

2015年度 修士論文

# ドレスト光子現象の確率モデル

*Stochastic Models for the Dressed Photon Phenomena*

中央大学大学院 理工学研究科 物理学専攻

香取研究室 博士前期課程 2年

高橋 幹

# 目次

<b>1</b>	<b>はじめに</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>ドレスト光子による自律的粒子堆積状態を示す確率モデル</b>	<b>4</b>
2.1	導入	4
2.1.1	概要	4
2.1.2	デバイスの加工手順	4
2.1.3	確率モデル	7
2.2	離散時間確率モデルのアルゴリズム	8
2.3	シミュレーション結果	11
2.3.1	2状態	11
2.3.2	オーダーパラメータと臨界指数	11
2.3.3	状態 A,B間の臨界線	14
2.3.4	状態 Aでのクラスター構造	16
2.4	結論	17
<b>3</b>	<b>ドレスト光子によるフォトンブリーディング過程の確率モデル</b>	<b>19</b>
3.1	導入	19
3.1.1	概要	19
3.1.2	デバイスの加工手順	19
3.2	正方格子離散時間確率モデル	20
3.2.1	初期配置	20
3.2.2	時間発展	21
3.2.3	物理量	22
3.3	シミュレーション結果	22
3.3.1	デバイス温度と発光強度の時間発展	23
3.3.2	粒子配置	24
3.3.3	$\beta$ と $\gamma$ の関係	30
3.4	結論	33
<b>4</b>	<b>謝辞</b>	<b>34</b>
<b>5</b>	<b>参考文献</b>	<b>35</b>

# 1 はじめに

「ドレスト光子」とは、ナノスケールの物質と照射光が相互作用することにより物体周囲に生じる、電子の衣を纏った光子を意味する [1]。ドレスト光子は通常の光とは異なり、湯川関数型のポテンシャルを持つ近接場光であり、寸法依存共鳴やフォノンとの結合など特殊な性質を有する。この特殊なドレスト光子を扱う光学理論が「ドレスト光子科学」であり、環境やエネルギー [2, 3], ヘルスケア [4] や固体発光 [5], 情報処理技術 [6, 7] など様々な分野での応用が期待されている。

これらのうち、私は次の2つの実験結果を研究対象とした。

1つは光起電力デバイスの表面形状加工である。これは光起電力デバイスに光照射を行いながら表面に粒子を堆積させることで、加工時の照射光と同じ波長の光をより強く吸収するようになる。

もう1つはSi発光素子の作製である。B原子を打ち込んだSi基盤に光照射を伴うアニーリングを施すとSi発光素子となり、この発光色は加工時の照射光と同じ色になるという特徴を持つ [8]。

両者についてそれぞれ実験を再現する確率モデルを構築し、どのようなメカニズムで加工や素子作製が行われ、どのような性質を有するのかを確認するべく研究を行った [9, 10]。

## 2 ドレスト光子による自律的粒子堆積状態を示す確率モデル

### 2.1 導入

#### 2.1.1 概要

我々はドレスト光子による自律的粒子堆積過程の確率モデルを研究した。この堆積過程は行武氏らの研究において、遮断波長よりも長い波長光の照射下で Ag 粒子を堆積させ作成する、新たな光起電力デバイスの電極表面加工として実証されたものである [3]。この過程において特徴的な Ag 薄膜形成を表現するために必要となる、背後に存在する非平衡統計過程を計算するため、成瀬氏らはセルオートマトンモデルを導入している [11]。

我々は成瀬らの先行研究モデルを一般化し、電極表面に現れるドレスト光子の重要な役割を明らかにした。サイトあたりの入射光の強度を示すパラメータ  $b$  と表面に形成される Ag 粒子クラスターの大きさに依存するドレスト光子の作用の関数を導入した点が、特筆すべき改良箇所である。

数値シミュレーションにより、臨界値  $b_c$  を境界として通常の粒子堆積状態から自律的粒子堆積状態への遷移が起こり、遷移後の状態でドレスト光子が効率的に発生していることを明らかにした。非平衡系のメゾスコピックな領域におけるこの遷移を平衡相転移における臨界現象の類推を用いて研究しその特徴付けを行った。

なお本章は、私が第一著者として発表した論文 [10] の内容に従っている。

#### 2.1.2 デバイスの加工手順

図 1 にドレスト光子による加工を施す光起電力デバイスの断面図を示す。

このデバイスは以下の手順で作成される。まず初めに P3HT (ポリ(3-ヘキシルチオフェン)) と ZnO の層を Ag と ITO (酸化インジウムスズ) で挟む。P3HT 層 (約 50nm 厚) と ZnO 層 (約 100nm 厚) はそれぞれ p 型, n 型半導体の役割を持ち、ITO 層 (約 200nm 厚) と Ag 薄膜 (数 nm 厚) が電極としてはたらく。この 30nm 平方の広さの多層デバイスをサファイア基盤上に積み重ね、Ag 薄膜上に Ag 粒子を堆積させる。

Ag 粒子は基盤に  $-1.5V$  の逆バイアス電圧を印加し光照射下で、RF スパッタリングという方法で堆積させる。このとき照射光は P3HT の遮断波長である 570nm よりも長波長の 670nm とする。そのため通常の条件であればエネルギーの低い照射光が電子正孔対を生成させることはない。しかし Ag 粒子の堆積が進行すると Ag 薄膜上に形成されたナノスケールの Ag クラスターと照射光とが相互作用を起こし、ドレスト光子が局所的に発生するようになる。更にこのドレスト光子は物質中のフォノンと結びつき、ドレスト・フォトン・フォノン (DPP) となる。DPP

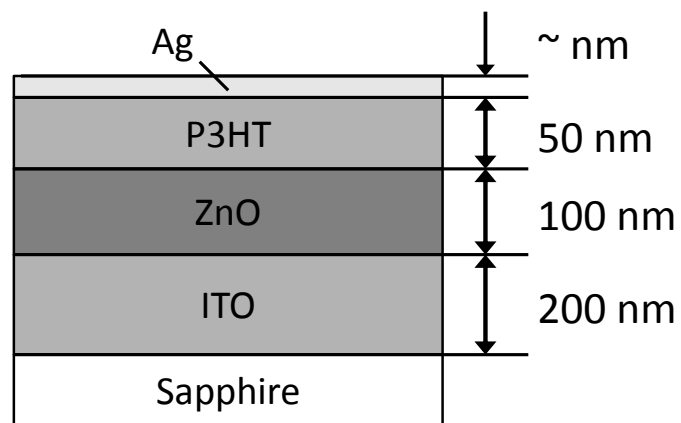


図 1: 光起電力デバイスの断面図。P3HT は p 型, ZnO は n 型半導体である。この 2 層を電極の役割を果たす ITO 層と Ag 層で挟み, サファイア基盤上に積み重ねている。

はドレスト光子にフォノンのエネルギーが加わるため、元の照射光よりも高いエネルギーを有している。このDPPの場合がp-n接合部まで達すると電子の二段階励起により電子正孔対が生成されるが、図2で示すように逆バイアス電圧により電子は下方へ、正孔は上方へと互いに分離される。これにより正孔はAg薄膜に蓄積され、これによりAg薄膜全体は正に帯電する。

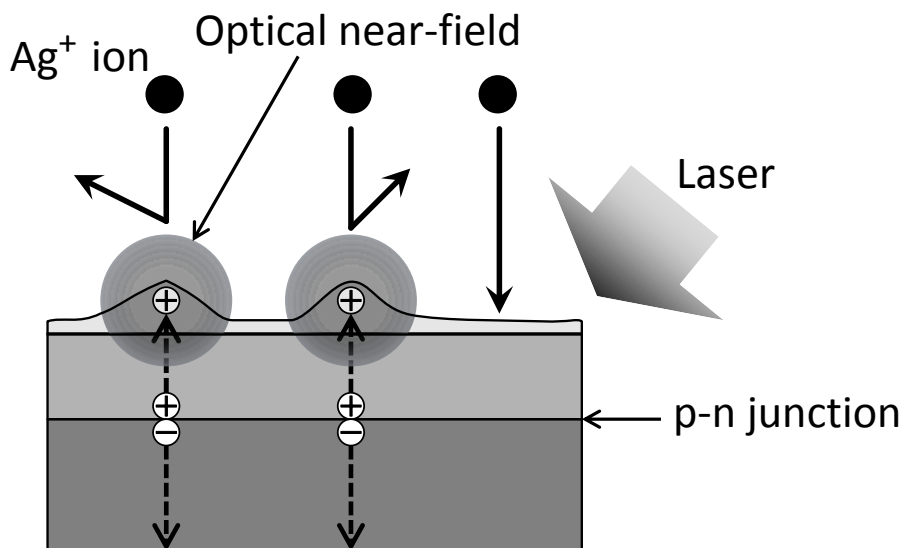


図2: 光照射下でドレスト光子はAg薄膜上に局所的に生成される。そしてp-n接合部に電子正孔対が生成され、逆バイアス電圧により正孔はAg薄膜に蓄積する。その結果、電極上へのAg+粒子の堆積は、薄膜上のAgクラスターからのクーロン反発により抑制される。

RFスパッタリングによるAg粒子の堆積位置はランダムであるためAg薄膜の厚さには揺らぎが存在する。堆積により形成されたAgクラスター部分でのみ短距離の光物質相互作用がはたらくので、ドレスト光子は空間的に不均一に薄膜上に存在する。局所的にドレスト光子が強く発生している箇所では、上述のメカニズムにより多くの正孔が生成されその部分への正孔の蓄積が助長される。他方、RFスパッタリングでは堆積粒子をArプラズマ中を通過させるので、落下するAg粒子は正に帯電している。そのため他の部分よりも強く帯電している箇所にはクーロン反発によりその後のAg粒子の堆積が抑制される。このフィードバックメカニズムにより、最終的にAg薄膜に特徴的形状が現われる。

この加工を施した光起電力デバイスは、加工時の照射光と同じ波長の光に対して強い波長選択性を持つ。すなわち、表面に存在するナノスケールクラスターは、加工後においても同波長光に対してドレスト光子を発生させる。そして同じプロセスでDPPがp-n接合部にまで達することで起電力を生み出す。この性質は表面

形状だけに依るものであり，P3HT 以外にも有機無機を問わず他の半導体にも応用できる。また，入射光波長を半導体の遮断波長より長くすることでエネルギー上方変換を行う光起電力デバイスが実現される。

### 2.1.3 確率モデル

この表面加工のメカニズムを解明するため，成瀬らにより正方格子上的セルオートマトンモデル [12] が提案された [13]。彼らは，各セルの Ag 粒子堆積の有無を単純に 2 値化しそれぞれ 1 と 0 の値で表現し，格子上への Ag 粒子のランダムな堆積により，Ag クラスターの時間発展を数値シミュレーションした。ただしこのモデルでは堆積粒子に働く反発力をクーロン反発ではなく，近傍 8 セル（いわゆるムーア近傍）の Ag 占有数に比例するものと仮定した。このモデルのシミュレーションは Ag 薄膜の不均一な形状パターンを再現するものであったが，ドレスト光子の作用による空間的に不均一な蓄積電荷分布については考慮されていない。

そこで我々は， $L \times L$  正方格子  $\Lambda_L$  上の以下のような離散時間確率モデルを提案した。サイト  $\mathbf{r} \in \Lambda_L$  上の堆積粒子数を  $n_t(\mathbf{r})$  とし，またこのサイトでの蓄積電荷量を  $q_t(\mathbf{r})$  とした。これら 2 つの変数は，次に示すように動的に関連している。

ドレスト光子の有効ポテンシャルは距離  $r$  について湯川関数  $V_{\text{eff}}(r) = e^{-r/\alpha}/r$  として表されることが知られている。相互作用距離  $\alpha$  は，光照射下でドレスト光子を発生している物質の大きさに比例する [1] が，この研究では  $\alpha$  は各 Ag クラスターのサイズ  $s$  と等しいものとする。そのため，Ag 薄膜上に発生したドレスト光子が p-n 接合に達し電子正孔対を生成するというメカニズム（図 2 参照）を実現するためには十分に大きいクラスターへの成長が必要となる。結果として，Ag 粒子が堆積したクラスターの電荷の増加量はクラスターサイズ  $s$  に依存し，それは  $\{n_t(\mathbf{r})\}_{\mathbf{r} \in \Lambda_L}$  の関数となる。

ここで我々は，ドレスト光子による電荷増分が最大となる特徴的なサイズ  $s_0$  と，そのサイズ分布の分散  $\sigma^2$  を導入した。サイズが  $s_0$  から  $\sigma$  よりも大きく外れるとき，つまり  $(s - s_0)^2 \gg \sigma^2$  となるとき，ドレスト光子による電荷蓄積は極めて小さくなる。これらの仮定はドレスト光子の基本的な性質である寸法依存共鳴（size-dependent resonance）から導かれ，我々はこの寸法依存性を表現するために以下のガウス関数を導入した（参考文献 [13] 2.2.2 の図 2.6 を参照）。

$$f(s) = \exp\left[-\frac{(s - s_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (1)$$

これらの設定を置いた数値シミュレーションにおいて，堆積させる Ag+ 粒子と正に帯電している Ag クラスターとの間にはたらく長距離クーロン反発を厳密に計算した。このモデルを数値シミュレーションすることにより，我々は，格子サイズ  $L$  が有限だが十分に大きいとき以下の 2 つの異なる状態が存在することを発見した。

状態 A：表面上の Ag クラスターが  $(s - s_0) \leq \sigma^2$  となるようなサイズ  $s$  であるとき、近接場光が効率的に発生しクラスターに電荷が蓄積される。そのため表面上全体での電荷蓄積量は時間について単調増加する。これにより Ag+粒子に強い反発が起き、その後の堆積が止まる。結果として、特徴的な Ag 薄膜の表面形状が形成される。

状態 B：表面のクラスターサイズが  $s_0$  から  $\sigma$  より大きく離れている場合、近接場光は効率的に発生しない。この状態では表面蓄積電荷は低い水準で留まり、堆積する Ag+粒子への反発も小さくなる。そのためランダム堆積過程は自律的制御なしに続けられ、通常の Ag 薄膜形状が現れる。光照射を続けても、表面の Ag 粒子密度が増加するだけである。

我々は単位サイトあたりの照射光量を表すパラメータ  $b$  を動かすことにより、状態 B から状態 A への遷移と、Ag 薄膜の自律的表面形状加工が実現されることを示した。実験では p-n 結合に逆バイアス電圧  $V_b = -1.5$  がかけられている Ag 薄膜の正電荷は最終的に飽和する。しかしモデルの簡略化のため、我々のモデルにおいてはこの効果は考慮しなかった。

## 2.2 離散時間確率モデルのアルゴリズム

$L$  を整数とし、 $L \times L$  の正方格子  $\Lambda_L = \{1, 2, \dots, L\}^2$  を定義する。2つのサイト  $\mathbf{r} = (x, y), \mathbf{r}' = (x', y') \in \Lambda_L$  があり、その距離が  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \equiv \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2} = 1$  のとき、互いに隣接していると定める。我々は離散時間  $t = \mathbb{N}_0 \equiv \{0, 1, 2, \dots\}$  に対して多粒子系の確率過程を考える。ここでの粒子は正に帯電した Ag 粒子を表している。各時刻  $t \in \mathbb{N}_0$  で、以下の2つの確率変数を定義する。

$$\begin{aligned} n_t(\mathbf{r}) &= \text{サイト } \mathbf{r} \text{ に堆積している粒子数,} \\ q_t(\mathbf{r}) &= \text{サイト } \mathbf{r} \text{ での電荷蓄積量.} \end{aligned} \quad (2)$$

ただし  $\mathbf{r} \in \Lambda_L$  とし、 $n_t(\mathbf{r}) \in \mathbb{N}_0, q_t(\mathbf{r}) \in \mathbb{R}_+ \equiv \{x \in \mathbb{R} : x \geq 0 \text{ (非負実数集合)}\}$  である。各時刻  $t \in \mathbb{N}_0$  で、格子上のこれらの確率変数の対を確率過程の配置とし、次式で定義する。

$$\xi_t = \{(n_t(\mathbf{r}), q_t(\mathbf{r})) : \mathbf{r} \in \Lambda_L\}, \quad t \in \mathbb{N}_0. \quad (3)$$

配置  $\xi_t$  が与えられたとき、隣接するサイト対  $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  において  $n_t(\mathbf{r}) \geq 1$  かつ  $n_t(\mathbf{r}') \geq 1$  であるとき、2つのサイトは互いに連結しているという。更に、 $|\mathbf{r}|, |\mathbf{r}'| \geq 1$  となるサイト対  $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  について対して、その間に  $|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1}| = 1, 1 \leq j \leq n$  となるようにサイトの列  $\{\mathbf{r}_0 \equiv \mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n-1}, \mathbf{r}_n \equiv \mathbf{r}'\}$  が存在するとき、サイト  $\mathbf{r}$  とサイト  $\mathbf{r}'$  は連結しているということにする。



$n_t(\mathbf{r}) \geq 1$  であるサイト  $\mathbf{r}$  に対して、このサイト  $\mathbf{r}$  を含む 2 次元クラスターは次で定義される。

$$C_t(\mathbf{r}) = \{\mathbf{r}' \in \Lambda_L : \mathbf{r} \text{ と } \mathbf{r}' \text{ は連結している}\}. \quad (4)$$

定義より、 $\mathbf{r}$  と  $\mathbf{r}'$  が連結しているとき、 $C_t(\mathbf{r}) = C_t(\mathbf{r}')$  である。クラスター  $C_t(\mathbf{r})$  に属するサイト  $\mathbf{r}$  の総数は  $|C_t(\mathbf{r})|$  で表す。

我々は正の実数  $\mathbb{R}_+$  に値をとる以下のパラメータを導入した。

$$\begin{aligned} b &= \text{サイトあたりの入射光量,} \\ a &= \text{クーロン反発の有効結合定数,} \\ E_{\text{th}} &= \text{表面への粒子堆積に係るエネルギー閾値.} \end{aligned} \quad (5)$$

RF スパッタリングにより基盤表面に投射される  $\text{Ag}^+$  粒子の運動エネルギーが小さい場合、 $\text{Ag}^+$  粒子と帯電している表面との間に働くクーロン反発力により堆積は抑制される。今回の確率モデルでは、電磁気学的プロセスは計算せず、単純に 2 つのパラメータ  $a, E_{\text{th}}$  を導入した。また、単位時間・単位サイトあたりの電荷増加率を表す関数として、そのサイトの属するクラスターのサイズに依存する実関数  $f$  を設定した。具体的には正の実数  $s_0$  と  $\sigma_0$  の 2 パラメータを持つ (1) 式で与えた。以後、 $t \in \mathbb{N}_0$  に対し  $\xi_t \mapsto \xi_{t+1}$  の時間発展を説明する。

- (i)  $\Lambda_L$  上のサイトをランダムに指定する。この選ばれたサイトを  $\mathbf{x}$  とする。
- (ii)  $\Lambda_L$  上の全ての電荷蓄積サイトから、サイト  $\mathbf{x}$  に働くクーロン反発ポテンシャルを計算する。

$$V(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{r} \in \Lambda_L} a \frac{q_t(\mathbf{r})}{|\mathbf{x} - \mathbf{r}|_+} \quad (6)$$

ただし、 $|\mathbf{x}| > 0$  のとき  $|\mathbf{x}|_+ = |\mathbf{x}|$ 、 $|\mathbf{x}| = 0$  のとき  $|\mathbf{x}|_+ = 1$  とする。(我々は粗視化モデルを想定しているため、クーロンポテンシャル関数に近距離カットオフを入れた。)

- (ii-1)  $V(\mathbf{x}) \leq E_{\text{th}}$  のとき、 $\text{Ag}^+$  粒子はサイト  $\mathbf{x}$  に堆積する。

$$n_{t+1}(\mathbf{r}) = \begin{cases} n_t(\mathbf{r}) + 1, & \mathbf{r} = \mathbf{x}, \\ n_t(\mathbf{r}), & \mathbf{r} \neq \mathbf{x}. \end{cases} \quad (7)$$

ただし、 $\mathbf{1}(\omega)$  は条件  $\omega$  の指示関数であり、 $\omega$  が真のときに  $\mathbf{1}(\omega) = 1$ 、それ以外の場合で  $\mathbf{1}(\omega) = 0$  とする。

- (ii-2)  $V(\mathbf{x}) > E_{\text{th}}$  のとき、 $\mathbf{y}_0 = \mathbf{x}$  とし、 $\mathbf{y}_0$  に隣接するすべてのサイト  $\mathbf{y} \in \mathcal{N} \equiv \{\mathbf{y} \in \Lambda_L : |\mathbf{y} - \mathbf{y}_0| = 1\}$  に対して  $V(\mathbf{y})$  を計算する。もし  $\min_{\mathbf{y} \in \mathcal{N}(\mathbf{y}_0)} V(\mathbf{y})$  が

一意に決まる時、そのサイトを  $\mathbf{y}_1$  とする。最小の  $V(\mathbf{y})$  となるサイトが複数存在する場合は、それらの中からランダムに指定した1つを  $\mathbf{y}_1$  とする。ここで、 $V(\mathbf{y}_1) > V(\mathbf{y}_0)$  となる時、粒子は表面から完全に反発されたとみなし、粒子は堆積されないものとする。そのため配置は変化しない。

$$n_{t+1}(\mathbf{r}) = n_t(\mathbf{r}), \quad \forall \mathbf{r} \in \Lambda_L. \quad (8)$$

$V(\mathbf{y}_1) \leq E_{\text{th}}$  の時、改めて  $\mathbf{x}^* = \mathbf{y}_1$  と置く。 $E_{\text{th}} < V(\mathbf{y}_1) \leq V(\mathbf{y}_0)$  の場合、 $\mathbf{y}_1$  に隣接するすべての  $\mathbf{y} \in \mathcal{N}(\mathbf{y}_1)$  について  $V(\mathbf{y})$  を計算し、上述と同じ手順でサイト  $\mathbf{y}_2$  を決定する。 $V(\mathbf{y}_2) > V(\mathbf{y}_1)$  となる時は堆積はなく、(8) 式とする。 $V(\mathbf{y}_2) \leq E_{\text{th}}$  の時、 $\mathbf{x}^* = \mathbf{y}_2$  とする。もし  $E_{\text{th}} < V(\mathbf{y}_2) < V(\mathbf{y}_1)$  ならば、再度同じ計算を行う。最終的に  $\mathbf{x}^* \in \Lambda_L$  が決定した時、荷電粒子はサイト  $\mathbf{x}^*$  に堆積するものとする。

$$n_{t+1}(\mathbf{r}) = \begin{cases} n_t(\mathbf{r}) + 1, & \mathbf{r} = \mathbf{x}^*, \\ n_t(\mathbf{r}), & \mathbf{r} \neq \mathbf{x}^*. \end{cases} \quad (9)$$

上述のプロセスは、 $\mathbf{x} = \mathbf{y}_0 \rightarrow \mathbf{y}_1 \rightarrow \dots \rightarrow \mathbf{y}_n = \mathbf{x}^*$  の経路に従って、粒子が格子上をドリフト運動する様子を表すものである。

- (iii) 時刻  $t + 1$  でのクラスター  $\{C_{t+1}(\mathbf{r}) : \mathbf{r} \in \Lambda_L\}$  を、(ii) で与えられる配置  $\{n_{t+1}(\mathbf{r}) : \mathbf{r} \in \Lambda_L\}$  に対して定義する。それぞれのクラスター  $C_{t+1}(\mathbf{r})$  に対し総蓄積電荷量を  $\sum_{\mathbf{r}' \in C_{t+1}(\mathbf{r})} q_t(\mathbf{r}')$  とする。これに時刻  $t$  から  $t+1$  にかけての電荷増分量として  $b|C_{t+1}(\mathbf{r})|f(|C_{t+1}(\mathbf{r})|)$  を加算する。この結果、時刻  $t+1$  でのサイト  $\mathbf{r}$  の蓄積電荷量は

$$q_{t+1}(\mathbf{r}) = \frac{1}{|C_{t+1}(\mathbf{r})|} \left\{ \sum_{\mathbf{r}' \in C_{t+1}(\mathbf{r})} q_t(\mathbf{r}') + b|C_{t+1}(\mathbf{r})|f(|C_{t+1}(\mathbf{r})|) \right\}. \quad (10)$$

で与えられることになる。

クラスターの電荷分布は表面上のクラスター形状に依存するため空間的に不均一になり得るが、我々は(10)式のような一様分布を仮定した。この  $q_t(\mathbf{r})$  は、成瀬らのセルオートマトンモデル [11] では考慮されていない変数である。

我々は空の配置  $\xi_0 = \{(n_0(\mathbf{r}), q_0(\mathbf{r})) = (0, 0) : \mathbf{r} \in \Lambda_L\}$  からシミュレーションを開始し、十分に大きな  $T$  までの各時刻  $t \in \{0, 1, 2, \dots, T\}$  に対して以下の物理量を計算する。

$$\begin{aligned} A_t &= \sum_{\mathbf{r} \in \Lambda_L} \mathbf{1}(n_t(\mathbf{r}) \geq 1), \\ Q_t &= \sum_{\mathbf{r} \in \Lambda_L} q_t(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (11)$$

ただし、 $\mathbf{1}(\omega)$  は条件  $\omega$  の指示関数であり、 $\omega$  が真のときに  $\mathbf{1}(\omega) = 1$ 、それ以外の場合で  $\mathbf{1}(\omega) = 0$  とする。物理量  $A_t$  は時刻  $t$  での堆積粒子の総占有面積、 $Q_t$  は時刻  $t$  で

の表面 $\Lambda_L$ 上の堆積粒子の総蓄積電荷量を表す。これらより、時刻 $t$ での堆積粒子の格子全体に対する占有率 $R_t$ と、シミュレーションの最終時刻での値 $Q_T$ で規格化した総蓄積電荷量 $Q_t^{(T)}$ を次式により定義する。

$$\begin{aligned} R_t &= \frac{A_t}{L^2}, \\ Q_t^{(T)} &= \frac{Q_t}{Q_T}, \quad t \in \{0, 1, 2, \dots, T\} \end{aligned} \tag{12}$$

## 2.3 シミュレーション結果

前節で説明したアルゴリズムに従い数値シミュレーションを行った。このとき、パラメータは以下のように設定した。

$$\begin{aligned} a &= 1 \times 10^{-3}, \quad s_0 = 12, \quad \sigma = 2, \\ L &= 64, \quad T = 10^4. \end{aligned} \tag{13}$$

パラメータのうち $b$ と $E_{\text{th}}$ は自由に変更できる。これらを動かして、パラメータ依存性について研究した。同様に、異なるサイズ $L$ についての結果は2.3.3, 2.3.4で述べる。

### 2.3.1 2状態

図3に、堆積率 $R_t$ (黒実線)と規格化表面蓄積電荷量 $Q_t^{(T)}$ (赤破線)の時間依存性を示した。ただし $E_{\text{th}} = 10$ は固定とし、 $b$ を $b = 0.01, 0.10, 0.30, 0.50, 0.70, 0.90$ とそれぞれ変えている。 $b = 0.01, 0.10, 0.30$ と $b$ の値が小さいとき、 $R_t$ は単調に増加し $Q_t^{(T)}$ はある時刻から一定値で推移する。それに対して $b = 0.50, 0.70, 0.90$ と $b$ の値が大きい場合には、 $R_t$ が途中から一定となり、 $Q_t^{(T)}$ が単調増加性を示す。この結果は、 $b$ が小さいときに系は状態Bであるが、大きい場合には状態Aになることを意味している。 $b$ の臨界値は次節でその見積もり方を説明するが、 $E_{\text{th}} = 10$ の場合には $b_c = 0.44$ という値が得られている。

### 2.3.2 オーダーパラメータと臨界指数

系が状態Bのとき、 $R_t$ は単調増加し $\lim_{t \rightarrow \infty} R_t = 1$ となる。すなわち表面全体が粒子により覆い尽くされる。反対に状態Aでは、単調増加する $Q_t$ により堆積が抑制され、表面形状は自律的に制御される。結果として自明でない定常状態が表れ、このときの $R_t$ は非自明な定常値 $\lim_{t \rightarrow \infty} R_t = R_\infty < 1$ を持つ。

定常状態における表面の未堆積サイトの密度を次のように定義する。

$$\rho_0 \equiv 1 - R_\infty. \tag{14}$$

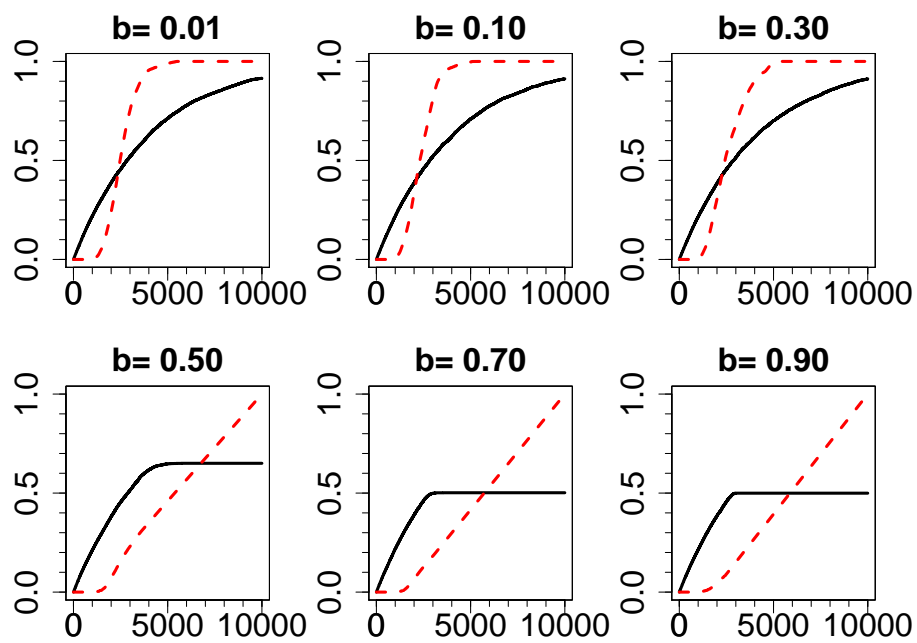


図 3:  $R_t$  (黒実線) と  $Q_t^{(T)}$  (赤破線) は時刻  $t \in \{0, 1, 2, \dots, T\}$ ,  $T = 10^4$  の関数である。パラメータは  $E_{\text{th}} = 10$ ,  $b = 0.01, 0.10, 0.30, 0.50, 0.70, 0.90$  である。横軸は経過時間  $t$  を表す。

これは状態 B から状態 A への遷移に係るオーダーパラメータとしての役割を果たす。

ここでは  $\rho$  を時刻  $T = 10^4$  での値  $\rho_0^{(T)} = 1 - R_T$  で近似する。各パラメータの組み合わせ毎に 10 回の独立したシミュレーションを行い、 $\rho_0^{(T)}$  の平均を算出した。図 4 は、 $E_{\text{th}} = 5, 10, 20, 30, 40, 50$  それぞれの条件における、 $\rho_0^{(T)}$  の  $b$  依存性を示したものである。 $\rho_0^{(T)}$  は  $b$  の連続関数として振る舞うことがわかる。これは遷移が連続的であることを意味し、臨界値  $b_c = b_c(E_{\text{th}})$  は次のように定義することができる。

$$\begin{aligned} b_c(E_{\text{th}}) &= \max\{b > 0 : \rho_0(E_{\text{th}}, b) = 0\}, \\ &= \min\{b > 0 : \rho_0(E_{\text{th}}, b) > 0\}. \end{aligned} \quad (15)$$

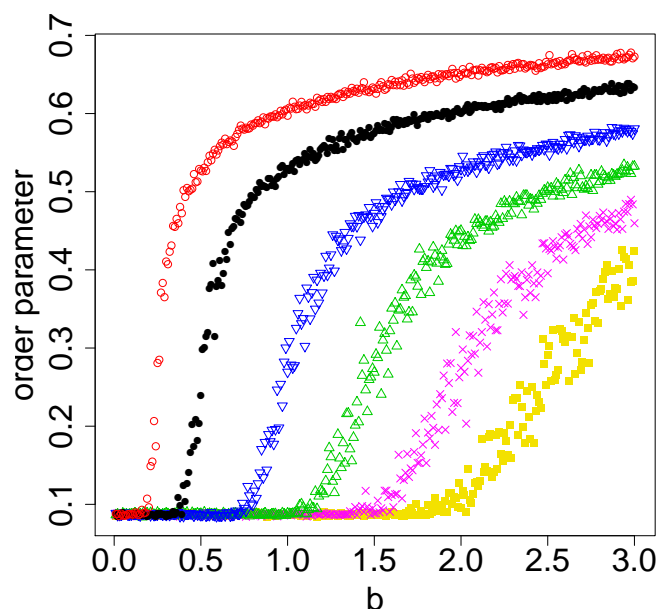


図 4:  $E_{\text{th}}=5(\bigcirc)$ ,  $10(\bullet)$ ,  $20(\nabla)$ ,  $30(\triangle)$ ,  $40(\times)$ ,  $50(\blacksquare)$  それぞれに対して、 $b$  の関数となるオーダーパラメータ  $\rho$  を  $b$  の関数として示した。

図 5 に  $E_{\text{th}} = 5, 10, 20, 30, 40, 50$  での、 $Q_T = Q_T(E_{\text{th}}, b)$  の  $b$ -依存性を示す。この結果は、 $b < b_c(E_{\text{th}})$  のとき  $\lim_{t \rightarrow \infty} Q_T < \infty$ ,  $b > b_c(E_{\text{th}})$  のとき  $\lim_{t \rightarrow \infty} Q_T = \infty$  となることを意味している。同様に、臨界値  $b_c(E_{\text{th}})$  は次のように特徴づけられる。

$$\begin{aligned} b_c(E_{\text{th}}) &= \lim_{t \rightarrow \infty} Q_T < \infty\}, \\ &= \min\{b > 0 : \lim_{t \rightarrow \infty} Q_T = \infty\}. \end{aligned} \quad (16)$$

平衡統計力学における 2 次相転移の臨界現象との類推から、状態 A の臨界値  $b_c$  近傍でのオーダーパラメータの特異な振る舞いは、べき指数  $\beta$  [12, 14, 15] を用いて次

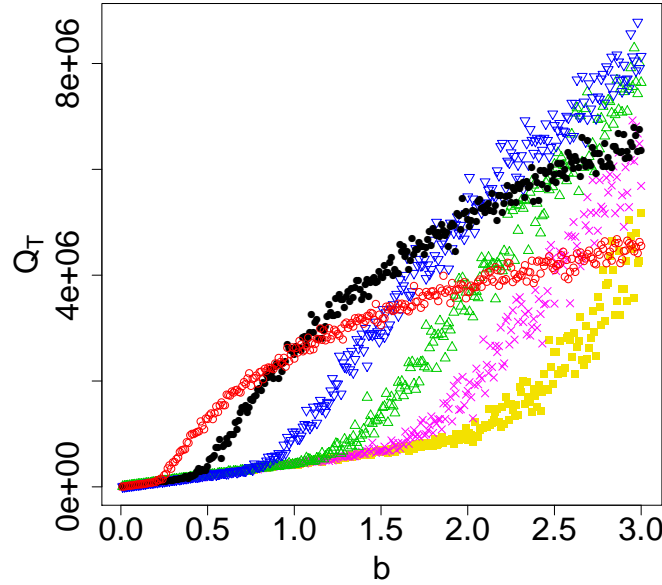


図 5:  $E_{\text{th}}=5$ (○),  $10$ (●),  $20$ (▽),  $30$ (△),  $40$ (×),  $50$ (■) での,  $T = 10^4$  における  $Q_T$ 。

のべき乗則により表現されると予想した。

$$\rho_0 \sim (b - b_c)^\beta, \quad 0 < b - b_c \ll 1. \quad (17)$$

いずれの  $E_{\text{th}}$  に対し, (17) 式のべき乗則の数値フィッティングを行い, 臨界値  $b_c$  とべき指数  $\beta$  の値を見積もった。例として, 図6に  $E_{\text{th}} = 10$  における (17) 式のフィッティングを示した。このとき, フィッティングにより  $b_c = 0.44, \beta = 0.34$  という値が得られた。次小節でも述べるが, 臨界値  $b_c$  は  $E_{\text{th}}$  に依存するが,  $\beta$  の  $E_{\text{th}}$  依存性は  $E_{\text{th}} = 5 \sim 50$  に対し  $\beta = 0.31 \sim 0.39$  と小さいものになった。

### 2.3.3 状態 A,B 間の臨界線

我々は臨界値  $b_c = b_c(E_{\text{th}})$  をそれぞれ  $b_c(5) = 0.22, b_c(10) = 0.44, b_c(20) = 0.90, b_c(30) = 1.30, b_c(40) = 1.75, b_c(50) = 2.25$  と見積り, 図7において × でプロットした。この結果から, 臨界線が下の式で表す直線になることが確認できる。

$$b_c = cE_{\text{th}}, \quad c \simeq 0.045. \quad (18)$$

次小節で述べるように, 臨界値  $b_c(E_{\text{th}})$  は格子サイズ  $L$  に依存する。(6) 式の長距離クーロンポテンシャルにより,  $L$  の増大に対し  $b_c(E_{\text{th}})$  は単調に減少する。言い換

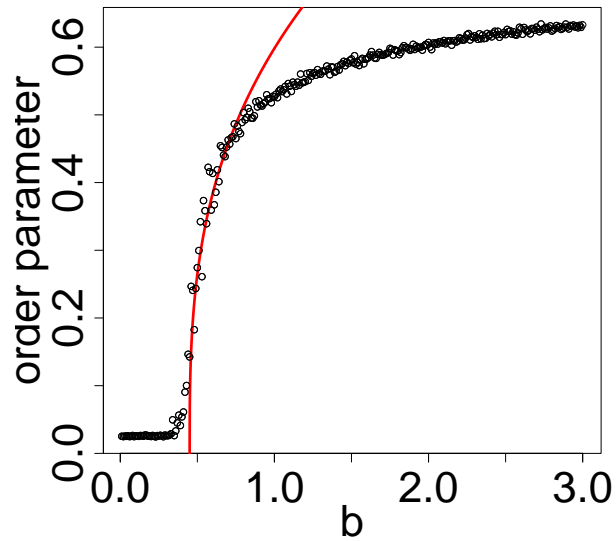


図 6:  $E_{th}$ におけるオーダーパラメータ $\rho_0$ のシミュレーション結果。曲線は(17)式において $b_c = 0.44, \beta = 0.44$ としたものである。状態Aにおける臨界値 $b_c$ の近傍では、(17)式のべき乗則がよく成り立っていることが確認できた。

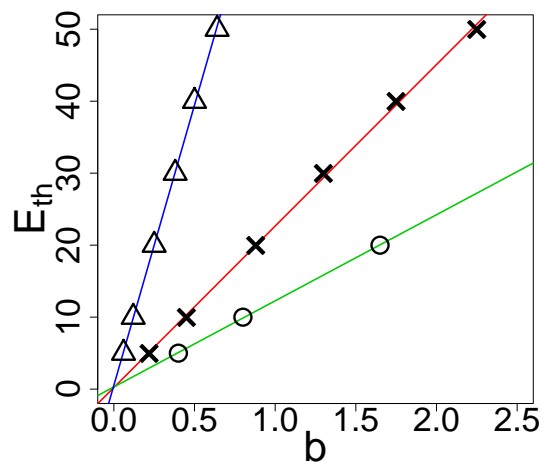


図 7: システムサイズ $L = 64$ のときの、各 $E_{th}$ での $b_c$ の値を $\times$ でプロットした。臨界線は直線で記述でき、 $b_c = c(L)E_{th}$ としたとき $c(L = 64) = 0.045$ である。臨界線は状態A(右下領域)と状態B(左上領域)とを分ける。 $L = 50, L = 100$ でも同様に臨界値を求めることができ、それぞれ $\circ, \triangle$ でプロットした。臨界線の係数はそれぞれ、 $c(50) = 0.084, c(100) = 0.013$ である。

えれば, (18) 式の係数は  $L$ -依存性を持っており  $c = c(L)$  であり,  $\lim_{L \rightarrow \infty} c(L) = 0$  となる。この意味で, 状態Aから状態Bへの遷移は有限系でしか定義されない。つまり, ここで我々が着目している状態遷移は, 通常の意味での相転移とは言うことができない。また, 図7も正確には相図とは言えない。

今回の研究では, 我々はメゾスコピックな領域における非平衡状態の遷移に興味を持った。ここで述べた  $b_c(E_{\text{th}})$  や  $c(L)$  の数値自体は, 格子サイズに依存するものであり普遍性は持たない。しかし, 様々な格子サイズに対して行った予備的な数値シミュレーションの結果が示唆することは, 図7で示すような  $b_c$  の  $E_{\text{th}}$  に対する線型依存性は有限のシステムサイズにおいて普遍的という点である。(17) 式のべき乗則は, 異なるサイズ  $L$  に対して普遍的に  $\beta \simeq 0.3$  であるように見える。

#### 2.3.4 状態 A でのクラスター構造



図 8:  $(E_{\text{th}}, b) = (10, 0.65)$  での, 定常状態におけるクラスター構造。黒は占有サイトを示す。

$(E_{\text{th}}, b) = (10, 0.65)$  としたとき, 時刻  $T = 10^4$  (定常状態) での表面上のクラスター配置を図8に示した。粒子が堆積し占有されたサイトを黒とする。 $E_{\text{th}} = 10$  のとき  $b_c = 0.44$  と見積もった。そのため, この図は状態Aで実現される自律的表面形状である。10回の試行の平均から, 状態Aの定常状態におけるクラスターサイズ  $|C_T(\mathbf{r})|$  の分布が計算できる。



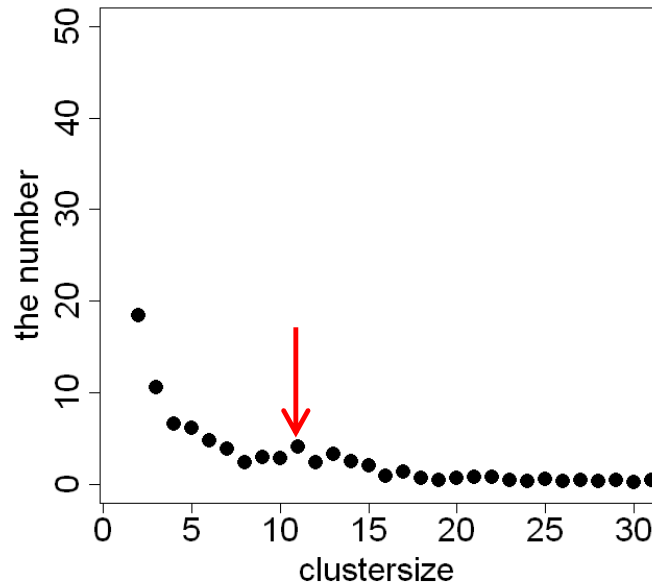


図 9:  $(E_{\text{th}}, b) = (10, 0.65)$  での定常状態のクラスターサイズ分布。矢印部分の  $s \simeq 11$  でピークが見られる。

図 9 は  $(E_{\text{th}}, b) = (10, 0.65)$  の場合である。シミュレーションのパラメータとして設定した  $s_0 = 12$  に近い値である  $s \simeq 11$  においてピークが見られた。今回の結果は [3] で報告された実験結果や [11] のシミュレーション結果とも一致するものである。

## 2.4 結論

この研究で我々は、行武氏ら [3] の光起電力デバイスでの Ag 薄膜形状の非平衡プロセスを記述するため、成瀬氏らのセルオートマトンモデルを改良し [11][12] 新たな確率モデルを提案した。新たなモデルでは、離散時間  $t \in \mathbb{N}_0$  における格子  $L \times L$  上のサイト  $\mathbf{r}$  上の堆積粒子数  $n_t(\mathbf{r})$  だけでなく、蓄積電荷量  $q_t(\mathbf{r})$  も確率変数として考慮した。成瀬らの先行モデルは表面上の電荷蓄積された Ag クラスターと堆積する Ag+イオンとの間にはたらく反発の計算においてクーロンポテンシャルを正しく計算していなかった。我々の新たなモデルのアルゴリズムでは、格子上の電荷蓄積されている全てのサイトからのクーロン反発ポテンシャルを計算し足し上げた。モデルの本質的な改良点は、光と物質との間の相互作用により発生するドレスト光子の効果を含めるために、パラメータ  $b$  と関数  $f(s)$  を導入した点である。 $b$  はサイトあたりの照射光量を、 $f(s)$  は物質寸法  $s$  に対するドレスト光子のサイズ依存性を表している。このモデルでは  $b$  は外部パラメータとして扱っている。このモデ

ルにおいて、 $b$ を増加させることで、臨界値 $b_c$ を境に表面状態が遷移することを示した。 $b \leq b_c$ のときドレスト光子は効率的に発生しないが（状態B）、 $b > b_c$ のときはドレスト光子が効率的に発生し Ag粒子堆積過程は自律的となる（状態A）。状態Aでは特徴的形状の Ag薄膜が形成されるが、状態Bではランダムな Ag粒子の堆積がシミュレーションの続く限り行われる。我々は状態Bから状態Aへの遷移の過程を、2次相転移の臨界現象との類推により議論した [12, 14, 15]。同様に、 $b_c$ の閾値エネルギー  $E_{th}$  に対する依存性についても研究した。

## 3 ドレスト光子によるフォトンブリーディング過程の確率モデル

### 3.1 導入

#### 3.1.1 概要

我々はドレスト光子による Si の発光素子化加工の確率モデルを研究した。Si は間接遷移型半導体であり発光ダイオードには不適とされているが、ドーパントとして B イオンを打ち込み光照射下でアニーリングを行うと、内部の B がドレスト光子の発生に適した配置を取るようになる。これの誘導放出光により発光素子となるが、この波長は加工時の照射光と同じものとなるためフォトンブリーディングと呼ばれている [8]。

このフォトンブリーディング過程を再現し、背後に存在する非平衡メカニズムを解明するために確率モデルを構築した。このモデルでは主要なパラメータとしてデバイスに印加する電流強度  $\beta$  や照射光強度  $\gamma$  を導入し、デバイス温度や発光強度に対応する物理量  $r_+$ ,  $I$  を算出する。数値シミュレーション結果から、物理量の時間発展や B の空間構造を計算し、実験結果との比較を行った。

#### 3.1.2 デバイスの加工手順

フォトンブリーディングデバイスは以下の手順で作製される。まず最初に、Si 基盤にドーパントの B イオンを打ち込む。打ち込んだ B の密度は  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  程度であり、打ち込んだ面は p 型となる。

次に Si 基盤の p 型から n 型の方向にかけて順方向電流を流すと同時に、外部からデバイスに対して光照射を行う。この照射光はデバイスの遮断波長よりも長波長であり、通常であれば何も作用を起こさない。流した電流によりデバイス内部にはジュール熱が発生し、B はデバイス中央部に向けて熱拡散を始める。その結果、B 同士のナノスケール配置がドレスト光子を発生する条件を満たした位置になったとき、外部照射光との相互作用により B のナノスケール構造からドレスト光子が発生する。ドレスト光子の生成を介してその箇所から誘導放出光が発生する。誘導放出により局所的な冷却が起き B の熱拡散は停止し、ドレスト光子を発生する条件を満たした空間配置で固定される。このようにして加工されたデバイスは内部にドレスト光子を発生させる構造を自己組織的に構成し、デバイスに電流を流すことで発光素子として動作するのである。

特に、このときに放出される光は、加工時に照射した光と同波長である。この光を複製する特徴から、この過程をフォトンブリーディング過程と呼び、作製されたデバイスはフォトンブリーディングデバイスと呼ばれる [8]。

川添氏らの先行研究ではこの加工現象を表現するため、ドレスト光子が発生せず熱拡散により B の空間配置が変化する状態と、ドレスト光子の発生条件を満た

すことにより B の空間配置が固定化される状態との 2 状態をとるモデルが提唱されている [16]。我々はこの先行研究を参考にして 2 状態を持つ粒子の確率モデルを構築し、数値シミュレーションを行うことにより加工メカニズムの解明を目指す。

### 3.2 正方格子離散時間確率モデル

$L$  を整数とし、 $L \times L$  上の正方格子  $\Lambda_L = \{1, 2, \dots, L\}^2$  を定義する。この正方格子の水平方向および垂直方向の単位ベクトルをそれぞれ  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$  と表す。

我々は B 原子の空間分布の時間発展をシミュレートするために、上述の正方格子上で離散時間確率過程を考えた。 $N$  を  $N \leq L^2$  の整数とし、各粒子がエネルギーについて 2 状態を取る  $N$  粒子系を考える。各粒子は  $l = -$  で表される基底状態と、 $l = +$  の励起状態のいずれかの状態をとるものとする。基底状態では粒子は運動を行わず位置は固定されるが、励起状態ではランダムウォークにより粒子の位置は変化する。 $1 < i < N$  で与えられる  $i$  について、 $i$  番目の粒子が時刻  $t$  で  $l$  状態であるとき、 $\Lambda_L$  上のその粒子の位置を  $\mathbf{X}_i^{(l)}(t)$  と表す。

以下のパラメータを導入する。 $\delta$  をドレスト光子を発生させるペアを構成する粒子間距離、 $T \in \mathbb{N}_0$  を最終シミュレーション時刻とする。更に  $\beta, \gamma \in \mathbb{R}_+$  をそれぞれデバイスに印加する電流強度および照射光強度とし、外部パラメータとする。この  $\beta$  に対してある閾値  $\beta_c$  が存在するものとし、 $\beta \leq \beta_c$  では B 粒子は電流により活性化することはないと仮定する。また、 $\gamma$  には照射光の水平・垂直偏光に対してそれぞれ別の値  $\gamma_1, \gamma_2$  をとることができるものとし、 $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$  とする。

時刻  $t \in \mathbb{N}_0$  における全粒子の配置を、次式で定義する。

$$\xi(t) = \{\mathbf{X}_i^{(l)}(t)\}_{i=1}^N. \quad (19)$$

また、ある時刻  $t$  で 2 粒子が間隔  $\delta$  で隣接する、すなわち粒子  $(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \in \xi(t)$  について  $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| = \delta$  のとき、 $\mathbf{x}$  と  $\mathbf{x}'$  は  $\delta$ -連結していると定義する。また、 $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| > \delta$  であるサイト対  $\mathbf{x}, \mathbf{x}'$  に対して、その間に  $|\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_{j-1}| = \delta, 1 \leq j \leq n$  となるようなサイト列  $\{\mathbf{x}_0 \equiv \mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{n-1}, \mathbf{x}_n \equiv \mathbf{x}'\}$  が存在するとき、 $\mathbf{x}$  と  $\mathbf{x}'$  は  $\delta$ -連結しているということにする。この  $\delta$ -連結サイトの集合を  $\delta$ -クラスターと定義し、サイト  $\mathbf{x}$  を含むクラスターを次式で表す。

$$C_{\mathbf{x}}(\xi(t)) = \{\mathbf{x}' \in \xi(t) : \mathbf{x} \text{ と } \mathbf{x}' \text{ は } \delta\text{-連結している}\}. \quad (20)$$

また、粒子の  $\delta$ -連結対をボンドと呼ぶことにし、 $\mathbf{x}$  の属する  $\delta$ -クラスター  $C_{\mathbf{x}}(\xi(t))$  および全配置  $\xi(t)$  に対して水平・垂直方向のボンド数をそれぞれ  $\|C_{\mathbf{x}}(\xi(t))\|_a, \|C(\xi(t))\|_a$  ( $a = 1, 2$ ) と記すことにする。

#### 3.2.1 初期配置

全粒子数  $N$  に対して、 $t = 0$  で状態  $l = +$  の粒子数を  $N_+$  とする。初期配置  $\xi(0) = \{\mathbf{X}_i^{(l)}(0)\}_{i=1}^N$  は  $\Lambda_L$  の  $L^2$  サイトに対し一様分布で  $N$  個の粒子を置き、配置した  $N$  粒

子からランダムに選んだ  $N_+$ 個を  $L = +$ の状態とし、残りの  $N - N_+$ 個を  $l = -$ とする。これより  $\rho$ は次式で与えられる。

$$\rho = \frac{N}{L^2}. \quad (21)$$

### 3.2.2 時間発展

$0 < t < T - 1$  に対して、配置 (19) の時間発展を以下のアルゴリズムで行う。

- (i) 状態  $l = +$ にある粒子に対して、以下の単純対称排除過程を行わせる。 $N$ 粒子の添え字をランダムに  $i \mapsto \sigma(i)$ ,  $1 < i < N$  と並び替え、新たに次の配置を作る。

$$\mathbf{Y}_j^{(l)}(t) = \mathbf{X}_{\sigma(i)}^{(l)}(t), \quad j = \sigma(i), \quad 1 \leq i \leq N. \quad (22)$$

この  $\mathbf{Y}_j^{(l)}(t)$  について、以下の操作を  $1 < j < N$  で順次行う。

- (i-1)  $L = -$ のとき、

$$\tilde{\mathbf{X}}_j^{(-)}(t+1) = \mathbf{Y}_j^{(-)}(t) \quad (23)$$

- (i-2)  $L = +$ のとき、単純ランダムウォークを行う。

$$\begin{aligned} \mathbf{Y}_j^{(+)}(t+1) &= \mathbf{Y}_j^{(+)}(t) \pm \mathbf{e}_a \quad (a = 1, 2), \quad \text{確率 } \frac{1}{4} \tanh[(\beta - \beta_c) \times \mathbf{1}(\beta \geq \beta_c)], \\ &= \mathbf{Y}_j^{(+)}(t), \quad \text{確率 } 1 - \tanh[(\beta - \beta_c) \times \mathbf{1}(\beta \geq \beta_c)]. \end{aligned} \quad (24)$$

これより、

$$\tilde{\mathbf{X}}_j^{(+)}(t+1) = \begin{cases} \mathbf{Y}_j^{(+)}(t+1), & \mathbf{Y}_j^{(+)}(t+1) \in \Lambda_L \text{ であり,} \\ \mathbf{Y}_j^{(+)}(t+1) \notin \{\tilde{\mathbf{X}}_i^{(+)}(t+1)\}_{i=1}^{j-1} \cup \{\mathbf{Y}_k^{(+)}(t)\}_{k=j+1}^N, & \\ \mathbf{Y}_j^{(+)}(t), & \text{それ以外,} \end{cases} \quad (25)$$

とし、 $\tilde{\xi}(t+1) = \{\tilde{\mathbf{X}}_j^{(+)}(t+1)\}_{j=1}^N$  とおく。

- (ii)

$\tilde{\mathbf{X}}_j^{(+)}(t+1)$  について、以下の操作を  $1 \leq j \leq N$  に対して順次行う。

(ii-1)  $l = -$  のとき,

$$\begin{aligned}\mathbf{X}_j^{(+)}(t+1) &= \tilde{\mathbf{X}}_j^{(-)}(t+1), \text{ 確率 } \tanh\left(\left|\beta\mathbf{1}(\beta \geq \beta_c) - \sum_{a=1}^2 \gamma_a\right|\right), \\ \mathbf{X}_j^{(-)}(t+1) &= \tilde{\mathbf{X}}_j^{(+)}(t+1), \text{ 確率 } 1 - \tanh\left(\left|\beta\mathbf{1}(\beta \geq \beta_c) - \sum_{a=1}^2 \gamma_a\right|\right),\end{aligned}\tag{26}$$

(ii-2)  $l = +$  のとき,

$$\begin{aligned}\mathbf{X}_j^{(-)}(t+1) &= \tilde{\mathbf{X}}_j^{(+)}(t+1), \text{ 確率 } \tanh\left(\sum_{a=1}^2 \gamma_a \|C_{\mathbf{X}_j^{(+)}(t)}(\xi(t))\|_a\right), \\ \mathbf{X}_j^{(+)}(t+1) &= \tilde{\mathbf{X}}_j^{(-)}(t+1), \text{ 確率 } 1 - \tanh\left(\sum_{a=1}^2 \gamma_a \|C_{\mathbf{X}_j^{(+)}(t)}(\xi(t))\|_a\right),\end{aligned}\tag{27}$$

以上の操作により,  $\xi(t+1) = \{\mathbf{X}_j^{(l)}(t+1)\}_{j=1}^N$  とする。

### 3.2.3 物理量

各時刻  $t \in \{1, 2, \dots, T\}$  での  $l = +$  の粒子数を  $N_+(t) = \#\{\mathbf{X}_j^{(l)}(t) : l = +\}$  と表す。これを用い、以下の物理量を定義する。

$$\begin{aligned}r_+(t) &= \frac{N_+(t)}{N}, \\ I_a(t) &= \left(\frac{\beta}{2} + \gamma_a\right) \|C(\xi(t))\|_a, \\ I(t) &= \sum_{a=1}^2 I_a(t).\end{aligned}\tag{28}$$

$r_+(t)$  は時刻  $t$  における  $l = +$ , すなわち励起状態にある粒子の割合を示す。これは加工時のデバイスの温度とみなすことができる。同様に,  $I_1(t), I_2(t)$  は水平・垂直方向のデバイス発光強度であり,  $I(t)$  は偏光を無視したデバイス全体の発光強度である。

## 3.3 シミュレーション結果

前節のアルゴリズムにより数値シミュレーションを行った。ただし、パラメータを以下のようにした。

$$\begin{aligned}\delta &= 3, L = 200, \rho = 0.01, r_+ = r_+(0) = 0.8, \\ T &= 5 \times 10^3, \beta_c = 1.00.\end{aligned}\tag{29}$$

$\beta$ と $\gamma$ は可動パラメータとした。また、ここでは簡単化のため各偏光の強度を $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma/2$ とした。

### 3.3.1 デバイス温度と発光強度の時間発展

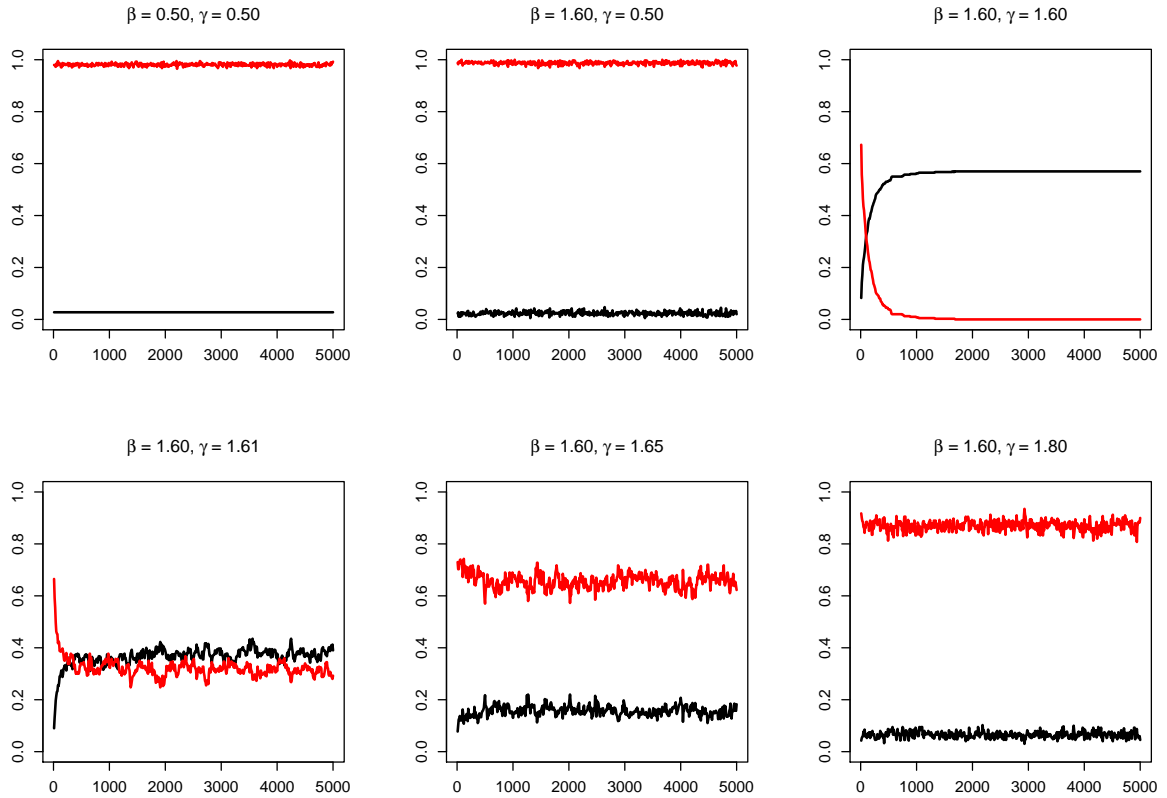


図 10: 励起粒子率  $r_+(t)$  (赤線) と規格化した発光強度  $\hat{I}(t)$  (黒線) の時間発展。 $t$  は  $t \in \{0, 1, 2, \dots, T = 5 \times 10^3\}$  である。 $(\beta, \gamma)$  はそれぞれ、左上から  $(0.50, 0.50), (1.60, 0.50), (1.60, 1.60), (1.60, 1.61), (1.60, 1.65), (1.60, 1.80)$  である。

図 10 に励起粒子率  $r_+(t)$  (赤線) と規格化発光強度  $\hat{I}(t) = \frac{I(t)}{N}$  (黒線) の時間発展を示す。 $\beta$ と $\gamma$ の組み合わせはそれぞれ  $(\beta, \gamma) = (0.50, 0.50), (1.60, 0.50), (1.60, 1.60), (1.60, 1.61), (1.60, 1.65), (1.60, 1.65)$  である。

これらの時間発展のうち、 $(\beta, \gamma) = (0.50, 0.50), (1.60, 0.50), (1.60, 1.65), (1.60, 1.80)$  の場合には  $r_+(t) \simeq 1, \hat{I}(t) \simeq 0$  で推移する。 $\beta < \beta_c$  の場合には (24) 式のランダムウォーク確率が 0 になるため、ドレスト光子を発生させる空間配置は初期状態  $\xi(0)$  から新たに構築されることはない。また、 $|\beta - \gamma| \gg 0$  の場合はランダムウォークによりドレスト光子を発生させる空間配置が一時的に存在したとしても、(26) 式の状

態遷移確率により粒子は  $l = +$  の励起状態をとるため、空間配置は安定化しない。そのため、これらの条件ではドレスト光子発生条件を満たす粒子配置が構築されない。

これに対し、 $(\beta, \gamma) = (1.60, 1.60), (1.60, 1.61)$  では  $\hat{I}(t) > 0$  となり、ドレスト光子を発生条件を満たす粒子配置が構築されている。これは入射光と電流のエネルギーが 1 : 1 に近い比率の場合にのみ発光素子作製が効率的に行われるという実験事実と合致している。ただし、 $(1.60, 1.61)$  のときは  $r_+, \hat{I}(t)$  とともに振動しているが  $(1.60, 1.60)$  の場合には  $r_+(t)$  は単調増加、 $\hat{I}(t)$  は単調減少となっている。これは (27) 式で表される基底状態から励起状態への遷移確率が、 $\beta = \gamma$  の場合に 0 となるためである。

$(\beta, \gamma) = (1.60, 1.61)$  での定常状態に至る結果は、実験事実をよく表すものである [8]。以後このパラメータを代表値とし、数値シミュレーション結果を示す。

### 3.3.2 粒子配置

図 11, 12 は  $(\beta, \gamma) = (1.60, 1.61)$  の数値シミュレーションについて、 $t = 0$  の初期配置と  $t = T = 5 \times 10^3$  の最終配置を示したものである。白色のサイトは粒子が存在しておらず、黒色と赤色のサイトが粒子の存在するサイトである。赤色のサイトは、水平・垂直方向のいずれかの方向に  $\delta$  サイトだけ離れた位置の粒子と  $\delta$ -連結しているサイトを表しており、そのボンドを青線で示す。

発光素子化加工のためには、デバイス内に  $\delta$ -クラスターが十分量存在しなければならない。両者の図を比較すると、この加工シミュレーションはクラスター数を顕著に増大させ、発光素子化が実現できたと見なせる。

$t = T = 5 \times 10^3$  の定常状態のとき粒子配置にフラクタル構造が存在すると予測を立て、ボックスカウント法によりフラクタル次元を求めたのが図 13 である。フラクタル図形の対象は、 $\delta$ -連結している粒子である。分割長  $D$  はシステムサイズ  $L = 200$  の約数  $\{1, 2, 4, 5, 8, 10, 20, 25, 40, 50, 100, 200\}$  を取る。 $D \times D$  の大きさのサイトを新たな 1 単位のサイトとし、この中に  $\delta$ -連結している粒子が存在する場合、粗視化した  $D \times D$  のサイトもまた、 $\delta$ -連結している粒子を有するサイトと見なす。これにより各分割長ごとの  $\delta$ -連結サイト数を計算できる。これの両対数グラフから回帰直線を求め、その傾きのマイナスの値がフラクタル次元となる。

両対数のプロット結果から、 $D \in \{1, 2, 4, 5, 8, 10\}$  の場合と  $D \in \{20, 25, 40, 50, 100, 200\}$  の場合とでそれぞれ回帰直線を引くことができる。これより  $(\beta, \gamma) = (1.60, 1.61)$  の粒子配置のフラクタル次元は、分割長  $D$  が小さい場合では 0.337、分割長  $D$  が大きい場合では 1.838 と求められる。

図 14 は  $\delta$ -クラスターサイズの分布である。横軸は  $\delta$ -クラスターサイズ、縦軸は出現数を表している。 $t = 0$  と  $t = T = 5 \times 10^3$  の場合をそれぞれ黒色と赤色でプロットし、 $\circ$  を各試行の実現値、 $\times$  を 10 回の試行の平均値とする。実線は  $t = T$



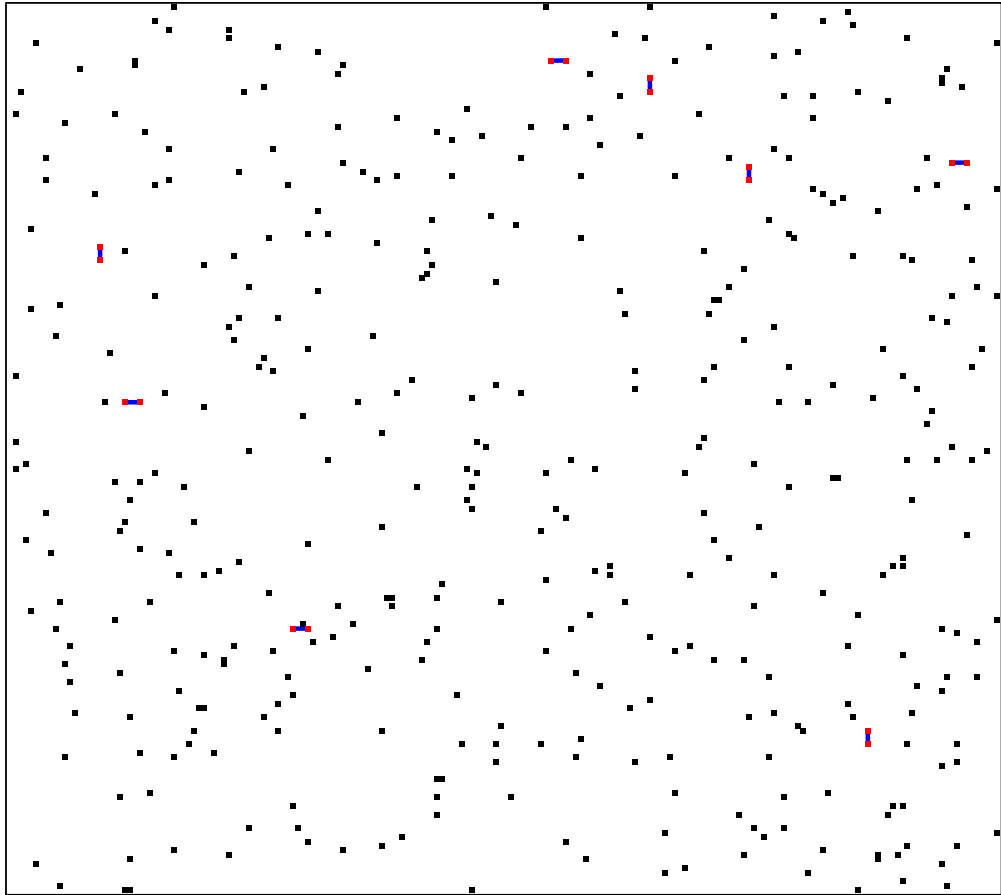


図 11:  $(\beta, \gamma) = (1.60, 1.61)$ ,  $t = 0$  の粒子配置。黒のサイトは $\delta$ -連結していない粒子, 赤いサイトは他の粒子と $\delta$ -連結している粒子を表す。青線は $\delta$ -連結している粒子間のボンドを表す。ボンドにより連結している粒子の集合がクラスターである。

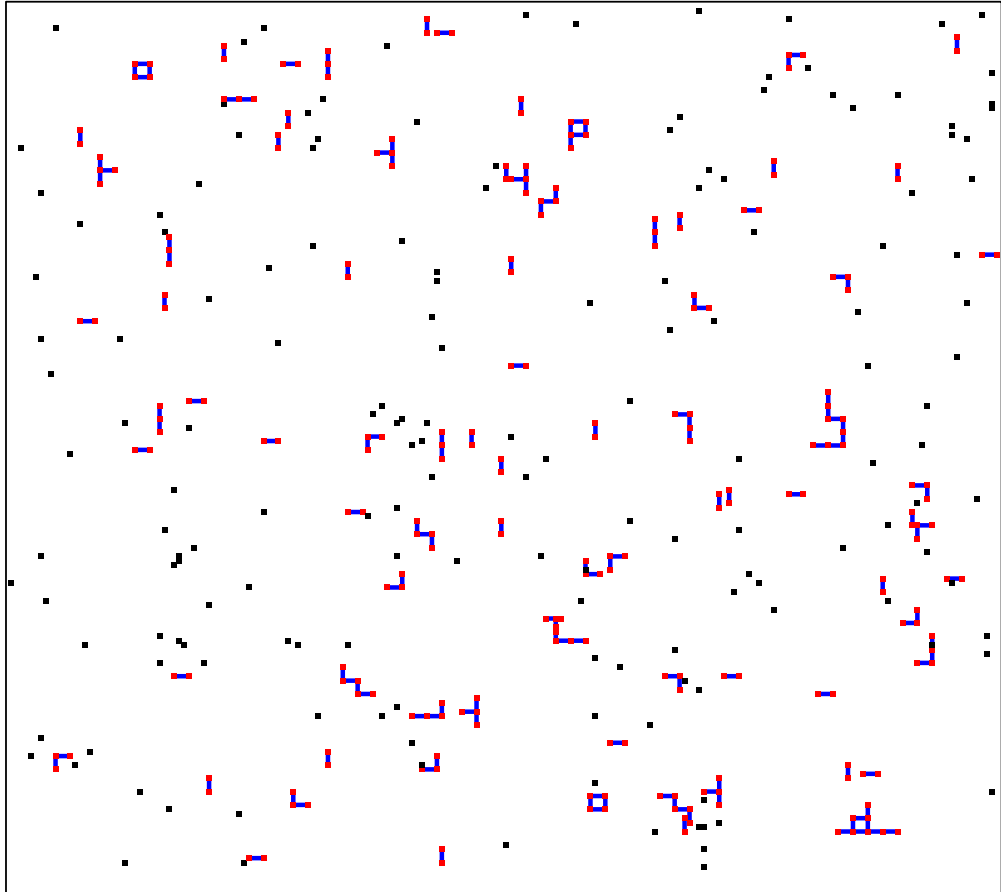


図 12:  $(\beta, \gamma) = (1.60, 1.61)$ ,  $t = T = 5 \times 10^3$ の粒子配置。 $t = 0$ の場合に比べ、 $\delta$ -連結している粒子の個数は増大し、クラスターの数も増えている。

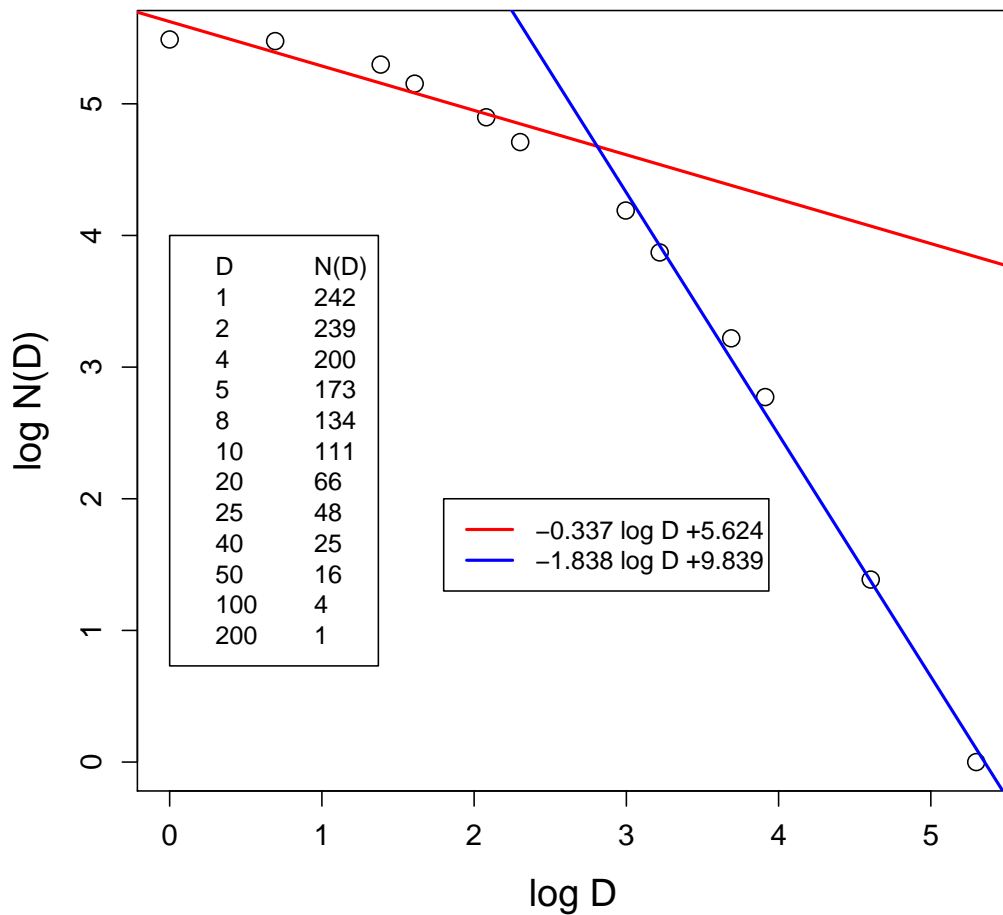


図 13:  $(\beta, \gamma) = (1.60, 1.61)$ ,  $t = T = 5 \times 10^3$  の粒子配置について、ボックスカウント法によりフラクタル次元を求めた。横軸は分割長  $D$  の対数、縦軸が  $\delta$ -連結粒子数の対数である。赤線は  $D = (1, 2, 4, 5, 10, 20)$ 、黒線は  $D = (25, 40, 50, 100, 200)$  での回帰直線である。回帰直線から得られるフラクタル次元は、 $D$  が小さい場合には 0.337,  $D$  が大きい場合には 1.838 である

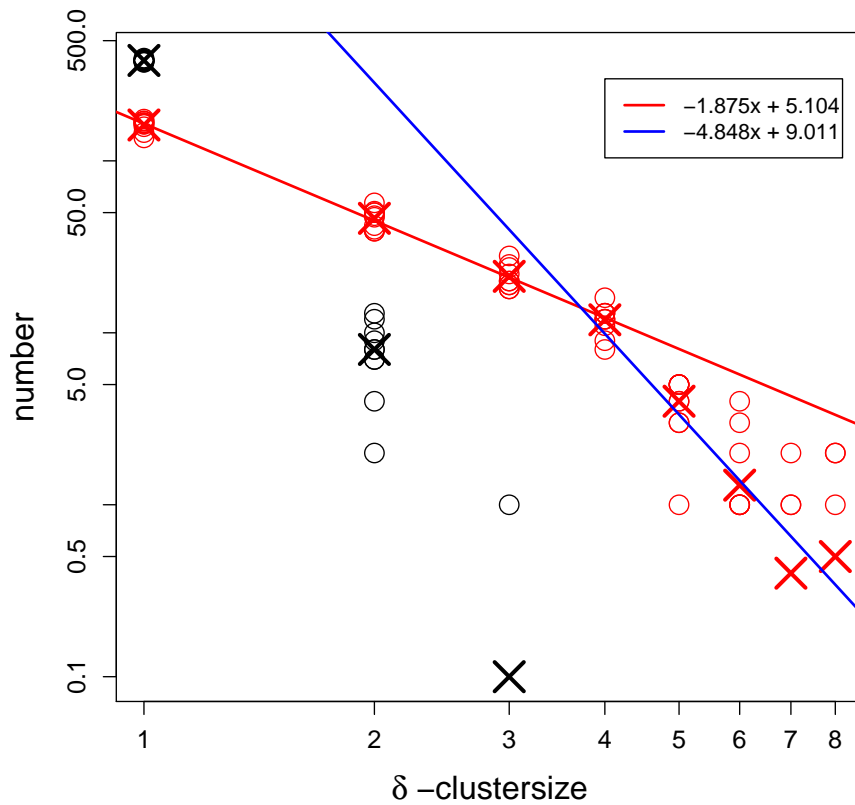


図 14:  $(\beta, \gamma) = (1.60, 1.61)$  の条件における 10 回の数値シミュレーション結果からの  $\delta$ -クラスターサイズ分布。横軸が  $\delta$ -クラスターサイズの対数, 縦軸が出現数の対数である。黒のプロットは  $t = 0$ , 赤のプロットは  $t = T = 5 \times 10^3$  での結果である。プロット  $(\circ, \times)$  はそれぞれ各試行の実現値と, 10 回の試行の平均値である。実線は  $t = T$  での回帰直線であり,  $\delta$ -クラスターサイズが  $\{1, 2, 3, 4\}$  と  $\{4, 5, 6, 7, 8\}$  の場合でそれぞれ赤線, 青線で回帰される。

の回帰直線であり、赤線と青線はそれぞれ $\delta$ -クラスターサイズが $\{1, 2, 3, 4\}$ の小さい場合と、 $\{4, 5, 6, 7, 8\}$ の大きい場合である。

この結果から、 $t = 0$ でのランダムな初期粒子配置では密度 $\rho = 0.01$ であることからクラスターが自然と形成されることは稀である。しかし $t = T$ まで数値シミュレーションを行うと $\delta$ -クラスターサイズが1である粒子の割合は半減し、反対にサイズが2以上の $\delta$ クラスターが多数出現するようになる。また、前述の粒子配置のフラクタル次元と同様に、 $t = T$ の場合には $\delta$ -クラスターサイズの大小でそれぞれ回帰直線が引けることが確認できた。

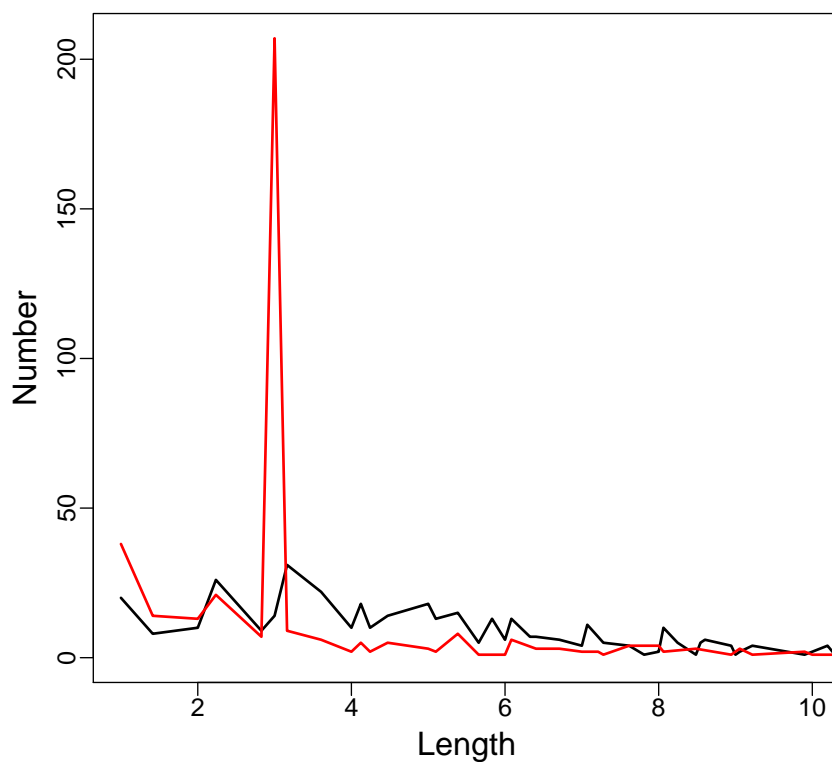


図 15:  $(\beta, \gamma) = (1.60, 1.61)$  での粒子間距離分布。この条件で10回の数値シミュレーションを行い、その平均値でプロットした。黒線が $t = 0$ 、赤線が $t = 5 \times 10^3$ の結果である。 $t = 5 \times 10^3$ のピークは粒子間距離が3のときに現れる。

図 15 は、ある粒子から他粒子への最隣接距離の分布である。10回の数値シミュレーションの平均であり、黒が $t = 0$ 、赤が $t = T = 5 \times 10^3$ である。 $t = T$ について、粒子間距離が3のときに著しいピークを持つ。これは数値シミュレーションのパラメータ $\delta = 3$ に対応している。実験結果と比較すると、実験でのB分布はピーク

を 5 の付近で持ち、ピークから離れても緩やかな曲線で分布の幅も広いグラフが得られている。

### 3.3.3 $\beta$ と $\gamma$ の関係

$(\beta, \gamma) = (1.60, 1.61)$  の場合だけでなく、 $\beta, \gamma \in \{0.00, 0.01, 0.02, \dots, 1.99, 2.00\}$  について各  $(\beta, \gamma)$  の組み合わせで 10 回の数値シミュレーションを行った。

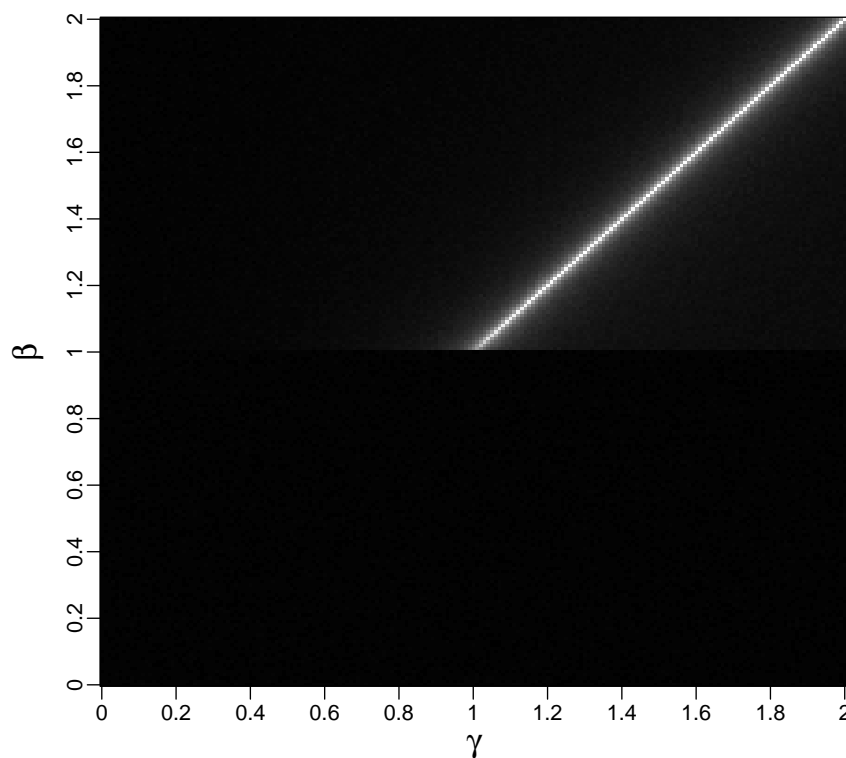


図 16:  $\beta, \gamma \in \{0.00, 0.01, 0.02, \dots, 1.99, 2.00\}$ ,  $t = T = 5 \times 10^3$ での発光強度  $I(t) = I_{\beta, \gamma}(t)$ 。各  $(\beta, \gamma)$  での時刻  $t$  までの 10 回の数値シミュレーションの平均値を  $I_{\beta, \gamma}(t)$  で表す。横軸が  $\gamma$ , 縦軸が  $\beta$  である。白色に近いほど  $I_{\beta, \gamma}(T)$  は大きな値を取る。とりわけ  $\beta = \gamma$  となる 45 度線近傍は顕著である。

図 16 は  $t = T = 5 \times 10^3$ における各  $(\beta, \gamma)$  毎の発光強度  $I_{\beta, \gamma}(t)$  を示したものである。 $I_{\beta, \gamma}(t)$  は 10 回のシミュレーションの平均値であり横軸が  $\gamma$ , 縦軸が  $\beta$  を表す。範囲はそれぞれ  $0 \leq \beta, \gamma \leq 2.00$  である。 $I_{\beta, \gamma}(t)$  の値が大きいパラメータ点を白色で、 $I_{\beta, \gamma}(t)$  の値が小さいパラメータ点を黒色で示した。 $I_{\beta, \gamma}(t)$  の最大値, 最小値は

それぞれ  $\max I_{\beta,\gamma}(t) = 236.1$ ,  $\min I_{\beta,\gamma}(t) = 4.9$  である。 $\beta \leq \beta_c = 1.00$  の領域では  $\gamma$  に関わらず低い値であるが、 $\beta > \beta_c$  では  $\beta = \gamma$  となる 45 度線近傍で大きい  $I(t)$  の値を取ることが確認できた。これは  $\beta = \gamma$  では最適であるが、そこから外れると電流過剰や光子過剰により加工が行われないという実験結果 [8, 16] に対応するものである。

さらに実験結果との比較のため、 $\gamma$  と  $\beta$  の比率  $\gamma/\beta$  について、 $I_{\beta,\gamma}(t)$  の傾向を調べる。そこで以下の計算を行う。

- (i) 図 16 上に、 $(\gamma, \beta) = (0, 0)$  から  $\gamma$  軸を基準に角度  $\theta$  の直線  $l$  を定義する。ただし、 $1.00 = \beta_c \leq \beta \leq 2.00$ ,  $0 \leq \gamma \leq 2.00$  を満たす範囲のみである。
- (ii) 近似発光強度  $I'(\gamma)$  を被積分関数として直線  $l$  について線積分を行い、 $l$  の全長で除する。この値を  $\tilde{I}(\theta)$  とし、 $\beta = \gamma \tan \theta$  の関係から以下の計算で求める。

$$\begin{aligned} \tilde{I}(\theta) &= \frac{\int_l I'(\gamma) ds}{\int_l ds}, \quad ds = \sqrt{(d\gamma)^2 + (d\beta)^2}, \\ &= \frac{\int_{1/\tan\theta}^{\min\{2, 2/\tan\theta\}} I'(\gamma) \sqrt{1 + \tan^2 \theta} d\gamma}{\int_{1/\tan\theta}^{\min\{2, 2/\tan\theta\}} \sqrt{1 + \tan^2 \theta} d\gamma}, \\ &= \frac{\int_{1/\tan\theta}^{\min\{2, 2/\tan\theta\}} I'(\gamma) d\gamma}{\int_{1/\tan\theta}^{\min\{2, 2/\tan\theta\}} d\gamma}. \end{aligned} \quad (30)$$

ただし、 $I'(\gamma)$  は次式で定義する。

$$\begin{aligned} I'(\gamma) &= \{I_{j,k}(t) : j \leq \beta = \gamma \tan \theta < j + 0.01, k \leq \gamma < k + 0.01\}, \\ & \quad j, k \in \{0, 0.01, 0.02, \dots, 1.99, 2.00\}. \end{aligned} \quad (31)$$

- (iii) 横軸を  $\gamma/\beta = 1/\tan \theta$ , 縦軸を  $\tilde{I}(\theta)$  として作図する。

以上の操作により算出した、縦軸を対数軸とする照射光・印加電流強度比  $\gamma/\beta$  のグラフは図 17 になる。

数値シミュレーションと実際の実験結果ともに、ピークを 1 つしか持たないという点は共通している。しかし、この図から最も効率的な発光を示す比率は  $\beta/\gamma = 1$  であるが、実験で最も発光強度の高くなる比率はおおよそ  $\gamma/\beta = 1.3$  であった [8]。また数値シミュレーションの結果はピークを境にほぼ左右対称のグラフであるが、実験では右裾が重い分布を示している。

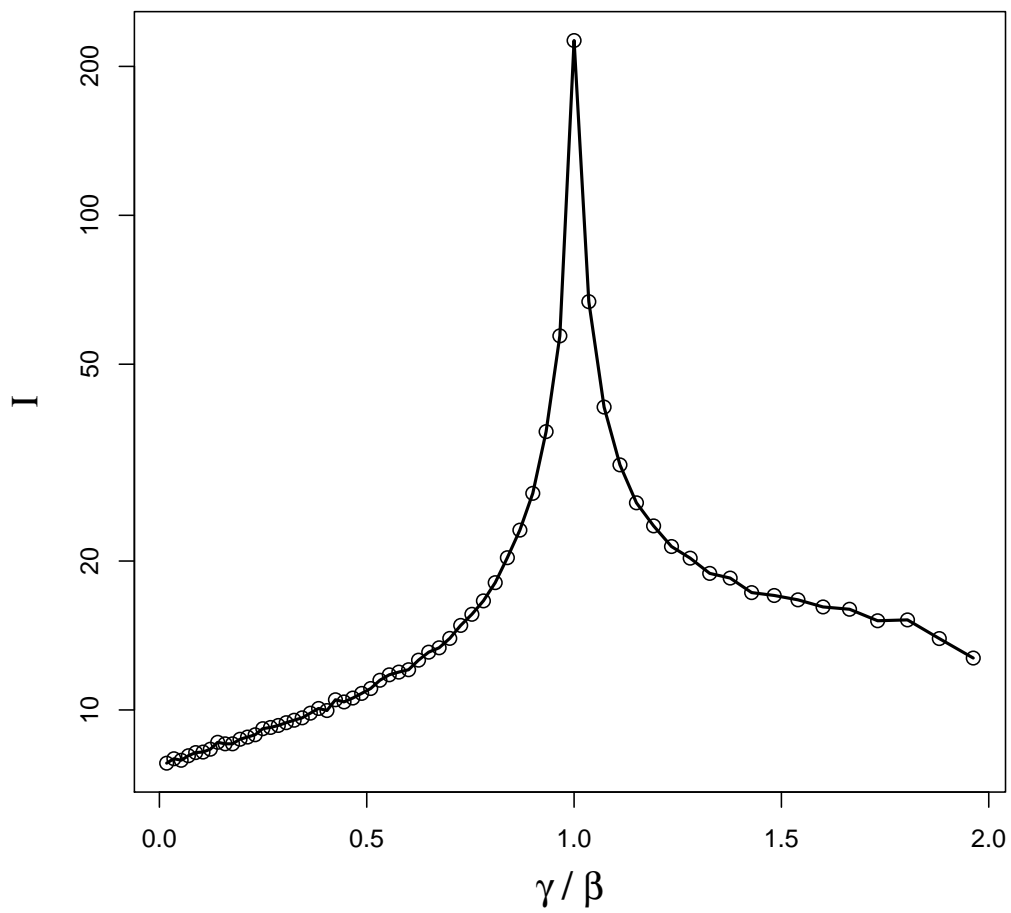


図 17: 発光強度の $\gamma/\beta$ 依存性。図 16 の原点  $(0, 0)$  から角度 $\theta$ で直線を引き,  $1 = \beta_c \leq \beta \leq 2, 0 \leq \gamma \leq 2$  の範囲について  $I_{\beta, \gamma}(t)$  を線積分する。計算結果を角度 $\theta$ と $\gamma/\beta$ の対応から縦軸を対数軸としてプロットした。ピークは $\gamma/\beta = 1$ で現れている。



### 3.4 結論

この研究で我々は、フォトンブリーディング過程による Si の発光素子化加工について、川添氏らの提唱した 2 状態モデルを参考に加工時の現象を再現する確率モデルを構築した。

このモデルでは外部パラメータとして印加電流強度 $\beta$ や照射光強度 $\gamma$ を用い、離散時間 $t \in \mathbb{N}_0$ における格子 $L \times L$ 上の $l$ 状態にある粒子位置 $\mathbf{X}_i^{(l)}(t)$ や、デバイス温度 $r_+(t)$ 、デバイス発光強度 $I(t)$ を計算した。

この数値シミュレーション結果から粒子配置や物理量の時間発展を作成し、先行研究の実験結果と比較を行った。また、ドレスト光子を発生させる粒子間隔 $\delta$ を有する粒子の配置についてボックスカウント法を適用し、フラクタル次元を求めた。

## 4 謝辞

本修士論文の執筆を以てこれまでの学生・研究者生活の区切りとなりますが、ここに至るまでのあいだに数多くの方々に有形無形の支援を頂きました。ここに感謝の意を明記します。

まず何よりも、学部4年から3年間にわたり、研究者としてだけでなく一人間としても指導していただいた香取眞理先生には、深く感謝しております。共同研究していただいた大津元一先生，成瀬誠先生，川添忠先生のおかげで，ドレスト光子という最新研究分野に携わることができ，多くの貴重な経験を積むことができました。同じ研究室で時に教え，時に教わりと切磋琢磨した本田良二郎君，田平好文君，星谷友之君には感謝してもしきれません。東條賢先生と中村眞先生には，お忙しいところ本論文の副査をしていただきました。本当にありがとうございます。

そして最後に，心行くまで研究に打ち込めるよう，私の活動に理解を示してくれた私の家族に感謝いたします。

## 5 参考文献

- [1] M. Ohtsu, *Dressed Photons: Concepts of Light-Matter Fusion Technology, Nano-Optics and Nanophotonics* (Springer, Berlin, 2014).
- [2] T. Franzl, T. A. Klar, S. Schietinger, A. L. Rogach, and J. Feldmann, *Nano Lett.* **4**, 1599 (2004).
- [3] S. Yukutake, T. Kawazoe, T. Yatsui, W. Nomura, K. Kitamura, and M. Ohtsu, *Appl. Phys. B* **99**, 415 (2010).
- [4] C. Pistol, C. Dwyer, and A. R. Lebeck, *IEEE MICRO* **28**, 7 (2008).
- [5] T. Kawazoe, M. A. Mueed, and M. Ohtsu, *Appl. Phys. B* **104**, 747 (2011).
- [6] M. Naruse, N. Tate, M. Aono, and M. Ohtsu, *Rep. Prog. Phys.* **76**, 056401 (2013).
- [7] M. Naruse, ed., *Nanophotonics Information Physics: Nanointelligence and Nanophotonics Computing, Nano-Optics and Nanophotonics* (Springer, Berlin, 2014).
- [8] M. Ohtsu and K. Kawazoe, Silicon light emitting diodes and lasers using dressed photons, in *Progress in Nanophotonics 3* (edited by M. Ohtsu) (Springer, Heidelberg, 2014), pp.1-56
- [9] K. Takahashi, M. Katori, M. Naruse, and M. Ohtsu, *Appl. Phys. B* **120**, 247 (2015).
- [10] K. Takahashi, M. Katori, M. Naruse, T. Kawazoe, and M. Ohtsu, in preparation.
- [11] M. Naruse, T. Kawazoe, T. Yatsui, N. Tate, and M. Ohtsu, *Appl. Phys. B* **105**, 185(2011).
- [12] B. Chopard and M. Droz, *Cellular Automata Modeling of Physical Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [13] S. Tojo and M. Hasuo, *Phys. Rev. A* **71**, 012508 (2005).
- [14] J. Marro and R. Dickman, *Nonequilibrium Phase Transitions in Lattice Models* (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).

- [15] R. Mahnke, J. Kaupužs, and I. Lubashevsky, *Physics of Stochastic Processes: How Randomness Acts in Time* (Wiley-VCH, Germany, 2009).
- [16] J. H. Kim, T. Kawazoe, and M. Ohtsu, *Appl. Phys. A* **121**, 1395 (2015).