

GaAs/AlAs 多重量子井戸構造における励起子—励起子散乱と
タイプ II 超格子における電子・正孔液滴の発光特性に関する研究

平成 29 年 3 月

古川 喜彬

GaAs/AlAs 多重量子井戸構造における励起子-励起子散乱と
タイプ II 超格子における電子・正孔液滴の発光特性に関する研究

平成 29 年 3 月

大阪市立大学大学院

工学研究科

ふるかわよしあき
古川喜彬

目次

第 1 章	序論.....	- 1 -
1-1	はじめに.....	- 1 -
1-2	励起子の概念.....	- 5 -
1-3	励起子ポラリトンの概念.....	- 6 -
1-4	多重量子井戸構造と超格子.....	- 8 -
1-5	GaAs/AlAs 多重量子井戸構造と超格子における Γ -X サブバンド交差とタイプ II 遷移	- 10 -
1-6	GaAs/AlAs 多重量子井戸構造と超格子における励起子	- 13 -
1-7	これまでの研究の経緯.....	- 16 -
1-7-1	励起子—励起子散乱に関する研究	- 17 -
1-7-2	電子・正孔液滴に関する研究.....	- 19 -
1-8	本研究の目的と本論文の構成.....	- 21 -
第 2 章	GaAs/AlAs 多重量子井戸構造における励起子—励起子散乱の発光ダイナミクス特性と空間分解発光特性.....	- 23 -
2-1	はじめに.....	- 23 -
2-2	励起子分子.....	- 24 -
2-3	励起子—励起子散乱.....	- 29 -
2-4	発光ダイナミクス特性.....	- 31 -
2-4-1	試料と実験方法.....	- 31 -
2-4-2	実験結果と考察.....	- 34 -
2-5	空間分解発光特性.....	- 51 -
2-5-1	試料と実験方法.....	- 51 -
2-5-2	実験結果と考察.....	- 54 -
2-6	まとめ.....	- 63 -

第 3 章	GaAs/AlAs タイプ II 超格子における電子・正孔液滴の定常発光特性.....	- 65 -
3-1	はじめに.....	- 65 -
3-2	電子・正孔プラズマ.....	- 65 -
3-3	電子・正孔液滴.....	- 70 -
3-4	試料と実験方法.....	- 73 -
3-5	実験結果と考察.....	- 75 -
3-6	まとめ.....	- 80 -
第 4 章	GaAs/AlAs タイプ II 超格子における電子・正孔液滴の形成ダイナミクス	- 81 -
4-1	はじめに.....	- 81 -
4-2	試料と実験方法.....	- 81 -
4-3	実験結果と考察.....	- 83 -
4-4	まとめ.....	- 91 -
第 5 章	総括.....	- 92 -
	謝辞.....	- 95 -
	参考文献.....	- 96 -
	研究業績.....	- 103 -

第1章 序論

1-1 はじめに

電子と正孔のクーロン束縛状態である励起子は、光と物質の相互作用を支配する素励起の1つであり、多様な光機能性を発現する。特に、高密度励起状態では励起子間の相互作用に起因した特有の物理現象を発現するため、これまで盛んに研究が行われている[1-6]。その主要なテーマとしては、レーザー発振や光双安定性など光機能性素子に関する現象[1, 2]、励起子や励起子分子のボース・アインシュタイン凝縮[3]、励起子から電子・正孔プラズマへのモット転移[4-6]、さらには電子・正孔プラズマ（気相）から電子・正孔液滴（液相）への気液相転移[5, 7]が挙げられる。

半導体中に光励起された電子と正孔の相互作用の階層性を図 1-1 に示している。励起

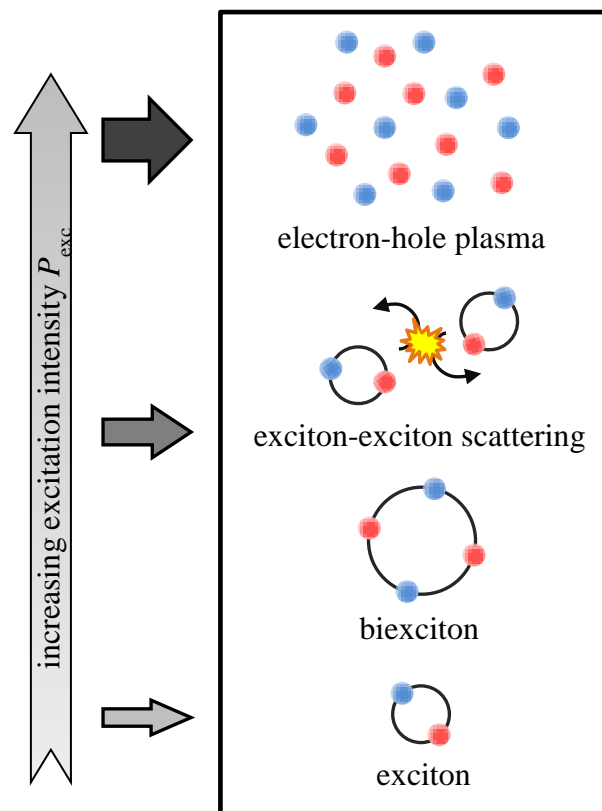


図 1-1 電子と正孔の相互作用の階層性。

強度が非常に低い、つまり生成される電子（青丸）と正孔（赤丸）の密度が低い領域の場合、光学応答は励起子単体に支配される [図 1-1(a)]。なお、励起子は、その束縛エネルギーに依存するが、温度上昇に伴って熱解離する。励起強度が増大し、励起子の密度が増加すると、キャリアや励起子間の相互作用が生じる [図 1-1(b)]。励起子 2 体間の相互作用の典型的な例として、励起子 2 体の束縛状態（電子 2 個と正孔 2 個の束縛状態）である励起子分子の形成と励起子 2 体の非弾性散乱現象である励起子—励起子散乱の発現が挙げられる。さらに励起強度を増加させると、励起子間の距離が励起子ボーア直径程度まで小さくなることで、個々の励起子を構成する電子と正孔によるクーロン遮蔽効果が顕著になる。その結果、励起子は不安定化して電子と正孔に解離し、高密度フェルミ粒子状態が形成される [図 1-1(c)]。この高密度フェルミ粒子状態を電子・正孔プラズマと呼び、電子と正孔の擬フェルミ準位はそれぞれ伝導帯と価電子帯の中に位置する金属的な状態となる。この励起子系から電子・正孔プラズマ状態への転移をモット転移（半導体—金属転移）と呼ぶ。また、電子・正孔プラズマ状態では、反転分布の形成による光学利得の発生に起因した誘導放出が生じる [1]。電子・正孔プラズマによる光学利得の発生は、現在の半導体レーザーの動作に必要な物理現象であることから広くデバイス応用されている。電子・正孔プラズマ状態と同様に、誘導放出を生じる物理現象として、励起子—励起子散乱が挙げられる [6, 8]。この励起子—励起子散乱は、図 1-1 から明らかなように、電子・正孔プラズマ状態よりも低密度領域で生じる。つまり、励起子—励起子散乱を利用した半導体レーザーデバイスが実用化されれば、従来の電子・正孔プラズマを利用したものよりも低閾値でレーザー発振させることが可能である。加えて、励起子を用いた半導体デバイスという意味においても、励起子—励起子散乱の研究には大きな意義がある。

また、高密度領域において生じる電子・正孔プラズマには、凝縮状態が存在することが知られている。図 1-2 は、電子・正孔系の相図を概略的に示したものである [9]。ここで横軸はキャリア密度 (n) に励起子ボーア半径 (a_B) の 3 乗を掛けて無次元化したもの、縦軸は熱エネルギー ($k_B T$) を励起子束縛エネルギー (E_b) で割って無次元化したものである。キャリア密度が低い領域では、電子・正孔系は励起子 (X) と励起子分子 (M) のガス (気相) として存在する。図 1-1 で説明した励起子や励起子分子の形成、並びに励起子—励起子散乱の発現といった諸現象はこの密度領域で生じる。 T_C で示され

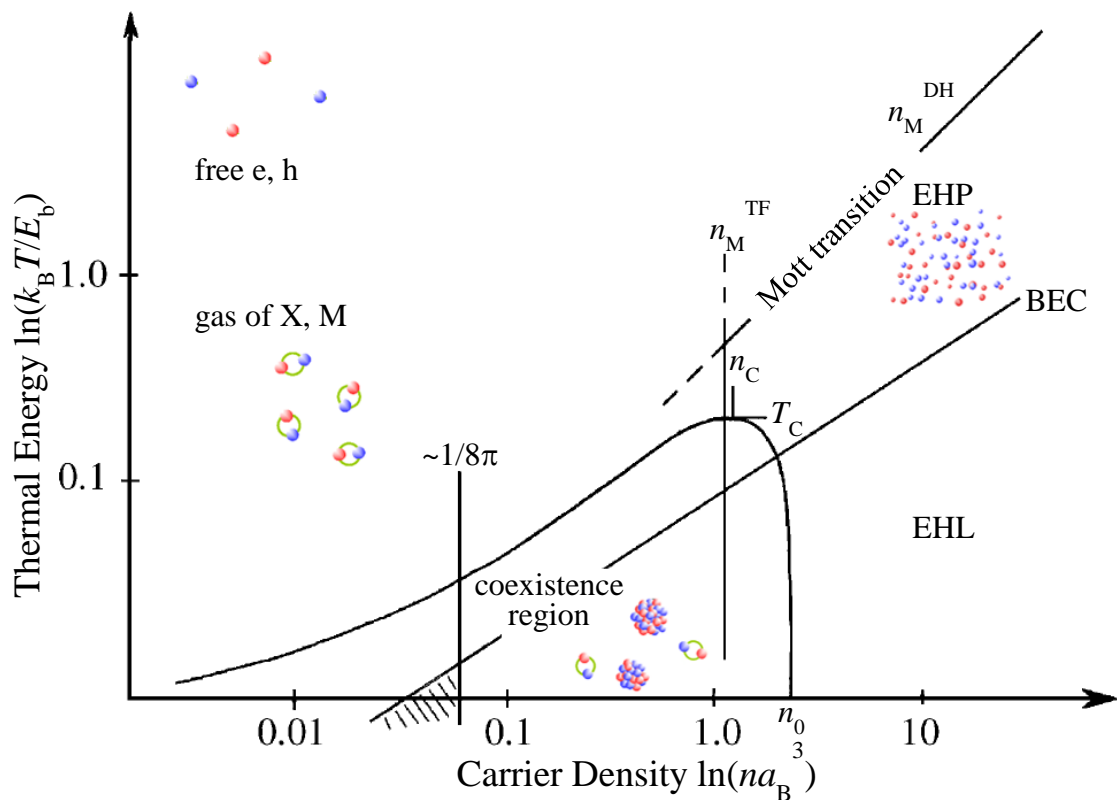


図 1-2 電子・正孔系の相図の概略図[9]。

る臨界温度より高い温度領域では、密度が増加し、モット転移密度 (n_M^{TF} と n_M^{DH} で示される実線：TF は Thomas-Fermi 近似を、DH は Debye-Hückel 近似を表している) に達すると、図 1-1 で述べたようにモット転移が生じ、同じく気相である電子・正孔プラズマ (EHP) へと移行する。一方、臨界温度 (T_C) を下回る温度では、電子・正孔系は低密度領域においては同様に励起子系ガスとして振る舞うが、高密度領域では電子・正孔プラズマの凝縮相 (液相) である電子・正孔液体 (EHL) や励起子系ガスとの共存状態である電子・正孔液滴として振る舞う。電子・正孔液体 (液滴) は、1968 年に Keldysh により理論的に提案され[10]、これまで Ge や Si に代表される間接遷移型半導体を対象として多く報告されてきた[7]。その理由は、間接遷移に伴う長いキャリア寿命により電子と正孔が効率的に冷却され、キャリア有効温度が臨界温度以下まで低下するためである。なお、図中の BEC で示される実線はボース粒子である励起子のボース・アインシュタイン凝縮臨界密度を意味し、凝縮臨界密度以上かつ励起子がボース粒子として振る舞う密度領域 [$\ln(na_B^3) < \sim 1/8\pi$] である斜線領域において励起子のボース・アインシュタイン凝縮が期待される。

これまで述べたように、半導体において光励起された電子・正孔系が織りなす諸現象は、励起子の安定性（励起子束縛エネルギー）、キャリア密度、有効温度、および、キャリアと励起子の寿命など電子と正孔が持つ物理パラメーターにより劇的に変化する。バルク半導体では、励起子束縛エネルギーや励起子寿命は、半導体固有のパラメーターである。本研究では、電子と正孔や励起子の状態を制御するという目的で、ナノメートルスケールの GaAs と AlAs の半導体超薄膜の周期積層構造である GaAs/AlAs 多重量子井戸構造と超格子に着目した。ここで、多重量子井戸構造と超格子の違いは、多重量子井戸構造では隣接した量子井戸間での包絡波動関数の重なりが無視でき（各量子井戸は孤立状態）、超格子では包絡波動関数の重なりが生じていること（各量子井戸は結合状態）である。量子閉じ込め効果は、励起子の有効ボーア半径を収縮させるために、励起子束縛エネルギーが増大（励起子が安定化）する[11]。量子閉じ込め効果の大きさは層厚により制御可能であることから、層厚を変化させることで、半導体物質を変化させることなく、励起子の状態を制御することが可能である。この量子閉じ込め効果の大きさは、量子井戸層の半導体物質が持つ励起子ボーア直径と井戸層幅の相対比に大きく依存する。具体的には、層厚が励起子ボーア直径よりも薄くなることで量子閉じ込め効果が顕著に発現する。本研究で井戸層物質として用いている GaAs は励起子ボーア直径が 26 nm と半導体の中では大きな値を有するため、励起子に対する量子閉じ込め効果が約 30 nm の井戸層幅から発現し、広い層厚範囲で制御することが可能な物質である。加えて、層厚を制御することで、電子の最低エネルギー状態が AlAs 層の X 点サブバンドとなり（正孔の最低エネルギー状態は Γ 点サブバンド）、電子と正孔が実空間と運動量空間で分離したタイプ II 構造となる。タイプ II 超格子では、この空間分離効果によって励起子遷移確率が大きく低下し、 μs オーダーの長い励起子寿命を実現できる[12, 13]。このことは、励起子やキャリアの冷却の観点から有利であり、電子・正孔液滴の形成が期待される。以上の理由から、GaAs/AlAs 多重量子井戸構造と超格子は、半導体中の光励起キャリアの相互作用の階層性を研究する舞台として優れている。

本研究の目的は、(1) GaAs/AlAs 多重量子井戸構造における励起子—励起子散乱発光のポラリトン（励起子と光子の混成状態）特性を発光ダイナミクス特性と空間分解発光特性の観点から明らかにすること、並びに、(2) GaAs/AlAs タイプ II 超格子における電子・正孔液滴の定常発光特性と形成ダイナミクスを明らかにすることである。

1-2 励起子の概念

半導体を光励起することで生成される励起子は、光と物質の相互作用を支配する素励起の1つであり、半導体の光物性の根幹をなすものである。励起子は、電子・正孔対の広がりによって、2種類に大別される。一つは、ワニエ型励起子と呼ばれ、電子・正孔対が結晶空間の中で、ある程度の広がりを持っている状態であり、本研究で扱う GaAs をはじめ、多くの半導体における励起子はこれに相当する[14]。他方はフレンケル型励起子と呼ばれ、電子・正孔対が1原子の近くに局在した状態であり、有機分子結晶における励起子はこれに分類される[15]。本研究では、すべてワニエ型励起子を対象としているため、本節ではその概略について述べる。

ワニエ型励起子は水素原子型エネルギー系列のエネルギー状態を有しており、そのエネルギー分散関係 $[E_{X,n}(\mathbf{K})]$ は次式で与えられる[1]。

$$E_{X,n}(\mathbf{K}) = E_g - \frac{1}{n^2} E_b + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (1-1)$$

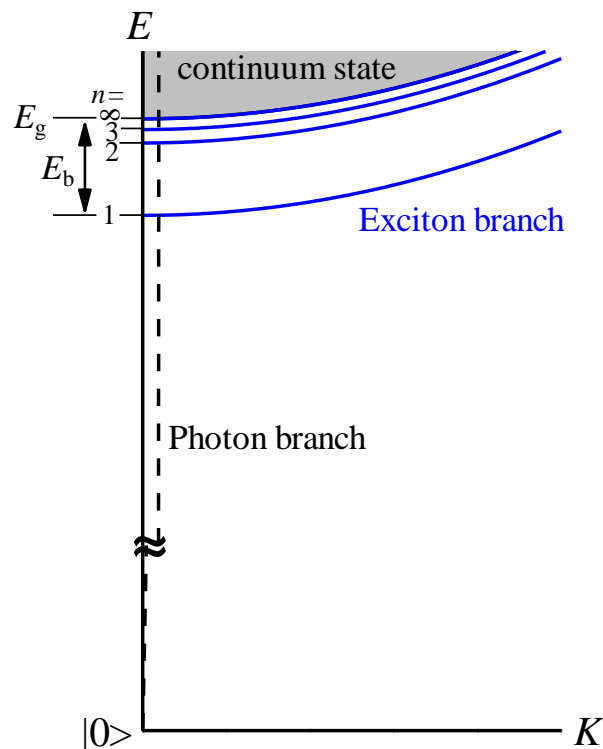


図 1-3 励起子分散関係の概略図。青実線と破線は、それぞれ励起子と光子の分散関係を示し、 n は励起子の主量子数、 E_b は励起子束縛エネルギー、 E_g はバンドギャップエネルギーを表す。

表 1-1 代表的な半導体における励起子束縛エネルギー

	Ge	Si	GaAs	CdS	GaN	ZnO	CuCl
E_b (meV)	4.2 ^{a)}	14.8 ^{a)}	4.2 ^{a)}	29 ^{b)}	25.2 ^{c)}	61 ^{b)}	191 ^{b)}

a) 文献[16]、b) 文献[17]、c) 文献[18]

ここで、 E_g はバンドギャップエネルギー、 M ($M=m_e^*+m_h^*$: m_e^* と m_h^* は電子と正孔の有効質量) は励起子の重心有効質量、 E_b は励起子束縛エネルギー、 n は主量子数、および、 \mathbf{K} ($\mathbf{K}=\mathbf{k}_e+\mathbf{k}_h$: \mathbf{k}_e と \mathbf{k}_h は電子と正孔の波数ベクトル) は励起子波数ベクトル (重心運動ベクトル) を表す。式(1-1)の励起子分散関係の概略図を図 1-3 に示している。青実線が励起子分散関係であり、破線は光子分散 ($E=\hbar ck/n_r$: n_r は屈折率) である。また、励起子束縛エネルギーと励起子ボーア半径 (a_B^*) は、次式で表される。

$$E_b = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \epsilon^2 \hbar^2} = 13.6 \frac{1}{\epsilon^2} \frac{\mu}{m_0} \text{ [eV]} \quad (1-2)$$

$$a_B^* = \frac{4\pi\epsilon_0 \epsilon \hbar^2}{m_0 \mu e^2} = 0.529 \epsilon \frac{m_0}{\mu} \text{ [nm]} \quad (1-3)$$

ここで、 μ ($1/\mu=1/m_e^*+1/m_h^*$) は励起子の換算有効質量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ は結晶の比誘電率を表す。これらの式から、励起子束縛エネルギーと有効ボーア半径は反比例の関係にあり、その値は、物質パラメータ (有効質量と比誘電率) により決定されることが分かる。表 1-1 に、主要な半導体の励起子束縛エネルギーをまとめている。

1-3 励起子ポラリトンの概念

光 (電磁波) が物質中に入射すると、物質中の分極を誘起し、その分極がまた電磁場を誘起するというように互いに相互作用しながら物質中を連成波として進行する。このように電磁波と分極波は混成状態を形成し、それをポラリトンと呼ぶ[19]。特に、分極成分が励起子に対応する場合を励起子ポラリトンと呼ぶ。励起子ポラリトンのエネルギー分散関係は、次式で示すポラリトン方程式によって与えられる[1]。

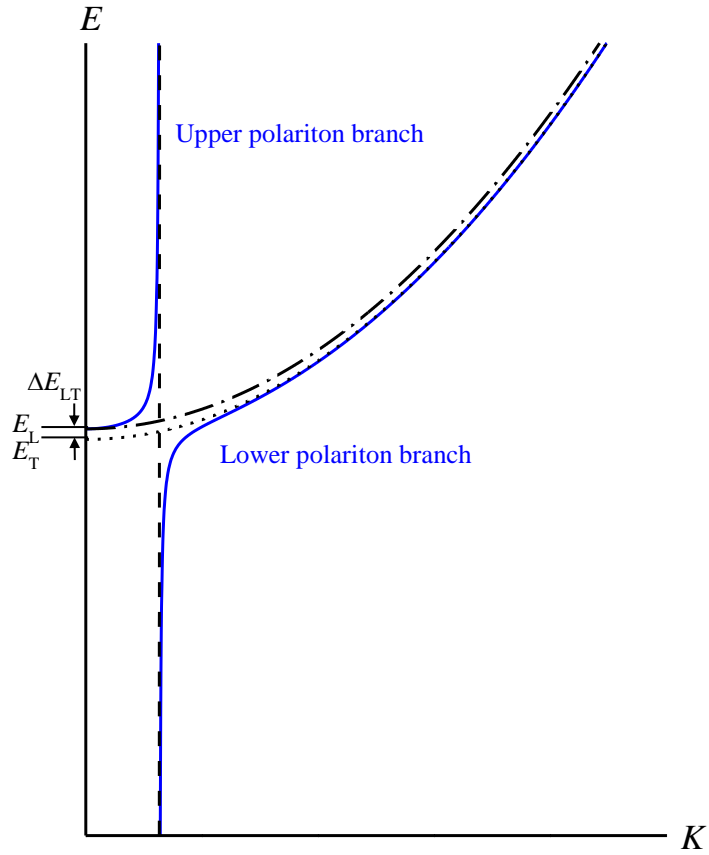


図 1-4 励起子ポラリトン分散関係の概略図。青実線が励起子ポラリトンの分散関係であり、破線は光子の分散関係、点線は横型励起子分散関係、および、一点鎖線は縦型励起子分散関係を表す。

$$\frac{\hbar^2 c^2 \mathbf{K}^2}{E^2} = \epsilon_b + \frac{f}{E_{X,n=1}^2(\mathbf{K}) - E^2 - iE\Gamma} \quad (1-4)$$

ここで、 ϵ_b は背景誘電率、 Γ はブロードニング因子を表す。 f は光と励起子の相互作用の大きさを表す励起子振動子強度であり、次式で与えられる[1]。

$$f = \epsilon_b (E_L^2 - E_T^2) \cong 2E_T \epsilon_b \Delta E_{LT} \quad (1-5)$$

ここで、 E_L と E_T はそれぞれ縦型励起子エネルギーと横型励起子エネルギーであり、その差を縦型横型分裂エネルギー (ΔE_{LT}) と呼ぶ。なお、 $E_T = E_{X,n=1}(0)$ であり、 ΔE_{LT} は物質固有のパラメーターである。図 1-4 は $\Gamma=0$ における励起子ポラリトン分散関係の概略図を示しており、青実線で示された励起子ポラリトン分散関係は横型励起子エネルギー近

傍において反交差している。この反交差により生じた2つの分散のうち、縦型励起子エネルギーから始まる分散を上方ポラリトン分枝 (upper polariton branch)、原点から始まる分散を下方ポラリトン分枝 (lower polariton branch) と呼ぶ。また、励起子ポラリトンのエネルギー緩和は反交差領域で抑制されるので、下方ポラリトン分枝の反交差領域はボトルネック領域と呼ばれる。光励起された励起子ポラリトンは、フォノンによる緩和を経てこのボトルネック領域に分布する。

さらに、励起子ポラリトンによる発光は、励起子の発光機構とは全く異なる。励起子ポラリトンは、光と励起子の混成状態として結晶内を伝播し、並進対称性が破れた表面や欠陥において光子へと変換される。すなわち、結晶内部では発光が生じない。この励起子ポラリトンの発光原理から、励起子ポラリトンが生成されてから結晶表面で発光するまでに伝播時間が存在する。この伝播時間は、試料の厚さと励起子ポラリトンの群速度により決定される。このことは、試料内の励起子ポラリトンの飛行時間 (time of flight) として GaAs[20]、CuCl[21, 22]、および、CdS[23]などいくつかの半導体において実験的に確かめられている。

1-4 多重量子井戸構造と超格子

半導体量子井戸構造と超格子に関する研究は、1970年に Esaki と Tsu により超格子の

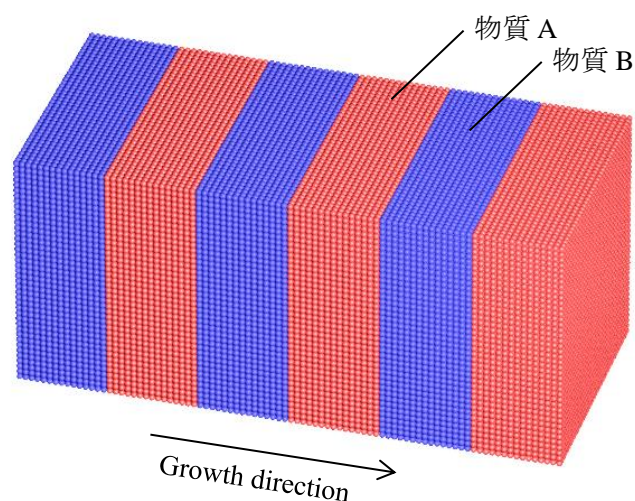


図 1-4 2種類のナノメートルスケールの半導体超薄膜 (A と B) から成る半導体多重量子井戸構造 (超格子) の模式図。

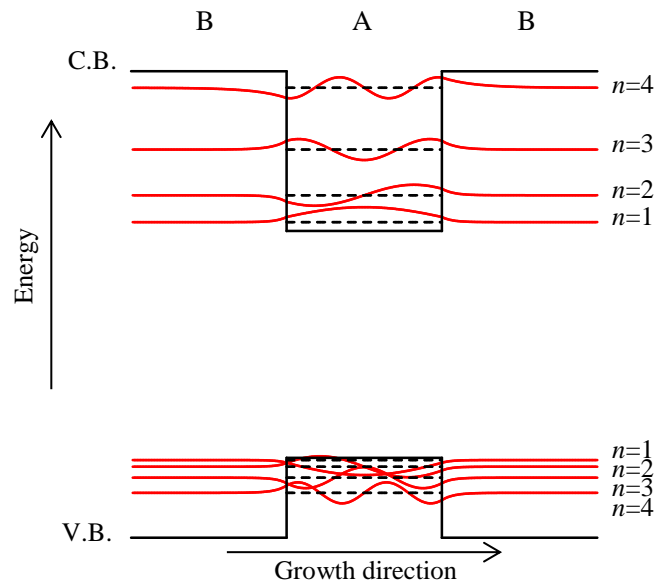


図 1-5 量子井戸構造のポテンシャル構造（黒実線）、サブバンドエネルギー（黒破線）、および、包絡波動関数（赤実線）の概略図。

概念が提案され[24]、電子と正孔に対する量子効果を制御するという観点から物性研究と半導体デバイスへの応用の両面において注目されてきた[11, 25]。多重量子井戸構造と超格子は、図 1-4 に示すような 2 種類のナノメートルスケールの半導体超薄膜(A と B) を周期的に積層した半導体ヘテロ構造の総称である。このようなナノメートルスケールの半導体人工結晶は、分子線エピタキシー法や有機金属気相エピタキシー法などのヘテロエピタキシー技術の著しい発展に伴い、1 原子層の精度で作製することが可能となっている[11, 26]。図 1-5 は、2 種類の半導体超薄膜 (A と B) から成る量子井戸構造のポテンシャル構造、サブバンドエネルギー、および、包絡波動関数の概略図である。黒破線はサブバンドエネルギーであり、対応する包絡波動関数を赤実線で示している。ここで、 n は量子数である。一般にポテンシャルが低い層 (A 層) を量子井戸層、高い層 (B 層) を障壁層と呼ぶ。多重量子井戸構造とは、障壁層が厚い量子井戸構造が周期的に並んだものであり、隣接した量子井戸間での包絡波動関数の重なりがなく、すべての量子井戸で同じサブバンド状態となっているものである。すなわち、各量子井戸層は孤立した状態である。一方、超格子とは、障壁層が薄い量子井戸構造が周期的に並んだものであり、共鳴トンネル効果によって、包絡波動関数が積層方向に伝播し、ミニバンドを形成する。図 1-6 は、(a)超格子のポテンシャル構造とミニバンド状態、並びに(b)ミニバン

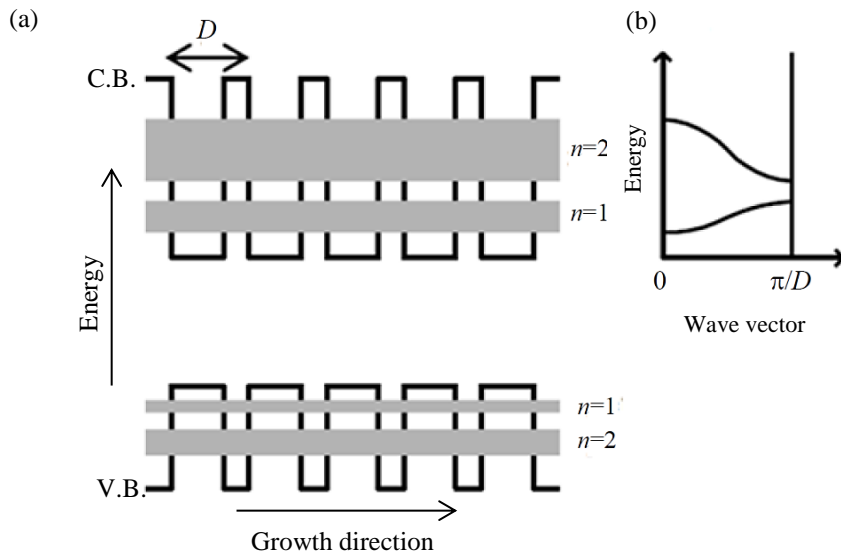


図 1-6 (a)超格子のポテンシャル構造とミニバンド状態、並びに(b)ミニバンド分散関係の概略図を示している。

ド分散関係の概略図を示している。超格子のミニバンド構造は、積層方向の波数ベクトル k_z に対する分散関係であり、超格子周期を D とすると、 $k_z=0$ の Γ 点と $k_z=\pi/D$ の π 点に特異点がある。多重量子井戸構造と超格子では、井戸層幅と障壁ポテンシャルを人工的に制御することによって、電子と正孔の量子化状態を制御することができ、物性研究やデバイス応用において、大きな注目を集めてきた。

1-5 GaAs/AlAs 多重量子井戸構造と超格子における Γ -X サブバンド交差とタイプ II 遷移

図 1-7 は、GaAs/AlAs 多重量子井戸構造と超格子におけるポテンシャル構造を表している[13]。図中の黒実線は Γ 点におけるポテンシャル構造を示しており、伝導帯と価電子帯ともに GaAs 層が量子井戸層となる。赤実線は X 点における伝導帯のポテンシャル構造を示している。注目すべきは、 Γ 点のポテンシャル構造とは反対に、X 点では AlAs 層が量子井戸層となることである。このことから、伝導帯における量子閉じ込め効果は、 Γ 点では GaAs 層に、X 点では AlAs 層に発現する。

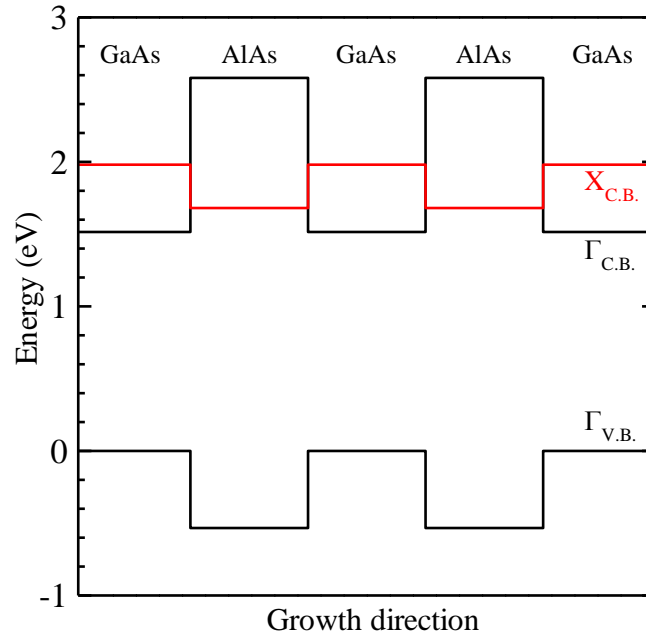


図 1-7 GaAs/AlAs 多重量子井戸構造と超格子におけるポテンシャル構造[13]。ここで、黒実線と赤実線は、それぞれΓ点と X 点におけるポテンシャル構造を表している。

A/B 多重量子井戸構造（超格子）のサブバンド（ミニバンド）エネルギーは、有効質量近似に基づくと、次式の有効質量近似クローニッヒ・ペニー型方程式で与えられる[27]。

$$\cos(k_z D) = \cos(k_A d_A) \cosh(k_B d_B) + \frac{1}{2} \left(\frac{m_A^* k_B}{m_B^* k_A} - \frac{m_B^* k_A}{m_A^* k_B} \right) \sin(k_A d_A) \sinh(k_B d_B), \quad (1-6)$$

$$k_A = \frac{\sqrt{2m_A^* E}}{\hbar}, \quad k_B = \frac{\sqrt{2m_B^* (V - E)}}{\hbar}$$

ここで、添え字の A と B は量子井戸層と障壁層を意味し、 d は層厚、 k は波数ベクトルである。図 1-8 は、本研究で対象としている GaAs (d nm)/AlAs (d nm) 多重量子井戸構造（超格子）におけるΓ点と X 点電子の第 1 量子化サブバンド（ミニバンド）エネルギーの有効質量近似クローニッヒ・ペニー型方程式を用いた計算結果である[13]。ここで、 $E_1(\Gamma)$ （黒実線）はΓサブバンド（ミニバンド）エネルギー、 $E_1(X_{xy})$ と $E_1(X_z)$ （赤実線）は X サブバンド（ミニバンド）エネルギーを表し、線幅はミニバンド幅を意味している。なお、X 点には試料成長方向（ z 方向）と面内方向（ xy 方向）で有効質量の異方性

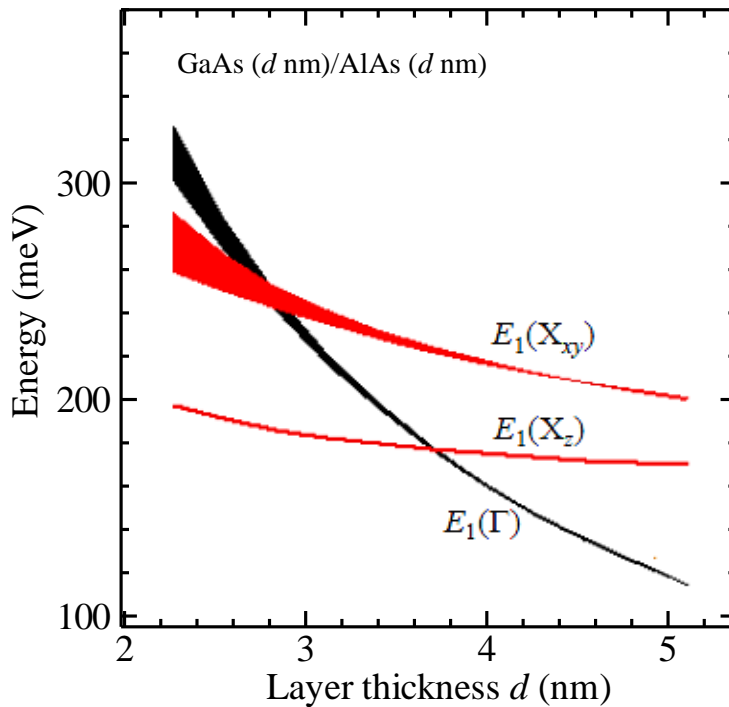


図 1-8 GaAs (d nm)/AlAs (d nm)多重量子井戸構造 (超格子) における第 1 量子化サブバンド (ミニバンド) エネルギーの層厚依存性[13]。ここで、 $E_1(\Gamma)$ (黒実線) は Γ サブバンド (ミニバンド) エネルギー、 $E_1(X_{xy})$ と $E_1(X_z)$ (赤実線) は X サブバンド (ミニバンド) エネルギーを表し、線幅はミニバンド幅を意味している。

があり、 X_z と X_{xy} サブバンド (ミニバンド) に分裂する。ここでは、エネルギーが低い X_z に着目する。層厚の減少に伴う量子化エネルギーとミニバンド幅の増加量は、 X_z サブバンドよりも Γ サブバンドの方が大きいことが分かる。これは、 Γ 点電子の有効質量 ($m_\Gamma=0.0665m_0$ [28]) が X 点電子の有効質量 ($m_X=1.1m_0$ [28]) よりも軽いことに起因する。この有効質量の違いにより、 Γ サブバンドと X_z サブバンドは層厚 3.7 nm 近傍で交差する (Γ -X サブバンド交差) [13, 29-31]。 Γ -X サブバンド交差が生じると、電子の最低エネルギー状態は、GaAs 層の Γ サブバンドから AlAs 層の X_z サブバンドに移行する。一方、正孔はどのような層厚でも Γ サブバンドが最低エネルギー状態であるので、 Γ -X サブバンド交差によって、バンド端遷移は AlAs 層の X_z 電子と GaAs 層の Γ 重い正孔サブバンドによる遷移となり、電子と正孔は運動量と実空間ともに分離されたタイプ II 遷移となる。タイプ II 遷移の遷移確率は、通常タイプ I 遷移 (電子と正孔が同じ量子井戸に閉じ込められたタイプ I 遷移) の 1/1000 程度であり、励起子寿命は μs オーダーとなる[13]。

1-6 GaAs/AlAs 多重量子井戸構造と超格子における 励起子

量子井戸構造における励起子は、励起子を構成する電子と正孔の空間配置によって2種類に分類される。電子と正孔が同一空間で閉じ込められた励起子をタイプ I 励起子と呼び、電子と正孔が空間分離した励起子をタイプ II 励起子と呼ぶ。

量子井戸構造における量子閉じ込め効果は、励起子の有効ボーア半径を収縮させるために、励起子束縛エネルギーが増大する。このことは、1974 年に Dingle らによって $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 単一量子井戸構造を対象として初めて実験的に観測され、GaAs 層厚 50 nm から 10 nm の範囲で、励起子束縛エネルギーが 4 meV から 7 meV まで増大することが示された[32]。完全 2 次元系における励起子のエネルギー分散関係 $[E_{X,n}^{2D}(\mathbf{K}_{//})]$ は次式で与えられる[1]。

$$E_{X,n}^{2D}(\mathbf{K}_{//}) = E_g - \frac{1}{(n-1/2)^2} E_b^{3D} + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}_{//}^2}{2M} \quad (n=1, 2, 3\cdots) \quad (1-7)$$

ここで、 $\mathbf{K}_{//}$ は励起子の面内波数ベクトルである。また、2次元励起子の束縛エネルギー (E_b^{2D}) と有効ボーア半径 (a_B^{2D}) は次式で与えられる[1]。

$$E_b^{2D} = 4E_b^{3D} \quad (1-8)$$

$$a_B^{2D} = a_B^{3D}/2 \quad (1-9)$$

このことから、2次元励起子束縛エネルギーは3次元励起子の4倍となり、2次元励起子ボーア半径は3次元励起子の1/2に収縮する。

上記の内容は、理想的な2次元状態を仮定したものである。しかし、実際の量子井戸構造では、量子井戸層がある幅を持ち、有限の障壁ポテンシャルであることから、準2次元系となる。 $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 量子井戸構造を対象とした準2次元系におけるタイプ I 励起子状態の計算は、文献[33]や文献[34]において報告されている。Andreani と Pasquarello は、正孔サブバンド間混成やバンド非放物線性を考慮して厳密に計算してお

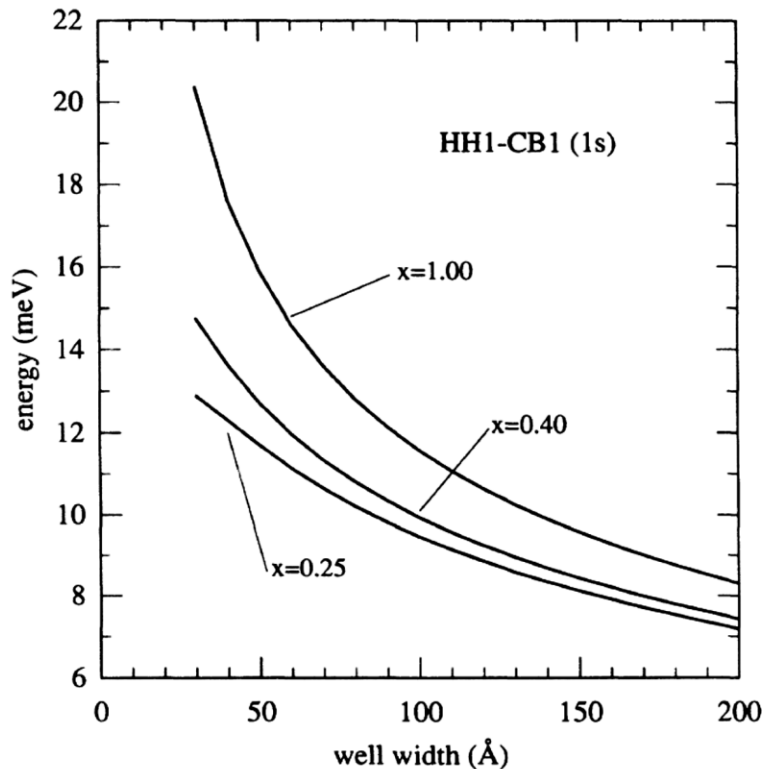


図 1-10 GaAs/Al_xGa_{1-x}As 単一量子井戸構造における励起子束縛エネルギーの GaAs 井戸層厚依存性の計算結果[33]。

り、図 1-10 にその GaAs/Al_xGa_{1-x}As 単一量子井戸構造における励起子束縛エネルギーの層厚依存性の計算結果を示している[33]。この計算結果から、障壁層の混晶比 $x=1$ において、井戸層厚 200 Å から 30 Å の範囲で、励起子束縛エネルギーが 8.3 meV から 20.2 meV まで増大し、GaAs バルク半導体における励起子束縛エネルギー 4.2 meV[16]と比較して、顕著に増大することが分かる。ここで、30 Å における励起子束縛エネルギーは、GaAs バルク結晶における励起子束縛エネルギー E_b^{3D} の約 5 倍であり、式(1-8)で示した完全 2 次元系における励起子束縛エネルギー E_b^{2D} より大きくなる。その主要因は、バンド非放物線性による有効質量の増加と誘電率の不連続性である。このように、量子井戸層幅の制御により励起子束縛エネルギーを広い範囲で制御できることが GaAs 量子井戸構造における最大の特徴である。

タイプ II 励起子の束縛エネルギーについては、GaAs (d nm)/AlAs (d nm)タイプ II 超格子 ($1.1 \leq d \leq 3.7$) を対象として、Tsuchiya と Katayama が、量子モンテカルロ法を用いて層厚依存性を系統的に計算している[35, 36]。その計算結果を図 1-11 に示す。電子と正

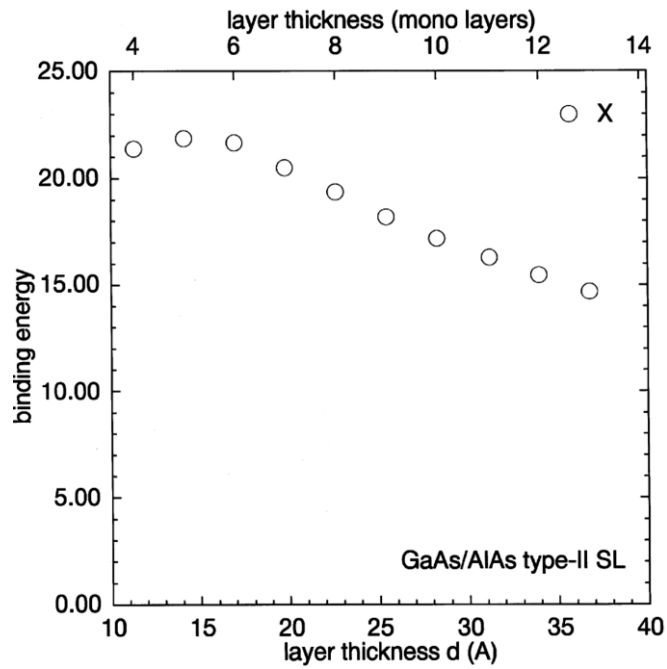


図 1-11 GaAs ($d \text{ \AA}$)/AlAs ($d \text{ \AA}$)タイプ II 超格子におけるタイプ II 励起子束縛エネルギーの層厚依存性の計算結果[36]。

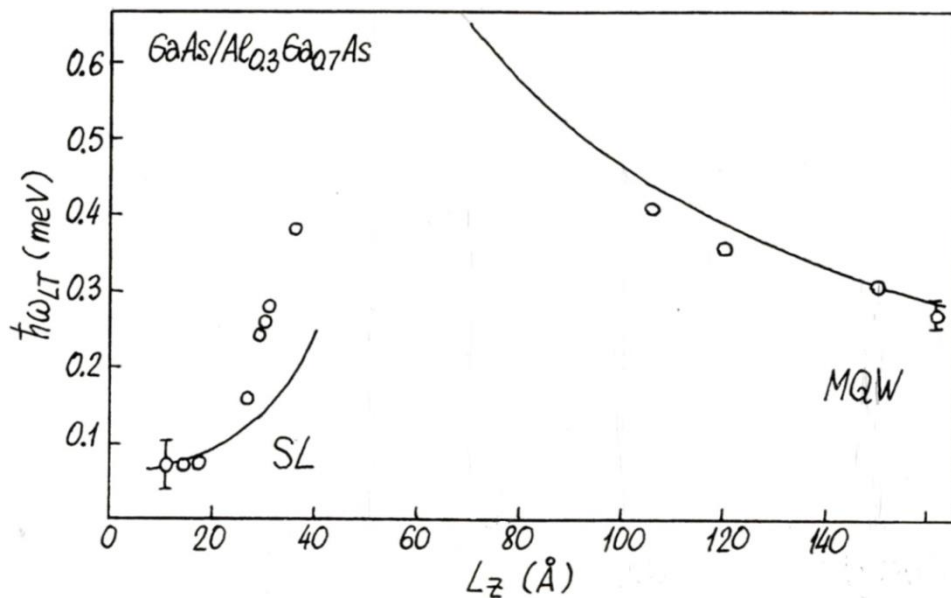


図 1-12 GaAs ($L_z \text{ \AA}$)/Al_{0.3}Ga_{0.7}As ($L_z \text{ \AA}$)多重量子井戸構造と超格子における縦型横型分裂エネルギー ($\hbar\omega_{LT}$) の GaAs 井戸層厚依存性[37]。実線は計算結果を表し、白丸が反射スペクトルの形状解析から求めた実験結果を表す。

表 1-2 本研究で用いた GaAs (d nm)/AlAs (d nm)多重量子井戸構造と超格子における主量子数 n の励起子束縛エネルギー ($E_{b,n}$) と縦型横型分裂エネルギー ($d=3.4$ はタイプ II 励起子であり、 $d=20$ の ΔE_{LT} は計算結果から類推した)。

層厚 d	20	15	10	3.4
$E_{b,n=1}$ (meV)	8.3 ^{a)}	9.5 ^{a)}	11.5 ^{a)}	15.6 ^{b)}
$E_{b,n=2}$ (meV)	1.8 ^{a)}	1.9 ^{a)}	2.2 ^{a)}	–
ΔE_{LT} (meV)	0.25 ^{c)}	0.31 ^{c)}	0.47 ^{c)}	–

a) 文献[34]、b) 文献[36]、c) 文献[37]

孔が空間分離しているにも関わらず、励起子束縛エネルギーが比較的大きい。その理由は、AlAs 層の X 電子の有効質量が重いためである。図 1-11 より、タイプ II 励起子の安定性はタイプ I 励起子と同程度であることが分かる。

さらに、縦型横型分裂エネルギーについても量子閉じ込め効果による増強が生じる。Ivchenko らは、量子井戸層幅と障壁層幅が等しい GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As 多重量子井戸構造と超格子における縦型横型分裂エネルギーの増強に関して、理論と実験の両方の側面から報告しており、図 1-12 にその層厚依存性を示している[37]。この計算結果から、縦型横型分裂エネルギーは、井戸層厚 150 Å から 70 Å において 0.25 meV から 0.65 meV となり、GaAs バルク結晶における縦型横型分裂エネルギー0.08 meV[16]と比較して顕著に増大されることが分かる。

本研究で用いた GaAs (d nm)/AlAs(d nm)多重量子井戸構造と超格子 [$d=3.4$ 、10、15、20] における $n=1$ と $n=2$ 励起子束縛エネルギー ($E_{b,n}$) と縦型横型分裂エネルギーを表 1-2 にまとめている。

1-7 これまでの研究の経緯

本節では、本研究の対象である励起子—励起子散乱と電子・正孔液滴に関するこれまでの研究の経緯について述べる。

1-7-1 励起子—励起子散乱に関する研究

1960年代初め、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の p - n 接合におけるレーザー発振が初めて観測され[38]、半導体中の高密度励起現象に大きな注目が集まった。しかし、レーザー発振機構として知られていた物理現象は電子・正孔プラズマ状態による反転分布の形成であり、当時、励起子が関与した高密度励起現象は明らかにはなっていなかった。その最大の理由は、対象物質が GaAs を代表とした III-V 族半導体であり、その小さな励起子束縛エネルギーのために励起子の安定性が低いことに起因する。1960年代後半から1970年代にかけて、半導体中の励起子に関する詳細が明らかになり、高密度励起条件における半導体中の励起子の相互作用に関する実験結果が多く報告された[1, 6]。1969年に、Guillaumeらにより CdS 結晶を対象として励起子非弾性散乱（励起子—LO フォノン散乱、励起子—励起子散乱、励起子—電子散乱）による発光バンドの観測と光学利得の存在が初めて報告された[39]。また、1970年に、Magde と Mahr により CdS 、 CdSe 、および、 ZnO 結晶を対象として励起強度の増加に伴う新たな発光バンドの出現が観測され、励起子—励起子散乱のモデルが提案された[40]。これ以後、 CdS [39-41]、 ZnO [40, 42, 43]、 CdSe [40]、および、 ZnSe [44, 45]などの II-VI 族半導体を対象として、励起子非弾性散乱に起因する発

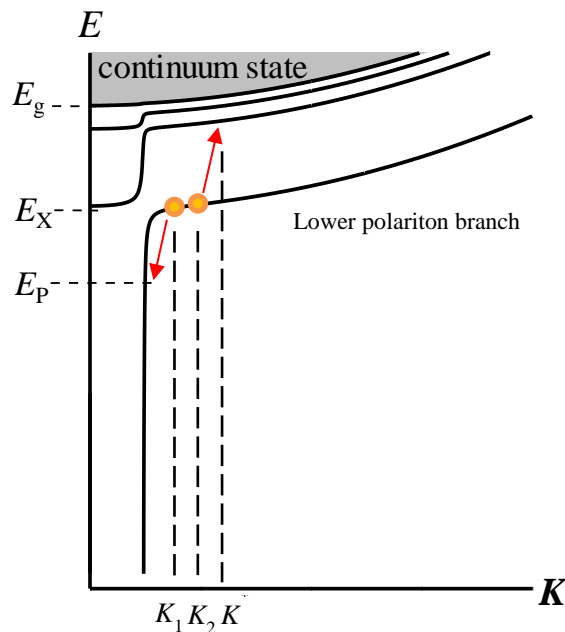


図 1-13 励起子—励起子散乱過程に関する概略図。 K_1 と K_2 は始状態の 2 つの励起子の波数ベクトル、 K^* は散乱先の高次の励起子の波数ベクトルを示しており、 $E_X [=E_{X,n=1}(0)]$ は励起子エネルギー、 E_P は励起子—励起子散乱による発光エネルギーを表している。

光が報告された。その主要因は、大きな励起子束縛エネルギーであり、これらの半導体において励起子が安定に存在できるためである。また、近年では励起子束縛エネルギーが大きい GaN[46-48]、希薄混晶 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [49, 50]、および、CuI[51-53]など II-VI 族半導体以外でも励起子—励起子散乱発光の存在が報告されている。

図 1-13 は、励起子—励起子散乱過程の概略図を示している。励起子—励起子散乱過程とは、 $n=1$ 励起子分散上に存在する 2 つの励起子（波数ベクトルが K_1 と K_2 ）が衝突し、一方が高次の励起子状態（ $n \geq 2$ ：波数ベクトルが K^* ）または連続状態（ $n=\infty$ ）へ、他方が光子性下枝ポラリトンに散乱されて発光する現象である。散乱の終状態は、光子性下枝ポラリトンであるので、励起子—励起子散乱発光は原理的にポラリトン特性を有する。励起子—励起子散乱過程は、光学利得を生み出し、誘導放出が生じる[7]。1974 年に、Fischer と Bille は、CdS を対象として 100 K 以下の温度領域で励起子—励起子散乱に起因するレーザー発振の発現を報告した[54]。さらに、1998 年には、Tang らによって ZnO 微結晶薄膜において室温における励起子—励起子散乱過程によるレーザー発振が報告された。これは、ZnO の励起子束縛エネルギー（61 meV[17]）が室温の熱エネルギー（26 meV）よりも十分に大きい、すなわち室温で励起子が安定であることに起因する[55]。

上記のようにバルク半導体における励起子—励起子散乱の研究成果はこれまで数多く報告されているものの、量子井戸構造における励起子—励起子散乱の観測例は限られている。Zn_xCd_{1-x}Se/ZnSe [56, 57]と ZnO/Zn_xMg_{1-x}O 多重量子井戸構造[58]を対象として励起子—励起子散乱の観測が報告されているが、これらの結果は量子井戸層として用いられている半導体（Zn_xCd_{1-x}Se と ZnO）における励起子束縛エネルギーがもともと大きいことに起因する。2009 年、Nakayama らは、GaAs (d nm)/AlAs (d nm)多重量子井戸構造（ $d=15, 20$ ）を対象として励起子—励起子散乱発光の観測と光学利得の存在を報告した[59, 60]。ここで注目すべきは、量子井戸層に用いられている GaAs は、バルク結晶において励起子束縛エネルギーが 4.2 meV と小さいため、Nakayama らの報告までは GaAs 系での励起子—励起子散乱発光に関する報告が全くなかったことである。つまり、Nakayama らの結果は、量子閉じ込め効果により GaAs 量子井戸層の励起子束縛エネルギーが増大し、励起子が安定化することによって励起子—励起子散乱が発現したと解釈できる。これは、量子閉じ込め効果による励起子の安定化を利用した特徴的な結果であ

る。

さらに、図 1-13 に示したように、励起子—励起子散乱過程の終状態が光子性下枝ポラリトンであることに着目すると、生成された光子性下枝ポラリトンは試料内を伝播し並進対称性が破れた表面や欠陥において光子へと変換される[1, 6, 61]。このように、励起子—励起子散乱は原理的に励起子ポラリトンとしての性質を反映するものの、この点に着目した研究成果は限られている[62, 63]。2011 年、Wakaiki らは、ZnO 薄膜（膜厚：100-1000 nm）を対象として光カーゲート法を用いて発光ダイナミクスの観点から励起子—励起子散乱過程を調べた[62, 63]。その結果、励起子—励起子散乱の発光速度のエネルギー依存性が、光子性下枝ポラリトンの群速度のエネルギー依存性でスケールリングできることが明らかになった。この結果は、励起子—励起子散乱により生じた光子性下枝ポラリトンが試料内をポラリトン群速度に従って伝播し、光子へと変換されていることを示しているが、それに関する研究は上記の ZnO 薄膜に限定されている。量子井戸構造では、層厚を制御することで励起子束縛エネルギーを系統的に制御出来るため、励起子—励起子散乱発光のポラリトン特性が励起子束縛エネルギー 61 meV の ZnO 薄膜特有のものではなく、普遍的に現れることを立証することが可能である。

1-7-2 電子・正孔液滴に関する研究

電子・正孔液滴の実験的な観測は、1966 年に Haynes により Si を対象として発光スペクトルによる観測が初めてであるが、当時は励起子分子発光として解釈されていた[64]。1968 年に、Asninta と Rogachev により発見された Ge における励起強度の増加に伴う光伝導度の急激な増加を説明するために[65]、Keldysh により電子・正孔液滴の概念が提案された[10]。その結果、Haynes が観測した発光バンドは電子・正孔液滴であることが分かった。この電子・正孔液滴は、1970 年代前半に、Ge や Si において安定性が計算されたのを始めとして[66, 67]、Ge[68-70]、Si[71-73]、GaP[74]、間接遷移型 $Al_{1-x}Ga_xAs$ [75]、および、C（ダイヤモンド）[76]などの間接遷移型半導体を対象として発光スペクトル[68, 71, 72, 74-76]、光散乱[69, 70]、および、THz 時間領域分光[73]などの観点から報告されてきた。その理由は、間接遷移に伴う長いキャリア寿命により電子と正孔が効率的に冷却され、有効温度が臨界温度以下まで達するためである。なお、電子・正孔プラズマと液滴を特徴づけるパラメーターは、キャリア多体効果によって変化した再構成バン

ドギャップエネルギーと化学ポテンシャルである。電子・正孔液滴の安定化とは、その化学ポテンシャルが励起子系の最低エネルギーより低くなることである。

また、量子井戸構造と超格子における量子閉じ込め効果を受けた電子・正孔液滴の安定性が、理論的に計算されている。Kleinman は、井戸層幅が 22 nm より薄い GaAs タイプ I 量子井戸構造において、励起子分子を基準とした電子・正孔液滴が不安定であることを提案した[77]。一方で、Hawrylak[78]と Ando[79]らは、電子・正孔液滴がタイプ II 量子井戸構造において安定であることを理論的に提案している。GaAs/AlAs タイプ II 超格子では、電子の最低エネルギー状態は AlAs 層の X サブバンド、正孔の最低エネルギー状態は GaAs 層の Γ サブバンドとなる。そのため、タイプ II 励起子の光学遷移は、実空間と運動量空間の両方において間接型となる。その結果、タイプ II 励起子は、 μs オーダーの長い寿命を有する[12, 13]。このことは、励起子、励起子分子、および、キャリアの冷却の観点から有利である。Kalt らは、(311)面方位 GaAs 基板上に成長された GaAs/AlAs タイプ II 超格子を対象として、電子・正孔液滴発光を観測し、形状解析から電子・正孔液滴が安定であることを確かめた[80, 81]。この試料の特徴は、界面のうねり (interface corrugation) により GaAs 層が量子細線的構造に成長している点であり、Kalt らは、フラットな界面を持つ一般的なタイプ II 超格子と比べて AlAs 層と接する界面の領域が大きくなるため、界面の乱れによる電子・正孔液滴の核形成が促進されると解釈している[5]。タイプ II 超格子における電子・正孔液滴形成の報告は Kalt らによるものだけであり、一般的なフラットな界面を有するタイプ II 超格子における電子・正孔液滴の観測の報告はなかった。

さらに、電子・正孔液滴の形成過程を明らかにする上で、発光ダイナミクスを調べるのが重要となる。これまで、Si を対象とした電子・正孔液滴の形成ダイナミクスの研究では、励起直後に励起子が生成された後、励起子複合体を形成し、50 ns という時間スケールで電子・正孔液滴を形成することが報告されている[82]。一方で、間接遷移型 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ において、電子・正孔プラズマからサブ ns で電子・正孔液滴が形成されることが報告されている[75]。文献[75]では、Si に比べて電子・正孔液滴の形成時間が顕著に短い理由は、混晶の乱れにより電子・正孔液滴の核形成が促進されているためであると解釈されている。量子井戸構造と超格子に関しては、電子・正孔液滴の発光ダイナミクスについては研究されておらず、その形成過程は未解明である。

1-8 本研究の目的と本論文の構成

本研究では、GaAs/AlAs 多重量子井戸構造と超格子を対象として、高密度励起条件下において特徴的な以下の2つのことを目的としてその詳細を調べた。

- ・量子閉じ込め効果により励起子が安定化した GaAs/AlAs 多重量子井戸構造を対象として、時間分解発光分光法と空間分解発光分光法を用いて励起子—励起子散乱発光のパラリトン特性を明らかにする。

- ・ μs オーダーの励起子寿命を有し、キャリアの冷却効率に優れた GaAs/AlAs タイプ II 超格子を対象として、電子・正孔液滴の定常発光特性と時間分解発光分光法を用いた電子・正孔液滴の形成ダイナミクスを明らかにする。

その内容の具体的な項目と概要は、以下の通りである。

1. GaAs/AlAs 多重量子井戸構造における励起子—励起子散乱の発光ダイナミクス特性と空間分解発光特性 (第2章) [83, 84]

GaAs (d nm)/AlAs (d nm) 多重量子井戸構造 ($d=10, 15, 20$) を試料として、定常発光スペクトルの励起強度依存性を系統的に測定し、励起子—励起子散乱に起因する発光が閾値的に生じることについて述べる。また、励起子—励起子散乱の時間分解発光スペクトルを測定し、発光減衰プロファイルをシステム応答で畳み込んだ3重指数関数を用いて精密に解析した結果について述べる。そして、得られた励起子—励起子散乱発光速度のエネルギー依存性について、励起子—励起子散乱過程の終状態である光子性下枝パラリトンの群速度の観点から解析する。さらに、空間分解発光特性の観点から、励起子—励起子散乱により生じた光子性パラリトンの空間伝播特性について述べる。

2. GaAs/AlAs タイプ II 超格子における電子・正孔液滴の定常発光特性 (第3章) [85]

GaAs (3.4 nm)/AlAs (3.4 nm) タイプ II 超格子を対象として、励起強度依存性を系統的に測定し、電子・正孔液滴が閾値特性を示して形成されることについて述べる。さらに、得られた定常発光スペクトルを励起子、励起子分子、および、電子・正孔液滴を考慮したスペクトル関数で形状解析を行い、再構成バンドギャップエネルギー、化学ポテンシャル、有効温度、励起子エネルギー、および、安定化エネルギーについて定量的に評価したこと、並びに電子・正孔液滴の安定性について述べる。

3. GaAs/AlAs タイプ II 超格子における電子・正孔液滴の形成ダイナミクス (第 4 章) [86, 87]

GaAs (3.4 nm)/AlAs (3.4 nm) タイプ II 超格子を対象として、電子・正孔液滴形成の観点から、サブ ns から μ s オーダーの広い時間領域で時間分解発光スペクトルを測定した結果について述べる。得られた時間分解発光スペクトルについて励起子、励起子分子、および、電子・正孔プラズマまたは液滴を考慮したスペクトル関数で形状解析を行う。形状解析から得られた再構成バンドギャップエネルギー、化学ポテンシャル、電子・正孔プラズマまたは液滴と励起子系（励起子と励起子分子）の有効温度、電子・正孔液滴のキャリア密度、安定化エネルギーの光励起後の時間変化に基づいて、電子・正孔液滴の形成ダイナミクスについて考察する。

最後に、第 5 章で本研究の成果を総括する。

第2章 GaAs/AlAs 多重量子井戸構造における 励起子—励起子散乱の発光ダイナミクス特性と 空間分解発光特性

2-1 はじめに

これまで、励起子—励起子散乱の研究は、ワイドギャップ半導体が主要な舞台であった[39-55, 62, 63]。その最大の理由は、励起子束縛エネルギーが大きい、つまり励起子が安定に存在することに起因する。GaAs/AlAs 量子井戸構造では、量子閉じ込め効果により励起子束縛エネルギーが増大する[11]。その結果、励起子が安定化し、励起子—励起子散乱が発現する[59, 60]。また、励起子ポラリトンの描像から、散乱された光子性下枝ポラリトンは、試料内を伝播して試料界面に達し、光子へと変換される[1, 6, 61]。これまで、ZnO 薄膜を対象として、発光ダイナミクスの観点から励起子—励起子散乱発光速度のエネルギー依存性が、光子性下枝ポラリトンの群速度のエネルギー依存性でスケールリングできることが明らかとなっているが[62, 63]、このような励起子—励起子散乱発光のポラリトンとしての特徴に着目した研究成果の報告は非常に限られたものである。

本章では、GaAs/AlAs 多重量子井戸構造を試料として、励起子—励起子散乱発光のポラリトン特性に焦点をあてて研究した成果について述べる。励起子—励起子散乱発光のポラリトン特性を調べるために、発光ダイナミクス特性と空間分解発光特性に着目した。発光ダイナミクスの測定において、励起子—励起子散乱発光速度のエネルギー依存性が、光子性下枝ポラリトンの群速度のエネルギー依存性で系統的にスケールリングできることが明らかとなった[83]。空間分解発光イメージの測定では、励起子—励起子散乱発光が光励起スポットから空間的に離れたスポット（試料端面）で観測されることを見出した[84]。このことは、光励起スポットにおける励起子—励起子散乱により発生した光子性下枝ポラリトンが量子井戸面内を空間伝播して試料端面で光子に変換されることを示している。本章では、上記の実験結果とその解析の詳細について述べる。

2-2 励起子分子

半導体中に生成される励起子が高密度になると、励起子間の相互作用が生じる。その典型的な例の一つが、励起子の2量体である励起子分子の形成である。この励起子分子の形成は、1958年にLampertにより最初に提案され[88]、実験的には、1960年代後半から1970年代前半にかけてCuCl[89-92]やCuBr[89]を対象として明確に観測された。これは、CuClやCuBrにおいて、励起子分子束縛エネルギーが大きいいため、観測が容易であることに起因する。また、1972年にAkimotoとHanamuraが励起子分子の安定性について変分計算を行い[93]、全ての半導体において励起子分子は安定に存在することを示した。一般に、励起子分子のエネルギー分散関係 $[E_M(\mathbf{K})]$ は、次式で与えられる。

$$E_M(\mathbf{K}) = 2E_X - E_{b,M} + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2(2M)} \quad (2-1)$$

ここで、 $E_X [=E_{X,n=1}(0)]$ は $E_{b,M}$ は励起子分子束縛エネルギーを表す。なお、励起子分子

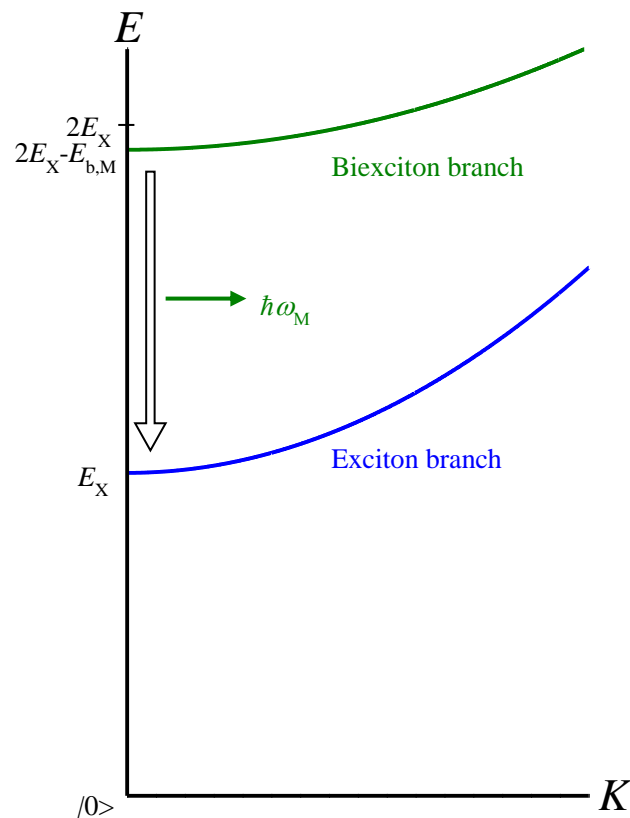


図 2-1 励起子（青実線）と励起子分子（緑実線）の分散関係の概略図。ここで、 $E_{b,M}$ は励起子分子束縛エネルギー、 $\hbar\omega_M$ は励起子分子発光エネルギーを表す。

表 2-1 代表的な半導体における励起子分子束縛エネルギー

	Ge	Si	GaAs	CdS	GaN	ZnO	CuCl
$E_{b,M}$ (meV)	0.3 ^{a)}	1.5 ^{b)}	0.4 ^{a)}	4.4 ^{c)}	5.8 ^{d)}	14.7 ^{e)}	32 ^{f)}

a) 文献[94]、b) 文献[95]、c) 文献[17]、d) 文献[96]、e) 文献[97]、f) 文献[98]

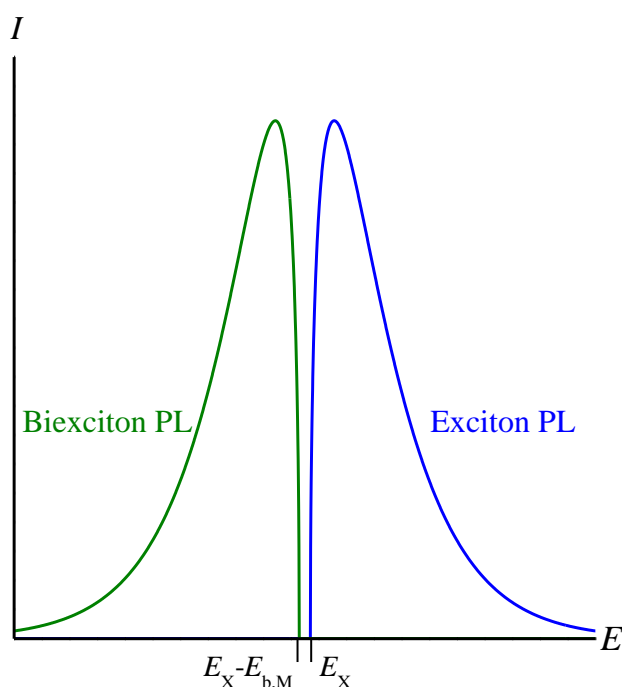


図 2-2 バルク結晶における励起子発光スペクトル（青実線）と励起子分子発光スペクトル（緑実線）の概略図。

有効質量は、励起子有効質量 (M) の 2 倍である。表 2-1 に代表的な半導体における励起子分子束縛エネルギーをまとめている。式(2-1)から、励起子分子の分散関係は、図 2-1 の緑実線のように表される。励起子分子発光は、励起子分子から 1 つの光子を放出して励起子分散（青実線）に遷移する過程（図 2-1 の白矢印で示した過程）であるので、その発光エネルギー ($\hbar\omega_M$) は次式で与えられる。

$$\hbar\omega_M = E_M(\mathbf{K}) - E_{X,n=1}(\mathbf{K}) = E_X - E_{b,M} - \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{4M} \quad (2-2)$$

励起子分子発光は、負の運動エネルギー項（上式の右辺第 3 項）を持つために低エネルギー側に裾を引く形状となる。この裾はボルツマン分布に従うため、励起子分子の発光

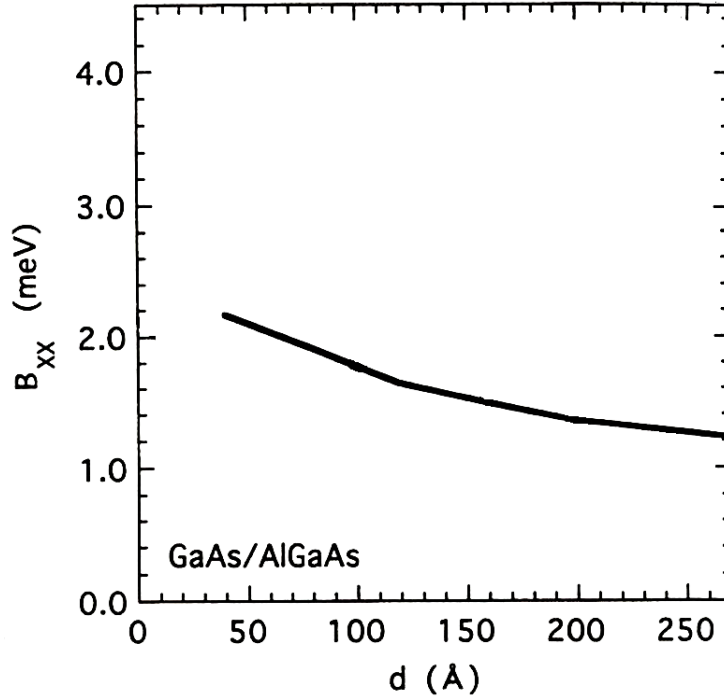


図 2-3 GaAs (d Å)/Al_{0.3}Ga_{0.7}As 量子井戸構造における励起子分子束縛エネルギー (B_{XX}) の GaAs 井戸層厚依存性の計算結果[100]。

形状は、逆ボルツマン分布形状と呼ばれる。3次元系（バルク半導体）の場合、励起子分子の発光形状 [$I_M^{3D}(\hbar\omega)$] は次式で表される。

$$I_M^{3D}(\hbar\omega) \propto D^{3D}(\hbar\omega) f_B(\hbar\omega) \propto \sqrt{E_X - E_{b,M} - \hbar\omega} \exp\left(-\frac{E_X - E_{b,M} - \hbar\omega}{k_B T_{\text{eff},M}}\right) \quad (2-3)$$

ここで、 D^{3D} は 3次元状態密度、 f_B はボルツマン分布関数であり、 $T_{\text{eff},M}$ は励起子分子の有効温度を表す。図 2-2 に、励起子分子の発光形状（緑実線）の概略図を励起子の発光形状（青実線）と併せて示している。ここで、励起子分子束縛エネルギーは、励起子発光の低エネルギー端と励起子分子発光の高エネルギー端のエネルギー差に対応し、ピーク間隔ではないことに留意しなければならない。励起子分子発光のピークエネルギー ($\hbar\omega_{M,\text{peak}}$) は、式(2-3)から、 $\partial I_M^{3D}(\hbar\omega)/\partial\omega=0$ の条件より、次式のように求めることが出来る。

$$\hbar\omega_{M,\text{peak}} = E_X - E_{b,M} - \frac{1}{2} k_B T_{\text{eff},M} \quad (2-4)$$

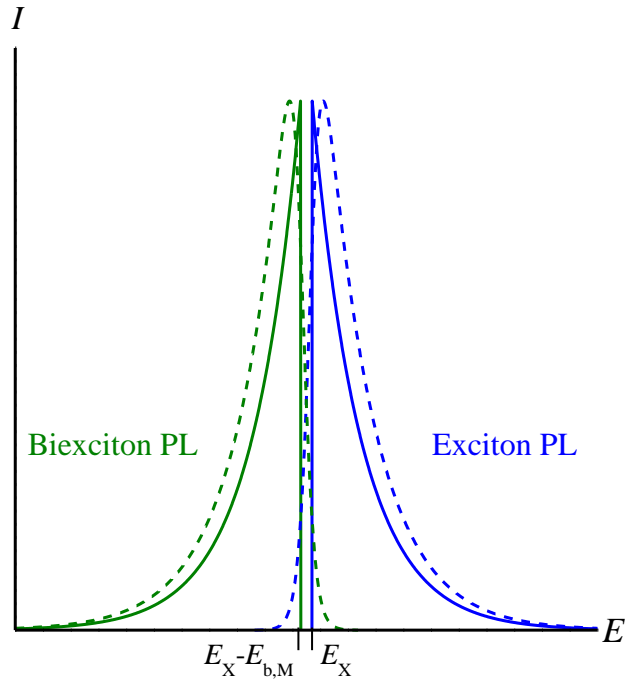


図 2-4 量子井戸構造における励起子発光スペクトル（青）と励起子分子発光スペクトル（緑）の概略図。実線は状態密度としてステップ関数を用いた発光形状の概略図であり、破線は層厚の乱れを考慮した発光形状の概略図。

一般に、励起強度が高くなるほど有効温度は高くなるため、励起子分子発光のピークエネルギーは励起強度の増加に従って低エネルギーシフトする。

量子井戸構造における励起子分子は、1982 年、GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As 多重量子井戸構造を対象として発光スペクトルの観点から Miller らにより初めて発見された[99]。量子井戸構造における励起子分子の束縛エネルギーは、励起子と同様に量子閉じ込め効果により増大するため[100]、発光特性における励起子分子の寄与はより明確になる。図 2-3 に量子モンテカルロ法を用いて計算された GaAs(*d* Å)/Al_{0.3}Ga_{0.7}As 量子井戸構造における励起子分子束縛エネルギーの GaAs 層厚依存性を示す[100]。

完全 2 次元系における励起子分子の発光形状は、状態密度の 2 次元性のためにバルク半導体とは異なる形状を示す。2 次元状態密度を考慮した励起子分子の発光形状 $[I_M^{2D}(\hbar\omega)]$ は、以下の式で与えられる。

$$I_M^{2D}(\hbar\omega) \propto D^{2D}(\hbar\omega) f_B(\hbar\omega) \propto \theta(E_X - E_{b,M} - \hbar\omega) \exp\left[-(E_X - E_{b,M} - \hbar\omega)/k_B T_{\text{eff},M}\right] \quad (2-5)$$

ここで、 $\theta(x)$ は変数 x に関するステップ関数である。図 2-4 の緑実線は、2 次元状態密

度を考慮した励起子分子発光形状の概略図を示している。なお、青実線は2次元状態密度を考慮した励起子の発光形状の概略図である。

実際に観測される励起子分子の発光形状は、有限の量子井戸層幅と障壁ポテンシャルを持つ準2次元性のために、層厚の乱れによる量子化エネルギーの揺らぎが生じる。量子井戸構造における状態密度 $[D^{QW}(\hbar\omega)]$ は、この層厚の乱れを状態密度に組み込んだ次式を用いる[101, 102]。

$$D^{QW}(\hbar\omega) = \frac{1}{1 + \exp[-(E_X - E_{b,M} - \hbar\omega)/\Gamma]} \quad (2-6)$$

ここで、 Γ は2次元状態密度の乱れである。よって、量子井戸構造における励起子分子の発光形状 $[I_M^{QW}(\hbar\omega)]$ は、次式で与えられる[101, 102]。

$$I_M^{QW}(\hbar\omega) \propto D^{QW}(\hbar\omega) f_B(\hbar\omega) \propto \frac{\exp[-(E_X - E_{b,M} - \hbar\omega)/k_B T_{\text{eff},M}]}{1 + \exp[-(E_X - E_{b,M} - \hbar\omega)/\Gamma]} \quad (2-7)$$

図2-4の青破線と緑破線は、それぞれ状態密度の乱れを考慮した励起子と励起子分子の発光形状の概略図を示している。また、量子井戸構造における励起子分子発光のピークエネルギー $(\hbar\omega_{M,\text{peak}}^{QW})$ は、上式から $\partial I_M^{QW}(\hbar\omega)/\partial\omega=0$ の条件より、次式のように求めることができる。

$$\hbar\omega_{M,\text{peak}}^{QW} = E_X - E_{b,M} - \Gamma \ln\left(\frac{k_B T_{\text{eff},M}}{\Gamma} - 1\right) \quad (2-8)$$

量子井戸構造の場合においても、励起子分子発光ピークは励起強度の増加に従って低エネルギーシフトする。また、層厚の乱れが非常に小さい ($\Gamma \sim 0$) 場合、励起子分子の発光ピークエネルギーはシフトしないことが分かる。

さらに、励起子分子の形成は励起子2体の衝突に起因するため、原則的には励起子密度の2乗に比例する。なお、タイプII量子井戸構造と超格子における励起子分子については、第3章で述べる。

2-3 励起子—励起子散乱

高密度励起された半導体中の励起子間の相互作用として、前節で述べた励起子分子の形成の他に、励起子間や励起子と他の素励起との非弾性散乱（励起子非弾性散乱）が挙げられる。これらの非弾性散乱の代表例として、励起子間の散乱である励起子—励起子散乱、励起子と電子（正孔）の散乱である励起子—電子（正孔）散乱、および、励起子とフォノンの散乱である励起子—フォノン散乱（いわゆるフォノンサイドバンド）が挙げられる[1, 6, 39]。励起子—励起子散乱は励起子が安定である低温領域において主に観測され、励起子—電子（正孔）散乱は励起子が熱解離する高温領域やキャリアドープされた試料において顕著となる。励起子—フォノン散乱は、イオン性が強い II-VI 族や I-VII 族半導体において主に観測される。本研究では、励起子—励起子散乱を対象としているため、以下ではその発光エネルギーの理論について述べる。

励起子—励起子散乱とは、主量子数 $n=1$ の分散上に存在する 2 つの励起子が双極子—双極子相互作用を介して散乱され、一方が高次 ($n \geq 2$) の励起子状態もしくは連続状態に、他方が光子性下枝ポラリトン分枝に散乱される現象である[6]。そして、散乱された光子性下枝ポラリトンからの発光を励起子—励起子散乱発光と呼ぶ。励起子—励起子散乱過程の概略図は、図 1-13 にすでに示している。始状態に存在する 2 つの励起子の波数ベクトルを \mathbf{K}_1 と \mathbf{K}_2 とし、散乱先の波数ベクトルを \mathbf{K}^* とする。なお、励起子—励起子散乱過程は、厳密には図 1-13 のように励起子ポラリトン描像で考える必要があるが、ここでは簡単のため励起子描像に近似する。また、光子分枝上へ散乱された励起子の波数ベクトルは無視できるものと仮定する。運動量保存則とエネルギー保存則から、以下の 2 つの式が成り立つ。

$$\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 = \mathbf{K}^* \quad (2-9)$$

$$E_{X,n=1}(\mathbf{K}_1) + E_{X,n=1}(\mathbf{K}_2) = E_{X,n \geq 2}(\mathbf{K}^*) + \hbar\omega_p \quad (2-10)$$

この 2 式より、励起子—励起子散乱による発光エネルギー ($\hbar\omega_p$) に関して次式が得られる。

$$\hbar\omega_p = E_X - (E_{b,n=1} - E_{b,n \geq 2}) - \frac{\hbar^2 \mathbf{K}_1 \mathbf{K}_2}{M} \quad (2-11)$$

右辺第3項は励起子の運動エネルギーの変化量に対応し、運動エネルギーの熱統計平均値を $(3/2)k_B T_{\text{eff}}$ で表すと、発光エネルギーの平均値は、一般的に次のように表すことが出来る[42]。

$$\langle \hbar\omega_p \rangle = E_X - (E_{b,n=1} - E_{b,n \geq 2}) - 3\sigma k_B T_{\text{eff}} \quad (2-12)$$

ここで、 σ は1以下の正の定数である。この式から、励起子—励起子散乱発光の特徴として、散乱先である高次の励起子状態 ($n \geq 2$) と基底状態 ($n=1$) のエネルギー差だけ励起子エネルギーより低エネルギー側で発光すること、および、励起強度の増大に伴う励起子系の有効温度の上昇により発光ピークが低エネルギーシフトすることが挙げられる。

また、励起子非弾性散乱過程の特徴として、光学利得の発生による誘導放出が挙げられる。励起子非弾性散乱により生じる光子に対する速度方程式は、近似的に以下のよう
に与えられる[103]。

$$\frac{dN}{dt} = -2\kappa N + \sum \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\Delta E) |W|^2 Q \quad (2-13)$$

ここで、 N は光子数、 κ は光損失係数、 W は遷移行列要素、 Q が統計分布因子、および、 ΔE は始状態と終状態のエネルギー差である。ここで、励起子—励起子散乱過程を考える場合、 ΔE と Q は以下の式で与えられる。

$$\Delta E = E_{X,n=1}(\mathbf{K}_1) + E_{X,n=1}(\mathbf{K}_2) - E_{X,n \geq 2}(\mathbf{K}^*) - \hbar\omega_p \quad (2-14)$$

$$Q = n_{X,n=1}(\mathbf{K}_1) n_{X,n=1}(\mathbf{K}_2) [1 + n_{X,n \geq 2}(\mathbf{K}^*)] (1 + N) - N n_{X,n \geq 2}(\mathbf{K}^*) [1 + n_{X,n=1}(\mathbf{K}_1)] [1 + n_{X,n=1}(\mathbf{K}_2)] \quad (2-15)$$

ここで、 $n_{X,n}(\mathbf{K})$ は、主量子数 n の励起子分散上の波数ベクトル \mathbf{K} における励起子密度を意味する。 Q は、光子数 N に比例する誘導放出光 (Q_{stim}) と N に依存しない自然放出項 (Q_{spont}) に分類される。

$$Q_{\text{stim}} = N \{ n_{X,n=1}(\mathbf{K}_1) n_{X,n=1}(\mathbf{K}_2) - n_{X,n \geq 2}(\mathbf{K}^*) [1 + n_{X,n=1}(\mathbf{K}_1) + n_{X,n=1}(\mathbf{K}_2)] \} \quad (2-16)$$

$$Q_{\text{spont}} = n_{X,n=1}(\mathbf{K}_1) n_{X,n=1}(\mathbf{K}_2) [1 + n_{X,n \geq 2}(\mathbf{K}^*)] \quad (2-17)$$

Q_{stim} の右辺のマイナス符号の項は、誘導吸収項である。極低温において $n_{X,n \geq 2}(\mathbf{K}^*)=0$ と近似できるため、 Q_{stim} と Q_{spont} の両方とも $n=1$ 励起子密度の 2 乗に比例することが分かる。 $n=1$ 励起子密度は励起強度に比例するので、励起子—励起子散乱発光の強度は、原理的には励起強度の 2 乗に比例する。

2-4 発光ダイナミクス特性

2-4-1 試料と実験方法

実験で用いた試料は、分子線エピタキシー装置 (Riber 社製: 2300R&D) によって(001) 面方位 GaAs 基板上に結晶成長された GaAs (d_W nm)/AlAs (d_B nm)多重量子井戸構造である。本研究では、 $d_W=d_B=10, 15, 20$ の試料を用いた。また、すべての試料の総膜厚は、約 600 nm に設定し、基板温度 560 °C のもとで結晶成長を行った。成長膜厚は、反射型高エネルギー電子線回折 (RHEED) の全反射強度をモニターしながら分子線シャッターを開閉することで行い、膜厚を 1 原子層単位で制御した。

図 2-5 は、時間分解発光スペクトルの測定系の概略図を示している。励起光源にはモード同期 Ti:sapphire レーザー (COHERENT 社製: Mira900-F、繰り返し周波数: 76 MHz、パルス幅: 110 fs) を用いた。一般的に、レーザー光源が持つ空間強度分布はガウシアン形状であるため、試料を励起するとキャリア密度が空間的に不均一となる。そこで、励起密度を空間的に均一化するために、屈折型ビームシェイパー (Newport 社製: GBS-AR14) を用いた。具体的には、ビームエキスパンダー (RONAR-SMITH 社製: BXZ-532BB-1-8X、拡大率: 1-8 倍) でビーム径を拡大して直径 4.7 mm に調整した後、屈折型ビームシェイパーを用いて均一化した。

励起光の空間強度分布について、CMOS ビームプロファイラー (CINOGY Technologies 社製: CinCam CMOS-1201、空間分解能: 5.2 μ m) を用いて測定した結果を図 2-6 に示す。図 2-6 は、①ビーム整形前、②ビーム径拡大後、③ビーム整形後におけるレーザーの空間強度分布を示しており、その下段に各空間イメージの中心で切り出したビームプロファイルを示している。ビーム整形後における強度分布のゆらぎは、 $\pm 5\%$ 程度であり、励起光の空間強度を均一化 (フラットトップ化) 出来ていることが分かる。また、励起

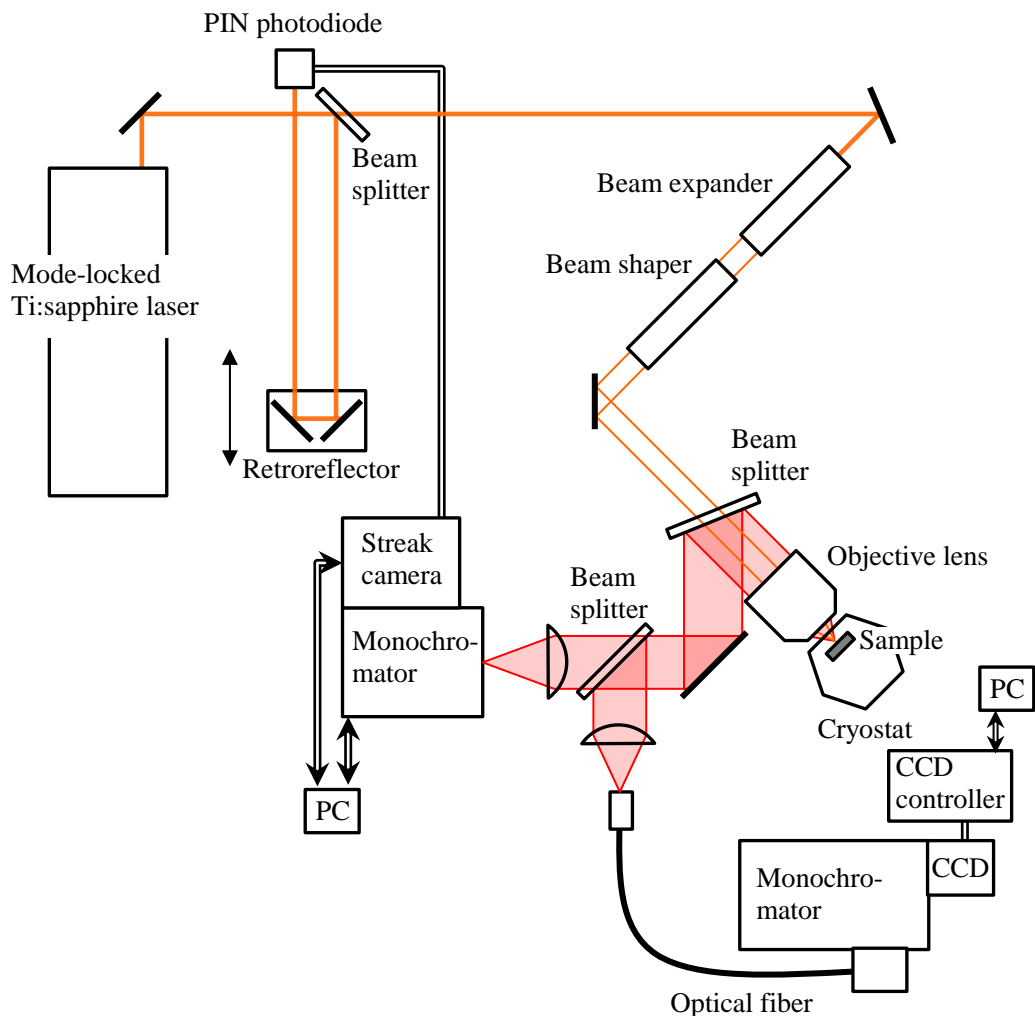


図 2-5 時間分解発光スペクトルの測定系の概略図。

光の集光には可視対物レンズ [ミットヨ社製 : BD Plan Apo 10×、倍率 : 10 倍、working distance (WD) : 34 mm、焦点距離 : 20 mm、numerical aperture (NA) : 0.28] を用いた。なお、励起光を試料に完全に焦点を合わせると、回折効果のため、フラットトップビームはエアリーディスク形状となり、空間強度に分布が生じる。これを防ぐため、励起光をデフォーカスさせることでフラットトッププロファイルを維持した。

試料からの発光は、励起光の集光に用いた対物レンズで平行光にした後、ビームスプリッターを用いて 25 cm シングル分光器 (浜松ホトニクス社製 : C5094、波長分解能 : 0.20 nm) に取り付けられたストリークカメラ (浜松ホトニクス社製 : C4334、時間分解能 : 14 ps) に入射した。また、励起光パルスとストリークカメラを時間同期させるために、参照光を光学レール上のリトロフレクターで反射した後、高速 PIN フォトダイオ

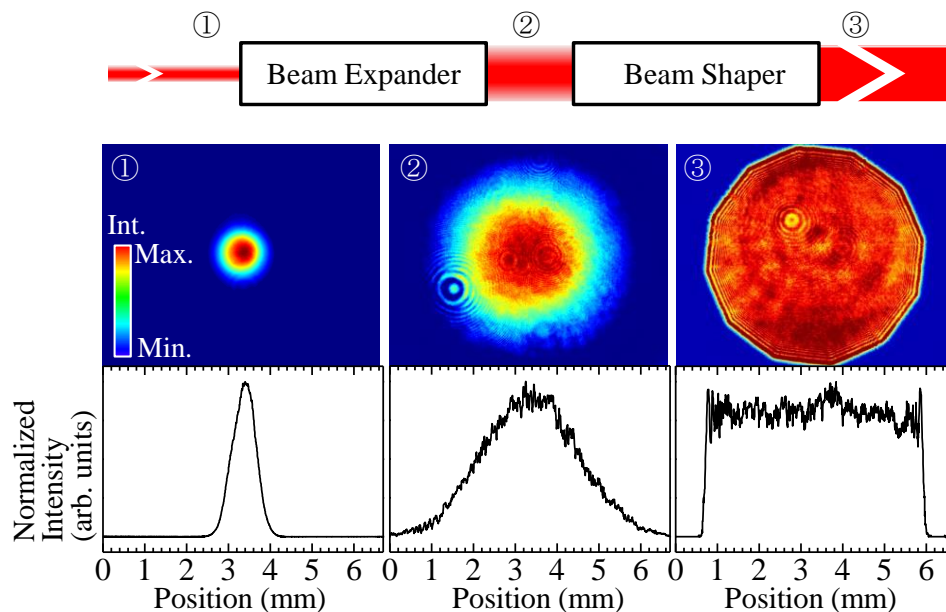


図 2-6 励起光の空間イメージとビームプロファイルの測定結果。各空間イメージは、①ビーム整形前、②ビーム径拡大後、③ビーム整形後に対応する。

ード (Newport 社製 : 818-BB-21A、バンド幅 : 1.2 GHz) に入射し、リトロフレクターの位置を動かすことでトリガー信号の光学遅延を調整した。なお、測定系の時間分解能は 14 ps であった。さらに、定常発光スペクトルをモニターするために、発光を光ファイバー経由で 32 cm シングル分光器 (JOBIN YVON 社製 : HR320、波長分解能 : 0.14 nm) に入射し、分光された光を空冷型マルチチャンネル CCD 検出器 (浜松ホトニクス社製 : S7032-1007) により検出した。

図 2-7 は、各試料の励起子エネルギーを見積もるために測定した発光励起スペクトルに関する光学系の概略図を示している。励起光源は、タングステンランプを 32 cm シングル分光器 (JOBIN YVON 社製 : HR320、波長分解能 : 0.28 nm) で単色化したものを用い、その分光器の波長を変化させることで、励起エネルギーを変化させた。試料からの発光は、25 cm ダブル分光器 (CVI 社製 : Digikröm242、波長分解能 : 0.48 nm) によって分光され、ペルチェ冷却器 (浜松ホトニクス社製 : C659) に取り付けられた光電子増倍管 (浜松ホトニクス社製 : R955) により検出した。光電子増倍管からの電流パルス信号を高速アンプ (Stanford Research Systems 社製 : SR445) により増幅し、フォトンカウンター (Stanford Research Systems 社製 : SR400) を用いたフォトンカウンティング法により高感度な測定を行った。

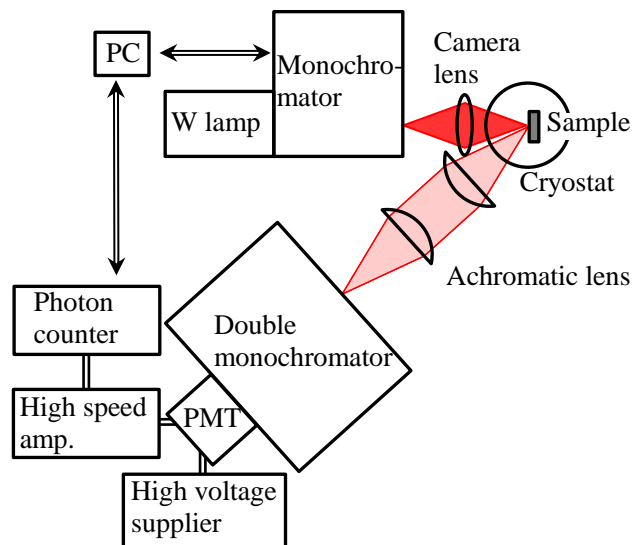


図 2-7 発光励起スペクトルの測定系の概略図。

全ての光学測定は、ヘリウム圧縮冷却方式クライオスタット（ダイキン工業社製：PS24SS）を用いて試料温度 10 K で行った。

2-4-2 実験結果と考察

初めに、GaAs/AlAs 多重量子井戸構造における光励起状態の階層性を明らかにするために、定常発光スペクトルの励起密度依存性について詳細に調べる。図 2-8(a)は、GaAs (20 nm)/AlAs (20 nm)多重量子井戸構造を対象として、第 1 量子化サブバンドにおける重い正孔励起子エネルギーを調べるために測定した発光励起スペクトルを示している。発光検出エネルギーは、1.524 eV である。なお、第 1 量子化サブバンドにおける電子と重い正孔（軽い正孔）から構成される励起子を H11 (L11) と表記している。発光励起スペクトルの測定から、GaAs (20 nm)/AlAs (20 nm)多重量子井戸構造の H11 励起子エネルギーは、 $E_x = 1.5265$ eV と見積もられた。図 2-8(b)は、GaAs (20 nm)/AlAs (20 nm)多重量子井戸構造における定常発光スペクトルの励起密度依存性を示している。最大励起密度は $P_0 = 0.20$ mJ/cm² であり、励起エネルギーは 1.600 eV である。また、それぞれの発光スペクトルは最大強度で規格化している。最低励起密度 $1 \times 10^{-8} P_0$ において、X で示される発光バンドが主体的に観測される。この X 発光バンドは、発光励起スペクトルから見積もられた H11 励起子エネルギー（青破線）と一致することから、自由励起子発光に起因する。励起密度を増加させると、X 発光バンドの低エネルギー側に M で示される

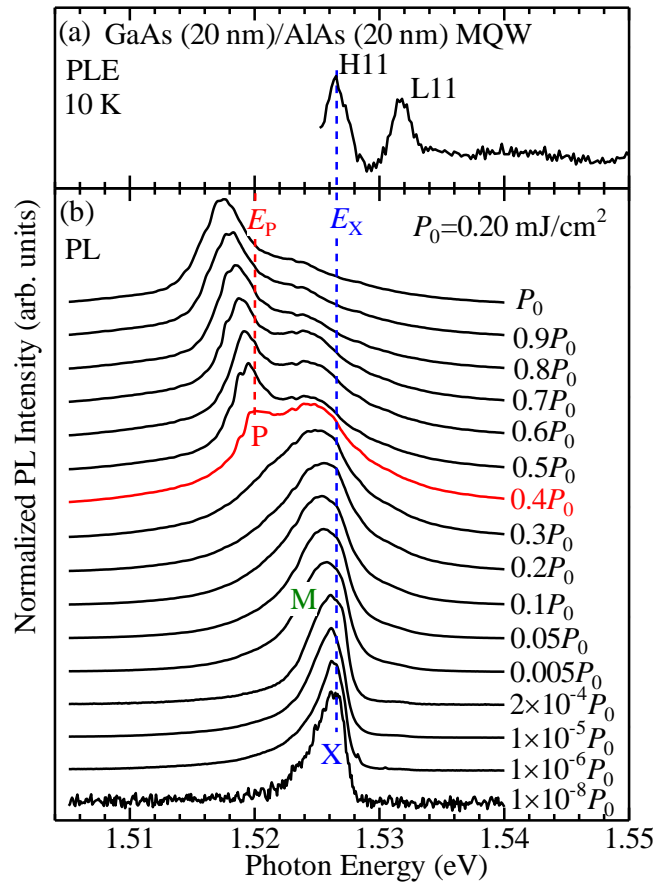


図 2-8 GaAs (20 nm)/AlAs (20 nm)多重量子井戸構造における(a)発光励起スペクトルと (b)定常発光スペクトルの励起密度依存性。最大励起密度 (P_0) は 0.20 mJ/cm^2 であり、各発光スペクトルは最大強度で規格化している。青破線は H11 励起子エネルギー (E_X)、赤破線は式(2-12)から計算される $n=2$ 励起子状態への励起子-励起子散乱による発光エネルギー (E_P) を表す。

発光バンドが連続的に出現する。なお、この M 発光バンドは X 発光バンドと近いエネルギーに出現するため、X 発光バンドと重なり、明確な発光ピークとしては観測されない。この M 発光バンドは、低エネルギー側に裾を引く逆ボルツマン形状を有する。また、励起密度の増加に対して、X 発光バンドと比較して M 発光バンドの発光強度が顕著に増大する、すなわち、M 発光バンドの発光強度は励起子密度に対して超線形的に増加している。以上の特徴は、励起子分子発光の特徴と一致することから、M 発光バンドは励起子分子に帰属される。図 2-9 は、励起密度 $0.0005P_0$ における発光スペクトルの形状解析結果を示している。図中の青破線は X 発光バンド (H11 励起子)、緑破線は M 発光バンド (励起子分子) の形状解析結果を示しており、その合計を赤実線で示している。

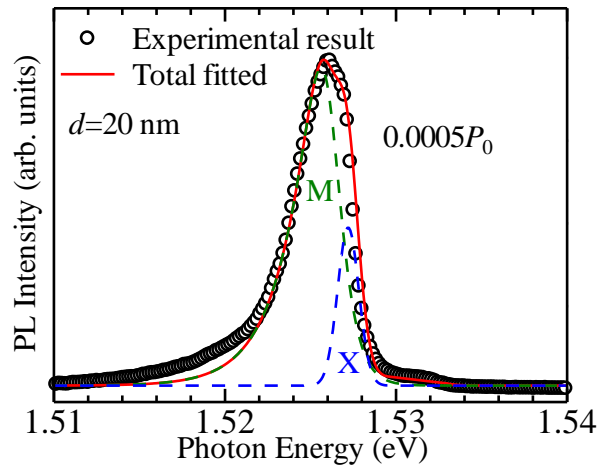


図 2-9 図 2-8(b)の励起密度 $0.0005P_0$ における発光スペクトル（白丸）の形状解析結果。青破線は H11 励起子発光、緑破線は励起子分子発光の形状解析結果を表し、その合計を赤実線で示している。

なお、発光形状解析には、X 発光バンドにガウス関数、M 発光バンドに式(2-7)で与えられる 2 次元状態密度の乱れを考慮した逆ボルツマン分布関数を用いた。発光形状解析結果は、実験結果（白丸）とよく一致している。この結果から、励起子分子に関するフィッティングパラメーターは、 $E_{b,M}=1.2 \text{ meV}$ 、 $T_{\text{eff},M}=23 \text{ K}$ 、 $\Gamma=0.5 \text{ meV}$ と求められた。図 2-8(b)において、励起密度の増加に伴い有効温度が上昇するため、M 発光バンドの低エネルギー側の裾はよりブロードになる。さらに励起密度が増大すると、励起密度 $0.4P_0$ において、X 発光バンドと M 発光バンドの低エネルギー側に P で示される閾値性を有する新たな発光バンドが出現する。図中の赤破線は、 $n=2$ 励起子状態への散乱を仮定した場合の励起子-励起子散乱発光エネルギー (E_P) を示しており、式(2-12)において右辺第 3 項の有効温度項を無視すると、励起子-励起子散乱発光エネルギーは $E_P=E_X-(E_{b,n=1}-E_{b,n=2})$ と表される。ここで、 $E_{b,n=1}-E_{b,n=2}$ は、表 1-2 に示した値を用いて 6.5 meV と計算した。図 2-8(b)の赤破線と閾値における P 発光バンドのピークエネルギーが一致することから、P 発光バンドは $n=2$ 励起子状態への励起子-励起子散乱に帰属される。この P 発光バンドは、励起密度の増加に伴い、低エネルギーシフトする。これは、有効温度が上昇することで式(2-12)における右辺第 3 項が無視できなくなるためである。なお、閾値において有効温度項を無視することの妥当性については、後ほど図 2-15 で考察する。

図 2-10 と図 2-11 は、それぞれ GaAs (15 nm)/AlAs (15 nm) と GaAs (10 nm)/AlAs (10 nm)

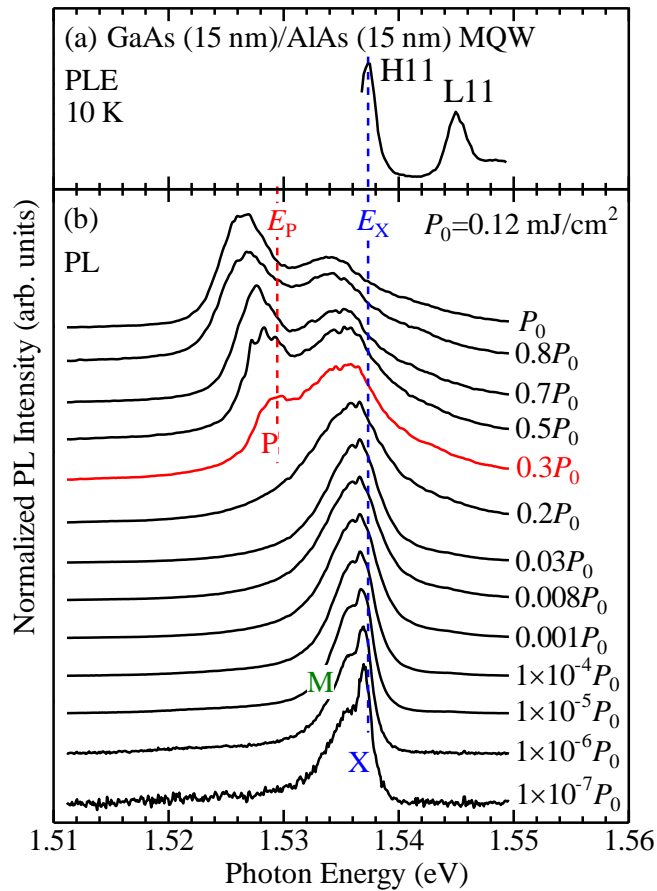


図 2-10 GaAs (15 nm)/AlAs (15 nm)多重量子井戸構造における(a)発光励起スペクトルと(b)定常発光スペクトルの励起密度依存性。最大励起密度 (P_0) は 0.12 mJ/cm^2 であり、各発光スペクトルは最大強度で規格化している。青破線は H11 励起子エネルギー、赤破線は式(2-12)から計算される $n=2$ 励起子状態への励起子—励起子散乱による発光エネルギーを表す。

多重量子井戸構造における(a)発光励起スペクトルと(b)定常発光スペクトルの励起密度依存性を示している。発光励起スペクトルの発光検出エネルギーは GaAs (15 nm)/AlAs (15 nm) [GaAs (10 nm)/AlAs (10 nm)] 多重量子井戸構造で 1.534 eV (1.564 eV) であり、定常発光スペクトルの最大励起密度と励起エネルギーはそれぞれ 0.12 mJ/cm^2 ($90 \mu\text{J/cm}^2$) と 1.610 eV (1.640 eV) である。また、各発光スペクトルは最大強度で規格化している。どちらの試料においても、最低励起密度では励起子発光バンド (X) が主体的に観測され、励起密度の増加に伴い低エネルギー側に裾を引く励起子分子発光 (M) が顕著になる振る舞いが観測された。なお、図 2-11(b)の X 発光バンドは、発光励起スペクトルから見積もられた H11 励起子エネルギー (青破線) より 1.6 meV 低エネルギーシフトして

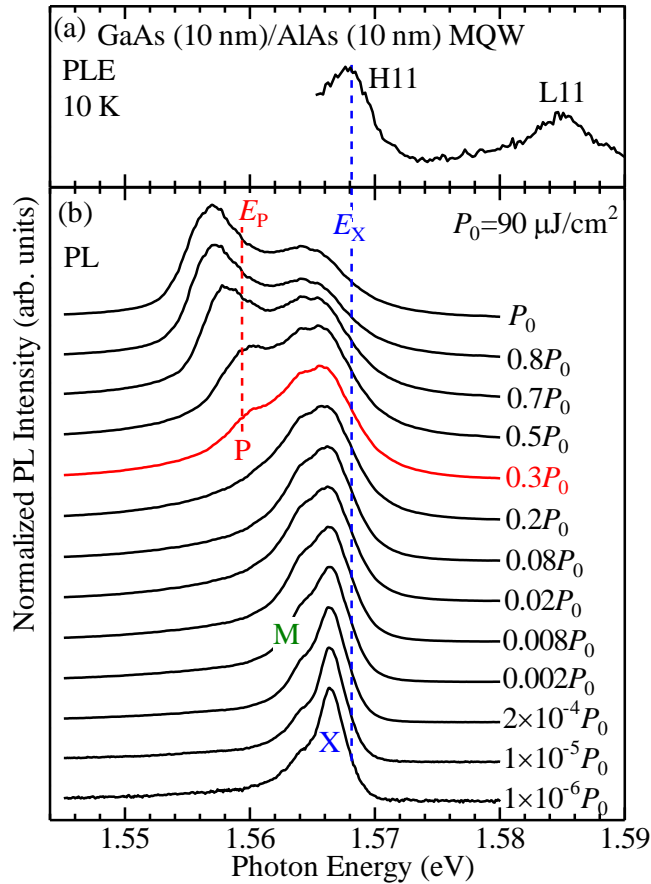


図 2-11 GaAs (10 nm)/AlAs (10 nm)多重量子井戸構造における(a)発光励起スペクトルと(b)定常発光スペクトルの励起密度依存性。最大励起密度 (P_0) は $90 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ であり、各発光スペクトルは最大強度で規格化している。青破線は H11 励起子エネルギー、赤破線は式(2-12)から計算される $n=2$ 励起子状態への励起子-励起子散乱による発光エネルギーを表す。

いる。これは、量子井戸構造のヘテロ界面におけるラフネスに伴うランダムポテンシャルにより、励起子が弱局在（アンダーソン局在）しているためである。この低エネルギーシフトは、ストークスシフトと呼ばれる。

図 2-12 (図 2-13) は、GaAs (15 nm)/AlAs (15 nm) [GaAs (10 nm)/AlAs (10 nm)] 多重量子井戸構造における励起密度 $0.12 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ($0.18 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) の発光スペクトルの形状解析結果である。この結果、GaAs (15 nm)/AlAs (15 nm) [GaAs (10 nm)/AlAs (10 nm)] 多重量子井戸構造において、励起子分子に関するフィッティングパラメーターは $E_{b,M} = 1.4 \text{ meV}$ (2.0 meV)、 $T_{\text{eff},M} = 26 \text{ K}$ (31 K)、 $\Gamma = 0.9 \text{ meV}$ (1.2 meV) と見積もられた。表 2-2 に発光形状解析から得られた励起子分子束縛エネルギーを試料ごとにまとめている。また、

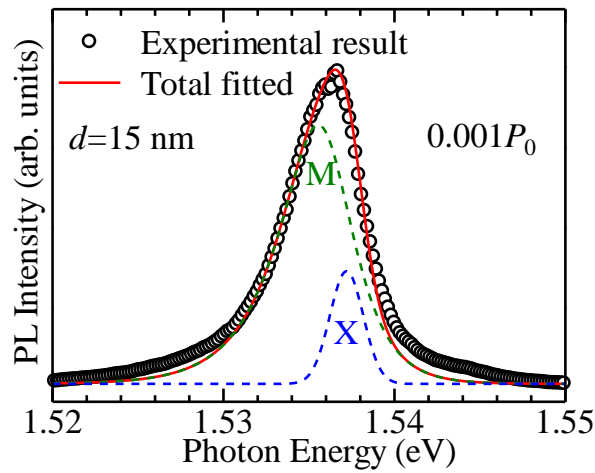


図 2-12 図 2-10(b)の励起密度 $0.001P_0$ ($0.12 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) における発光スペクトルの形状解析結果。青破線は H11 励起子発光、緑破線は励起子分子発光の形状解析結果を表し、その合計を赤実線で示している。

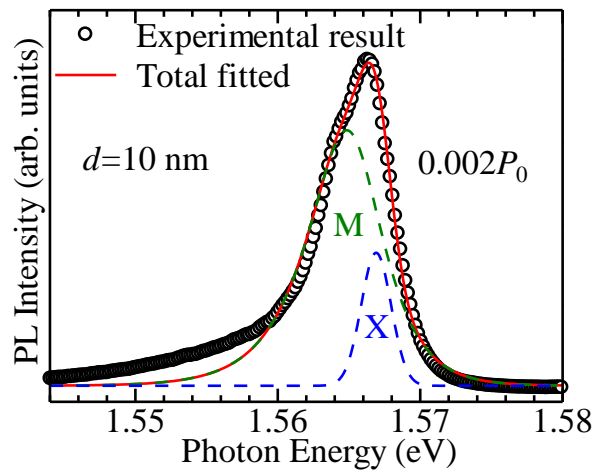


図 2-13 図 2-11(b)の励起密度 $0.002P_0$ ($0.18 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) における発光スペクトルの形状解析結果。青破線は H11 励起子発光、緑破線は励起子分子発光の形状解析結果を表し、その合計を赤実線で示している。

表 2-2 GaAs (d nm)/AlAs (d nm)多重量子井戸構造における形状解析から得られた励起子分子束縛エネルギー $E_{b,M}$ (meV)

層厚 d	20 nm	15 nm	10 nm
形状解析結果	1.2	1.4	2.0
Adachi ら (実験値) ^{a)}	–	1.7	2.4
Tsuchiya と Katayama (計算値) ^{b)}	1.4	1.5	1.8

a) 文献[104]、b) 文献[100]

比較のために励起子—励起子分子量子ビートから実験的に得られた結果[104]と 2-2 節の図 2-3 で示した計算結果[100]をあわせて記している。表 2-2 から、形状解析から求められた励起子分子束縛エネルギーは、これまでの報告と近い値であることが分かる。2次元状態密度の乱れを表す Γ の値に関しては、層厚の減少に伴って 0.5、0.9、1.2 meV と増大している。これは、層厚の減少によって量子閉じ込め効果が大きくなり、そのために状態密度の乱れが大きくなることを反映している。

図 2-10(b)と図 2-11(b)の励起密度 $0.3P_0$ において、M 発光バンドよりさらに低エネルギー側に閾値性を有する発光バンドが観測された。この発光バンドは、式(2-12)から有効温度項を無視して計算された $n=2$ 励起子状態への励起子—励起子散乱エネルギー(赤破線)に一致することから $n=2$ 励起子状態への励起子—励起子散乱(P)に帰属される。このように、定常発光スペクトルの励起密度依存性は、全ての試料において同様な振る舞いを示す。

以上の結果から、GaAs (d nm)/AlAs (d nm)多重量子井戸構造 ($d=10$ 、15、20)において、励起密度の増加に伴い、励起子、励起子分子、および、励起子—励起子散乱が系統的に観測され、各試料における光励起状態の階層性が明らかとなった。また、 E_x と E_p のエネルギー差は、井戸層厚の減少に伴い増加する。これは、量子閉じ込め効果による励起子束縛エネルギーの増大を反映しており、量子井戸構造特有のものである。

次に、発光ダイナミクスの測定結果について述べる。図 2-14 は、GaAs (d nm)/AlAs (d nm)多重量子井戸構造 ($d=10$ 、15、20)における定常発光スペクトル [(a)、(c)、(e)] と発光強度をカラースケールで表したストリーク像 [(b)、(d)、(f)] の測定結果を示している。いずれの層厚においても、0.1 ns 程度の時間スケールで減衰する発光と 1 ns 程度の時間スケールで減衰する発光を観測した。これらの発光は、定常発光スペクトルとの

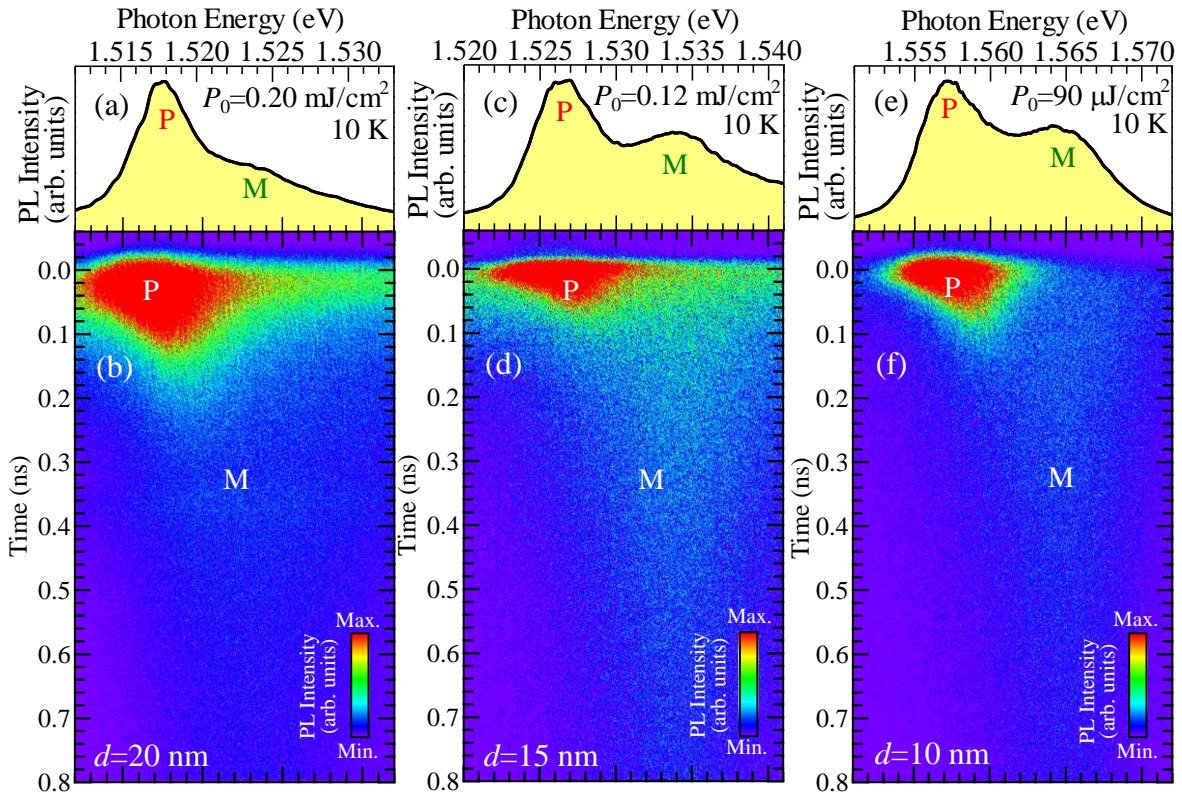


図 2-14 GaAs (d nm)/AlAs (d nm)多重量子井戸構造における定常発光スペクトルとストリーク像の測定結果。(a)と(b)は $d=20$ 、(c)と(d)は $d=15$ 、および、(e)と(f)は $d=10$ の試料における定常発光スペクトル [(a)、(c)、(e)] とストリーク像 [(b)、(d)、(f)]。なお、ストリーク像のカラースケールは発光強度に対応する。

対応関係から、速い減衰が P 発光バンドに、遅い減衰が M 発光バンドに相当する。なお、X 発光バンドは、M 発光バンドと重なり明確に観測されない。

まず、発光ダイナミクス観点から、励起子-励起子散乱の閾値において、式(2-12)の有効温度項を無視することの妥当性について述べる。図 2-15 は、GaAs (d nm)/AlAs (d nm)多重量子井戸構造 ($d=10$ 、 15 、 20) における P 発光ピークエネルギーの時間変化を示している。ここで、各記号は図中に示された励起密度を表し、赤破線は式(2-12)から有効温度項を無視して計算された $n=2$ 励起子状態への励起子-励起子散乱による発光エネルギーである。すべての励起密度において、時間経過に伴い P 発光ピークエネルギーは高エネルギーシフトすることが分かる。ここで、励起子-励起子散乱の発光ピークの時間経過に伴う高エネルギーシフトは、励起子系の冷却過程を反映する[50]。図中の赤バツ印で示された励起子-励起子散乱の発現閾値近傍の励起密度における P 発光ピ

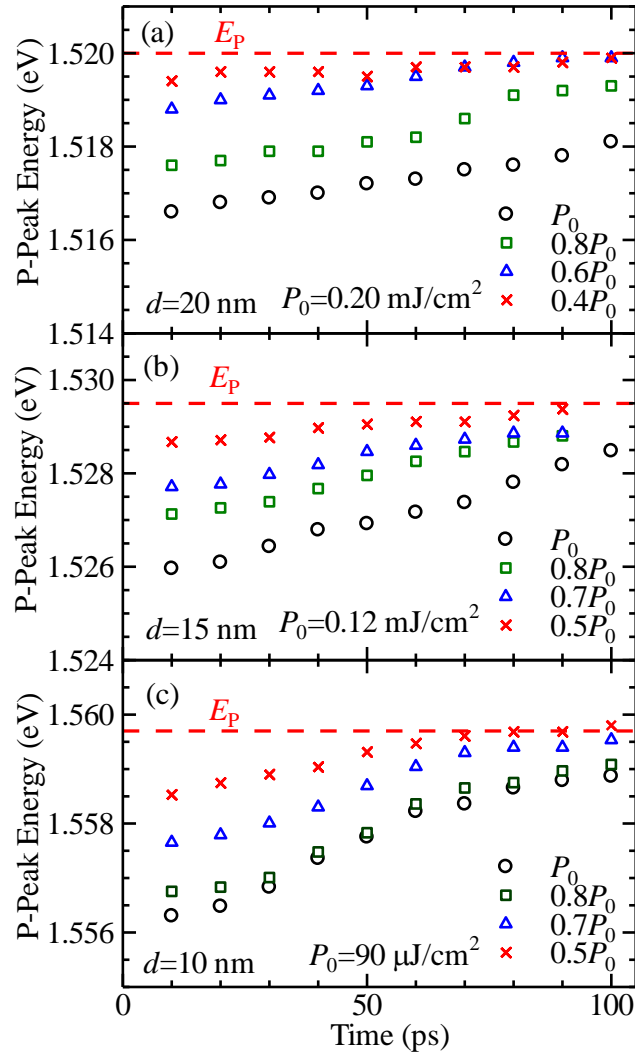


図 2-15 GaAs (d nm)/AlAs (d nm)多重量子井戸構造 [(a) $d=20$ 、(b) $d=15$ 、(c) $d=10$] における P 発光ピークエネルギーの時間変化。各記号は図中に示された励起密度を表し、赤破線は式(2-12)から計算された $n=2$ 励起子状態への励起子-励起子散乱による発光エネルギーを示す。

ークエネルギーの時間変化に着目すると、10 ps から十分に時間が経過した 100 ps までの時間領域において、どの試料においても P 発光ピークエネルギーは 0.5~1.0 meV 程度高エネルギーシフトし、赤破線に漸近する。このことから、P 発光ピークエネルギーは、高い励起密度の場合と比較してほとんど変化していない。つまり、励起子-励起子散乱発光エネルギーの発現閾値において式(2-12)の有効温度項の効果は、10 K では無視することが出来る。

続いて、発光減衰プロファイルに着目して P 発光寿命について定量的に考察する。

図 2-16 は、GaAs (20 nm)/AlAs (20 nm)多重量子井戸構造において、図中に示される各発光エネルギーで検出した発光減衰プロファイルを示している。励起密度は $P_0 \approx 0.20 \text{ mJ/cm}^2$ であり、各発光減衰プロファイルは最大強度で規格化している。図中の白丸は実験結果、赤実線は形状解析結果、黒丸はシステム応答を表している。発光減衰プロファイルは、励起子—励起子散乱に対応する速い減衰成分と励起子分子に対応する遅い減衰成分で構成されていることが分かる。このことから、発光減衰プロファイルの形状は、立ち上がりを考慮して、次式で示す 3 重指数関数で表すことが出来る。

$$I_{\text{PL}}(t) = -I_{\text{rise}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{rise}}}\right) + I_{\text{P}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{P}}}\right) + I_{\text{M}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{M}}}\right) \quad (2-18)$$

ここで、 τ_{rise} は立ち上がり時間、 τ_{P} (τ_{M}) は P 発光寿命 (M 発光寿命) である。また、発光強度に関して $I_{\text{rise}} = I_{\text{P}} + I_{\text{M}}$ が成り立つ。さらに、時間分解能程度の発光寿命を厳密に評価するため、形状解析には式(2-18)の 3 重指数関数をシステム応答で畳み込んだ関数を用いた。

$$I_{\text{fit}}(t) = \int_0^{\infty} I_{\text{PL}}(T) I_{\text{sys}}(t-T) dT \quad (2-19)$$

ここで、 $I_{\text{sys}}(t)$ は励起光源の散乱光を測定することで得られたシステム応答である。図 2-16 から、各発光エネルギーにおいて形状解析結果は実験結果をよく再現している。形状解析により求められた P 発光寿命と M 発光寿命を表 2-3 にまとめている。なお、形状解析における発光寿命の誤差は $\pm 10\%$ 程度である。立ち上がり時間は、すべての発光エネルギーで時間分解能を下回るため議論できない。表 2-3 の結果から、P 発光寿命は、発光エネルギーが高くなるに伴い、長くなる振る舞いを示すことが明らかである。この振る舞いについては後ほど図 2-20 で考察する。加えて、M 発光寿命も発光エネルギーが高くなるに従って長くなる。これは、時間経過により励起子分子の有効温度が減少するため、高い有効温度を反映する低エネルギー側の減衰がより速いことに起因する。

図 2-17 と 2-18 は、それぞれ GaAs (15 nm)/AlAs (15 nm) と GaAs (10 nm)/AlAs (10 nm) 多重量子井戸構造において図中に示される各発光エネルギーで検出した発光減衰プロファイルを示している。励起密度は GaAs (15 nm)/AlAs (15 nm) [GaAs (10 nm)/AlAs (10 nm)] 多重量子井戸構造において $P_0 = 0.12 \text{ mJ/cm}^2$ ($P_0 = 90 \text{ }\mu\text{J/cm}^2$) であり、各発光減衰プロファイルは最大強度で規格化している。図中の白丸、黒丸、赤実線の意味は、図 2-16 と同じである。式(2-19)を用いた形状解析結果は、どちらの試料においても実験結

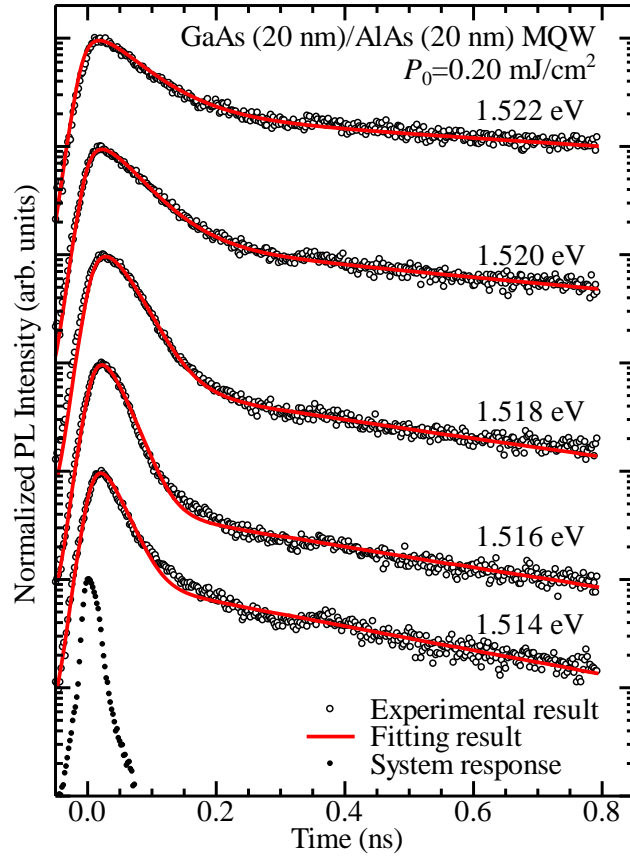


図 2-16 GaAs (20 nm)/AlAs (20 nm)多重量子井戸構造における発光減衰プロファイルの発光エネルギー依存性。白丸は実験結果、黒丸はシステム応答を示し、赤実線は式(2-19)による形状解析結果を表す。

表 2-3 図 2-16 の形状解析により求められた励起子—励起子散乱と励起子分子の発光寿命。

E (eV)	1.514	1.516	1.518	1.520	1.522
τ_P (ps)	15	16	29	51	67
τ_M (ns)	0.38	0.50	0.51	0.77	1.10

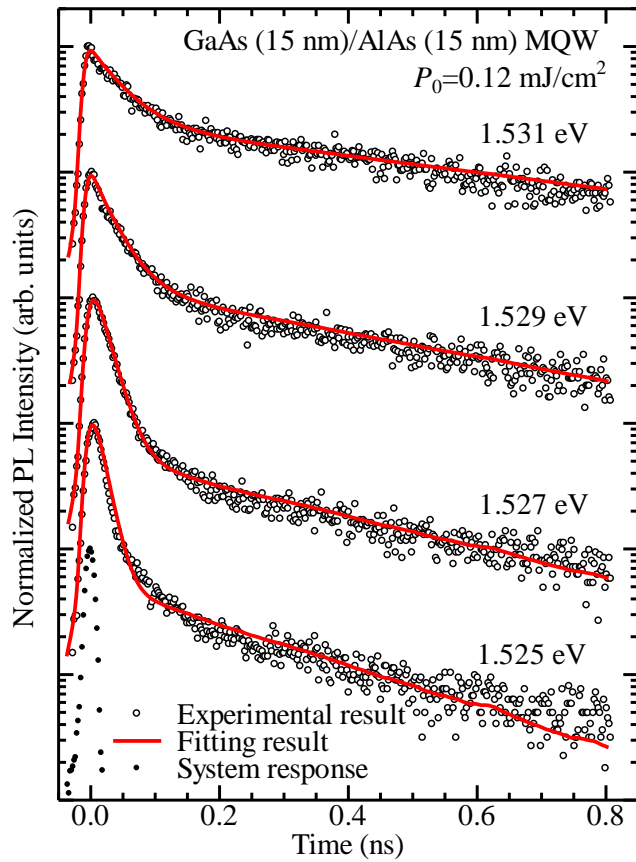


図 2-17 GaAs (15 nm)/AlAs (15 nm)多重量子井戸構造における発光減衰プロファイルの発光エネルギー依存性。白丸は実験結果、黒丸はシステム応答を示し、赤実線は式(2-19)による形状解析結果を表す。

表 2-4 図 2-17 の形状解析により求められた励起子-励起子散乱と励起子分子の発光寿命。

E (eV)	1.525	1.527	1.529	1.531
τ_p (ps)	12	19	32	46
τ_M (ns)	0.26	0.35	0.45	0.65

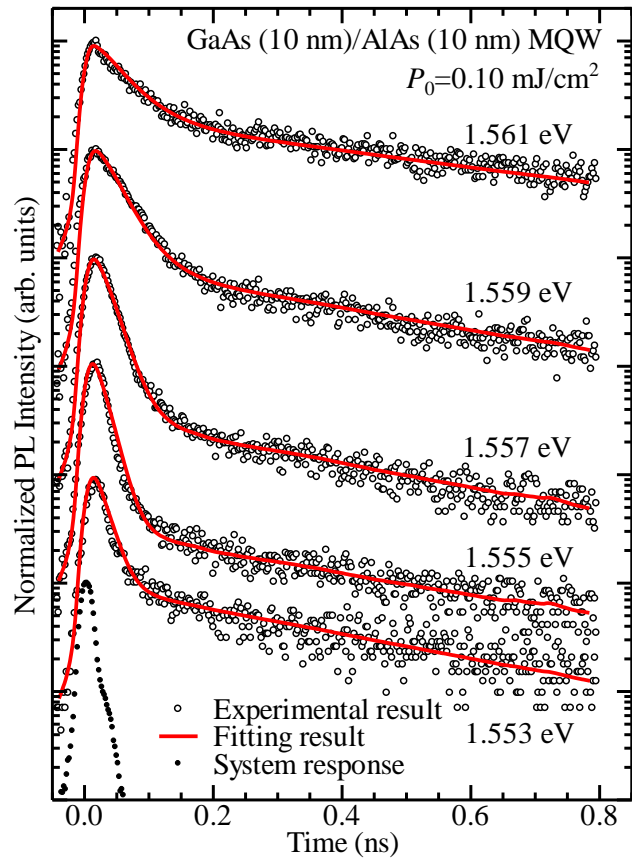


図 2-18 GaAs (10 nm)/AlAs (10 nm)多重量子井戸構造における発光減衰プロファイルの発光エネルギー依存性。白丸は実験結果、黒丸はシステム応答を示し、赤実線は式(2-19)による形状解析結果を表す。

表 2-5 図 2-18 の形状解析により求められた励起子—励起子散乱と励起子分子の発光寿命。

E (eV)	1.553	1.555	1.557	1.559	1.561
τ_p (ps)	14	14	19	31	43
τ_M (ns)	0.38	0.39	0.40	0.42	0.54

果をよく再現している。表 2-4 と 2-5 は、それぞれ図 2-17 と 2-18 で示した形状解析結果から得られた P 発光寿命、並びに M 発光寿命をまとめている。この結果、どちらの試料においても GaAs (20 nm)/AlAs (20 nm)多重量子井戸構造と同様に、発光エネルギーが高くなるに従って P 発光寿命が長くなる結果が得られた。また、M 発光寿命の発光エネルギー依存性も、全ての試料において同様である。

図 2-19 は、GaAs (20 nm)/AlAs (20 nm)多重量子井戸構造における発光エネルギー1.518 eV で検出した発光減衰プロファイルの励起密度依存性を示している。図中の白丸と赤実線は、図 2-16 と同じ意味である。形状解析結果は、実験結果をよく再現しており、形状解析により得られた P 発光寿命と M 発光寿命を表 2-6 にまとめている。励起密度の変化に対する P 発光寿命の変化は誤差の範囲内であることから、P 発光寿命は励起密度にほとんど依存しないことがわかる。励起子—励起子散乱過程において、励起密度の増加は、 $n=1$ 励起子状態に分布する励起子密度を増加させ、励起子間の散乱確率を増加させる。つまり、表 2-6 の結果は、この励起密度領域において散乱確率の増加が発光寿命に影響しないことを示している。このことは、P 発光寿命が励起子—励起子散乱過程の終状態である光子性下枝ポラリトンにより決定されることを意味している。

続いて、形状解析から得られた P 発光寿命の発光エネルギー依存性について考察する。励起子—励起子散乱の終状態が光子性下枝ポラリトンであることから、励起子ポラリトンの描像に基づくと、1-3 節で述べたように原理的には散乱された光子性下枝ポラリトンは試料内をポラリトン群速度に従って伝播し、発光する[23, 105]。この観点から、励起子—励起子散乱の発光速度は光子性下枝ポラリトンの群速度に比例し、以下の式で表現されると考えられる。

$$\tau_p^{-1}(E) = (1 - R)v_g(E)/L \quad (2-20)$$

ここで、 R は界面における反射率、 L はポラリトンの伝播距離、および、 $v_g(E)$ は光子性下枝ポラリトンの群速度を表す。量子井戸構造において、波数ベクトルは井戸層面内方向に制限されるため、励起子—励起子散乱は面内方向で生じると仮定し、面内方向の励起子ポラリトン群速度を考える。励起子ポラリトンの分散関係は、式(1-4)で与えられ、波数ベクトル (\mathbf{K}) は面内波数ベクトル [$\mathbf{K}_//=(K_x, K_y)$] である。今回用いた試料において、ブロードニング因子は無視できると仮定した ($\Gamma=0$)。背景誘電率は、GaAs バルク

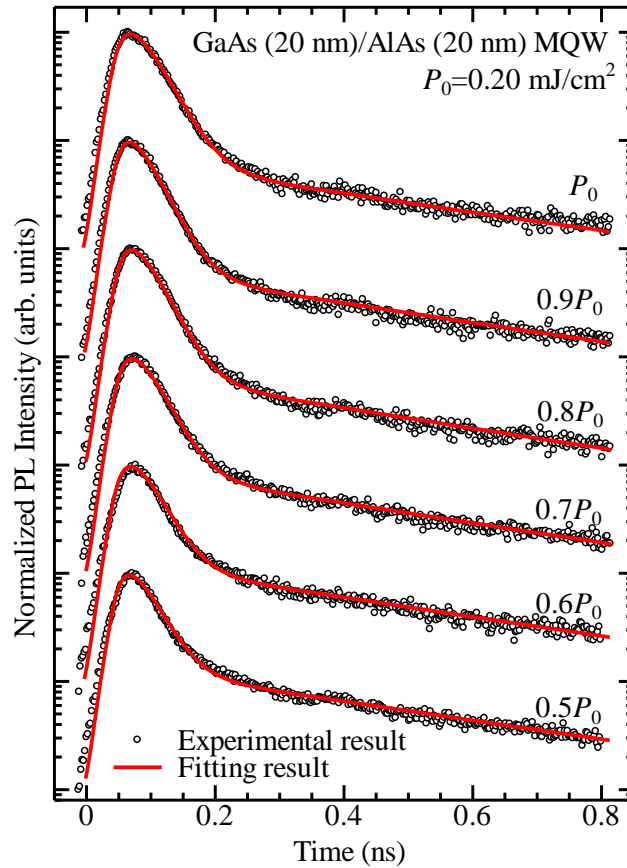


図 2-19 GaAs (20 nm)/AlAs (20 nm)多重量子井戸構造における発光減衰プロファイルの励起密度依存性。最大励起密度は、 $P_0=0.20 \text{ mJ/cm}^2$ であり、受光エネルギーは 1.518 eV である。赤実線は式(2-19)による形状解析結果を表す。

表 2-6 図 2-19 の形状解析により得られた励起子-励起子散乱と励起子分子の発光寿命の励起密度依存性。

P_{exc}	P_0	$0.9P_0$	$0.8P_0$	$0.7P_0$	$0.6P_0$	$0.5P_0$
τ_P (ps)	28	26	26	26	26	26
τ_M (ns)	0.50	0.48	0.46	0.47	0.48	0.49

結晶の背景誘電率 $\epsilon_b=10.86$ を用いた[16]。振動子強度は、表 1-2 でまとめた ΔE_{LT} を用いて式(1-5)により計算した。量子井戸面内の励起子分散関係は、 $E_{X,n=1}(\mathbf{K}_{//})=E_X+\hbar^2\mathbf{K}_{//}^2/2M_{//}$ で与えられ、 $M_{//}=m_e^*+m_{h//}^*$ である。ここで、量子井戸層の正孔のエネルギー分散関係は Luttinger-Kohn ハミルトニアンによって記述され[106]、重い正孔の面内有効質量 ($m_{h//}^*$) は、Luttinger パラメーター (γ_1 と γ_2) を用いて $m_{h//}^*=m_0/(\gamma_1+\gamma_2)$ と表される[11]。GaAs の場合、 $\gamma_1=6.8$ 、 $\gamma_2=1.9$ と実験的に求められており[107]、 $m_{h//}^*=0.11m_0$ となる。なお、軽い正孔の面内有効質量 ($m_{h//}^*$) は、 $m_{h//}^*=m_0/(\gamma_1-\gamma_2)=0.20m_0$ である。また、電子の有効質量は、 $m_e^*=0.0665m_0$ を用いた[16]。光子性下枝ポラリトンの群速度 [$v_g(E)$] は、式(1-4)より計算される下枝ポラリトンのエネルギー分散関係 [$E_{LPB}(\mathbf{K}_{//})$] を用いて以下の式で与えられる。

$$v_g(E)=\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E_{LPB}(K_{//})}{\partial K_{//}} \quad (2-21)$$

図 2-20 は、(a) $d=20$ 、(b) $d=15$ 、および、(c) $d=10$ の GaAs (d nm)/AlAs (d nm)多重量子井戸構造における P 発光速度 (P 発光寿命の逆数) のエネルギー依存性を示している。各記号は図中に示された励起密度に対応し、 $d=20$ の試料同様、 $d=15$ と $d=10$ の試料においても P 発光速度のエネルギー依存性は励起密度にほとんど依存しないことが分かる。赤実線は、式(2-20)に基づいて A をフィッティングパラメーターとした次式を用いて実験結果をスケーリングした結果である。

$$\tau_p^{-1}(E)=Av_g(E) \quad (2-22)$$

3つの試料において、スケーリング結果は P 発光速度のエネルギー依存性を良く再現している。すなわち、P 発光速度のエネルギー依存性が $v_g(E)$ によって統一的にスケーリングされるという結果が得られた。このことは、P 発光がポラリトン特性を反映していることを明確に示している。求められたスケーリングパラメーターは、層厚 $d=20$ 、15、10 nm において、それぞれ $A=16$ 、20、25 cm^{-1} である。式(2-20)に基づくと、このスケーリングパラメーターから求められる距離 L は、 $R=0$ と仮定すると層厚 $d=20$ 、15、10 において、それぞれ $L=0.63$ 、0.50、0.40 mm である。量子井戸構造の場合、励起子—励起子散乱は面内の波数空間において生じるので、散乱された光子性下枝ポラリトンは試料面内方向を伝播する。そのため、試料の端面においてポラリトン—光子変換が生じると考えられる。今回の測定では、励起スポットは端面から 100 μm 程度離れており、実験的

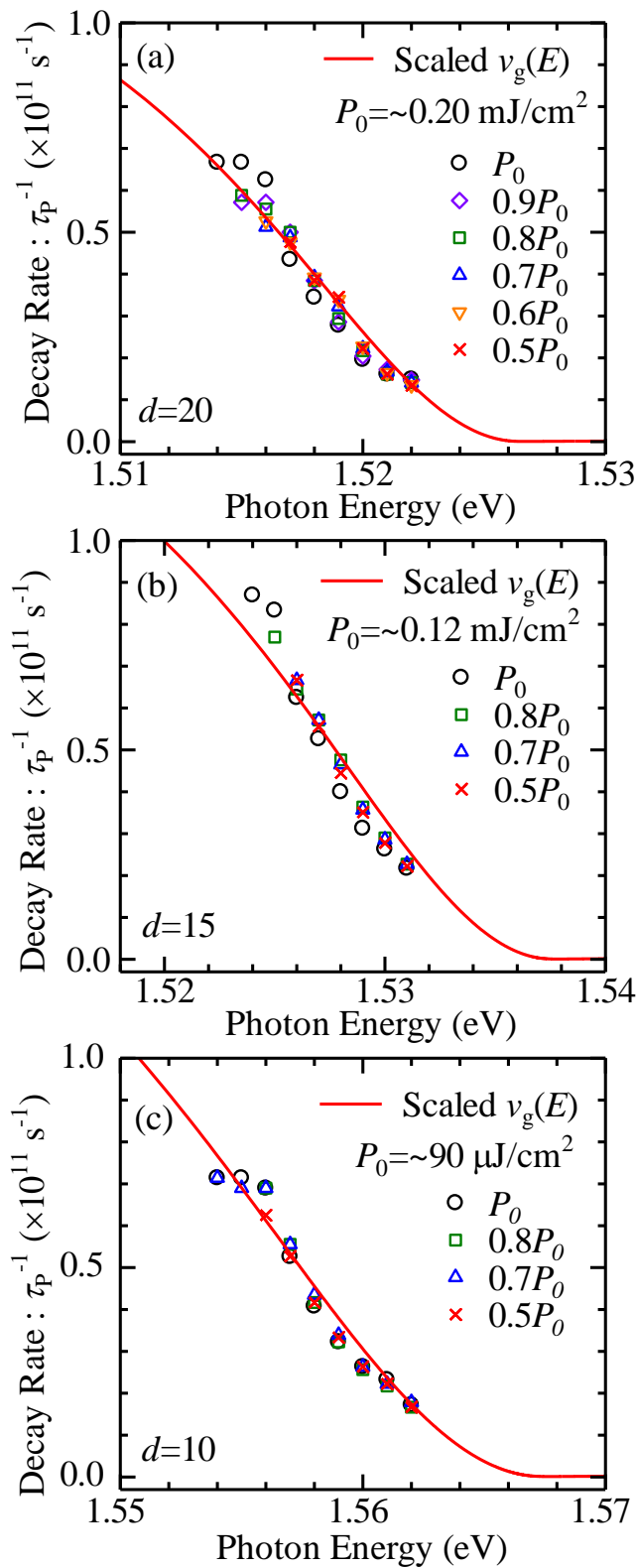


図 2-20 GaAs (d nm)/AlAs (d nm)多重量子井戸構造 [(a) $d=20$ 、(b) $d=15$ 、(c) $d=10$] における励起子-励起子散乱発光速度のエネルギー依存性。各記号は図中の励起密度に対応し、赤実線は式(2-22)を用いてスケーリングした結果を示している。

には $L \sim 100 \mu\text{m}$ に相当する。この伝播距離は、スケーリングパラメーターから求められた L と 4~6 倍程度異なる。この異なる原因については、現時点では明確ではないが、一つの可能性として、端面における光子への変換効率が 100%ではなく 20%程度であれば説明出来る。

2-5 空間分解発光特性

2-5-1 試料と実験方法

実験で用いた試料は、(001)面方位 GaAs 基板上に成長された GaAs (10 nm)/AlAs (10 nm)多重量子井戸構造である。作製方法は 2-4 節と同様で、分子線エピタキシー装置 (Riber 社製 : 2300R&D) により結晶成長し、試料の総膜厚は約 600 nm に設定されている。

図 2-21 は、発光空間イメージと空間分解発光スペクトルの測定系の概略図を示している。励起光源には、モード同期 Ti:sapphire レーザー (COHERENT 社製 : Mira900-F、繰り返し周波数 : 76 MHz、パルス幅 : 110 fs) を用いた。励起エネルギーは、1.717 eV に設定した。励起レーザーは、蛍光用ダイクロイックミラー (カットオン波長 : 757 nm)

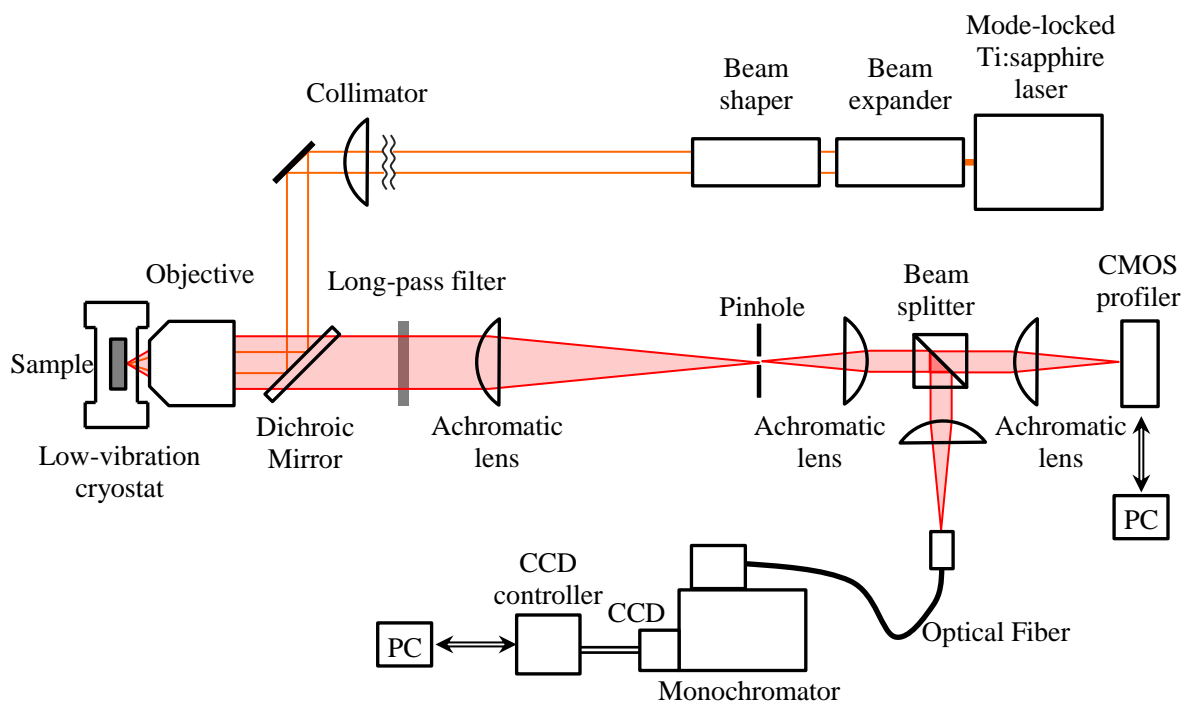


図 2-21 発光空間イメージと空間分解発光スペクトルの測定系の概略図。

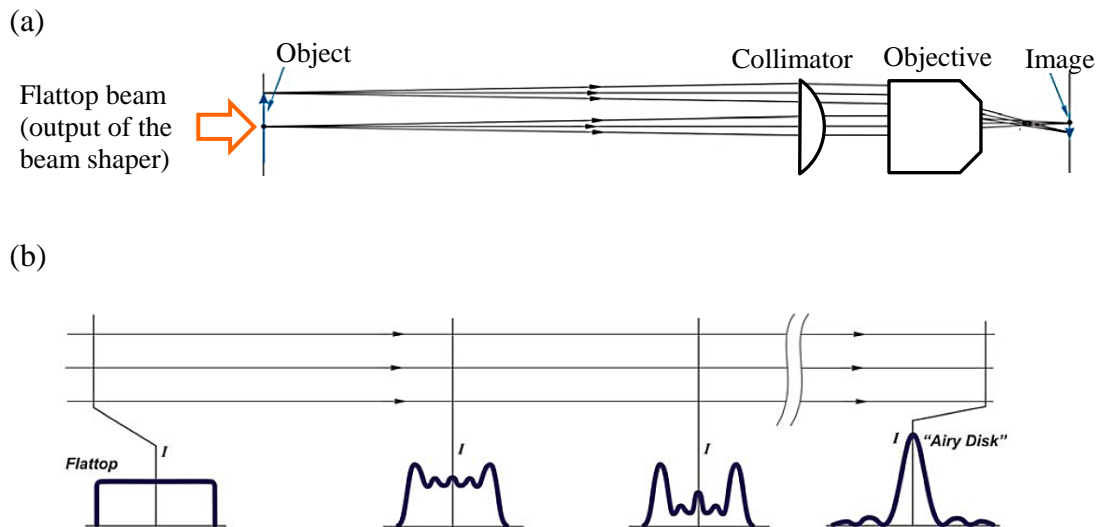


図 2-22 (a) ハットトップビームの結像方法を示した光学配置図と(b)ハットトップビームの空間伝播による空間プロファイルの変化の概略図[108]。

で反射され、近赤外対物レンズ（ミットヨ社製：M Plan Apo NIR B 20×、倍率：20 倍、WD：25.5 mm、焦点距離：10 mm、NA：0.40）を用いて試料表面に集光した。試料からの発光は、再び近赤外対物レンズにより集光され、蛍光用ダイクロイックミラーを透過した後、ロングパスフィルター（カットオン波長：750 nm）で励起光の散乱光を除去し、長焦点近赤外アクロマティックレンズ（焦点距離：200 mm）を用いて結像した。結像位置にピンホール（穴直径：50 μm ）を配置し、拡大された発光空間イメージを空間分解した後、再びアクロマティックレンズで平行光にし、ビームスプリッターを用いて CMOS ビームプロファイラー（CINOGY Technologies 社製：CinCam CMOS-1201、空間分解能：5.2 μm ）と光ファイバーを経由して 32 cm シングル分光器（JOBIN YVON 社製：HR320、波長分解能 0.14 nm）に取り付けられた空冷型マルチチャンネル CCD 検出器（浜松ホトニクス社製：S7032-1007）に入射した。なお、発光空間イメージを測定する際は、ピンホールを取り外して測定した。

CMOS ビームプロファイラーに結像した際の発光空間イメージの拡大率は、顕微鏡用マイクロルーラー（最小目盛り：0.02 mm）を試料の位置に配置し、CMOS ビームプロファイラーでその像を測定することで校正した。その結果、この光学系における拡大率は、19.4 倍であった。また、空間分解発光スペクトル測定の際の空間分解能は、倍率を

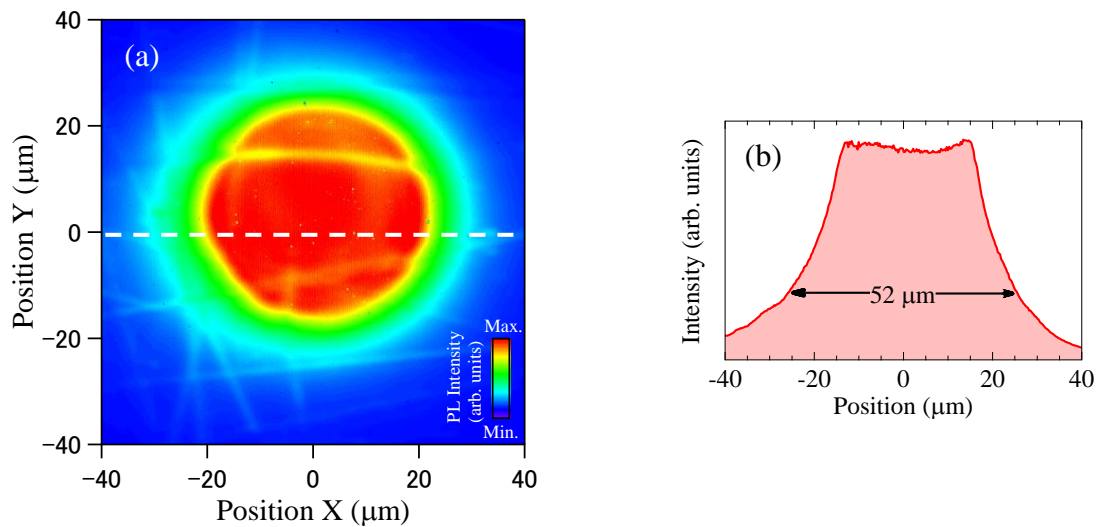


図 2-23 (a)文献[108]のイメージング手法を用いて生成されたフラットトップ光により励起された発光空間イメージと(b)破線における発光空間プロファイル。

考慮するとピンホール径 $50 \mu\text{m}$ の場合 $2.6 \mu\text{m}$ と求められる。なお、試料は、低振動型ヘリウム圧縮冷却方式クライオスタット（ダイキン工業社製：PS24SS）に取り付けられ、すべての測定は、試料温度 10 K で行われた。

励起光の空間強度分布の均一化は、図 2-5 で述べた手法を用いると、レーザーを集光するための対物レンズをデフォーカスする必要があるため、発光空間イメージを結像できない。これを解決するために、文献[108]で取り扱われているイメージング手法を用いた。図 2-22(a)は、そのイメージング手法の原理図である。文献[108]では、ビームシェイパーの出射口に生成されたフラットトップビームを対物レンズで試料表面に実像として投影している。以下では、その手法について説明する。まず、レーザー光源の出射直後にビームエクスペンダー（RONAR-SMITH 社製：BXZ-532BB-1-8X、拡大率：1-8倍）を配置してレーザービーム径を拡大し、屈折型ビームシェイパー（Newport 社製：GBS-AR14）に入射する。屈折型ビームシェイパーから出射されたフラットトップビームは、空間を伝播させると用いているレーザーのビーム径が広がるため、フラットトップビームが崩れる [図 2-22(b)]。このビーム径の広がりにより、フラットトップビームは長距離伝播させると遠視野像を形成し、エアリーディスク形状となる。これをコリメーター用の平凸レンズ（焦点距離： 4000 mm ）で平行光とし、対物レンズに入射する。ここで、平凸レンズは、遠視野像を形成させるために十分長焦点のものを選択し、焦点

面が屈折型ビームシェイパーの出射口に一致するように設置する。試料表面に生成されたフラットトップ像の縮小率は、平凸レンズと対物レンズの焦点距離の比率により決定され、今回の光学系では 2.5×10^3 倍と計算された。この手法を用いることで、対物レンズの焦点距離にほぼ一致する距離にフラットトップ像が形成されるため、対物レンズで発光を集光し、発光空間イメージの測定を行うことが出来る。

図 2-23(a)は、図 2-21 と図 2-22 で述べた光学系を用いて測定された発光空間イメージであり、励起スポットが均一な発光強度になっていることが分かる。図 2-23(b)は、(a)の破線における発光空間プロファイルであり、広い範囲で均一な強度であることが分かる。なお、フラットトップ領域の外側は、回折効果のため裾を引く。また、図 2-23(b)から求められたスポット径は、全光強度の 86.5%を含む範囲をスポット径と定義して、 $52 \mu\text{m}$ であった。

2-5-2 実験結果と考察

図 2-24 は、GaAs (10 nm)/AlAs (10 nm)多重量子井戸構造における $100 \mu\text{m}$ 四方の発光空間イメージの励起密度依存性を示している。ここで、図中の破線は試料端面を示しており、試料より外側は白色で塗りつぶしている。なお、空間イメージの縦横軸のスケールは、倍率 19.4 倍によって補正している。図 2-24(a)で示される励起密度 $1.0 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ における発光空間イメージにおいて、図の中心付近に発光が観測される。この発光領域が励起スポットである。励起密度は励起子—励起子散乱の発現閾値より十分に低く、図 2-11 で示した定常発光スペクトルの励起密度依存性から、この発光は励起子と励起子分子に起因すると考えられる。図 2-24(b)は、励起子—励起子散乱の発現閾値近傍の励起密度である $12 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ における発光空間イメージを示している。図 2-24(a)の結果とは異なり、励起スポットから生じる発光に加えて、試料端面の空間的に離れたスポットにおいて発光が生じている。さらに、図 2-24(c)は、図 2-11(b)において P 発光バンドが明確に観測される励起密度 $46 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ における発光空間イメージを示しており、試料端面の空間的に離れたスポットにおける発光がより明確になる。

この試料端面の空間的に離れたスポットにおける発光の起源を調べるために、ピンホールを用いて空間分解した発光スペクトルを測定した。図 2-25 は、(a)励起スポットの中心と(b)空間的に離れた試料端面の発光スポットにおいて空間分解した発光スペクトル

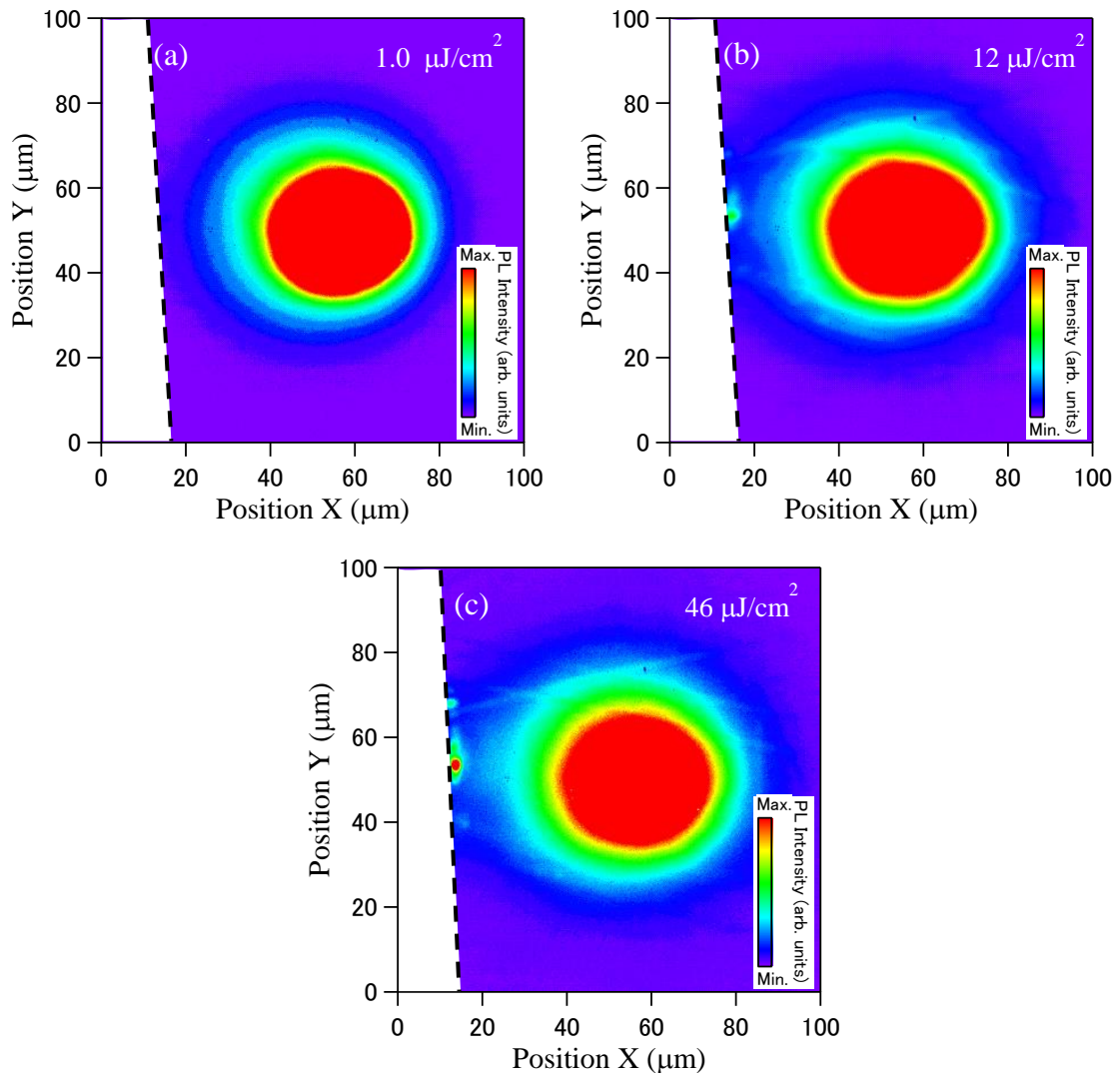


図2-24 GaAs (10 nm)/AlAs (10 nm)多重量子井戸構造における発光空間イメージの励起密度依存性。各発光空間イメージは励起密度(a) $1.0 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、(b) $12 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、および、(c) $46 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ に対応する。図中の破線は、試料端面を示しており、試料より外側は白色で塗りつぶしている。なお、発光空間イメージの縦横軸のスケールは、倍率 19.4 倍で補正している。

ルの励起密度依存性を示している。ここで、最大励起密度は $P_0=31 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ であり、各発光スペクトルは最大強度で規格化している。また、青一点鎖線は図 2-11(a)から見積もられた励起子エネルギー、赤一点鎖線は式(2-12)から有効温度項を無視して計算された $n=2$ 励起子状態への励起子-励起子散乱による発光エネルギーである。なお、挿入図の発光空間イメージにおいて、直径 $50 \mu\text{m}$ のピンホールで空間分解された領域を白丸で示している。まず、図 2-25(a)で示した励起スポットの中心における空間分解発光スペクトルの励起密度依存性に着目する。図中の青破線と緑破線は、X 発光バンドと M 発光

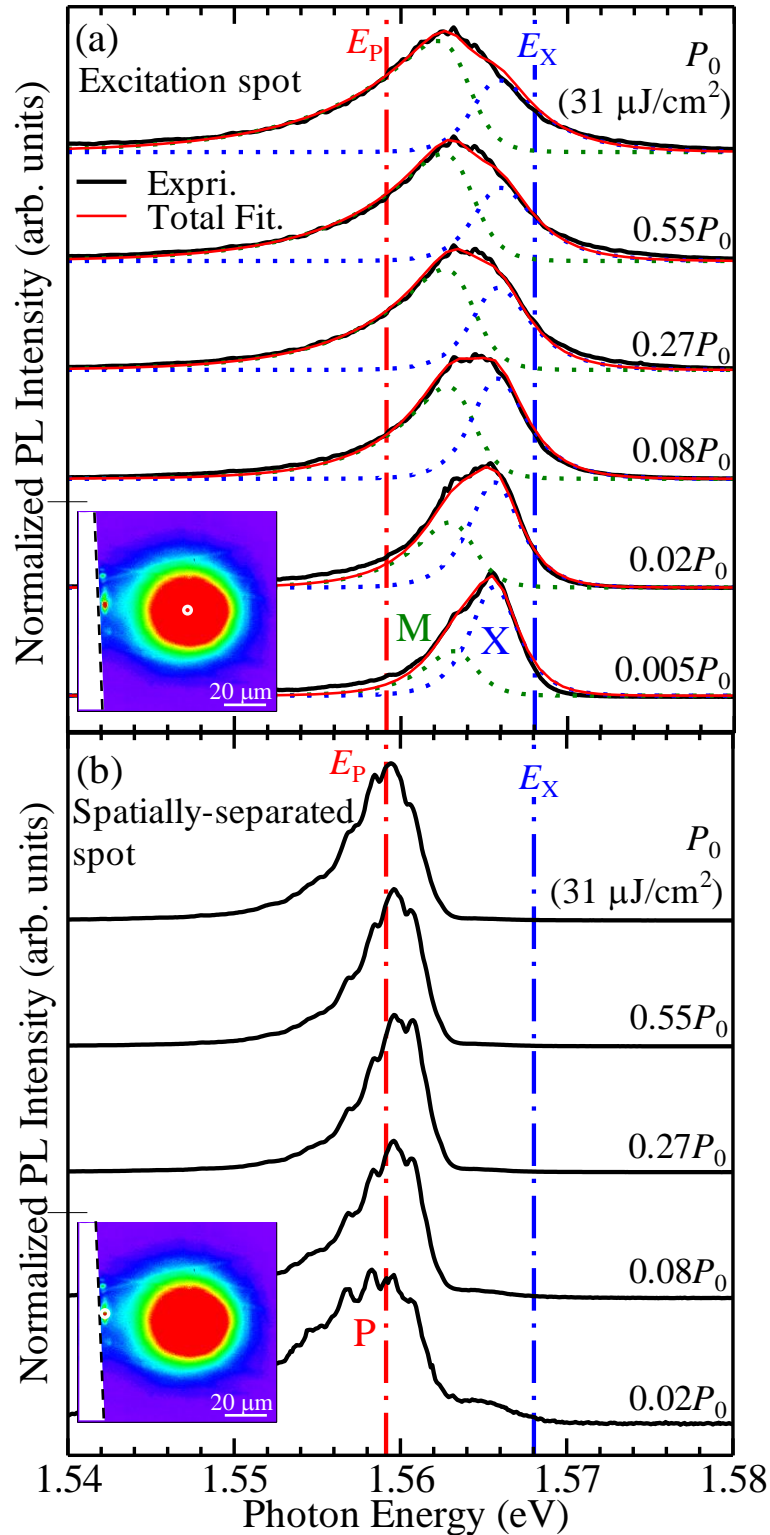


図 2-25 GaAs (10 nm)/AlAs (10 nm)多重量子井戸構造における空間分解発光スペクトルの励起密度依存性。ここで、青一点鎖線は、図 2-11(a)から見積もられた励起子エネルギー、赤一点鎖線は式(2-12)から計算された $n=2$ 励起子状態への励起子-励起子散乱による発光エネルギーである。また、青破線と緑破線はそれぞれ励起子と励起子分子の形状解析結果を示しており、その合計を赤実線で示している。挿入図の白丸は、空間分解した領域を表しており、それぞれ (a)励起スポットの中心と (b)空間的に離れた試料端面の発光スポットに対応する。

バンドの形状解析結果を表し、その合計を赤実線で示している。なお、X 発光バンドの形状解析には、2次元状態密度の乱れを考慮した次式で表されるボルツマン分布関数を用いた。

$$I_X(\hbar\omega) \propto \frac{\exp[(E_X - \hbar\omega)/k_B T_{\text{eff},X}]}{1 + \exp[(E_X - \hbar\omega)/\Gamma]} \quad (2-23)$$

ここで、 $T_{\text{eff},X}$ は、励起子の有効温度である。また、M 発光バンドの形状解析には式(2-7)で示される2次元状態密度の乱れを考慮した逆ボルツマン関数を用いた。形状解析において任意性を小さくするために、ブロードニング因子 (Γ)、励起子エネルギー (E_X)、および、励起子分子束縛エネルギー ($E_{b,M}$) はすべての励起密度で一定として取り扱った ($\Gamma=0.7$ meV、 $E_X=1.5656$ eV、 $E_{b,M}=1.9$ meV)。最低励起密度 $0.005P_0$ では X 発光バンドが主体的であり、励起密度の増加に伴って M 発光バンドが主体的となる。注目すべきは、各励起密度において赤実線は実験結果をよく再現しており、赤一点鎖線のエネルギーにおいて P 発光バンドが全く存在しないという事実である。この結果は、中心以外の励起スポット内においても同様であった。次に、図 2-25(b)で示される空間的に離れた発光スポットにおける空間分解発光スペクトルの励起密度依存性に注目すると、図 2-25(a)に示した励起スポットにおいて観測された X 発光バンドと M 発光バンドが観測されない。一方、X 発光バンドと M 発光バンドより低エネルギー側にフリンジ構造を伴った発光バンド観測される。この発光バンドのピークエネルギーは赤一点鎖線で示したエネルギーと一致することから、観測された発光バンドは、P 発光バンドに帰属される。

以上の結果をまとめると、X 発光バンドと M 発光バンドは励起スポットで生じるが、P 発光バンドは空間的に離れた試料端面に発光スポットとして生じることが分かった。励起スポットにおいて、励起密度の増大に伴い M 発光バンドが主体的になることから、励起スポットにおいて高密度に励起子が生成されることが分かる。つまり、励起子—励起子散乱は励起スポットで生じている。すなわち、励起子—励起子散乱発光過程のポラリトンとしての性質に基づくと、励起スポットにおいて励起子—励起子散乱が生じ、散乱された光子性下枝ポラリトンが量子井戸面内を空間伝播し、試料端面で光子へと変換されていることを示している。従って、図 2-24(b)と(c)で試料端面において観測された空間的に離れた発光スポットは、励起子—励起子散乱のポラリトンとしての性質を反映

した結果であり、これまで全く報告されていない新奇な現象である。

さらに、図 2-25 におけるもう一つの重要な結果として、図 2-11(b)で示した空間分解していない定常発光スペクトルの励起密度依存性における P 発光バンドの発現閾値密度 $27 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下においても明確に P 発光バンドが観測されることが挙げられる。一般的に、発光スペクトルにおいて観測される励起子—励起子散乱発光は誘導放出光であり、励起子—励起子散乱の閾値特性は、光学利得の発生により誘導放出が生じ、発光強度が急激に上昇することに起因すると考えられている。すなわち、定常発光スペクトル [図 2-8(b)、2-10(b)、2-11(b)] において観測された P 発光バンドはすべて誘導放出光である。誘導放出の閾値以下においては、自然放出に起因する発光バンドが観測されるはずであるが、発光強度が小さく、空間分解を行っていない場合、M 発光バンドの低エネルギー側の裾に埋もれて観測されていないと考えられる。図 2-25(b)では、ピンホールにより空間分解することによって、X 発光バンドと M 発光バンドを取り除くことができ、誘導放出の閾値以下において P 発光バンドの自然放出光が観測されていると考えられる。この点に関して、後ほど図 2-28 において考察する。

続いて、図 2-25(b)において観測された励起子—励起子散乱発光のフリッジ構造に着目して解析する。一般に、最低エネルギー励起子状態より低エネルギー側の吸収係数が小さい領域におけるフリッジ構造は、ファブリー・ペロー干渉として知られている[109]。ファブリー・ペロー干渉とは、2つの平行平面（ファブリー・ペロー共振器）において光が多重反射することで光が干渉する現象である。ファブリー・ペロー干渉によるフリッジのピーク波長間隔 ($\Delta\lambda$) は、屈折率の波長分散を考慮すると、以下の式で与えられる[110]。

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda/2L}{dn/d\lambda - n/\lambda} \quad (2-24)$$

ここで、 L は共振器長、 n は屈折率である。上式を用いて、測定されたフリッジ間隔から共振器長を見積もる。ここで、屈折率は、励起子エネルギー近傍において大きく変化する[1]。励起子—励起子散乱の発光エネルギーは励起子エネルギーに近いため、励起子構造に起因する屈折率変化を考慮する必要がある。GaAs (10 nm)/AlAs (10 nm)多重量子井戸構造における P 発光エネルギー領域の n と $dn/d\lambda$ の値を見積もるため、量子井戸励起子の誘電関数応答を考慮する。文献[111]によると、量子井戸構造における励起子共

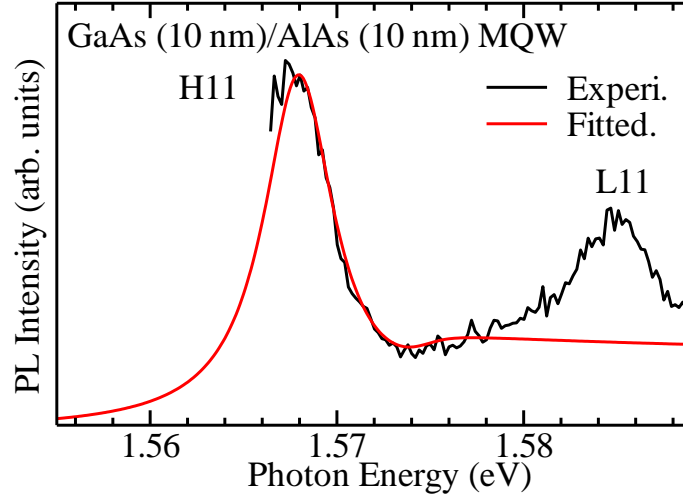


図 2-26 GaAs (10 nm)/AlAs (10 nm)多重量子井戸構造における発光励起スペクトルの形状解析結果。黒実線は実験結果、赤実線は、式(2-27)で示される誘電関数を用いた吸収スペクトル $\{\alpha(E)=2E/\hbar c \times \text{Im}[\epsilon_w(E)^{1/2}]\}$ により形状解析した結果。

鳴エネルギー近傍の誘電関数応答 $[\epsilon_d(E)]$ は、以下の式で与えられる。

$$\epsilon_d(E) = \frac{A_d R^{d/2-1}}{(E+i\gamma)^2} [g_d(\xi(E+i\gamma)) + g_d(\xi(-E-i\gamma)) - 2g_d(\xi(0))] \quad (2-25)$$

$$g_d(\xi) = \frac{2\pi\Gamma(D/2+\xi)}{\Gamma(D/2)^2\Gamma(1-D/2+\xi)\xi^{d-2}} [\cot\pi(D/2-\xi) - \cot\pi D] \quad (2-26)$$

ここで、 A_d は振動子強度に比例する定数、 R はバルク結晶における励起子束縛エネルギー、 γ はブロードニング因子、 $D=d-1$ (d :次元パラメーター)、 $\xi(z)=[R/(E_g-z)]^{1/2}$ 、および、 $\Gamma(x)$ は変数 x のガンマ関数である。さらに、誘電率のエネルギー依存性をセルマイヤーの式として導入すると、量子井戸層における誘電関数応答 $[\epsilon_w(E)]$ は次式で表される [111]。

$$\epsilon_w(E) = a + (\epsilon_b - a)/(1 - bE^2) + \epsilon_d(E) \quad (2-27)$$

GaAs バルク結晶において $R=4.2$ meV であり [16]、GaAs(10 nm)/AlAs 単一量子井戸構造において $d=2.4$ と計算されている [112]。また、文献 [113] において GaAs (9 nm)/Al_{0.4}Ga_{0.6}As (9 nm) 多重量子井戸構造を対象として $A_d=1$ eV^{1.8} と見積もられており、層厚が近く、次元パラメーターが $d=2.4$ と用いた今回の試料と等しいことから、 A_d にはこの値を用いる。さらに、文献 [114] より $\epsilon_b = 10.88$ 、 $a=7.10$ 、および、 $b=0.18$ eV⁻² である。加えて、 γ と E_g

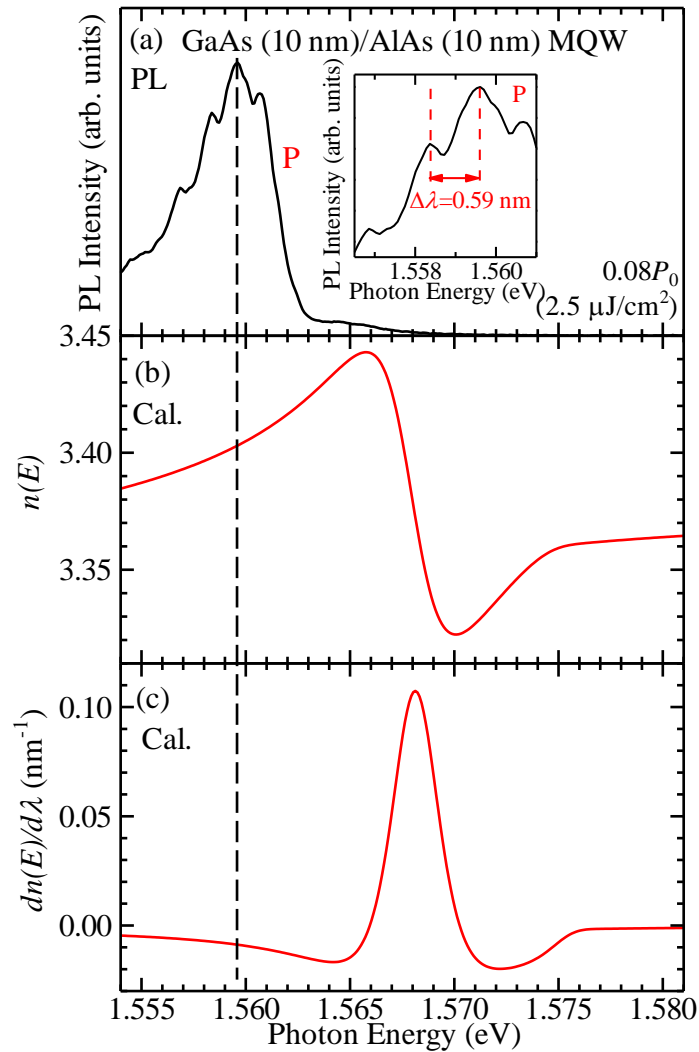


図 2-27 GaAs (10 nm)/AlAs (10 nm)多重量子井戸構造における(a)空間的に離れた発光スポットで検出した励起密度 $0.08P_0$ ($P_0=31 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) における空間分解発光スペクトル、および、(b) $n(E)$ と(c) $dn(E)/d\lambda$ の計算結果を示している。(a)の挿入図は、フリンジ構造を拡大した発光スペクトルである。

の値を見積もるために、式(2-27)から導かれる吸収係数のエネルギー依存性を用いて発光励起スペクトルの形状解析を行った。なお、発光励起スペクトルには、吸収過程に加えてキャリアの緩和過程が反映されるが、バンドギャップエネルギー近傍ではその効果は無視できるほど小さい。

図 2-26 は、GaAs (10 nm)/AlAs (10 nm)多重量子井戸構造における発光励起スペクトルの形状解析結果である。赤実線は、式(2-27)で示される誘電関数を用いた吸収スペクトル $\{\alpha(E)=2E/\hbar c \times \text{Im}[\epsilon_w(E)]^{1/2}\}$ を用い、 γ と E_g をフィッティングパラメーターとして形状

解析した結果である。形状解析結果は、実験結果のH11励起子エネルギーによる吸収構造をよく再現している。形状解析において、 $\gamma=2.6$ meV、 $E_g=1.5766$ eV と見積もられた。ここで、フリンジ構造が観測される波長（約 795 nm）は多重量子井戸構造全体（約 600 nm）に広がっているため、屈折率は量子井戸層の屈折率 $\{n_w(E)=\text{Re}[\epsilon_w(E)^{1/2}]\}$ と障壁層の屈折率 (n_b) を層厚で加重平均をとった値を用いる[115]。量子井戸層と障壁層の層厚が等しい場合、 $n(E)=[n_w(E)+n_B]/2$ である。なお、障壁層である AlAs 層の屈折率は、 $n_b=3.0$ を用いた[116]。

以上の理論に基づいて計算された $n(E)$ と $dn(E)/d\lambda$ のエネルギー依存性をそれぞれ図 2-27(b) と (c) に示している。図 2-27(a) は、空間的に離れた発光スポットで検出した励起密度 $0.08P_0$ (P_0 は図 2-25 と同じ) における空間分解発光スペクトルを示しており、挿入図はフリンジ構造の拡大図である。挿入図より、観測されたフリンジ構造のピーク波長間隔は、 $\Delta\lambda=0.59$ nm である。P 発光バンドのピークエネルギー（黒破線）における $n(E)$ と $dn(E)/d\lambda$ の値は、図 2-27(b) と (c) から、それぞれ $n=3.40$ と $dn/d\lambda=-0.0080$ nm⁻¹ と求められた。以上の結果から、式(2-24)より共振器長は $L=55$ μm と見積もられた。

この結果を踏まえて、図 2-24(c) の発光空間イメージの測定結果に注目すると、試料端面から 55 μm 離れた場所は、励起スポットの右端に位置する。このことは、試料端面と励起スポットの右端で励起子-励起子散乱発光のファブリー・ペロー干渉が生じていることを示している。ここで、励起スポットでは、高密度に励起子が生成されるため、光励起されていない場合と比べて屈折率が減少する。すなわち、励起スポット内外で屈折率差が生じ、この屈折率差が疑似界面として作用して共振器効果が生じていると解釈できる。

最後に、図 2-25 で示した空間分解発光スペクトルの積分発光強度について解析した結果を述べる。図 2-28 は、(a)M 発光強度（緑丸）と (b)P 発光強度（赤丸）の X 発光強度依存性である。また、(b)には P 発光バンドの半値全幅（full width of half maximum: FWHM）の X 発光強度依存性（橙三角）をあわせて示している。ここで、励起子と励起子分子発光の積分強度 (I_X と I_M) は、図 2-25(a) の形状解析結果により得られたスペクトルの積分値から見積もり、励起子-励起子散乱発光の積分強度 (I_P) は、図 2-25(b) の発光スペクトルを 1.540 から 1.563 eV まで台形積分することで算出した。図 2-28(a) に注目すると、M 発光強度は、X 発光強度の 1.8 乗に比例する超線形性を示す。これは、

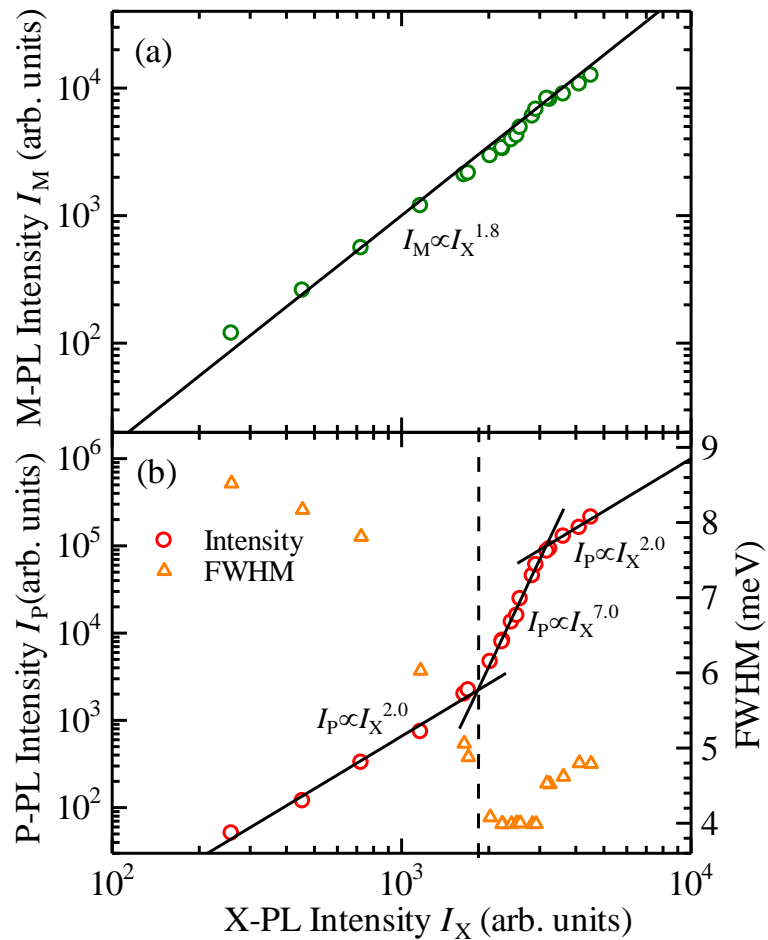


図 2-28 (a)励起子分子（緑丸）と(b)励起子—励起子散乱発光（赤丸）の積分強度の励起子発光積分強度依存性。(b)には、励起子—励起子散乱発光の半値全幅（橙三角）の励起子発光積分強度依存性をあわせて示している。

励起子分子の形成が励起子 2 体の衝突によるものであり、原理的に励起子分子密度が励起子密度の 2 乗に比例することを反映している。図 2-28(b)に注目すると、P 発光強度ははじめ X 発光強度の 2 乗に比例し、あるところ（図中の破線）で 7 乗に比例して急激に増大し、再び 2 乗線形性を示す。また、X 発光強度の 7 乗に比例する領域で、半値全幅が急激に減少している。この P 発光バンドの狭線化は、光学利得の発生に伴う誘導放出の発現を示唆している。すなわち、P 発光強度の 2 乗から 7 乗への移り変わりに見られる閾値的な増加は、光学利得が生じ発光強度が急激に増加していることに起因すると考えられる。すでに述べたことであるが、式(2-16)と(2-17)において、極低温では $n_{X,n \geq 2}(\mathbf{K}^*)=0$ と近似できるため、 $Q_{\text{stim}}=Nn_{X,n=1}(\mathbf{K}_1)n_{X,n=1}(\mathbf{K}_2)$ 、 $Q_{\text{spont}}=n_{X,n=1}(\mathbf{K}_1)n_{X,n=1}(\mathbf{K}_2)$ となり、統計分布因子の誘導放出項と自然放出項のどちらもが $n=1$ 励起子状態の励起子密度の 2

乗に比例する。すなわち、誘導放出閾値以下の2乗線形性は、自然放出に起因し、誘導放出閾値以上の2乗線形性は、誘導放出に起因すると解釈できる。これまで、励起子非弾性散乱における自然放出から誘導放出への移り変わりを調べた成果は、励起子—LOフォノン散乱に関する報告のみである[42]。上記の結果は、励起子—励起子散乱において自然放出から誘導放出への遷移過程を初めて明らかにしたものである。

2-6 まとめ

GaAs/AlAs 多重量子井戸構造を対象として、励起子—励起子散乱発光のポラリトン特性に着目して、(1)発光ダイナミクス特性と(2)空間分解発光特性の観点から研究を行った。その研究成果を以下にまとめる。

(1) GaAs (d nm)/AlAs (d nm) 多重量子井戸構造 ($d=10, 15, 20$) を対象として時間分解発光スペクトルを測定した。得られた発光減衰プロファイルの発光エネルギー依存性についてシステム応答を畳み込みこんだ3重指数関数を用いて精密に解析を行った。その結果、励起子—励起子散乱発光速度は、発光エネルギーが高くなるに従って、系統的に減少するという結果を得た。この結果を、励起子ポラリトンの群速度の観点から解析し、励起子—励起子散乱発光速度のエネルギー依存性が励起子—励起子散乱の終状態である光子性下枝ポラリトンの群速度のエネルギー依存性によりスケールされるといいう結果を得た。また、励起子—励起子散乱発光速度は励起密度に依存しないことが明らかになった。このことも、発光特性が散乱の終状態である光子性下枝ポラリトンに支配されていることを示している。以上のことから、散乱された光子性下枝ポラリトンが量子井戸面内をポラリトン群速度に従って空間伝播していると結論できる。

(2) GaAs (10 nm)/AlAs (10 nm) 多重量子井戸構造を対象として発光空間イメージと空間分解発光スペクトルの励起密度依存性を測定した。励起子—励起子散乱が発現する閾値以上において、励起スポットからの発光に加えて空間的に離れた試料端面において発光スポットが生じることを見出した。また、空間分解発光スペクトルの励起密度依存性の測定から、励起スポットの中心では励起子と励起子分子発光が観測され、空間的に離れた試料端面の発光スポットにおいて、励起子—励起子散乱発光のみが観測されることが明らかとなった。以上の結果をまとめると、励起スポットにおいて生じた励起子—励

起子散乱により、生成された光子性下枝ポラリトンが量子井戸面内を伝播し、試料端面で光子へ変換されていることを示している。また、空間的に離れた発光スポットの空間分解発光スペクトルにおいて観測された励起子—励起子散乱発光のフリンジ構造を、励起子共鳴エネルギーにおける屈折率変化を考慮してファブリー・ペロー干渉の理論に基づいて解析した。その結果、フリンジ構造のピーク波長間隔 0.59 nm から共振器長は 55 μm と見積もられた。これは、試料端面と励起スポットの端の距離に相当し、多重反射が生じていることが分かった。さらに、励起子—励起子散乱発光の積分強度と半値全幅の励起子発光積分強度依存性から、励起子—励起子散乱発光強度が、励起子発光強度の増加に対してはじめ 2 乗に比例し、ある励起密度で閾值的に 7 乗に比例し、再び 2 乗に比例するという結果を得た。この閾值的現象は、励起子—励起子散乱過程において光学利得が発現する過程で誘導放出が生じることに起因すると考えられる。すなわち、励起子—励起子散乱発光における自然放出から誘導放出への遷移過程を観測した。

第3章 GaAs/AlAs タイプ II 超格子における電子・正孔液滴の定常発光特性

3-1 はじめに

電子・正孔プラズマの凝縮状態である電子・正孔液滴は、間接遷移型半導体を対象として、多く報告されてきた[66-76]。その主要因は、間接遷移型半導体における長い励起子・キャリア寿命により、電子・正孔系が十分に冷却されるためである。量子井戸構造に関して、Hawrylak[78]と Ando ら[79]によりタイプ II 量子井戸構造において電子・正孔液滴が安定であることが理論的に予測されている。実験的には、Kalt らが、界面のうねり (interface corrugation) により量子細線的に成長された(311)面方位 GaAs 基板上的 GaAs/AlAs タイプ II 超格子を対象として、定常発光スペクトルの励起強度依存性の観点から報告しているのみである[80, 81]。

本章では、一般的なフラットな界面を有する(001)面方位 GaAs 基板の上に成長された GaAs/AlAs タイプ II 超格子を対象として、電子・正孔液滴の形成に焦点をあて、定常発光特性について研究した成果について述べる[85]。定常発光スペクトルの励起密度依存性を系統的に測定した結果、励起密度の増加に伴って電子・正孔液滴発光が閾値的に出現することを見出した。さらに、発光スペクトルの形状解析から、電子・正孔液滴が励起子系に対して安定であることが明らかとなった。本章では、上記の実験結果と解析の詳細について述べる。

3-2 電子・正孔プラズマ

高密度励起条件下において、励起子間距離が励起子ボア直径程度になると、励起子を構成する電子と正孔のクーロン遮蔽効果により励起子が解離し、電子・正孔プラズマ状態へとモット転移する。ここで、半導体中の励起子間の距離を a_B で規格化した距離 (r_s) を導入する。3次元において r_s^{3D} は、

$$r_s^{3D} = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \frac{1}{a_B} \quad (3-1)$$

と表される。ここで、 n はキャリア密度である。モット転移臨界密度 (n_M) は、最も単純な励起子間が隣接する仮定において以下の条件を満たす。

$$r_s^{3D} = 1 \quad (3-2)$$

式(3-2)は、励起子間の微視的なクーロン相互作用を無視したモデル (剛体球モデル) において、励起子が半導体中に最密充填された状態を表している。この場合、GaAs において $n_M = 1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と概算される。しかし、実際には、励起子を構成する電子と正孔によるクーロン遮蔽効果を考慮しなければならない。そのため、低温条件下においてモット転移は $r_s^{3D} = 1.2 \sim 1.4$ 程度で生じる[5]。なお、2次元系 (量子井戸構造) の場合、 r_s^{2D} は、

$$r_s^{2D} = \left(\frac{1}{\pi n} \right)^{1/2} \frac{1}{a_B} \quad (3-3)$$

と表される。

電子・正孔プラズマ状態では多体効果によりバンドギャップエネルギーが再構成される[1, 5]。バンドギャップ再構成は、電子と正孔の相関相互作用と交換相互作用に起因する。もし、電子と正孔が完全に一様に分布すれば、この作用は打ち消される。しかし、実際には同じ電荷を持つキャリア同士は反発して遠ざかり、異なる電荷を持つキャリア同士は引き合うことで近づく。その結果、電子と正孔の空間分布に不均一性が生じ、電子・正孔系全体のクーロンエネルギーが減少する (相関相互作用)。また、同じ電荷と同一スピンを持ったキャリア同士が近づくときパウリの排他律が働き、キャリア間距離をクーロン反発に加えてさらに遠ざける。その結果、クーロン反発エネルギーがパウリの排他律によって減少する (交換相互作用)。この相関相互作用と交換相互作用の結果、バンドギャップエネルギーが収縮する。図 3-1(a)は光励起キャリアが存在しない状態、(b)は電子・正孔プラズマ状態におけるバンド構造の概略図を示している。ここで、 E_g' は再構成バンドギャップエネルギー、 E_{Fe} と E_{Fh} はバンド端を基準とした電子と正孔の擬フェルミエネルギー、および、 μ は化学ポテンシャルを表す。なお、化学ポテンシャルは次式で表される。

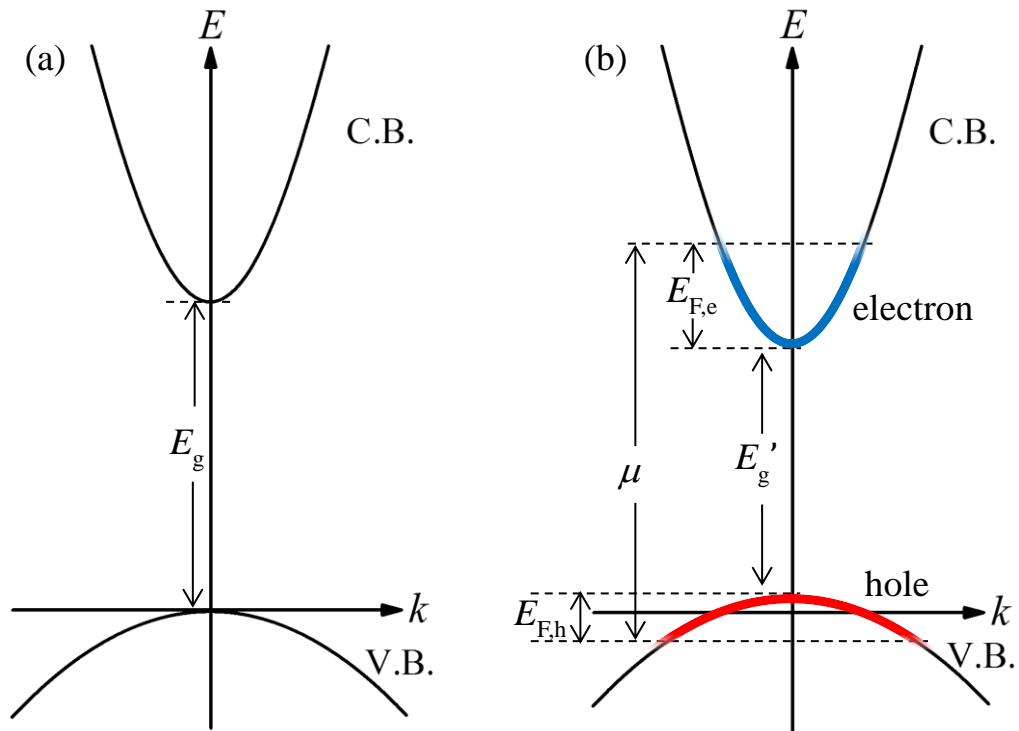


図 3-1 (a)光励起キャリアが存在しない状態と(b)電子・正孔プラズマ状態におけるバンド構造の概略図。 E_g' は再構成バンドギャップエネルギー、 $E_{F,e}$ と $E_{F,h}$ はバンド端を基準とした電子と正孔の擬フェルミエネルギー、および、 μ は化学ポテンシャルを示している。青実線と赤実線は、それぞれ電子と正孔がバンドを占有している状態を表している。

$$\mu = E_g' + E_{F,e} + E_{F,h} \quad (3-4)$$

図中の青実線と赤実線は、それぞれ電子と正孔がバンドを占有している状態を表している。電子・正孔プラズマの発光は、バンドを占有している電子と正孔全体からの再結合に起因するため、励起子発光に比べて広いエネルギー幅を有する。

次に、電子・正孔プラズマの発光形状について述べる。直接遷移型半導体の場合、自然放出光の発光形状は次式で与えられる。

$$I(\hbar\omega) \propto J_{CV}(\hbar\omega) f_e(E_e, E_{F,e}, T_{eff}) f_h(E_h, E_{F,h}, T_{eff}) \quad (3-5)$$

ここで、 $J_{CV}(\hbar\omega)$ は結合状態密度を表し、3次元結合状態密度 [$J_{CV}^{3D}(\hbar\omega)$] は以下の式で与えられる[1]。

$$J_{CV}^{3D}(\hbar\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\hbar\omega - E_g'} \quad (3-6)$$

ここで、 $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ である。また、バンド端を基準とした電子（正孔）のエネルギー $-E_e$ (E_h) を用いて、フェルミ分布関数は、

$$f_i(E_i, E_{F,i}, T) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E_i - E_{F,i}}{k_B T_{\text{eff}}} \right]} \quad (3-7)$$

と表される。ここで添え字の i は、 e （電子）または h （正孔）を意味する。さらに、電子（正孔）の波数ベクトル k_e (k_h) とエネルギー $-E_e$ (E_h) に関して、運動量保存則とエネルギー保存則から以下の式が与えられる。

$$\hbar\omega = E_g' + E_e + E_h \quad (3-8)$$

$$k_e = k_h \equiv k \quad (3-9)$$

この2式より、電子と正孔のフェルミ分布関数は以下のように書き直すことができる。

$$f_e(E_e, E_{F,e}, T_{\text{eff}}) = f_e(\hbar\omega, E_{F,e}, T_{\text{eff}}) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{(m_h/M)(\hbar\omega - E_g') - E_{F,e}}{k_B T_{\text{eff}}} \right]} \quad (3-10)$$

$$f_h(E_h, E_{F,h}, T_{\text{eff}}) = f_h(\hbar\omega, E_{F,h}, T_{\text{eff}}) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{(m_e/M)(\hbar\omega - E_g') - E_{F,h}}{k_B T_{\text{eff}}} \right]} \quad (3-11)$$

また、2次元電子・正孔プラズマの形状解析は、式(3-5)において2次元結合状態密度を用いれば良い。バンド端の乱れ (Γ) を組み込んだ2次元結合状態密度 [$J_{CV}^{2D}(\hbar\omega)$] は、次式で与えられる。

$$J_{CV}^{2D}(\hbar\omega) = \frac{\mu_{//}}{\pi\hbar^2} \frac{1}{1 + \exp\left[-\left(E_g' - \hbar\omega \right) / \Gamma \right]} \quad (3-12)$$

なお、 $\mu_{//}$ は、面内方向の換算有効質量である。

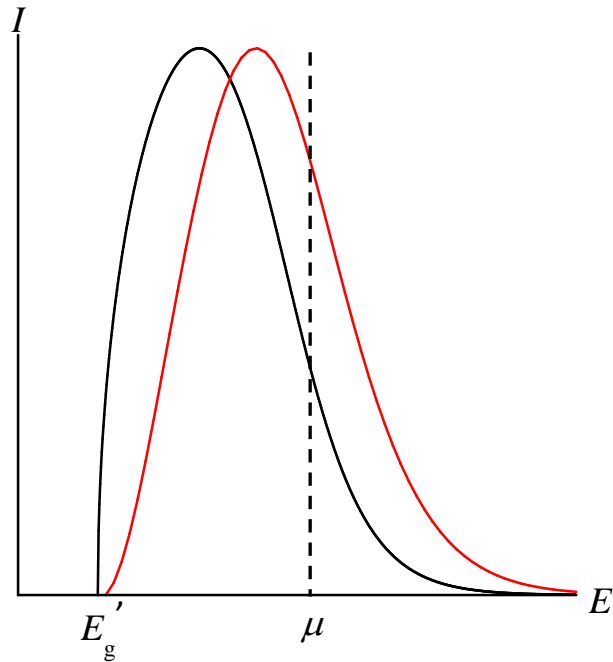


図 3-2 直接遷移型半導体における電子・正孔プラズマの発光形状（黒実線）と間接遷移型半導体における電子・正孔プラズマの発光形状（赤実線）の概略図。破線は、化学ポテンシャルを表す。

間接遷移型半導体の場合、一般的に、運動量保存則を無視した以下の式で発光形状をよく再現できる[117]。

$$I_D(\hbar\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} D_e(E_e) D_h(E_h) f_e(E_e, E_{F,e}, T_{\text{eff}}) f_h(E_h, E_{F,h}, T_{\text{eff}}) dE_e dE_h \quad (3-13)$$

なお、式(3-8)のエネルギー保存則は考慮する。また、3次元状態密度は、以下の式で与えられる。

$$D_i^{3D}(E_i) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_i^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_i} \quad (3-14)$$

2次元系の場合、状態密度を2次元状態密度に置き換えれば良い。状態密度の乱れを組み込んだ2次元状態密度は、次式で与えられる。

$$D_i^{2D}(E_i) = \frac{m_{i//}}{\pi\hbar^2} \frac{1}{1 + \exp(E_i/\Gamma_i)} \quad (3-15)$$

ここで、 Γ_i は、電子（伝導帯）または正孔（価電子帯）におけるブロードニング因子で

ある。

図 3-2 は、式(3-5) [式(3-13)] を用いて計算した直接遷移型半導体（間接遷移型半導体）における電子・正孔プラズマ発光形状の概略図を示している。ここで、 E_g' と μ は直接遷移型半導体と間接遷移型半導体で同じ値を用い、状態密度は 3 次元状態密度 [式(3-6)と式(3-14)] を用いた。黒実線が式(3-5)、赤実線が式(3-13)による計算結果であり、電子・正孔プラズマの発光形状は直接遷移型半導体と間接遷移型半導体で異なることが分かる。これは、運動量保存則の取り扱いの違いによるものである。

さらに、電子・正孔プラズマ状態では、電子と正孔の再結合により空いた状態は高速に他の電子と正孔により緩和されるため、時間とエネルギーの不確定性関係によりエネルギー幅が広がる（最終状態ダンピング）。この効果は、擬フェルミエネルギーにおいて最小となりバンド端で最大となる[6]。つまり、この最終状態ダンピングは、発光形状の低エネルギー側に裾として現れる(Lansberg-type ブロードニング)[118, 119]。式(3-5)と式(3-13)は、最終状態ダンピングの効果を考慮していないため、発光バンドの低エネルギー側に実験結果との不一致が生じる。なお、間接遷移型の電子・正孔プラズマの場合、その効果は小さい[120]。最終状態ダンピングを取り入れた形状解析は、Capizzi らによって詳細に議論されている[121]。

3-3 電子・正孔液滴

電子・正孔プラズマの液相への相転移（電子・正孔液滴形成）の可能性は、以下の式で示される電子・正孔対の基底エネルギー [$E_G(n)$] によって議論される[10]。

$$E_G(n) = E_{\text{kin}}(n) + E_{\text{EX}}(n) + E_{\text{COR}}(n) \quad (3-16)$$

ここで、 $E_{\text{kin}}(n)$ はキャリアの平均運動エネルギーであり、 $E_{\text{EX}}(n)$ は交換エネルギー（交換相互作用によるエネルギー）、 $E_{\text{COR}}(n)$ は相関エネルギー（相関相互作用によるエネルギー）を示している。 $E_{\text{kin}}(n)$ は、以下の式により与えられる。

$$E_{\text{kin}}(n) = \frac{3}{5} [E_{\text{F,e}}(n) + E_{\text{F,h}}(n)] \quad (3-17)$$

また、 $E_{\text{EX}}(n)$ は、次式により与えられる[7]。

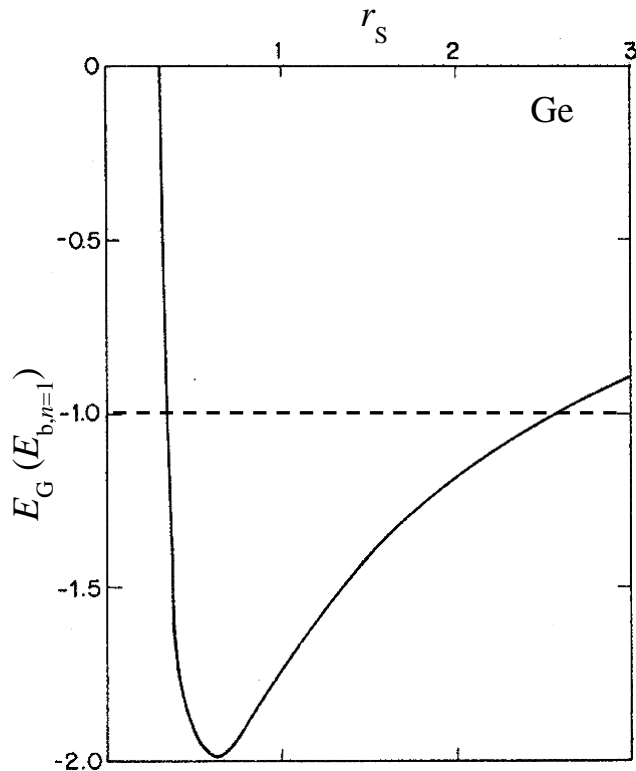


図 3-3 Ge における電子・正孔一対あたりの基底エネルギーの r_s パラメーター依存性の計算結果[67]。破線は、 $E_G = -E_{b,n=1}$ を示している。

$$E_{\text{EX}}(n) = \frac{3e^2}{2\pi\kappa} k_F(n) \quad (3-18)$$

ここで、 κ はクーロン定数 ($\kappa=1/4\pi\epsilon_0\epsilon$)、 $k_F(n)$ はフェルミ波数である。Brinkman と Rice は、ランダム位相近似を用いて $E_{\text{COR}}(n)$ の値を厳密に計算している[67]。図 3-3 は、Ge を対象として計算された基底エネルギーの r_s パラメーター依存性を示している[67]。横軸の r_s は式(3-1)で与えられ、縦軸の E_G は励起子束縛エネルギー単位の基底エネルギー、 $E_G = -E_{b,n=1}$ を破線で示している。図 3-3 から、基底エネルギーは最小値を持つことが分かる。この最小値における r_s パラメーターから求められる密度を n_{min} とする。注目すべきは、最小値が破線で示された励起子束縛エネルギーを下回っていることである。これは、電子と正孔が空間的に一様で存在するよりも、密度 n_{min} の集合体 (電子・正孔液滴) を形成した方が全系が安定化することを示している。なお、密度が小さい、つまり、 r_s パラメーターが大きくなると、電子と正孔は励起子が最安定状態となることから

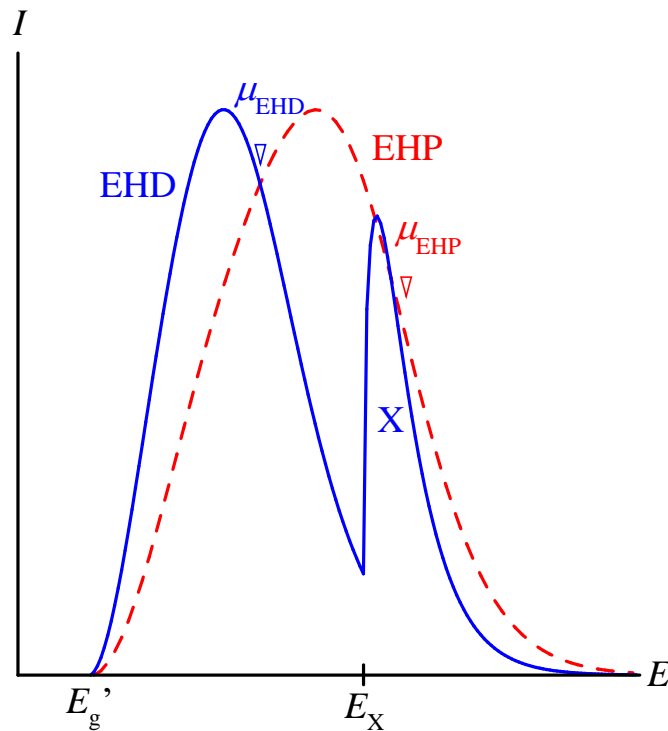


図 3-4 式(3-13)を用いて計算した電子・正孔液滴（青実線）と電子・正孔プラズマ（赤実線）の発光形状の概略図。逆三角は化学ポテンシャルを示している。なお、電子・正孔液滴の発光スペクトルには、共存する励起子のスペクトルを重ねている。

$E_G = -E_{b,n=1}$ となるが、図 3-3 では、 $-E_{b,n=1}$ を上回っている。これは、文献[67]による計算が電子・正孔プラズマ状態を仮定したものであり、励起子効果を考慮していないためである。

続いて、電子・正孔液滴の発光形状について述べる。電子・正孔液滴の発光機構は、電子・正孔プラズマと同じであるため、その発光形状は電子・正孔プラズマの発光形状と与えられる。図 3-4 は、間接遷移型バルク半導体を対象として、式(3-13)を用いて計算した電子・正孔液滴の発光形状の概略図を示しており、電子・正孔プラズマの発光形状とあわせて示している。なお、液滴とプラズマの違いは、後で述べるように、励起子エネルギーに対する化学ポテンシャルの位置によって決定される。ここで、青実線は電子・正孔液滴（EHD）と共存する励起子（X）を合わせた発光スペクトル、赤破線は電子・正孔プラズマ（EHP）の発光スペクトルである。図中の青逆三角は電子・正孔液滴の化学ポテンシャル（ μ_{EHD} ）、赤逆三角は電子・正孔プラズマの化学ポテンシャル（ μ_{EHP} ）を示している。電子・正孔液滴では、液滴の周囲に励起子が準熱平衡状態として共存す

表 3-1 いくつかの間接遷移型半導体における電子・正孔液滴の安定化エネルギー。かっこの値は、測定温度を示している。

	Ge	Si	GaP	3C-SiC	間接遷移型 Al _x Ga _{1-x} As	C (ダイヤモンド)
ϕ (meV)	2.4 (2 K) ^{a)}	8.3 (4.2 K) ^{b)}	14 (2 K) ^{c)}	19.5 (1.7 K) ^{d)}	6 (5 K) ^{e)}	50 (15 K) ^{f)}

a) 文献[122]、b) 文献[71]、c) 文献[123]、d) 文献[124]、e) 文献[75]、f) 文献[76]

ることから電子・正孔液滴発光に加えて励起子発光が観測される。一般的に電子・正孔プラズマでは化学ポテンシャルは励起子エネルギーより高くなるが、電子・正孔液滴では化学ポテンシャルが励起子エネルギーより低くなる。これが、発光スペクトルにおける電子・正孔液滴の最大の特徴である。ここで、電子・正孔液滴の安定化エネルギーは以下の式で与えられる。

$$\phi = E_X - \mu \quad (3-19)$$

この安定化エネルギーが、電子・正孔液滴の形成を立証する重要なパラメーターである。また、励起子、励起子分子、および、電子・正孔液滴の3共存系の場合、安定化エネルギーは励起子分子エネルギー (E_M) を基準として、次式で表される。

$$\phi = \frac{E_M}{2} - \mu = E_X - \frac{E_{b,M}}{2} - \mu \quad (3-20)$$

いくつかの間接遷移型半導体における励起子エネルギーを基準とした電子・正孔液滴の安定化エネルギーを表 3-1 にまとめている。

3-4 試料と実験方法

実験で用いた試料は、(001)面方位 GaAs 基板上に成長された GaAs (3.4 nm)/AlAs (3.4 nm)多重量子井戸構造である。作製方法は 2-4 節と同様で、分子線エピタキシー装置 (Riber 社製 : 2300R&D) により結晶成長し、試料の総膜厚は約 600 nm に設定されている。

図 3-5 は、定常発光スペクトルの測定系の概略図を示している。励起光源にはモード同期 Ti:sapphire レーザー (COHERENT 社製 : Mira900-F) を continuous wave (CW) モードで用いた。レーザー光源が持つ空間強度分布は、ビームエキスパンダー

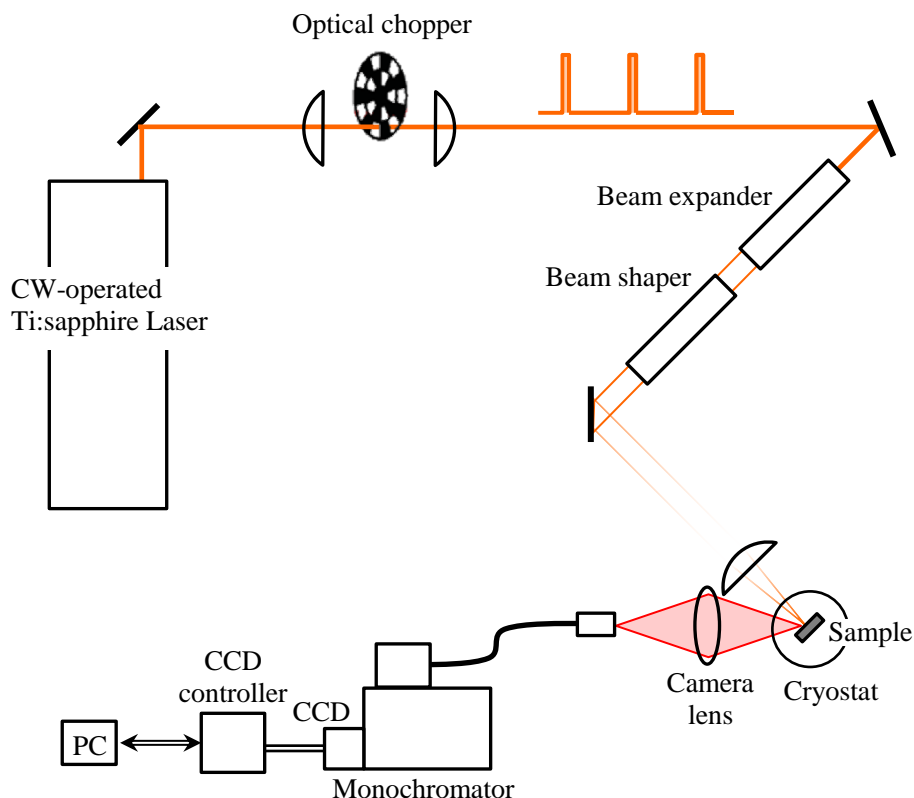


図 3-5 定常発光スペクトルの測定系の概略図。

(RONAR-SMITH 社製 : BXZ-532BB-1-8X、拡大率 : 1-8 倍) と屈折型ビームシェイパー (Newport 社製 : GBS-AR14) を用いて、図 2-5 で示した方法と同じ手法で均一化した。また、CW レーザーの照射により、キャリアの有効温度が上昇するのを防ぐため、光学チョッパー (ORTEC Brookdeal 社製 : Model 9479、繰り返し周波数 : 400 Hz) を用いてデューティ比 10:1 の矩形パルス (約 250 μ s) とした。さらに、励起エネルギーは、用いた試料の H11 励起子 (タイプ I) 共鳴エネルギーである 1.797 eV とした。試料からの発光は、カメラレンズを用いて光ファイバー経由で 32 cm シングル分光器 (JOBIN YVON 社製 : HR320、波長分解能 : 0.14 nm) に入射し、分光された光を空冷型マルチチャンネル CCD 検出器 (浜松ホトニクス社製 : S7032-1007) により検出した。

全ての光学測定は、ヘリウム圧縮冷却方式クライオスタット (ダイキン工業社製 : PS24SS) を用いて試料温度 10 K で行った。

3-5 実験結果と考察

図 3-6 は、GaAs (3.4 nm)/AlAs (3.4 nm)タイプ II 超格子における定常発光スペクトルの励起密度依存性を示している。ここで、最大励起密度は $P_0 = 1 \text{ kW/cm}^2$ であり、各発光スペクトルは最大強度で規格化している。最低励起密度 $1 \times 10^{-6} P_0$ では、X で示されるタイプ II 励起子のゼロフォノンバンドが主体的に観測される。この X 発光バンドの発光寿命は、約 $2 \text{ } \mu\text{s}$ であることが確かめられている[102]。一般的に、電子と正孔の最低エネルギー状態が異なる運動量空間に存在する間接遷移型半導体では、運動量保存則を満たすように LO フォノン散乱を介して発光が生じる。その結果、低温における間接遷移型励起子の発光は、励起子エネルギーから LO フォノンエネルギーだけ低エネルギーシフトする[1]。電子と正孔の最低エネルギー状態がそれぞれ X 点と Γ 点である間接遷移型

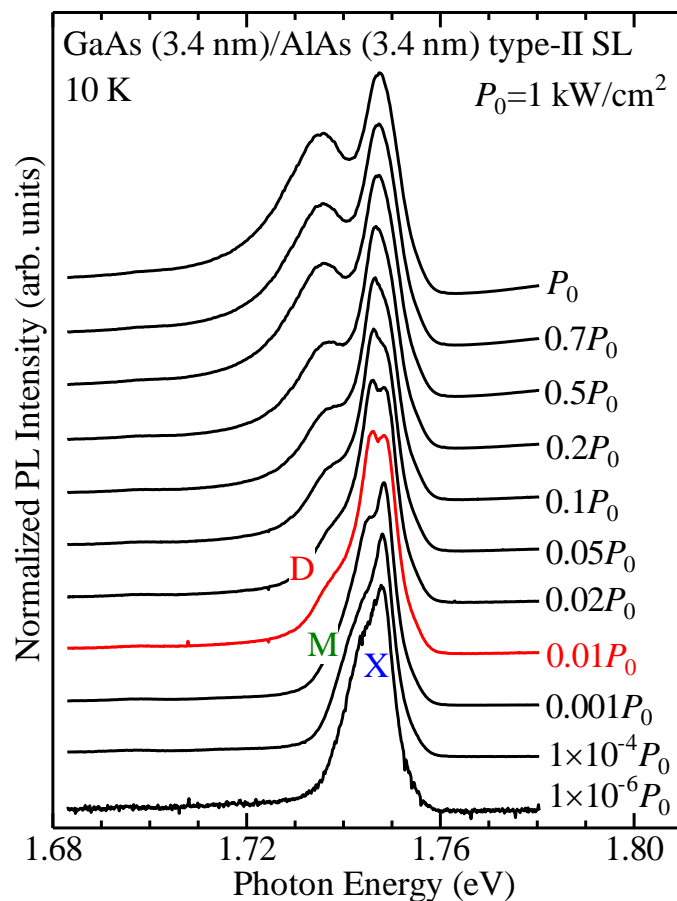


図 3-6 GaAs (3.4 nm)/AlAs (3.4 nm)タイプ II 超格子における定常発光スペクトルの励起密度依存性。最大励起密度は $P_0 = 1 \text{ kW/cm}^2$ であり、各発光スペクトルは最大強度で規格化している。

のタイプ II 励起子では、 Γ -X サブバンド混成により、強いゼロフォノンバンドが観測されることが知られている[13, 125-127]。その遷移振動子強度 (f_{II}) は、摂動論を用いて以下の式で与えられる[13, 127]。

$$f_{II} \propto \frac{\left| \langle \Gamma_e | V_{\text{mix}} | X_Z \rangle \right|^2}{\Delta E_{\Gamma-X}^2} \left| \langle \phi_{HH} | \phi_{X_Z} \rangle \right|^2 \quad (3-21)$$

ここで、 V_{mix} は混成ポテンシャル、 $\Delta E_{\Gamma-X}$ は伝導帯の GaAs 層の Γ サブバンドと AlAs 層の X サブバンドのエネルギー差、 $|\langle \phi_{HH} | \phi_{X_Z} \rangle|^2$ は X 電子と Γ 重い正孔の包絡波動関数の重なり積分を表す。図 3-6 において、励起密度の増加に伴って、X 発光バンドの低エネルギー側に M で示された発光バンドが観測される。M 発光バンドは、低エネルギー側に裾を引く逆ボルツマン形状を有することから、タイプ II 励起子分子に帰属される。このタイプ II 励起子分子は、実験的には 1995 年に Nakayama らによって初めて観測された[102]。GaAs (d nm)/AlAs (d nm) タイプ II 超格子における励起子分子の安定性は量子モンテカルロ法を用いて Tsuchiya と Katayama によって計算されており[35]、井戸層厚 2.3 nm から 3.7 nm の範囲で励起子分子束縛エネルギーが約 3 meV と計算されている。

図 3-6 の励起密度 $0.01P_0$ において、X 発光バンドと M 発光バンドの低エネルギー側に閾值的に新たな発光バンド (D) が出現する。この閾值的な出現は、電子・正孔プラズマもしくは電子・正孔液滴へのモット転移が生じていることを示唆している。なお、D 発光バンドは、閾値以上の励起密度で励起子、並びに励起子分子と共存しており、電子・正孔液滴の特徴を有している。

図 3-7 は、励起密度 $0.5P_0$ 、 $0.7P_0$ 、および、 P_0 における定常発光スペクトルを示している。ここで、最大励起密度は $P_0=1 \text{ kW/cm}^2$ であり、各発光スペクトルは D 発光バンドの最大値でスケールしている。 $0.5P_0$ 未満の励起密度における発光スペクトルでは、図 3-6 から明らかなように D 発光バンドが励起子分子発光と重なるために、図 3-7 に示した発光形状の比較が出来ない。図 3-7 より、D 発光バンドの発光形状は、励起密度にほとんど依存しないことが分かる。すなわち、D 発光バンドに寄与するキャリア密度と有効温度が励起密度にほとんど依存しない。電子・正孔液滴の密度は、準熱平衡状態の下では図 3-3 で述べた最小値 n_{min} で固定されるため、原理的に励起密度に依存しない。図 3-7 における D 発光バンドの特徴は、電子・正孔液滴の特徴を反映している。以上、

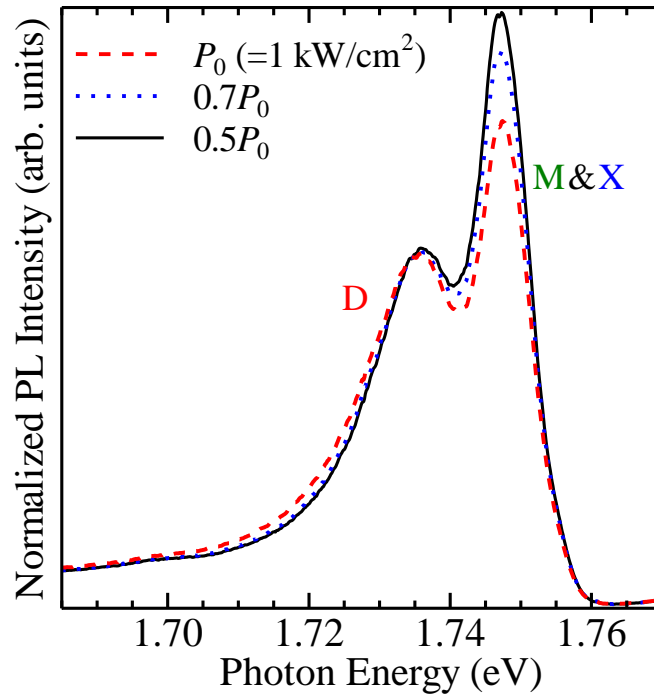


図 3-7 励起密度 $0.5P_0$ 、 $0.7P_0$ 、および、 P_0 における定常発光スペクトル。各発光スペクトルは、D 発光バンドの最大強度でスケールリングしている。

D 発光バンドが励起子系（励起子と励起子分子）と共存する、並びに、D 発光バンドの発光形状が励起密度にほとんど依存しないという特徴から、D 発光バンドは電子・正孔液滴に帰属される。

続いて、電子・正孔液滴の安定性を調べるために、発光形状解析を行った。電子と正孔の状態密度は、式(3-15)を用いた。ここで、正孔の横方向有効質量は第 2 章で用いた値 $m_{h//}^* = 0.11m_0$ を使用した。電子の有効質量は、AlAs 層の X 点の面内有効質量より、 $m_{e//} = 0.19m_0$ である[28]。また、 Γ_e と Γ_h は、フィッティングパラメーターとして取り扱った。電子・正孔液滴の発光形状解析は、間接遷移型半導体に用いられる運動量保存則を無視した式(3-13)を使用した。ここで、式(3-8)で与えられるエネルギー保存則を考慮する。式(3-13)では最終状態ダンピングは考慮されていないが、形状解析において見積もられるパラメーターへの影響は小さいことがこれまでの報告から分かっている[120]。電子・正孔液滴のキャリア密度は以下の式により与えられる。

$$n_i = \int_{-\infty}^{\infty} D_i^{2D}(E_i) f_i(E_i, E_{F,i}, T_{\text{eff}}) dE_i \quad (3-22)$$

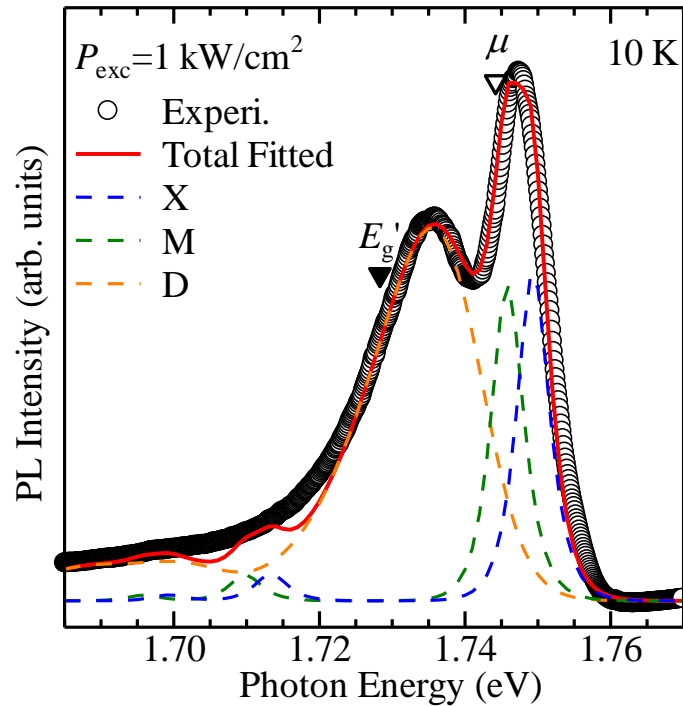


図 3-8 励起密度 1 kW/cm^2 における発光スペクトルの形状解析結果。白丸は実験結果を示している。各破線は励起子、励起子分子、および、電子・正孔液滴の形状解析結果を表し、その合計を赤実線で示している。図中の黒逆三角と白逆三角は、それぞれ形状解析から得られた再構成バンドギャップエネルギーと化学ポテンシャルを示している。

キャリアドーピングされていない半導体の場合、 $n \equiv n_e = n_h$ となるため、電子と正孔の擬フェルミ準位エネルギー E_{Fe} と E_{Fh} は、式(3-22)の n により関係づけられる。さらに、X 発光バンドの形状解析には式(2-23)を用い、M 発光バンドの形状解析には式(2-7)を用いた。ここで、励起子と励起子分子のブロードニング因子 (Γ_X と Γ_M) は、 $\Gamma_X = \Gamma_M$ で等しいと仮定した。また、CW レーザーによる準定常励起条件下において準熱平衡状態を仮定し、励起子、励起子分子、および、電子・正孔液滴の有効温度を共通の値 (T_{eff}) とした。

図 3-8 は、励起密度 1 kW/cm^2 における発光スペクトル (白丸) の形状解析結果を示している。ここで、青破線は X 発光バンド、緑破線は M 発光バンド、橙破線は D 発光バンドの形状解析結果に対応し、その合計を赤実線で示している。形状解析から得られた再構成バンドギャップエネルギーと式(3-4)で与えられる化学ポテンシャルをそれぞれ黒逆三角と白逆三角で図中に示している。加えて、個々の形状解析結果は、GaAs と AlAs の LO フォノンサイドバンドを考慮している。励起子 (キャリア) — LO フォノン

表 3-2 図 3-8 の形状解析により見積もられたフィッティングパラメーターの数値

E_g'	$E_{F,e}$	$E_{F,h}$	Γ_e	Γ_h
1.7285±0.0002 eV	5.9±0.1 meV	9.9±0.2 meV	2.1±0.2 meV	5.7±0.2 meV
T_{eff}	$E_{b,M}$	E_X	Γ_X	Γ_M
22±2 K	3.8±0.2 meV	1.7493±0.0002 eV	1.0±0.2 meV	1.0±0.2 meV

相互作用の大きさは多体効果により弱励起条件と異なるため、各発光バンドにおけるゼロフォノンバンドと LO フォノンサイドバンドの比はフィッティングパラメーターとして取り扱った。図 3-8 より、形状解析結果は、実験結果を良く再現している。形状解析により求められたフィッティングパラメーターを表 3-2 にまとめている。ここで、対象としている試料の層厚 3.4 nm は、原子層単位に換算すると 12 原子層である（1 原子層は 0.283 nm に対応）。もし、1 原子層のずれが生じた場合、つまり、11 原子層の井戸層の場合、伝導帯の X サブバンド（価電子帯の Γ サブバンド）のエネルギーシフト量は、式(1-6)で示した有効質量近似クローニッヒ・ペニー型方程式を用いて 3 meV（8 meV）と計算される。形状解析より見積もられた Γ_e と Γ_h の値は、この 1 原子層の乱れよりも小さいことが分かる。電子・正孔液滴のキャリア密度は、表 3-2 の値を用いて式(3-22)より $n=(5.0\pm 0.4)\times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ と計算された。また、電子・正孔液滴の化学ポテンシャルは、 $\mu=1.7443\pm 0.0003 \text{ eV}$ と計算された。さらに、式(3-20)を用いて計算された電子・正孔液滴の安定化エネルギーは、励起子分子エネルギーを基準として $\phi=3.1\pm 0.4 \text{ meV}$ であった。この値は有効温度の熱エネルギー $k_B T_{\text{eff}}=1.9\pm 0.2 \text{ meV}$ と比べて十分に大きいことから、電子・正孔液滴が安定であると結論できる。すなわち、電子と正孔が空間分離したタイプ II 電子・正孔液滴の安定性が明らかとなった。

3-6 まとめ

GaAs (3.4 nm)/ AlAs (3.4 nm)タイプ II 超格子を対象として、電子・正孔液滴形成の観点から、定常発光特性を調べた。定常発光スペクトルの励起密度依存性の測定結果から、励起密度の増加に伴って、励起子と励起子分子を伴った電子・正孔液滴発光の閾値的な出現を観測した。また、電子・正孔液滴の発光形状は、励起密度にほとんど依存しない。これは、電子・正孔液滴のキャリア密度と有効温度が励起密度に依らずほとんど一定である、すなわち、励起子と励起子分子、および、電子・正孔液滴が準熱平衡状態であることを示している。さらに、発光スペクトルの形状解析結果から、電子・正孔液滴の安定化エネルギーが励起子分子を基準として 3.1 meV と見積もられた。安定化エネルギーは有効温度の熱エネルギー1.9 meV より十分に大きいことから、タイプ II 電子・正孔液滴が安定に形成されているということが明らかとなった。

第4章 GaAs/AlAs タイプ II 超格子における電子・正孔液滴の形成ダイナミクス

4-1 はじめに

電子・正孔液滴の形成過程を明らかにするためには、その発光ダイナミクスを調べることが必要不可欠である。Si に関するこれまでの発光ダイナミクスの研究では、励起直後に励起子が生成され、励起子複合体を形成した後、約 50 ns で電子・正孔液滴へと転移することが報告されている[82]。一方、間接遷移型 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ においては、励起直後に電子・正孔プラズマ状態が形成され、混晶の乱れにより液滴の核形成が促進される結果、サブ ns で電子・正孔液滴へと転移することが報告されている[75]。上記のように、対象となる半導体によって形成過程や形成時間が全く異なる。一方、量子井戸構造と超格子における電子・正孔液滴の形成ダイナミクスを研究した成果は、未だ報告されていない。

本章では、GaAs/AlAs タイプ II 超格子を対象として、電子・正孔液滴の形成ダイナミクスに着目して研究した成果について述べる[86, 87]。励起直後 0.1 ns から 1.1 μs までの広い時間範囲で時間分解発光スペクトルを系統的に測定し、この発光形状解析を行った。その結果、励起直後において電子・正孔プラズマが観測され、励起子系（励起子と励起子分子）との準熱平衡状態に達した電子・正孔液滴が約 14 ns で形成されることが明らかとなった。本章では、上記の実験結果と解析の詳細について述べる。

4-2 試料と実験方法

実験で用いた試料は、第 3 章で用いたものと同じ GaAs (3.4 nm)/AlAs (3.4 nm) タイプ II 超格子である。

図 4-1 は、時間分解発光スペクトルの測定系の概略図を示している。励起光源にはモード同期 Ti:sapphire レーザー (COHERENT 社製: Mira900-F、繰り返し周波数: 76 MHz、

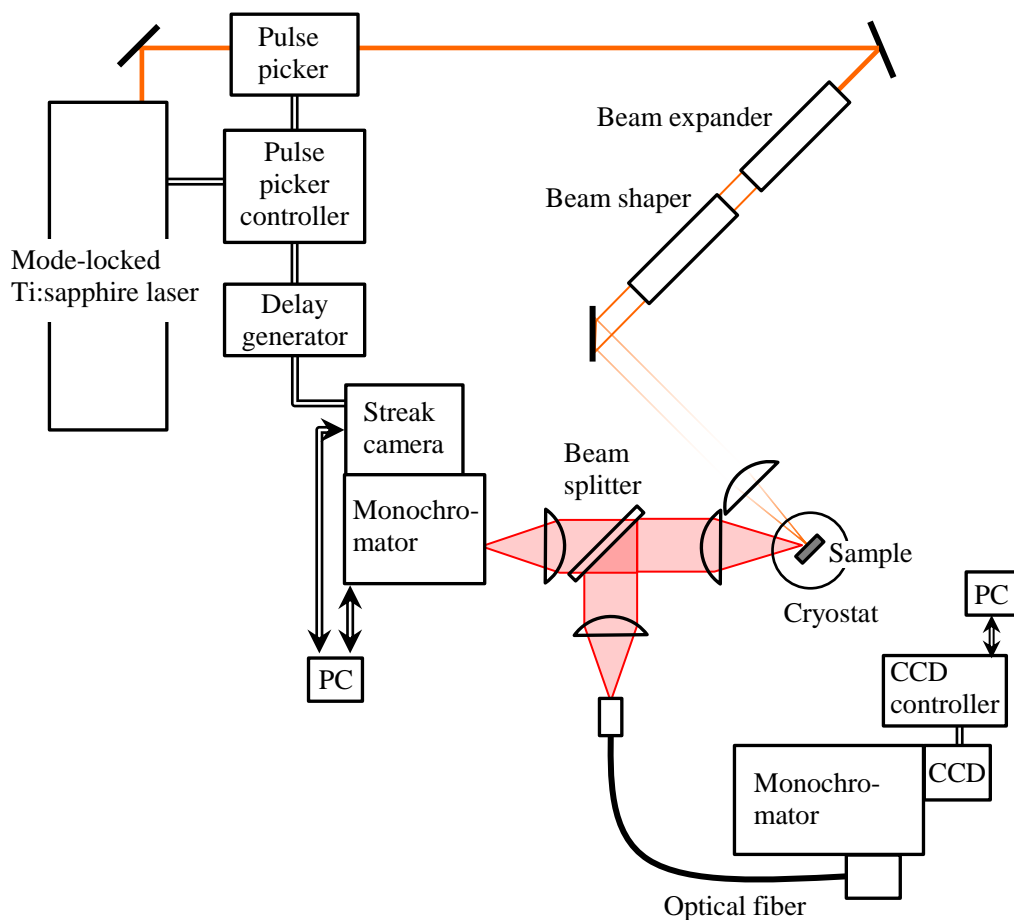


図 4-1 時間分解発光スペクトルの測定系の概略図。

パルス幅：140 fs) を用いた。励起エネルギーは、用いた試料の H11 励起子 (タイプ I) 共鳴エネルギーである 1.797 eV とした。レーザーの繰り返し周波数は、長い励起子寿命に伴う発光のパイルアップを防ぐために、パルスピッカー (COHERENT 社製: Model 9200、コントラスト比: 1000:1) を用いて 380 kHz とした。レーザー光源が持つ空間強度分布は、ビームエクspander (RONAR-SMITH 社製: BXZ-532BB-1-8X、拡大率: 1-8 倍) と屈折型ビームシェイパー (Newport 社製: GBS-AR14) を用いて、図 2-5 で示した方法と同じ手法で均一化した。試料からの発光は、レンズで平行光にした後、25 cm シングル分光器 (浜松ホトニクス社製: C5094、波長分解能: 0.20 nm) に取り付けられたストリークカメラ (浜松ホトニクス社製: C4334、時間分解能: 14 ps) に入射した。励起光パルスとストリークカメラの時間同期には、パルスピッカーコントローラーから出力される参照信号を用い、遅延パルス発生器 (Stanford Research Systems 社製: DG535、RMS ジッター: 100 ps) でトリガー信号遅延を調整した。この測定系の時間分解能は、

0.1 ns であった。さらに、定常発光スペクトルをモニターするために、発光をビームスプリッターを用いて切り分け、光ファイバー経由で 32 cm シングル分光器 (JOBIN YVON 社製 : HR320、波長分解能 : 0.14 nm) に入射し、分光された光を空冷型マルチチャンネル CCD 検出器 (浜松ホトニクス社製 : S7032-1007) により検出した。

全ての光学測定は、ヘリウム圧縮冷却方式クライオスタット (ダイキン工業社製 : PS24SS) を用いて試料温度 10 K で行った。

4-3 実験結果と考察

図 4-2 は、GaAs (3.4 nm)/AlAs (3.4 nm) タイプ II 超格子における時間分解発光スペクト

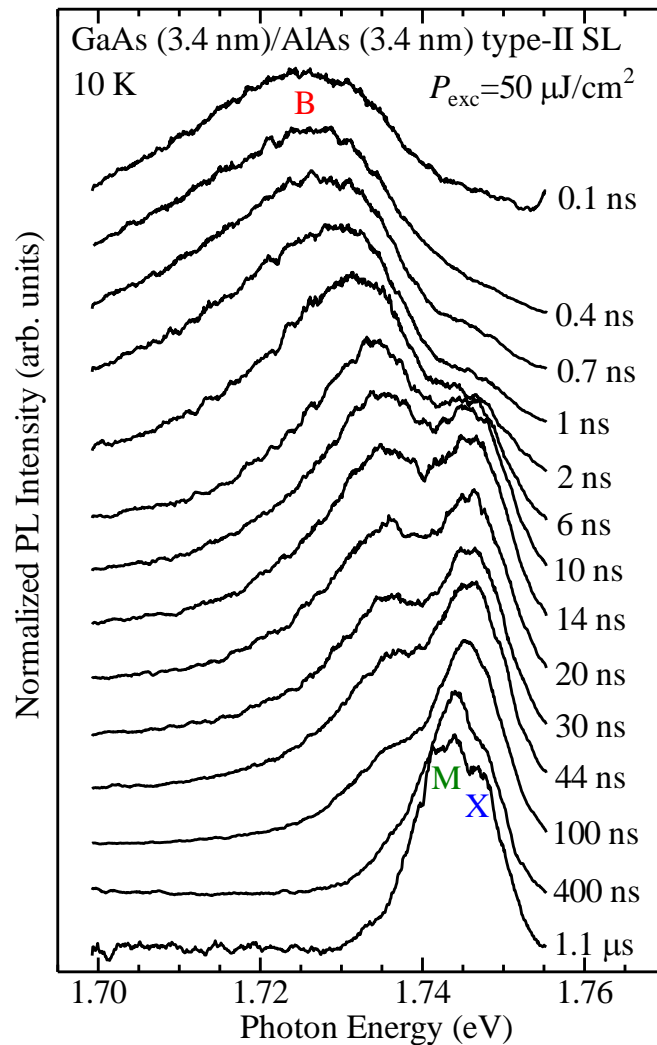


図 4-2 GaAs (3.4 nm)/AlAs (3.4 nm) タイプ II 超格子における時間分解発光スペクトル。励起密度は $P_{\text{exc}}=50 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ であり、各時間分解発光スペクトルは最大強度で規格化している。

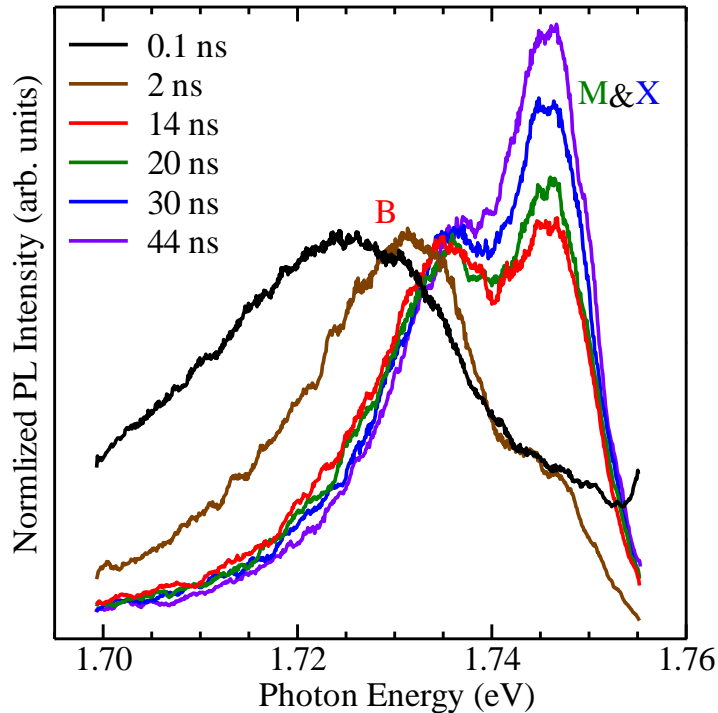


図 4-3 0.1、2、14、20、30、および、44 ns における時間分解発光スペクトル。各時間分解スペクトルは、B 発光バンドの最大強度でスケールしている。

ルを示している。ここで、励起密度は $P_{\text{exc}}=50 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ であり、各時間分解発光スペクトルは最大強度で規格化している。0.1 ns と 0.4 ns の時間分解発光スペクトルに着目すると、励起子発光エネルギー (1.748 eV) より低エネルギー側にブロードな発光バンド (B) が観測される。図 3-6 で示した励起子 (X) 発光と励起子分子 (M) 発光が観測されないことは、励起子系がモット転移により不安定化していることを示している。従って、B 発光バンドは、電子・正孔プラズマに起因する。0.7 ns 以降の時間領域では、X 発光バンドと M 発光バンドが連続的に出現する。ここで、X 発光バンドと M 発光バンドは、高い有効温度に伴う発光スペクトルのブロードニングのために個別のピークとして明確には観測されない。時間経過にともなって、B 発光バンドのピークは高エネルギーシフトし、スペクトル幅は狭くなる。この B 発光バンドは 400 ns 近傍で消滅し、X 発光バンドと M 発光バンドが残る。励起子系と比較して B 発光バンドの相対的に速い減衰は、高密度励起キャリア状態に起因してキャリアーキャリア散乱が発光減衰を促進しているためであると考えられる。

図 4-3 は、図 4-2 で示した 0.1、2、14、20、30、および、44 ns における時間分解発光ス

ペクトルをそれぞれ B 発光バンドの最大強度でスケーリングした結果である。0.1、2、および、14 ns における時間分解発光スペクトルでは、時間経過と共に、B 発光バンドの発光ピークが高エネルギーシフトし、発光形状は狭線化している。一方、14 ns から 44 ns までの時間分解発光スペクトルでは、14 ns までの時間分解発光スペクトルの特徴とは異なり、B 発光バンドの形状がほとんど変化しない。このことは、B 発光バンドに寄与するキャリアの密度と有効温度が時間に依存していないことを示している。つまり、励起子系と電子・正孔液滴が準熱平衡状態にあることを示している。すなわち、14 ns 以降に電子・正孔液滴が形成されていることを示唆している。

続いて、電子・正孔液滴の形成過程をより詳細に考察するために、時間分解発光スペクトルの形状解析を行った。B 発光バンドの形状解析には、電子・正孔プラズマまたは液滴を仮定し、運動量保存則を無視した式(3-13)を用いた。また、X 発光バンドの形状解析には式(2-23)、M 発光バンドの形状解析には式(2-7)を用いた。状態密度の乱れに起因するブロードニング因子 (Γ_e 、 Γ_h 、 Γ_X 、および、 Γ_M) は、キャリア密度と有効温度に依存しないので、表 3-2 で示した定常発光スペクトルから見積もられた値で固定した ($\Gamma_e=2.1$ meV、 $\Gamma_h=5.7$ meV、および、 $\Gamma_X=\Gamma_M=1.0$ meV)。また、形状解析における任意性を小さくするために、励起子分子束縛エネルギーと X 発光バンド、M 発光バンド、および、B 発光バンドにおけるゼロフォノンバンドと GaAs-LO (AlAs-LO) フォノンサイドバンドの強度比 ($r_{X(M)}^{\text{GaAs-LO}}$ 、 $r_{X(M)}^{\text{AlAs-LO}}$ 、 $r_B^{\text{GaAs-LO}}$ 、および、 $r_B^{\text{AlAs-LO}}$) は時間に依存しないとして定常発光スペクトルで見積もられた値に固定した ($E_{b,M}=3.8$ meV、 $r_{X(M)}^{\text{GaAs-LO}}=0.04$ 、 $r_{X(M)}^{\text{AlAs-LO}}=0.01$ 、 $r_B^{\text{GaAs-LO}}=0.06$ 、および、 $r_B^{\text{AlAs-LO}}=0.03$)。さらに、B 発光バンドに関与するキャリアの有効温度 ($T_{\text{eff},B}$) と励起子系の有効温度 ($T_{\text{eff},X}$) を独立して取り扱った。最終的に、発光形状解析におけるフィッティングパラメーターは、再構成バンドギャップエネルギー (E_g')、化学ポテンシャル (μ)、B 発光バンドの有効温度 ($T_{\text{eff},B}$)、励起子系の有効温度 ($T_{\text{eff},X}$)、および、励起子エネルギー (E_X) の 5 つである。

図 4-4 は、0.1、0.4、2、3、6、14、20、および、30 ns における時間分解発光スペクトルの形状解析結果を示しており、図中の白丸は実験結果、赤実線は発光形状解析の結果を示している。また、青破線は X 発光バンド、緑破線は M 発光バンド、および、橙破線は B 発光バンド (電子・正孔プラズマまたは液滴) の形状解析結果を示しており、

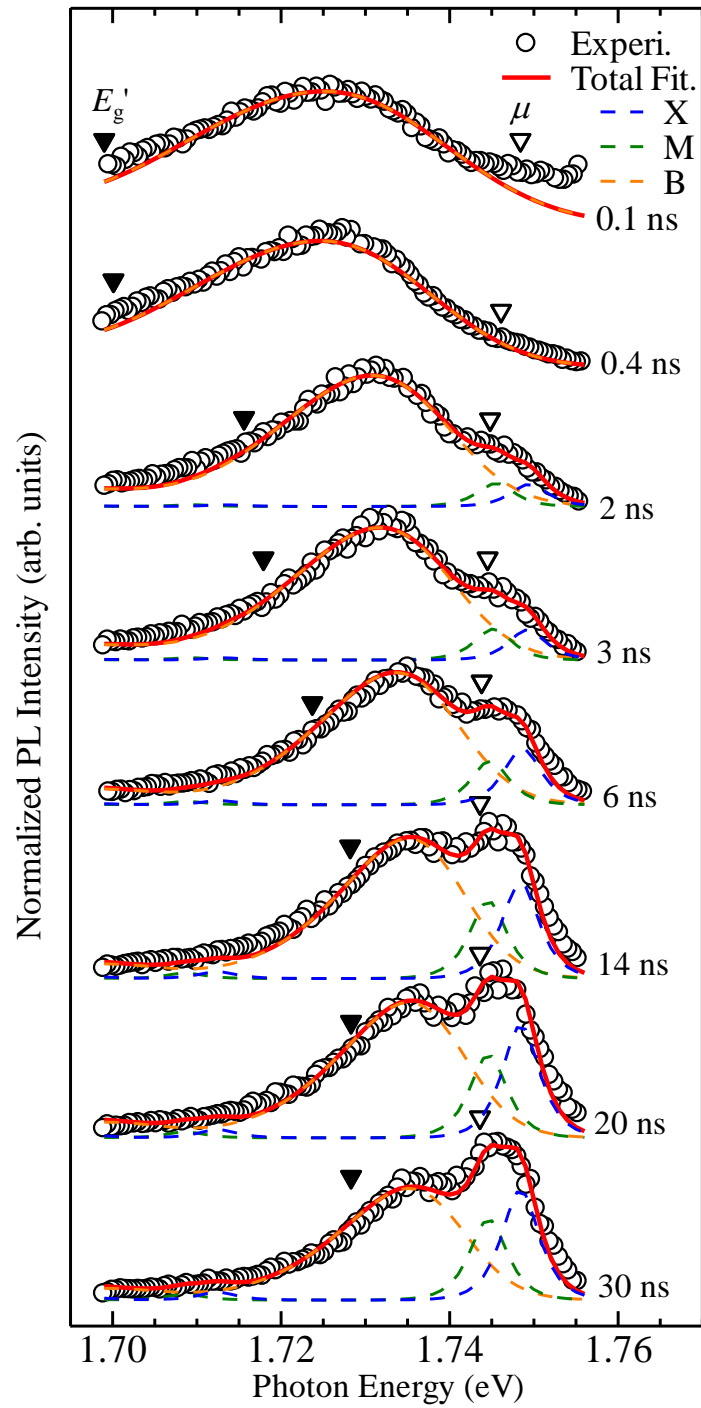


図 4-4 時間分解発光スペクトルの形状解析結果。白丸は実験結果を表している。青破線は励起子、緑破線は励起子分子、および、橙破線は電子・正孔プラズマまたは液滴の形状解析結果を表しており、その合計を赤実線で示している。形状解析から求められた再構成バンドギャップエネルギーと化学ポテンシャルをそれぞれ黒逆三角と白逆三角で示している。

それぞれの発光バンドは GaAs と AlAs の LO フォノンサイドバンドを考慮している。黒逆三角と白逆三角は、それぞれ形状解析から得られた電子・正孔プラズマまたは液滴の再構成バンドギャップエネルギーと化学ポテンシャルを示している。なお、B 発光バンドの LO フォノンサイドバンドは、時間分解発光スペクトルの測定範囲外であるため、図 4-4 にはピーク構造として現れない。形状解析結果は、0.1 ns の時間分解発光スペクトルを除いて、実験結果を良く再現している。0.1 ns の時間分解発光スペクトルの高エネルギー側における実験結果と形状解析結果のずれは、1.797 eV に存在する H11 励起子のタイプ I 遷移に起因する発光が重なっているためである。発光形状解析から得られたフィッティングパラメーターについては、後ほど図 4-5 と 4-6 で考察する。

ここで、形状解析結果の妥当性を確かめるために、形状解析から見積もられたキャリア密度について考察する。GaAs 層に励起された伝導帯の Γ 点電子は、最低エネルギー状態である AlAs 層の X サブバンドに 1 ps 以内に高速緩和するため[128]、発光寿命(約 2 μ s[102]) より十分短い時間領域である 0.1 ns の時間分解発光スペクトルにおいて、B 発光バンドには光励起されたキャリアのほとんど全てが寄与していると考えられる。GaAs 層 1 層あたりの光励起されたキャリアの密度 (n_{exc}) は、励起密度 (P_{exc}) を用いて以下の式で与えられる。なお、タイプ II 遷移による吸収は、タイプ I 遷移と比較して、その吸収係数が 1/1000 程度であるために無視出来る[127]。

$$n_{\text{exc}} = \frac{(1-R)P_{\text{exc}}}{eE_{\text{exc}}} [1 - \exp(-\alpha d_w)] \quad (4-1)$$

ここで、 E_{exc} は励起エネルギー、 R は試料表面の反射率、 α は吸収係数、および、 d_w は GaAs 層厚である。今回の測定条件では、 $P_{\text{exc}}=50 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $E_{\text{exc}}=1.797 \text{ eV}$ である。反射率は、励起エネルギー (1.797 eV) において 0 度入射時、 $R=26\%$ と測定された。吸収係数はタイプ II 超格子における H11 励起子の吸収係数の文献が存在しないため、文献[129] から GaAs バルク結晶の 1.800 eV における吸収係数 $\alpha = 2.9 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ を用いた。加えて、 $d_w=3.4 \text{ nm}$ である。式(4-1)より、光励起キャリア密度は $n_{\text{exc}}=1.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ と計算された。ここで、0.1 ns の時間分解発光スペクトルの形状解析から見積もられるキャリア密度は、式(3-22)を用いると $n_{\text{fit}}=1.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ であり、励起密度から計算されたキャリア密度 (n_{exc}) と近い値である。このことは、発光形状解析の妥当性を示している。

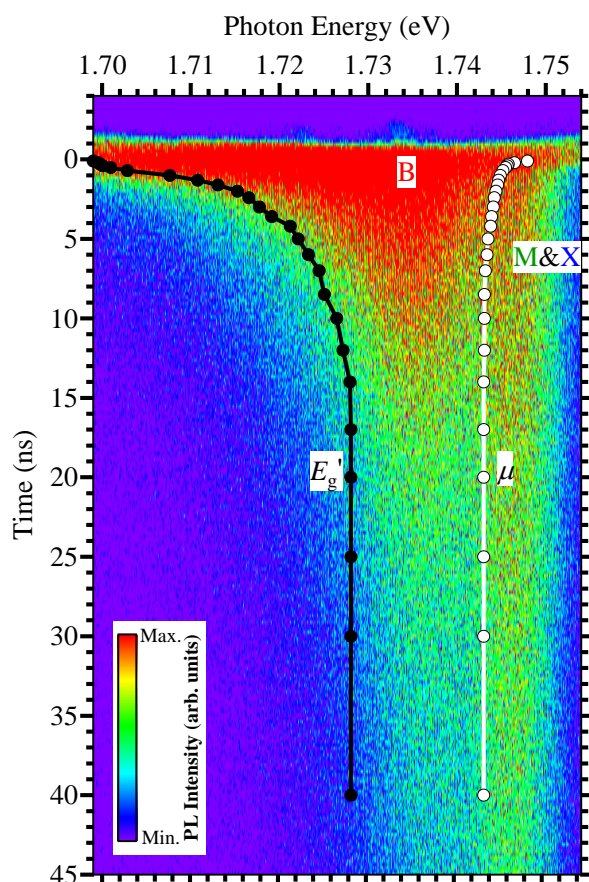


図 4-5 時間分解発光スペクトルのストリーク像。発光強度をカラースケールで示している。黒丸（白丸）は時間分解発光スペクトルから見積もられた再構成バンドギャップエネルギー（化学ポテンシャル）を示しており、黒実線（白実線）はそのアイガイドである。

図 4-5 は、時間分解発光スペクトルのストリーク像を示しており、発光強度をカラースケールで表している。ここで、黒丸と白丸は、それぞれ時間分解発光スペクトルの形状解析から求められた電子・正孔プラズマまたは液滴の再構成バンドギャップエネルギーと化学ポテンシャルを示している。黒線と白線は、再構成バンドギャップエネルギーと化学ポテンシャルのアイガイドである。1.735 eV 付近に観測されるブロードな発光バンドは B 発光バンド（電子・正孔プラズマまたは液滴）に対応し、1.748 eV 付近に観測されるシャープな発光バンドは X 発光バンドと M 発光バンドが重なった発光バンドに対応する。0 ns から 2 ns 程度まで、再構成バンドギャップエネルギーは劇的に高くなり、化学ポテンシャルは低エネルギーシフトしている。このことは、電子・正孔プラズマにおいてキャリア密度が急激に減少していることを示している。その後、再構成バンドギ

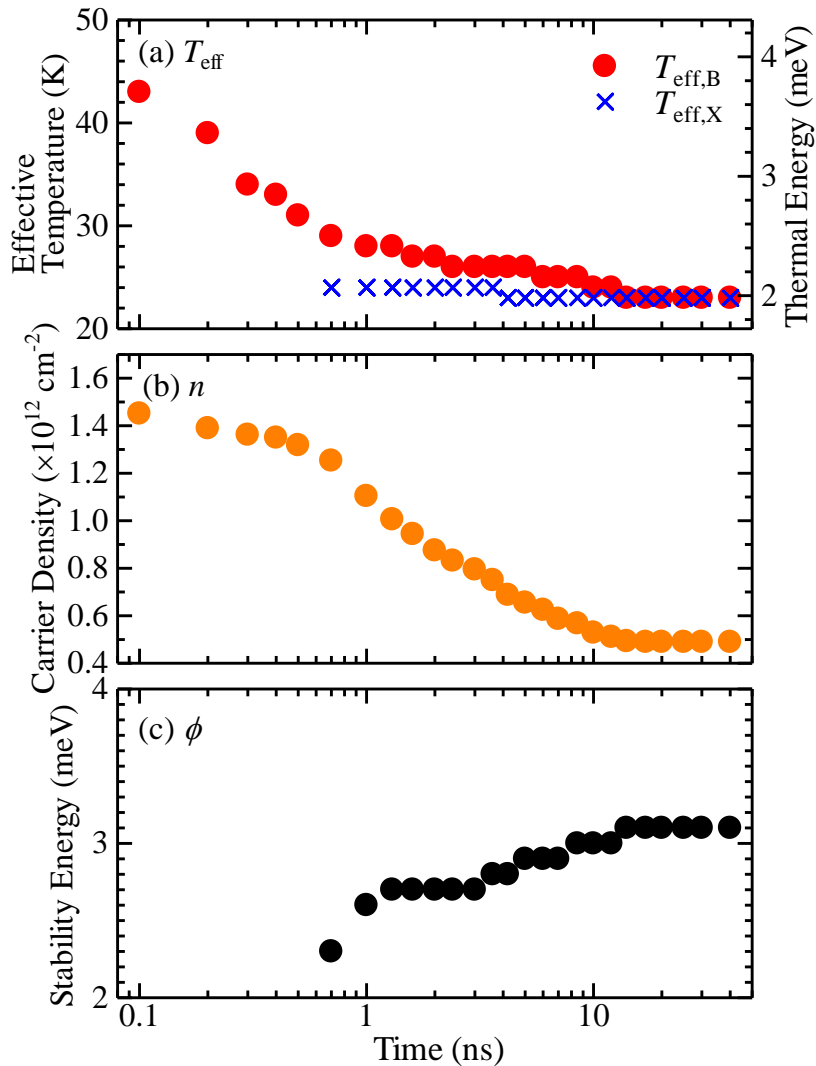


図 4-6 (a)有効温度 $T_{\text{eff,B}}$ (●) と $T_{\text{eff,X}}$ (×)、(b)キャリア密度 n 、および、(c)安定化エネルギー ϕ の時間変化。横軸は対数表示であり、(a)の右軸は $k_{\text{B}}T_{\text{eff}}$ により計算された熱エネルギーを示している。

チップエネルギー（化学ポテンシャル）は緩やかに高エネルギーシフト（低エネルギーシフト）し、14 ns 以降、時間に依存しなくなる。すなわち、電子・正孔液滴が形成され、励起子系との準熱平衡状態にあることを示している。

最後に、有効温度、キャリア密度、および、安定化エネルギーの時間変化について考察する。図 4-6 は、(a)有効温度 $T_{\text{eff,B}}$ (●) と $T_{\text{eff,X}}$ (×)、(b)キャリア密度 n 、および、(c)安定化エネルギー ϕ の時間変化を示している。ここで、各パラメーターの時間変化を明確にするために、横軸は対数スケールで示している。また、図 4-6(a)の右軸は、 $k_{\text{B}}T_{\text{eff}}$ を用いて計算した熱エネルギーを示している。なお、0.7 ns 未満の時間領域における励

起子の有効温度と B 発光バンドの安定化エネルギーは、X 発光バンドと M 発光バンドが観測されないために、見積もることが出来ない。発光形状解析による誤差は、 T_{eff} 、 n 、および、 ϕ において、それぞれ ± 2 K、 $\pm 0.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、および、 $\pm 0.4 \text{ meV}$ である。B 発光バンドに寄与するキャリアの有効温度は、励起直後から 0.7 ns までに 43 K から 29 K まで急激に低下し、その後緩やかに低下する。一方、励起子系の有効温度は、ほとんど時間に依存せず $T_{\text{eff,B}}$ と比べて低いままである。電子・正孔プラズマよりも励起子系の方が有効温度が低いという振る舞いは、間接遷移型 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ における電子・正孔プラズマから電子・正孔液滴への凝縮過程においても同様の結果が報告されている[75]。図 4-6(b)において、キャリア密度は励起直後から急激に減少し、14 ns 以降ほぼ一定となる。これは、14 ns まで B 発光バンドは電子・正孔プラズマ状態（非熱平衡状態）であり、14 ns 以降では電子・正孔液滴（準熱平衡状態）を形成していることを示している。一方、図 4-6(c)において、安定化エネルギーは 0.7 ns から出現している。このキャリア密度と安定化エネルギーの時間変化の結果は、0.7 ns から 14 ns まで電子・正孔プラズマが安定化エネルギーを有していることを意味する。安定化エネルギーを有する電子・正孔プラズマは、間接遷移型 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ における電子・正孔プラズマから電子・正孔液滴への凝縮過程においても報告されている[75]。文献[75]によると、電子・正孔プラズマ状態における安定化エネルギーの発現は、電子・正孔プラズマの空間的自己閉じ込めに起因し、一様に広がっていた電子・正孔プラズマが局所化するために、電子・正孔プラズマのエネルギーが減少すると解釈されている。すなわち、安定化エネルギーを有する電子・正孔プラズマは、電子・正孔プラズマから電子・正孔液滴への過渡的な移行過程を反映していると考えられる。図 4-6(c)において、14 ns 以降、 $T_{\text{eff,B}}$ は $T_{\text{eff,X}}$ と等しくなる ($T_{\text{eff,B}}=T_{\text{eff,X}}=23 \text{ K}$)。このことは、励起子、励起子分子、および、電子・正孔液滴が準熱平衡状態に達していることを意味している。加えて、14 ns 以降において、キャリア密度と安定化エネルギーも時間にほとんど依存せず、 $n=4.9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ と $\phi=3.1 \text{ meV}$ の一定値となり、このことも励起子系と電子・正孔液滴が準熱平衡状態であることを裏付けている。時間分解発光スペクトルの形状解析から見積もられた安定化エネルギーは、定常発光スペクトルから見積もられた安定化エネルギーと一致している。さらに、 $T_{\text{eff,B}}$ 、 $T_{\text{eff,X}}$ 、および、 n は、第 3 章で述べた定常発光スペクトルの形状解析から得られた値と近い値を示している。今回見積もられた約 14 ns の電子・正孔液滴の形成時間は、Si に

おける形成時間 50 ns[82]より短く、AlGaAs におけるサブ ns の形成時間[75]より長い。GaAs/AlAs タイプ II 超格子では、電子・正孔液滴は、GaAs 層と AlAs 層の界面を介して形成されるため、界面のポテンシャル乱れが核形成に寄与すると考えられる。Si における形成時間より短いことから界面の乱れにより核形成が促進されている。また、AlGaAs における形成時間より長いことから、混晶の乱れ程核形成を促進する効果はないと考えられる。以上のことは、電子・正孔プラズマから電子・正孔液滴が形成されるダイナミクスを明らかにしている。

4-4 まとめ

GaAs (3.4 nm)/AlAs (3.4 nm)タイプ II 超格子を対象として、電子・正孔液滴の形成過程を発光ダイナミクスの観点から調べた。その結果、励起直後から 0.4 ns までの時間領域では、電子・正孔プラズマに起因するブロードな発光バンドのみが観測された。0.7 ns 以降、励起子と励起子分子発光の連続的な出現が観測された。時間分解発光スペクトルの形状解析から、有効温度は 0.1 ns から 0.7 ns までに 43 K から 29 K に急激に低下し、その後、23 K まで緩やかに低下する。ブロードな発光バンドのピークエネルギー（スペクトル幅）は、時間経過とともに高エネルギーシフトし（シャープになり）、14 ns 以降、時間にほぼ依存せず一定となる。加えて、ブロードな発光バンドから見積もられる有効温度は、14 ns 以降、励起子と励起子分子の有効温度と一致する。上記の結果から、14 ns で励起子系との準熱平衡状態が達成され、電子・正孔液滴が形成されていることが明らかとなった。さらに、形状解析から見積もられた電子・正孔液滴の安定化エネルギーは励起子分子エネルギーを基準として 3.1 meV であった。この結果は、定常発光スペクトルの形状解析から見積もられた安定化エネルギーと一致している。

第5章 総括

本研究では、電子と正孔の量子化状態を制御することが可能な GaAs/AlAs 多重量子井戸構造と超格子を対象として、高密度励起条件において特徴的な現象である励起子—励起子散乱と電子・正孔液滴の発光特性を定常発光スペクトル、発光ダイナミクス、発光空間イメージ、ならびに、空間分解発光スペクトルの観点から研究を行った。本研究で得られた成果を以下に総括する。

1. 励起子の安定性の系統的な制御が可能である GaAs/AlAs 多重量子井戸構造を対象として、励起子—励起子散乱発光のパラリトン特性に着目して、(1)発光ダイナミクス特性[83]と(2)空間分解発光特性[84]の観点から研究を行った。

(1) GaAs (d nm)/AlAs (d nm)多重量子井戸構造 ($d=10, 15, 20$) を対象として時間分解発光スペクトルを測定し、得られた発光減衰プロファイルの発光エネルギー依存性についてシステム応答を畳み込みこんだ3重指数関数を用いて精密に解析を行った。その結果、励起子—励起子散乱の発光速度は、発光エネルギーが高くなるに従って、系統的に低下することを見出した。また、励起子—励起子散乱の発光速度は、励起密度に依存しないことが明らかになった。このことは、発光特性が散乱の終状態である光子性下枝パラリトンに支配されていることを示している。励起子—励起子散乱の発光速度の発光エネルギー依存性を励起子パラリトンの群速度の観点から解析し、励起子—励起子散乱の発光速度のエネルギー依存性が励起子—励起子散乱の終状態である光子性下枝パラリトンの群速度のエネルギー依存性によりスケールリングできることが明らかとなった。以上の結果は、励起子—励起子散乱発光のパラリトン特性を立証している。

(2) GaAs (10 nm)/AlAs (10 nm)多重量子井戸構造を対象として、発光空間イメージの励起密度依存性を測定し、励起子—励起子散乱が発現する閾値以上において、空間的に離れた試料端面において発光スポットが生じることを見出した。さらに、励起スポットの中心と空間的に離れた試料端面の発光スポットにおける空間分解発光スペクトルの励起密度依存性の測定から、空間的に離れた試料端面の発光スポットでは励起子—励起子散乱発光のみが観測されることが明らかとなった。一方、励起スポットの中心では、励起

子と励起子分子発光が観測され、励起子—励起子散乱発光は観測されなかった。すなわち、空間的に離れた発光スポットの発現は、励起スポットにおいて生じた励起子—励起子散乱により生成された光子性下枝ポラリトンが量子井戸面内を伝播し、試料端面で光子へ変換されていることを明示している。また、空間的に離れた試料端面の発光スポットの空間分解発光スペクトルにおいて、励起子—励起子散乱発光がフリンジ構造を有することを見出した。このフリンジ構造を励起子共鳴エネルギーにおける屈折率変化を考慮して、ファブリー・ペロー干渉の理論に基づいて解析した。その結果、フリンジ構造のピーク波長間隔 0.59 nm から、共振器長は $55 \mu\text{m}$ と見積もられた。この距離は、発光空間イメージにおいて試料端面と励起スポットの端の距離にほぼ一致する。このことは、試料端面と励起スポットの端で励起子—励起子散乱発光のファブリー・ペロー干渉が生じていることを示している。さらに、励起子—励起子散乱発光の積分強度の励起子発光積分強度依存性において、励起子—励起子散乱発光強度が、励起子発光強度の増加に対してはじめ 2 乗に比例し、ある励起密度で半値全幅の急激な減少を伴って 7 乗に比例して増加し、再び 2 乗に比例するという結果を得た。この発光強度（半値全幅）の閾值的な増加（減少）は、励起子—励起子散乱過程において光学利得が発現する過程で誘導放出が生じることを反映している。すなわち、励起子—励起子散乱発光における自然放出から誘導放出への遷移過程が明らかとなった。

2. μs オーダーの長い励起子（キャリア）寿命を有する GaAs (3.4 nm)/ AlAs (3.4 nm) タイプ II 超格子を対象として、電子・正孔液滴形成の観点から、定常発光特性を調べた[85]。定常発光スペクトルの励起密度依存性の測定結果から、励起密度の増加に伴って、励起子と励起子分子を伴った電子・正孔液滴発光の閾值的な出現を観測した。また、電子・正孔液滴の発光形状は、励起密度にほとんど依存しないことから、電子・正孔液滴のキャリア密度と有効温度が励起密度に依らずほとんど一定であることを見出した。このことは、励起子系と電子・正孔液滴が準熱平衡状態であることを示している。さらに、発光スペクトルの形状解析結果から、電子・正孔液滴の安定化エネルギーは励起子分子エネルギーを基準として 3.1 meV と見積もられた。この安定化エネルギーはキャリアの有効温度から見積もられる熱エネルギー 1.9 meV より十分に大きいことから、タイプ II 電子・正孔液滴が安定に形成されているということが明らかとなった。

3. GaAs (3.4 nm)/AlAs (3.4 nm)タイプ II 超格子を対象として、電子・正孔液滴の形成過程を発光ダイナミクスの観点から調べた[86, 87]。その結果、励起直後では、電子・正孔プラズマに起因するブロードな発光バンドのみが観測され、0.7 ns 以降、励起子と励起子分子発光が連続的に出現することを見出した。ブロードな発光バンドのピークエネルギーは、時間経過とともに高エネルギーシフトし、スペクトル幅はシャープになる。時間分解発光スペクトルの形状解析から、有効温度は 0.1 ns から 0.7 ns までに 43 K から 29 K に急激に低下し、14 ns 以降、時間に依存せず一定 (23 K) となり、励起子系の有効温度と一致するという結果が得られた。さらに、再構成バンドギャップエネルギー、化学ポテンシャル、キャリア密度、および、安定化エネルギーも 14 ns 以降、時間にほとんど依存しない。上記の結果から、14 ns で励起子系との準熱平衡状態が達成され、電子・正孔液滴が形成されていることが明らかとなった。さらに、形状解析から見積もられた電子・正孔液滴の安定化エネルギーは、励起子分子エネルギーを基準として 3.1 meV であった。この結果は、定常発光スペクトルの形状解析から見積もられた安定化エネルギーと一致している。

以上、本論文で得られた研究成果は、GaAs/AlAs 多重量子井戸構造ならびに GaAs/AlAs タイプ II 超格子における高密度励起状態の発光特性を理解する上で重要な知見を与えると同時に、高密度励起状態が関与する光機能性素子（例えば励起子レーザー発振）の研究と開発に対して指針を与えるものである。

謝辞

本研究は、大阪市立大学大学院工学研究科中山正昭教授のもと、電子情報系専攻光物性工学研究室にて行われたものである。研究を遂行するにあたり、多くの方にご指導とご協力を頂きました。ここに謹んで感謝致します。

本研究を進めるにあたり、中山正昭教授からは、終始熱心なご指導と助言を賜りました。同大学院工学研究科の竹内日出雄准教授には、実験方法に関して有益な議論を賜りました。同大学院工学研究科の金大貴教授と重川直輝教授には、本論文をまとめる上で適切な助言やご指導を頂きました。加えて、金大貴教授には、多くの激励を賜りました。同大学院工学研究科に在籍しておられた細田誠教授には、ストリークシステムに関する丁寧なご説明や貴重な助言を頂きました。同大学院工学研究科の福田常男准教授には、真空機器に関する適切な助言を頂きました。

電子情報系専攻光物性工学研究室に所属した当初から、川瀬稔貴先輩（現 トヨタ自動車株式会社）には、基本的な測定装置の使い方から研究の姿勢に至るまで、様々な面で多くの助言を頂きました。川端哲也先輩（現 京セラ株式会社）には、時間分解発光スペクトル測定をはじめとして様々な実験方法をご指導頂きました。また、同研究室の大野達也氏（現 京セラ株式会社）と中西沙絵佳氏には、本研究を行う上で多大な協力を頂きました。

互いに励まし合いながら研究を行った同期の川上将輝氏（現 トヨタ自動車株式会社）、川崎博之氏（現 東京工業大学大学院）、富田昇吾氏（現 パナソニック株式会社）、廣瀬賢明氏、並びに学窓の皆様に感謝致します。

最後に、長年の学生生活を支え続けてくれた両親に深く感謝致します。

参考文献

- [1] 総説として、C. F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, 4th edition (Springer-Verlag, Berlin, 2012).
- [2] 総説として、H. Haug and S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*, 5th edition (World Scientific, Singapore, 2008).
- [3] 総説として、S. A. Moskalenko and D. W. Snoke, *Bose-Einstein Condensation of Excitons and Biexcitons: And Coherent Nonlinear Optics with Excitons* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
- [4] 総説として、T. M. Rice, *Solid State Phys.*, Vol. 32, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1977) p.1.
- [5] 総説として、H. Kalt, *Optical Properties of III-V Semiconductors: The Influence of Multi-valley Band Structures* (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- [6] 解説として、C. Klingshirn and H. Haug, *Phys. Rep.* **70**, 315 (1981).
- [7] 総説として、P. Vashishta, R. K. Kalia, K. S. Singwi V. D. Kulakovskii, V. B. Timofeev, R. M. Westevelt, V. S. Bagaev, T. I. Galkina, N. N. Sibeldin, J. P. Wolfe, C. D. Jeffries, Ya. E. Pokrovskii, R. S. Markiewicz, T. Timusk, and A. P. Silin, *electron-hole droplets in semiconductors*, Vol. 6, edited by C. D. Jeffries and L. V. Keldysh (North-Holland, Amsterdam, 1983).
- [8] S. W. Koch, H. Haug, G. Schmieder, W. Bohnert, and C. Klingshirn, *Phys. Status Solidi (b)* **89**, 431 (1978).
- [9] C. Klingshirn, M. Jörger, T. Fleck, and A. Jolk, *Solid State Commun.* **134**, 155 (2005).
- [10] L. V. Keldysh, *Proc. 9th Int. Conf. Phys. Semicond.* (Nauka, Moscow, 1968) p. 1303.
- [11] 総説として、C. Weisbuch, *Semiconductors and Semimetals: Applications of Multi-quantum Wells, Selective Doping, and Superlattice*, Vol. 24, edited by R. Dingle (Academic Press, New York, 1987) p. 1.
- [12] E. Finkman, M. D. Sturge, M.-H. Meynadier, R. E. Nahory, M. C. Tamargo, D. H. Hwang, and C. C. Chang, *J. Lumin.* **39**, 57 (1987).

- [13] M. Nakayama, J. Lumin. **87-89**, 15 (2000).
- [14] G. H. Wannier, Phys. Rev. **52**, 191 (1937).
- [15] J. Frenkel, Phys. Rev. **37**, 17 (1931).
- [16] *Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*, Landolt-Börnstein New Series, Group III, Vol. 17a, edited by O. Madelung, M. Schulz, and H. Weiss (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [17] *Physics of Group II-VI and I-VII Compounds, Semimagnetic Semiconductors*, Landolt-Börnstein New Series, Group III, Vol. 17b, edited by O. Madelung, M. Schulz, and H. Weiss (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [18] A. V. Rodina, M. Dietrich, A. Göldner, L. Eckey, A. Hoffmann, Al. L. Efros, M. Rosen, and B. K. Meyer, Phys. Rev. B **64**, 115204 (2001).
- [19] J. J. Hopfield, Phys. Rev. **122**, 1555 (1958).
- [20] B. G. Ulbrich and G. W. Fehrenbach, Phys. Rev. Lett. **43**, 963 (1979).
- [21] Y. Masumoto, Y. Unuma, Y. Tanaka, and S. Shionoya, J. Phys. Soc. Jpn. **47**, 1844 (1979).
- [22] T. Ikehara and T. Itoh, Phys. Rev. B **44**, 9283 (1991).
- [23] Y. Segawa, Y. Aoyagi, and S. Namba, J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 3664 (1983).
- [24] L. Esaki and R. Tsu, IBM J. Res and Dev. **14**, 61 (1970).
- [25] 総説として、F. T. Vasko and A. V. Kuznetsov, *Electronic States and Optical Transition in Semiconductor Heterostructures* (Springer-Verlag, New York, 1999).
- [26] N. Sano, H. Kato, M. Nakayama, S. Chika, and H. Terauchi, Jpn. J. Appl. Phys. **23**, L640 (1984).
- [27] G. Bastard, Phys. Rev. B **24**, 5693 (1981).
- [28] S. Adachi, J. Appl. Phys. **58**, R1 (1985).
- [29] D. S. Jiang, K. Kelting, T. Isu, H. J. Queisser, and K. Ploog, J. Appl. Phys. **63**, 854 (1988).
- [30] K. J. Moore, P. Dawson, and C. T. Foxon, Phys. Rev. B **38**, 3368 (1988).
- [31] M. Nakayama, I. Tanaka, I. Kimura, and H. Nishimura, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 41 (1990).
- [32] R. Dingle, W. Wiegmann, and C. H. Henry, Phys. Rev. Lett. **33**, 827 (1974).
- [33] L. C. Andreani and A. Pasquarello, Phys. Rev. B **42**, 8928 (1990).
- [34] R. L. Greene, K. K. Bajaj, and D. E. Phelps, Phys. Rev. B **29**, 1807 (1984).
- [35] T. Tsuchiya and S. Katayama, Physica B **249-251**, 612 (1998).

- [36] T. Tsuchiya, *J. Lumin.* **87-89**, 509 (2000).
- [37] E. L. Ivchenko, V. P. Kochereshko, P. S. Kosobukin, I. N. Uraltsev, and D. R. Yakovlev, *Solid State Commun.* **70**, 529 (1989).
- [38] N. Holonyak, jr., S. F. Bevacqua, C. V. Bielan, and S. J. Lubowski, *Appl. Phys. Lett.* **3**, 47 (1962).
- [39] C. B. à la Guillaume, J. M. Debever, and F. Salvan, *Phys. Rev.* **177**, 567 (1969).
- [40] D. Magde and H. Mahr, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 890 (1970).
- [41] K. Bohnert, G. Schmieder, and C. Klingshirn, *Phys. Status Solidi (b)* **98**, 175 (1980).
- [42] C. Klingshirn, *Phys. Status Solidi (b)* **71**, 547 (1975).
- [43] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3270 (1998).
- [44] I. M. Catalano, R. Cingolani, M. Ferrara, and M. Lugara, *Solid Status Commun.* **43**, 371 (1982).
- [45] P. R. Newbury, K. Shazard, and D. A. Cammack, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1065 (1991).
- [46] J. Holst, L. Eckey, A. Hoffmann, I. Broser, B. Schöttker, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1439 (1998).
- [47] S. Bidnyk, T. J. Schmidt, B. D. Little, and J. J. Song, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1 (1999).
- [48] K. Kazlauskas, G. Tamulaitis, A. Zukauskas, T. Suski, P. Perlin, M. Leszczynski, P. Prystawko, and I. Grzegory, *Phys. Rev. B* **69**, 245316 (2004).
- [49] M. Nakayama, R. Kitano, M. Ando, and T. Uemura, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 092106 (2005).
- [50] M. Nakayama and K. Sakaguchi, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 261904 (2008).
- [51] I. Tanaka and M. Nakayama, *J. Appl. Phys.* **92**, 3511 (2002).
- [52] H. Ichida, Y. Kanematsu, T. Shimomura, K. Mizoguchi, D. Kim, and M. Nakayama, *Phys. Rev. B* **72**, 045210 (2005).
- [53] H. Ichida, Y. Kanematsu, K. Mizoguchi, D. Kim, and M. Nakayama, *Phys. Rev. B* **76**, 085417 (2007).
- [54] T. Fischer and J. Bille, *J. Appl. Phys.* **45**, 3937 (1974).
- [55] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3270 (1998).

- [56] Y. Kawakami, I. Hauksson, H. Stewart, J. Simpson, K. A. Prior, and B. C. Cavenett, *Phys. Rev. B* **48**, 11994 (1993).
- [57] J. Y. Jen, T. Tsutsumi, I. Souma, Y. Oka, and H. Fujiyasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1542 (1993).
- [58] H. D. Sun, T. Makino, N. T. Tuan, Y. Segawa, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 4250 (2000).
- [59] M. Nakayama, T. Hirao, and T. Hasegawa, *J. Appl. Phys.* **105**, 123525 (2009).
- [60] M. Nakayama, T. Hirao, and T. Hasegawa, *Physica E* **42**, 2644 (2010).
- [61] M. Bamba, S. Wakaiki, H. Ichida, K. Mizoguchi, D. Kim, M. Nakayama, and Y. Kanematsu, *Phys. Rev. B* **91**, 235205 (2015).
- [62] S. Wakaiki, H. Ichida, K. Mizoguchi, D. Kim, Y. Kanematsu, and M. Nakayama, *Phys. Status Solidi (c)* **8**, 116 (2011).
- [63] S. Wakaiki, H. Ichida, K. Mizoguchi, D. Kim, M. Nakayama, and Y. Kanematsu, *Eur. Phys. J. B* **86**, 387 (2013).
- [64] J. R. Haynes, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 860 (1966).
- [65] V. M. Asnin and A. A. Rogachev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis'ma Red.* **7**, 464 (1968) [*JETP Lett.* **7**, 360 (1968)].
- [66] M. Combescot and P. Nozieres, *J. Phys. C* **5**, 2369 (1972).
- [67] W. T. Brinkman and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **7**, 1508 (1973).
- [68] G. A. Thomas, T. M. Rice, and J. C. Hensel, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 219 (1974).
- [69] V. S. Bagaev, N. V. Zamkovets, L. V. Keldysh, N. N. Sibel'din, and V. A. Tsvetkov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **70**, 1501 (1976) [*Sov. Phys. JETP* **43**, 783 (1976)].
- [70] N. V. Zamkovets, N. N. Sibel'din, V. B. Stopachinskii, and V. A. Tsvetkov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **74**, 1147 (1978) [*Sov. Phys. JETP* **47**, 603 (1978)].
- [71] R. B. Hammond, T. C. McGill, and J. W. Mayer, *Phys. Rev. B* **13**, 3566 (1976).
- [72] J. Shah, M. Combescot, and A. H. Dayem, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1497 (1977).
- [73] T. Suzuki and R. Shimano, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 057401 (2009).
- [74] H. Maaref, J. Barrau, M. Brosseau, J. Collet, and J. Mazzaschi, *Solid State Commun.* **22**, 593 (1977).

- [75] H. Kalt, K. Reimann, W. W. Rühle, M. Rinker, and E. Bauser, *Phys. Rev. B* **42**, 7058 (1990).
- [76] R. Shimano, M. Nagai, K. Horiuchi, and M. Kuwata-Gonokami, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 057404 (2002).
- [77] D. A. Kleinman, *Phys. Rev. B* **33**, 2540 (1986).
- [78] P. Hawrylak, *Phys. Rev. B* **39**, 6264 (1989).
- [79] T. Ando, M. Nakayama, and M. Hosoda, *Phys. Rev. B* **69**, 165316 (2004).
- [80] H. Kalt, R. Nötzel, K. Ploog, and H. Gießen, *Solid State Commun.* **82**, 285 (1992).
- [81] H. Kalt, *J. Lumin.* **60&61**, 262 (1994).
- [82] J. Collet, J. Barreau, M. Broussau, and H. Maaref, *Phys. Status Solidi (b)* **80**, 461 (1977).
- [83] Y. Furukawa, H. Takeuchi, and M. Nakayama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 054709 (2014).
- [84] 古川喜彬、中山正昭、第 27 回光物性研究会論文集, 331 (2016).
- [85] Y. Furukawa and M. Nakayama, *J. Phys.: Conf. Ser.* **619**, 012005 (2015).
- [86] Y. Furukawa and M. Nakayama, *Phys. Status Solidi (c)* **13**, 101 (2016).
- [87] Y. Furukawa and M. Nakayama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 034701 (2016).
- [88] M. A. Lampert, *Phys. Rev. Lett.* **1**, 450 (1958).
- [89] A. Mysyrowicz, J. B. Grun, R. Levy, A. Bivas, and S. Nikitine, *Phys. Lett.* **26**, 615 (1968).
- [90] S. Nikitine, A. Mysyrowicz, and J. B. Grun, *Helv. Phys. Acta.* **41**, 1058 (1968).
- [91] T. Goto, H. Souma, and M. Ueta, *J. Lumin.* **1**, 231 (1970).
- [92] H. Souma, T. Goto, and M. Ueta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 697 (1970).
- [93] O. Akimoto and E. Hanamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 1537 (1972).
- [94] I. Pelant and J. Valenta, *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors* (Oxford University Press, Oxford, 2012) p.205.
- [95] P. L. Gouley and J. P. Wolf, *Phys. Rev. B* **44**, 9283 (1991).
- [96] K. Kyhm, R. A. Taylor, J. F. Ryan, T. Aoki, M. Kuwata-Gonokami, B. Beaumont, and P. Gilbert, *Phys. Rev. B* **65**, 193102 (2002).
- [97] J. M. Hvam, G. Blattner, M. Reuscher, and C. Klingshirn, *Phys. Status Solidi (b)* **118**, 179 (1983).
- [98] S. Suga and T. Koda, *Phys. Status. Solidi (b)* **61**, 291 (1974).

- [99] R. C. Miller, D. A. Kleinman, A. C. Gossard, and O. Munteanu, Phys. Rev. B **25**, 6545 (1982).
- [100] T. Tsuchiya and S. Katayama, Solid State Electron. **42**, 1523 (1998).
- [101] R. Cingolani, Y. Chen, and K. Ploog, Phys. Rev. B **38**, 13478 (1988).
- [102] M. Nakayama, K. Suyama, and H. Nishimura, Phys. Rev. B **51**, 7870 (1995).
- [103] H. Haug and S. Koch, Phys. Status Solidi (b) **82**, 531 (1997).
- [104] S. Adachi, T. Miyashita, S. Takeyama, Y. Takagi, A. Tackeuch, and M. Nakayama, Phys. Rev. B **55**, 1654 (1997).
- [105] J. Aaviksoo, J. Lumin. **48&49**, 57 (1991).
- [106] J. M. Luttinger and W. Kohn, Phys. Rev. **97**, 869 (1955).
- [107] B. V. Shanabrook, O. J. Glembocki, D. A. Broido, and W. I. Wang, Phys. Rev. B **39**, 3411 (1989).
- [108] A. Laskin and V. Laskin, Proc. SPIE **8490**, 84900J (2012).
- [109] C. Fabry and A. Pérot, Ann. Chim. Phys. **16**, 7 (1899).
- [110] H. X. Jiang and J. Y. Lin, Appl. Phys. Lett. **74**, 1066 (1999).
- [111] C. Tanguy, P. Lefebvre, H. Mathieu, and R. J. Elliott, J. Appl. Phys. **82**, 798 (1997).
- [112] H. Mathieu, P. Lefebvre, and P. Christol, Phys. Rev. B **46**, 4092 (1992).
- [113] M. V. Marquezini, J. Tignon, T. Hasche, and D. S. Chemla, Appl. Phys. Lett. **73**, 2313 (1998).
- [114] J. S. Blakemore, J. Appl. Phys. **62**, 4528 (1987).
- [115] M. Nakayama, I. Tanaka, T. Doguchi, and H. Nishimura, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L1760 (1990).
- [116] R. E. Fern and A. Onton, J. Appl. Phys. **42**, 3499 (1971).
- [117] G. Lasher and F. Stern, Phys. Rev. **133**, A553 (1964).
- [118] P. T. Landsberg, Phys. Status Solidi **15**, 623 (1966).
- [119] P. T. Landsberg, Solid State Electron. **28**, 137 (1985).
- [120] H. Kalt and M. Rinker, Phys. Rev. B **45**, 1139 (1992).
- [121] M. Capizzi, S. Modesti, A. Frova, J. L. Staehli, M. Guzzi, and R. A. Logan, Phys. Rev. B **29**, 2028 (1984).

- [122] C. B. à la Guillaume and M. Voos, Phys. Rev. B **7**, 1723 (1973).
- [123] J. Shah, R. F. Leheny, W. R. Harding, and D. R. Wight, Phys. Rev. Lett. **38**, 1164 (1977).
- [124] D. Bimberg, M. S. Skolnick, and W. J. Choyke, Phys. Rev. Lett. **40**, 56 (1978).
- [125] M.-H. Meynadier, R. E. Nahory, J. M. Worlock, M. C. Tamargo, and J. L. de Miguel, and M. D. Sturge, Phys. Rev. Lett. **60**, 1338 (1988).
- [126] M. S. Skolnick, G. W. Smith, I. L. Spain, C. R. Whitehouse, D. C. Herbert, D. M. Whittaker, and L. J. Reed, Phys. Rev. B **39**, 11191 (1989).
- [127] M. Nakayama, K. Imazawa, K. Suyama, I. Tanaka, and H. Nishimura, Phys. Rev. B **49**, 13564 (1994).
- [128] J. Feldmann, J. Nunnenkamp, G. Peter, E. Göbel, J. Kuhl, K. Ploog, P. Dawson, and C. T. Foxson, Phys. Rev. B **42**, 5809 (1990).
- [129] D. E. Aspnes, S. M. Kelso, R. A. Logan, and R. Bhat, J. Appl. Phys. **60**, 754 (1986).

研究業績

学術論文 (*は本学位論文の関連論文)

- [1]* “Polariton Characteristics of Photoluminescence Dynamics of Exciton–Exciton Scattering in GaAs/AlAs Multiple Quantum Wells”
Yoshiaki Furukawa, Hideo Takeuchi, and Masaaki Nakayama
Journal of the Physical Society of Japan **83**, 054709 (2014)
- [2] “Correlation between the intra-atomic Mn³⁺ photoluminescence and antiferromagnetic transition in an YMnO₃ epitaxial film”
Masaaki Nakayama, Yoshiaki Furukawa, Kazuhiro Maeda, Takeshi Yoshimura, Hiroshi Uga, and Norifumi Fujimura
Applied Physics Express **7**, 023002 (2014)
- [3] “Photoluminescence characteristics of polariton condensation in a CuBr microcavity”
Masaaki Nakayama, Katsuya Murakami, Yoshiaki Furukawa, and DaeGwi Kim
Applied Physics Letter **105**, 021903 (2014)
- [4]* “Photoluminescence observation of electron-hole droplets in a GaAs/AlAs type-II superlattice”
Yoshiaki Furukawa and Masaaki Nakayama
Journal of Physics: Conference Series **619**, 012005 (2015)
- [5] “Systematic investigation of effects of exciton-acoustic-phonon scattering on photoluminescence rise times of free excitons in GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As single quantum wells”
Masaaki Nakayama, Tatsuya Ohno, and Yoshiaki Furukawa
Journal of Applied Physics **117**, 134306 (2015)

- [6] “Polariton-condensation effects on photoluminescence properties in a CuBr microcavity”
Masaaki Nakayama, Katsuya Murakami, Yoshiaki Furukawa, and DaeGwi Kim
Journal of Physics: Conference Series **619**, 012015 (2015)
- [7] * “Photoluminescence dynamics of formation of electron-hole droplets in a GaAs/AlAs type-II superlattice”
Yoshiaki Furukawa and Masaaki Nakayama
Physica Status Solidi (c) **13**, 101 (2016)
- [8] * “Photoluminescence from exciton-electron inelastic scattering in a GaAs/AlAs multiple-quantum-well structure”
Saeka Nakanishi, Yoshiaki Furukawa, and Masaaki Nakayama
Physica Status Solidi (c) **13**, 109 (2016)
- [9] * “Dynamical formation process of electron-hole droplets in a GaAs/AlAs type-II superlattice”
Yoshiaki Furukawa and Masaaki Nakayama
Journal of the Physical Society of Japan **85**, 034701 (2016)
- [10] “Initial process of photoluminescence dynamics of self-trapped excitons in a β -Ga₂O₃ single crystal”
Suguru Yamaoka, Yoshiaki Furukawa, and Masaaki Nakayama
Physical Review B **95**, 094304 (2017)
- [11] “Polariton-condensation effects on photoluminescence dynamics in a CuBr microcavity”
Masaaki Nakayama, Katsuya Murakami, and Yoshiaki Furukawa
Journal of Luminescence, in press.

国際学会発表

- [1] “Mott transition from biexciton in a GaAs/AlAs multiple-quantum-well structure”
4th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (Gdańsk, Poland, July 14-19, 2013)
Yoshiaki Furukawa and Masaaki Nakayama
- [2] “Photoluminescence observation of electron-hole droplets in a GaAs/AlAs type-II superlattice”
6th International Conference on Optical, Optoelectronic, and Photonic Materials and Applications (Leeds, UK, July 27-August 1, 2014)
Yoshiaki Furukawa and Masaaki Nakayama
- [3] “Photoluminescence characteristics of formation of electron-hole droplets in a GaAs/AlAs type-II superlattice”
11th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (Montréal, Canada, May 18-22, 2015)
Yoshiaki Furukawa and Masaaki Nakayama
- [4] “Polariton-like propagation of photoluminescence from exciton-exciton scattering in a GaAs/AlAs multiple-quantum-well structure”
19th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (Paris, France, July 17-22, 2016)
Yoshiaki Furukawa and Masaaki Nakayama