

宮島研究室 2019 年度 B4 スタート実験

東京理科大学 応用物理学科 宮島研究室 B4 渡辺慧

2019 年 5 月 16 日

目次

1	本研究の目的	1
2	光学系の扱い及び半導体の発光特性	2
2.1	光学系の要素	2
2.2	正確なデータを得るための補正	7
2.3	半導体の発光の特性	9
3	分光計の扱い方及び半導体の発光スペクトルの観測方法	13
3.1	実験 1. 分光器のスリット幅とスペクトル分解能の関係	13
3.2	実験 2. 半導体試料の発光スペクトルの励起光強度依存性	14
4	分光器の分解能及び半導体の発光スペクトルの解析	18
4.1	実験 1. 分光器のスリット幅とスペクトル分解能の関係	18
4.2	実験 2. 半導体試料の発光スペクトルの励起光強度依存性	25
5	結論	39

1 本研究の目的

本研究の目的は、物質の光学反応を観測する際に用いる分光計を正しく取り扱い、CdS、GaAs 及び GaAs/AlGaAs 多重量子井戸の発光の特性を測定することである。

2 光学系の扱い及び半導体の発光特性

2.1 光学系の要素

2.1.1 分光器

分光器は、光を波長ごとに分散させ、任意の波長の光を取り出す装置である。分光器の概略図を図 1 に示す。入射スリットから入射した光を分散素子に照射し、分散した光のうち取り出したい波長のものだけを出射スリットから出射させることで、分光を行っている。出射スリットから出た光を受光素子に照射することで、入射した光のスペクトルを得ることができる。今回の実験で用いた分光器では、分散素子に反射型回折格子、受光素子に CCD(電荷結合素子、Charge Coupled Device) を用いた。

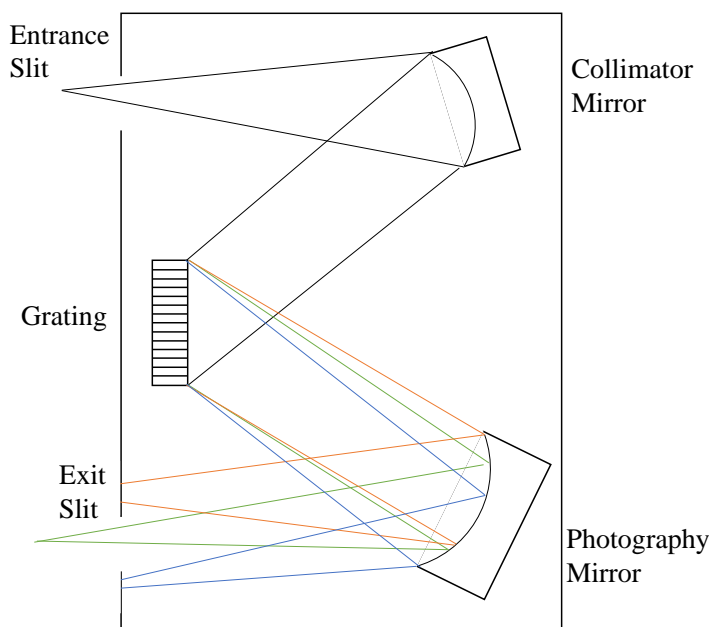


図 1 シングルモノクロメーター概略図.

2.1.2 回折格子

回折格子は分散素子の一つである。今回の実験で用いた回折格子はブレード回折格子と呼ばれるものである。断面図を図 2 に示す [1]。 θ_B は回折格子の角度、 α と β は入射光や回折光と回折格子のなす角である。回折格子に平行光を入射すると、回折が起こる。平行光の間隔を d としたとき、二つの回折光が強め合う条件は $d(\sin \alpha - \sin \beta) = n\lambda$ である。単位長さ当たりの溝の数 (グレーティング) が多いほど回折角が大きくなるため、得られるスペクトルの精度に差が出る。反射光と 1 次の回折光が重なるとき、つまり $\theta_B = \frac{\alpha - \beta}{2}$ を満たすとき、その光は強く検出される。その光の波長をブレード波長と呼ぶ。ブレード波長は回折格子ごとに特有の値であるため、実験の際はグレーティングとブレード波長の両方を考慮して回折格子を選ぶ必要がある。

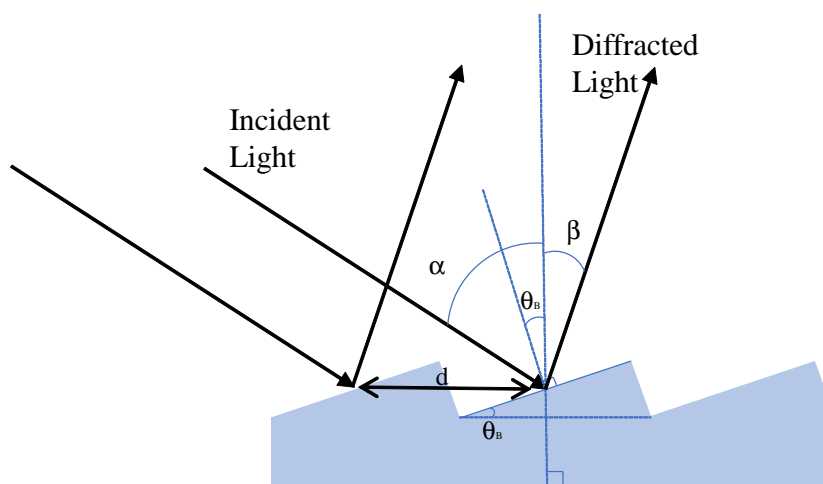


図 2 ブレード回折格子断面図.

2.1.3 CCD

CCD の受光部分は平面上に光検出素子を並べたものである。光検出素子は pn 接合の半導体で、光が当たると p 側にホール、n 側に電子が移動し電荷をもつ。このようにして光を電荷に変換してデータへ変換している。この電荷を隣り合った素子へと伝えていく構造になっているため、電荷結合素子 (Charge Coupled Device) の名前がついている [2]。今回用いた CCD の光検出素子の大きさは、縦 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、横 $20\text{ }\mu\text{m}$ のものである。光検出素子が検出できる光の強さには限界がある。限界を超える強さの光を長時間照射すると光検出素子が破損する恐れがある。

2.1.4 光ファイバー

光ファイバーは、光信号を伝送する伝送路として用いられる細い線である。光ファイバーの概略図を図3に示す。光ファイバーは、屈折率の高いコアとそれを覆うクラッドからなっている。コア内で光が全反射を繰り返すことで、光を遠くへ伝送することが可能になっている [3]。今回の実験では、図3のように光ファイバーはコアが10個縦に配列されたものを用いた。

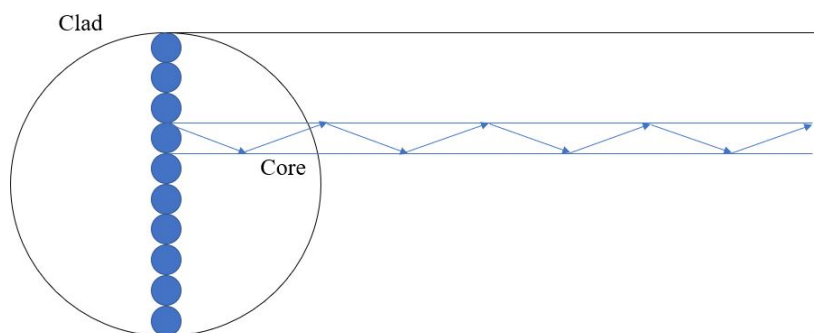


図3 ファイバー概略図.

2.1.5 半導体レーザー

二準位系における光子と電子との相互作用は、図4のように大きく以下の三つに分けられる。

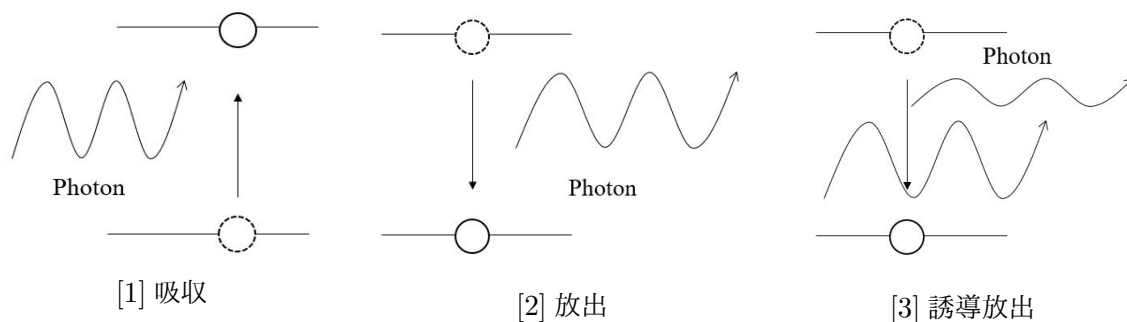


図4 光子と半導体中の電子との相互作用.

吸収は、エネルギーギャップよりも大きいエネルギーを持った一つの光子によって、価電子帯の電子が一つ励起される現象である。放出は、励起された電子が価電子帯へ戻るとき、そのエネルギーを光子として放出する現象である。誘導放出は、励起した電子と同じエネルギーを持つ光が入射したとき、その光によって励起した電子の放出が誘発される現象である。誘導放出で発生する光は、起因となった光と波長、位相、進行方向が同じであるため、起因となった光が強められる。これを利用したレーザーが半導体レーザーである。レーザー発振の概略図を図5に示す。

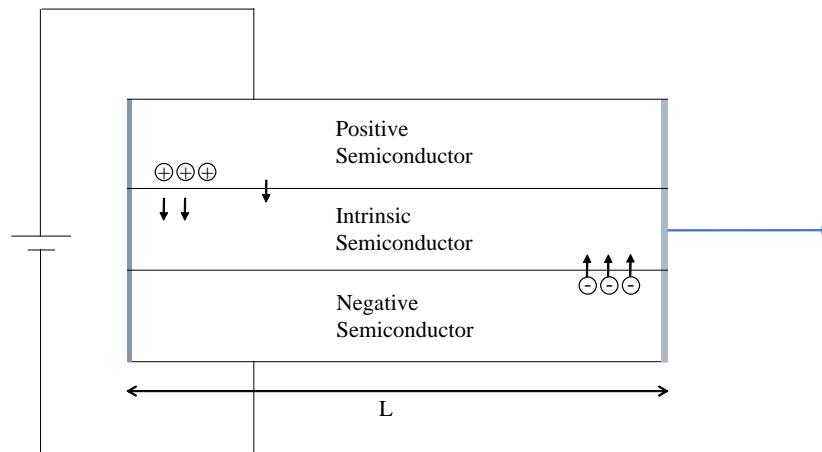


図5 レーザー発振概略図.

半導体を、2枚の平行なミラーで挟む。片方のミラーは、照射された光をすべて反射し、もう片方は、照射された光の一部を透過させる。半導体に電圧を加え、半導体中の電子の半分以上を励起させる。この状態を反転分布状態と呼ぶ。ミラーに垂直な光が発生すると、その光はミラー間を往復し、誘導放出を繰り返し起き、起因となった光の強度が増える。光の波長が $n\lambda = 2L$ (n :自然数) を満たすとき、ミラー間を何度往復しても、ミラーの透過以外で光は減衰しない。強められた光の一部が、片方のミラーを透過することで、光源として使用できる。この光は、波長、位相、進行方向が常に一定なので、安定した光源として使用できる。

2.1.6 ガスレーザー

気体の原子の電子準位を利用したレーザーがある。一例として He-Ne レーザーの発光原理を説明する。He-Ne レーザーは、気体のヘリウムとネオンを用いて発光する。まず、気体中のヘリウム原子を励起させる。それが基底状態のネオン原子と衝突することで、ネオン原子が励起される。励起されたネオン原子が、基底状態へ遷移するときに放出するエネルギーが光になる。ヘリウムとネオンのエネルギー準位を図 6 に示す [4]。

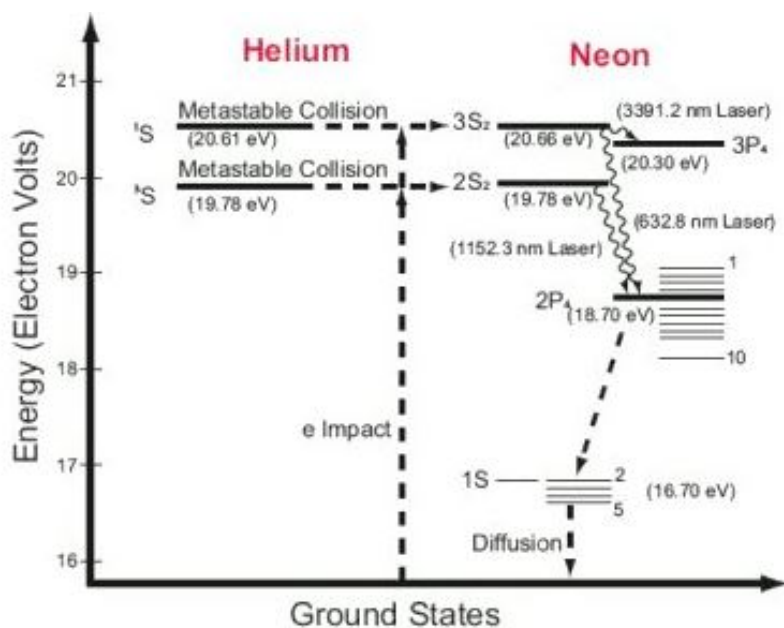


図 6 ヘリウムとネオンのエネルギー準位.

He-Ne レーザーに期待するのは波長 632.8 nm の光だが、異なる波長の光も同時に放出される。そのため、He-Ne レーザーを励起光源として用いるときは、干渉フィルターを用いてほかの波長の光を遮断する必要がある。

2.2 正確なデータを得るための補正

2.2.1 波長校正

分光器では入射スリットから入射した光のスペクトルを得ることができる。そのスペクトルを用いて議論を行うためには、分光器から正しいデータが得られることを確認しておく必要がある。そのために行う作業が波長校正である。水銀灯のような、発光波長が既に知られている光源を用意する。分光器を用いてその光の波長を得て、既知の波長と照らし合わせる。ズレが生じていた場合はそれを校正する。

2.2.2 分光器感度補正

分光器では入射スリットから入射した光のスペクトルを得ることができる。しかし、入射光の波長によって分光器の感度が異なるため、得られたスペクトルは入射光のスペクトルそのものではない。分光計の感度曲線の一例を図 7 に示す。

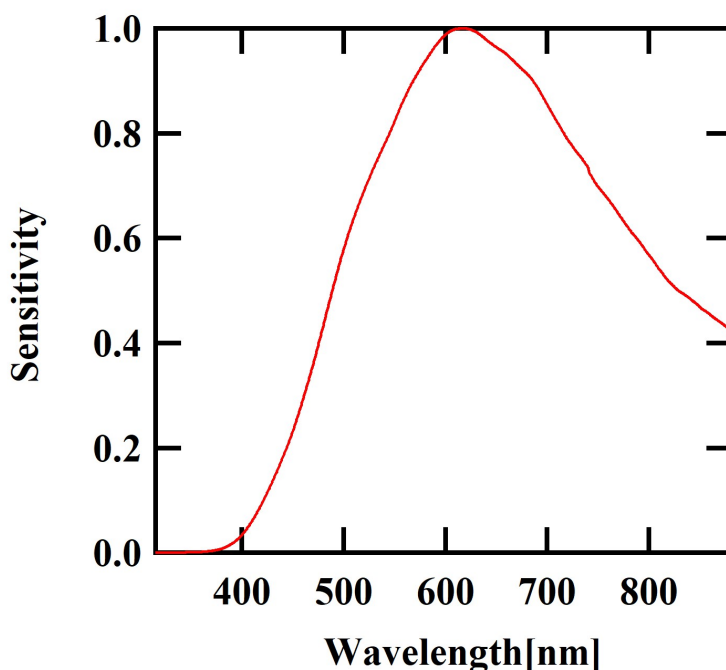


図 7 分光器 SP2300 150 g/mm の感度曲線.

グラフの縦軸は相対感度、横軸は波長である。グラフを見ると、波長が 600 nm のときの相対感度はほぼ 1 で、400 nm の時の相対感度はほぼ 0.05 である。これは、波長が 600 nm の光は、波長が 400 nm の光の 20 倍の感度で分光器が認識できる、ということを意味している。分光器の感度による影響をなくすため、得られたスペクトルを補正する必要がある。あらかじめ分光器感度補正曲線がわかっているならば、分光器感度補正が可能である。

2.2.3 フィルター感度補正

分光器を用いて光のスペクトルを得たいとき、他の光はできるだけ入射させたくない。そのため、光学系において、ファイバーの開口部にフィルターを設置して、他の光を遮断する。しかし、多くのフィルターでは、透過率に波長依存性があるため、本来遮断したくない波長域の光が減衰してしまい、得られたスペクトルと実際のスペクトルの形に違いが出ることもある。分光器の感度補正と同様に、あらかじめフィルターの特性がわかっているならば、補正をかけることでフィルターの影響をなくすることができる。

2.2.4 λ^2 補正

実験で得られる発光スペクトルの横軸は波長である。つまり、発光強度 I は λ の関数 $I(\lambda)$ として表せる。スペクトルの物理的な考察を行うとき、横軸をエネルギーであるほうが都合がよいため、発光強度 I をエネルギー E の関数 $I(E)$ とする必要がある。この変換においては、

$$I(E)dE = I(\lambda)d\lambda$$

を満たす必要がある。ここで、エネルギーと波長の関係は $E = hc/\lambda$ であるため、 $dE = hc \frac{1}{\lambda^2} d\lambda$ が導ける。よって、波長からエネルギーへの変換は、

$$I(E) = I(\lambda) \frac{\lambda^2}{hc} \propto I(\lambda) \lambda^2$$

のようになる。すなわち、横軸を波長からエネルギーに変換するとき、発光スペクトルに λ^2 を乗算する補正を行う必要がある。

2.3 半導体の発光の特性

2.3.1 バンド間発光

半導体は価電子帯と伝導帯の間にエネルギーギャップを持つ。半導体のバンド図を図 8 に示す。エネルギーギャップよりも大きなエネルギーを持った光子が半導体に照射されると、そのエネルギーによって価電子帯の電子が伝導帯に励起される。励起された電子は時間が経過すると価電子帯の正孔と再結合するが、その時にエネルギーギャップ分のエネルギーを放出する。このエネルギーが光子として放出される現象が、バンド間の発光である。励起された電子がすべて光になると考えた時、電子を励起する光子の数と、放出された光子は同じ数であるため、発光強度は励起光の強度に比例する。発光の強度を、波長またはエネルギーを横軸としてグラフにしたものがバンド間発光のスペクトルである。

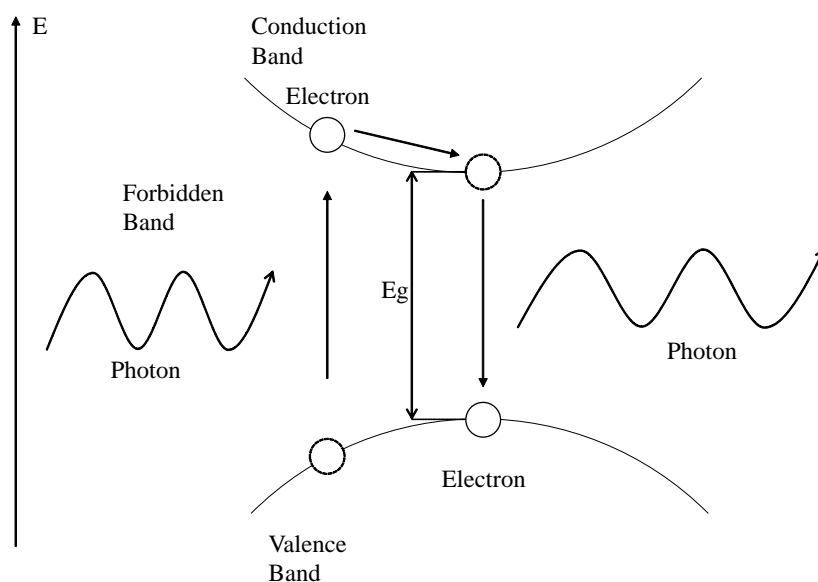


図 8 半導体のバンド図.

温度が下がると、半導体のエネルギーギャップが大きくなる。エネルギーギャップの温度依存性は

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1)$$

で表される [5]。これは Varshni の経験則と呼ばれる。 α と β は試料ごとに定まる定数である。

2.3.2 量子井戸

バルク試料においては、電子は3次元方向に自由に動くことができる。しかし、1方向の幅を、電子の波長よりも小さくなるまで縮めると、電子は2次元的方向にしか移動できなくなる。それを、バンドギャップが大きい物質で挟むと、電子のエネルギーは量子化されて離散的な準位しか取れなくなる。このように1次元方向に閉じ込めが行われた物質を量子井戸と呼ぶ。量子井戸のバンド図を図9に示す。

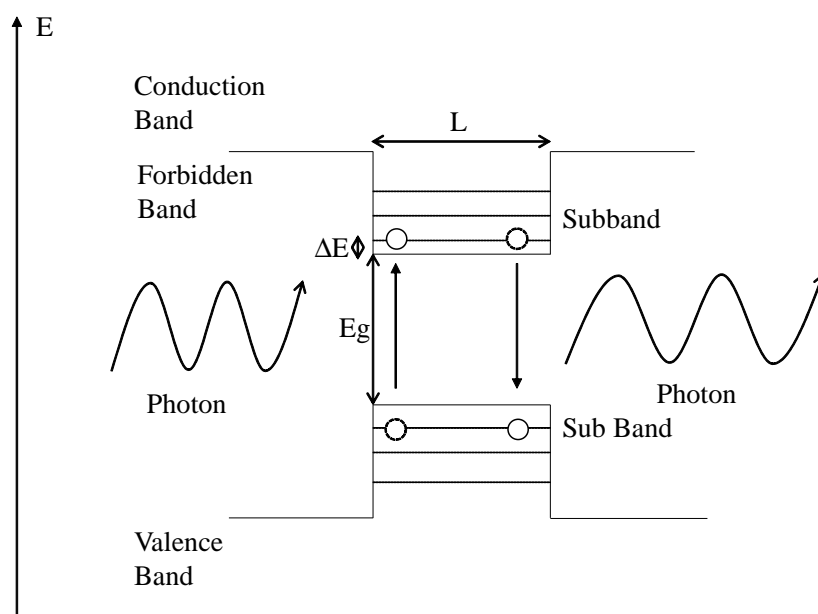


図9 量子井戸のバンド図.

量子井戸に形成された、離散的なエネルギー準位をサブバンドと呼ぶ。サブバンドが形成された量子井戸では、光学遷移はサブバンド間で行われる。そのうち、価電子帯のサブバンドのうちの最もエネルギー準位が高いものと、伝導帯のサブバンドのうちの最もエネルギー準位の低いものとの間での遷移が最も起こりやすい。また、それらのサブバンドのエネルギー準位と、物質の元々のエネルギー準位との差 ΔE は、井戸幅 L を用いて、

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad (2)$$

で表される。 m は、物質中における電子や正孔の有効質量である。1次元的閉じ込めがなされたのが量子井戸だが、2次元的なものは量子細線、3次元的なものは量子ドットと呼ばれる。

2.3.3 励起子

励起子は、伝導帯に励起された電子と、価電子帯に空いた正孔がクーロン引力によって束縛された状態である。励起子の概略図を図 10 に、エネルギー準位を図 11 に示す。図 10 のような、電子-正孔対が結晶空間の中である程度の広がりを持っている励起子をワニエ型励起子と呼ぶ。また、この広がりを有効ボーア半径と呼ぶ。

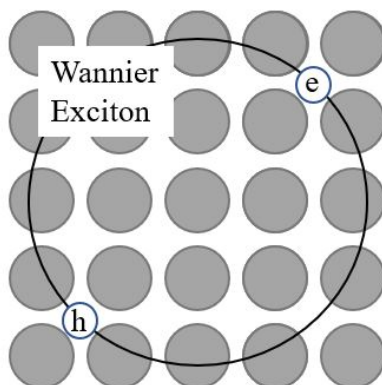


図 10 ワニエ型励起子.

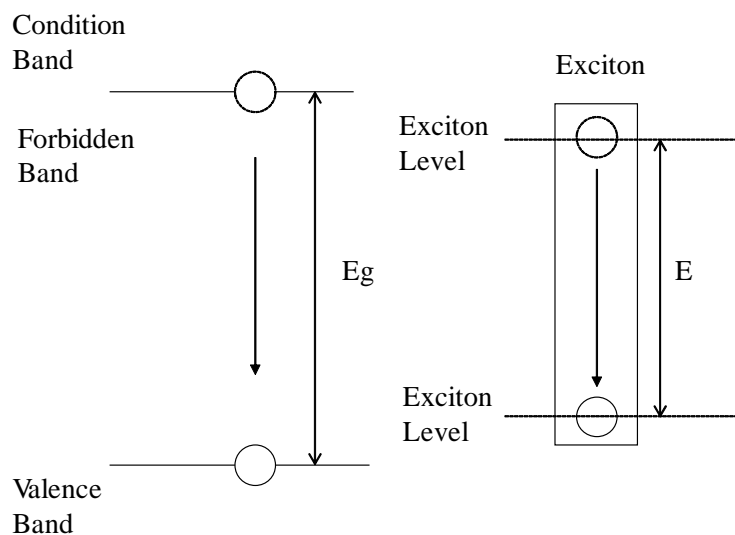


図 11 励起子準位の概略図.

励起子はクーロン束縛されているため、図 11 のように、元々のバンドギャップエネルギー E_g よりも束縛エネルギーの分だけエネルギーギャップが狭い状態にある。そのため、励起子が生成される物質の発光スペクトルや吸収スペクトルでは、励起子の影響が現れる。

2.3.4 半導体の発光強度

励起光によって励起した半導体中の電子が元の準位に戻る過程には、発光を伴う遷移 (再結合) と発光を伴わない遷移の 2 種類がある。前者を輻射緩和、後者を無輻射緩和と呼ぶ。励起された電子の数 (=照射した光子の数) に対する、輻射緩和を起こした電子の割合が発光効率である。輻射緩和の起こりやすさは励起光強度依存性があるが、無輻射緩和の起こりやすさには励起光強度依存性がない。この性質を利用して、発光強度の励起光強度依存性を求めることができる。図 12 のように、ある励起光強度での輻射緩和の起こりやすさを β 、無輻射緩和の起こりやすさを α とする。この時、再結合によって放出される光子の数は $\frac{\beta}{\alpha+\beta}$ である。そこから励起光強度が N 倍になった時、つまり電子密度や正孔密度が N 倍になった時を考える。再結合は電子と正孔の空間的な衝突によって発生するため、励起子が生成されない状況下では、輻射緩和の起こりやすさは電子密度 \times 正孔密度に比例する。したがって、輻射緩和の起こりやすさは $N^2\beta$ となる。励起子が生成される状況下では、再結合できる電子と正孔の組み合わせが限定されるため、輻射緩和の起こりやすさは電子密度 (あるいは正孔密度) に比例し、 $N\beta$ となる。よって、励起光強度が N 倍になった時、再結合によって放出される光子の数は

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{N^2\beta}{\alpha + N^2\beta} \times N = \frac{N^3\beta}{\alpha + N^2\beta} \text{ (励起子なし)} \end{array} \right. \quad (3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{N\beta}{\alpha + N\beta} \times N = \frac{N^2\beta}{\alpha + N\beta} \text{ (励起子あり)} \end{array} \right. \quad (4)$$

となる。したがって、発光強度は

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{N^3(\alpha + \beta)}{\alpha + N^2\beta} \text{ (励起子なし)} \end{array} \right. \quad (5)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{N^2(\alpha + \beta)}{\alpha + N\beta} \text{ (励起子あり)} \end{array} \right. \quad (6)$$

となる。励起された電子がすべて再結合する ($\alpha \rightarrow 0$) と考えた時、発光強度は N に比例する。

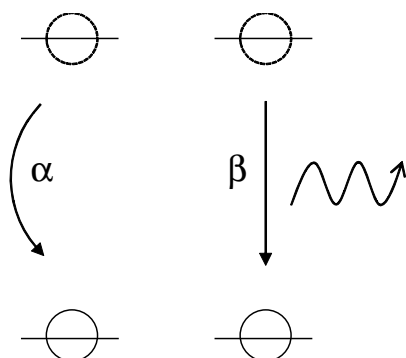


図 12 電子の緩和過程.

3 分光計の扱い方及び半導体の発光スペクトルの観測方法

3.1 実験 1. 分光器のスリット幅とスペクトル分解能の関係

測定で用いた光学系を図 13 に示す。

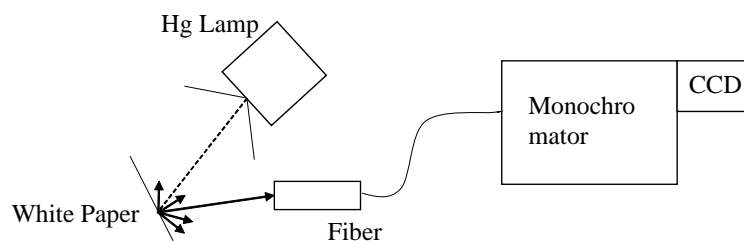


図 13 実験 1 の光学系。

水銀灯から等方的に放射された光を白紙に一度当てて、散乱した光をファイバーを通して分光器まで送った。一度白紙にあてたのは、水銀灯の光が直接ファイバーに入り、光検出素子が破損することを防ぐためである。実験条件を表 1 に示す。分光器の回折格子は、300 g/mm のものと 1200 g/mm の 2 種類を用いた。スリット幅を変えてゆき、発光スペクトルを測定した。

表 1 実験 1 の実験条件。

実験条件	
分光器の焦点距離	300 mm
中心波長	435 nm
露光時間	0.1 秒
積算回数	1 回
試料温度	19 °C

3.2 実験 2. 半導体試料の発光スペクトルの励起光強度依存性

3.2.1 実験 2.1. CdS の発光スペクトルの励起光強度依存性

測定で用いた光学系を図 14 に示す。

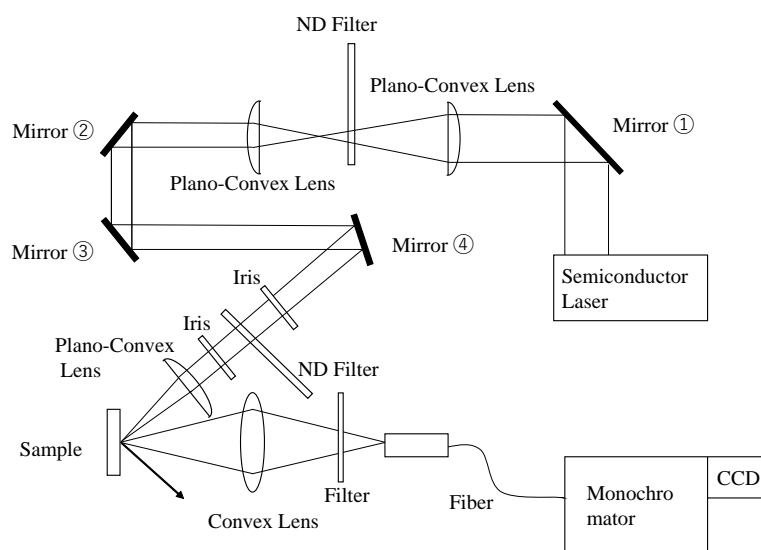


図 14 実験 2.1 の光学系。

波長 450 nm のレーザーを試料に照射し、試料の発光を凸レンズを用いてファイバーの開口部に集め、ファイバーを通して分光器まで伝送した。ファイバーの開口部に、レーザーの散乱光などが入らないようフィルター S76-Y48 を設置した。レーザー出射後の励起光を、2 枚の片凸レンズを用いて平行光にした。試料に当たる光を抑えるため、ND フィルターを用いて光量を減らした。アイリス 2 つとミラー①、②を用いて光路を調整し、片凸レンズを用いて試料に一点で光が当たるよう光を絞った。実験条件を表 2 に示す。励起光強度を変えてゆき、発光スペクトルを測定した。

表 2 実験 2.1 の実験条件。

実験条件	
分光器の焦点距離	300 mm
回折格子	150 g/mm
中心波長	600 nm
スリット幅	30 μm
露光時間	0.01 秒
積算回数	5 回
実験試料	CdS 結晶 (d=0.5 mm)
試料温度	20 $^{\circ}\text{C}$

3.2.2 実験 2.2. GaAs の発光スペクトルの励起光強度依存性

測定で用いた光学系を図 15 に示す。

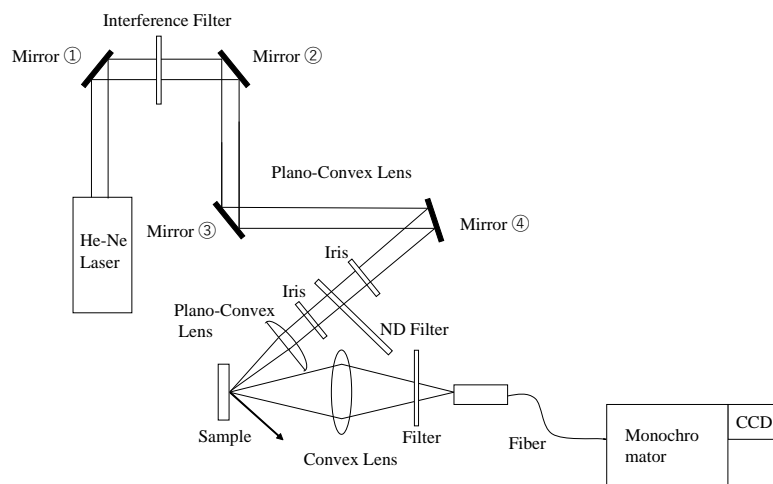


図 15 実験 2.2 の光学系.

ミラー③から分光器までの光学系は図 14 と同様である。励起光源に He-Ne レーザーを用いた。波長 632.8 nm の光以外をカットするため、干渉フィルターを用いた。実験条件を表 3 に示す。励起光強度を変えてゆき、発光スペクトルを測定した。

表 3 実験 2.2 の実験条件.

実験条件	
分光器の焦点距離	300 mm
回折格子	300 g/mm
中心波長	850 nm
スリット幅	30 μm
露光時間	10 秒
積算回数	5 回
実験試料	GaAs 結晶 (d=0.5 mm)
試料温度	20 $^{\circ}\text{C}$

3.2.3 実験 2.3. GaAs/AlGaAs 量子井戸の発光スペクトルの励起光強度依存性
測定で用いた光学系を図 16 に示す。

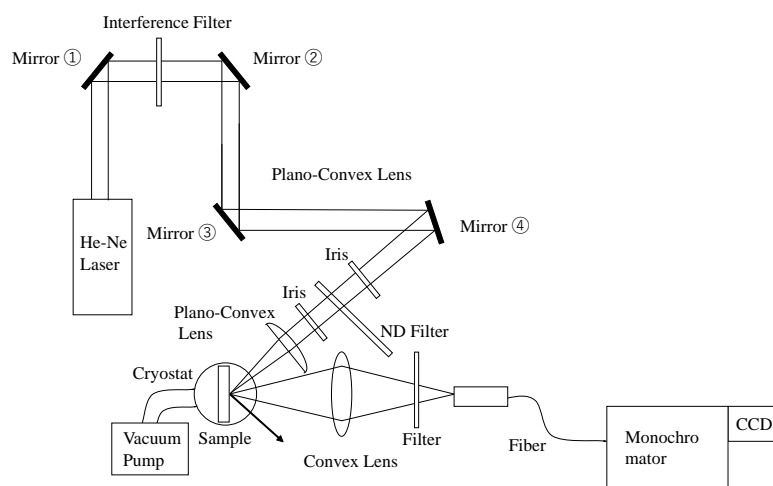


図 16 実験 2.3 の光学系.

試料部分以外の光学系は図 15 と同様である。77 K の低温にするため、クライオスタットを用いた。銀ペーストを用いて試料をクライオスタットに固定した。試料室内を真空にひくため、真空ポンプとクライオスタットを接続した。表 4 の実験条件の下、試料の温度ごとに、励起光強度を変えてゆき、発光スペクトルを測定した。試料の温度は、室温と 77 K の 2 通りである。

表 4 実験 2.2 の実験条件.

実験条件	
分光器の焦点距離	300 mm
回折格子	300 g/mm
中心波長	850 nm
スリット幅	30 μm
露光時間	0.1 秒
積算回数	5 回
実験試料	GaAs/Al _{0.3} Ga _{0.7} As 多重量子井戸

試料の構造を図 17 に示す。今回の試料は試料の GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As 多重量子井戸である。GaAs 基板の上に、井戸幅が 5,6,7,8,9,10 nm の GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As 量子井戸が積層されている。それぞれの量子井戸の構造について、井戸幅 10 nm の量子井戸を例に説明する。幅 10 nm の GaAs の薄膜 5 枚を、十分大きな厚さを持った Al_{0.3}Ga_{0.7}As 結晶で挟む。他の井戸幅の量子井戸についても同様である。

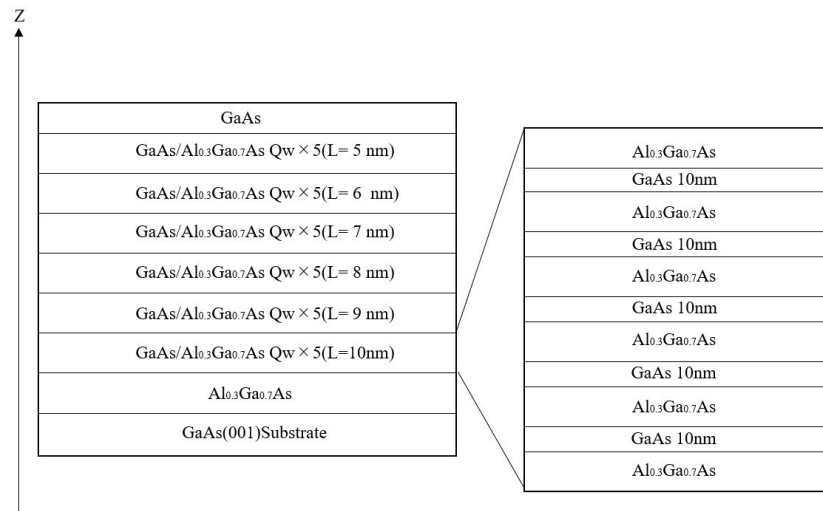


図 17 GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As 多重量子井戸の構造.

4 分光器の分解能及び半導体の発光スペクトルの解析

4.1 実験 1. 分光器のスリット幅とスペクトル分解能の関係

1. 300 g/mm の回折格子を用いた測定

300 g/mm の回折格子を用いた測定で得られたスペクトルを図 18 に示す。

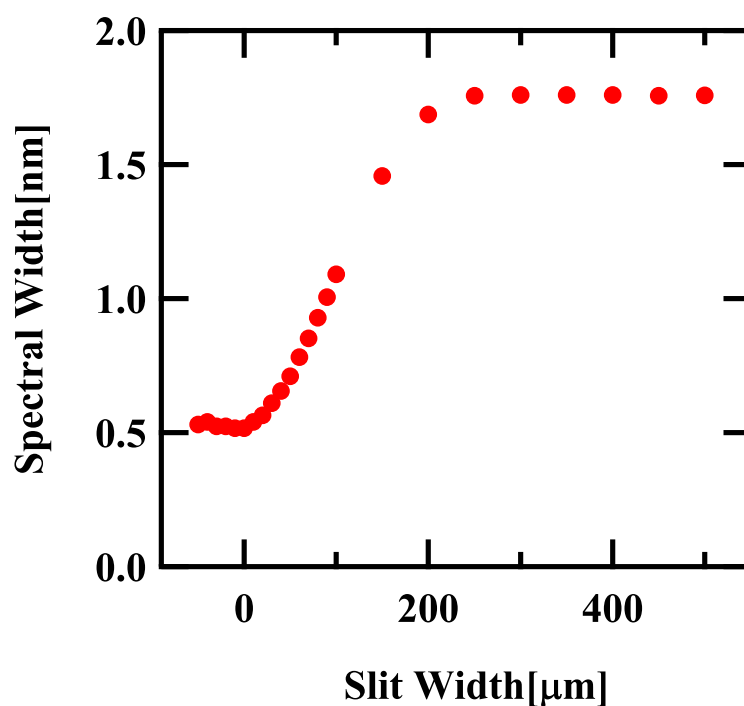


図 18 300 g/mm の回折格子における分光器のスリット幅とスペクトル幅の関係。

の、分光器のスリット幅とスペクトル幅の関係を図 19 に示す。

縦軸は水銀灯の 435.835 nm における発光スペクトルのスペクトル幅、横軸はスリット幅である。スリット幅が大きくなると、スペクトル幅が広がっているのがわかる。

分解能 R は $R = \lambda/\Delta\lambda$ で表される。ここでは λ は定まっているので、分解能とスペクトル幅は反比例の関係にある。スリット幅と分解能の関係を図 20 に示す。

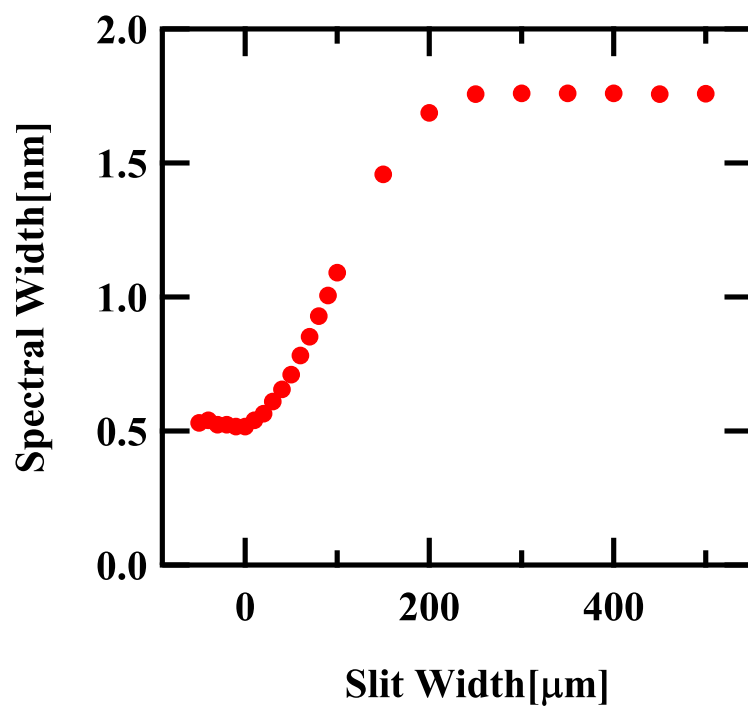


図 19 300 g/mm の回折格子における分光器のスリット幅とスペクトル幅の関係.

縦軸は分解能、横軸はスリット幅である。スリット幅が 0 μm から広くなるにつれて、分解能が下がっていることが分かる。つまり、スペクトル幅だけを考えるのならば、スリット幅が狭ければ狭いほど、実験データの精度が良くなる。しかし、スリット幅が狭くなってゆくと、スリットから入射される光の強度にも変化が現れる。スリット幅と入射光強度の関係を図 21 に示す。

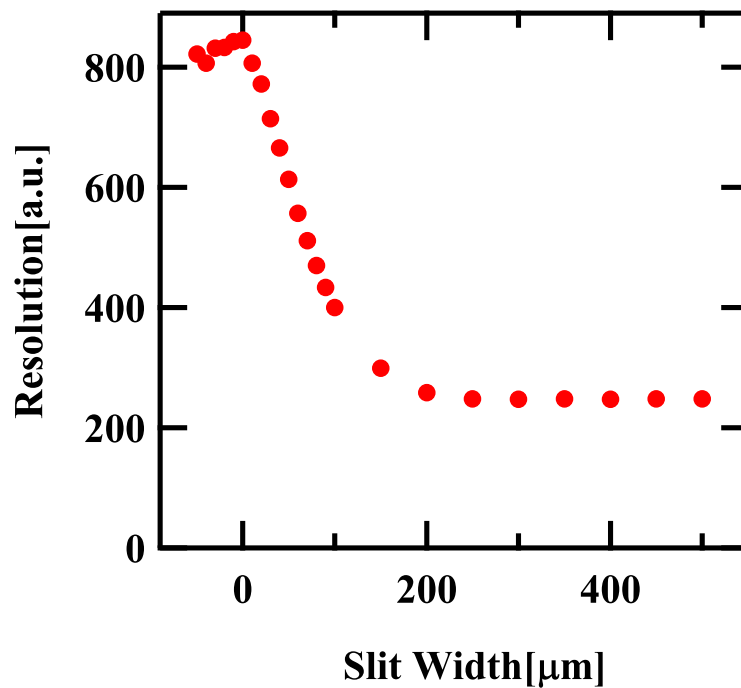


図 20 300 g/mm の回折格子における分光器のスリット幅と分解能の関係.

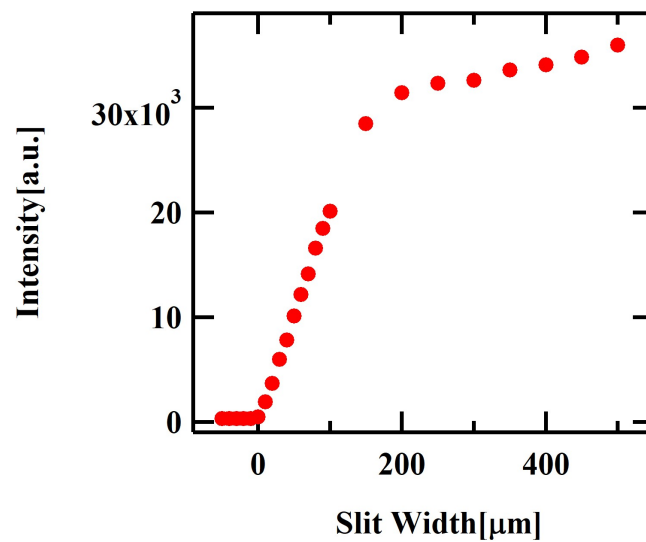


図 21 300 g/mm の回折格子における分光器のスリット幅と入射光強度の関係.

縦軸は入射光強度、横軸はスリット幅である。入射光強度には、発光スペクトルを積分した値を用いた。スリット幅が大きいほど強い光が入射していることが分かる。スリット幅が200 μm より広い部分で、入射光強度の増加量が減っている。これは、光ファイバーのコアの幅が有限であるためである。スリット幅がファイバーのコアの直径より狭いうちは、ス

リット幅に比例して入射光強度が大きくなるが、コアの直径を超えた時点で、入射光強度はコアの直径によって定まってしまうため、スリット幅では入射光強度を調整できなくなる。入射光強度が大きいほど、ノイズの影響が小さくなるので、入射光強度だけを考えるのならば、スリット幅が広ければ広いほど実験の精度が良くなる。したがって、実験を行う際はスペクトル幅と入射光強度の兼ね合いでスリット幅を決定する必要がある。ただし、スリットからの入射光強度は、スリット幅以外での調整が可能なため、スペクトル幅を重視し、なるべく狭いスリット幅で実験を行うべきである。

2. 1200 g/mm の回折格子を用いた測定

1200 g/mm の回折格子を用いた時の、分光器のスリット幅とスペクトル幅の関係を図 22 に示す。

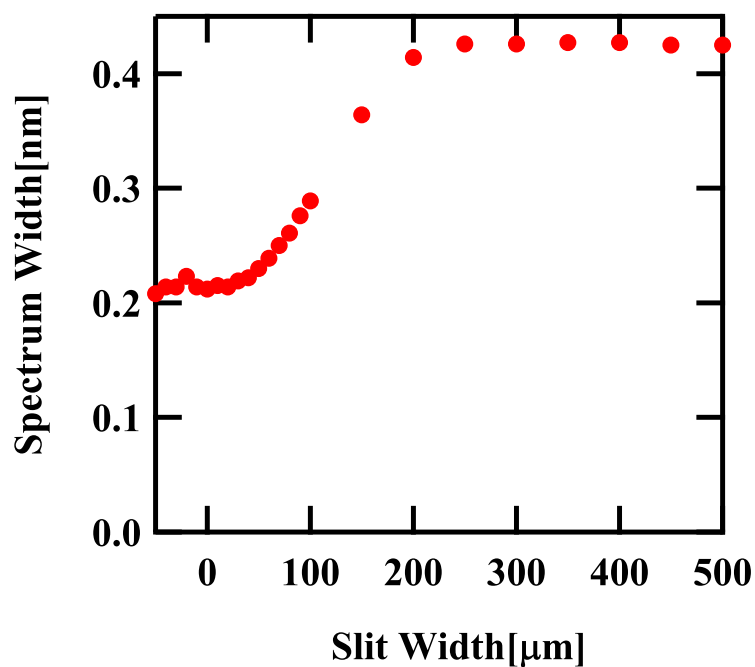


図 22 1200 g/mm の回折格子における分光器のスリット幅とスペクトル幅の関係。

縦軸は水銀灯の 435.835 nm における発光スペクトルのスペクトルの幅、横軸はスリット幅である。300 g/mm の時と同様、スリット幅が大きくなると、スペクトル幅が広がっているのがわかる。スリット幅と分解能の関係を図 23 に、スリット幅と入射光強度の関係を図 24 に示す。

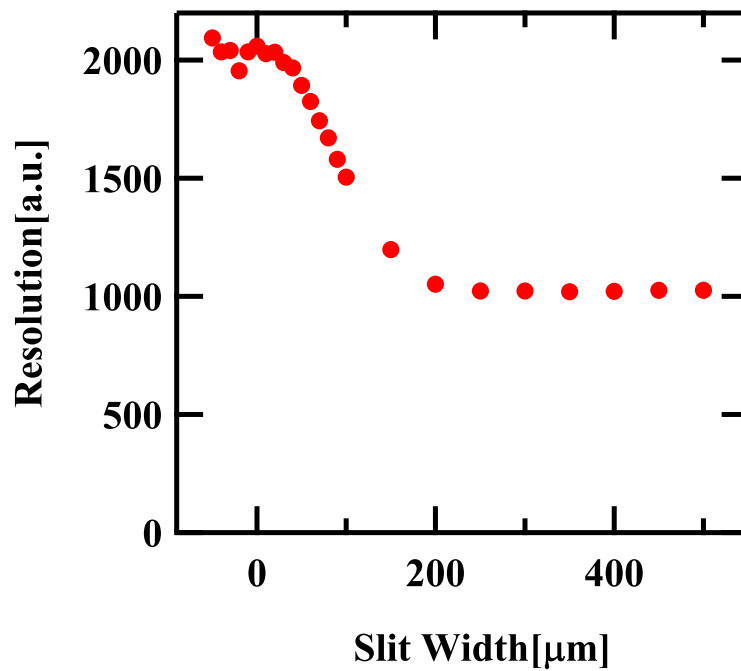


図 23 1200 g/mm の回折格子における分光器のスリット幅と分解能の関係.

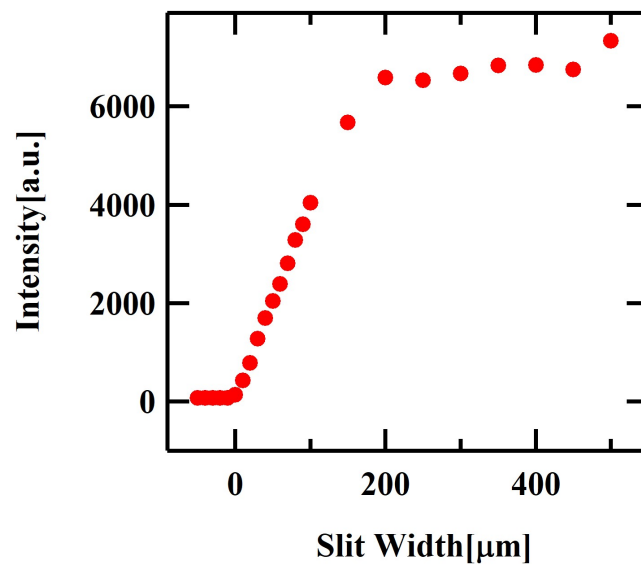


図 24 1200 g/mm の回折格子における、分光器のスリット幅と入射光強度の関係.

図 23 の縦軸は分解能、横軸はスリット幅である。図 24 の縦軸は入射光強度、横軸はスリット幅である。これらも 300 g/mm の時と同様、スリット幅が 0 μm から広くなるにつれて、分解能が下がっていること、スリット幅が大きいほど強い光が入射していることが分かる。この結果を用いて、単位長さ当たりのグレーティングの数と分解能の関係を考える。

3. 2つの回折格子の比較

2つの回折格子における、スリット幅と分解能の関係を図 25 に示す。

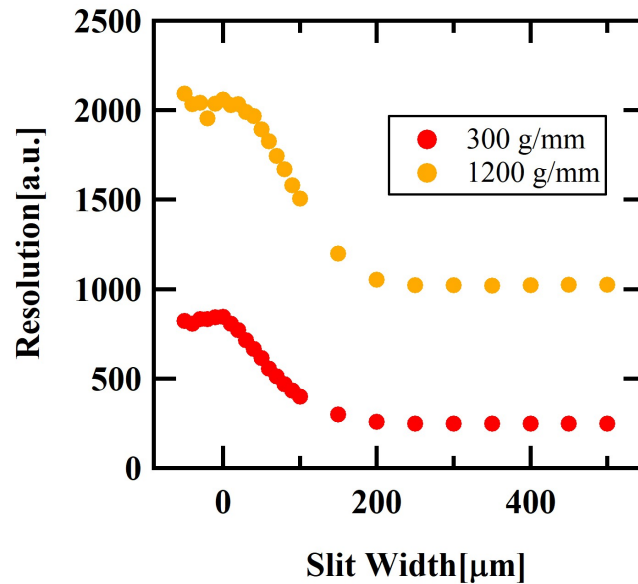


図 25 2つの回折格子における分光器のスリット幅と分解能の関係.

縦軸は分解能、横軸はスリット幅である。いずれのスリット幅においても、300 g/mm の回折格子よりも、1200 g/mm の回折格子のほうが分解能が高い。分解能 R は $R = mN$ でも表される。 N は光が当たっているグレーティングの数なので、1200 g/mm の回折格子を用いた時は、300 g/mm の回折格子を用いた時より 4 倍分解能が高い。図 25 をみると、スリット幅が 150 μm より広いときに、1200 g/mm の分解能が 300 g/mm の 4 倍になっている。そのため、今回の実験環境では、スリット幅が 150 μm より狭いときは入射光強度が不足していると考えられる。

4.2 実験 2. 半導体試料の発光スペクトルの励起光強度依存性

4.2.1 実験 2.1. CdS の発光スペクトルの励起光強度依存性

室温の CdS に波長 450 nm のレーザーを照射して得られた発光スペクトルを測定した。結果を図 26 に示す。実験 2.1. では、得られたデータに対し分光器とフィルターの感度補正を行った。横軸を波長からエネルギーに変換する際、 λ^2 補正を行った。

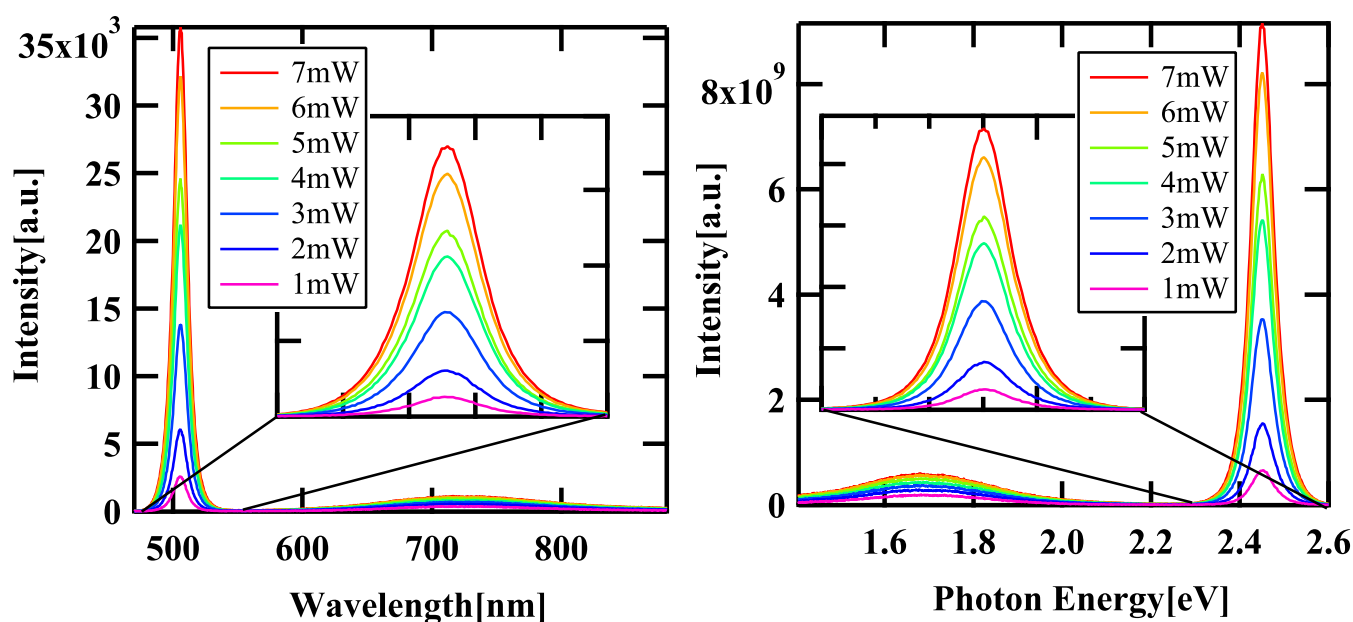


図 26 室温の CdS における発光スペクトル.

縦軸はどちらも発光強度である。左図の横軸は波長、右図の横軸は光子エネルギーである。波長域 480 nm から 530 nm にピークが見られた。

いずれの励起光強度においても、波長 505 nm(エネルギー換算で 2.45 eV) 付近にピークがある。室温における CdS のエネルギーギャップは 2.42 eV である [6] が、図 26 から、それよりも低いエネルギーにおいても発光をしていることが読み取れる。バンド間の幅が小さくなっていることから、励起子が発生していることがうかがえる。CdS 中の励起子の束縛エネルギーは 28 meV である [7]。室温における熱エネルギー $k_B T$ はおおよそ 26 meV と励起子の束縛エネルギーより低いため、室温の CdS 中に励起子は存在可能である。光子エネルギーはバンドギャップエネルギーよりも束縛エネルギーの分だけ小さくなるため、励起子準位からの発光の光子エネルギーは 2.36 eV 程度である。すなわち、図 26 の発光スペクトルは、CdS の励起子からの発光と、バンド間発光の両方が合わさったものである。励起光強度が大きくなるにつれて、発光強度が大きくなっていることが読み取れる。励起光強度の大きさと発光強度の大きさの関係を図 27 に示す。

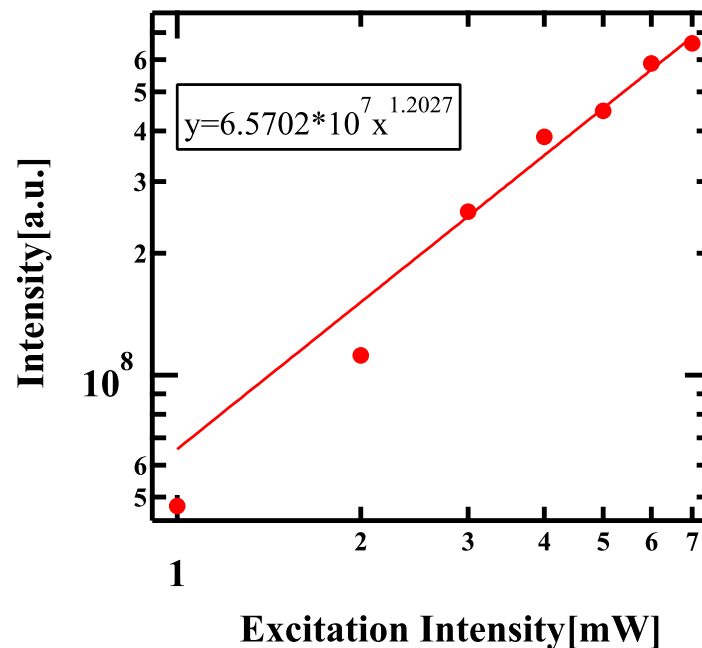


図 27 室温の CdS の発光スペクトルにおける励起光強度と発光強度の関係.

縦軸は発光強度、横軸は励起光強度である。バンド間発光の場合、励起光強度が増加すると、増えた分だけ励起される電子も増加する。そのため、発光強度は励起光強度に比例する。発光強度の励起光強度依存性を議論するため、発光強度を y 、励起光強度を x としたとき、 $y = Ax^B$ の形で表す。バンド間発光のみが発生しているときの発光強度は励起光強度に比例するため、 B の値は 1 である。励起子が存在するとき、励起子どうしの衝突が発生する。衝突の頻度が顕著な時、励起子分子が形成される。励起子分子と励起子が準熱平衡状態の時、励起光強度が低い領域では、励起子分子発光強度は励起光強度の自乗に比例するため、 B の値は 2 になる。室温の CdS では、熱エネルギーに対して、励起子の束縛エネルギーは大きくない。そのため、衝突の頻度が少なく、励起子分子の形成は少ない。そのため、 B の値が 1 に近い値になっている。

図 26 の発光スペクトルのうち、波長域 580 nm から 880 nm の範囲を拡大したものを図 28 に示す。

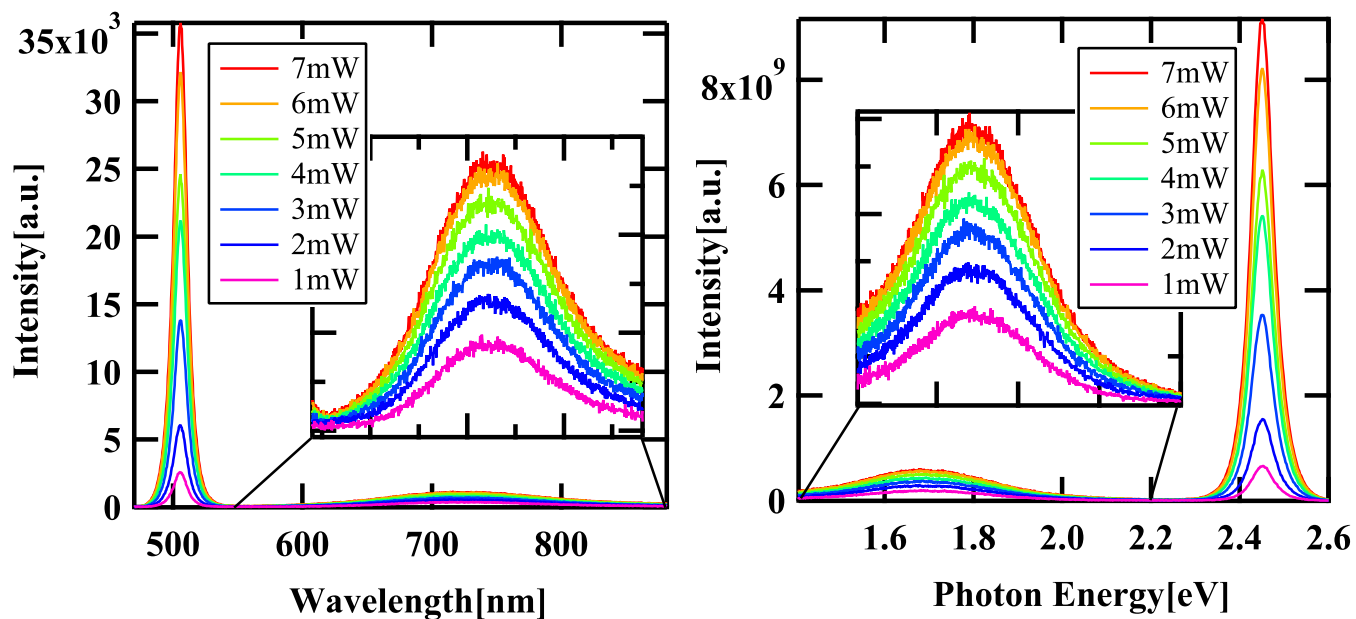


図 28 室温の CdS における発光スペクトル.

縦軸はどちらも発光強度である。左図の横軸は波長、右図の横軸は光子エネルギーである。いずれの励起光強度においても、波長 730 nm(エネルギー換算で 1.69 eV) 付近にピークがある。このスペクトルの裾の引きはじめは、測定範囲の都合から読み取ることができなかった。図 26 に比べて曲線が荒いのは、発光強度が十分に大きくないためである。

励起光強度が大きくなるにつれて、発光強度が大きくなっていることが読み取れる。励起光強度の大きさと発光強度の大きさの関係を図 29 に示す。

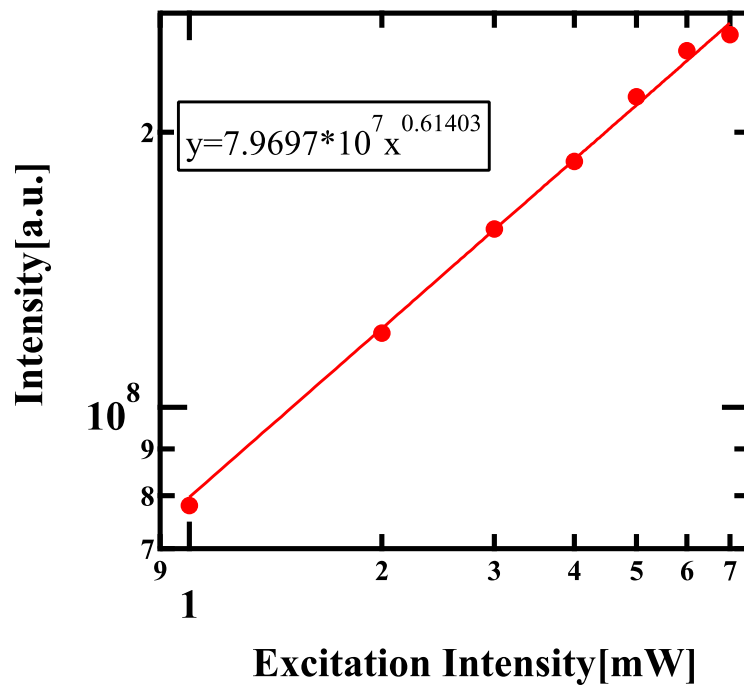


図 29 室温の CdS の励起光強度と発光強度の関係.

縦軸は発光強度、横軸は励起光強度である。発光強度と励起光強度の関係を、 $y = Ax^B$ の形で表す。 B の値が 1 を大きく下回っていることと、発光の光子エネルギーが、CdS のエネルギーギャップに比べ小さいことから、このピークは CdS 結晶中の不純物由来であることがうかがえる。励起光強度が増加すると、不純物準位が飽和を起こす。つまり、発光強度の増加量に対し、不純物準位からの発光の増加量は小さい。そのため、 B の値が小さくなる。

4.2.2 実験 2.2. GaAs の発光スペクトルの励起光強度依存性

室温の GaAs に波長 632.8 nm のレーザーを照射して得られた発光スペクトルを測定した。結果を図 30 に示す。実験 2.2. では、得られたデータに対しフィルター感度補正を行った。既知の感度曲線がなかったため、分光器感度補正は行わなかった。横軸を波長からエネルギーに変換する際、 λ^2 補正を行った。

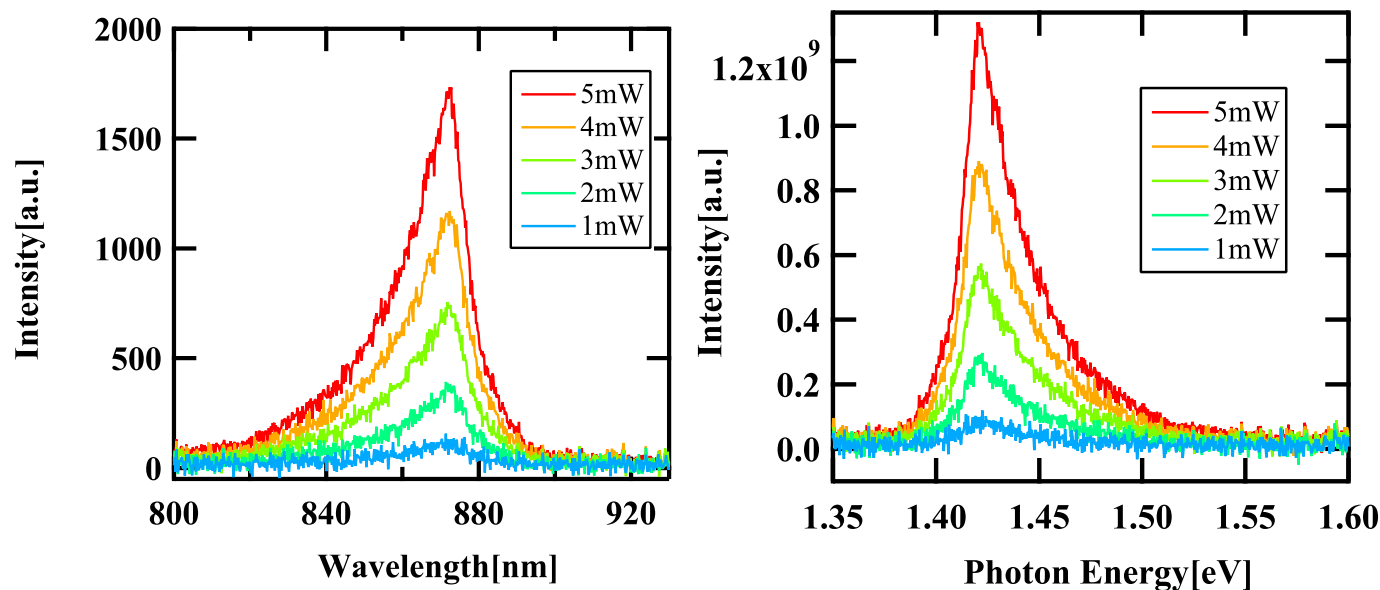


図 30 室温の GaAs における発光スペクトル.

縦軸はどちらも発光強度である。左図の横軸は波長、右図の横軸は光子エネルギーである。いずれの励起光強度においても、波長 875 nm(エネルギー換算で 1.43 eV) 付近にピークがある。室温の GaAs のエネルギーギャップは 1.43 eV であり [6]、スペクトルのピークのエネルギーと一致している。

励起光強度が大きくなるにつれて、発光強度が大きくなっていることが読み取れる。励起光強度の大きさと発光強度の大きさの関係を図 31 に示す。

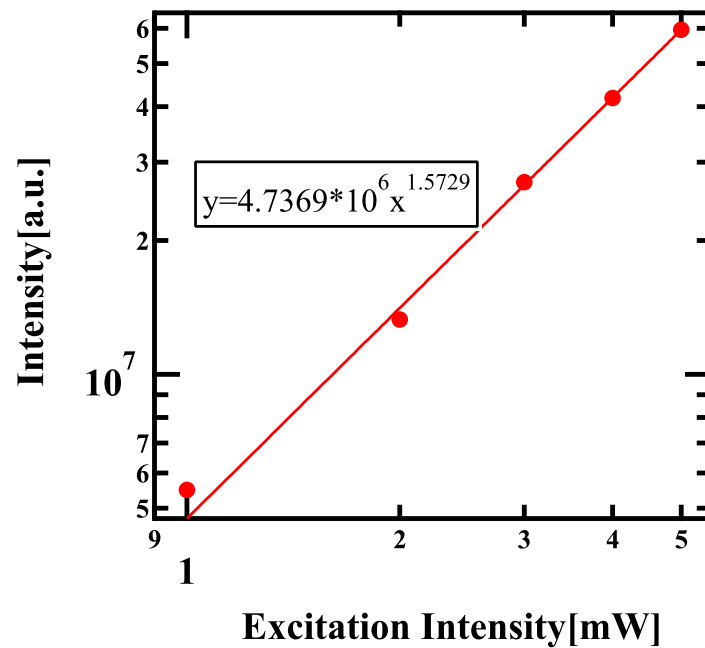


図 31 室温の GaAs の発光スペクトルにおける励起光強度と発光強度の関係.

縦軸は発光強度で、横軸は励起光強度である。発光強度と励起光強度の関係を、 $y = Ax^B$ の形で表す。 B の値は 1.57 である。GaAs 中の励起子の束縛エネルギーは 4.3 meV である [7]。つまり、室温では GaAs 中に励起子は形成されない。励起子が形成されない場合、伝導帯の電子と価電子帯の正孔は相関なく動く。励起光強度が増えると、励起される電子が増えるため、再結合が起こる場合の数が指数的に増加する。そのため、 B の値は 1 を上回っている。

室温の GaAs の発光スペクトルを見てみると、ピークの両側で裾を引いているのがわかる。この形状は伝導帯の電子密度が由来である。この形状について、図 32 のように発光スペクトルを 2 つに分けて考える。

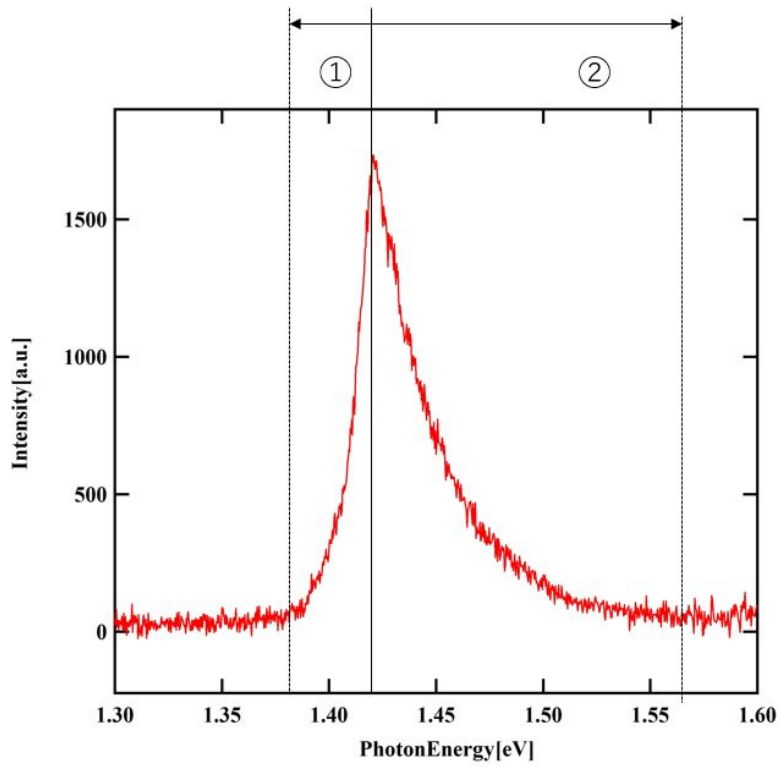


図 32 室温の GaAs の発光スペクトル.

電子密度 n は、状態密度関数 $Z_n(E)$ と分布関数 $f_n(E)$ を用いて

$$n = Z_n(E) \times f_n(E) \quad (7)$$

で表される。図 32 のスペクトルのうち、①の範囲は状態密度関数を反映して鋭く立ち上がり、②の範囲は分布関数を反映して緩やかに下がっている。

4.2.3 実験 2.3. GaAs/AlGaAs 量子井戸の発光スペクトルの励起光強度依存性

1. 試料温度が室温の時

室温の GaAs/AlGaAs 多重量子井戸に波長 632.8 nm のレーザーを照射て得られた発光スペクトルを測定した。結果を図 33 に示す。実験 2.3. では、得られたデータに対しフィルター感度補正を行った。既知の感度曲線がなかったため、分光器感度補正は行わなかった。横軸を波長からエネルギーに変換する際、 λ^2 補正を行った。

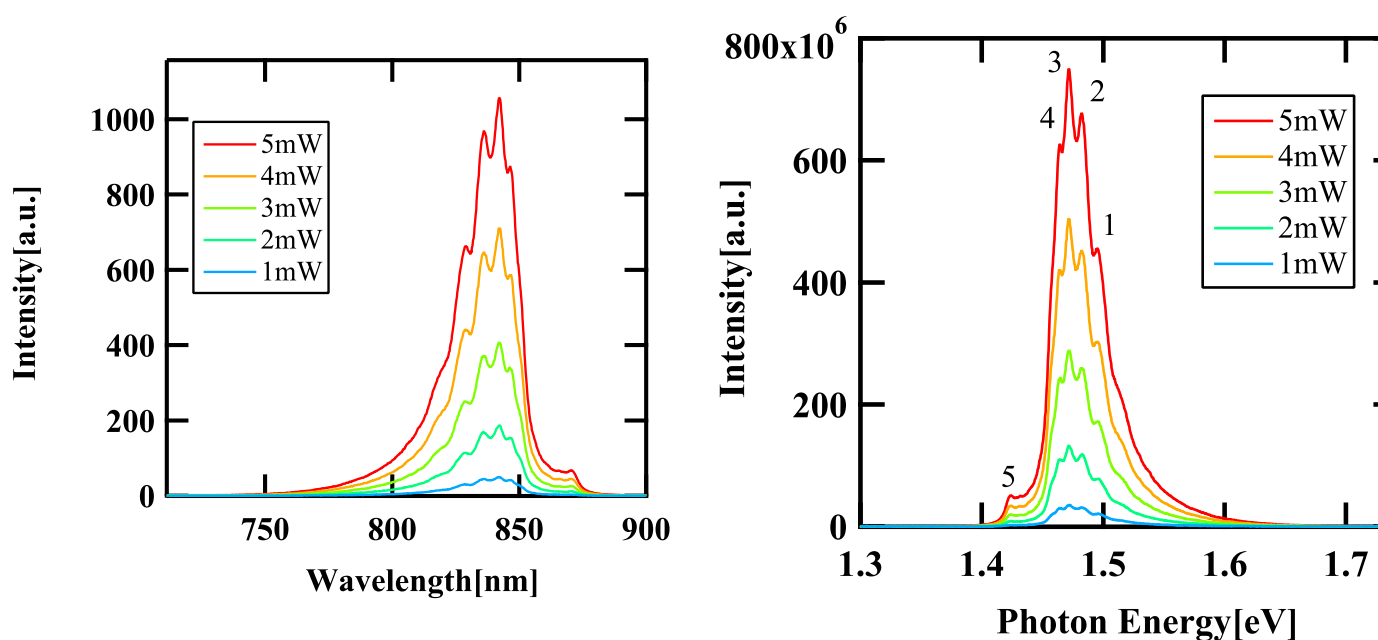


図 33 室温の MQW における発光スペクトル。

縦軸はどちらも発光強度である。左図の横軸は波長、右図の横軸は光子エネルギーである。グラフから、ピークが複数読み取れる。これは試料の多重量子井戸構造によるものである。光子エネルギーの高い順に 1、2、... と番号を割り振って、各励起光強度におけるそれぞれのピークエネルギーを図 34 に示す。

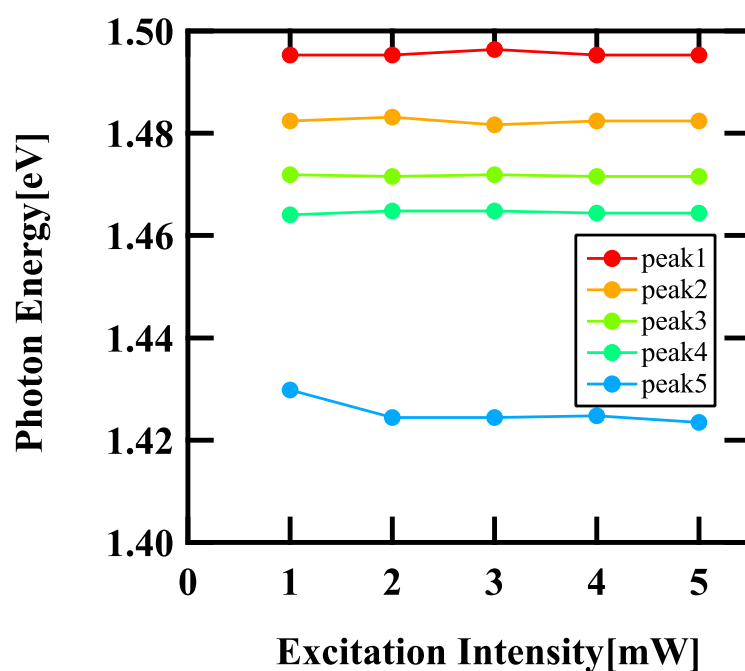


図 34 室温の MQW の発光スペクトルにおける励起光強度とピークエネルギーの関係.

縦軸は光子エネルギーで、横軸は励起光強度である。式 (2) より、量子井戸の幅によって発光の光子エネルギーに差がでる。今回用いた量子井戸は全部で 6 種類の井戸幅を持つあるため、6 つのピークが観測できるはずだが、室温における発光スペクトルでは観測ができていない。これは、室温程度の高温では各個の発光スペクトルが幅を持つため、発光強度が小さいものが埋もれてしまっているからである。したがって、発光スペクトルが鋭くなる低温では、すべてのピークが観測できるはずである。試料温度を 77 K としたときの結果を次ページから示す。

2. 試料温度が 77 K の時

77K の GaAs/AlGaAs 量子井戸に波長 632.8 nm のレーザーを照射して得られた発光を測定した。結果を図 35 に示す。実験 2.3. では、得られたデータに対しフィルター感度補正を行った。既知の感度曲線がなかったため、分光器感度補正は行わなかった。横軸を波長からエネルギーに変換する際、 λ^2 補正を行った。

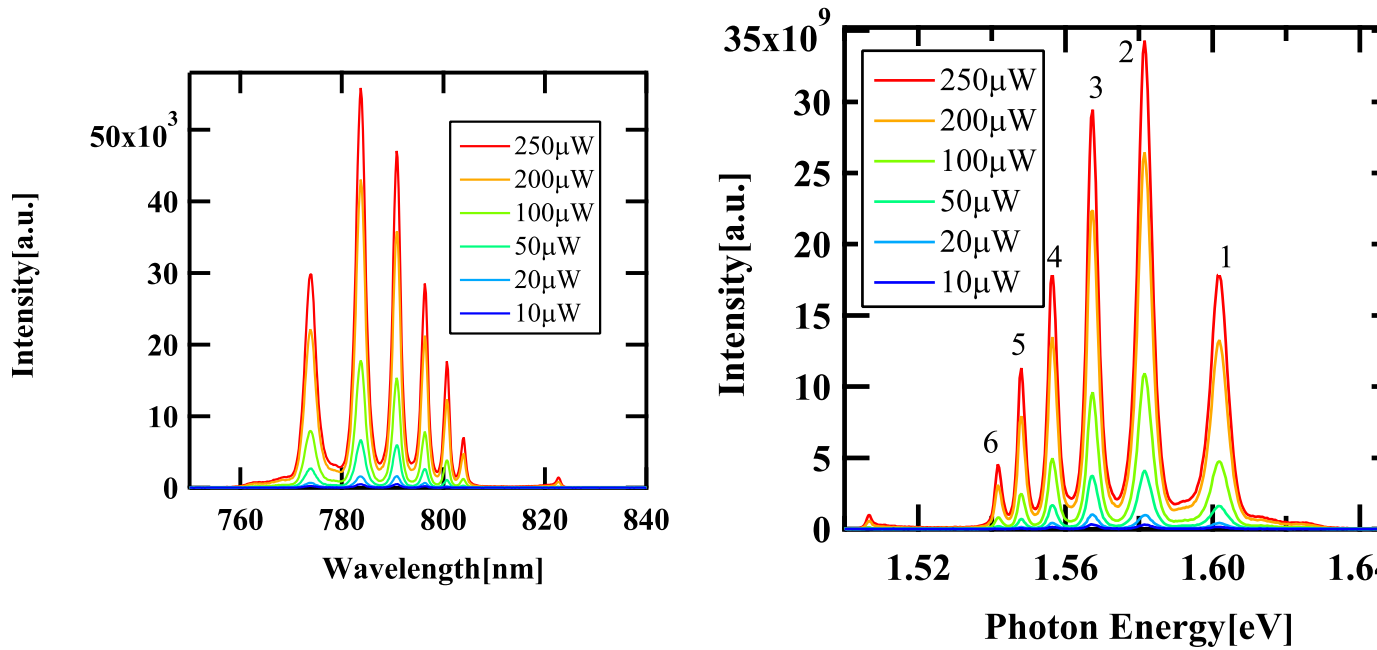


図 35 77K の MQW における発光スペクトル.

縦軸はどちらも発光強度である。左図の横軸は波長、右図の横軸は光子エネルギーである。グラフから、ピークが複数読み取れる。エネルギーの高い順に 1、2、... と番号を割り振った。各励起光強度におけるそれぞれのピークエネルギーを図 36 に示す。

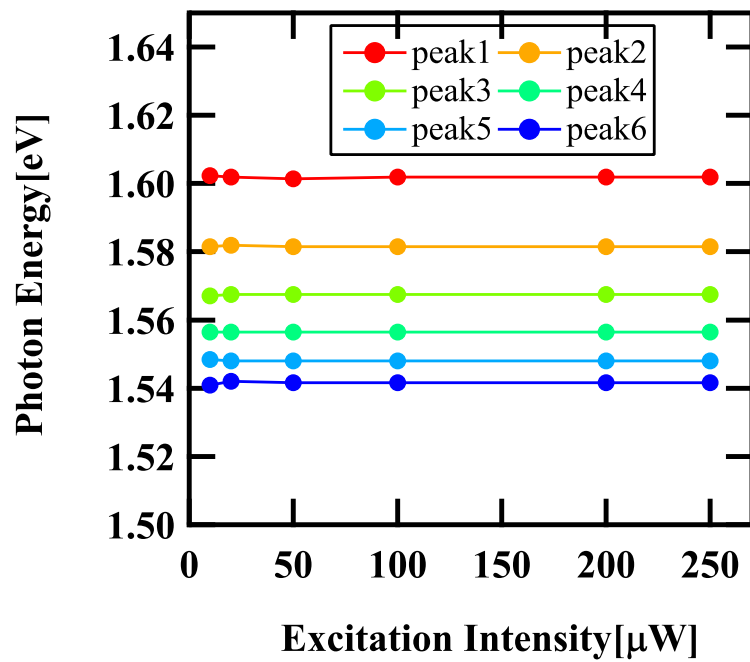


図 36 77K の MQW の発光スペクトルにおける励起光強度とピークエネルギーの関係.

縦軸は光子エネルギーで、横軸は励起光強度である。光子エネルギーが高くなるにつれて、ピークどうしの間隔が大きくなっていることがわかる。量子井戸では、井戸幅が狭いほど、エネルギーギャップは小さい。ピークエネルギーと量子井戸の厚さの関係を図 37 に示す。

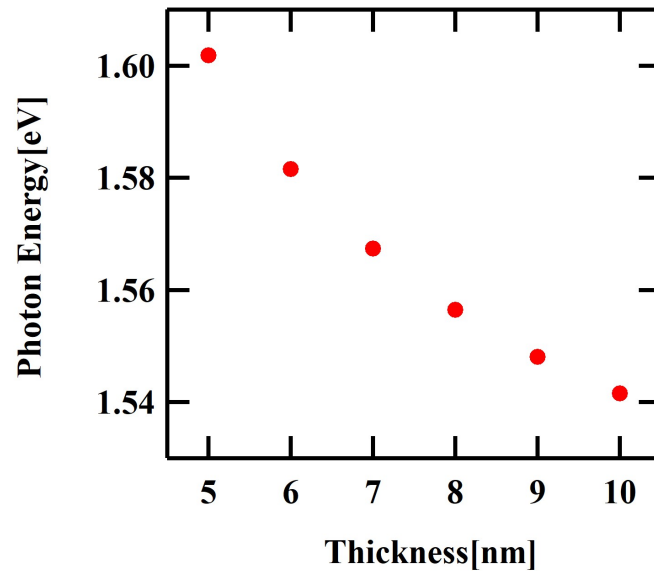


図 37 量子井戸の厚さと発光エネルギーの関係.

縦軸は光子エネルギーで、横軸は量子井戸の厚さである。77 K における GaAs のバンドギャップは 1.513 eV である。そのため、図 37 の縦軸の値から 1.513 を引けば、量子井戸における、エネルギーギャップとサブバンドとのエネルギー差 ΔE と量子井戸の厚さの関係がわかる。その関係を図 38 に示す。

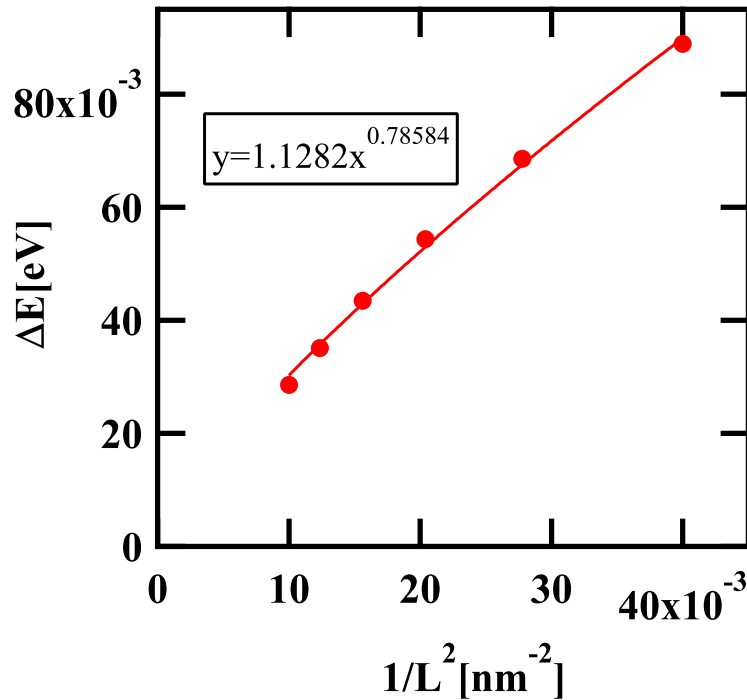


図 38 量子井戸の厚さとエネルギー差の関係.

縦軸は、量子井戸の底とサブバンドの間のエネルギー差である。横軸は、量子井戸の厚さの自乗の逆数である。式 (2) により、量子井戸の底とサブバンドの間のエネルギー差と、量子井戸の厚さの自乗の逆数は比例関係である。しかし、グラフを見ると、井戸幅が狭くなるほど比例関係から外れ、エネルギー差が小さい値となっている。その理由として、励起子の存在が挙げられる。

77 K の GaAs のエネルギーギャップは 1.513 eV、井戸幅 10 nm の時のエネルギーギャップとサブバンドとのエネルギー差 ΔE は 37 meV である。したがって、励起子が形成されないとき、ピーク 6 は 1.55 eV 付近に観測され则认为られる。しかし、図 35 のピーク 6 は、光子エネルギー 1.54 eV 付近にあり、計算よりもエネルギーが低い。このことから、GaAs 量子井戸中には励起子が存在していることが考えられる。GaAs の励起子の束縛エネルギーは 4.3 meV なので、77 K の GaAs バルク中に励起子は存在できない。しかし、GaAs の量子井戸の励起子束縛エネルギーの値は、GaAs バルクの値と異なる。

GaAs において形成される励起子の有効ボーア半径は 13 nm である [7]。これは、励起子を形成する電子と正孔の空間的広がりを示す数値である。今回用いた GaAs 量子井戸の井戸幅は、最も広くて 10 nm である。井戸幅が有効ボーア半径の 2 倍よりも狭いとき、この井戸幅に収まるように励起子が収縮される。励起子が収縮されると、電子と正孔の間に働くクーロン引力が強くなるため、励起子束縛エネルギーが増大する。井戸幅が狭いほど束縛エネルギーが大きくなるため、 ΔE がその分小さくなる。

量子井戸における励起子束縛エネルギーは、励起子の有効ボーア半径と井戸幅の 2 つに依存

性を持つ。束縛エネルギーの大きさは、有効ボーア半径と井戸幅の相対比で定まる [8]。井戸幅が有効ボーア半径の 2 倍よりも狭いとき、量子閉じ込め効果が顕著に発現する。

量子井戸のエネルギーギャップは、バルクにおけるエネルギーギャップとサブバンドとのエネルギー差 ΔE と、励起子束縛エネルギーの 2 つによって定まることがわかった。この 2 つのエネルギーは、どちらも井戸幅依存性を持つ。つまり、量子井戸では、試料の井戸幅を変えることで、任意のエネルギーギャップを実現できる。

量子井戸のこの特性を生かした、量子井戸レーザーというものがある。量子井戸レーザーの利点として、

- 任意のエネルギーギャップを作れる
- しきい値電流が低い
- 発光強度の操作がしやすい

等が挙げられる。1 つ目は先ほど述べたとおりである。2 つ目は、一つの量子井戸の幅が小さく、そもそもの電子の数が少ないため、反転分布状態が作りやすいためである。しきい値電流とは、レーザー発振が可能な最小の電流である。3 つ目は、発光強度は層の数が増えるとは大きくなるためである。今回の実験で用いた量子井戸は、各井戸幅ごとに 5 層だったが、より層を重ねることで大きな発光が期待できる。

図 37 の右図には、1.5 eV 付近に小さなピークがあることもわかる。その部分を拡大したものを図 39 に示す。

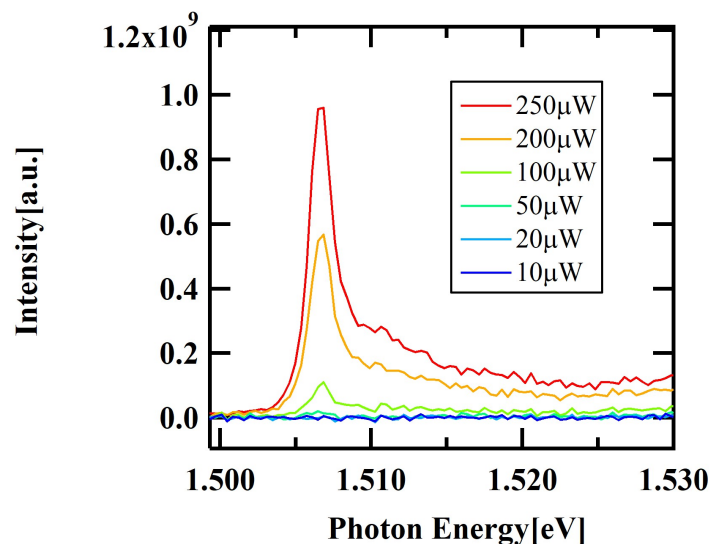


図 39 77K の MQW の 1.50 eV 付近の発光スペクトル。

縦軸は光強度、横軸は光子エネルギーである。1.508 eV にピークがあることがわかる。これは、試料の GaAs 基板による発光だと考えられる。77 K の GaAs バルク中には励起子は存在できないため、図 39 のスペクトルは、GaAs のバンド間発光によるものである。

5 結論

CdS、GaAs 及び GaAs/AlGaAs 多重量子井戸の発光の特性を測定した。CdS と GaAs の発光スペクトルと励起光強度の関係及び、GaAs/AlGaAs 多重量子井戸のエネルギー準位と井戸幅の関係の解明に成功した。

参考文献

- [1] 株式会社島津 <https://www.shimadzu.co.jp/products/opt/guide/07.html> 2019/4/12
- [2] キヤノンサイエンスラボ https://global.canon/ja/technology/s_labo/light/003/04.html 2019/04/12
- [3] 分光計器株式会社 <http://www.bunkoukeiki.co.jp/technology.fiber.html> 2019/04/12
- [4] Thorlab https://www.thorlabs.co.jp/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=10776 2019/4/15
- [5] Y.P.Varshni TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ENERGY GAP IN SEMICONDUCTORS
- [6] キッテル固体物理学入門上第 8 版 p.119
- [7] 中山正昭 半導体結晶の光学的評価 <http://www.a-phys.eng.osaka-cu.ac.jp/hikarig/nakayama/optical-properties.pdf> 2019/4/15
- [8] 吉川喜彬 GaAs/AlAs 多重量子井戸構造における励起子－励起子散乱とタイプ II 超格子における電子・正孔液滴の発光特性に関する研究 <http://dlistv03.media.osaka-cu.ac.jp/contents/osakacu/kiyo/111TDA3617.pdf> 2019/4/25