

β -Ga₂O₃ 単結晶における
自己束縛励起子の光学特性に関する研究

令和3年3月

大阪市立大学大学院

工学研究科

やまおか すぐる
山岡 優

目次

第 1 章	序論.....	- 1 -
1-1	はじめに.....	- 1 -
1-2	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の基礎物性.....	- 3 -
1-3	自由励起子の基礎.....	- 7 -
1-4	自己束縛励起子の基礎.....	- 10 -
1-5	アルカリハライドにおける自己束縛励起子.....	- 14 -
1-6	本研究で用いた試料.....	- 15 -
1-7	本研究の目的と本論文の構成.....	- 16 -
第 2 章	自己束縛励起子の基礎光学特性.....	- 18 -
2-1	はじめに.....	- 18 -
2-2	アーバックテイル.....	- 18 -
2-3	発光スペクトルと発光励起スペクトル.....	- 20 -
2-3-1	実験方法.....	- 20 -
2-3-2	実験結果と考察.....	- 22 -
2-4	アーバックテイルの温度依存性に基づく自己束縛励起子の安定性の解析.....	- 24 -
2-4-1	実験方法.....	- 24 -
2-4-2	実験結果と考察.....	- 24 -
2-5	自己束縛励起子発光の偏光特性.....	- 29 -
2-5-1	実験方法.....	- 29 -
2-5-2	実験結果と考察.....	- 30 -
2-6	まとめ.....	- 34 -
第 3 章	自己束縛励起子発光ダイナミクスの初期過程.....	- 36 -
3-1	はじめに.....	- 36 -
3-2	発光ダイナミクスと発光立ち上がり過程の解析.....	- 37 -
3-2-1	実験方法.....	- 37 -
3-2-2	実験結果と考察.....	- 39 -
3-3	まとめ.....	- 48 -
第 4 章	自己束縛励起子発光をプローブとした多光子吸収特性.....	- 49 -
4-1	はじめに.....	- 49 -

4-2 多光子励起による自己束縛励起子の発光と多光子数に対する状態密度特異点の影響	- 50 -
4-2-1 実験方法	- 50 -
4-2-2 実験結果と考察	- 51 -
4-3 まとめ	- 60 -
第5章 総括	- 62 -
謝辞	- 65 -
参考文献	- 66 -
研究業績	- 70 -

第1章 序論

1-1 はじめに

酸化物は、地球上で最も豊富な材料の一つである。酸素のクラーク数は約 50%であり、金属元素と結合して酸化物を形成する。酸化物の中には、絶縁体、半導体、強磁性体、及び、強誘電体等の物理的性質を示すものが存在し、それら物性とデバイス応用の観点から大きな注目を集めている[1]。これまで、電子デバイスにはシリコン(Si)が CMOS プラットフォームとして幅広く用いられ、光デバイスには主に III-V 族化合物半導体が近赤外領域における光機能性材料として用いられてきた。しかしながら、上記の材料では比較的小さなバンドギャップエネルギー(E_g)により、トランジスタの高耐圧化や発光波長の短波長化に限界があるため、パワーエレクトロニクスへの応用や可視から深紫外領域の光デバイスへの応用が困難である。そこで、新たにワイドギャップ酸化物半導体が注目されている。一般的に酸化物半導体は、広いバンドギャップエネルギーを有することから、高出力・高耐圧の電子デバイス、または、紫外領域での光デバイスへの応用が可能となる。従って、酸化物は次世代の新規な電子・光デバイスのための重要な材料の一つであり、近年盛んに研究が行われている。その中でも、特に顕著な注目を集めている酸化物材料が、ガリウムの酸化物である酸化ガリウム(Ga_2O_3)である。

最安定の結晶相である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は単斜晶系に属しており、約 4.7 eV のバンドギャップエネルギーを有する[2]。これは、パワーデバイスの代表的な材料である窒化ガリウム(GaN)や炭化ケイ素(SiC)のバンドギャップエネルギー(GaN で $E_g=3.4$ eV[3]、4H-SiC で $E_g=3.26$ eV[4])よりも大きな値である。2012 年、東協らにより $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を用いた高耐圧の電界効果型トランジスタが作製され、GaN や SiC を凌駕するパワーデバイスとして有望であることが示された[5]。それ以降、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を用いた電子デバイスの研究が飛躍的に活発になった。他方で、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は電子デバイス応用だけではなく、光デバイスとしての可能性を持っている。例えば、酸素欠陥等の導入により容易に n 型伝導性を示すことから、透明酸化物導電体(transparent conductive oxide: TCO)として応用される[6, 7]。また、ワイドギャップ性から、深紫外光検出器[8]、可視光で透明な光導波路[9]、炎検出器[10]

としても利用される。これらの機能性に加えて、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は融液成長法により、大口径の単結晶基板の作製が可能であるため[11]、産業化の観点からも優れている。以上の優位性から、デバイス研究が先行して活発に進められてきたものの、電子・光物性に関する基礎物性のその多くが未解明である。近年はデバイス研究の進展とともに、基礎物性の理解がより一層重要となり、実験と理論の両面から活発に研究が行われるようになった。

ここでは、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の電子・光物性の根幹を成す正孔の性質を説明する。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を含めた多くの酸化半導体の価電子帯は、酸素の p 軌道によって形成される。そのバンド分散がフラットであるために、正孔の有効質量は非常に大きくなる[12]。そして、大きな有効質量を有する正孔は、結晶格子を歪ませながら自発的に局在化する。この現象は、正孔の自己束縛と呼ばれる。局在化した正孔は、自己束縛正孔(self-trapped hole: STH)と呼ばれる。STH は電子を捕獲し、自己束縛励起子(self-trapped exciton: STE)を形成する。STH と STE は、ともに準粒子であり、キャリアもしくは自由励起子の本質的な緩和状態である。STE は、自由励起子と音響フォノンの相互作用を考慮した豊沢モデルで解釈される[13]。また、STE は発光中心として振舞い、その発光は大きなストークスシフトを伴った、ガウス型のブロードな形状となる[13, 14]。なお、電子デバイス応用の観点からは、有効質量が非常に大きい正孔、STH、及び、STE が存在することは、p 型伝導性の獲得が困難であることを示唆している。言い換えれば、原理的にバイポーラトランジスタの実現が課題である。

これまで $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ において、紫外領域にガウス型のブロードな発光バンドが観測され、STE 発光であるとされてきた [15-18]。しかしながら、その明確な実験的証拠は示されおらず、現象論的な推察に留まっていた。また、STE 状態の形成安定性や、STE 発光ダイナミクスといった詳細な光物性は、明確にされていない。そこで、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の基礎物性を特徴づける本質的な緩和状態である STE の性質を、光物性の観点から詳細に解明することは、光・電子デバイス応用と基礎研究の両面から極めて重要である。

本研究は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶を対象として、その STE の光学特性の解明を目的にしており、励起子-格子相互作用の観点に基づく STE 形成の安定性、STE の発光偏光特性、STE の発光ダイナミクスの初期過程、及び、STE 発光をプローブとした多光子吸収特性を明らかにするものである。

1-2 β -Ga₂O₃ の基礎物性

Ga₂O₃には、 α 、 β 、 δ 、 γ 、及び、 ε の5つの結晶多形が存在する[19]。その中で、単斜晶系に属する β -Ga₂O₃が最安定相である。その他の準安定相は、約800度における高温加熱によって最安定の β 型へ相転移する[20]。準安定相のうち、Corundum構造である α -Ga₂O₃も電子デバイスとして有望視される。 α -Ga₂O₃は、ミストエピタキシー法によってサファイア基板上に成長される[21]。 α -Ga₂O₃のバンドギャップエネルギーは5.3 eVで、 β 型と同様にワイドギャップの性質を示し[21]、高耐圧のパワーデバイスの有力な候補として位置付けられている。 β -Ga₂O₃の単位格子を図1-1(a)に示す。格子定数は $a=12.23$ Å、 $b=3.04$ Å、及び、 $c=5.80$ Åであり、結晶角は $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=103.7^\circ$ 、及び、 $\gamma=90^\circ$ である[20]。 β -Ga₂O₃の単位格子は、2種類のガリウム原子(Ga(I)とGa(II))と3種類の酸素原子(O(I)、O(II)、及び、O(III))から構成されている。図1-1(b)に示されるように、Ga(I)は4つの酸素原子にパッキングされており、正四面体構造をとる。Ga(II)は6つの

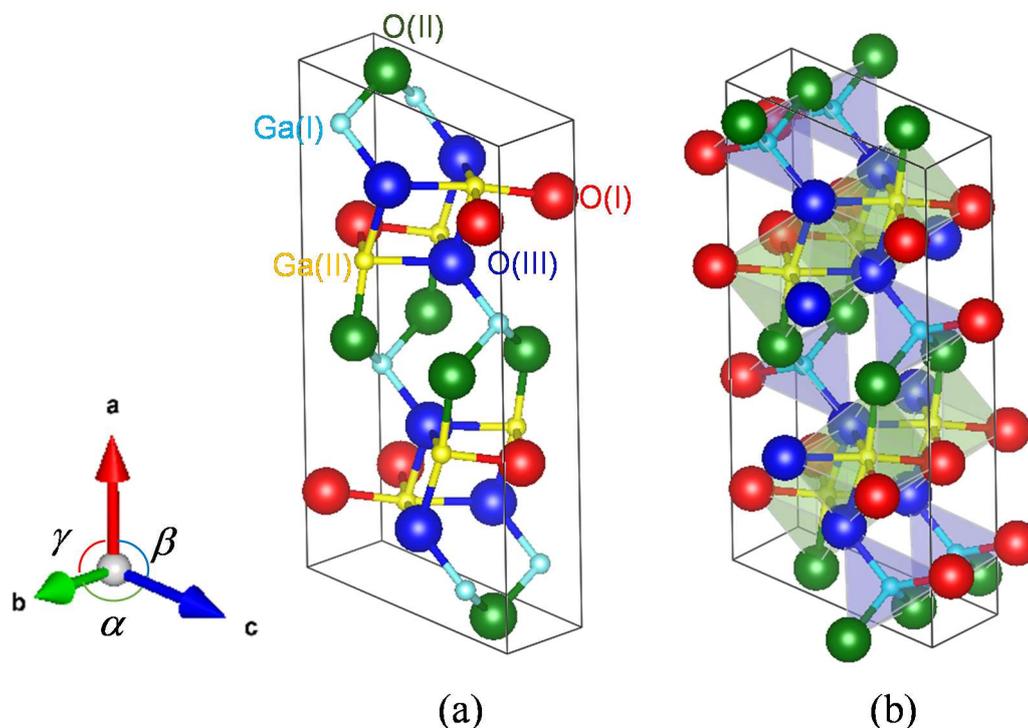


図1-1: β -Ga₂O₃の(a)結晶構造と(b)酸素パッキングの状態を視覚化したもの。 a 、 b 、及び、 c は結晶軸、 α 、 β 、及び、 γ は結晶角を表している。Ga(I)とGa(II)は2種類のガリウム原子、O(I)、O(II)、及び、O(III)は3種類の酸素原子を表している。

酸素原子にパッキングされており、正八面体構造をとる。そして、それらの構造が、 b 軸に沿って配列している。

次に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のバンド端近傍の光吸収に関して、文献[22, 23]に基づいて群論の観点から述べる。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の点群は、単斜晶系の C_{2h} である[22]。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のバンド端近傍における光吸収特性は、単斜晶系の対称性の低さのために、 a 、 b 、及び、 c 軸の全ての軸に対して偏光特性を示す。文献[22]においては、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の室温におけるバンドギャップエネルギーは、 $E//a$ の場合 $E_g=4.55$ eV、 $E//b$ の場合 $E_g=4.70$ eV、 $E//c$ の場合 $E_g=4.48$ eVと報告されている。 E は、光の電場を示している。図 1-2 は、文献[22, 23]に基づいて $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ における Γ 点の価電子帯の頂上(valence band maximum: VBM)近傍から伝導帯の底(conduction band minimum: CBM)への許容な光学遷移とその既約表現の序列を模式的に示している。表 1-1 は、点群 C_{2h} の既約表現とその基底関数を示している[23]。 x 、 y 、及び、 z は、それぞれ a^* 、 b 、及び、 c 軸方向を表している[23]。なお、 a^* は ac 面内に定義される軸であり、 $a^* \perp c$ を満たし a 軸から 13.7° 傾いている。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のCBMの

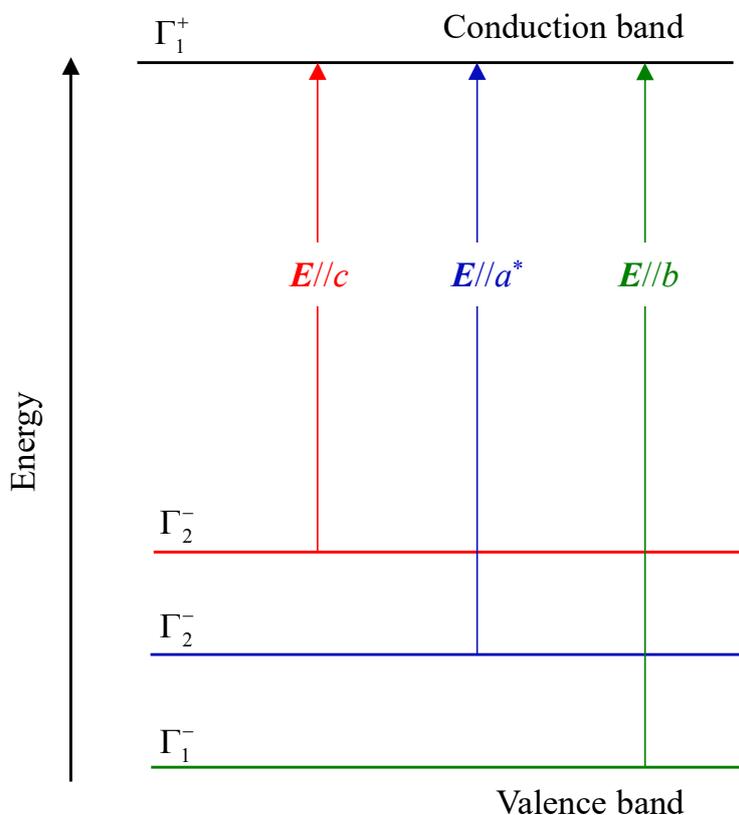


図 1-2: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ における Γ 点の価電子帯の頂上近傍から伝導帯の底への許容な光学遷移とその既約表現の序列の模式図[22, 23]。

表 1-1: 点群 C_{2h} の既約表現と基底関数[23]。

既約表現	基底関数
Γ_1^+	x^2, y^2, z^2, xz
Γ_2^+	xy, yz
Γ_1^-	y
Γ_2^-	x, z

既約表現は、等方的な性質を持つ Γ_1^+ で表せる[23]。単斜晶系の点群 C_{2h} は、閃亜鉛鉱構造の点群 T_d の対称性が低下したものである[24]。スピン-軌道相互作用がない場合、閃亜鉛鉱構造の価電子帯の既約表現は、状態数が3重縮退している Γ_5 で表せる[25]。閃亜鉛鉱構造から単斜晶構造へ対称性が低下すると $\Gamma_5 \rightarrow 2\Gamma_1^+ + \Gamma_2^+$ 、もしくは、 $\Gamma_5 \rightarrow 2\Gamma_1^- + \Gamma_2^-$ に分裂する[22, 24]。表 1-1 で示した既約表現の基底関数のうち、価電子帯においては双極子モーメントを持つものが光学遷移許容となり、そうでないものは光学遷移禁制となる。従って、 Γ_1^- と Γ_2^- が光学遷移許容である。詳細には、エネルギーが低いバンド間遷移から順に、 Γ_2^- から Γ_1^+ への遷移が $E//c$ で許容、 Γ_2^- から Γ_1^- の遷移が $E//a^*$ で許容、 Γ_1^- から Γ_1^+ の遷移が $E//b$ で許容となる[22, 23]。

次に、文献[26]に基づいて酸化物半導体のバンドギャップの成因について述べる。

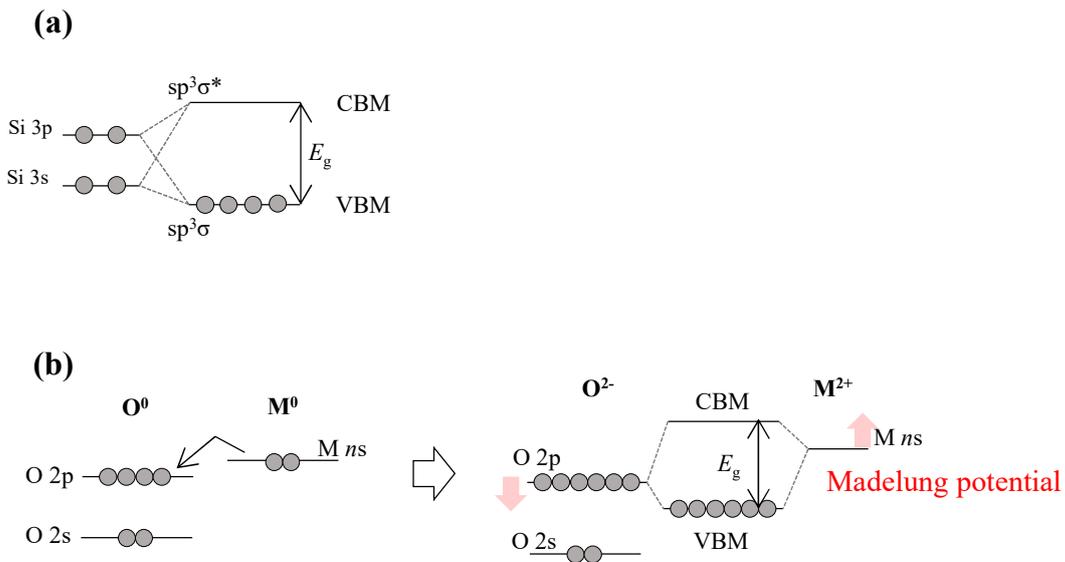


図 1-3: (a)Si と (b)金属酸化物のバンドギャップの成因を表す模式図[26]。

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を含めた酸化物の多くは、伝導帯が金属イオンの s 軌道、価電子帯が酸素イオンの 2p 軌道で構成される。図 1-3 は、(a)Si と(b)金属酸化物のバンドギャップの成因を表す模式図を表している。2つの Si 原子が近づくと、 sp^3 混成軌道を形成する(図 1-3(a))。結合軌道の $sp^3\sigma$ が VBM を形成し、反結合軌道の $sp^3\sigma^*$ が CBM を形成する。一方、金属酸化物では、金属原子 M と酸素原子 O が近づくと、電子の移動が起こり、金属イオンと酸素イオンは、それぞれが作るマードルングポテンシャルによって安定化させられる(図 1-3(b))。ここで、 Mns は金属の n 番目の s 軌道を意味している。金属酸化物では、マードルングポテンシャルが数 eV の大きさとなるため、ワイドギャップとなりやすい[26]。また、Si は完全な共有結合性によってバンドギャップを形成するのに対し、金属酸化物は共有結合性と強いイオン結合性によってバンドギャップが形成される。金属酸化物では、酸素の 2p 軌道の局在性によって正孔のドーピングが難しいことに加えて、有効質量が大きいために(詳細は後述)、正孔の移動度が小さくなってしまふことから、 p 型伝導性を得ることが非常に難しい。一方で、電子に関しては s 軌道の球対称に拡がった性質により、金属原子上に分布する電子分布の重なりが大きくなるため、移動度が大きくなるという特徴を有する[26]。金属酸化物が TCO の性質を示すのは、このためである。

ここから、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のバンド構造について述べる。図 1-4 は、Varley らの第一原理計

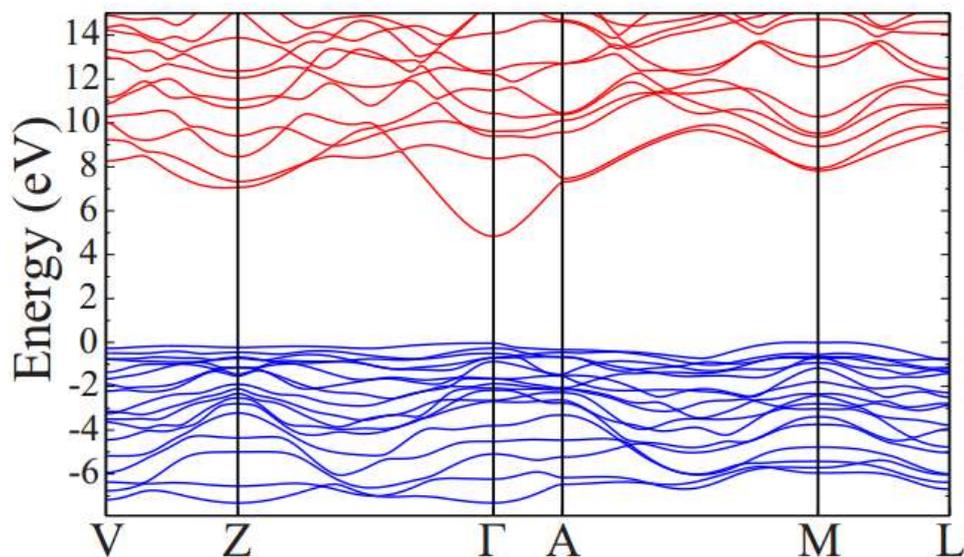


図 1-4: 第一原理計算による $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のバンド構造[27]。

算による $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のバンド構造の計算結果を表している[27]。伝導帯は Ga の 4s 軌道、価電子帯は酸素の 2p 軌道で構成されている。 Γ 点に着目すると、価電子帯のエネルギー分散は非常に小さい。電子と正孔の有効質量 m^* は、以下の式で与えられる。

$$m^* = \hbar^2 / (d^2 E / dk^2) \quad (1-1)$$

式(1-1)より、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の価電子帯の分散がほぼフラットであることは、正孔の有効質量が大きいことを意味する。文献[27]において、真空中の電子質量 m_0 を用いて電子の有効質量は $0.281 \pm 0.005 m_0$ 、正孔の有効質量は Γ -Z 点に沿って $40 m_0$ と計算されている。なお文献[27]の計算では、図 1-4 に示されるような、ブリルアンゾーンにおいて対称性の高いいくつかの特異点だけを考慮しており、単斜晶系の複雑性を完全には取り込んでいない。例えば文献[28, 29]では、その他の状態密度特異点も考慮した、より精密な計算がなされている。

次に、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の発光特性について説明する。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ において、紫外域に観測される大きなストークスシフトを伴ったブロードな発光バンドは、STE からの発光と考えられているが、現象論に留まっていた[15-18]。STE は本質的な緩和状態であり、発光中心として重要な役割を担う。1-1 節で述べたように、有効質量が大きい正孔は、まわりの格子を歪ませ自ら作り出した格子歪みに捕らえられて局在した後、電子を捕獲して STE を形成する。あるいは、自由励起子が自己束縛を起こし、STE を形成する[13, 14]。広義には、STE はポーラロン的一种である(詳細は、1-4 節を参照)。STE からの発光は、大きなストークスシフトを伴ったブロードなガウス型の発光バンドとして観測される[13, 14]。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ においては、不純物のドーピングによって、青色領域から緑色領域にかけても発光が観測される場合もあり、それらはドナー・アクセプタ対発光と考えられている[15, 18]。

1-3 自由励起子の基礎

バンドギャップエネルギー以上の光子エネルギーを有する光を半導体結晶に照射すると、光子が吸収され、価電子帯の電子が伝導帯に励起される。伝導帯に励起された電子と価電子帯の正孔の間にはクーロン引力が働き、束縛状態を形成する。この励起状態は、励起子と呼ばれる。励起子は、並進対称性を持つ結晶を波動として自由に伝播し、

これは自由励起子と呼ばれる。励起子は、その励起子ボーア半径 a_B^* と格子間隔 a_0 の大小関係により 2 つの形態に分類される。励起子ボーア半径が格子間隔より小さい場合 ($a_B^* < a_0$) の場合、励起子は 1 原子の近くに局在し、双極子-双極子相互作用によって結晶中を移動する。このような励起子は、フレンケル励起子に分類される。一般的に有機物等で形成される励起子は、これに当てはまる。一方、励起子ボーア半径が格子間隔に比べて大きい ($a_B^* > a_0$) 場合、ワニエ励起子に分類される。無機半導体の励起子は、ワニエ励起子に分類される。

ワニエ励起子の概略を述べる[25]。1 電子状態としての伝導帯の電子と価電子帯の正孔の間には、クーロン引力

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \quad (1-2)$$

が働く。ここで、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は結晶の比誘電率、 \mathbf{r}_e と \mathbf{r}_h はそれぞれ電子と正孔の座標ベクトルである。 ϵ_r は、電子と正孔間のクーロン引力を遮蔽する度合いを意味する。自由励起子のエネルギー E_x は、水素原子モデルに基づくと、

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

で与えられる。ここで、 M ($M = m_e^* + m_h^*$) は励起子の重心質量、 m_e^* と m_h^* はそれぞれ電子と正孔の有効質量、 E_b は励起子束縛エネルギー、 n は主量子数、 \mathbf{K} は励起子波数ベクトル (重心運動ベクトル) を表す。第 2 項は励起子の相対運動が量子化されることによって生じる離散化エネルギー、第 3 項は励起子の並進運動による運動エネルギーを表している。図 1-5 は、式(1-3)に基づく励起子分散関係の概略図を示している。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。緑色領域は、連続状態を示している。また、 E_b 、及び、 a_B^* は、次式で表される。

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

$$a_B^* = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon_r}{\mu e^2} = 0.0529 \epsilon_r \frac{m_0}{\mu} \quad [\text{nm}] \quad (1-5)$$

ここで、 μ ($1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$) は、励起子の換算有効質量を表す。式(1-4)に含まれる 13.6 eV は、水素原子のイオン化エネルギーに等しい。励起子束縛エネルギーは、励起子の安定性を表すパラメータである。代表的な半導体の励起子束縛エネルギーを表 1-2

に示す。一般的にワイドギャップ半導体の方が ϵ_r の値が小さく、励起子束縛エネルギーが大きくなる傾向にある。Furthmuller と Bechstedt は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ における自由励起子性を考慮したバンド構造を、密度汎関数理論を用いて計算している[30]。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の静的誘電率 $\epsilon_r=3.55$ の値を用いて励起子束縛エネルギーは、 $E_b=0.3\sim 0.4$ eV と計算されている。他方で式(1-4)を用いて、簡単に励起子束縛エネルギーを評価する。静的誘電率は $\epsilon_r=3.55$ 、電子の有効質量は $0.27m_0$ [27]とし、また、正孔の有効質量は非常に大きいいため $\mu \approx m_e$ と

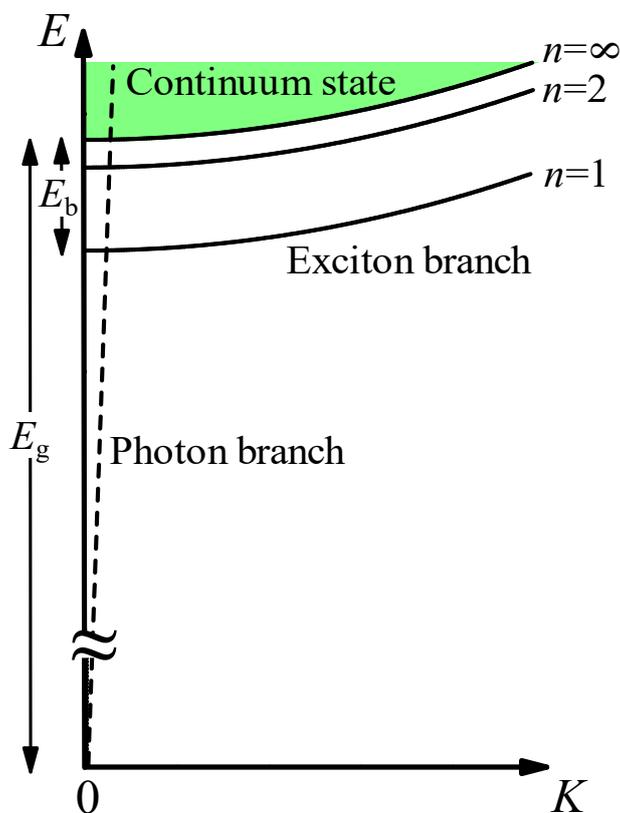


図 1-5: 励起子分散関係の概略図。実線と破線はそれぞれ励起子と光子の分散関係、緑色領域は連続状態を示している。

表 1-2: 代表的な半導体における励起子束縛エネルギー E_b 。

	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[31]、b) 文献[32]、c) 文献[33]

近似した場合、励起子束縛エネルギーは $E_b=0.29$ eV と計算される。実験的には、エリプソメトリーの測定から、 $E_b=0.12$ eV と見積もられている[28]。次に、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ におけるボア半径を議論する。式(1-5)を用いて、励起子ボア半径は、 $a_B^*=0.7$ nm と見積もられる。これは、格子定数と同等の大きさである。したがって、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ における励起子性は、フレンケル励起子とワニエ励起子の中間的な状態であると考えられる。これは、STE が形成される系としてよく知られるアルカリハライドにおける特徴と類似している[13, 14]。

1-4 自己束縛励起子の基礎

半導体や絶縁体中で、電子・正孔系、あるいは励起子系が格子振動系(フォノン)と相互作用して受ける効果は、広義にはポーラロン効果と呼ばれている[13, 14]。本節では、STE を理解する上で重要となる励起子-フォノン相互作用について述べる。ポーラロン効果には、励起子系と光学フォノンのそれぞれの双極子モーメントが、数個の単位胞に渡って長距離型相互作用(Fröhlich 相互作用)する場合と、励起子系と音響フォノンが形成する変形ポテンシャルが、一つの単位胞内で短距離型相互作用する場合に分類される。いずれも、励起子系がフォノンをまわりに纏った状態であり、ポーラロンが形成されると、励起子状態と比較して有効質量の増大や移動度の低下を引き起こす。短距離型相互作用が強い場合では、励起子は並進対称性を持った自由励起子状態から、ある格子点へ向かって自発的に局在する。この状態の準粒子はスモール・ポーラロンと呼ばれ、STE はこれに属する。

次に豊沢理論に基づいて、励起子-格子相互作用について述べる[13]。励起子-格子系のハミルトニアンは以下の式で与えられる。

$$H = H_e + H_I + U_L + K_L \quad (1-6)$$

$$H_e = \sum_n |n\rangle E_a \langle n| + \sum_n \sum_{n \neq m} |n\rangle t_{nm} \langle m|,$$

$$H_I = - \sum_n |n\rangle c Q_n \langle n|,$$

$$U_L = \sum_n Q_n^2 / 2,$$

$$K_L = \sum_n (\omega^2)_{nn'} P_n P_{n'} / 2.$$

ここで、 H_c は強結合近似モデルにおける励起子のハミルトニアン、 E_a は自由励起子バンドの中心エネルギー、 t_{nm} は n 番目と m 番目のサイト間での励起子のトランスファーエネルギー、 $|n\rangle$ と $|m\rangle$ はそれぞれサイト n と m における励起子の波動関数を示している。また、 H_I は励起子-格子相互作用を取り込んだハミルトニアン、 U_L と K_L はそれぞれ格子系のポテンシャルと運動エネルギーであり、 Q_n はサイト n における格子歪み、 ω はフォノン周波数、 P は運動量演算子、 n' は n と異なるサイトを表している。なお、 Q にはフォノン周波数が繰り返り込まれており、エネルギーの 1/2 乗の次元を持つ。 P は、フォノン周波数で規格化されている。 H_I における $-cQ_n$ は、音響フォノンモードの変位による変形ポテンシャルを介した線形な励起子-格子相互作用に基づくポテンシャルエネルギーを意味している。ここで、 H_c の固有値は、

$$E_K = E_a + \sum_m t_{0m} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_m) \quad (1-7)$$

で与えられる。 \mathbf{K} は自由励起子の波数ベクトル、 \mathbf{R}_m はサイト m における格子ベクトルである。全ての m に対して $t_{0m} > 0$ と仮定した場合、自由励起子バンド半幅 B は、自由励起子バンドの中心エネルギー $E_a = N^{-1} \sum_K E_K$ (N は全サイト数) と $\mathbf{K}=0$ における自由励起子バンドの底のエネルギー E_0 の差で定義され、以下の式で与えられる。

$$B \equiv E_a - E_0 = - \sum_m t_{0m} \quad (1-8)$$

なお、 E_0 は基底状態の自由励起子エネルギー ($n=1$) に対応している。自由励起子は、 $2B$ だけエネルギー幅を持ち、連続状態を形成する。励起子がエネルギー幅を持つ理由は、励起子が最近接の格子間を移動することによって生じるエネルギー利得にある。フォノンの基底状態 $V_G(Q)$ は、

$$V_G(Q) = U_L(Q) \quad (1-9)$$

で与えられる。励起子-格子系の断熱ポテンシャル $V_F(Q)$ は、自由励起子の基底状態にフォノンの基底状態を加えたもので、以下の式で与えられる。

$$V_F(Q) = U_L(Q) + E_0 \quad (1-10)$$

サイト n における励起子-格子系の束縛状態のポテンシャル、すなわち、STE の断熱ポテンシャル $V_s(Q)$ は、以下のように励起子-格子系の相互作用エネルギーと格子系の位

置エネルギーの和で与えられる。

$$\begin{aligned}
 V_s(Q) &= \langle n | H_c + H_I | n \rangle + U_L(Q) = E_a - cQ_n + \sum_{n'} Q_n^2/2 & (1-11) \\
 &= E_a + (Q_n - c)^2/2 - c^2/2 + \sum_{n'(\neq n)} Q_n^2/2 \\
 &= E_a + (Q_n - \sqrt{2E_{LR}})^2/2 - E_{LR} + \sum_{n'(\neq n)} Q_n^2/2
 \end{aligned}$$

ここで、 $E_{LR}(=c^2/2)$ は格子緩和エネルギーであり、STE を形成し安定化することによるエネルギー緩和量に対応する。サイト n における自由励起子は、新しい平衡点 $Q_n=c$ へ緩和する。なお、 n 番目以外のサイト($n' \neq n$)では局在化は生じず、 $Q_n=0$ である。以上の表式から、フォノンの基底状態、及び、自由励起子と STE に関する断熱ポテンシャルは、格子歪み Q に対して、模式的に図 1-6 のようになる。なお、 Q は配位座標と呼ばれる。また、 E_{ST} は自由励起子の基底状態を基準とした STE の安定化エネルギーを表している。図 1-6 の配位座標モデルに基づいて、STE の形成過程を説明する。まずバンド

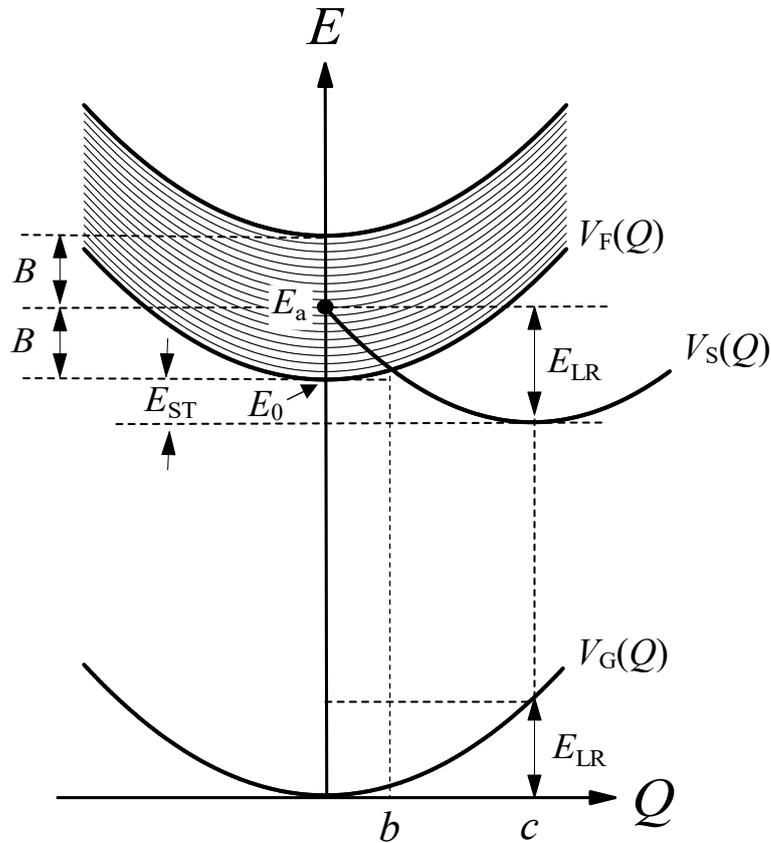


図 1-6: 自由励起子、及び、STE に対する配位座標モデル。

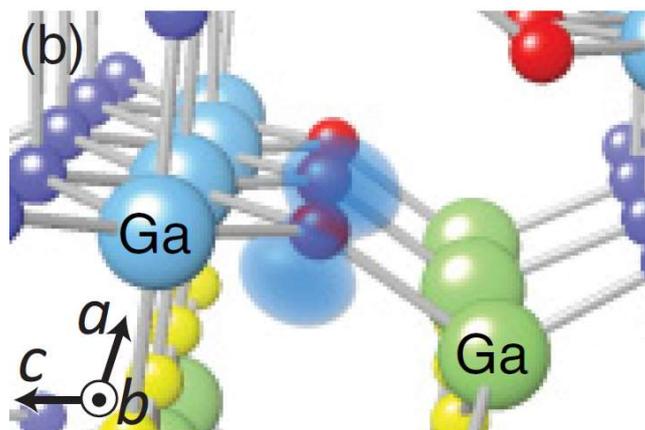


図 1-7: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ における STH の波動関数。赤丸で示される酸素原子の周りの青色領域が、STH の波動関数を表している[12]。

ギャップエネルギー以上での光励起により、光吸収が生じる。フランク・コンドンの原理に基づいて、 $Q=0$ に自由励起子が生成され、熱平衡となる。ここで、図 1-6 において、 $Q=b$ の周りに断熱ポテンシャル障壁がある。極低温では、基底状態の自由励起子はこのポテンシャル障壁を超えることができず、トンネル過程によってこの障壁を通過する。ある程度温度が高くなると、基底状態の自由励起子は、熱励起によってもポテンシャル障壁を超えることが可能になる。このようにして、ポテンシャル障壁を通過した励起子 (STE の中間状態に対応) は、励起子-格子相互作用によって次第に格子を歪ませながら、さらに低エネルギーの状態 ($Q=c$) に向かってエネルギー緩和する。 $Q=c$ に到達すると、STE 状態となる。そして、フランク・コンドンの原理に基づいて、 $V_G(c)$ の最下点から $V_G(c)$ に垂直遷移し発光する。 $Q=c$ の基底状態に遷移したフォノンが $Q=0$ の平衡点へと緩和する。以上が、自由励起子から STE への形成過程と発光メカニズムである。なお、熱エネルギーによって生じる STE のホッピング運動により、STE が非発光的に消失する過程が競合している。STE の安定性は B と E_{LR} の大小関係によって決定されるが、それについては 2-2 節で述べる。

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ における STH の状態について、文献[12]の理論計算を参照して説明する。Varley らは、Kohn-Sham 理論に基づいて、STH と非局在化した正孔のエネルギー差、すなわち STH の安定化エネルギーを計算した。図 1-7 は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の結晶格子内の STH の局在状態を示している[12]。STH は、赤丸で示される酸素原子の 2p 軌道(青色の雲で

示される領域)に局在している。なお、赤丸で示される酸素原子は、図 1-1 に示される結晶構造における O(I)に対応している。また、STH はほぼ結晶軸の a 軸に平行であることが分かる。しかしながら、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ において、STE 形成の安定性に関する明確な実験的証拠は、本研究を着手した時点では報告されていなかった。

1-5 アルカリハライドにおける自己束縛励起子

STE が観測される最も典型的な系として、アルカリハライドにおける STE の性質について述べる[13, 14, 34-38]。アルカリハライドとは、KBr、KI、KCl、及び、NaCl 等に代表されるアルカリ金属のハロゲン化物である。アルカリハライドで形成される STH は、 V_k 中心と呼ばれる。図 1-8 は、アルカリハライドで形成される(a) V_k 中心、(b)I 型 STE、(c)II 型 STE、及び、(d)III 型 STE の模式図を示している[35]。橙色丸がアルカリイオン、白丸がハロゲンイオン、太実線が V_k 中心、青色で陰をつけたものが束縛状態にある電子雲を表している。アルカリハライドにおける STE は、ハロゲン分子陰イオンで構成される V_k 中心が電子を捕獲した状態である。図 1-8(b)、(c)、及び、(d)に示されるように、 V_k 中心と電子雲との距離によって、I 型 STE、II 型 STE、及び、III 型 STE に区別することで、様々なアルカリハライド結晶における STE の基礎光学特性を説明することができる[34, 35]。アルカリハライド結晶における V_k 中心の存在に関する初めての証明は、Kabler によって、以下に述べる手法でなされた[36]。あらかじめ直線偏光を有するレーザーを照射し、特定の $\langle 110 \rangle$ 軸に沿って V_k 中心を整列させたのち、電子と

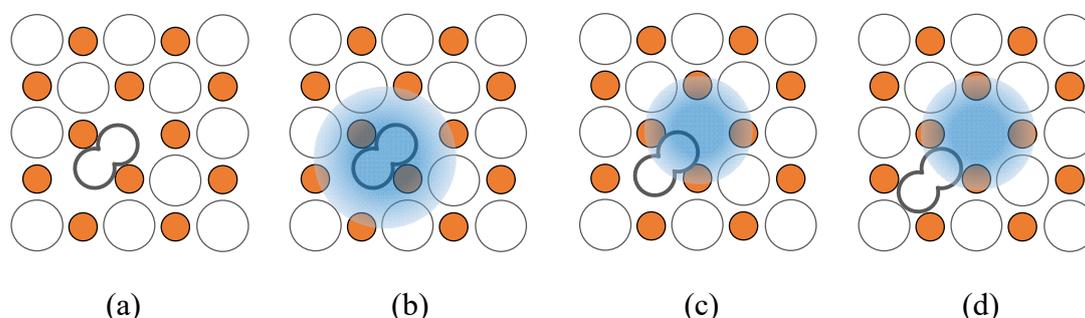


図 1-8: アルカリハライド結晶における(a) V_k 中心、(b)I 型 STE、(c)II 型 STE、及び、(d)III 型 STE の模式図[35]。橙色丸はアルカリイオン、白丸はハロゲンイオン、太実線が V_k 中心、青色で陰をつけたものが束縛状態にある電子雲を表している。

再結合させて生じる発光の偏光を観測した。そして、 V_k 中心の分子軸に対して平行、または、直交の偏光成分を見出した。電子スピンと正孔スピンの交換相互作用により、STE 状態にはスピン 1 重項とスピン 3 重項が存在する[13, 14, 34-38]。 V_k 中心軸に対して平行に偏光する発光成分はスピン 1 重項 STE、垂直に偏光する発光成分はスピン 3 重項 STE に起因する。また、スピン 1 重項 STE の発光寿命はナノ秒オーダー、スピン 3 重項 STE の発光寿命は数百ナノ秒からミリ秒オーダーと評価されている[38]。ここで、図 1-7 で示される $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ における STH の形状は、アルカリハライドで形成される V_k 中心と形状が類似しており、STE 発光は原理的に偏光しているものと考えられる。

1-6 本研究で用いた試料

本研究で用いた試料は、(010)面方位に成長されたアンドープ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶である。1-2 節で述べたように、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の発光特性は、不純物のドーピングによって大きく左右される。従って、アンドープ試料を用いることが、本質的な STE の性質を調べるために重要である。本試料はタムラ製作所から購入したものであり、融液成長法の一つである Edge-defined film-fed growth 法により成長された試料である。試料の厚さは 0.60 mm である。電子濃度は $2.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である。この電子濃度から見積もられる電子間の平均距離は約 20 nm であり、1-3 節で述べた励起子ボア半径 $a_B^* = 0.7 \text{ nm}$ よりも一桁大きいため、クーロン遮蔽効果は無視できる。基板の裏面/表面ともに、化学的機械研磨がなされている。図 1-9 に用いた試料の写真と結晶軸の定義を示している。基板表面が b 軸に配向しており、基板表面の面内で a 軸と c 軸が定義される。

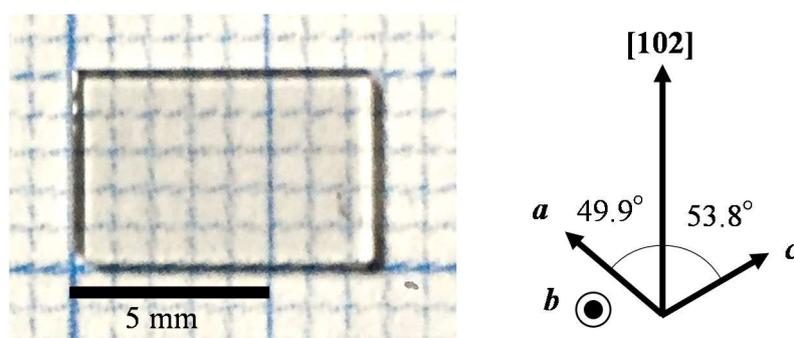


図1-9: 用いた試料と結晶軸の定義。

1-7 本研究の目的と本論文の構成

本研究では、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶における STE の光学特性について、以下のことを解明することを目的としてその詳細を調べた。

- STE の基礎光学特性として、STE の形成安定性と STE 特有の発光偏光特性を明らかにする。
- 時間分解発光分光法を用いて STE 発光ダイナミクスを測定し、自由励起子から STE への緩和過程を明らかにする。
- STE 発光をプローブとして多光子励起特性を測定し、状態密度特異点が多光子吸収に与える影響を明らかにする。

その内容の具体的な項目と概要は、以下の通りである。

1. 自己束縛励起子の基礎光学特性（第 2 章） [39, 40]

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶を対象として、励起子-格子相互作用に基づいた配位座標モデルにおいて、自由励起子状態に対する STE 状態の安定性について述べる。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶における発光スペクトルと発光励起スペクトルを測定し、発光スペクトルから STE 発光の特徴を有することを確認し、発光励起スペクトルからは STE への緩和過程について考察する。次に、吸収スペクトルの低エネルギー側に現れる指数関数的な裾（アーバックテイル）の温度依存性を系統的に測定し、その勾配パラメータの解析から、励起子-格子相互作用定数と安定化エネルギーを求め、STE が安定状態であることについて述べる。さらに、STE の偏光特性を測定し、その偏光方向が結晶軸の a 軸方向であることについて述べる。

2. 自己束縛励起子発光ダイナミクスの初期過程（第 3 章） [41]

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶を対象として、STE 発光ダイナミクスの初期過程を時間分解発光分光法を用いて測定し、発光立ち上がり時間を系統的に評価した結果について述べる。励起子-音響フォノン相互作用に基づいて導出された自由励起子から STE へのトンネル時間に関する理論に基づいて解析を行い、トンネル過程において励起子と相互作用している音響フォノンについて議論する。また、トンネル過程において相互作用している音響

フォノンの妥当性について、STE の波動関数の空間的拡がりの観点から考察する。さらに、発光立ち上がり時間の温度依存性を測定した結果について述べる。発光立ち上がり時間の温度依存性を、トンネル過程に関する断熱近似理論に基づいて解析し、100 K 以下の自由励起子から STE への緩和過程について述べる。

3. 自己束縛励起子発光をプローブとした多光子吸収特性（第 4 章） [42]

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶を対象として、多光子吸収特性を明らかにするために、光励起エネルギーを系統的に変化させて、STE 発光スペクトルを系統的に測定した結果について述べる。各励起エネルギーで、積分発光強度の励起密度依存性を測定し、発光に寄与している多光子数を評価する。その多光子吸収エネルギーと理論計算から求められた状態密度特異点における光学遷移エネルギーを比較することで、多光子吸収に対する状態密度特異点の影響について考察する。

最後に第 5 章では、以上の研究成果を総括する。

第 2 章 自己束縛励起子の基礎光学特性

2-1 はじめに

序論で述べてきたように、これまで大きなストークスシフトを伴ったブロードな紫外領域の発光バンドは、STE に起因すると考えられてきたが、その証拠は明確ではなく現象論的なものであった。本章では、STE 形成の安定性と STE 特有の偏光特性を明らかにすることを目的として研究した成果について述べる[39, 40]。

吸収スペクトルの低エネルギー側の裾に現れる、 c 軸と a 軸に沿ったアーバックテイルの温度依存性を詳細に測定した実験結果を示し、それらを励起子-格子相互作用に基づく理論を用いて解析した。そして、STE の安定性を表すパラメータである励起子-格子相互作用定数と STE の安定化エネルギーを評価した[39]。

さらに、STE 発光の偏光特性を測定した結果について述べる[40]。1-5 節で述べたように、STE は本質的に偏光しているものと考えられる。 β - Ga_2O_3 においては、各結晶軸に沿った発光スペクトルは示されている[17]。しかしながら、3 次元空間における偏光特性は評価されていない。そこで、偏光方向を一意的に決定するために、結晶軸の b 軸に平行と垂直方向の 2 つの受光面で、STE 発光の偏光角度依存性を測定し、その偏光方向を評価した。

2-2 アーバックテイル

半導体結晶において、絶対零度では、光吸収はバンドギャップエネルギー以下では起こらない。しかし、有限温度では、光吸収が起こる前に、既にフォノンが励起されているために、そのエネルギーに光子エネルギーを加えたものが自由励起子の基底状態のエネルギーを超える、という条件で光吸収が起こる。従って、有限温度では、光吸収は自由励起子の基底状態のエネルギーよりも低いエネルギーでも生じる。多くの半導体結晶において、基底状態の自由励起子エネルギーよりも低エネルギー側に現れる吸収スペクトルの裾は、指数関数的なふるまいを示し、以下の式に従う[43]。

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\sigma(T) \frac{E_0 - E}{k_B T}\right) \quad (2-1)$$

ここで、 α は吸収係数、 E は光子エネルギーを表しており、 $\sigma(T)$ は温度に依存するステイプネス係数である。式(2-1)の吸収スペクトルの裾はアーバックテイルと呼ばれる。アーバックテイルの温度依存性は、一点に収束する。ここで、 α_0 と E_0 はそれぞれ収束点における吸収係数とエネルギーを表している。なお、 E_0 は極低温における自由励起子の基底状態のエネルギーに対応する[43]。文献[44, 45]に基づいて、アーバックテイルの成因を述べる。光吸収は、図 1-6 の配位座標モデルにおいて、フォノンの基底状態 $V_G(Q)$ から自由励起子の最低状態 $V_F(Q)$ 、及び、STE 状態 $V_S(Q)$ への遷移に対応する。図 1-6 においてアーバックテイルは、 $V_G(Q)$ の $Q=b$ から $Q=c$ にかけてボルツマン分布するフォノンの配位座標 Q の状態から、 $V_S(Q)$ へ垂直遷移することで形成されると解釈される。なお、自由励起子の吸収ピークエネルギー E_0 は、 $V_G(Q)$ の原点から $Q=b$ にかけてボルツマン分布するフォノンの配位座標 Q の状態から、 $V_F(Q)$ へ垂直遷移することで形成され、遷移エネルギーは E_0 で一定である。

文献[46]に基づく、ステイプネス係数の温度依存性 $\sigma(T)$ は、以下の式で与えられる。

$$\sigma(T) = \sigma_0 \frac{2k_B T}{E_{ph}} \tanh\left(\frac{E_{ph}}{2k_B T}\right) \quad (2-2)$$

ここで、 E_{ph} は STE と相互作用する現象論的なフォノンエネルギー、 σ_0 は無限温度におけるステイプネス係数の収束値である。図 1-6 に示した配位座標モデルに基づく、STE の安定性を示す励起子-格子相互作用定数 g は以下の式で表される。

$$g = \frac{E_{LR}}{B} \quad (2-3)$$

ここで、 E_{LR} は格子緩和エネルギー、 B は自由励起子バンド半幅であり、図 1-6 で示した通りである。 g が 1 より大きい場合、STE 状態が最低エネルギーとなるため、自由励起子状態は準安定、STE 状態は安定となる。 g はまた、以下の式でも定義される[43]。

$$g = \frac{s}{\sigma_0} \quad (2-4)$$

ここで、 s は次元に依存するステイプネス定数であり、3次元結晶では、 $s=1.5$ である[43]。ただし、厳密には、 $s=1.5$ は単純な立方晶系における計算値である。しかしながら、この値は、経験的に分子性結晶を含む様々な立方晶系以外の物質でも用いられており、STE の安定性の証明に適用されている[14]。表 2-1 に様々な材料における σ_0 と g の値を

表 2-1: さまざまな材料におけるスティーブネス係数 σ_0 と励起子-格子相互作用定数 g の値。

物質	σ_0	g	文献
AgCl	0.8	1.06	[47]
KBr	0.79	1.9	[48]
KI	0.82	1.83	[49]
KCl	0.78	1.92	[50]
NaCl	0.76	1.97	[51]
Trigonal Se	0.64	2.34	[52]
Amorphous Se	0.44	3.41	[53]
Pyrene	1.38	1.09	[54]
TiO ₂	0.73	2.05	[55]

示している[47-55]。STE が安定に測定される系では、いずれも g は 1 を超えている。以上より、アーバックテイルの温度依存性より評価される σ_0 と式(2-4)を用いて、励起子-格子相互作用定数 g を実験的に求めることができる。

2-3 発光スペクトルと発光励起スペクトル

2-3-1 実験方法

図 2-1 は、発光スペクトルに関する光学系の概略図を示している。励起光源に YAG レーザーの第 5 高調波(CryLas 社製 : FQSS213-Q3、パルス幅 : 1 ns)を用いた。励起波長は 213 nm (光子エネルギー : 5.82 eV) であり、バンドギャップエネルギーよりも十分大きい。励起密度は、 $8.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ とした。試料からの発光形状は、ブロードであるため、色収差の少ないアクロマティックレンズを用いて、光ファイバーへと入射させた。そして、マルチチャンネル CCD 分光器(Ocean Optics 社製 : USB4000、波長分解能 : 1.5 nm)

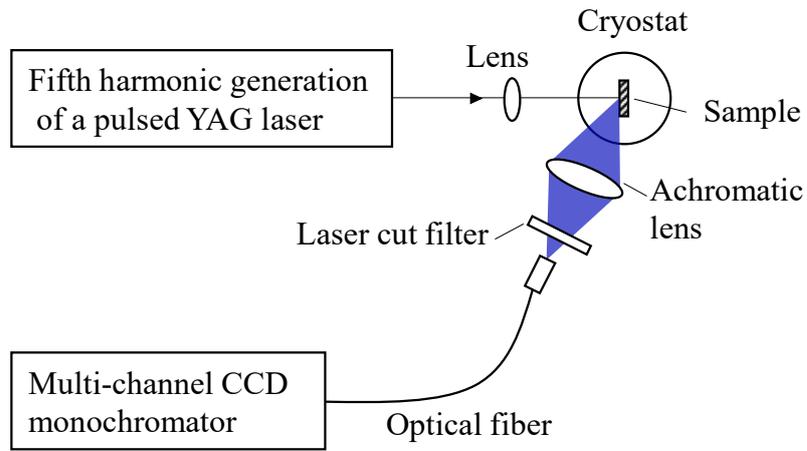


図 2-1: 発光スペクトルの測定系の概略図。

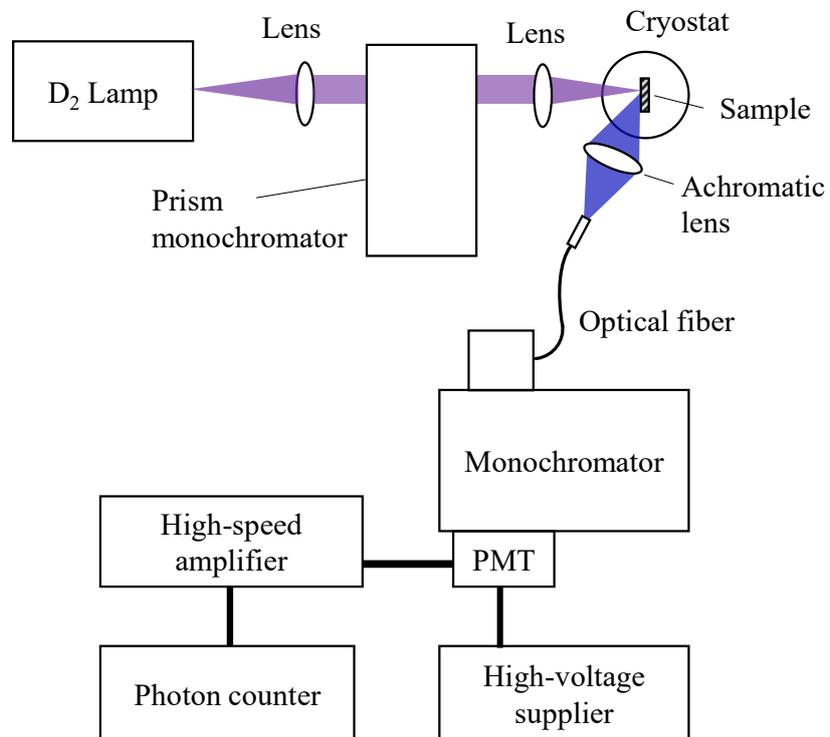


図 2-2: 発光励起スペクトルの測定系の概略図。PMT は、光電子増倍管を示している。

で検出した。図 2-2 は、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。発光励起スペクトルの励起光源には、プリズム分光器(Carl Zeiss 社製：M4QIII)によって単色化された重水素(D₂)ランプ(Original Hanau 社製：D-200)を用いた。入射光は、無偏光であり、試料表面に対して垂直に入射した。試料の表面は、*b* 軸に配向しているため、発光励起スペクトルには、*ac* 面の偏光特性が反映される。試料からの発光は、32 cm シングル分光器 (JOBIN YVON 社製：HR320、波長分解能：1.2 nm) を用いて分光し、ペルチェ冷却型光電子増倍管 (浜松ホトニクス社製：R2949) を用いて検出した。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、光子計数装置 (Stanford Research Systems 社製：SR400) を用いて測定した。なお、これらの測定は、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、10 K で測定を行った。

2-3-2 実験結果と考察

図 2-3 は、 β -Ga₂O₃ 単結晶の 10 K における発光スペクトル(PL：黒実線)、及び、矢印で示すエネルギーで受光した発光励起スペクトル(PLE：赤丸)を表している。発光励起スペクトルのピークエネルギーを基準として、1.50 eV の大きなストークスシフトを伴ったブロードな発光バンドが観測された。前述したように、STE からの発光は、強い格子緩和によって大きなストークスシフトを伴ったブロードな形状となる。従って、本試料が示す発光バンドは、典型的な STE 発光の特徴を有している。また、発光励起スペクトルにおいて、4.87 eV 近傍に明確なピーク構造が観測された。これは自由励起子吸収によるものと考えられる。発光励起スペクトルには、吸収効率に加えて自由キャリアの緩和過程が反映される。図 2-3 に示した発光励起スペクトルがブロードである理由は、自由励起子吸収より高エネルギー側にバンド間吸収が重畳しているためであると考えられる。STE の発光励起スペクトルに自由励起子吸収が観測されることは、自由キャリアは自由励起子状態を経由して、STE へと緩和することを示している。言い換えれば、自由キャリアから自由励起子を介さずに、直接的に STE 状態へ緩和しない。自由キャリアからの直接的な緩和過程の場合は、図 1-6 で示した配位座標モデルにおいて、 E_a+B 以上のエネルギーを有する自由キャリアが、自由励起子状態へ緩和せず、そのまま格子

を歪ませて、局在するというモデルで説明できる。このような場合は、バルク結晶の状態密度を反映した発光励起スペクトルが、吸収端からなだらかに増加すると考えられ、図 2-3 のような急峻なピーク構造は現れない。

自由励起子エネルギーの妥当性を議論する。Mock らは、エリプソメトリーの実験結果から、Sn ドープ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶(電子濃度: $3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)において、基底状態の自由励起子エネルギーは 4.92 eV と評価している[28]。なお、この光学遷移はほぼ c 軸に沿っている。 a 軸に沿った基底状態の自由励起子エネルギーは、5.17 eV と評価されている[28]。従って、 ac 面内では c 軸に沿った基底状態の自由励起子エネルギーが、最低エネルギーとなる。図 2-3 の発光励起スペクトルのピークエネルギー 4.87 eV は、文献[28]の c 軸に沿った基底状態の自由励起子エネルギーと近い値であることから、 c 軸に沿った基底状態の自由励起子エネルギーに対応するものと考えられる。なお、図 2-3 の発光励起スペクトルにおいて、 a 軸に沿った基底状態の自由励起子エネルギーに対応する 5.17 eV 近傍には[28]、ピーク構造は観測されていない。

Mock らの実験からは、 c 軸に沿った励起子束縛エネルギーは、バンドギャップエネ

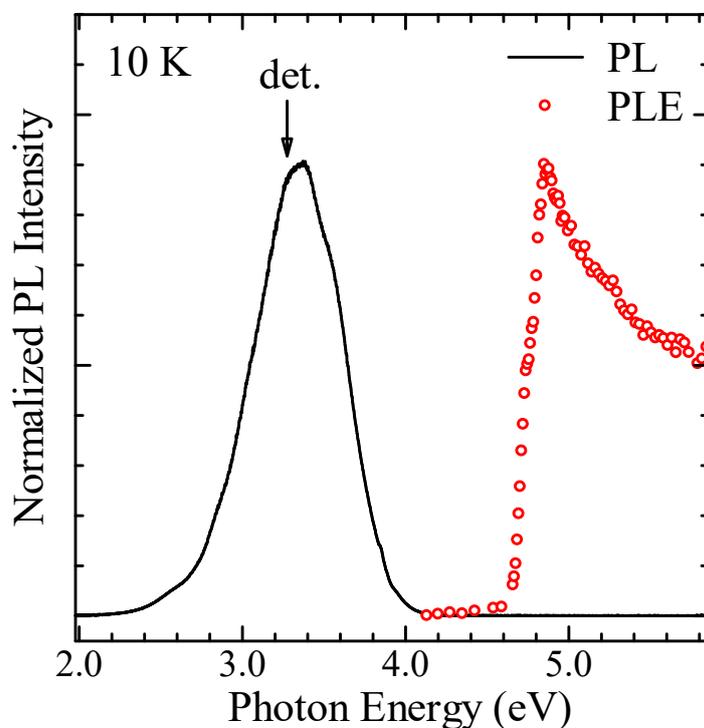


図 2-3: 10 K における $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の発光(PL: 黒実線)と発光励起スペクトル(PLE: 赤丸)。矢印は、発光励起スペクトルの受光エネルギーを示している。

ルギーと自由励起子エネルギーの差を取ることで、実験的に 0.12 eV と評価されている [28]。尾沼らは、半絶縁 Mg ドープ β -Ga₂O₃ 単結晶の反射スペクトルを測定し、バンド端近傍に現れるディップの形状解析から、 $E//c$ における自由励起子エネルギーを、5 K で 4.72 eV と見積もっている [56]。しかしながら、この値は、発光励起スペクトルのピークエネルギーと Mock らとの結果とは整合しない。通常、励起子性を反映した反射スペクトルは、LT 分裂エネルギー程度の半値幅をもったピーク構造として観測される。ところが文献[56]では、ディップのみを対象とした形状解析を行っているため、評価の誤差が大きい可能性がある。また、励起子束縛エネルギーは、約 0.03 eV と見積もられており、理論的な値(約 0.3-0.4 eV [30])と比べて格段に小さい。

2-4 アーバックテイルの温度依存性に基づく自己束縛励起子の安定性の解析

2-4-1 実験方法

吸収スペクトルの測定には、ダブルビーム型分光光度計(日本分光社製：V-550、分解能：0.1 nm)を用いた。光源には、重水素ランプ（波長域：190~350 nm）とタングステンランプ（波長域：340~900 nm）が使用されている。これら光源からの光が、内部の分光器を通して単色化された後、ビームスプリッターで2光路に分けられ、一方が測定光、もう一方が参照光として使用される。なお、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、測定温度は 10 K から 280 K までとした。入射光は試料に対して垂直入射とした。

2-4-2 実験結果と考察

図 2-4 の実線は、10 K から 280 K までの、吸収スペクトルの測定結果を示している。なお温度は 30 K 刻みで変化させた。縦軸が対数スケールであるのに対して、線形性を

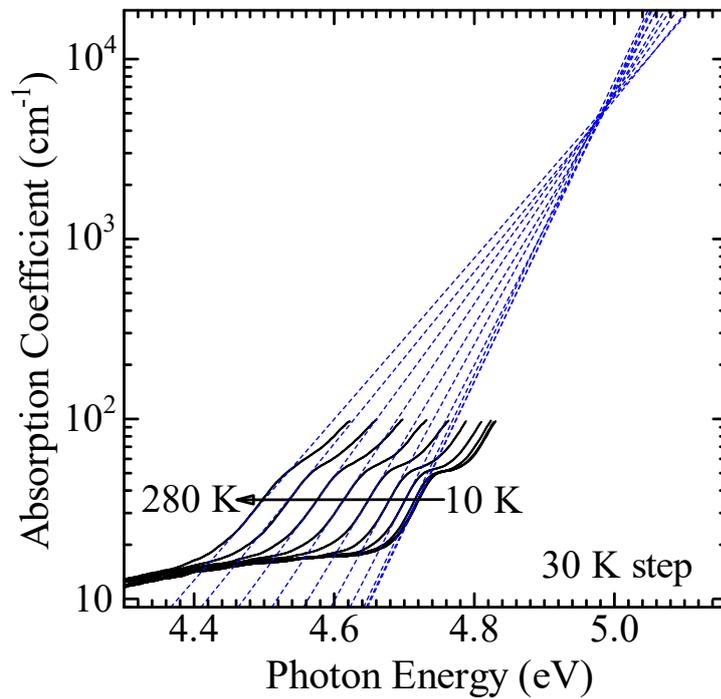


図 2-4: β -Ga₂O₃ 単結晶における吸収スペクトルの温度依存性。実線は実験結果、青破線は式(2-1)に基づく c 軸に沿ったアーバックテイルのフィッティング結果を示している。

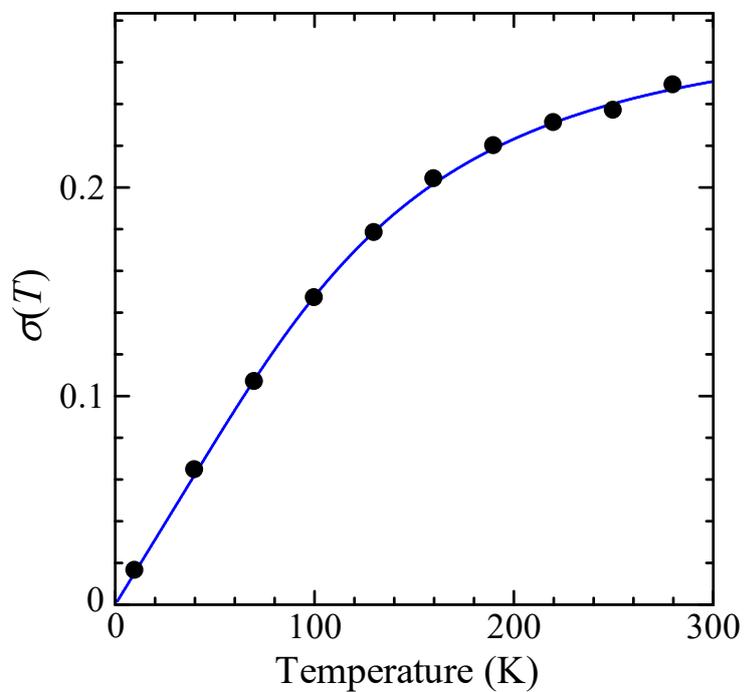


図 2-5: c 軸に沿ったアーバックテイルの傾きから得られたスティープネス係数の温度依存性。黒丸は実験結果、青実線は式(2-2)に基づいたフィッティング結果を示している。

示すことから、吸収係数は、光子エネルギーに対して指数関数的な依存性を有する。従って、アーバックテイルに対応する指数関数的な裾が、明確に観測された。また、全ての温度でステップ構造が観測された。これは、光学異方性に起因する[22, 28]。用いた試料の表面配向は b 軸であり、入射光は試料に対して垂直であるため、主に低エネルギー側から c 軸と a 軸に沿ったアーバックテイルを観測している。先に述べたように、 c 軸に沿った基底状態の自由励起子のエネルギーは、 a 軸に沿ったそれより小さい[28]。初めに、低エネルギー側の c 軸に沿ったアーバックテイルに着目して解析を行い、STE 形成の安定性を議論する。その後、 a 軸に沿ったアーバックテイルに着目して解析を行う。

図 2-4 の青破線は、 c 軸に沿ったアーバックテイルに対する式(2-1)によるフィッティング結果を示しており、青破線は一点に収束する結果が得られた。この結果は、アーバックテイルが有する重要な特徴である。収束点から、収束エネルギー $E_0=4.98$ eV、 $\alpha_0=5.3 \times 10^3$ cm⁻¹ と求まった。収束エネルギー E_0 は、10 K における発光励起スペクトルで得られたピークエネルギー 4.87 eV に近い値である。図 2-5 は、 c 軸に沿ったアーバックテイルの傾きから得られたスティーブネス係数 $\alpha(T)$ の温度依存性の結果を表している。図 2-5 の青実線は、式(2-2)を用いたフィッティング結果を示している。フィッティングから、 $\alpha_0=0.28$ 、 $E_{ph}=31$ meV と求まった。

次に、Schreiber と豊沢により報告された理論に基づいて[43]、STE の安定性を評価する。式(2-4)と、上記解析から得られたスティーブネス係数の収束値 $\alpha_0=0.28$ から、励起子-格子相互作用定数 $g=1.5/0.28=5.4$ と求まった。従って、1 よりも十分に大きな値をとることから、 β -Ga₂O₃ において、STE 状態は自由励起子状態に比べて安定であることが、実験的に証明された。

豊沢理論に基づいた配位座標モデル(図 1-6)に基づくと、基底状態の自由励起子エネルギーに相当するアーバックテイルの収束エネルギー E_0 は、以下の式で与えられる。

$$E_0 = E_a - B \quad (2-5)$$

また、STE の発光エネルギー E_{STE-PL} は、以下の式で与えられる。

$$E_{STE-PL} = E_a - 2E_{LR} \quad (2-6)$$

ストークスシフト E_S は、以下の式で示すように E_0 と E_{STE-PL} の差で与えられる。

$$E_S = E_0 - E_{STE-PL} = 2E_{LR} - B \quad (2-7)$$

図 2-3 の実験結果からストークスシフトは、 $E_S=1.50$ eV と評価された。以上より、 $g=5.4$ 、 $E_S=1.50$ eV、及び、式(2-3)と式(2-7)を用いて、格子緩和エネルギー $E_{LR}=0.83$ eV、自由励起子バンド半幅 $B=0.15$ eV と見積もられた。

ここで、STE の安定化エネルギーを見積もる。STE の安定化エネルギー E_{ST} は図 1-6 より、以下の式で与えられる。

$$E_{ST} = E_{LR} - B \quad (2-8)$$

従って、上記の解析値から $E_{ST}=0.83-0.15=0.68$ eV と求まった。文献[12]の第一原理計算から、 β -Ga₂O₃における STH 形成の安定化エネルギーは、 $E_{ST}=0.53$ eV と求められている。本解析から得られた STE に対する $E_{ST}=0.68$ eV は、これと良い一致を示している。STE の局在中心は STH であることから、STE の安定性は、主に STH の安定化エネルギーによって決定されるものと考えられるため、この一致は、本論文で述べた解析が妥当なものであることを裏付けている。

次に、 a 軸に沿ったアーバックテイルに着目して解析を行う。図 2-6 にアーバックテイルの 10 K から 280 K までの温度依存性の実験結果(黒実線)と、 a 軸に沿ったアーバックテイルに対する式(2-1)によるフィッティング結果(赤破線)を示す。 c 軸に沿ったアーバックテイルと同様に、図 2-6 の赤破線は、一点に収束する結果が得られた。収束点から、収束エネルギー $E_0=5.05$ eV、 $\alpha_0=3.0 \times 10^3$ cm⁻¹ と求まった。 a 軸に沿ったアーバックテイルの収束エネルギー $E_0=5.05$ eV は、 c 軸に沿った収束エネルギー $E_0=4.98$ eV よりも、0.07 eV 高い。文献[28]におけるエリプソメトリーの実験結果からは、 a 軸に沿った基底状態の自由励起子エネルギー(5.17 eV)は、 c 軸のそれ(4.92 eV)よりも 0.25 eV だけ高く評価されている。従って、基底状態の自由励起子エネルギーに対応するアーバックテイルの収束エネルギーにおいて、 c 軸よりも a 軸に沿った収束エネルギーが高く評価されることは、文献[28]の結果と矛盾していない。エネルギー差が異なっている原因として、図 2-4 と図 2-6 に示したアーバックテイルに対する式(2-1)によるフィッティングの誤差のためであることが考えられる。図 2-7 は、 a 軸に沿ったアーバックテイルの傾きから得られたスティーブネス係数 $\alpha(T)$ の温度依存性の結果を表している。図 2-7 の赤実線は、式(2-2)を用いたフィッティング結果を示している。フィッティングから、 $\sigma_0=0.22$ 、 $E_{ph}=28$ meV と求まった。式(2-4)と $\sigma_0=0.28$ から、 a 軸に沿った励起子-格子相互作用定数 $g=1.5/0.22=6.8$ と求まった。従って、 a 軸に沿ったアーバックテイルに対する解析結果

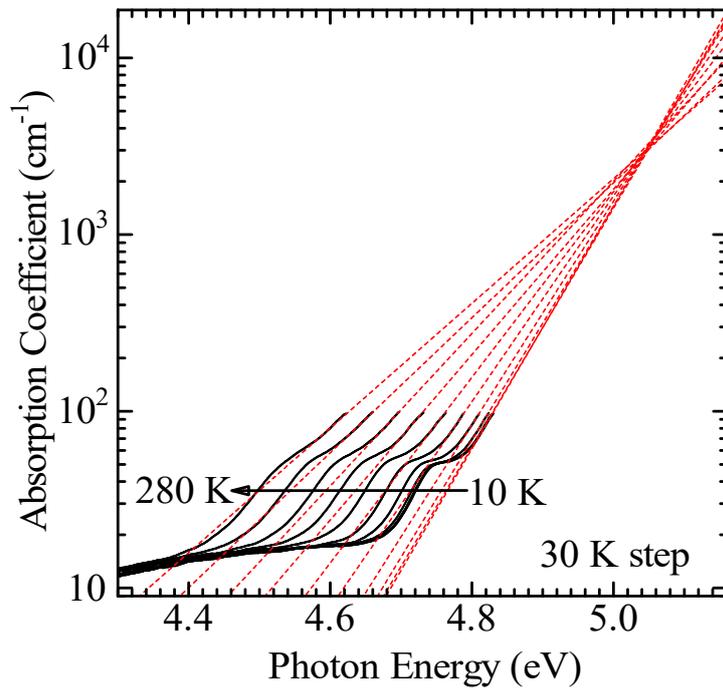


図 2-6: β -Ga₂O₃ 単結晶における吸収スペクトルの温度依存性。実線は実験結果、赤破線は式(2-1)に基づく a 軸に沿ったアーバックテイルのフィッティング結果を示している。

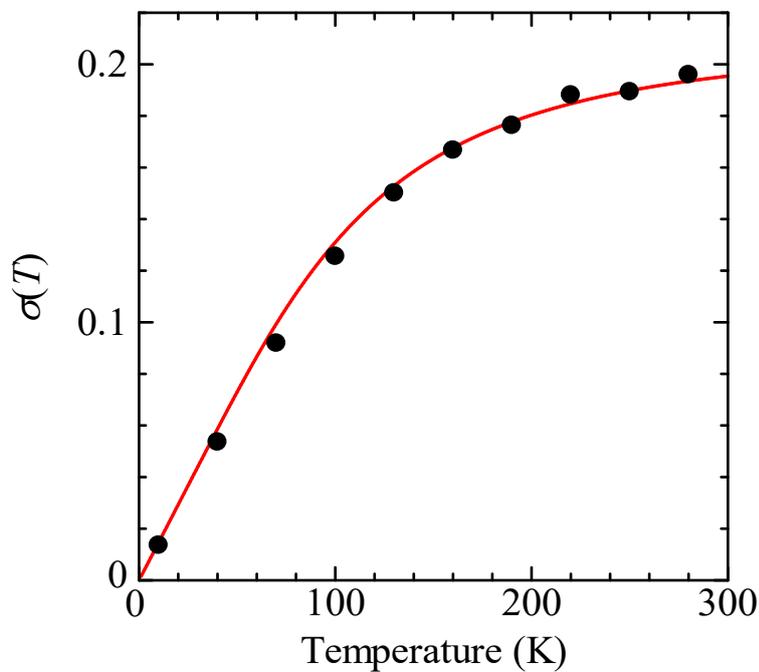


図 2-7: a 軸に沿ったアーバックテイルの傾きから得られたスティープネス係数の温度依存性。黒丸は実験結果、赤実線は式(2-2)に基づいたフィッティング結果を示している。

においても、 g が 1 よりも十分大きな値であるから、自由励起子に対して STE が安定状態であることが分かった。上で述べたように、図 2-3 の発光励起スペクトルにおいて、 a 軸の自由励起子エネルギーに対応するピーク構造は観測されておらず、 a 軸に沿った自由励起子吸収と STE 発光エネルギーの差で定義されるストークスシフトを本試料において見積もることが出来ない。従って、格子緩和エネルギー E_{LR} と自由励起子バンド半幅 B の評価は出来ないが、 a 軸と c 軸に対する g の値が異なることは、 a 軸と c 軸に対する自由励起子バンド半幅 B の違い、及び、格子緩和エネルギー E_{LR} の違いを反映しているものと考えられる。

2-5 自己束縛励起子発光の偏光特性

2-5-1 実験方法

図 2-8 は、STE 発光の偏光特性の実験配置図を示している。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) の基本波を用い、励起エネルギーを 1.72 eV とし、図 2-1 と同様に、マルチチャンネル CCD 分光器 (Ocean Optics 社製: USB4000、波長分解能: 1.5 nm) で発光

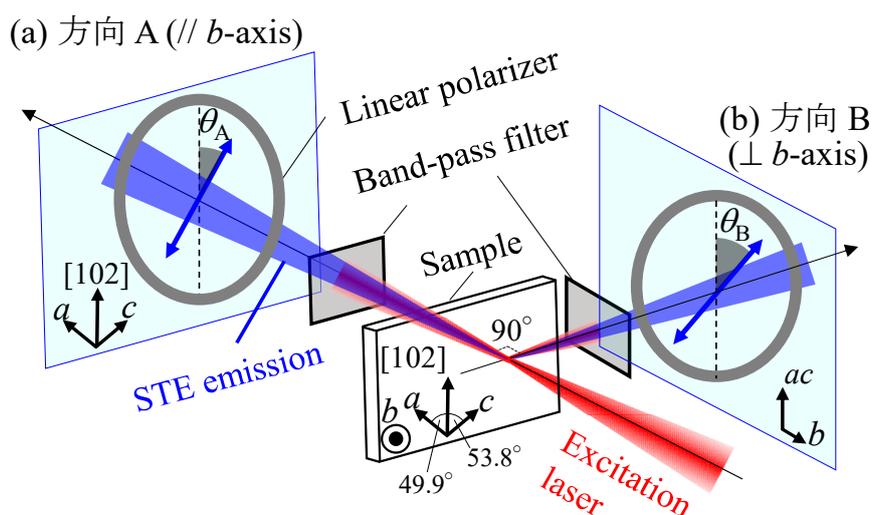


図 2-8: STE 発光の偏光特性の実験配置図。方向 A と B は、それぞれ結晶軸の b 軸に(a)平行、及び、(b)垂直な方向を示している。

スペクトルを検出した。励起エネルギーをバンドギャップエネルギーの半分よりも小さく設定することで、2光子励起を発現させず、2光子より大きい多光子励起を発現させた。多光子励起を用いることで、表面欠陥や不純物の影響を低減させることが可能となる。2光子励起下では、後述するように(図 3-3 参照)、STE 発光スペクトルのピーク近傍に励起レーザー光が重畳するため、STE 発光の偏光特性を調べる際の妨げとなる。そこで、励起光エネルギーを 1.72 eV として、STE 発光エネルギーから離すことで、その影響を低減させることができる。発光偏光角度の評価に関しては、図 2-8 で示すように本試料に対して励起光を垂直入射し、*b* 軸に対して平行な方向 A(図 2-8(a))と垂直な方向 B(図 2-8(b))の 2 方向で発光スペクトルの偏光角依存性を測定した。方向 A と方向 B において、それぞれ *ac* 面内と *ac* 面内に対して垂直な面内における偏光特性を評価する。なお、多光子励起により励起光が試料内部を透過するので、方向 B での偏光特性の評価が可能となる。図 2-8 の方向 A で定義される偏光角 (θ_A)と方向 B で定義される偏光角(θ_B)を評価することで、STE 発光の偏光方向を 3 次元で一意的に決定することができる。偏光特性の測定は 77 K で行った。この温度で実験を行った理由は、方向 A と B の両方で発光スペクトルを受光するための測定系として、液体窒素クライオスタットのみが対応可能だったからである。STE 本来の性質を調べるためには極低温が好ましいものの、2-4 節で STE の安定化エネルギーは 0.68 eV と見積もられており、77 K でも STE 状態は十分に安定な状態であると考えられる。

2-5-2 実験結果と考察

図 2-9 に、77 K における発光スペクトルを示す。なお、励起密度は 1.4 mJ/cm²とした。受光の際は、レーザー散乱光の迷光を抑えるために、後方散乱配置で測定した。挿入図は、積分発光強度の励起密度依存性を示しており、フィッティングの結果から 3.1 乗線形性に従っている。従って、観測された発光は、3 光子吸収に起因する。発光形状は、図 2-3 に示した 1 光子励起の場合の形状と同等であることから、この発光バンドも同一の発光起源、すなわち、STE に起因する。また、励起エネルギーが 1.72 eV と低いため、レーザーは STE 発光バンドに重畳していない。しかしながら、偏光特性を評価するための方向 A、及び、方向 B で受光した場合は、レーザーの迷光が重畳したために、バン

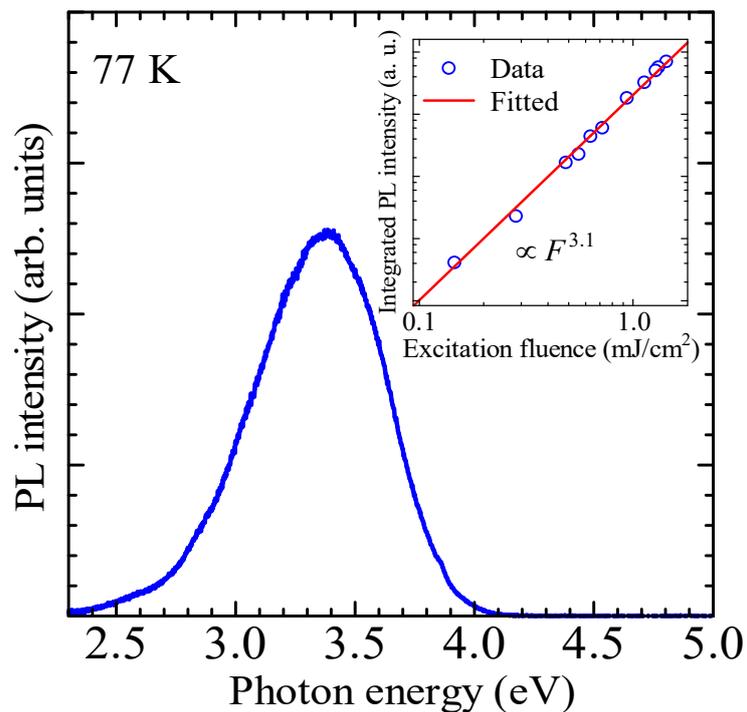


図 2-9: 77 K における STE 発光スペクトル。挿入図は、積分発光強度の励起密度依存性を示している。挿入図の実線は、励起密度 F のべき乗によるフィッティングの結果を示している。

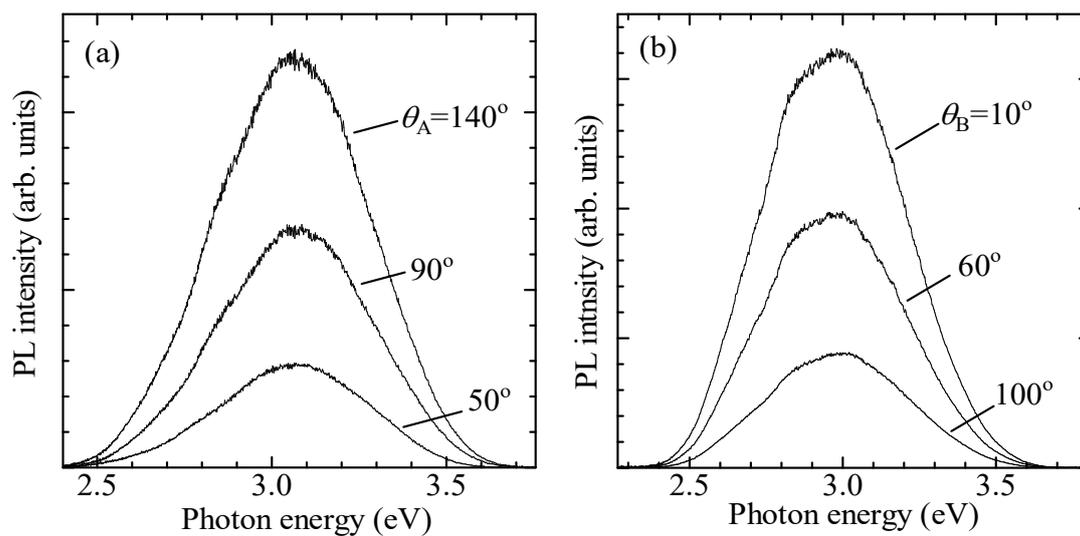


図 2-10: 77 K における(a)方向 A と(b)方向 B で受光した STE 発光スペクトルの偏光角度依存性。

ドパスフィルター(透過波長域の半値全幅：375~480 nm)を用いて除去した。

図 2-10 は、(a)方向 A と(b)方向 B で受光した STE 発光スペクトルの偏光角度依存性を示している。発光形状が図 2-9 のものと異なっている理由は、バンドパスフィルタの透過波長特性を反映しているためである。図 2-10 に示した STE 発光スペクトルは、偏光角度に依存し、明らかな偏光特性を有していることが分かる。図 2-11 は、(a) 方向 A と (b) 方向 B の配置で受光した STE 積分発光強度の偏光角依存性を示している。方向 A と B の両方において、STE 積分発光強度 I_{PL} の偏光角依存性は、典型的なコサイン関数型の特徴を有する。従って、次の関数を用いて、フィッティングを行った。

$$I_{PL}(\theta) = I_0 \cos^2(\theta - \theta_{pol}) + I_{offset} \quad (2-9)$$

ここで、 θ と θ_{pol} は、それぞれ偏光子の角度（図 2-8 の方向 A と B で、それぞれ θ_A と θ_B と定義）と STE 発光の偏光角度を示している。 I_0 は偏光している STE の発光強度、 I_{offset} は無偏光の発光強度である。図 2-11 における実線は、式(2-9)によるフィッティング曲線を示しており、実験結果を良く再現している。フィッティングから、方向 A における STE 発光の偏光角 $\theta_{pol,A}=138^\circ$ 、方向 B における STE 発光の偏光角 $\theta_{pol,B}=10^\circ$ と求めた。ここで、偏光度 (degree of polarization: DOP) は、 $DOP=(I_{max}-I_{min})/(I_{max}+I_{min})=I_0/(I_0+2I_{offset})$ で定義され、A と B 方向でそれぞれ 0.61 と 0.53 と評価された。なお、無偏光成分が存在する理由としては、ホッピング運動によってランダムに配位した STE が発光し、結果として偏光成分を打ち消しているものと考えられる。ここで、結晶軸に対する STE の偏光方向を推定する。図 2-12 に、STE の偏光方向(青矢印)と結晶軸の関係を模式的に示す。結晶構造から見積もられる a 軸に対応する偏光角は 130.1° であり、 $\theta_{pol,A}=138^\circ$ に近い値である。また、 $\theta_{pol,B}=10^\circ$ であるから、 ac 面内に対して 10° だけ傾いている。従って、STE 発光は、ほぼ a 軸に沿って偏光していることが明らかになった。

最後に、STE を構成している STH の配向と比較して、偏光特性について議論する。Kananen らは、電子常磁性共鳴実験により、STH は、ほぼ a 軸に沿って、酸素原子の非結合性 2p 軌道に局在していることを報告した[57]。図 1-1(a)に示した O(I)における酸素の 2p 軌道のみが、 a 軸に沿って配向しているため、STH は O(I)に局在していると考えられる。このことは、図 1-7 で示したように、STH の局在方向が a 軸に沿うという計算

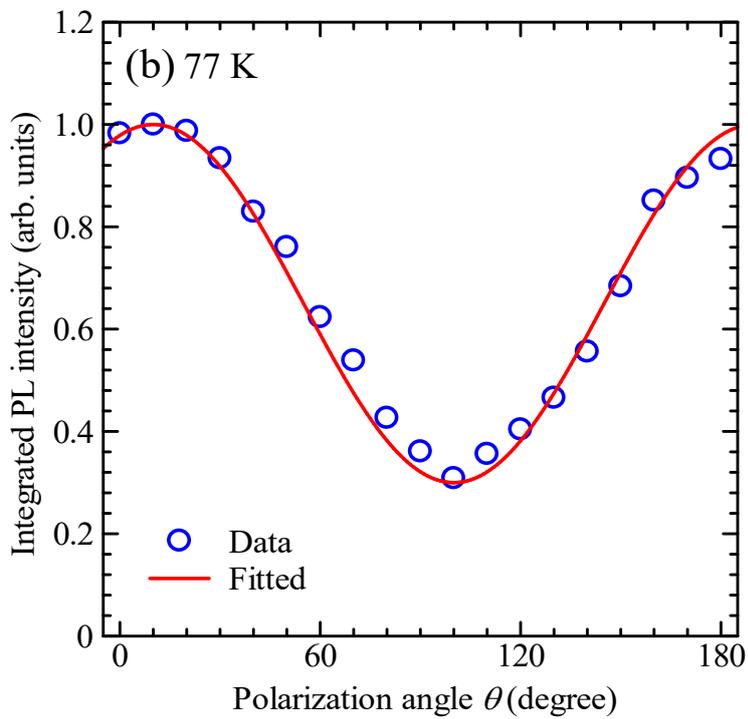
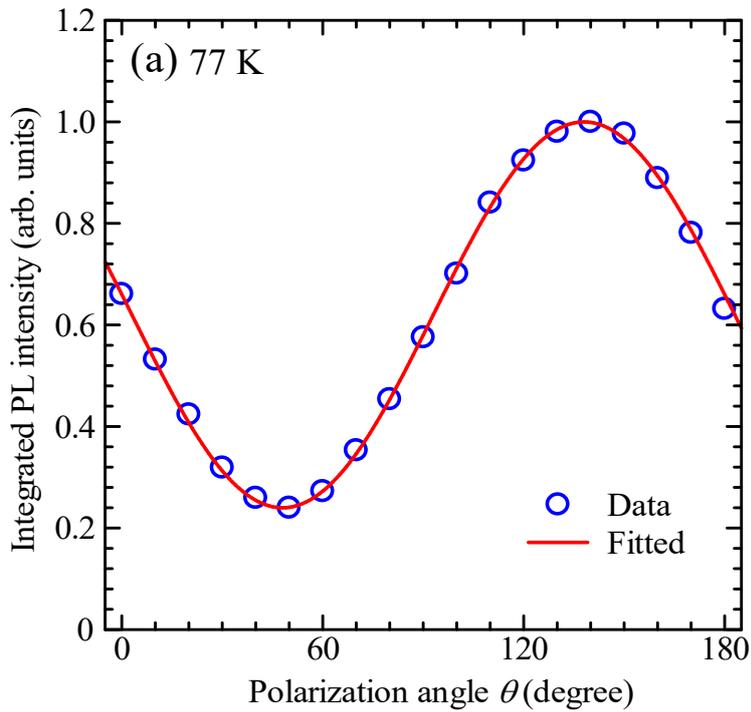


図 2-11: 77 K における、(a)方向 A と(b)方向 B での STE 積分発光強度の偏光角度依存性。青丸は実験結果、赤実線は、式(2-9)によるフィッティング結果を示している。

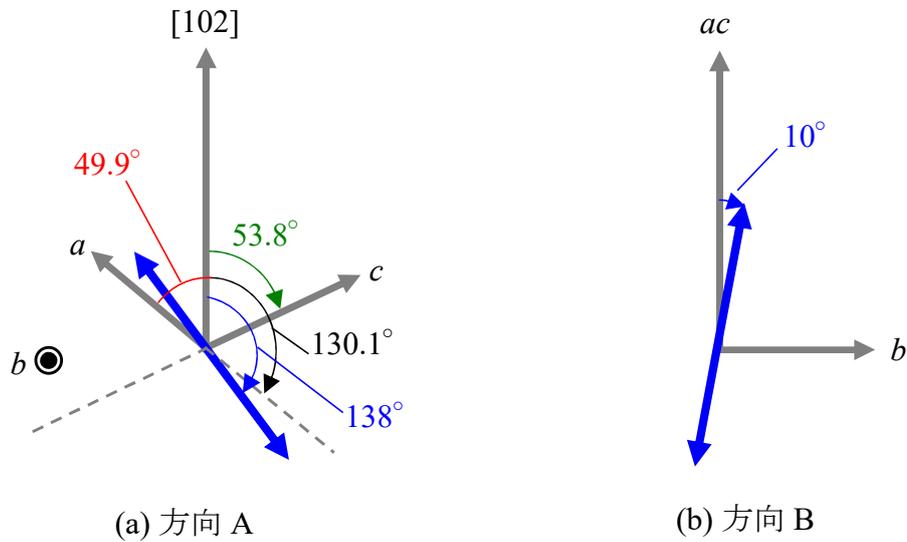


図 2-12: (a)方向 A と(b)方向 B における STE 発光の偏光方向(青矢印)と結晶軸の関係を表す模式図。

結果[12]と一致している。従って、STE 発光の偏光方向は、STH の局在方向と平行である。1-5 節で述べたように、アルカリハライド系では、スピン 1 重項 STE の発光の偏光方向は V_k 中心軸の方向と平行であり、スピン 3 重項 STE では直交している。従って、STE はスピン 1 重項の特徴を有すると考えられる。

2-6 まとめ

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶を対象として、(1)自由励起子状態に対する STE 状態の形成安定性と (2)STE 特有の発光偏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) 基礎光学特性として、10 Kにおける発光スペクトルと発光励起スペクトルを測定した。1.50 eV のストークスシフトを伴ったブロードな発光スペクトルが観測され、このことから典型的な STE 発光の特徴を有することを確認した。発光励起スペクトルにおいて、自由励起子ピーク構造が観測された。これは、自由キャリアが自由励起子状態を介して STE へ緩和することを示している。次に、基底状態の自由励起子エネルギーよりも低エネルギー側に現れる吸収スペクトルの裾(アーバックテイル)の温度依存性を

10 K から 280 K まで測定した。様々な温度における結晶軸の c 軸と a 軸に沿った吸収の裾は、光子エネルギーに対して指数関数的な特徴を示し、それぞれ 1 点に収束する結果が得られた。このことは、 c 軸と a 軸に沿ったアーバックテイルが明確に観測されていることを示している。アーバックテイルの勾配パラメータの解析から、励起子-格子相互作用定数は、 c 軸と a 軸に沿ってそれぞれ 5.4 と 6.8 と見積もられた。励起子-格子相互作用に基づいた配位座標モデルにおいて、励起子-格子相互作用定数が 1 より大きい場合に、STE 状態は自由励起子状態に対して安定となる。従って、自由励起子状態に対して STE 状態が安定であることが明らかとなった。また、 c 軸に対応する自由励起子エネルギーの基底状態を基準とした STE 形成の安定化エネルギーは 0.68 eV と見積もられた。

(2) STE の偏光方向を一意的に決定するために、結晶軸の b 軸に平行と垂直方向の 2 つの受光面で、3 光子励起条件において STE 発光の偏光角度依存性を 77 K で測定した。STE 発光は、明確なコサイン関数型の偏光特性を有するという結果を得た。STE の積分発光強度の偏光角依存性の実験結果を、コサイン関数型のフィッティング関数を用いて解析した結果、STE 発光はほぼ a 軸に沿って偏光していることが明らかとなった。

第3章 自己束縛励起子発光ダイナミクスの初期過程

3-1 はじめに

第2章で、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶におけるアーバックテイルの温度依存性の解析から、STE 状態が自由励起子状態に対して安定であることを明らかにした。豊沢による自由励起子と音響フォノンの相互作用の理論に基づくと、自由励起子状態と STE 状態は、断熱ポテンシャル障壁によって隔てられている[13]。そのため、極低温では自由励起子が断熱ポテンシャル障壁をトンネル過程で通過することで、STE が形成される[58-61]。従って、極低温における STE の発光立ち上がり時間は、(i)自由励起子エネルギーの基底状態までの LO フォノン散乱による緩和過程、(ii)自由励起子状態から断熱ポテンシャル障壁を介した STE の中間状態へのトンネル過程、及び、(iii)STE の中間状態から STE 状態への緩和過程の3つの過程で決定される。緩和過程(i)と(iii)はサブピコ秒オーダーであり、トンネル過程(ii)に比べて十分に短い[58-60, 62]。従って、極低温における発光立ち上がり時間は、トンネル時間によって決定されるものと考えられる。有限温度では、トンネル過程に加えて、熱励起によって断熱ポテンシャル障壁を通過することが可能となる。Villora らは、X 線（光子エネルギー: 1.5 keV）を励起光源として、STE 発光のダイナミクスを測定し、サブナノ秒の発光立ち上がり時間を確認している[63]。この長い発光立ち上がり時間は、高エネルギーの電子の励起状態からバンド端までの長い緩和時間を反映している。従って、これまでに $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ において、極低温におけるトンネル過程を反映した STE 形成の観点から、STE の発光立ち上がり過程を調べた報告例はない。

本章では、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶において、STE の発光ダイナミクスの初期過程を明らかにするために、STE の発光立ち上がり過程を研究した結果について述べる[41]。8 K において得られた発光立ち上がり時間を、非断熱的条件下で摂動論によって導出された自由励起子から STE へのトンネル過程の理論[59]に基づいて解析する。さらに、発光立ち上がり時間の温度依存性を調べた結果を、断熱的条件下で導出されたトンネル時間の温度依存性の理論[61]と比較する。また、発光ダイナミクスの基礎特性である発光減衰プロ

ファイルについても示す。

3-2 発光ダイナミクスと発光立ち上がり過程の解析

3-2-1 実験方法

図 3-1 は、発光立ち上がり過程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、パルス幅: : 110 fs) の基本波の第 2 高調波を、 LiB_3O_5 (LBO)結晶を用いて生成し、励起エネルギーを 2.87 eV に固定して 2 光子励起を行った。なお、2 光子エネルギー(5.74 eV)は、図2-3で示した発光励起スペクトルのピークエネルギー(4.87 eV)よりも高いため、非共鳴励起である。1 光子励起は試料表面で吸収が起こるのに対して、2 光子励起では試料内部で吸収が起こるために、表面欠陥や不純物の影響が少ない STE 本来の物性を評価することが可能となる。

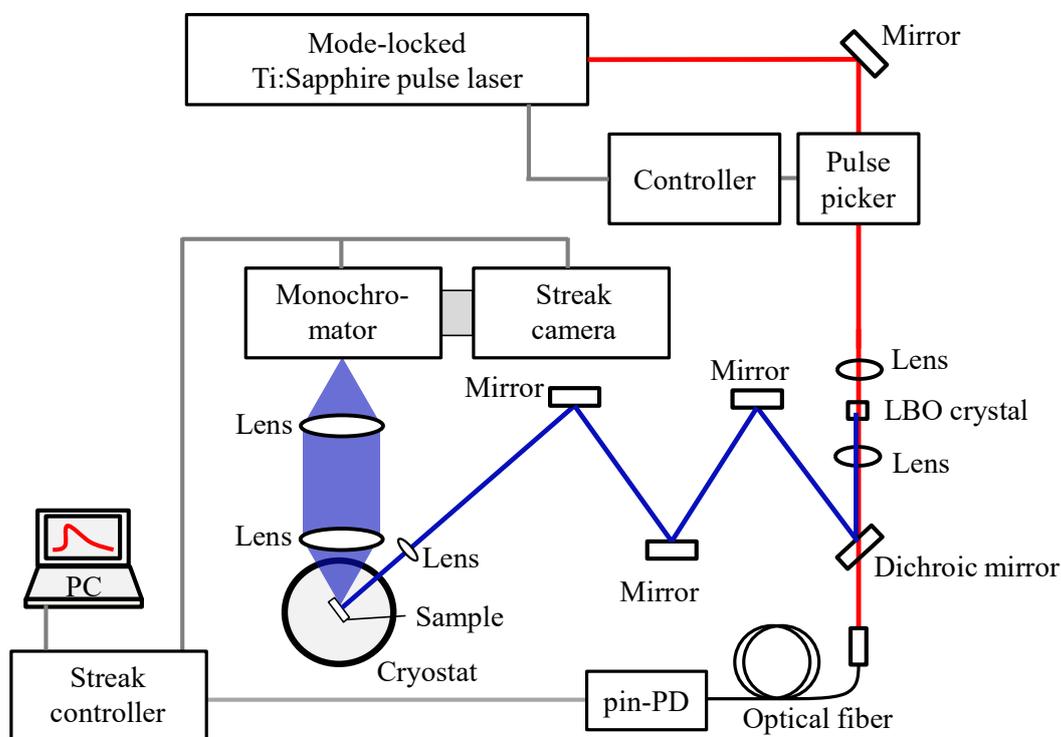


図 3-1: STE の発光立ち上がり過程の測定系の概略図。

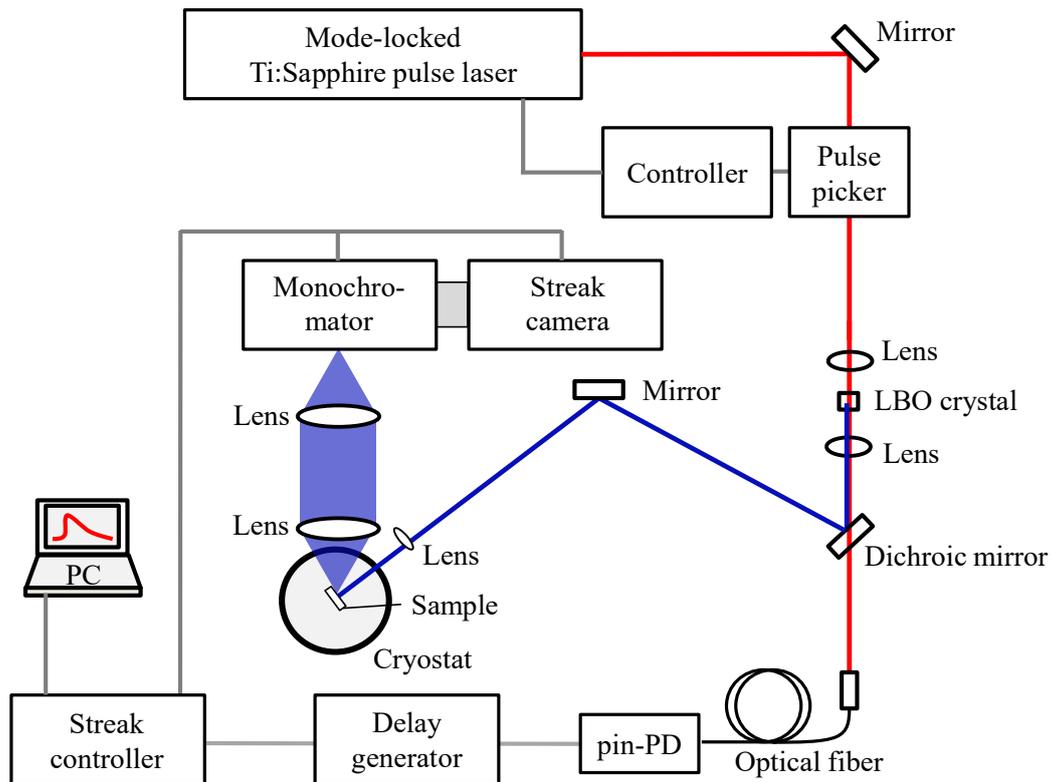


図 3-2: STE の発光減衰過程の測定系の概略図。

励起密度は、約 $8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ とした。発光ダイナミクスの測定において、25 cm シングル分光器(浜松ホトニクス社製 : C5094、波長分解能 : 1 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)を用いた。参照光は、高速 pin フォトダイオード(Newport 社製 : 818-BB-21A、バンド幅 : 1.2 GHz)で検出した。発光立ち上がり過程の測定では、長い STE の発光減衰時間に伴う発光のパイルアップを低減するために、パルスピッカー(COHERENT 社製 : Pulse picker 9200)を用いてレーザーの繰り返し周波数を 4.75 MHz とした。また、励起光パルスとストリークカメラの時間同期は、光ファイバーとミラーで構成される空間光学系において、励起光パルスに対して遅延をかけることによって行った。時間分解能は 18 ps である。図 3-2 は、STE の発光減衰過程の測定系の概略図を示している。励起光パルスとストリークカメラの時間同期は、遅延発生器(Stanford Research Systems 社製 : DG535)を用いて、トリガー信号に電氣的に遅延をかけたを行い、時間分解能は 64 ns となった。遅延発生器を用いて電氣的な遅延をかけた場合は、機器のジッタ成分により、時間分解能が数十 ns に制限される。従って、発光立ち

上がり時間のような高速な現象を測定するためには、光学的な遅延を使って、時間同期をとることが重要である。発光減衰過程の測定では、長い STE の発光減衰時間を評価するために、上で述べたパルスピッカーを用いてレーザーの繰り返し周波数を 100 kHz とした。測定温度は、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、8 K から 290 K とした。発光スペクトルは、マルチチャンネル CCD 分光器(Ocean Optics 社製: USB4000、波長分解能: 1.5 nm)を用いて、1 光子励起条件と 2 光子励起条件で測定した。2 光子励起の光源は、上で述べたものを用いた。1 光子励起の光源は、YAG レーザーの第 5 高調波(CryLas 社製: FQSS213-Q3、パルス幅: 1 ns)を用いた。励起密度は、 $8.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ とした。光学系は、図 2-1 と同様である。

3-2-2 実験結果と考察

図 3-3(a)は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の 8 K における 1 光子励起と 2 光子励起による発光スペクトルを示している。図 3-3(b)は 2 光子励起の場合の積分発光強度の励起密度依存性(黒丸)を示している。フィッティング結果(実線)から、積分発光強度は励起密度に対して 2.0 乗線形性を示していることから、2 光子励起の発現が確認された。2-4 節において、1 光子励起による発光バンドは、STE に起因することを明らかにした。図 3-3(a)におい

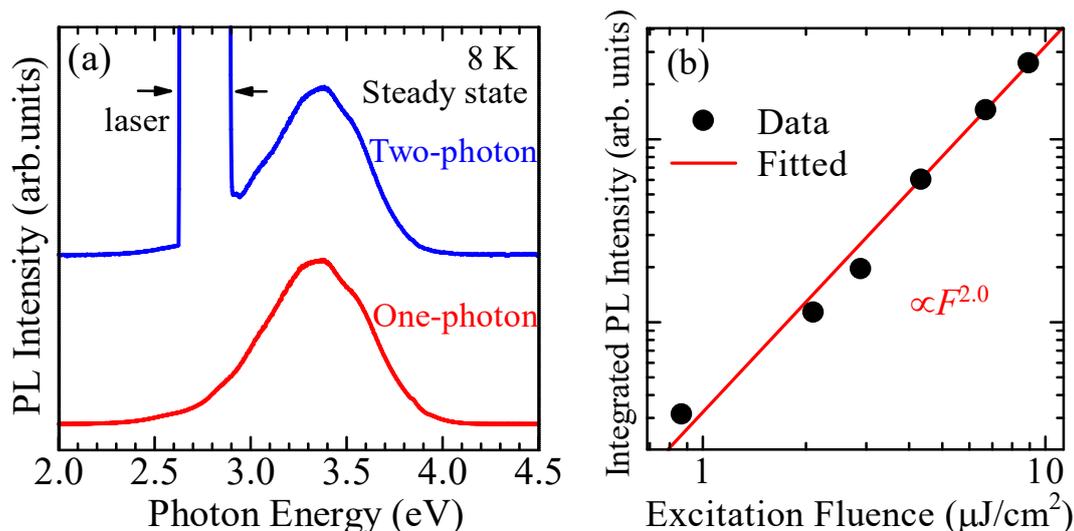


図 3-3: (a) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶における 1 光子励起と 2 光子励起による 8 K での発光スペクトル。(b) 2 光子励起による積分発光強度の励起密度依存性。実線は、励起密度 F のべき乗によるフィッティングの結果を示している。

て、2光子励起による発光スペクトルは、1光子励起の発光スペクトルと同一形状である。このことは、2光子励起による発光バンドも STE に起因するものであることを示している。

図 3-4 に、様々な STE 発光エネルギーで受光した 8 K における STE の発光減衰プロファイルを示す。受光エネルギー依存性が無いことが明らかであり、このことは、観測される STE 発光バンドが、単一の発光バンドであることを示している。

図 3-5 の白丸は、STE 発光のピークエネルギーで受光した 8 K における STE の発光減衰プロファイルを示している。青破線はシステム応答を表している。発光減衰成分には、速い減衰成分と遅い減衰成分が存在することから、以下に示す 2 重指数関数を用いて発光減衰プロファイルのフィッティングを行った。

$$I_{\text{PL}}(t) = I_f \exp(-t/\tau_f) + I_s \exp(-t/\tau_s) \quad (3-1)$$

ここで、 I は発光強度、 τ は発光減衰時間を意味しており、添え字の f と s はそれぞれ、速い成分と遅い成分を表している。図 3-5 の赤実線で示したフィッティングの結果、速い減衰時間 τ_f は 110 ns、遅い減衰時間 τ_s は 2.1 μs と評価された。2-5 節で、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ における STE 状態は、1 重項状態と示唆されることを述べた。速い減衰時間は、このスピン

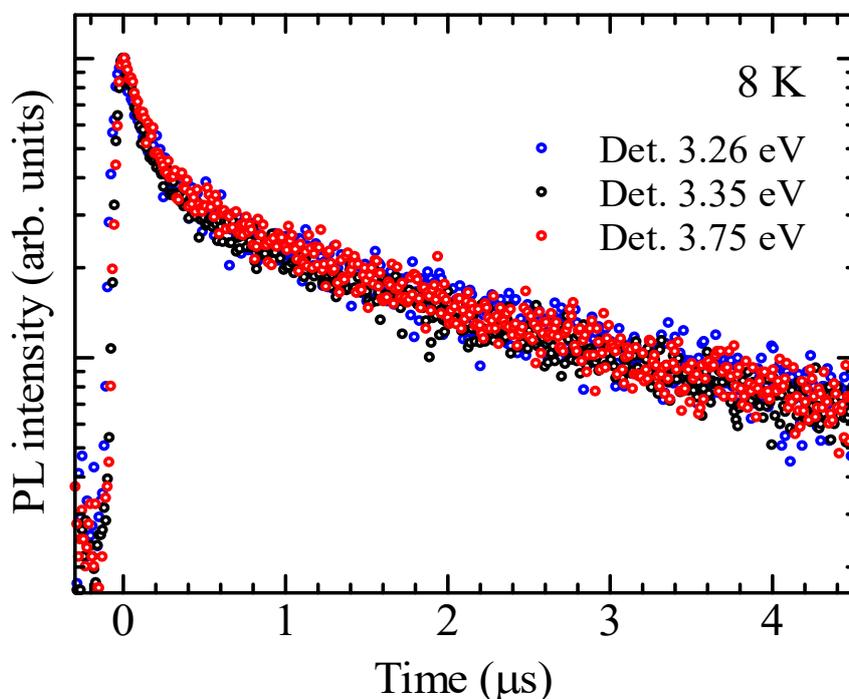


図 3-4: 様々な STE 発光エネルギーで受光した 8 K における STE の発光減衰プロファイル。

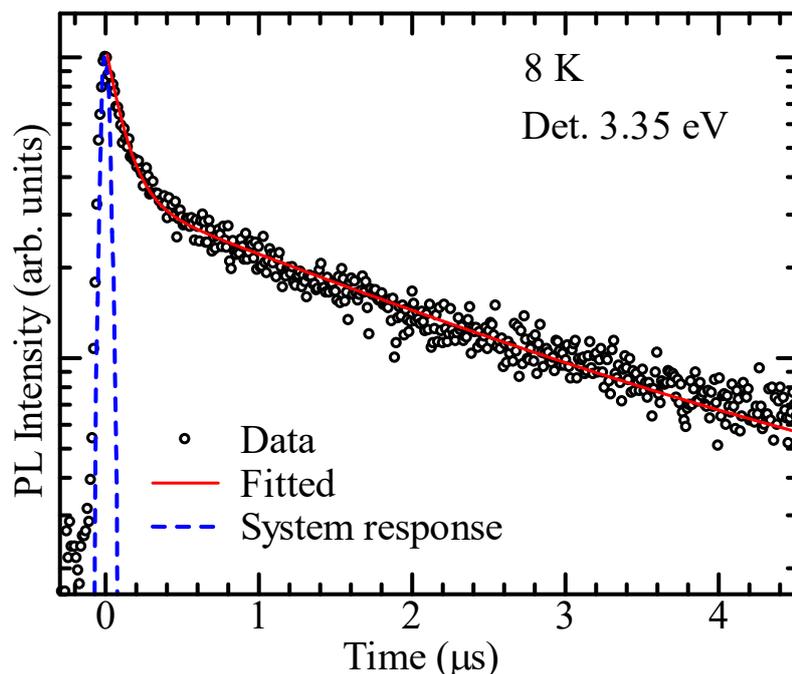


図 3-5: 8 K における STE の発光減衰プロファイル。白丸は実験データ、赤実線は式(3-1)によるフィッティング結果、青破線はシステム応答を表している。

1 重項状態の STE の緩和時間に対応しているものと考えられる。次に、遅い減衰時間について考察する。アルカリハライド系において、STE のスピン 1 重項状態とスピン 3 重項状態が混成し、本来禁制であるスピン 3 重項状態の遷移が許容となり発光が観測される[38]。その発光減衰時間は、STE のスピン 1 重項状態による速い成分(ナノ秒オーダー)とスピン 3 重項状態による遅い成分(数百ナノ秒からミリ秒オーダー)で構成される[38, 64]。β-Ga₂O₃ 単結晶における発光減衰プロファイルは、上記の特徴と類似していることから、STE のスピン 1 重項状態とスピン 3 重項状態を観測しているものと考えられる。なお、スピン 1 重項状態とスピン 3 重項状態のエネルギーが近接しているために、それらの発光減衰プロファイルが同時に観測されているものと考えられる。

図 3-6(a)は、8 K における時間 160 ns までの STE の発光減衰プロファイルを縦軸ログスケールで示している。白丸は実験結果、青破線はシステム応答を示している。また、発光のパイルアップの影響を明確にするために、挿入図に縦軸リニアスケールで発光プロファイルを表示している。挿入図から、負の時間領域において、発光のパイルアップが一定であることから、図 3-5 における遅い発光減衰成分がオフセットとしてパイルア

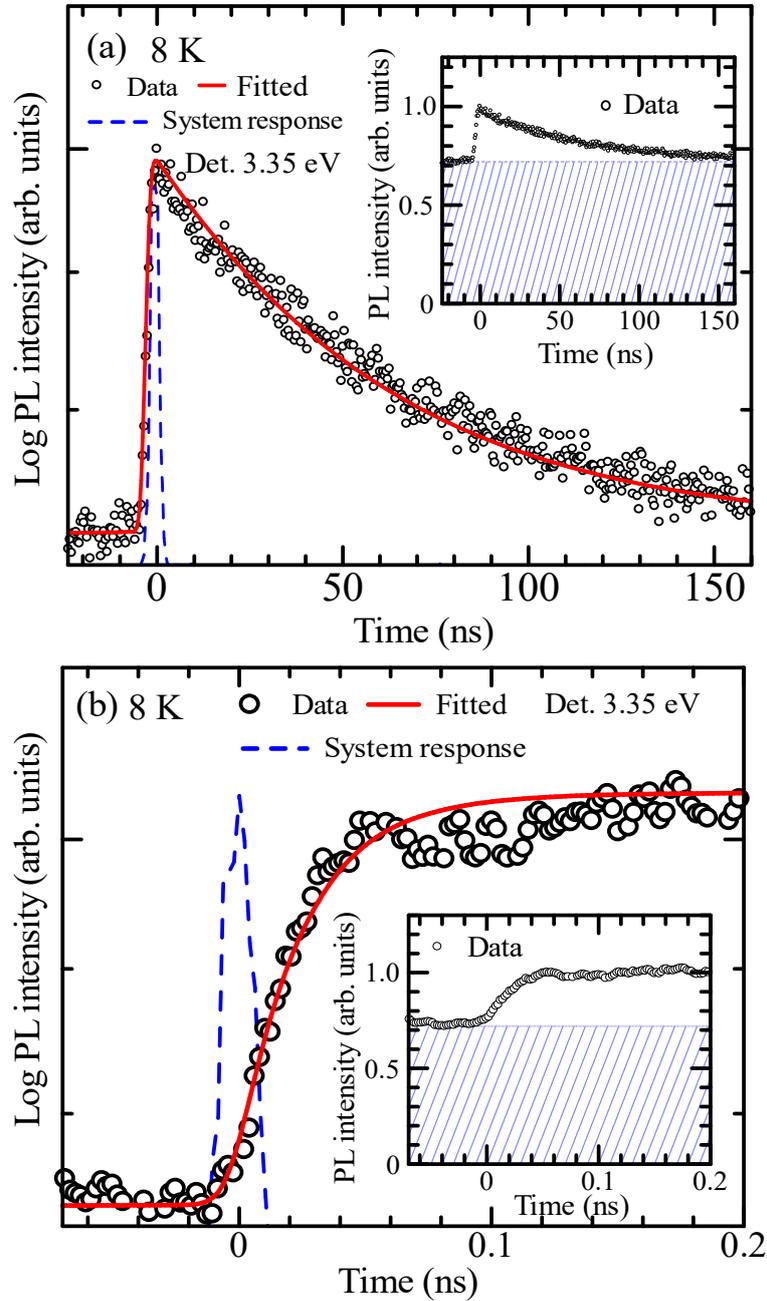


図3-6: (a) 8 Kにおける時間160 nsまでの縦軸ログスケールのSTEの発光減衰プロファイル。挿入図は、縦軸リニアスケールの場合を示しており、斜線で発光のパイルアップの効果を表している。(b) 8 Kにおける0.2 nsまでの時間領域におけるSTEの発光立ち上がりプロファイル。挿入図は、縦軸リニアスケールの場合を示しており、斜線で発光のパイルアップの効果を表している。(a)と(b)の白丸は実験結果、赤実線は式(3-2)と式(3-3)によるフィッティング結果、青破線はシステム応答を示している。

ップしていると解釈できる。発光立ち上がり過程を考慮した発光成分は、以下の式で与えられる。

$$I_{\text{PL}}(t) = -I_r \exp(-t / \tau_r) + I_d \exp(-t / \tau_d) + I_0 \quad (3-2)$$

ここで、添え字の r と d は、それぞれ発光立ち上がりと発光減衰成分を意味する。また $I_r = I_d$ である。 I_0 は遅い発光減衰成分によるパイルアップの効果を考慮した定数項である。発光減衰プロファイルのフィッティングは、式(3-2)の発光成分 $I_{\text{PL}}(t)$ とシステム応答 $I_{\text{sys}}(t)$ との畳み込み積分である式(3-3)を用いて行った。

$$I_{\text{fit}}(t) = \int_0^{\infty} I_{\text{PL}}(T) I_{\text{sys}}(t-T) dT \quad (3-3)$$

図 3-6(a)の赤実線は、式(3-2)と式(3-3)に基づくフィッティング結果を示しており、 $\tau_r = 24 \pm 2$ ps、 $\tau_d = 65 \pm 5$ ns と見積もられた。 τ_d の値は、図 3-5 の発光減衰プロファイルから評価された速い発光減衰時間 $\tau_r = 110$ ns と異なる。この原因は、図 3-5 の時間スケールは数マイクロ秒であるために、数十ナノ秒オーダーの減衰時間は正確に評価できていないものと考えられる。なお、 τ_r については、次に述べる図 3-6(b)のフィッティング結果を用いた。

図 3-6(b)は、8 K における時間 0.2 ns までの発光立ち上がりプロファイルを縦軸ログスケールで示している。白丸は実験結果、青破線はシステム応答を示している。挿入図は、縦軸リニアスケールで発光立ち上がりプロファイルを表示している。発光立ち上がり過程は、システム応答に比べ明確な時間遅れを有している。これは、発光立ち上がり過程が、確実に観測されていることを示している。赤実線は、式(3-2)と式(3-3)を用いたフィッティング結果を示しており、発光立ち上がり時間 τ_r は 24 ± 2 ps と見積もられた。

得られた発光立ち上がり時間について詳細に議論する。2-3 節で述べたように、STE の発光励起スペクトルには自由励起子ピークが明確に観測される。このことは、自由励起子の基底状態を介して STE への緩和過程が生じることを示している。図 3-7 は、自由励起子から STE への緩和過程の模式図であり、次のことを示している。(1)光励起エネルギー(E)から自由励起子エネルギーの基底状態(F)までの LO フォノン散乱による緩和過程、(2)自由励起子状態から断熱ポテンシャル障壁(B)を介した STE の中間状態(C)へのトンネル過程、及び、(3) STE の中間状態から STE 状態(S)への緩和過程である。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ における断熱ポテンシャル障壁 E_b は、0.1 eV と理論的に計算されており[12]、極低温で

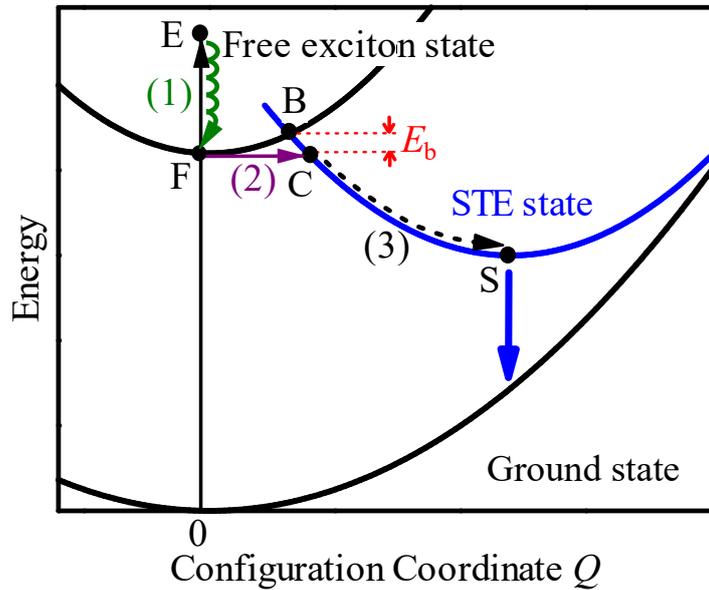


図 3-7: 自由励起子から STE への緩和過程の模式図。ここで、E が光励起エネルギー、F が自由励起子エネルギーの基底状態、B が断熱ポテンシャル障壁、C が STE の中間状態、S が STE 状態を示している。

は熱励起により断熱ポテンシャルを乗り越える自己束縛過程は無視できる。従って、トンネル過程で断熱ポテンシャル障壁を通過する場合、発光立ち上がり時間(約 24 ps)は、図 3-7 における点 F→C へのトンネル時間に対応すると考えられる。

住による励起子-格子相互作用を考慮した励起子のトンネル過程に関する摂動論に基づくと[59]、絶対零度におけるトンネル速度 W_0 は以下の式で表される。

$$W_0 = 4\pi^2 \bar{\nu} \bar{B}^2 \exp(-\bar{E}_{LR}) \bar{E}_{LR}^{\bar{E}_{LR}-\bar{B}} / \Gamma(\bar{E}_{LR} - \bar{B} + 1) \quad (3-4)$$

ここで、 E_{LR} は格子緩和エネルギー、 B は自由励起子バンドの半幅を示しており、上付きのバーは、それぞれ STE 形成において相互作用している音響フォノンエネルギー $h\nu$ で規格化していることを表している。 Γ はガンマ関数である。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は単斜晶構造であるのに対して、式(3-4)は面心立方構造に対する解析式であるが、他に解析的な式が存在しないために、この式を用いてトンネル時間を計算する。図 3-8 の実線は、式(3-4)に基づいて、トンネル時間を音響フォノンエネルギー $h\nu$ の関数として計算した結果を示している。なお、 E_{LR} と B の値は、第 2 章で述べた c 軸に沿ったアーバックテイルの解析から得られた値($E_{LR}=0.83$ eV と $B=0.15$ eV)を用いた。文献[59]では、トンネル出口(点 C)において STE の波動関数の空間的広がりは格子定数程度であることを予想し、相互

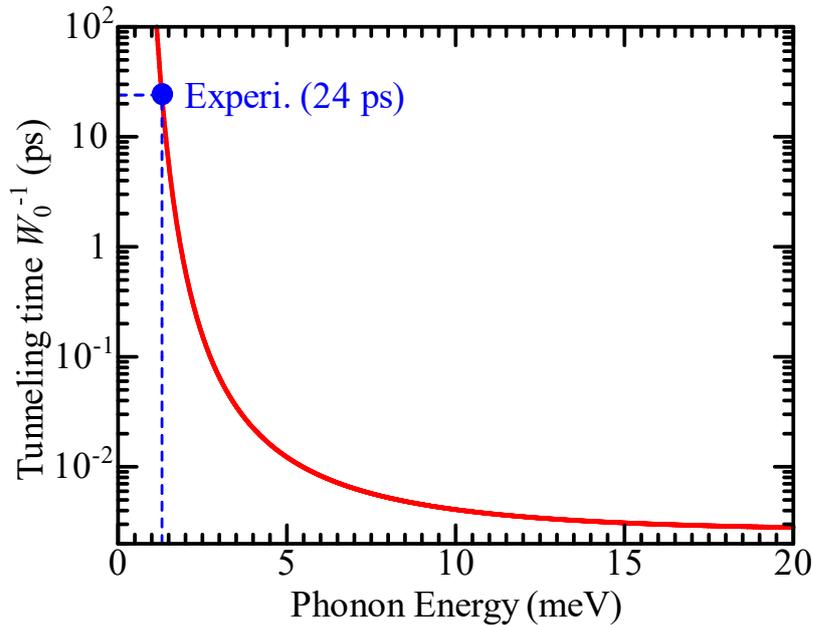


図 3-8: 自由励起子から STE へのトンネル時間の音響フォノンエネルギー依存性。青丸は実験結果、赤実線は式(3-4)に基づく計算結果を示している。

作用音響フォノンエネルギーは、ブリルアンゾーン端のそれに近くなると仮定している。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のフォノン分散の第一原理計算によると、ブリルアンゾーン端の音響フォノンエネルギーは、約 10~20 meV である[62, 65]。図 3-8 のトンネル時間の計算結果から、ブリルアンゾーン端の音響フォノンが相互作用する場合、実験結果(約 24 ps)より 4 桁も短いトンネル時間となり、実験結果を全く説明できない。そこで、図 3-8 から、丸印で示している実験結果(約 24 ps)に対応する現象論的な音響フォノンエネルギーを見積もると、1.3 meV となる。式(3-4)は面心立方構造に基づくために、推定されたフォノンエネルギーは曖昧さを含む。しかしながら、ブリルアンゾーンの端と中心で、4 桁もトンネル時間が異なることは、ブリルアンゾーンの中心付近の音響フォノンがトンネル過程に寄与することを強く示唆している。

次に、STE と相互作用する音響フォノンについて考察する。那須によるトンネル過程を非断熱的に取り扱ってトンネル速度を計算した理論は、先に述べた文献[59]とは対照的に、図 3-7 の各点(F、B、C、及び、S)における STE の波動関数の空間的広がりを考慮している[60]。具体的には、STE の波動関数の空間的広がりは、配位座標(格子歪み)の増大に伴って徐々に収縮していく。したがって、トンネル出口(C)では、STE の波動

関数はまだ十分に広がっていると考えられる。一般的に、STE の波動関数がより大きく広がっている場合、より小さい波数の音響フォノンと相互作用する。以上より、ブリルアンゾーンを中心付近の音響フォノンがトンネル過程に寄与することは、文献[60]の理論と比較して妥当である。また、文献[60]において、pyrene 結晶のトンネル速度を音響フォノンエネルギー3.5 meV として数値計算しており、このエネルギーはブリルアンゾーン中心付近の音響フォノンに相当する。

以下では、発光ダイナミクスの立ち上がり過程の温度依存性について述べる。図 3-9(a) は、STE の発光立ち上がりプロファイルの温度依存性の実験結果(白丸)、及び、式(3-2) と式(3-3)に基づくフィッティング結果(実線)を縦軸ログスケール示している。フィッティング結果は、実験結果をよく再現している。また、この解析により得られた発光立ち上がり時間の温度依存性を図 3-9(b)に示している。発光立ち上がり時間は、温度上昇に伴って減少することが分かった。なお、100 K より高温では、発光立ち上がり時間はシステム応答と一致するため、発光立ち上がり時間は 18 ps 以下になっているものと考えられる。Ioselevich と Rashba は、音響フォノンと相互作用する熱平衡状態の自由励起子のトンネル速度の温度依存性の式を断熱的近似の下で導出している[61]。その式は井上らにより単純化され、以下の式で与えられる[66]。

$$W(T) = W_0(1 - T/T_D)^{-3/2} \exp[C(T/T_D)^4] \quad (3-5)$$

ここで、 W_0 は絶対零度におけるトンネル速度、 T_D はデバイ温度、 C は結晶の弾性に依存する定数である。式(3-5)の指数関数項は、温度の 4 乗に比例するため、極低温において指数関数項の温度依存性は無視できる[61]。さらに、 β -Ga₂O₃ において、デバイ温度 T_D は理論的に 872 K と推定されており[67]、この高いデバイ温度もまた、極低温における温度依存性の影響を小さくする。以上より、指数関数項 $\exp[C(T/T_D)^4]=1$ と近似する。この近似のもとでは、次式によりトンネル速度の温度依存性が決まる。

$$W(T) = W_0(1 - T/T_D)^{-3/2} \quad (3-6)$$

式(3-6)において、デバイ温度がトンネル速度の温度依存性を特徴付けている。図 3-9(b) の実線は、式(3-6)を用いたフィッティング結果を示している。デバイ温度 T_D は文献値 872 K で固定し[67]、フィッティングパラメータ W_0^{-1} は 26 ps とした。この値は、先に述べた 8 K における発光立ち上がり時間、すなわち、トンネル時間の約 24 ps と近い値で

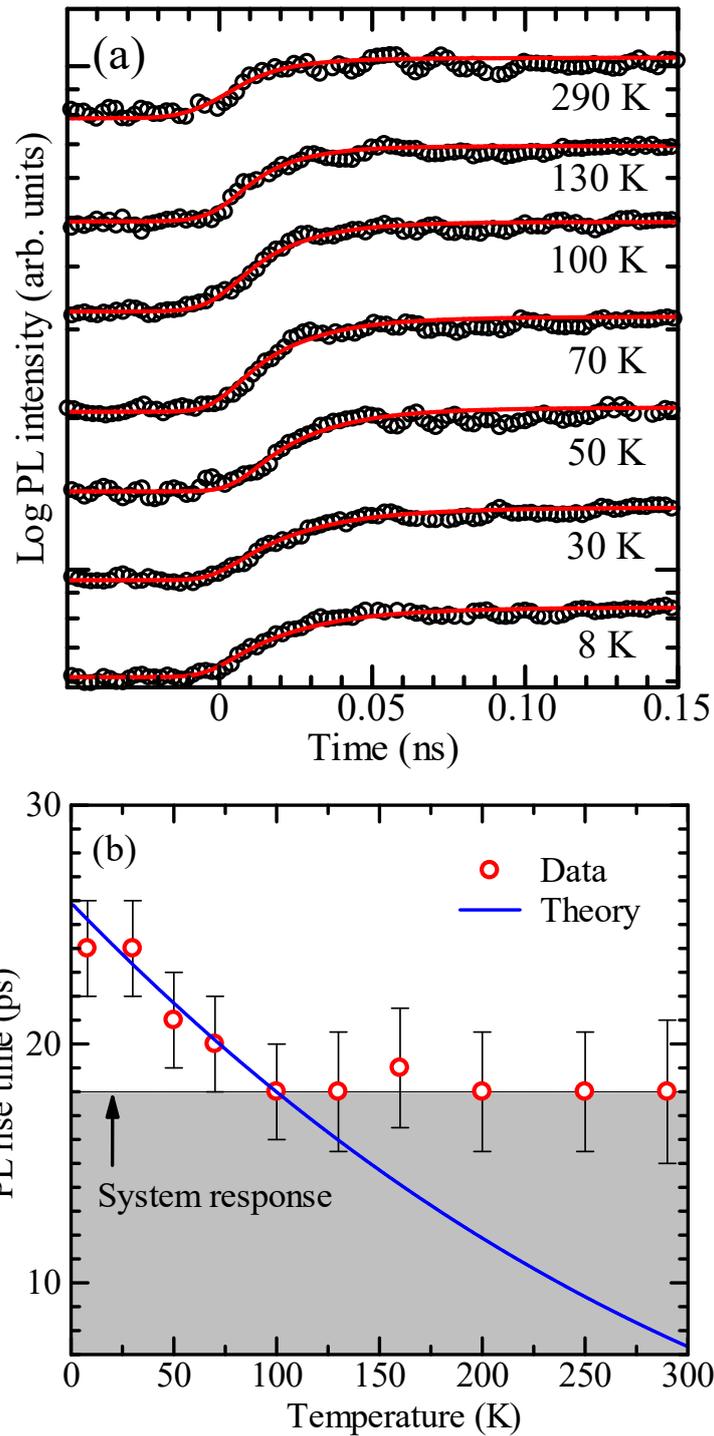


図 3-9: (a) STE の発光立ち上がりプロファイルの温度依存性。白丸は実験結果、赤実線は式(3-2)と式(3-3)によるフィッティング結果を示している。(b) (a)のフィッティングから得られた発光立ち上がり時間の温度依存性(赤丸)。青実線は式(3-6)に基づくフィッティング結果、エラーバーは式(3-2)と式(3-3)によるフィッティングの誤差、灰色の領域はシステム応答から見積もられる時間分解能以下の領域を示している。

ある。フィッティング曲線は 8 K から 100 K における実験結果を良く再現している。よって、発光立ち上がり時間は式(3-6)に従っていることから、トンネル過程によって決定されていることが明らかとなった。以上のことから、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ において、低温領域における自己束縛過程は、自由励起子の基底状態から断熱ポテンシャル障壁を介した STE の中間状態へのトンネル過程が支配していると結論できる。

3-3 まとめ

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶を対象として、自由励起子から断熱ポテンシャル障壁を介した STE へのトンネル過程の観点から、2 光子励起条件において STE 発光ダイナミクスの初期過程を調べた。

発光ダイナミクスの基礎特性である発光減衰プロファイルを 8 K において測定した。その結果、110 ns の速い発光寿命と 2.1 μs の遅い寿命の 2 成分を持つ発光減衰プロファイルが観測された。また、発光減衰プロファイルは、受光エネルギーに依存しないという結果を得た。これは、観測される発光バンドが、単一の STE 発光バンドであることを示している。次に、8 K において発光立ち上がりプロファイルを測定した。発光立ち上がり成分と発光減衰成分を有する 2 重指数関数とシステム応答を畳み込んだ関数によってフィッティング解析を行った結果、発光立ち上がり時間は、約 24 ps と見積もられた。励起子-音響フォノン相互作用に基づいて導出された自由励起子から STE へのトンネル時間に関する理論に基づいて解析を行った結果、STE と相互作用する音響フォノンエネルギーは、1.3 meV と見積もられた。このことは、トンネル過程における STE の波動関数が空間的に広がっており、ブリルアンゾーン中心付近のフォノンがトンネル過程において相互作用していることを示している。また、発光立ち上がり時間の温度依存性を測定した。発光立ち上がり時間は、温度上昇に伴って減少する結果を得た。発光立ち上がり時間の温度依存性を、断熱的条件において導出されたトンネル時間の温度依存性の理論に基づいて解析を行った。その結果、100 K までの低温領域において、断熱ポテンシャル障壁を介したトンネル過程が、発光立ち上がり時間を支配していることが明らかとなった。

第4章 自己束縛励起子発光をプローブとした多光子吸収特性

4-1 はじめに

多光子吸収過程は、光子密度が非常に大きい場合に、2個以上の光子を同時に吸収してそのエネルギーに相当する電子を励起する非線形光学過程である。多光子吸収過程はその遷移確率の低さゆえ、短パルスレーザによる高密度励起下において発現する。2光子吸収過程は、バイオイメージング[68]、光スイッチング[69]、またデータストレージ[70]等に応用されている。さらに高次の多光子吸収過程である、3光子、4光子、及び、5光子吸収過程は、集光スポットの中でも特に光子密度の大きい領域でしか生じないため、高い空間分解能が得られることから、イメージングやデータストレージへの応用に向いている[71]。これまでに有機発色団[71]やペロブスカイト系ナノ結晶[72]において、5光子吸収の発現とそれによる発光が観測されているが、このような報告例は非常に限られている。従って、高次の多光子吸収を発現可能な材料を調査することは、非常に重要である。

第2章と第3章においては、それぞれ3光子励起と2光子励起過程を利用して、 β -Ga₂O₃単結晶のSTE発光の光学特性を調べた。しかしながら、更なる高次の多光子吸収の発現とその特徴は報告されていない。

本章では、 β -Ga₂O₃単結晶における高次多光子吸収過程を明らかにするために、可視域から近赤外域の光子エネルギー領域の光励起によって、STE発光をプローブとした多光子吸収特性を調べた結果について述べる[42]。可視域から近赤外域まで光励起エネルギーを系統的に変化させ、STE発光の励起密度依存性を調べた。その結果、2、3、4、及び、5光子吸収によって生じるSTE発光の観測に成功した。また、4光子と5光子励起では、多光子吸収エネルギーは、 Γ 点におけるバンドギャップエネルギーを1eVより大きく上回ったエネルギー領域で、離散的に変化していることを見出した。これらの多光子吸収エネルギーと状態密度特異点におけるバンドギャップエネルギーの第一原理計算[28, 29]による理論値と比較し、状態密度特異点での光学遷移と多光子吸収との関

係性について考察する。

4-2 多光子励起による自己束縛励起子の発光と多光子数に対する状態密度特異点の影響

4-2-1 実験方法

図 4-1 に、多光子励起による STE 発光スペクトルの測定系の概略図を示す。全ての光学測定は、室温で行った。励起光源には、モード同期 Ti:sapphire レーザー(COHERENT 社製 : Mira900-F、パルス幅:110 fs、繰り返し周波数 : 76 MHz)を用いた。近赤外域における励起エネルギーは、3、4、及び、5 光子吸収の測定のために、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のバンドギャップエネルギーの 4 分の 1 から 3 分の 1 程度となる 1.378 eV から 1.771 eV に設定した。また、2 光子吸収の測定においては、LBO 結晶を用いて基本波の倍波を生成し、励起エネルギーを 2.756 eV と 2.870 eV に設定した。励起レーザーは試料に対して垂直入射し、偏光方向は結晶軸の c 軸に平行とした。なお、 c 軸における光学遷移が、最も低い光学遷移エネルギーに対応している[22, 28]。発光スペクトルは、マルチチャンネル

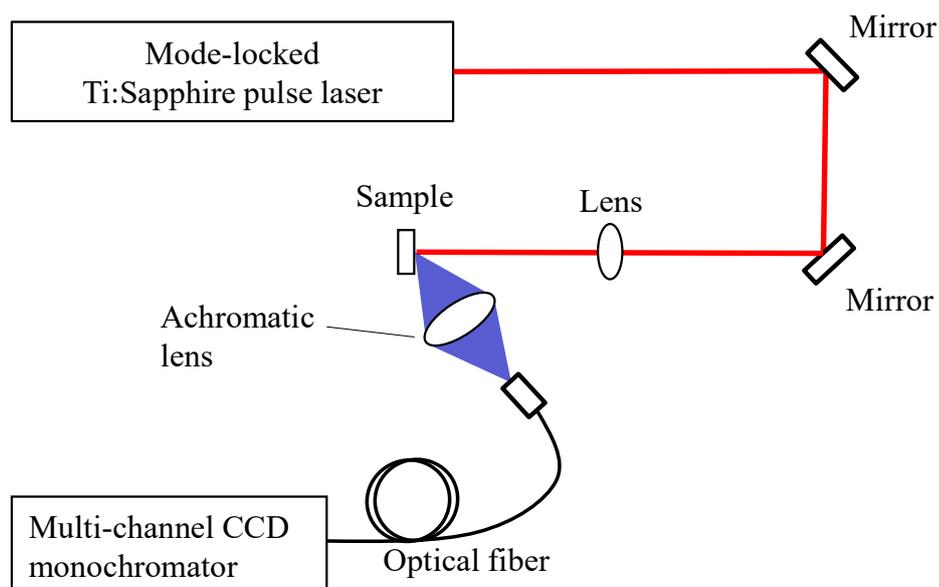


図 4-1: 多光子励起による STE 発光スペクトルの測定系の概略図。

CCD分光器(Ocean Optics社製:USB4000、波長分解能:1.5 nm)で検出した。室温における1光子励起との比較のため、YAGレーザーの第5高調波(213 nm)を用いて発光スペクトルを測定し、かつ、重水素ランプを光源に用いてフォトンカウンティング法により発光励起スペクトルを測定した。発光スペクトルと発光励起スペクトルの測定系は、それぞれ図2-1と図2-2に示したものである。

4-2-2 実験結果と考察

図4-2は、室温における β -Ga₂O₃単結晶の様々な励起エネルギーにおける(1.550~5.822 eV)における発光スペクトル(実線)、及び、1光子励起下における発光励起スペクトル(青丸)を示している。なお、矢印は励起エネルギーを表示している。バンドギャップより十分低いエネルギーを含む全ての励起エネルギーにおいても、発光が観測された。発光形状は、図2-3に示した10 Kにおける発光形状と同様であることから、観測された全

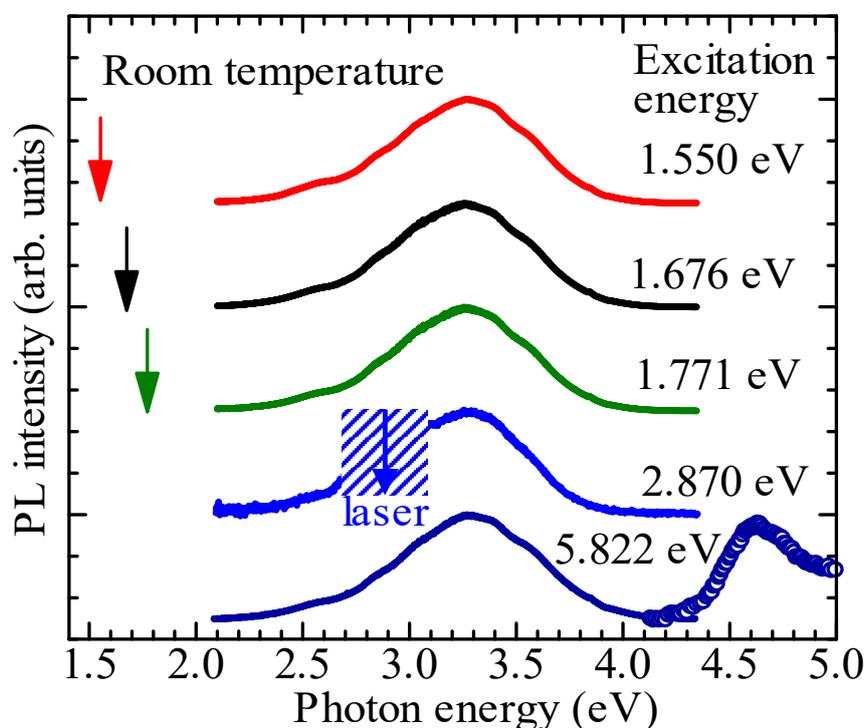


図4-2: 室温における β -Ga₂O₃単結晶の様々な励起エネルギー(1.550~5.822 eV)における発光スペクトル(実線)、及び、1光子励起下における発光励起スペクトル(青丸)。矢印は励起エネルギーを表示している。

での発光スペクトルは、STEに起因するものであることが明らかである。なお2-4節において、STEの安定化エネルギーが0.68 eVであるという解析結果を示した。このことは、STEの室温での安定性を示している。発光励起スペクトルにおいて、2-3節で示した10 Kの場合と同様に、室温においても4.62 eVにピーク構造が観測された。これは、室温でも自由励起子が安定であることを示している。ここで、室温におけるバンドギャップエネルギーを見積もる。Mockらのエリプソメトリーの実験から、*c*軸における励起子束縛エネルギーは0.12 eVと報告されている[28]。従って、本試料の室温におけるバンドギャップエネルギーは、図4-2に示した発光励起スペクトルのピークエネルギーに0.12 eVを加えて、 $E_{g,exp}(\Gamma)=4.74$ eVと見積もられる。ここで、文献[28, 29]における Γ 点におけるバンドギャップエネルギーは、それぞれ4.74 eV、4.88 eVと計算されており、見積もられた値4.74 eVと近い値である。従って、状態密度特異点におけるバンドギャップを参照し、実験値と比較する際には、文献[28, 29]に示されているバンド構造の計算結果を用いる。

次に、図4-2に示したそれぞれの光励起エネルギーにおいて、STE積分発光強度の励起密度依存性を調べることで吸収されている光子数、すなわち、多光子数 n を評価する。なお、多光子数 n での多光子吸収による積分発光強度 $I_{PL,n}$ は、一般に次式で定義される。

$$I_{PL,n} \propto F^n \quad (4-1)$$

ここで、 F は励起密度を意味している。図4-3は、励起エネルギー2.870 eVにおける(a)STE発光スペクトルの励起密度依存性、及び、(b)STE発光スペクトルの3.0~4.3 eVの範囲における積分発光強度の励起密度依存性を示している。実線は、式(4-1)に基づくフィッティング結果を表している。2.87 eV近傍のピークは、レーザーの散乱光であり、その影響を低減するために積分領域を限定した。図4-3(a)からSTE発光スペクトルは励起密度の増大に伴って、非線形に増大していることがわかる。さらに、図4-3(b)から、STEの積分発光強度は、励起密度に対して2.0乗線形性を有することが明らかである。この結果は、 β -Ga₂O₃単結晶において、室温においても2光子吸収が発現していることを示している。図4-4は、励起エネルギー1.771 eVにおける(a)STE発光スペクトルの励起密度依存性、及び、(b)積分発光強度の励起密度依存性を示している。実線は、式(4-1)に基づくフィッティング結果を表している。図4-4(b)から積分発光強度は励起密度に対して

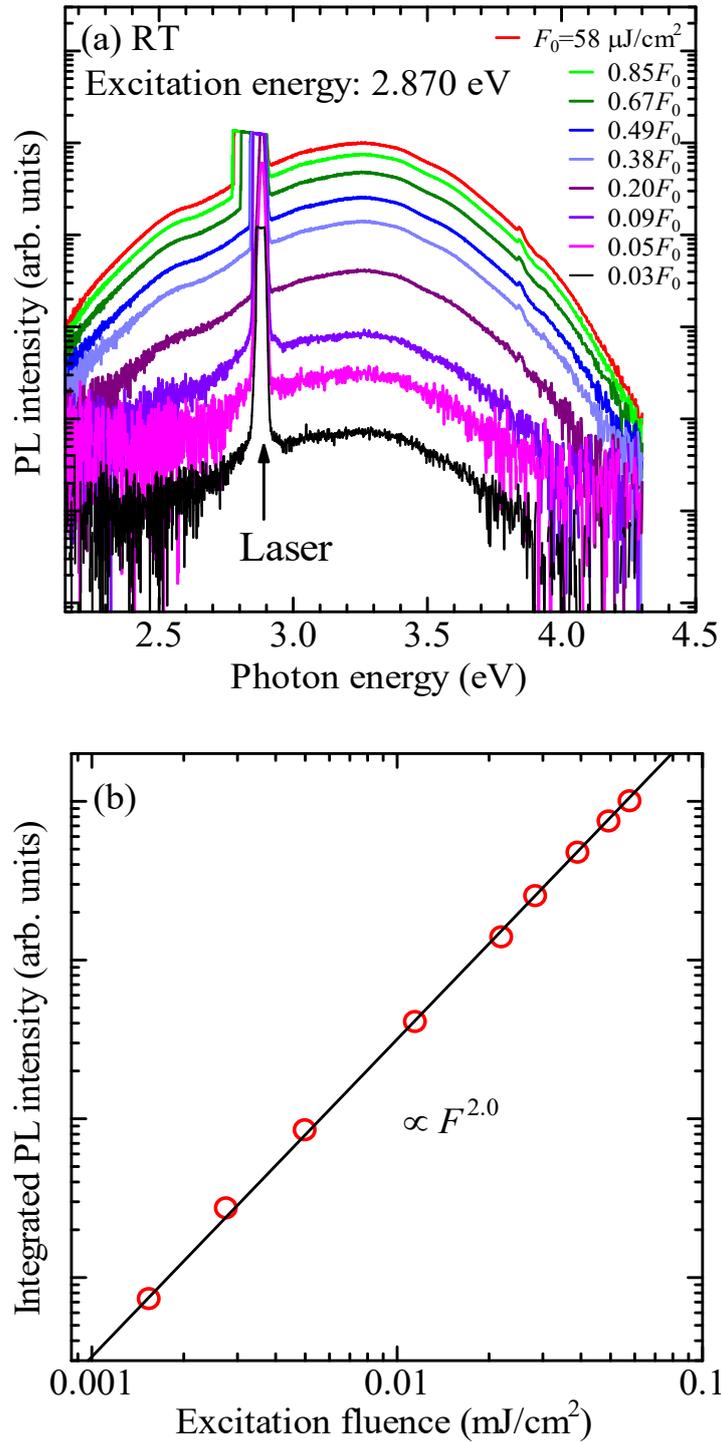


図 4-3: 励起エネルギー2.870 eV における室温の(a)STE 発光スペクトルの励起密度依存性、及び、(b) 光子エネルギー3.0~4.3 eV の範囲での積分発光強度の励起密度依存性。(a) の矢印は、励起レーザーのエネルギーを表している。(b)の実線は、式(4-1)に基づくフィッティング結果を表している。

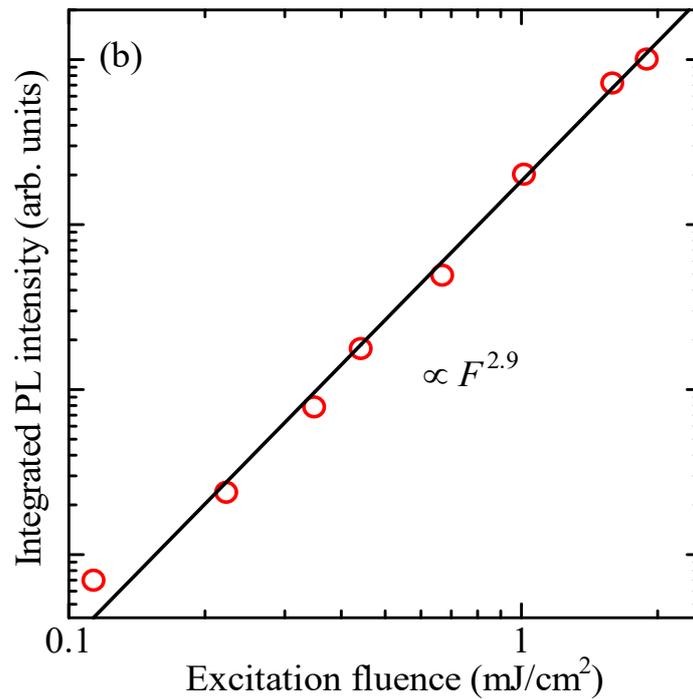
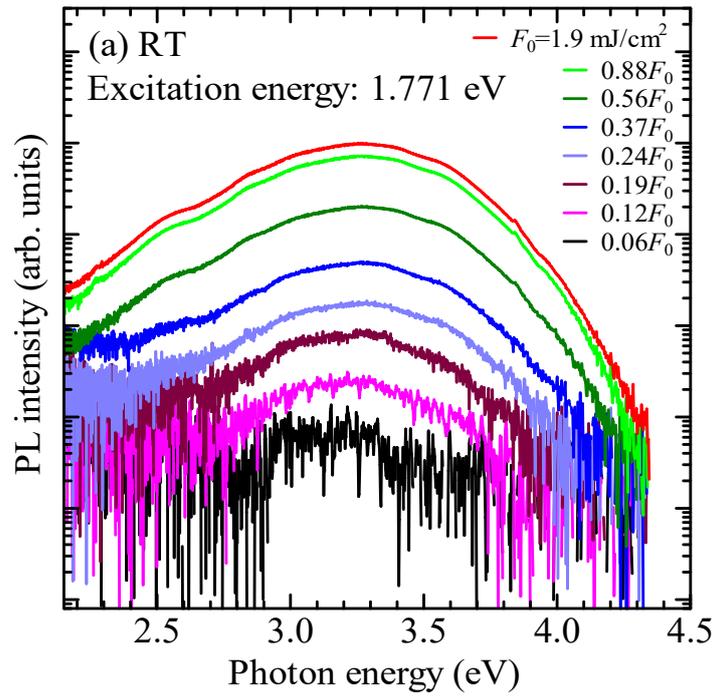


図 4-4: 励起エネルギー1.771 eV における室温の(a)STE 発光スペクトルの励起密度依存性、及び、(b)積分発光強度の励起密度依存性。(b)の実線は、式(4-1)に基づくフィッティング結果を表している。

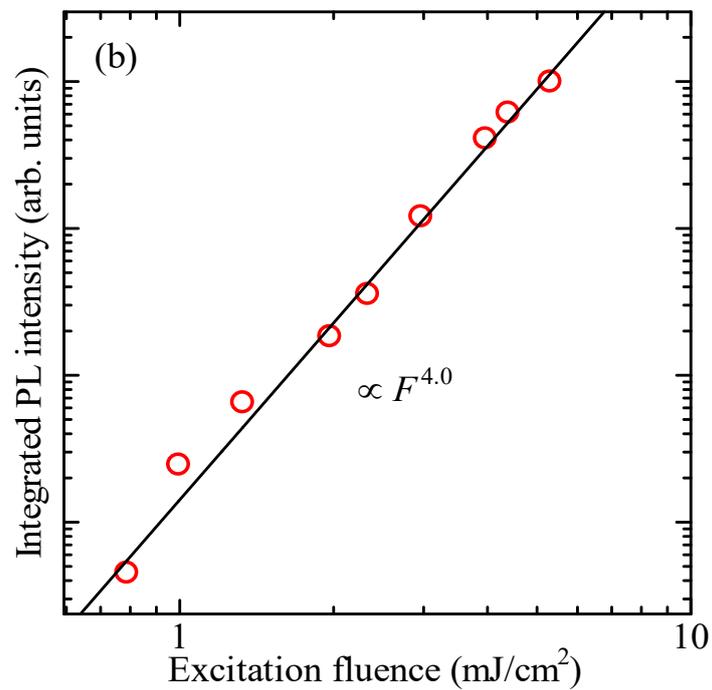
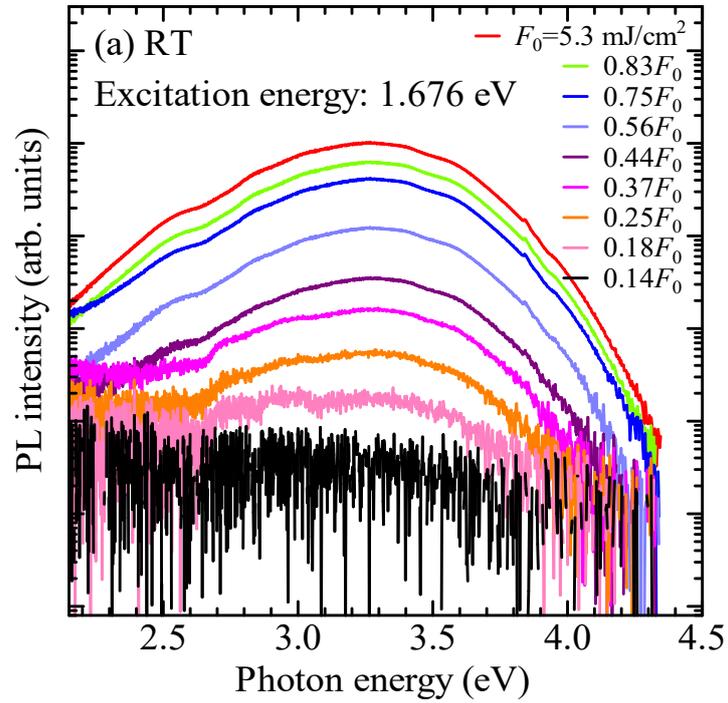


図 4-5: 励起エネルギー1.676 eV における室温の(a)STE 発光スペクトルの励起密度依存性、及び、(b)積分発光強度の励起密度依存性。(b)の実線は、式(4-1)に基づくフィッティング結果を表している。

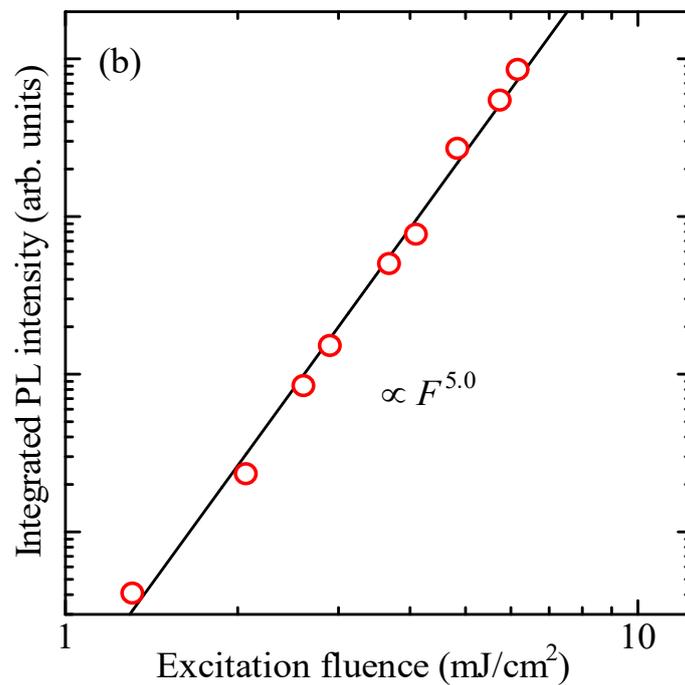
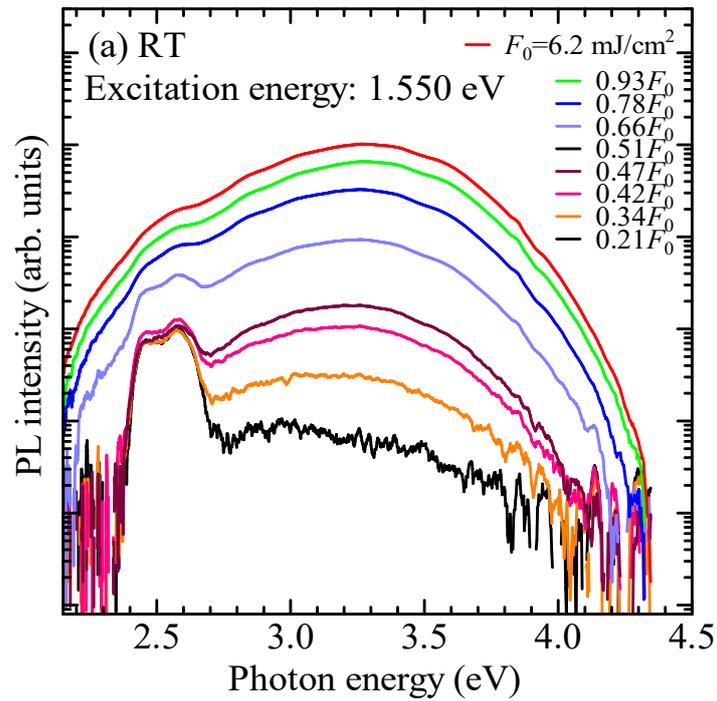


図 4-6: 励起エネルギー1.550 eV における室温の(a)STE 発光スペクトルの励起密度依存性、及び、(b) 光子エネルギー3.0~4.3 eV の範囲での積分発光強度の励起密度依存性。(a) の2.4 から2.7 eV のピーク構造は、励起レーザーの散乱光による迷光である。(b)の実線は式(4-1)に基づくフィッティング結果を表している。

2.9 乗線形性を有することが明らかである。この結果は、3 光子吸収の発現を示している。図 4-5 は、励起エネルギー1.676 eV における(a)STE 発光スペクトルの励起密度依存性、及び、(b)積分発光強度の励起密度依存性を示している。実線は、式(4-1)に基づくフィッティング結果を表している。積分発光強度は励起密度に対して 4.0 乗線形性を有することから、4 光子吸収の発現を示している。図 4-6 は、励起エネルギー1.550 eV における(a)STE 発光スペクトルの励起密度依存性、及び、(b)STE 発光スペクトルの 3.0~4.3 eV の範囲における積分発光強度の励起密度依存性を示している。実線は、式(4-1)に基づくフィッティング結果を表している。2.4 から 2.7 eV のピーク構造は、励起レーザーの散乱光による迷光であり、その影響を低減するため、積分領域を限定した。図 4-6(b) から積分発光強度は 5.0 乗線形性を有する。このことは、5 光子吸収の発現を示している。以上より、第 2 章と第 3 章でそれぞれ述べた 3 光子と 2 光子吸収に加えて、4 光子と 5 光子吸収という高次多光子吸収によって STE が生成され、発光することを見出した。

次に光励起エネルギーに対する多光子数 n の関係を述べる。図 4-7 に n と光励起エネ

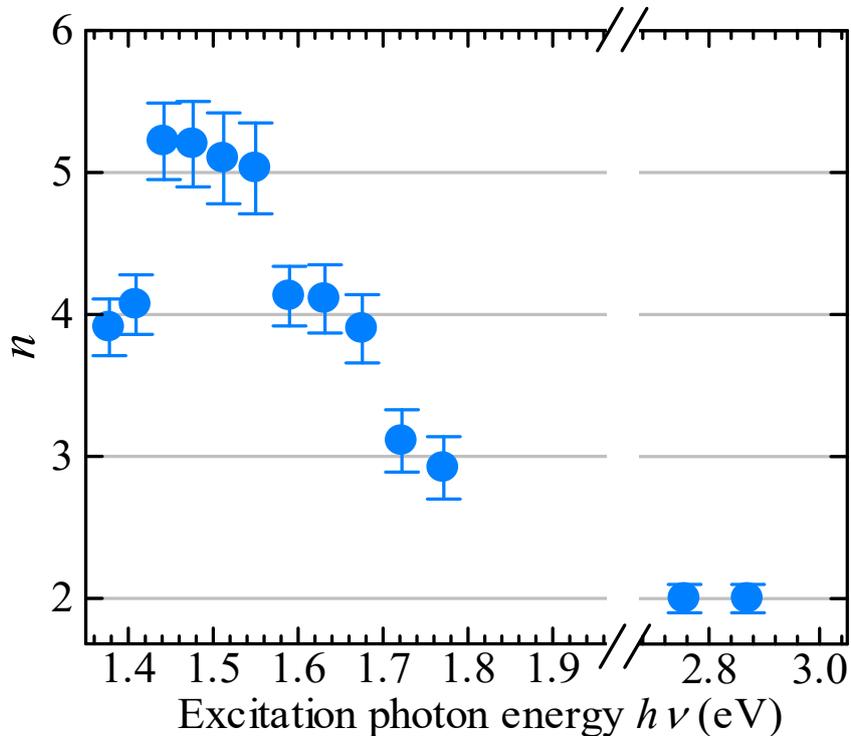


図 4-7: 多光子数 n と光励起エネルギー $h\nu$ の関係。エラーバーは、式(4-1)に基づく最小 2 乗フィッティングの誤差を示している。

ルギー $h\nu$ の関係を示す。 n のエラーバーは、式(4-1)に基づく最小2乗フィッティングの誤差である。図4-7より、 n は明確に光励起エネルギー $h\nu$ に依存している。詳細には、 $h\nu=2.756$ と 2.870 eVにおいて $n=2$ 、 $h\nu=1.722$ と 1.771 eVにおいて $n=3$ 、 $h\nu=1.378$ 、 1.409 、 1.590 、 1.632 、及び、 1.676 eVにおいて $n=4$ 、 $h\nu=1.442$ 、 1.476 、 1.512 、及び、 1.550 eVにおいて $n=5$ と評価された。このように光励起エネルギーに依存して、 n は離散的に変化することが分かった。

以下では、 n 光子吸収過程とそれに対応する光学遷移を考察する。多光子吸収による光学遷移エネルギー(多光子吸収エネルギー)は、吸収される光子数 n と光励起エネルギー $h\nu$ の積、 $nh\nu$ で与えられる。図4-8(a)は、多光子吸収エネルギー $nh\nu$ と光励起エネルギー $h\nu$ の関係を示している。なお、吸収される光子数としては、非整数の値は取り得ない

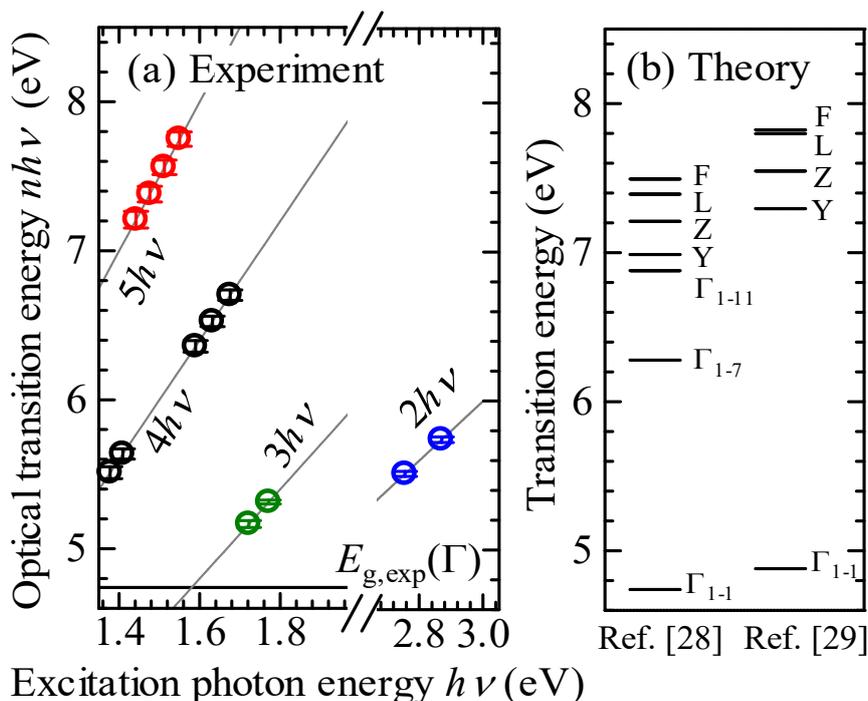


図4-8: (a)多光子吸収エネルギー $nh\nu$ と光励起エネルギー $h\nu$ の関係。青丸、緑丸、黒丸、及び、赤丸は、それぞれ図4-7より見積もられた n の整数値と光励起エネルギーを掛け合わせた2光子、3光子、4光子、及び、5光子吸収エネルギーを示している。エラーバーは、励起レーザーのエネルギー半値全幅と多光子数 n の積で定義されるエネルギーの不確定性を表す。黒実線は実験から見積もられたバンドギャップエネルギー $E_{g,exp}(\Gamma)$ 、灰色実線は2光子、3光子、4光子、及び、5光子吸収エネルギーを示している。(b) 文献[28, 29]から参照した状態密度特異点Y、Z、L、及び、F点における最低遷移エネルギー(バンドギャップエネルギー)の計算値と、 Γ_{1-1} 、 Γ_{1-7} 、及び、 Γ_{1-11} における光学遷移エネルギーの計算値。

ため、式(4-1)を用いたフィッティングから求めた n の値を整数値とした。エラーバーは、励起レーザーのエネルギーの不確定性を反映し、その半値全幅と多光子数 n の積で定義した。図4-8(a)から明らかなように、4光子吸収エネルギーと5光子吸収エネルギーは、 Γ 点のバンドギャップエネルギー $E_{g,exp}(\Gamma)$ より、1 eV 以上離れたところに位置している。これまでに報告された有機発色団[71]やペロブスカイト系ナノ結晶[72]における多光子吸収とその発光に関する報告では、多光子吸収エネルギー $nh\nu$ が最低バンドギャップエネルギー、もしくは、準位間の最低遷移エネルギーを超えられないときに、 n から $n+1$ に光子数が変化する。一方、 β -Ga₂O₃ では4光子吸収は $h\nu=1.590\sim 1.676$ eV において、5光子吸収は $h\nu=1.442\sim 1.550$ eV において優先的に選択されている。対応する多光子吸収エネルギーは、4光子吸収では $nh\nu=6.360\sim 6.704$ eV、5光子吸収では $nh\nu=7.210\sim 7.750$ eV である。2光子と3光子吸収エネルギーは、4光子と5光子吸収エネルギーと比較して、 $E_{g,exp}(\Gamma)$ に近い。4光子と5光子吸収が発現しているエネルギー領域では、それぞれ3光子と4光子吸収もエネルギー的に許容であるのにも関わらず、優先的な選択が生じている。

最後に、4光子と5光子吸収特性に関する実験結果について、説明可能な光学遷移のモデルを用いて議論する。一つの説明として、吸収端から大きく離れたエネルギーに、ある状態が存在し、それに共鳴した光吸収が特異的に発現することが考えられる。そこで、状態密度特異点における光学遷移エネルギーを文献[28, 29]から参照し、多光子吸収エネルギーと比較する。図4-9に模式的に示しているように、状態密度特異点における光学遷移は2種類あり、(a) Γ 点から離れた状態密度特異点における光学遷移と、(b) Γ 点における高次の価電子帯に起因する光学遷移である。図4-8(b)に状態密度特異点 Y、Z、L、及び、F 点における最低遷移エネルギー(バンドギャップエネルギー)と、 Γ_{1-1} 、 Γ_{1-7} 、及び、 Γ_{1-11} における光学遷移エネルギーを示している[28, 29]。 Γ の添え字は、価電子帯の頂上から数えて m 番目のバンドから、伝導帯の底(1番目)への遷移を示している。 Γ_{1-8} 、 Γ_{1-9} 、及び、 Γ_{1-10} に対応するエネルギーは、1光子吸収条件では禁制となるため、文献[28]には報告されていないが多光子吸収条件では許容となる可能性がある。また、図4-8(b)に示した状態密度特異点以外の光学遷移エネルギーは8 eV を超え、実験結果と対応しない。図4-8(a)と(b)の比較から、5光子吸収が生じるエネルギー領域は、おおよそ Y、Z、L、及び、F 点におけるバンドギャップエネルギーに対応している。このこと

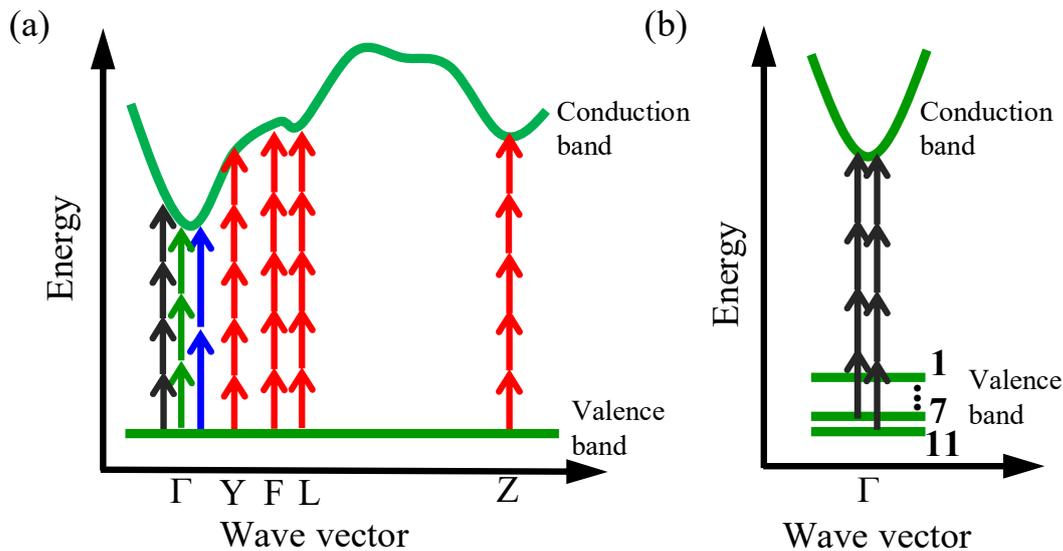


図 4-9: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のバンド構造において、多光子吸収特性を説明可能な 2 つの光学遷移モデルの模式図。(a) Γ 点から離れた状態密度特異点(Y、F、L、及び、Z 点)における光学遷移、及び、(b) Γ 点における高次の価電子帯に起因する光学遷移。価電子帯の番号は、価電子帯の頂上から数えて、1、7、及び、11番目のバンドを表している。矢印は、光子エネルギーを表しており、青矢印、緑矢印、黒矢印、及び、赤矢印は、それぞれ 2 光子、3 光子、4 光子、及び、5 光子吸収過程を示している。例えば、(a)において 5 光子吸収エネルギーが、Z 点におけるバンドギャップエネルギーと近いことを示している。

は、これらの特異点が 5 光子吸収に寄与していることを示唆している。また、4 光子吸収エネルギーは、 Γ_{1-7} と Γ_{1-11} の間のエネルギー領域に対応している。このことは、 Γ 点における高次の価電子帯に起因する光学遷移が 4 光子吸収に寄与していることを示唆している。以上の結果は、4 光子と 5 光子吸収が、状態密度特異点における光学遷移に選択的に敏感であることを示唆するものである。

4-3 まとめ

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶を対象として、多光子吸収特性を明らかにするために、光励起エネルギーを可視域から近赤外域まで系統的に変化させて、室温における STE 発光スペクトルを測定した。各励起エネルギーで、STE の積分発光強度の励起密度依存性を測定し、

発光に寄与している多光子数を評価した。その結果、STE 発光は、2、3、4、及び、5 光子吸収によって生じていることを見出した。また、多光子数と光励起エネルギーを掛け合わせることで、多光子吸収エネルギーを見積もった。4 光子と 5 光子吸収エネルギーは、 Γ 点におけるバンドギャップエネルギーを 1 eV より大きく上回っており、それぞれ 3 光子と 4 光子吸収がエネルギー的に許容であるにも関わらず、優先的な選択が生じていることを見出した。そこで、多光子吸収エネルギーと状態密度特異点におけるバンドギャップエネルギーの第一原理計算による理論値と比較した。その結果、4 光子吸収エネルギーは、 Γ 点における高次の価電子帯に起因する光学遷移、すなわち、 Γ_{1-7} と Γ_{1-11} の間のエネルギー領域に対応していることを見出した。また、5 光子吸収エネルギーは、おおよそ Y、Z、L、及び、F 点におけるバンドギャップエネルギーに対応していることを見出した。以上のことは、4 光子と 5 光子吸収が、状態密度特異点における光学遷移に選択的に敏感であることを示唆している。

第5章 総括

本研究では、 β -Ga₂O₃ 単結晶を対象として、自由励起子に対する STE の形成安定性、STE 特有の発光偏光特性、STE の発光ダイナミクスの初期過程、並びに、STE 発光をプローブとした多光子吸収特性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. β -Ga₂O₃ 単結晶を対象として、(1)励起子-格子相互作用に基づく配位座標モデルにおいて、自由励起子状態に対する STE 状態の形成安定性[39]と(2)STE 特有の発光偏光特性[40]の観点から研究を行った。

(1) 基礎光学特性として、10 K における発光スペクトルと発光励起スペクトルを測定した。1.50 eV のストークスシフトを伴ったブロードな発光スペクトルが観測された。これは、典型的な STE 発光の特徴である。発光励起スペクトルにおいて、自由励起子吸収によるピーク構造が観測された。このことは、光励起された自由キャリアが自由励起子状態を介して STE へ緩和していることを示している。次に、基底状態の自由励起子エネルギーを基準として、低エネルギー側に現れる吸収スペクトルの裾の温度依存性を 10 K から 280 K まで系統的に測定した。結晶軸の c 軸と a 軸に沿って、それぞれ指数関数的な吸収の裾が観測された。また、様々な温度における c 軸と a 軸に沿った吸収の裾は、それぞれ 1 点に収束する結果が得られた。これは、アーバックテイルが明確に観測されていることを示している。アーバックテイルの勾配パラメータの解析から、自由励起子を基準とした STE の形成安定性を表すパラメータである励起子-格子相互作用定数は、 c 軸と a 軸に沿って、それぞれ 5.4 と 6.8 と見積もられた。励起子-格子相互作用に基づいた配位座標モデルにおいて、励起子-格子相互作用定数が 1 より大きい場合に、STE 状態は自由励起子状態に対して安定となる。従って、自由励起子状態に対して STE 状態が安定であることが明らかとなった。さらに、配位座標モデルに基づいて、ストークスシフトと励起子-格子相互作用定数から、基底状態の自由励起子エネルギーを基準とした STE 形成の安定化エネルギーは、 c 軸に沿って 0.68 eV と見積もられた。以上の結果は、自由励起子に対する STE 状態の形成安定性を立証するものである。

(2) STE の偏光方向を一意的に決定するために、結晶軸の b 軸に平行と垂直方向の 2 つ

の受光面で、3光子励起の条件において STE 発光の偏光角度依存性を 77 K で測定した。STE の積分発光強度は、偏光角に対して明確なコサイン関数型の依存性を有するという結果を得た。STE の積分発光強度の偏光角依存性の実験結果をコサイン関数型のフィッティング関数を用いて解析した。その結果、STE 発光は a 軸に沿って偏光していることが明らかとなった。このような偏光特性は、STE 発光特有の性質であることから、観測される発光バンドが STE に起因していることを示している。

2. β -Ga₂O₃ 単結晶を対象として、自由励起子から STE への緩和過程に着目し、自由励起子から断熱ポテンシャル障壁を介した STE へのトンネル過程の観点から、2光子励起条件において STE 発光ダイナミクスの初期過程を調べた[41]。

8 K において、発光ダイナミクスの基礎特性である発光減衰プロファイルを測定した。その結果、110 ns の速い発光寿命と 2.1 μ s の遅い寿命の 2 成分で構成される発光減衰プロファイルが観測された。発光減衰プロファイルは、受光エネルギーに依存しないという結果を得た。これは、観測される発光バンドが単一の STE 発光バンドであることを示している。次に、8 K において発光立ち上がりプロファイルを測定した。発光立ち上がり成分と発光減衰成分を有する 2 重指数関数とシステム応答を畳み込んだ関数によってフィッティング解析を行った結果、発光立ち上がり時間は、約 24 ps と見積もられた。励起子-音響フォノン相互作用に基づいて導出された自由励起子から STE へのトンネル時間に関する理論に基づいて解析を行った結果、STE と相互作用する音響フォノンエネルギーは、1.3 meV と見積もられた。この値は、ブリルアンゾーン中心付近のフォノンエネルギーに相当する。このことは、トンネル過程における STE の波動関数が空間的に広がっていることを示している。さらに、発光立ち上がりプロファイルの温度依存性を測定し、上で述べた関数によってフィッティング解析を行うことで、発光立ち上がり時間の温度依存性を評価した。その結果、発光立ち上がり時間は、温度上昇に伴って減少することが明らかとなった。発光立ち上がり時間の温度依存性を、断熱的条件において導出されたトンネル時間の温度依存性の理論に基づいて解析を行った。その結果、100 K までの低温領域において、断熱ポテンシャル障壁を介したトンネル過程が、発光立ち上がり時間を支配していることが明らかとなった。

3. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶を対象として、多光子吸収特性を明らかにするために、可視域から近赤外域までの光子エネルギーでの光励起によって生じる STE 発光をプローブとして、高次の多光子吸収特性を調べた[42]。

光励起エネルギーを可視域から近赤外域まで系統的に変化させて、室温における STE 発光スペクトルを系統的に測定した。各励起エネルギーで、STE の積分発光強度の励起密度依存性を測定し、発光に寄与している多光子数を評価した。その結果、STE 発光は、2、3、4、及び、5 光子吸収によって生じていることを見出した。多光子数と光励起エネルギーを掛け合わせることで、多光子吸収エネルギーを見積もった。その結果、4 光子と 5 光子吸収が発現しているエネルギー領域では、それぞれ 3 光子と 4 光子吸収もエネルギー的に許容であるのにも関わらず、優先的に 4 光子吸収と 5 光子吸収が選択されていることが明らかとなった。その特異的な実験データを説明するために、多光子吸収エネルギーと状態密度特異点におけるバンドギャップエネルギーの第一原理計算による理論値と比較した。その結果、4 光子吸収エネルギーは Γ 点における高次の価電子帯に起因する光学遷移のエネルギー領域に対応しており、5 光子吸収エネルギーは、 Γ 点から離れた Y、Z、L、及び、F 点におけるバンドギャップエネルギーに対応していることを見出した。以上のことから、4 光子と 5 光子吸収が状態密度特異点における光学遷移に選択的に敏感であり、多光子吸収特性を調べることで状態密度特異点を検出できることを示唆している。

以上、本論文で得られた成果は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ に関する発光特性や非線形光学現象を理解するうえで重要な知見を与えるとともに、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を用いた電子・光デバイスの研究開発に対して重要な指針を与えるものである。具体的な例として、以下のことが挙げられる。(1)STE が安定状態であるということは、その核である STH が安定状態であることを意味し、正孔の深い局在化によって p 型半導体の実現が困難であることを示唆している。(2)STE 発光が偏光特性を有するという事は、紫外域から青色域の広い波長範囲での偏光発光材料としての可能性を示唆している。(3)5 光子吸収という高次多光子吸収の発現は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の大きな光学非線形性を示唆しており、非線形光学素子への応用が期待できる。

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、多くの方に御指導と御協力を頂きました。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、終始熱心な御指導と御助言を賜りました。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御助言や御指導を頂きました。

電子情報系専攻光物性工学研究室に所属した当初から、故古川喜彬氏には、基本的な測定装置の使い方や研究の姿勢まで、様々な面で多くの御指導を頂きました。また、同研究室の三国祐亮氏（現 マツダ株式会社）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、共に研究生活を過ごし多くの時間を共有した同期の植田誠史氏(現 トヨタ自動車株式会社)、大河原豊氏（現 京セラ株式会社）、住岡隆裕氏（現 パーソルパナソニック HR パートナーズ株式会社）、中西沙絵佳氏（現 パナソニック株式会社）に感謝致します。

最後に、これまで支え続けてくれた両親に深く感謝致します。

参考文献

- [1] M. Lorenz, M. S. R. Rao, T. Venkatesan, E. Fortunato, P. Barquinha, R. Branquinho, D. Salgueiro, R. Martins, E. Carlos, A. Liu, F. K. Shan, M. Grundmann, H. Boschker, J. Mukherjee, M. Priyadarshini, N. DasGupta, D. J. Rogers, F. H. Teherani, E. V. Sandana, P. Bove, K. Rietwyk, A. Zaban, A. Veziridis, A. Weidenkaff, M. Muralidhar, M. Murakami, S. Abell, J. Fompeyrine, J. Z. Perez, R. Ramesh, N. A. Spaldin, S. Ostanin, V. Borisov, I. Mertig, V. Lazenka, G. Srinivasan, W. Prellier, M. Uchida, M. Kawasaki, R. Pentcheva, P. Gegenwart, F. M. Granozio, J. Fontcuberta, and N. Pryds, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 433001 (2016).
- [2] H. H. Tippins, *Phys. Rev.* **140**, A 316 (1965).
- [3] H. Teisseyre, P. Perlin, T. Suski, I. Grzegory, S. Porowski, and J. Jun, *J. Appl. Phys.* **76**, 2429 (1994).
- [4] R. Ahuja, A. Ferreira da Silva, C. Persson, J. M. Osorio-Guillén, I. Pepe, K. Järrendahl, O. P. A. Lindquist, N. V. Edwards, Q. Wahab, and B. Johansson, *J. Appl. Phys.* **91**, 2099 (2002).
- [5] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 013504 (2012).
- [6] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, and H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3561 (1997).
- [7] M. M. Muhammed, M. A. Roldan, Y. Yamashita, S. L. Sahonta, I. A. Ajia, K. Iizuka, A. Kuramata, C. J. Humphreys, and I. S. Roqan, *Sci. Rep.* **6**, 29747 (2016).
- [8] D. Guo, Z. Wu, P. Li, Y. An, H. Liu, X. Guo, H. Yan, G. Wang, C. Sun, L. Li, and W. Tang, *Opt. Mater. Express* **4**, 1067 (2014).
- [9] J. Zhou, H. Chen, H. Fu, K. Fu, X. Deng, X. Huang, T. H. Yang, J. A. Montes, C. Yang, X. Qi, B. Zhang, X. Zhang, and Y. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **115**, 251108 (2019).
- [10] T. Oshima, K. Kaminaga, A. Mukai, K. Sasaki, T. Masui, A. Kuramata, S. Yamakoshi, S. Fujita, and A. Ohtomo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 011605 (2009).
- [11] E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, K. Aoki, and N. Ichinose, *J. Cryst. Growth* **270**, 420 (2004).
- [12] J. B. Varley, A. Janotti, C. Franchini, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **85**, 081109(R) (2012).

- [13] 総説として、Y. Toyozawa, *Optical Processes in Solids* (Cambridge University Press, Cambridge, 2003).
- [14] 総説として、K. S. Song and R. T. Williams, *Self-Trapped Excitons* (Springer, Berlin, 1993).
- [15] L. Binet and J. Gourier, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 1241 (1998).
- [16] G. Blasse and A. Bril, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 707 (1970).
- [17] M. Yamaga, T. Ishikawa, M. Yoshida, T. Hasegawa, E. G. Villora, and K. Shimamura, *Phys. Status Solidi C* **8**, 2621 (2011).
- [18] T. Onuma, S. Fujioka, T. Yamaguchi, M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Masui, and T. Honda, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 041910 (2013).
- [19] R. Roy, V. G. Hill, and E. F. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 719 (1952).
- [20] S. Geller, *J. Chem. Phys.* **33**, 676 (1960).
- [21] E. Ahmadi and Y. Oshima, *J. Appl. Phys.* **126**, 160901 (2019).
- [22] T. Onuma, S. Saito, K. Sasaki, T. Masui, T. Yamaguchi, T. Honda, and M. Higashiwaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 112601 (2015).
- [23] K. Yamaguchi, *Solid State Commun.* **131**, 739 (2004).
- [24] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd edition (Wiley, New York, 1971).
- [25] 総説として、C. F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, 4th edition (Springer-Verlag, Berlin, 2012).
- [26] 神谷利夫、*機能材料*, **25**, 10 (2005).
- [27] J. B. Varley, J. R. Weber, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 142106 (2010).
- [28] A. Mock, R. Korlacki, C. Briley, V. Darakchieva, B. Monemar, Y. Kumagai, K. Goto, M. Higashiwaki, and M. Schubert, *Phys. Rev. B* **96**, 245205 (2017).
- [29] H. Peelaers and C. G. Van de Walle, *Phys. Status Solidi B* **252**, 828 (2015).
- [30] J. Furthmuller and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **93**, 115204 (2016).
- [31] *Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*, Landolt-Börnstein New Series, Group III, Vol. 17a, edited by O. Madelung, M. Shulz, and H. Weiss (Springer-Verlag, Berlin, 1982).

- [32] *Physics of Group II-VI and I-VII Compounds, Semimagnetic Semiconductors*, Landolt-Börnstein New Series, Group III, Vol. 17b, edited by O. Madelung, M. Shulz, and H. Weiss (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [33] 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).
- [34] K. Kan'no, T. Matsumoto, and Y. Kayanuma, *Pure Appl. Chem.* **69**, 1227 (1997).
- [35] 神野賢一、第 21 回光物性研究会論文集, 4 (2010).
- [36] M.N. Kabler, *Phys. Rev.* **136**, A1296 (1964).
- [37] J. P. Pellaux, T. Iida, J. P. von der Weid, and M. A. Aegerter, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13**, 1009 (1980).
- [38] M. N. Kabler and D. A. Patterson, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 652 (1967).
- [39] S. Yamaoka and M. Nakayama, *Phys. Status Solidi C* **13**, 93 (2016).
- [40] S. Yamaoka, Y. Mikuni, and M. Nakayama, *J. Phys. Conf. Ser.* **1220**, 012030 (2019).
- [41] S. Yamaoka, Y. Furukawa, and M. Nakayama, *Phys. Rev. B* **95**, 094304 (2017).
- [42] S. Yamaoka, Y. Mikuni, and M. Nakayama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 113701 (2019).
- [43] M. Schreiber and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1544 (1982).
- [44] H. Sumi and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **31**, 342 (1971).
- [45] H. Sumi and A. Sumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 2211 (1987).
- [46] H. Mahr, *Phys. Rev.* **125**, 1510 (1962).
- [47] F. Moser and F. Urbach, *Phys. Rev.* **102**, 1519 (1956).
- [48] W. Martienssen, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 257 (1957)
- [49] U. Haupt, *Physik* **157**, 232 (1959).
- [50] T. Tomiki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 463 (1967).
- [51] T. Miyata and T. Tomiki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **24**, 1286 (1968).
- [52] G. G. Roberts, S. Tutihasi, and R. C. Keezer, *Phys. Rev.* **166**, 637 (1968).
- [53] K. J. Siemsen and E. W. Fenton, *Phys. Rev.* **161**, 632 (1967).
- [54] A. Matsui and K. Mizuno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 3206 (1982).
- [55] H. Tang, F. Lévy, H. Berger, and P. E. Schmid, *Phys. Rev. B* **52**, 7771 (1995).
- [56] T. Onuma, S. Saito, K. Sasaki, K. Goto, T. Masui, T. Yamaguchi, T. Honda, A. Kuramata,

- and M. Higashiwaki, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 101904 (2016).
- [57] B. E. Kananen, N. C. Giles, L. E. Halliburton, G. K. Foundos, K. B. Chang, and K. T. Stevens, *J. Appl. Phys.* **122**, 215703 (2017).
- [58] K. Nasu and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 235 (1981).
- [59] H. Sumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 3498 (1984).
- [60] K. Nasu, *J. Lumin.* **38**, 90 (1987).
- [61] A. S. Ioselevich and E. I. Rashba, *J. Lumin.* **34**, 223 (1986).
- [62] K. Ghosh and U. Singiseti, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 072102 (2016).
- [63] E. G. Villora, K. Hatanaka, H. Odaka, T. Sugawara, T. Miura, H. Fukumura, and T. Fukuda, *Solid State Commun.* **127**, 385 (2003).
- [64] T. Matsumoto, M. Shirai, and K. Kan'no, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 987 (1995).
- [65] Z. Guo, A. Verma, X. Wu, F. Sun, A. Hickman, T. Masui, A. Kuramata, M. Higashiwaki, D. Jena, and T. Luo, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 111909 (2015).
- [66] K. Inoue, N. Suzuki, I. V. Bondarev, and T. Hyodo, *Phys. Rev. B* **76**, 024304 (2007).
- [67] H. He, M. A. Blanco, and R. Pandey, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 261904 (2006).
- [68] W. Denk, J. Strickler, and W. Webb, *Science* **248**, 73 (1990).
- [69] J. E. Ehrlich, X. L. Wu, I.-Y. S. Lee, Z.-Y. Hu, H. Röckel, S. R. Marder, and J. W. Perry, *Opt. Lett.* **22**, 1843 (1997).
- [70] B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I.-Y. Sandy Lee, D. M. Maugon, J. Qin, H. Rokel, M. Rumi, X. Wu, S. R. Marder, and J. W. Perry, *Nature (London)* **398**, 51 (1999).
- [71] Q. Zheng, H. Zhu, S. Chen, C. Tang, E. Ma, and X. Chen, *Nat. Photon.* **7**, 234 (2013).
- [72] W. Chen, S. Bhaumik, S. A. Veldhuis, G. Xing, Q. Xu, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, N. Mathews, and T. C. Sum, *Nat. Commun.* **8**, 15198 (2017).

研究業績

学術論文

[1] Suguru Yamaoka and Masaaki Nakayama

“Evidence for formation of self-trapped exciton in a β -Ga₂O₃ single crystal”

Physica Status Solidi C **13**, 93 (2016).

[2] Suguru Yamaoka, Yoshiaki Furukawa, and Masaaki Nakayama

“Initial process of photoluminescence dynamics of self-trapped excitons in a β -Ga₂O₃ single crystal”

Physical Review B **95**, 094304 (2017).

[3] Suguru Yamaoka, Yusuke Mikuni, and Masaaki Nakayama

“Photoluminescence polarization characteristics of self-trapped excitons in an undoped β -Ga₂O₃ single crystal”

Journal of Physics: Conference Series **1220**, 012030 (2019).

[4] Suguru Yamaoka, Yusuke Mikuni, and Masaaki Nakayama

“Characteristics of Multi-photon Absorption in a β -Ga₂O₃ Single Crystal”

Journal of the Physical Society of Japan **88**, 113701 (2019).

国際会議

[1] Suguru Yamaoka and Masaaki Nakayama

“Evidence for formation of self-trapped exciton in a β -Ga₂O₃ single crystal”

11th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials, Polytechnique Montreal, Montreal, Canada, May, 2015.

[2] Suguru Yamaoka and Masaaki Nakayama

“Stability of Self-Trapped Excitons in a β -Ga₂O₃ single crystal”

The 1st International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials, Katsura Campus of Kyoto University, Kyoto, Japan, November, 2015.

[3] Suguru Yamaoka, Yoshiaki Furukawa, and Masaaki Nakayama

“Initial process of photoluminescence dynamics in a β -Ga₂O₃ single crystal”

19th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, Chimie ParisTech, Paris, France, July, 2016.

[4] Suguru Yamaoka, Yusuke Mikuni, and Masaaki Nakayama

“Photoluminescence polarization characteristics of self-trapped excitons in an undoped β -Ga₂O₃ single crystal”

12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials, Nara Kasugano International Forum, Nara, Japan, July, 2018.