

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 9 月 26 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25286048

研究課題名(和文)非熱平衡状態フォノン輸送制御による半導体光素子の新展開

研究課題名(英文)Advanced research on semiconductor optical device materials by controlling phonon transport under non-thermal equilibrium state

研究代表者

石谷 善博 (Ishitani, Yoshihiro)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60291481

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：半導体素子特性を決める多くの過程にフォノンが関わっている。太陽電池のエネルギー変換効率、励起子の生成・解離、非輻射性キャリア再結合などがこれにあたる。熱平衡状態の詳細な電子・正孔・励起子系の研究があるが、フォノン系、電子系、輻射場を全て含んだ非熱平衡過程の解析は進んでいない。本研究では、材料物性、素子構造等に基づく素子中のキャリア密度、格子温度などを変数にとり、種々の素過程を統合した電子・正孔や励起子の励起・脱励起の流れを初めて特徴づけることを行った。特に励起子の安定性、非輻射性再結合やキャリアトラップの原因となる深い準位への遷移過程に対するフォノン局在性の影響について新たな知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Phonon processes affect various carrier dynamics dominating the device properties of semiconductors: energy conversion efficiency of solar cells, association and dissociation of excitons, nonradiative carrier recombination, and so forth are the examples. Many reports discuss the detail dynamics of electron-hole-exciton system, whereas the analysis including all of phonon, electron, and radiation is still at primitive stage. In this research we have characterized the flow of excitation and deexcitation of electron-hole-exciton system by integrating various elementary processes including phononic one and various parameters of electron density and several temperatures reflecting kinetic energies depending on physical material properties, excitation condition, and device structures. Further, we have obtained some results on the effects of phonon localization on the exciton stability and transition rate related to deep levels in GaN.

研究分野：半導体工学

キーワード：フォノンエンジニアリング 励起子 結晶欠陥 窒化物半導体 光物性

1. 研究開始当初の背景

量子井戸半導体レーザの出力減少を起こす井戸からの電子漏洩や結晶欠陥による非輻射性電子・正孔再結合などの発生を抑えるために、素子の温度低減が求められるが、現在排熱のための追加構造(ヒートシンク)以外に有効な手段がとられていない。GaN系の電流注入型レーザでは、励起子が関与した発振は150K程度以下であるなど非熱平衡状態の熱効果と考えられる機能抑制がある。一方、最近提唱された量子構造による第3世代太陽電池では、熱効果による量子井戸からの電子・正孔(キャリア)取出しを前提としているため、積極的熱制御が今後の重要課題である。光子素子は非熱平衡条件下で動作しているため、電子-フォノン相互作用過程の変化が、電子のエネルギー分布や励起・脱励起速度のバランスに大きな変化を与える。デバイスの種類に依存して具体的に課題を挙げる。

(1) 励起子素子の現状と課題

室温エネルギーと同等の励起子束縛エネルギー26meVを持つGaNでは、室温のフォトルミネッセンス(PL)で励起子発光が見られている一方、レーザ素子での励起子関与の発振は150K程度までであり、励起子の解離過程の解明が求められる。励起子分子ではエネルギー構造や遷移過程の素過程が盛んに研究されているが、応用として提案されている無閾値励起子分子レーザでは、励起子分子の非熱平衡時の安定性の解明なしではその実現へ向けた方策を立てることが困難であると思われる。

(2) 太陽電池の現状と課題

半導体による太陽電池では吸収光のエネルギー $h\nu$ には条件 $h\nu > E_g$ (禁制帯幅)が必要であるが、一方で差 $h\nu - E_g$ はキャリアのバンド端への緩和により、フォノンとして放出され、これがエネルギー変換効率を下げる。タンデム型太陽電池では、太陽光スペクトルを数段に分け、対応する E_g を持つ半導体の積層により損失を低減している。このタンデム型は、天候悪化によるスペクトル変化に対応できず、究極的高効率化には原理的困難性が高い。本質的課題は、エネルギー緩和により生じたフォノンをキャリアが再吸収し、熱損失を低減することである。

(3) 窒化物の特徴

窒化物半導体にはAlGaN系の大きな幅 E_g 、大きなフォノンエネルギーなどの特徴があ

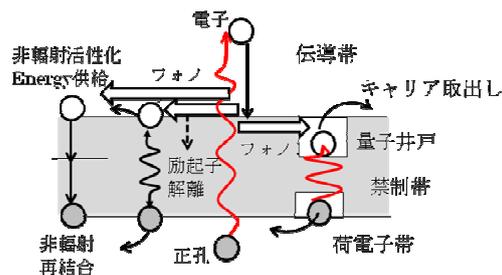


図1 フォノン関連のキャリアダイナミクス。

る。図2に主な半導体のフォノンエネルギーと電子-フォノン相互作用強度パラメータとなる高周波数極限および静的な誘電率の逆数差を示す。InN ($E_g=0.63\text{eV}$)でもLOフォノンエネルギーはGaAsの2倍あり、窒化物半導体は全組成域で高速な電子-フォノン相互作用を示し、フォノン状態占有数の変化が電子・励起子状態に大きな変化を与え得る。このため、フォノン局在性制御が光子素子動作特性制御性を大きく変える可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、熱の本性であるフォノンの制御について、(1)フォノンとキャリアや励起子の相互作用、輸送効果を取入れた非熱平衡状態解析によるキャリア、励起子の励起・脱励起のバランスのキャリア密度・温度、各種フォノン状態占有数への定量的依存性を初めて解明し、(2)フォノンバンド制御によるフォノン局在性制御手法を考察し、次いで(3)フォノン局在性制御による素子特性制御の可能性を検討することを目的とした。

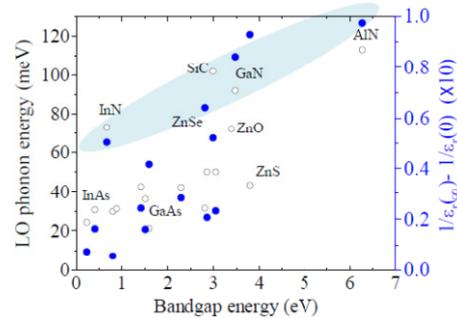


図2 窒化物半導体のLOフォノンエネルギーと電子-LOフォノン相互作用強度。

3. 研究の方法

フォノン状態占有度の増加に伴って、励起子解離や励起子・励起子分子ダイナミクスがどのように変化するかについて、時間分解PL測定およびフォノンダイナミクスを取り入れた励起子ダイナミクスのシミュレーションを行って解明を進めた。

結晶欠陥による深い準位について、深い準位へのキャリア捕獲やこれを介した非輻射性電子・正孔再結合速度が、フォノン局在度によりどのように変化するかについて時間分解PL特性の励起波長依存性や2波長励起PLにより解明を進めた。

フォノン制御の手法については、バルク混晶のフォノンエネルギーと禁制帯幅を求め、2種の結晶について禁制帯幅大小とフォノンエネルギーの大小関係が逆転する構造を検討した。さらに、フォノンの分解輸送に関する理論的文献を参考にヘテロ接合界面におけるフォノン輸送速度の異方性を解析した。

4. 研究成果

(1) 励起子・励起子分子ダイナミクス

GaNのパルス励起(励起密度: $10^{15} - 10^{16}\text{cm}^{-3}$)後の励起子ポピュレーション分布の変化及

び状態間遷移に対するポピュレーションフラックスを実験的に解析した。特に励起子の主量子数 (n_p) 2 を持つ準位および連続状態からの発光を解析した結果、図3に見られるように、励起後のキャリアのエネルギー緩和により放出されたフォノンにより励起後 300ps 経過後も非熱平衡の運動量状態となっていることが分かった。励起波長の 337nm と 266nm (生成フォノン量の違い) および励起強度によるスペクトル形状の違いより、高い主量子数状態の励起子の発光はフォノン生成量の増加 (熱発生) により減少することが分かり、フォノン状態占有度の増加により高次主量子数状態での運動量の増加または励起子解離が発光効率を下げると思われる。さらに、自由励起子の並進運動と格子温度が一致しておらず、過渡変化に関する数値シミュレーションから放出されたフォノンが高速に励起子により吸収されていると考えられる。疑似定常状態を仮定して、電子・正孔・励起子による L0、LA 両フォノンの吸放出、L0 フォノン分解、および電子-励起子衝突による電子・正孔・励起子の遷移過程を取り入れた励起子ダイナミクス計算コードを構築した。主量子数状態におけるポピュレーション分布は、L0 フォノンの状態占有度でダイナミクスが特徴づけられ、励起子の解離速度は励起子の束縛エネルギー 26meV を閾値とした関数では記述できないことが分かった。これらのことから励起空間において L0 フォノンを中心としたエネルギー制御が重要であると結論付けられた。

非熱平衡状態を考察するため、励起子温度、フォノン温度、電子・正孔温度を独立変数とした計算の結果、図4に見られるように、励起子のポピュレーションフラックスの特徴が電子密度や各粒子種の温度によって大きく変化することが分かった。更に、励起子・電子系のキャリア放射寿命は、 $n_p=1$ を持つ励

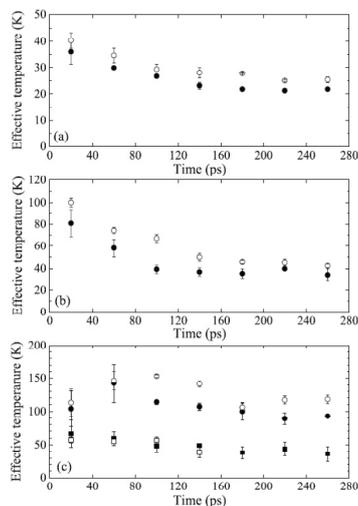


図3 パルス励起後の励起子温度の時間変化。(a) $n_p=1$ 自由A励起子, (b) $n_p=2$ 自由A励起子, (c)自由キャリアおよび $n_p=1$ 自由B励起子。

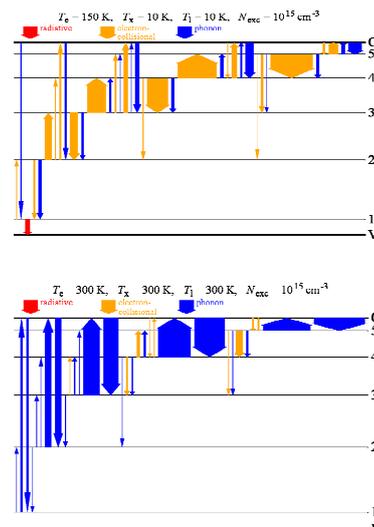


図4 励起子状態遷移フラックス計算例。格子温度 T_l , 電子温度 T_e , 励起子温度 T_x は図中に示されている。矢印の太さは遷移のフラックスを示す。

起子一つのみを考えた放射寿命よりも長くなり、温度上昇により室温では数十 ns におよぶこと、この傾向は励起密度が小さいほど起こりやすいことが計算から分かった。これは、これまでの放射寿命に対する考え方を大きく変えるものであり、理論による放射寿命 (励起子単体) と実験による放射寿命 (励起子寿命) の違いを説明できる。また、L0 フォノン過程が励起子ダイナミクスに支配的影響を及ぼす電子密度・温度条件が多く、L0 フォノンのコヒーレンス長による素過程の速度係数の変化に関する解析も必要であると考えられる。これらのことから励起子発光では励起子が生成された空間から L0 フォノンを選択的に排除することが必要であると考えられる。

(2) 深い準位関連のフォノンダイナミクス

深い準位は、キャリア捕獲やそれに続く非放射性キャリア再結合により発光デバイスの発光効率減少を誘発する。配位座標モデルでは、フォノンの局在により深い準位に関連した素過程が活性化し、状態占有度に依存して何れかの素過程の活性化エネルギーが実験データに表れると考えられる。本研究では、

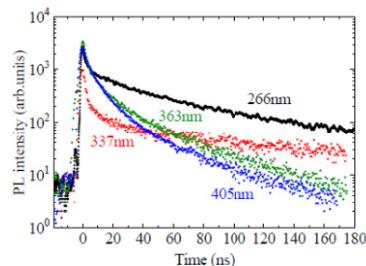


図5 励起波長に依存する深い準位(2.4eV)に関する発光強度時間変化の励起光波長依存性。

GaN について p 型と n 型試料の深い準位の状態占有度の違いを利用し、励起波長を変えた時間分解 PL 測定を行い、フォノン応対占有度の違いによる現象を考察した。

測定の結果、1.8eV, 2.4eV, 2.8eV 付近に発光ピークがあり、励起条件によりこれらが独立なピークとしてまたはブロードな連続的なスペクトルとして現れることが分かった。さらに、これらは E_g 以上のエネルギーをもつ励起光照射では数 ns の速い減衰に続いて遅い減衰となり、この遅い減衰はバンド端に近い励起では数百 ns 以上の寿命を持つ遅い減衰となることが分かった。 E_g 以下のエネルギーを持つ励起光照射では、この遅い減衰は起こらず、20–30ns 程度の減衰寿命となった。これらの結果、DAP 発光と深い準位による発光と深い準位を介した発光が競合し、フォノンによる電子状態の遷移過程の速度がその割合を左右すると考えられる。また、ラマン散乱により深い準位に局在した電子-格子系の振動エネルギーが分かり、フォノン局在による電子-格子系の状態遷移過程の研究を展開する道筋が示された。深い準位を介した発光については、禁制帯幅エネルギー以下での励起過程については、まだ不明確な点が多く、今後詳細な解析が必要である。

また、これまで報告されている数 μ s から ms におよぶ長い寿命に対して数十 ns の短い寿命が観測されたことから、深い準位を介した電子正孔再結合過程の解明には更なる解析が必要であることが示された。これらの結果は n 型 p 型でほぼ同様であり、深い準位の本質をとらえていると思われる。

(3) フォノン輸送

フォノン輸送では、紫外領域で $Ga_xIn_{1-x}N$ および $Al_yIn_{1-y}N$ について、超格子を用いた疑似混晶としたときのフォノンエネルギー分散を求めた。これにより疑似格子整合系 2 種超格子で LO フォノンエネルギー領域の 2 種完全分離は困難であるが、状態密度のピーク位置の変化は可能であること、フォノンの分解を考慮した計算によりフォノン輸送の 2 種超格子界面による非等方性を出現させることが可能であると予測された。

以上、励起子デバイス、太陽電池では、生成されたフォノンのうち、特に LO フォノンと電子系の結合が強く、励起子デバイスではフォノン排出による励起子ポピュレーションの運動エネルギー分布範囲の低減、太陽電池ではフォノン閉じ込めによる量子井戸からのキャリア放出の促進が可能であると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 19 件)

- 1) M. Oda, Y. Kuroda, A. Kishi, and Y. Shinozuka, “Electronic structure calculation of $Si_{1-x}Sn_x$ compound alloy using interacting quasi-band theory”, *Physica Status Solidi B* 254, 1600519

(pp.1-5) (2017) 10.1002/pssb.201600519

- 2) H. Sakamoto, B. Ma, K. Morita and Y. Ishitani, “Raman study of the quantum interference of multiple discrete states and a continuum of states in the phonon energy region of semiconductors: examples of p-type $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ films”, *Journal of Physics D* 49, 351107 (pp.1-13) (2016) 1008/0022-3727/49/37/375107
- 3) Y. Ishitani, K. Takeuchi, N. Oizumi, H. Sakamoto, B. Ma, and K. Morita, H. Miyake, and K. Hiramatsu, “Excitation and de-excitation dynamics of excitons in a GaN film based on the analysis of radiation from high-order states”, *J. Phys. D* 49, 245102 (pp. 1-13) (2016) 10.1088/0022-3727/49/24/245102
- 4) T. Iwahori, B. Ma, K. Morita, and Y. Ishitani, “Theoretical investigation of non-thermal equilibrium exciton dynamics in GaN based on hydrogen plasma model”, *Japanese Journal of Applied Physics* 55, 05FM06 (pp.1-6) (2016) 10.7567/JJAP.55.05FM06
- 5) T. Kamijoh, B. Ma, K. Morita, and Y. Ishitani, “Depth profile characterization technique of electron density in GaN films by infrared reflection spectra”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 05FH02 (pp.1-6) (2016) 10.7567/JJAP.55.05FH02
- 6) A. Kishi, M. Oda, and Y. Shinozuka, “Interacting quasi-band theory for electronic states in compound semiconductor alloys: Wurtzite structure”, *Japanese Journal of Applied Physics* 55, 051202 (pp.1-7) (2016) 10.7567/JJAP.55.051202
- 7) R. Kurosawa, K. Morita, M. Kohda, Y. Ishitani, “Effect of cubic Dresselhaus spin-orbit interaction in persistent spin helix state including phonon scattering in a semiconductor quantum wells”, *Applied Physics Letters* 107, 182103 (2015) 10.1063/1.4935044
- 8) R. Togashi, Q. T. Thieu, H. Murakami, Y. Kumagai, Y. Ishitani, B. Monemar, A. Kokitsu, “High rate InN growth by two-step precursor generation hydride vapor phase epitaxy”, *Journal of Crystal Growth* 422, 15-19 (2015) 10.1016/j.jcrysgro.2015.04.019
- 9) Y. Ishitani, K. Hatta, K. Morita, and B. Ma, “Dielectric absorption of s-polarized infrared light resonant to longitudinal optical phonon energy incident on lateral (0001)GaN/Ti stripe structures”, *Journal of Physics D* 48, 095103 (2015) 10.1088/0022-3727/48/9/095103
- 10) Y. Ishitani, “Carrier dynamics and related electronic band properties of InN films”, *Selected Topics in Applied Physics, Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 100204 (2014) 10.7567/JJAP.53.100204

[学会発表] (計 75 件)

- 1) Y. Ishitani, H. Sakamoto, B. Ma, and K.

- Morita, “**Photonic function based on longitudinal optical phonon modes of semiconductors: infrared absorption control of composite materials and destructive quantum interferences**” EMN Optoelectronics, April 18- 21 (2017), Victoria Canada (招待講演)
- 2) Y. Ishitani, B. Ma, K. Oki, H. Sakamoto, and K. Morita, “**Phononic phenomenon in carrier dynamics and interaction with radiation in III-nitride materials**” Third Intensive Discussion on Crystal Growth of Nitride Semiconductors, 2017年1月16日-18日, 東北大学. (招待講演)
- 3) Y. Ishitani, H. Sakamoto, E. Takeuchi, B. Ma, and K. Morita, “**Phonon Engineering of Semiconductors in THz frequency region**” International Conference on Science and Engineering, Yangon Myanmar, December 10-11, 2016 (Plenary Talk)
- 4) Y. Ishitani, K. Takeuchi, T. Iwahori, K. Oki, K. Nomachi, B. Ma, K. Morita, H. Miyake, and K. Hiramatsu, “**Exciton dynamics and stability of GaN in non-thermal equilibrium state by the analysis taking into account the higher-order exciton states**” International Workshop on Nitride Semiconductors 2016 (IWN2016), Orland, U.S.A., October 2-7, 2016
- 5) B. Ma and Y. Ishitani, “**Simulation of carrier-exciton-phonon dynamics in GaN in non-equilibrium state**” International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2016), Orlando, U.S.A., October 2-7, 2016
- 6) K. Nomachi, T. Iwahori, K. Oki, B. Ma, K. Morita, and Y. Ishitani, “**Introducing of Biexciton Processes into Exciton Dynamics Simulation for GaN Based on Collisional Phononic and Radiative Model**” International Symposium on Compound Semiconductors, Toyama, Japan, June 26-30, 2016
- 7) 石谷善博, 第77回秋季応用物理学会学術講演会優秀論文賞受賞記念講演, 2016年9月14日, 朱鷺メッセ, 新潟 (招待講演)
- 8) T. Iwahori, B. Ma, K. Morita, and Y. Ishitani, “**Theoretical investigation of non-thermal equilibrium exciton dynamics based on hydrogen plasma model in GaN**” The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-6), November 8-13, 2015, Act City Hamamatsu, Hamamatsu, Japan
- 9) Y. Ishitani, “**Optical characterization of III-nitride semiconductors for ultraviolet to infrared light emitting devices**” International Conference on Science and Engineering, 28-29 Dec, 2014, Yangon, Myanmar (招待講演)
- 10) Y. Ishitani, “**Carrier recombination dynamics of III-nitrides based on infrared spectroscopy**”, AnalytiX 2014, April 22- April 28, Dalian, China (招待講演)
- [産業財産権]
○出願状況 (計 1件)

名称: 赤外光素子
 発明者: 石谷善博
 権利者: 千葉大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2016-144974
 出願年月日: 2016年7月23日
 国内外の別: 国内
 ○取得状況 (計 0件)
 [その他]
<http://photonics.te.chiba-u.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石谷 善博(Yoshihiro Ishitani)
 千葉大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号: 60291481

(2) 研究分担者

・矢口 裕之(Hiroyuki Yaguchi)
 埼玉大学・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号: 50239737

・篠塚 雄三(Yuzo Shinozuka)
 和歌山大学・システム工学科・教授
 研究者番号: 303144918

(3) 連携研究者

・森田 健(Ken Morita)
 千葉大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号: 30448344

・馬 ベイ(Bei Ma)
 千葉大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号: 90718420

(4) 研究協力者

大木 健輔(Kensuke Oki)
 千葉大学・工学部・技術補佐員