

テラヘルツ領域
室温連続発振レーザに向けた
フォノン系電気双極子形成および
電磁誘起透明化の基礎原理開拓

2018年 1月

千葉大学大学院工学研究科
人工システム科学専攻
電気電子系コース
坂本 裕則

(千葉大学審査学位論文)

テラヘルツ領域
室温連続発振レーザに向けた
フォノン系電気双極子形成および
電磁誘起透明化の基礎原理開拓

2018年 1月

千葉大学大学院工学研究科
人工システム科学専攻
電気電子系コース
坂本 裕則

目次	項
第 1 章 序章	1
第 2 章 実験装置の性能評価および試料の基本特性	13
2.1 実験系	14
2.2 測定試料の基本特性	19
2.3 半導体/金属ストライプ構造の作製	23
第 3 章 半導体/金属複合構造における LO フォノン共鳴赤外光吸収	29
3.1 研究背景	30
3.2 GaAs および AlN における界面分極を考慮した誘電関数の計算	31
3.3 作製手順、実験方法	34
3.4 半絶縁性 GaAs および n 型 GaAs の赤外反射測定	35
3.5 GaAs /金属ストライプ構造の s 偏光赤外反射測定	36
3.6 AlN /金属ストライプ構造の s 偏光赤外反射測定	39
3.7 吸収率の材料依存性	42
3.8 アンドープ $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ / Al ストライプ構造の s 偏光赤外反射測定	42

第 4 章	半導体/金属ストライプにおけるポラリトン 決定機構および波長以下の薄膜閉じ込め	45
4.1	研究背景	46
4.2	実験方法	47
4.3	GaAs/金属ストライプ構造の p 偏光赤外反射 測定結果	47
4.4	AlN 薄膜の赤外反射測定	51
4.5	AlN/金属ストライプ構造の p 偏光赤外反射 測定	52
第 5 章	p 型 GaInP のラマン散乱スペクトルの 非対称形状考察とフィッティング解析	61
5.1	研究背景	62
5.2	複数種 LO フォノン-価電子帯間遷移系の 量子干渉理論	63
5.3	実験方法	73
5.4	アンドープおよび p 型 Ga _{0.5} In _{0.5} P のラマン 散乱測定および非対称形状の評価	74
5.5	アンドープおよび p 型 Ga _{0.5} In _{0.5} P のラマン 散乱スペクトルのフィッティング解析	76
5.6	q の決定要因および Γ の材料依存性の考察	81
5.7	複数種 LO フォノン系の量子干渉の評価	83
5.8	実験結果に基づいた光吸収スペクトルの計算	86
第 6 章	結論	91

謝辭	95
研究業績	97

第 1 章

序章

近年、無線通信の高速化が進み 100 Gbit を超える伝送速度が求められている。[1] これに伴って 0.1~10 THz 程度の周波数帯であるテラヘルツ領域のコヒーレント光源の開拓が求められている。また、この周波数帯には多くの有機分子の回転や振動に関するエネルギー準位が存在するため [2]、新薬開発、医術躍進、非破壊検査、物性解析への応用が期待されており、テラヘルツ領域の開拓に向けて多様な手法によるパルス波および連続波の光源の研究が進められている。パルス波ではフェムト秒レーザーおよび非線形光学結晶を用いた発生機構 [3] や光伝導アンテナ [4] の研究が進められている。一方、連続波では低周波数側からは共鳴トンネルダイオード (Resonant tunneling diode: RTD) および高周波数側からは量子カスケードレーザー (Quantum cascade laser: QCL) を用いてアプローチがなされている。

前者の RTD に関してこれまでの研究で得られた出力と発振周波数の関係を図 1.1 (a) に示す。[5 - 13] 高周波化に伴って出力が低下していることがわかる。2 THz 以上の周波数における発振は観測されていない。後者の QCL に関してこれまでの研究で得られた発振周波数と最高動作温度および出力の関係を図 1.1 (b) に示す。[14 - 23] 低周波化に伴って動作温度および出力が減少している。20 THz 程度以上の周波数では室温動作が得られているが、それ以下の周波数では冷却が必要となる。17 THz における室温動作の報告があるが、30 THz における室温動作のものと比較して出力は 3 桁程度低下している。近年、赤外領域の 2 つのレーザーを用いた差周波発生によりテラヘルツ帯の室温発振を得る手法の研究が進められている。[24 - 26] しかし、励起光と差周波の強度比は 10^{-5} 程度となるため、テラヘルツ波の出力は数 ~ 数 100 μW 程度に留まる。以上より、数 ~ 20 THz 程度の領域におけるレーザーの室温動作に困難性があることがわかる。

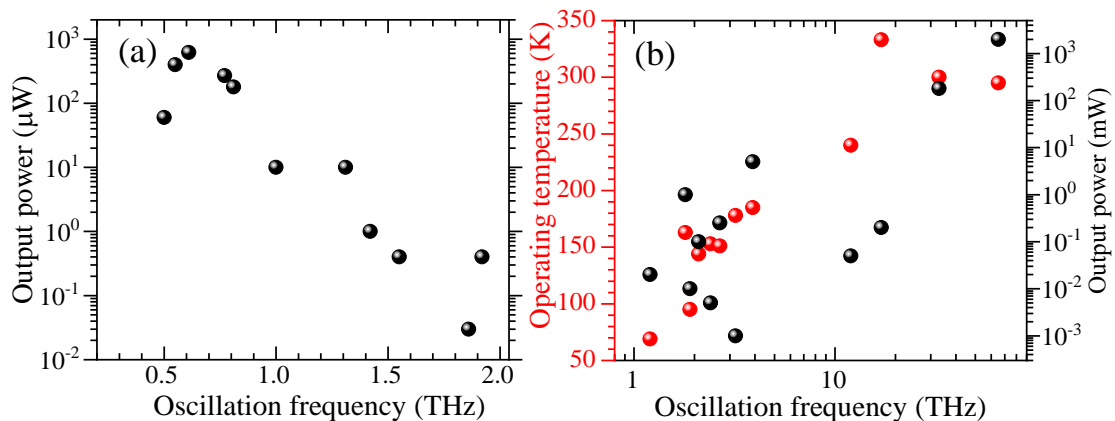


図 1.1 (a) 共鳴トンネルダイオードの発振周波数と出力 [5 - 13] (b) 量子カスケードレーザーの発振周波数と出力および動作温度 [14 - 23]

QCL の室温動作の困難性に関して電子のエネルギー準位の広がりについて述べる。図 1.2 に電子の準位間遷移による発光のエネルギー幅の例として $\text{Al}_{0.53}\text{In}_{0.47}\text{P}$ / $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ / $\text{Al}_{0.53}\text{In}_{0.47}\text{P}$ の量子井戸のフォトルミネッセンスの半値全幅 (Full width at half maximum: FWHM) をエネルギーおよび周波数の単位で示す。[27] 室温において電子のエネルギー準位は 10 meV 以上のエネルギー幅をもっており、これは 10 THz 程度の光に対応することがわかる。これは電子準位間遷移によりテラヘルツ領域の輻射を行う際に光利得が集中しないという根本的な問題に直結する。そこで、本研究では電子系に代わる発光源として結晶格子の振動を量子化した準粒子であるフォノン系を提案する。図 1.2 にフォノンが光と相

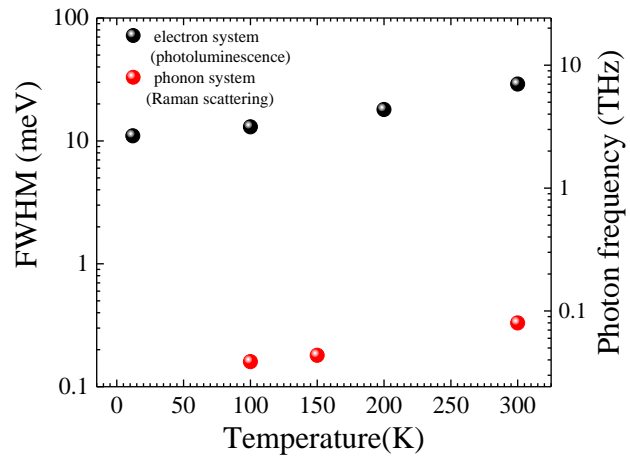


図 1.2 各温度におけるフォトルミネッセンスおよびラマン散乱スペクトルの半値全幅

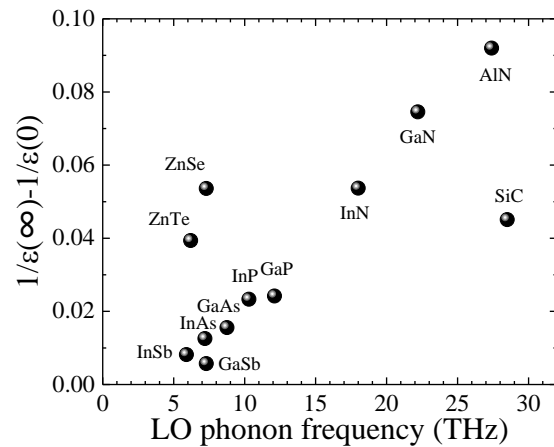


図 1.3 様々な半導体におけるフォノン周波数と $1/\epsilon(\infty) - 1/\epsilon(0)$ [29 - 31]

互作用するエネルギー幅の例としてラマン散乱スペクトルの FWHM の温度依存性を示す。[28] フォノン系では光と相互作用するエネルギー幅が電子系の 100 分の 1 程度であり、室温においても数 THz の光に対して十分狭いエネルギー幅をもつことがわかる。また、図 1.3 [29 - 31] に示すように様々な半導体においてフォノンの基本周波数はテラヘルツ領域に存在する。これらの点からフォノン系の利用により室温におけるテラヘルツ領域の輻射が得られる可能性があると考えられる。これまでの研究ではコヒーレントフォノンやフォノンと光の混合波であるフォノンポラリトンによる輻射が観測されてきた。Kuznetsov と Stanton らによるコヒーレントフォノン励起の理論提唱 [32] に基づいて数 ps の超短パルスレーザにより励起されたコヒーレントフォノンからの輻射が Te [33、34]、PbTe [34]、CdTe [34]、GaAs 系多重量子井戸 [35] において観測されてきた。

しかし、コヒーレントフォノンによる輻射はパルス波に限られる。表面フォノンポラリトン共鳴 (Surface phonon polariton: SPhP) は SiC の様々なナノ構造において研究 [36 - 45] されており、SPhP による輻射はナノアンテナ構造 [41] を用いて観測されている。しかし、SPhP による輻射を用いたレーザ発振には至っていない。フォノン系を用いたレーザ発振に必要な動作原理について従来のレーザと比較して整理する。従来のレーザでは図 1.4 に示すように、電子のエネルギー準位間のポピュレーション反転分布 (以後、反転分布) を利用した電気双極子輻射の増幅によりレーザ発振を得る。図 1.4 に反転分布の形成に必要な 3 準位系の例を示す。準位 3 から準位 2 や準位 1 への遷移の速度と比較して準位 2 から準位 1 への遷移の速度が十分大きいときに、準位 3 と準位 2 の間で反転分布を形成される。反転分布の形成により誘導放出が誘導吸収を上回ったときに光増幅が起こる。これに対して、フォノンのエネルギー構造は図 1.4 に示すようにフォノンが存在しない状態である真空準位およびフォノンが生じた状態である生成準位の 2 準位系である。ボース粒子であるフォノンでは 2 つ以上の粒子が同一の状態をとることが許容されるため、励起に対して真空準位から生成準位への遷移はいくらでも起こる。これは真空準位のポピュレーションが無限大であることを示しており、生成準位のポピュレーションが基底準位のポピュレーションを上回る反転分布の形成が原理的に困難であると考えられる。以上よりフォノン系を用いた新規レーザを実現するためには発光に必要な電子双極子の形成および反転分布を用いない光増幅機構を確立する必要がある。

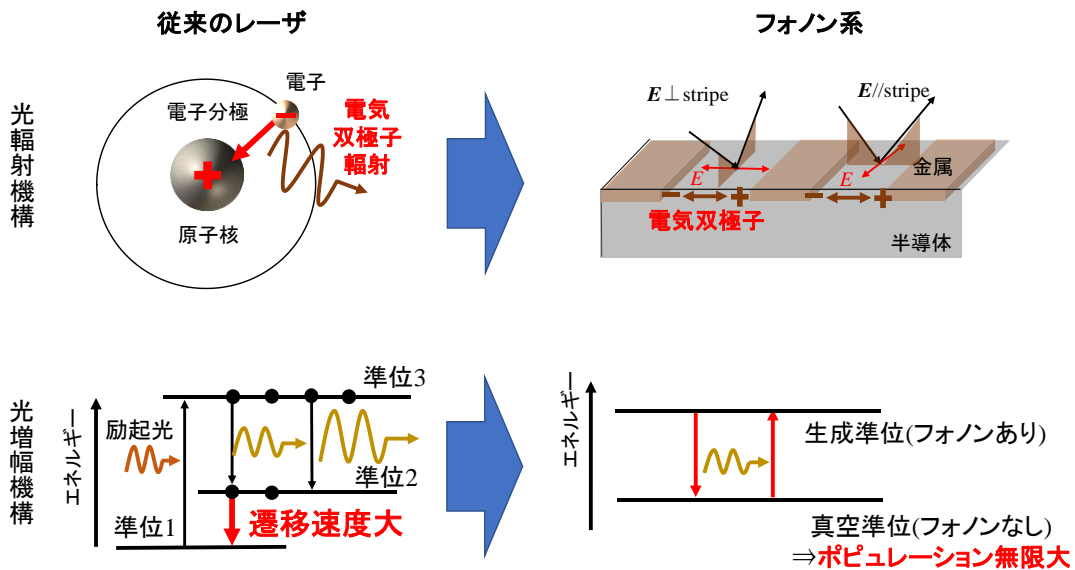


図 1.4 電子系およびフォノン系における光輻射機構および光増幅機構の比較

フォノンによる発光に必要な電気双極子が形成される可能性のある候補材料について述べる。サファイア基板上 GaN 薄膜における p 偏光の減衰全反射 (Attenuated total reflectance: ATR) 法による測定では入射角やプリズム材に依存してエネルギーが変化するポラリトンモードと分離してこれらに依存しない縦光学 (Longitudinal optical: LO) フォノンエネルギーに共鳴して起こる反射損失が観測された。[46] 図 1.4 に示す GaN/Ti ストライプ構造では s 偏光赤外反射測定において入射電界がストライプと垂直である場合に LO フォノンエネルギーにおいて反射損失が観測された。[47] これらの反射損失は半導体/金属の界面に生じた分極電荷により電気双極子が形成されることによる光吸収である可能性がある。GaN/Ti ストライプ構造のラマン散乱測定において向かい合う 2 つの半導体/金属界面をまたいで励起光を照射したときに新たなラマンピークが観測された。[47] これは向かい合う 2 つの半導体/金属界面に生じている分極電荷の協調現象であり、電気双極子形成に伴う誘電関数の変化を示唆する。電気双極子が形成されると誘電関数の特徴的なスペクトル構造が得られると考えられるため、電気双極子形成について誘電関数変化の観点から詳細に調査し、これについて明らかにする必要がある。

反転分布を用いない光増幅機構について述べる。離散準位と連続準位の量子干渉は Fano により提唱され、図 1.5 (a) に示すような非対称なスペクトル形状が得られることが知られている。[48] Harris は 2 種の離散準位と連続準位の量子干渉による光吸収制御

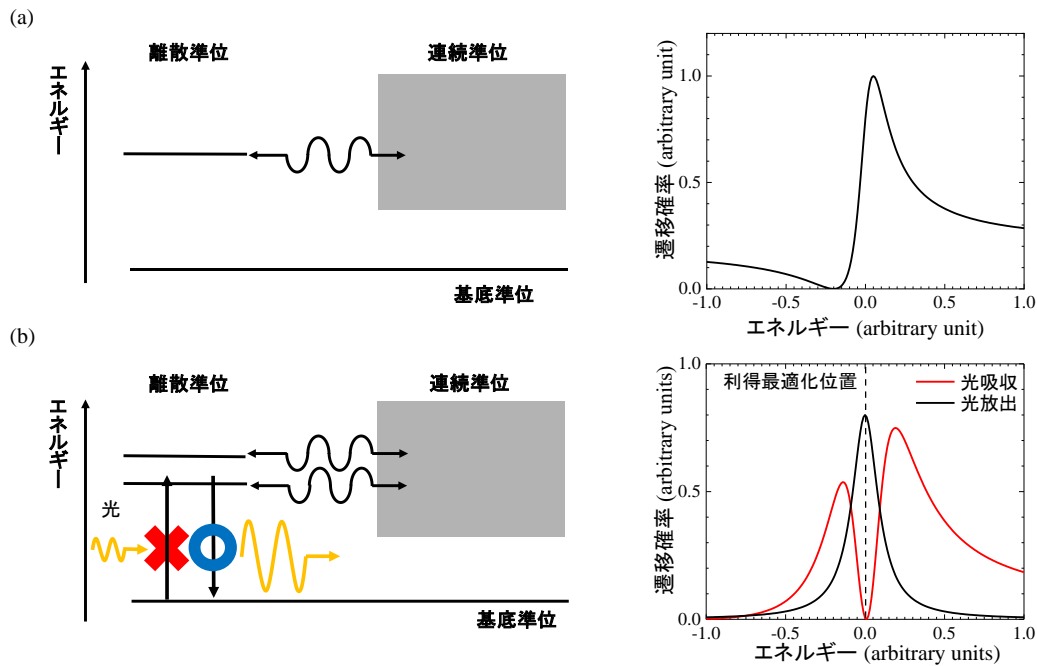


図 1.5 (a) Fano 干渉および (b) 電磁誘起透明化のエネルギー準位図およびスペクトル形状

により図 1.5 (b) に示すように発光の最大位置を光吸収の最小位置に合わせたときに反転分布を用いずにレーザ発振が得られることを提案した (電磁誘起透明化 [49])。電磁誘起透明化の研究はこれまで主に原子系や電子系で行われてきた。フォノン系ではフォノン生成による離散準位と電子遷移系による連続準位の Fano 干渉による非対称なラマンスペクトルが p 型バルク [50 - 56]、n 型バルク [57]、量子井戸系 [58] の試料で観測され、近年ではナノ粒子 [59] を用いたものまで研究が展開されている。しかし、いずれの研究例も 1 種フォノン系に関するものに留まっており、フォノン系電磁誘起透明化に関してはその基礎原理である 2 種 LO フォノン系の量子干渉さえ観測されていない。このため、2 種 LO フォノン系の量子干渉が成立する物理系の探索から研究を進める必要がある。

図 1.6 にテラヘルツ領域室温連続波発振に向けた新規レーザの活性層として想定する構造を示す。フォノンの励起は熱またはラマン散乱により行うことができると考えられる。半導体/金属界面における界面分極により形成された電気双極子による LO フォノンエネルギーに共鳴した光の吸放出に対して、フォノン系電磁誘起透明化により LO フォノンエネルギーにおける光吸収をほぼ零にする。これにより発光量が吸収量を上回ったときにレーザ利得を得られると考えられる。

本研究ではフォノン系を用いたテラヘルツ領域室温連続波発振に向けて、発光に必要な電気双極子形成および光増幅に必要な複数種フォノン系の量子干渉について調査する。フォノン系における電気双極子形成に関して半導体/金属複合構造を用いて誘電関数変化の観点から評価する。2 種フォノン系量子干渉が成り立つ候補材料として同一面で振動する 2 種 LO フォノンモードをもつ混晶系に着目する。特に GaP と InP の混晶である GaInP では自然超格子構造の形成に伴う対称性の変化によりフォノンモードの

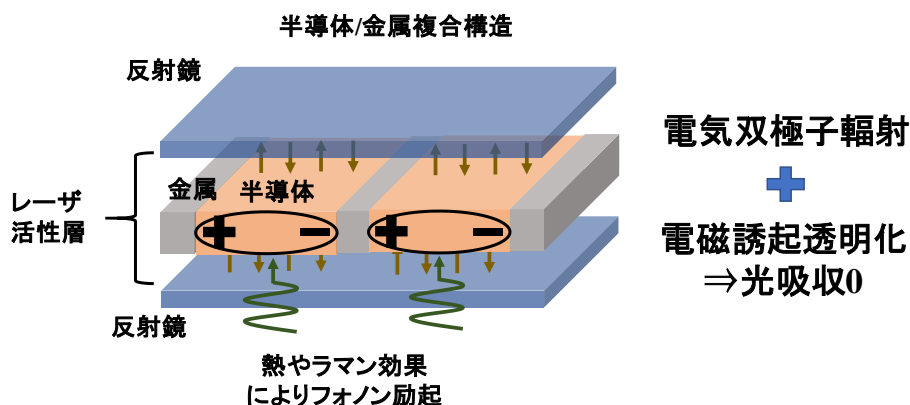


図 1.6 フォノンを発光源としたレーザの活性層構造

さらなる分離が報告されているため [60 - 63]、多様な量子干渉制御が期待される。本論文の第2章では実験で使用したフーリエ変換型赤外分光器 (Fourier transform infrared spectrophotometer: FTIR)、ラマン分光器、フォトルミネッセンス測定の光学系および測定精度について示す。また、使用する試料の基本光学特性を示す。第3章ではs偏光赤外反射測定において半導体/金属ストライプ構造におけるLOフォノン共鳴の反射損失について半導体部分にGaAs、AlNおよびGa_{0.5}In_{0.5}Pを用いて考察する。ストライプ幅依存性や金属材料依存性を評価する。特にAlNに関して異方性をもつ点およびGaAsと比較して分極が大きい点に着目して材料依存性を評価する。Ga_{0.5}In_{0.5}Pを用いて2種フォノン系における反射損失を評価する。第4章では半導体/金属ストライプ構造における界面ポラリトンの観測および従来の誘電関数と界面分極を考慮した誘電関数を用いた評価を行い、電気双極子の形成について誘電関数変化の観点から考察する。第5章ではp型Ga_{0.5}In_{0.5}Pのラマン散乱スペクトルの解析を行い、量子干渉による非対称形状、エネルギー広がり、エネルギーシフトを評価する。スペクトル形状に現れる各LOフォノンモードの強め合いおよび弱め合いの干渉や連続準位を介したLOフォノンモード間の相互作用について考察する。解析結果に基づいて光吸収スペクトル計算を行う。第6章で全体の結論を示す。

参考文献

- [1] 永妻忠夫, 応用物理, **83**, 571 (2014)
- [2] H. Hoshina, Y. Sasaki, A. Hayashi, C. Otani, and K. Kawase, *Appl. Spectrosc.* **63**, 81 (2009)
- [3] H. Hirori and Koichiro Tanaka, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **19**, 1 (2013)
- [4] M. Jarrahi, *IEEE transactions on science and technology*, **5**, 391 (2015)
- [5] T. Maekawa¹, H. Kanaya¹, S. Suzuki, and M. Asada, *Appl. Phys. Express.* **9**, 024101 (2016)
- [6] N. Oshima, K. Hashimoto, S. Suzuki, and M. Asada, *Electron. Lett.* **52**, 1897 (2016)
- [7] S. Suzuki, M. Asada, A. Teranishi, H. Sugiyama, and H. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 242102 (2010)
- [8] M. Shiraishi, H. Shibayama, K. Ishigaki, S. Suzuki, M. Asada, H. Sugiyama¹, and H. Yokoyama, *Appl. Phys. Express* **4**, 064101 (2011)
- [9] S. Suzuki, M. Shiraishi, H. Shibayama, and M. Asada, *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics* **19**, 8500108 (2013)
- [10] H. Kanaya, H. Shibayama, R. Sogabe, S. Suzuki, and M. Asada, *Appl. Phys. Express* **5**, 124101 (2012)
- [11] H. Kanaya, R. Sogabe, S. Suzuki, and M. Asada, *J. Infrared Millimeter Terahertz Waves* **35**, 425 (2014)
- [12] T. Maekawa, H. Kanaya, S. Suzuki, and M. Asada, *Electron. Lett.* **50**, 1214 (2014)
- [13] H. Kanaya, T. Maekawa, S. Suzuki, and M. Asada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 094103 (2015)
- [14] S. Kumar, Q. Hu, and J. L. Reno, *Citation, Appl. Phys. Lett.* **94**, 131105 (2009)
- [15] M. A. Belkin¹, J. A. Fan, S. Hormoz, F. Capasso¹, S. P. Khanna, M. Lachab, A. G. Davies, and E. H. Linfield, *Opt. Express* **16**, 3242 (2008)
- [16] S. Kumar, B. S. Williams, Q. Hu, and J. L. Reno, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 121123 (2006)
- [17] C. Walther, M. Fischer, G. Scalari, R. Terazzi, N. Hoyler, and J. Faist, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 131122 (2007)
- [18] S. Kumar, C. W. I. Chan, Q. Hu, and J. L. Reno, *Nature Physics*, **7**, 166 (2011)
- [19] S. Khanal, J. L. Reno, and S. Kumar, *Opt. Express* **23**, 19689 (2015)
- [20] A. Lyakha, R. Maulinia, A. Tsekouna, R. Goa, S. Von der Portena, C. Pflüglb, L. Diehlb, Federico Capassob, and C. Kumar N. *Proc. Natl. Acad. Sci., PNAS* **107**, 18779 (2010)
- [21] Q. Y. Lu, M. Razeghi, S. Slivken, N. Bandyopadhyay, Y. Bai, W. J. Zhou, M. Chen,

- D.Heydari, A. Haddadi, R.McClintock, M. Amanti, and C. Sirtori. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 051105 (2015)
- [22] K. Ohtani, M. Beck, and J. Faist. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 121115 (2014)
- [23] D. Chastanet, A. Bousseksou, G. Lollia, M. Bahriz, F. H. Julien, A. N. Baranov, R. Teissier, and R. Colombelli, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 111118 (2014)
- [24] Q. Y. Lu, N. Bandyopadhyay, S. Slivken, Y. Bai, and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 011101 (2013)
- [25] S. Jung, A. Jiang, Y. Jiang, K. Vijayraghavan, X. Wang, M. Troccoli, and M. A. Belkin, *Nature Commun.* **5**, 4267 (2014)
- [26] Q. Lu, D. Wu, S. Sengupta, S. Slivken, and M. Razeghi, *Sci. Rep.* **6**, 23595 (2016)
- [27] 石谷善博, 博士論文 (1999)
- [28] J. Menendez and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **29**, 2051 (1984)
- [29] C.Kittel, *Introduction to Solid States Physics*, Wiley (2005)
- [30] H. Harima, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, R967 (2002)
- [31] A. Manebe, A. Mithuishi, and H. Yoshinaga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **6**, 593 (1967)
- [32] A. V. Kuznetsov and C. J. Stanton, *Phys. Rev. B* **51**, 7555 (1995)
- [33] T. Dekorsy, H. Auer, H. J. Bakker, H. G. Roskos, H. Kurz, V. Wanger, and P. Grosse *Phys. Rev. Lett.* **74**, 738 (1995)
- [34] M. Tani, R. Fukasawa, H. Abe, K. Sakai, and S. Nakashima, *J. Appl. Phys.* **83**, 2473 (1998)
- [35] K. Mizoguchi, T. Furuichi, M. Nakayama, S. Saito, A. Syouji, and K. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 093102 (2005)
- [36] J. D. Caldwell, O. J. Glembocki, Y. Francescato, N. Sharac, V. Giannini, F. J. Bezares, J. P. Long, J. C. Owrutsky, I. Vurgaftman, J. G. Tischler, V. D. Wheeler, N. D. Bassim, L. M. Shirey, R. Kasica, and S. A. Maier, *Nano Lett.* **13**, 3690 (2013)
- [37] J. D. Caldwell, L. Lindsay, V. Giannini, I. Vurgaftman, T. L. Reinecke, S. A. Maier, and O. J. Glembocki, *Nanophotonics* **4**, 44 (2015)
- [38] Y. Chen, Y. Francescato, J. D. Caldwell, V. Giannini, T. W. W. Maß, O. J. Glembocki, F. J. Bezares, T. Taubner, R. Kasica, M. Hong, and S. A. Maier, *ACS photonics*, **1**, 718 (2014)
- [39] I. Razdolski, Y. Chen, A. J. Giles, S. Gewinner, W. Schöllkopf, M. Hong, M. Wolf, V. Giannini, J. D. Caldwell, S. A. Maier, and A. Paarmann, *Nano Lett.* **16**, 6954 (2016)
- [40] C. R. Gubbin, S. A. Maier, and S. De Liberato, *Phys. Rev. B* **95**, 035313 (2017)

-
- [41] T. Wang, P. Li, D. N. Chigrin, J. A. Giles, F. Bezares, O. J. Glembocki, J. D. Caldwell, and T. Taubner, *ACS Photonics* **4**, 1753 (2017)
- [42] T. Wang, P. Li, B. Hauer, D. N. Chigrin, and T. Taubner, *Nano Lett.* **13**, 5051 (2013)
- [43] J. L. Gall, M. Olivier, and J.-J. Greffet, *Phys. Rev. B* **55**, 10105 (1997)
- [44] J.-J. Greffet, R. Carminati, K. Joulain, J.-P. Mulet, S. Mainguy, and Y. Chen, *Nature (London)*, **416**, 61 (2002)
- [45] C. T. Ellis, J. G. Tischler, O. J. Glembocki, F. J. Bezares, A. J. Giles, R. Kasica, L. Shirey, J. C. Owrutsky, D. N. Chigrin, and J. D. Caldwell, *Sci. Rep.* **6**, 32959 (2016)
- [46] Y. Ishitani, *J. Appl. Phys.* **112**, 063531 (2012)
- [47] Y. Ishitani, K. Hatta, K. Morita, and B. Ma, *J. Phys. D* **48**, 095103 (2015)
- [48] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961)
- [49] S. E. Harris, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1033 (1989)
- [50] J. W. Ager III, W. Walukiewicz, M. McCluskey, M. A. Plano, and M. I. Landstrass, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 616 (1995)
- [51] F. Cerdeira, T. A. Fjeldly, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **8**, 4734 (1973)
- [52] F. Cerdeira, T. A. Fjeldly, and M. Cardona, *Solid State Commun.* **13**, 325 (1973)
- [53] B. G. Burke, J. Chan, K. A. Williams, Z. Wu, A. A. Puretzky, and D. B. Geohegan, *J. Raman Spectroscopy* **41**, 1759 (2010)
- [54] D. Olego, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **23**, 6592 (1981)
- [55] J. Wagner, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **32**, 8071 (1985)
- [56] G. Irmer, M. Wenzel, and J. Monecke, *Proceedings of 23rd international conference on the Physics of Semiconductors* **1**, 217 (1996)
- [57] M. Chandrasekhar, J. B. Renucci, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **17**, 1623 (1978)
- [58] S. H. Pan, Z. H. Chen, K. J. Jin, G. Z. Yang, Y. Huang, and T. N. Zhao, *Z. Phys. B* **101**, 587 (1996)
- [59] D. M. Sagar, J. M. Atkin, P. K. B. Palomaki, N. R. Neale, J. L. Blackburn, J. C. Johnson, A. J. Nozik, M. B. Raschke, and M. C. Beard, *Nano Lett.* **15**, 1511 (2015)
- [60] A. Hassine, J. Sapriel, P. L. Berre, M. A. D. Forte-Poisson, F. Alexandre, and M. Quillec, *Phys. Rev. B* **54**, 2728 (1996)
- [61] N. Mestres, F. Alsina, J. Pascual, J. M. Bluet, J. Camassel, C. Geng, and F. Scholz, *Phys. Rev. B* **54**, 17754 (1996)

- [62] F. Alsina, H. N. Cheong, J. D. Webb, A. Mascarenhas, J. F. Geiz, and J. M. Olson, *Phys. Rev. B* **56**, 13126 (1997)
- [63] S. H. Lee, T. C. Hsu, and G. B. Stringfellow, *J. Appl. Phys.* **84**, 2618 (1998)

第 2 章

実験装置の性能評価および 試料の基本特性

概要

本章では赤外反射測定、ラマン分光測定、フォトルミネッセンス測定による評価手法における光学系の配置、分解能、波数校正、偏光分離について基本的な特性が示される。次に、第 3 章および第 4 章で用いられる AlN 結晶の異方性について s および p 偏光の赤外反射スペクトル解析により述べる。第 5 章で用いられる $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ のラマン散乱測定により 2 種 LO フォノンモードが分離して観測されることを示す。また、 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ における自然超格子構造の形成状況を偏光フォトルミネッセンス解析により示す。第 3 章および第 4 章で用いられる AlN/Al ストライプ構造の作製方法を示す。光学顕微鏡およびレーザ顕微鏡によりストライプ構造の形成状態を示す。

2.1 実験系

2.1.1 赤外反射測定

図 2.1 にフーリエ変換型赤外反射測定系を示す。赤外分光器として日本分光(株)製の FTIR-660+を用いた。KBr および Mylar 製のビームスプリッタを用いてそれぞれ 7000 cm^{-1} ~ 350 cm^{-1} および 600 cm^{-1} ~ 200 cm^{-1} の波数範囲の測定を行った。これらの領域は GaAs と AlN のレストストラレーンバンド (GaAs: 260 cm^{-1} ~ 290 cm^{-1} 、AlN: 670 cm^{-1} ~ 912 cm^{-1}) および膜厚による干渉周期が現れる数 1000 cm^{-1} 以上の領域を含む。この領域の赤外反射測定により LO フォノンエネルギーおよびエネルギー幅や膜厚などの基本光学特性の評価を行った。検出器として焦電効果型硫酸トリグリシン (triglycine sulfate: TGS) 検出器を用いた。入射角は 30° または 45° または 60° として測定を行った。入射角 45° の測定は装置内の試料室 (図 2.1 に示す第一試料室) において行われた。入射角 30° および 60° の測定は装置外部に設けた試料室 (図 2.1 に示す第二試料室) において行われた。反射率はガラス基板またはサファイア基板に蒸着した金薄膜の反射率を用いて補正された。

図 2.2 に FTIR-660+に内蔵されているセラミック光源のスペクトルの測定結果を示す。 2300 cm^{-1} 付近および 1400 cm^{-1} ~ 1800 cm^{-1} 付近と 3500 cm^{-1} ~ 4000 cm^{-1} 付近に強度の損失がみられる。これらは大気中の炭酸ガスおよび水蒸気による吸収である。図 2.3 に 660 cm^{-1} ~ 680 cm^{-1} の領域のスペクトルを示す。アパーチャ径は 5 mm とし、干渉計速度は 2 mm/sec として測定した。 668

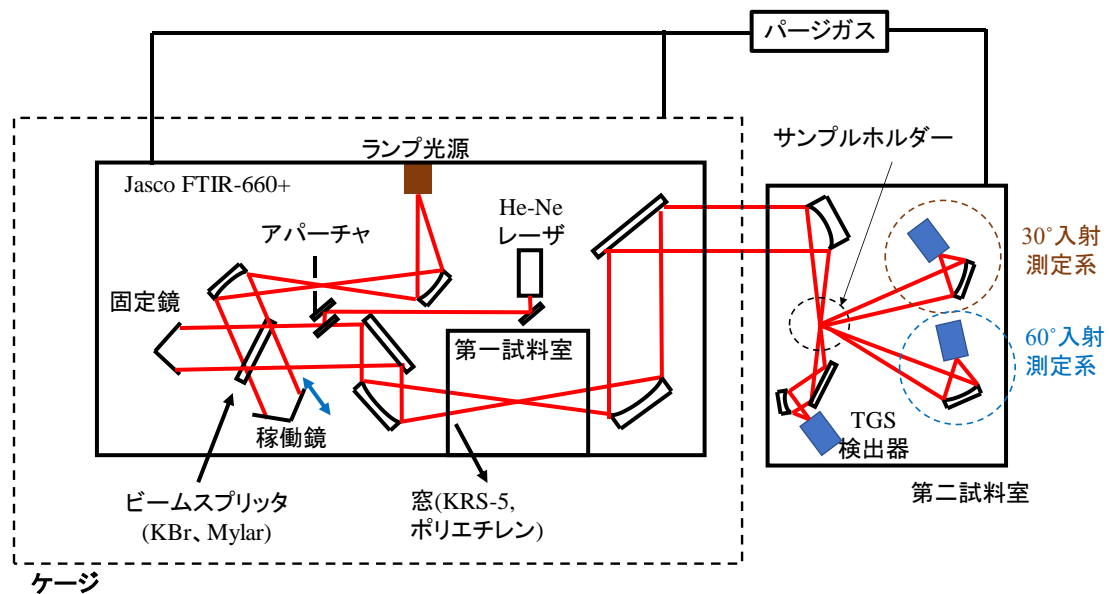


図 2.1 赤外分光測定の実験系

cm^{-1} において強度の損失が見られる。この波数は炭酸ガスの吸収ピーク波数と一致しているため、測定波数が正確であることがわかる。図 2.4 に積算回数を 16 回とした光源スペクトルの測定を 2 回行ってそれらの強度比をとったスペクトルを示す。挿入図はこの強度比の 1 付近の拡大図を示す。2300 cm^{-1} 付近、1400 ~ 1800 cm^{-1} 、3500 ~ 4000 cm^{-1} 付近の炭酸ガスや水蒸気の吸収ピークのあるエネルギー領域を除いて SN 比が $\pm 1\%$ 以下に収まっていることがわかる。炭酸ガスおよび水蒸気による吸収の影響を抑制するために、装置本体をアクリル板のケージにより囲って乾燥空気を流入した。乾燥空気はページガスジェネレータ (Parker、75-52) により精製され、二酸化炭素含有量が 1 ppm 以下であり露点が -73°C であった。試料測定時は乾燥空気の流量を制御して炭酸ガスおよび水蒸気の吸収ピークの影響を抑制した。偏光測定では KRS-5 製のワイヤーグリッド偏光子を用いた。図 2.5 に C 面サファイアの s および p 偏光赤外反射測定結果を示す。電界方向が c 軸に垂直方向である s 偏光および c 軸に垂直および平行方向の両電場成分をもつ p 偏光のスペクトルの変化は 511 cm^{-1} および 881 cm^{-1} 付近で見られる。これらは c 軸に平行方向の格子振動に起因する A_{2u} (LO) モードエネルギー [1] である。この結果より、偏光分離がなされていることが確認された。

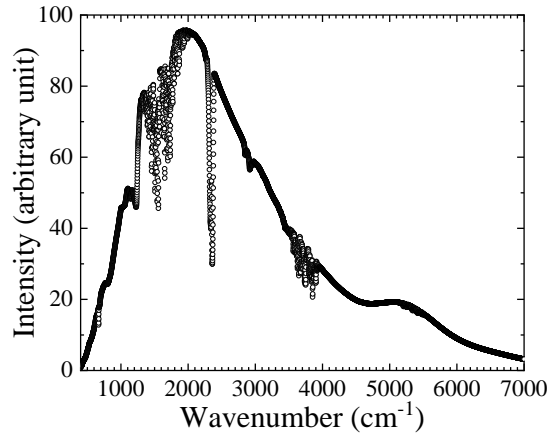


図 2.2 光源スペクトルの測定結果

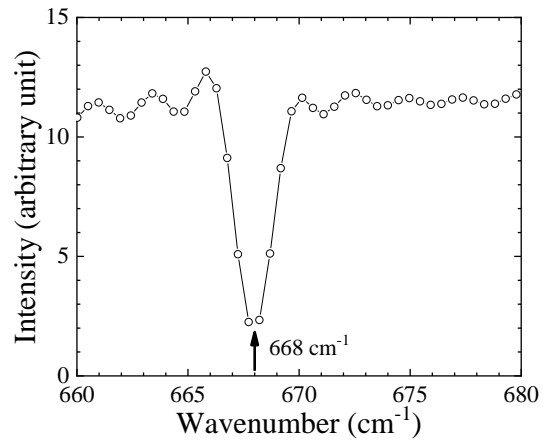


図 2.3 CO_2 の吸収ピークの測定結果

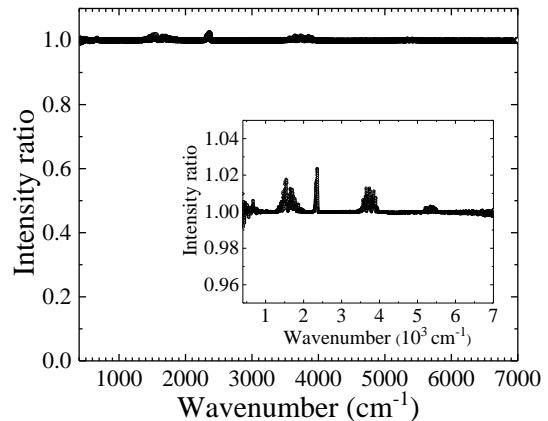


図 2.4 100%ラインの測定結果
(挿入図は 100%付近の拡大図)

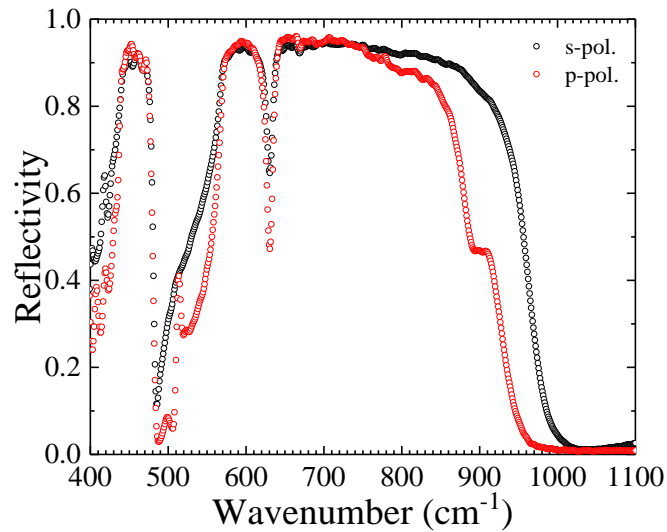


図 2.5 サファイアの s および p 偏光赤外反射スペクトルの測定結果

2.1.2 ラマン分光測定

図 2.6 にラマン分光装置 (東京インスツルメンツ、Nanofinder 30) の光学系を示す。励起レーザとして波長 532 nm の半導体レーザまたは波長 325 nm の He - Cd レーザが用いられた。測定配置は後方散乱配置であった。分光器の焦点距離は 80 cm であった。刻線数および

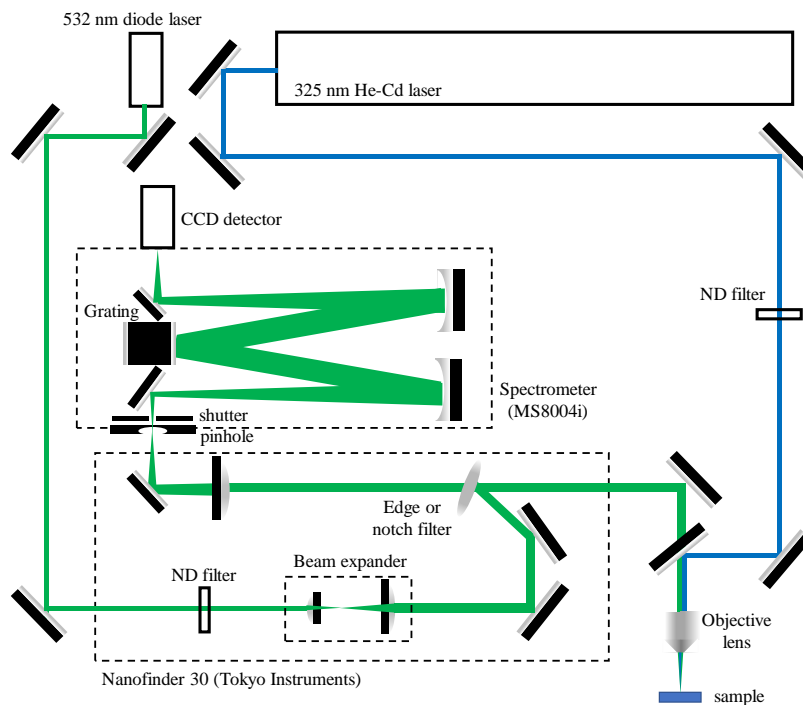


図 2.6 ラマン分光器測定の測定系

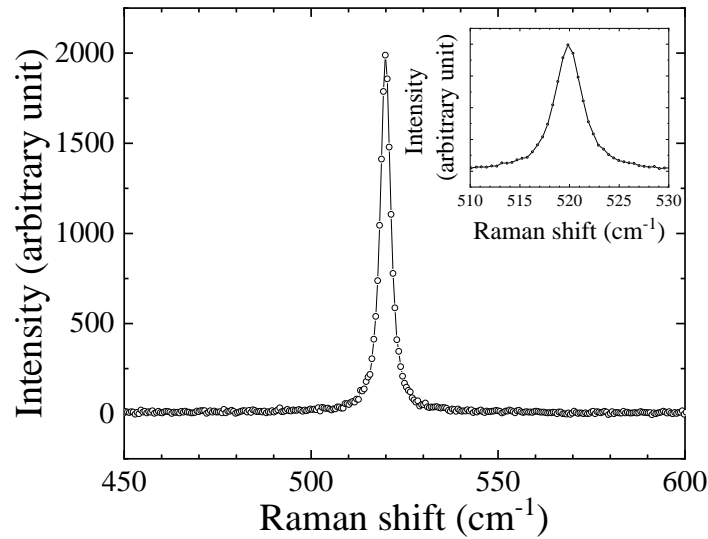


図 2.7 Si のラマン散乱測定結果

ブレード波長が (600 本/mm、600 nm)、(1800 本/mm、500 nm)、(2400 本/mm、400 nm) であるブレード回折格子および刻線数 3600 本/mm のホログラフィック回折格子を用いた。可視対応の対物レンズの倍率および開口比は (20 倍、0.45) および (100 倍、0.95) であり、紫外対応の対物レンズの倍率および開口比は (40 倍、0.50) であった。図 2.7 に Si の測定結果を示す。励起波長、回折格子の刻線数、対物レンズの倍率、励起強度、露光時間、積算回数、ピンホールはそれぞれ 532 nm、1800 本/mm、40 倍、25 mW、5 sec、1 回、50 μm であった。Si の光学フォノンモード: 519.5 cm^{-1} [2] を用いて波数校正を行った。

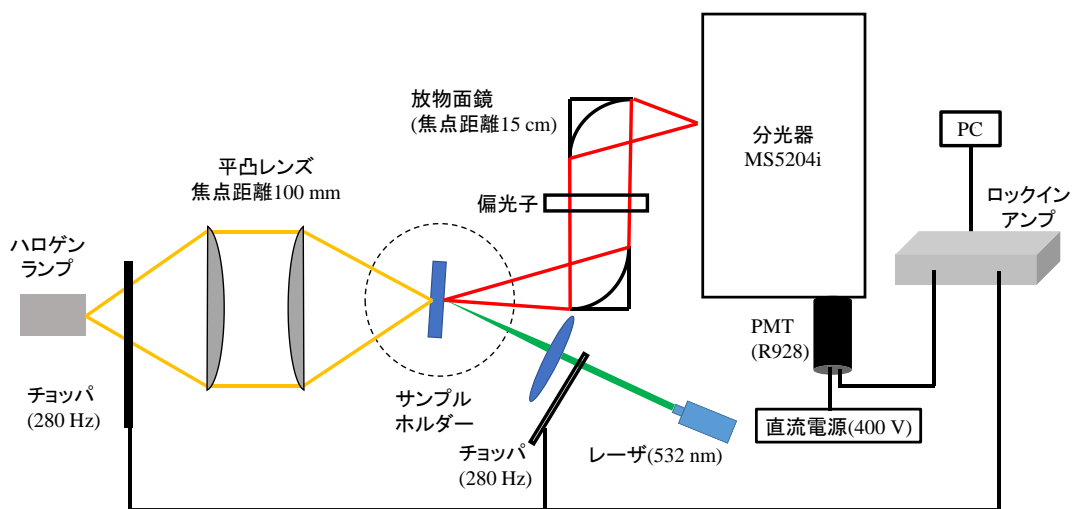


図 2.8 偏光フォトルミネッセンス測定の実験系

2.1.3 フォトルミネッセンス測定

図 2.8 に偏光フォトルミネッセンス測定の実験系を示す。励起レーザとして波長 532 nm の半導体レーザが用いられた。分光器として SOL Instruments 製の MS5204i が用いられた。焦点距離は 52 cm であり、回折格子の刻線数は 2400 本/mm であった。検出器として光電子増倍管 (Hamamatsu R928) が用いられた。感度波長は 185 nm ~ 900 nm であった。信号はロックインアンプリファイアを用いて増幅され

た。図 2.9 にハロゲンランプのスペクトル測定結果を示す。分光器のスリット幅は 500 μm とした。図 2.10 にハロゲンランプのスペクトルの測定結果と黒体輻射スペクトルの計算結果との比較により算出された感度曲線を示す。後に示す実験結果はこの感度曲線を用いて補正された。回折格子における回折条件の式 $d\sin\theta + d\sin\theta' = n\lambda$ (d : 回折格子の格子間隔、 θ : 入射角、 θ' : 回折角、 n : 回折の次数) より波数分解能は式 (2.1) で記述される。

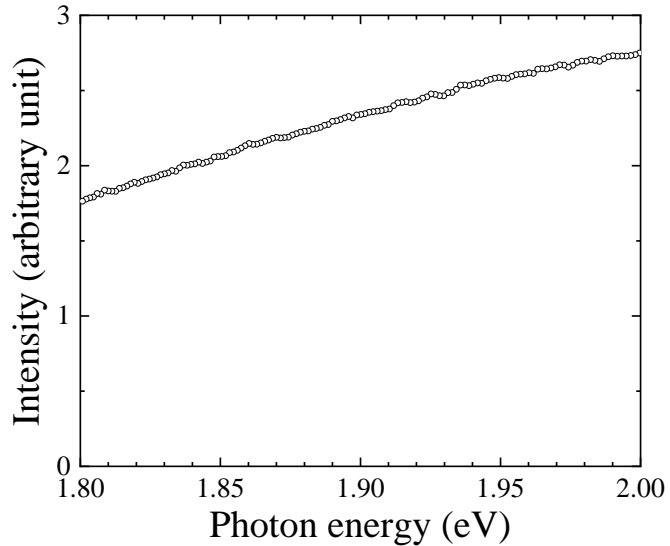


図 2.9 試料測定エネルギー領域におけるハロゲンランプのスペクトル測定結果

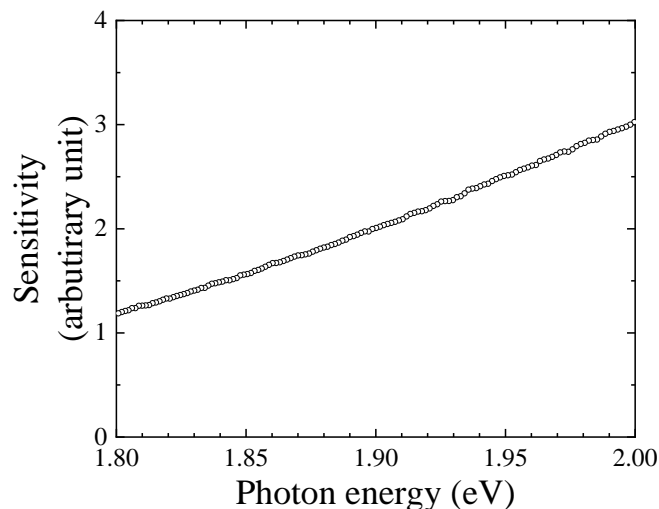


図 2.10 感度曲線の算出結果

$$d\lambda = dx \frac{d}{nf} \cos \left[\tan^{-1} \left\{ \frac{n\lambda/d}{\sqrt{(1+\cos\alpha)^2 + \sin^2\alpha - (n\lambda/d)^2}} - \phi \right\} \right] \quad (2.1)$$

$$\text{ただし、} \tan\phi = \frac{\sin\alpha}{1+\cos\alpha} \quad (2.2)$$

ここで、 α は回折格子における開口角度、 f は分光器の焦点距離、 dx はスリット幅を示す。分光器 MS5204i では $\alpha = 13^\circ$ である。波長およびスリット幅が 650 nm および 500 μm であるとき、波長分解能 $d\lambda$ は式 (2.1) より 0.28 nm と見積もられた。エネルギー分解能 dE は $dE = (hc/\lambda^2) d\lambda$ より 0.82 meV と見積もられた。

2.2 測定試料の基本特性

2.2.1 AIN の基本特性

AIN の結晶構造は六方晶であるため、図 2.11 に示すように c 軸に対して垂直および平行方向に対して異方性をもつ。各振動方向に対して LO フォノン-プラズモン結合モード (LO phonon plasmon coupling mode: LOPC) を考慮した誘電関数は式 (2.3) で与えられる。

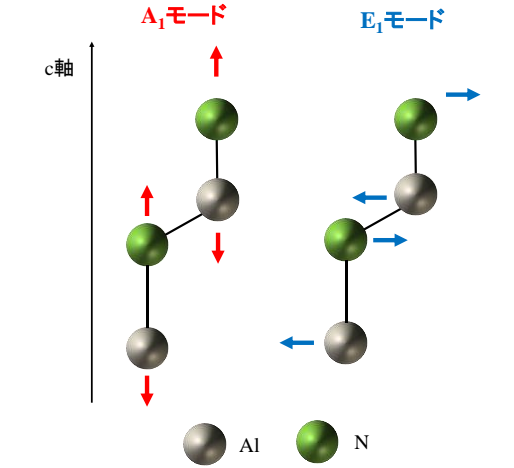


図 2.11 六方晶における格子振動の異方性

$$\varepsilon_{\perp(\parallel)}(\omega) = \varepsilon_{\perp(\parallel)}(\infty) \frac{(\omega^2 - \omega_{+\perp(\parallel)}^2 + i\hbar\gamma_{+\perp(\parallel)}\omega)(\omega^2 - \omega_{-\perp(\parallel)}^2 + i\hbar\gamma_{-\perp(\parallel)}\omega)}{(\omega^2 + i\hbar\gamma_{p\perp(\parallel)}\omega)(\omega^2 - \omega_{\text{TO}\perp(\parallel)}^2 + i\hbar\gamma_{\text{TO}\perp(\parallel)}\omega)} \quad (2.3)$$

$$\text{ただし、} \omega_{\pm\perp(\parallel)} = \left\{ \frac{1}{2} \left[\omega_{p\perp(\parallel)}^2 + \omega_{\text{LO}\perp(\parallel)}^2 \pm \sqrt{(\omega_{p\perp(\parallel)}^2 + \omega_{\text{L}\perp(\parallel)}^2)^2 - 4\omega_{p\perp(\parallel)}^2 \omega_{\text{TO}\perp(\parallel)}^2} \right] \right\}^{1/2} \quad (2.4)$$

ここで、 $\omega_{\text{TO}\perp(\parallel)}$ 、 $\omega_{\text{LO}\perp(\parallel)}$ 、 $\omega_{p\perp(\parallel)}$ は表面垂直 (平行) 方向の振動面をもつ TO フォノン、LO フォノン、プラズモンの周波数である。 $\gamma_{\text{TO}\perp(\parallel)}$ 、 $\gamma_{p\perp(\parallel)}$ 、 $\gamma_{+\perp(\parallel)}$ 、 $\gamma_{-\perp(\parallel)}$ は表面垂直(平行)

方向の TO フォノン、プラズモン、LOPC+、LOPC-のエネルギー幅である。屈折率 n は $n = \sqrt{\varepsilon}$ (ε : 誘電関数) で与えられる。 k 層から成る多層構造に光が入射する場合の反射率を考える。第 i 層と第 j 層の界面 ($i, j = 1, 2, \dots, k$) における s および p 偏光における反射係数は式 (2.5a) および (2.5b) で与えられる。

$$r_{s,ij} = \frac{\sin(\theta_i - \theta_j)}{\sin(\theta_i + \theta_j)} \quad (2.5a)$$

$$r_{p,ij} = \frac{n_{j//}^2 n_i \cos \theta_i - n_{i//}^2 n_j \cos \theta_j}{n_{j//}^2 n_i \cos \theta_i + n_{i//}^2 n_j \cos \theta_j} \quad (2.5b)$$

ここで、添え字の \perp および $//$ はそれぞれ表面平行方向および垂直方向を示す。 θ_i および θ_j は第 i 層と第 j 層の界面における入射角および透過角であり、スネルの法則 $n_i \sin \theta_i = n_j \sin \theta_j$ と屈折率楕円体の式 $(n_i \sin \theta_i / n_{i\perp})^2 + (n_i \cos \theta_i / n_{i//})^2 = 1$ を満たす。多重反射を考慮すると k 層から成る多層膜の反射係数 $r_{01\dots k}$ は式 (2.6) で計算される。

$$r_{01\dots k} = \frac{r_{01} + r_{12\dots k} \exp(i\alpha_1)}{1 + r_{01} r_{12\dots k} \exp(i\alpha_1)} \quad (2.6a)$$

$$r_{12\dots k} = \frac{r_{12} + r_{23\dots k} \exp(i\alpha_2)}{1 + r_{12} r_{23\dots k} \exp(i\alpha_2)} \quad (2.6b)$$

$$r_{k-2,k-1,k} = \frac{r_{k-2,k-1} + r_{k-1,k} \exp(i\alpha_{k-1})}{1 + r_{k-2,k-1} r_{k-1,k} \exp(i\alpha_{k-1})} \quad (2.6c)$$

ここで、 $\alpha_j = (4\pi d_j n_j \cos \theta_j) / \lambda$ である。 d_j は第 j 層の膜厚を示す。また、 $r_{12\dots k}$ 、 $r_{23\dots k}$ 、 $r_{k-2,k-1,k}$ はそれぞれ第 1 層から k 層まで、第 2 層から k 層まで、第 $k-2$ 層から第 k 層までの多重反射を考慮した反射係数である。まず、式 (2.6c) を用いて第 $k-1$ 層における多重反射を考慮した反射係数を求めて、それをを用いて 1 つ上の層の多重反射を求めていき、式 (2.6a) で表される第 1 層における多重反射まで考慮することにより全体の反射係数が求められる。反射率 R は $R = |r|^2$ で与えられる。

前述の理論を用いて AlN の s および p 偏光赤外反射率を解析する。本研究で用いた AlN 薄膜は有機金属気相成長法 (metal organic vapor phase epitaxy: MOVPE) により 6H-SiC 基板上に+c 面エピタキシャル成長された。AlN と SiC の格子定数差はその界面における AlN (10 nm) / GaN (4 nm) の超格子により緩和されている。AlN 層の膜厚は 480 nm であった。(0001)および (10-12) の X 線回折ロッキングカーブ半値幅は 180 arcsec および 360 arcsec であった。図 2.12 に AlN の赤外反射率の測定結果を示す。黒点および赤点は s および p 偏光の測定結果を示す。黒線および赤線は式 (2.3)~(2.6) による s および p 偏光のフィッティング結果を示す。挿入図は多層膜による干渉スペクトルが現れるエネルギー領域を示す。この領域における周期的構造をもつスペクトルのフィッティングにより AlN の膜厚が求められた。表 2.1 に得られたフィッティングパラメータを示す。c 軸垂直方向の入射電場成分をもつ p 偏光のスペクトルにおいて A_1 (LO) フォノンモードのエネルギーである 890 cm^{-1} [3] 付近に s 偏光では見られないスペクトルの変化が現れることから AlN の異方性が確認できる。

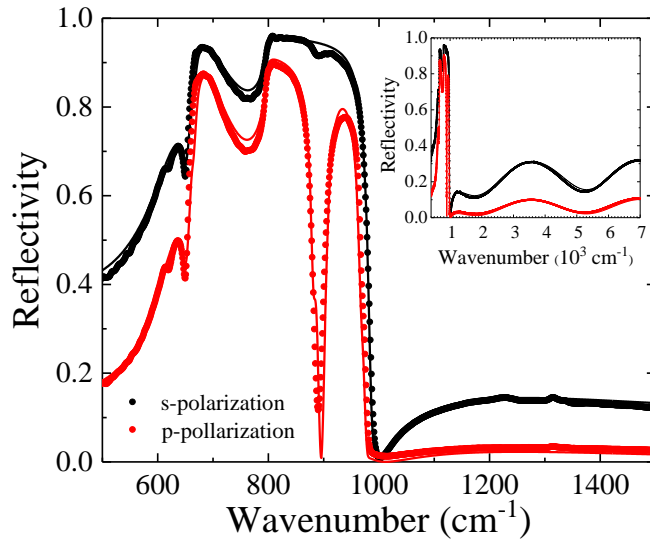
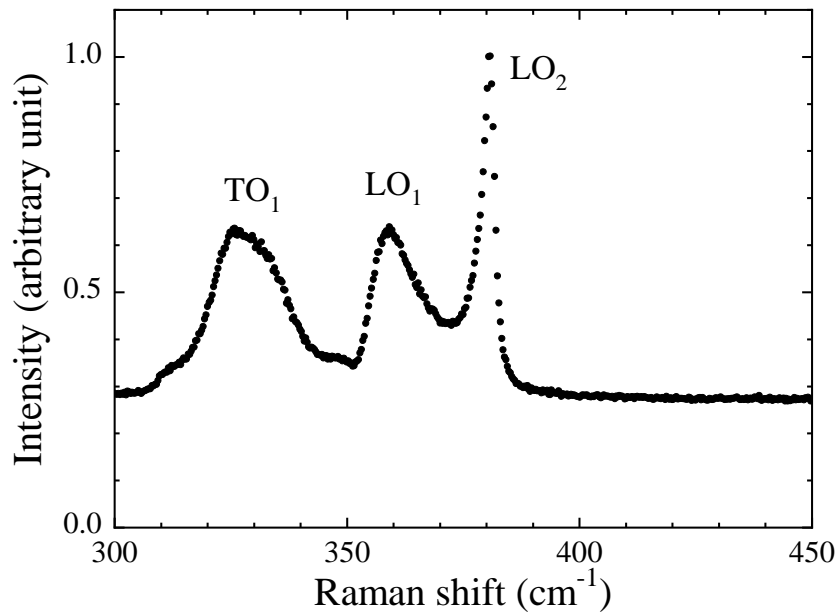


図 2.12 AlN の s および p 偏光赤外反射スペクトル測定結果

表 2.1 得られたフィッティング結果

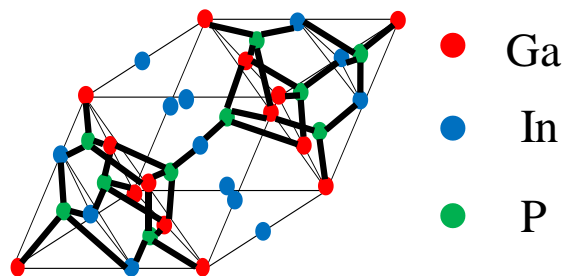
膜厚 (nm)	電子密度 (cm^{-3})	$\omega_{\text{TO}\perp}$ (cm^{-1})	$\omega_{\text{TO}\parallel}$ (cm^{-1})	$\omega_{\text{LO}\perp}$ (cm^{-1})	$\omega_{\text{LO}\parallel}$ (cm^{-1})	$\gamma_{\text{TO}\perp}$ (cm^{-1})	$\gamma_{\text{TO}\parallel}$ (cm^{-1})	$\gamma_{+\perp}$ (cm^{-1})	$\gamma_{-\perp}$ (cm^{-1})	$\gamma_{+\parallel}$ (cm^{-1})	$\gamma_{-\parallel}$ (cm^{-1})	$\gamma_{p\perp}$ (cm^{-1})	$\gamma_{p\parallel}$ (cm^{-1})	$\epsilon_{\perp}(\infty)$	$\epsilon_{\parallel}(\infty)$	
AlN	480	10^{16}	611	670	890	912	3	9.6	8.4	145	9.7	96	140	156	4.8	4.6
$\text{Al}_{0.714}\text{Ga}_{0.286}\text{N}$	210	10^{16}	600	662	880	889	6.9	23	9.6	94	5.4	72	106	172	4.9	4.8
SiC	350000	10^{16}	781	798	964	972	3	5.7	8	145	8.8	117	140	129	6.8	7.2

図 2.13 アンドープ $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ のラマン散乱測定結果

2.2.2 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の基本特性

$\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 混晶系のフォノンモードは Ga 原子と P 原子が主に振動する GaP 様モードおよび In 原子と P 原子が主に振動する InP 様モードに分かれる。本節では $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ のラマン散乱スペクトルにおいて GaP 様モードおよび InP 様モードの分離状況を確認する。 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ は GaAs 基板上有機金属気相成長法によりエピタキシャル成長された。Zn の添加により p 型化された。 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ エピタキシャル膜の成長面はアンドープ試料では (115)、p 型試料では (001) から [110] に向けて 10° 傾斜した面である。 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 層の膜厚は約 $1\ \mu\text{m}$ であった。p 型試料のアクセプタ濃度は接合容量測定により $5.4 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ と求められた。

図 2.13 にアンドープ $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ のラマン散乱スペクトルを示す。この測定は顕微ラマン分光システム (日本分光、NRS-5100) を用いて行われた。波長 $785\ \text{nm}$ の半導体レーザーが励起レーザーとして用いられた。分光器の焦点距離は $30\ \text{cm}$ であり、回折格子の刻線数は $1800\ \text{本/mm}$ であった。対物レンズの倍率および開口比は 100 倍および 0.90 であった。 $330\ \text{cm}^{-1}$ 、 $360\ \text{cm}^{-1}$ 、 $380\ \text{cm}^{-1}$ 付近にみら

図 2.14 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ における自然超格子構造

れるピークはそれぞれ InP 様 TO フォノン、InP 様 LO フォノン、GaP 様 LO フォノンモードに起因する。[4、5] この結果より、2 種 LO フォノンモードのラマンピークが分離して観測されていることがわかる。これらの 2 種フォノン系における量子干渉について第 5 章で議論する。

また、 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の結晶構造は閃亜鉛鉱構造であるが、結晶の成長温度により図 2.14 に示す自然超格子構造を形成して三方晶の対称性をもつ。自然超格子構造形成に伴ってフォトルミネッセンスのピーク強度およびピーク位置が変化することが知られている。[6] 本研究で用いる $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ における自然超格子構造形成に関してフォトルミネッセンス測定により評価する。図 2.15 にアクセプタ濃度 $5.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の p 型 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の偏光フォトルミネッセンス測定の結果を示す。偏光方向に依存してピーク位置の変化はみられないが、ピーク強度が変化していることがわかる。これは自然超格子構造が形成されていることを示す。第 5 章では InP 様 LO および GaP 様 LO フォノンモードに加えて、自然超格子構造が形成されている試料において 352 cm^{-1} 付近に観測されている $A_1(\text{LO})$ フォノンモード [6-9] を考慮して解析を行った。

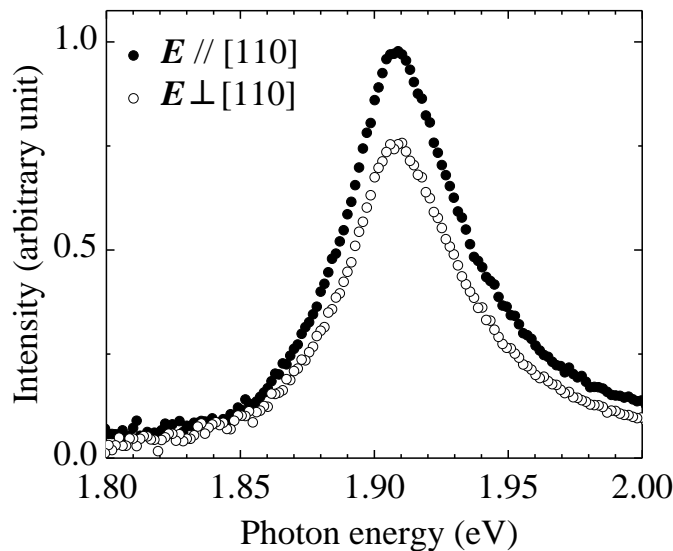


図 2.15 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の偏光フォトルミネッセンス測定結果

2.3 半導体/金属ストライプ構造の作製

金属ストライプパターンはフォトリソグラフィ法を用いて作製された。スピコータ (共和理研製、K-359SD1) および露光機 (ミカサ製、MA-20) が用いられた。レジスト材、現像液、剥離液としてそれぞれ東京応化株式会社製の OFPR-800LB、NMD-3、剥離液 104 が用いられた。

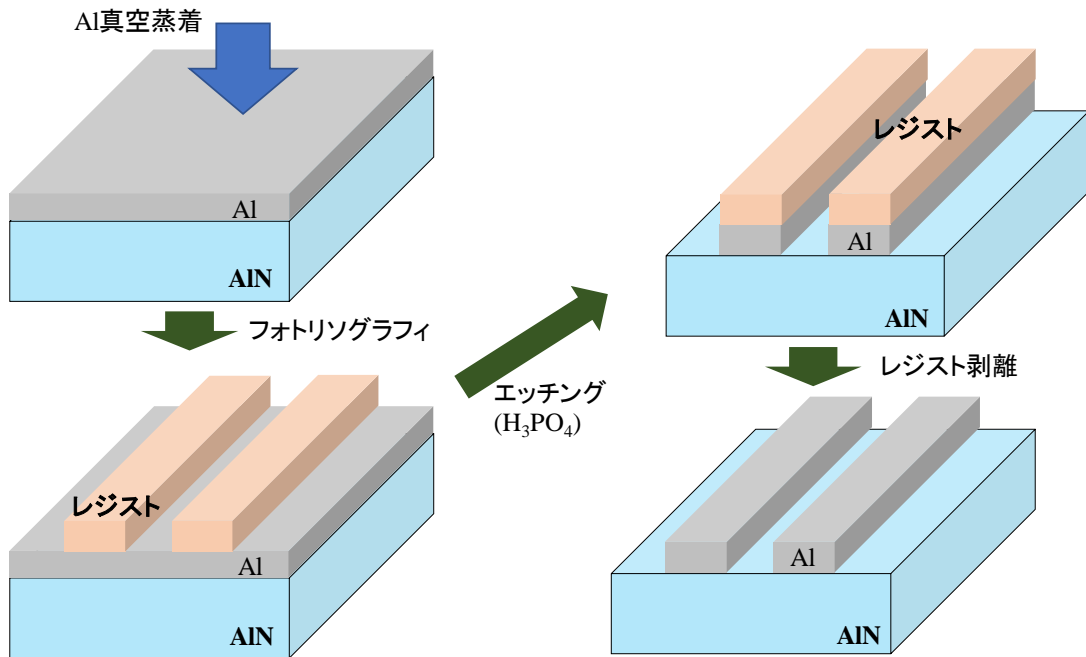


図 2.16 AlN / Al ストライプ構造作製手順

図 2.16 に AlN / Al ストライプ構造の作製手順を示す。AlN 表面に熱抵抗真空蒸着により Al 膜が形成された。この試料にレジストを滴下してスピコートにより 800 rpm で 5 秒間回転させた後、直ちに 5000 rpm で 60 秒間回転させてレジストの塗布が行われた。プリバークの時間および温度は 110°C ~ 135°C および数分 ~ 10 分であった。SiO₂ 上に Ti によるパターンが形成されたフォトマスクを用いて露光された後、現像液により 1 ~ 3 分間現像された。110°C で 5 分間のポストバークが行われた。形成されたレジストパターンをマスクとして溶液エッチングにより Al を加工してストライプパターンが形成された。エッチング液として H₃PO₄ 水溶液を用いた。図 2.17 にエッチング液の温度に対するエッチング時間の依存性を示す。ガラス上に蒸着した Al 膜をエッチング液に入れた後ガラス表面の Al 膜が除去されることが目視で確認されるまでの時間をストップウォッチで測定した。65°C および 67°C の間を除いて温度の上昇に伴ってエッチング速度は増加している。65°C および 67°C における変化の原因として水溶液中の位置における温度の変化が可能性として考えられるが、詳細は不明である。50 ~ 60°C 程度でエッチング速度が飽和している。この結果に基づいてストライプ試料の作製時には 60°C でエッチングを行った。また、超音波振動槽内でエッチングを行うことでエッチングの際に生じる H₂ 気泡を除去した。攪拌棒による攪拌を常時行った。図 2.18 (a) に Ti / SiO₂ の幅が 6 μm / 8 μm であるフォトマスクを用いて作製された AlN / Al ストライプ試料を示す。図 2.18 (b)、(c)、(d) は図 2.18 (a) に示す①、②、③の位置における光学顕微鏡像である。複数の位置においてストライプ構造の形成が確認できる。図 2.19 に Ti / SiO₂ の幅が 5 μm / 5 μm のフォトマスクを用いて作製され

た AlN / Al ストライプ試料のレーザ顕微鏡像の測定例を示す。レーザ顕微鏡により同一試料上の 7 ~ 8 本の半導体および金属のラインに対して幅および金属の膜厚を測定した。半導体幅および金属幅の平均値はそれぞれ $6.77 \mu\text{m}$ および $3.21 \mu\text{m}$ であった。それらの標準偏差はそれぞれ $0.08 \mu\text{m}$ および $0.07 \mu\text{m}$ であった。また、Al の膜厚の平均値および標準偏差は 53.2 nm および 10.7 nm であった。赤外光が入射した際の Al の侵入長を見積もる。Al のプラズマ周波数およびプラズマの減衰定数として $1.19 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ および $6.47 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ [10] を用いた。ドルーデモデルにより誘電関数を計算して波長 $10 \mu\text{m}$ の光の侵入長を計算すると 15.2 nm となる。計測された Al の膜厚は見積もられた光の侵入長より厚いため、Al 部分に照射された光は AlN まで到達せずに反射されるため、この構造において反射損失が観測された場合に、それは AlN に起因すると考えられる。図 2.20 にガラス上に蒸着された Al 膜の反射率の測定結果を示す。挿入図は AlN の LO フォノンエネルギーに対応する光の波長付近の拡大図である。 $400 \text{ cm}^{-1} \sim 7000 \text{ cm}^{-1}$ の領域において金属による高い反射率が得られている。

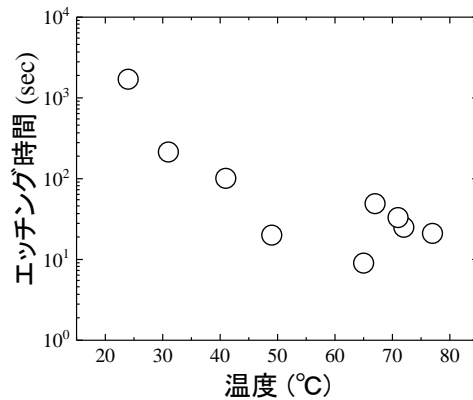


図 2.17 膜厚 30 nm の Al のエッチング時間の温度依存性

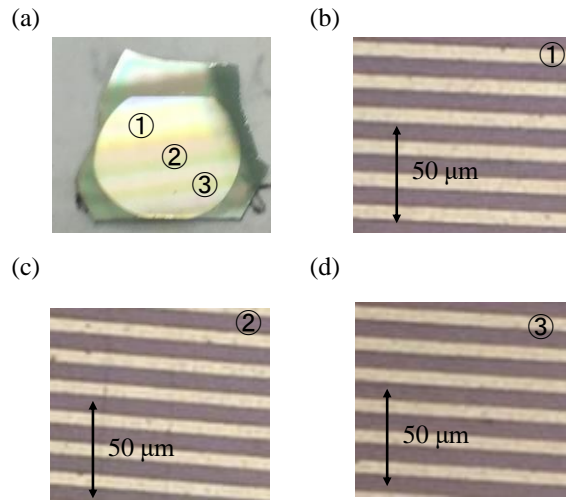


図 2.18 (a) AlN/Al ストライプ構造作製試料 (b) 位置①、(c) 位置②、(d) 位置③における光学顕微鏡像

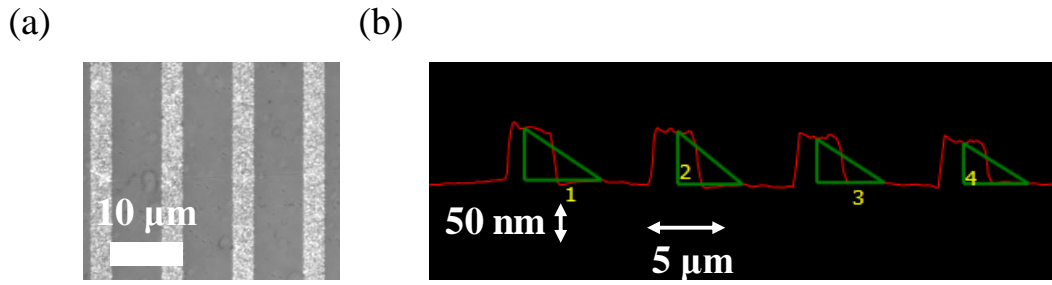


図 2.19 作製試料のレーザ顕微鏡の測定例 (a) 平面図 (b) 断面図
赤線は作製試料の断面図を示す。緑色の線により示す三角形の高さより膜厚を測量した。

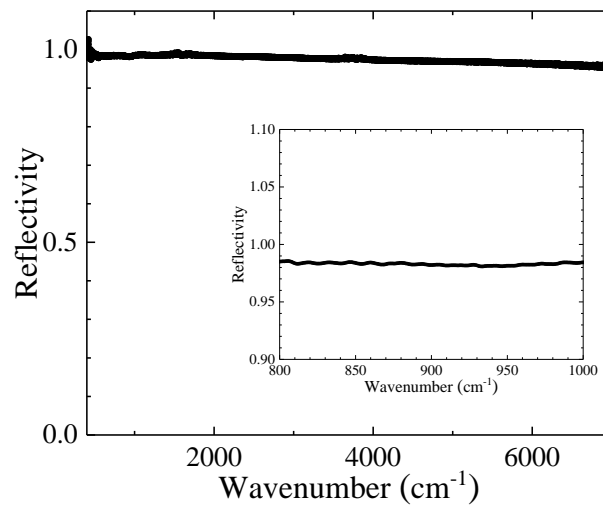


図 2.20 ガラス上 Al の反射率測定結果

参考文献

- [1] M. Schubert, T. E. Tiwald, and C. M. Herzinger, *Phys. Rev. B* **61**, 8187 (2000)
- [2] B. A. Weinstein and G. J. Piermarini, *Phys. Rev. B* **12**, 1172 (1975)
- [3] V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, and R. A. Evarestov, *Phys. Rev. B* **58**, 12899 (1998)
- [4] T. Kato, T. Matsumoto and T. Ishida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 983 (1988)
- [5] G. Lucovsky, M. H. Brodsky, M. F. Chen, R. J. Chicotka, and T. Ward, *Phys. Rev. B* **4**, 1945 (1971)
- [6] A. Hassine, J. Sapriel, P. L. Berre, M. A. D, Forte-Poisson, F. Alexandre, and M. Quillec *Phys. Rev. B* **54**, 2728 (1996)
- [7] F. Alsina, N. Mestres, J. Pascual, C. Geng, P. Ernst, and F. Scholz, *Phys. Rev. B* **53**, 12994 (1996)
- [8] H. M. Cheong, A. Mascarenhas, P. Ernst, and C. Geng, *Phys. Rev. B* **56**, 1882 (1997)
- [9] N. Mestres, F. Alsina, J. Pascual, J. M. Bluet, J. Camassel, C. Geng, and F. Scholz, *Phys. Rev. B* **54**, 17754 (1996)
- [10] M. A. Ordal, L. L. Long, R. J. Bell, S. E. Bell, R. R. Bell, R. W. Alexander, and C. A. Ward, *Appl. Opt.* **22**, 1099 (1983)

第 3 章

半導体/金属複合構造における LO フォノン共鳴赤外光吸収

概要

本章では半導体/金属ストライプ構造の s 偏光反射率における LO フォノン共鳴の反射損失について議論する。半絶縁性および n 型の GaAs における LO フォノンおよび LO フォノン-プラズモン結合モードのエネルギーにおける反射損失が観測される。これらの反射損失はストライプ幅に依存せず、これらのモードに共鳴する電気双極子吸収に起因すると考えられる。n 型 GaAs / Au および n 型 GaAs / Ti ストライプ構造における反射スペクトルの差は GaAs / 金属界面における空乏層での LO フォノン共鳴光吸収に起因すると考えられる。AlN / 金属ストライプ構造では E_1 (LO) および A_1 (LO) フォノンモードのエネルギーにおける反射損失が観測される。 A_1 (LO) フォノンエネルギーにおける反射損失は形成された電気双極子の電界の湾曲に起因すると考えられる。Kramers - Kronig 変換により算出された誘電関数における実部および虚部の変化は電気双極子形成による構造的特徴を示している。さらに、誘電関数の変化に伴って LO フォノンエネルギーの近傍に生じる反射損失は我々が提案した誘電関数の実部が零となる波数に一致するため、我々の誘電関数モデルが妥当であることを示す。AlN と GaAs を用いた金属ストライプ構造における吸収率の比較から、吸収率が材料の分極の大きさに依存していることがわかる。Ga_{0.5}In_{0.5}P / 金属ストライプ構造では、2 種 LO フォノン系において分離された電気双極子吸収が観測される。

3.1 研究背景

LiF 薄膜の p 偏光赤外反射測定において、LO フォノンエネルギー付近における反射損失が Berreman により観測された。[1] この原因として界面フォノンポラリトン [2] や薄膜における干渉効果 [3] が議論されてきた。一方で、サファイア基板上 GaN 薄膜の p 偏光全反射測定法 (Attenuated total reflectance: ATR 法) において、入射角およびプリズム材質に依存してエネルギーが変化するポラリトンモードと区別して、これらに依存しない LO フォノンエネルギーにおける反射損失が観測された。[4] さらに、赤外分光エリプソメトリーにより測定された疑誘電関数において表面垂直方向の振動方向をもつ A_1 (LO) フォノンのエネルギーに虚部のピークが観測された。図 3.1 に GaN における A_1 (LO) モードの原子振動モデルを示す。測定された反射損失は GaN 表面および GaN/サファイア界面における分極電荷により形成された電気双極子による光吸収に起因すると考えられた。しかし、GaN/サファイア界面では光の減衰のために光強度は 2%以下に減衰する。一方で、表面に GaN/金属ストライプ構造を形成した試料では、s 偏光赤外反射測定において入射光の電界がストライプと垂直方向の場合に顕著な反射損失が観測された。[5] 金属を用いていない GaN のストライプ状溝構造では反射損失は観測されていないため、反射損失は半導体/金属界面構造に起因し、界面分極により表面平行方向に形成された電気双極子吸収であると考えられた。しかし、表面周期構造における偏光方向に依存した反射損失の原因として、電気双極子吸収の他に以下の 2 つに関する報告例がある。一点目はポラリトンの分散関係の折り返し効果に起因した反射損失である。SiC の回折格子構造においてポラリトンモードによる反射損失が観測されている。[6] 二点目は金属ストライプがワイヤーグリッド偏光子として機能することにより偏光方向に依存して透過率が増加することによる反射損失である。透過および反射の偏光分離度のストライプ幅依存性が実験的および理論的に調査されている。[7] これらを考慮して半導体/金属ストライプ構造における反射損失の原因を明らかにする必要がある。また、半導体/金属ストライプ構造のラマン散乱分光測定において、励起光を GaN 部分のみに照射した場合および 1 つの GaN/Ti 界面に照射した場合は LO フォノンエネルギー付近のスペクトルに変化はなかったが、GaN 部分の両側の GaN/Ti 界面をまたいで励起光を照射した場合にのみ 750 cm^{-1} 付近に新たなピークが観測された。これは GaN 部分の両側 GaN/Ti 界面の協調現象であり、観測されたラマンピークのエネルギーは我々が LO フォノン共鳴の電気双極子を考慮して新たに提案した誘電関数において零点が生じるエネルギーに一致する。この結

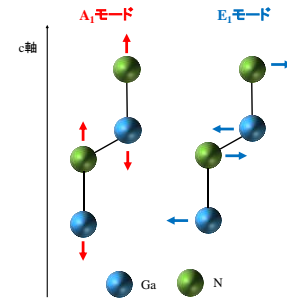


図 3.1 GaN 結晶におけるフォノンモード

果は半導体/金属ストライプ構造では誘電関数の周波数分散が LO フォノンの周波数付近で従来のものから変化することを示唆する。電気双極子の形成により誘電関数の周波数分散に特徴的構造が現れると考えられるため、誘電関数の観点から詳細な調査が必要である。また、ラマン散乱測定を行った C 面後方散乱配置では表面平行方向の原子振動に起因する E_1 (LO) モードは本来禁制であることから、対称性の崩れや A_1 (LO) および E_1 (LO) フォノンモードの同時励起の可能性が示唆されるが、GaN では A_1 (LO) および E_1 (LO) フォノンモードのエネルギー差が 6 cm^{-1} 程度と小さいために詳細は不明であった。これについて $A_1 - E_1$ モードエネルギー分裂の大きい材料における調査が必要である。

本節では、まず半絶縁性および n 型の GaAs を用いた半導体/金属ストライプ構造を用いて、LO フォノンおよび LO フォノン-プラズモン結合モードのエネルギーにおける反射損失について議論する。ストライプ幅依存性の結果を用いて、反射損失の原因としてポラリトン分散関係の折り返し効果、ワイヤーグリッド偏光子の機能、電気双極子吸収の 3 つについて考察する。また、異なる金属材質を用いた GaAs /金属ストライプ構造を用いて、半導体/金属接合部が及ぼす影響について議論する。次に分極が大きいために GaAs と比較して顕著な電気双極子の影響が期待される AlN を用いた半導体/金属ストライプ構造の反射率から Kramers - Kronig 変換により誘電関数を算出し、電気双極子形成による特徴的变化について考察する。また、誘電関数の変化に伴って生じる新たな振動モード生成および、 A_1 (LO) と E_1 (LO) モードの同時励起について議論する。GaAs および AlN の結果を比較して分極の大きさが電気双極子吸収に及ぼす影響について議論する。最後に、 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ /金属ストライプ構造において 2 種 LO フォノンが形成される混晶系における電気双極子吸収について議論する。2 種 LO フォノン系における電気双極子吸収は第 5 章で議論するフォノン系電磁誘起透明化による光吸収制御に必要な物理過程となる。

3.2 GaAs および AlN における界面分極を考慮した誘電関数の計算

半導体/金属界面における分極電荷により新たな電気双極子が形成された場合では誘電関数の変化が生じる。本節ではこの誘電関数の変化について記述する。まず従来の誘電関数について述べる。従来のフォノン-プラズマ系の誘電関数を式 (3.1) に示す。

$$\epsilon_{\text{TPj}} = \epsilon_j(\infty) + \frac{\omega_{\text{TOj}}^2 \{ \epsilon_j(0) - \epsilon_j(\infty) \}}{\omega_{\text{TOj}}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{TOj}}\omega} + \frac{\epsilon_j(\infty)\omega_{\text{pj}}^2}{-\omega^2 - i\gamma_{\text{pj}}\omega} \quad (3.1)$$

ここで、 ω_{TOj} 、 γ_{TOj} 、 ω_{pj} 、 γ_{pj} はそれぞれ TO フォノンエネルギー、TO フォノンのエネルギー幅、プラズモンエネルギー、プラズモンのエネルギー幅を示す。添え字 j は分極の方向を表す。GaAs 結晶は等方的であるため添え字 j による区別はない。異方性をもつ AlN 結晶では c 軸に対して平行および垂直方向のパラメータをそれぞれ $j = c$ および $j = a$ で表す。図 3.2 (a)、(c)、(e) に GaAs、AlN ($j = a$)、AlN ($j = c$) に対して式 (3.1) を用いて計算された誘電関数の実部と虚部を示す。表 3.1 に誘電関数の計算に用いたパラメータを示す。[8、9] 従来の誘電関数では実部の顕著な変化と虚部の極大値が TO フォノンエネルギーにおいて生じ、実部の零点が LO フォノンのエネルギーにおいて生じる。TO フォノンと LO フォノンのエネルギー間では誘電関数の実部は負になる。この領域において反射率は 1 に近く、レストストラレンバンドと呼ばれる。

次に界面分極により LO フォノンに共鳴する電気双極子が形成される場合の誘電関数について述べる。2 つの界面において異なる符号をもつ分極電荷の振動により生じる電気双極子について考察する。分極は原子分極、双極子分極、自由電子による分極の項の和で書き表される。これらの分極を考慮して局所電場が記述される。局所電場によるアニオン、カチオン、自由電子の振動を記述する連立運動方程式の対角化により、界面分極を考慮した誘電関数が導出された。[4、5] 界面分極を考慮した誘電関数を式 (3.2) に示す。

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_j(\infty) + \varepsilon_{Tj}(\omega) + \varepsilon_{lj}(\omega) - \varepsilon_0 \quad (3.2)$$

式 (3.2) の第 2 項および第 3 項は、式 (3.1) の第 2 項で表される TO フォノン振動にかかわる項および式 (3.3) で表される界面分極考慮により付加される項である。

$$\varepsilon_{lj}(\omega) = \varepsilon_{lj}(\infty) + B_{+j}\eta_{+j} + B_{-j}\eta_{-j} \quad (3.3a)$$

$$B_{\pm} = \frac{\pm 1}{C_{\pm}} \left[\varepsilon_0 \omega_{LO}^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_r(\infty)} - \frac{1}{\varepsilon_r(0)} \right) \left(\frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{\pm}^2}{\omega_{+}^2 - \omega_{-}^2} + \frac{\omega_p^2}{\omega_{+}^2 - \omega_{-}^2} \right) + \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_r(\infty)} \left\{ \frac{(\omega_{+}^2 - \omega_{LO}^2)(\omega_{LO}^2 - \omega_{-}^2)}{\omega_{+}^2 - \omega_{-}^2} + \frac{\omega_p^2(\omega_{\pm}^2 - \omega_{LO}^2)}{\omega_{+}^2 - \omega_{-}^2} \right\} \right] \quad (3.3b)$$

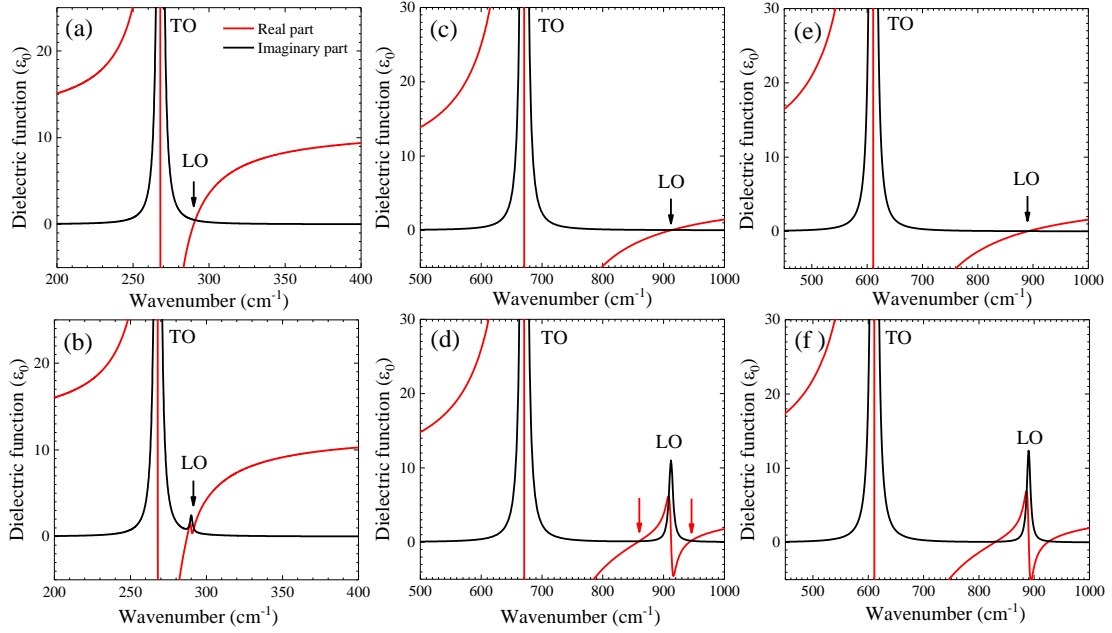


図 3.2 (a) : 式 (3.1) により計算された GaAs の誘電関数、(b) : 式 (3.2) により計算された GaAs の誘電関数、(c) : 式 (3.1) を用いて c 軸垂直方向の格子振動に対して計算された AlN の誘電関数、(d) : 式 (3.2) を用いて c 軸垂直方向の格子振動に対して計算された AlN の誘電関数、(e) : 式 (3.1) を用いて c 軸平行方向の格子振動に対して計算された AlN の誘電関数、(f) : 式 (3.2) を用いて c 軸平行方向の格子振動に対して計算された AlN の誘電関数

表 3.1 誘電関数計算に用いたパラメータ

	$\omega_{\text{TO}j}$ (cm ⁻¹)	$\omega_{\text{LO}j}$ (cm ⁻¹)	$\gamma_{\text{TO}j}$ (cm ⁻¹)	$\gamma_{\text{P}j}$ (cm ⁻¹)	γ_{+j} (cm ⁻¹)	γ_{-j} (cm ⁻¹)	$\epsilon_j(\infty)$
GaAs	268	290	2	100	2	100	10.9
AlN (j=a)	670.8 [8]	912 [8]	3	140	8	145	4.77 [9]
AlN (j=c)	611 [8]	890 [8]	3	140	8	145	4.77 [9]

$$\eta_{\pm} = \frac{C_{\pm}}{\omega_{\pm}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\pm}\omega} \quad (3.3c)$$

ここで、 $\epsilon_{lj}(\infty)$ は $\epsilon_{lj}(\infty) = (2\epsilon_j(\infty) - \epsilon_0) / \epsilon_{rj}(\infty)$ および $\epsilon_{rj}(\infty) = \epsilon_j(\infty) / \epsilon_0$ により表される。 $\omega_{\pm j}$ および $\gamma_{\pm j}$ は LO フォノン-プラズモン結合モード (LOPC) の周波数およびエネルギー幅である。図 3.2 (b)、(d)、(f) に GaAs、AlN (j = a)、AlN (j = c) に対して式 (3.2) を用いて計算された誘電関数を示す。表 3.1 に誘電関数の計算に用いたパラメータを示す。[8、9] この誘電関数では LO フォノンのエネルギーにおいて電気双極子形成を示す虚部のピークおよび実部の顕著な変化が見られる。

3.3 作製手順、実験方法

GaAs 試料として半絶縁性の試料および2種類の電子密度のn型試料が用いられた。金属材料としてAuおよびTiが用いられた。GaAs/AuおよびGaAs/Tiストライプ構造は、フォトリソグラフィ法により試料表面にストライプ状レジストパターンを形成した後、AuのスパッタまたはTiの真空蒸着を行い、リフトオフ法によりレジストを剥離して作製された。GaAs/金属のストライプ幅は $4\ \mu\text{m}/8\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m}/9\ \mu\text{m}$ 、 $20\ \mu\text{m}/20\ \mu\text{m}$ であった。

AlN薄膜として6H-SiC基板上に有機金属気相成長法 (metalorganic vapor phase epitaxy: MOVPE) によりC面成長されたものが用いられた。AlNとSiCの格子定数差は、その界面におけるAlN (10 nm) / GaN (4 nm) の超格子により緩和された。AlN層の膜厚は480 nmであった。AlN/Alストライプ構造は、AlN表面にAl真空蒸着を行った後、フォトリソグラフィ法によるレジストストライプパターン形成および H_3PO_4 溶液によるエッチングを行うことで作製された。AlN/Alのストライプ幅は $8\ \mu\text{m}/6\ \mu\text{m}$ および $6\ \mu\text{m}/4\ \mu\text{m}$ であった。試料ごとの結晶性の揺らぎが大きいAlNでは、エッチングによるAlストライプパターンの張替えにより同一試料で作製および測定が行われた。

アンドープ $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 薄膜はGaAs基板上にMOVPE法により成長された。金属ストライプ材料としてAlが用いられた。 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{Al}$ ストライプ構造の工程手順はAlNと同様であった。 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{Al}$ のストライプ幅は $5\ \mu\text{m}/5\ \mu\text{m}$ および $7\ \mu\text{m}/17\ \mu\text{m}$ であった。

図3.3に作製されたGaAs (5 μm) / Au (9 μm) およびAlN (6 μm) / Al (4 μm) のストライプ試料の走査型電子顕微鏡像 (scanning electron microscopy: SEM) を示す。ストライプ構造が形成されていることが確認できる。

s 偏光の赤外反射測定が行われた。入射光の電場方向がストライプ方向に対して垂直および平行の2通りの場合において測定が行われた。ガラスまたはサファイア基板上に蒸着された金を用いて反射率補正が行われた。

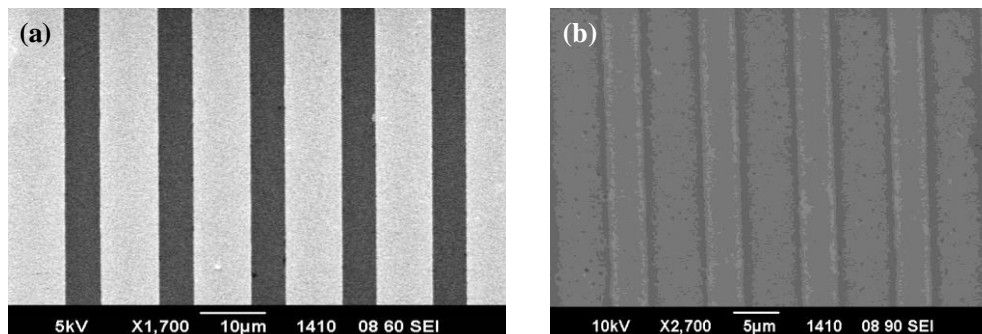


図 3.3 (a) GaAs/Au、(b) AlN/Al ストライプ試料の SEM 像

3.4 半絶縁性およびn型 GaAs の赤外反射測定

図 3.4 に半絶縁性および n 型の GaAs の s 偏光赤外反射スペクトルを示す。入射角は 45° であった。黒点は測定値を示し、実線は式 (2.3) ~ 式 (2.6) を用いたフィッティング結果を示す。表 3.2 に得られたフィッティングパラメータを示す。図 3.5 に式 (2.4) を用いて計算された GaAs における LOPC モードエネルギーを示す。図 3.4 の図中の矢印は図 3.5 より求められた LOPC+モードのエネルギーを示す。TO フォノンと、LO フォノンまたは LOPC+モードエネルギー

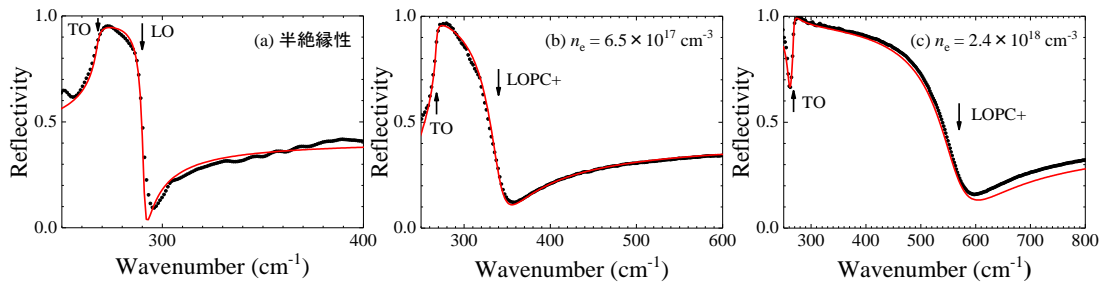


図 3.4 (a) 半絶縁性 (b)電子密度 $n_e = 6.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (c) $n_e = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の n 型 GaAs の s 偏光赤外反射スペクトル
入射角は 45° であった。黒点は測定値を示し、実線はフィッティング結果を示す。

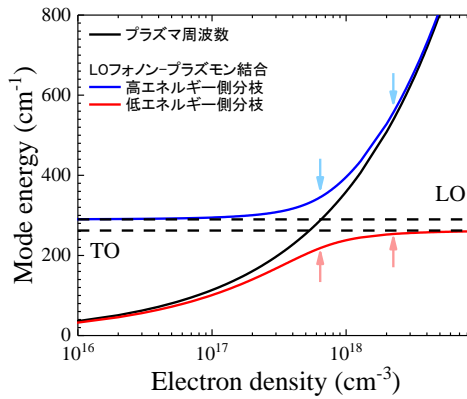


図 3.5 GaAs における LOPC モードエネルギーの計算結果

表 3.2 半絶縁性および n 型 GaAs のフィッティングパラメータ

	n_e (cm^{-3})	m/m_0	ω_{TO} (cm^{-1})	ω_{LO} (cm^{-1})	γ_{TO} (cm^{-1})	γ_+ (cm^{-1})	γ_- (cm^{-1})	γ_p (cm^{-1})	$\epsilon(\infty)$
半絶縁性	0	0.067	268	290	2	2	100	100	10.9
n型	6.5×10^{17}	0.067	268	290	2	25	25	40	10.9
n型	2.4×10^{18}	0.067	268	290	2	75	10	50	10.9

一の間エネルギー領域はレストスラーレンバンドであり、高い反射率が得られている。電子密度の増加に伴ってLOPC+モードのエネルギーが増加するためレストスラーレンバンドの幅が拡大していることがわかる。 n 型試料の電子密度 n_e はLOPCモードのエネルギーよりそれぞれ $6.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ および $2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と求められた。

3.5 GaAs/金属ストライプ構造のs偏光赤外反射測定

図3.6に半絶縁性および n 型のGaAs (4 μm) / Au (8 μm) ストライプ構造の入射角 45° におけるs偏光赤外反射測定結果を示す。

入射光の電場方向がストライプに垂直および平行の場合の測定結果を赤点および黒点で示す。半絶縁性GaAs/Auストライプ構造では電界方向がストライプと垂直の場合にLOフォノンエネルギーである 290 cm^{-1} 付近に反射損失が観測されている。 n 型GaAs/Auストライプ構造では電子密度の増加に伴って反射損失のエネルギーの増加および線幅の広がりがみられる。また、 $230 \text{ cm}^{-1} \sim 260 \text{ cm}^{-1}$ に線幅の狭い反射損失が観測されている。観測された反射損失は図3.5に示すLOPC \pm モードエネルギーに一致する。これらの結果は半導体/金属ストライプ構造において入射電場方向がストライプと垂直の場合にLOフォノンおよびLOPCモードのエネルギーに共鳴した反射損失が得られることを示す。

反射損失の原因として、界面ポラリトン生成による損失、ワイヤグリッド偏光子の機能による透過率変化、電気双極子吸収の3つについて考察する。図3.7にGaAs/Auストライプ構造のs偏光赤外反射率のストライプ幅依存性を示す。図3.7(a)、(b)、

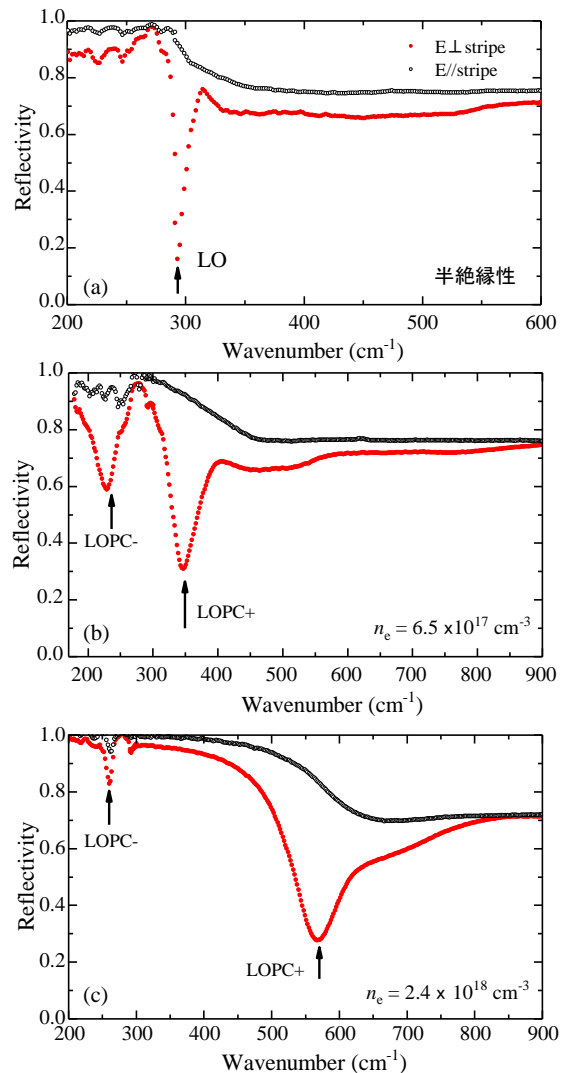


図3.6 GaAs/Auストライプ構造のs偏光赤外反射率測定結果 (a) 半絶縁性 (b) $n_e = 6.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (c) $n_e = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

(c) はストライプ幅がそれぞれ、 $4\ \mu\text{m} / 8\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m} / 9\ \mu\text{m}$ 、 $20\ \mu\text{m} / 20\ \mu\text{m}$ の場合の測定結果である。赤点および黒点は入射光の電界の向きがストライプと垂直 ($E \perp \text{stripe}$) および平行 ($E // \text{stripe}$) の場合の測定結果である。いずれの半導体幅においても、反射損失が起こるエネルギー ($290\ \text{cm}^{-1}$) は変化しない。界面ポラリトンの分散関係折り返し効果や薄膜による光の干渉効果による反射損失 [6、10 – 17] では共鳴エネルギーが構造の周期に依存して変化するため、本研究で観測された反射損失はこれらと異なる原理に基づくと考えられる。

金属ストライプがワイヤーグリッド偏光子として機能することによる透過率の偏光分離度 P は $P = (T_{\perp} - T_{//}) / (T_{\perp} + T_{//})$ で表される。[7] ここで、 T_{\perp} および $T_{//}$ は金属ラインと電界方向が垂直および平行の場合の透過率を示す。 P は金属ワイヤーの周期が光の波長の $0.1 \sim 0.2$ 倍以下では 98% 以上であるが、周期の増加に伴って減少して、周期が光の波長の 0.9 倍以上では P は 1% 以下である。[7] GaAs ($20\ \mu\text{m}$) / Au ($20\ \mu\text{m}$) ストライプ構造の周期である $40\ \mu\text{m}$ は $290\ \text{cm}^{-1}$ のエネルギーに対応する光の波長である $34\ \mu\text{m}$ の 1.2 倍であるため、ワイヤーグリッドによる偏光選択制はないと考えられる。このため、観測された反射損失は電気双極子吸収によるものであると考えられる。

電気双極子形成は誘電関数の変化を伴う。Kramers - Kronig 変換 (KK 変換) により反射率スペクトルから疑誘電関数を算出した。式 (3.4) に KK 変換に用いた式を示す。

$$\theta = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln(r_0(\omega'))}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.4)$$

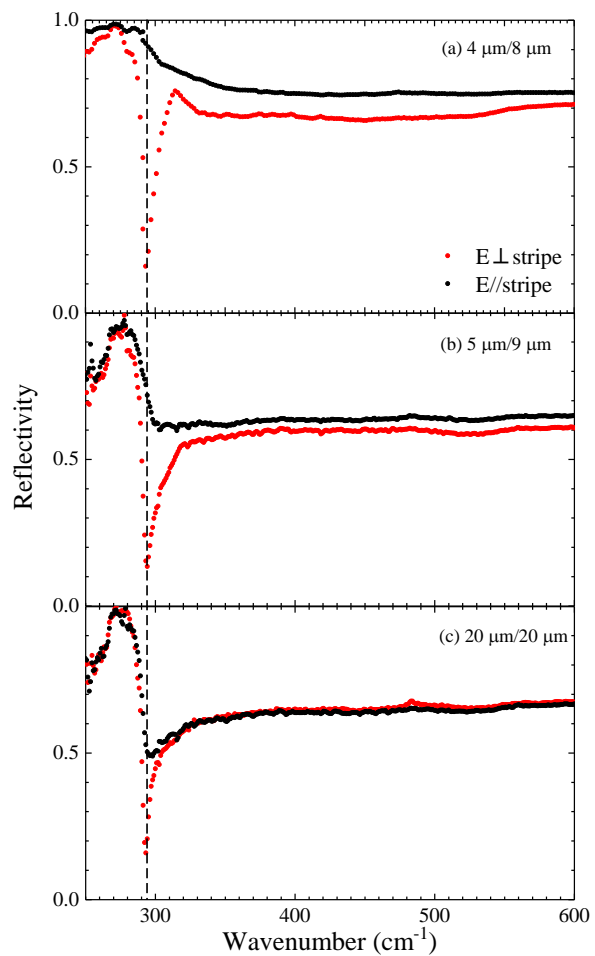


図 3.7 GaAs/Au ストライプ構造 ($\text{GaAs} / \text{Au} = 4\ \mu\text{m} / 8\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m} / 9\ \mu\text{m}$ 、 $20\ \mu\text{m} / 20\ \mu\text{m}$) の s 偏光赤外反射測定結果
入射角は 45° であった。

ここで、 r_0 および θ は複素反射係数の絶対値および偏角である。反射率測定より求められる r_0 から式(3.4)を用いて θ を求めた。 r_0 および θ から誘電関数 ϵ は式(2.5a)の変形により得られる式(3.5)を用いて求められた。

$$\epsilon = \sin^2 \theta_0 + \cos^2 \theta_0 \left(\frac{1 - r_0^2}{1 - 2r_0 \cos \theta + r_0^2} + i \frac{2r_0 \sin \theta}{1 - 2r_0 \cos \theta + r_0^2} \right)^2 \quad (3.5)$$

ここで θ_0 は入射角である。図3.8(a)の実線および破線はGaAs/Auストライプ構造および金属ストライプを形成していないGaAs試料のs偏光赤外反射スペクトル($E \perp \text{stripe}$)のKK変換により算出された疑誘電関数を示す。TOフォノンエネルギーにおいて図3.2と同様に実部の顕著な変化と虚部のピークがみられる。図3.8(b)はLOフォノンエネルギー付近の拡大図である。電気双極子の形成を示す特徴的な変化はみられない。この原因を考察する。図3.2(b)の計算値における 400 cm^{-1} 付近の実部の値は $10\epsilon_0$ 程度であるのに対して、KK変換により求められた図3.8(a)では $30\epsilon_0$ 程度である。この差はKK変換ではGaAsとAuの混合材料としてとらえた場合の疑誘電関数が算出されることに起因すると考えられる。これに伴ってLOフォノンエネルギー付近を示す図3.8(b)において実線と点線の差異が最大で $4\epsilon_0$ 程度存在する。この値は図3.2(b)に示す計算において見積られるLOフォノン位置の誘電関数の変化幅の $2\epsilon_0$ と比較して大きいため、電気双極子形成に伴う誘電関数の変化がみられないと考えられる。一方で、図3.2(d)に示すAlNの誘電関数ではLOフォノン位置の誘電関数の変化幅は $10\epsilon_0$ 程度であるため、GaAsと比較してより顕著な誘電関数の変化が期待される。AlN

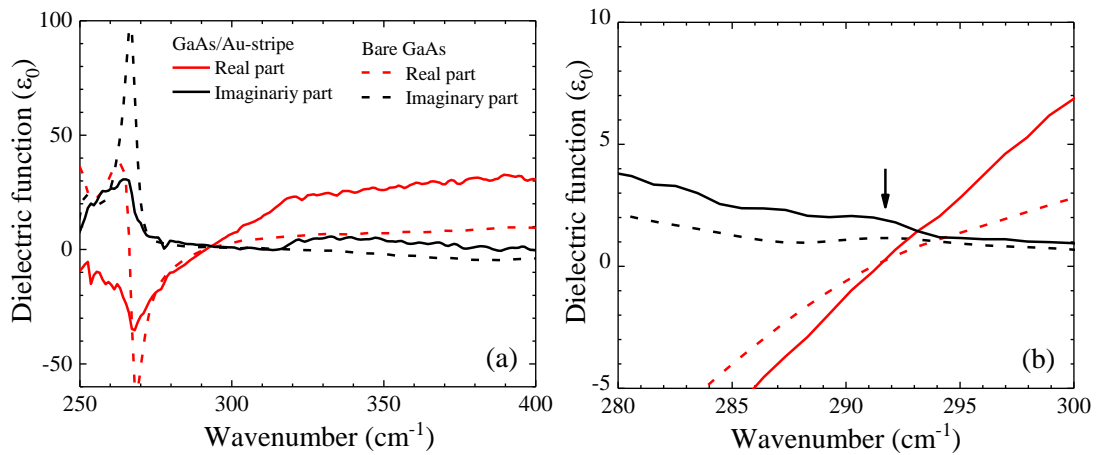


図 3.8 (a) GaAs / Au ストライプ構造および金属ストライプを形成していない GaAs の s 偏光赤外反射スペクトル ($E \perp \text{stripe}$) より Kramers - Kronig 変換を用いて算出された誘電関数の実部と虚部 (b) LO フォノンエネルギー付近における拡大図

における誘電関数に関しては次節で議論する。

図 3.9 に n 型試料において金属材料として Au および Ti を用いた測定結果を示す。金属が Au の場合に、LO フォノンエネルギーである 290 cm^{-1} にも反射損失が得られているが、金属が Ti の場合では得られていない。Au および Ti の仕事関数は 4.8 eV および 4.1 eV である。[18] 一方で、GaAs の電子親和力は 4.07 eV [19] である。Ti の仕事関数は GaAs の電子親和力と同程度であるが、Au の仕事関数は GaAs の電子親和力と比較して大きいため、GaAs / Au 界面にはショットキー接合が形成され、半絶縁性の空乏層領域が生じる。LO および LOPC モードにおける反射損失は Au / GaAs の空乏層 / n 型 GaAs 界面および GaAs の空乏層 / n 型 GaAs / GaAs の空乏層界面の分極電荷による電気双極子吸収に起因すると考えられる。この結果より、電気双極子形成は半導体/金属界面における分極電荷振動に起因すると考えられる。

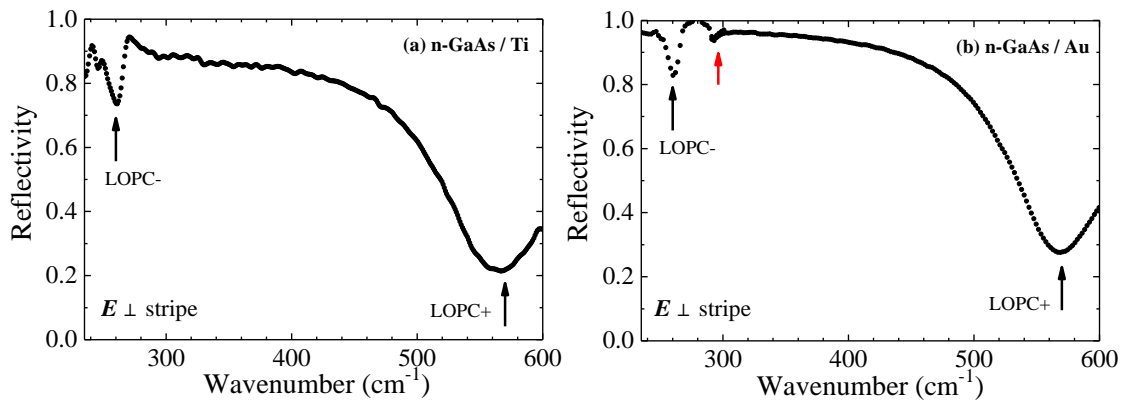


図 3.9 (a) n 型 GaAs / Ti および (b) n 型 GaAs / Au ストライプの赤外反射測定結果
入射角は 45° であった。

3.6 AlN/金属ストライプ構造の s 偏光赤外反射測定

図 3.10 に AlN / Al ストライプ構造の測定結果を示す。入射角は 45° であった。図 3.10 (a) および (b) は AlN / Al のストライプ幅がそれぞれ $8\text{ }\mu\text{m} / 6\text{ }\mu\text{m}$ および $6\text{ }\mu\text{m} / 4\text{ }\mu\text{m}$ である試料の測定結果である。これらの周期は AlN の LO フォノンのエネルギーに対応する光の波長である $11\text{ }\mu\text{m}$ の 1.27 倍および 0.91 倍であるため、ワイヤーグリッド偏光子の偏光分離度 P は 1% 以下と考えられる。電界方向がストライプに垂直の場合に、 912 cm^{-1} および 970 cm^{-1} に顕著な反射損失が観測されている。 912 cm^{-1} および 970 cm^{-1} はそれぞれ AlN および 6H-SiC の E_1 (LO) フォノンのエネルギーに一致する。得られた反射スペクトルの KK 変換により、これらのエネルギーにおける誘電関数の変化を評価する。

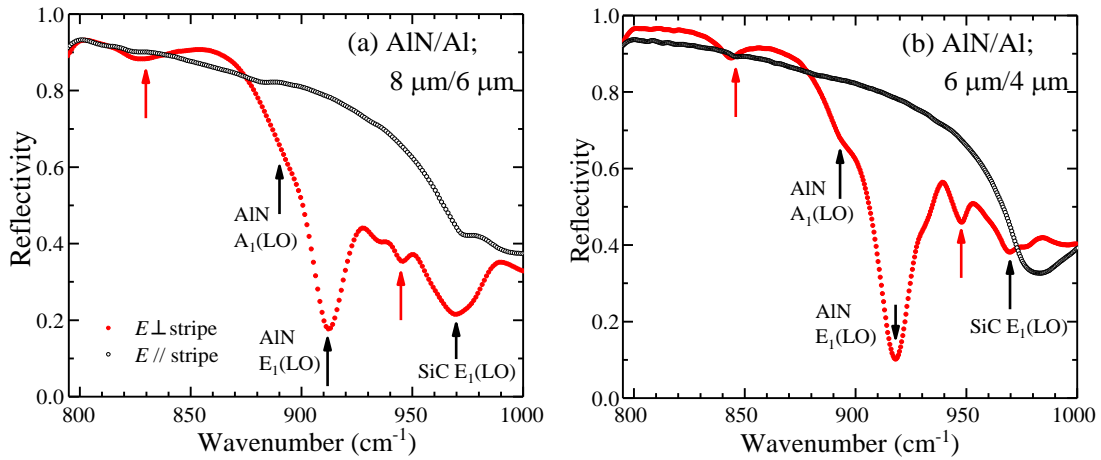


図 3.10 AlN/Al ストライプ構造(ストライプ幅(a) 8 μm/6 μm (b) 6 μm/4 μm)の s 偏光反射率測定結果
入射角は 45°であった。

図 3.11 (a) に測定された反射率から式 (3.4) および (3.5) を用いた KK 変換により算出された誘電関数を示す。実線および破線は AlN /金属ストライプ構造および金属ストライプが形成されていない AlN の反射率の誘電関数を示す。TO フォノンのエネルギーにおいて誘電関数の虚部の最大値および LO フォノンのエネルギーにおける実部の零点がみられる。図 3.11 (b) に LO フォノンエネルギー付近の拡大図を示す。実線において AlN および SiC の LO フォノンのエネルギー付近に表れている構造は電気双極子による誘電関数の特徴を示している。GaAs における結果と比較して AlN では実部および虚部の変化が顕著に表れている。図 3.2 (d) の計算結果においても同様である。これは動的な分極の大きさを表す $1/\epsilon(0) - 1/$

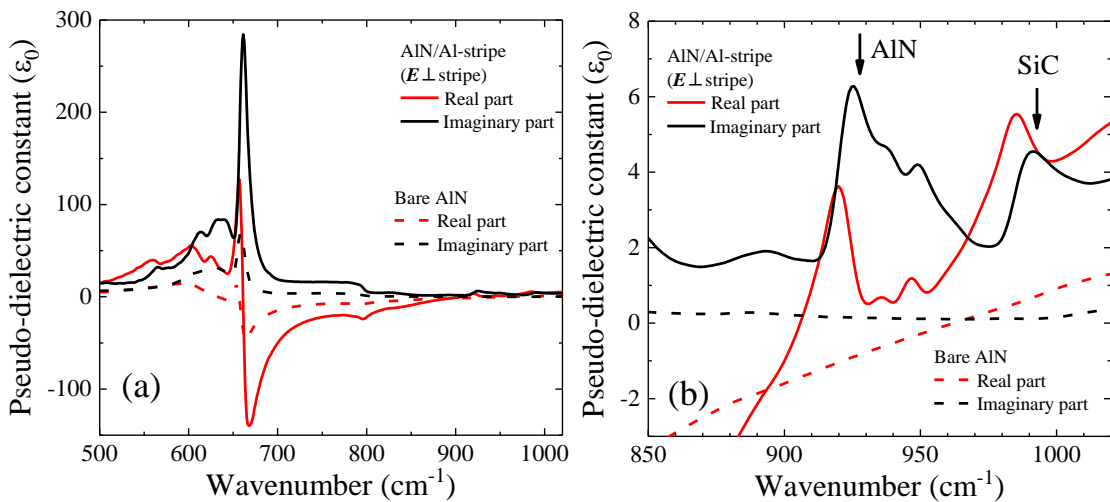


図 3.11 (a) AlN/Al ストライプ構造および金属ストライプを形成していない AlN の s 偏光赤外反射スペクトル ($E \perp$ stripe) より Kramers - Kronig 変換を用いて算出された誘電関数の実部と虚部 (b) LO フォノンエネルギー付近における拡大図

$\epsilon(\infty)$ が AlN では 0.092 であり、GaAs の値である 0.016 と比較して大きいことに起因すると考えられる。

図 3.10 の 890 cm^{-1} 付近のエネルギーにおいてスペクトル構造の肩が観測されている。 890 cm^{-1} は表面垂直方向の $A_1(\text{LO})$ フォノンエネルギーに一致する。本来、s 偏光の測定では入射光の電界方向は表面平行成分のみをもつため、表面垂直方向の格子振動に起因する $A_1(\text{LO})$ モードに関する信号は検知されない。半導体/金属ストライプ構造において $A_1(\text{LO})$ フォノンのエネルギーにおける反射損失が観測されたことは、形成された電気双極子の電界が図 3.12 に示すように湾曲して表面垂直方向成分をもつことに起因すると考えられる。この結果は誘電関数テンソルの非対角成分の存在を示唆するが、詳細はわかっていない。また、基板である 6H-SiC の $E_1(\text{LO})$ フォノンエネルギーである 970 cm^{-1} における共鳴電気双極子吸収の観測は、電界の湾曲により金属の下部の AlN / SiC / AlN 界面に生じた界面分極に起因すると考えられる。

図 3.10 の赤矢印で示すように、 $830 \sim 840 \text{ cm}^{-1}$ および 940 cm^{-1} 付近に小さな反射損失が観測されている。図 3.2 (c) と (d) に示すように誘電関数の変化に伴って LO フォノンエネルギーの低エネルギー側および高エネルギー側に新たな零点が生じる。これらを図 3.2 (d) の赤矢印で示す。誘電関数の零点は新たな LO フォノンモードが許容されるエネルギーであるため、図 3.10 の赤矢印で見られる反射損失はこれによる新たな LO フォノンモードに起因していると考えられる。これらの結果は半導体/金属ストライプ構造における誘電関数の変化および我々が提案した新規誘電関数の妥当性を示す。

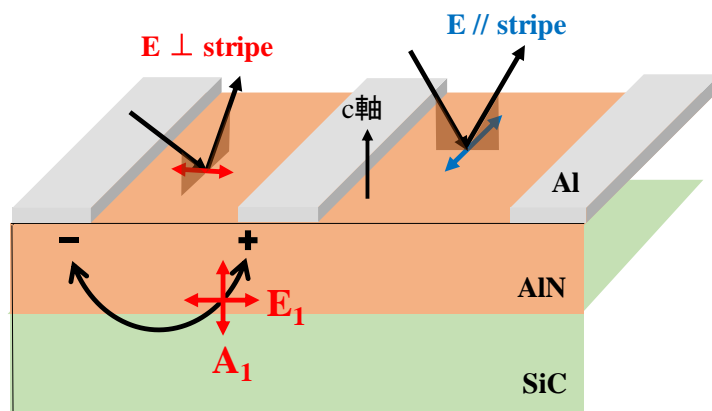


図 3.12 AlN/Al ストライプ試料における電気双極子形成の概念図

3.7 吸収率の材料依存性

ストライプ形成に伴うLOフォノンによる光吸収率についてGaAsおよびAlNの結果を比較する。吸収率は $(R_{//} - R_{\perp}) / R_{//}$ により見積もられた。ここで、 R_{\perp} および $R_{//}$ はそれぞれ $E \perp \text{stripe}$ および $E // \text{stripe}$ の条件における反射率である。図3.13に算出された吸収率を示す。GaAs / Au ストライプ試料 (ストライプ幅 $4 \mu\text{m} / 8 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m} / 9 \mu\text{m}$ 、 $20 \mu\text{m} / 20 \mu\text{m}$) および AlN/Al ストライプ試料 (ストライプ幅 $6 \mu\text{m} / 4 \mu\text{m}$ 、 $8 \mu\text{m} / 6 \mu\text{m}$) のデータがそれぞれ黒丸および赤丸で示されている。

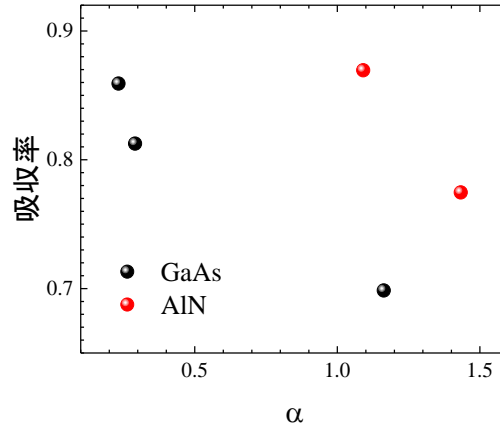


図 3.13 AlN および GaAs/金属ストライプ構造の吸収率の比較

電気双極子能率の半導体幅依存性に関して 2 つの要素が考えられる。一点目として電気双極子能率は qd (q : 分極電荷、 d : 半導体幅) に依存するため、電気双極子能率は半導体幅の増加に伴って増加する。二点目として半導体幅の増加に伴うフォノンの散乱頻度の増加により隣り合う半導体/金属界面において格子振動の位相が緩和されるため、実効的な電気双極子能率が減少することが考えられる。同じ半導体幅でもフォノンの波長が小さい材料ほど散乱の影響を受けやすいと考えられるため、図 3.13 の横軸は LO フォノンの半波長に対する半導体幅の比 α とした。図 3.13 では GaAs と AlN において半導体幅の減少に伴って吸収率が増加している。この変化はフォノンの散乱頻度の増加に起因すると考えられる。さらに、同じ α に対して AlN における吸収率は GaAs より大きいことがわかる。これは原子振動の動的な分極を表す定数 $1 / \epsilon(\infty) - 1 / \epsilon(0)$ の AlN の値である 0.092 が GaAs の値である 0.016 より大きいため、AlN の界面における分極電荷 q が GaAs のものと比較して大きいことに起因すると考えられる。

3.8 アンドープ $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P} / \text{Al}$ ストライプ構造の s 偏光赤外反射測定

図 3.14 にアンドープ $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P} / \text{Al}$ ストライプ構造の s 偏光赤外反射測定結果を示す。 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P} / \text{Al}$ ストライプ構造のストライプ幅は $5 \mu\text{m} / 5 \mu\text{m}$ および $7 \mu\text{m} / 17 \mu\text{m}$ であり、これらをそれぞれ試料 A および B とする。図 3.14 (a) および (b) は試料 A および B の測定結果を示す。赤点および黒点は入射電界がストライプに垂直および平行方向の測定結果である。青

点はストライプが形成されていない半絶縁性 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の反射率である。 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 混晶系ではLOフォノンモードはInP様モード (360 cm^{-1}) およびGaP様モード (380 cm^{-1}) の2つに分離することがわかっており [20, 21]、これらが図 2.13 に示すようにラマン散乱スペクトルに表れている。電界方向がストライプに垂直である場合に関して、試料 A の反射率は試料 B の反射率と比較してストライプを形成していない $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の LO フォノン付近の反射率形状に近い。試料 B の反射率は試料 A の反射率と比較して LO フォノンエネルギー付近でより顕著な反射損失が得られている。これらの試料において半導体幅は同程度であるが、試料 B の金属幅は試料 A の金属幅の3倍以上である。金属幅が大きいほど回折効果が顕著になり入射光の強度が表面付近に分布するため、表面近傍の電気双極子吸収が顕著に現れるが、金属幅が狭いほど光は物質内部まで侵入するためバルクのスペクトルの影響が顕著に現れると考えられる。この結果は混晶半導体/金属ストライプ構造において2種LOフォノンに共鳴した電気双極子吸収が起こることを示す。これらの2種LO準位が同一の連続準位と結合する場合、量子干渉により吸収スペクトルが変化する可能性がある。2種LOフォノン系の量子干渉を基礎原理とした電磁誘起透明化は、反転分布の形成が困難であるフォノン系において反転分布を用いずにレーザ発振機構として期待される。この材料を用いるフォノン系電磁誘起透明化について第5章で述べる。

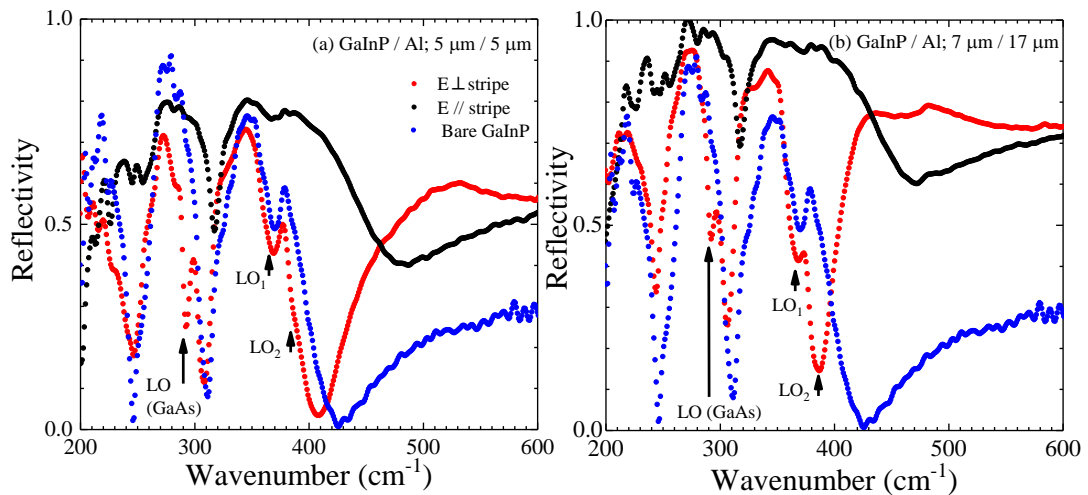


図 3.14 (a) $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ ($5\ \mu\text{m}$) / Al ($5\ \mu\text{m}$) および (b) $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ ($7\ \mu\text{m}$) / Al ($17\ \mu\text{m}$) ストライプ構造における s 偏光赤外反射率測定結果
 入射角はストライプを形成していない $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ および $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ ($5\ \mu\text{m}$) / Al ($5\ \mu\text{m}$) ストライプ試料の測定では 45° であり、 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ ($7\ \mu\text{m}$) / Al ($17\ \mu\text{m}$) ストライプ構造の測定では 30° であった。

参考文献

- [1] D. W. Berreman, *Phys. Rev.* **130**, 2193 (1963)
- [2] M. Schubert, T. Hofmann, and J. Šik, *Phys. Rev. B* **71**, 035324 (2005)
- [3] R. Raman, P. Mishra, A. K. Kapoor, and R. Muralidharan, *J. Appl. Phys.* **110**, 053519 (2011)
- [4] Y. Ishitani, *J. Appl. Phys.* **112**, 063531 (2012)
- [5] Y. Ishitani, K. Hatta, K. Morita, and B. Ma, *J. Phys. D* **48**, 095103 (2015)
- [6] J. L. Gall, M. Olivier, and J.-J. Greffet, *Phys. Rev. B* **55**, 10105 (1997)
- [7] J.P.Auton, *Appl. Opt.* **6**, 1023 (1967)
- [8] V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, and R. A. Evarestov, *Phys. Rev. B* **58**, 12899 (1998)
- [9] H. Harima, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, R967 (2002)
- [10] J. D. Caldwell, O. J. Glembocki, Y. Francescato, N. Sharac, V. Giannini, F. J. Bezares, J. P. Long, J. C. Owrutsky, I. Vurgaftman, J. G. Tischler, V. D. Wheeler, N. D. Bassim, L. M. Shirey, R. Kasica, and S. A. Maier, *Nano Lett.* **13**, 3690 (2013)
- [11] J. D. Caldwell, L. Lindsay, V. Giannini, I. Vurgaftman, T. L. Reinecke, S. A. Maier, and O. J. Glembocki, *Nanophotonics* **4**, 44 (2015)
- [12] Y. Chen, Y. Francescato, J. D. Caldwell, V. Giannini, T. W. W. Maß, O. J. Glembocki, F. J. Bezares, T. Taubner, R. Kasica, M. Hong, and S. A. Maier, *ACS photonics*, **1**, 718 (2014)
- [13] I. Razdolski, Y. Chen, A. J. Giles, S. Gewinner, W. Schöllkopf, M. Hong, M. Wolf, V. Giannini, J. D. Caldwell, S. A. Maier, and A. Paarmann, *Nano Lett.* **16**, 6954 (2016)
- [14] C. R. Gubbin, S. A. Maier, and S. De Liberato, *Phys. Rev. B* **95**, 035313 (2017)
- [15] T. Wang, P. Li, B. Hauer, D. N. Chigrin, and T. Taubner, *Nano Lett.* **13**, 5051 (2013)
- [16] J.-J. Greffet, R. Carminati, K. Joulain, J.-P. Mulet, S. Mainguy, and Y. Chen, *Nature* **416**, 61 (2002)
- [17] Y. Ra'di, C. R. Simovski, and S. A. Tretyakov, *Phys. Rev. Applied* **3**, 037001 (2015)
- [18] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **39**, 163 (1972)
- [19] 高橋 清, 半導体工学, 森北出版 (1993)
- [20] T. Kato, T. Matsumoto, and T. Ishida, *J. Appl. Phys.* **27**, 983 (1988)
- [21] G. Lucovsky, M. H. Brodsky, M. F. Chen, R. J. Chicotka, and T. Ward, *Phys. Rev. B* **4**, 1945 (1971)

第 4 章

半導体/金属ストライプにおける ポラリトン決定機構および 波長以下の薄膜閉じ込め

概要

本章では GaAs /金属および AlN /金属ストライプ構造における界面ポラリトンの形成状態およびエネルギー分散について考察する。界面分極による電気双極子形成を考慮した誘電関数を用いて計算された分散関係により、界面ポラリトンのエネルギーの入射角依存性が説明できることを示す。GaAs /金属ストライプ構造では、界面ポラリトンモードは従来の誘電関数と新たに提案した誘電関数の混合関数によって記述されることが示される。一方で AlN /金属ストライプ構造では、界面ポラリトンモードは提案型誘電関数のみに支配されていることが示される。これらの結果は、ヘテロ構造によりポラリトンの波動関数が AlN 薄膜内に閉じ込められていることおよび界面分極を考慮した誘電関数は半導体/金属ストライプ構造におけるポラリトンモードを理解するために不可欠であることを示す。

4.1 研究背景

表面プラズモンポラリトンに関する研究はメタマテリアル [1, 2]、表面増強ラマン分光 [3]、表面増強赤外吸収 [4]、ナノフォトニック回路 [5]、バイオセンサー [6] など幅広い分野で進められてきた。表面プラズモン共鳴のモードエネルギーと半値幅の比をとった Q 値が共振器としてのエネルギー選択性を評価する指標として用いられている。プラズモン系の Q 値の限界値は Ag の場合に 40 程度 [7, 8] と見積もられている。実験でもこの程度の値が得られている。[9, 10] プラズモンと比較して寿命が長く光学損失が小さい表面フォノンポラリトン (Surface phonon polariton: SPhP) において、プラズモンの Q 値の限界値を超える値 ($Q=135$) が得られた。[11] このため、SPhP は赤外領域において高い Q 値を実現する物理系として注目され、SiC ナノピラー [11 - 15]、円形微小共振器 [16]、回折格子構造 [17, 18] など様々なナノ構造 [19 - 21] における SPhP の研究が進められている。理論計算ではナノピラー構造の直径や高さの最適化により Q 値は数百まで増加することが予測されている。[15] さらに、SPhP による熱輻射 [21] や非線形効果 [14] にまで研究が展開されている。これらの系では共鳴周波数は構造および入射角に依存する。一方で、本研究で扱っている半導体/金属複合構造 [22, 23] では入射角や構造に依存しない LO フォノン共鳴電気双極子が得られることがわかった。3.1 節で述べたように金属を除外したストライプ状溝構造ではこの LO フォノン共鳴の光吸収は見られていないため、[22] これは半導体/金属界面構造に起因する。しかし、従来のナノ構造のポラリトンの研究では低損失化のために金属を避けた系が用いられてきたため、この現象はほとんど着目されていない。近年、BN /金属回折格子構造におけるポラリトン [24] に関する研究が報告されたが、LO フォノン共鳴の電気双極子形成は考慮されていない。金属ストライプを形成していない GaAs [25] や AlN [26] の界面ポラリトンに関する研究例は多く、多層膜におけるポラリトンの混合 [27] にまで研究が及んでいるが、第 3 章で示したように誘電関数が従来のものと異なる系におけるポラリトンのエネルギーの決定機構は明らかになっていない。

本章では GaAs および AlN を用いた半導体/金属複合構造の p 偏光赤外反射率を評価する。従来の誘電関数および界面分極を考慮した誘電関数に基づいてポラリトン分散関係を計算する。実験結果と計算結果を比較して、半導体/金属複合構造における界面ポラリトンモードのエネルギーの決定機構およびポラリトンの波動関数の薄膜内への閉じ込めについて考察する。

4.2 実験方法

n 型 GaAs / Au ストライプ構造は第 3 章と同様の手順でフォトリソグラフィ法により作製された。n 型 GaAs の電子濃度は $2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。GaAs 幅および Au 幅はそれぞれ $4 \mu\text{m}$ および $8 \mu\text{m}$ であった。

AlN 薄膜は 6H-SiC 基板上に有機金属気相成長法 (metal organic vapor phase epitaxy: MOVPE) による+c 面配向エピタキシャル成長により形成された。AlN と SiC の格子定数差はその界面における AlN (10 nm) / GaN (4 nm) の超格子により緩和された。(0001) および (10-12) 面に対する X 線回折ロックンクカーブ半値幅は 180 arcsec および 360 arcsec であった。AlN / Al ストライプ構造は第 3 章と同様の手順で作製された。AlN 幅および Al 幅はそれぞれ $7 \mu\text{m}$ および $3 \mu\text{m}$ であった。

p 偏光赤外反射測定が行われた。入射角は 30° 、 45° 、 60° で測定した。スペクトルは Au によるバックグラウンドスペクトルを用いて補正された。

4.3 GaAs/金属ストライプ構造の p 偏光赤外反射測定結果

図 4.1 に n 型 GaAs / Au ストライプ構造 ($n_e = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) の p 偏光赤外反射測定結果の入射角依存性を示す。電界の表面平行成分はストライプと垂直になる入射方向で測定を行った。入射角が 30° 、 45° 、 60° の結果をそれぞれ赤点、緑点、青点で示す。 290 cm^{-1} 、 260 cm^{-1} 、 550 cm^{-1} のエネルギーに入射角に依存しない反射損失がみられる。これらは第 3 章と同様の

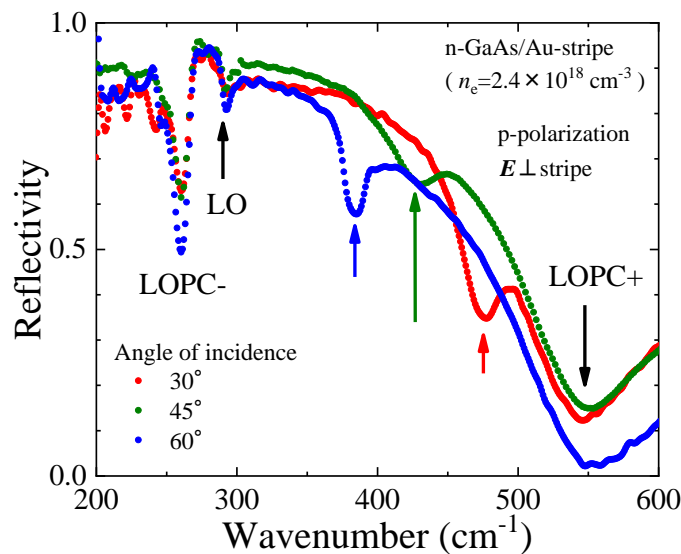


図 4.1 n 型 GaAs / Au ストライプ構造の p 偏光赤外反射スペクトル

考察により LO フォノンモードおよび LOPC モードの電気双極子吸収に起因する。一方で、入射角 30°、45°、60°に対してそれぞれ 470cm⁻¹、430 cm⁻¹、385 cm⁻¹ に入射角に依存する反射損失が観測されている。

入射角に依存する反射損失について界面ポラリトンの分散関係を用いて考察する。界面フォノンポラリトンの分散関係は式 (4.1) で与えられることがわかっている。

$$k_{//} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2} \quad (4.1)$$

ここで、 ϵ_1 と ϵ_2 は界面を形成する 2 層の誘電関数である。これらは式 (3.1) で表される従来の誘電関数または式 (3.2) で表される界面分極を考慮した誘電関数を用いて計算される。 $k_{//}$ は界面平行方向の波数成分を示す。界面フォノンポラリトンは式 (4.1) で表される分散関係と入射角 θ_i に依存するライトライン $k_{//} = (\omega/c) \sin\theta_i$ の交点で成立する。入射光の波数の表面平行方向の波数成分 $k_{//}$ がストライプと垂直方向である場合には分散関係の折り返し効果が生じる。折り返された分散関係は式 (4.2) で表される。

$$k(\omega) = k_{//}(\omega) + p \frac{2\pi}{d} \quad (4.2)$$

ここで、 d および p は構造の周期および回折の次数を決める整数である。

図 4.2 に従来の誘電関数で

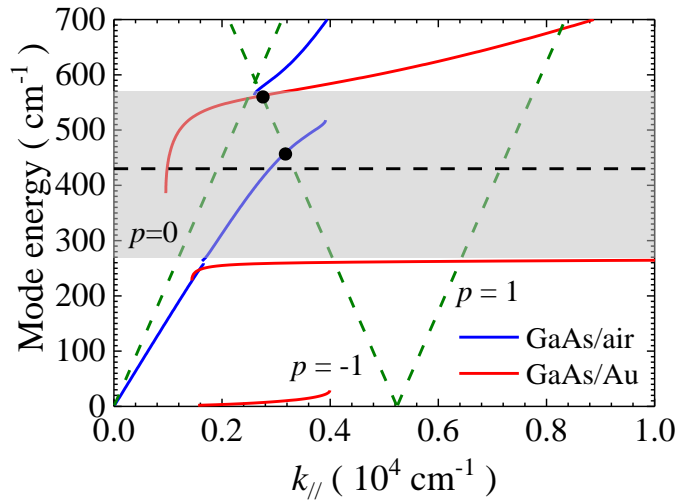


図4.2 従来の誘電関数 (式 (3.1)) に基づく界面ポラリトンの分散関係 (実線) 緑色の破線は入射角 45°におけるライトラインを示す。黒色の破線は図 4.1 に示す実験結果において反射損失が観測されたエネルギー (430 cm⁻¹) を示す。網掛けは n 型 GaAs ($n_e = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) のレストストラーレンバンドを示す。

表 4.1 GaAs の計算パラメータ

n_e (10^{17} cm^{-3})	$\epsilon(\infty)/\epsilon_0$	$\epsilon(0)/\epsilon_0$	m_e/m_0	ω_{TO} (cm^{-1})	ω_p (cm^{-1})	γ_{T} (cm^{-1})	γ_p (cm^{-1})
24	10.9	12.8	0.067	268	549	2	50

ある式 (3.1) に基づいて計算された GaAs / Air および GaAs / Au 界面ポラリトンの分散関係を示す。表 4.1 に用いたパラメータを示す。緑色の破線は入射角 45° における折り返し効果を考慮したライトラインである。黒色の破線は実験結果において反射損失が観測された 430 cm^{-1} のエネルギーを示す。 460 cm^{-1} および 561 cm^{-1} においてポラリトン分散関係は $p = -1$ のライトラインの交点をもつ。しかし、これら

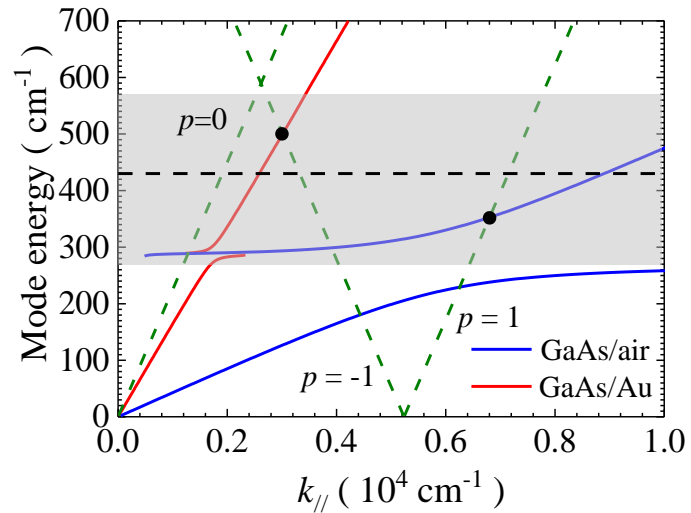


図 4.3 界面分極を考慮した誘電関数 (式 (3.2)) による界面ポラリトンの分散関係 (実線) 緑色の点線は入射角 45° におけるライトラインを示す。黒色の点線は図 4.1 に示す実験結果において反射損失が観測されたエネルギー (430 cm^{-1}) を示す。網掛けは n 型 GaAs ($n_e = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) のレストスラーレンバンドを示す。

のエネルギーは図 4.1 に示す実験結果で得られた 430 cm^{-1} のエネルギーと一致しない。また、分散関係の折り返し効果は高次になるにつれて強度が低下すると考えられるため、より高次の折り返し効果が影響することは考えられない。したがって、従来の誘電関数では本研究で観測されたポラリトンモードを説明できない。

図 4.3 に界面分極を考慮した誘電関数である式 (3.2) を用いてポラリトン分散関係を計算した結果を示す。緑色の破線は入射角 45° において分散関係の折り返し効果を考慮したライトラインである。黒色の破線は実験結果において反射損失が観測された 430 cm^{-1} のエネルギーを示す。ポラリトン分散関係は $p = -1$ および $p = 1$ のライトラインと 499 cm^{-1} および 351 cm^{-1} において交点をも

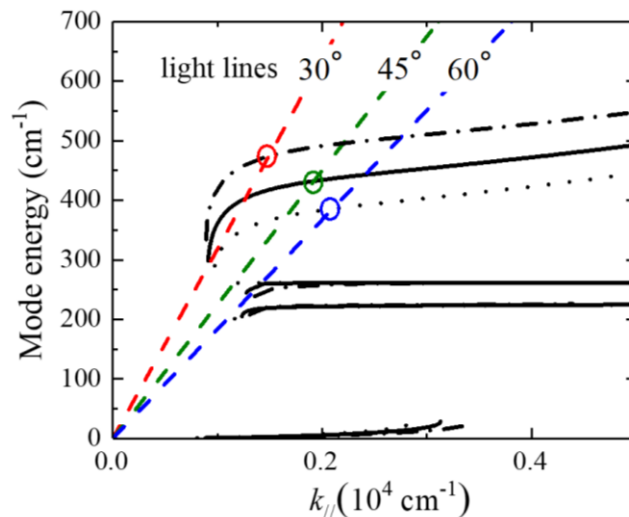


図 4.4 従来の誘電関数と界面分極を考慮した誘電関数の混合関数による GaAs / Au ストライプ構造界面ポラリトンの分散関係の計算結果 一点鎖線、実践、点線はそれぞれ、式 (3.2) の割合を 17%、34%、41%とした計算結果である。

つ。しかし、これらのエネルギーは図 4.1 に示す実験結果で得られた 430 cm^{-1} のエネルギーと一致しない。また、分散関係の折り返し効果は高次になるにつれて強度が低下すると考えられるため、より高次の折り返し効果が影響することは考えられない。

ポラリトンの波動関数が電気双極子が形成されている GaAs 表面付近だけでなく、より内部の領域に及んでいる場合、誘電関数は従来の誘電関数である式 (3.1) と界面分極を考慮した式 (3.2) の混合関数で表されると考えられる。図 4.4 に従来の誘電関数である式 (3.1) と界面分極を考慮した式 (3.2) の混合関数に基づいて計算された GaAs / Au 界面ポラリトン分散関係を示す。一点鎖線、実線、点線はそれぞれ界面分極を考慮した式 (3.2) の割合を 17%、34%、41%として計算された分散関係である。入射角 30° に対するライトラインと式 (3.2) の混合率 17%の分散関係、入射角 45° に対するライトラインと式 (3.2) の混合率 34%の分散関係および入射角 60° に対するライトラインと式 (3.2) の混合率 41%の分散関係の交点はそれぞれ入射角 30° 、 45° 、 60° において観測されるポラリトンモードのエネルギー 470 cm^{-1} 、 430 cm^{-1} 、 385 cm^{-1} に一致する。この結果は入射角増加に伴って界面分極を考慮した誘電関数の比率が増加していることを示す。GaAs / Au 界面における電場方向は界面に垂直であるため、入射角が増加するにつれて界面垂直方向の電場成分が大きくなることに起因すると考えられる。これらの結果は GaAs / 金属界面近傍の誘電関数が従来のものから変化していることを示す。

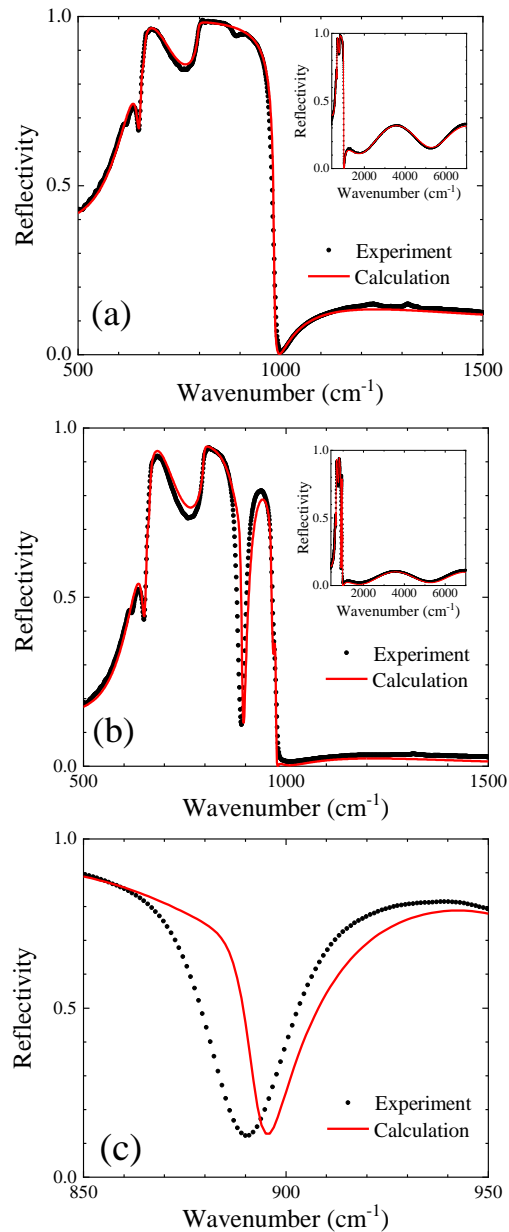


図 4.5 金属ストライプを形成していない AlN の赤外反射率

(a) は s 偏光赤外反射率測定結果と式 (3.1) で表される従来の誘電関数による計算結果、(b) は p 偏光赤外反射率測定結果と式 (3.1) で表される従来の誘電関数による計算結果、(c) は p 偏光赤外反射率測定結果における 890 cm^{-1} 付近の拡大図を示す。(a) および (b) の挿入図は膜厚干渉によるスペクトル構造領域を示す。

4.4 AlN 薄膜の赤外反射測定

図 4.5 (a) および (b) にストライプを形成していない AlN の s 偏光および p 偏光の赤外反射測定結果を示す。黒点が測定値である。実線は式 (3.1) で表される従来の誘電関数に基づいて式 (2.5) および式 (2.6) により計算された反射率である。AlN と SiC の間の AlN / GaN 超格子層を AlGaIn 層とみなし、AlN / AlGaIn / SiC の 3 層構造による多重反射を考慮した。表 4.2 に計算に用いたパラメータを示す。図 4.5 (a) および (b) の挿入図は膜厚の干渉周期構造がみられる領域を含むスペクトルである。p 偏光の反射率において、AlN の A_1 (LO) モードエネルギーである 890 cm^{-1} 付近に s 偏光の場合にはみられない反射損失が観測されている。図 4.5 (c) に p 偏光赤外反射率の 890 cm^{-1} 付近の拡大図を示す。計算された反射率は実験によるスペクトルに見られる 890 cm^{-1} 付近の反射率の落ち込み構造を再現していない。図 4.6 (a) および (b) に p 偏光赤外反射率の γ_{TOc} および ω_{LOc} 依存性を示す。反射率の落ち込みの深さは γ_{TOc} に依存して変化する。しかし、 $\omega_{\text{LOc}} = 889 \text{ cm}^{-1}$ の条件ではいずれの γ_{TOc} の値においても実験値を再現することはできない。図 4.6 (b) より反射率落ち込み形状の最下点位置を

表 4.2 図 4.5 の計算に用いたパラメータ

	膜厚 (nm)	電子密度 (cm^{-3})	$\epsilon_c(\infty)$	ω_{TOc} (cm^{-1})	ω_{LOc} (cm^{-1})	γ_{TOc} (cm^{-1})	γ_{pc} (cm^{-1})	$\epsilon_a(\infty)$	ω_{TOa} (cm^{-1})	ω_{LOa} (cm^{-1})	γ_{TOa} (cm^{-1})	γ_{pa} (cm^{-1})
AlN	480	1×10^{16}	4.84	611	889	3	140	4.64	665	912	6	156
AlGaIn	220	5×10^{18}	4.89	600	740	3	106	4.83	662	889	10	140
SiC	—	1×10^{16}	6.78	781	964	3	140	7.2	798	972	3	129

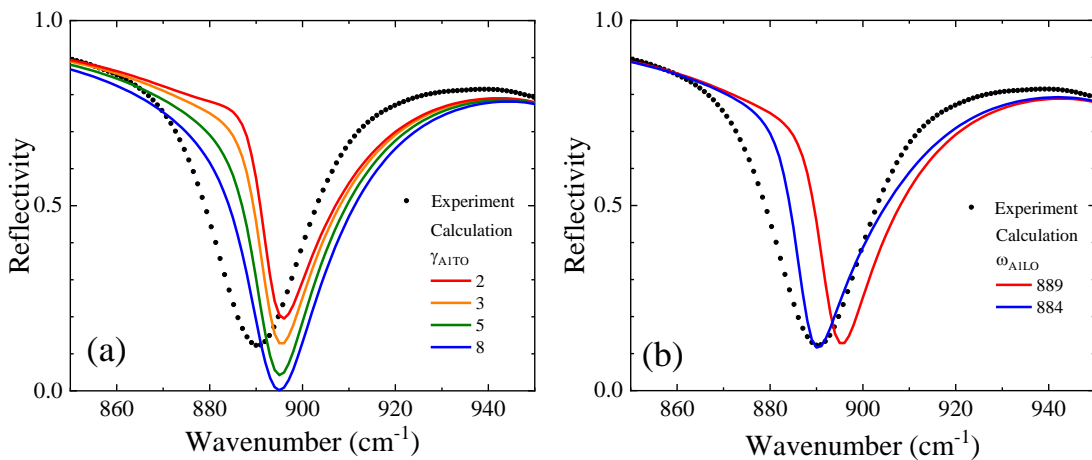


図 4.6 AlN の p 偏光赤外反射スペクトルの (a) γ_{TOc} (b) ω_{LOc} 依存性

合わせるためには $\omega_{LOc} = 884 \text{ cm}^{-1}$ とする必要があることがわかる。しかし、 $\omega_{LOc} = 884 \text{ cm}^{-1}$ においても $870 \text{ cm}^{-1} \sim 885 \text{ cm}^{-1}$ 付近および $900 \text{ cm}^{-1} \sim 930 \text{ cm}^{-1}$ 付近の領域の反射率を再現することができない。以上より、従来の誘電関数では p 偏光赤外反射スペクトルの $A_1(\text{LO})$ フォノンモードエネルギー付近の構造が再現できない。この原因として、薄膜構造への p 偏光の入射条件では表面垂直方向の電場成分により生成される表面と AlN / SiC 界面における分極電荷により発生する表面垂直方向の電気双極子の影響が考えられる。次節では、ポラリトンモードの観測および分散関係と反射スペクトル形状の関係より表面垂直方向の電気双極子の影響について考察する。

4.5 AlN/金属ストライプ構造の p 偏光赤外反射測定

図 4.7 に AlN (7 μm) / Al (3 μm) ストライプ構造の p 偏光赤外反射スペクトル測定結果を示す。入射光の波数の面内成分はストライプと平行とした。黒点はストライプを形成していない AlN の測定結果である。赤、緑、青点は AlN / Al ストライプ試料において入射角をそれぞれ 30° 、 45° 、 60° とした測定結果である。入射角に依存する反射損失 (図 4.7 中 I、III) が観測されている。一方で、 890 cm^{-1} 付近の反射損失は入射角依存性がない。また、このエネルギーは AlN の $A_1(\text{LO})$ エネルギーに一致する。したがって、これは AlN 表面または AlN / Al 界面と AlN / SiC 界面における分極電荷により c 軸平行方向に形成された電気双極子による

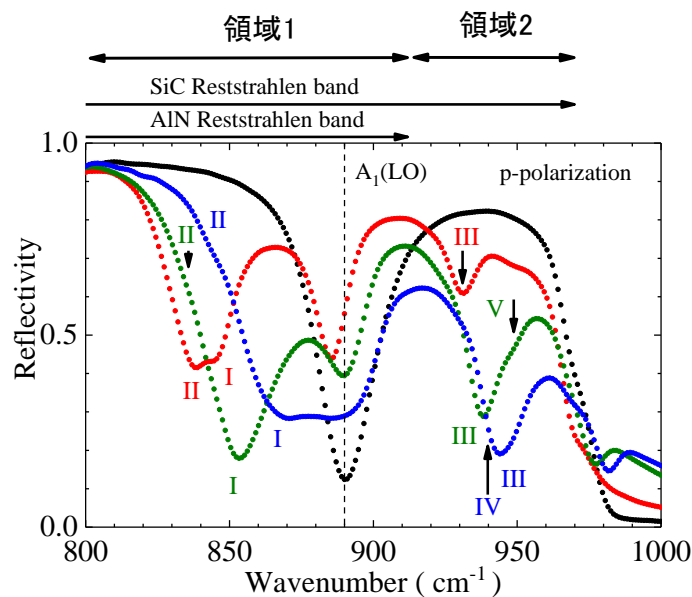


図 4.7 AlN/Al ストライプ構造の p 偏光赤外反射測定結果
赤、緑、青点は入射角をそれぞれ 30° 、 45° 、 60° に対する測定結果を示し、黒点はストライプを形成していない AlN 試料の入射角 45° に対する測定結果を示す。

電気双極子吸収であると考えられる。このような電気双極子は 4.3 節に示す GaAs のバルク試料では形成されない。この光吸収は入射角依存性がないという点で薄膜 [28、29] や回折格子構造 [17、18] における干渉効果による機構とは異なると考えられる。また、BN における異方性を利用した p 偏光における反射損失 [30、31] も特定の入射角に対して生じるため、本研究結果とは異なる。同様の原理での A_1 (LO) フォノンエネルギーでの光吸収は GaN 薄膜において観測されている。[32] AlN 薄膜 (480 nm) では GaN 薄膜 (3 μm) と比較して A_1 (LO) フォノンエネルギーにおける大きな反射損失量が観測された。この原因として次の二点が考えられる。一点目は AlN の膜厚が GaN の膜厚より薄いため、薄膜裏面に達する光強度が大きい点である。二点目として、AlN は GaN と比較して格子振動による分極が大きいという点であり、分極の指標である $1/\epsilon(\infty) - 1/\epsilon(0)$ は AlN および GaN においてそれぞれ 0.097 および 0.084 である。これらの結果は AlN の c 軸平行方向の誘電関数が従来のものから変化している可能性を示す。次に、従来の誘電関数および界面分極を考慮した誘電関数を用いてポラリトンの分散関係を計算し、図 4.7 の入射角依存性のある反射損失を解析する。

界面ポラリトンの分散関係は従来の誘電関数に基づいた Model A と界面分極を考慮した Model B の 2 通りのモデルを用いて計算された。Model A および Model B における AlN の誘電関数はそれぞれ式 (3.1) および式 (3.2) を用いて計算された。SiC の誘電関数は両モデルで式 (3.1) により計算された。Al の誘電関数は式 (3.1) の第 3 項で表されるドルーデモデルにより計算された。AlN および SiC の各パラメータは c 軸平行方向に対応するものであり、表 4.3 に示す。[33 - 37] Al の各パラメータは $\epsilon(\infty) = 1$ 、 $\omega_p = 1.19 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\gamma_p = 6.47 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ [38] とした。

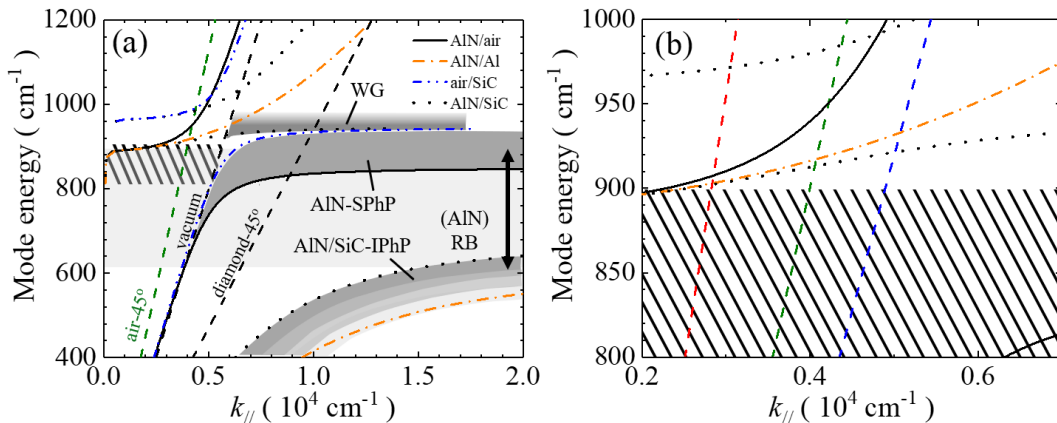


図 4.8 (a) AlN における従来の誘電関数 (式 (3.2b)) の計算結果 (b) (a) の斜線部付近の拡大図

(a) の網掛け部は参考文献 [26] の理論によるポラリトンモードエネルギーの変化領域である。AlN のレストストラーレンバンドを両側矢印で示す。

表 4.3 AlN および SiC の誘電関数の計算に用いたパラメータ

AlN および SiC の有効質量として 0.48 [33]、0.42 [34] を用いた。AlN および SiC のキャリア密度は 10^{16} cm^{-3} 、 10^{15} cm^{-3} とした。

	ω_{TOc} (cm^{-1})	ω_{LOc} (cm^{-1})	γ_{TOc} (cm^{-1})	γ_{pc} (cm^{-1})	γ_{+c} (cm^{-1})	γ_{-c} (cm^{-1})	$\epsilon_c(\infty)$
AlN	611 [35]	890 [35]	3	140	8	145	4.77 [33]
SiC	788 [36]	964 [36]	3	140	8	145	6.67 [37]

図 4.8 に Model A に基づいた分散関係の計算結果を示す。図 4.8 (a) の実線、一点鎖線、二点鎖線、点線はそれぞれ AlN / air、AlN / Al、SiC / air、AlN / SiC 界面ポラリトンの分散関係である。緑色の破線は空気から入射角 45° で入射した光の表面平行方向の波数成分である。黒色の破線は真空およびダイヤモンドプリズムを使用した場合のライトラインを示す。図 4.8 (b) は図 4.8 (a) の斜線部付近の拡大図を示す。図 4.7 の測定では光の波動ベクトルがストライプ方向と平行である p 偏光のために 4.3 節で議論した分散関係の折り返し効果は生じない。したがって、式 (4.2) における $p = 0$ のライトラインのみが生じる。また、多層薄膜構造では表面と界面のポラリトンモードの混合により、膜厚に依存してモードエネルギーが変化する。[27] 網掛け部は参考文献 [27] の理論によるポラリトンモードエネルギーの変化領域である。しかし、これらの理論では図 4.7 においてポラリトンが観測されている斜線部内にライトラインと分散関係の交点を持たない。したがって、従来の誘電関数では本研究で観測されたポラリトンモードが再現されない。

図 4.9 (a) に Model B に基づいて計算された分散関係を示す。赤色、緑色、青色の破線は

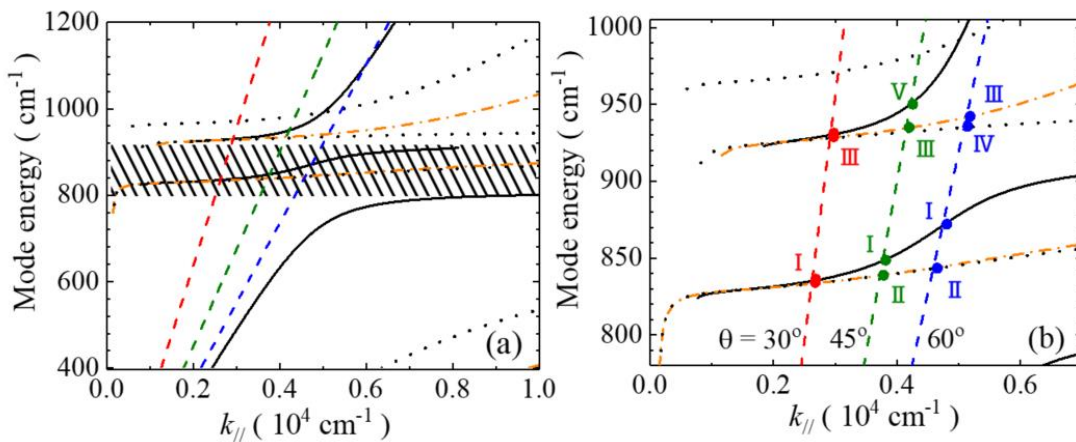


図 4.9 (a) Model B による界面ポラリトン分散関係の計算結果 (b) (a) の斜線部の拡大図
赤色、緑色、青色の破線はそれぞれ 30° 、 45° 、 60° のライトラインである。実線、一点鎖線、点線はそれぞれ、AlN / air、AlN / Al、AlN / SiC の界面ポラリトンの分散関係である。

それぞれ 30° 、 45° 、 60° のライトラインである。実線、一点鎖線、点線はそれぞれ、AIN / air、AIN / Al、AIN / SiC の界面ポラリトンの分散関係である。誘電関数変化に伴ってレストストラーレンバンド内である $830 \text{ cm}^{-1} \sim 870 \text{ cm}^{-1}$ 付近に分散曲線が現れ、これがライトラインと交点をもつことがわかる。レストストラーレンバンド内では誘電関数の実部が負であり、金属的な振る舞いをすることからプラズモン系と同様にポラリトン共鳴が成立する。これにより新たなポラリトンモードが生じる。今回得られた実験結果を2つの領域に分けて考察する。領域1は $\omega < 912 \text{ cm}^{-1}$ の領域で AIN のレストストラーレンバンドの内側の領域である。領域2は $912 \text{ cm}^{-1} < \omega < 970 \text{ cm}^{-1}$ の領域で AIN のレストストラーレンバンドの外側かつ SiC のレストストラーレンバンドの内側の領域である。これらの領域は図4.7に矢印として示した。

まず、領域1について考察する。図4.9(b)に図4.9(a)の斜線部付近の拡大図を示す。図4.7の反射損失IはAINの表面ポラリトンに一致する。また、Iと比較すると小さいが、分散関係の交点IIで表されるAIN/AlまたはAIN/SiCの界面ポラリトンもみられる。この領域では90%の入射光がAIN表面で反射する。このとき、エバネッセント波による光の侵入長は $1.1 \mu\text{m}$ と見積もられる。AINの膜厚は 480 nm であるため、入射光はAIN/SiC界面に達する。また、ストライプ構造による回折効果によりAIN/Al界面にも達する。このため、AIN/AlおよびAIN/SiC界面ポラリトンも生成され得る。IIの強度が入射角 30° において他の入射角の結果と比較して大きい原因はAIN/AlおよびAIN/SiCの界面ポラリトンの重なりによると考えられる。入射角が大きくなるにつれてAIN/AlおよびAIN/SiCの界面ポラリトンのエネルギー差が有意になることおよび侵入長の減少によりAIN/AlおよびAIN/SiC界面に達する光強度が小さくなることによりIIの強度が減少すると考えられる。

次に領域2について考察する。入射角 30° において反射損失IIIが得られている 930 cm^{-1} ではAIN表面およびAIN/Al、AIN/SiC界面ポラリトンの交点がほぼ重なっている。入射角の増加に伴って反射損失は 945 cm^{-1} まで変化しており、この変化はAIN/Al界面ポラリトンにより再現される。また、入射角 45° ではAIN表面ポラリトンに由来する反射損失Vが 950 cm^{-1} 付近にみられる。領域2はAINのレストストラーレンバンドの外側かつSiCのレストストラーレンバンドの内側であるため、入射光はAIN表面を透過しAIN/SiC界面で反射される。AINへ侵入した光の強度に対してAIN/SiC界面へ到達する光の強度の比率は99%以上であることが見積もられた。AIN/SiC界面で反射された光の一部は回折効果によりAIN/Al界面に達する。したがって、領域2ではAIN/AlおよびAIN/SiC界面ポラリトンが主に生じると考えられる。反射損失IIIにみられるように、AIN/Al界面ポラリトンの強度がAIN/SiC界面ポラリトンより大きい原因として、誘電関数差が大きいことによりAIN/Al界面における分極電荷がAIN/SiC

界面と比較して大きいことがあげられる。

以上より Model B に基づいたポラリトンの分散関係により観測されたポラリトンモードが再現されることがわかり、観測されたポラリトンモードのエネルギーは界面分極を考慮したポラリトン分散関係により支配的に決定されていると考えられる。この点で、4.3 節で従来の誘電関数と界面分極を考慮した誘電関数の混合関数でポラリトンエネルギーが決定された GaAs の結果とは異なる。これは、GaAs ではポラリトンの波動関数が電気双極子を形成している表面付近だけでなく、電気双極子を形成していない内部にまで及んでいるのに対して、AlN ではポラリトンの波動関数が電気双極子が形成されている薄膜内に閉じ込められていることを示す。この概念図を図 4.10 (a) および (b) に示す。観測されたポラリトンのエネルギーは 6H-SiC のレストストラーレンバンド内に位置するため、基板とのヘテロ界面における光の反射により AlN 薄膜内にポラリトンの波動関数が閉じ込められたと考えられる。以上より、今回得られた半導体/金属複合構造におけるレストストラーレンバンド内のポラリトンモードを理解するために、界面分極を考慮して新規提案された誘電関数が不可欠であると結論付けられる。

入射角 45° の測定結果における Q 値の見積もりを行った。図 4.9 (b) のポラリトン分散関係の交点として見積もられるポラリトンモードを考慮してスペクトルフィッティングにより各モードの半値全幅を求め、 Q 値を算出した。AlN 表面ポラリトン (850 cm^{-1}) および AlN / Al 界面ポラリ

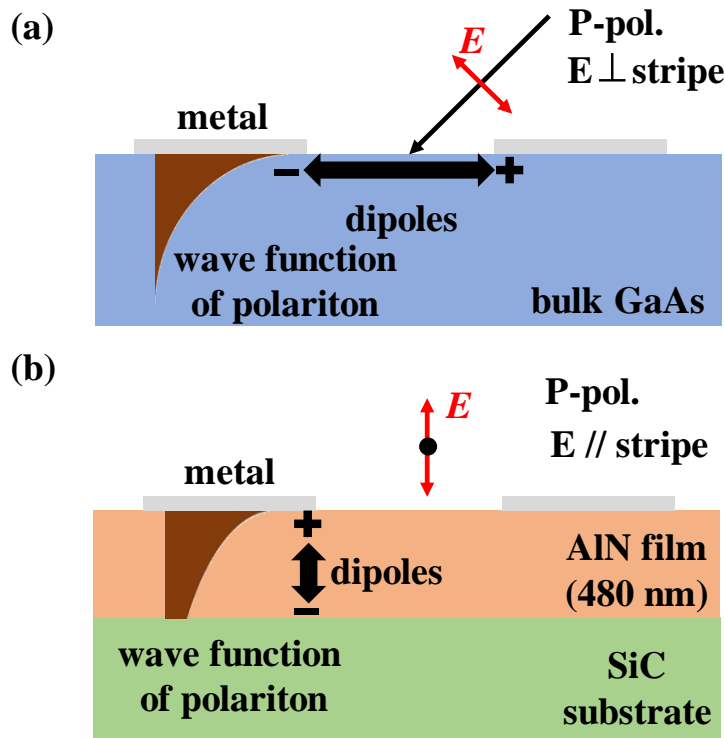


図 4.10 (a) GaAs /金属、(b) AlN 薄膜/金属ストライプ構造における電気双極子および界面ポラリトンの波動関数の概念図

ン (940 cm^{-1}) に対して求められた半値全幅はそれぞれ $27.6 \pm 0.9 \text{ cm}^{-1}$ および $15.2 \pm 1.8 \text{ cm}^{-1}$ である。AIN 表面ポラリトン (850 cm^{-1}) および AIN/Al 界面ポラリトン (940 cm^{-1}) の Q 値はそれぞれ 30.9、61.8 である。後者の値は、SiC ナノピラーの値 [11] に対しては劣るがプラズモン系の限界値 [7] を上回る。構造の最適化によりさらなる Q 値の向上が期待できる。さらに、注意すべき点として AIN/Al 界面ポラリトンの Q 値が表面ポラリトンの Q 値より大きい点があげられる。この結果は、 Q 値向上のために金属の利用が避けられてきたことを踏まえると予想外の結果である。これに関して、紫外領域にある Al のプラズマ周波数から離れた赤外領域では Al のプラズマ振動は励起されないため、プラズモンの損失は影響せず、ポラリトン損失は半導体部分で支配的に決まっていると考えられる。さらに、図 4.9 (b) における分散関係の傾き $d\omega/dk_{\parallel}$ に関して、AIN/Al 界面ポラリトンの交点 III 付近における傾きは AIN 表面ポラリトンの交点位置 I 付近の傾きと比較して小さいため、 k_{\parallel} の不確定性 Δk_{\parallel} に対する ω の広がり小さくなり、狭い半値全幅が得られたと考えられる。このことから、赤外領域においては金属の光学損失を懸念する必要はなく、分散関係の傾き $d\omega/dk_{\parallel}$ が小さいエネルギー領域ではむしろ低損失化につながると考えられる。

参考文献

- [1] X. Gao, L. Zhou, and T. J. Cui, *Sci. Rep.* **5**, 9250 (2015)
- [2] P. Genevet, D. Wintz, A. Ambrosio, A. She, R. Blanchard, and F. Capasso, *Nat. nanotechnol.* **10**, 804 (2015)
- [3] Z. Dai, X. Xiao, W. Wu, Y. Zhang, L. Liao, S. Guo, J. Ying, C. Shan, M. Sun, and C. Jiang, *Light: Sci. Appl.* **4**, e342 (2015)
- [4] L. V. Brown, X. Yang, K. Zhao, B. Y. Zheng, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Nano Lett.* **15**, 1272 (2015)
- [5] Y. Fang and M. Sun, *Light: Sci. Appl.* **4**, e294 (2015)
- [6] D. Rodrigo, O. Limaj, D. Janner, D. Etezadi, F. J. G. de Abajo, V. Pruneri, and H. Altug, *Science* **349**, 165 (2015)
- [7] P. R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N. K. Emani, V. M. Shalaev, and A. Boltasseva, *Laser Photon. Rev.* **4**, 795 (2010)
- [8] J. B. Khurgin and G. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 211106 (2011)
- [9] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, and J. Feldmann, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 077402 (2002)
- [10] M. Bosman, L. Zhang, H. Duan, S. F. Tan, C. A. Nijhuis, C. W. Qiu, and J. K. W. Yang, *Sci. Rep.* **4**, 5537 (2014)
- [11] J. D. Caldwell, O. J. Glembocki, Y. Francescato, N. Sharac, V. Giannini, F. J. Bezares, J. P. Long, J. C. Owrutsky, I. Vurgaftman, J. G. Tischler, V. D. Wheeler, N. D. Bassim, L. M. Shirey, R. Kasica, and S. A. Maier, *Nano Lett.* **13**, 3690 (2013)
- [12] J. D. Caldwell, L. Lindsay, V. Giannini, I. Vurgaftman, T. L. Reinecke, S. A. Maier, and O. J. Glembocki, *Nanophotonics* **4**, 44 (2015)
- [13] Y. Chen, Y. Francescato, J. D. Caldwell, V. Giannini, T. W. W. Maß, O. J. Glembocki, F. J. Bezares, T. Taubner, R. Kasica, M. Hong, and S. A. Maier, *ACS photonics*, **1**, 718 (2014)
- [14] I. Rzdolski, Y. Chen, A. J. Giles, S. Gewinner, W. Schöllkopf, M. Hong, M. Wolf, V. Giannini, J. D. Caldwell, S. A. Maier, and A. Paarmann, *Nano Lett.* **16**, 6954 (2016)
- [15] C. R. Gubbin, S. A. Maier, and S. De Liberato, *Phys. Rev. B* **95**, 035313 (2017)
- [16] T. Wang, P. Li, B. Hauer, D. N. Chigrin, and T. Taubner, *Nano Lett.* **13**, 5051 (2013)
- [17] J. L. Gall, M. Olivier, and J.-J. Greffet, *Phys. Rev. B* **55**, 10105 (1997)
- [18] J.-J. Greffet, R. Carminati, K. Joulain, J.-P. Mulet, S. Mainguy, and Y. Chen, *Nature* **416**, 61

(2002)

- [19] J.A. Schuller, T. Tauber, and M. L. Brongersma, *Nature photonics*. **3**, 658 (2009)
- [20] C. T. Ellis, J. G. Tischler, O. J. Glembocki, F. J. Bezares, A. J. Giles, R. Kasica, L. Shirey, J. C. Owrutsky, D. N. Chigrin, and J. D. Caldwell, *Sci. Rep.* **6**, 32959 (2016)
- [21] T. Wang, P. Li, D. N. Chigrin, J. A. Giles, F. Bezares, O. J. Glembocki, J. D. Caldwell, and T. Taubner, *ACS Photonics* **4**, 1753 (2017)
- [22] Y. Ishitani, K. Hatta, K. Morita, and B. Ma, *J. Phys. D* **48**, 095103 (2015)
- [23] H. Sakamoto, E. Takeuchi, K. Yoshida, K. Morita, B. Ma, and Y. Ishitani, *J. Phys. D* **51**, 015105 (2018)
- [24] B. Zhao, Z. M. Zhang, *Int. J. Heat, and Mass transfer* **106**, 1025 (2017)
- [25] M. Schubert, T. Hofmann, and Jan Šik, *Phys. Rev. B* **71**, 035324 (2005)
- [26] S. S. Ng, Z. Hassan, and H. A. Hassan, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 081902 (2007)
- [27] S. C. Lee, S. S. Ng, H. A. Hassan, and Z. Hassan, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 084712 (2011)
- [28] H.-T. Chen, *Opt. Express.* **20**, 7165 (2012)
- [29] Y. Ra'di, C. R. Simovski, and S. A. Tretyakov, *Phys. Rev. Applied* **3**, 037001 (2015)
- [30] D. G. Baranov, A. P. Vinogradov, and C. R. Simovski, *Metamaterials* **6**, 70 (2012)
- [31] D. G. Baranov, J. H. Edgar, T. Hoffman, N. Bassim, and J. D. Caldwell, *Phys. Rev. B* **92**, 201405-1 (2015)
- [32] Y. Ishitani, *J. Appl. Phys.* **112**, 063531 (2012)
- [33] H. Harima, *J. Phys. C* **14**, R967 (2002)
- [34] W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, *Phys. Rev. B* **52**, R2249 (1995)
- [35] V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, and R. A. Evarestov, *Phys. Rev. B* **58**, 12899 (1998)
- [36] F. Engelbrecht and R. Helbig, *Phys. Rev. B* **48**, 15698 (1993)
- [37] S. Ninomiya and S. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 2479 (1994)
- [38] M. A. Ordal, L. L. Long, R. J. Bell, S. E. Bell, R. R. Bell, R. W. Alexander, and C. A. Ward, *Appl. Opt.* **22**, 1099 (1983)

第 5 章

p 型 GaInP のラマン散乱スペクトルの非対称形状考察とフィッティング解析

概要

離散準位と連続準位の量子干渉により非対称なスペクトルを得る現象は Fano 干渉として知られている。複数種の離散準位と連続準位の量子干渉は反転分布を用いずにレーザ発振を可能にする電磁誘起透明化につながる。1 種 LO フォノン生成による離散準位と電子遷移による連続準位の量子干渉は実験的に観測されているが、複数種 LO フォノンをもつ系における量子干渉の実験的調査例はない。半導体/金属複合構造を用いてテラヘルツ領域の電気双極子吸収が観測されたため、光吸収を制御するフォノン系電磁誘起透明化の研究意義が増している。本章では、同一振動面に 2 種 LO フォノンモードをもつ p 型 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ における量子干渉について議論する。p 型 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ のラマンスペクトル解析により、量子干渉による非対称パラメータ、エネルギー広がり、エネルギーシフトが得られる。スペクトル形状では複数種 LO フォノンモードの強め合いおよび弱め合いの干渉が起きていることが示される。本解析結果と p 型 GaAs および p 型 Si における Fano 干渉との比較により、非対称形状およびエネルギー幅が連続準位の状態密度に依存していることが示される。これらの結果より p 型 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ において複数種 LO フォノン系の量子干渉が成立していることが示される。最後に解析結果に基づいた光吸収スペクトル計算により、 10^{18} cm^{-3} の正孔密度において光吸収が最小となるエネルギーが 2 つの LO フォノンエネルギー間で変化することが示される。

5.1 研究背景

離散準位と連続準位の量子干渉効果による非対称なスペクトル形状は Fano により理論的に提唱された。[1] Fano 干渉の実験的調査は原子系 [1, 2]、半導体系 [3, 4] において進められてきた。また、量子井戸などのナノ構造によるファノ干渉の制御に関する報告もなされた。[5 - 7] さらに、非線形 Fano 効果 [7, 8] にも研究が展開されている。フォノン系では、LO フォノン生成による離散準位と電子の価電子帯間および価電子帯内遷移による連続準位の干渉による非対称なスペクトル形状がダイヤモンド [9]、Si [10 - 13]、Ge [14, 15]、GaAs [15 - 17] など様々な半導体で観測されている。量子干渉を示す指標として、非対称形状の他にエネルギーシフトおよびエネルギー広がり議論されてきた。[10 - 12, 15] これらの値は励起波長やキャリア密度に依存して変化する。非対称性は Fano により定義された非対称パラメータ q [1] により定量的に議論されてきた。 q の絶対値が小さくなるほど、非対称形状が顕在化することを示す。また、 q の符号の反転は非対称形状の反転を意味する。GaAs / AlGaAs 量子井戸系のラマン過程における Fano 干渉の報告例 [17] では励起波長の変化による q の符号の反転が検知された。また、p 型 Si のラマン過程における Fano 干渉では共鳴ラマン領域と非共鳴ラマン領域で q の符号が反転している。p 型 Ge や p 型 GaAs では負、p 型 Si や p 型ダイヤモンドでは正の q が得られ、 q の符号は材料によっても異なる。しかし、 q の符号の決定要因に関して一貫した説明はなされていない。エネルギー広がり Γ は p 型試料では正孔密度が高いほど大きい傾向にある。[10, 12, 15] Γ は原理的には離散準位と連続準位の結合強度により決定されるが、 Γ の材料依存性に関して系統的な研究はほとんど行われていない。

2 種離散準位と連続準位の量子干渉を用いた光吸収スペクトルの制御により反転分布を用いずにレーザ発振を得る電磁誘起透明化が Harris によって提案された。[18, 19] 電磁誘起透明化は主に原子系 [20, 21] において研究されてきた。その後、半導体の量子井戸などにおける電子系 [22 - 26] に展開された。一方で、フォノン系における量子干渉の研究は 1 種フォノン系の Fano 干渉に関するものにとどまっており、電磁誘起透明化につながる複数種フォノン系の量子干渉に関する実験的調査例はない。

本研究では、フォノン系を用いたテラヘルツ領域新規レーザの実現手法の開拓を行っており、第 3 章および第 4 章では半導体/金属の複合構造においてフォノン系における発光に必要な電気双極子が形成 [27] されることを示した。しかし、レーザ発振における利得生成に関して、ボース粒子であるフォノンでは基底準位が真空準位であるため格子振動の非調和性を無視する場合には従来のレーザにおいて用いられてきた 3 準位系を構築することが困難であるためポピュレーション反転分布の形成が困難であると考えられる。本研究ではこの欠点を補償す

る方法としてポピュレーション反転分布を用いないレーザ発振を可能にする電磁誘起透明化を検討している。半導体/金属ストライプ構造においてフォノン系における電気双極子吸収が観測されたため、光吸収を制御する電磁誘起透明化の研究意義が増したといえる。本研究ではフォノン系電磁誘起透明化の基礎原理であり、現在実験的観測がされていない 2 種 LO フォノン系の量子干渉が成立する物理系の解明を進める。2 種 LO フォノンを形成する系として混晶系に着目する。混晶系では主に振動する原子が異なるために同一振動面に 2 種 LO フォノンが存在する。特に、Ga_{0.5}In_{0.5}P 混晶ではラマン散乱スペクトルにおいて InP 様モードおよび GaP 様モードの 2 つの LO フォノンモードに起因するピークが分離して観測されている。[28、29] また、結晶の成長温度などの条件に応じて自然超格子構造が形成されるため、[30 - 32] LO フォノンモードが A₁ - E 分裂を起こす。A₁ (LO) フォノンモードはラマン散乱スペクトルにおいて 352~354 cm⁻¹ 付近に観測されているため、[33-37] Ga_xIn_{1-x}P (0 < x < 1) 混晶系では、自然超格子構造形成による A₁ - E 分裂を含めた多様な LO フォノンモードによる量子干渉制御が期待される。

本章では、p 型 Ga_{0.5}In_{0.5}P に着目して複数種の LO フォノンモードに関する量子干渉について議論する。測定法として 1 種 LO フォノン系における量子干渉の観測例があるラマン分光法を用いる。ラマン散乱スペクトルの理論モデル関数を用いた実験結果へのフィッティング解析により非対称性に着目して評価し、量子干渉のパラメータを抽出する。格子歪や不純物添加による結晶性悪化などの量子干渉以外の外的要因を除外して、量子干渉によるエネルギーシフトおよびエネルギー広がり进行评估する。得られたパラメータを p 型 Si および p 型 GaAs における 1 種 LO フォノン系の量子干渉の結果と比較してスペクトルの非対称性や量子干渉強度の決定要因について議論する。解析結果に基づいて、各 LO フォノンモードが単独で連続準位と干渉する場合のスペクトルと比較して複数種 LO フォノン系の強め合いと弱め合いの干渉について議論する。連続準位を介した LO 準位間の結合についても考察を行う。最後に、実験結果に基づいたパラメータを用いて本実験より高い正孔密度をもつ試料における光吸収スペクトルを計算して、正孔密度の変化および自然超格子構造形成によるスペクトルの変化について議論する。

5.2 複数種 LO フォノン-価電子帯間遷移系の量子干渉理論

図 5.1 に p 型 Ga_{0.5}In_{0.5}P におけるラマン散乱過程および量子干渉を表すエネルギー図を示す。p 型 Ga_{0.5}In_{0.5}P における InP 様 LO フォノンモードおよび GaP 様 LO フォノンモードと自然

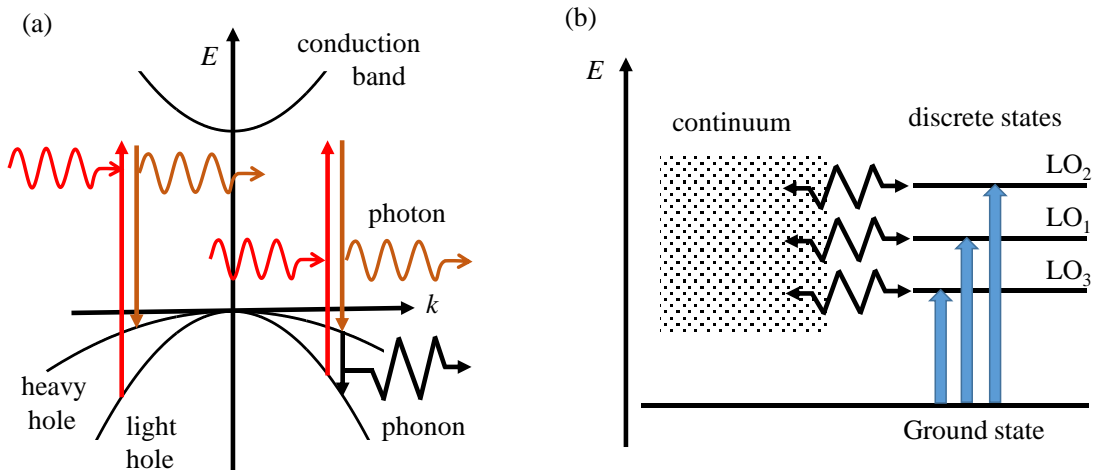


図 5.1 (a) LO フォノン散乱と価電子帯間遷移のラマン遷移過程図 (b) 複数種 LO フォノン系量子干渉のエネルギー図

軽い正孔-重い正孔間の遷移はそのエネルギー差が連続的である。価電子帯間遷移による連続準位のエネルギー領域が複数の LO フォノンエネルギーに重なると量子干渉が起こり得る。

超格子構造に起因する A_1 (LO) モードをそれぞれ LO_1 , LO_2 , LO_3 として 3 種 LO フォノン系を考える。この系に対してラマン励起光などの光が入射するとき、軽い正孔バンドに電子および同一波数をもつ重い正孔バンドに正孔が存在する場合は、図 5.1 (a) の左側に示すように軽い正孔バンドの電子が中間準位を介して重い正孔バンドへ励起される。(価電子帯間遷移) 同一波数における軽い正孔バンドと重い正孔バンドのエネルギー差は連続的であるため、1 つの電子が軽い正孔バンドから重い正孔バンドに励起された状態は図 5.1 (b) に示す連続的エネルギー帯を形成する。また、このエネルギーが LO フォノンのエネルギーと一致する場合には重い正孔バンドに励起された電子が LO フォンを 1 つ放出して軽い正孔バンドにもどる。LO フォンが 1 つ生成された離散的な状態は、1 つの電子が軽い正孔バンドから重い正孔バンドへ励起された状態である連続準位とフレイリッヒ相互作用により結合して量子干渉を起こす。フォノン系生成と電子遷移系の干渉過程のハミルトニアンを記述する。軽い正孔バンドから重い正孔バンドへ 1 つの電子が励起された状態および電子励起されていない状態を示すブロッホ関数を u_E^1 , u^0 とする。また、 LO_j のフォノンが 1 つ生成された状態および生成されていない状態の波動関数をそれぞれ ϕ_j^1 および ϕ_j^0 とする。 LO_j のフォノンが 1 つ生成されて電子励起が行われていない離散準位の固有ベクトルは $\phi_j = \phi_j^1 u^0$ と表される。また、LO フォノンの生成がなく 1 つの電子が軽い正孔バンドから重い正孔バンドへ励起されている連続準位の固有ベクトルは $\psi_E = \phi^0 u_E^1$ と表される。これらの離散準位および連続準位から成る系のハミルトニアンは式 (5.1) で表される。

$$\langle \varphi_j | H | \varphi_k \rangle = E_j \delta_{jk} \quad (5.1a)$$

$$\langle \psi_{E'} | H | \psi_E \rangle = E' \delta(E' - E) \quad (5.1b)$$

$$\langle \psi_E | H | \varphi_j \rangle = \hat{V}_{Ej} \quad (5.1c)$$

E_j は LO_j のエネルギーである。式 (5.1a) および (5.1b) は複数種離散準位および連続準位が独立に存在する場合ではそれぞれのハミルトニアンは対角化されていることを示す。式 (5.1c) は連続準位と離散準位の相互作用を表す行列要素である。連続準位として無数の離散準位 ψ_i の集合を考える。[11] ψ_i の状態密度を $g_c(E)$ とするとエネルギー E と $E + dE$ の間のエネルギーをもつ連続準位と離散準位との間の遷移確率は $|\hat{V}_{Ej}|^2 = g_c(E) |\langle \psi_i | H | \varphi_j \rangle|^2$ に比例する。したがって ψ_E と ψ_i の関係は式 (5.2a) で表される。 ψ_i を用いて連続準と離散準位の相互作用を表す行列要素を書き直すと式 (5.2b) のように表される。

$$\psi_E = \sqrt{g_c(E)} \psi_i \quad (5.2a)$$

$$V_{Ej} = \langle \psi_i | H | \varphi_j \rangle \quad (5.2b)$$

連続準位の状態密度 $g_c(E)$ を用いてハミルトニアンを書き直すと式 (5.3) のように表される。

$$\langle \varphi_j | H | \varphi_k \rangle = E_j \delta_{jk} \quad (5.3a)$$

$$\langle \psi_{E'} | H | \psi_E \rangle = E' \delta(E' - E) \quad (5.3b)$$

$$\langle \psi_E | H | \varphi_j \rangle = V_{Ej} \sqrt{g_c(E)} \quad (5.3c)$$

連続準位の状態密度 $g_c(E)$ を価電子帯における電子の熱分布を考慮して表わす。価電子帯間遷移の結合状態密度 $\rho(E)$ は放物バンド近似により $\rho(E) = (2\tilde{m}/\hbar^2)\sqrt{E}/2\pi^2$ で表わされる。ここで、 $\tilde{m} = (1/m_{lh} - 1/m_{hh})^{-1}$ であり、 m_{lh} および m_{hh} は軽い正孔および重い正孔の有

効質量である。価電子帯における電子の熱分布を考慮すると、軽い正孔バンドと重い正孔バンドにそれぞれ電子と正孔が存在する確率はフェルミ分布関数 $f_T(E)$ を用いて $f_T(E_{lh})$ $\{1 - f_T(E_{hh})\}$ で表される。 E_{lh} および E_{hh} は同一波数をもちエネルギー差が E となる軽い正孔および重い正孔のエネルギーである。これらを考慮して価電子帯間の光学遷移による結合状態密度を式 (5.4) で表す。

$$g_C(E) = f_T(E_{lh}) \{1 - f_T(E_{hh})\} \rho(E) \quad (5.4)$$

また、 V_{Ej} のエネルギー依存性に関して式 (5.2b) に含まれる φ_j を摂動論を用いて展開する。1 次の摂動論による近似により式 (5.5) のように書かれる。

$$V_{Ej} = \frac{V_j}{|E_j - E - i\delta'|} \quad (5.5)$$

ここで、 δ' はフォノンと電子の相互作用エネルギー幅である。 V_j は定数である。ハミルトニアン (5.3) の固有値は式 (5.6) のように離散準位と連続準位の線形結合で表される。

$$\Psi_E = a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2 + a_3\varphi_3 + \int b_{E'} \Psi_{E'} dE' \quad (5.6)$$

式 (5.3) および式 (5.6) を固有方程式 $H\Psi_E = E\Psi_E$ に代入して式 (5.7) を得る。

$$E_j a_j + \int \sqrt{g_C(E')} V_{jE'} b_{E'} dE' = E a_j \quad (5.7a)$$

$$\sqrt{g_C(E')} V_{E'1} a_1 + \sqrt{g_C(E')} V_{E'2} a_2 + \sqrt{g_C(E')} V_{E'3} a_3 + E' b_{E'} = E b_{E'} \quad (5.7b)$$

式 (5.7b) を $b_{E'}$ について解くと式 (5.8) を得る。

$$b_{E'} = \sqrt{g_C(E')} \left[\frac{1}{E - E'} + z(E)\delta(E - E') \right] [V_{E'1} a_1 + V_{E'2} a_2 + V_{E'3} a_3] \quad (5.8)$$

ここで、 $z(E)$ は $E = E'$ の特異点を回避するために生じる位相のずれを表す。式 (5.8) を式 (5.7a) に代入すると式 (5.9) を得る。

$$\begin{bmatrix} E_1 + F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & E_2 + F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & E_3 + F_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} + z(E)g_c(E) \begin{bmatrix} V_{E1} \\ V_{E2} \\ V_{E3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_{E1} & V_{E2} & V_{E3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} \quad (5.9)$$

ここで、 $F_{jk}(E)$ は式 (5.10) で表される。

$$F_{jk} = \int \frac{V_{E'j}V_{kE'}}{E - E' - i\delta} g_c(E') dE' \quad (5.10)$$

$F_{jk}(E)$ の非対角成分は連続準位を介した離散準位間の結合を表す。式 (5.9) の左辺の第 1

項の行列 $[F_{jk}]$ の固有値を \bar{E}_j 、固有ベクトルを $\begin{bmatrix} A_{1j} \\ A_{2j} \\ A_{3j} \end{bmatrix}$ とすると、行列 $[F_{jk}]$ は式 (5.11) のよう

に対角化される。

$$[A_{kl}]^{-1} \begin{bmatrix} E_1 + F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & E_2 + F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & E_3 + F_{33} \end{bmatrix} [A_{kl}] = \begin{bmatrix} \bar{E}_1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{E}_2 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{E}_3 \end{bmatrix} \quad (5.11)$$

量子干渉を起こしている系の測定では LO_j のエネルギーとして \bar{E}_j が観測される。行列 $[A_{kl}]$ により a_j 、 V_{Ej} 、 φ_j に関して式 (5.12) に示す再定義を行う。

$$\begin{bmatrix} \bar{a}_1 \\ \bar{a}_2 \\ \bar{a}_3 \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} \quad (5.12a)$$

$$\begin{bmatrix} \bar{V}_{E'1} & \bar{V}_{E'2} & \bar{V}_{E'3} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} V_{E'1} & V_{E'2} & V_{E'3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{bmatrix} \quad (5.12b)$$

$$\begin{bmatrix} \bar{\phi}_1 & \bar{\phi}_2 & \bar{\phi}_3 \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \phi_1 & \phi_2 & \phi_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{bmatrix} \quad (5.12c)$$

式 (5.9) に対して式 (5.11) および式 (5.12) の対角化の結果を考慮すると式 (5.13) を得る。

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{E}_1 \bar{a}_1 \\ \bar{E}_2 \bar{a}_2 \\ \bar{E}_3 \bar{a}_3 \end{bmatrix} + z(E) g_C(E) \begin{bmatrix} V_{1E} \\ V_{2E} \\ V_{3E} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_{E1} & V_{E2} & V_{E3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{a}_1 \\ \bar{a}_2 \\ \bar{a}_3 \end{bmatrix} \\ & = E \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{a}_1 \\ \bar{a}_2 \\ \bar{a}_3 \end{bmatrix} \quad (5.13) \end{aligned}$$

式 (5.13) の両辺に $[A_{kl}]$ の逆行列を左からかけると式 (5.14) を得る。

$$z(E) g_C(E) \begin{bmatrix} \bar{V}_{1E} \\ \bar{V}_{2E} \\ \bar{V}_{3E} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{V}_{E1} & \bar{V}_{E2} & \bar{V}_{E3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{a}_1 \\ \bar{a}_2 \\ \bar{a}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (E - \bar{E}_1) \bar{a}_1 \\ (E - \bar{E}_2) \bar{a}_2 \\ (E - \bar{E}_3) \bar{a}_3 \end{bmatrix} \quad (5.14)$$

式 (5.14) に左から $\begin{bmatrix} \frac{\bar{V}_{E1}}{E - \bar{E}_1} & \frac{\bar{V}_{E2}}{E - \bar{E}_2} & \frac{\bar{V}_{E3}}{E - \bar{E}_3} \end{bmatrix}$ をかけると式 (5.15) を得る。

$$z(E) g_C(E) \left\{ \frac{|\bar{V}_{E1}|^2}{E - \bar{E}_1} + \frac{|\bar{V}_{E2}|^2}{E - \bar{E}_2} + \frac{|\bar{V}_{E3}|^2}{E - \bar{E}_3} \right\} (\bar{V}_{E1} \bar{a}_1 + \bar{V}_{E2} \bar{a}_2 + \bar{V}_{E3} \bar{a}_3) = \bar{V}_{E1} \bar{a}_1 + \bar{V}_{E2} \bar{a}_2 + \bar{V}_{E3} \bar{a}_3 \quad (5.15)$$

式 (5.15) より $z(E)$ は式 (5.16) のように書かれる。

$$z(E) = \pi / \left\{ \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} + \frac{1}{\varepsilon_3} \right\} \quad (5.16)$$

ここで ε_j および Γ_j は式 (5.17) および式 (5.18) のように定義される。

$$\varepsilon_j = \frac{E - \bar{E}_j}{\bar{\Gamma}_j} \quad (5.17)$$

$$\bar{\Gamma}_j = \pi |\bar{V}_{Ej}|^2 g_C(E) \quad (5.18)$$

式 (5.16) および Ψ_E の直交規格化条件 $\langle \Psi_E | \Psi_{E'} \rangle = \delta(E - E')$ より \bar{a}_j は式 (5.19) のように求められる。

$$\bar{a}_j = \pm \frac{1}{\pi} \frac{\frac{\pi V_{jE}}{E - \bar{E}_j}}{\sqrt{1 + \left| \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} + \frac{1}{\varepsilon_3} \right|^2}} \quad (5.19)$$

式 (5.16) および式 (5.19) を式 (5.8) に代入すると $b_{E'}$ は式 (5.20) に示すように求められる。

$$b_{E'} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left| \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} + \frac{1}{\varepsilon_3} \right|^2}} \left\{ \pm \frac{1}{E - E'} \frac{\bar{V}_{E'1}}{\pi \bar{V}_{E1}} \frac{1}{\varepsilon_1} \pm \frac{1}{E - E'} \frac{\bar{V}_{E'2}}{\pi \bar{V}_{E2}} \frac{1}{\varepsilon_2} \pm \frac{1}{E - E'} \frac{\bar{V}_{E'3}}{\pi \bar{V}_{E3}} \frac{1}{\varepsilon_3} \pm \delta(E - E') \right\} \quad (5.20)$$

ある遷移演算子 T で表される励起メカニズムにより基底状態 i から状態 Ψ_E へ遷移する確率は、

式 (5.21) により表される。

$$\frac{|\langle \Psi_E | T | i \rangle|^2}{|\langle \psi_i | T | i \rangle|^2} = g_C(E) \frac{1}{1 + \left| \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} + \frac{1}{\varepsilon_3} \right|^2} \left| \frac{q_1}{\varepsilon_1} + \frac{q_2}{\varepsilon_2} + \frac{q_3}{\varepsilon_3} + 1 \right|^2 \quad (5.21)$$

ただし、

$$q_j = \frac{\langle \bar{\varphi}_j | T | i \rangle + P \int \frac{\bar{V}_{E_j} g_C(E') \langle \psi | T | i \rangle}{E - E'} dE'}{\pi \bar{V}_{E_j} g_C(E) \langle \psi | T | i \rangle} \quad (5.22)$$

q_j は非対称パラメータと呼ばれる。式 (5.21) はラマン散乱過程、光吸収過程などいずれの過程においてもそれぞれに対応する T を用いて同じ表現を用いることができる。ここで、連続準位との干渉が起きていない状況におけるフォノンの寿命を考慮する。LO_j の寿命によるエネルギー幅を γ_j として E_j を $E_j + i\gamma_j$ に置き換える。これにより式 (5.17) は式 (5.23) のように書き換えられる。

$$\varepsilon_j = \frac{E - E_j - \Delta E_j - i\gamma_j}{\bar{\Gamma}_j} \quad (5.23)$$

$\bar{\Gamma}_j$ および ΔE_j ($\Delta E_j = \bar{E}_j - E_j$) は量子干渉によるエネルギー幅およびエネルギーシフト量を表す。

式 (5.22) に含まれる遷移行列要素はラマン散乱過程における価電子帯間遷移および LO フォノン散乱に基づいて、式 (5.24) および式 (5.25) により表される。

$$\langle \psi_i | T | i \rangle = \sum_m \frac{\langle u^0 | H_e | u_m \rangle \langle u_m | H_e | u^1 \rangle}{(E_{in} - E_m - i\delta)} \quad (5.24)$$

$$\langle \phi_j | T | i \rangle = \int \sum_m \frac{\langle u^1 | H_p | u^0 \rangle \langle u^0 | H_e | u_m \rangle \langle u_m | H_e | u^1 \rangle}{(E_j - E' - i\delta)(E_m - E_m - i\delta)} g_C(E') dE' \quad (5.25)$$

ここで、バンドギャップ以下の光子エネルギーをもつ励起光による非共鳴ラマン過程を仮定する。例えば、p型 Ga_{0.5}In_{0.5}P のバンドギャップ 1.9 eV に対して 1.58 eV (785 nm) の光子エネルギーをもつ励起レーザを用いる場合がこれに相当する。式 (5.24) の E_m および u_m は仮想中間準位のエネルギーおよび波動関数である。 H_e および H_p は電子-フォトンおよび電子-フォノンの相互作用ハミルトニアンである。式 (5.24) と式 (5.25) を式 (5.22) に代入して q_j は式 (5.26) で表される。

$$q_j = \frac{2 \int \frac{\bar{V}_{E_j} g_C(E')}{\bar{E}_j - E' - i\delta} dE'}{\pi \bar{V}_{E_j} g_C(\bar{E}_j)} \quad (5.26)$$

ここで、 δ は $E' = \bar{E}_j$ における特異点を回避するために導入されている。また、 q_j は本来 E の関数である。しかし、式 (5.21) において q_j の係数である $1/\epsilon_j$ は E が \bar{E}_j に近づくにつれて増加し E が \bar{E}_j から離れるにつれて減少するため、 $E = \bar{E}_j$ の近傍の q_j のみがスペクトル形状に寄与する。このため、式 (5.26) では $E = \bar{E}_j$ における q_j をとった。同様に $\bar{\Gamma}_j$ においても $E = \bar{E}_j$ の値をとった。

$$\bar{\Gamma}_j = \pi |\bar{V}_{E_j}|^2 g_C(\bar{E}_j) \quad (5.27)$$

主な成分である LO₁ および LO₂ の 2 種 LO フォノン系に着目して \bar{E}_1 および \bar{E}_2 について式展開を進める。式 (5.11) の対角化において得られる固有値および固有ベクトルを式 (5.28) および式 (5.29) に示す。

$$\bar{E}_1 = \frac{E_1 + F_{11}(\bar{E}_1) + E_2 + F_{22}(\bar{E}_1) - \sqrt{|E_2 + F_{22}(\bar{E}_1) - E_1 - F_{11}(\bar{E}_1)|^2 + 4F_{12}(\bar{E}_1)F_{21}(\bar{E}_1)}}{2} \quad (5.28a)$$

$$\bar{E}_2 = \frac{E_1 + F_{11}(\bar{E}_2) + E_2 + F_{22}(\bar{E}_2) + \sqrt{|E_2 + F_{22}(\bar{E}_2) - E_1 - F_{11}(\bar{E}_2)|^2 + 4F_{12}(\bar{E}_2)F_{21}(\bar{E}_2)}}{2} \quad (5.28b)$$

$$\begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{F_{12}}{\sqrt{(E_1 + F_{11} - \bar{E}_1)^2 + F_{12}^2}} & \frac{(E_2 + F_{22} - \bar{E}_2)}{\sqrt{(E_2 + F_{22} - \bar{E}_2)^2 + F_{21}^2}} \\ \frac{(E_1 + F_{11} - \bar{E}_1)}{\sqrt{(E_1 + F_{11} - \bar{E}_1)^2 + F_{12}^2}} & \frac{F_{21}}{\sqrt{(E_2 + F_{22} - \bar{E}_2)^2 + F_{21}^2}} \end{bmatrix} \quad (5.29)$$

式 (5.28) の変形より式 (5.30) を得る。

$$\begin{aligned} \bar{E}_1 = & \frac{1}{2}[E_1 + F_{11}(\bar{E}_1) + E_2 + F_{22}(\bar{E}_1)] \\ & + \{E_2 + F_{22}(\bar{E}_1) - E_1 - F_{11}(\bar{E}_1)\} \sqrt{1 + \frac{4F_{12}(\bar{E}_1)F_{21}(\bar{E}_1)}{\{E_2 + F_{22}(\bar{E}_1) - E_1 - F_{11}(\bar{E}_1)\}^2}} \end{aligned} \quad (5.30a)$$

$$\begin{aligned} \bar{E}_2 = & \frac{1}{2}[E_1 + F_{11}(\bar{E}_2) + E_2 + F_{22}(\bar{E}_2)] \\ & - \{E_2 + F_{22}(\bar{E}_2) - E_1 - F_{11}(\bar{E}_2)\} \sqrt{1 + \frac{4F_{12}(\bar{E}_2)F_{21}(\bar{E}_2)}{\{E_2 + F_{22}(\bar{E}_2) - E_1 - F_{11}(\bar{E}_2)\}^2}} \end{aligned} \quad (5.30b)$$

式 (5.30) に含まれる $\sqrt{\quad}$ の項をテイラー展開して第2項までの近似を適用すると式 (5.31) を得る。

$$\sqrt{1 + \frac{4F_{12}(\bar{E}_j)F_{21}(\bar{E}_j)}{\{E_2 + F_{22}(\bar{E}_j) - E_1 - F_{11}(\bar{E}_j)\}^2}} \approx 1 + \frac{1}{2} \frac{4F_{12}(\bar{E}_j)F_{21}(\bar{E}_j)}{\{E_2 + F_{22}(\bar{E}_j) - E_1 - F_{11}(\bar{E}_j)\}^2} \quad (5.31)$$

式 (5.31) を式 (5.30) に代入して計算すると式 (5.32)を得る。

$$\bar{E}_1 = E_1 + F_{11}(\bar{E}_1) - \frac{F_{12}(\bar{E}_1)F_{21}(\bar{E}_1)}{\{E_2 + F_{22}(\bar{E}_1) - E_1 - F_{11}(\bar{E}_1)\}^2} \quad (5.32a)$$

$$\bar{E}_2 = E_2 + F_{22}(\bar{E}_2) + \frac{F_{12}(\bar{E}_2)F_{21}(\bar{E}_2)}{\{E_2 + F_{22}(\bar{E}_2) - E_1 - F_{11}(\bar{E}_2)\}^2} \quad (5.32b)$$

式 (5.32) よりエネルギーシフト量 ΔE_j は連続準位との一次の干渉を表す成分 F_{11} と F_{22} および連続準位を介した $LO_1 - LO_2$ モード間の二次の干渉を表す成分 F_{12} と F_{21} により決まることがわかる。また、式 (5.32) の第 3 項の前の符号は LO_1 と LO_2 の間で逆符号になっている。これは連続準位を介した LO_1 と LO_2 の干渉によるエネルギーシフトは互いに反交差することを示す。ここで、式 (5.8) より $F_{12}(E) = F_{21}(E)$ であることおよび近似として $F_{11}(\bar{E}_1) \approx F_{22}(\bar{E}_2)$ 、 $F_{12}(\bar{E}_2)F_{21}(\bar{E}_2) \approx F_{12}(\bar{E}_1)F_{21}(\bar{E}_1)$ 、

$E_2 - E_1 \gg F_{22}(\bar{E}_1) - F_{11}(\bar{E}_1)$ 、 $F_{22}(\bar{E}_2) - F_{11}(\bar{E}_2)$ を適用すると、 F_{11} と F_{12} および F_{12} は式 (5.33) により書かれる。

$$F_{11}(\bar{E}_1) = F_{22}(\bar{E}_2) = \frac{\Delta E_2 + \Delta E_1}{2} \quad (5.33a)$$

$$|F_{12}(\bar{E}_1)| = |F_{12}(\bar{E}_2)| = \sqrt{\frac{(E_2 - E_1)(\Delta E_2 - \Delta E_1)}{2}} \quad (5.33b)$$

以下では本節に述べた理論を用いて実験結果の解析を行う。

5.3 実験方法

$Ga_{0.5}In_{0.5}P$ 薄膜は $GaAs$ 単結晶基板上に有機金属気相成長法によってエピタキシャル成長され、 Zn 添加により p 型化された。基板結晶としてアンドープ試料では (115)、p 型試料では (001) から [110] に向けて 10° 傾斜した面をもつ $GaAs$ 結晶が用いられた。 $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ 層の膜厚は約 $1 \mu m$ であった。アクセプタ密度は接合容量測定により求められ、5.4、6.6、8.7、9.4、 $18 (\times 10^{17} cm^{-3})$ をもつ 5 種の結晶が用いられた。正孔密度は価電子帯とアクセプタ準位における電荷中性条件により算出された。価電子帯エネルギーは波数に対する放物線近似を用いて求められた。軽い正孔および重い正孔の有効質量の値として 0.14 および 0.48 [38] が用いられた。価電子帯の重複度は 4 と仮定された。アクセプタの活性化エネルギー E_a は式 (5.34) より求められた。[39]

$$E_a = 45.75(\text{meV}) - 8.2 \times 10^{-6} (\text{meV cm}^{-1}) \times p^{1/3} \quad (5.34)$$

ここで、 p は正孔密度を表す。電荷中性条件により算出された正孔密度はそれぞれ、3.2、3.8、4.6、4.8、7.2 ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) であった。

アンドープおよび p 型 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 試料のラマン分光測定が行われた。用いられたラマン分光器 (JASCO、NRS-5100) の焦点距離および回折格子の刻線数はそれぞれ 30 cm および 1800 gr/mm であった。測定は室温において後方散乱配置により行われた。励起レーザとして波長 785 nm のダイオードレーザが用いられた。スペクトル分解能は 0.3 cm^{-1} であった。励起光のスポット径は $1 \mu\text{m}$ であった。 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5 : 1$ の組成をもつ溶液により GaAs 基板をエッチングして測定し、GaAs 基板からのルミネッセンスを除去した。

5.4 アンドープおよび p 型 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ のラマン散乱測定および非対称形状の評価

図 5.2 にアンドープおよび p 型 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ のラマン散乱測定結果を示す。図 5.2 (a) はアンドープ試料のスペクトルを示す。図 5.2 (b)–(f) はそれぞれ、正孔密度 3.2、3.8、4.6、4.8、7.2 ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) の p 型試料のスペクトルを示す。330 cm^{-1} 、360 cm^{-1} 、380 cm^{-1} のピークはそれぞれ InP 様 TO フォノン (TO_1)、 LO_1 、 LO_2 のラマンピークである。[28、29] 閃亜鉛鉱構造に対する (001) 後方散乱配置では TO フォノンモードはラマン禁制であるが、混晶組成比の揺らぎや(001) からのオフ角度に起因し

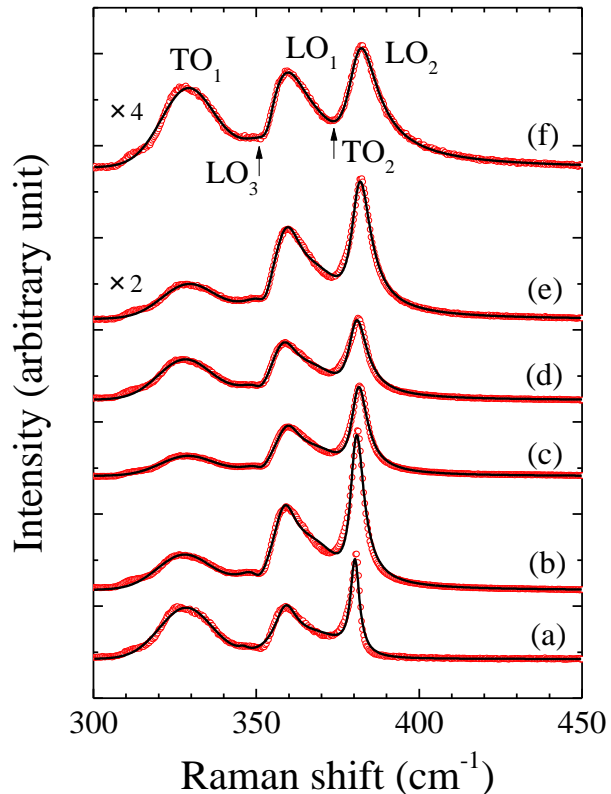


図 5.2 アンドープおよび p 型 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ のラマン散乱スペクトル (a) : 電子密度 10^{16} cm^{-3} 以下のアンドープ $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ (b) : $[p] = 3.2 \times 10^{17}$ (c) : $[p] = 3.8 \times 10^{17}$ (d) : $[p] = 4.6 \times 10^{17}$ (e) : $[p] = 4.8 \times 10^{17}$ (f) : $[p] = 7.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $[p]$ は p 型試料の正孔密度を示す。実線はフィッティング結果を示す。

た選択則の緩和のために TO フォノンモードが観測されていると考えられる。[32] TO₁と LO₁ および LO₂ に対してそれぞれのピークの非対称性を評価する。図 5.3 に各フォノンモードのピークにおいて規格化されたスペクトルを示す。TO₁はほぼ対称形であるのに対して、LO₁と LO₂ ではピークの高エネルギー側のエネルギー広がり低エネルギー側のそれと比較して大きい非対称形状をもつ。LO₂ では正孔密度の増加に伴って非対称形状が顕在化する。図 5.3 (d) に LO₁ と LO₂ に対して測定された w_1/w_2 を示す。 w_1, w_2, h, H の定義は挿入図に示す。LO₁ と LO₂ に対する値をそれぞれ黒点および白抜き黒丸で示す。 w_1 / w_2 が 1 より大きいことはピークの高エネルギー側のエネルギー幅が低エネルギー側のエネルギー幅に対して大きい非対称性を有することを示す。実線、破線、点線はそれぞれ 1 離散準位と連続準位の Fano 干渉において非対称パラメータ $q = 5.0, 2.5, 1.6$ の場合に計算されたスペクトル形状に対する w_1 / w_2 の h / H 依存性を表す。Fano 干渉のスペクトルに対する w_1 / w_2 の h / H 依存性の計算値はいずれも LO₁ および LO₂ の w_1 / w_2 の h / H 依存性の実験値と一致しない。この原因として以下のことが考えられる。第一に、370 cm⁻¹ 付近の観測が報告されている GaP 様 TO モード (TO₂) [28, 29] により、LO₁ の w_2 および LO₂ の w_1 が増加する。第二に、LO₁ と LO₂ の間のエネルギー

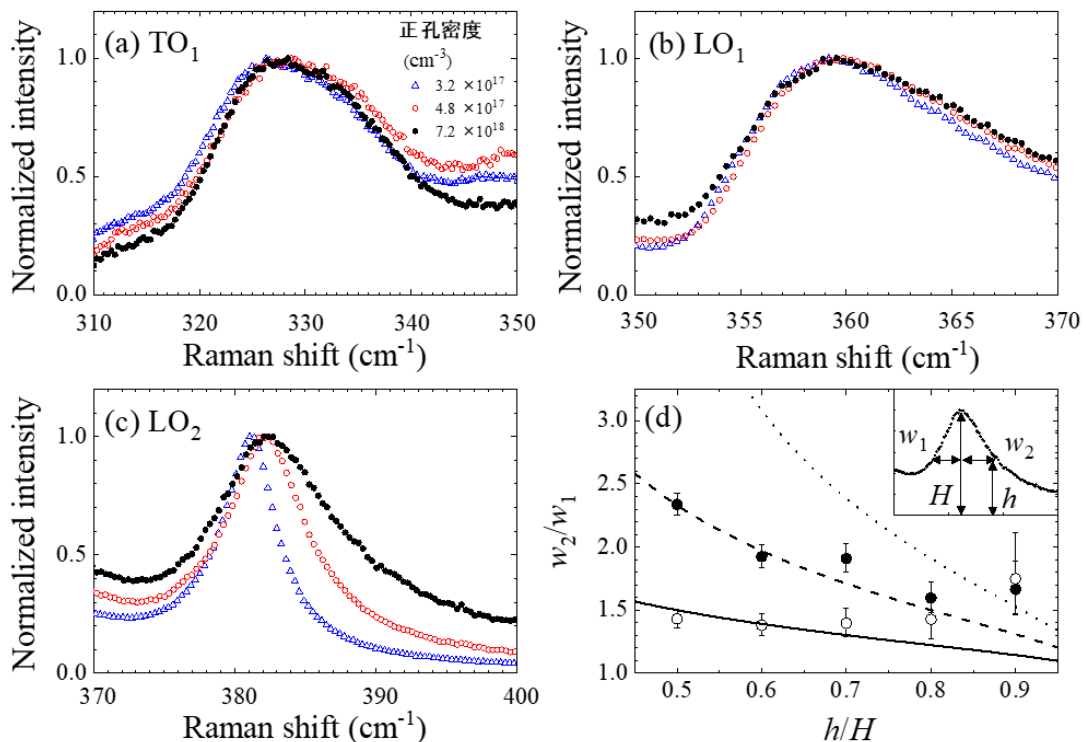


図 5.3 規格化されたラマンスペクトル (a)–(c) および正孔密度 $7.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のスペクトル形状特性 (d)
 バックグラウンドを差し引いた後に (a) TO₁, (b) LO₁, (c) LO₂ のピークに対してそれぞれ規格化を行った。(d) では黒点および白抜き黒丸によりそれぞれ LO₁ および LO₂ のスペクトル形状特性を示す。 w_1, w_2, h, H の定義は図中に記載されている。実線、破線、点線は 1 種 LO フォノン - 連続準位の干渉に対してそれぞれ $q = 5.0, 2.5, 1.6$ の場合の w_1 / w_2 を示す。

一領域における量子干渉による両者の弱めあいの干渉により LO₁ の w_2 および LO₂ の w_1 が減少する。第三に、352 cm⁻¹ 付近の LO₃ および TO₁ との重なりにより LO₁ の w_1 は影響を受ける。したがって、これらのピークを考慮したピークフィッティングの解析が必要であることがわかる。

5.5 アンドープおよび p 型 Ga_{0.5}In_{0.5}P のラマン散乱スペクトルのフィッティング解析

まず、アンドープ Ga_{0.5}In_{0.5}P 試料のスペクトルフィッティング解析を示す。ここでは TO₁、TO₂、LO₁、LO₂、LO₃ の 5 つのフォノンモードを考慮し、LO フォノンモードに対してローレンツ関数を適用し、TO フォノンモードに対してガウス関数を適用した。TO フォノンモードの観測は上記のように運動量保存則の破れまたは結晶の対称性の低下に伴うラマン選択則の緩和に起因する。図 5.2 の実線にフィッティング結果を示す。フィッティング曲線は実験結果をよく再現している。表 5.1 に得られたフィッティングパラメータを示す。LO₃ のエネルギーとして得られた 346 cm⁻¹ は文献値 [33 – 37] で得られている 352 cm⁻¹ ~ 354 cm⁻¹ と比較して小さい。文献値で扱われた試料の成長面は (001) であるのに対して本研究では (115) であるため、A₁ - E 混合モードのエネルギーが異なる。A₁ - E 混合モードのエネルギーは式 (5.35) で表される。[40]

$$E_{LO}^2 = E_{LO}^2(A_1)\cos^2 \theta + E_{LO}^2(E)\sin^2 \theta \quad (5.35)$$

ここで、 $E_{LO}(A_1)$ および $E_{LO}(E)$ は A₁(LO) および E(LO) フォノンのエネルギーであり、それぞれの値として 340 cm⁻¹ および 358 cm⁻¹ [41] が用いられた。θ は [111] とフォノン伝搬方向のなす角である。(115) 成長試料では後方散乱配置におけるラマン散乱で生成されるフォノンの

表 5.1 アンドープ Ga_{0.5}In_{0.5}P 試料に対するフィッティング結果
かっこの中の値はフィッティングの誤差範囲である。

Phonon mode	Peak intensity (arbitrary unit)	Mode energy (cm ⁻¹)	Broadening factor (cm ⁻¹)
TO ₁	875 (2)	328.4	11.4
TO ₂	340 (9)	368.2 (0.4)	11.0 (0.6)
LO ₁	754 (27)	358.9	4.3 (0.1)
LO ₂	1606 (8)	380.3	1.7
LO ₃	67 (5)	346.1 (0.2)	2.1 (0.3)

波数ベクトルの向きは [001] から [111] へ 15.8° 傾いた向きである。[001] と [111] のなす角は 54.7° であるため、 θ は $54.7^\circ - 15.8^\circ = 38.9^\circ$ と算出される。式 (5.35) と $\theta = 38.9^\circ$ より、 $A_1 - E$ 混合モードのエネルギーは 347.2 cm^{-1} と計算される。この値はフィッティングにより得られた値とよく一致する。

次に p 型 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 試料について式 (5.36) を用いたフィッティング解析結果を示す。

$$I(E) = I_{\text{TO}_1}(E) + I_{\text{TO}_2}(E) + C_{\text{LO}}I_{\text{LO}}(E) + C \quad (5.36)$$

$I_{\text{LO}}(E)$ として式 (5.21) で表される 3 種 LO フォノン系の量子干渉による光学スペクトルの式を用いた。 I_{TO_1} および I_{TO_2} は TO_1 および TO_2 のピーク関数である。 I_{TO_1} および I_{TO_2} として、アンドープ試料の解析と同様にガウス関数を適用した。 TO フォノンのエネルギー幅および量子干渉の影響を除いた LO フォノンのエネルギー広がり γ_1 および γ_2 はアンドープ試料のスペクトルフィッティングで得られた値を用いた。 TO_1 と TO_2 のエネルギー差はアンドープ試料のそれと等しくなるようにフィッティングを行った。スペクトルフィッティング結果を図 5.2 に実線として示す。フィッティング曲線は実験結果を再現していることがわかる。図 5.4 に LO_3 を考慮したモデルおよび考慮しないモデルにおけるスペクトルフィッティング結果を示す。 LO_3 を考慮すると 350 cm^{-1} から 360 cm^{-1} 付近における実験結果がより正確に再現される。表 5.2 および表 5.3 にフィッティングにより得られたパラメータを示す。 TO フォノンのピーク強度および LO フォノンのピーク強度 C_{LO} はアクセプタ密度に対する一定の依存性をもたない。これは GaAs 基板をエッチングした $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 薄膜の表面粗さに起因すると考えられる。

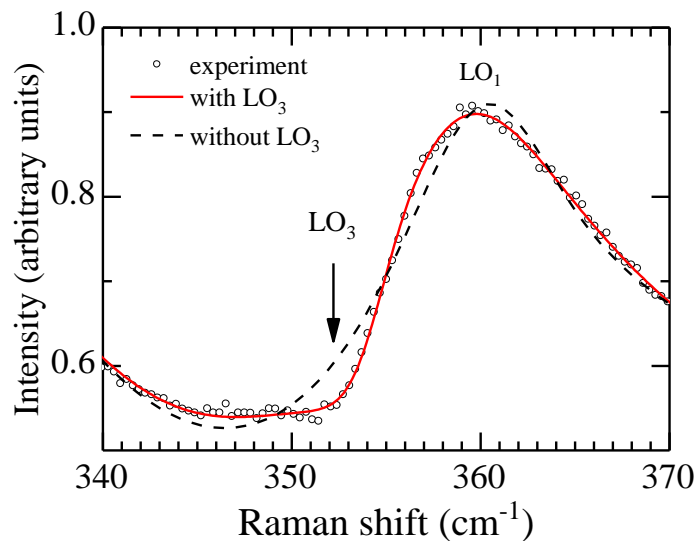


図 5.4 LO_3 の有無によるフィッティング結果の比較

表5.2 p型 Ga_{0.5}In_{0.5}P 試料のフィッティングより得られた TO₁ および TO₂ モードのパラメータ

Mode	Acceptor density (10 ¹⁷ cm ⁻³)					
	Hole density (10 ¹⁷ cm ⁻³)					
	5.4	6.6	8.7	9.4	18	
	3.2	3.8	4.6	4.8	7.2	
	Peak intensity (arb.unit)	573 (3)	320 (3)	663 (3)	276 (3)	320 (3)
TO ₁	Mode energy (cm ⁻¹)	327.7	328.6 (0.1)	327.9	329.0 (0.1)	328.8 (0.1)
	Broadening factor (cm ⁻¹)	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4
	Peak intensity (arb.unit)	808 (4)	474 (4)	554 (6)	417 (5)	210 (18)
TO ₂	Mode energy (cm ⁻¹)	367.5	368.5	367.8	368.8	368.7
	Broadening factor (cm ⁻¹)	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0

図 5.5 に非対称パラメータ q_j ($j = 1, 2$) の正孔密度依存性を示す。正孔密度増加に伴う $|q_j|$ の減少は非対称形状の顕在化を表す。また、 $q_j > 0$ は高エネルギー側のピーク幅が低エネルギー側のピーク幅より大きいことを示す。これは、図 5.3 で考察した非対称性の特徴と一致する。 $|q_3|$ は $|q_1|$ および $|q_2|$ より小さい。これは自然超格子構造を形成している領域において、より顕著な非対称性が生じることを示す。原因として、自然超格子構造を形成している領域に正孔が閉じ込められることにより正孔密度が高くなっていることが考えられるが、はっきりとはわかっていない。図 5.6 に $\bar{\Gamma}_j$ ($j = 1, 2$) の正孔密度依存性を示す。LO₁ と LO₂ では正孔密度増加に伴って $\bar{\Gamma}_j$ が増加する。TO₁ では図 5.3 (a) に示すように正孔密度増加に伴うエネルギー広がりが見られない。LO フォノンモードにおけるエネルギー広がりにはアクセプタ密度増加に伴う結晶性悪化などの量子干渉以外の外的要因によるものではないと考えられ

表5.3 p型Ga_{0.5}In_{0.5}P試料のフィッティング解析におけるLO₁、LO₂、LO₃に対するパラメータ

Mode	Acceptor density (10^{17} cm^{-3})					
	Hole density (10^{17} cm^{-3})					
	5.4	6.6	8.7	9.4	18	
	3.2	3.8	4.6	4.8	7.2	
C_{LO} (arbitrary units)	2.5 (0.4)	0.9 (0.2)	1.1 (0.3)	1.9 (0.3)	1.6 (0.4)	
q_1	113.6 (17.3)	94.4 (13.0)	73.9 (8.0)	45.5 (4.0)	21.9 (2.8)	
LO ₁	$\bar{\Gamma}_1$ (cm^{-1})	1.4 (0.3)	2.2 (0.3)	2.7 (0.4)	3.1 (0.3)	5.6 (1.8)
	\bar{E}_1 (cm^{-1})	358.8 (0.2)	359.8 (0.1)	358.6 (0.4)	359.6 (0.2)	359.3 (2.7)
	E_1 (cm^{-1})	358.2	359.2	358.5	359.6	359.4
	q_2	74.4 (6.2)	78.7 (10.6)	58.0 (7.7)	39.6 (3.4)	21.6 (2.7)
LO ₂	$\bar{\Gamma}_2$ (cm^{-1})	1.8	2.4	3.0 (0.1)	3.2 (0.1)	5.5 (0.3)
	\bar{E}_2 (cm^{-1})	380.8	381.5	381.0 (0.1)	382.0	382.6 (0.5)
	E_2 (cm^{-1})	379.6	380.5	379.9	380.9	380.8
	q_3	11.0 (0.8)	10.4 (1.3)	13.6 (1.6)	6.1 (0.6)	4.1 (5.3)
LO ₃	$\bar{\Gamma}_3$ (cm^{-1})	2.5 (0.1)	2.4 (0.2)	2.7 (0.2)	2.4 (0.2)	2.6 (1.8)
	\bar{E}_3 (cm^{-1})	349.6 (0.2)	350.8 (0.5)	350.1 (0.4)	351.8 (0.4)	352.7 (2.5)
	E_3 (cm^{-1})	348.3	349.3	348.6	349.6	349.5

る。 $\bar{\Gamma}_3$ の値は、正孔密度 $3.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ では $\bar{\Gamma}_1$ や $\bar{\Gamma}_2$ の値より大きく、正孔密度 $7.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ では $\bar{\Gamma}_1$ および $\bar{\Gamma}_2$ の値より小さい。LO₃ のピーク強度は他の 2 つの LO フォノンモードと比較して小さいため、フィッティングにおける $\bar{\Gamma}_3$ と γ_3 の分離が困難であったと考えられる。

格子ひずみなど量子干渉以外の外的要因によるエネルギーシフトを除去して量子干渉によるエネルギーシフトを評価した。格子ひずみによるエネルギーシフト量は TO フォノンと LO フ

オンで等しいと仮定した。[42] 具体的には、アンドープ試料のスペクトルフィッティング結果より TO_1 と LO_j のエネルギー差を求め、その差がp型試料における TO_1 と量子干渉の影響を除外した LO フォノンのエネルギー E_j の差と等しくなるようにp型試料の E_j を求めた。このようにして求められた E_j とスペクトルフィッティングにより得られた \bar{E}_j の差を量子干渉によるエネルギーシフト量 ΔE_j ($j = 1 \sim 3$)とした。その結果を表5.4に示す。誤差範囲と比べて有意なエネルギーシフト量が得られたことから、量子干渉によるエネルギーシフトが検知されたと考えられる。 LO_1 のシフト量が LO_2 および LO_3 のシフト量と比較して小さい点などの詳細は5.7節で考察する。

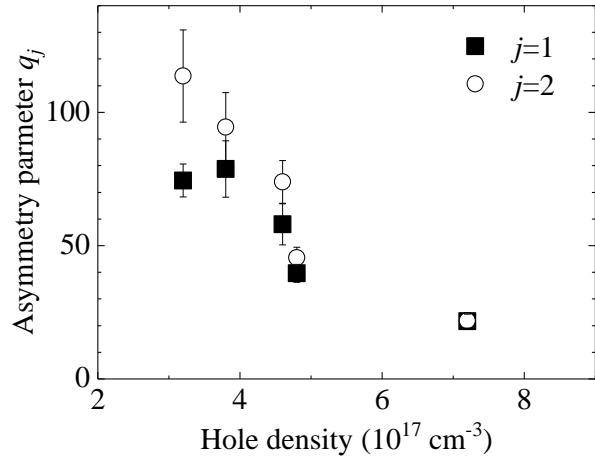


図5.5 フィッティングにより得られた非対称パラメータ q_j ($j = 1, 2$)

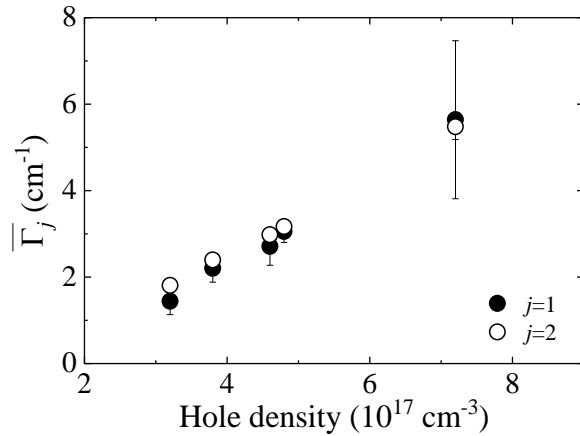


図5.6 フィッティングにより得られた $\bar{\Gamma}_j$ ($j = 1, 2$)

表 5.4 ラマン散乱スペクトルのフィッティングより得られた量子干渉によるエネルギーシフト ΔE_j ($j = 1 - 3$)

	Acceptor density (10^{17} cm^{-3})				
	5.4	6.6	8.7	9.4	18
ΔE_1 (cm^{-1})	0.5 (0.2)	0.6 (0.1)	0.0 (0.4)	0.1(0.2)	-0.1 (2.7)
ΔE_2 (cm^{-1})	1.2	1.0	1.1 (0.1)	1.1	1.8 (0.5)
ΔE_3 (cm^{-1})	1.3 (0.2)	1.6 (0.5)	1.5 (0.4)	2.2 (0.4)	3.2 (2.5)

5.6 q の決定要因および Γ の材料依存性の考察

式 (5.21) の分子では各 LO フォノンモードに起因する成分は q_j / ϵ_j で表される。 q_j / ϵ_j は $q_j \Gamma_j$ に比例しており、 $q_3 \Gamma_3$ は $q_1 \Gamma_1$ や $q_2 \Gamma_2$ の 9 ~ 21 % に留まる。これは図 2.15 のフォトルミネッセンス測定で調査したように、自然超格子構造を形成している領域の体積比が小さいことに起因している。そこで、まず LO_1 および LO_2 の量子干渉に関するパラメータについて議論する。 q_j の符号に関して式 (5.26) の被積分関数の符号は $E' < \bar{E}_j$ および $\bar{E}_j < E'$ においてそれぞれ正および負になる。 δ が十分小さいときに、 \bar{v}_{E_j} に対して摂動論による展開を適用すると、被積分関数の絶対値は $E' = \bar{E}_j$ で最大値をとり、 E' が \bar{E}_j から離れるにつれて減少する。したがって、式 (5.26) の積分は $E = \bar{E}_j$ 近傍における $g_c(E)$ の傾きに依存する。 $E = \bar{E}_j$ における $g_c(E)$ の傾きが正のとき積分値は負になり、 $E = \bar{E}_j$ における $g_c(E)$ の傾きが負のとき積分値は正になる。図 5.7 に室温における p 型 $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ の $g_c(E)$ の計算結果を示す。参考文献 [16] の p 型 GaAs の Fano 干渉の結果と比較するために、10 K における正孔密度 $8.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ をもつ p 型 GaAs の $g_c(E)$ の計算結果も重ねて示されている。正孔密度 $7.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ をもつ p 型 $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ の結果では、 LO_1 および LO_2 のエネルギー (44.6 meV および 47.1 meV) における $g_c(E)$ の傾きは負である。この理論的予測は実験のフィッティング解析において正の符号をもつ q_1 および q_2 が得られたことと整合している。また、p 型 GaAs では LO フォノンエネルギーで

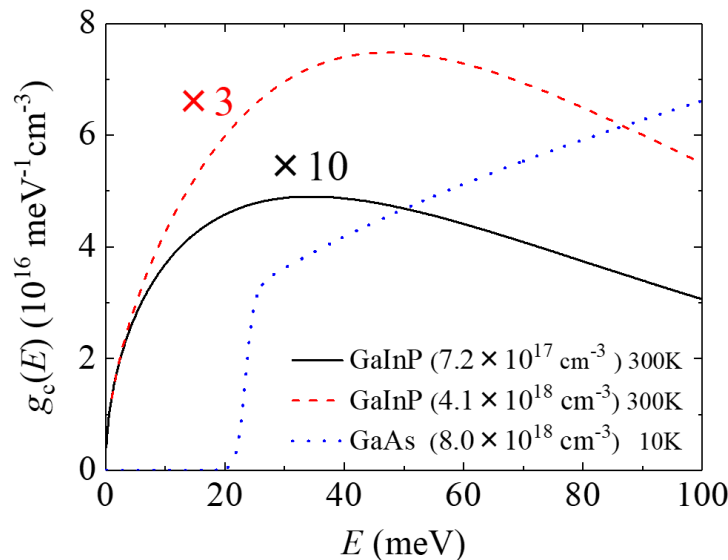


図 5.7 p 型 $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ および p 型 GaAs [16] に対する $g_c(E) = f_T(E_{lh}) [1 - f_T(E_{hh})] \rho(E)$ の計算結果

$f_T(E)$ は価電子帯およびアクセプタ準位の電荷保存則よりフェルミエネルギーを算出して求められた。軽い正孔、重い正孔の有効質量は $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ および GaAs についてそれぞれ 0.48、0.14 および 0.50、0.082 とした。

ある 36 meV における $g_c(E)$ の傾きは正である。これは参考文献 [16] の実験結果において負の符号をもつ q が得られたことに整合する。これらの結果より非対称パラメータ q_j の符号は $E = \bar{E}_j$ 近傍における $g_c(E)$ の傾きによって決まると考えられる。

図 5.8 にスペクトルフィッティングにより得られた量子干渉によるエネルギー幅 $\bar{\Gamma}_j$ の $g_c(E_j)$ 依存性を示す。 $j = 1, 2$ においてともに $g_c(E_j)$ の増加に伴って $\bar{\Gamma}_j$ は増加する。式 (5.27) に基づいて $\bar{\Gamma}_j$ の $g_c(E_j)$ 依存性を線形フィッティングした結果を図 5.8 の実線により示す。LO₁ および LO₂ に対してほぼ同じフィッティング曲線が得られたため、図 5.8 には LO₂ のフィッティング結果を示す。図 5.8 の青点および緑点に p 型 GaAs [16] および p 型 Si [11] の文献値を示す。p 型 GaAs の結果は p 型 Ga_{0.5}In_{0.5}P のフィッティング曲線の外挿線より下側に位置し、p 型 Si の結果はさらに下側に位置する。これらの変化は式 (5.27) の比例係数に含まれる \bar{v}_{E_j} の材料依存性に起因していると考えられる。LO フォノン-価電子帯間遷移系における量子干渉では \bar{v}_{E_j} は電子-フォノン相互作用に起因する。極性半導体である p 型 Ga_{0.5}In_{0.5}P および p 型 GaAs の電子-フォノン相互作用ではフリーリッチ相互作用が支配的であるため、変形ポテンシャル相互作用が支配的となる p 型 Si と比較して p 型 Ga_{0.5}In_{0.5}P や p 型 GaAs では \bar{v}_{E_j} が大きいと考えられる。さらに、フリーリッチ相互作用の強度を決める 1 要素である動的な分極の大

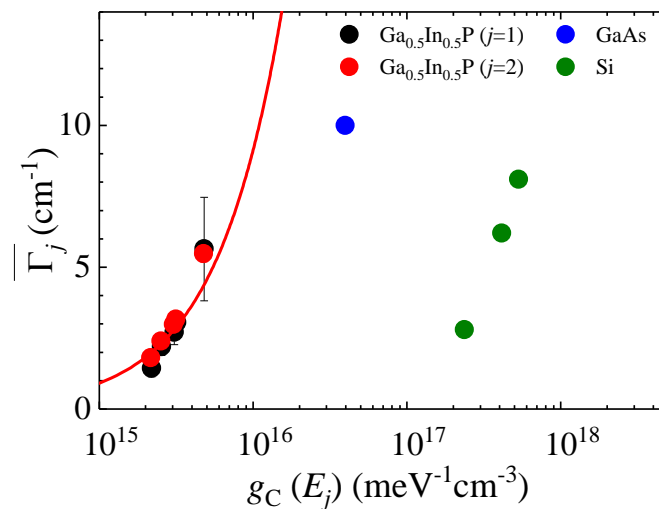


図 5.8 スペクトルフィッティングにより得られた量子干渉によるエネルギー幅 $\bar{\Gamma}_j$ ($j = 1, 2$) の連続準位の状態密度 $g_c(E_j)$ 依存性
実線は LO₂ に対する線形フィッティング結果である。

さを示す $1/\varepsilon(\infty) - 1/\varepsilon(0)$ は p 型 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ では 0.024 であり p 型 GaAs では 0.016 であることは p 型 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の $\bar{\nu}_{E_j}$ が p 型 GaAs より大きいことを説明できる。これらの結果は $\bar{\Gamma}_j$ は $g_c(E)$ の LO フォノンエネルギー近傍の値に比例することおよび $\bar{\Gamma}_j$ の $g_c(E_j)$ 依存性は材料によって異なる電子-フォノン相互作用強度に依存することを示す。

5.7 複数種 LO フォノン系の量子干渉の評価

本節では、量子干渉により生じる複数種 LO フォノンモードの強め合いおよび弱め合いの干渉や連続準位を介した結合について議論する。図 5.9 に各 LO 準位が別々に連続準位と干渉する場合の Fano 干渉のスペクトルと 3 種 LO フォノンが同一の連続準位と干渉する場合のスペクトルを示す。各 LO フォノンモードと連続準位の Fano 干渉のスペクトルは式 (5.37) を用いて計算された。

$$I_j(E) = \frac{(q_j + \varepsilon_j)^2}{1 + \varepsilon_j^2} \quad (5.37a)$$

$$\varepsilon_j = \frac{E - E_j - \Delta E_j - i\gamma_j}{\bar{\Gamma}_j} \quad (5.37b)$$

実験結果のフィッティング解析で得られたパラメータを用いて計算された LO_j と連続準位の Fano 干渉のスペクトルを I_j とする。式 (5.21) で計算される 3 種 LO フォノンモードが同一の連続準位と干渉するときのスペクトルを II とする。 II 、 I-1 、 I-2 、 I-3 をそれぞれ実線、破線、点線、一点鎖線で示す。計算は正孔密度 $7.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ をもつ試料のスペクトルフィッティングで得られたパラメータを用いて行われた。 $390 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ における II の強度は I-1 および I-2 より大きい。また、 $360 \sim 380 \text{ cm}^{-1}$ における II の強度は I-1 および I-2 より小さい。これらの結果は $390 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ において LO_1 と LO_2 の強め合いの干渉がおり、 $360 \sim 380 \text{ cm}^{-1}$ において LO_1 と LO_2 の弱め合いの干渉が生じていることを示す。 352 cm^{-1} 付近において II の強度に落ち込み構造がみられる。これは LO_1 と LO_3 の弱め合いの干渉に起因する。これは LO_1 と LO_3 の波動関数が空間的に重なっていることを示す。ラマン分光法で検知される LO フォノンモードは波長が長い Γ 点付近のモードであるため、自然超格子構造を形成していない領域から自然超格

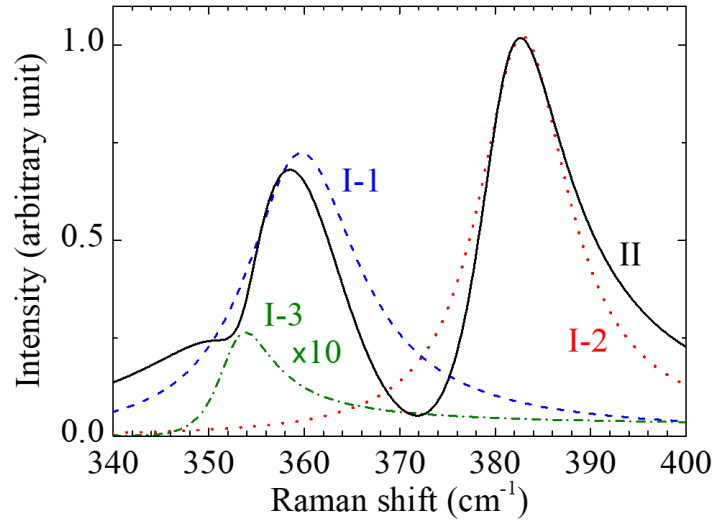


図 5.9 LO₁、LO₂、LO₃ が単独で連続準位と結合する場合の Fano 干渉のスペクトルの計算結果 (I-1、I-2、I-3) および LO₁、LO₂、LO₃ が連続準位と結合する場合のスペクトルの計算結果 (II) I-1、I-2、I-3 および II はフィッティングにより得られたパラメータを用いて計算された。

子構造を形成している領域に波動関数が染み出すことにより LO₁ と LO₃ の量子干渉が成立すると考えられる。また、今回用いた試料では自然超格子構造が形成されている領域の体積比は小さいため、I-3 の強度は I-1 および I-2 と比較して小さい。

連続準位を介した複数種 LO フォノンモード間の相互作用を表す行列要素 F_{jk} について考察する。3 種 LO フォノンモードを考慮すると 3×3 行列の対角化に伴って固有値の表式が複雑になるため、まずは主な LO₁ と LO₂ に関する F_{11} および F_{22} と F_{12} に着目する。実験結果の解析から得られた E_1 、 E_2 、 ΔE_1 、 ΔE_2 より式 (5.33) を用いて F_{11} 、 F_{22} 、 F_{12} を算出した。正孔密度が最も高い試料の結果では ΔE_1 の誤差範囲が大きいため、2 番目に高い正孔密度 $4.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ をもつ試料に対して計算を行った。式 (5.33) に関する近似について考察する。フィッティングにより得られた LO₁ と LO₂ の q_j および $\bar{\Gamma}_j$ についてフォノンモードに対するこれらの値の違いはほとんどないことから、式 (5.10) の積分結果は $E = \bar{E}_1$ および $E = \bar{E}_2$ に対してほぼ同じであるため、 $|F_{11}(\bar{E}_1)| = |F_{22}(\bar{E}_2)|$ および $|F_{12}(\bar{E}_1)| = |F_{12}(\bar{E}_2)|$ の近似は成立すると考えられる。LO₁ および LO₂ のエネルギーシフト量は数 cm^{-1} であり、これは LO₁ と LO₂ のエネルギー差 (20 cm^{-1}) と比較して十分小さいため、 $E_2 - E_1 + F_{22}(\bar{E}_i) - F_{11}(\bar{E}_i)$ における $F_{11}(\bar{E}_i)$ および $F_{22}(\bar{E}_i)$ は $E_2 - E_1$ に対して無視することはできると考えられる。これらの点より式 (5.33a) および式 (5.33b) における近似は成立する。 $F_{11}(\bar{E}_1) = F_{22}(\bar{E}_2) = 0.6 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ 、 $|F_{12}(\bar{E}_1)| = |F_{12}(\bar{E}_2)| = 3.3 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$ と求められる。この結果では F_{12} の値が F_{11} および F_{22} より大きい。この原因について考察する。

F_{jk} の E 依存性を式 (5.10) より計算する。図 5.10 (a) に式 (5.10) の被積分関数の計算結果を示す。 $g_c(E)$ は正孔密度 $4.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ に対して室温を仮定して計算された。 V_{E1} および V_{E2} は式 (5.5) を用いて計算された。 δ 'は $\bar{\Gamma}_j$ と同じ値を仮定して 3.1 cm^{-1} (LO_1) お

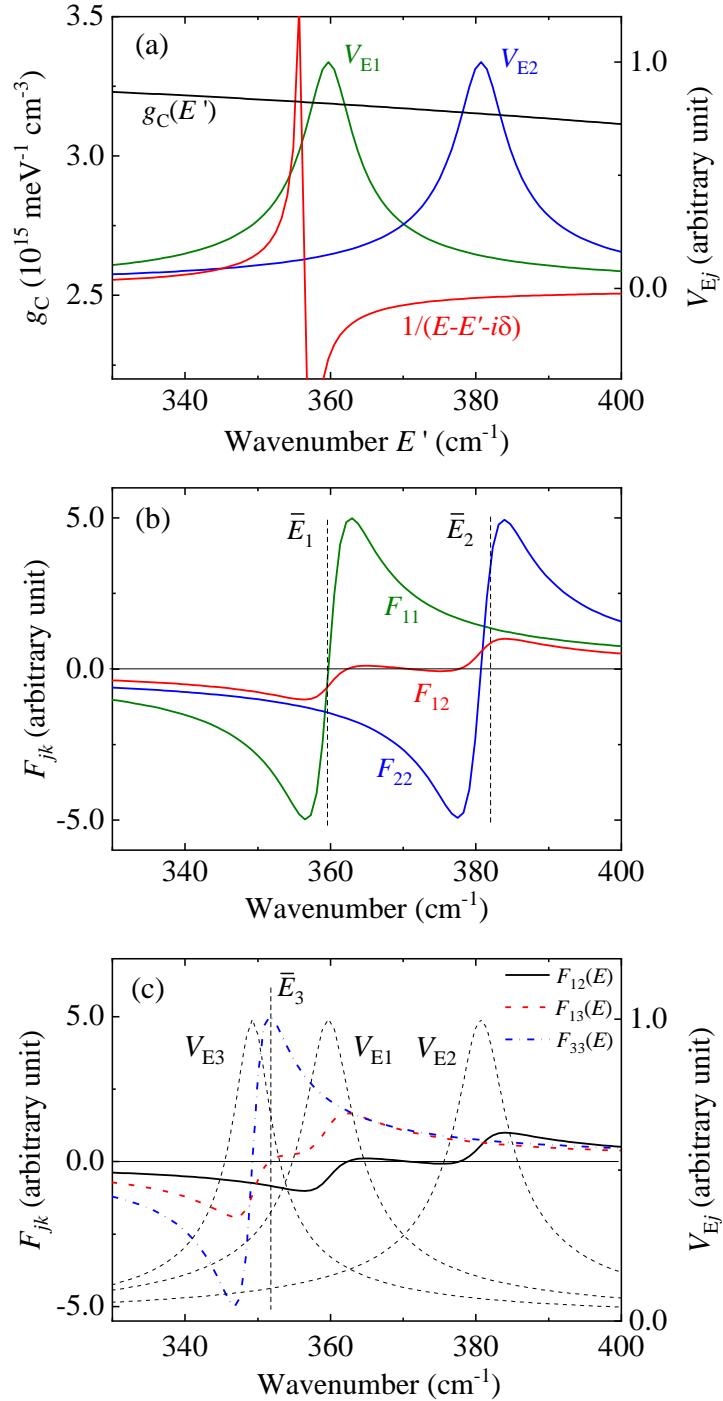


図 5.10 (a) : 関数 V_{E1} 、 V_{E2} 、 $\text{Re} [1 / (E-E'-i\delta)]$ (一例として $E = 356.5 \text{ cm}^{-1}$ の場合) の計算結果 (b) : F_{11} 、 F_{22} 、 F_{12} の計算結果 (c) : F_{33} 、 F_{13} の計算結果

よび 3.2 cm^{-1} (LO_2) とした。被積分関数の分母 $E-E'+i\delta$ は $\delta = 0.01 \text{ cm}^{-1}$ として計算され、図 5.10 (a) では一例として $E = 356.5 \text{ cm}^{-1}$ における計算結果が示されている。図 5.10 (b) に計算された $F_{jk}(E)$ を示す。この積分結果は式 (5.5) 中の V_1 と V_2 に依存するが、本実験では V_j を得る手段がないため $V_1 = V_2$ とし、絶対値は不明として計算した。このため、 $F_{jk}(E)$ は任意単位となり、絶対値は求められない。 E に対する F_{jk} の変化や F_{jk} 間の大小関係に関して実験結果との比較から考察を行う。図 5.10 (b) より、 $E = \bar{E}_1$ および $E = \bar{E}_2$ 近傍では F_{11} と F_{22} の値は大きく変化しており、 F_{12} より小さくなり得ることがわかる。この大小関係は実験結果のフィッティングパラメータ ΔE_j より求めた F_{11} および F_{22} が F_{12} より小さいことと整合する。

次に LO_3 のエネルギーシフトについて考察する。 LO_3 に関してエネルギーが近い LO_1 との結合に着目する。式 (5.32a) および (5.32b) より連続準を介した離散準位の結合により LO フォノンのエネルギーはお互いに遠ざかる方向にシフトするため、 F_{13} は LO_3 のエネルギーの低エネルギーシフトに寄与すると考えられる。これに対して LO_3 のエネルギーシフトが正であることは F_{33} が LO_3 のエネルギーの高エネルギーシフトに寄与し、その影響が F_{13} より大きいことを示す。図 5.10 (c) に LO_3 に対する $F_{jk}(E)$ の計算結果を示す。 LO_3 の δ' は 2.4 cm^{-1} とした。図中の点線に示す $E = \bar{E}_3$ 近傍において F_{13} がほぼ 0 となっており、 $F_{33} > F_{13}$ であることがわかる。 LO_1 と LO_2 のエネルギー差が 20 cm^{-1} であるのに対して、 LO_1 と LO_3 のエネルギー差は 10 cm^{-1} 以下である。このため、 F_{13} の E 依存性は F_{12} のそれと形状が大きく異なっている。これらの結果は $F_{jk} (j \neq k)$ の E 依存性は LO_j および LO_k のエネルギー差に依存する可能性があることを示す。 $F_{jk}(E) (j = k)$ は $E = \bar{E}_j$ の近傍で大きく変化しているため、この近傍のどの値をとるかによって見積もられるエネルギーシフト量が大きく変化する。このような点で連続準位を介した LO フォノン間の相互作用による各 LO フォノンモードのエネルギーシフト量の決定機構に関しては議論の余地がある。

5.8 実験結果に基づいた光吸収スペクトルの計算

LO フォノンエネルギー共鳴の光吸収は半導体/金属ストライプ構造において観測されている。[31] 本節で扱っている量子干渉を光吸収過程に導入することにより光吸収スペクトルの制御が可能となると考えられる。本章の実験で扱ったラマン散乱過程と光吸収過程の違いは 5.2 節で述べた量子干渉の理論において遷移演算子 T に含まれ、スペクトル形状はいずれの過程においても同様に式 (5.21) で表される。本節では実験結果の解析から

得られたフィッティングパラメータの外挿により、実験で用いた試料より高い正孔密度をもつ試料における光吸収スペクトルを計算した。

まず、 LO_1 および LO_2 の 2 種 LO フォノンモードの量子干渉が生じる場合の光吸収スペクトルの計算結果を示す。正孔密度 $2.6, 3.4, 4.1 (\times 10^{18} \text{ cm}^{-3})$ に対して計算を行った。 Γ_j は図 5.8 に示す Γ_j の外挿曲線から算出された。 q_j は 5.5 節の議論から $g_c(E)$ の $E = E_j$ における傾きに比例すると仮定して算出された。図 5.11 (a) に計算結果を示す。実線は正孔密度 $7.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の試料における実験結果のフィッティング理論曲線を示す。破線は正孔密度 $2.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の結果である。 $q_1 = 6.6, q_2 = 9.8, \bar{\Gamma}_1 = \bar{\Gamma}_2 = 15 \text{ cm}^{-1}$ を用いて計算された。正孔密度 $7.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の結果に対して、 LO_1 のピークおよび LO_2 のピークの間のエネルギー領域にみられる光吸収の極小位置が変化していることがわかる。点線は正孔密度 $3.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の結果である。 $q_1 = -0.093, q_2 = 4.5, \bar{\Gamma}_1 = \bar{\Gamma}_2 = 19 \text{ cm}^{-1}$ を用いて計算された。光吸収の極小点が LO_1 のエネルギー付近で得られている。一点鎖線は正孔密度 $4.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に対する結果である。 $q_1 = -5.8, q_2 = 0.059, \bar{\Gamma}_1 = 22 \text{ cm}^{-1}, \bar{\Gamma}_2 = 23 \text{ cm}^{-1}$ を用いて計算された。光吸収の極小位置は LO_2 のエネルギー付近で得られている。これらの変化の原因を考察する。図 5.7 に正孔密度 $4.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ における $g_c(E)$ を示す。正孔密度増加に伴い、 $g_c(E)$ の傾きが 0 である最大値が高エネルギー側にシフトし、正孔密度 $4.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ では LO_2 のエネルギーである 47.1 meV における $g_c(E)$ の傾きがほぼ 0 になる。各 LO フォノンモード位置において $g_c(E)$ の傾きが 0 になる正孔密度では q_1 または q_2 が 0 に近い値をとり、 LO_1 または LO_2 のエネルギーで光吸収が零になると考えられる。これらの結果は LO フォノン-価電子帯遷移系における電磁誘起透明化では光吸収スペクトルは $g_c(E)$ の最大位置に依存して変化し、吸収の零点位置が LO_1 および LO_2 のエネルギー

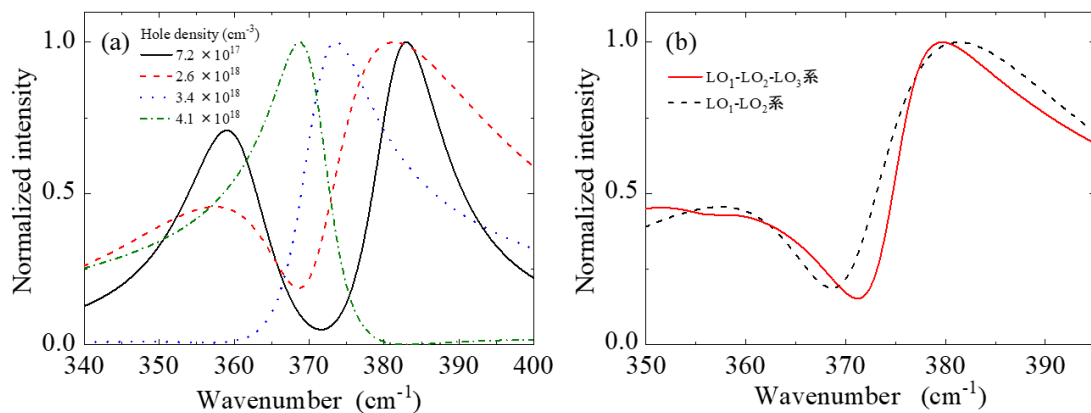


図 5.11 (a) p 型 $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ の 2 種フォノン系電磁誘起透明化スペクトルのキャリア濃度依存性 (b) p 型 $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ の電磁誘起透明化スペクトルにおける LO_3 による変調

一間で制御可能であることを示す。

最後に LO₃ の関与によるスペクトルの変化について考察する。正孔密度 $2.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の場合について計算した。5.6 節の議論より q_j および $\bar{\Gamma}_j$ は各 LO フォノンエネルギー近傍の $g_c(E)$ に依存しているため、LO₁ とエネルギーが近い LO₃ に対して、 $q_1 = q_3 = 6.6$ 、 $q_2 = 9.8$ 、 $\bar{\Gamma}_1 = \bar{\Gamma}_3 = 15 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\bar{\Gamma}_2 = 15 \text{ cm}^{-1}$ として計算を行った。図 5.11 (b) に計算結果を示す。破線は LO₁ および LO₂ のみを考慮したスペクトルである。LO₃ を考慮すると、 370 cm^{-1} 付近の光吸収の最小位置が高エネルギー側に変化し、最小値が小さくなっていることがわかる。この結果は自然超格子構造による LO₃ により、LO₁ および LO₂ の量子干渉が変調されることを示す。

参考文献

- [1] U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961)
- [2] R. P. Madden and K. Codling, Phys. Rev. Lett. **10**, 516 (1963)
- [3] A. P. Krokhmal, V. A. Gubanov, and Z. Z. Yachuk, Physics of the Solid State **45**, 1233 (2003)
- [4] S. Bar-Ad, P. Kner, M. V. Marquezini, S. Mukamel, and D. S. Chemla, Phys. Rev. Lett. **78**, 1363 (1997)
- [5] K. Maschke, P. Thomas, and E. O. Göbel, Phys. Rev. Lett. **67**, 2646 (1991)
- [6] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, K. W. West, and L. N. Pfeiffer, Nature **390**, 589 (1997)
- [7] A. E. Miroshinichenko, S. Flach, and Y. S. Kivshar, Rev. Mod. Phys. **82**, 2257 (2010)
- [8] M. Kroner, A. O. Govorov, S. Remi, B. Biedermann, S. Seidi, A. Badolato, P. M. Petroff, W. Zhang, R. Barbour, B. D. Gerardot, R. J. Warburton, and K. Karrai, Nature **451**, 311 (2008)
- [9] J. W. Ager III, W. Walukiewicz, M. McCluskey, M. A. Plano, and M. I. Landstrass, Appl. Phys. Lett. **66**, 616 (1995)
- [10] F. Cerdeira, T. A. Fjeldly, and M. Cardona, Phys. Rev. B **8**, 4734 (1973)
- [11] F. Cerdeira, T. A. Fjeldly, and M. Cardona, Solid State Commun. **13**, 325 (1973)
- [12] B. G. Burke, J. Chan, K. A. Williams, Z. Wu, A. A. Puretzky, and D. B. Geohegan, J. Raman Spectroscopy **41**, 1759 (2010)
- [13] M. Chandrasekhar, J. B. Renucci, and M. Cardona, Phys. Rev. B **17**, 1623 (1978)
- [14] J. Wagner and M. Cardona, Phys. Rev. B **32**, 8071 (1985)
- [15] D. Olego and M. Cardona, Phys. Rev. B **23**, 6592 (1981)
- [16] G. Irmer, M. Wenzel, and J. Monecke, Proceedings of 23rd international conference on the Physics of Semiconductors **1**, 217 (1996)
- [17] S. H. Pan, Z. H. Chen, K. J. Jin, G. Z. Yang, Y. Huang, and T. N. Zhao, Z. Phys. B **101**, 587 (1996)
- [18] S. E. Harris, Phys. Rev. Lett. **62**, 1033 (1989)
- [19] M. Fleishhauer, A. Imamoglu, and J. P. Marangos, Rev. Mod. Phys. **77**, 633 (2005)
- [20] K. J. Boller, A. Imamoglu, and H. E. Harris, Phys. Rev. Lett. **66**, 2593 (1991)
- [21] G. Heinze, C. Hubrich, and T. Halfman, Phys. Rev. Lett. **111**, 03360 (2013)
- [22] H. Schmidt, K. L. Campman, A. C. Gossard, and A. Imamoglu, Appl. Phys. Lett. **70**, 3455 (1997)
- [23] D. S. Lee and K. J. Malloy, Phys. Rev. B **53**, 15749 (1996)

- [24] G. B. Serapiglia, E. Paspalakis, C. Sirtori, K. L. Vodopyanov, and C. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1019 (2000)
- [25] J. F. Dynes, M. D. Frogley, M. Beck, J. Faist, and C. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 157403 (2005)
- [26] S. Marcinkevicius, A. Gushterov, and J. P. Reithmaier, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 041113 (2008)
- [27] Y. Ishitani, K. Hatta, K. Morita, and B. Ma, *J. Phys. D* **48**, 095103 (2015)
- [28] T. Kato, T. Matsumoto, and T. Ishida, *J. Appl. Phys.* **27**, 983 (1988)
- [29] G. Lucovsky, M. H. Brodsky, M. F. Chen, R. J. Chicotka, and T. Ward, *Phys. Rev. B* **4**, 1945 (1971)
- [30] A. Gomyo, T. Suzuki, K. Kobayashi, S. Kawata, I. Hino, and T. Yuasa, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 673 (1987)
- [31] M. Kondow, H. Kakibayashi, and S. Minagawa, *J. Cryst. Growth* **88**, 201 (1988)
- [32] F. Alsina, N. Mestres, J. Pascual, C. Geng, P. Ernst, and F. Scholz, *Phys. Rev. B* **53**, 12994 (1996)
- [33] H. M. Cheong, A. Mascarenhas, P. Ernst, and C. Geng, *Phys. Rev. B* **56**, 1882 (1997)
- [34] A. Hassine, J. Sapriel, P. L. Berre, M. A. D. Forte-Poisson, F. Alexandre, and M. Quillec, *Phys. Rev. B* **54**, 2728 (1996)
- [35] N. Mestres, F. Alsina, J. Pascual, J. M. Bluet, J. Camassel, C. Geng, and F. Scholz, *Phys. Rev. B* **54**, 17754 (1996)
- [36] F. Alsina, H. N. Cheong, J. D. Webb, A. Mascarenhas, J. F. Geiz, and J. M. Olson, *Phys. Rev. B* **56**, 13126 (1997)
- [37] S. H. Lee, T. C. Hsu, and G. B. Stringfellow, *J. Appl. Phys.* **84**, 2618 (1998)
- [38] C. T. H. F. Liedenbaum, A. Valster, A. L. G. J. Severens, and G. W. 't Hooft, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2698 (1990)
- [39] M. C. Wu, Y. K. Su, and C. V. Chang, *J. Appl. Phys.* **58**, 4317 (1985)
- [40] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, and S. P. S. Porto, *Phys. Rev.* **181**, 1351 (1969)
- [41] V. Ozolins and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **57**, R9404 (1998)
- [42] R. Trommer, H. Müller, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **21**, 4869 (1980)

第 6 章

結論

本研究ではテラヘルツ領域室温連続波発振の実現に向けてフォノン系を用いたレーザの基盤となるテラヘルツ領域における発光に必要な電気双極子形成と光学利得を得るための原理となる量子干渉による吸収スペクトル制御について調査を行った。フォノン系では室温における光と相互作用するエネルギー幅が電子の約 100 分の 1 であるため、量子カスケードレーザなどの電子系を用いたレーザにおいて困難なテラヘルツ領域室温動作に関して優位性があると考えられる。フォノン系における発光に必要な電気双極子を形成する構造として半導体/金属複合材料に着目した。半導体/金属複合材料では LO フォノンのエネルギーに共鳴した反射損失が観測されていたが、これが電気双極子形成に起因した光吸収であることを明らかにする必要があった。また、フォノン系はボース粒子であるために、従来の光増幅に用いられてきたポピュレーション反転分布形成が困難である。ポピュレーション反転分布を用いない光増幅機構として、複数の離散準位と連続準位の量子干渉により光吸収スペクトルを制御することが可能であり、これによりレーザ利得を得る電磁誘起透明化過程が知られている。しかし、フォノン系における電磁誘起透明化の研究はこれまでほとんどなかった。本研究では、半導体/金属ストライプ構造を用いて電気双極子形成に伴う特徴的な誘電関数の変化に着目した実験的調査および同一振動面に 2 種 LO フォノンモードをもつ p 型 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ に着目して複数種フォノン系の量子干渉の実験的調査を行った。

電気双極子形成について反射率測定により評価した。 GaAs /金属および AlN /金属ストライプ構造を試料として用いた。s 偏光反射率測定において、入射光の電界がストライプ方向と垂直である場合には LO フォノンおよび LOPC モードエネルギーにおける反射損失が観測された。反射スペクトルの Kramers - Kronig 変換により算出された誘電関数において、電気双極子に特徴的な実部と虚部のスペクトル構造がみられた。p 偏光反射率測定において観測された界面ポラリトンモードは LO フォノンに共鳴した電気双極子を考慮した誘電関数により理解された。これらの結果より半導体/金属ストライプ構造において LO フォノンに共鳴した電気双極子が形成されることが、誘電関数変化の観点より明らかとなった。また、 AlN /金属ストライプ構造では、界面ポラリトンの波動関数は波長の 10 分の 1 以下の AlN 薄膜 (480 nm) に閉じ込められていることがわかった。この結果より薄膜層の LO フォノンエネルギーが基板のレストストライプバンドの内側に位置するように薄膜および基板の材料選定を行うことにより、ポラリトンモードが閉じ込められることがわかった。

p 型 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ における複数種 LO フォノン系の量子干渉についてラマン分光法を用いて評価した。量子干渉による非対称形状、エネルギー広がり、エネルギーシフトが検知された。エネルギー幅は連続準位の状態密度 $g_c(E)$ の LO フォノンエネルギーにおける値および電子-

フォノン相互作用強度に依存する。非対称パラメータ q の符号は $g_c(E)$ の LO フォノンのエネルギーにおける傾きに依存する。スペクトル解析により、各種 LO フォノンモードの強め合いおよび弱め合いの干渉が検知された。実験結果に基づく光吸収スペクトル計算により 10^{18} cm^{-3} の正孔密度において 2 種 LO フォノンモードの間のエネルギー領域で光吸収損失点の位置が変化することが示された。

以上より、半導体/金属複合構造において LO フォノンエネルギーに共鳴した光の吸放出に必要な電気双極子が形成されることおよび混晶系において光増幅に必要な複数種 LO フォノン系の量子干渉が成立することがわかった。半絶縁性 GaAs/Au ストライプ構造および AlN/Al ストライプ構造において LO フォノンのエネルギーで得られた反射損失のエネルギー幅は 5.4 cm^{-1} および 21 cm^{-1} であり、1 THz の電磁波のエネルギーである 33 cm^{-1} と比較して小さいエネルギー幅が室温において得られた。量子干渉の非対称パラメータ q_j が $g_c(E)$ の LO フォノンエネルギーにおける傾きに依存することは、 $g_c(E)$ が最大値をとるエネルギーと LO フォノンエネルギーが一致するように設計すると LO フォノンエネルギーにおける光吸収が最小化されることを示す。 $g_c(E)$ は正孔濃度、温度、価電子帯有効質量に依存して決定される。量子干渉による LO フォノンのエネルギーシフトは F_{jk} により決定される。 F_{jk} は正孔濃度、温度、価電子帯有効質量、電子-フォノン相互作用強度、LO フォノンのエネルギー差に依存して決定される。電子-フォノン相互作用強度は $1/\epsilon(\infty) - 1/\epsilon(0)$ に比例するため、この値が大きい窒化物半導体ではより大きな量子干渉強度および電気双極子能率が期待される。窒化物半導体では異方性のために振動方向の異なる $A_1(\text{LO})$ フォノンモードおよび $E_1(\text{LO})$ フォノンモードが存在する。AlN/Al ストライプ構造の s 偏光反射測定において入射電界は c 軸垂直方向成分のみをもつにもかかわらず、c 軸平行方向の振動面をもつ $A_1(\text{LO})$ フォノンモードのエネルギーに反射損失が観測されたことは、本来同一振動面のフォノンモードのみが励起される直線偏光において電気双極子における電界の湾曲により振動面の異なるフォノンモードを同時に励起できる可能性を示す。このような点から半導体/金属ストライプ構造では電子-フォノン相互作用の強い窒化物半導体における $A_1 - E_1$ フォノン系の量子干渉が期待される。また、半導体/金属ストライプ構造において LOPC モードにおける反射損失が観測されたことは、フォノンの周波数が 15 ~ 30 THz となる窒化物半導体において、LOPC-モードの利用により低周波化が可能であることを示す。

謝辞

本研究を行うにあたり、指導教官である石谷善博教授には、終始親身なご指導、ご助言を賜りました。深く感謝申し上げます。

研究を進めるうえで相談にのっていただき、ご指導、ご助言を賜りました森田健准教授に深く感謝申し上げます。

研究討論の場において、様々な観点からご助言をいただいた馬蓓助教、大木健輔技術職員に深く感謝申し上げます。

博士論文を審査していただき、様々な助言をいただいた工藤一浩教授、音賢一教授に深く感謝申し上げます。

ラマン分光測定を行わせていただいた日本分光株式会社に深く感謝いたします。

同研究グループとしてともに実験、議論を行った上條隆明君 (現豊田合成株式会社)、竹内映人君 (現 JFE エンジニアリング株式会社)、松本大君 (現ヤマハ発動機株式会社)、花田昂樹君、船橋英智君、湯明川君、吉田亘希君、青木伴晋君、角田優都君に深く感謝申し上げます。

本研究は科研費 (15K13345、16H06425、17J05300 (DC2)) の助成により行われました。深く感謝申し上げます。

最後に、これまでの学生生活において支えてくださった両親に深く感謝申し上げます。

研究業績

学術論文誌

1. Hironori Sakamoto, Bei Ma, Ken Morita and Yoshihiro 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**, 375107 (2016)
2. Hironori Sakamoto, Eito Takeuchi, Kouki Yoshida, Ken Morita, Bei Ma, and Yoshihiro Ishitani, “Electric-dipole absorption resonating with longitudinal optical phonon –plasmon system and its effect on dispersion relations of interface phonon polariton modes in metal/semiconductor-stripe structures”, Journal of physics D **51**, 015105 (2018)
3. Yoshihiro Ishitani, Kazuma Takeuchi, Naoyuki Oizumi, Hironori Sakamoto, Bei Ma, Ken Morita, Hideto Miyake and Kazumasa Hiramatsu, ”Excitation and deexcitation dynamics of excitons in a GaN film based on the analysis of radiation from high-order states”, Jouanal of Physics D **49**, 245102 (2016)

国際会議における発表

1. Hironori Sakamoto, Bei Ma, Ken Morita and Yoshihiro Ishitani, “Interference of 2 LO phonon and continuum inter-valence band transition in p-GaInP film” 40th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, The Chinese University of Hong Kong, August 2015 (poster)
2. Hironori Sakamoto, Bei Ma, Ken Morita and Yoshihiro Ishitani, “Quantum interference of three LO modes in p-type Ga_{0.5}In_{0.5}P: Contribution of a trigonal phonon mode”43rd International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS)Toyama, Japan, June 2016 (poster)
3. Hironori Sakamoto, Bei Ma, Ken Morita and Yoshihiro Ishitani “Interface phonon polariton propagation and LO phonon-resonant absorption of infrared light in AlN/metal-composites”, 12th International conference on nitride semiconductors (ICNS), Strasbourg, France, July 2017 (oral)

