

氏 名 山岡 優

学 位 の 種 類 博士 (工学)

学 位 授 与 年 月 日 令和3年3月24日

学 位 論 文 名 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

論文審査委員 主査 中山 正昭

副査 金 大貴

副査 重川 直輝

論文内容の要旨

III 族酸化物半導体のひとつである β -Ga₂O₃は、約4.7eVのバンドギャップエネルギーを有するワイドギャップ半導体であり、電子・光デバイスへの応用が注目を集めている。これまで β -Ga₂O₃において、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紫外域に観測され、自己束縛励起子発光であるとされてきた。しかしながら、その明確な実験的証拠は示されておらず、現象論的な推察に留まっていた。本論文は、 β -Ga₂O₃単結晶を対象として、自己束縛励起子の形成安定性、自己束縛励起子の発光偏光特性、自己束縛励起子の発光ダイナミクスの初期過程、ならびに、自己束縛励起子発光をプローブとした多光子吸収特性について研究した成果をまとめたものである。

第1章では、本研究の背景、目的、及び、本論文の構成について述べた。

第2章では、励起子-格子相互作用の観点に基づいた自己束縛励起子の形成安定性と自己束縛励起子特有の発光偏光特性について述べた。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た結果に基づいて、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基底状態の自由励起子に対する自己束縛励起子形成の安定化エネルギーを定量化し、自由励起子に対して自己束縛励起子が安定状態であることを明らかにした。さらに、3光子励起条件において自己束縛励起子発光の偏光特性を77Kで測定し、その偏光方向が結晶軸の a 軸方向であることを見出した。

第3章では、自己束縛励起子発光ダイナミクスの初期過程について述べた。2光子励起条件において自己束縛励起子発光立ち上がりプロファイルを系統的に測定し、それらの形状解析から発光立ち上がり時間を見積もった。8Kにおける発光立ち上がり時間(約24ps)に対して、自由励起子から断熱ポテンシャル障壁を介した自己束縛励起子へのトンネル時間に関する既知の理論に基づいて解析を行い、ブリルアンゾーン中心近傍の音響フォノンが、トンネル過程において相互作用していることを見出した。さらに、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既知の断熱近似理論に基づいて解析し、100Kまでの低温領域において、自由励起子から断熱ポテンシャル

障壁を介した自己束縛励起子への緩和過程は、トンネル過程によって支配されていることを明らかにした。

第4章では、自己束縛励起子発光をプローブとした多光子吸収特性について述べた。可視域から近赤外域の光励起エネルギーにおける自己束縛励起子発光スペクトルの励起密度依存性の測定から、発光に寄与している多光子数を評価し、上で述べた2光子と3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が発現していることを見出した。多光子吸収エネルギーと既知のバンド構造に関する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の比較から、4光子と5光子吸収過程が、それぞれ Γ 点における高次の価電子帯に起因する光学遷移と Γ 点から離れた状態密度特異点における光学遷移に対応していることを示した。

最後に、第5章では、本研究で得られた成果を総括して結論とした。

論文審査結果の要旨

研究対象である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は、バンドギャップエネルギーが約4.7eVであり、従来のワイドギャップ半導体であるGaNやSiCよりも格段に大きく、そのワイドギャップ性によって、高耐圧の電界効果型トランジスターや深紫外域光デバイスへの応用が注目を集めている。強い励起子-格子相互作用によって形成される自己束縛励起子 (self-trapped exciton: STE) は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の基礎物性を特徴付ける局在励起子状態であり、その光学特性を解明することは、光・電子デバイス応用の観点から重要である。しかしながら、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のSTEに関する従来の研究は、発光スペクトルのみに着目した現象論的なものに留まっていた。本論文では、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶におけるSTEの光学特性の解明を目的として、STEの基礎光学特性(形成安定性と発光偏光特性)、発光ダイナミクスの初期過程、ならびに、発光をプローブとした多光子吸収特性に関する研究成果がまとめられている。

まず、自由励起子エネルギーよりも低エネルギー側の吸収スペクトルに現れるアーバックテイルの温度依存性を系統的に測定し、励起子-格子相互作用に関する既知の理論に基づいて、アーバックテイルの勾配パラメータの詳細な解析を行っている。その解析結果から、励起子-格子相互作用定数と基底状態の自由励起子に対するSTEの安定化エネルギーを定量的に評価し、STEが自由励起子よりも安定状態であることを明らかにしている。さらに、STE発光の偏光特性を3光子励起条件において77Kで測定し、偏光方向が結晶軸の a 軸方向であること、即ち、STEの空間配置が配向していることを見出している。

次に、STE発光立ち上がりプロファイルの温度依存性を2光子励起条件において系統的に測定し、形状解析から発光立ち上がり時間を定量的に評価している。断熱ポテンシャル障壁を介した自由励起子からSTEへのトンネル時間に関する既知の摂動論に基づいて、8Kにおける発光立ち上がり時間(約24ps)を解析し、トンネル過程においてブリルアンゾーンの Γ 点近傍の音響フォノンが相互作用していることを明らかにしている。さらに、トンネル過程に関する既知の断熱近似理論に基づいて発光立ち上がり時間の温度依存性を解析し、100K以下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を明らかにしている。

最後に、STE発光スペクトルの励起密度依存性を室温において可視域から近赤外域の励起エネルギーで測定した結果から、発光励起過程において吸収されている光子数の励起エネルギー依存性を定量的に評価している。その結果、上で述べた2光子と3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が発現していることを見出している。バンド構造に関する既知の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と多光子吸収エネルギーを比較し、4光子吸収過程が Γ 点における高次の価電子帯に起因するバンド間遷移に、5光子

吸収過程が Γ 点から離れた状態密度特異点におけるバンド間遷移に対応することを提案している。

以上を総合して、本論文は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶における STE の光学特性に関して斬新かつ重要な知見を提示しており、光物性工学分野と光機能性材料分野の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文の著者は、博士(工学)の学位を受ける資格を有するものと認める。