルギーを精密に同定することができなくなり、後者によって、励起子変形ポテンシャルの値の妥当性に疑問符が付く。また、AlN 特有の問題として、励起子変形ポテンシャルの実験的報告が極めて少ないことが挙げられる。これまでに実験的に報告されている励起子変形ポテンシャルは C_{1-4} のみで、 $C_{5,6}$ に関する実験的報告は存在しない。

4.3 一軸性応力下における AlN バルク基板の偏光反射測定

4.3.1 はじめに

前節で述べた問題点を解決するために、本研究では、一軸性応力下における無極性面および半極性面 AlN バルク基板の偏光反射測定を行った。近年、高品質 AlN バルク基板が作製されてきており [105–108]、本手法を適用することが可能である。その特長は 3.3.1 節で述べた通りである。一軸性応力下における AlN の光学評価は、薄膜・バルク基板ともに、これまでに一切行われていないことを言及しておく。

本章では、第 3 章とは解析の手順を変更する。その理由を以下に述べる。第 2 章において、GaN と AlN のバンド構造は大きく異なることを述べた。すなわち、GaN の 3 つの価電子帯はエネルギー的に近接しているが、AlN の A バンド (CH バンド) は、他の価電子帯とエネルギー的に大きく離れている。一般に、固有状態間の混成の大きさはエネルギー差に反比例する。したがって、AlN の場合、A バンドと他の価電子帯との混成は無視することができる*1。そこで本章では、A バンド間遷移 (A 励起子遷移) の応力応答を最初に評価する。具体的には、 $E \parallel c$ のときの反射スペクトルに着目する。その後、上記以外の偏光を持つ反射スペクトルに着目し、B,C 励起子遷移の議論を行う。

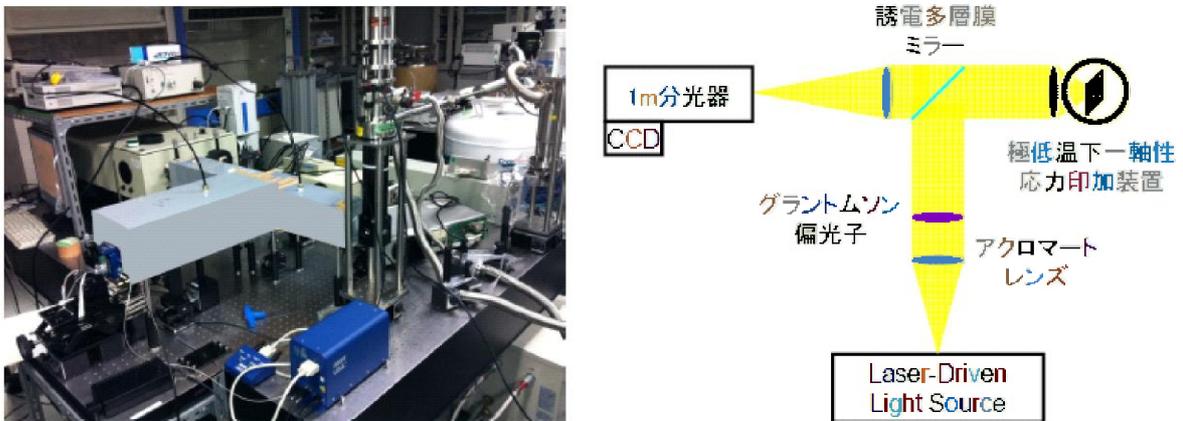


図 4.2 (a) 実験系の写真, (b) 実験系の概念図.

4.3.2 測定系

極低温下一軸性応力印加装置は第3章で使用したものと同一である. 図4.2(a)と(b)に, 一軸性応力下における偏光反射測定系の写真と概念図をそれぞれ示す. 第3章では, GaNの励起子吸収の存在する350 nm付近が測定領域であったが, 本章では, AlNの励起子吸収の存在する200 nm付近が測定領域となる. このような深紫外領域における分光測定では, 紫外・可視領域における分光測定では発生しなかった多くの問題が生じる.

そこで, これらの問題を解決し, 深紫外領域において信号雑音比の高い反射スペクトルを取得するために, 第3章で構築した分光測定系の改造を行った. 以下に, 問題点と変更点を挙げながら, 測定系に関する説明を行う. まず, 深紫外領域において, 励起光源や白色光源の選択肢が極めて少ないといった問題がある. 第3章で使用したXeランプは, 波長200 nm付近における光出力が小さいために, 深紫外領域における白色光源としてあまり用いられない. 深紫外領域における白色光源としては, 重水素ランプが用いられるのが通常である. しかしながら, 定格30Wの重水素ランプ(浜松ホトニクス社:L7893)を白色光源として, 本章における測定を行ったところ, 高い信号雑音比が得られなかった. そこで, 本研究ではレーザ駆動白色光源(Energetiq社:EQ-99FC)を新たに導入した^{*2}. この白色光源は, 波長200 nm付近において, 定格30Wの重水素ランプの100倍以上の輝度を有している. この光源を入射光とすることで, 信号強度を大幅に上昇させることに成功した. さて, この入射光をグラントムソンプリズム(光学技研社:

^{*1} 4.3.8節で, 理論的な定式化手法を述べる.

^{*2} 本装置はみずほ学術振興財団による助成金により購入した.

DUVGT-15) によって直線偏光状態にさせた後、特注の誘電多層膜ミラー^{*3}とレンズによって試料まで導いた。深紫外領域においては、プリズム・レンズ・窓の透過率が低いといった問題も挙げられる。したがって、試料を挿入しているクライオスタットの光学窓を、サファイア窓から合成石英窓に変更して、光の透過率の向上を図っている。試料からの反射光は、長さ 1 m の分光器 (Horiba Jobin Yvon 社 : THR-1000) によって分光した。使用した回折格子のブレイズ波長は 250 nm, 刻線数密度は 2400 grooves/mm である。分光した光は、液体窒素冷却した CCD (Horiba Scientific 社 : Symphony) によって検出した。これによって、長時間露光による信号雑音比の向上が可能な受光系となっている。この測定系の波長分解能はおおよそ 0.01 nm である。波長からエネルギーへの変換の際は、空気の屈折率として $n_{air} = 1.000310$ を用いた。本章における全ての偏光反射測定は、4.2 K における垂直入射条件で行っている。また、測定系の特性を校正するために、AlN の反射スペクトルはサファイアの反射スペクトルで除算したものを提示している。

深紫外領域における分光測定のもう一つの大きな問題として、大気中の酸素分子による光の吸収が挙げられる。190 nm より短波長領域においては、酸素分子の吸収係数が極めて大きいため、光は大気中を進行することができない。一方、本研究対象とする 200 nm 付近では、酸素分子の吸収係数はそれほど大きくないため、光は大気中を進行することができる。しかしながら、酸素分子の吸収スペクトルは特徴的な構造を有しているという問題点がある。この酸素分子の吸収構造を Schumann-Runge 帯吸収構造という。図 4.3 に、大気中で分光した AlN の反射スペクトルを載せる。スパイクのような構造は、全て酸素分子の Schumann-Runge 帯吸収構造に起因するものであり、このままでは AlN の励起子共鳴構造の解析が、非常に困難であることが分かる。そこで本研究では、図 4.2(a) に示すように、全光路を窒素充填することにより酸素濃度を低減することを試みた。図 4.3 には、光路を窒素充填したときの AlN の反射スペクトルも示している。これより、窒素充填によって酸素分子の Schumann-Runge 帯吸収構造を除去できていることが分かる。

以上に述べた測定系の改造を行うことにより、AlN の励起子共鳴構造を高い信号強度比かつ明瞭に観測することに成功した。

4.3.3 試料

本研究で用いた試料は、PVT (Physical Vapor Transport) 法によって作製された m 面および r 面 AlN バルク基板である。両基板の表面は化学機械研磨されており、原子レベルで平坦な膜となっている。これらの試料をダイシング装置によって直方体形状に

^{*3} この白色光源には、測定に必要な波長領域の光も多く含まれているので、198 nm を中心としたある帯域を持つ誘電多層膜ミラーを設計し、所望の波長領域だけ試料に入射させるようにした。

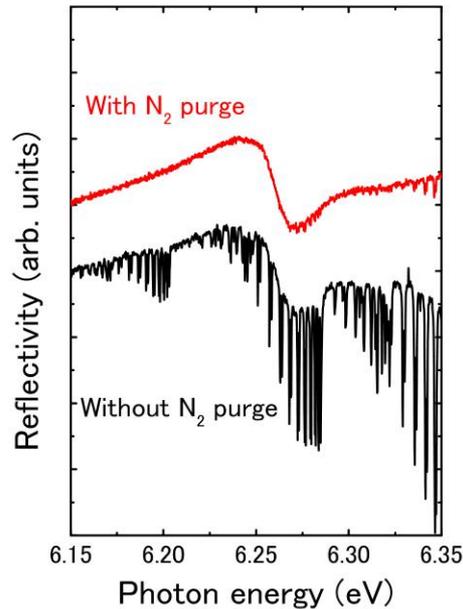


図 4.3 光路の窒素充填前後の AlN の偏光反射スペクトル。

加工した後に、端面が鏡面となるまでラッピングを施した。これらの試料のサイズはおよそ $3 \times 3 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 程度である。第3章と同様に、一軸性応力を一般に P と表し、光の進行方向と電界ベクトルをそれぞれ k と E で表すことにする。

4.3.4 $E \parallel c$ における m 面 AlN バルク基板の偏光反射測定

最初に、 c 軸に平行に電界ベクトルが振動している光を入射光として、一軸性応力下における m 面 AlN バルク基板の偏光反射測定を行った ($E \parallel c$)。図 4.4(a) と (b) に、それぞれ $P \parallel c$ と $P \perp c$ のときの反射スペクトルを示す。図 4.4(a) と (b) とともに、A 励起子遷移の共鳴が明瞭に観測されている。図 4.4(a) より、 $P \parallel c$ のときは、応力を加えても、A 励起子遷移エネルギーはほとんど変化していない。図 4.5(a) に、このときの A 励起子遷移の応力応答を示す。ここで、励起子遷移エネルギーは図 4.6 に示す $E(R_{ave})$ で代用した。後述の AlN の B,C 励起子遷移に起因する共鳴構造において、 E_{ave} を精度良く決定するのが困難であったためである。

ところで、第3章における解析では、励起子遷移エネルギーとして、 $E(R_{ave})$ ではなく E_{ave} を用いている。GaN の全ての励起子遷移と AlN の A 励起子遷移において、 E_{ave} と $E(R_{ave})$ は実験分解能の範囲で一致することを確認した。したがって、どちらの特徴的エネルギーを用いても、同じ応力応答が抽出される。一方、後述の AlN の B,C 励起子遷移では、 E_{ave} と $E(R_{ave})$ とで異なった応力応答が得られる。そこでは、B,C 励起子遷移における E_{ave} と $E(R_{ave})$ の差が、本質的な意味を持っているとして議論を展開し

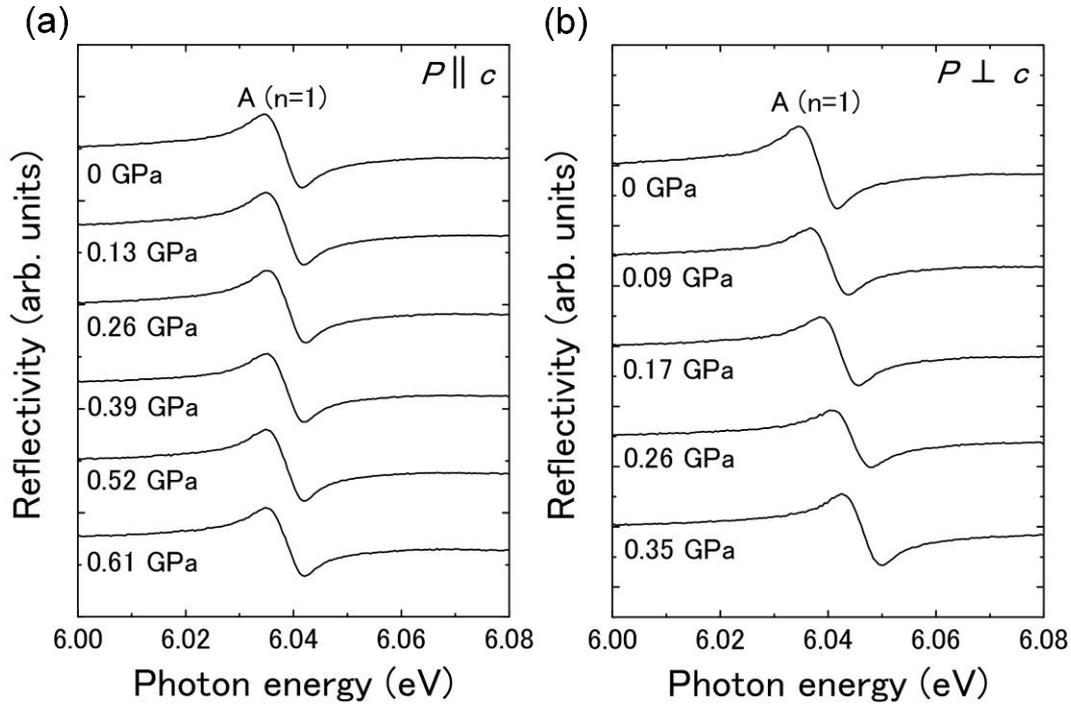


図 4.4 $E \parallel c$ における m 面 AlN 基板の反射スペクトル. (a) $P \parallel c$, (b) $P \perp c$.

ている.

さて, 図 4.5(a) の $P \parallel c$ における A 励起子遷移の応力応答を, 1 次関数でフィッティングすることにより,

$$\frac{\partial E^A(R_{ave})}{\partial F_{zz}} = -0.0005 \text{ eV/GPa}, \quad (4.1)$$

という値が得られた.

一方, $P \perp c$ のときは, 図 4.4(b) より, 応力の増加に伴って A 励起子遷移は高エネルギー側にシフトする. 図 4.5(b) に, このときの A 励起子遷移の応力応答を示す. この A 励起子遷移の応力応答を, 1 次関数でフィッティングすることにより,

$$\frac{\partial E^A(R_{ave})}{\partial F_{xx}} = -0.0218 \text{ eV/GPa}, \quad (4.2)$$

という値が得られた. $P \parallel c$ および $P \perp c$ のときの応力応答を 1 次関数でフィッティングした理由は 4.3.8 節で述べる.

4.3.5 $P \parallel c$ における m 面 AlN バルク基板の偏光反射測定

前節で行った実験は, A 励起子遷移の応力応答を調べるためのものである. 以降は, B, C 励起子遷移の応力応答を調べる実験を行う. 本節では, c 軸に平行に一軸性応力を

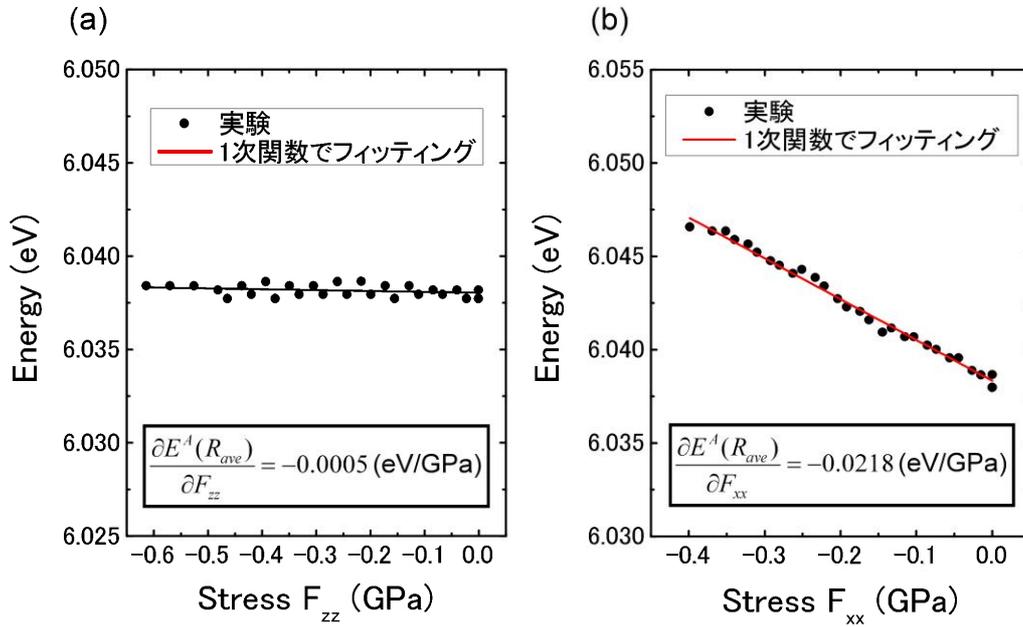


図 4.5 A 励起子遷移の応力応答. (a) $P \parallel c$, (b) $P \perp c$.

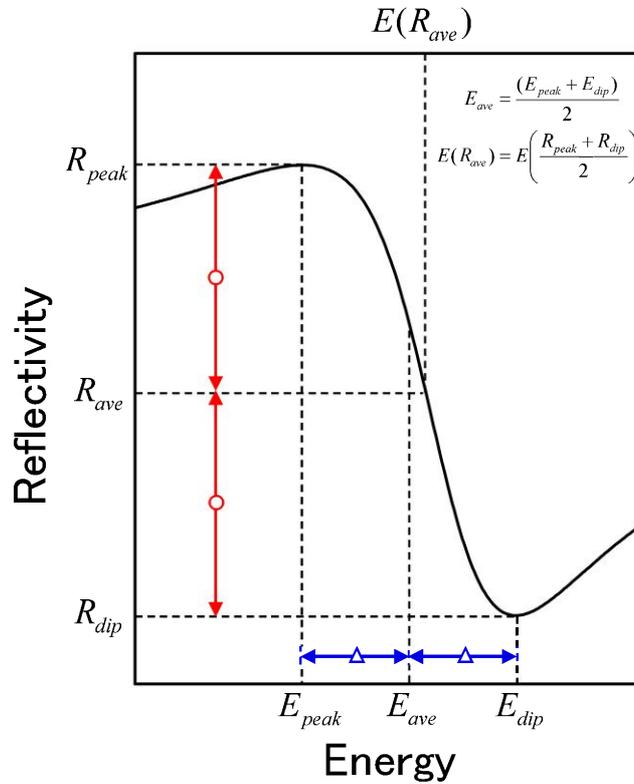


図 4.6 E_{ave} と $E(R_{ave})$ の 2 つの特征的エネルギーの定義.

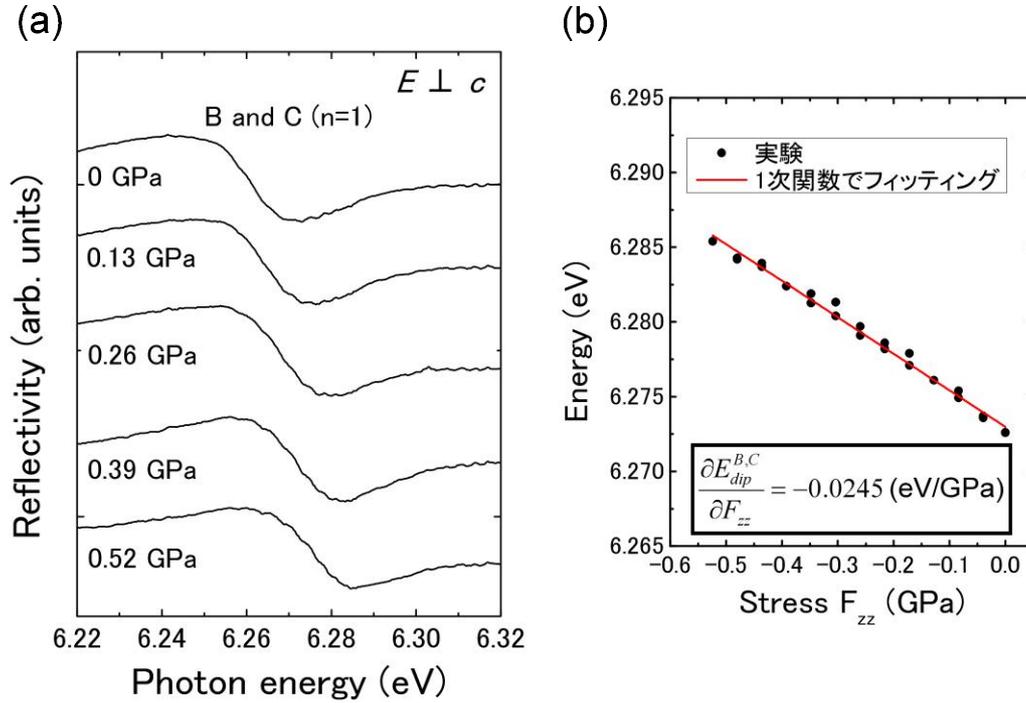


図 4.7 (a) $P \parallel c$ における m 面 AlN 基板の反射スペクトル, (b) その応力応答.

印加しながら, m 面 AlN バルク基板の偏光反射測定を行った ($P \parallel c$). 電界ベクトルの振動方向は c 軸に垂直に振動させている ($E \perp c$). 図 4.7(a) に, $P \parallel c, E \perp c$ のときの反射スペクトルを示す. 図 4.7(a) より, 応力の増加に伴って, 1つの山と谷で構成される共鳴構造が高エネルギー側にシフトしている. この共鳴スペクトルには, B,C 励起子遷移が重畳していると, 先行研究で推測されていることを第 2 章で述べた [53]. 本研究においても, 図 4.7(a) の 0 GPa のときの反射スペクトルに示すように, 2つの共鳴構造が分離して観測されることはなかった. また, この実験配置で応力を増加させても, 新たな共鳴構造は現れなかった. 図 4.7(b) に, この共鳴構造の E_{dip} の応力応答を示す. 1次関数でフィッティングすることにより,

$$\frac{\partial E_{dip}^{B,C}}{\partial F_{zz}} = -0.0245 \text{ eV/GPa}, \quad (4.3)$$

という値が得られた^{*4}. 1次関数でフィッティングした理由は後の 4.3.9 節で説明する.

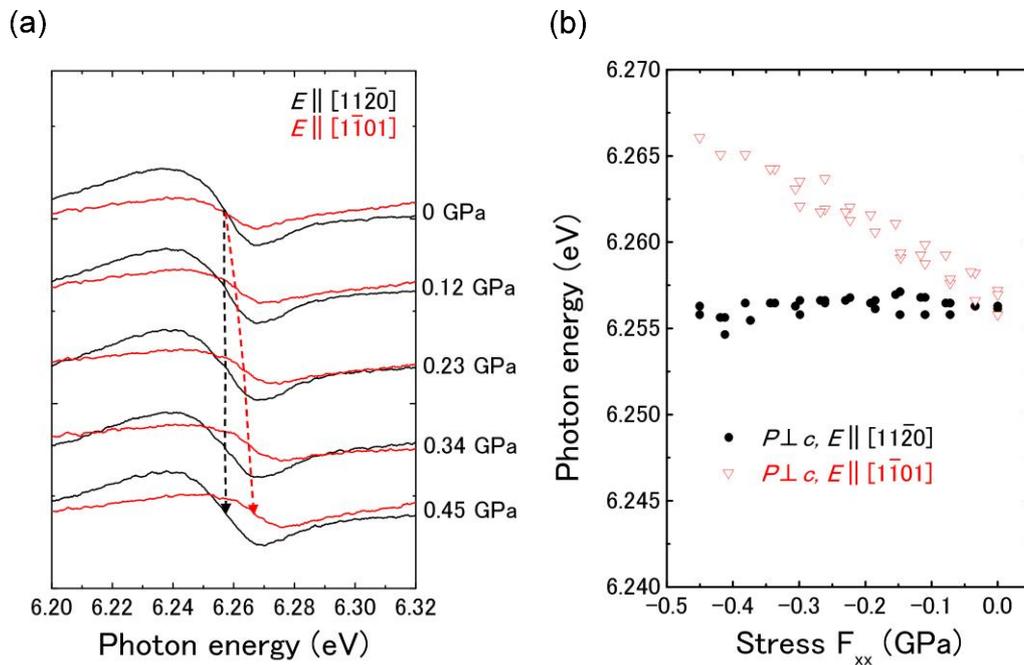


図 4.8 (a) $P \perp c$ における r 面 AlN 基板の反射スペクトル, (b) その応力応答.

4.3.6 $P \perp c$ における r 面 AlN バルク基板の偏光反射測定

続いて, c 軸に垂直に応力を印加しながら, r 面 AlN バルク基板の偏光反射測定を行った ($P \perp c$). 図 4.8(a) に, $E \parallel [11\bar{2}0]$ と $E \parallel [1\bar{1}01]$ のときの反射スペクトルの応力依存性を示す. 図 4.8(a) より, 0 GPa のときは, $E \parallel [11\bar{2}0]$ と $E \parallel [1\bar{1}01]$ における共鳴構造の中心位置はほぼ同じエネルギーにあるが, 応力の増加とともに両者は乖離していくことが分かる^{*5}.

この実験結果について詳しく考察する. 図 4.8(a) の, 1 つの山と谷で構成される共鳴構造が, 1 つの固有状態に起因した共鳴構造であると仮定すると, 偏光方向の違いによって, 共鳴構造の中心エネルギー位置が異なることを説明できない. したがって, この実験結果は, 1 つの共鳴構造の中に複数の固有状態に起因した遷移が存在していることを示している. 電子正孔対による再結合描像においては, 複数の遷移の候補として B, C バンド間遷移しか存在しないため, これら 2 つの遷移が重畳していると解釈される. 一方, 励起子による再結合描像を用いて解釈すると, B 励起子 ($\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$) と C 励起

^{*4} E_{dip} で応力応答を記述したのは, E_{peak} を精度良く定義するのが困難であったという実験上の理由による. 理論的には, $E(R_{ave})$ を用いるのと等価である.

^{*5} m 面 AlN バルク基板と r 面 AlN バルク基板の反射スペクトルは, 数 meV 程度エネルギー位置がずれている. 種々の理由が考えられるが, その 1 つとして試料の初期歪みが考えられる. 本研究では, 無歪み状態におけるエネルギー原点は r 面 AlN バルク基板を基準としている.

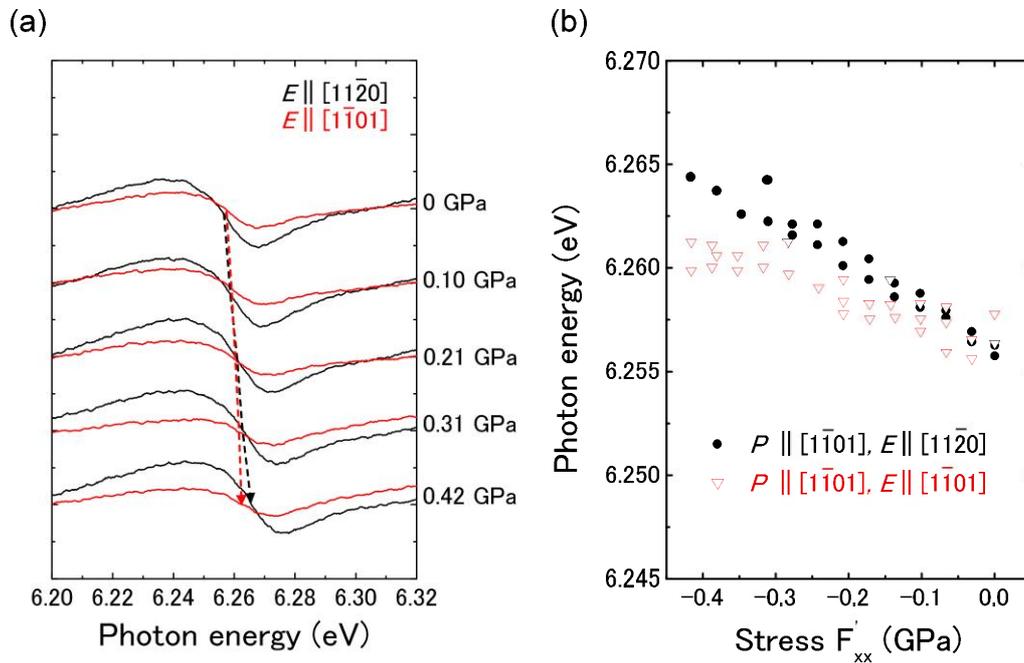


図 4.9 (a) $P \parallel [1\bar{1}01]$ における r 面 AlN 基板の反射スペクトル, (b) その応力応答.

子 ($\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_5$) はともに 4 つの状態から構成されているので, B または C 励起子遷移の片方のみで, この実験結果を説明することが理論上可能である. しかしながら, Γ_2 と Γ_6 の既約表現に属する励起子遷移は禁制遷移であり*⁶, また, Γ_1 の既約表現に属する C 励起子遷移の振動子強度は極めて小さいことから*⁷, B 励起子または C 励起子遷移のみによって構成される共鳴構造とは考えにくい. さらに, 2.3.2 節で述べたように, 窒素の原子番号が小さいことから, 窒化物半導体におけるスピン軌道相互作用は一般に小さい. したがって, AlN における B, C 励起子はエネルギー的に近接しているはずである.

以上のことから, 図 4.8(a) は, 1 つの山と谷で構成される共鳴構造に, B 励起子遷移と C 励起子遷移が重畳していることを示す結果であると言える. これまでに, AlN における B, C 励起子遷移を, 区別できる形で可視化した研究は存在しないことを言及しておく.

この実験配置は異方的一軸性応力条件であるので, 図 4.8(a) を解析することで, C_5 に関する知見が得られる. 図 4.8(b) に, 図 4.8(a) における $E(R_{ave})$ をプロットしたものを示す.

4.3.7 $P \parallel [1\bar{1}01]$ における r 面 AlN バルク基板の偏光反射測定

最後に, $[1\bar{1}01]$ 方向に平行に一軸性応力を印加しながら, r 面 AlN バルク基板の偏光反射測定を行った ($P \parallel [1\bar{1}01]$). 図 4.9(a) に, $E \parallel [11\bar{1}20]$ と $E \parallel [1\bar{1}01]$ のときの反射スペクトルの応力依存性を示す. 図 4.8(a) と同様に, 図 4.9(a) においても, 応力の増加に伴って, $E \parallel [11\bar{1}20]$ と $E \parallel [1\bar{1}01]$ で共鳴構造の中心エネルギー位置がずれていく.

この実験配置はせん断一軸性応力条件であるので, 図 4.9(a) を解析することで, C_6 に関する知見が得られる. 図 4.9(b) に, 図 4.9(a) における $E(R_{ave})$ をプロットしたものを示す.

4.3.8 A 励起子遷移の応力依存性の解析

4.3.1 節で述べたように, A 励起子遷移の応力依存性を最初に解析する. 2.5.3 節で定式化した式 (2.8) は, 全ての励起子状態間における歪み相互作用を考慮した式となっている. したがって, 最も厳密な式であると言えるが, このハミルトニアンにおける未知数, すなわち励起子変形ポテンシャルの数は 6 つと多い. AlN のように, B, C 励起子遷移を明瞭に分離できない場合, 6 つの励起子変形ポテンシャルを同時に同定することは極めて困難である. そこで, AlN のバンド構造に着目して, 式 (2.8) を単純化する.

A 励起子遷移の応力依存性として, 図 4.4(a) の等方的一軸性応力条件と, 図 4.4(b) の異方的一軸性応力条件の 2 つの条件を測定した. ともにせん断歪みが導入されていない条件であるので, 表 2.8 において $H = 0$ となる. さらに, AlN における A 励起子遷移は, B, C 励起子とエネルギー的に大きく離れている. したがって, 両者間の相互作用を無視するのは良い近似となる. これは, A 励起子と C 励起子間のスピン軌道相互作用 (Δ_3) による結合を無視することを意味しており, この近似により A 励起子の軌道角運動量は良い量子数となる.

これらの近似の下で, AlN における A 励起子遷移の応力依存性を記述する有効ハミルトニアンは,

$$H_A^{\text{Strain}} = C_1 \epsilon_{zz} + C_2 (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}), \quad (4.4)$$

と単純化される. 式 (4.4) に, 3.3.7 節で求めた等方的一軸性応力条件と異方的一軸性応

*6 $P \parallel [1\bar{1}01]$ の応力を導入すると, 系の対称性が低下し, 僅かながら有限の振動子強度を持つ.

*7 AlN における結晶場分裂相互作用が非常に大きいことによる.

表 4.2 これまでに報告されている AlN の弾性定数の値. 単位は GPa.

Years	AlN	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	試料または計算手法
(Exp.)							
1981	Tsubouchi <i>et al.</i> [109]	345	125	120	395	118	サファイア基板上薄膜
1993	McNeil <i>et al.</i> [110]	411	149	99	389	125	単結晶バルク
2007	Kazan <i>et al.</i> [111]	394	134	95	402	121	単結晶バルク
(Calc.)							
1996	Kim <i>et al.</i> [89]	398	140	127	382	96	FP-LMTO
1997	Wright [90]	396	137	108	373	116	Pseudopotential LDA
1998	Shimada <i>et al.</i> [91]	398	142	112	383	127	Pseudopotential LDA

力条件の条件式をそれぞれ適用し、応力に対する微分係数をとると、

$$\begin{aligned}\frac{\partial E^A}{\partial F_{zz}} &= -\{S_{33}C_1 + 2S_{13}C_2\}, \\ \frac{\partial E^A}{\partial F_{xx}} &= -\{S_{13}C_1 + (S_{11} + S_{12})C_2\},\end{aligned}\quad (4.5)$$

が得られる*8. 式 (4.5) は、図 4.5(a) と (b) に示す比例係数そのものである. これが、図 4.4(a) と (b) の実験結果を、1 次関数でフィッティングした理由である. 弾性定数の値さえ既知であれば、この 2 式から C_1 と C_2 を決定することができる. すなわち、AlN の特異なバンド構造を上手く利用することで、A 励起子遷移の応力依存性のみから C_1 と C_2 を同定することが可能となる*9.

さて、AlN の弾性定数について議論する必要がある. 表 4.2 に、これまでに報告されている AlN の弾性定数の値を載せる. 本研究では、参考文献 [111] で報告されている弾性定数を確からしいとした. その理由を以下に述べる. 図 4.10 に、参考文献 [111] の弾性定数を式 (4.5) に代入し、図 4.5(a) と (b) の実験結果を解析したものを示す. 本研究における実験結果 ($P \parallel c$ と $P \perp c$) は、それぞれ図 4.10 における直線 (a) と (b) に対応し、両者の交点から、 C_1 と C_2 の値はそれぞれ $C_1 = 4.3$ eV, $C_2 = 11.5$ eV と同定できる. 一方、参考文献 [57] では、等方的二軸性歪み条件と擬立方晶近似を組み合わせると $C_1 = 6.9$ eV, $C_2 = 15.2$ eV と同定している*10. したがって、本研究で得られた C_1 と C_2 は、これまでに報告されている値とは異なっていることが分かる. ここで、図 4.10 において、直線 (b) と (c) は交点を持たないため、異方的一軸性応力条件と等方的二軸性歪み条件の実験結果を同時に満たす C_1 と C_2 の値は、一見存在しないように見える. しかしながら、参考文献 [57] では、参考文献 [90] の弾性定数が採用されている

*8 -1 を乗じている理由は 2.5.3 節に示している.

*9 この手法は A-C 励起子遷移がエネルギー的に近接している GaN には適用できない.

*10 それぞれ図 4.10 における直線 (c) と (d) に対応する.

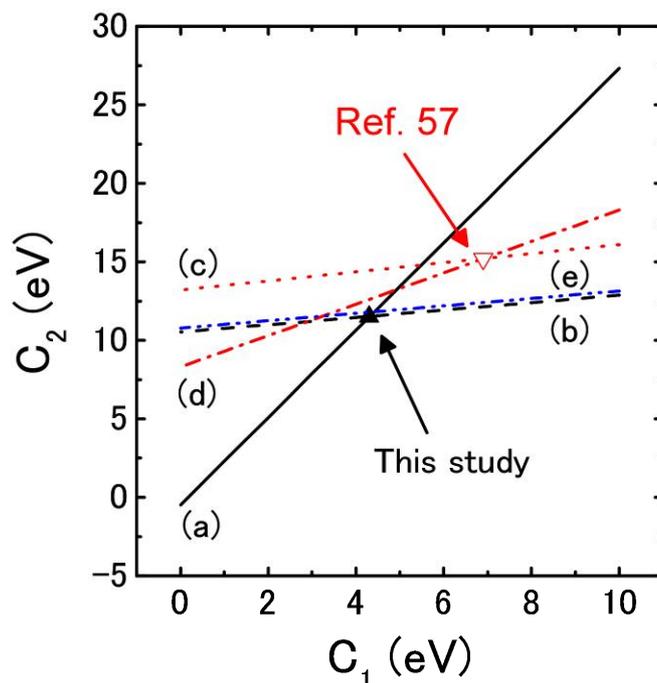


図 4.10 AlN における C_1 と C_2 の満たすべき関係. (a) $P \parallel c$, (b) $P \perp c$, (c) 参考文献 [57] における等方的二軸性歪み条件, (d) 参考文献 [57] における擬立方晶近似, (e) 参考文献 [57] の実験結果を参考文献 [111] の弾性定数を用いて再解析.

ため、直線 (b) と直線 (c) を単純に比較することは解析として適切ではない。そこで、参考文献 [111] の弾性定数を用いて、参考文献 [57] における等方的二軸性歪み条件の実験結果を再解析すると、図 4.10 における直線 (e) が得られた。図 4.10 より、直線 (e) は $C_1 = 4.3$ eV と $C_2 = 11.5$ eV の近傍を通っている。これは、本研究で提示している C_1 と C_2 の値と、参考文献 [111] の弾性定数の組み合わせが、本研究における実験結果 ($P \parallel c$ と $P \perp c$) を記述することに加えて、等方的二軸性歪み条件の実験結果 [57] も説明できることを示している。他の弾性定数を採用すると、本研究の実験結果と従来の実験結果を同時に説明できる励起子変形ポテンシャルは存在しなかった。これらのことから、本研究では参考文献 [111] の弾性定数を最も確からしい値とし、AlN における C_1 と C_2 の値をそれぞれ 4.3 eV と 11.5 eV と同定した。

4.3.9 B,C 励起子遷移の応力依存性の解析

前節で、A 励起子遷移の応力依存性を解析することにより、AlN の C_1 と C_2 の値を同定した。擬立方晶近似を使用せずに、 C_1 と C_2 を同定していることが、本研究と先行研究の差異であり、本研究ではこれまでの報告値 [57, 103, 104] とは異なる値が得られている。本節では、AlN の B,C 励起子遷移の応力依存性を解析することで、AlN のバル

クパラメータと、残りの励起子変形ポテンシャルである C_{3-6} の同定を行う。

まず、図 4.7(a) の $P \parallel c, E \perp c$ における実験結果の解析を行う。前節において、AlN の A 励起子遷移と C 励起子遷移はエネルギー的に大きく離れているため、スピン軌道相互作用を無視することは良い近似であることを述べた。スピン軌道相互作用を無視すると、B,C 励起子遷移の応力依存性は、以下のハミルトニアンで記述することができる、

$$H_{B,C}^{\text{Strain}} = (C_1 + C_3 J_z^2) \epsilon_{zz} + (C_2 + C_4 J_z^2) (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}). \quad (4.6)$$

ただし、異方的歪みやせん断歪みは存在しないとしている^{*11}。このとき、B,C 励起子の軌道角運動量を $J_z = \pm 1$ とすることができるので、B,C 励起子遷移の応力依存性はともに、

$$\frac{\partial E^{B,C}}{\partial F_{zz}} = -\{S_{33}(C_1 + C_3) + 2S_{13}(C_2 + C_4)\}, \quad (4.7)$$

となる。左辺は、図 4.7(b) の比例係数そのものである。これが、図 4.7(a) の実験結果を 1 次関数でフィッティングした理由である。

続いて、図 4.8(a) と図 4.9(a) の実験結果の解析を行う。6.26 eV 付近の 1 つの山と谷で構成される共鳴構造に、B,C 励起子遷移が重畳していることは既に明らかにした。AlN のバルクパラメータと、残りの励起子変形ポテンシャル C_{3-6} を精密に同定するためには、この共鳴構造における B,C 励起子遷移のそれぞれの寄与を、正確に切り分けて定量する必要がある。そこで、本節では、励起子ポラリトンモデルによる誘電関数を仮定して、反射スペクトルを記述することにした^{*12}。励起子ポラリトンの誘電関数は、次のように書けることが知られている [45]、

$$\epsilon(E) = \epsilon_b + \sum_i \frac{\chi_i E_i}{E_i^2 - E^2 - iE\Theta_i}. \quad (4.8)$$

ここで、 ϵ_b は背景誘電率^{*13}、 E_i, Θ_i, χ_i は i 番目の振動子における固有エネルギー、拡がり幅、および振動子強度である。本章における測定は全て垂直入射条件で行っているため、垂直入射条件における Fresnel の式から、反射スペクトルを計算することができる。 $E \parallel [11\bar{2}0]$ のときの反射スペクトルの解析には、 i として B,C 励起子遷移の 2 つの遷移を考慮した。一方、 $E \parallel [1\bar{1}01]$ のときの反射スペクトルは、 $[1\bar{1}01]$ 方向の誘電関数 $\epsilon_{[1\bar{1}01]}$ から導出され、 $\epsilon_{[1\bar{1}01]}$ は次のように定義される、

$$\epsilon_{[1\bar{1}01]} = \epsilon_{[0001]}^2 \sin^2 \theta + \epsilon_{[1\bar{1}00]}^2 \cos^2 \theta. \quad (4.9)$$

*11 すなわち、表 2.8 において $K = H = 0$ である。

*12 第 3 章では、反射スペクトルの解析に経験的な式を使用している [48]。GaN の場合、A-C 励起子遷移がそれぞれ区別して明瞭に観測されており、厳密なスペクトルフィッティングを行う必要がなかったためである。

*13 ϵ_b は高周波比誘電率である。

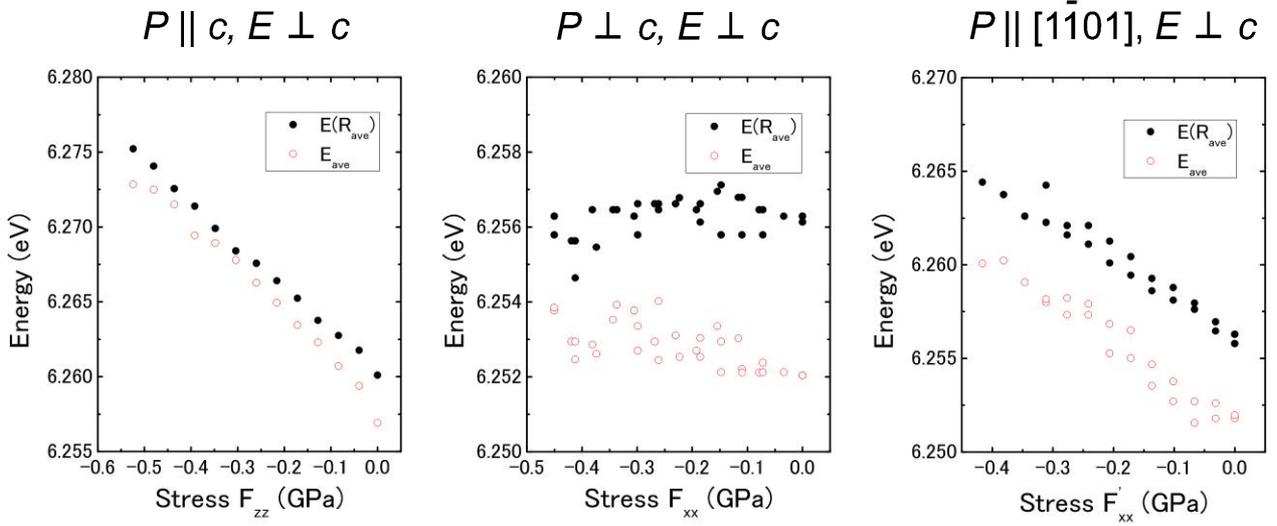


図 4.11 各実験における E_{ave} と $E(R_{ave})$ の応力依存性.

ここで、 $\epsilon_{[0001]}$, $\epsilon_{[1\bar{1}00]}$ はそれぞれ $[0001]$ 方向と $[1\bar{1}00]$ 方向の誘電関数である。 θ は c 面からの傾き角である。 $\epsilon_{[1\bar{1}20]}$ の振動子としては、B, C 励起子遷移を考慮した。 $\epsilon_{[0001]}$ の振動子としては、A 励起子と、2つの LO フォノンが同時に励起される遷移と、A 励起子連続帯吸収を考慮した^{*14}。ここで、LO フォノンエネルギーの応力依存性は、励起子エネルギーの応力依存性に比べて非常に小さいとして無視している [112]。

さて、式 (4.8) を用いて、 $E \parallel [11\bar{2}0]$ のときの、0 GPa における反射スペクトルのフィッティングを行った。その結果、背景誘電率と拡がり幅は、他のパラメータに依らず、それぞれ $\epsilon_b = 9$ と $\Theta_B = \Theta_C = 27$ meV でほぼ一定値となった。一方、B, C 励起子遷移の固有エネルギーと振動子強度に関しては、フィッティングによって解を一意に決定することはできなかった^{*15}。そこで、何らかの指導原理を得るために、反射スペクトルにおける E_{ave} と $E(R_{ave})$ の値に着目した。図 4.11 に、それぞれの実験配置での E_{ave} と $E(R_{ave})$ の応力依存性を示す。図 4.11 より、全ての実験配置で、 E_{ave} と $E(R_{ave})$ は、実験分解能の範囲を超えて、一致していないことが分かる。先述したように、 E_{ave} を精度良く決定できないことから、 E_{ave} の応力依存性から物性定数を同定することは難しいが、全ての実験配置で観測された E_{ave} と $E(R_{ave})$ の差は、何らかの本質的な意味を有していると考えられる。したがって、測定回数の最も多い 0 GPa のときの $E(R_{ave}) - E_{ave} = 4$ meV というエネルギー差だけ解析対象とすることにした^{*16}。その結果、この 4 meV というエネルギー差を生み出すためには、B 励起子遷移と C 励起子遷移の振動子強度に大きな差を与えなければならないことが分かった。これは、AlN にお

*14 A 励起子連続帯吸収は、誘電関数の虚部に定数項を加えることで取り込んだ。

*15 先行研究 [53] において、同様の問題を抱えていると考えられる。

*16 繰り返しになるが、 E_{ave} と $E(R_{ave})$ の差は、B, C 励起子遷移から構成される共鳴構造においてのみ観測された。

表 4.3 AlN のバルクパラメータの値. 単位は meV.

Years	AlN(Experimental)	Δ_1	Δ_2	Δ_3	j
2004	Chen <i>et al</i> [55]	-230	6.7	6.7	-
2005	Silveira <i>et al.</i> [53]	-225	12	12	-
2007	Prinz <i>et al.</i> [113]	-237	6.7	6.7	-
2007	Ikeda <i>et al.</i> [103]	-152.4	6.3	6.3	-
2011	Taniyasu <i>et al.</i> [114]	-165	6.3	6.3	-
2011	Rosbach <i>et al.</i> [57]	-212	5.3	5.3	-
2012	Feneberg <i>et al.</i> [115]				-4.0
2012	Present work [116]	-211.5	6.0	6.5	6.0

ける電子正孔交換相互作用の存在を示唆する結果であると言える^{*17}. このように, E_{ave} と $E(R_{ave})$ のエネルギー差が 4 meV 程度存在するという束縛条件のもとで, $E \parallel [11\bar{2}0]$ のときの, 0 GPa における反射スペクトルのフィッティングを行うことにより, AlN のバルクパラメータとして, $\Delta_1 = -211.5$ meV, $\Delta_2 = 6.0$ meV, $\Delta_3 = 6.5$ meV, $j = 6.0$ meV を得た.

表 4.3 に, これまでに報告されている AlN のバルクパラメータの値と, 本研究で同定した値を載せる. 表 4.3 より, Δ_{1-3} の値は従来の報告値とほぼ同程度であることが分かる. 一方, 電子正孔交換相互作用の強さを表す j については, $j = 6$ meV という非常に大きな値が得られた. 本研究と同時期に, $j = -4$ meV という値が他研究機関によって報告されている [115]. この AlN における電子正孔交換相互作用の大きさについては, 第 5 章で詳細に議論する. Δ_{1-3} の値は従来の報告値とほぼ同程度であるが, $j = 6$ meV という巨大な電子正孔交換相互作用のため, A,B,C 励起子遷移の相対エネルギーは先行研究と大きく異なることを言及しておく.

ここで, 本研究で同定した AlN のバルクパラメータの誤差について述べる. Δ_1 の誤差は ± 3 meV 以下, Δ_2 と j の誤差は $+1$ meV 以下と比較的小さい値である. しかしながら, Δ_3 に関しては, $+4$ meV 程度の誤差が存在する. これは, AlN において, A 励起子遷移と C 励起子遷移がエネルギー的に大きく離れているために, 系に対する Δ_3 の影響が小さいためである.

さて, バルクパラメータが求まったので, 応力依存性を解析して励起子変形ポテンシャル C_{3-6} を同定する. その解析手法は下記の通りである. 3.3.7 節で述べたように, 応力依存性を直接決定する量は, 励起子変形ポテンシャルではなく, α, β, γ である. α, β, γ が分かれば, 全ての励起子遷移の固有エネルギーと振動子強度の応力依存性を計

*17 第 5 章において詳細を述べる.

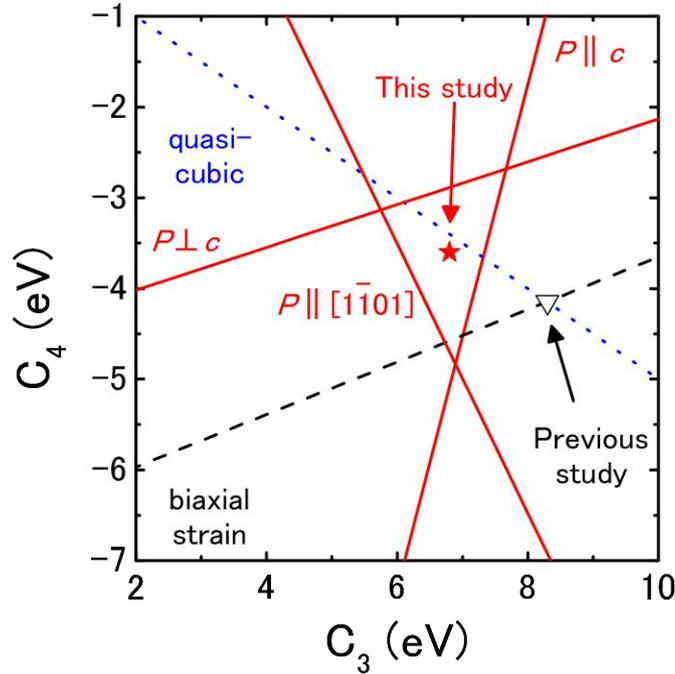


図 4.12 AlN における C_3 と C_4 が満たすべき関係. 等方的二軸性歪み条件の実験結果は参考文献 [57] より引用.

算することができる. ϵ_b と Θ は他のパラメータに依存しないことを既に述べた. したがって, α, β, γ が既知であれば, 式 (4.8) を用いて, 反射スペクトルを計算することができる. そして, このようにして計算した反射スペクトルから, $E(R_{ave})$ の応力依存性を知ることができる. 本研究では, このようにして計算した $E(R_{ave})$ の応力依存性と, 実験によって得られた $E(R_{ave})$ の誤差を最小とすることにより, α, β, γ の同定を行った.

まず, 図 4.8(b) の, $P \perp c$ における $E(R_{ave})$ を, 両偏光方向 ($E \parallel [11\bar{2}0]$ と $E \parallel [1\bar{1}01]$) について同時に解析した. これより, 計算結果と実験結果の誤差を最小にする β^u と β^a の値として, $\beta^u = -0.0093$ eV/GPa, $\beta^a = 0.0115$ eV/GPa が得られた.

続いて, 図 4.9(b) の, $P \parallel [1\bar{1}01]$ における $E(R_{ave})$ を, 両偏光方向 ($E \parallel [11\bar{2}0]$ と $E \parallel [1\bar{1}01]$) について同時に解析した. これより, 計算結果と実験結果の誤差を最小にする $\gamma^u, \gamma^a, \gamma^s$ の値として, $\gamma^u = 0.0036$ eV/GPa, $\gamma^a = 0.0058$ eV/GPa, $\gamma^s = -0.0125$ eV/GPa が得られた.

図 4.12 に, $P \parallel c, P \perp c, P \parallel [1\bar{1}01]$ の各実験において C_3 と C_4 が満たすべき関係を示す. 第 3 章のときと同様に, 3 つの実験結果の直線から構成される三角形の重心を確からしい値として, AlN における C_3 と C_4 の値をそれぞれ $C_3 = 6.8$ eV, $C_4 = -3.6$ eV と同定した. 次いで, C_5, C_6 と解析することで, $C_5 = -2.8$ eV と $C_6 = -4.5$ eV と同定した.

図 4.13 に, 本研究で同定した物性定数を用いて計算した $E(R_{ave})$ の応力依存性を線で示す. 図 4.13 には, $E(R_{ave})$ の実験結果も点で示している. これより, 全ての実験結

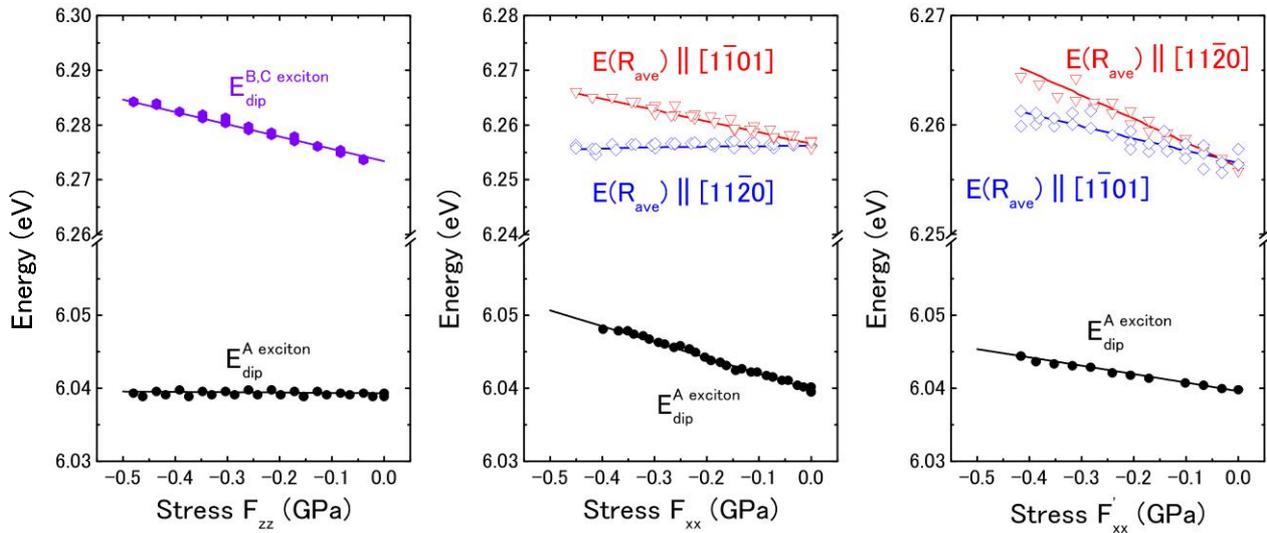


図 4.13 AlN における各励起子遷移の特征的エネルギーの応力依存性. 点は実験結果, 線は本研究で同定した物性定数を用いた計算結果.

表 4.4 AlN の励起子変形ポテンシャル. 単位は eV.

Years	AlN	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	$C_3/(-2C_4)^{*18}$
(Experimental)								
2007	Ikeda <i>et al.</i> [103]	8.4	15.6	8.19	-4.10			1
2010	Gil [104]	6.04	-2.15	8.19	-4.10			1
2011	Rosbach <i>et al.</i> [57]	6.9	15.2	8.3	-4.15			1
2012	Present work [116]	4.3	11.5	6.8	-3.6	-2.8	-4.5	0.9
(Calculation)								
1996	Suzuki <i>et al.</i> [93]			4.49	-2.18	-2.58	-4.08	1.0
1997	Kim <i>et al.</i> [96]			9.6	-4.8			1.0
1998	Shimada <i>et al.</i> [91]			8.84	-3.92	-3.36		1.1
2002	Wagner <i>et al.</i> [98]	3.39	11.81	9.42	-4.02			1.2
2003	Vurgaftman <i>et al.</i> [35]	3.4	11.8	8.8	-3.9	-3.4	-3.4	1.1
2007	Vurgaftman <i>et al.</i> [35]	3.4	11.8	9.4	-4.0	-3.3	-2.7	1.2
2011	Yan <i>et al.</i> [99]	4.21	12.07	9.22	-3.74	-3.30	-4.49	1.2

果を上手く説明できていることが分かる. 表 4.4 に, 本研究で同定した AlN の励起子変形ポテンシャルと, これまでの報告値を載せる. 表 4.4 に示すように, 本研究は, AlN における全ての励起子変形ポテンシャルを実験的に同定した, 初めての研究である. C_3

*18 これまでに, AlN の C_5 と C_6 に関する実験的報告が存在しないため, 擬立方晶近似を用いても全ての励起子変形ポテンシャルは得られない. したがって, 参考文献 [35, 79] の値を計算値としている.

と C_4 は僅かに擬立方晶近似からずれており、次節で考察する。

ここで、本研究で同定した励起子変形ポテンシャルの誤差について述べる。 C_1 と C_2 は光学半値幅の狭い A 励起子遷移から同定しているため、その相対誤差は 10 % 以下である。一方、 C_{3-5} は光学半値幅の広い B,C 励起子遷移から同定しているため、その相対誤差は 15 % 程度存在する。最後に、 C_6 に関して、スピン軌道相互作用 (Δ_3) と同じで、AIN の励起子状態に与える影響は小さいことが、その対称性から分かる。すなわち、図 4.9 における B,C 励起子遷移の応力依存性に、 C_6 の大きさはほとんど影響しない。すなわち、図 4.9 の実験結果のみに着目すると、 C_6 の相対誤差は極めて大きいものとなる。そこで、 $P \parallel [1\bar{1}01], E \parallel [1\bar{1}01]$ のときの、A 励起子遷移の応力依存性に着目した。 C_6 の大きさは、この実験配置における A 励起子遷移の応力依存性に影響を与える。A 励起子遷移は光学半値幅の鋭い遷移であるため、 C_6 をより精密に同定することが可能である。 $P \parallel [1\bar{1}01], E \parallel [1\bar{1}01]$ のときの A 励起子遷移の応力依存性を調べた結果、B,C 励起子遷移の応力依存性をもとに同定した励起子変形ポテンシャルによって、非常に綺麗に説明できることが分かった。すなわち、本研究で同定した C_6 の値は信頼性の高いものであり、 C_{3-5} と同程度の相対誤差に収まっていると考えられる。

4.4 ウルツ鉱構造における擬立方晶近似

前章と本章で、擬立方晶近似を用いずに、GaN と AIN の励起子変形ポテンシャルを同定することに成功した。ここでは、3.3.11 節における課題であったウルツ鉱構造における擬立方晶近似に関する考察を行う。

まず、励起子変形ポテンシャルに対する擬立方晶近似を再記する、

$$\begin{aligned} C_1 - C_2 &= -C_3, \\ -C_3 &= 2C_4, \\ C_3 + 4C_5 &= \sqrt{2}C_6. \end{aligned} \quad (4.10)$$

このように、擬立方晶近似は独立に 3 つの式が存在するので、全ての式に対してその妥当性を検証する必要がある。そこで、それぞれの式に対して、擬立方晶近似からのズレを次の式で定量する、

$$\xi = -\frac{C_1 - C_2}{C_3}, \quad (4.11)$$

$$\zeta = -\frac{C_3}{2C_4}, \quad (4.12)$$

$$\eta = \frac{C_3 + 4C_5}{\sqrt{2}C_6}. \quad (4.13)$$

表 4.5 ウルツ鉱構造を有する化合物半導体における $c/a, u, \xi, \zeta, \eta$ の値.

Materials	c/a	u	ξ	ζ	η
(Experimental)					
AlN(Present work)	1.6009		1.1	0.9	0.7
ZnO [65]	1.6024		0	0.3	2.8
ZnO [82]	1.6024		0.2	0.5	3.8
CdS [65]	1.6235		1.3	0.2	2.8
GaN(Present work [70])	1.6259		1.0	0.5	1.4
CdSe [65]	1.6305		0.7	0.9	4.2
Ideal	1.6330	0.3750			
(Calculation)					
MgO [117]	1.5442	0.3919	1.0	1.5	0.4
CdO [117]	1.5715	0.3878	1.4	-3.1	3.2
AlN [99]	1.6025	0.3819	0.9	1.2	0.6
ZnO [117]	1.6047	0.3807	-1.3	0.3	1.8
InN [99]	1.6209	0.3796	0.4	0.8	1.3
GaN [97]					
GaN [99]	1.6257	0.3772	0.6	0.9	1.1

$\xi = \zeta = \eta = 1$ が全て成立しているとき、擬立方晶近似は成立していると言える。表 4.5 に、実験または計算によって求められた $c/a, u, \xi, \zeta, \eta$ の値を示す。ここで a, c はそれぞれ a 軸長と c 軸長、 u は内部パラメータである。表 4.5 より、本研究で同定した GaN の励起子変形ポテンシャルは、 ζ, η に対する擬立方晶近似を満たしておらず、AlN の励起子変形ポテンシャルは、特に η に対する擬立方晶近似を特に満たしていないことが分かる。

ウルツ鉱構造は c/a と u という 2 つの独立量を持つが、表 4.5 から分かるように、 c/a と u は逆相関を持つ。したがって、結晶の構造パラメータと ξ, ζ, η を比較するときは、 c/a か u の片方を考慮すれば十分と考えられる。図 4.14 に、各材料における ξ, ζ, η と c/a の関係を示す。図 4.14(b) だけを見ると、理想ウルツ鉱構造に近づくほど $\zeta = 1$ が成立するように見える。しかしながら、擬立方晶近似が成立するということは、 $\xi = \zeta = \eta = 1$ が同時に満たされる必要があるので、図 4.14(a),(c) などの乖離具合を見ると、理想ウルツ鉱構造において、擬立方晶近似が必ず成立するとは言い難い。

以上のことから、ウルツ鉱構造の励起子変形ポテンシャルに対する擬立方晶近似について、次のことが主張できる。まず、ウルツ鉱構造において、擬立方晶近似が成立する

保証はない。したがって、実験や理論計算によって、対象とする材料系における擬立方晶近似の妥当性を吟味することが重要である。本研究では、GaNにおいて ζ と η 、AlNにおいて η に関する擬立方晶近似が大きく破れていることを見出した。次いで、この擬立方晶近似の妥当性は c/a と単純な相関関係を有していない。さらに議論を深めるためには、他の物性定数(例えば弾性定数)に対する擬立方晶近似の妥当性などを考慮することが有効であり、実験と理論の精度を上げることが重要であると考えられる^{*19}。

4.5 まとめ

本章では、AlNにおける全ての励起子変形ポテンシャルの同定を行った。まず、AlNの励起子変形ポテンシャルの同定を行った先行研究について触れ、従来の手法における問題点を述べた。そして、それらの問題点を解決できる手法として、本研究では一軸性応力下におけるAlNバルク基板の偏光反射測定を行った。そして、AlNのバルクパラメータと励起子変形ポテンシャルを同定することに成功した。また、AlNの励起子変形ポテンシャルについて、 η に対する擬立方晶近似が破綻していることを見出した。

最後に、本章における実験によって、AlNにおける極めて大きい電子正孔交換相互作用の存在が示唆された。そこで、次章ではAlNにおける電子正孔交換相互作用に関してさらなる議論を行う。

^{*19} 表 3.4 や表 4.4 から分かるように、第一原理計算によって求められた励起子変形ポテンシャルの値も大きくばらついている。

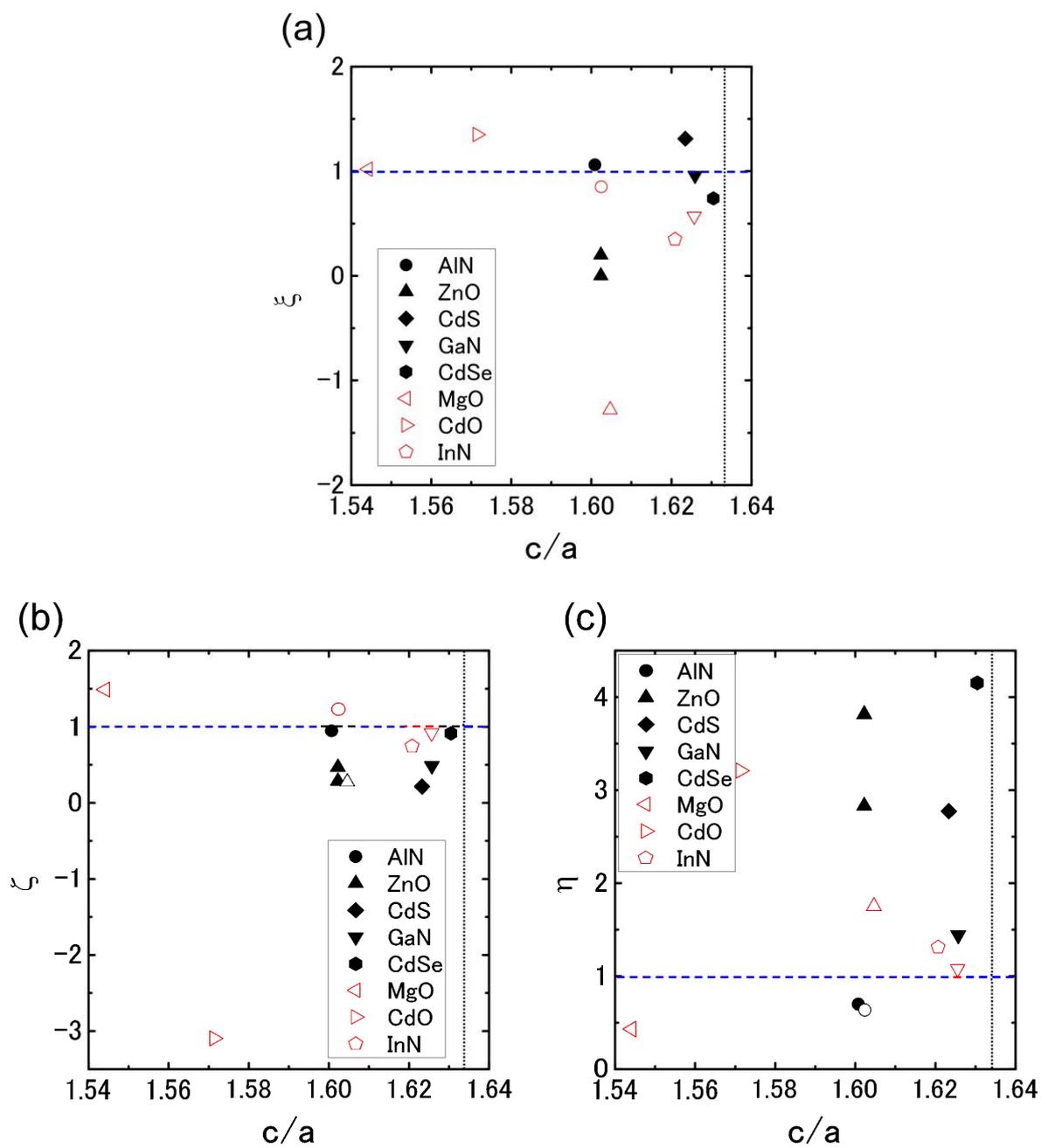


図 4.14 ウルツ鉱構造における擬立方晶近似 (破線が擬立方晶近似). (a) ξ について, (b) ζ について, (c) η について.

第5章

AlNにおける電子正孔交換相互作用の解明

5.1 はじめに

第4章の一軸性応力下におけるAlNの偏光反射測定において、非常に大きな電子正孔交換相互作用の存在が示唆された。既に述べたように、GaNの電子正孔交換相互作用に関する先行研究はいくつか存在するが[52,58–61]、AlNの電子正孔交換相互作用に関する研究は1つ^{*1}しか存在しない[115]。参考文献[115]では、AlNにおける電子正孔交換相互作用の値を $j = -4$ meVと見積もっている。一方、本研究では、第4章の実験結果から、AlNにおける電子正孔交換相互作用の値を $j = +6$ meVと見積もっている。両者が求めた j の値は大きく異なっており、AlNの電子正孔交換相互作用に関する知見をさらに積み重ねる必要があると考えられる。そこで、本章では、第4章とは異なる手法を用いて、AlNにおける電子正孔交換相互作用の大きさを評価する。以下に、本章における内容を述べる。

まず、電子正孔対による再結合描像と励起子による再結合描像の両方で、各遷移の振動子強度の大きさを計算する。そして、電子正孔交換相互作用の有無の影響を顕わにする。また、第4章の実験結果を説明するためには、AlNにおいて、電子正孔交換相互作用 j の値が正となる必要があることを述べる。次いで、ホモエピタキシャルAlN薄膜のフォトルミネッセンス(Photoluminescence: PL)測定から、AlNにおける電子正孔交換相互作用の大きさを評価する。ここでは特に、PLスペクトルの偏光依存性と温度依存性に着目する。最後に、種々の半導体材料における電子正孔交換相互作用の大きさを比較することで、AlNにおける j の値が+6 meVであるという本研究の主張をより強固にする。

^{*1} International Workshop on Nitride semiconductors 2012において、我々とFenebergら[115]がAlNにおける電子正孔交換相互作用について初めて言及した。

表 5.1 AlN のバンド間遷移における相対振動子強度 (電子正孔対による再結合描像). バルクパラメータとして $\Delta_1 = -212$ meV, $\Delta_2 = \Delta_3 = 5.3$ meV, $j = 0$ meV を使用 [57].

Transitions	$E \parallel a$	$E \parallel m$	$E \parallel c$
$\Gamma_7^{\text{CB}} - \Gamma_7^{\text{CH}}$	0.001	0.001	1.998
$\Gamma_7^{\text{CB}} - \Gamma_9^{\text{HH}}$	1	1	0
$\Gamma_7^{\text{CB}} - \Gamma_7^{\text{LH}}$	0.999	0.999	0.002

5.2 電子正孔対による再結合描像と励起子による再結合描像

まず, AlN における電子正孔交換相互作用の影響を明示するために, 電子正孔対による再結合描像 ($j = 0$) と, 励起子による再結合描像 ($j \neq 0$) における, 各遷移の振動子強度を考察する.

表 5.1 に, AlN のバルクパラメータを $\Delta_1 = -212$ meV, $\Delta_2 = \Delta_3 = 5.3$ meV, $j = 0$ meV [57] としたときの, バンド間遷移の相対振動子強度を示す. 2.2.6 節で述べたように, $\Gamma_7 \leftrightarrow \Gamma_9$ 遷移は $E \perp c$ にのみ許容で, $\Gamma_7 \leftrightarrow \Gamma_7$ 遷移は $E \perp c$ と $E \parallel c$ の両方に許容である. しかしながら, 表 5.1 の $\Gamma_7^{\text{CB}} \leftrightarrow \Gamma_7^{\text{LH}}$ 遷移に着目すると, $E \parallel c$ の相対振動子強度は非常に小さいことが分かる. 同様に, $\Gamma_7^{\text{CB}} \leftrightarrow \Gamma_7^{\text{CH}}$ 遷移について着目すると, $E \perp c$ の相対振動子強度は非常に小さい. これは, 結晶場分裂相互作用によって, CH バンドと LH バンドがエネルギー的に大きく離れているために, 両者間の相互作用であるスピン軌道相互作用がほとんど働いていないためである*2. その結果, $E \perp c$ における B バンド (HH バンド) 間遷移と C (LH バンド) バンド間遷移の相対振動子強度は, ほぼ同程度となっていることが分かる. 4.3.9 節で, B バンド間遷移と C バンド間遷移の振動子強度を等しいとすると, 図 4.11 における $E(R_{ave})$ と E_{ave} のエネルギー差を説明できないことを述べた. したがって, 電子正孔対における再結合描像では, 図 4.11 の実験結果を説明することができない.

一方, 表 5.2 に, AlN のバルクパラメータを $\Delta_1 = -211.5$ meV, $\Delta_2 = 6.0$ meV, $\Delta_3 = 6.5$ meV, $j = 6$ meV (本研究の値) としたときの, 各励起子遷移の相対振動子強度を示す. 表 5.2 より, $E \perp c$ における B 励起子遷移と C 励起子遷移の相対振動子強度が, 表 5.1 と大きく異なっていることが分かる. これは, Γ_5^{B} と Γ_5^{C} の状態が, 電子正孔交換相互作用を通して混成したためである. もう 1 つ大きな特徴として, C 励起子遷移の相対振動子強度が, B 励起子遷移に比べて大きいことが挙げられる. この B 励起子遷移と C 励起子遷移の相対振動子強度の差が, 図 4.11 における $E(R_{ave}) - E_{ave} = 4$ meV という

*2 第 4 章において, AlN における軌道角運動量は良い量子数と近似できた理由である.

表 5.2 AlN の励起子遷移における相対振動子強度 (励起子による再結合描像). バルクパラメータとして $\Delta_1 = -211.5$ meV, $\Delta_2 = 6.0$ meV, $\Delta_3 = 6.5$ meV, $j = 6$ meV を使用 (本研究の値).

Transitions	$E \parallel a$	$E \parallel m$	$E \parallel c$
A 励起子遷移 ($\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_5$)	0.002	0.002	1.996
B 励起子遷移 ($\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$)	0.304	0.304	0
C 励起子遷移 ($\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_5$)	1.694	1.694	0.004

表 5.3 AlN の励起子遷移における相対振動子強度 (励起子による再結合描像). バルクパラメータとして $\Delta_1 = -212$ meV, $\Delta_2 = \Delta_3 = 5.3$ meV, $j = -4$ meV を使用 [57, 115].

Transitions	$E \parallel a$	$E \parallel m$	$E \parallel c$
A 励起子遷移 ($\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_5$)	0.001	0.001	1.998
B 励起子遷移 ($\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$)	1.592	1.592	0
C 励起子遷移 ($\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_5$)	0.407	0.407	0.002

大きなエネルギー差を生み出す.

また, 表 5.3 に, AlN のバルクパラメータを $\Delta_1 = -212$ meV, $\Delta_2 = \Delta_3 = 5.3$ meV, $j = -4$ meV [57, 115] としたときの, 各励起子遷移の相対振動子強度を示す. このときも, $E \perp c$ における B 励起子遷移と C 励起子遷移の相対振動子強度は大きく異なる. 表 5.2 との違いは, B 励起子遷移の相対振動子強度が, C 励起子遷移よりも大きいことである. 式 (4.8) から得られる反射スペクトルを吟味した結果, B 励起子遷移の相対振動子強度が C 励起子遷移より大きいときは, $E(R_{ave}) < E_{ave}$ となることが分かった. しかしながら, 図 4.11 に示すように, 全ての実験結果において $E_{ave} < E(R_{ave})$ が成立している. したがって, $j = -4$ meV と仮定すると, 図 4.11 の実験結果を説明できない.

以上のことから, 電子正孔交換相互作用 j の値によって, 各遷移の振動子強度は大きく異なることが分かった. そして, 第 4 章の実験結果を説明するためには, $j = 6$ meV という正の値が必要であることを示した.

5.3 電子正孔交換相互作用と励起子微細構造

第 2 章において, GaN と AlN における励起子微細構造は $2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_2 \oplus 3\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$ の直和で与えられることを示した. バルクパラメータが全て分かっているならば, この直和が具体的にどのようなオーダで並んでいるかを知ることができる. 図 5.1 に, 本研究と参考文献 [57, 115] のバルクパラメータを用いて計算した AlN の励起子微細構造を示す. 表

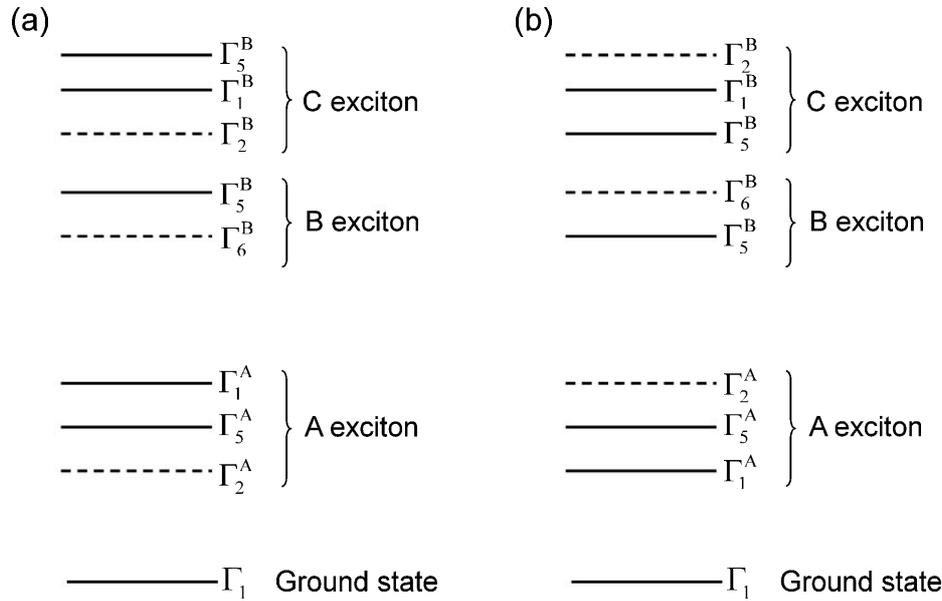


図 5.1 AIN における励起子微細構造. (a) 本研究のバルクパラメータを使用, (b) 参考文献 [57, 115] のバルクパラメータを使用.

5.2 と表 5.3 に示すように, Γ_5^B と Γ_5^C の相対振動子強度の大きさは逆転している. さて, 図 5.1 より, 両者で励起子微細構造のオーダが異なっている. 特に, Γ_5^A と Γ_1^A のエネルギー関係が逆転していることは注目し得る. Γ_5^A 遷移は $E \perp c$ に許容遷移で, Γ_1^A 遷移は $E \parallel c$ に許容遷移であるので, A 励起子の偏光特性を調べることで, j の大きさや符号を評価することができる.

そこで次節からは, A 励起子の励起子微細構造を実験的に評価することで, AIN における電子正孔交換相互作用に関する考察を行う.

5.4 c 面ホモエピタキシャル AIN 薄膜のフォトルミネッセンス評価

5.4.1 はじめに

AIN における A 励起子の励起子微細構造を評価するために, c 面ホモエピタキシャル AIN 薄膜のフォトルミネッセンス (PL) 評価を行った. これまでに, AIN バルク基板 [53, 62] やホモエピタキシャル AIN 薄膜 [118–121] の発光特性を評価した研究はいくつか存在するが, 励起子微細構造まで考慮した先行研究は 1 つしか存在しない [62]. そこで, 本研究では c 面ホモエピタキシャル AIN 薄膜の PL 評価を行い, A 励起子遷移の温度依存性と偏光依存性を詳細に調べることで, AIN における電子正孔交換相互作用を評価する*3.

*3 本節の一部の内容は文献 [27] に記してある.

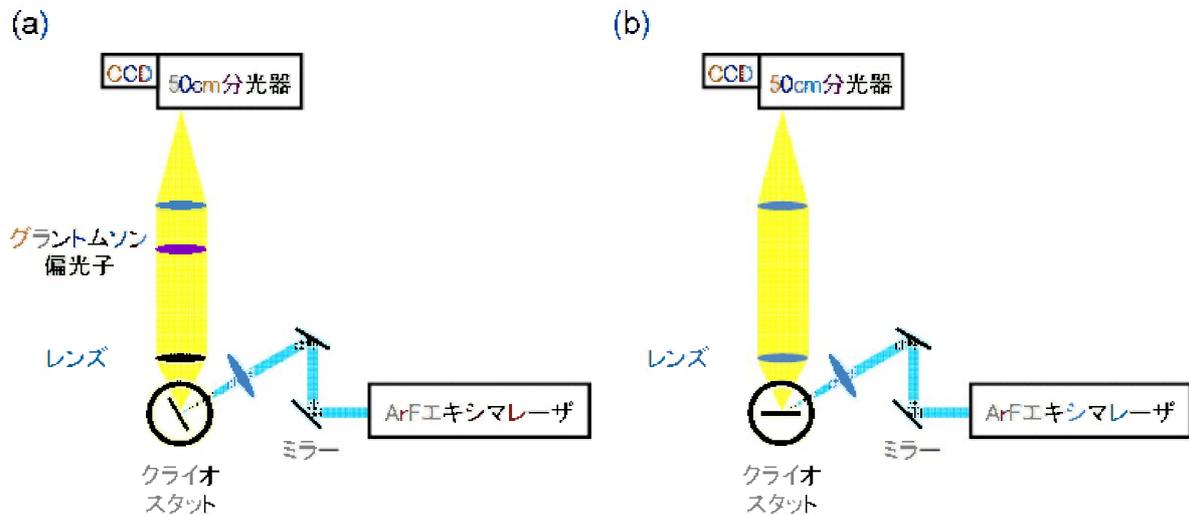


図 5.2 実験系. (a) $E \perp c$ かつ $E \parallel c$ の条件で検出, (b) $E \perp c$ の条件で検出.

5.4.2 測定系

図 5.2 に, PL 測定系の図を示す. 図 5.2(a) では, 励起光を試料に垂直に入射し, 試料からの発光は励起光と 60° の方向から検出している. c 面の試料を測定する場合は, $E \perp c$ かつ $E \parallel c$ の条件で, 発光を検出することに相当する. 受光側の光路にグラントムソンプリズム (光学技研社: DUVGT-15) を挿入することにより, $E \perp c$ と, $E \perp c$ かつ $E \parallel c$ の偏光成分に切り分けることが可能である. 一方, 図 5.2(b) では, 試料からの発光を垂直入射条件で検出し, 励起光を試料からの発光と 60° の方向から入射している. c 面の試料を測定する場合は, $E \perp c$ の条件で, 発光を検出することに相当する.

励起光源には ArF エキシマレーザ (MPB Communications 社: Excimers Ximer 300) を用いた. このレーザの発振波長は 193 nm, パルス幅は 4 ns, 繰り返し周波数は可変で 25-300 Hz である. 長さ 50 cm の分光器 (Princeton Instruments 社: SP2500) で分光し, 回折格子は刻線数密度が 2400 grooves/mm のホログラフィックタイプを用いた. 検出器には液体窒素冷却型 CCD 素子 (Princeton Instruments 社: 400B/LN) を用いた. この測定系の波長分解能はおよそ 0.045 nm である. 波長からエネルギーへの変換の際は, 空気の屈折率として $n_{air} = 1.000310$ を用いた. また, 温度依存性を測定するために, 試料を無冷媒型クライオスタットの試料ホルダに取り付け, 10-300 K における測定を行った.

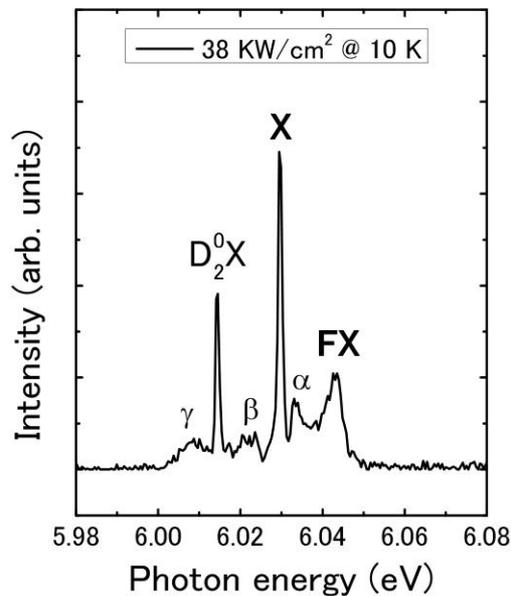


図 5.3 極低温下における *c* 面ホモエピタキシャル AlN 薄膜の PL スペクトル.

5.4.3 試料

PVT 法によって作製された *c* 面 AlN 基板の上に、有機金属気相成長法を用いてホモエピタキシーを行った。成長条件などの詳細は参考文献 [27] を参照されたい。この *c* 面ホモエピタキシャル AlN 薄膜のらせん転位密度は $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 程度であり、刃状転位を含めてもその転位密度は $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 以下である。また、二次イオン質量分析法によって、Si, C, O などの不純物は極めて少ないことを確認した。すなわち、非常に高品質な *c* 面ホモエピタキシャル AlN 薄膜の作製に成功している。

5.4.4 フォトルミネッセンス測定

まず、図 5.2(a) の配置で、極低温下における *c* 面ホモエピタキシャル AlN 薄膜の PL スペクトルを測定した。図 5.3 に、励起パワー密度が 38 kW/cm^2 、温度が 10 K のときの PL スペクトルを示す。図 5.3 より、複数のピークが観測される。それぞれのピークに記号を割り当てて、ピークエネルギーを $\text{FX} = 6.0430 \text{ eV}$, $\alpha = 6.0335 \text{ eV}$, $\text{X} = 6.0294 \text{ eV}$, $\beta = 6.0220 \text{ eV}$, $\text{D}_2^0\text{X} = 6.0145 \text{ eV}$, $\gamma = 6.0088 \text{ eV}$ と見積もった*⁴。α は発光強度が弱く、明瞭に観測することができなかった。支配的な発光過程ではないと考えられることから、議論の対象から外すことにする。また、励起強度を増加させると、β, γ

*⁴ 先行研究 [118–121] に比べて、発光エネルギーが高エネルギー側にシフトしている。これは、試料の残留歪みや試料設置の際に生じた歪みに起因すると考えられる。

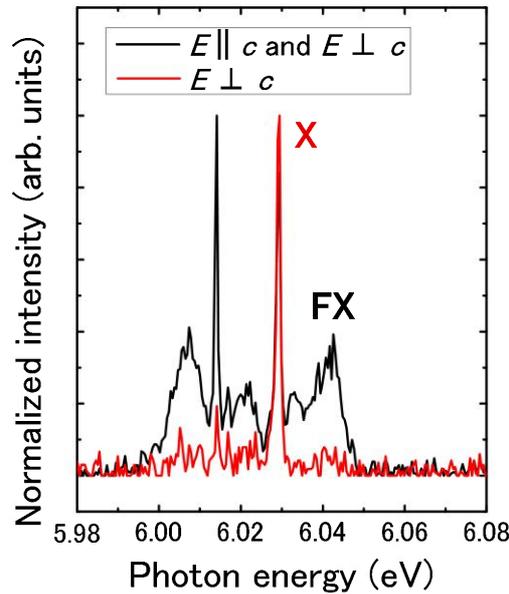


図 5.4 *c* 面ホモエピタキシャル AlN 薄膜の PL スペクトルの偏光依存性. 10 K において測定を行っている.

の発光強度は非線形に増大した. したがって, β, γ は多体過程に起因するピークであると考えられる. このような過程は本研究の主旨ではないので, β, γ も議論の対象から外す. D_2^0X に関しては, 参考文献 [121] において, Si による中性ドナー束縛励起子と同定されている. 本研究では, 残りのピークである X と FX の発光起源に焦点を当てて議論する.

さて, 図 5.4 に, *c* 面ホモエピタキシャル AlN 薄膜の PL スペクトルの偏光依存性を示す. 図 5.2(a) の配置で, グラントムソンプリズムを用いて測定を行っている. 図 5.4 より, X のピークは $E \perp c$ に強く偏光しているが, それ以外のピークは $E \parallel c$ に強く偏光している. すなわち, X のピークは特異な偏光特性を有している. 2.2.7 節で述べた励起子遷移における選択則から, X のピークは Γ_5 の既約表現に属する状態であり, それ以外のピークは Γ_1 の既約表現に属する状態であると考えられる. もし, FX が自由励起子で, X が FX の束縛励起子であると仮定すると, 両者は同じ既約表現に属していることが有効質量近似から要請される. したがって, 図 5.4 は, 有効質量近似の帰結とは異なった結果を呈している. 一方, FX と X のピークがそれぞれ Γ_1 と Γ_5 の既約表現に属する自由励起子であると仮定すると, 電子正孔交換相互作用が FX と X のエネルギー差を生み出す駆動力となる. FX と X のエネルギー差は 13.6 meV であり, このときの電子正孔交換相互作用の大きさは $j = 6.8$ meV となる. 第 4 章で得られた $j = 6$ meV と近い値が得られることが分かる. したがって, 後者の仮説を証明することができれば, 本研究における主張をより強固にすることができると考えられる.

そこで, *c* 面ホモエピタキシャル AlN 薄膜の PL スペクトルの温度依存性を測定し

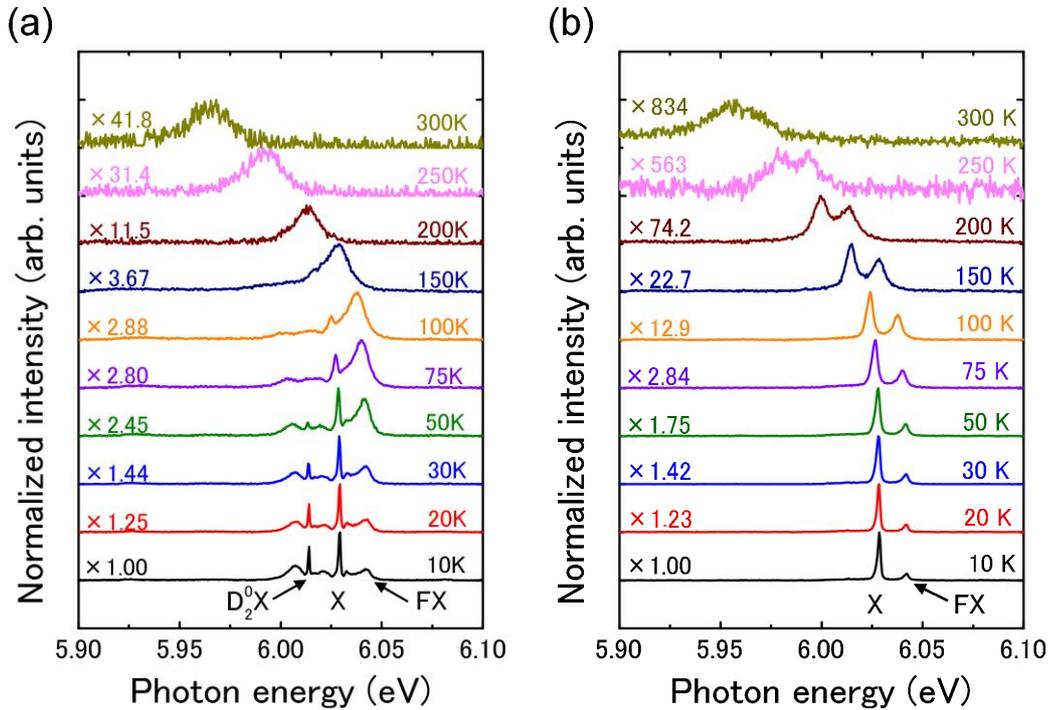


図 5.5 c 面ホモエピタキシャル AlN 薄膜の PL スペクトルの温度依存性. (a) $E \perp c$ かつ $E \parallel c$, (b) $E \perp c$.

た. 図 5.5(a) と (b) に, $E \perp c$ かつ $E \parallel c$ と, $E \perp c$ における PL スペクトルの温度依存性を示す. それぞれ図 5.2(a) と図 5.2(b) の配置で測定した. 図 5.5(a) と (b) における励起強度は, それぞれ 72 kW/cm^2 と 238 kW/cm^2 である*⁵. 図 5.5(a) より, $E \perp c$ かつ $E \parallel c$ のときは, 昇温するにつれて FX のピークが支配的になっていき, 室温ではほぼ FX の発光成分で占められている. これは, D_2^0X などの束縛準位に捕獲されていた励起子が, 熱エネルギーによって乖離したためと考えられることから, FX は自由励起子であると同定することができる. 偏光特性も考慮すると, FX は Γ_1 の既約表現に属する自由励起子であると同定できる. 先行研究においても [118, 120, 121], FX は自由励起子と同定されている.

次いで, X のピークの起源について考える. 図 5.5(b) より, $E \perp c$ のときは, 室温でも X の発光成分が観測される. FX と X のエネルギー差が 13.6 meV であるにも関わらず, 26 meV という室温の熱エネルギーに抗していることは, X を FX の束縛準位と仮定すると奇妙である. さらにこの仮定のもとでは, X より D_2^0X の方が束縛エネルギーは大きくなる. しかしながら, D_2^0X が X より先に消光しており, この現象も奇妙な結果であると言える. そこで, これらのことを定量的に議論するために, それぞれのピー

*⁵ 図 5.5(b) の 300 K におけるスペクトルは, 発光が極めて微弱で信号雑音比が悪かったため, 励起強度を 3 倍に増加して, 得られたスペクトルを 3 で除算している.

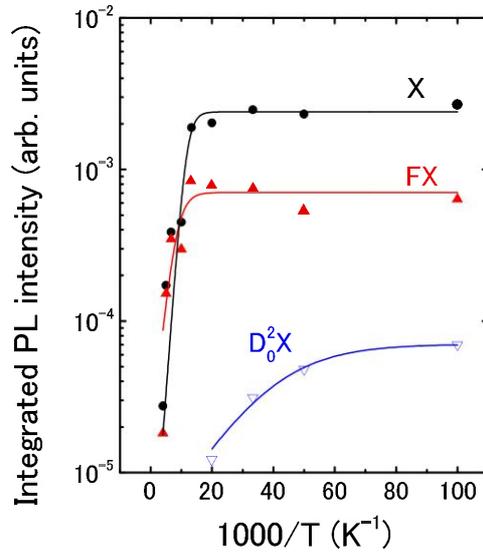


図 5.6 D_2^0X , X, FX 遷移における積分発光強度の温度依存性.

表 5.4 式 (5.1) による図 5.6 のフィッティング結果.

Transitions	$I(0)$	a	E_a (meV)
D_2^0X	7×10^{-5}	17	6.4
X	2×10^{-3}	17×10^3	55
FX	7×10^{-4}	44	39

クの積分発光強度の温度依存性の解析を行った. 図 5.6 に, ローレンツ関数を用いてそれぞれのピークのフィッティングを行い, それらの積分発光強度の温度依存性をプロットしたものを示す. ここで, D_2^0X は図 5.5(a) から, X と FX は図 5.5(b) から積分発光強度を計算している. そして, これらの積分発光強度 $I(T)$ の温度依存性を, 以下の式を用いてフィッティングした [122],

$$I(T) = I(0)/[1 + a \exp(-E_a/k_B T)]. \quad (5.1)$$

ここで, $I(0)$ は 0 K における積分強度, k_B はボルツマン定数, E_a は活性化エネルギーである. また, a は $a \equiv \tau_{rad}/\tau_0$ で定義される量であり, τ_{rad} は輻射再結合寿命, τ_0 は非輻射再結合寿命 τ_{nrad} と関係する量である*⁶. 対象とする遷移の a の値が大きいとき, その遷移の輻射性が弱いとすることができる. 表 5.4 に, 式 (5.1) による各遷移のフィッティング結果を示す. 表 5.4 より, X の活性化エネルギーは, X と FX のエネルギー差 13.6 meV よりも極めて大きい. この 55 meV という値は, 有効質量近似を用いて計

*⁶ $\tau_{nrad} = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$ である. 系の温度が $T = (E_a/k_B)$ のとき, $\tau_{nrad} \sim 2.718\tau_0$ となる.

算された AlN における自由励起子束縛エネルギーの値と非常に良い一致を見せる [27]. これは, X のピークが Γ_5 の既約表現に属する自由励起子であることを強く示す結果であると言える. また, X の遷移における a の値が極めて大きいことも注目に値する. 先程, a の値が大きいことは, 輻射性が弱いことを意味すると述べた. すなわち, 表 5.4 は X の遷移の輻射性が弱いことを意味しており, これは表 5.2 の帰結と一致する^{*7}. 以上のことから, 本研究では, X のピークは Γ_5 の既約表現に属する自由励起子であることを強く主張する. 先行研究では, X のピークは何らかの不純物に起因した束縛励起子と同定されていることを言及しておく [62, 120, 121]. 最後に, 式 (5.1) を用いたフィッティングから得られる a や E_a の誤差は一般に大きく, この解析から定量的な議論を行うときは注意が必要である.

これまでのことを纏めると, 第4章の一軸性応力下における偏光反射測定, PL スペクトルの偏光依存性, PL スペクトルの温度依存性の3つの実験から, AlN における電子正孔交換相互作用の大きさは $6 \sim 6.8$ meV であることを明らかにした. 本研究では, 励起子変形ポテンシャルの値との一貫性を保つために, AlN における電子正孔交換相互作用の値は 6 meV として議論を進める.

5.5 電子正孔交換相互作用の大きさに関する考察

5.5.1 はじめに

2.5.3 節で展開した不変量の理論において, 励起子有効ハミルトニアンに電子正孔交換相互作用が現れることを述べた. 不変量の理論は系の対称性のみから有効ハミルトニアンを構築する理論であるため, 簡易にハミルトニアンを構築できるという長を有している一方で, 不変量の理論単独では, 定量的な議論を行うことはできないという難点がある. したがって, これまでの節のように, 実験結果を励起子有効ハミルトニアンと照らし合わせることで, 各相互作用の大きさを定量する必要があった. 本節では, 実験によって得られた相互作用の大きさ, 特に電子正孔交換相互作用の大きさに関して, 理論的な観点から記述することを試みる.

まず, 電子正孔交換相互作用の大きさについて調べた先行研究について述べる. 1971年に, Rohner は, 電子正孔交換相互作用を考慮した2体問題ハミルトニアンを摂動論によって求解した. そして, II-VI 族化合物半導体における電子正孔交換相互作用の大きさが, 励起子束縛エネルギーの 10-20 % 程度であることを示した [123]. また, 電子正孔交換相互作用の大きさは $\epsilon/(\mu a)$ と相関を持つとした. ここで, ϵ, a はそれぞれ物質の比誘電率と格子定数であり, μ は励起子の換算質量で, 電子の有効質量 m_e と正孔の有効質量 m_h から $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$ と定義される. すなわち, ϵ, a, m_e, m_h が分かれば,

^{*7} 表 5.2 の A 励起子遷移において, $E \parallel a$ と $E \parallel m$ が X の遷移に対応し, $E \parallel c$ が FX の遷移に対応する.

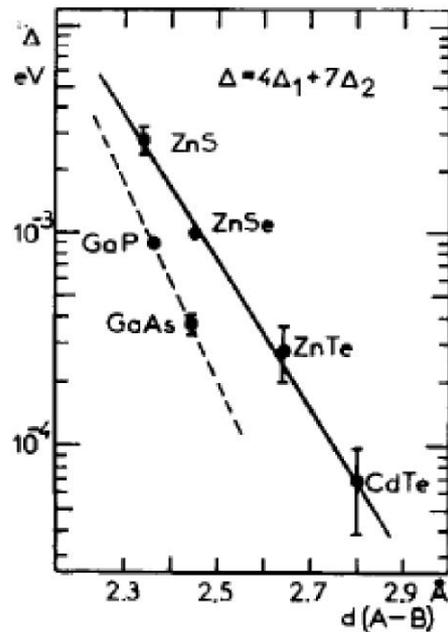


図 5.7 原子間距離と電子正孔交換相互作用の関係 [124, 125].

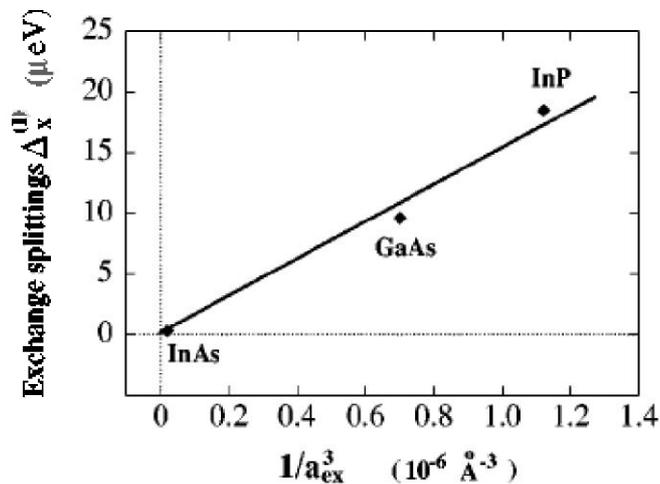


図 5.8 励起子ボーア半径と電子正孔交換相互作用の関係 [126].

電子正孔交換相互作用の大きさが定量できると述べている。同年に、Wardzyński らは、Wannier 関数を原子軌道関数で近似できるとして、電子正孔交換相互作用は原子間距離と相関を持っているとした [124, 125]。図 5.7 にその様子を示す。カチオンが共通な材料系を比較することで、両者は指数関数の関係を持っていると述べている。1998 年に、Julier らは、Wardzyński らの主張を窒化物半導体である GaN に拡張している [59]。1999 年に、Fu らは、Rohner によって導かれた 2 体問題ハミルトニアンをより厳密に求解することで、参考文献 [123] とは大きく異なる電子正孔交換相互作用の値が得られる

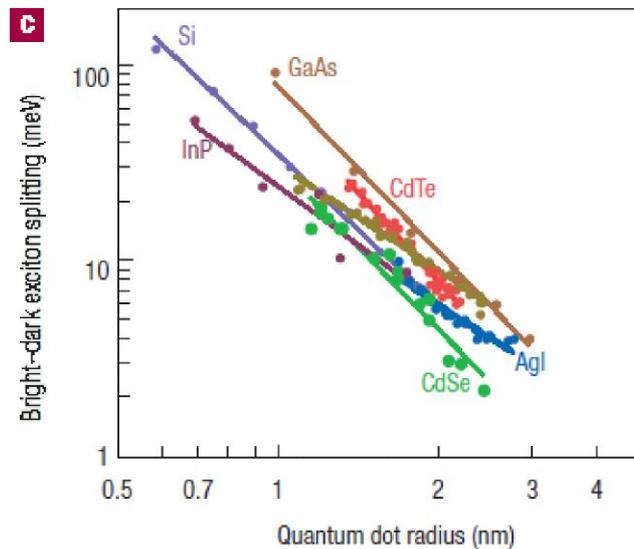


図 5.9 種々の材料における量子ドット径と電子正孔交換相互作用の関係 [127].

と述べた [126]. また, Fu らは, 電子正孔交換相互作用の値は励起子ボーア半径と相関を持つとした. つまり, ϵ/μ と相関を持つとしている. 図 5.8 にその様子を示す*8.

ところで, これまではバルク材料における電子正孔交換相互作用の先行研究について述べたが, 電子正孔交換相互作用はナノ材料*9においても研究されている [127]. 図 2.6 や図 2.7 から明らかなように, 電子正孔交換相互作用はスピン一重項とスピン三重項の分裂を駆動する相互作用である*10. 図 5.9 に, 種々の材料において, スピン一重項とスピン三重項の分裂エネルギーと量子ドット径の関係をプロットしたものを示す. ここでは, 両対数グラフをとると両者に直線関係が存在すると主張されている. 図 5.9 より, 量子ドット径が小さくなるほど, 分裂エネルギーは増大することが分かる. これは, 系が低次元化していくほど, 電子正孔交換相互作用が強くなることを意味している. 例えば, CdSe 系を例にとった場合, バルク材料では 0.13 meV であった電子正孔交換相互作用の大きさが, 1 ~ 2 nm の量子ドットではおよそ 100 倍になると報告されている [128].

*8 図 5.7 と図 5.8 では, GaAs の電子正孔交換相互作用の実験値が大きく異なっている. 参考文献 [126] で引用されている実験値を, 本研究では支持している.

*9 例えば, 共役ポリマー, 量子ドット, 分子凝集体, カーボンナノチューブなど.

*10 本研究において対象としているのは短距離電子正孔交換相互作用である. 長距離電子正孔交換相互作用は縦波励起子と横波励起子エネルギーの分裂を駆動する. 詳細は文献 [66] を参考にされたい.

5.5.2 電子正孔交換相互作用の大きさに関する考察

前節において、電子正孔交換相互作用について理論的に調べた先行研究について述べた。ここでは、先行研究における問題点を明らかにし、電子正孔交換相互作用の大きさを記述する新たな指標を提案する*11。

前節で述べたように、電子正孔交換相互作用の大きさを記述する量として種々の指標が提案されている [59, 123–126]。Wardzyński らは原子間距離という指標を提案した [124, 125]。しかしながら、カチオン (アニオン) を共通とする材料系でしか系統的な評価が出来ておらず、一般性に欠けると言える。一方、Rohner や Fu によって提案された指標は [123, 126]、このような束縛条件は存在しないものの、正孔の有効質量としてどの価電子帯を採用すれば良いかについて任意性が残り、また異方的材料への適用指針が述べられていない。

そこで本研究では、(1) 等方的材料および異方的材料を同時に考慮できる、(2) カチオン (アニオン) は異なっても良い、(3) 任意性が存在しない、という特長を持った指標を新たに提案する。以下にその説明を行う。有効質量近似を系に適用できるとして、電子状態は Hartree-Fock 型の有効質量方程式で記述できるとする。このとき、電子正孔交換相互作用はクーロンポテンシャルを Slater 型の波動関数によって挟み込むことによって現れる。したがって、材料間の差は有効質量近似下でのクーロンポテンシャルの形で決まると考えることができる。異方的な媒質におけるクーロンポテンシャル $V_{Coulomb}$ は、以下のように書くことができる、

$$V_{Coulomb} = \frac{q_1 q_2}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_2 \epsilon_3 x^2 + \epsilon_3 \epsilon_1 y^2 + \epsilon_1 \epsilon_2 z^2}}. \quad (5.2)$$

ここで、 q_1, q_2 は電荷量、 x, y, z はそれぞれの軸方向における電荷間の相対距離である。また、この媒質における誘電率テンソル ϵ は、

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{pmatrix}, \quad (5.3)$$

で定義されている。閃亜鉛鉱構造の場合は $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon$ 、ウルツ鉱構造の場合は $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_{\perp}, \epsilon_3 = \epsilon_{\parallel}$ である。ここで、Wardzyński らと同様に、交換積分の大きさは原子間距離 d_{ac} で置き換えられると仮定する [124, 125]。すると、閃亜鉛鉱構造の場合は、

$$d_{ac} = \frac{\sqrt{3}}{4} a, \quad (5.4)$$

*11 ここでの指標という言葉は、第 2 章の群論の用語である指標 (Character) とは一切関係ない。

と書くことができる．一方，ウルツ鉱構造の場合は，結晶主軸方向の原子間距離 $d_{ac,\parallel}$ とそれ以外の方向の原子間距離 $d_{ac,\perp}$ が存在し，これらは，

$$d_{ac,\parallel} = uc, \quad (5.5)$$

$$d_{ac,\perp} = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2}, \quad (5.6)$$

と書くことができる． a, c は a 軸長と c 軸長で， u は内部パラメータである．これらは四面体を形成するボンド構造であり， $d_{ac,\perp}$ は c 面に存在しない．しかしながら，ここでは， $d_{ac,\perp}$ は c 面内の空間尺度を記述する量と仮定する．これらを用いて，本研究では新たな指標として，有効原子間距離 d_{eff} を以下のように定義する，

$$d_{eff}^{ZB} = \epsilon \times d_{ac}, \quad (5.7)$$

$$d_{eff}^{WZ} = \sqrt{\frac{\epsilon_{\perp}\epsilon_{\parallel}2d_{ac,\perp}^2 + \epsilon_{\perp}^2 d_{ac,\parallel}^2}{3}}. \quad (5.8)$$

原子間距離ではなく有効原子間距離 d_{eff} を用いることにより，カチオン（アニオン）を共通とする必要はなくなり，等方的材料と異方的材料を同時に比較できるようになる．さらに，正孔の有効質量の値を必要としないため，任意性も存在しない．表 5.5 に，種々の半導体材料において， d_{eff} を計算するために必要な物性定数^{*12}と j の実験値を示す．

図 5.10 に，有効原子間距離 d_{eff} と電子正孔交換相互作用 j の関係を示す．図 5.10 より， d_{eff} と j は非常に綺麗な相関を有し，片対数グラフにおいて直線関係にあることが分かる．また，AlN 以外の材料の d_{eff} と j の直線関係を，AlN の d_{eff} まで外挿すると，本研究で同定した $j = 6$ meV と極めて良い一致を見せることが分かる．これは本研究の主張を強く肯定する結果であると考えられる．

最後に，InN における電子正孔交換相互作用の値について予測する．InN における d_{eff} の値はおよそ 29.2 Å である．したがって，InN における電子正孔交換相互作用の値として $j \sim 0.05$ meV という予測を立てて，本節の結びとする．

^{*12} d_{eff} とは関係ないが，バンドギャップ E_g の値も示した．誘電率は静的誘電率の値を示している．

表 5.5 III-V 族および II-VI 族化合物半導体における d_{eff} と j に関連する物性定数. E_g の単位は eV(極低温時の値), a, c の単位は Å, j の単位は meV. 引用文献を記していない窒化物半導体の物性定数は文献 [79] より, 他材料の物性定数は文献 [129] より収集した. 太字の j は本研究によって同定された値.

Mat.	E_g	a	c	u	ϵ	ϵ_{\perp}	ϵ_{\parallel}	j
ZnS	3.84	5.4053			8.3			4.0 [65]
ZnSe	2.82	5.6674			8.6			1.0 [65]
ZnTe	2.395	6.0882			10.3			0.28 [124]
GaP	2.350	5.45064			11.1			0.175 [130]
CdTe	1.606	6.46			10.4			0.07 [125]
GaAs	1.519	5.65359			12.8			0.015 [131], 0.075 [132]
InP	1.424	5.8687			12.6			0.04 [131]
AlN	6.10	3.112	4.982	0.3819 [99]		7.8 [133]	9.3 [133]	-4.0 [115], 6.0
GaN	3.51	3.189	5.145	0.3772 [99]		9.3 [134]	10.1 [134]	0.6 [52], 0.9 [60], 1.2
ZnO	3.44	3.2496	5.2042	0.3807 [99]		7.8	8.8	5.6 [65], 4.9 [82]
CdS	2.58	4.1348	6.7490	0.3773 [135]		8.3	8.7	2.5 [65]
CdSe	1.84	4.2999	7.0109	0.3767 [135]		9.3	10.2	0.13 [136], 0.4 [65]
InN	0.69	3.545	5.703	0.3796 [99]		13.1 [137]	14.4 [137]	-

5.6 まとめ

本章では, 第 4 章の実験結果から示唆された AlN における電子正孔交換相互作用を種々のアプローチから評価した. そして, 以下に示す 4 つの事柄から, AlN における電子正孔交換相互作用 j の符号は正であり, その大きさは 6 ~ 6.8 meV であることを明らかにした.

- B,C 励起子遷移から構成される反射スペクトルの共鳴構造における $E(R_{ave})$ と E_{ave} のエネルギー差
- c 面ホモエピタキシャル AlN 薄膜の PL スペクトルにおけるピーク X の特異な偏光特性
- ピーク X の非常に大きな活性化エネルギーの値と弱い輻射性能
- 電子正孔交換相互作用の大きさの他材料との比較

表 5.2 に示すように, AlN において, 電子正孔交換相互作用の存在が励起子遷移の相対振動子強度に与える影響は, 極めて大きいことを言及しておく.

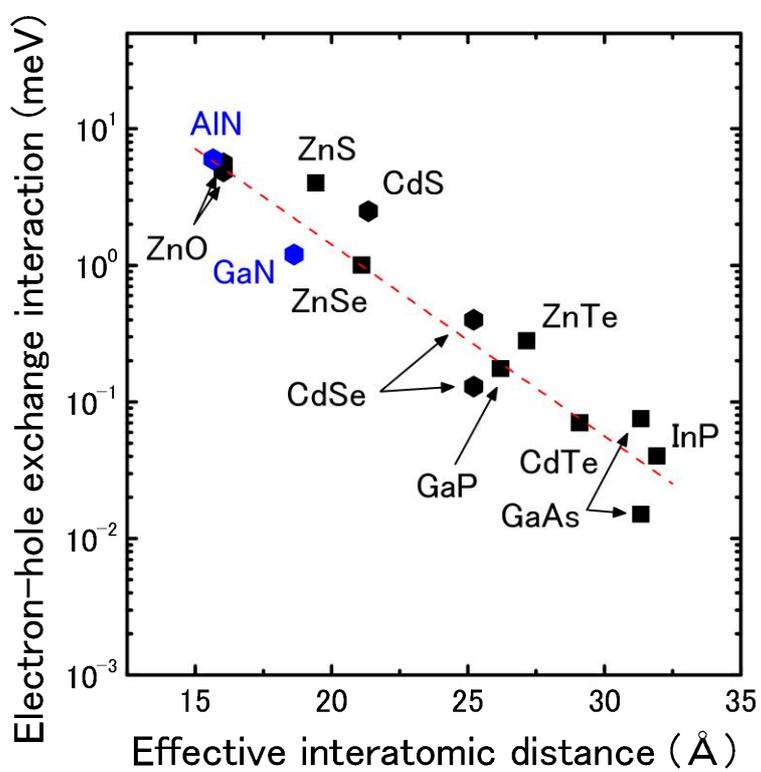


図 5.10 有効原子間距離 d_{eff} と電子正孔交換相互作用 j の関係.

第6章

(Al,Ga)N 系歪み量子構造の物性予測

6.1 はじめに

第3章から第5章までで、GaNとAlNのバルクパラメータと励起子変形ポテンシャルを実験的に同定した*¹。本研究で同定した値は、先行研究の実験結果と矛盾せず、非常に信頼性の高い値であると言える*²。これらによって、(Al,Ga)N系の電子状態(励起子状態)における歪み誘起効果を記述できるので、(Al,Ga)N系歪みヘテロ構造の正確な物性予測が可能となる。これまでに、(Al,Ga)N系歪みヘテロ構造の物性予測を行った先行研究はいくつか存在する[138–140]。しかしながら、擬立方晶近似下における物性定数や実験結果を説明しない物性定数の使用、電子正孔交換相互作用を考慮していないなど、種々の問題点を有している。したがって、先行研究で提示されている計算結果の妥当性には疑問符が付く。

ところで、実際の窒化物半導体発光デバイスは、歪み量子井戸構造を有していることから、上記の歪み誘起効果に加えて、量子閉じ込め効果が重要となる。量子閉じ込め効果を記述する量として、価電子帯パラメータという物性定数が存在する*³。価電子帯パラメータは、量子井戸面内の分散も支配することから、光・電子デバイスの設計に極めて重要な物性定数となる。この価電子帯パラメータは、実験的に同定することが一般に困難であるために、第一原理計算によって求められるのが通常である[96,99,141]。このようにして求められた価電子帯パラメータを用いて、(Al,Ga)N系歪み量子井戸構造の物性予測を行った先行研究はいくつか存在する[139,140,142–145]。しかしながら、これら文献で使用されている物性定数は、前段落で述べた問題点を同様に抱えている。また、価電子帯パラメータの値を実験的に吟味した報告は皆無であり、やはり信頼性の高い計算結果を提示しているとは言い難い。

*¹ GaNとAlNの弾性定数は、それぞれ参考文献[88]と参考文献[111]の値を確からしいとした。

*² 先行研究で同定された値では、本研究の実験結果を説明することができない。

*³ 英語ではLuttinger parameters, Luttinger-like parameters, Valence-band parameters, A-parametersと表記される。

そこで、本章では、第5章までで同定した物性定数を用いて、(Al,Ga)N系歪みヘテロ構造の励起子状態を最初に計算する。また、従来良く使用されている物性定数を用いた計算結果も同時に示す。そして、両者の計算結果は大きく異なることを示し、物性定数を吟味することの重要性と、先行研究の計算結果を見直す必要があることを述べる。次いで、(Al,Ga)N系歪み量子構造の励起子状態を計算する。まず、使用する価電子帯パラメータの値によって、計算結果は大きく変化することを示す。そこで、価電子帯パラメータの値を検証する手法として、 r 面 GaN/AlN 歪み量子井戸構造の面内偏光度を実験的に評価することを提案する。そして、この試料を作製し、面内偏光度を測定することで、価電子帯パラメータの推奨値を提示する。最後に、種々の (Al,Ga)N系歪み量子構造の物性予測を行う。

6.2 (Al,Ga)N系歪みヘテロ構造の物性予測

6.2.1 GaN/AlGaN歪みダブルヘテロ構造の物性予測

ここでは、GaN/AlGaN歪みダブルヘテロ構造の励起子状態を計算する [101]。GaNは、下地層の無歪み AlGaN に、コヒーレントに成長していると仮定する。任意面方位における二軸性歪み条件は、参考文献 [146] の条件式を用いた。この計算に必要な物性定数は、本研究で同定した GaN の物性定数 (バルクパラメータ、弾性定数、励起子変形ポテンシャル) と、GaN と AlN の格子定数である。格子定数は X 線回折測定によって精密に同定されている。したがって、GaN/AlGaN歪みダブルヘテロ構造の励起子状態は、全て実験的に求められた物性定数を用いて計算することができる*⁴。GaN の C_6 が本研究によって初めて実験的に同定されたので、本研究以前にこのような手法を用いた研究は存在しない。また、本研究で同定した励起子変形ポテンシャルが擬立方晶近似を満たしていないことから、従来の研究手法とは一線を画していると言える。本節で用いた物性定数は、第8章の表 8.1 に示している。表 8.1 には、従来良く使用されている物性定数で、本章で対比している物性定数である参考文献 [35] の値も載せている。

図 6.1(a) と (b) に、GaN/Al_{0.8}Ga_{0.2}N 歪みダブルヘテロ構造の励起子遷移エネルギーを示す*⁵。それぞれ参考文献 [35] の物性定数と、本研究で同定した物性定数を用いて計算している。横軸は c 面からの傾き角である。図 6.1(a) と (b) より、両者の計算結果は大きく異なることが分かる。例えば、 c 面からの傾き角が 90 度の無極性面 GaN/Al_{0.8}Ga_{0.2}N 歪みダブルヘテロ構造において、図 6.1(a) では、A 励起子遷移と B 励起子遷移のエネルギー差が 100 meV 程度存在する。一方、図 6.1(b) では、30 meV

*⁴ 本研究では特に断らない限り、混晶の物性定数として Vegard 則を用いる。

*⁵ $j \neq 0$ のときは、A,B,C 励起子遷移はそれぞれ微細構造に分裂していることを述べた。図 6.1 では、その微細構造のうち最も振動子強度の大きいものをプロットしている。

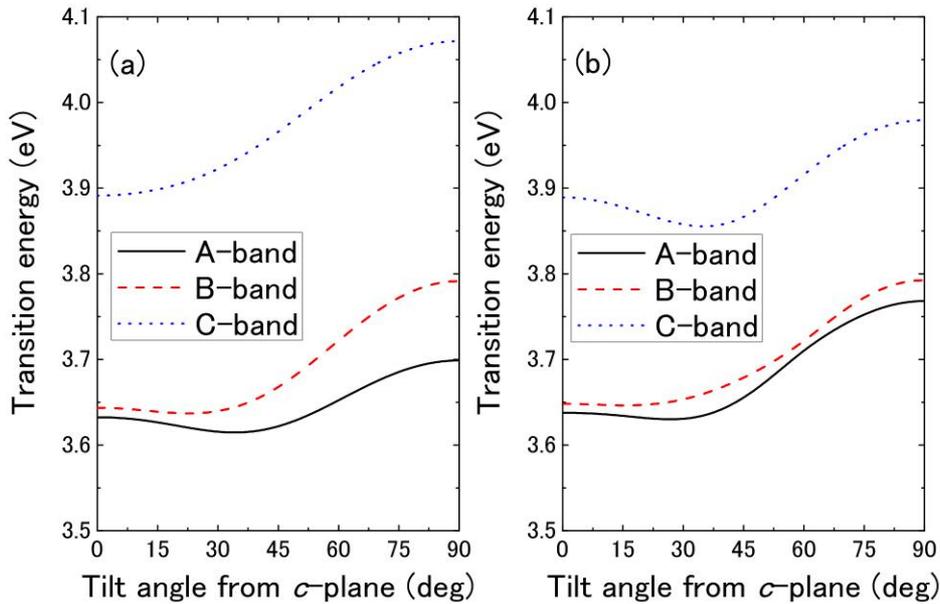


図 6.1 GaN/Al_{0.8}Ga_{0.2}N 歪みダブルヘテロ構造の励起子遷移エネルギー. (a) 参考文献 [35] の物性定数を用いて計算, (b) 本研究で同定した物性定数を用いて計算.

程度しか存在しない. 第 5 章までの研究内容より, 図 6.1(b) の方が信頼性の高い計算結果である. A 励起子遷移と B 励起子遷移のエネルギー差は, LD の透明キャリア密度やしきい値電流密度と関係する重要な量であり, 参考文献 [35] の物性定数を用いると過剰評価してしまうことが分かる.

さらに, もう 1 つの重要な量として面内偏光度の計算を行った. 面内偏光度 ρ は以下の式で定義している,

$$\rho = \frac{I_{y'} - I_{x'}}{I_{y'} + I_{x'}}. \quad (6.1)$$

ここで, $I_{x'}$ と $I_{y'}$ はそれぞれ x' 方向および y' 方向の振動子強度である. xyz 座標系と $x'y'z'$ 座標系の関係は, 第 3 章の図 3.7 に示している. 図 6.2(a) と (b) に, GaN/Al_{0.8}Ga_{0.2}N 歪みダブルヘテロ構造の A 励起子遷移における面内偏光度を示す. それぞれ参考文献 [35] の物性定数と, 本研究で同定した物性定数を用いて計算している. 図 6.2(a) と (b) より, A 励起子遷移の面内偏光度も両者で大きく異なっていることが分かる. 特に, c 面からの傾き角が 15 度から 60 度有的时候, 面内偏光度の符号が両者で逆転していることは注目に値する. 通常, 結晶の劈開面は極性の無い低指数面で与えられる. 図 3.7 において, $x'y'$ 面を成長面とした Fabry-Perot 型 LD を設計するとき, 光が x' 方向に偏光しているときは, y' 方向の共振器を作製する必要がある. このとき, 共振器を形成する面は m 面であり, m 面はウルツ鉱結晶の劈開面に対応する*6. すな

*6 a 面は劈開面ではない. したがって, ($\bar{1}\bar{1}0n$) 系列の半極性面 LD の共振器を, 劈開によって作製することは難しい.

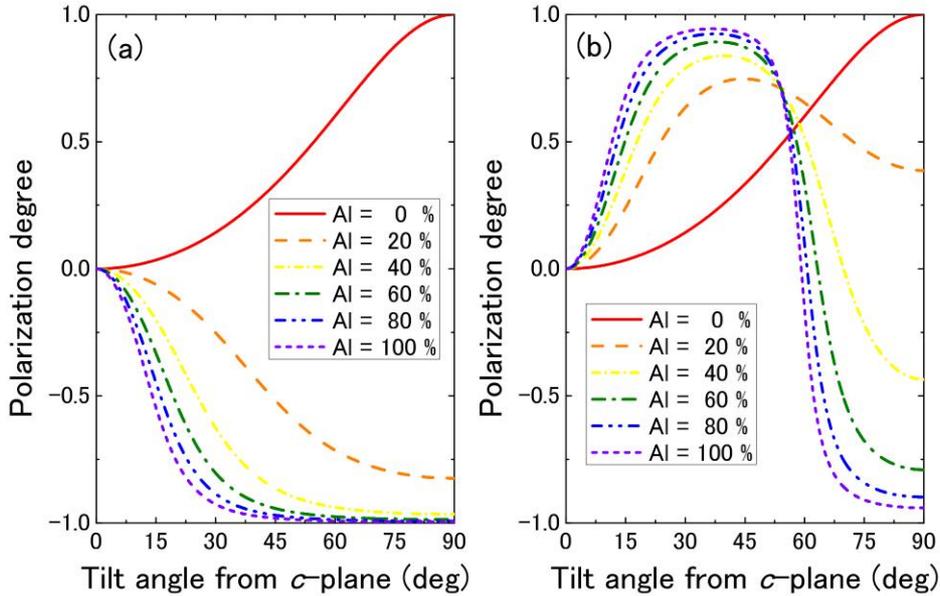


図 6.2 GaN/AlGaN 歪みダブルヘテロ構造の A 励起子遷移の面内偏光度. (a) 参考文献 [35] の物性定数を用いて計算, (b) 本研究で同定した物性定数を用いて計算.

わち, 光が x' 方向に偏光していれば, 劈開によって共振器を作製することができる. 一方, 光が y' 方向に偏光しているときは, x' 方向に共振器を作製する必要がある. この x' 方向の共振器は劈開によって作製することはできず, エッチングなどの複雑なプロセスによって作製する必要がある. したがって, 光が x' 方向に偏光しているときの方が, 産業応用につながる可能性が高い. 図 6.2 において, x' 偏光は負の値に対応し, y' 偏光は正の値に対応する. すなわち, 共振器作製の観点から, 面内偏光度は負の値が望ましい. 参考文献 [35] の物性定数を用いると, 図 6.2(a) より, c 面からの傾き角が 15 度から 60 度のときに, 劈開による共振器作製が可能という誤った結論が得られることが分かる.

以上より, 従来 of 物性定数を用いた計算結果と, 本研究で同定した物性定数を用いた計算結果は, 大きく異なることを示した. 物性定数を吟味することは非常に重要であり, 先行研究で提示されている計算結果を見直す必要があると言える.

6.2.2 (Al,Ga)N 系歪みダブルヘテロ構造の物性予測

ここでは, いくつかの成長面方位に対して, AlGaIn/AlGaIn 歪みダブルヘテロ構造の禁制帯幅, A 励起子遷移の面内偏光度と面外偏光度を計算する. 面外偏光度 ρ_{out} は以下の式で定義している,

$$\rho_{out} = \frac{I^{x'} + I^{y'} - I^{z'}}{I^{x'} + I^{y'} + I^{z'}}. \quad (6.2)$$

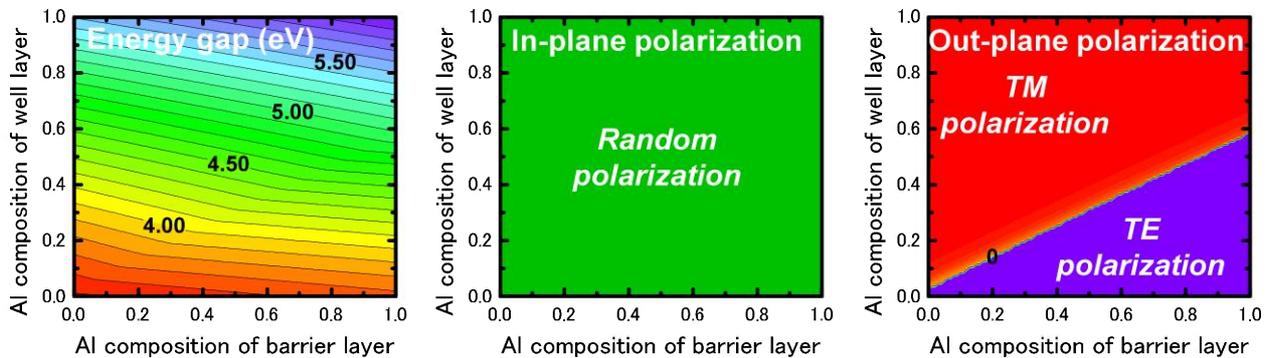


図 6.3 c 面 AlGaIn/AlGaIn 歪みダブルヘテロ構造の禁制帯幅, A 励起子遷移の面内偏光度と面外偏光度.

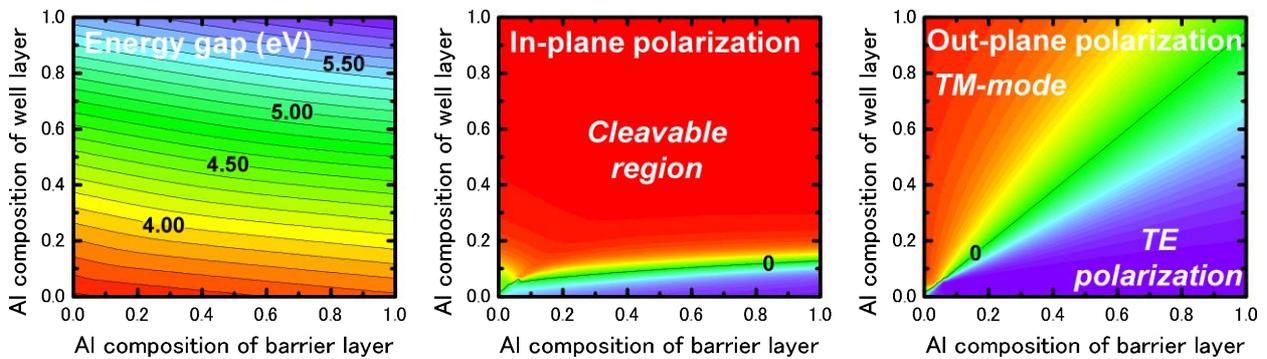


図 6.4 r 面 AlGaIn/AlGaIn 歪みダブルヘテロ構造の禁制帯幅, A 励起子遷移の面内偏光度と面外偏光度.

ここで, $I^{z'}$ は z' 方向の振動子強度である. 座標系は図 3.7 を参照されたい. 面外偏光度が正のときは, 表面方向に多くの光が放射され, 負のときは, 端面方向に多くの光が放射される. したがって, LED の実現を意図する場合, 正の面外偏光度が望ましい. 一方, LD の場合は, 正の面外偏光度のときは, TE モードで発振し, 負の面外偏光度のときは, TM モードでの発振が期待される. 本節では, 発光層が AlGaIn であるので, GaN と AlN の禁制帯幅, 格子定数, バルクパラメータ, 弾性定数, および励起子変形ポテンシャルが計算に必要なパラメータとなる. これらの値は, 第 8 章における表 8.1 に示している. 禁制帯幅のみボーイングパラメータを仮定して, その値を 0.8 eV とした [79]. これらの値は全て実験的に同定されており, 全て実験的に同定された物性定数を用いた理論計算は本研究以前に存在しない. 前節と同様に, 下地層 (障壁層) の AlGaIn は無歪みで, 発光層 (井戸層) は障壁層にコヒーレントに成長していると仮定した*7. 図 6.3-6 において, 右下三角領域がキャリアを閉じ込めるダブルヘテロ構造となっている. 本論文では, ダブルヘテロ構造を議論の対象とする.

*7 本節では量子閉じ込め効果を考慮していないが, 発光層を井戸層と呼称することにする.

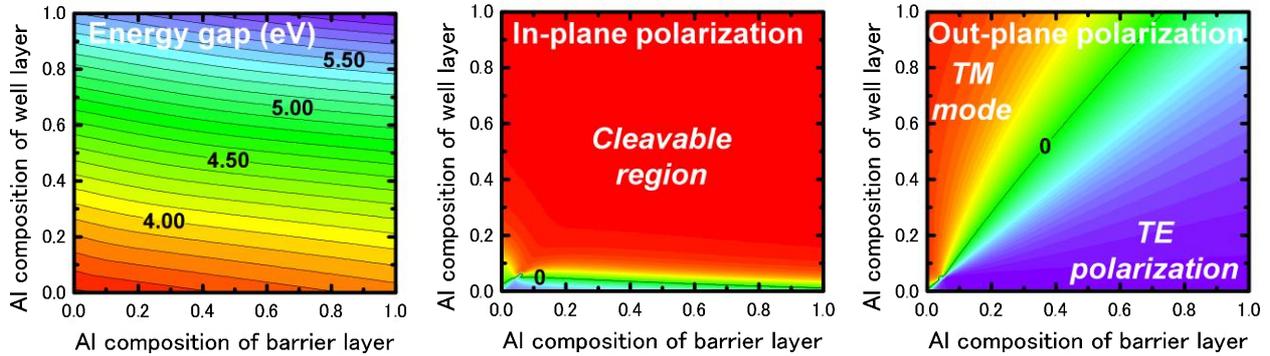


図 6.5 (11 $\bar{2}$) 面 AlGaIn/AlGaIn 歪みダブルヘテロ構造の禁制帯幅, A 励起子遷移の面内偏光度と面外偏光度.

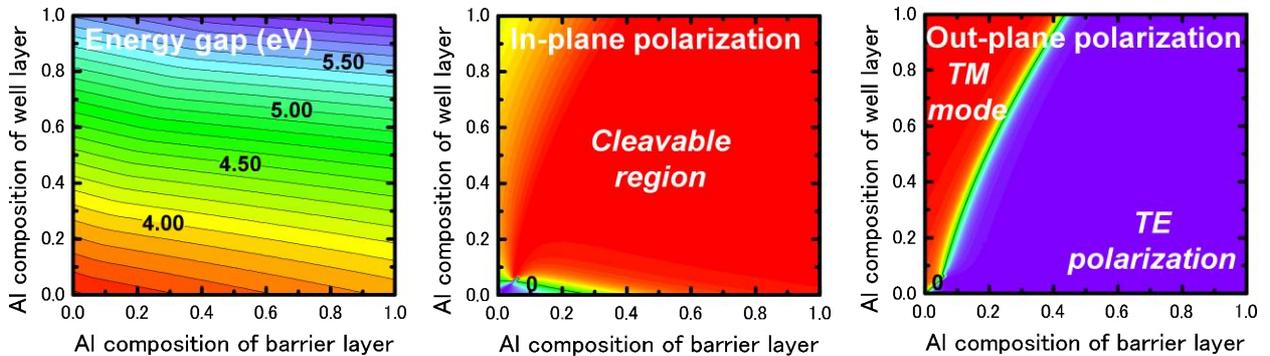


図 6.6 無極性面 AlGaIn/AlGaIn 歪みダブルヘテロ構造の禁制帯幅, A 励起子遷移の面内偏光度と面外偏光度.

図 6.3 に, c 面 AlGaIn/AlGaIn 歪みダブルヘテロ構造の禁制帯幅, A 励起子遷移の面内偏光度と面外偏光度を示す. 井戸層に歪みが内包されていることから, z スケールは障壁層の Al 組成依存性を有している. c 面は, 面内で等方的な電子状態 (励起子状態) を有しているため, 面内偏光度は 0 である. 面外偏光度に関しては, 例として AlGaIn/AlN 歪みダブルヘテロ構造に着目すると, 井戸層の Al 組成が 60% 付近で符号が反転している. すなわち, c 面 AlGaIn/AlN 歪みダブルヘテロ構造において, 井戸層の Al 組成を 60% 以上にすると, 表面発光は望めず高効率 LED を設計できないことが分かる. 実験的には, この符号反転は井戸層の Al 組成が 25-81% の間で起こると報告されている [147-151]. 試料のインコヒーレント性, 後述の量子閉じ込め効果によって, 実験結果は大きくばらついている.

図 6.4 に, r 面 AlGaIn/AlGaIn 歪みダブルヘテロ構造の禁制帯幅, A 励起子遷移の面内偏光度と面外偏光度を示す. 図 6.4 より, 禁制帯幅は先程と大きく変化していない. 一方, 面内偏光度に関しては, r 面自体の異方性と歪みの非対角成分 (異方的歪みとせん断歪み) のために, 特徴的な面内偏光度を有している. 実用上重要なこととして, r 面 AlGaIn/AlN 歪みダブルヘテロ構造は, 発光層の Al 組成が 20% 以下となると, 劈開に

よって共振器作製できないことが挙げられる．面外偏光度に関しては， c 面ほど劇的に変化することはないものの，井戸層が高 Al 組成になるにつれて，表面発光量は減少するという同様の傾向が見られる．

図 6.5 に， $(11\bar{2}2)$ 面 AlGa_N/AlGa_N 歪みダブルヘテロ構造の禁制帯幅，A 励起子遷移の面内偏光度と面外偏光度を示す．半極性面という点で， r 面と $(11\bar{2}2)$ 面は共通していることから，その物性は類似している．特筆すべき点としては， $(11\bar{2}2)$ 面 AlGa_N/AlN 歪みダブルヘテロ構造の面外偏光度に着目すると，発光層の Al 組成が 90 % 程度まで，表面発光が期待できることが挙げられる．

最後に，図 6.6 に，無極性面 (m or a 面) AlGa_N/AlGa_N 歪みダブルヘテロ構造の禁制帯幅，A 励起子遷移の面内偏光度と面外偏光度を示す．面外偏光度を見ると，ほぼ全ての領域が表面発光領域となっており，LED に非常に適した構造であることが分かる．

6.3 価電子帯パラメータの検証

6.3.1 はじめに

本章の冒頭で述べたように，窒化物半導体発光デバイスは，歪み量子井戸構造を有しているのが通常である．したがって，この構造の物性予測を行うためには，量子閉じ込め効果に関する知見が必要である．量子閉じ込め効果は，電子の有効質量と価電子帯パラメータ^{*8}によって記述される．第 2 章で展開した不変量の理論より，電子の有効質量には m_e^\perp, m_e^\parallel の 2 つの独立量が存在し，価電子帯パラメータには A_{1-7} の 7 つの独立量が存在することが導かれる．これらは，表 2.6 において，波数を摂動とみなしたときに現れる不変量である． A_7 に関しては，その大きさが非常に小さいことから，無視されることが多い [68]．本研究においても， $A_7 = 0$ として，価電子帯パラメータの数を 6 つに簡約化して議論する．

GaN の電子有効質量に関しては，実験と理論の両方から $m_e^\perp = 0.20, m_e^\parallel = 0.21$ 程度と精度良く求められている [79]．一方，AlN の電子有効質量に関しては，実験値は多少ばらついているが，計算値は， $m_e^\perp = 0.30, m_e^\parallel = 0.32$ 付近に収束している [79]．本研究では，GaN と AlN の電子有効質量としてこれらの値を採用する．

GaN と AlN の価電子帯パラメータに関しては，実験によって同定した先行研究は皆無であり^{*9}，第一原理計算によって同定した先行研究がほとんどである．先行研究は決して少なくないが，報告値は大きくばらついているのが現状である [39, 68, 99, 141, 152, 153]．

以上のことから，GaN と AlN において，伝導帯は比較的良く分かっているが，価電子帯は多くのことが分かっていないのが現状である．価電子帯パラメータは，価電子帯

^{*8} 正孔の有効質量を与える物性定数である．

^{*9} 擬立方晶近似を用いて， A_{1-6} の一部を同定した文献は存在する．

表 6.1 これまでに報告されている GaN と AlN の価電子帯パラメータ. 真空中の電子質量を m_0 とし、 $2m_0/\hbar^2$ で割った値を記している.

Years	Reference	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
GaN(Calc.)							
2003	Vurgaftman <i>et al.</i> [35]	-7.21	-0.44	6.68	-3.46	-3.40	-4.90
2011	Yan <i>et al.</i> [99]	-5.947	-0.528	5.414	-2.512	-2.510	-3.202
AlN(Calc.)							
2003	Vurgaftman <i>et al.</i> [35]	-3.86	-0.25	3.58	-1.32	-1.47	-1.64
2011	Yan <i>et al.</i> [99]	-3.991	-0.311	3.671	-1.147	-1.329	-1.952

の分散や混成度合を支配するため、面内偏光度や面外偏光度に大きく影響を与え、ひいては LD の透明キャリア密度やしきい値キャリア密度にも影響を与える量となる。したがって、価電子帯パラメータの値の吟味は極めて重要である。そこで、参考文献 [35,99] の 2 つの価電子帯パラメータセットを代表として取り上げ、価電子帯パラメータの違いが計算結果にどのような影響を与えるかを調べる。そして、両者で顕著な違いを見せる物性として、 r 面 GaN/AlN 歪み量子井戸構造の面内偏光度を提案し、本構造を作製して実験的に面内偏光度を評価することで、価電子帯パラメータの推奨値を獲得することを目的とする。

6.3.2 価電子帯パラメータを吟味する方法の提案

表 6.1 に、参考文献 [35,99] で報告されている価電子帯パラメータの値を載せる。本節では、3 つのパラメータセットで、(Al,Ga)N 系歪み量子井戸構造の励起子状態を計算した。具体的には、(a) 全て参考文献 [35] の物性定数、(b) 本研究で同定した物性定数と参考文献 [35] の価電子帯パラメータ、(c) 本研究で同定した物性定数と参考文献 [99] の価電子帯パラメータ、の 3 つである。これら 3 つのパラメータセットを用いて、種々の構造の励起子状態を計算した結果、 r 面 AlGaIn/AlN 歪み量子井戸構造における A 励起子遷移の面内偏光度が、それぞれで大きく異なることが予測された。図 6.7(a-c) に、 r 面 AlGaIn/AlN 歪み量子井戸構造における、A 励起子遷移の面内偏光度の計算結果を示す。無限障壁における面内偏光度を計算しているため、この計算では圧電定数や自発分極定数を必要としない*¹⁰。図 6.7(a-c) より、用いる物性定数によって、面内偏光度は

*¹⁰ 現実の構造は有限障壁であり、圧電定数や自発分極定数の値は計算結果に影響する。しかしながら、これらの値も大きくばらついており、それぞれの影響を正確に定量することが難しい。そこで、本研究では、価電子帯パラメータの影響だけを検討することにした。無限障壁を仮定した計算では、定性的に正しい結果が得られるが、過剰評価してしまうことを言及しておく。

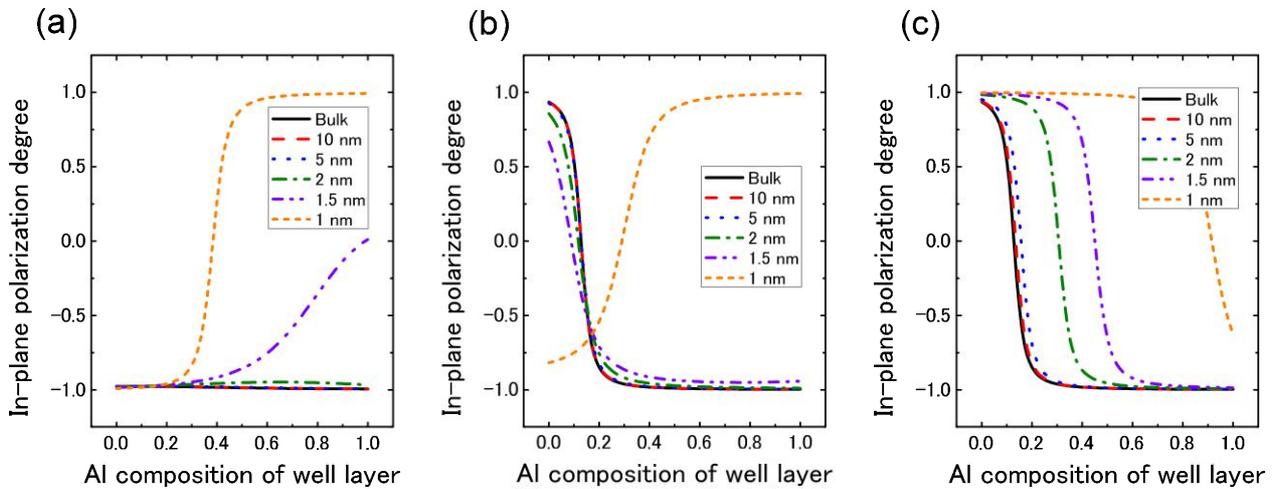


図 6.7 r 面 AlN/AlGaIn 歪み量子井戸構造における A 励起子遷移の面内偏光度. (a) 参考文献 [35] の物性定数を使用, (b) 本研究で同定した物性定数と参考文献 [35] の価電子帯パラメータを使用, (c) 本研究で同定した物性定数と参考文献 [99] の価電子帯パラメータを使用.

大きく変わっていることが分かる. 特に, r 面 GaN/AlN 歪み量子井戸構造の面内偏光度は注目に値する. 何故なら, この値が負であれば図 6.7(a) の物性定数を支持し, 正であれば図 6.7(b,c) を支持するからである. すなわち, この構造の面内偏光度を測定すれば, 価電子帯パラメータの値を吟味することが可能となる.

6.3.3 r 面 GaN/AlN 歪み量子井戸構造の偏光フォトルミネッセンス測定

前節で, r 面 GaN/AlN 歪み量子井戸構造の面内偏光度を実験的に測定すれば, 価電子帯パラメータの値を吟味できることを述べた. そこで, r 面 GaN/AlN 歪み量子井戸構造を作製し, この試料の面内偏光度を実験的に測定した.

測定系は, 図 5.2(b) の受光系に, グラントムソンプリズムを挿入することによって行った. 試料の成長条件は参考文献 [154] の m 面 GaN/AlN 単一量子井戸構造と同一であり, 詳細はそちらを参考にされたい. 図 6.8 に, 作製した r 面 GaN/AlN 単一量子井戸構造の低温/室温 PL スペクトルを示す. この発光エネルギーから, 作製した r 面 GaN/AlN 単一量子井戸構造の井戸幅は 0.5-1.0 nm であると見積もられた^{*11}. また, PL スペクトルの積分発光強度の偏光依存性を評価した結果, r 面 GaN/AlN 単一量子井戸構造の面内偏光度はおよそ 0.3 と見積もられた.

この実験結果を, 図 6.7 の計算結果と比較する. まず, 図 6.7(a) では, 定性的にも定量的にも説明できない. すなわち, 参考文献 [35] のパラメータセットでは, 本実験結果を説明することはできない. 一方, 図 6.7(b) では, r 面 GaN/AlN 歪み量子井戸構造の

*11 発光エネルギーの計算は有限障壁で計算している. またこの膜厚は臨界膜厚以下であると考えられる.

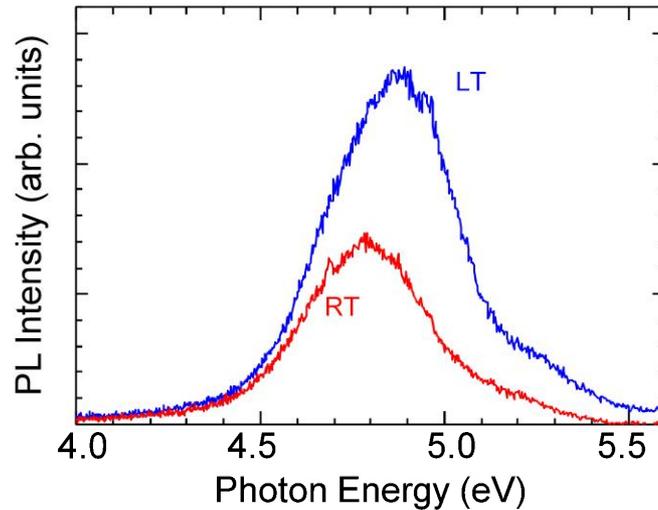


図 6.8 r 面 GaN/AlN 単一量子井戸構造の低温/室温 PL スペクトル.

面内偏光度は、井戸幅が 1.0 nm から 1.5 nm に増加したときに負から正に変化している。無限障壁を仮定した計算であるので、実際はこのスイッチングは井戸幅がさらに狭いときに起きる。先程述べたように、本試料の井戸幅は 0.5-1.0 nm である。したがって、図 6.7(b) は、実験結果と計算結果で良い一致を見せていると言える。最後に、図 6.7(c) では、 r 面 GaN/AlN 歪み量子井戸構造の面内偏光度は、正の値に強く偏光している。面内偏光度の符号は実験結果と一致しているものの、定量的には図 6.7(b) の方がより良い一致を見せている。

以上のことから、本研究では、図 6.7(b) の計算結果が最も実験結果を説明できるとして、参考文献 [35] の価電子帯パラメータを確からしい値とした。また、図 6.7(a) では、 r 面 GaN/AlN 歪み量子井戸構造の面内偏光度を定性的に記述できず、図 6.7(b,c) では、定性的に記述できることから、第 5 章までで同定した物性定数 (バルクパラメータ、弾性定数、励起子変形ポテンシャル) の信頼性をより強固にすることができた。

6.4 (Al,Ga)N 系歪み量子井戸構造の物性予測

6.4.1 面内偏光度と面外偏光度

以上で、(Al,Ga)N 系歪み量子井戸構造の物性を予測するための準備が整った。表 8.1 に、本研究で直接同定した物性定数、そして確からしいとした物性定数について纏めている。これらの物性定数を用いて、本節では (Al,Ga)N 系歪み量子井戸構造における A 励起子遷移の偏光度を評価する。

図 6.9 に、 c 面 AlGaIn/AlGaIn 歪み量子井戸構造における、A 励起子遷移の面内偏光度と面外偏光度を示す。図 6.9 より、 c 軸方向に量子井戸を作製しても、系の対称性は

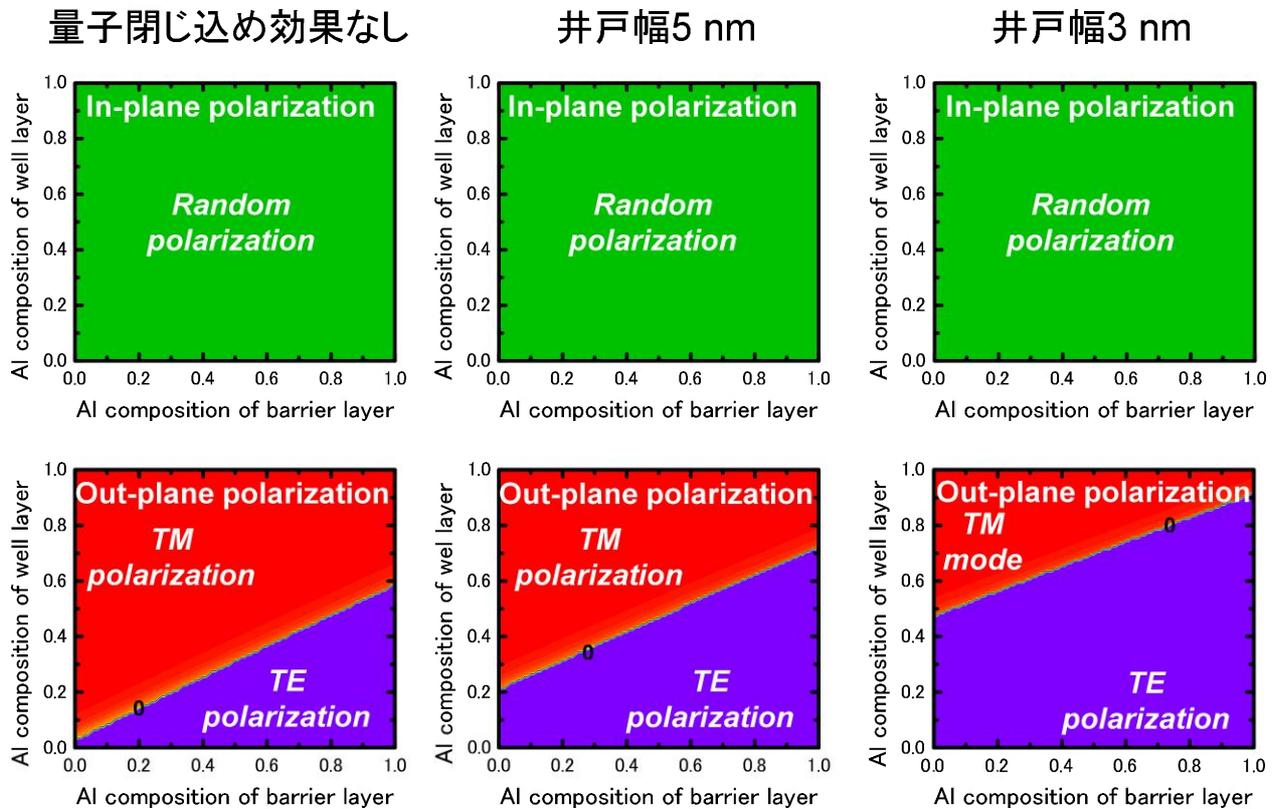


図 6.9 c 面 AlGaIn/AlGaIn 歪み量子井戸構造における A 励起子遷移の偏光度の井戸幅依存性.

低下しないことから、面内偏光度は井戸幅依存性を持たないことが分かる。一方、面外偏光度を見ると、井戸幅の減少とともに TE 偏光領域が増大しており、表面発光領域の増加が確認される。これは、CH バンドと HH バンドを比較すると、前者の方が c 軸方向の有効質量が軽いため、CH バンドがより深い価電子帯となることに起因している。

次いで、図 6.10 に、 r 面 AlGaIn/AlGaIn 歪み量子井戸構造における A 励起子遷移の面内偏光度と面外偏光度を示す。図 6.10 より、面内偏光度は量子閉じ込め効果の影響をほとんど受けないことが分かる。一方、面外偏光度に関しては、 c 面の場合と同じで、井戸幅が小さくなるにつれて表面発光領域の増加が確認される。

次いで、図 6.11 に、 $(11\bar{2}2)$ 面 AlGaIn/AlGaIn 歪み量子井戸構造における A 励起子遷移の面内偏光度と面外偏光度を示す。 r 面のときとほぼ同様の傾向が観測されていることが分かる。

最後に、図 6.12 に、無極性面 AlGaIn/AlGaIn 歪み量子井戸構造における A 励起子遷移の偏光度の井戸幅依存性を示す。図 6.12 より、この場合は面内偏光度と面外偏光度ともに、量子閉じ込め効果の影響をほとんど受けないことが分かる^{*12}。

*12 右下三角領域を議論の対象としていることに注意する。

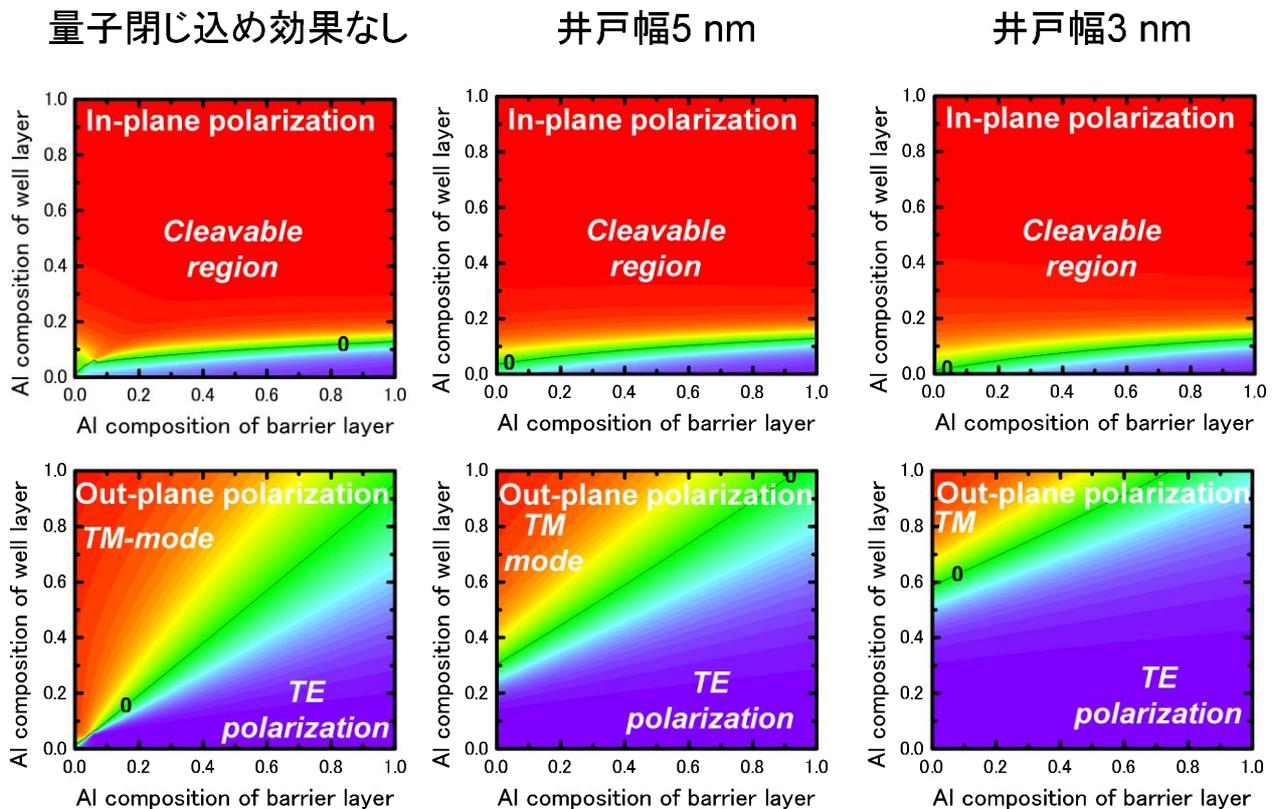


図 6.10 r 面 AlGaIn/AlGaIn 歪み量子井戸構造における A 励起子遷移の偏光度の井戸幅依存性.

6.4.2 面外有効質量と面内状態密度有効質量

本節では、(Al,Ga)N 系歪みヘテロ構造における A バンドの面外有効質量と面内状態密度有効質量を評価する。面外有効質量 m_{out}^A は成長方向の有効質量であり、面内状態密度有効質量 m_{in}^A は $m_{in}^A = (m_{x'}^A m_{y'}^A)^{1/2}$ で定義している。ここで、 $m_{x'}^A$ と $m_{y'}^A$ はそれぞれ x' 方向と y' 方向の A バンドの有効質量である。これらの量は、 Γ 点近傍の $E-k$ 分散の曲率から数値的に計算した。なお、本節で提示している結果は、(Al,Ga)N 系歪み量子構造の計算結果ではないことに注意されたい。量子井戸構造では、成長方向の $E-k$ 分散を定義できないことから、上記の方法で面外有効質量を算出することはできない。また、 Γ 点近傍の $E-k$ 分散の曲率の符号が変化することがあるため、面内有効質量を定義することの有効性は一般に失われる*13。

図 6.13 に、(Al,Ga)N 系歪みダブルヘテロ構造の、種々の面方位における A バンドの面外有効質量を示す。図 6.13 より、面方位によって、面外有効質量は大きく異なっている。実用上障壁層として AlN を用いることが多いと考えられるので、AlGaIn/AlN 歪み

*13 次章では、面内状態密度を定義することによって、この問題を回避している。

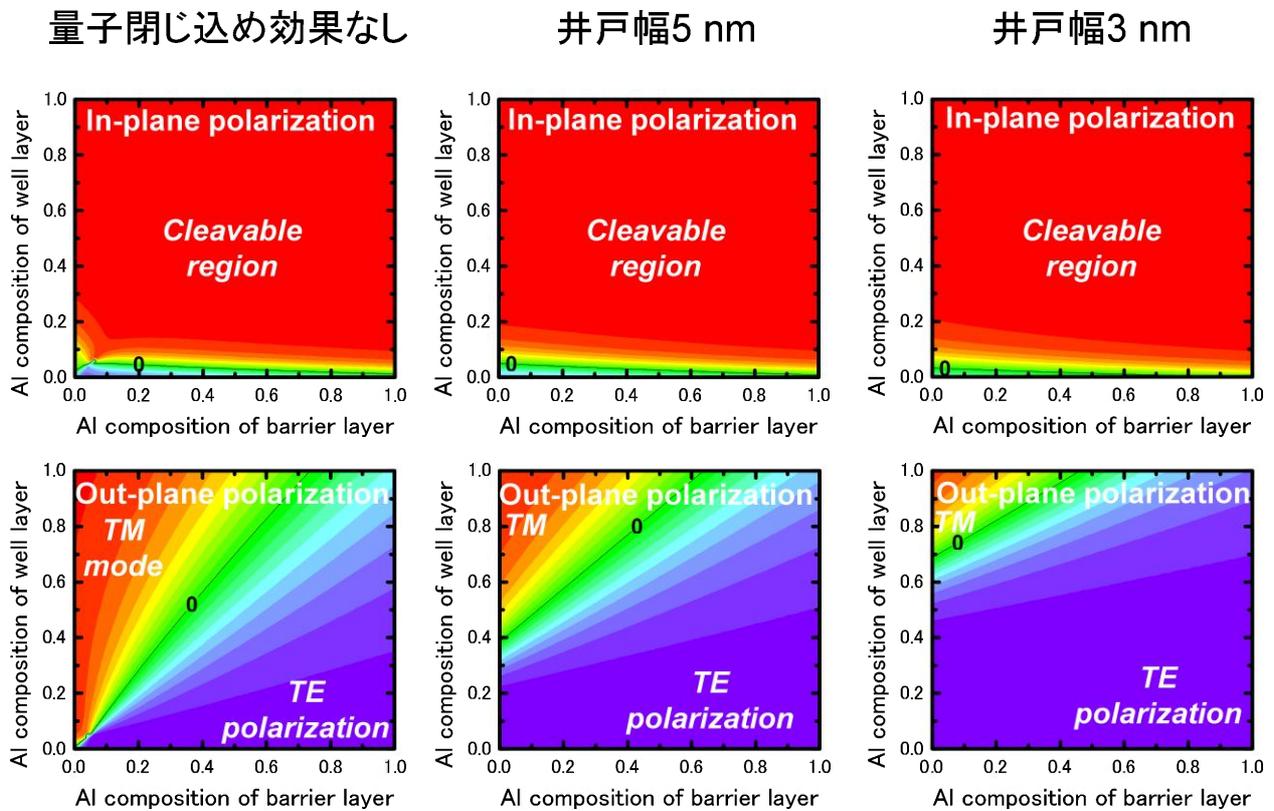


図 6.11 (11 $\bar{2}$) 面 AlGaIn/AlGaIn 歪み量子井戸構造における A 励起子遷移の偏光度の井戸幅依存性.

ダブルヘテロ構造の面外有効質量に着目する．すると，極性面は高 Al 組成側で面外有効質量が軽く，無極性面は低 Al 組成側で有効質量が軽くなっていることが分かる．半極性面はちょうどその間の性質を有している．

次いで，図 6.14 に，(Al,Ga)N 系歪みダブルヘテロ構造の種々の面方位における A バンドの面内状態密度有効質量を示す．図 6.14 より，面内状態密度有効質量も面方位によって大きく異なることが分かる．このときも AlGaIn/AlN 歪みダブルヘテロ構造の面内状態密度有効質量に着目すると，極性面は高 Al 組成側で面内状態密度有効質量が重く，無極性面は低 Al 組成側で面内状態密度有効質量が重くなっていることが分かる．

6.5 まとめ

第 5 章までの実験的研究によって，全て実験的に同定された物性定数を用いて，(Al,Ga)N 系歪みヘテロ構造の励起子状態を計算できることを示した．また，GaIn と AlN の価電子帯パラメータを吟味するためには， r 面 GaIn/AlN 歪み量子井戸構造の面内偏光度を実験的に評価すれば良いことを提案した．そして，実際に r 面 GaIn/AlN 単一量子井戸構造を作製し，その面内偏光度を測定することで，価電子帯パラメータの推

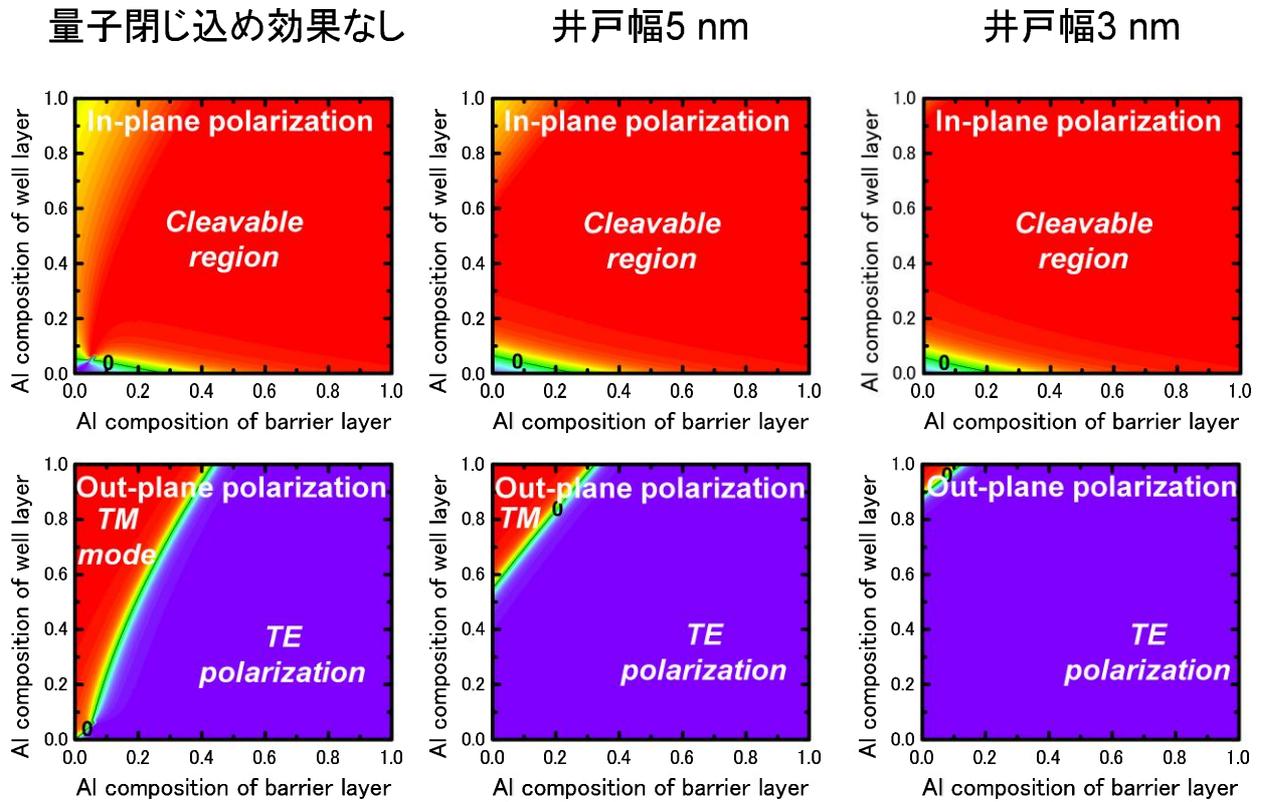


図 6.12 無極性面 AlGa_xN_{1-x}/AlGa_xN_{1-x} 歪み量子井戸構造における A 励起子遷移の偏光度の井戸幅依存性.

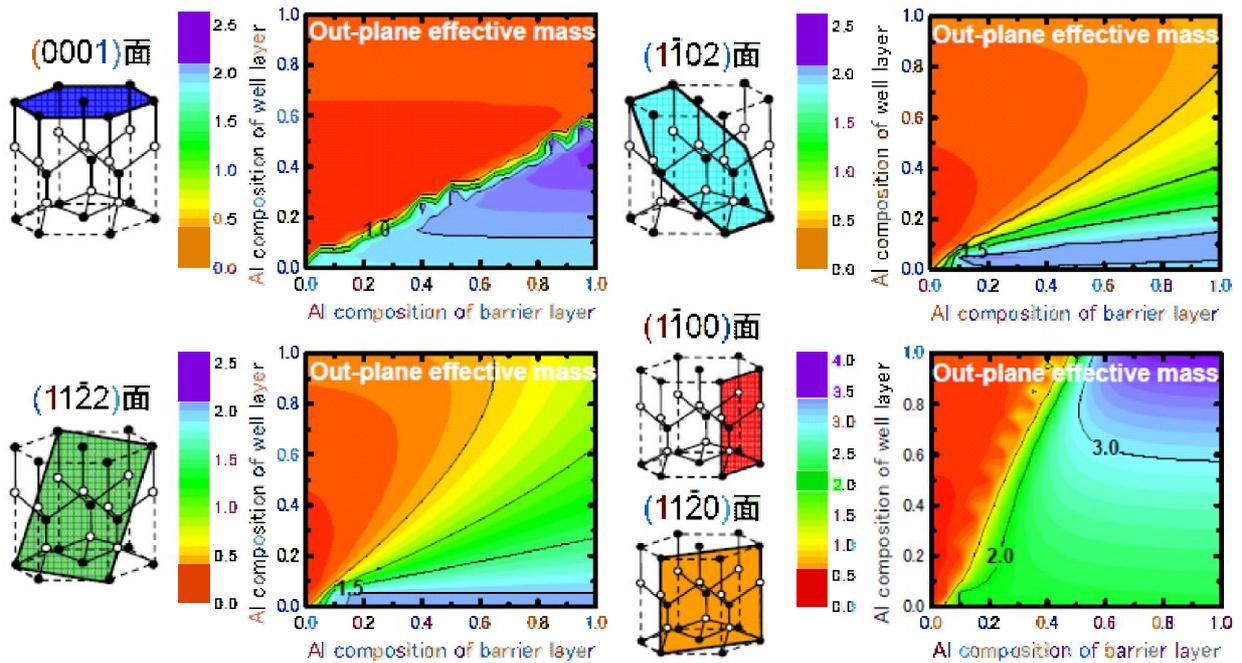


図 6.13 種々の面方位における (Al,Ga)N 歪みダブルヘテロ構造の A バンドの面外有効質量.

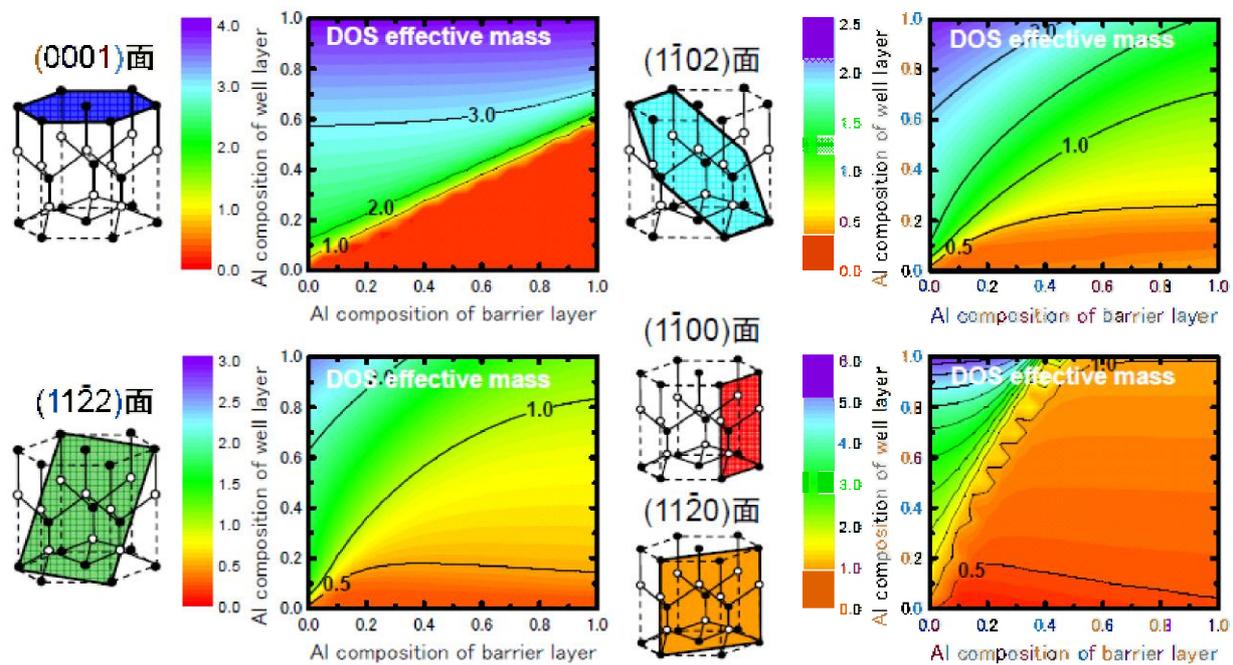


図 6.14 種々の面方位における (Al,Ga)N 歪みダブロヘテロ構造の A バンドの面内状態密度有効質量.

奨励を獲得することに成功した。これらの結果，信頼性の高い (Al,Ga)N 系歪み量子構造の物性予測が可能となった。

第7章

紫外高効率発光に向けた新規 (Al,Ga)N 系歪み量子構造の提案

7.1 はじめに

第3章から第6章までで、(Al,Ga)N系歪み量子構造の物性を正確に予測する手段を確立し、第6章では、具体的に種々の構造に対していくつかの物理量の計算を行った。本章では、これらの結果をもとに、紫外高効率発光に向けた新規 (Al,Ga)N 系歪み量子構造の提案を目的とする。

ここで、高効率発光デバイスを設計するに当たって、どのような量に着目すれば良いかを考える。まず、最も重要な量として、発光波長が挙げられる。用途に応じて最適な発光波長が必ず存在することから、発光波長を制御することは極めて重要である。第6章では、(Al,Ga)N系歪みダブルヘテロ構造の発光波長を計算した。量子井戸構造を作製した場合、発光波長はさらに井戸幅の関数となる*1。

次に、Aバンド間遷移(A励起子遷移)の偏光度が挙げられる。第6章で述べたように、LEDの設計においては、面外偏光度を正とするべきであり、LDの設計においては、面内偏光度を負とするべきである。第6章では、(Al,Ga)N系歪み量子井戸構造におけるA励起子遷移の偏光度を計算した。また、面内偏光度と面外偏光度の井戸幅依存性も計算した。

次に、発光層(井戸層)における内部電界が挙げられる。第1章で述べたように、輻射再結合確率は電子と正孔の包絡線関数の重なり積分の2乗に比例する。そして、この重なり積分は、内部電界が大きくなるにつれて減少する。したがって、高効率発光デバイスを設計する場合は、内部電界の値を小さくする、あるいは内部電界の影響を受けにくい系にすることが重要である。第1章において、(Al,Ga)N系歪み量子構造の内部電

*1 発光波長は、無限量子井戸を仮定して計算するべきではない。本論文において、発光波長を計算するときは、障壁の有限性を考慮している。

界を計算した。その結果、半極性面や無極性面 (Al,Ga)N 系歪み量子井戸構造における内部電界が、極性面 (Al,Ga)N 系歪み量子井戸構造に比べて大幅に低減されることを述べた。

次いで、電子と正孔の有効質量も重要な量となる。伝導帯は他のバンドとエネルギー的に大きく離れているため、歪みや量子閉じ込め効果によって、 $E-k$ 分散の形が大きく変化することはない。すなわち、電子の有効質量は、歪みや量子閉じ込め効果に依存しないとすることができる*²。一方、価電子帯は互いのバンドが近接しているため、歪みや量子閉じ込め効果によって $E-k$ 分散の形が大きく変化する。第6章では、(Al,Ga)N 系歪みダブルヘテロ構造における A バンドの面外有効質量と面内状態密度有効質量を計算した。その結果、歪みによって、これらの量が大きく変化することを示した。電子と正孔の面外有効質量が大きいと、QCSE の影響を顕著に受けるようになり、伝導特性に悪影響を与える。さらに、サブバンド間のエネルギー差が小さくなるため、 Γ 点近傍の状態密度が増加し、LD のしきい値電流密度が増加する。また、LD のしきい値電流密度は、面内状態密度有効質量の関数でもある。したがって、LED の設計には、面外有効質量を意識する必要があり、LD の設計には、両方の有効質量を意識する必要がある。

ところで、第6章で述べたように、量子井戸構造を作製すると、価電子帯のサブバンド間混成によって、 Γ 点近傍の $E-k$ 分散の曲率の符号が一定ではなくなり、面内有効質量を上手く定義できない場合がある*³。このような場合は、面内状態密度の概念を導入する必要がある。低しきい値 LD を実現するためには、面内状態密度を低減しなければならない。本章では、面内状態密度を数値的に求めることで、(Al,Ga)N 系歪み量子井戸構造のしきい値電流密度に関する議論を行う。

最後の重要な量として、本論文では相対振動子強度の値を挙げる。輻射再結合確率は、電子と正孔の包絡線関数の重なり積分の2乗だけではなく、相対振動子強度にも比例する量である。したがって、相対振動子強度の値は当然重要な量となる。従来、この相対振動子強度は面内偏光度や面外偏光度を通して評価されてきた。しかしながら、電子正孔交換相互作用が存在する場合は、このような取扱いは不十分となる。本論文では、AlN における非常に大きな電子正孔交換相互作用の存在を示した。したがって、(Al,Ga)N 系発光デバイスを特徴化するためには、相対振動子強度を直接評価する必要がある。本章では、この理由を説明し、(Al,Ga)N 系歪み量子構造における面内相対振動子強度の計算を行う。

*² 近似の精度を上げると、非放物線性が現れる。

*³ 放物線近似が良い近似ではなくなる。また、価電子帯パラメータ A_7 を有限とすると、バルクでもこのような状態となる。

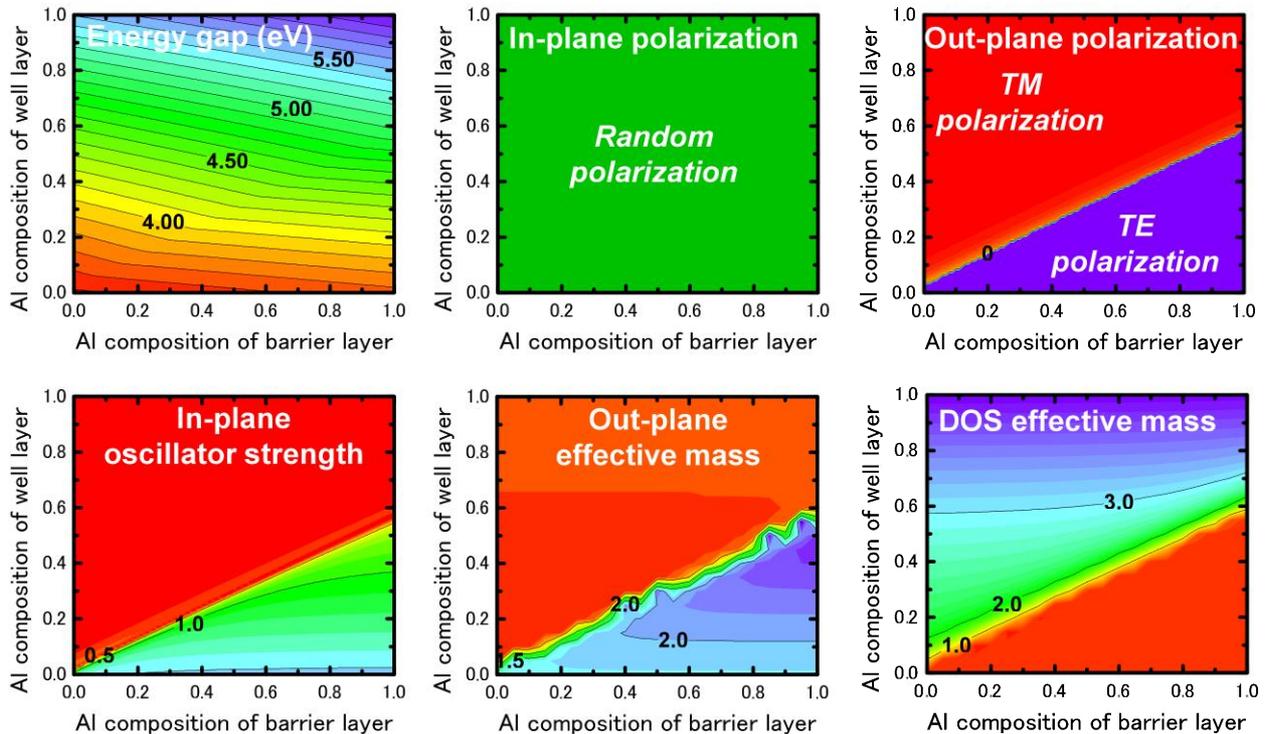


図 7.1 c 面 AlGaIn/AlGaIn 歪みダブルヘテロ構造の禁制帯幅，面内偏光度と面外偏光度，面内相対振動子強度，面外有効質量と面内状態密度有効質量。

7.2 紫外高効率発光に向けた新規 (Al,Ga)N 系歪み量子構造の提案

7.2.1 種々の面方位における計算結果のまとめ

本節では，種々の面方位における (Al,Ga)N 系歪みダブルヘテロ構造および歪み量子井戸構造の物理量を俯瞰する．ここでは，従来の成長面である c 面に加えて，今後エピタキシーの行われる可能性が高いと考えられる r 面， $(11\bar{2}2)$ 面，および無極性面に議論の対象を絞る．

図 7.1 に， c 面 AlGaIn/AlGaIn 歪みダブルヘテロ構造の禁制帯幅，偏光度，面内相対振動子強度，および有効質量を示す．偏光度と面内相対振動子強度は A 励起子遷移に対する値，有効質量は A バンドに対する値である．また，面内相対振動子強度は，第 6 章で定義した $I_{x'}$, $I_{y'}$ を用いて， $I_{x'} + I_{y'}$ として定義した． z' 方向に光が放射される LED 構造において， $I_{x'} + I_{y'}$ の大きさが輻射性能を決定する．図 7.2 には， c 面 AlGaIn/AlGaIn 歪み量子井戸構造の面内相対振動子強度の井戸幅依存性を示す．図 7.2(a) は，本研究で同定した物性定数を用いて計算した結果である．図 6.9 における TE/TM 偏光領域の境界と同様のものが見て取れる．図 6.9 では，面外偏光度はこの境界で -1 から $+1$ に急峻に変化している．しかしながら，図 7.2(a) では，面内相対振動子強度の値は劇的に変

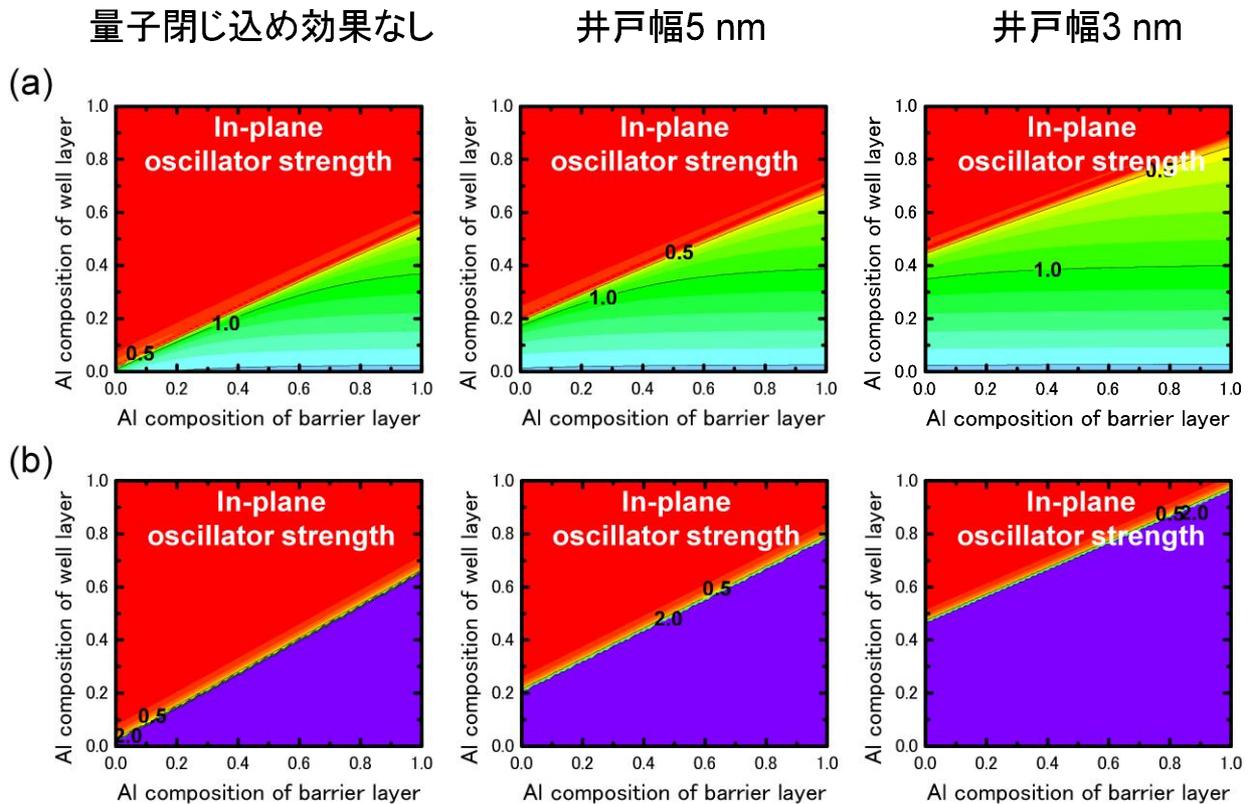


図 7.2 c 面 AlGa_{1-x}N/AlGa_{1-x}N 歪み量子井戸構造の面内相対振動子強度の井戸幅依存性. 赤色の部分の面内相対振動子強度の値は 0 である. (a) 本研究で同定した物性定数を用いて計算, (b) 参考文献 [35] の物性定数を用いて計算.

化せず, 徐々に変化している.

この原因を明らかにするために, 図 7.2(b) に, 参考文献 [35] の物性定数を用いた場合の計算結果を同様に示す. 図 7.2(b) では, 面内相対振動子強度の値が境界で 0 から 2 に急激に変化している. 図 7.2(a) と (b) の違いは以下のように説明できる. 本研究で同定した物性定数と参考文献 [35] の物性定数の大きな違いは, 電子正孔交換相互作用を考慮しているかどうかである. 電子正孔交換相互作用を考慮しない場合は, HH バンド (既約表現は Γ_9) と結合する相手が存在しないので, 図 7.2(b) の紫色の領域で面内相対振動子強度の値は一定となる. その結果, 面外偏光度と面内相対振動子強度は全く同様の傾向を呈する. 一方, 本研究のように, 電子正孔交換相互作用を考慮すると, Γ_5 の既約表現に属する A 励起子は, Γ_5 の既約表現に属する B, C 励起子と相互作用する. その結果, 図 7.2(a) に示すように, 面内相対振動子強度の値は徐々に変化する. したがって, 電子正孔交換相互作用を考慮する場合は, 面外偏光度を考慮するだけでは不十分で, 面内相対振動子強度も議論する必要性が生じる. これまでに, 電子正孔交換相互作用を考慮して, (Al,Ga)N 系歪みダブルヘテロ構造および歪み量子井戸構造の物性予測を行っ

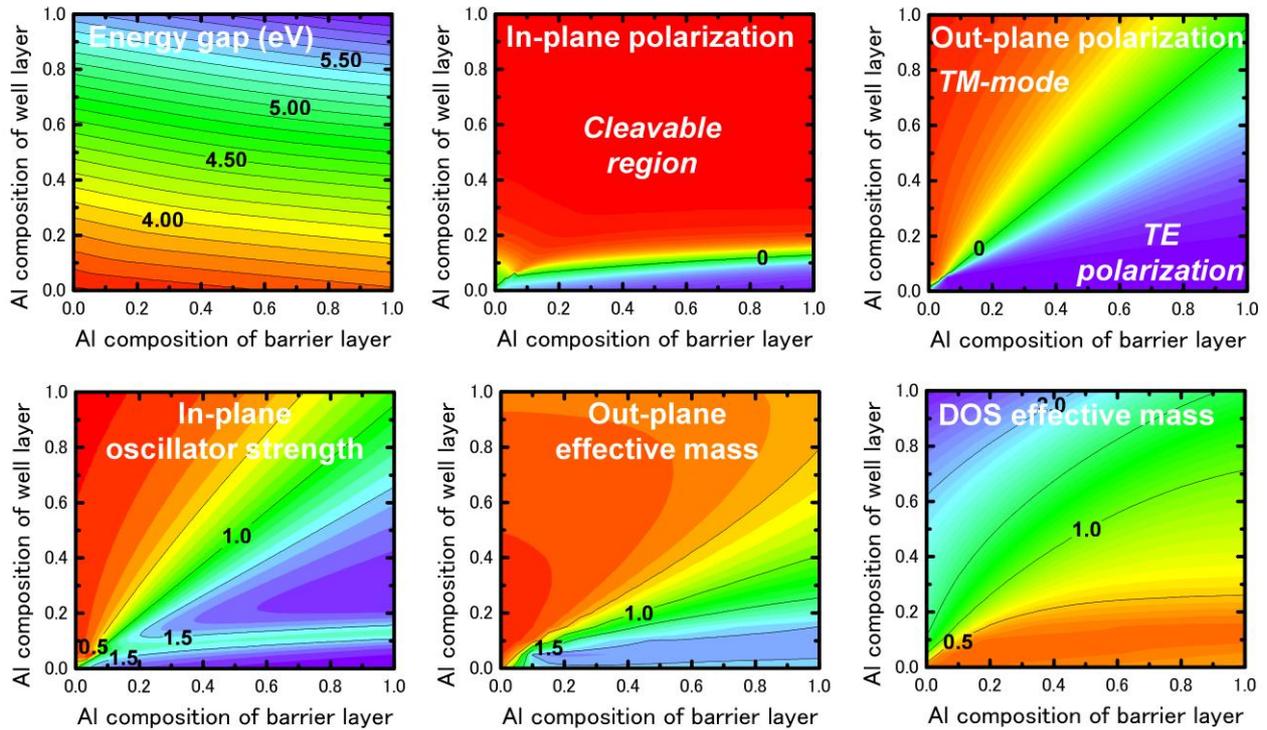


図 7.3 r 面 AlGaIn/AlGaIn 歪みダブルヘテロ構造の禁制帯幅，面内偏光度と面外偏光度，面内相対振動子強度，面外有効質量と面内状態密度有効質量。

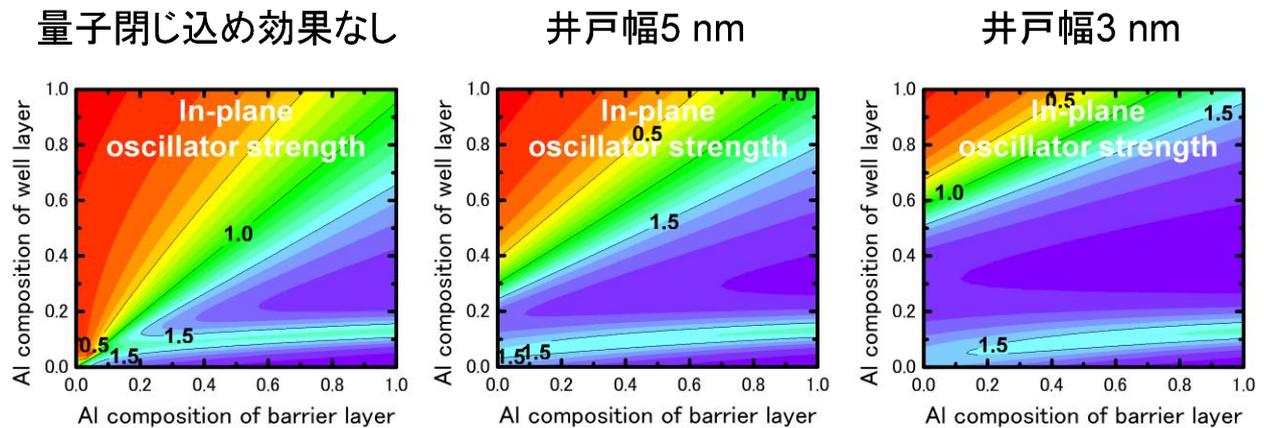


図 7.4 r 面 AlGaIn/AlGaIn 歪み量子井戸構造の面内相対振動子強度の井戸幅依存性。

た研究は存在しない．面内相対振動子強度の重要性を指摘した研究は，本論文が初めてであることを言及しておく．なお，面内偏光度と面外偏光度の井戸幅依存性については図 6.9 に示した通りである．

続いて，図 7.3 に， r 面 AlGaIn/AlGaIn 歪みダブルヘテロ構造の禁制帯幅，偏光度，面内相対振動子強度，および有効質量を示す．さらに，図 7.4 には， r 面 AlGaIn/AlGaIn

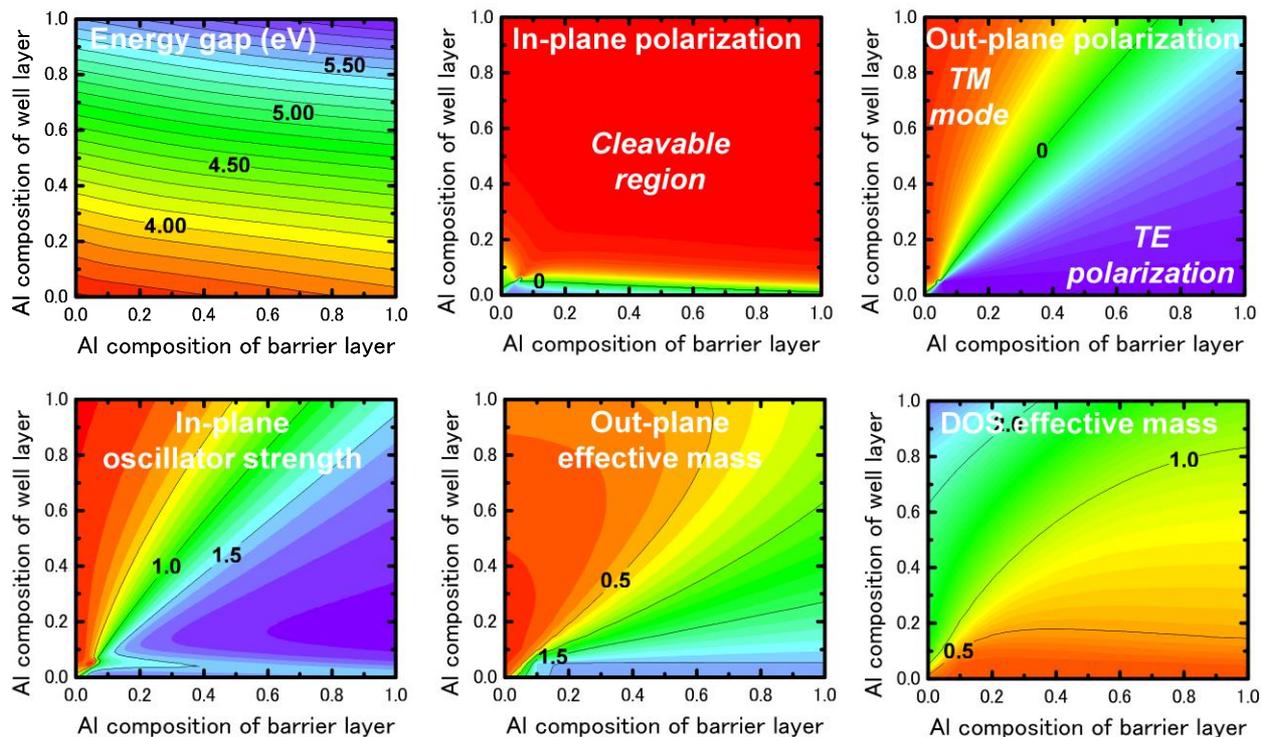


図 7.5 (11 $\bar{2}$) 面 AlGaIn/AlGaIn 歪みダブルヘテロ構造の禁制帯幅，面内偏光度と面外偏光度，面内相対振動子強度，面外有効質量と面内状態密度有効質量。

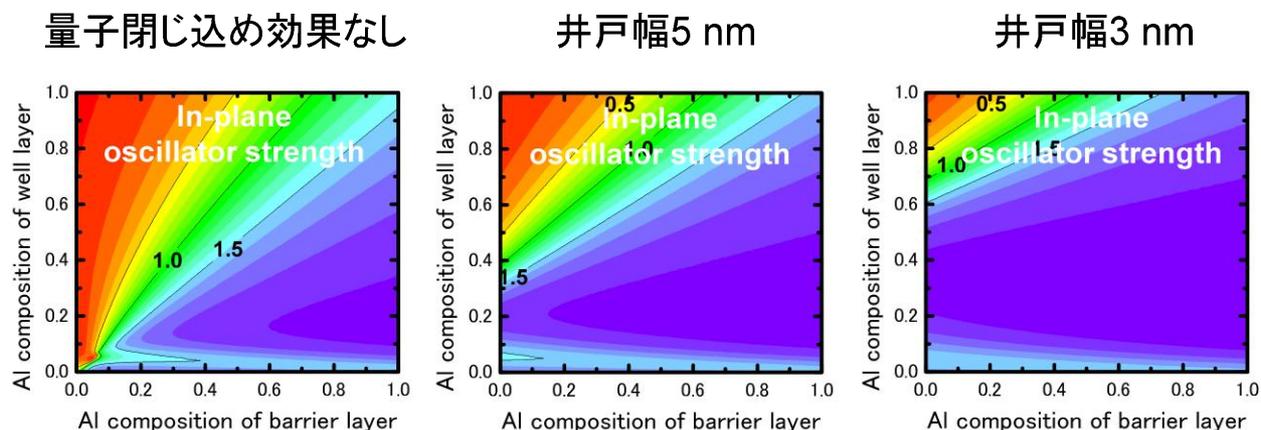


図 7.6 (11 $\bar{2}$) 面 AlGaIn/AlGaIn 歪み量子井戸構造の面内相対振動子強度の井戸幅依存性。

歪み量子井戸構造の面内相対振動子強度の井戸幅依存性を示す。面内偏光度と面外偏光度の井戸幅依存性については図 6.10 に示した通りである。

続いて，図 7.5 に，(11 $\bar{2}$) 面 AlGaIn/AlGaIn 歪みダブルヘテロ構造の禁制帯幅，偏光度，面内相対振動子強度，および有効質量を示す。さらに，図 7.6 には，(11 $\bar{2}$) 面 AlGaIn/AlGaIn 歪み量子井戸構造の面内相対振動子強度の井戸幅依存性を示す。面内

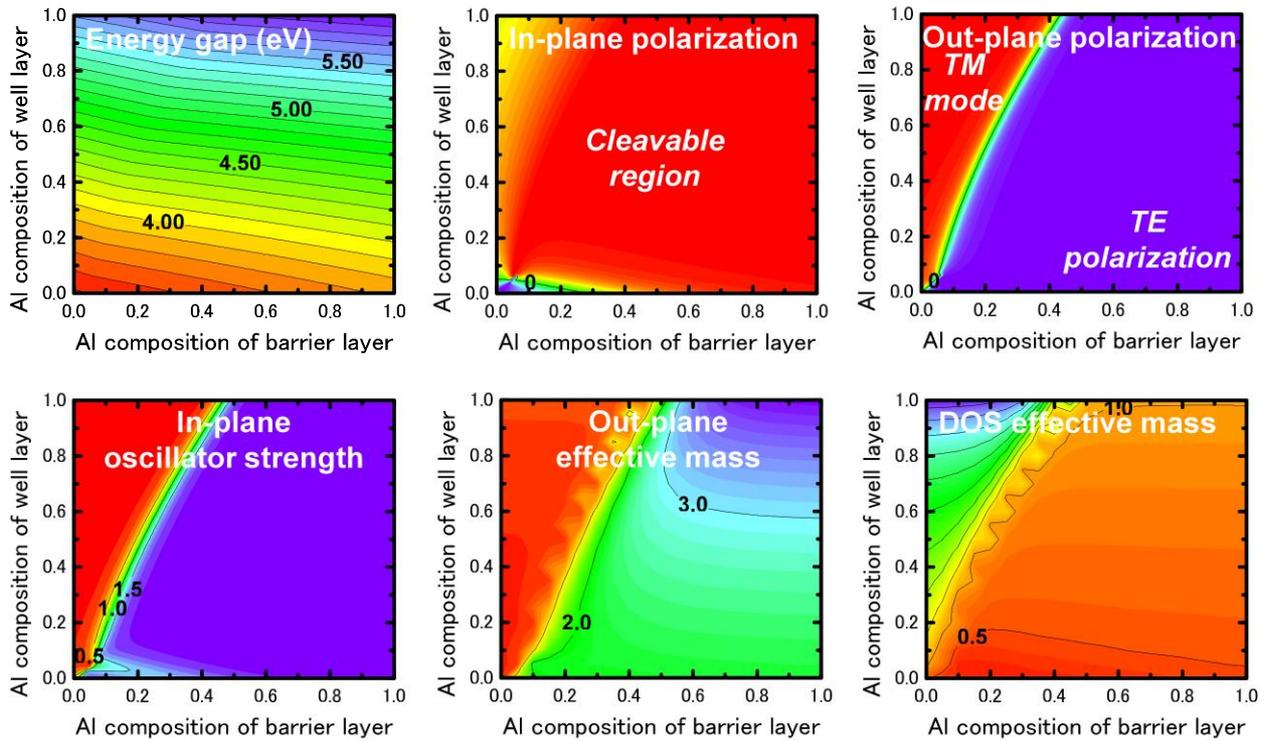


図 7.7 無極性面 AlGa_N/AlGa_N 歪みダブルヘテロ構造の禁制帯幅，面内偏光度と面外偏光度，面内相対振動子強度，面外有効質量と面内状態密度有効質量。

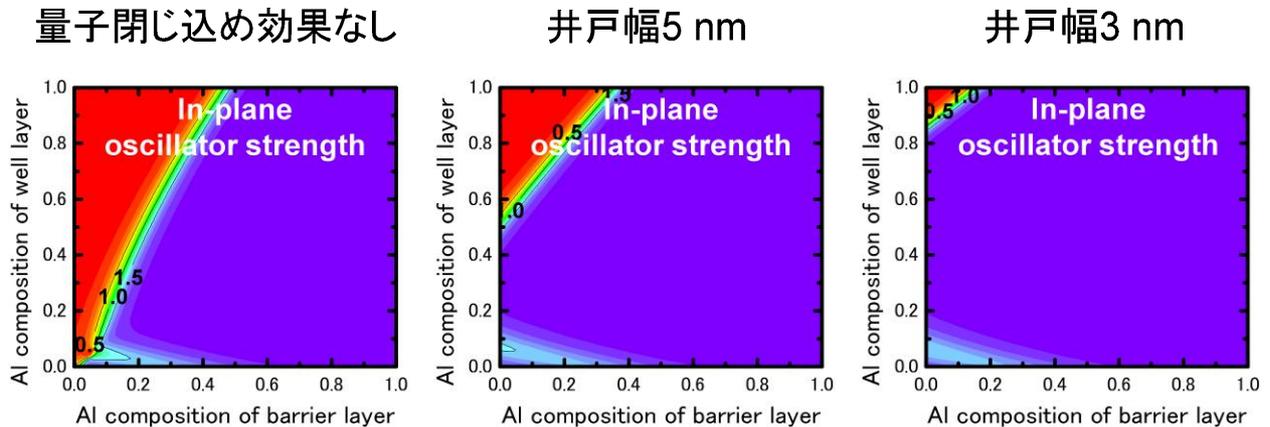


図 7.8 無極性面 AlGa_N/AlGa_N 歪み量子井戸構造の面内相対振動子強度の井戸幅依存性。

偏光度と面外偏光度の井戸幅依存性については図 6.11 に示した通りである。

最後に，図 7.7 に，無極性面 AlGa_N/AlGa_N 歪みダブルヘテロ構造の禁制帯幅，偏光度，面内相対振動子強度，および有効質量を示す．さらに，図 7.8 には，無極性面 AlGa_N/AlGa_N 歪み量子井戸構造の面内相対振動子強度の井戸幅依存性を示す．面内偏光度と面外偏光度の井戸幅依存性については図 6.12 に示した通りである。

7.2.2 高効率 LED 構造の提案

以上の知見をもとに、高効率 LED 構造のデザインを行う。ここでは、電子と正孔の包絡線関数の重なり積分の2乗値 $|\langle \Psi_h | \Psi_e \rangle|^2$ が 0.1 以上、面外偏光度の値がほぼ +1 であることを、高効率 LED の条件とする。また、これまで述べてきたように、障壁層は無歪み状態と仮定している。この仮定のもとで、最も実現可能性の高い構造は AlN 障壁層であると考えられるので、ここでは障壁層は AlN に限定して議論する。

(1). c 面 (Al,Ga)N 系歪み量子井戸構造

最初に、従来の成長面である c 面 (Al,Ga)N 系歪み量子井戸構造の可能性について調べる。図 1.6 に示すように、c 面は内部電界が最も大きくなる面方位である。この内部電界の影響を抑えるためには、井戸幅を狭くすることが有効である。これが、c 面紫外高効率 LED における最初の重要な設計指針である。今の場合、2 nm 以下の井戸幅を有する構造が優れた輻射性能を発現する。

また、内部電界の存在している系において、障壁層のエネルギー高さがある程度稼がないと、キャリアの閉じ込めが不十分となる。今の場合、井戸層と障壁層の Al 組成差を少なくとも 20 % 以上に設計する必要がある。しかしながら、内部電界が Al 組成差の関数であるため、大きすぎる Al 組成差は輻射性能の劣化を招く。したがって、井戸層と障壁層の Al 組成差には適切な範囲が存在し、今の場合およそ 20-30 % 付近となる。

以上述べたことと、障壁層が AlN であることを考慮すると、井戸層の Al 組成は 70-80 % のときが、高効率 LED に有望な構造となる。図 6.9 に示すように、この領域で面内偏光度を +1 にするためには、井戸幅を狭くすれば良い。図 6.9 より、無限量子井戸を仮定した計算において、井戸幅を 3.0 nm 以下にすれば、この領域で TE 偏光を得ることができる。したがって、実際の有限量子井戸構造においては、井戸幅を 1.0-2.0 nm 程度にすれば、TE 偏光を得られると考えられる^{*4}。したがって、c 面の場合、井戸幅が 1.0-2.0 nm で Al 組成が 70-80 % の AlGa_xN/AlN 歪み量子井戸構造を、優れた輻射性能を有する LED 構造として提案できる。このとき、制御できる発光波長域は 215-235 nm 程度である^{*5}。

最後に、図 7.2 における面内相対振動子強度の値に着目したい。上記の構造では、面内相対振動子強度の値は 0.6 程度であることが分かる。面内相対振動子強度の最大値は 2 であるので、面内相対振動子強度の観点からは、輻射性能は 30 % 程度に抑えられている^{*6}。

^{*4} 井戸幅を狭くしすぎると、電子や正孔の包絡線関数が障壁層に浸み出してしまい、 $|\langle \Psi_h | \Psi_e \rangle|^2$ の値が低下する。

^{*5} 良く知られているように、混晶窒化物半導体は局在準位を形成するため、実際に制御できる波長範囲は少し長波長側にシフトすると考えられる。

^{*6} 0.6 や 2 という値は本論文内で規格化した値であり、重要なのは両者の比であることに注意されたい。

(2). r 面 (Al,Ga)N 系歪み量子井戸構造

次に, r 面 (Al,Ga)N 系歪み量子井戸構造の可能性について調べる. 図 1.6 に示すように, r 面における内部電界は, c 面の 30 % 程度に低減されている. したがって, c 面と同じ井戸幅の構造を設計する場合は, 障壁層と井戸層の Al 組成差を c 面の 3 倍程度に設計しても, c 面のときと同等の $|\langle \Psi_h | \Psi_e \rangle|^2$ の値が得られる. また, 障壁層と井戸層の Al 組成差を 20 % に固定する場合, 井戸幅を 3.5 nm 程度まで増加させても, $|\langle \Psi_h | \Psi_e \rangle|^2$ の値は 0.1 を下回らない^{*7}. すなわち, c 面のときに比べて, 設計の自由度は格段に高くなっていると言える. これが, 無極性面および半極性面発光デバイスの大きな強みである.

さて, 障壁層を AlN に固定して, 図 7.3 の面外偏光度を見ると, 井戸層の Al 組成が小さくなるにつれて放射性能は上昇している. また, 図 7.4 の面内相対振動子強度に着目すると, 井戸層の Al 組成が 40 % 付近のときに, 面内相対振動子強度は最大値となっている. したがって, r 面においては, 井戸幅が 1.0-3.5 nm で Al 組成が 40-50 % の AlGa_N/AlN 歪み量子井戸構造を, 最も優れた放射性能を有する LED 構造として提案できる. このとき制御できる発光波長域は 240-290 nm 程度である.

(3). (11 $\bar{2}2$) 面 (Al,Ga)N 系歪み量子井戸構造

次に, (11 $\bar{2}2$) 面 (Al,Ga)N 系歪み量子井戸構造の可能性について調べる. 図 1.6 より, (11 $\bar{2}2$) 面における内部電界はほぼ 0 である. したがって, GaN/AlN のような構造を複製しても, 高い $|\langle \Psi_h | \Psi_e \rangle|^2$ の値を保持することができ, 厚い井戸幅の構造も許容される^{*8}. 図 7.5 の面外偏光度のグラフを見ると, r 面の場合と同様で, 井戸層の Al 組成が小さくするほど放射性能は高くなっている. 図 7.6 の面内相対振動子強度も考慮すると, (11 $\bar{2}2$) 面においては, Al 組成が 20-40 % の AlGa_N/AlN 歪み量子井戸構造を, 最も優れた放射性能を有する LED 構造として提案できる. 井戸幅に関しては, $|\langle \Psi_h | \Psi_e \rangle|^2$ からの制約は存在しないが, 臨界膜厚からの制約が存在するため, 5 nm 以下の井戸幅が望ましいと考えられる. このとき制御できる波長域は 250-310 nm 程度である.

(4). 無極性面 (Al,Ga)N 系歪み量子井戸構造

最後に, 無極性面 (Al,Ga)N 系歪み量子井戸構造の可能性について調べる. 図 1.6 に示すように, 無極性面における内部電界は 0 となる^{*9}. したがって, (11 $\bar{2}2$) 面と同様で, $|\langle \Psi_h | \Psi_e \rangle|^2$ からの制約は存在しない. さらに, 図 7.7 の面外偏光度や, 図 7.8 の面内相対振動子強度を見ると, ほぼ全ての組成領域で優れた放射性能を有していることが分か

*7 厚い井戸層は, 井戸層へのキャリアの効率的注入, 大きな光閉じ込め係数などの長所を有している.

*8 このような場合の井戸幅の上限は, $|\langle \Psi_h | \Psi_e \rangle|^2$ の値よりも, 臨界膜厚によって制限される.

*9 ただし, ビルトイン電界は別に存在する. 他の面方位も同様である.

る。したがって、無極性面を用いた場合、非常に広い範囲 (215-330 nm) で発光波長域を制御できる。

ここで、図 7.7 の面外有効質量のグラフに着目すると、井戸層の Al 組成が高いときは、面外有効質量が非常に重くなっている。したがって、無極性面発光デバイスとして最も優れている領域は、井戸層の Al 組成が小さい領域であると言える。

7.2.3 面内状態密度と透明キャリア密度の計算

前節で、高効率 LED に有望な構造について述べた。重要な結論として、優れた輻射性能が期待される発光波長は、面方位によって異なることが挙げられる。本節からは、低しきい値 LD に有望な構造を提案することを目的とする。

本章の冒頭で述べたように、LD の性能を議論するときは、有効質量に関する議論が欠かせない。さらに、 Γ 点近傍の E - k 分散が複雑なときは、面内状態密度から立ち返って考える必要がある。面内状態密度から媒質の透明キャリア密度を導くことができ、透明キャリア密度は LD のしきい値電流密度と密接な関係を持っているためである。そこで、本節では面内状態密度の導出方法について最初に述べる。次いで、面内状態密度から透明キャリア密度を求める方法について述べる。最後に、成長面方位によってこれらの量がどのように変化するかを調べる。

2次元量子井戸構造におけるエネルギー状態密度 $D(E)$ は、次の式で定義される [155]、

$$\int D(E)dE = \iint 2\left(\frac{1}{2\pi}\right)^2 kx'ky'. \quad (7.1)$$

本論文では、この $D(E)$ を面内状態密度と呼称する*10。対象とするバンドに放物線近似を適用できるときは、式 (7.1) は解析的に解くことができる。ワイドギャップ半導体の伝導帯に関しては、放物線近似が良く成立することが知られている [68]。したがって、電子の $D(E)$ は有効質量から解析的に求めることができる。一方、放物線近似が良い近似でないときは、式 (7.1) を数値的に解く必要がある。ここでは、歪み量子井戸構造における価電子帯がその場合に当たる。本研究では、以下のようにして正孔の $D(E)$ を計算した。

まず、適当な波数の上限 ($k_{x'_0}, k_{y'_0}$) を設定して、($|k_{x'}| < k_{x'_0}, |k_{y'}| < k_{y'_0}$) の領域に含まれる状態数 N_{all} を計算する。続いて、波数空間を適当なメッシュ間隔 $\Delta k_{x'} \Delta k_{y'}$ で区切って、それぞれの節 (ノード) における固有エネルギーを、正孔の有効ハミルトニアンを解いて求める。これによって、あるエネルギー領域 $E \sim E + \Delta E$ に対応するノード

*10 単位は $\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ とする。

数 $N_{\Delta E}$ が分かる*11. 波数空間において, 状態は均一に分布しているので,

$$D(E) = \frac{1}{\Delta E} \frac{N_{\Delta E}}{N_{\text{all}}}, \quad (7.2)$$

とすることにより, 面内状態密度 $D(E)$ を得ることができる. ただし, エネルギー空間で規格化する必要があるので, ΔE で除している. 以上が, ある1つのバンドの面内状態密度を求める手法である. バンドが複数存在するときは, 上記のことを他のバンドに対して繰り返して行えば良い.

続いて, 透明キャリア密度について述べる. 透明キャリア密度 N_{tr} は, 媒質が反転分布になるときのキャリア密度で定義される. 半導体レーザでは, 電子と正孔の擬フェルミ準位差が禁制帯幅と一致するときに, 反転分布が達成される [155]. 良く知られているように, 状態密度と擬フェルミ準位の積のエネルギー積分は, 系に存在するキャリア密度となる. 状態密度は先に述べた手法で求めることができるので, 電子と正孔の擬フェルミ準位差が禁制帯幅と一致するキャリア密度を求めれば, それが透明キャリア密度となる. 擬フェルミ準位は電荷中性条件によって決定することができる. 本論文では, 系はアンドープ, すなわち電子と正孔の数が等しいと仮定して, 擬フェルミ準位を求めた.

ここで, $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}/\text{AlN}$ 歪み量子井戸構造を例にとり, 成長面方位によって $D(E)$ や N_{th} がどのように変化するかを確認する. 図 7.9 に, c 面, r 面, $(11\bar{2}2)$ 面, および無極性面 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}/\text{AlN}$ 歪み量子井戸構造における正孔の面内状態密度を示す. ここで, 井戸幅は 3 nm を仮定しており, エネルギー原点は A バンドの第 1 サブバンド A ($n=1$) に固定している*12.

まず, c 面の面内状態密度を考察する. 図 7.9 より, c 面においては, 価電子帯頂上から $0.2 \times 10^{16} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 程度の面内状態密度を有しており, 他の面方位と比べて高い面内状態密度となっている. これは, 図 6.14 に示すように, c 面における A バンド (HH バンド) の面内状態密度有効質量が大きいことによると推察できる. 次いで, 価電子帯頂上から 10 meV 程度低エネルギー側に, B バンド (LH バンド) の第 1 サブバンドが現れている. 等方的二軸性歪み条件のために, 歪みによって A バンドと B バンドのエネルギー差はほとんど変化せず, 量子閉じ込め効果によるスプリットの駆動力も小さいためであると考えられる. その結果, c 面における面内状態密度は, 価電子帯頂上の近傍から, 非常に高い値となっている. したがって, キャリア密度を増加させたときの正孔の擬フェルミ準位の変化は鈍く, 透明キャリア密度は高くなることが予想される. 実際, 300 K において, 井戸幅が 3 nm の c 面 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}/\text{AlN}$ 歪み量子井戸構造における透明キャリア密度を見積もると, $N_{tr} = 2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となった. このとき, 電子の

*11 $E \sim E + \Delta E$ のエネルギー領域に対応する波数領域が, $(|k_x'| < k_{x_0}', |k_y'| < k_{y_0}')$ の領域を越える場合は, その領域の面内状態密度を正しく計算できない.

*12 c 面において井戸幅を 3 nm にすると, $|\langle \Psi_h | \Psi_e \rangle|^2$ の値が極めて小さくなってしまいうため, LED と LD の両方にとって現実的な構造ではない.

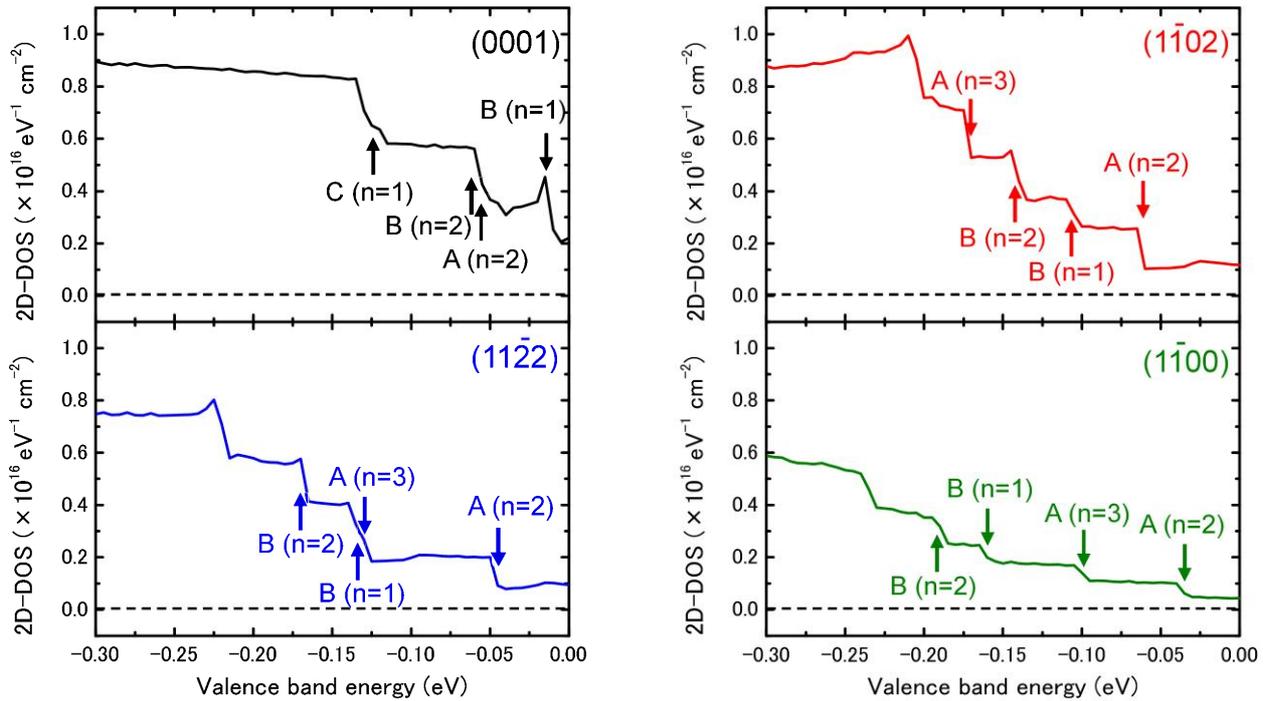


図 7.9 c 面, r 面, $(11\bar{2}2)$ 面, および無極性面 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}/\text{AlN}$ 歪み量子井戸構造における価電子帯正孔の面内状態密度. 井戸幅は 3 nm を仮定している.

擬フェルミ準位は, 伝導帯底から 60 meV 程度高エネルギー側に位置している. すなわち, 電子と正孔の面内状態密度は極めて非対称となっている.

続いて, $(1\bar{1}02)$ 面, すなわち r 面の面内状態密度について考察する. 図 7.9 より, r 面における価電子帯頂上の面内状態密度は $0.1 \times 10^{16} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 程度であり, c 面の半分程度の値となっている. これは, 図 6.14 より, c 面に比べて面内状態密度有効質量が低減していることから推察できる. ここで, B バンドの第 1 サブバンドの位置は注目に値する. c 面では価電子帯頂上から 10 meV 程度に位置していたのに対し, r 面では価電子帯頂上から 100 meV 程度離れたところに位置している. この A バンドと B バンドの大きなエネルギー差を生み出したのは, c 面のときには存在しなかった異方的歪みやせん断歪みである^{*13}. これらの結果, 面内状態密度は, 価電子帯頂上から 65 meV にわたって平坦な領域を形成している. そして, A バンドの第 2 サブバンドが, 価電子帯頂上に続く構造となっている. これらより, r 面における透明キャリア密度は, c 面に比べて低減していることが期待される. 300 K において, 井戸幅が 3 nm の r 面 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}/\text{AlN}$ 歪み量子井戸構造における透明キャリア密度を見積もると, $N_{tr} = 1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となった^{*14}. したがって, r 面における透明キャリア密度は, c 面のときに比べて 75 % 程

*13 第 3 章や第 4 章の異方的一軸性応力条件の実験結果を参照されたい.

*14 このとき, 電子の擬フェルミ準位は伝導帯底から 40 meV 程度高エネルギー側に位置している.

度に低減していることが分かる。(11 $\bar{2}2$) 面においても同様の傾向が観測され、透明キャリア密度を計算した結果、 $N_{tr} = 1.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となった。

最後に、無極性面の面内状態密度について考察する。図 7.9 より、無極性面における価電子帯頂上の面内状態密度は $4.0 \times 10^{14} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 程度である。このとき、伝導帯底の面内状態密度は $1.2 \times 10^{14} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ であるので、伝導帯と価電子帯の非対称性は、 c 面に比べて大幅に改善されている。また、B バンドの第 1 サブバンドは価電子帯頂上から 160 meV 程度離れており、B バンドへの正孔の分布は無視して良いレベルとなっている。300 K において、井戸幅が 3 nm のときの無極性面 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}/\text{AlN}$ 歪み量子井戸構造における透明キャリア密度を計算すると、 $N_{tr} = 1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となった。 c 面のときの透明キャリア密度に比べて、およそ 60 % の透明キャリア密度となっている。

7.2.4 低しきい値 LD 構造の提案

前節では、面内状態密度と透明キャリア密度が成長面方位に強く依存することを述べた。そして、透明キャリア密度の議論において、価電子帯頂上の面内状態密度、B バンドの第 1 サブバンドの位置、A バンドの第 2 サブバンドの位置が重要であることを述べた。本節では、これまでの知見をもとに、しきい値電流密度の低減が期待できる構造の提案を目的とする。

まず、LD におけるしきい値電流密度と透明キャリア密度の関係を導く。定常状態における LD のしきい値電流密度 J_{th} は、次のように定義される [156]、

$$J_{th} = \frac{ed}{\tau} N_{th}. \quad (7.3)$$

ここで、 e は電気素量、 d は活性層の厚み、 τ はキャリア寿命、 N_{th} はしきい値キャリア密度である。したがって、 J_{th} を低減するためには、 τ を大きくして、 N_{th} を小さくすれば良い^{*15}。このしきい値キャリア密度 N_{th} は、次のようにして定義される [156]、

$$N_{th} = \frac{1}{\tau_{ph}} \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)^{-1} + N_{tr}. \quad (7.4)$$

ここで、 τ_{ph} は光子寿命、 $(\partial G / \partial N)$ は微分利得、 N はキャリア密度である。したがって、しきい値キャリア密度 N_{th} を低減するためには、 τ_{ph} と $(\partial G / \partial N)$ を大きくして、 N_{tr} を小さくすれば良い。

以上のことから、しきい値電流密度 J_{th} を低減するためには、透明キャリア密度を低くし、光子寿命を長くすれば良い^{*16}。残りの量である微分利得は、遷移行列要素や電子と正孔の包絡線関数の重なり積分、そして結合状態密度などの関数である。微分利得が

^{*15} 活性層の厚みは、 N_{th} に含まれる光閉じ込め係数との関係で最適値が存在する。

^{*16} 前者は電子状態に関係する量であり、後者は光子状態に関係する量である。

大きいと、 N_{th} が小さくなり J_{th} は低減されるように見える。しかしながら、 τ の値も同時に小さくなるため、微分利得としきい値電流密度の関係は複雑である^{*17}。一方、透明キャリア密度を低減することは、常にしきい値電流密度の低減につながる事となる。したがって、本論文では、透明キャリア密度の値を低しきい値 LD の評価指数とする。そして、本研究で新たに提案する構造が、従来の構造 (c 面) の透明キャリア密度に比べて、どの程度低減するかを焦点を当てる。

さて、LD のデザインにおいては、面外偏光度がほぼ +1 であるという制約は必要ない。一方、劈開可能性の観点から、面内偏光度はほぼ -1 でなければならない。また、図 6.9-12 より、ダブルヘテロ構造になっている領域、すなわち右下三角領域において、TM 偏光領域はほとんど存在しないことが分かる^{*18}。したがって、(Al,Ga)N 系歪み量子井戸構造による低しきい値 LD は、一般に TE 偏光によって実現される。その結果、LD に関しても、面内相対振動子強度が大きいときに、優れた放射性能を有していると言えることができる。面内状態密度に関する条件は、前節で述べた通りである。内部電界や面外有効質量に関する考え方は、LED の場合と同様で良い。

さて、それぞれの面方位について順に考えていく。7.2.2 節で述べたように、 c 面において優れた放射性能が期待できる LED 構造は、井戸幅が 1.0-2.0 nm で Al 組成が 70-80 % の AlGa_{0.8}N/AIn 歪み量子井戸構造である。この条件は、ほぼ内部電界の大きさで決定されてしまっているため、LD においてもこの構造が優れた放射性能を発揮する構造となる。しかしながら、図 7.9 に示したように、 c 面の場合、B バンドの第 1 サブバンドが価電子帯頂上と非常に近接した位置に現れる。その結果、正孔の面内状態密度は Γ 点近傍から非常に大きな値となり、透明キャリア密度は高い値となってしまう。したがって、 c 面 (Al,Ga)N 系歪み量子井戸構造によって、低しきい値 LD を設計することは極めて難しい。井戸幅が 2.0 nm の Al_{0.8}Ga_{0.2}N/AIn 歪み量子井戸構造の透明キャリア密度を見積もると、 $N_{tr} \sim 3.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となった。 c 面において、A バンドと B バンドのエネルギーが近接していることは、TE 偏光領域において一般に成立する。また、上記の構造が c 面において最も優れた放射性能を発現することを考慮すると、 c 面 LD の透明キャリア密度は一般に $3.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ より高いと考えることができる。そこで以下では、透明キャリア密度をこの従来の値^{*19}からどの程度低減できるかに着目して議論を行う。

まず、 r 面について考える。7.2.2 節では、井戸幅が 1.0-3.0 nm で Al 組成が 40-50 % の r 面 AlGa_{0.8}N/AIn 歪み量子井戸構造を、最も優れた放射性能を有する LED 構造として提案した。面内相対振動子強度の極大値がこの組成域に存在していることを考え

*17 非放射再結合寿命を長くすることは、LD を定常状態で駆動する限り、常に良い方向に働く。

*18 図 6.9 の c 面において TM 偏光領域が存在するが、図 6.14 に示すように、この領域の面内有効質量は大きく、LD には適さない。

*19 まだ実現されていないことに注意。

ると、LD 構造においても同構造が優れていると考えられる。図 7.3 に示すように、この領域は面内偏光度に関する制約を満たしている。このとき、井戸幅を 1.0-3.0 nm の間で変化させて N_{tr} を計算した結果、井戸幅が 3.0 nm のときに最も透明キャリア密度が低くなった。これは、価電子帯頂上の面内状態密度が低減したためであると考えられる。したがって、ここでは、井戸幅が 3 nm で Al 組成 40-50 % の r 面 AlGaIn/AlN 歪み量子井戸構造を、最も優れた LD 構造として提案する。このとき制御できる発光波長域は 270-285 nm 程度である*²⁰。この構造の透明キャリア密度を計算すると、 $N_{tr} \sim 1.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となった。したがって、 r 面を用いることで、従来の構造の 50 % 程度の透明キャリア密度を実現することができる。

続いて、(11 $\bar{2}$ 2) 面について考える。7.2.2 節では、井戸幅が 5 nm 以下の (11 $\bar{2}$ 2) 面 Al_{0.2-0.4}Ga_{0.8-0.6}N/AlN 歪み量子井戸構造を、最も優れた輻射性能を有する LED 構造として提案した。この構造は、図 7.5 に示すように、面内偏光度に関する制約を満たしている。したがって、 r 面の場合と同様に、LD 構造においてもこの構造が優れていると考えられる。透明キャリア密度の井戸幅依存性を計算すると、井戸幅の大きいときに透明キャリア密度は小さくなった。この物理は r 面と同様であると考えられる。したがって、(11 $\bar{2}$ 2) 面においては、井戸幅が 5 nm で Al 組成 20-40 % の AlGaIn/AlN 歪み量子井戸構造を、最も優れた輻射性能を有する LD 構造として提案する*²¹。このとき制御できる発光波長域は 270-295 nm 程度である。この構造の透明キャリア密度を計算すると、 $N_{tr} \sim 1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となった。したがって、(11 $\bar{2}$ 2) 面を用いることにより、従来の構造の 30 % 程度の透明キャリア密度を実現することができる。

最後に、無極性面について考える。7.2.2 節で、無極性面の設計自由度は極めて大きいことを述べた。そして、面外有効質量の観点から、井戸層の Al 組成が小さいときに最も優れた輻射性能を呈することを述べた。LD に対しても同様の設計思想が有効となる。したがって、無極性面においては、Al 組成 0-20 % の AlGaIn/AlN 歪み量子井戸構造を、最も優れた輻射性能を有する LD 構造として提案する。臨界膜厚が小さいと考えられるので、ここでは井戸幅の上限を 3.0 nm とした。このとき制御できる発光波長域は 290-315 nm である。この構造の透明キャリア密度は $N_{th} \sim 0.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度であり、従来の構造の 30 % 程度の透明キャリア密度となっている。

7.3 まとめ

本章では、第 6 章までの知見をもとに、高効率 LED および低しきい値 LD を実現するための具体的な構造を提案した。

*²⁰ 最も優れた輻射性能を発揮するのが、この波長域ということである。この波長域以外でも、 c 面に比べて少ない N_{th} を達成できる。以下、(11 $\bar{2}$ 2) 面、無極性面においても同様である。

*²¹ もし、この 5 nm が臨界膜厚を超えるのであれば、臨界膜厚以下でなるべく広い井戸幅にすれば良い。

LED を設計するときの重要な物理量として、禁制帯幅、内部電界、面外偏光度、面外有効質量を挙げた。さらに、電子正孔交換相互作用が働いている系では、面内相対振動子強度の値も重要となることを述べた。

続いて、低しきい値 LD を設計するためには、面内状態密度と透明キャリア密度を低減させる必要があることを述べた。本論文で同定した物性定数を用いてこれらの量の計算を行い、正孔の面内状態密度と透明キャリア密度、そして LD のしきい値電流密度との関係を述べた。

第 8 章

結論

8.1 はじめに

本章が、本学位論文の最終章となる。ここでは、各章における結論を述べることで、本論文における研究内容を総括し、背景・目的が結論とどのように結びついているかを述べる。最後に、本研究と関連する分野において、今後どのような研究の発展が期待できるかについて述べる。

8.1.1 各章のまとめ

第 1 章

まず、本研究を行うに至った背景について述べた。LED と LD の UV threshold を解決することが応用上の課題であった。この UV threshold を生み出している種々の要因を考察し、本研究では、窒化物半導体の物性定数が良く分かっていないことに大きな要因があるとした。そこで、本研究の第 1 の目的を、GaN と AlN の物性定数、特に励起子変形ポテンシャルを精密に同定することとした。そして、このように同定した物性定数を用いた理論計算により、(Al,Ga)N 系歪み量子構造の正確な物性予測を可能として、UV threshold を解決できる新規 (Al,Ga)N 系歪み量子構造を提案することを第 2 の目的とした。

第 2 章

第 2 章では、GaN と AlN の素励起に対して群論を導入した。既約表現を与えることでバンド間遷移と励起子遷移における選択則を導き、GaN と AlN のバンド構造と励起子微細構造について述べた。その後、不変量の理論を用いて、ウルツ鉱構造における励起子有効ハミルトニアンを導いた。ここでは、ウルツ鉱構造における励起子変形ポテンシャルの数は 6 つ存在すること、擬立方晶近似の思想について説明した。従来の有効ハ

ミルトニアンでは、*well-defined* な結晶軸に対する固有状態しか解析できなかったので、新たにユニタリ変換を施すことで、任意面方位における固有状態を解析できる有効ハミルトニアンを構築した。

第3章

第3章では、一軸性応力下における無極性面および半極性面 GaN バルク基板の偏光反射測定を行った。ここでは、独自に極低温下一軸性応力印加装置を構築した。そして、第2章で構築した有効ハミルトニアンで実験結果を解析することにより、GaN における全ての励起子変形ポテンシャルを世界で初めて実験的に同定した。また、GaN における擬立方晶近似の破綻を同時に導いた。

第4章

第4章では、一軸性応力下における無極性面および半極性面 AlN バルク基板の偏光反射測定を行った。ここでは、第3章で構築した極低温下一軸性応力印加装置を、深紫外分光ができるように改造した。そして、第2章で構築した有効ハミルトニアンで実験結果を解析することにより、AlN における全ての励起子変形ポテンシャルを世界で初めて実験的に同定した。また、GaN とは異なる形で、擬立方晶近似が破れていることを見出した。第3章と第4章の実験結果を、他のウルツ鉱構造材料における研究結果と比較することにより、擬立方晶近似に関する系統的な議論を試みた。

第5章

第4章において、AlN における非常に大きな電子正孔交換相互作用の存在が示唆された。そこで、第5章では、その存在を他の手法によって裏付けることを試みた。具体的には、*c* 面ホモエピタキシャル AlN 薄膜のフォトルミネッセンスの偏光依存性と温度依存性を評価した。また、電子正孔交換相互作用の大きさを典型半導体間で系統的に評価した。これらの結果、AlN において、非常に大きな電子正孔交換相互作用が存在していると断定した。第3章から第5章までで、本研究における第1の目的を達成した。

第6章

第6章では、(Al,Ga)N 系歪みヘテロ構造の物性予測を行った。第3章から第5章までの研究によって、全て実験的に同定された物性定数を用いて、(Al,Ga)N 系歪みヘテロ構造の物性予測を行えるようになった。本研究で同定した物性定数を用いた計算結果は、従来の物性定数 [35] を用いた計算結果と大きく異なることを示し、*r* 面 GaN/AlN 単一量子井戸構造の面内偏光度の測定結果は、本研究の理論予測を支持することを示

した.

第7章

第7章では、高効率LED構造および低しきい値LD構造に必要な要件を整理し、種々の物理量を俯瞰することで、紫外高効率発光が期待できる新規 (Al,Ga)N 系歪み量子構造の提案を行った。すなわち、第6章と第7章において、第2の目的を達成した。

8.1.2 本研究の総括

表 8.1 に、従来良く使用されてきた参考文献 [35] の物性定数と、本研究で同定したまたは確からしいとした物性定数の値を纏める。本研究では、GaN と AlN において、バルクパラメータと励起子変形ポテンシャルの値を精密に同定することに成功した。また、弾性定数と価電子帯パラメータの確からしい値を得ることに成功した。

そして、このように同定した物性定数を用いて、(Al,Ga)N 系歪み量子構造の物性予測と、紫外高効率発光に向けた新規 (Al,Ga)N 系歪み量子構造の提案を行った。非第一原理的な計算手法による理論予測では、使用する物性定数によって当然異なった結果が得られる。第6章において、従来普遍的に用いられている物性定数を用いた計算結果は、本研究で同定した物性定数を用いた計算結果と大きく異なり、また実験結果を説明できないことを述べた。一方、本研究で提示している物性定数は、筆者の知る限りの全ての実験結果を説明するパラメータセットとなっている。したがって、第7章で提案した新規 (Al,Ga)N 系歪み量子構造やその設計指針は、LED および LD の UV threshold の解決の一助になると信じている。

8.1.3 今後の展望

(In,Ga)N 系歪み量子構造の物性予測

本研究では、GaN と AlN の物性定数を同定することで、(Al,Ga)N 系歪み量子構造の物性予測を行った。一方、第1章で述べたように、窒化物半導体LEDおよびLDは Green gap という問題も抱えている。この Green gap を解決するためには、(In,Ga)N 系歪み量子構造の物性を正確に予測できる必要がある。すなわち、InN の物性定数が精密に同定されていなければならない。低い残留キャリア密度の InN バルク基板が実現されれば、一軸性応力下における光学測定を行うことにより、励起子変形ポテンシャルを中心とした InN の物性定数の同定が期待される。

表 8.1 参考文献 [35] の物性定数と、本研究で同定したまたは確からしいとした物性定数.

Parameters	Vurgaftman <i>et al.</i> [35]		This thesis	
	GaN	AlN	GaN	AlN
E_g eV (10 K)	3.510	6.25	3.510 (This thesis)	6.10 (This thesis)
a Å	3.189	3.112	3.189 [35]	3.112 [35]
c Å	5.185	4.982	5.185 [35]	4.982 [35]
Δ_1 meV	10.0	-169	12.3 (This thesis)	-211.5 (This thesis)
Δ_2 meV	5.7	6.3	5.2 (This thesis)	6.0 (This thesis)
Δ_3 meV	5.7	6.3	5.9 (This thesis)	6.5 (This thesis)
j meV	-	-	1.2 (This thesis)	6.0 (This thesis)
C_1 eV	4.9	3.4	6.5 (This thesis)	4.3 (This thesis)
C_2 eV	11.3	11.8	11.2 (This thesis)	11.5 (This thesis)
C_3 eV	8.2	8.8	4.9 (This thesis)	6.8 (This thesis)
C_4 eV	-4.1	-3.9	-5.0 (This thesis)	-3.6 (This thesis)
C_5 eV	-4.0	-3.4	-2.8 (This thesis)	-2.8 (This thesis)
C_6 eV	-5.5	-3.4	-3.1 (This thesis)	-4.5 (This thesis)
C_{11} GPa	390	396	373 [88]	394 [111]
C_{12} GPa	145	137	141 [88]	134 [111]
C_{13} GPa	106	108	80 [88]	95 [111]
C_{33} GPa	398	373	387 [88]	402 [111]
C_{44} GPa	105	106	94 [88]	121 [111]
A_1	-7.21	-3.86	-7.21 [141]	-3.86 [96]
A_2	-0.44	-0.25	-0.44 [141]	-0.25 [96]
A_3	6.68	3.58	6.68 [141]	3.58 [96]
A_4	-3.46	-1.32	-3.46 [141]	-1.32 [96]
A_5	-3.40	-1.47	-3.40 [141]	-1.47 [96]
A_6	-4.90	-1.64	-4.90 [141]	-1.64 [96]

価電子帯パラメータの実験的同定

本研究では、GaN と AlN の価電子帯パラメータの確からしい値を得るに留まった。第6章で述べたように、価電子帯パラメータを実験的に同定することは一般的に難しい。しかしながら、近年非常にエネルギー分解能の高い光電子分光法が開発されている。これによって、 E - k 分散を実験的に描画することができれば、価電子帯パラメータを実験的に同定することが可能になると考えられる。また、試料の結晶性が向上してきている

ことから、サイクロトロン共鳴による再評価も期待できる。

擬立方晶近似について

励起子変形ポテンシャルの値が実験的に同定されているウルツ鉱構造材料は少ないことから、本研究では、擬立方晶近似の破綻に関する一般的な結論は出せなかった。この擬立方晶近似は励起子変形ポテンシャルだけではなく、あらゆるテンソル量に対して定義できる近似式である。本研究に関連するテンソル量としては、バルクパラメータ、弾性定数、圧電定数が挙げられる。特に弾性定数は、励起子変形ポテンシャルと切っても切れない関係にあるので、弾性定数における擬立方晶近似の妥当性を吟味することは、励起子変形ポテンシャルに対する擬立方晶近似の妥当性のさらなる解明につながると考えられる。

励起子遷移による利得

本研究では、LDの光学利得は、電子正孔対による再結合によって生じると仮定した。一方、ワイドギャップ半導体においては、励起子が室温においても安定に存在している可能性があるため、励起子遷移による光学利得が生じる可能性がある。(Al,Ga)N系のような大きな電子正孔交換相互作用が存在している系において、励起子遷移による光学利得がどのようなになるかは興味深い [157]。

参考文献

- [1] 経済産業省資源エネルギー庁. エネルギー白書. (2012).
- [2] International Energy Agency. *Lights's Labour's Lost, Policies for Energy-efficient Lighting*. IEA Publications, (2006).
- [3] M. R. Krames, O. B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, L. Zhou, G. Harbers, and M. G. Craford. *Journal of Display Technology*, **3**, 160, (2007).
- [4] H. P. Maruska and J. J. Tietjen. *Applied Physics Letters*, **15**, 327 (1969).
- [5] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda. *Applied Physics Letters*, **48**, 353 (1986).
- [6] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki. *Japanese Journal of Applied Physics*, **28**, L2112 (1989).
- [7] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai. *Applied Physics Letters*, **62**, 2390 (1993).
- [8] Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, and T. Mukai. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **43**, 354002 (2010).
- [9] Y. Ohno. In *Proceeding of SPIE*, **5530**, 88 (2004).
- [10] S. Pimputkar, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura. *Nature Photonics*, **3**, 180 (2009).
- [11] E. F. Schubert and J. K. Kim. *Science*, **308**, 1274 (2005).
- [12] E. F. Schubert. *Light-Emitting Diodes, Second Edition*. Cambridge University Press, (2006).
- [13] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, and A. Meijerink. *Science*, **283**, 663 (1999).
- [14] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugitomo. *Japanese Journal of Applied Physics*, **35**, L74 (1996).
- [15] I. Akasaki, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike, and H. Amano. *Electronics Letters*, **32**, 1105 (1996).
- [16] H. Yoshida, Y. Yamashita, M. Kuwabara, and H. Kan. *Applied Physics Letters*, **93**, 241106 (2008).

- [17] S. Takagi, Y. Enya, T. Kyono, M. Adachi, Y. Yoshizumi, T. Sumitomo, Y. Yamanaka, T. Kumano, S. Tokuyama, K. Sumiyoshi, N. Saga, M. Ueno, K. Katayama, T. Ikegami, T. Nakamura, K. Yanashima, H. Nakajima, K. Tassai, K. Naganuma, N. Fuutagawa, Y. Takiguchi, T. Hamaguchi, and M. Ikeda. *Applied Physics Express*, **5**, 082102 (2012).
- [18] S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa, and H. Kanda. *Science*, **292**, 1899 (2001).
- [19] K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda. *Nature Materials*, **3**, 404 (2004).
- [20] Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto. *Nature*, **441**, 325 (2006).
- [21] H. Hirayama, S. Fujikawa, N. Noguchi, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki, and N. Kamata. *Physica Status Solidi A*, **206**, 1176 (2009).
- [22] H. Kawanishi and T. Tomizawa. *Physica Status Solidi B*, **249**, 459 (2012).
- [23] R. G. Banal, M. Funato, and Y. Kawakami. *Journal of Crystal Growth*, **311**, 2834 (2009).
- [24] B. M. Epelbaum, M. Bickermann, and A. Winnacker. *Journal of Crystal Growth*, **275**, 479 (2005).
- [25] Z. G. Herro, D. Zhuang, R. Schlessler, R. Collazo, and Z. Sitar. *Journal of Crystal Growth*, **286**, 205 (2006).
- [26] R. Dalmau, B. Moody, R. Schlessler, S. Mita, J. Xie, M. Feneberg, B. Neuschl, K. Thonke, R. Collazo, A. Rice, J. Tweedie, and Z. Sitar. *Journal of the Electrochemical Society*, **158**, H530 (2011).
- [27] M. Funato, K. Matsuda, R. G. Banal, R. Ishii, and Y. Kawakami. *Applied Physics Express*, **5**, 082001 (2012).
- [28] T. Wunderer, C. L. Chua, Z. Yang, J. E. Northrup, N. M. Johnson, G. A. Garrett, H. Shen, and M. Wraback. *Applied Physics Express*, **4**, 092101 (2011).
- [29] T. Kinoshita, K. Hironaka, T. Obata, T. Nagashima, R. Dalmau, R. Schlessler, B. Moody, J. Xie, S. Inoue, Y. Kumagai, A. Koukitu, and Z. Sitar. *Applied Physics Express*, **5**, 122101 (2012).
- [30] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura. *Applied Physics Letters*, **69**, 4188 (1996).
- [31] S. H. Park and S. L. Chuang. *Physical Review B*, **59**, 4725 (1999).
- [32] T. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki. *Japanese Journal of Applied Physics*, **39**, 413 (2000).
- [33] P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, and K. H. Ploog. *Nature*, **406**, 865 (2000).

-
- [34] S. Strite and H. Morkoç. *Journal of Vacuum Science Technology B*, **10**, 1237 (1992).
- [35] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. *Journal of Applied Physics*, **94**, 3675 (2003).
- [36] B. Gil. *Group III Nitride Semiconductor Compounds, Physics and Applications*. Oxford Science Publications, (1997).
- [37] J. Piprek. *Nitride Semiconductor Devices, Principles and Simulation*. Wiley-VCH, (2007).
- [38] H. Morkoç. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*. Wiley-VCH, (2008).
- [39] M. Suzuki, T. Uenoyama, and A. Yanase. *Physical Review B*, **52**, 8132 (1995).
- [40] 今野豊彦. 物質の対称性と群論. 共立出版, (2001).
- [41] 小野寺嘉孝. 物性物理/物性化学のための群論入門. 裳華房, (1996).
- [42] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, and H. Statz. *Properties of Thirty-two Point Groups*. MIT Press, Cambridge, Massachusetts, (1963).
- [43] Lok C. Lew Yan Voon and Morten Willatzen. *The $k \cdot p$ Method*. Springer, (2008).
- [44] C. Klingshirn. *Semiconductor Optics, Second Edition*. Springer, (2004).
- [45] 小林浩一. 光物性入門. 裳華房, (2007).
- [46] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, and M. Ilegems. *Physical Review B*, **4**, 1211 (1971).
- [47] B. Monemar. *Physical Review B*, **10**, 676 (1974).
- [48] K. P. Korona, A. Wyszomolek, K. Pakuła, R. Stępniewski, J. M. Baranowski, I. Grzegory, B. Łuczniak, M. Wróblewski, and S. Porowski. *Applied physics Letters*, **69**, 788 (1996).
- [49] A. A. Yamaguchi, Y. Mochizuki, H. Sunakawa, and A. Usui. *Journal of Applied Physics*, **83**, 4542 (1998).
- [50] K. Kornitzer, T. Ebner, K. Thonke, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory, and S. Porowski. *Physical Review B*, **60**, 1471 (1999).
- [51] K. Torii, T. Deguchi, T. Sota, K. Suzuki, S. Chichibu, and S. Nakamura. *Physical Review B*, **60**, 4723 (1999).
- [52] P. P. Paskov, T. Paskova, P. O Holtz, and B. Monemar. *Physical Review B*, **64**, 115201 (2001).
- [53] E. Silveira, Jr J. A Freitas, O. J. Glembocki, G. A. Slack, and L. J. Schowalter. *Physical Review B*, **71**, 041201(R) (2005).
- [54] T. Onuma, S. F. Chichibu, T. Sota, K. Asai, S. Sumiya, T. Shibata, and

- M. Tanaka. *Applied Physics Letters*, **81**, 652 (2002).
- [55] J. Chen, W. Z. Shen, H. Ogawa, and Q. X. Guo. *Applied Physics Letters*, **85**, 4334 (2004).
- [56] T. Onuma, T. Shibata, K. Kosaka, K. Asai, S. Sumiya, M. Tanaka, T. Sota, A. Uedono, and S. F. Chichibu. *Journal of Applied Physics*, **105**, 023529 (2009).
- [57] G. Rossbach, M. Feneberg, M. Roppischer, C. Werner, N. Esser, C. Cobet, T. Meisch, K. Thonke, A. Dadger, J. Blasing, A. Krost, and R. Goldhahn. *Physical Review B*, **83**, 195202 (2011).
- [58] B. Gil and O. Briot. *Physical Review B*, **55**, 2530 (1997).
- [59] M. Julier, J. Campo, B. Gil, J. P. Lascaray, and S. Nakamura. *Physical Review B*, **57**, 6791(R) (1998).
- [60] R. Stępniewski, M. Potemski, A. Wysmołek, K. Pakuła, J. M. Baranowski, J. Łusakowski, I. Grzegory, S. Porowski, G. Martinez, and P. Wyder. *Physical Review B*, **60**, 4438 (1999).
- [61] A. V. Rodina, M. Dietrich, A. Göldner, L. Eckey, A. Hoffmann, Al. L. Efros, M. Rosen, and B. K. Meyer. *Physical Review B*, **64**, 115204 (2001).
- [62] M. Feneberg, R. A. R. Leute, B. Neuschl, K. Thonke, and M. Bickermann. *Physical Review B*, **82**, 075208 (2010).
- [63] J. M. Luttinger and W. Kohn. *Physical Review*, **97**, 869 (1955).
- [64] G. E. Pikus and G. L. Bir. *Physical Review Letters*, **6**, 103 (1961).
- [65] D. W. Langer, R. N. Euwema, K. Era, and T. Koda. *Physical Review B*, **2**, 4005 (1970).
- [66] K. Cho. *Physical Review B*, **14**, 4463 (1976).
- [67] G. L. Bir and G. E. Pikus. *Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors*. Wiley, (1974).
- [68] S. L. Chuang and C. S. Chang. *Physical Review B*, **54**, 2491 (1996).
- [69] Y. M. Sirenko, J. B. Jeon, B. C. Lee, K. W. Kim, M. A. Littlejohn, M. A. Stroscio, and G. J. Iafrate. *Physical Review B*, **55**, 4360 (1997).
- [70] R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, Y. Kawakami, and A. A. Yamaguchi. *Physical Review B*, **81**, 155202 (2010).
- [71] A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino, and S. Nakamura. *Journal of Applied Physics*, **81**, 417 (1997).
- [72] S. L. Chuang. *Physics of Optoelectronic Devices*. Wiley, (1995).
- [73] W. Shan, R. J. Hauenstein, A. J. Fischer, J. J. Song, W. G. Perry, M. D. Bremser, R. F. Davis, and B. Goldenberg. *Physical Review B*, **54**, 13460 (1996).

-
- [74] B. Gil and A. Alemu. *Physical Review B*, **56**, 12446 (1997).
- [75] A. A. Yamaguchi, Y. Mochizuki, C. Sasaoka, A. Kimura, M. Nido, and A. Usui. *Applied Physics Letters*, **71**, 374 (1997).
- [76] A. Alemu, B. Gil, M. Julier, and S. Nakamura. *Physical Review B*, **57**, 3761 (1998).
- [77] S. Ghosh, P. Waltereit, O. Brandt, H. T. Grahn, and K. H. Ploog. *Physical Review B*, **65**, 075202 (2002).
- [78] H. Y. Peng, M. D. McCluskey, Y. M. Gupta, M. Kneissl, and N. M. Johnson. *Physical Review B*, **71**, 115207 (2005).
- [79] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. in *Nitride Semiconductor Devices: Principles and Simulations*, edited by J. Piprek, Chap. 2. Wiley-VCH, 2012.
- [80] T. Koda and D. W. Langer. *Physical Review Letters*, **20**, 50 (1968).
- [81] F. H. Pollak and M. Cardona. *Physical Review*, **172**, 816 (1968).
- [82] J. Wrzesinski and D. Fröhlich. *Physical Review B*, **56**, 13087 (1997).
- [83] J. F. Nye. *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, (1957).
- [84] V. A. Savastenko and A. V. Sheleg. *Physica Status Solidi A*, **48**, K135 (1978).
- [85] A. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory. *Journal of Applied Physics*, **79**, 3343 (1996).
- [86] M. Yamaguchi, T. Yagi, T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, S. Chichibu, and S. Nakamura. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **9**, 241 (1997).
- [87] C. Deger, E. Born, H. Angerer, O. Ambacher, M. Stutzmann, J. Hornstein, E. Riha, and G. Fischer. *Applied Physics Letters*, **72**, 2400 (1998).
- [88] M. Yamaguchi, T. Yagi, T. Sota, T. Deguchi, K. Shimada, and S. Nakamura. *Journal of Applied Physics*, **85**, 8502 (1999).
- [89] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall. *Physical Review B*, **53**, 16310 (1996).
- [90] A. F. Wright. *Journal of Applied Physics*, **82**, 2833 (1997).
- [91] K. Shimada, T. Sota, and K. Suzuki. *Journal of Applied Physics*, **84**, 4951 (1998).
- [92] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, H. Amano, and I. Akasaki. *Applied Physics Letters*, **70**, 2085 (1997).
- [93] M. Suzuki and T. Uenoyama. *Journal of Applied Physics*, **80**, 6868 (1996).
- [94] J. A. Majewski, M. Stadelé, and P. Vogl. *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductors*, **1**, 30 (1996).
- [95] T. Ohtoshi, A. Niwa, and T. Kuroda. *Journal of Applied Physics*, **82**, 1518

- (1997).
- [96] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, and M. van Schilfgaarde. *Physical Review B*, **56**, 7363 (1997).
- [97] M. Kumagai, S. L. Chuang, and H. Ando. *Physical Review B*, **57**, 15303 (1998).
- [98] J. M. Wagner and F. Bechstedt. *Physical Review B*, **66**, 115202 (2002).
- [99] Q. Yan, P. Rinke, M. Winkelnkemper, A. Qteish, D. Bimberg, M. Scheffler, and C. G. Van de Walle. *Semiconductor Science Technology*, **26**, 014037 (2011).
- [100] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Thomson Learning, (1976).
- [101] R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, and Y. Kawakami. *Japanese Journal of Applied Physics*, **49**, 060201 (2010).
- [102] J. Nishinaka, M. Funato, and Y. Kawakami. *Journal of Applied Physics*, **112**, 033513 (2012).
- [103] H. Ikeda, T. Okamura, K. Matsukawa, T. Sota, M. Sugawara, T. Hoshi, P. Cantu, R. Sharma, J. F. Kaeding, S. Keller, U. K. Mishra, K. Kosaka, K. Asai, S. Sumiya, T. Shibata, M. Tanaka, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, T. Koyama, T. Onuma, and S. F. Chichibu. *Journal of Applied Physics*, **102**, 123707 (2007).
- [104] B. Gil. *Physical Review B*, **81**, 205201 (2010).
- [105] J. C. Rojo, G. A. Slack, K. Morgan, B. Raghathamachar, M. Dudley, and L. J. Schowalter. *Journal of Crystal Growth*, **231**, 317 (2001).
- [106] R. Schlessler, R. Dalmau, and Z. Sitar. *Journal of Crystal Growth*, **241**, 416 (2002).
- [107] B. Epelbaum, M. Bickermann, and A. Winnacker. *Journal of Crystal Growth*, **275**, e479 (2005).
- [108] E. N. Mokhov, O. V. Avdeev, I. S. Barash, T. Y. Chemekova, A. D. Roenkov, A. S. Segal, A. A. Wolfson, Y. N. Makarov, M. G. Ramm, and H. Helava. *Journal of Crystal Growth*, **281**, 93 (2005).
- [109] K. Tsubouchi, K. Sugai, and N. Mikoshiba. *Ultrasonics Symposium*, 375 (1981).
- [110] L. E. McNeil, M. Grimsditch, and R. H. French. *Journal of American Ceramic Society*, **76**, 1132 (1993).
- [111] M. Kazan, E. Moussaed, R. Nader, and P. Masri. *Physica Status Solidi C*, **4**, 204 (2007).
- [112] J. Gleize, M. A. Renucci, J. Frandon, E. Bellet-Amalric, and B. Daudin. *Journal of Applied Physics*, **93**, 2065 (2003).

-
- [113] G. i. M. Prinz, A. Ladenburger, M. Schirra, M. Feneberg, K. Thonke, R. Sauer, Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto. *Journal of Applied Physics*, **101**, 023511 (2007).
- [114] Y. Taniyasu and M. Kasu. *Applied Physics Letters*, **98**, 131910 (2011).
- [115] M. Feneberg, M. Röppischer, C. Cobet, N. Esser, B. Neuschl, K. Thonke, M. Bickermann, M. F. Romero, and R. Goldhahn. Pr2-2. In *International Workshop on Nitride Semiconductors 2012*. International.
- [116] R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, and Y. Kawakami. *Physical Review B*, (to be submitted).
- [117] Q. Yan, P. Rinke, M. Winkelnkemper, A. Qteish, D. Bimberg, M. Scheffler, and C. G. Van de Walle. *Applied Physics Letters*, **101**, 152105 (2012).
- [118] E. Silveira, Jr J. A. Freitas, M. Kneissl, D. W. Treat, N. M. Johnson, G. A. Slack, and L. J. Schowalter. *Applied Physics Letters*, **84**, 3501 (2004).
- [119] B. N. Pantha, N. Nepal, T. M. Al Tahtamouni, M. L. Nakarmi, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang. *Applied Physics Letters*, **91**, 121117 (2007).
- [120] M. Feneberg, B. Neuschl, K. Thonke, R. Collazo, A. Rice, Z. Sitar, R. Dalmau, J. Xie, S. Mita, and R. Goldhahn. *Physica Status Solidi A*, **208**, 1520 (2011).
- [121] B. Neuschl, K. Thonke, M. Fenberg, S. Mita, J. Xie, R. Dalmau, R. Collazo, and Z. Sitar. *Physica Status Solidi B*, **249**, 511 (2012).
- [122] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, and P. Gibart. *Journal of Applied Physics*, **86**, 3721 (1999).
- [123] P. G. Rohner. *Physical Review B*, **3**, 433 (1971).
- [124] M. Suffczyński and W. Wardzyński. *Physics Letters A*, **36**, 29 (1971).
- [125] W. Wardzyński and M. Suffczyński. *Solid State Communications*, **10**, 417 (1972).
- [126] H. Fu, L. W. Wang, and A. Zunger. *Physical Review B*, **59**, 5568 (1999).
- [127] G. D. Scholes and G. Rumbles. *Nature Materials*, **5**, 683 (2006).
- [128] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, Al. L. Efros, and M. Rosen. *Physical Review Letters*, **75**, 3728 (1995).
- [129] O. Madelung. *Semiconductors: Data Handbook 3rd edition*. Springer, (2003).
- [130] Y. Yafet and D. G. Thomas. *Physical Review*, **131**, 2405 (1963).
- [131] W. Ekardt, K. Lösch, and D. Bimberg. *Physical Review B*, **20**, 3303 (1979).
- [132] D. D. Sell, S. E. Stokowski, R. Dingle, and J. V. DiLorenzo. *Physical Review B*, **7**, 4568 (1973).
- [133] W. J. Moore, J. A. Freitas, R. T. Holm, O. Kovalenkov, and V. Dmitriev.

- Applied Physics Letters*, **86**, 141912 (2005).
- [134] T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, and S. Nakamura. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **7**, L129 (1995).
- [135] H. Schulz and K. H. Thiemann. *Solid State Communications*, **32**, 783 (1979).
- [136] V. P. Kochereshko, G. V. Mikhailov, and I. N. Ural'tsev. *Soviet Physics Solid State*, **25**, 439 (1983).
- [137] V. Yu. Davydov, V. V. Emtsev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, V. D. Petrikov, V. V. Mamutin, V. A. Vekshin, S. V. Ivanov, M. B. Smirnov, and T. Inushima. *Applied Physics Letters*, **75**, 3297 (1999).
- [138] J. Bhattacharyya, S. Ghosh, and H. T. Grahn. *Physica Status Solidi B*, **246**, 1184 (2009).
- [139] T. K. Sharma, D. Naveh, and T. Towe. *Physical Review B*, **84**, 035305 (2011).
- [140] K. Kojima, A. A. Yamaguchi, M. Funato, Y. Kawakami, and S. Noda. *Journal of Applied Physics*, **110**, 043115 (2011).
- [141] G. B. Ren, Y. M. Liu, and P. Blood. *Applied Physics Letters*, **74**, 1117 (1999).
- [142] A. A. Yamaguchi. *Physica Status Solidi C*, **5**, 2364 (2008).
- [143] A. A. Yamaguchi. *Applied Physics Letters*, **96**, 151911 (2010).
- [144] S. H. Park. *Journal of Applied Physics*, **110**, 063105 (2011).
- [145] J. E. Northup, C. L. Chua, Z. Yang, T. Wunderer, M. Kneissl, N. M. Johnson, and T. Kolbe. *Applied Physics Letters*, **100**, 021101 (2012).
- [146] M. Funato, D. Inoue, M. Ueda, Y. Kawakami, Y. Narukawa, and T. Mukai. *Journal of Applied Physics*, **107**, 123501 (2010).
- [147] K. B. Nam, J. Li, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang. *Applied Physics Letters*, **84**, 5264 (2004).
- [148] H. Kawanishi, M. Senuma, and T. Nukui. *Applied Physics Letters*, **89**, 041126 (2006).
- [149] R. G. Banal, M. Funato, and Y. Kawakami. *Physical Review B*, **79**, 121308(R) (2009).
- [150] H. Hirayama, N. Noguchi, and N. Kamata. *Applied Physics Express*, **3**, 032102 (2010).
- [151] H. Murotani, Y. Yamada, H. Miyake, and K. Hiramatsu. *Applied Physics Letters*, **98**, 021910 (2011).
- [152] D. J. Dugdale, S. Brand, and R. A. Abram. *Physical Review B*, **61**, 12933 (2000).
- [153] A. Punya and W. R. L. Lambrecht. *Physical Review B*, **85**, 195147 (2012).

- [154] M. Funato, K. Matsuda, R. G. Banal, R. Ishii, and Y. kawakami. *Physical Review B*, **87**, 041306(R) (2013).
- [155] Jr. P. S. Zory. *Quantum Well Lasers*. Academic Press Inc., (1993).
- [156] 沼居貴陽. 半導体レーザー工学の基礎. 丸善, (1996).
- [157] 川上養一. 応用物理, **65**, 13 (1996).

謝辞

本研究は、筆者が2010年4月から2013年3月の博士後期課程在学中に、非常に多くの方々に支えられて遂行した研究であります。ここに深く感謝の気持ちを表します。

本研究は、京都大学工学研究科電子工学専攻の川上養一教授のご指導の下に遂行いたしました。川上養一教授には本研究を行う機会を与えて頂きました。私が研究を好きになれたのは、私が自由に研究することを、川上養一教授が温かい目で見守ってくださったからであります。また、私が研究の進め方が分からなくて悲観的になっていたときに、研究者としての心の持ち方、そして問題解決に向けた思考法をご教授頂きました。ここに、深く感謝いたします。

京都大学工学研究科電子工学専攻の野田進教授、京都大学工学研究科電子工学専攻の須田淳准教授には、副指導教官としてご指導頂き、予備検討や公聴会など学位論文を纏めるにあたり格別のご指導を賜りました。

野田進教授には、物理を式ではなくイメージで捉えることの重要性をご教授頂きました。さらに、野田進教授の電子系と光子系の両方を考慮した視点からのご指摘により、学位論文の完成度を高めることができました。また、日頃から声をかけて頂き、私のことを気にかけてくださりました。ここに、深く感謝いたします。

須田淳准教授には、半導体物理の学問としての奥深さをご教授頂きました。私の勉強不足で至らないところを、労を惜しまず指摘して下さり、また、窒化物半導体の国際会議では発表前に激励して頂きました。また、学会で活発に質問されている須田淳准教授を模範とさせて頂きました。ここに、深く感謝いたします。

京都大学工学研究科電子工学専攻の船戸充准教授には、結晶成長の物理から光物性まで数多くのことをご教授頂きました。特に、船戸充准教授の論理の厳密性を拝見させて頂き、私も常にそのようにあろうと、論理の重要性を意識しながら研究を進めました。さらに、研究会における適切なお指摘、論文添削などに数多くの時間を割いて頂きました。ここに、深く感謝いたします。

京都大学工学研究科電子工学専攻の鈴木実教授、京都大学工学研究科電子工学専攻の藤田静雄教授には、日頃から気さくに話しかけて頂きました。鈴木実教授には、論文英語の重要性、査読者を納得させる術など、数多くのご指導を賜りました。藤田静雄教授は、学会で親身に声をかけて下さり、常に私の進路を気にして下さいました。ここ

に深く感謝いたします。

京都大学化学研究所元素科学国際研究センターの金光義彦教授には、研究資料や研究発表に対して、光物性に造詣が深い金光義彦教授ならではのご指摘を頂きました。また共同研究の話が出た時も快諾して頂き、学位論文を纏めるにおいて多くのご指導を賜りました。ここに、深く感謝いたします。

金沢工業大学の山口敦史教授には、極低温下一軸性応力印加装置を設計する際に、格別のご配慮を賜りました。また、GaNの励起子変形ポテンシャルを同定する際に、時間を惜しまず多くの議論をしてくださりました。学位論文を纏める上で、山口敦史教授との討論は大変有意義なものでした。ここに深く感謝いたします。

金田昭男特定助教には、日頃から本研究の進捗状況を気にかけてくださり、実験および解析の改善に向けて適切なお助言を頂きました。また、金田昭男特定助教には、光学測定的心得を教わりました。ここに深く感謝いたします。

九州大学の岡本晃一准教授、シャープ株式会社の上田雅也博士、京都大学工学研究科の小島一信講師、NTT物性科学基礎研究所のRyan Ganipan Banal博士、日本学術振興会特別研究員のRichard Bardoux博士には、研究会において様々なお意見を頂きました。ここに深く感謝いたします。

京都大学工学研究科電気工学専攻の夏川浩明氏、南政孝氏、京都大学工学研究科電子工学専攻の岩橋清太氏、川原浩太郎氏、児島貴徳氏、鈴木克佳氏、山田翔太氏、渡辺直樹氏をはじめ、博士融合コース第1期生の方とは、5年間という長い歳月を、昼は真面目に夜は楽しくともに過ごしました。同じ志を持つ氏らの存在は私にとって大変大きいものでした。また、京都大学工学研究科電子工学専攻藤田研究室の金子健太郎氏とは、互いに学会等で切磋琢磨し合う良きライバルとして、研究を研鑽してきました。彼は博士融合コース第1期生のマスコットの存在でした。ここに深く感謝いたします。

高知工科大学の川原村敏幸講師、東京工業大学の島孝仁助教には、藤田研究室の先輩として、常に気をかけて頂きました。広島大学の富永依里子助教には、研究者としての心の持ち方を教わり、いつも気軽に相談に乗って頂きました。また、東北大学の羽豆耕治助教、古澤健太郎助教、谷川智之助教には、私が進路に悩んでいるときに親身に相談に乗って頂きました。また、九州大学博士後期課程の屋山巴氏、名古屋大学博士後期課程の杉山貴之氏をはじめ、電子材料若手コミュニティの方には、学会等で大変お世話になりました。また、窒化物半導体コミュニティの先生方にも大変お世話になりました。ここに深く感謝いたします。

富士フィルム株式会社の井上大輔氏には、いつも気さくに話かけて頂き、結晶成長に関する様々なことを教わりました。ソニー株式会社の西村活人氏には、プログラミングや論理的思考法に関する様々なことを丁寧に教わりました。西村活人氏には、高校時代からの同級生ということもあり、常に励まされてきました。ここに深く感謝いたします。

川上研究室博士課程の金潤碩氏には、大学と企業の価値観の違い、国内と国外の価値観の違いなど、様々なことを教わりました。ここに深く感謝いたします。川上研究室博士課程の Pedro Favuzzi 氏、呉珮岑氏とは、同級生ということもあり、お互いに励まし合いながら研究を進めてきました。ここに深く感謝いたします。

川上研究室博士課程の西中淳一氏とは、結晶成長に関することや博士後期課程特有の悩みについて、普段から多くのことを議論しました。西中淳一氏の結晶成長にかける情熱は、大変心打たれるものでした。川上研究室博士課程の片岡研氏には、氏が企業から博士後期過程に来られていることもあり、企業人としての考え方、意識の高さなどを教わりました。川上研究室博士課程の大音隆男氏、岩田佳也氏には、深紫外分光をするものとして意識を共有しました。川上研究室博士課程の孟慶芳氏には、英語の重要性を学びました。ここに深く感謝いたします。

研究室時代に同級生であった橋本恒明氏、藤本毅氏、渡邊圭二氏、渡辺充氏、原田大志氏、欒奕氏とは互いに切磋琢磨しあって研究に励みました。ここに深く感謝いたします。また、川上研究室 OB の姜恩貞氏、橋谷享氏、明治健介氏、伊東恭介氏、高田暁彦氏、藤本亮氏、古谷健悟氏、松田和久氏、吉田新平氏、大谷武裕氏、赤司陽介氏、鳥原靖史氏とは、同じ研究室メンバーとして苦楽を共に過ごしました。ここに深く感謝いたします。

現川上研究室メンバーである井上航平氏、重森崇史氏、高木義徳氏、林佑樹氏とは、お互いに励ましあいながら学位論文の執筆を行い。また、3年間私の無茶に付き合ってもらいました。現川上研究室メンバーである市川修平氏、尾崎拓也氏、田中優也氏、西川恭平氏には、研究室の運営を行って頂き、川上研究室の雰囲気非常に良いものにして頂きました。また、尾崎拓也氏、田中優也氏、西川恭平氏には、学位論文の添削に協力して頂きました。現川上研究室メンバーである越智賢明氏、柴岡真実氏、平貴之氏、松藤浩平氏とは、研究会や輪講などで楽しい議論をさせて頂きました。ここに深く感謝いたします。

秘書の渡辺(旧姓：寺井)美紀さんには、日頃から笑顔で話しかけて頂き、事務の面で様々なサポートをして頂きました。ここに深く感謝いたします。

筆者は、京都大学グローバル COE プログラム「光・電子理工学の教育研究拠点形成」、京都大学ベンチャービジネスラボラトリー、みずほ学術振興財団より研究奨励金を支給されました。また、日本学術振興会特別研究員(DC2)として研究遂行費を支給されました。ここに深く感謝いたします。

最後に、これまで筆者を精神面、金銭面で支えてくれた家族に感謝の意を表わして謝辞の結びとする。

研究業績

筆頭論文

1. R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, Y. Kawakami, and A. A. Yamaguchi.
“All deformation potentials in GaN determined by reflectance spectroscopy under uniaxial stress: definite breakdown of the quasicubic approximation”
Physical Review B, 81, pp.155202/1-11 (2010).
2. R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, and Y. Kawakami.
“Strain-induced effects on the electronic band structures in GaN/AlGaIn quantum wells: Impact of breakdown of the quasi-cubic approximation in GaN”
Japanese Journal of Applied Physics, 49, pp.060201/1-3 (2010).
3. 石井良太, 金田昭男, ライアン バナル, 船戸 充, 川上養一.
“窒化アルミニウムの電子状態に対する歪みの効果”
信学技報, 111, pp.77-80 (2011).
4. R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, and Y. Kawakami.
“All deformation potentials in aluminum nitride determined by reflectance spectroscopy under uniaxial stress”
Physical Review B (in preparation).
5. R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, and Y. Kawakami.
“Largest electron-hole exchange interaction in aluminum nitride among III-V and II-VI compound semiconductors”
Physical Review B (in preparation).
6. R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, and Y. Kawakami.
“Theoretical investigation on AlGaIn/AlGaIn heterostructures

with arbitral crystal orientations”

Japanese Journal of Applied Physics (in preparation).

関連論文

1. M. Funato, K. Matsuda, R. G. Banal, R. Ishii, and Y. Kawakami.
“Homoepitaxy and photoluminescence properties of (0001) AlN”
Applied Physics Express, 5, pp.082001/1-3 (2012).
2. M. Funato, K. Matsuda, R. G. Banal, R. Ishii, and Y. Kawakami.
“Strong optical polarization in nonpolar (1 $\bar{1}$ 00) AlGa \bar{N} /AlN quantum wells”
Physical Review B, 87, pp.041306/1-5 (2013).

国際会議

招待講演

1. R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, and Y. Kawakami.
“Impact of breakdown of the quasi-cubic approximation in GaN on the optical polarization properties of nonpolar and semipolar GaN/AlGa \bar{N} quantum wells”
The 37th International Symposium on Compound Semiconductors, TuC4-1.
Takamatsu, Kagawa, Japan (31 May-4 June 2010).

口頭発表

1. R. Ishii, M. Funato, and Y. Kawakami.
“Uniaxial stress effects of excitons on nonpolar and semipolar GaN substrates”
8th International Conference on Nitride Semiconductors, GG5.
Jeju, Korea (18-23th October 2009).
2. R. Ishii, M. Funato, and Y. Kawakami.
“Effect of uniaxial stress on excitons in AlN”
9th International Conference on Nitride Semiconductors, E2.5.
Glasgow, UK (10-15 July 2011).
3. R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, and Y. Kawakami.

“Determination of the deformation potentials in aluminum nitride:
Breakdown of the quasicubic approximation in AlN as well as GaN”
International Workshop on Nitride Semiconductors 2012,
PR2-3. Sapporo, Japan (14-19 October 2012).

国内会議

招待講演

1. 石井良太, 金田昭男, 船戸 充, 川上養一.
“ウルツ鉱構造における quasicubic 近似の破綻”
第 71 回応用物理学会学術講演会, 15p-B-1.
長崎大学文教キャンパス (2010 年 9 月 14-17 日)
「講演奨励賞受賞記念講演」

一般講演

1. 石井良太, 船戸 充, 川上養一.
“一軸性応力印加下における無極性面および半極性面 GaN 基板の反射測定”
第 70 回応用物理学会学術講演会, 10p-X-10.
富山大学 (2009 年 9 月 8-11 日)
2. R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, and Y. Kawakami.
“Strain-related properties in Nitride semiconductors”
G-COE Seminar Next Generation Photonics Symposium
125 Steele Laboratory, California Institute of Technology,
Pasadena California, USA (24 February 2010).
3. 石井良太, 金田昭男, 船戸 充, 川上養一.
“GaN における quasi-cubic 近似の破綻と新たに予見される
無極性面および半極性面 GaN/AlGaIn 量子井戸構造の特異な光学異方性”
第 57 回応用物理学会関係連合講演会, 18p-TA-10.
東海大学湘南キャンパス (2010 年 3 月 17-20 日)
4. R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, and Y. Kawakami.

- “Breakdown of the quasicubic approximation in wurtzite crystals”
29th Electronic Materials Symposium, Th2-1.
Laforet Shuzenji, Izu, Japan (14-16 July 2010).
5. R. Ishii, A. Kaneta, R. G Banal, M. Funato, and Y. Kawakami.
“Uniaxial Stress Dependence of the Excitonic Transition in AlN”
30th Electronic Materials Symposium, Th2-6.
Laforet Biwako, Shiga, Japan (29 June 2011).
6. 石井良太, 金田昭男, R. G. Banal, 船戸 充, 川上養一.
“一軸性応力下における AlN 薄膜の PL スペクトル”
第 72 回応用物理学会学術講演会, 1p-ZE-4.
山形大学 (2011 年 8 月 29 日-9 月 2 日).
7. 石井良太, 金田昭男, ライアン バナル, 船戸 充, 川上養一.
“窒化アルミニウムの電子状態に対する歪みの効果”
電子情報通信学会レーザ・量子エレクトロニクス研究会,
京都大学 (2011 年 11 月 17-18 日).
8. 石井良太, 金田昭男, 船戸 充, 川上養一.
“窒化アルミニウムにおける静水圧変形ポテンシャルの同定”
第 59 回応用物理学会関係連合講演会, 17p-F12-7.
早稲田大学早稲田キャンパス 早稲田中・高等学校 興風館 (2012 年 3 月 15-18 日)
9. R. Ishii, K. Matsuda, R. G. Banal, M. Funato, and Y. Kawakami.
“Structural and optical characterization of homoepitaxial AlN film”
31st Electronic Materials Symposium, Th1-9.
Laforet Shuzenji, Izu (11-13 July 2012))
10. R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, and Y. Kawakami.
“Hydrostatic and uniaxial deformation potentials in aluminum nitride:
Breakdown of the quasicubic approximation in AlN”
31st Electronic Materials Symposium, Th1-10.
Laforet Shuzenji, Izu (11-13 July 2012).

-
11. 石井良太, 金田昭男, 船戸 充, 川上養一.
“窒化アルミニウムにおける一軸性変形ポテンシャルの同定”
第 73 回応用物理学会学術講演会, 13a-H10-1.
愛媛大学 (2012 年 9 月 11-14 日)

受賞歴

1. 第 57 回応用物理学会関係連合講演会, 講演奨励賞
2. The 37th International Symposium on Compound Semiconductors,
Student Award
3. 第 31 回電子材料シンポジウム, EMS 賞
4. International Workshop on Nitride Semiconductors 2012,
Nomination as a Best Paper Award

研究助成

1. 第 54 回みずほ工学研究助成
2. 2010, 2011 年度京都大学光・電子理工学 COE 若手研究助成
3. 2010 年度京都大学 VBL 若手研究助成