

## 質問コーナー

### 「物性なんでも Q&A」第 18 回 ルミネッセンス

科学技術振興機構(JST) 佐藤勝昭

このコーナーでは、小生のホームページの「物性なんでも Q&A」コーナーに寄せられた質問と回答の中から、結晶工学関係者にご関心のありそうなものをピックアップしてご紹介しています。今回は、結晶評価によく用いられる「ルミネッセンス」に関する質問をご紹介します。

分類	番号	質問内容	所属
半導体/光物性	253	ナノ結晶シリコンの発光メカニズム	企業研究者
光物性	653	鉱物の発光の温度依存性	大学教員
光物性/光デバイス	1000	白色 LED について	大学生
光物性/光デバイス	1079	ソーラーパネルは発光するか	一般人
半導体/光物性	1263	縮退半導体は光るか	企業研究者

#### 253. ナノ結晶シリコンの発光メカニズム

Date: Fri, 12 Sep 2003 14:24:56 +0900

Q: 東京農工大学 佐藤勝昭先生

突然のメールで失礼いたします。A 社 K と申します。

現在、私はナノ結晶シリコン可視発光のメカニズムについて調べております。当初、私は量子サイズ効果によるバンドギャップの拡大、結合効率の上昇によって可視発光するものと理解しておりました。しかし、いくつかの文献を読み進めていくうちに、その効果だけでは説明できない現象があることがわかってきました。例えば「表面処理によって発光波長が変わる」といった現象はシリコン表層の酸化膜が影響するようです。一方で、アモルファスシリコンの一部を結晶化して量子ドットを形成した場合（つまり酸化膜の影響は無い）でも発光するとの報告もあるようです。いろいろと読んでいるうちに何が本当なのかわからなくなってきました。ナノ結晶シリコン可視発光のメカニズムに関して、結論は出ているのでしょうか？

また、私が読んだ文献は定性的な議論しかなく、発光強度、発光波長についての定量的に予測できる理論を報告した文献がありません。ご存知でしたらご紹介願えませんか。どうぞよろしく願いいたします。

-----  
Date: Fri, 12 Sep 2003 23:55:09 +0900

A: K 様、佐藤勝昭です。

私の同僚でポーラスシリコンの EL の草分け的存在である農工大・電気電子工学科

の越田信義教授にお尋ねしたところ、下記のようなお返事をいただきました。

ご照会の件、現状をふまえて簡単にお答えします。

- ・ 発光機構については、量子閉じ込めによる「k空間でのキャリア状態の緩和」と「バンドギャップ増大」が可視発光の原因、というのが現在最も広く受け入れられている考え方です。ただし、表面終端の完全性がその前提条件になります。
- ・ シリコンは有効質量が比較的大きく、もともと量子閉じ込め効果が顕著になるサイズが小さい上に、表面が活性です。比表面積の大きい量子サイズでは、表面活性がさらに高まり、コアの物性に強い影響を与えます。バンドギャップが開いても、表面準位が発光センターや非発光欠陥などとして働き、発光波長も効率が変化してしまうからです。特に酸化の場合は欠陥が複雑に働きます。
- ・ シリコンの発光特性が多様で機構がなかなか定まらない一つの原因は、このようなシリコンの特質によります。表面処理によって発光波長が変化するというのは、シリコンでは当然といってもいいかもしれません。それに加え、実験条件が標準化されていないという事情があります。ほとんどの発光特性測定は空気中や管理の不十分なガス雰囲気中で行われているため、酸化などの影響が避けられず、試料自体が **aged sample** とみなされます。われわれが先に報告したように、真空中で表面酸化のない状態をオージェなどで監視しつつ測定すれば、サイズ制御の効果は理論予測通りに現れ、赤、緑、青の全発光が確認できます。
- ・ アモルファスシリコンを再結晶化して量子ドットを形成した場合でも、周囲媒質との強い相関があり、その意味では孤立したナノ結晶と類似の表面効果を受けています。
- ・ 理論計算は、表面終端種を仮定して行われており、発光特性についても定量的な議論はなされています。ただ、表面終端が理想的すぎて、じっさいとは大きな開きがあるのが実情です。また実験データとの比較に関しても、実験条件がまちまちなため、1 : 1 というわけにはいきません。
- ・ 以上のように、多様な実験事実があるのはシリコンの特性を反映しているだけで、量子閉じ込め効果の枠組みみと矛盾するものではない、というのが私の見方です。

なお当方の最近の解説としては

N. Koshida and N. Matsumoto, *Fabrication and Quantum Properties of Nanostructured Silicon*, *Materials Science and Engineering R* 19, 169-205 (2002).

があります。ご参照いただければ幸いです。

Date: Tue, 16 Sep 2003 11:15:45 +0900

AA: 佐藤勝昭先生、A社Kです。

ご多忙の中、丁寧な回答をありがとうございます。紹介いただきました論文を入手し、理解の一助とさせていただきます。ありがとうございます。

### 653. 鉱物の発光の温度依存性

Date: Thu, 6 Oct 2005 11:05:53 +0900

Q: 佐藤勝昭先生

O 大学で鉱物の結晶化学を研究している N(教員)です。尚、掲載の折りは匿名でお願いします。ルミネッセンスについては是非質問させていただきたくお願いします。

試料温度を変えながら鉱物のカソードルミネッセンス(CL)測定しています。液体窒素温度から 400°Cの範囲です。一般に試料温度が上昇すると発光効率が下がり消光します(温度消光)。鉱物に関しては、「低温下で CL 強度の上昇が認められる」程度の情報しかありません。したがって各種鉱物の温度消光効果を定量的に検討してきました。

結果は、温度消光を顕著に示すもの、試料温度にあまり影響を受けないもの、さらには昇温に対して増感効果を示すものまであります。石英などは、温度消光が著しく Mott-Seitz モデルでよく近似できます。しかし、炭酸塩鉱物中の Mn(II)による CL 発光は、アクチベータの Mn 濃度により試料温度効果がまるで違ってきます。

通常温度消光に反し、低温下で CL 発光効率が下がってしまったり、試料温度の影響を受けなかったりする現象は、無機材料物質などではよく知られているのでしょうか?そのような例があれば、ご紹介下さい。その原因や解釈について判っていることがあればお教え下さい。また、発光中心濃度と温度消光効果の関係についての知見などありましたら併せてご教示下さい。

当方、量子化学(光学)の知識は大変乏しく、つきましては基礎的な事柄からの説明をお願いしたく、ご面倒ながらご高配のほどお願い申し上げます。

-----  
Date: Fri, 7 Oct 2005 19:02:03 +0900

A: N 先生、佐藤勝昭です。

Mn<sup>2+</sup>のような遷移金属イオン、Er<sup>3+</sup>のような希土類イオンが関与する光学遷移は、かなり局所的に起きるため、バンド端と不純物準位が関与するような発光に比べて温度消光が小さいと言うことがあります。

私の経験で申しますと、CuAlS<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup>においては、Mn<sup>2+</sup>の配位子場遷移  ${}^4T_2 \rightarrow {}^6A_1$  の赤色発光は室温でも十分強く観測されます。また、時間分解スペクトルを測定すると、励起直後は、DAP(ドナー・アクセプタ対) 遷移 (Mn<sup>2+</sup>が Cu<sup>+</sup>を置換したことによるドナーと、Mn<sup>2+</sup>が Al<sup>3+</sup>を置換したことによるアクセプタが関与する遷移) が主たる発光です。しかし、この DAP 遷移は数 10ns の時間内に消光し、そのエネルギーを Mn<sup>2+</sup>の配位子場遷移に受け渡し、100ns 後には Mn<sup>2+</sup>の配位子場発光が主となります。つまり、2つの発光遷移間のエネルギー移動が起き、主役交代するのです。DAP 遷移が時間とともに消光する仕方は低温では遅く、室温では早いということもありました。また希土類がアクチベータである場合、低温では可視発光しているが、室温では赤外発光しているようなケースがあり、赤外で観測していると温度消光ではなく温度増光になるケースもありました。

このような、競合するいくつかの光学遷移がある場合に、温度とともに発光のウェイトが変わる現象はよくあることです。その場合のエネルギー移動のメカニズムは単純ではなく、多重極子間のエネルギー移動や、電荷移動遷移を介したエネルギー移動など、いろんな場合が考えられます。

濃度と温度消光の関係ですが、一般には濃度消光といって、発光中心の濃度が高く

なると、ペア、トリアッドなどクラスタが形成され、電子状態が変化するため、多くの場合、シングルイオン系から、ペアの方へエネルギー移動して発光の様子が変わるのです。

-----  
Date: Sat, 8 Oct 2005 12:49:29 +0900

Q2: 佐藤勝昭 先生

お忙しいところ丁寧なご返事を頂き恐縮しております。ご指摘にありましたように、希土類イオンによるものはエネルギー移動があるようで、鉱物の種類によってはイオンの種類により温度消光(増光)の異なる挙動が認められ、大変複雑です。材料科学の分野では解決済みかもしれませんが。

したがって、最近では、なるべく発光中心の複合しない試料を選び検討しています。炭酸塩鉱物(例えば  $\text{CaCO}_3$ )中の Mn の発光は、 ${}^4\text{G}(\text{T}_{1g}) \rightarrow {}^6\text{S}$  のみで解釈でき濃度消光もはっきり現れます。試料は、いずれも Fe によるクエンチャーや希土類イオンなどの影響のないものです。Mn 濃度が低いものは(数百 ppm 以下)温度増光、Mn 濃度の高いものは(数千 ppm 以上)顕著な温度消光、中間領域の Mn 濃度では試料温度効果をあまり受けません。

Mn 高濃度試料の温度消光過程を Mott-Seitz モデルを仮定して解析すると、アレニウスプロットで良い直線関係が得られ活性化エネルギーを求めることができます。値も格子の振動エネルギーに近いような気がします。しかしながら、今までに報告されている炭酸塩中の Mn(II)の配位座標ダイアグラムでは、 ${}^4\text{G}$  と  ${}^6\text{S}$  は交差しません。この場合、仮定したモデルが間違っているのか、実際の結晶中では  ${}^4\text{G}$  と  ${}^6\text{S}$  が交わるかトンネル効果のようなエネルギー移動などが起こっているのか、他の過程(多重フォノン)によっているのかなど判断に苦慮しています。物性物理や材料科学の分野では、このような事例はどのように解釈されてきているのでしょうか。また、Mn の低濃度や中濃度の試料については、試料温度の CL 強度変化に及ぼす特異な現象(温度消光を示さない)をどのように説明すべきか悩んでいます。アドバイスをいただくと有り難いのですが。

一方、Mn が約 2 万 ppm を超すと濃度消光が認められるようになり、5 万 ppm 以上の試料では CL 発光が見られなくなります。しかし、約  $-100^\circ\text{C}$  以下では濃度消光の影響は全く見られなくなり、Mn 高濃度試料は液体窒素温度で強烈に発光します。これは、低温下で Mn イオンから近接の Mn イオンへのエネルギー伝達が行われないことを示します。もし物性物理学の分野などで同様な現象をご存じなら、どのような具体例があり、またどのように解釈されているのかご教示いただければ幸甚です。

お時間の余裕があるときにでもご返事いただけたら有り難く存じます。

-----  
Date: Sun, 09 Oct 2005 02:16:13 +0900

A2: N 先生、佐藤勝昭です。

「Mn 濃度が低いものは(数百 ppm 以下)温度増光、Mn 濃度の高いものは(数千 ppm 以上)顕著な温度消光、中間領域の Mn 濃度では試料温度効果なし」ということですが、

温度増光が起きるのは、他の準位からのエネルギー移動があることを意味しています。**Mn** が微量ですから、同程度の微量の不純物が入っていないとは言えないでしょう。あるいは、このような炭酸塩では結構高い濃度の格子欠陥がありますから、欠陥によるカラーセンターがあつたり、**Mn** との複合欠陥を作っていたりすることが考えられます。かなり注意深く作られた半導体結晶でも、発光プロセスには不純物や欠陥(**GaAs** でも濃度  $10^{14}\text{cm}^{-3}$  程度)が関与するのですから、半導体に比べれば、はるかにクオリティの低い炭酸塩鉱物結晶では、**Ca**-空孔などの欠陥や、転位を修飾した不純物の存在を無視できないでしょう。**Mn** 濃度が中濃度になると **Ca** 空孔を埋めて欠陥の関与が減少するなどのために理想的なシングルイオン状態となり、配位座標モデルがよく成立するため、温度消光が起きないのではないかと思います。更に高濃度になると、**Mn<sup>2+</sup>** のイオン半径が **Ca<sup>2+</sup>** より小さいことによる局所的な歪み大きくなり、配位座標モデルがモディファイされるのではないかと推察できます。

このように鉱物結晶中の発光を考える場合には、純粋な発光遷移だけでなく、結晶工学的な考察が必要かと存じます。**Mn** 濃度による格子定数の変化などを測定することも参考になるのではないのでしょうか。また、可視発光だけでなく、赤外発光も観測されることをお勧めします。さらに **ESR** による **Mn** 以外の不純物の同定なども役に立つと存じます。

20,000ppm というと 2%もの **Mn<sup>2+</sup>** ですね。**Mn** は比較的局在性が強いので、**ZnS** 中でもこの程度の濃度までは **Mn<sup>2+</sup>** の配位子場発光が室温でも強く観測されます。**EL** 素子にはこの程度の濃度の **ZnS:Mn** が使われています。**CaCO<sub>3</sub>** 母体の場合になぜ温度消光が激しいのか分かりません。時間分解スペクトルなどを調べる必要があるでしょう。

-----  
Date: Sun, 9 Oct 2005 17:27:09 +0900

AA: 佐藤勝昭先生

早々に丁寧なご返事ありがとうございました。お忙しいところ恐縮しております。大変参考になります。もう少し詳しい測定を続けてみます。

先ずはお礼まで

#### 1000. 白色 LED について

Date: 2007/09/05 9:34

Q: 佐藤先生、突然のメール失礼いたします。現在、N\*\*大学3年生のH\*\*と申します。白色 LED について勉強しております。現在は、青色 LED に黄色蛍光体をかぶせる形で、白色光を得ているのが主流と分かりました。さらに勉強を進めましたら、以下の2点の問題により、青色 LED ではなく紫外光 LED を元として、白色 LED を作成したいように(研究者の方々は)思ってるようなのです。

①青色発光のパワーを強めることは難しい。

②460nm (青色) で、効率的に励起する適当な蛍光体はなかなかない。

なぜ、青色では、①、②のような状態になるのでしょうか？

-----

Date: 2007/09/07 10:36

A: H 君、佐藤勝昭です。

①青色のパワーは十分あると思います。ただ、青色を使って、黄色を励起するので、青と黄色のパワー分配のバランスがむずかしいということがあるのではないのでしょうか。紫外線で RGB 蛍光体を別々に励起すればパワーの分配がやりやすいと思います。

②蛍光体としてはいろいろのものがあありますが、主として希土類系が使われますが、ちょうど 470nm 付近に励起帯をもつものは、少ないということです。紫外励起なら色んな蛍光体が使えます。

③紫外で RGB 三色を励起する方が演色性がよいというのが開発の主目的です。

-----  
Date: 2007/09/09 19:28

AA: 佐藤先生、お早いお返事ありがとうございました！！現在、自分なりに勉強はしているのですが、まだまだ知識量が足りない状態です。したがって、きちんとした質問を行うことができない状態のように思いました。また、質問が出てきましたら、メールさせていただいてもよろしいでしょうか？よろしく願いいたします！

-----  
Date: 2007/09/10 10:08

Q2: H です。

自分なりに勉強しまして、また分からないところが出てきました。現在、うちの大学の授業で、半導体の授業を履修しているのですが、この授業をさせていただいている教授にも質問に行ったのですが、よく分からない、という回答でした。

**質問①** 現在、白色 LED と緑色蛍光体に関する英語論文を読んでいます。(Z.C.Wu et al., Materials Letters 60 (2006) 3499-3501)  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  (2 価の Eu をドープしたアルミン酸ストロンチウム) という緑色蛍光体を用いて、InGaN UV-LED の上に乗せ、紫外励起の緑色 LED を作製するという論文です。

ここで疑問なのは、なぜ 2 価の Eu なのに緑色 (516nm 前後) なのか？ということです。2 価の Eu の最低励起状態と基底状態のエネルギー差は、430nm 前後だと思います。論文には、516nm が  $\text{Eu}^{2+}$ 、614nm が  $\text{Eu}^{3+}$  の影響と書いてありました。

**質問②** この緑色蛍光体粉末を、エポキシ樹脂で熱硬化させて緑色 LED を作製しています。その緑色 LED の発光スペクトルが質問①に書いたものです。疑問点は、なぜ粉末状のときは、614nm の赤色が発光せず、緑色 LED にしたら発光するのでしょうか？エポキシ樹脂で 120°C で熱硬化したことが原因なののでしょうか？と言いますのは、粉末作製の際に、還元環境下 ( $\text{Eu}^{3+}$  より不安定な  $\text{Eu}^{2+}$  を多く残すために) で作製されています。それを高温状態にするということは、酸化され、 $\text{Eu}^{3+}$  が増えたから、ということなののでしょうか？と考えているのですが、正しいのでしょうか？

**質問③** また、この論文では、完成した緑色 LED の発光スペクトル図より、結論として、"All the characteristics indicate that  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  is a good candidate phosphor that can be applied in white LEDs." と書かれています。しかし、この図から、何がどう良い候補の蛍光体 (good candidate phosphor) なのか分からないのです。自分なり

に考えるには、InGaN UV-LED は市販されていると思いますし、よって比較的強力な紫外光を出すのではないかと。よって、上図を見ますと、その強いとされる InGaN UV-LED の発光強度と同じくらいの緑色発光を出しているように思えます。516nm 前後と 397nm 前後を積分したら、圧倒的に 516nm 前後の積分量が上まっているように思えます。したがって、この緑色 LED の発光効率は緑色 LED として使用するには、十分に期待が持てる、という考えで正しいのでしょうか？

Date: 2007/09/11 1:43

A2: H君、佐藤勝昭です。論文を読みました。この論文は、電子系の学部3年生にはちょっと難しいかもしれませんね。

① 2価の Eu の励起状態が 430nm (青) というのは、出典はなんのでしょうか？ f-f 遷移を考えておられるのでしょうか？ f-d 遷移 (正確には  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  遷移) を考えた場合には、配位子が何であるかによって、赤、緑、青のいろんな遷移を示します。4f 電子状態は原子核に強く束縛され結合の影響を受けないのですが、5d 電子状態は配位子の p 電子状態と結合して結晶場分裂を受けているため、f-f 遷移の第1励起状態よりかなり低エネルギーに励起状態を作ります。EuS では  $\text{Eu}^{2+}$  の f-d 遷移は赤の発光を示しますし、 $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$  では緑の発光を示します。私は、以前、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  単結晶を作ったことがあります、f-d 遷移による美しい緑色発光を示しました。 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  でも Sr のサイトを Eu が置換すると励起状態は緑色に来ると思います。

② 粉末の PL スペクトルは、ジョバン・イボンの蛍光分光装置で測定したものです。(b)は励起波長が 365nm、(c)は励起波長が 397nm の単色光源で励起したときの PL スペクトルです。一方、Fig.5 は UV-InGaN LED を励起光源としたときのスペクトルです。LED のスペクトルは決して単色光源ではありません。色々の波長が含まれています。Eu<sup>3+</sup> の 4f<sup>6</sup> 状態の吸収帯 ( $7F_0 \rightarrow 5D_3$  遷移) は 408nm 付近にあり、LED の 397nm のピークの裾にかかっているため、 $5D_3$  状態が励起され  $5D_0$  状態に緩和し、 $5D_0 \rightarrow 7F_2$  の発光 (614nm) を起こすのだらうと思います。熱硬化樹脂による影響ではないでしょう。

③ これまでの黄色と青を合成した白色 LED では緑の成分が少ないため、この白色光源で照らすと緑がくすんで見えるという演色性の悪さが問題でしたから、この緑色蛍光体を黄色蛍光体とともに利用すれば演色性が改善されるので、good candidate phosphor that can be applied in white LED's (白色 LED に応用することができるよい候補) と書いたのでしょうか。

Date: 2007/09/12 12:13

AA: Hです。先生ありがとうございました。自分は、この論文翻訳するのに、1週間くらいかかったのですが、先生は、こんなにすぐに理解してしまわれるのですね・・・貴重なお時間を割いていただきまして、本当にありがとうございました。

1079. ソーラーパネルは発光するか

Date: Sun, 27 Apr 2008 09:45:45 +0900

Q: 佐藤研究室 御中

突然のメールお許しください、疑問がありますので教えてください。

LED とソーラーパネルはPN型半導体で出来ていますが、ソーラーパネルに、順方向の電圧をかけましたら発光するのでしょうか？熊本市K\*\*

Date: Sun, 27 Apr 2008 10:59:13 +0900

A: K様、佐藤勝昭です。

たしかに太陽電池もLEDもpn接合ダイオードですから、順方向に電流を流すと発光するはずですが、結晶系のシリコン太陽電池に順方向電流を流しても発光を肉眼で観測することは出来ません。エネルギーの大部分が格子振動を通じて熱になってしまうため、発光の量子効率が非常に低いこと、および、バンドギャップが1.1eVなので発光したとしても赤外線なので見えないからです。しかし電卓などに使われているアモルファスシリコン太陽電池では、順方向通電によって近赤外光(1.3eV)のエレクトロルミネッセンスが観測されたという報告がありますが、量子効率は10<sup>-5</sup>%と低く、高感度のフォトセンサーによって初めて観測できるレベルだと存じます<sup>2</sup>。従って太陽電池に順方向に電流を流せば大部分は熱になるので、冬季夜間に通電して融雪することも試みられています<sup>3</sup>。

註：回答時点での私の調査不足でした。2005年に奈良先端大の冬木先生によって、ソーラーパネルの評価にエレクトロルミネッセンスを用いていることが発表されていました<sup>4</sup>。

Date: Sun, 27 Apr 2008 12:03:34 +0900 (JST)

AA: 佐藤先生 様

早速のご返事を頂きまして、誠にありがとうございました。おかげさまで、頭のもやもやが解消いたしました。熊本市 K

#### 1263. 縮退半導体は光るか

Date : Sat, 17 Mar 2012 23:40:52 +0900

Q: 佐藤勝昭様

初めてメールいたします。A社Oと申します。縮退半導体についてです。

縮退半導体を光励起した場合、一般的には発光は観測されないものなのでしょうか？例えば、縮退していない状態では、光励起による発光が観測される物質が、縮退することで発光がなくなるというようなことはあるのでしょうか？

縮退半導体を光励起した際の電子の振る舞いのイメージがわかりません。曖昧な質問で恐縮ですがアドバイスいただければ幸いです。以上、よろしく願いいたします

Date : Sun, 18 Mar 2012 21:17:41 +0900

A: O様、佐藤勝昭です。

縮退半導体の縮退とは、必ずしもフェルミ準位が伝導帯の中にある必要はありません。フェルミ分布

$$f(E)=1/\{1+\exp((E_f-E)/kT)\}$$

の分母の1が無視できない場合を言うのです。

さて、お尋ねの「縮退半導体はフォトルミを示すか」ですが、縮退半導体は、電気的には金属的ですが、光学的には半導体です。光吸収の始まるエネルギー(光学吸収端)が非縮退の場合より高くなります。これをバーステイン・モス シフトといいます。この場合にも  $E_g$  から  $E_f$  の幅の広いフォトルミネッセンスが観測されています。くわしくは、宮崎大学の碓 (いかり) 教授の解説およびその引用文献をお読み下さい。

#### 縮退した半導体のPL スペクトルについて

碓 哲雄

簡単のために三次元直接遷移半導体 (GaAs など) を考えます。  $E_g=1.0\text{eV}$  としましょう。電子が縮退していて、Fermi 準位が伝導帯の底から  $0.2\text{eV}$  まで上がっているとします。さて、例えば  $1.5\text{eV}$  のエネルギーを持つレーザー光を照射します。価電子帯頂上の電子が  $1.5\text{eV}$  上まで励起され、早い時間で緩和してFermi 準位まで落ちてきます。しかし、Fermi 準位までは電子が詰まっていますので、それ以下、例えば伝導帯の底まで落ちてくることはないと思います。ただ、その時点では価電子帯頂上には正孔が来ていますので、伝導帯の底にある電子がこれと再結合できます。とすれば、観測されるPLピークのエネルギーは  $E_g$  である  $1.0\text{eV}$  となります。

従って、AlGaIn/GaN 系での2DEG (二次元電子ガス) の話ですが、縮退していても2DEG のFermi 準位以下にある、量子化準位 ( $n=1$ ; QL1) からPL が起こっているということになります。もし、縮退していない場合にもこのQL1 から価電子帯 (量子化されていないならば頂上、量子化されていれば量子状態) へのPL が出てくると言うことです。次に、Fermi 準位にある電子もPL 発生源となり得ると言うことの説明をします。上の三次元モデルに戻って考えれば、実際は  $1.0-1.2\text{eV}$  ( $E_g$  から  $E_f$ ) の幅の広いPL が観測されるというのが結論です。以下に少し説明します。

参考にする論文は、以下の三つです。

- [1] C. Lee, N. Y. Lee, et al., J. Appl. Phys. **77**(12), 6727 (1995).
- [2] J. D. Sheng, Y. Makita, et al., J. Appl. Phys., **53**(2), 999 (1982).
- [3] D. Olego & M. Cardona, Phys. Rev., **B22**(1980)886

上記文献1 の図2 ですが、室温におけるTe-doped GaAs のPL スペクトルです。電子濃度が増えるとFermi 準位が伝導帯以上に上がってきますので、PL ピークも高エネルギー側にシフトしています。  $3 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$  あたりで縮退が始まるとこの論文には書いてあります。黒三角はPR のデータから出した閾値エネルギーで、縮退が始まるとFermi 準位と一致していることとなります。なお、縮退する以前のPL とPR のピークのずれについては、今は直接関係ないとして省略します。詳しくは文献1 を読んで下さい。

次に、参考文献[2]の図3、5、6 を参照して下さい。これも同じTe-doped GaAs のPL スペクトルです。同じようにキャリア濃度が増えるにつれてPL ピークの位置が高エネルギー側にシフトしています。上の文献1 図2 が室温でしたので、これに比べれば参考論文[2]の研究成果の方が低温にする事でスペクトル形状がきれいに出ています。見事なデータです。濃度の増加によってPL ピークの形状が大きく変わっていることがわかりますね。この論文では更に形状についてかなり系統的な議論がなされています。図5(文献2)はPL スペクトルを理論的に計算したもので、(a)がband間直接遷移、(b)がバンド間間接遷移、(c)がアクセプターの関わる遷移の場合です。これ以降は、簡単のため、不純物を介した遷移、キャリア濃度が増えた事によるキャリアの遮蔽効果 (screening) 、更に、バンド形状の二次関数からのずれ (band non-parabolicity) は、議論をやめておきます。少し詳しい議論をする場合にはそれぞれ重要なファクターとなりますが、詳しく知りたい人は教科書、或いは論文を読んで下さい。我々の研究室でも以前ZnO の光吸収に関してこの辺りの議論を行い論文もJAP に公表しています (研究室のHP を捜せば出てきます)。

直接遷移の場合は、バンドの底からの遷移ですので、キャリア濃度が増えてもその形状はあまり変わっていませんね。ところが間接遷移の場合は、どうでしょうか。キャリア濃度の増大がPLスペクトルの形状を高エネルギー側に大きくのぼしています。高エネルギー側のストンと落ちたところあたり、がほぼFermi 準位と考えて良いでしょう。

図6(文献2)は発光遷移の模式図になります。価電子帯のアクセプターについてはここでは議論を省略します。この図からもわかるように、 $E_g$  から上の方Fermi 準位 $E_f$  までのエネルギー範囲にわたってPL 発光が観測されています。以上がPL スペクトルの解釈です。

ここまで来て学生の皆さんは多分、「GaAs は直接遷移半導体と習ったのに何で間接遷移が出てくるのだろう」と考えるでしょう。ここで言う間接遷移とは、光遷移に関して運動量 ( $k$ ) 保存法則が成立しない場合に対しても言葉です。詳しくはまた別の論文を見なければなりません、不純物が多く導入されたために運動量空間での保存則が乱れてきます。特に縮退していると言うことはかなり多くの不純物が入っていると言うことです。従って、電子遷移にはイオン化したドナー不純物との散乱が関わってきます。この運動量の緩和が間接遷移として、Fermi 準位近くの電子を価電子帯まで遷移を引き起こす事になります。図6 では光遷移の直線が斜めになっていますが、このことです。

以上、一番簡単なGaAs パルクに対してのPL スペクトルについて簡単に説明しましたが、二次元の量子井戸、或いは三角ポテンシャル井戸の中の2DEG になると、更に複雑な議論が必要になります。しかしながら、形状は別にしても $E_g$  から $E_f$  までのエネルギー範囲でのPL は観測されるであろうと言うことになります。

更に補足です。添付の図6(文献3)は、p-GaAs の話で実験と計算結果が出ています。幅の狭い運動量の保存される遷移(先ほどの直接遷移のこと)と、保存されない幅広い遷移がきれいに出ています。

-----  
Date : Sun, 18 Mar 2012 21:40:35 +0900

AA: 佐藤勝昭様、Oです。ご返信ありがとうございます。非常に参考になりました。頂いた文献をもと縮退半導体についての知識を深めたいと思います。

-----  
Date : Sun, 18 Mar 2012 22:25:35 +0900

A': O様、佐藤勝昭です。

「縮退していない状態では、光励起による発光が観測される物質が、縮退することで発光がなくなるというようなことはあるのでしょうか？」というご質問にお答えしていませんでしたね。たしかに発光はなくなりませんが発光はかなり弱くなるようです。

-----  
Date : Wed, 21 Mar 2012 20:59:38 +0900

Q2:佐藤勝昭様、Oです。

追加でのご回答ありがとうございます。

恐縮ですが、発光が弱くなるということに関して、また質問させてください。まず、私は、光励起をすると、光があたったすべての電子が励起状態に遷移するという認識を持っています。(これが間違いかもしれませんが) 価電子帯から、バンドギャップ内の発光準位に電子が励起され、価電子帯に落ちるといふ発光機構を考えますと縮退してすでにその発光準位に電子が占められていようと、光励起の際に、発光準位の電子は上の準位へ、価電子帯の電子は発光準位へと繰り上がって遷移し、縮退していない状態(発光準位が元から占められていない)と同様の発光強度が観測されるのでは?と考えています。もしかしたら、とても幼稚な質問なのかも知れませんが何かお教えいただければと思います。以上、よろしく願いいたします。

-----  
Date : Wed, 21 Mar 2012 21:43:11 +0900

A2: 様、佐藤勝昭です。

いま、n 型縮退半導体の場合を考えますと、価電子帯の電子が伝導帯に励起されて価電子帯にできたホールを不純物準位の電子が埋めてしまうと考えられます。この再結合は、不純物中心付近で局所的に起きますからバンド間遷移ではありません。配位座標モデルが適用され、非発光再結合することが多いのです。ホールが不純物準位の電子で埋められると、伝導帯に励起された電子が再結合する相手のホールが少なくなっているのです、発光が弱くなるのです。

---

Date : Sat, 24 Mar 2012 00:44:58 +0900

AA2: 佐藤様、O です。ご回答ありがとうございます。電子の動きのイメージが出来ました。また、困ったときに頼らせてください。

---

#### 参考文献

- <sup>1</sup> K. Sato, K. Ishii, K. Watanabe and K. Ohe: Time-Resolved Photoluminescence Spectra in Single Crystals of CuAlS<sub>2</sub>:Mn; Jpn. J. Appl. Phys. 30, Part 1 [2] (1991) 307-313.
- <sup>2</sup> K.-S. Lim, M. Konagai and K. Takahashi: Observation of Electroluminescence from Amorphous Silicon Solar Cells at Room Temperature; Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) pp. L473-L475.
- <sup>3</sup> 依田弘之他: 融雪機能付き太陽光発電システム; シャープ技報第 86 号・2003 年 8 月・p43-p47
- <sup>4</sup> T. Fuyuki, H. Kondo, T. Yamazaki, Y. Takahashi, and Y. Uraoka: Photographic surveying of minority carrier diffusion length in polycrystalline silicon solar cells by electroluminescence; Appl. Phys. Lett. 86, 262108 (2005).
- <sup>5</sup> K. Sato et al.: Effect of Fermi Level Motion on the Optical, ESR and Transport Properties of CuInSe<sub>2</sub>; Jpn. J. Appl. Phys. 35, Part 1, [4] (1996) 2061-2067 の Fig.3(c) がこの場合に相当します。

---

(独) 科学技術振興機構 (JST) 研究広報主監

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5-3

---

(2013 年 4 月 4 日受理)