

光熱変換分光法による超薄膜半導体量子構造の 光吸収スペクトル

課題番号 15560020

平成15年－16年度科学研究費補助金
基盤研究(C)(2) 研究成果報告書

平成17年3月

研究代表者 碓 哲雄
(宮崎大学工学部教授)

目 次

はしがき

研究課題
課題番号、種目
研究組織
交付決定額
研究発表、研究業績

研究成果報告書

- 1 序論
- 2 研究課題に関してこれまで得られている知見とその工学的重要性
 - 2.1 半導体量子構造デバイスについて
 - 2.1.1 量子井戸と状態密度
 - 2.1.2 ヘテロ構造を持つ量子井戸
 - 2.1.3 量子井戸内部の励起子
 - 2.2 圧電素子光熱分光の開発経過と評価実験手法としての特徴
 - 2.2.1 輻射再結合と非輻射再結合
 - 2.2.2 旧来の光音響分光法
 - 2.2.3 圧電素子光熱分光法
 - 2.2.4 この研究で用いるPPTS実験手法の特色
 - 2.2.5 GaInNAsのバンド構造の特徴
- 3 実験方法
 - 3.1 実験装置
 - 3.2 本研究で用いた試料について
 - 3.3 検出器、試料の幾何的配置と測定方法
- 4 実験結果
- 5 考察
 - 5.1 スペクトルの形状と膜厚依存性について
 - 5.2 ピークの解析
 - 5.3 励起子の結合エネルギーの膜厚依存性
 - 5.4 離散化準位の膜厚依存性
 - 5.5 離散化準位の温度依存性
- 6 結論
- 7 参考文献
参考資料

はしがき

研究課題

光熱変換分光法による超薄膜半導体量子構造の光吸収スペクトル

課題番号、種目

平成15年－16年度科学研究費補助金基盤研究(C)(2)
15560020

研究組織

研究代表者：	碓 哲雄	宮崎大学工学部教授
研究分担者：	福山敦彦	宮崎大学工学部助教授
研究分担者：	横山宏有	宮崎大学工学部助手
(研究協力者)：	境健太郎	宮崎大学フロンティア研究センター 助手
(研究協力者)：	福嶋晋一	宮崎大学工学研究科大学院生
(研究協力者)：	野添浩平	宮崎大学工学研究科大学院生
(研究協力者)：	税所知也	宮崎大学工学研究科大学院生
(研究協力者)：	近藤正彦 *1	(株)日立製作所中央研究所
(研究協力者)：	白方 祥 *1,3	愛媛大学工学部教授
(研究協力者)：	仁木 栄 *2,3	(独)産業総合研究所筑波センター
(研究協力者)：	川北史郎 *2	(独)宇宙航空開発機構筑波センター
(研究協力者)：	山本哲也 *3	高知工科大学教授
(研究協力者)：	栗井 清 *3	(株)住重試験検査
(研究協力者)：	末宗幾夫 *4	北海道大学電子科学研究所教授

(注) 氏名添付の番号は下記の試料作製に関して特にご協力頂いた方々です。またここには代表者のみ記載していますが、学生諸君も含めお礼申し上げます。

- *1 GaInNAs SQW
- *2 CuInSe₂ chalcopyrite
- *3 ZnO Reactive Plasma Deposition
- *4 GaAsNSe superlattice

交付決定額 (配分額) (金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成15年度	2,400	0	2,400
平成16年度	1,300	0	1,300
総計	3,700	0	3,700

研究発表、研究業績

(注) 丸数字のある論文は半導体超薄膜試料に対する研究成果で本研究課題に極めて密接に関係するものである。その他の論文は光熱変換スペクトルの原理或いは実験手法確立に関わるもので、これらの研究成果を基礎として本研究課題全般にわたる議論を進めた。

(1) 学会誌等

2004年

①	Y. Akaki, K. Yoshino, T. Ikari, S. Kawakita, M. Imaizumi, S. Niki, K. Sakurai, S. Ishizuka and T. Oshima, Proton beam induced defect levels in CuInSe ₂ thin film absorbers: An investigation on nonradiative electron transitions <i>Appl. Phys. Letters.</i> , 85 , 1347-1349 (2004)
2	S. Shigetomi and T. Ikari Optical and electrical characteristics of P-GaSe doped with Te <i>J. Appl. Phys.</i> , 95 , 6480-6482 (2004)
③	K. Imai, S. Fukushima, T. Ikari and M. Kondow, Investigation of the electron nonradiative transition in extremely thin GaInNAs/GaAs single quantum well by using a piezoelectric photothermal spectroscopy <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 43 , 2942-2945 (2004)
4	A. A. Memon, M. Malinski, A. Fukuyama and T. Ikari Effect of Surface States on Piezoelectric Photothermal Spectra of Silicon Single Crystals <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 43 , 2397-2401 (2004)
5	P. Wang, M. Tada, M. Ohta, S. Sakai, A. Fukuyama and T. Ikari Piezoelectric photothermal study of the optical absorption spectra of microcrystalline silicon <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 43 , 2965-2968 (2004).
⑥	Y. Akaki, K. Yoshino, T. Ikari, S. Kawakita, M. Imaizumi, S. Niki, K. Sakurai, S. Ishizuka and T. Oshima, Proton irradiation damage in CuInSe ₂ thin film solar cell materials by a piezoelectric photothermal spectroscopy <i>Solid State Electronics.</i> , 48 , 1815-1818 (2004)
7	A. Fukuyama, K. Sakai, T. Ikari, Y. Akashi and M. Suemitsu Autocatalytic reaction analysis of the time evolution of the thermal recovery of EL2 in semi-insulating GaAs <i>Physica B.</i> , 348 , 1-5 (2004)
8	S. Shigetomi, K. Sakai and T. Ikari Photoluminescence of layered semiconductor GaS doped with Mn <i>Physica status solidi.</i> , (b)241 , 2607-2612 (2004)
⑨	碓 哲雄、福山敦彦 圧電素子光熱分光法による半導体薄膜の評価 日本光学会会誌、2005年2月、掲載予定
10	碓 哲雄、境健太郎、福山敦彦 圧電素子光熱分光法による微結晶シリコン薄膜の光吸収スペクトル 超音波TECHNO 2004年9-10月号、p.75-82
11	山本哲也、碓 哲雄、他 8 名

	反応性プラズマ蒸着法による Ga 添加酸化亜鉛透明導電膜 機能材料 2004年9月 p.44-54
12	山本哲也、碓 哲雄、他 6 名 世界初、酸化亜鉛で透明導電膜の大型化に成功 月刊ディスプレイ 2004年6月 p.70-74

2003 年

①	T. Ikari, K. Imai, A. Ito and M. Kondow Optical absorption spectra of thin GaInNAs single quantum wells investigated by means of piezoelectric photothermal spectroscopy <i>Appl. Phys. Letters</i> , 82 , 3302-3303 (2003)
2	A. Fukuyama, T. Ikari, Y. Akashi and M. Suemitsu Indirect correlation during thermal recovery of EL2 in SI-GaAs: Proposal of a three center complex model. <i>Phys. Rev.</i> , B15 , 113202:1-4 (2003).
3	S. Shigetomi and T. Ikari Electrical and optical properties of n- and p-InSe doped with Sn and As <i>J. Appl. Phys.</i> , 93 , 2301-2303 (2003).
4	S. Shigetomi and T. Ikari Optical properties of GaSe grown by an excess and a lack of Ga atoms <i>J. Appl. Phys.</i> , 94 (8), 5399-5401 (2003).
⑤	M. Tada, A. Fukuyama and T. Ikari Identification of hole traps in SI-GaAs by means of temperature dependent piezoelectric photothermal signal <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 42 , 3056-3059 (2003).
6	A. Memon, A. Fukuyama and T. Ikari Near band edge non-radiative recombination of Si single crystals investigated by piezoelectric photothermal spectroscopy <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 42 (2A), 358-362 (2003)
7	S. Shigetomi and T. Ikari Optical and Electrical Characterization of Layered Semiconductor p-InSe Doped with Sb <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 42 (11), 6951-6954 (2003).
⑧	S. Sato, A. Memon, A. Fukuyama, S. Tanaka and T. Ikari, Deep level photothermal spectroscopy for characterizing Ni impurities in Si by a temperature dependent piezoelectric photothermal <i>Rev. Sci. Instruments</i> , 74 , 340-342(2003)
⑨	A. Fukuyama, R. Ohno, Y. Akashi and T. Ikari Investigation of the annealing effect on the nonradiative carrier recombination in AlGaAs/GaAs utilizing the piezoelectric photothermal technique. <i>Rev. Sci. Instruments</i> , 74 , 550-552(2003)
10	T. Ikari, J.P. Roger and D. Fournier Photothermal microscopy of silicon epitaxial layer on silicon substrate with depletion region at the interface <i>Rev. Sci. Instruments</i> , 74 , 553-555(2003)
11	A. Memon, A. Fukuyama, S. Sato and T. Ikari Investigation of nonradiative transition processes in p- and n-type silicon single crystals by piezoelectric photothermal <i>Rev. Sci. Instruments</i> , 74 , 592-594(2003)

⑫	Y. Akaki, H. Komaki, H. Yokoyama, K. Yoshino, K. Maeda and T. Ikari Structural and optical characterization of Sb-doped CuInS ₂ thin films grown by vacuum evaporation technique <i>J. of Physics and Chemistry of Solids</i> , 64 , 1863-1867 (2003).
13	A. Ito, S. Sato, S. Tada, S. Tanaka, A. Fukuyama and T. Ikari Electron and hole trap levels in semi-insulating GaAs investigated by a temperature variation of piezoelectric photo-thermal spectra <i>Materials Science and Engineering</i> , B102 , 22-24 (2003)
14	M. Malinski and T. Ikari A modified approach to the analysis of piezoelectric photothermal spectra <i>Microelectronic Journal</i> , 34 , 1119-1128 (2003).
15	A. Memon, A. Fukuyama, S. Sato and T. Ikari, Surface states and band-to-band transition in silicon single crystal investigated by piezoelectric Photothermal Spectroscopy <i>Materials Sci, Engin.</i> B102 , 12-15 (2003).
16	K. Maeda, Y. Kai, T. Suginoara, H. Yokoyama, K. Sakai and T. Ikari Effect of three stage isothermal annealing on the nucleation processes in GeSe ₂ glasses <i>J. Materials Science: Materials in Electronics</i> , 14 , 838-840 (2003)
17	M. Malinski, A. Memon and T. Ikari Interpretation of the piezoelectric photothermal spectra of p-type Silicon samples <i>Archives of Acoustics</i> , 28 , 139-148 (2003).
18	K. Sakai, K. Maeda, H. Yokoyama and T. Ikari Photo Induced Crystallization by Lasre Irradiation and Thermal Annealing in Amorphous GeSe ₂ <i>J. Non-Cryst. Solids</i> , 320 , 223-230 (2003)
19	K. Sakai, S. Tada, A. Fukuyama and T. Ikari Characterization of deep defect levels in n-type SiC single crystals by means of a piezoelectric photothermal and photoluminescence spectroscopy <i>Physica B</i> , 340-342 , 137-140 (2003)
20	Y. Akaki, H. Komaki, K. Yoshino and T. Ikari Structural and optical characterization of CuInS ₂ thin films grown by vacuum evaporation method <i>J. Materials Sci.: Mat. Electron.</i> , 14 , 291-294 (2003)
21	S. Shigetomi and T. Ikari Impurity levels in layered semiconductor n-InSe doped with Ge <i>Physica status sol.</i> , 236 , 135-142 (2003)

(2) 国外の学会等における口頭発表 (Proceedings として公表されたもの)
2004 年

①	K. Sakai, S. Fukushima, A. Fukuyama, K. Uesugi, I. Suemune and T. Ikari Optical properties of GaAsNSe/GaAs superlattice investigated by means of a piezoelectric photothermal spectroscopy for nonradiative electron transitions <i>IEE Proc. Optoelectronics</i> , 151 , 328-330 (2004)
②	S. Fukushima, K. Nozoe, T. Saisho, T. Ikari and M. Kondow Temperature and thickness dependences of electron nonradiative transition in GaInNAs/GaAs SQW investigated by means of a piezoelectric photothermal spectroscopy

	<i>IEE Proc. Optoelectronics</i> , 151 , 297-300 (2004)
3	A. Fukuyama, K. Sakai, T. Ikari, Y. Akashi and M. Suemitsu Autocatalytic reaction on analysis of the time-evolution of the thermal recovery of EL2 in semi-insulating GaAs Physica B, ISDC (Int. Conf. Defects in Semiconductor) B348, 1-5 (2004) Proceeding of European Materials Society Symposium, Strasbourg, France, May 24-28, 2004
4	H. Kakeno, K. Yoshino, T. Ikari, H. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto DEPENDENCE OF OXYGEN FLOW RATE ON PIEZOELECTRIC PHOTOTHERMAL SPECTRA OF ZnO THIN FILMS GROWN BY REACTIVE PLASMA DEPOSITION EMRS2004, Strasbourg, France
5	T. Yamamoto, T. Sakemi, K. Awai, K. Iwata, S. Niki, T. Ikari, K. Yoshino, T. Nakada, . UNIFORM LOW RESISTIVITY Ga-DOPED ZnO THIN FILMS PREPARED BY A REACTIVE PLASMA DEPOSITION METHOD ON LARGE SUBSTRATES EMRS2004, Strasbourg, France
6	Y. Akaki N. Ohryoji, A. Fukuyama, K. Yoshino, S. Kawakita, M. Imaizumi, S. Niki, K. Sakurai, S. Ishizuka, T. Ohshima and T. Ikari PIEZOELECTRIC PHOTOTHERMAL INVESTIGATION OF PROTON IRRADIATION INDUCED DEFECTS IN CuInSe ₂ EPITAXIAL FILMS EMRS2004, Strasbourg, France

2003 年

①	T. Ikari, K. Imai, S. Fukushima and M. Kondow Investigation of electron non-radiative transition in GaInNAs/GaAs single quantum well structures by using a piezoelectric photothermal spectroscopy, (Oral) 11 th IEEE International Symposium on Electron Devices for Microwave and Optoelectronic Applications (EDMO) 2003, 17-18, November, University of Central Florida, Orlando, USA, Proceedings; IEEE 03TH8691, ISBN 0-7803-7904-7, pp.217-222
2	Y. Akaki, N. Ohryouji, K. Yoshino, T. Ikari, S. Kawakita, M. Imaizumi, S. Niki, K. Sakurai, S. Ishizuka, and T. Ohshima Proton Irradiation Damages in CuInSe ₂ Thin Film Solar Cell Materials investigated by a piezoelectric photothermal spectroscopy, (Oral) 2003 International Semiconductor Device Research Symposium, 10-12 December, 2003, Washington DC, USA, Proceedings; IEEE 03EX741, ISBN 0-7803-8139-4, pp. 460-461
3	K. Sakai, A. Fukuyama and T. Ikari Impurity and Defect Centers of n-type 4H-Sic Single Crystals investigated by a photoluminescence and piezoelectric photothermal spectroscopy, (Poster) 2003 International Semiconductor Device Research Symposium, 10-12 December, 2003, Washington DC, USA, Proceedings; IEEE 03EX741, ISBN 0-7803-8139-4, pp. 128-129
④	T. Ikari, K. Imai, S. Fukushima and M. Kondow Temperature variation of Non-radiative Electron Transition in GaInNAs/GaAs SQW Investigated by a photoluminescence and piezoelectric photothermal spectroscopy, (Poster) 2003 International Semiconductor Device Research Symposium, 10-12 December, 2003, Washington DC, USA, Proceedings; IEEE 03EX741, ISBN 0-7803-8139-4,

	pp. 226-226
5	A. Fukuyama, K. Sakai, T. Ikari, Y. Akashi and M. Suemitsu Autocatalytic reaction on analysis of the time-evolution of the thermal recovery of EL2 in semi-insulating GaAs International Conference on Defects in Semiconductor, June, 2003, Netherlands.

(3) 国内学会における口頭発表

2004 年

1	栗井清、山本哲也、碓哲雄、他 9 名 反応性プラズマ蒸着法による大面積多結晶 Ga ドープ ZnO 薄膜 応用物理学会 2004 年春、東京工科大学、2004.3
2	山本哲也、碓哲雄、他 9 名 反応性プラズマ蒸着法により作製した大面積多結晶 Ga ドープ ZnO 薄膜の特性 応用物理学会 2004 年春、東京工科大学、2004.3
3	碓哲雄、掛野崇、他 5 名 反応性プラズマ蒸着法により作製した多結晶 ZnO 薄膜の光熱変換分光特性の酸素流量依存性 応用物理学会 2004 年春、東京工科大学、2004.3
4	有馬、前田幸治、碓哲雄、他 6 名 フォトルミネッセンス法による Er ドープ Se-Ge-Ga 系ガラスの評価 応用物理学会 2004 年春、東京工科大学、2004.3
5	碓哲雄、山部、福山敦彦、他 3 名 PPTS 法と PL 法による InGaAlP-LEDs の亜鉛不純物による劣化機構の解明 応用物理学会 2004 年春、東京工科大学、2004.3
6	栗原、赤木洋二、碓哲雄、他 4 名 真空蒸着法による AgInS ₂ 薄膜の作成と評価 応用物理学会 2004 年春、東京工科大学、2004.3
7	赤木洋二、押領寺直人、碓哲雄、他 7 名 陽子線を照射した CuInSe ₂ 薄膜の圧電素子光熱分光スペクトル 応用物理学会 2004 年春、東京工科大学、2004.3
8	前田幸治、境貴洋、M.Munzar、D.Tonchev、S.O.Kasap、碓哲雄 熱分析及び Raman 分光法に依る Ga を含むカルコゲナイドガラスの評価 応用物理学会九州支部講演会、琉球大学、2004.12
9	赤木洋二、碓哲雄、他 7 名 光熱変換分光法によるカルコパイライト CuInSe ₂ 薄膜の放射線劣化の評価 応用物理学会九州支部講演会、琉球大学、2004.12
10	掛野崇、碓哲雄、他 6 名 光熱変換分光法による反応性プラズマ製膜法により作製した ZnO 薄膜の光学特性 応用物理学会九州支部講演会、琉球大学、2004.12

2003 年

1	前田幸治、甲斐康之、横山宏有、境健太郎、吉野賢二、碓哲雄 GeSe ₂ ガラスの等温アニールによる結晶角の発生とその後の結晶過程
---	--

	応用物理学会 2003 年春、神奈川大学、2003
2	山本哲也、碓哲雄、他 8 名 n 型ドーピングされた ZnO の電子状態と URT-IP 方による ZnO 薄膜作製のためのドナー選択 応用物理学会 2003 年春、神奈川大学、2003
3	吉野賢二、小牧弘典、酒見俊之、碓哲雄、栗井、山本哲也 URT-IP 方により作製した多結晶 ZnO 薄膜の光熱分光特性 応用物理学会 2003 年春、神奈川大学、2003
4	重富茂、碓哲雄 IV と V 属元素ドーピング InSe の光学的電氣的性質 応用物理学会 2003 年秋、福岡大学、2003 年
5	河村昌和、山下和秀、福山敦彦、前田幸治、碓哲雄 PL 方による化合物半導体 InGaAlP における不純物の評価 応用物理学会 2003 年秋、福岡大学、2003 年
6	福嶋貴志、福島健太、掛野崇、藤本和也、吉野賢二、碓哲雄 スプレー熱分解法により作成した ZnO 薄膜の光学的および電氣的性質 応用物理学会九州支部講演会、ハウステンボス 2003 年秋
7	松尾整、掛野崇、吉野賢二、赤木洋二、横山有宏、前田幸治、碓哲雄 真空蒸着法によるカルコパイライト型半導体 AgGaSe ₂ 薄膜の作成 応用物理学会九州支部講演会、ハウステンボス 2003 年秋

研究成果報告書

1. 序論

GaAs に代表される III-V 属系化合物半導体は、現在その高い電子移動度や高い発光効率をもつなどの特徴から、Si に変わる様々な光半導体デバイスに利用されるようになってきている。特にその特徴を極限まで生かすためにヘテロ構造を形成することにより様々な応用がなされている。III-V 族化合物同士のヘテロ構造は、半導体ヘテロ構造の中でも最も進んだ組み合わせである。この III-V 族化合物の組み合わせによるダブルヘテロ構造や量子井戸などの多重構造を利用して半導体レーザー等の開発がなされており、これら光デバイスの分野さらには高速電子デバイスの分野においても非常に重要な材料となっている。

光ファイバー通信において、光学窓における損失を最小にするために 1.3 もしくは 1.55 μm の波長帯のレーザーダイオード(LD)の開発が必要とされている[1]。現在、実用化されているそれらのほとんどが InGaAsP/InP 系のものであるが、この系では温度特性が悪く実際の使用時には冷却装置を必要とするという欠点もある。もし高温下でも安定して動作できれば光源用レーザーの冷却装置を削減できるために、光通信システムの低コスト化につながる。

そこで近年、GaInNAs という材料が、大きな伝導帯オフセットを有し優れた温度特性を示す事が報告されている[2]。また、InP 基板より大口径化が可能な GaAs 基板上に作成できるために低コストであり、光ファイバー通信において適切な波長で発光し光伝送効率が高いため、光通信用長波長帯 LD として注目されている。この材料については、低温での PL (フォトルミネセンス) 測定やその温度依存性、そして高密度励起 PL 測定など既に幾つかの報告がされているが[3,4]、これらは輻射再結合のメカニズムの解明に対するものであり、非輻射再結合過程のメカニズムはほとんど解明されていない。

劣化の少ない高品質なサンプルの作成を達成するには、非輻射電子再結合過程のメカニズムを解明する事が必要不可欠である。そのため我々はこの非輻射再結合過程を直接観測できる圧電素子光熱分光法(Piezoelectric Photothermal Spectroscopy : PPTS)を開発し、多くの半導体材料に対して応用してきた[5-9]。この研究においては、これまで測定が不可能であったレーザーダイオード化合物半導体超薄膜試料 (10nm 以下 3nm まで) の光吸収スペクトルを精度良く測定できた。更にこの手法を応用することによって、他のナノデバイスにおける量子構造の電子状態密度を調べた。この報告では、半導体超薄膜、特に量子効果が顕著に現れる事が予想出来る GaInNAs/GaAs single quantum well (SQW) と、デバイス構造を取った場合に、薄膜構造であるメリットが大きい GaAsNSe、CuInSe₂ 薄膜について実施した研究の中で、その中心となった GaInNAs SQW の研究成果について報告する。

次に本研究に関わり、その基礎となった従来の研究成果についてその概要を纏めておく。研究代表者(申請者)はこれまで PPTS (圧電素子光熱分光法) 法を開発し、下記の研究成果を挙げた。

- ① シリコン中の熱誘起ドナー(Thermal Donor)の生成過程におけるキャリア補償過程を非輻射電子遷移の観点から明らかにした。
- ② ガリウム砒素中 EL2 および EL6 欠陥準位の光励起下での強い電子格子相互作用に伴って発現する準安定状態の存在が、これら半導体をデバイスとして用いる際に重要な因子となることを明らかにした。

これらの研究成果は、オプトエレクトロニクス半導体デバイスの効率を高める際に重要となる非輻射電子再結合の材料科学面からの知見を与え工業的にも注目されている。このような背景の中でここ数年の成果をまとめて専門書として発行した[5]。

また PPTS 実験手法による半導体薄膜に対する研究を下記試料に対して実験を行い、十分な研究成果をあげている[6]。

- ① ガリウム砒素基盤上の III-V 半導体薄膜（半導体レーザー）
- ② II-VI 系半導体薄膜（青色発光デバイス）
- ③ カルコパイライト薄膜（太陽電池）
- ④ 酸化物半導体（透明電極）

これらの試料厚さはサブミクロンと今回のものに比べ厚かったが、超薄膜に対しても同様な、或いはそれ以上の研究成果が得られる可能性を指摘する下地は十分に出来ていた。更に、PTS の信号発生機構には熱伝導とキャリア拡散の双方が関与しているため、その解明には複雑な連立方程式を解くことが必要となる。我々はイオン打ち込み試料の表面評価に工業的に利用されている光熱起熱放射測定法 (Photo-thermal Radiometry) の基礎研究として、シリコンウェーハの寿命や表面再結合速度の測定に関する新しい 3 次元理論を考案し下記の研究機関と共同研究を行っている。

- ① トロント大学（機械工学科）（1998 年度学術振興会特定国派遣長期研究員、碇）
- ② パリ大学（ESPCI）（2001 年度文部省在外研究員、碇）
- ③ 同（2004 年度学術振興会特定国派遣短期研究員、碇）

以上のことは、我々の研究室において、ナノデバイスの光学的性質、特にこれまで測定が出来なかった超薄膜の光吸収スペクトル測定が可能であることを示していた。更に、PPTS 実験手法を用いることにより、従来解釈が困難であった、格子欠陥等を介した電子非輻射遷移に伴う熱や弾性波の発生と伝搬、或いはキャリアの拡散についての理論的アプローチが、半導体物性論的なアプローチと同時にできることを示しており、半導体薄膜に関する強力な評価法を宮崎大学で開発し新しい技術を確立できることを示していた。

2. 半導体量子構造デバイスについてこれまで得られている知見とその工学的重要性

2.1 量子井戸と状態密度

最近、ヘテロ構造を用いた半導体デバイスが種々提案され、注目を集めているが、その中でも量子井戸デバイスは最も有望であるものの 1 つである。半導体の厚さを電子の量子力学的波長程度まで薄くすると、本来その結晶が持つバルクとしての性質では見られない量子効果が現れる。いま、井戸層の幅 L を非常に小さくしたとする。井戸層内の電子はその幅方向への運動が制限され、その結果、離散化エネルギー準位が形成される。量子井戸の深さが無限大の場合、量子井戸内サブバンドのエネルギー準位 E_n は、1次元のシュレーディンガー方程式を解くことにより次のように与えられる。

$$E_n = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right) \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (1)$$

ここで、 m^* は電子またはホールの有効質量、 n は量子数である。現実には井戸の深さは有限なので、形成される離散化準位は式(1)とは異なったものになる。しかし、式(1)より離散化準位のエネルギー E_n は井戸層の幅 L が減少するとともに、伝導帯の底または価電子帯の頂上から上昇し、その値は、 L^2 に反比例すること、および有効質量

に反比例することが分かる。

このように量子井戸内の電子およびホールは、積層方向である z 方向に閉じ込められるが、一方、井戸層と障壁層の界面に平行な面内 (x, y 方向) に関しては自由電子と同様に振舞うから、価電子帯から伝導帯への光学的な遷移エネルギー $\Delta E_{opt}(n, k_x, k_y)$ は、

$$\Delta E_{opt}(n, k_x, k_y) = E_g + E_{en} + E_{hn} + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) (k_x^2 + k_y^2) \quad (2)$$

で表すことができる。ここで、 E_{en} と E_{hn} はそれぞれ電子とホールの離散化準位のエネルギー値である。実際には、バルクの $k=0$ におけるホールの縮退が、量子サイズ効果によってヘビーホールサブバンド hh_n とライトホールサブバンド lh_n に解けている。したがって、量子井戸のバンド端は、 $n=1, k_x=k_y=0$ における電子とヘビーホールレベル間のエネルギー差となり、バルクの場合の値 E_g よりも $E_{e1} + E_{hh1}$ だけ高エネルギー側にシフトする。このような電子状態における状態密度は 2 次元平面で計算され、2 次元的な状態密度 $\rho(E)$ は、単位面積あたり次式で表される。

$$\rho(E) = \sum_{n=1} \frac{m^*}{\pi \hbar^2} \theta(E - E_n) \quad (3)$$

ここで、 $\theta(x)$ はステップ関数を表す。

したがって、量子井戸構造の状態密度は理想状態では、図 2-1 に示すように階段状の分布となる。この階段状の状態密度の発生が量子井戸の最も大きな特徴である。このような状態密度を反映して、バンド端より高エネルギーの光に対して、吸収スペクトルもまた階段状となる。バンドギャップの狭い材料を広い材料によって挟み込むダブルヘテロ構造において、その挟まれる材料の膜厚を 20nm 以下にすることにより、ポテンシャル障壁に閉じ込められた電子は量子化され、エネルギー準位が離散化する。従って、量子井戸を形成することによって、半導体におけるキャリアの閉じ込め効果が高くなる上に、バンド間遷移でなく離散化準位間でエネルギー遷移が起こるために、必要とする発光波長を持つ LED および LD を作成することが可能となる。

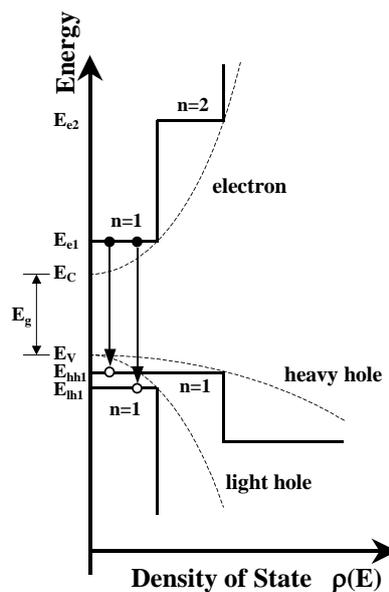


図 2-1 量子井戸構造の状態密度

通常、ヘテロ接合に用いる半導体材料はその基板に格子整合するように選ばれる。これはバルク結晶など膜厚の厚いものにおいては、内部応力が弾性限界を超えてミスフィット転移が発生し、デバイスへの適用が困難になるためである。井戸層の格子定数が障壁層のそれよりも大きい場合は圧縮歪み、小さい場合は引張歪みを受ける。しかし、膜厚が薄い場合においてはいずれの場合も井戸層の厚さが臨界膜厚以下に抑えられているので、ミスフィット転移は発生しない。従って薄い活性層を用いる場合においては格子整合の制約を逃れ、大きな格子不整合を持つ材料を用いてデバイスを作製する事が可能になる。これにより、材料選択の余地が著しく広がることになる。また格子不整合が生じることによって、格子変形によりその歪みは弾性的に緩和され、その歪みによる圧力効果で、成長層のバンドギャップは大きな影響を受けるが、この歪みによるバンド構造の変化も有効に使うことができる。本研究の試料 GaInNAs/SQW もこの格子歪みを含む薄膜構造を持つものである。

2.2 ヘテロ構造を持つ量子井戸

化合物半導体では、格子定数と禁制帯幅を設計（制御）できる混晶との組み合わせを用いて、容易にヘテロ構造を形成することができる。異種の半導体の接合では、一方のバンド構造が他方のバンド構造のどこに対応するか、たとえば価電子帯の上端を基準に考えると、互いの価電子帯の上端が相対的にどのようなエネルギー差をもって接合部でつながるかが重要になる。ヘテロ接合界面においては、禁制帯幅の不連続 ΔE_g とともに伝導帯、価電子帯にバンドの不連続 ΔE_c 、 ΔE_v が生じ、この大きさがデバイスを構成する上で重要になる。このヘテロ接合によって、キャリア閉じ込め、キャリア分離、そしてキャリア加速等の作用がもたらされ、様々なデバイスに応用されている。

2.3 量子井戸内部の励起子

光励起によって生成される電子は、伝導帯まで励起されずに価電子帯に残したホールとクーロン力で結ばれた励起子状態で安定する。この励起子の結合エネルギーはいわば孤立した水素原子と同様の量子化エネルギー準位を持ち、励起子が再結合して発光が起こる。励起子の結合エネルギーを E_B とすると、放出される光のエネルギー $h\nu$ はバンド間遷移によるものよりも励起子の結合エネルギー E_B の分だけ小さくなる。すなわち、

$$h\nu = E_C - E_V - E_B \quad (4)$$

E_C 、 E_V はそれぞれ伝導帯の底、価電子帯の頂上のエネルギーである。一般に半導体バルク結晶中では、励起子の結合エネルギーは室温の熱エネルギーに比べて小さく、励起子状態は室温では安定に存在できない。これに比べて量子井戸では、励起子の結合エネルギーはあとで述べるようにバルクの数倍になると考えられ、室温においても明瞭な励起子吸収ピークを観測することができる。そのため量子井戸においては、励起子の存在は非常に重要となる[10]。

2.2 圧電素子光熱分光の開発経過と評価実験手法としての特徴

2.2.1 輻射再結合と非輻射再結合

半導体結晶に、そのバンドギャップよりもエネルギーの高い変調光を照射すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起され光吸収が起こる。この電子は更に熱平衡状態に戻

ろうとして、基底状態(価電子帯)に遷移して再結合が起こる。この再結合過程には、バンドギャップに相当するエネルギーを光として放出する場合と、まわりの格子にフォノンを放射し、熱として放出する場合とがある。前者の場合を輻射再結合(radiative recombination)、後者の場合を非輻射再結合(non-radiative recombination)という。輻射再結合により放出される光は光検出器によって検出され、この方法はフォトルミネッセンス(PL)としてよく用いられる。一方、非輻射再結合はサンプル内に熱を発生する。この熱は、熱波、および弾性波としてサンプル内を伝搬すが、これらはマイクロフォンや圧電素子を使って検出が可能である。我々の研究手法として特徴的な、圧電素子光熱分光法は圧電素子を使った実験手法であるが、これまで開発された手法に比べて格段の特徴を持っている。ここでは、その概要を示す。

2.2.2 旧来の光音響分光法

物質が光を吸収すると温度が上昇し膨張する。従って、断続光を当てると膨張収縮が繰り返して起こり、それが周りの雰囲気中で音波を発生する。試料に照射する光の波長を変化させながら発生する信号(音波)を検出して、吸収スペクトルを求めそれを解析することにより物質の性質を明らかにする分析法が、光音響分光法(photoacoustic spectroscopy : PAS)と呼ばれているものである。この方法は従来の光吸収法などに比べて次の利点を持っている[11]。

- 1) 試料表面の状態に捕らわれない。すなわち、散乱光は問題にならないので、鏡面研磨の必要がない。
- 2) 感度が高い。光吸収法などでは入射量と透過量の差から吸収量を求めるので、よく透過する物質ほど誤差が大きくなる。PAS は光吸収があって初めて信号が得られる方法(零位法)であるので感度が高い。
- 3) 非輻射過程の研究に有力である。発光素子材料の効率、劣化等に重要な影響を与える非輻射過程の研究に有効である。

この方法では検出器にマイクロフォンを用いる方法と、圧電素子を用いる方法がある。前者については、その解析に熱伝導方程式を解くだけで良い事から、試料と検出器の色々な幾何学的配置について計算が行われている[11]。従って、実験結果についてはその解釈が比較的容易である。一方、もう一つの圧電素子を用いる手法の場合、熱拡散方程式と同時に熱弾性方程式を解くことが必要になり、理論解析が容易ではない。

2.2.3 圧電素子光熱分光法

前節で述べたように、光音響信号の検出方法の一つとして気体マイクロフォンが用いられるが、この方法では試料と検出器の間に気体が存在する構造になってしまう。このため、試料の振動に基づいて音響波を検出する際、音響伝搬上不整合が生じ、音響波の大部分は試料と気体の境界面で減衰してしまいごくわずかな音響波しかマイクロフォンに到達しない。そのため試料の吸収係数が小さくなったり、変調周波数が大きくなったりするとこの方法では信号が検出困難になる。

これに対し圧電素子光熱分光法(Piezoelectric Photothermal Spectroscopy : PPTS)は、検出器となる圧電素子(Piezoelectric Transducer ; PZT)(チタン酸ジルコン酸鉛)を試料に直接接着させることから、試料自体の熱や振動を直接検出することができる。また気体マイクロフォン法よりも周波数帯域幅が広く、広範囲の温度および圧力下における使用が可能であるという利点を持つ。PPTS の理論は Jackson と Amer によって提唱された圧電素子光音響分光法(Piezoelectric Photoacoustic Spectroscopy : PPAS)の理論が基とな

っている[12]。そこでここでは PPAS の基本的な理論について概略を説明する。

図 2-3 にこのモデルの基本的な概念を示す。サンプルに光が照射されると照射された部分の温度が上昇しその部分の膨張を引き起こす。吸収が弱い場合、中央の照射部分の膨張はサンプルの両表面の一様な膨張を引き起こす[図 2-3(a)]。これに対し吸収が強い場合には、照射部分で発生した熱はサンプル内で空間的に減衰する[図 2-3(b)]。その結果サンプルの前面(照射面)は背面に対して大きく膨張し、サンプルのたわみが生じる。このたわみによってサンプル背面は圧縮されこれを PZT などの変換器によって検出する。

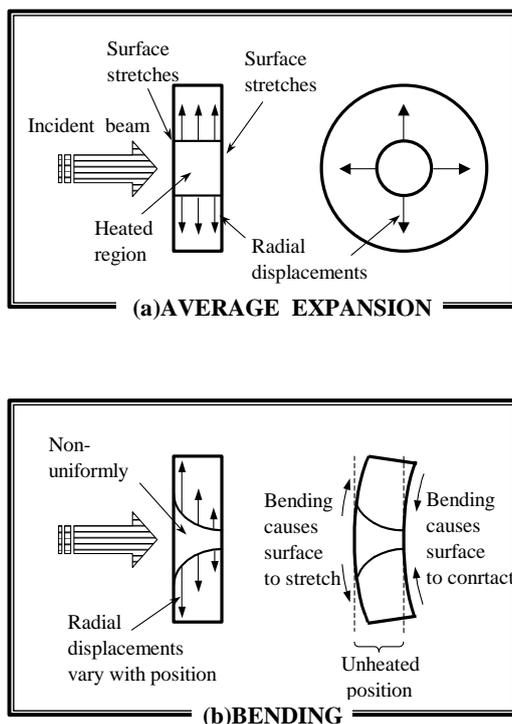


図 2-3 Jackson-Amer モデル[12]

我々の PPTS 測定法における PPT 信号生成過程は、圧電素子の場合に対応した Jackson-Amer モデルに依って記述される次のようなものである。

1. 周期的断続光の試料への浸入(光反射効果)及び電子の光吸収
2. 電子の非輻射再結合遷移による熱の発生
3. 試料中の周期的熱波あるいは歪波の伝播
4. 圧電素子による熱波あるいは歪波の検出

圧電素子によって検出された歪波は測定可能な電圧に変換され、PPT 信号として検出される。GaAs における測定の場合、バンドギャップ付近で吸収係数が数 cm^{-1} から 10^4 cm^{-1} のオーダーへ急激に変化する。そのため全ての入射光が試料表面のごく薄い層で吸収される。しかしながら、このモデルでは光の吸収量と吸収による発熱量が変わらないという仮定のもとで計算されている。実際の半導体では再結合に関与する準位によって非発光再結合の割合は大きく変化するため、吸収量=発熱量という仮定が成立しない。つまり Jackson と Amer のモデルから予測される PPT 信号の飽和領域においても、電子の非発光再結合の割合の変化によって PPT 信号が変化することが期待さ

れる。そこで、この表面再結合効果や、キャリアの拡散を含めた理論的解析を行う必要性が生じる。

御子柴らは Jackson-Amer モデルを拡張してこれら表面再結合効果や、キャリアの拡散の効果を計算導入することに成功した[13]。図 2-4 にその過剰キャリアの緩和過程の概略図を示す(以後キャリア再結合モデルと呼ぶ)。過剰キャリアはサンプルのバンドギャップより大きなエネルギーを持つ光子によって励起される。これらのキャリアは結晶格子への放射エネルギー E_T により 10^{-12} s (10ps) の間に伝導帯の底に緩和される。その後キャリアはサンプル内を拡散し、その結果エネルギー E_{nr} を放出して非輻射再結合する。

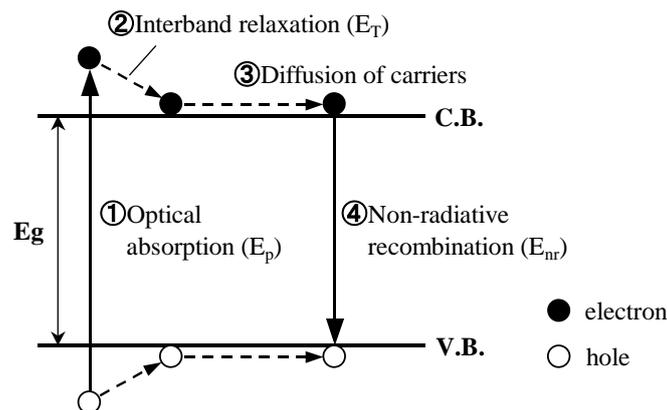


図 2-4 キャリア拡散モデル[13]

2.2.4 この研究で用いる PPTS 実験手法の特色

半導体ヘテロ接合薄膜を用いた LD (レーザーダイオード) や LED (発光ダイオード) の高輝度化の要求が最近急速に高まっている。この様なデバイスにおいては、ナノメートル以下に達する超薄膜を用いることが重要であることがわかってきた。そこで、この発光効率を測定するための重要な実験手法として光吸収スペクトルの測定があるが、その膜の薄さのため事実上測定が不可能であった。例えば 10nm の試料で光吸収係数が 10^5cm^{-1} である場合 99.9% の光は透過してしまい、精度良くスペクトルを測定することが困難である。これに変わる方法としてフォトルミネセンス(PL)法や、フォトリフレクタンス(PR)法があるが、何れも吸収の閾値はわかるものの、スペクトルの形状、即ち電子状態密度はわからなかった。(概念を図 2-5 に示す。)

そこで、我々が開発発展させてきた PPTS 法を用いて、膜厚が極めて小さい半導体構造の光吸収スペクトルを測定できる。PPTS は電子遷移を非輻射電子再結合の観点から評価する全く新しい実験手法である。この手法を用いる事で我々は既に、GaInNAs 構造 LED で 10nm の超薄膜に対して予備実験を行い、量子力学の教科書でしか見られないような光吸収スペクトルを測定することに成功した。このような超薄膜でスペクトルを測定できたのは世界で初めてであり、極めて有効な実験手法を見いだす事が出来た。そこで、低温実験などを通じて、励起子構造の解明を行い、量子構造の電子状態密度を調べることが可能となる。更に、一般的なナノ構造についてもその適用範囲を広げる事が出来る。

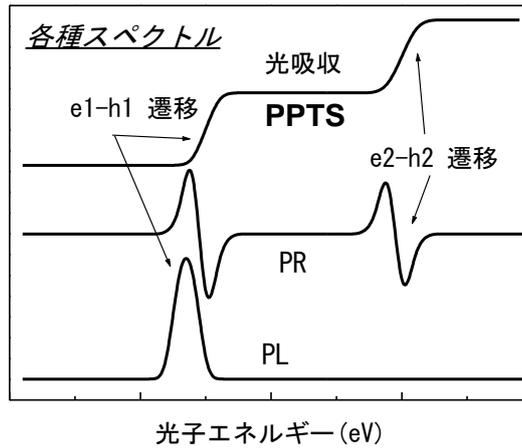


図 2-5 他の測定法との相違点と PPTS の特徴

半導体中の非輻射電子再結合の評価法は、その定量化や理論的モデルの複雑さから未だ実用に耐える水準は至っていないとされていた。我々は世界に先駆けて、シリコンやガリウム砒素バルク半導体ウェーハに新実験手法 PPTS 法を応用して、格子欠陥電子準位などを調べた。薄膜に関しても既に GaAs 基板上に育成した GaAlAs や GaInAs 薄膜中の電子遷移を調べ、欠陥準位に起因する PPTS 信号が、膜と基板の界面電場によって大きく変調されその強度も数十倍に増大するという新事実を見だし、理論的、定量的な議論を進めている。この実験研究の中で更に、超薄膜量子デバイスの光吸収スペクトルを精度良く測定できることを発見した。この現象は我々が初めて明らかにしたもので、本計画の実施によりナノ構造、特に超薄膜の光学的性質が明らかにされるばかりでなく、非輻射電子遷移の実験的研究が大きく進展する。

2.2-5 GaInNAs のバンド構造の特徴

GaInNAs は GaInAs に窒素 (N) を混入して生成されるが、窒素の混入割合を制御することにより、レーザーの発振波長を調整できるほか、高温環境下でも安定的に動作するレーザーを実現できる利点がある。高温下での安定動作は光通信システムの低コスト化に寄与することが期待できる。また従来の通信用(1.3 μm 帯)半導体レーザーが高価な InP 基板上に形成されていたのに対し、GaInNAs は大口径化が可能で InP 基板よりも安価な GaAs 基板上に作成できることから、半導体レーザー単体のコスト低減も可能になると思われる。

量子井戸は、キャリアを閉じ込めるためにタイプ II(井戸層の価電子帯および伝導帯がともに障壁層のバンドギャップ内にある状態)のバンド構成が重要となる。図 2-6 は、GaInAs および GaNAs のバンド構成の概略図を示している。GaInAs 内の In の量を増加させる、すなわち圧縮性歪みを増大させると伝導帯が下がり価電子帯は上昇する。一方、GaNAs 内の N の量を増やす、すなわち伸張性歪みを増加させると、伝導帯、価電子帯ともに下がる。伝導帯は価電子帯に比べて下降の割合が大きいので、N の量を増やすとバンドギャップは小さくなる。

GaInNAs は GaInAs に N を混入させることにより得られるので、伝導帯と価電子帯はそれぞれ図において A から B、D から E に動くと考えられる。GaInNAs と GaAs が格子整合していると、伝導帯および価電子帯はそれぞれ C、F に位置し、GaInNAs と

GaAs の価電子帯が同じエネルギー準位となる。そのため GaInNAs を GaAs と混合させてタイプ II のバンド構成を得るためには、GaInNAs に圧縮性の歪みが加わらなければならない。そこで GaInNAs 層の膜厚を、格子不整合による転位が生じる臨界膜厚よりも小さくする必要があることが Kondow 等によって示された[2]。Kondow 等の実験結果も含め、窒素原子のバンド構造に及ぼす影響については、詳しい Review が Buyanova 等によってなされている[15]。

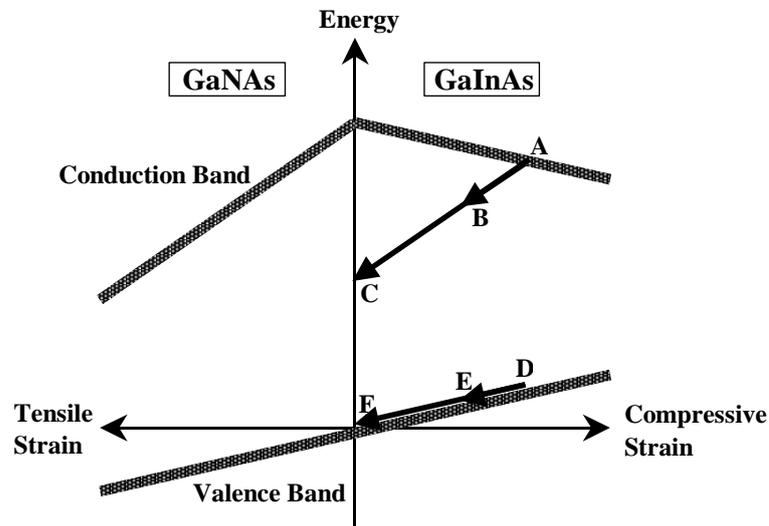


図 2-6 GaInAs と GaNAs のバンド構成[2]

3 実験方法

3.1 実験装置

図 3-1 に PPTS 実験装置系の概略図を示す。光源としてハロゲンランプを使用し、機械的チョッパーによって周期的断続光とした。そして、回折格子分光器を通して任意の波長を取り出し、クライオスタット内に設置されたサンプルに照射した。サンプル内で発生した熱や歪みを検出するため、サンプルの照射面と逆側に圧電素子 PZT を銀ペーストによって取り付けた。PZT により得られた PPT 信号は、ロックインアンプを経てパーソナルコンピュータで処理した。また観測された PPT 信号から光源や光学系の波長特性を取り除くために、サーモパイルを用いてブランクデータを測定した。

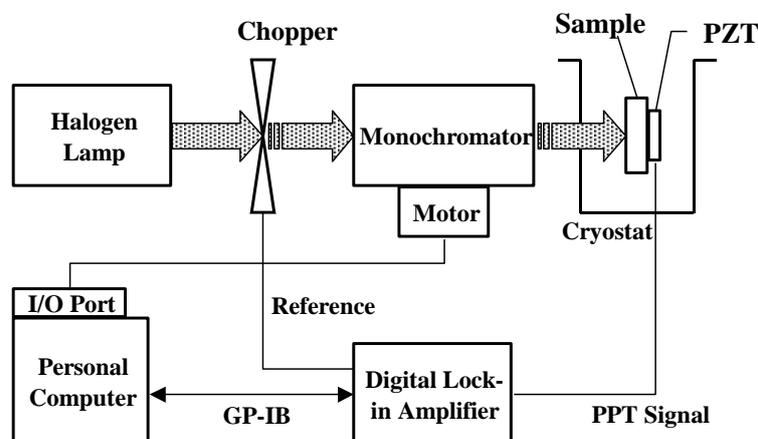


図 3-1 PPTS の実験装置構成およびクライオスタット内の試料配置図

分光器の特性や、実験装置の測定計については表 3-1 及び 3-2 に纏めた。また信号処理系には、パーソナルコンピュータを使用し全ての駆動用ソフトウェアは Visual C 言語を用いて開発した。

表 3-1 CT-50C 型分光器の仕様

焦点距離	500 mm
明るさ	f 8.5
グレーティング	有効面：84×84、1200 本/mm
分解法	2 nm
スリット	幅：0～5 mm、最小目盛：2 □m
	高さ：1～20 mm、V 型しぼりで可変
波長精度	±0.1 nm
フィルター	390～1200 nm
波長駆動装置	パルスモーター機構内蔵

表 3-2 実験に使用した装置類

ハロゲンランプ	JASCO SO-H300
チョッパー	NF 5584A
回折格子分光器	JASCO CT-50C
圧電素子	PZT (Tokin NPM)
サーモパイル	MITSUBISHI MIR-100Q
クライオスタット	Oxford Optistat DN-V
ロックインアンプ	EG&G 5210

3.2 本研究で用いた試料について

本研究のサンプルである GaInNAs/GaAs 単一量子井戸は、SS-MBE 法によって GaAs 基板上に高品質なものを作成した[2,14]。サンプルは $\text{Ga}_{0.65}\text{In}_{0.35}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}$ 層の膜厚が 10、7、5、3 nm の 4 種を用意した。図 3-2 にサンプルスペックの概略図を示す。GaInNAs 層は n-GaAs から成るバッファ層(膜厚 0.3～0.5 μm)を介して基板上に作成され、その上にやはり n-GaAs から成るキャップ層(膜厚 0.15 μm)をかぶせた構造となっている。本研究に用いた GaInNAs 試料は基板 n-GaAs 上に buffer 層、活性層 GaInNAs、cap 層を MBE 法によってそれぞれ成長させたものであり、作ってそのままのものを as-grown 試料、740°C で 30 秒間 anneal したものを RTA (rapid thermal annealed) 試料と呼ぶ。GaAs 基盤は水平ブリッジマン法により成長させた。PPTS 実験用の試料はウエーハから約 0.5cm×0.5cm 角の大きさに切り出したものを使用した。

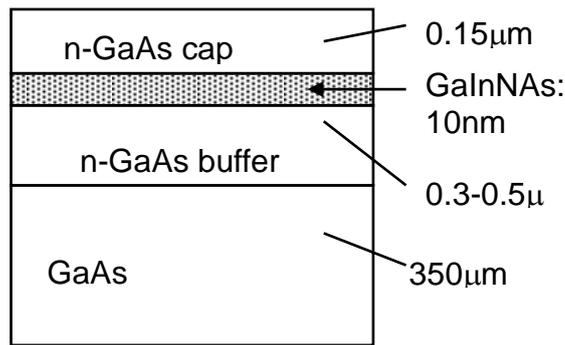


図 3-2 試料構造[15]

3.3 検出器、試料の幾何的的配置と測定方法

サンプルと PZT の配置方法については、(a)PZT をキャップ層側に取り付け、基板側に光を照射する場合と、逆に(b)PZT を基板側に取り付け、キャップ層側に光を照射する場合とが考えられる[16]。便宜上、(a)の配置を front detection scheme、(b)の配置を rear detection scheme と呼ぶことにする(図 3-3)。この 2 つの配置に関してはその相違点について既に比較実験を行っており、front detection scheme では GaInNAs のスペクトルがはっきりと観測されたのに対し、rear detection scheme では信号強度が非常に小さくなってしまった。これは基板である GaAs の熱拡散長が膜厚よりも短いことに起因しており、GaInNAs の信号が PZT で検出できないためである。よって本実験では front detection scheme を採用した。

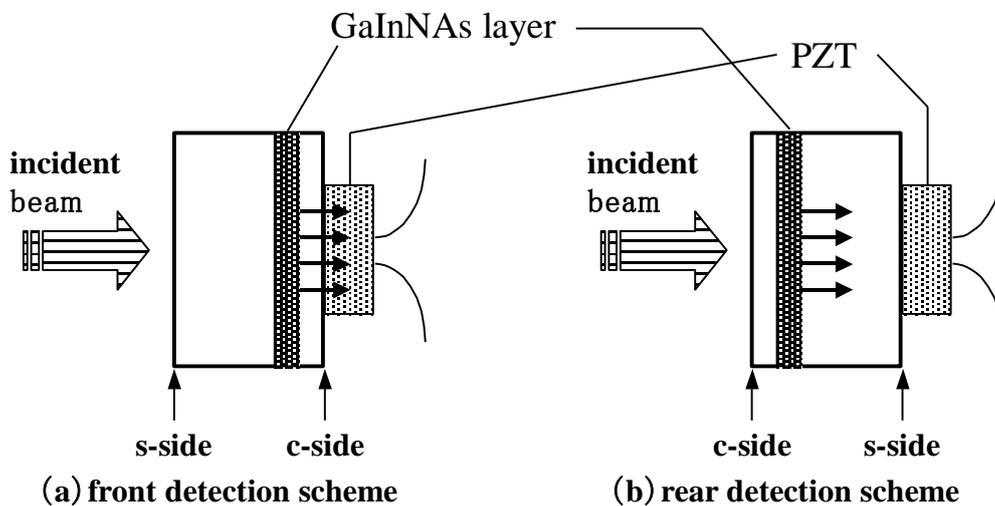


図 3-3 サンプル-PZT 検出器の取り付け幾何学的配置[16]

4. 実験結果

室温において測定した as-grown、厚さ 10nm 試料の代表的 PPT スペクトルを図 4-1 に示す[16]。実線、波線はそれぞれ、front、rear 配置で測定されたものである。0.98eV と、1.10eV から始まる plateau と 1.28eV 当たりの広いピークが観測された。この plateau

は二次元電子系の状態密度を反映している。試料側から測定光を照射した rear 配置のスペクトルには 1.3eV のピークのみが観測され、plateau に対応する信号は見られていない。この 1.28 或いは 1.33eV 付近に観測されたピークは基盤 GaAs による PPT 信号であるものと考えられる。

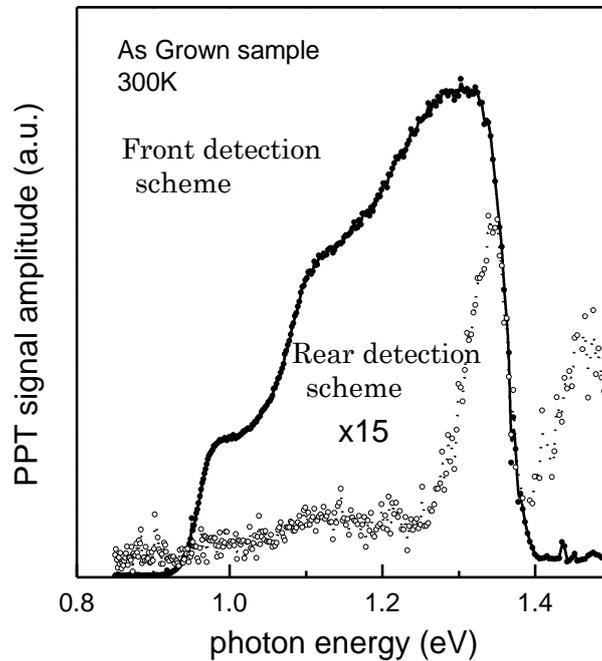


図 4-1 測定配置の違いによる PPT スペクトル[16]

図 4-1 には、RTA (rapid thermal annealing) に依って PPT スペクトルがどの様に変化するのかわを示したものである。RTA により、スペクトル全体がブルーシフトして居り、更に、スペクトル構造がよりはっきり見えてきている。特に、1.01eV 付近に鋭いスパイクが観測された。

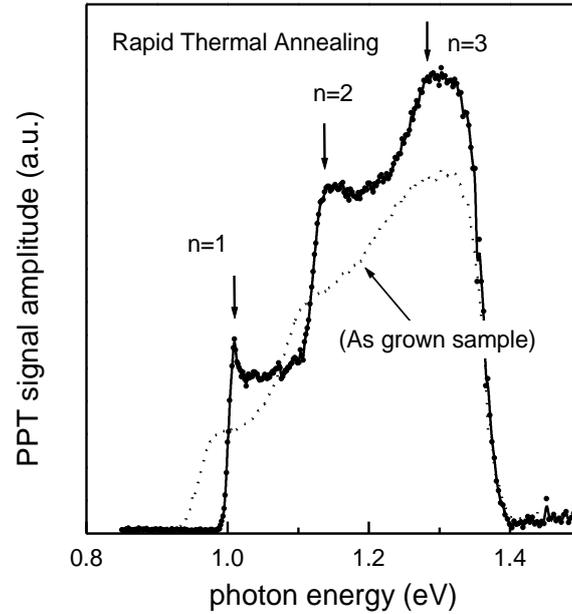


図 4-2 厚さ 10nm の試料の PPT スペクトル (as-grown と RTA) [16]

試料厚さを変化させた場合の PPTS スペクトルの変化を図 4-3 に示す[17]。理論計算から予測される通り、各膜厚において階段状のスペクトルが得られた。量子井戸の特徴である、階段状の 2 次元状態密度の形状を反映していることが読み取れる。膜厚 10 nm のサンプルに注目すると、0.98 eV、1.10 eV 付近においてそれぞれ PPT 信号が急激に上昇しており、直上でピークが観測された。また、更に高エネルギー側になると、1.28 eV 付近にもブロードなピークが観測された。この 1.26 eV 付近より高エネルギー側のスペクトルには、GaAs 基板の影響が現れている。

スペクトルの膜厚依存性に注目すると、膜厚 10 nm のサンプルと同様 GaAs の信号と思われる高エネルギー側を除き、膜厚減少に伴うスペクトルのブルーシフトが観測された。各サンプルの GaInNAs によるものと思われるピークは、膜厚 7 nm では 1.03、1.15 eV、5 nm では 1.09、1.20 eV、3 nm では 1.17 eV 付近にそれぞれ観測された。

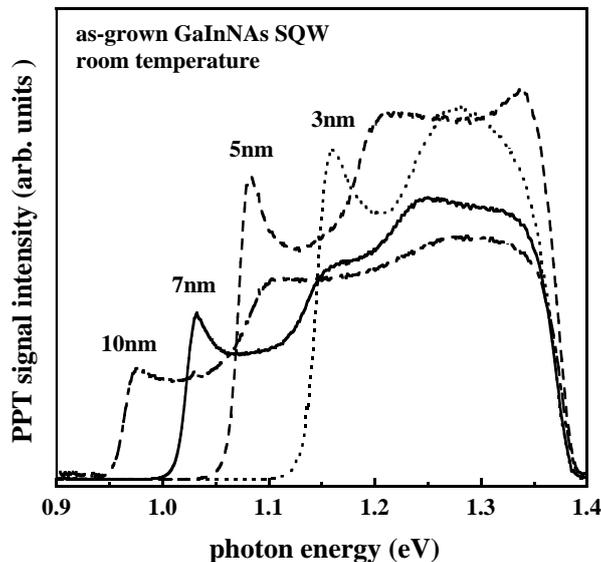


図 4-3 室温における PPT スペクトルの膜厚依存性[17]

このスペクトルから励起子による信号と階段状のステップ関数で表される離散化準位の信号が合成されていることがわかる。最も低エネルギー側に見られるピークは、第一離散化準位の励起子による信号 ($n=1$) であり、その直後に見られるフラット部分が第一離散化準位の信号 ($e1\text{-to-}hh1$) であるものと考えられる。この点については考察の節で更に詳しく議論する。さらに最も高エネルギー側では、基板に用いられている基盤 GaAs の光吸収による信号の立ち上がりが見られ、その後急激な信号の落ち込みが見られる。

5. 考察

5.1 スペクトルの形状と膜厚依存性について

ここでは、状態密度の形状が最も顕著に現れている膜厚 10 nm のサンプルに注目して解析を進めていく。このサンプルのスペクトルでは、0.98、1.10、1.28 eV 付近にそれぞれピークが観測された。ただ、約 1.26 eV 以上の高エネルギー側は、そのスペクトルの形状に GaAs 基板が大きく影響を与えているものと考えられる。

PPT スペクトルの膜厚依存性に注目すると、GaAs 基板による信号である高エネルギー側を除き、膜厚が減少するにつれてスペクトルがブルーシフトしていることが分かる。井戸の幅が減少するとその離散化準位のエネルギー値が増加するという量子井戸の性質を考えると容易に理解できる。

5.2 ピークの解析

膜厚 10 nm のサンプルにおいて、最もエネルギーの低い 0.98 eV 付近に観測されたピークは、伝導帯、および価電子帯それぞれの第一離散化準位間の遷移であると考えられる。既に示したように、価電子帯の $hh1$ (有効質量の大きい正孔) は $lh1$ (有効質量の小さい正孔) よりも光吸収に伴うエネルギー変化が小さいので、この遷移は伝導帯の $e1$ から重い有効質量を持つ価電子帯 $hh1$ への遷移 ($e1\text{-to-}hh1$) であると考えられる。1.10 eV 付近に観測された 2 番目のピークに関しては、第二離散化準位間の遷移 $e2\text{-to-}hh2$ もしくは、軽い正孔バンドによる第一離散化準位間遷移 $e1\text{-to-}lh1$ の二通りの解釈が可能である。

同様に膜厚 7、5、3 nm 試料のスペクトルにおいて、それぞれ 1.03、1.09、1.17 eV 付近に観測された 1 番目のピークは $e1\text{-to-}hh1$ であると考えられる。しかし、膜厚 7 nm の場合 1.15 eV、5 nm の場合 1.20 eV 付近に観測された 2 番目のピークは、やはり $e2\text{-to-}hh2$ 、あるいは $e1\text{-to-}lh1$ の可能性が考えられ断定することができない。膜厚 3 nm のサンプルに至っては、GaInNAs の信号であると考えられる信号は 1.17 eV 付近に観測された $e1\text{-to-}hh1$ のピークのみであり、それ以上のエネルギーにおいてはピークが観測されなかった。この結果は、膜厚を 5 nm から 3 nm まで減少させることで、量子井戸の離散化準位のエネルギー値が増加して $e1\text{-to-}hh1$ 以外の準位は全て、井戸のポテンシャル深さより大きくなり、有効な井戸が形成されなくなることを意味している。これ以降では各サンプルの $e1\text{-to-}hh1$ のピークに焦点を絞り議論する。

5.3 励起子の結合エネルギーの膜厚依存性

測定された各スペクトルには、階段状の 2 次元状態密度を反映した形の他に、 $e1\text{-to-}hh1$ に重なって鋭いピークが観測されている。このピークは、室温励起子の励起

とそれに伴う再結合によるものであると考えられ、ピークの位置は既に述べたように、第一離散化準位よりも励起子の結合エネルギー E_B の分だけ小さい所に出現していることになる。そこで、この励起子再結合によるピーク位置($n=1$)と *e1-to-hh1*、およびその差となる E_B を明確にするため、スペクトル分離を行った。測定したスペクトル分布のフィッティングを行うには、ガウス関数(Gaussian)とローレンツ関数(Lorentzian)の畳み込み積分で表されるフォークト関数(Voigt function)を用いなければならない。しかしフォークト関数は積分関数を含んでおり、このままでは実際のスペクトルの信号解析が困難である。そこで今回は励起子による PPT スペクトルのフィッティングに疑フォークト関数(Quasi-Voigt function)を用いた。この式を次に示す。

$$\Phi\{2(h\nu - E_g)\} = \eta \frac{2}{\pi} \left[1 + 4 \left\{ \frac{2(h\nu - E_g)}{H_K} \right\}^2 \right]^{-1} + (1-\eta) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}H_K} \exp \left[-4 \ln 2 \left\{ \frac{2(h\nu - E_g)}{H_K} \right\}^2 \right]$$

この疑フォークト関数は、第一項がローレンツ関数であり、第二項がガウス関数を示している。 η はローレンツとガウスの比率、 H_K は反値幅を表わす。

膜厚 5 nm のサンプルの、1.10 eV 付近のピークを図 5-1 に示す[17]。またフィッティングにより得られた、各サンプルの $n=1$ 、*e1-to-hh1* のピーク位置、および E_B の値も表 5-1 に示す。この結果より、膜厚減少に伴い E_B は増加していることが分かる。

この結果を、D 次元における E_B を与える式

$$E_B = E_g - \frac{R^*}{\left(n + \frac{D-3}{2} \right)^2} \quad \begin{cases} n = 1, 2, 3, \dots \\ 1 < D < 3 \end{cases} \quad (6)$$

と比較すると、傾向が同じであることが分かる。ここで、 E_g はバンドギャップ、 R^* は有効リュードベリ定数、 n は自然数 (励起子準位に関する主量子数) である。すなわち式(6)によると、膜厚の減少によって井戸層が 2 次元に近づくと、励起子は E_g (ここでは *e1-to-hh1* に関する励起子) に対してより結合エネルギーの大きい位置に準位を作り、 E_B が大きくなる。実験結果の傾向はこの理論と一致した。

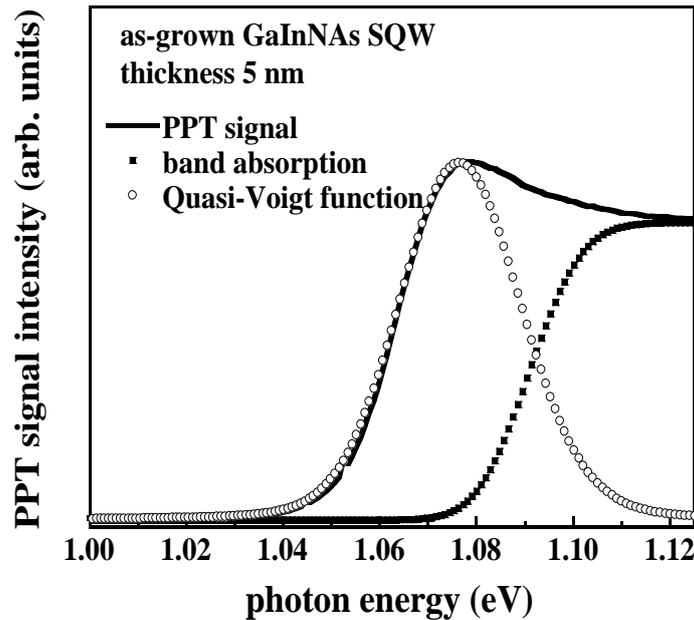


図 5-1 膜厚 5 nm のサンプルの励起子によるピーク [17]

表 5-1 各サンプルの $n=1$ 、 $e1$ -to- $hh1$ 、および E_B

膜厚 (nm)	$n=1$ (eV)	$e1$ -to- $hh1$ (eV)	E_B (meV)
3	1.156	1.178	22
5	1.080	1.094	14
7	1.031	1.043	12
10	0.973	0.980	7

5.4 離散化準位の膜厚依存性

無限深さ量子井戸中の電子エネルギーに関する計算は通常の教科書に見ることが出来る。しかしながら、障壁層の高さを無限と仮定しているため実験結果をうまく説明することは出来ない。この有限の深さを考慮に入れた議論を Schiff が行っている [18]。そこでは、Schrodinger 方程式が解析的に解けなくなるために、図を使っての解析方を示している。重要な事は、この理論でも未だ井戸内外の有効質量の相違については議論出来ていないことである。この議論に関しては、更に詳しいテキストを参照しなければならない [10]。上に述べたピーク分離によって計算された各離散準位の計算には、当然有効質量の違いや、バンドオフセットを考慮すべきであろう。しかしながら、膜厚減少に伴い量子化されたエネルギー準位がその 2 乗に反比例して上昇するという一般的な傾向は、第一近似として我々の実験結果にも適応できると考えられる。すなわち井戸の深さが無限大である場合、膜厚を L とすると

$$E_{e1-to-hh1}(L) \propto \left(\frac{1}{L}\right)^2 \quad (6)$$

となる。フィッティングにより算出された、各膜厚の $e1$ -to- $hh1$ をプロットしたものを図 5-2 に示す。実験は一つの曲線に良く乗っているように思われるが、(6)式とフィットさせることは出来なかった。(6)式は、膜厚の薄い所では、実験データよりも大きくなる事を示しており、離散化準位は膜厚の小さいところでは(6)式に従わないことが判った。

この原因として2つの要素が考えられる。一つは波動関数が量子井戸の外側にもしみ出していることの影響である。波動関数の障壁層への透過は、井戸外におけるキャリアの存在確率が0でないことを意味するため、もし井戸外にキャリアがあった場合これらの再結合の影響を考えると、信号として現れる離散化準位が理論に従わなくなると思われる。もう一つは、膜厚を小さくすることにより井戸の離散化準位のエネルギー値が障壁層のバンドギャップ近傍まで増加し、これにより井戸外へ漏れるキャリアが生じている可能性である。但し後者の場合は励起子吸収の強度や半値幅には影響を与えるが、結合エネルギーまで影響を与えるとは考えにくい。詳しい考察は現在行っている所である。

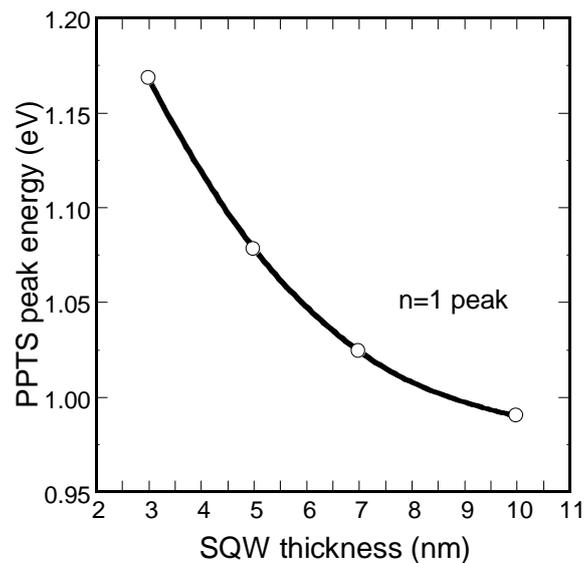


図 5-2 e1-to-hh1 の膜厚依存性[17]

既に実験結果の所で述べたように、このスペクトルは励起子による信号と離散化準位による信号が合成されているため、離散化準位の正確なスペクトル信号を得るためには励起子による信号を取り除く必要がある。本研究においては励起子に対して疑フオークト関数でフィッティングを行い、実験値から差し引くことで、励起子による信号と離散化準位による信号を分離した。

5.5 離散化準位の温度依存性

励起子ピークの現れるエネルギーが温度と共にどのように変化するかを示したのが図 5-3 である[19]。一般にバンドギャップの温度依存性は Varshni の経験式で良く現される。Varshni equation とは、各半導体材料により固有の温度より低い領域においては T^2 に比例し、高ければ T に比例するというバンドギャップの温度依存性を数式で表わすもので、PL など様々な実験におけるピークシフトの温度依存性なども数式により表すことが出来るための一つの指標として、バンドギャップの変化のみならず幅広く使用されているものである。Varshni equation の数式を次に示す。

$$E_g = E_0 - \alpha T^2 / (T + \beta)$$

E_0 は温度が 0K のときのバンドギャップの値、 α および β は定数である。

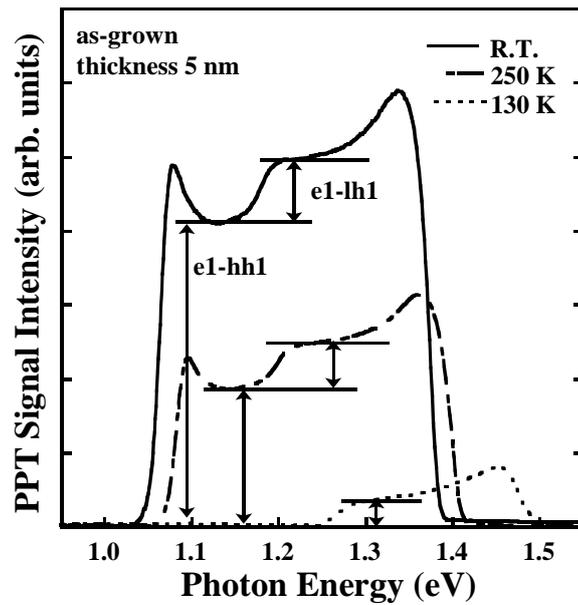


図 5-3 PPT スペクトルの温度依存性[19]

Varshni equation のフィッティング結果は既に報告したが[19]、その結果を図として図 5-4 に示す。また、実験値と文献値それぞれのパラメータの値を表 5-2 に示す。PL データとは GaInNAs の組成比が異なっているので N を含んでいない GaInAs のパラメータも共に示す。Varshni の式で実験結果をフィッティングして得られたパラメータが、全ての試料に対してほぼ同じ値を持っているため、このピークを形成しているものが励起子であることが確かめられた。

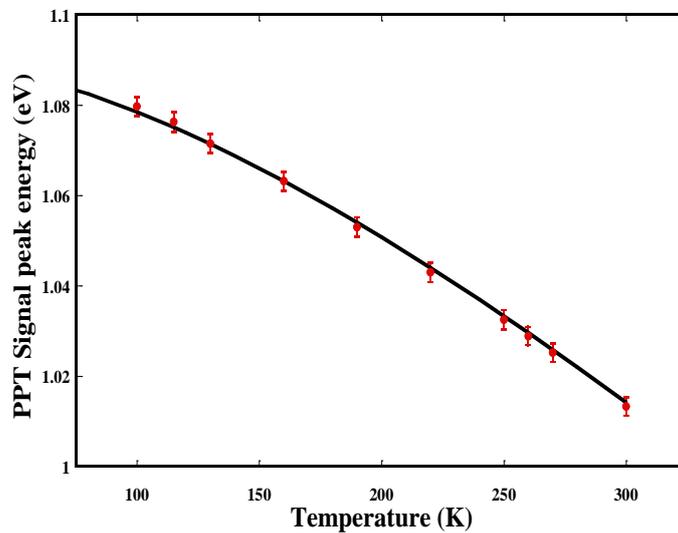


図 5-4 膜厚 10nm 試料の Varshni の式による fitting

Experimental result	α (eV/K)	β (K)
Ga _{0.65} In _{0.35} N _{0.005} As _{0.995}	5.8×10^{-4}	382
Reference	α (eV/K)	β (K)
Ga _{0.65} In _{0.35} N _{0.01} As _{0.99}	5.5×10^{-4}	384
Ga _{0.65} In _{0.35} As	6.0×10^{-4}	376

表 5-2 Varshni equation の結果および文献値との比較

次に図 5-3 から求められた PPT 信号強度の温度依存性について議論を行う。図 5-4 はそれらの結果を纏めたものである。 $e1$ -to- $hh1$ に対する第二離散化準位($e2$ -to- $hh2$)の強度比が温度変化によって大きく変化している。この原因としては、次のようなことが考えられる[19]。

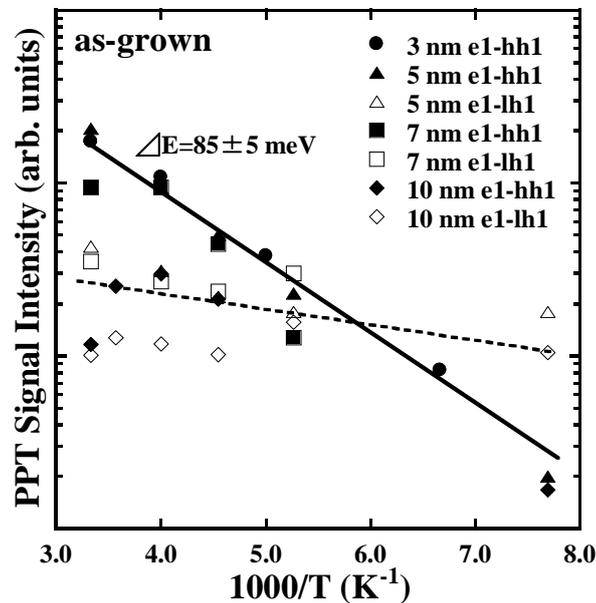


図 5-4 PPT 信号強度の温度依存性[19]

$e2$ -to- $hh2$ のエネルギーの光が入射すると $e1$ -to- $hh1$ および $e2$ -to- $hh2$ の励起が起こる。 $e1$ および $e2$ に閉じ込められた電子はそれぞれ $hh1$ 、 $hh2$ の正孔と再結合する。通常、 $e1$ -to- $hh1$ と $e2$ -to- $hh2$ の強度は低温になるにつれ共に減少していくと考えられるので、この遷移のみでは実験結果のように $e1$ -to- $hh1$ に対する $e2$ -to- $hh2$ の強度比が温度によって変化することは考えにくい。 $e1$ -to- $hh1$ 、 $e2$ -to- $hh2$ はバンド間で電子のやりとりを行う遷移であるので、温度変化によるバンドギャップの変化の影響を受ける。しかし、同じ価電子帯内で電子のやりとりを行うサブバンド間遷移であれば、禁制帯領域を電子が通過するわけではないので、温度変化の影響を受けにくい。

したがって、 $e1$ -to- $hh1$ の励起しか起こらない領域では当然サブバンド間遷移が起こらないので、得られる信号は減少する。しかし $e2$ -to- $hh2$ の励起が起こる領域では、サブバンド間遷移が起こるようになるので、図 5-4 のような強度比の変化が起きていることの説明が出来る。詳細については現在議論を行っている。

6. 結論

本研究において、PPTS を用いて膜厚の異なる GaInNAs/GaAs SQW の非輻射遷移過程を測定することに成功した。膜厚を 10~3 nm まで変化させた GaInNAs/GaAs SQW の PPT スペクトルの解析を行った結果、PPT スペクトルは量子井戸の特徴である階段状の 2 次元状態密度を反映した形となっており、その吸収が始まるエネルギーが膜厚減少に伴いブルーシフトしていることが判った。この結果は、膜厚減少に伴い井戸の離散化準位が上昇するという量子井戸の理論と一致している。測定された各スペクトルは励起子再結合による信号と離散化準位の信号とが合成されたものになっており、その分離を行った結果、膜厚 10、7、5、3 nm のサンプルにおける励起子の結合エネ

ルギーをそれぞれ 7、12、14、22 meV と算出した。この膜厚減少に伴う結合エネルギーの増加は、理論と同じ傾向を示した。また、第一離散化準位のピークの膜厚依存性について解析を行った結果、膜厚減少に伴いブルーシフトの割合が無限量子井戸の理論とずれてくることが分かった。この理由としては、波動関数の井戸外へのしみ出しなどが考えられる。以上の結果から PPTS が量子井戸を形成するような極めて薄いサンプルに対しても非常に有効な評価法であることが明確になった。また、PPT スペクトルの膜厚依存性に関しては量子井戸の理論と一致する傾向を確認できた。しかし定量的には無限量子井戸の理論との差異が生じ、井戸の有限深さや、井戸内外の有効質量の違いを考慮する必要がある事が示された。

以上の結果から PPTS は、量子井戸を形成するような極めて薄い試料においても非常に有効な評価法である事が明らかになった。更に、本研究と同時に進行してきた(1)透明導電性薄膜 ZnO の酸素欠陥に関して得られた知見や、(2)薄膜太陽電池材料 CuInSe₂ の陽子線照射効果を明確に分離できたことなど考慮して、今後この PPTS 実験手法を用いて、他の超薄膜半導体構造や量子ドットへも研究を応用し、重要な物性的評価を行うことが出来るものと確信した。

参考文献

- [1] 池上 徹彦、土屋 治彦、三上 修「半導体フォトニクス工学」コロナ社(1995)
- [2] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki and Y. Yazawa, Jpn. J. Appl. Phys., **35** 1273 (1996)
- [3] S. Shirakata, M. Kondow, T. Kitatani, Appl. Phys. Lett., **79**, 1 (2001)
- [4] S. Shirakata, M. Kondow, T. Kitatani, Appl. Phys. Lett., **80**, 12 (2002)
- [5] T. Ikari, S. Shigetomi and Y. Koga, in “*Photoacoustic and thermal wave phenomena in semiconductors*”, ed. by A. Mandelis, Chap. 16 and 17, pp. 397-440, North Holland, New York, 1987.
- [6] T. Ikari and A. Fukuyama, in “*Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*”, vol.4, ed. by A. Mandelisin and P. Hess, Chap. 5, pp.147-176, SPIE Optical Engineering Press, 2000.
- [7] T. Ikari and K. Yoshino, in “*Ternary and Multinary Compounds in the 21st Century*”, ed. by T. Matsumoto, pp.262-267, IPAP Books, 2001.
- [8] A. Fukuyama, R. Ohno, Y. Akashi and T. Ikari, Rev. Sci. Instrum., **74**, 550-552 (2003)
- [9] A. Fukuyama, H. Fukuhara, S. Tanaka, A. Memon, K. Sakai, Y. Akashi and T. Ikari, J. Appl. Phys., **90**, 4385-4391 (2001)
- [10] J. Nelson, in “*Low dimensional semiconductor structures*, ed. by K. Barnham and D. Vvedensky, Chap. 6, pp. 180-226 Cambridge Univ. Press, 2001.
- [11] A. Rosencwaig, A. Gersho, J. Appl. Phys. **47**, 1 (1976)
- [12] W.Jackson, and N.M.Amer, J. Appl. Phys. **51**, 3343 (1980)
- [13] N.Mikoshiba, H.Nakamura and K.Tsubouchi, Ultrasonic Symposium **1**, 685 (1983)
- [14] T. Kitanami, M. Kondow, and T. Tanaka, J. Cryst. Growth. **227-228**, 521 (2001)
- [15] I.A. Buyanova, W.M. Chen, B. Monemar, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., **6**, 2 (2001)
- [16] T. Ikari, K. Imai and M. Kondow, Appl. Phys. Letters, **82**, 3302-02 (2003)
- [17] K. Imai, S. Fukushima, T. Ikari and M. Kondow, Jpn. J. Appl. Phys., **43**, 2942-45 (2004)
- [18] L.I. Schiff, Quantum Mechanics, 3rd edition, McGraw-Hill, 1968
- [19] S. Fukushima, K. Nozoe, T. Saisho, T. Ikari and M. Kondow, IEE Proc. -Optoelectronics, **151**, 297-300 (2004)