

宮 崎 大 学 大 学 院

博 士 学 位 論 文

Si 基板上化合物半導体ナノワイヤの  
光学的特性研究

平成 2 7 年 3 月

宮崎大学大学院農学工学総合研究科

物質・情報工学 専攻

鈴木 章生

# 目次

## 第1章 序論

|         |                |    |
|---------|----------------|----|
| 1. 1    | 研究の背景          | 1  |
| 1. 2    | シリコン基板上の化合物半導体 | 2  |
| 1. 3    | ナノワイヤ          | 4  |
| 1. 3. 1 | ナノワイヤの特徴と現状    | 5  |
| 1. 3. 2 | 無触媒で成長するナノワイヤ  | 6  |
| 1. 4    | 本研究の目的         | 8  |
| 1. 5    | 本研究の概要と論文の構成   | 9  |
|         | 参考文献           | 11 |

## 第2章 測定法

|         |                         |    |
|---------|-------------------------|----|
| 2. 1    | 光吸収                     | 12 |
| 2. 2    | 光反射                     | 14 |
| 2. 3    | エレクトロリフレクタンス分光法         | 16 |
| 2. 4    | 反射率と誘電率の関係式             | 18 |
| 2. 5    | フォトリフレクタンス分光法           | 20 |
| 2. 5. 1 | 信号処理                    | 21 |
| 2. 6    | フォトルミネッセンス法             | 23 |
| 2. 6. 1 | 測定温度依存性                 | 25 |
| 2. 6. 2 | 励起光強度依存性                | 26 |
| 2. 7    | 高分解 X 線回折法              | 27 |
| 2. 7. 1 | $2\theta - \omega$ scan | 28 |
|         | 参考文献                    | 31 |

## 第3章 実験方法

|         |               |    |
|---------|---------------|----|
| 3. 1    | PR 測定装置       | 32 |
| 3. 1. 1 | 光源部           | 33 |
| 3. 1. 2 | 励起光源部         | 34 |
| 3. 1. 3 | 試料設置部         | 35 |
| 3. 1. 4 | 検出部           | 35 |
| 3. 1. 5 | 信号処理部         | 36 |
| 3. 1. 6 | S/N 比向上のための機器 | 38 |
| 3. 2    | PL スペクトル測定装置  | 39 |
| 3. 3    | 測定試料詳細        | 40 |
|         | 参考文献          | 42 |

|  |    |
|--|----|
| <b>第4章 ナノワイヤ化およびSi ドープによる特性変化</b>          |    |
| 4. 1 GaAs ナノワイヤのバンドギャップの温度変化 .....         | 43 |
| 4. 2 ノンドープ GaAs ナノワイヤの PL スペクトル .....      | 46 |
| 4. 2. 1 PL スペクトルの温度依存性 .....               | 46 |
| 4. 2. 2 PL スペクトルの励起光強度依存性 .....            | 52 |
| 4. 2. 3 ノンドープ GaAs ナノワイヤの各発光の起源 .....      | 55 |
| 4. 3 Si ドープ GaAs ナノワイヤのバンドギャップの温度変化.....   | 56 |
| 4. 4 Si ドープ GaAs ナノワイヤの PL 測定結果 .....      | 56 |
| 4. 4. 1 PL スペクトルの温度依存性 .....               | 58 |
| 4. 4. 2 PL スペクトルの励起光強度依存性 .....            | 61 |
| 4. 5 Si ドープ GaAs ナノワイヤの各発光の起源 .....        | 62 |
| 参考文献 .....                                 | 66 |
| <br>                                       |    |
| <b>第5章 Be ドープによる光学的特性の変化</b>               |    |
| 5. 1 Be ドープ GaAs ナノワイヤの結晶構造 .....          | 67 |
| 5. 2 Be ドープ GaAs ナノワイヤのバンドギャップの温度依存性 ..... | 69 |
| 5. 3 Be ドープ GaAs ナノワイヤの発光特性 .....          | 73 |
| 5. 4 Be ドープ GaAs ナノワイヤのバンドギャップ .....       | 75 |
| 参考文献 .....                                 | 77 |
| <br>                                       |    |
| <b>第6章 Si ドープ量による結晶構造およびバンド構造の変化</b>       |    |
| 6. 1 透過型電子顕微鏡(TEM)による結晶構造解析 .....          | 78 |
| 6. 2 HR-XRD による結晶構造解析 .....                | 80 |
| 6. 3 PR 測定によるバンド構造解析 .....                 | 82 |
| 6. 4 PL 測定結果も考慮したバンド構造解析 .....             | 84 |
| 参考文献 .....                                 | 89 |
| <br>                                       |    |
| <b>第7章 結論</b> .....                        | 90 |
| <br>                                       |    |
| 謝辞 .....                                   | 94 |

## 第1章 序論

### 1. 1 研究の背景

現在の半導体技術は、AT&T ベル研究所の W. Shockley らのグループによりトランジスタが発明されて以来、大きく進展した。それを可能にしたシリコン集積回路(Integrated Circuit, IC)は、1970 年代以降の飛躍的な集積化技術の向上により、超大規模集積回路(Ultra Large Scale Integration, ULSI)では 1 チップ当たり 1000 万を超える素子数を持つ<sup>1)</sup>。しかし、シリコンの物理特性やトランジスタ作製における微細加工技術の限界により、さらなる高性能・高集積なデバイス開発は困難となっている。

そこで直接遷移性をもつ化合物半導体を利用し、光を用いることで集積回路の性能向上を目指す、光・電子集積回路(OEIC、Opto-Electronic Integrated Circuit)が 1972 年 S. Somekh らによって提案された<sup>3)</sup>。この OEIC は、電子素子の機能と光素子の機能を 1 枚の基板上に集積させ、素子間のデータ通信を電子の代わりに光(真空での速度  $3 \times 10^8$  m/s)で行うというものである。その概念図を図 1-1 に示す。つまり、データ処理は高度なプロセス技術で作成されたシリコン集積回路で行い、データ通信は化合物半導体を用いて行う。この OEIC を実現させるためには、集積回路上に電子信号と光信号を相互変換させるための、発光・受光デバイス及び光通信用の光導波路が必要となる。したがって、1 枚のシリコン基板上に化合物半導体を結晶成長させる技術が必要となる。

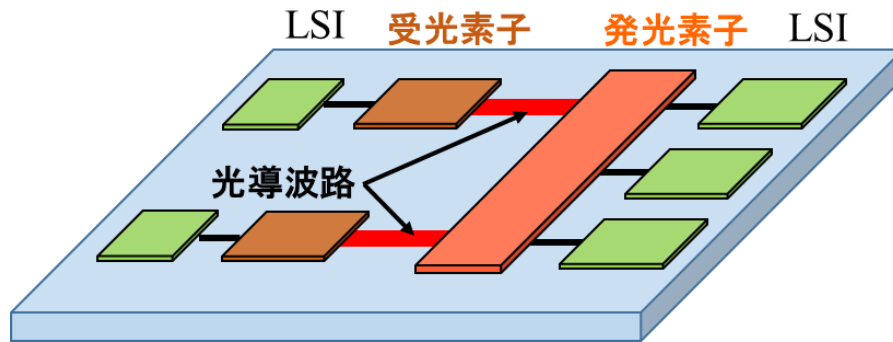


図 1-1 光・電子集積回路の概念図

## 1. 2 シリコン基板上の化合物半導体

前述のように、シリコン基板上の化合物半導体は OEIC 実現に向けて重要な構造である。また、シリコン基板を利用することで化合物半導体の欠点である、脆く崩れやすい点や、熱伝導が悪い点を克服することができる。しかしながら、シリコンと化合物半導体との間には多くの性質の違いがあり、成長層の逆位相領域 (Anti-Phase Domain, APD) の発生や格子不整合、熱膨張係数差による熱的不整合などが問題となる。特に、シリコンと GaAs との間では約 4.1 % という大きな格子不整合がある。この格子定数差により、格子定数の大きな GaAs 層には圧縮応力、格子定数の小さなシリコン層には引っ張り応力が生じる。成長層が臨界膜厚を超えることで、界面付近では多くの転位が発生することになる。このような転位と応力はデバイス作製時の障害となることから、極力少なくする必要がある。

その代表的な解決策として、バッファ層の挿入や傾斜基板の利用による結晶成長が挙げられ、現在では同手法などによるシリコン基板への化合物半導体の結晶成長が行われている。バッファ層の挿入については、図 1-2 のような挿入を行うことで APD の発生界面とミスフィット転位の発生界面を分離すること

になり、結晶成長が容易になると考えられる。

バッファ層挿入における1つの方法として、Ge バッファ層を用いる手法がある<sup>3)</sup>。GaAs と Ge の格子不整合は非常に小さく、Ge をバッファ層として挿入することで Ge と GaAs の界面に高密度のミスフィット転位が入ることを防ぐことができる。しかしこの方法には、シリコンと Ge の界面での転位の発生および Ge 表面を2原子ステップにすることが難しいことによる APD 発生という問題がある。また、バッファ層を挿入する手法として、GaP バッファ層を用いる方法もある。III-V 族化合物半導体の中で GaP とシリコンとの格子不整合は小さい。そこで、GaP をバッファ層として挿入すると、シリコンと GaP の界面にはミスフィット転位が発生しない。そして、GaP と GaAs はともに III-V 族の化合物半導体であるので、APD の発生がない。しかし、同手法でもシリコン基板上に直接 GaAs を結晶成長させるには至らない。

また、傾斜基板を利用手法では、シリコン基板の傾斜角を大きくするとステップ端部が多く形成される。すると、2種類のミスフィット転位のうち、滑り運動を起こしにくい Lomer 転位が多く形成される。この転位はシリコン層と GaAs 層との界面に留まるため、効率的に格子不整合を緩和する。従って表面への貫通転位を減少させることが可能となる<sup>4,5)</sup>。しかし同方法では、成長表面から導入される転位に対しては効果を持たないため、他の手法と組み合わせて利用することが必要となる。

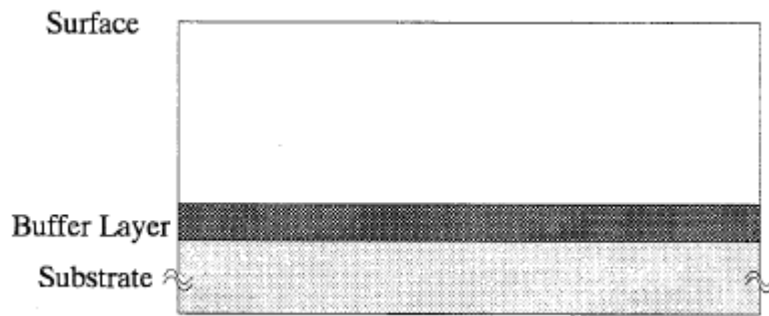


図 1-2 転位の伸張防止のための挿入層

### 1. 3 ナノワイヤ

前節では、シリコン基板上への化合物半導体の結晶成長には、2つの結晶の格子不整合および熱膨張係数の違いにより、単結晶を得ることが難しいという問題点や、現在の対応策について述べた。また、その他の対応策として、歪み緩和層や横方向成長（ELO, Epitaxial Lateral Overgrowth）などで単結晶を成長させる技術があるが、このような方法は基板との接触面積が大きく、貫通転位を完全に無くすまでには至らない。また、OEIC 実現のためには光デバイスの集積度を上げるため、結晶サイズをより小さくしなければならない。したがって、新たな成長方法を考える必要がある。

これらの問題を解決する方法の1つとして Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長が挙げられる。VLS は、基板上にナノスケールの金属液滴（触媒）を形成させた後に原料（気相、Vapor）を供給させると、液滴（液相、Liquid）の金属に原料が組み込まれ、結晶（固相、Solid）が得られるという手法である。同手法では、結晶は触媒の直径を保ったまま基板に対してある角度に1次元的に成長する。その直径がナノスケールであることから、ナノワイヤ（Nanowire）と呼ばれる。

図 1-3 にナノワイヤ成長の概念図を示す。ナノワイヤはバルクと比べて非常に小さく、無転移の結晶が得られることから、シリコン上の OEIC 実現に最適な成長方法の 1 つと言える。

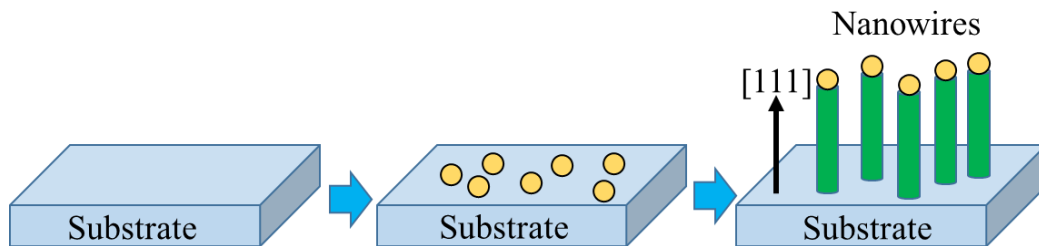


図 1-3 VLS 法により成長するナノワイヤ

### 1. 3. 1 ナノワイヤの特徴と現状

VLS 成長は 1964 年にベル研究所の R. S. Wagner らによって提案され、触媒と半導体材料の共晶状態とその過飽和状態を制御することで結晶を成長させる技術である<sup>6)</sup>。その際、彼らは金触媒を用いてシリコンナノワイヤを成長させている。その後、様々な材料で研究が行われ、現在ではシリコンだけではなく、GaAs、InAs、GaN、ZnO などの化合物半導体材料を用いたナノワイヤが報告されている<sup>7-9)</sup>。また、ホモ成長だけでなく、ヘテロ VLS 成長（基板とナノワイヤの材料が異なる成長法）の報告もあり、シリコン基板を用いた報告もある<sup>10,11)</sup>。なお、ナノワイヤの結晶成長には主に有機金属気相エピタキシー成長（MOVPE, Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy）と分子線エピタキシー成長（MBE, Molecular Beam Epitaxy）が用いられる。VLS 法で成長する化合物半導体、特に GaAs ナノワイヤは、表面エネルギーの 1 番低い面が(111)であることから、[111]へと成長しやすい<sup>12)</sup>。したがって、(111)シリコン基板を用いれば、基板と垂直で、方向



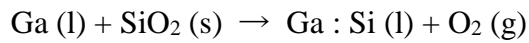
が揃ったナノワイヤが得られる。

ナノワイヤが[111]に伸びやすいという理由から、ナノワイヤ中に双晶 (Twin Boundary) や積層欠陥 (Stacking Fault) が現れる。特に積層欠陥の混入により、通常閃亜鉛 (Zinc-Blend, ZB) 構造を持つ GaAs 結晶でも、ウルツ鉱 (Wurtzite, WZ) 構造の出現が確認されている。この積層欠陥混入の原因として、ナノワイヤの直径と触媒の過飽和状態の関係が考えられている。K. Sano らはモンテカルロ法を用いて InP ナノワイヤ中の ZB および WZ 構造の原子間エネルギーを求めた<sup>13)</sup>。その結果、InP ナノワイヤは直径が 7 nm 以上では ZB、7 nm 以下では WZ 構造がエネルギー的に安定であることが分かった。一方、F. Glas らは触媒が過飽和状態でないとき、ナノワイヤは ZB 構造を持ち、過飽和状態の時は WZ 構造になることをエンタルピーで説明している<sup>14)</sup>。このような双晶や積層欠陥はナノワイヤの光・電気的特性に悪影響を及ぼすとされ、実際、双晶がない InP ナノワイヤの PL 強度は双晶面が無いものより強いという報告がある<sup>15)</sup>。これは双晶が含まれるナノワイヤでは、結晶品質の低下により非輻射再結合過程が支配的となり、発光再結合過程の割合が小さくなっていることが考えられる。

### 1. 3. 2 無触媒で成長するナノワイヤ

現在、多くの化合物半導体ナノワイヤは、金触媒を用いた VLS 成長が一般的であるが、金の純度が不十分であり、金を用いることでナノワイヤの金属汚染が問題となっている<sup>16)</sup>。金属汚染が発生すると、その金属による不純物準位にキャリアがトラップされ、ナノワイヤの光・電気特性が低下する。その金属汚染を回避するために考えられたのが無触媒成長 (Catalyst-Free) 法である。通常は金触媒を基板に付着し、アニール処理をした後に VLS 成長を行う。しかし無

触媒成長では触媒を使用しなくてもナノワイヤが成長する。特に GaAs ナノワイヤでは Ga 液滴が自己触媒として作用することで VLS 成長することがわかっている。(001)GaAs 基板を用いて無触媒成長を行ったものを、Fontcuberta i Morral らが報告している<sup>17)</sup>。同報告では(001)GaAs 基板に 6 nm の SiO<sub>2</sub> を蒸着し、バッファードフッ酸で浸すことで図 1-4 (左) の原子間力顕微鏡 (AFM) 像のようにクレーターが形成される (上 : フッ酸処理前、下 : フッ酸処理後)。このクレーターに成長初期段階で Ga 金属が溜り、



の化学反応が起こることによって SiO<sub>2</sub> が分解され、Ga 液滴が GaAs 面と接し、結晶成長が始まる。その状態は断面透過型電子顕微鏡 (TEM) 像 (図 1-4 (中央)) で確認できる。図 1-4 (右) は SEM 像であり、ナノワイヤの先端に Ga 液滴が形成しているのが確認できる。その概念図を図 1-5 に示す。また、(111)B GaAs 基板を用いた場合は基板に対して垂直方向に成長していることが確認できる (図 1-6)。

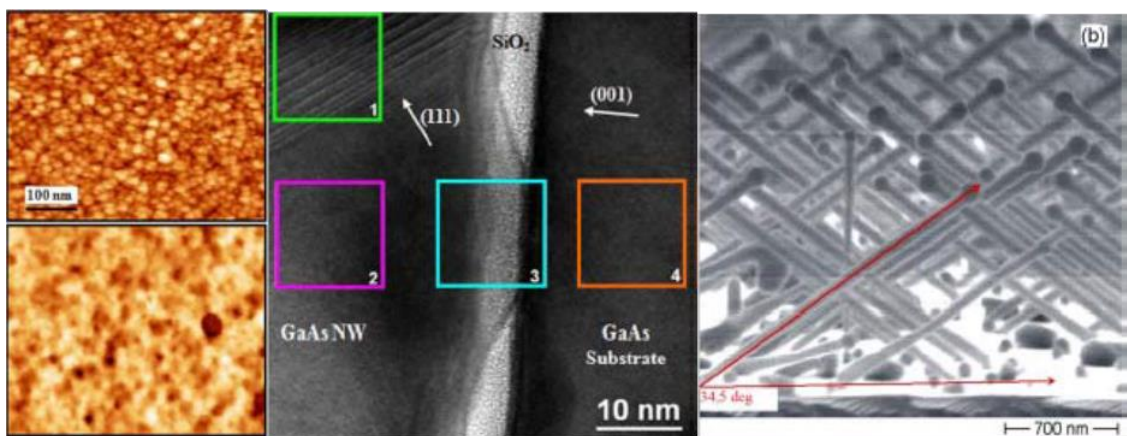


図 1-4 Ga 液滴によって MBE-VLS 成長する(001)GaAs 基板上の GaAs ナノワイヤ

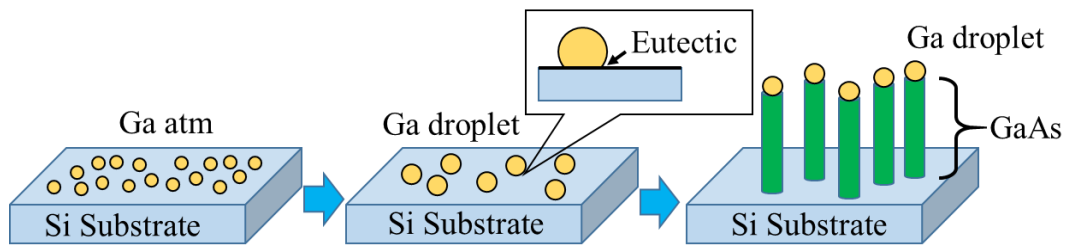


図 1 - 5 Si 基板の上に無触媒で成長する GaAs ナノワイヤ

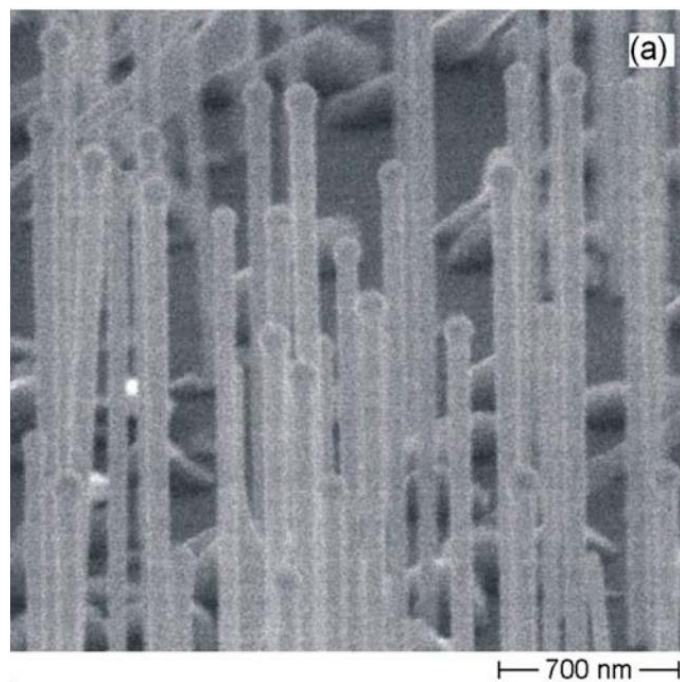


図 1 - 6 (111)B GaAs 基板の上に成長させた GaAs ナノワイヤ

#### 1. 4 本研究の目的

上記のような、無触媒で VLS 成長するナノワイヤは最近注目されている研究であり、共同で研究を行っている名古屋大学工学研究科電子情報システム専攻山口研究室では MBE 装置を用いることで、Si 基板の上に GaAs ナノワイヤを無触媒 VLS 成長（無触媒 MBE-VLS）することに成功している。一般的な手法である、金触媒を用いて GaAs 基板の上に成長させた GaAs ナノワイヤの結晶成長や結

晶構造は詳しく調べられており、現在までに多くの報告がある。しかし、無触媒 VLS 成長を行い、さらに、Si 基板上に成長させた GaAs ナノワイヤの研究事例は大変少なく、また、デバイス開発の際必要となる電氣的・光学的特性に対する研究はほとんど行われていない。特に、不純物をドーピングした試料に対する研究は非常に稀である。

そこで本研究では、フォトリフレクタンス (PR) 法やフォトルミネッセンス (PL) 法を用いることで、無触媒 MBE-VLS 法により Si(111)基板上に成長させたノンドープ GaAs ナノワイヤのバンドギャップ及び不純物・欠陥準位に起因する発光特性を解析し、ナノワイヤ化による影響を調べる。また、GaAs ナノワイヤの伝導タイプ制御について重要な知見を得るため、Si ドープ GaAs ナノワイヤにも各手法を適用し、GaAs ナノワイヤの Si ドーピングによる影響を調べる。さらに、上記の測定その他、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察や高分解 X 線回折 (HR-XRD) 法も用いることで、p 型伝導を得られる Be をドープさせた GaAs の光学的特性や、Si のドープ量を変化させた試料の結晶およびバンド構造の変化を明らかにする。

## 1. 5 本研究の概要と論文の構成

本研究では、無触媒 MBE-VLS 法により Si(111)基板上に成長させた GaAs ナノワイヤのナノワイヤ化、および不純物ドーピングによる変化に対し、その光学的特性を解明することを目的として PR 測定および PL 測定を行った。本論文はその成果をまとめたもので、全文 7 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第2章では本研究で用いたPR法およびPL法の特徴と、それらの基礎となる主な測定法について述べる。

第3章では本研究で用いた実験装置及び、測定に用いた試料について述べる。

第4章ではノンドープGaAsナノワイヤおよびSiドープGaAsナノワイヤに対してPR、PL測定を行い、SI-GaAsバルク試料と比較することでバンドギャップや発光過程などを明らかにする。PL測定では各発光の温度依存性や励起光強度依存性から、そのエネルギー準位、起因について考察を述べる。

第5章ではBeドープGaAsナノワイヤに対して高分解X線回折(HR-XRD)法およびPR、PL測定を行い、Beをドープしたことによる光学的特性の変化について明らかにする。

第6章ではSiのドープ量を変化させた3つのGaAsナノワイヤ試料に対して、透過型電子顕微鏡(TEM)やHR-XRD、PR、PL測定を行い、Siのドープ量変化による結晶構造およびバンド構造の変化について明らかにする。

第7章では本研究で得られた結果を総括し要約する。

## 第1章 参考文献

- 1) 田中啓古、野澤博：「集積回路工学」：共立出版（2004）。
- 2) S. Somekh, and A. Yarive, Proc. Conf. International Telemetry, Los Angeles: pp. 407-408 (1972).
- 3) R. P. Gale, J. C. C. Fan, B-Y. Tsaur, G.W. Turner, and F. M. Davis, IEEE Electron Device Lett. **2**, 169 (1981).
- 4) R. Fischer, H. Morkoc, D. A. Neumann, H. Zabel, C. Choi, N. Otsuka, M. Longerbone, and L. P. Erickson: J. Appl. Phys. **60**, 1640 (1986).
- 5) Y. H. Lo, M. C. Wu, H. Lee, and S. Wang: Appl. Phys. Lett. **52**, 1386 (1988).
- 6) R. S. Wagner, and W. C. Ellis: Appl. Phys. Lett. **4**, 89 (1964).
- 7) M. Yazawa, M. Koguchi, A. Muto, M. Ozawa, and K. Hiruma: Appl. Phys. Lett **61**, 2051 (1992).
- 8) V. Gottschalch, G. Wagner, J. Bauer, H. Paetzelt, and M. Shirnow: J. Crystal Growth **310**, 5123 (2008).
- 9) M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang: SCIENCE **292**, 1897 (2001).
- 10) G. Zhang, K. Tateno, T. Sogawa, and H. Nakano: J. Appl. Phys. **103**, 014301 (2008).
- 11) A. L Roest, M. A Verheijen, O. Wunnicke, S. Serafin, H. Wondergem and E. P. A. M. Bakkers: Nanotechnology **17**, S271 (2006).
- 12) W. Braun, V. M. Kaganer, A. Trampert, H. P. Schonherr, Q. Gong, R. Notzel, L. Doweritz, and K. H. Ploog: J. Crystal Growth **51**, 227 (2001).
- 13) K. Sano, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito: J. Crystal Growth **862**, 301 (2007).
- 14) F. Glas, J. C. Harmond, and G. Patriarche: Phys. Rev. Lett. **99**, 146101 (2007).
- 15) R. L. Woo, R. Xiao, Y. Kobayashi, L. Gao, N. Goel, M. K. Hudait, T. E. Mallouk, and R. F. Hicks: Nano Lett. **8**, 4664 (2008).
- 16) D. E. Perea, J. E. Allen, S. J. May, B. W. Wessels, D. N. Seidman, and L. J. Lauhon: Nano Lett. **6**, 181 (2006).
- 17) A. Fontcuberta i Morral, C. Colombo, G. Abstreiter, J. Arbiol, J. R. Morante: Appl. Phys. Lett. **92**, 063112 (2008).

## 第2章 測定法

### 2.1 光吸収<sup>1)</sup>

光とは、一般的に  $0.01\mu\text{m}$  から  $1000\mu\text{m}$  までの波長領域の電磁波を総称している。その中でも、特に  $0.39\mu\text{m}$  から  $0.77\mu\text{m}$  までの光は人間の目に見える光で、可視光と呼ばれる。光は電磁波なので、物質に光を照射することにより、構成している原子や分子、電子等に電磁気的な作用を及ぼす。その結果、物質の性質が光の照射中に大きく変化する場合もある(光誘起変化)。ここで、電子や正孔が関与した半導体の光吸収を含む光学的性質は、半導体レーザーや発光ダイオード、太陽電池の特性と動作を考える上で重要である。また、半導体はトランジスタ作用のような電気的特性が主として利用されているため、一般的に電気的性質を測定することによる特性評価が行われているが、半導体のもつ複雑な物性を電子状態から解明するためには光学的測定が必要になる。

半導体に光が照射されると、その光吸収スペクトルは照射光の光子エネルギーの大きさに対応して次の3つの領域に分けることができる。①半導体原子の内部電子と光の相互作用にともなう吸収領域、②価電子帯から伝導帯への電子励起や、不純物原子や格子欠陥の周りに局在した電子と光との相互作用に基づく吸収領域、③半導体内部の自由キャリア(電子あるいは正孔)と光との相互作用に基づく吸収領域(自由キャリア吸収)。いずれの領域においても、マクスウェル(Maxwell)の方程式を用いて解析することができる。半導体の光吸収の中で最も重要な役割を果たすのは②の価電子帯から伝導帯への電子励起や、不純物原子や格子欠陥の周りに局在した電子と光との相互作用に基づく吸収領域である。

図 2-1 に②の領域における光吸収スペクトルを示す。これらの光吸収は、厳密には量子力学的遷移の問題として取り扱う必要がある。この領域で光が吸収される割合は、光のもつ光子エネルギー $h\nu$  ( $h$ : プランク定数  $\nu$ : 光の振動数)とバンドギャップ  $E_g$  の大きさが関係する。実際の測定では、特定のエネルギーをもった光子を半導体試料に照射し、それぞれの光子エネルギーでの透過率を測定する。バンドギャップのエネルギーよりも低いエネルギーをもった光子は透過するのに対し、バンドギャップより高いエネルギーをもった光子は吸収されるので、バンドギャップの大きさを決めることが可能となる。

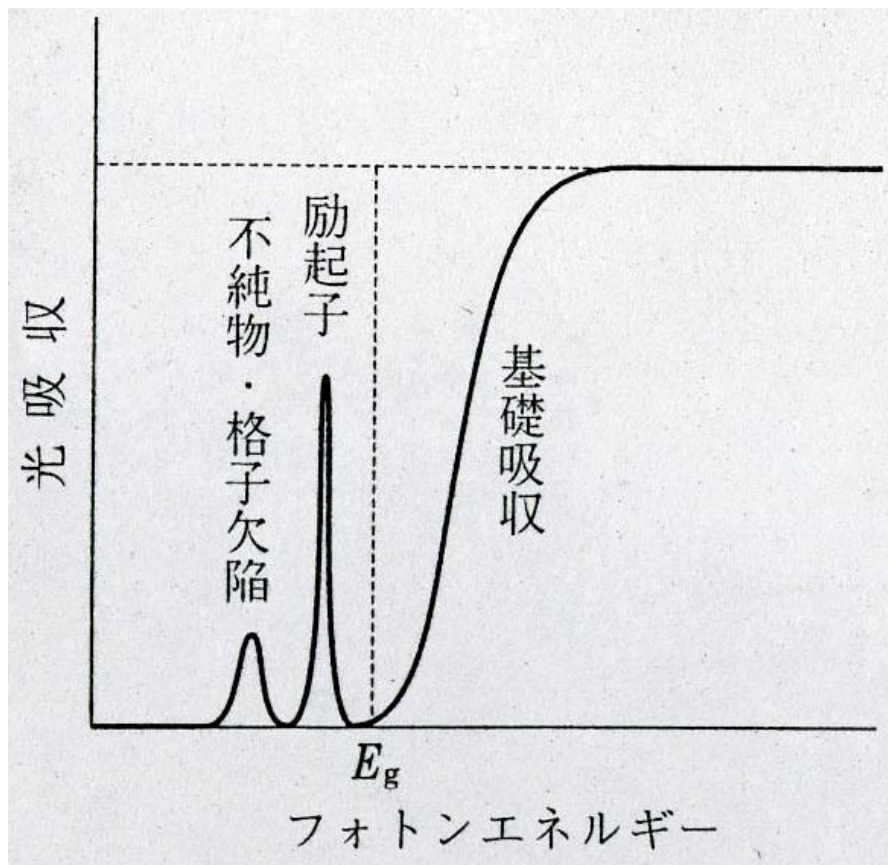


図 2-1  $\alpha$ の領域における光吸収スペクトル<sup>1)</sup>



## 2. 2 光反射<sup>1)</sup>

一般的に、光の吸収が少ない試料においては2. 1節で述べた光吸収測定法は適用できない。しかし、試料表面からの反射率の光子エネルギーあるいは波長に対する分布、すなわち光反射スペクトルを適用することにより、対象となる試料の電子状態を知ることが可能となる。

光反射スペクトルは、結晶や金属のなめらかな表面からの反射光を測定する正反射スペクトルと、粉末系や微結晶系からの拡散反射スペクトルに分けられる。この2つは根本的に異なるものである。正反射においては、滑らかな表面で光が反射するときに試料内部と相互作用を行う結果、反射光がその情報を持ち帰ることになる。これに対して、拡散反射では、光は微粒子の中を透過したり、微粒子の界面で屈折、あるいは反射を繰り返した末に反射してくる。そのため、拡散反射スペクトル測定をすることは、微粒子の光吸収スペクトルを測定することに対応する。したがって、光反射の測定ではこれら2種類の反射光が混乱することをできるだけ避けなければならない。以下、正反射条件での結果を示す。

複素屈折率  $n^*(=n+ik)$  ( $n$ : 屈折率  $k$ : 消衰係数  $i$ : 虚数)をもった媒質の表面に垂直に入射した光に対する反射率  $R$  はマクスウェルの方程式から

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.1)$$

で与えられる。

実際の反射スペクトルを振動双極子モデルに適用し、光学定数を導き出すことができる。またそこで得られた光学定数から複素誘電率に関する値が求められる。広い光子エネルギーあるいは波長領域にわたって反射スペクトル測定を行った結果、振動双極子モデルが適用できないような複雑な形のスペクトル

ルについては、クラマース・クローニヒの分散関係を利用すれば光学定数を決定することができる。クラマース・クローニヒの分散関係とは、周期的な外力に対して線形応答する媒質の実数部と虚数部を関係づける一般的な関係式である。この手法の特徴は特定の波長での光学定数の値を精密に求めるのではなく、広い領域にわたる光学定数の挙動を組織的に調べることができる。

例として GaAs における反射スペクトルを図 2-2 に示す。図より、変化は小さいものの臨界点における反射率の変化がうかがえる。

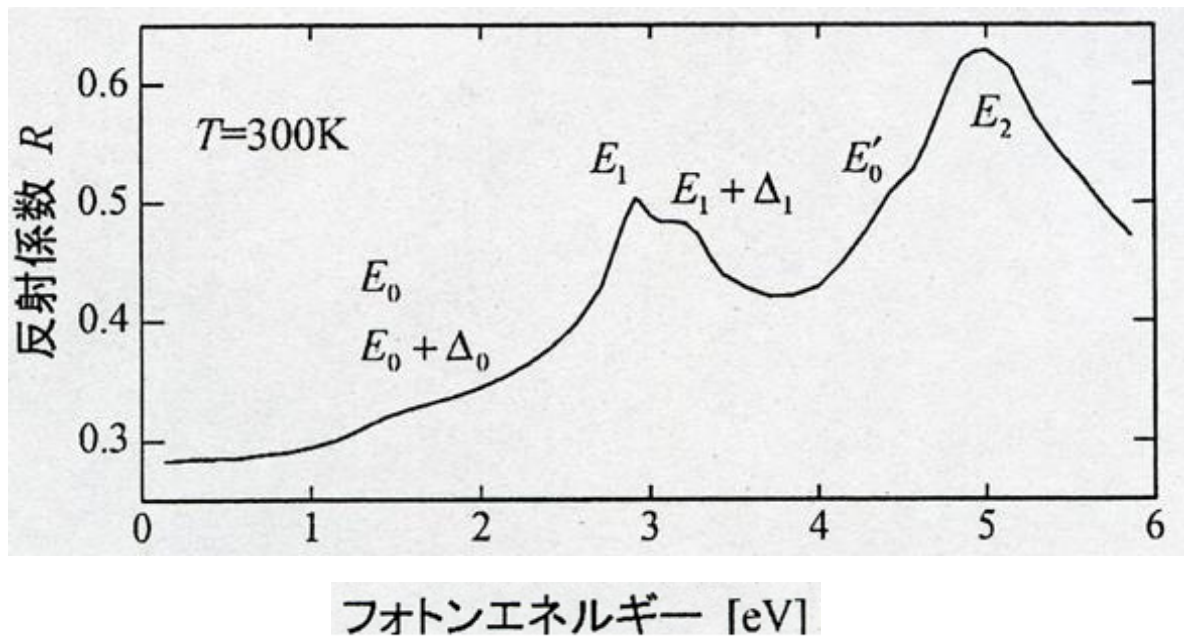


図 2-2 GaAs の反射率スペクトル<sup>2)</sup>

## 2. 3 エレクトロリフレクタンス分光法<sup>2)</sup>

エレクトロリフレクタンス分光法は反射分光法の一つである。物質に光を当ててその反射率のスペクトル(波長依存性)を測定することにより、物質のエネルギーバンド構造を知る方法であり、電場印加によりエネルギーバンドを一定の周期で変調させ、その反射率の変化を測定する手法である。測定を行う際注意すべき点として、高電界を印加することで、波動関数がバンドギャップ内へ染み出し、基礎吸収端が低エネルギー側へシフトする、いわゆるフランツ・ケルディッシュ効果が引き起こされるため、変調は低電界でなければならない<sup>3)</sup>。試料を電界変調させると、電場のない場合に比べ臨界点付近で誘電関数が変化し、結果反射率も変化する。変調による変化は元の反射率の微分形で現れるので、反射率の急激に変化する波長、すなわちエネルギーバンドにおけるバンドギャップや離散化準位が明確にピークとしてスペクトルに現れるとともに、余計なバックグラウンドノイズも除去される。また、通常の反射率測定では室温ではブロードニング(スペクトルの広がり)により変化がなだらかになるが、エレクトロリフレクタンス分光法ではスペクトルが微分形になるため、ブロードニングにより埋もれた情報も得ることができ、バンド構造の情報を得ることができる<sup>4,5)</sup>。

電界を印加したときの反射率を  $\Delta R$ 、電界を印加しないときの反射率  $R$  としたとき、誘電率  $\kappa = \kappa_1 + i\kappa_2$  との関係は<sup>4)</sup>

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha(\kappa_1, \kappa_2)\Delta\kappa_1 + \beta(\kappa_1, \kappa_2)\Delta\kappa_2 \quad (2.2)$$

と表すことができる。 $\alpha$ 、 $\beta$ は係数である。電界強度がフランツ・ケルディッシュ効果の現れない程度の低電界の場合、以上の式は Aspnes によって提案された、誘電率の光子エネルギーに関する 3 回微分の形状とよい一致を示すことが

明らかにされている。

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \sum \left\{ c_i \exp(j\theta_i) \times (E - E_{crit} + j\Gamma_i)^{-n} \right\} \quad (2.3)$$

ここで、 $n$  は次元を表し、三次元ならば 2.5、二次元ならば 2 をとる。励起子を考慮する場合は二次元である。 $c_i$  は振幅強度、 $\theta_i$  はフェイズ、 $E$  は光子エネルギー、 $E_{crit}$  はバンドギャップ、 $\Gamma_i$  はブローディングパラメーターである。

図 2-3 は GaAs の ER スペクトルである。図 2-2 と比較すると、ER のスペクトルでは臨界点付近で鋭く変化する曲線が得られ、バンドギャップやサブバンドなどの臨界点の同定が精度よく行えることがわかる。

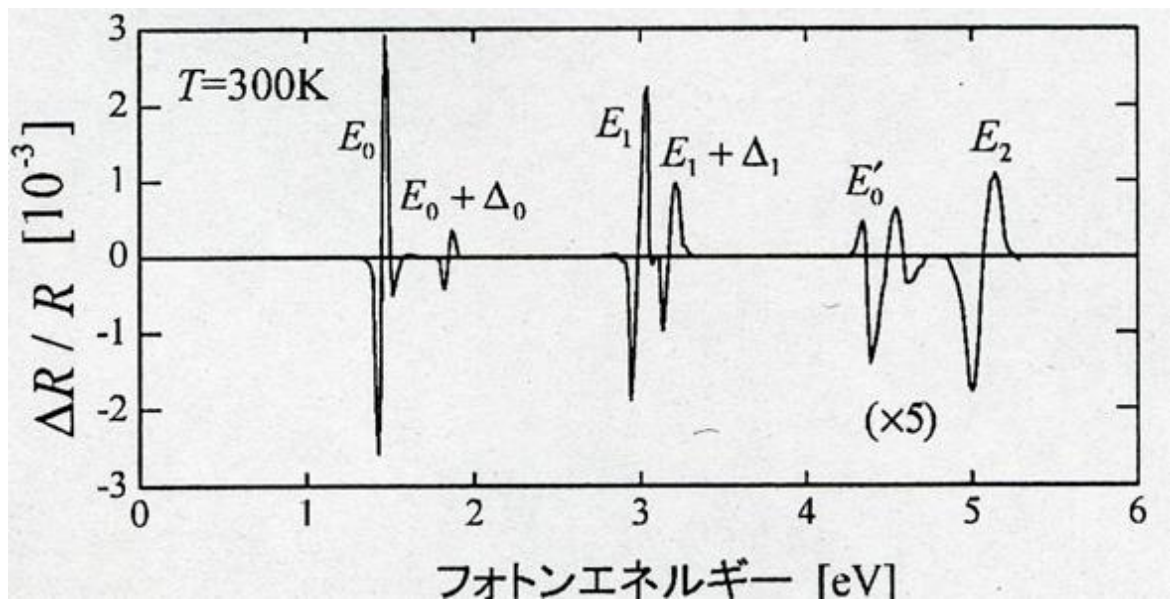


図 2-3 GaAs の反射率変化スペクトル<sup>2)</sup>

## 2. 4 反射率と誘電率の関係式<sup>2)</sup>

反射率と誘電率の関係式3.2を示す。2. 3節より反射率( $\Delta R, R$ )と誘電率( $\Delta\kappa_1, \Delta\kappa_2$ )の関係は

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha(\kappa_1, \kappa_2)\Delta\kappa_1 + \beta(\kappa_1, \kappa_2)\Delta\kappa_2 \quad (2.2)$$

と表させる。この関数は

$$R = \frac{(\kappa_1^2 + \kappa_2^2)^{\frac{1}{2}} - \left[ 2\kappa_1 + 2(\kappa_1^2 + \kappa_2^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} + 1}{(\kappa_1^2 + \kappa_2^2)^{\frac{1}{2}} + \left[ 2\kappa_1 + 2(\kappa_1^2 + \kappa_2^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} + 1} \quad (2.4.1)$$

を用いて容易に計算することができる。

係数は

$$a = \frac{2\gamma}{\gamma^2 + \delta^2} \quad (2.4.2)$$

$$b = \frac{2\delta}{\gamma^2 + \delta^2} \quad (2.4.3)$$

$$\gamma = \frac{n(n^2 - 3k^2 - n_0)}{n_0} \quad (2.4.4)$$

$$\delta = \frac{k(n^2 - k^2 - n_0)}{n_0} \quad (2.4.5)$$

で与えられ  $a, b$  はセラフィン係数、 $n_0$  は吸収のない媒質の屈折率である。またセラフィン係数  $a, b$  は

$$a = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \kappa_1} \quad (2.4.6)$$

$$b = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \kappa_2} \quad (2.4.7)$$

と表すことができる<sup>4)</sup>。また、屈折係数  $n$ 、消衰係数  $k$  との関係は

$$n + ik = \sqrt{\kappa_1 + i\kappa_2} \quad (2.4.8)$$

となり、両辺を2乗することで

$$\kappa_1 = n^2 - k^2 \quad (2.4.9)$$

$$\kappa_2 = 2nk \quad (2.4.10)$$

が得られる。式(2.4.2) から(2.4.10)を式(2.4.1)へ代入することにより、式(3.2)を得ることができる。

## 2. 5 フォトリフレクタンス分光法

PR 分光法は電場印加ではなく、断続化されたレーザーによって変調を行い、それによる反射率の変調成分を検出する分光法である。主な利点として、変調をレーザーで行うため電極を必要とせず、非破壊・非接触での測定が可能であり、広い温度範囲での測定が可能である。近年は材料の多様化および薄膜化によって良質なオーミック電極の形成が困難になっており、また、試料全体に渡る均一な電場印加が難しい。このように、従来の ER 法の適用が困難な試料に対しては、この PR 法の適用が望ましい。またフォトリフレクタンス分光法は試料にレーザーを照射した際、キャリアの励起、再結合により生じる発光を観測することで同時にフォトルミネッセンスも測定することができる。

数 mW 程度のレーザー光強度による弱励起時の PR スペクトルは ER スペクトルと等価であることが知られており<sup>5)</sup>、その解析には ER 法と同様に Aspnes の 3 次微分式(式 2.3)を用いる。

PR 分光法の変調原理を、*p* 型半導体を例に説明する。*p* 型半導体にバンドギャップより大きいフォトンエネルギーをもつレーザーを照射すると、レーザー光は半導体に吸収され、伝導帯と価電子帯中に自由キャリア(電子と正孔)が生成される。光吸収によってレーザー光は表面からの試料深さ方向に従って指数関数的に減少し、これに対応して自由キャリアはレーザー光照射表面側で多く生成される。フェルミ準位( $E_f$ )とは電子の存在確立が 2 分の 1 となるエネルギー位置であるため、電子濃度が大きいレーザー光照射面(図中右側)では  $E_f$  が上昇し、伝導帯に近づくことで *n* 型のように振る舞う。一方、レーザー光照射反対面(図中左側)では自由キャリアの生成が無いことから  $E_f$  の位置は変化せず、元の *p* 型のままである。結果として、レーザー光照射面とその反対面との間でポテンシ

ャルに差が生じ、図 2-4 に示すようにバンドが傾く(内部電界の発生)。内部電界が生じれば、ER 法と同様に誘電率が変化し、反射率も変化する。

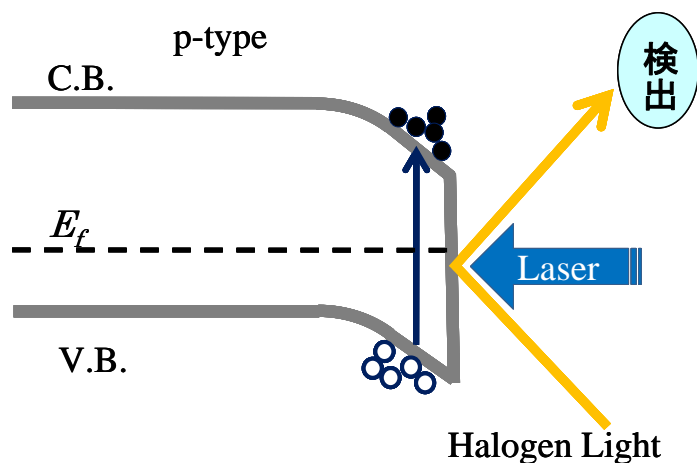


図 2-4 PR 分光法の変調原理

### 2. 5. 1 信号処理

Aspnes の 3 次微分式を用いたフィッティングを行うまでの信号処理について述べる。ロックインアンプは差動入力による  $|A-B|$  の絶対値の値を信号として検出するため、得られた信号は常に正の値を示し、負の信号を再現できない。しかし、試料によっては自由キャリア生成により反射率が低下する波長も存在するため、 $\Delta R/R$  の負の値が重要になってくる。そこで位相に着目する必要がある。



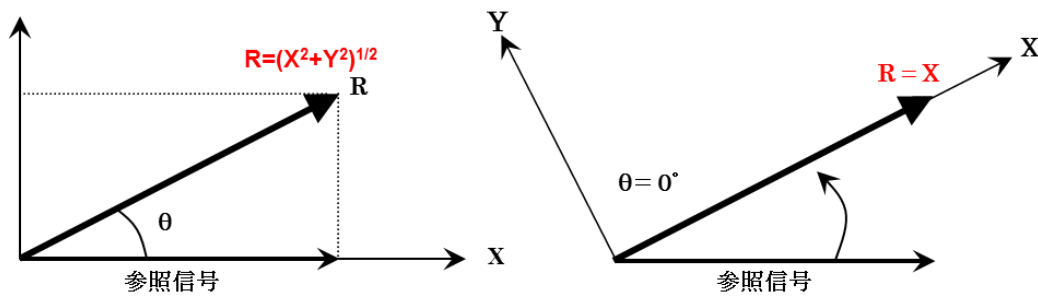


図 2-5 信号処理の概念

ここで、 $R$  は測定する信号、 $X$  は参照信号と同相の信号成分、 $Y$  は参照信号と直行する信号成分、 $\theta$  は参照信号を基準とする位相である。上図のように測定する信号  $R$  と参照信号と同相の信号成分  $X$ 、直交する信号成分  $Y$  との関係は  $R=(X^2+Y^2)^{1/2}$  で表され、位相を  $0$  としたとき  $R$  は  $X$  と等しくなる。

よって任意の点（本実験では交流成分の信号強度が最大の点）における位相を  $0$  と仮定し、

$$\text{変調成分} = \text{実験で得られた変調成分} \times \cos([\text{位相}] - [\text{位相ゼロ点}]) \quad (2.5)$$

という信号処理を行った。また試料の再結合過程による発光信号を検出していると思われる際は、発光成分を除去する必要がある。発光成分は、レーザーを照射したときのみの信号を測定すればよいので、従来どおりの測定から光源の光を遮断することで測定することができる。以上より、本研究における反射率の変化を

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\text{変調成分} - \text{発光成分}}{\text{直流成分}} \quad (2.6)$$

と示す。

## 2. 6 フォトルミネッセンス (Photoluminescence, PL) 法

半導体に  $E_g$  以上のエネルギーを与えるとそのエネルギーは吸収され、電子と正孔がそれぞれ伝導帯と価電子帯に励起される。この電子と正孔が再結合して基底状態に戻る際に、エネルギーを発光という形で外部に放出する現象をルミネッセンス (Luminescence) という。特に光によって電子・正孔を励起した場合をフォトルミネッセンスという。他に励起源に電子線を用いたカソードルミネッセンス (Cathode-luminescence, CL) や、電流を用いたエレクトロルミネッセンス (Electro-luminescence, EL) がある。

低温において PL 測定を行うと、光子エネルギーが  $E_g$  とは一致しない発光が見られる。これは、不純物や欠陥によってバンドギャップ中に形成された準位を介した再結合であると考えられる。このように、PL 法では、半導体結晶中に存在する不純物、欠陥が与える影響を高感度に検出することができる。また、PL 法は、光を試料に照射し、試料から発光を測定する手法のため、電極蒸着のような試料に施す処理はないという特徴があり、半導体のエネルギー帯構造の評価法として広く用いられている。

半導体では、次のようなさまざまな発光再結合過程がある<sup>6)</sup>。

- (a) バンド間遷移
- (b) 自由励起子発光
- (c) 束縛励起子発光
- (d) 自由電子-中性アクセプター(正孔トラップ)発光
- (e) 自由電子-中性ドナー(電子トラップ)発光
- (f) ドナー-アクセプター対(donor-acceptor pair, DAP)発光

(a)のバンド間遷移は、伝導帯の電子と価電子帯の正孔との再結合によるため、

発光エネルギーはバンドギャップと一致する。(b)、(c)の励起子とは、伝導帯の電子と価電子帯の正孔がたがいにクーロン力を及ぼし合い、束縛状態をつくっている電子・正孔対のことである。励起子はボーズ統計に従う中性粒子であり、電気伝導に寄与しないが、光学的性質には大きく関与する。励起子は、モット・ワニエ励起子とフレンケル励起子の2種類存在し、普通の共有結合性の強い半導体結晶では、モット・ワニエ励起子である。以後、励起子はモット・ワニエ励起子を指す。励起子発光エネルギーは、励起子の結合エネルギーだけ小さくなる。また励起子は、純度が高く欠陥の少ない結晶でのみ観測されることから、結晶性の評価に用いられることもある。自由励起子とは、励起子が自由に移動できる状態を指す。束縛励起子は、中性アクセプターや中性ドナー、欠陥などに捕獲された励起子のことである。束縛励起子の発光エネルギーは、励起子の結合エネルギーに比べ、束縛エネルギー分さらに小さくなる。(d)、(e)は束縛されているキャリアと自由キャリアとの発光再結合である。この発光エネルギーは束縛エネルギー分だけ小さくなる。(f)のDAP発光は、ドナーに束縛された電子とアクセプターに束縛された正孔による再結合であり、再結合確率は他の発光過程に比べて高く、多くの半導体中で支配的な発光として観測される。2.6.2で述べるが、DAP再結合の発光エネルギーはドナーとアクセプターの結合距離に依存するため、非対称なピークとなる。

このように、PL測定によって、発光エネルギー、スペクトルを調べることによって半導体内部の不純物、欠陥などを含むエネルギー構造に関する情報を得ることができる。また、以降述べるPLの測定温度依存性、励起光強度依存性も、さらなる情報を与える。

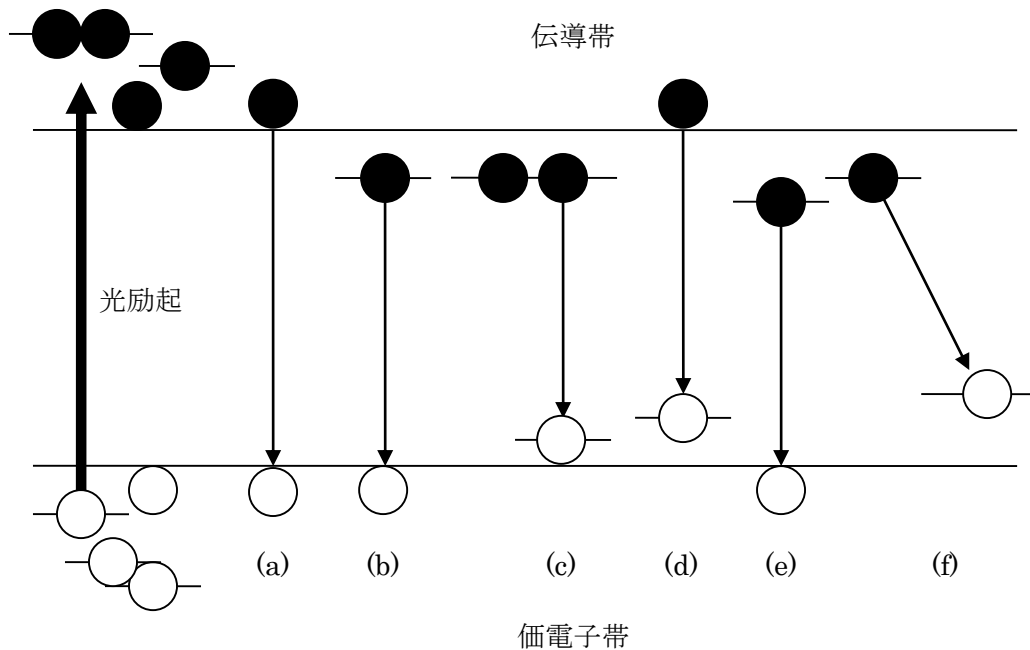


図 2-6 発光再結合モデル

## 2. 6. 1 測定温度依存性

一般的に PL 発光率は次のように表される<sup>6)</sup>

$$\eta = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}} \quad (2.7)$$

ここで、 $P_r$  は発光再結合確率であり温度に依存しないと仮定している。そして  $P_{nr}$  は非発光再結合確率である。非発光再結合確率  $P_{nr}$  は温度に依存し、

$$P_{nr} = P_{nr0} \exp(-E_a/kT) \quad (2.8)$$

で表される。ここで  $E_a$  は非発光再結合過程の活性化エネルギーであり、 $P_{nr0}$  は温度に依存しない係数である。これを用いると、各温度における発光効率( $T$ )は、

$$\eta(T) = \frac{P_r}{P_r + P_{nr0} \exp(-E_a/kT)} \quad (2.9)$$

で表される。 $P_r$  と  $P_{nr0}$  が温度に依存しない定数であることから、

$$\eta(T) = \frac{1}{1 + A \exp(-E_a / kT)} \quad (2.10)$$

となる。ここで、 $P_r/P_{nr0}=A$  とした。この関係から、各温度における PL 強度は次のように表すことができる。

$$I_{PL}(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp(-E_a / kT)} \quad (2.11)$$

ここで、 $I_0$  は 0 K における PL 強度を示す。よって PL 強度は、温度上昇によって非発光再結合過程が活性化することによって減少し、その活性化エネルギーは PL の測定温度依存性を調べることによって得られる。

## 2. 6. 2 励起光強度依存性

PL 強度、エネルギーの励起光強度依存性を調べることによって発光の起源に関する知見が得られる。分かりやすくかつよく用いられる議論として 2. 6 で取り上げた(f) DAP 発光を例に出す。

DAP 再結合によって放出される光エネルギー  $E_{DAP}$  は次のように表される<sup>6)</sup>

$$E_{DAP} = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon r^2} \quad (2.12)$$

ここで  $E_D$ 、 $E_A$  はそれぞれドナー、アクセプターのイオン化エネルギー、 $r$  は対を形成しているドナーとアクセプター間の距離である。 $E_{DAP}$  はドナーとアクセプターのイオン化エネルギー分小さくなり、対を形成しているクーロンポテンシャル分大きくなる。

DAP 発光の遷移確率  $P$  は、中性ドナーと中性アクセプターの波動関数の重な

りに起因し、次のように表される。

$$P(r) = P(0) \exp\left(\frac{-2r}{a_B}\right) \quad (2.13)$$

ここで、 $a_B$  はドナーとアクセプターの内、大きい方のボーア半径である。これから分かるように、対を形成しているドナーとアクセプター間の結合距離が小さいほど遷移確率は指数関数的に大きくなる。

励起光強度が増加すると、半導体中の生成される電子・正孔対も対応して増加する。このようなとき、中性ドナー、アクセプターも増加する。つまり、中性ドナーと中性アクセプターの結合距離は短くなる。結果として DAP 再結合の発光エネルギーは高エネルギー側へとシフトする。

一方、バンド間遷移や自由-束縛キャリア間遷移のような場合、フェルミ準位がバンド内に表されるような強励起をしない限りエネルギーシフトは示さない。

このようなことから、励起光強度依存性を調べることによって、発光の起源に関する知見を得ることができる。

## 2. 7 高分解 X 線回折 (HR-XRD) 法

結晶構造の評価法として X 線回折装置を用いた。特性 X 線 Cu K $\alpha$  1 ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) を試料に入射し、回折を起こさせる。以下にその原理を示す。

X 線は原子内の電子と相互作用して散乱される。ここで、図 3-3 のように表面第一原子層と第二原子層に着目すると、散乱された X 線は位相差によって干渉し、ある特定の角度で強め合う。これを Bragg の条件といい、(3.1)式で表される。ここで、 $d$  は面間隔である。

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

ここで、 $n = 1$  でない回折は(3.2)式より  $d/n$  の面間隔からの回折と扱われる。

$$\lambda = 2 \frac{d}{n} \sin\theta \quad (3.2)$$

次に、X 線回折装置の概略を図 3-4 に示す。評価する試料はサンプルステージに固定されており、X 線回折装置の自由度に従って移動し、回折 X 線強度を観察することができる。

X 線回折装置の自由度については、入射 X 線を含む面内で X 線がサンプルステージに入射する角度を  $\omega$ 、同一面内で試料から X 線検出器に向かう回折 X 線と入射 X 線のなす角度を  $2\theta$  とする。また、サンプルステージはその面内で回転し、時計回りを正として回転角  $\phi$  を定義する。さらに、サンプルステージは、入射 X 線を含む面とサンプルステージの交線を中心として回転させ、あおり角を付けることができる。これを  $\varphi$  とする。入射 X 線を含む面とサンプルステージが垂直である時、 $j = 0$  とする。

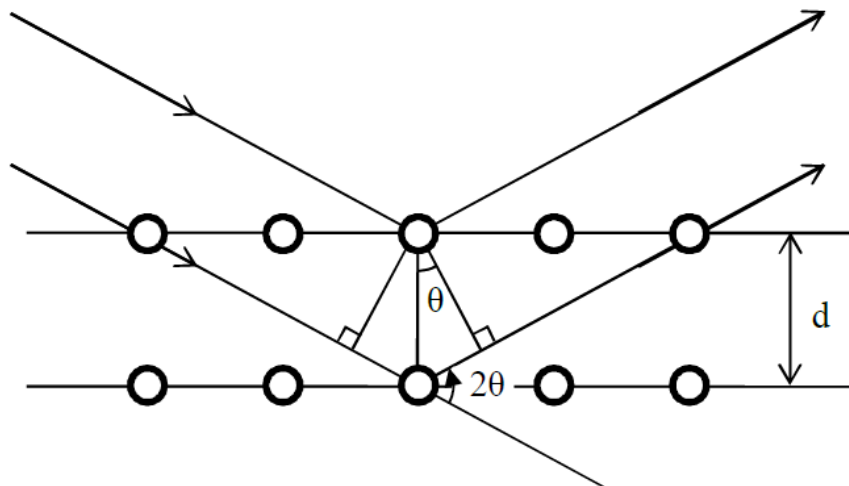


図 3 - 3 Bragg 反射

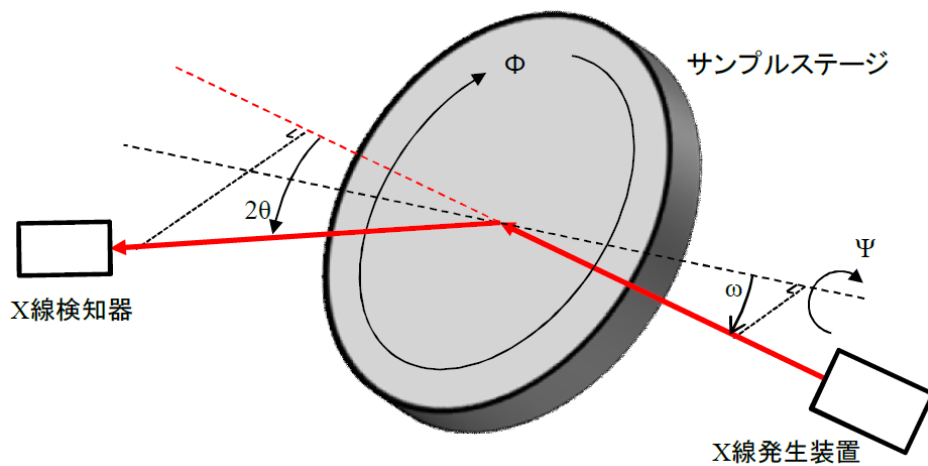


図 3 - 4 X 線回折装置概念図

### 2. 7. 1 $2\theta - \omega$ scan

X 線発生装置と検出器を図 3 - 5 のように配置する。X 線検出器と X 線入射方向の角度を  $2\theta$ 、サンプルステージと X 線入射方向のなす角を  $\omega$  とする。 $\delta\omega = \delta\theta$  と動かし、その方向の X 線回折強度を測るサンプルステージには基板を固定



してあり、基板と平行、つまり基板と同じ法線方向をもつ面からの回折を観測することができる。

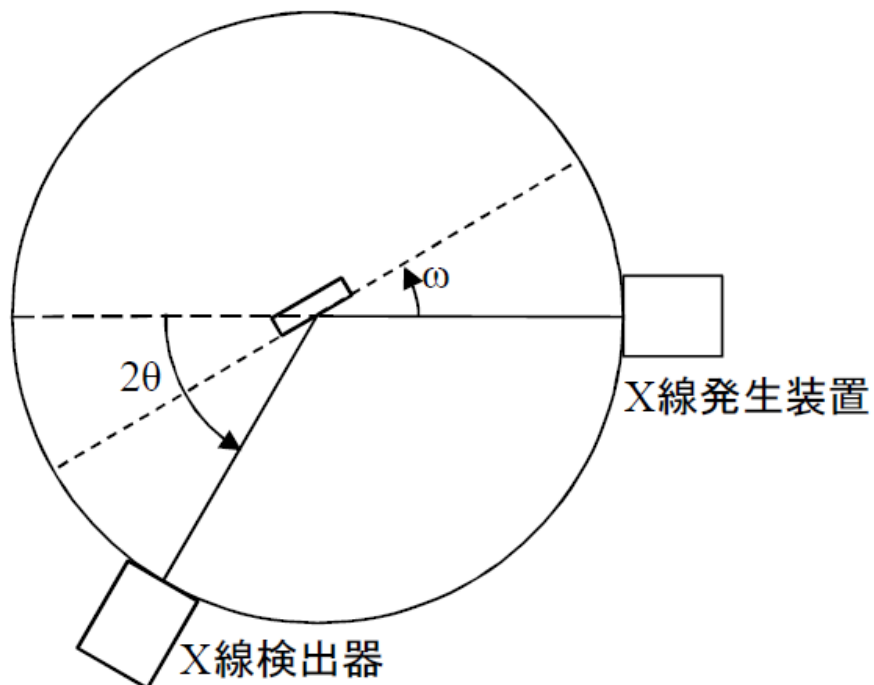


図 3 - 5  $2\theta - \omega$  scan 配置

## 第2章 参考文献

- 1) 豊田太郎：「半導体の科学とその応用」，裳華房（2001）.
- 2) 浜口智尋：「半導体の物理」，朝倉書店（2001）.
- 3) 工藤恵栄：「光物性の基礎」，オーム社（1990）.
- 4) 犬石嘉雄：「半導体物理 I」，朝倉書店（1977）.
- 5) 管滋正：「実験物理学8 分光測定」，丸善（1999）.
- 6) J. I. Pankove: Optical Processes In semiconductors, Dover (1971).

## 第3章 実験方法

### 3.1 PR 測定装置

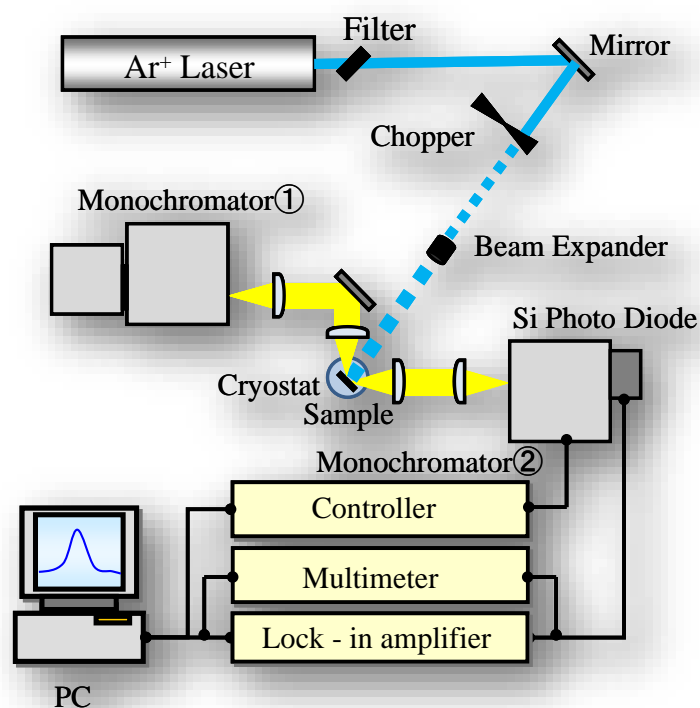


図 3-1 PR 分光法のシステム概略図

PR 測定における装置全体の概略図を図 3-1 に示す。PR 測定装置は、主に光源部、励起光源部、試料設置部、分光器、検出部、信号処理部で構成される。

本実験では光源としてハロゲンランプを用い、分光器で任意の波長にした光を平凸レンズを組み合わせてクライオスタット内の試料に照射する。反射した光をシリコンフォトダイオードにより検出する。レーザーは水冷式 Ar<sup>+</sup>イオンレーザー (Spectra-Physics Laser2017) を用い、チョッパーによって機械的に断続光にした後、ビームエキスパンダーを介して試料に照射する。このときレーザー

の一部が散乱し、反射光が検出器に入射しないように検出器前にも分光器を設置した。交流成分はロックインインプ、直流成分はデジタルマルチメータによって観測し、パーソナルコンピュータで処理を行う。分光器は光源部と検出器前の 2 ヶ所で使用しているため、以後、区別のために光源部の分光器を分光器①、信号処理部の分光器を分光器②と記載する。

以下、各部についてそれぞれ説明する。

### 3. 1. 1 光源部

光源部は光源、分光器①、集光レンズから成る。光源には、波長領域の広いハロゲンランプ（日本分光社製 BPS-H400:400W 強制空冷型）を使用した。定電流電源（日本分光社製 PS-H300）を用い、電流値を 9.2A、電圧値を 23.7V に設定(218W)して実験を行った。また、光源を安定させるために、電源を入れて約 30 分後に実験を開始した。

分光器は連続スペクトル光を単色光に分光する機器である。PR 測定における測定感度は光の強度に比例するため、分光器も多少の分解能を犠牲にしても明るいのものが必要である。我々が光源部に用いた分光器①は、回折格子分光器（分光計器株式会社製 M25）であり、得られる分解能は、格子定数（グレーティング）とスリット幅等によって変化する。分光器①の詳しい仕用は、表 3-1 に示す。

表 3-1 仕様 M25 型モノクロメーター

|         |           |
|---------|-----------|
| 焦点距離    | 250nm     |
| 明るさ     | f=4.3     |
| グレーティング | 1200 本/mm |

|            |                     |
|------------|---------------------|
| グレーティング有効面 | 52×52mm             |
| スリット       | 幅 0~4mm<br>高 1~20mm |
| フィルター      | 0~1400nm までの波長に対応   |
| 波動駆動装置     | パルスモーター内臓           |

### 3. 1. 2 励起光源部

励起光源部はレーザー、フィルター、ビームエキスパンダーから成る。励起光として使用した水冷 Ar<sup>+</sup>イオンレーザー (Spectra-Physics Laser2017) は、試料のバンドギャップ以上のエネルギーを照射させるため、波長 488nm を用いた。レーザー口径 1.4mm、発振電源 (Spectra-Physics Laser-2670) を電流値 15A、電圧値 186V に設定し、光源を安定させるため、電源を入れて約 30 分後に実験を開始した。

また励起光の強度を調節するため、透過型可変フィルター、固定式 ND フィルターを用いた。透過型可変フィルターは、ガラス上面にコーティングしたクロム膜の厚さを連続的に変えることにより、出射する光量を制御する。固定式 ND フィルターは光の量を制御する吸収型の ND フィルターであり、波長依存性が小さい。本実験では可視光用透過率が 10% と 30% の ND フィルターを用いた。

ビームエキスパンダーはレーザービームを一定の倍率の平行光束に広げる時に使用し、レーザー口 1.4mm を 5 倍の 6mm まで拡大することができる。本研究で用いたビームエキスパンダーはミラーホルダーに設置し、微調ネジによりありおよび回転方向の微調整を容易に行うことができるようにした。

### 3. 1. 3 試料設置部

PR 法は試料を試料設置台へ置くだけで信号の測定が可能になるので、測定セルを特別必要とするわけではない。しかし、我々は真空状態を得て温度変化を容易にするために、セルとしてクライオスタット(住友重機械工業株式会社製 RDK-101D)を用いた。クライオスタットは円筒状で、下部は二重のシールドとなっており、中央下部に試料取付け部がある。内シールドは試料取付け部を覆う様な形状をしており、低温測定時における試料の熱放射を防ぐ。また、光を取り入れる窓が 2 ヶ所付いており、それぞれレーザー光、測定光を照射する。外シールドは石英ガラスとなっており、光の損失防止を目的として、レーザー光や測定光を外シールドに対して垂直方向へ入射する。実験時はシールド内を小型ドライ排気装置(アルバック機工株式会社製 VPT-030)とダイヤフラム型ドライ真空ポンプ(アルバック機工株式会社製 DA-15D)を用いて高真空にした後、極低温冷凍装置(住友重機械工業株式会社製 SRDK-101D-A11B)から供給される高圧ヘリウムガスをクライオスタット内部で断熱膨張させることによって温度調節を行う。クライオスタット内の低圧ヘリウムガスは空冷式圧縮機ユニット(住友重機械工業株式会社製 CAN-11B)によって再圧縮され、クライオスタットに供給される。

### 3. 1. 4 検出部

検出部はフォトダイオードとパワーメーターから成る。本実験では、検出器

としてプリアンプ付き Si フォトダイオード (S8746-01) を用いる。実験で用いた検出器はオペアンプ、フィードバック抵抗、フィードバック容量を内蔵した小型化、低雑音の光センサーである。外付け帰還抵抗を接続することで電流-電圧変換ゲインを変更することが可能であり、今回  $10\text{M}\Omega$  を用いた。

照射ワット数を測定するためレーザーパワーメーター (Coherent Field Max-TO) を用いる。レーザーパワーメーターは以下の 2 つがあるが、本研究では低ワット数のため (LM-2 VIS/OP-2VIS) を使い、レーザー光路に垂直に設置しワット数を測定した。

表 3-2 仕様 パワーメーター

|                         | LM-2 VIS/OP-2VIS | PM10     |
|-------------------------|------------------|----------|
| 波長レンジ ( $\mu\text{m}$ ) | 0.4~1.06         | 0.19~11  |
| パワーレンジ                  | 10nmW~50mW       | 10mW~10W |
| 分解能 (nW)                | 1                | 1        |
| センサーの直径 (mm)            | 7.9              | 19       |

### 3. 1. 5 信号処理部

信号処理部はロックインアンプ、チョッパー、デジタルマルチメーター、パーソナルコンピューターから成る。反射光の変調成分の信号処理にはロックインアンプ (NF 回路設計ブロッ社製 model-LI5640) を用いた。ロックインアンプは、繰り返される入力信号の搬送周波数 (チョッパーによる変調周波数) 近くに含まれる成分を、透過的にゼロ周波数を中心として、きわめて狭い雑音領域で出力させることにより、S/N 比の改善を図る増幅器である。入力信号は同調増幅器で帯域幅を狭められ、同調整流器に送られる。参照信号 (ここではチ

ョッパーからの信号) は、それと同一周波数で、しかも一定の位相関係を持った信号成分を検出するために、位相回路により適当な位相関係に設定され同調整流器に入力される。同調整流器からの出力は、S/N 比を上げるため更に透過雑音領域の狭い RC 低域フィルターに送られ、直流信号として出力される。ロックインアンプを用いることにより、交流信号の S/N 比を極めて良く増幅できるだけでなく、光の変調信号と検出される変調信号との間の位相のずれも検出される。

ロックイン測定では、強度変調された光が必要なので、連続スペクトル光源を用いる場合には、チョッパー等で断続光をつくる必要がある。チョッパーは等間隔に孔の空いた円盤を回転させる構造になっており、孔の数と回転速度を変えることで、さまざまな周波数の断続光が得られる。また、チョッパーにはフォトダイオードがついており、これが断続光と同期した電気信号を作り出し、ロックインアンプへの参照信号となる。我々が用いたチョッパー (NF 回路設計ブロック社製 5584A:機械式、4~4000Hz で連続可変) は、2つの孔があり、それぞれ、4~400Hz (INNER)、40~4000Hz (OUTER) の間で周波数を変えられるものである。本実験では、280Hz の断続周波数で行った。

反射光の直流成分はデジタルマルチメーターで処理した。デジタルマルチメーターは、1台で直流電圧・交流電圧・直流電流・交流電流・を測定することができる回路計である。装置の接続上差動入力ではなく、信号 A のみで測定を行った。主な特徴は以下の通りである。

- ・ 直流電圧測定、直流電流測定の高ダイナミック・レンジ
- ・ 長時間から高速まで自在なサンプリング制御
- ・ GPIB インターフェイスよりパソコンでの制御が可能



PR 信号の記録及び各機種のコントロールにはパーソナルコンピューターを使用した。まずパーソナルコンピューターから波長駆動装置へ信号を送り波長を変化させた。そしてロックインアンプに送られてきた電気信号のうち、断続周波数に同期した周波数成分のみが増幅され、PR 信号として出力される。出力された PR 信号はパーソナルコンピューターに送られ、ハードディスクに記録される。また、測定と同時に PR 信号をグラフ化していき、実験の進行状況を確認できるようにした。

### 3. 1. 6 S/N 比向上のための機器

より高精度な PR スペクトル取得および解析のため、分光器②を導入することで、得られる信号の S/N 比向上を図った。分光器②(分光計器株式会社製 M25-HR)は分光器①と連動させることにより、レーザーの乱反射光が検出器に入射することを防ぐ。分光器②の詳しい仕用は、表 3-3 に示す。

表 3-3 仕様 M25-HR 型モノクロメーター

|            |                     |
|------------|---------------------|
| 焦点距離       | 250mm               |
| 明るさ        | f=5.6               |
| グレーティング    | 1200 本/mm           |
| グレーティング有効面 | 52×52mm             |
| スリット       | 幅 0~4mm<br>高 1~20mm |
| フィルター      | 0~1400nm までの波長に対応   |
| 波動駆動装置     | パルスモーター内臓           |

### 3. 2 PL スペクトル測定装置

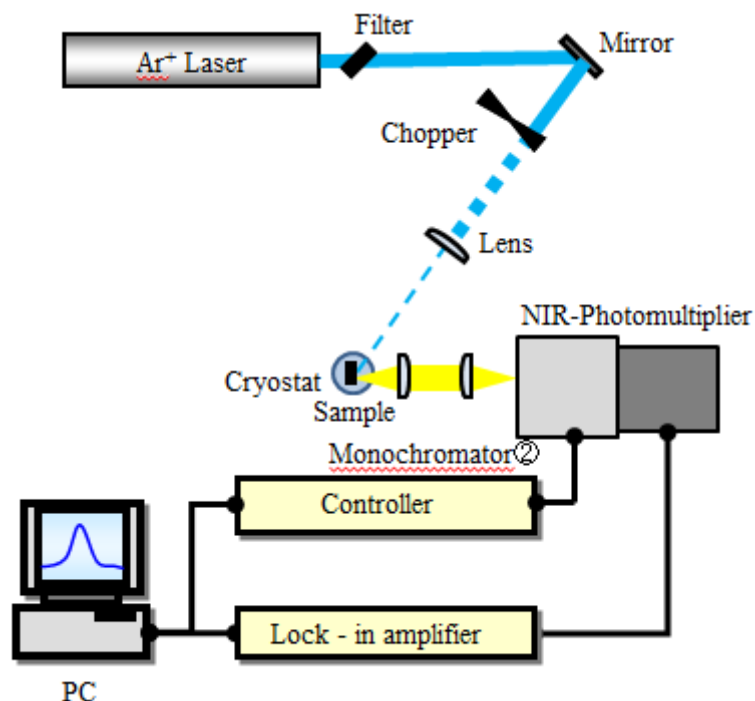


図 3 - 2 PL 測定装置配置

PL 実験における装置全体の概略図を図 3 - 2 に示す。PL 測定装置は励起光源、試料設置部、分光計、検出部から構成されている。各部の詳細については前節と同様である。

励起光源には水冷 Ar<sup>+</sup> イオンレーザー (Spectra-Physics Laser2017) を用いた。レーザーは励起された媒質中における光の誘導放出作用を利用して、光を増幅させる装置である。レーザー媒質には、気体、液体、固体がある。媒質に光の誘導放出作用をさせるには、エネルギーの高い状態にある原子や分子の数が、エネルギーの低い状態にある原子や分子の数より多くする必要がある。そのため媒質を強く励起する。気体なら放電により、固体や液体は光により、半導体については電流注入(通電)によりそれぞれ励起される。レーザーから放出された

光は、励起光強度の調整のためのフィルター及び試料免状でのビーム径を調整するための集光レンズを経て試料台に取り付けられた試料に照射される。

試料から発生した PL 光は、2 枚の平凸レンズを用いて集光し、分光器に導かれる。その際、レーザーの散乱光や高次光を除くためにロングパスフィルターを通して。また、分光器で波長分解された PL 光を検出器で検出する。検出器には高感度な近赤外領域光電子増倍管（浜松ホトニクス R5509-73）を用いた。

### 3. 3 測定試料詳細

本研究で用いた試料について説明する。

測定試料は全て、分子線エピタキシー (MBE) 装置を用いた無触媒 VLS 成長 (無触媒 MBE-VLS 成長) により、アンチモンをドーピングした低抵抗の n 型 (111)Si 基板上に成長させた。図 3-6 にノンドープ GaAs ナノワイヤの走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を示す。

第 4 章で用いた試料は、基板温度 580°C、Ga セル温度 930 °C (Flux  $3.2 \times 10^{-7}$  Torr)、As セル温度 295 °C (Flux  $2.0 \times 10^{-7}$  Torr)、成長時間 3600 秒の条件下で成長させ、ノンドープ GaAs ナノワイヤと Si ドープ GaAs ナノワイヤ試料を用意した。各試料におけるナノワイヤの平均の直径および長さは、それぞれ 100nm と 10 $\mu$ m である<sup>1)</sup>。なお、Si ドープ GaAs ナノワイヤ試料のキャリア濃度を直接測定することは困難であるため、ナノワイヤ試料を成長させる際、同じチャンバー内で同条件で成長させた(001) Semi-Insulating (SI-) GaAs 基板上の Si ドープ GaAs 膜試料に対しホール測定を実施した。その結果、Si ドープ GaAs 膜試料のキャリア濃度は  $p=1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  であった。

また、比較のため LEC (Liquid-encapsulated Czochralski) 法で作製された SI-GaAs バルク試料も用意した。

第 5 章で用いた Be ドープ GaAs ナノワイヤ試料は、基板温度 580°C、Ga セル温度 930 °C (Flux  $3.2 \times 10^{-7}$  Torr)、As セル温度 295 °C (Flux  $2.0 \times 10^{-7}$  Torr)、Be セル温度 810 °C、成長時 1800 秒の条件下で成長させた。ナノワイヤの平均の直径および長さは、それぞれ 90 nm と 5.8  $\mu\text{m}$  である。第 4 章同様、同時に成長させた Be ドープ GaAs 膜のキャリア濃度は  $p=5.62 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  であった。

第 6 章で用いた Si ドープ GaAs ナノワイヤ試料は、基板温度 580°C、Ga セル温度 950 °C、As セル温度 300 °C、成長時 5400 秒の条件下を統一させ、Si セル温度を 1015 (#1)、1065 (#2)、1150 °C (#3) と変化させた 3 つの試料を用意した。各試料のナノワイヤの平均の直径および長さは、それぞれ 60 nm と 35  $\mu\text{m}$  である。

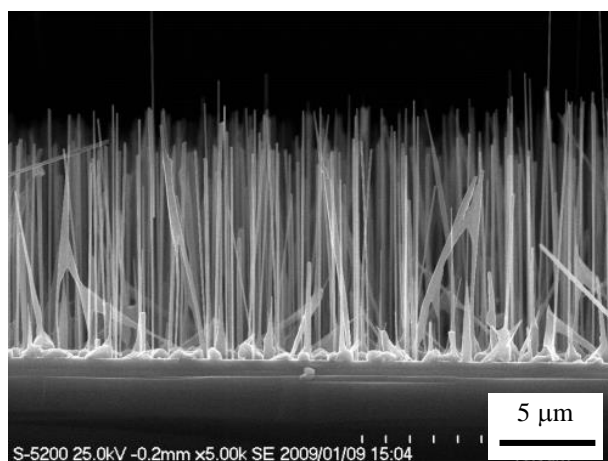


図 3-6 ノンドープ GaAs ナノワイヤの SEM 像

### 第3章 参考文献

- 1) J. H. Paek, T. Nishiwaki, M. Yamaguchi, and N. Sawaki: Phys. Status Solidi C **6**, 1436 (2009).

## 第4章 ナノワイヤ化および Si ドープによる特性変化

本章ではノンドープ GaAs ナノワイヤと Si ドープ GaAs ナノワイヤを GaAs バルク試料と比較することでナノワイヤ化および Si ドープによる影響について述べる。特に、半導体材料の基本物性となる試料のバンドギャップや発光特性はデバイス応用において非常に重要なパラメータとなる。それらがナノワイヤ化や Si ドープによって受ける影響について研究した。

### 4. 1 ノンドープ GaAs ナノワイヤのバンドギャップの温度変化

図4-1に SI-GaAs バルク試料とノンドープ GaAs ナノワイヤの 50 K における PR スペクトルを示す。SI-GaAs バルク試料とノンドープ GaAs ナノワイヤでは形状は異なるものの、シャープな PR スペクトルが得られた。バンドギャップ同定のため、両 PR スペクトルに対して Aspnes の 3 次微分式を用いてフィッティングを行った結果、SI-GaAs バルク試料では 1.514 eV、ノンドープ GaAs ナノワイヤでは 1.517 eV と算出された。フィッティングの例として、ノンドープ GaAs ナノワイヤの 170 K における PR スペクトルとそのフィッティング結果を図4-2に示す。このようなフィッティングを両試料の各温度のスペクトルに対して行うことで、バンドギャップの温度依存性を確認した。その結果を図4-3に示す。同図より、ノンドープ GaAs ナノワイヤのバンドギャップは、Varshni の式<sup>1)</sup>から算出される GaAs バルク試料のバンドギャップと一致することが分かった。ここで、Varshni の式は

$$E = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (4.1)$$

で表され、 $E_g(0)$  は 0 K における試料のバンドギャップ、 $\alpha$  および  $\beta$  は定数、 $T$

は温度である。なお GaAs の場合、各項は  $E_g(0) = 1.52 \text{ eV}$ 、 $\alpha = 5.4 \times 10^{-4}$ 、 $\beta = 204$ である。この結果、100 nm 程度の直径を持つノンドープ GaAs ナノワイヤのバンドギャップはバルク GaAs 試料と同じであり、ナノワイヤ化による影響は見られなかった。

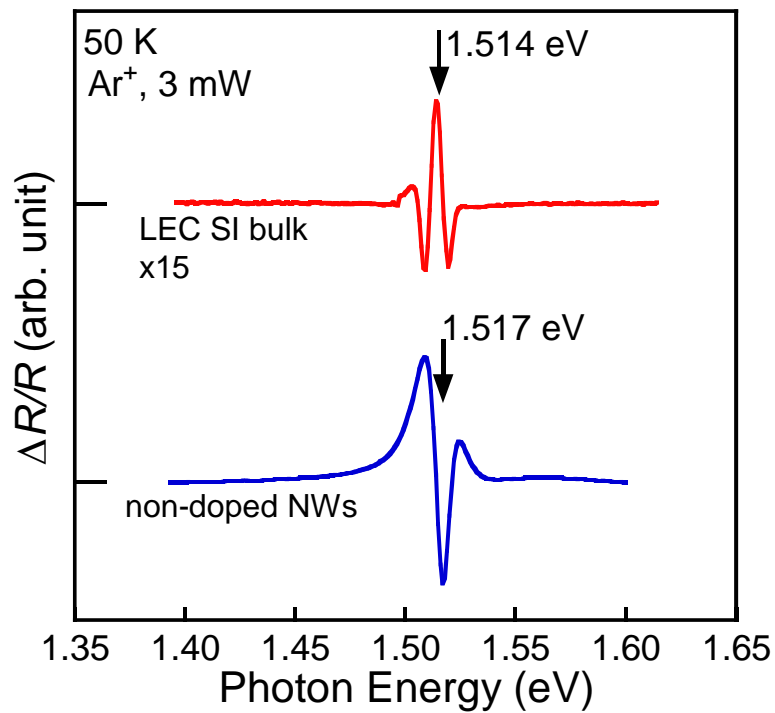


図 4-1 50 K における SI-GaAs バルク試料とノンドープ GaAs ナノワイヤの PR スペクトル

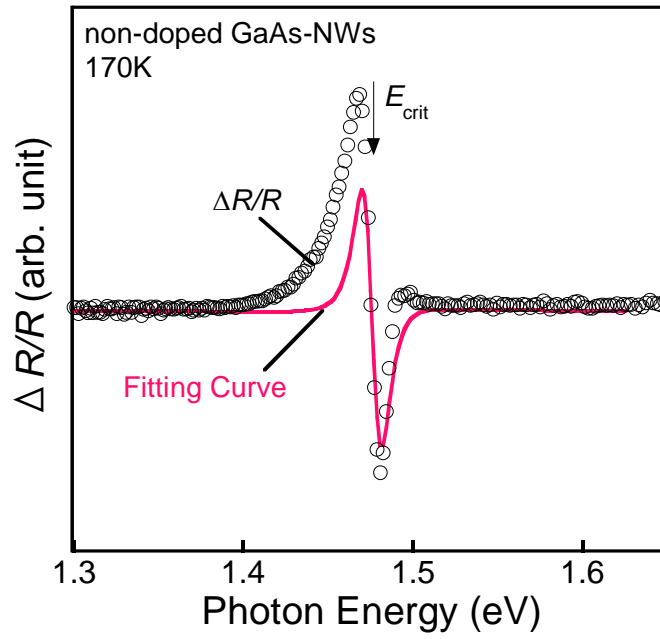


図 4-2 ノンドープ GaAs ナノワイヤの 170 K における PR スペクトルとフィッティング結果

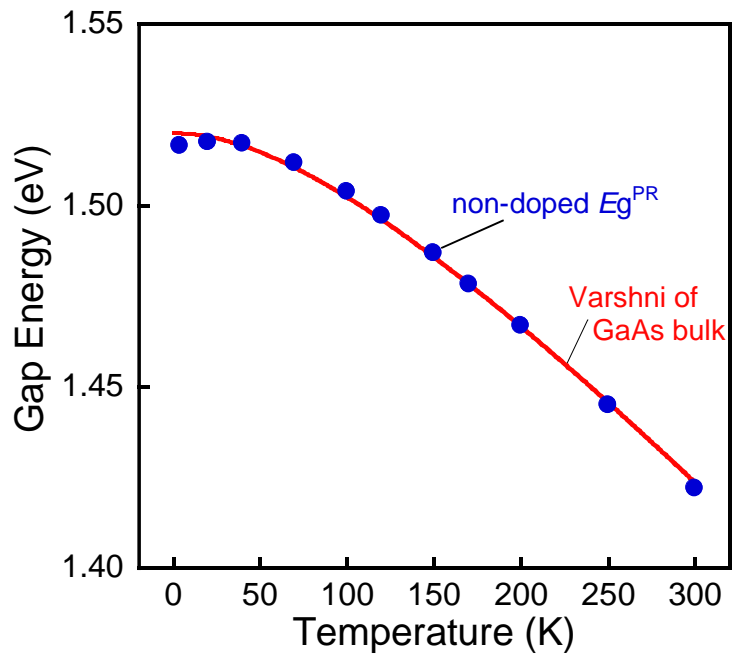


図 4-3 PR 測定から得られた各試料のバンドギャップの温度変化



## 4. 2 ノンドープ GaAs ナノワイヤの PL スペクトル

### 4. 2. 1 PL スペクトルの温度依存性

はじめに、比較用試料である SI-GaAs バルク試料の 4.5 K における PL スペクトルを図 4-4 に示す。SI-GaAs バルク試料の PL スペクトルは主に 2 つのパートから成っており、1.515 eV 付近と 1.494 eV 付近のピークの 2 つの領域に分けることができる。1.515 eV 付近のピークは GaAs のバンドギャップである 1.52 eV 付近の発光であり、励起子などに起因する発光であると考えられるが、発光強度が小さいため、ピーク分離はできなかった。1.494 eV 付近のピークは低エネルギー側にショルダーが確認でき、ガウス関数を用いたピーク分離を行ったところ、1.495 eV と 1.492 eV の 2 つのピークに分離することができた。LEC 法で成長させた半絶縁性の GaAs バルク試料では、*EL2* などのディープドナー ( $E_c - 0.75$  eV) によって、カーボンなどの結晶中の浅いアクセプターを補償し、半絶縁性を得ている<sup>2, 3)</sup>。したがって 1.495 eV のピークは、価電子帯中の自由電子が中性カーボンアクセプター準位に遷移する発光 ( $e, C_{As}^0$ )、1.492 eV のピークは不明な浅い中性ドナー準位から中性カーボンアクセプター準位に遷移する発光 ( $D_x^0, C_{As}^0$ ) である<sup>4, 5)</sup>。なお、SI-GaAs バルク試料の PL スペクトルは、4.5 ~ 40 K の範囲でのみ観測された。

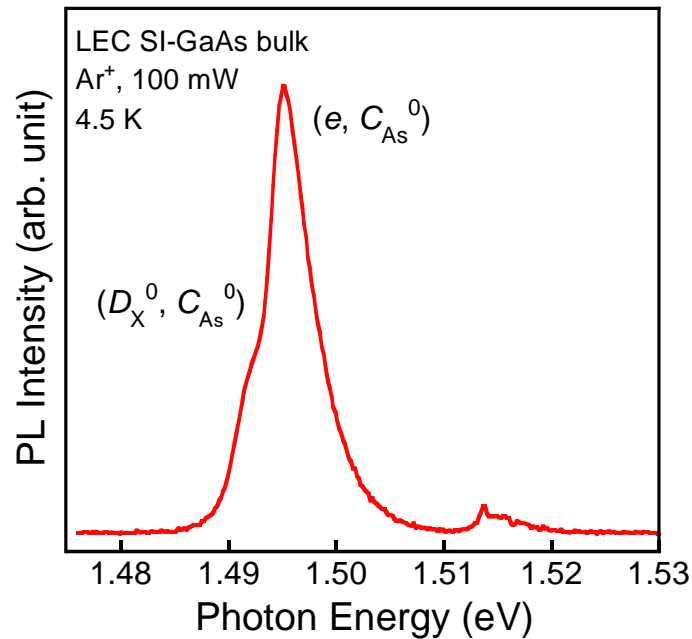


図 4-4 4.5 K における SI-GaAs バルク試料の PL スペクトル

図 4-5 にノンドープ GaAs ナノワイヤの 4.5 ~150 K における PL スペクトルの温度依存性を示す。PL スペクトルは、各測定温度によってその形状が変化していることがわかる。4.5 K では 1.46 eV 付近のピークが顕著に表れており、温度が上昇するとともに強度が急激に低下し、100 K では 1.23 eV 付近のピークと同程度の発光強度となっている。また、低温領域では、温度が上昇するにつれてピーク位置がわずかに高エネルギー側にシフトした後、70 K 以上で低エネルギー側へシフトしている。

同図より、ノンドープ GaAs ナノワイヤの PL スペクトルは複数のエネルギー準位を介した発光で構成され、発光過程が測定温度によって変化していることがわかる。従って、PL スペクトルの温度変化を理解するためには、各発光ピークを分離し、それぞれの発光強度やエネルギーの温度依存性を調べる必要がある。

図4-6に一例として、40 Kにおけるノンドープ GaAs ナノワイヤの PL スペクトルとそのピーク分離結果を示す。同温度では、5つのガウス関数を用いることで PL スペクトルを再現することができた。これら5つのピークを高エネルギー側から A ~E ピークと呼称する。ピーク分離の結果、A ピークと C ピークは 4.5 ~ 40 K のごく低温に限り観測された。また、B ピークと D ピークは 4.5 K から（非常に小さな強度ではあるが）室温まで観測され、E ピークは 4.5 ~ 150 K まで観測された。なお、各ピークの 4.5 K での発光エネルギーは、A ピーク : 1.515 eV、B ピーク : 1.465 eV、C ピーク : 1.416 eV、D ピーク : 1.330 eV、E ピーク : 1.423 eV であった。図4-7に、A ピークと B ピークの発光エネルギーの温度変化、および PR 測定から算出されたノンドープ GaAs ナノワイヤのバンドギャップの温度変化を示す。A ピークの発光エネルギーは、温度上昇とともに単調に減少した。この振舞いはバンドギャップの温度依存性と同様であることから、A ピークはバンド端に付随した発光と判断できる。B ピークは A ピークよりも発光エネルギーが小さく、バンド間遷移ではないことがわかる。

B ピークをはじめ、ノンドープ GaAs ナノワイヤでは室温まで発光が観測された。SI-GaAs バルク試料では 40 K で全ての発光が消失したことを考慮すると、ノンドープ GaAs ナノワイヤでは非輻射再結合過程よりも発光再結合過程が支配的となっていることがわかる。つまり、ナノワイヤ化によって光の散乱が抑制され、また発光再結合割合が増加したことが分かった。

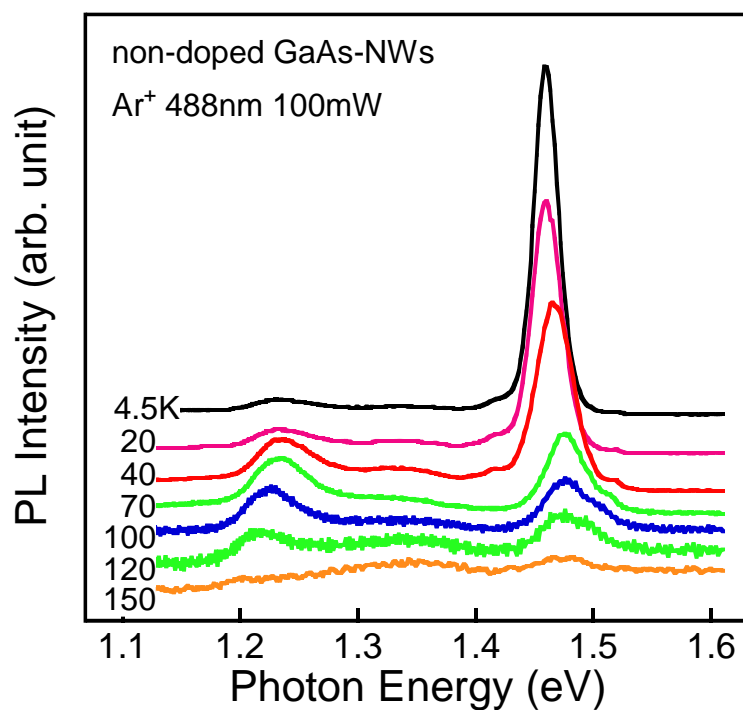


図 4-5 ノンドープ GaAs ナノワイヤの PL スペクトルの温度依存性 (4.5 ~ 150 K)

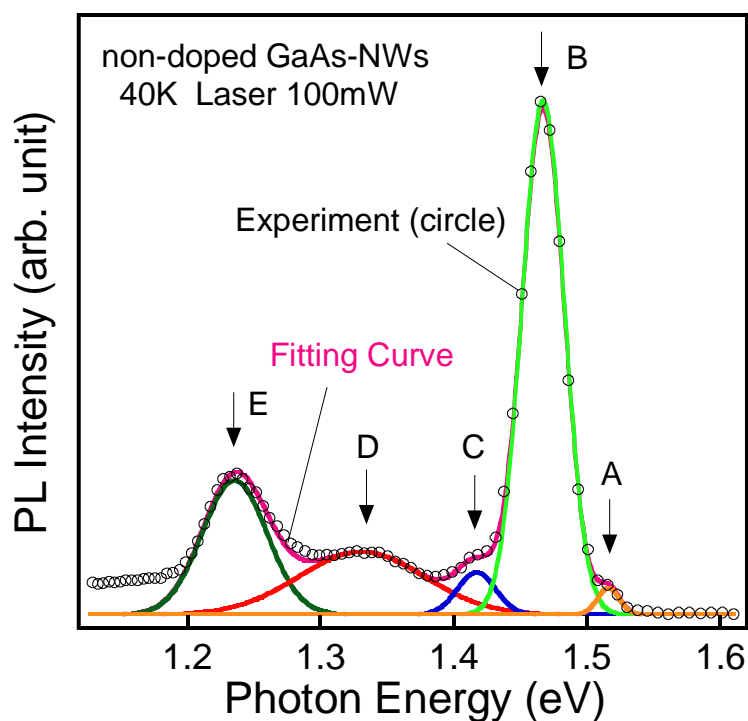


図 4-6 40 Kにおけるノンドープ GaAs ナノワイヤの PL スペクトルのピーク分離結果

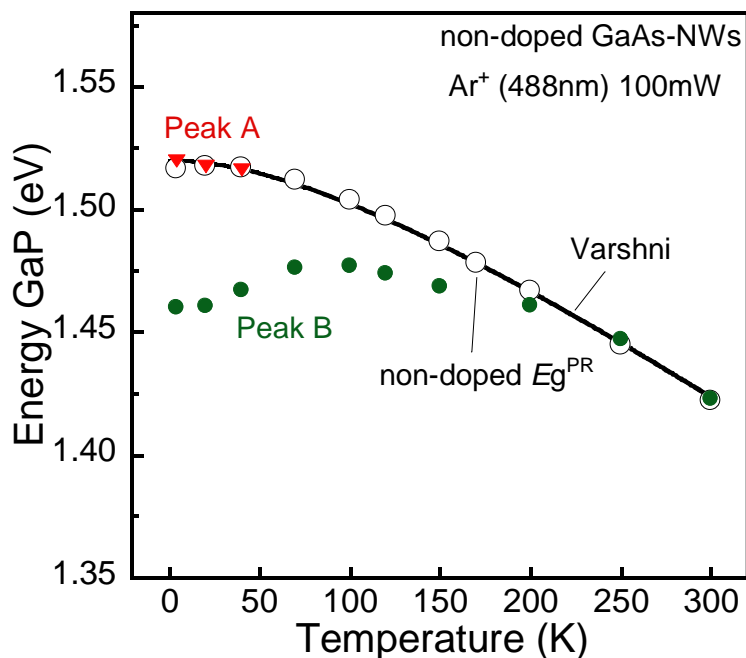


図4-7 A、BピークとPR測定から算出されたバンドギャップの温度依存性

バンドギャップ中に存在する局在準位を介した発光の、温度上昇による減衰は次のように理解されている<sup>6)</sup>。バンドギャップ中の準位に束縛されたキャリア（励起子）は、束縛エネルギー（励起子結合エネルギー）より大きな熱エネルギーの影響を受けると、バンドへ熱励起される。図4-8のように、熱励起されたキャリアは①バンド間遷移、②より低エネルギー側の局在準位もしくは、③非発光再結合中心に束縛され、再結合することが考えられる。これらの過程は、元の状態（キャリアの束縛状態）から見ればすべて非発光再結合であると考えることができる。このことを利用してバンド端を特定することができる。具体的には、Bピークの発光強度を次の式<sup>7)</sup>でフィッティングする。

$$I(T) = \frac{I(T=0)}{1 + C \exp(-E_T / kT)} \quad (4.2)$$

ここで、 $I(T=0)$  ( $I_0$ ) は絶対零度 0 K における発光強度であり、 $E_T$  は非発光再結合過程の活性化エネルギーである。0 K での測定は不可能なため、可能な限りの低温の発光強度を  $I_0$  と同等と仮定する。本実験では、4.5 K が最も低い温度であることから  $I(4.5\text{ K}) = I_0$  とした。

フィッティングの結果を図 4-9 に示す。得られた活性化エネルギーは 25 meV であり、これは GaAs 中のカーボンアクセプター準位に関係した発光<sup>2,3)</sup>であることがわかる。しかし、PR 測定から算出された 4.5 K におけるバンドギャップ (1.517 eV) と B ピークの発光エネルギー (1.465 eV) のエネルギー差は 52 meV であり、フィッティングにより求められた活性化エネルギーと一致しない。従って、B ピークは局在状態が反映されており、27 meV の活性化エネルギーを持ったドナー準位からカーボンアクセプター準位に遷移する発光、つまり、ドナー・アクセプターペア (DAP) による発光が考えられる。次節ではこの仮定の妥当性を調べるため、励起光強度を変化させた PL 測定の解析を行う。

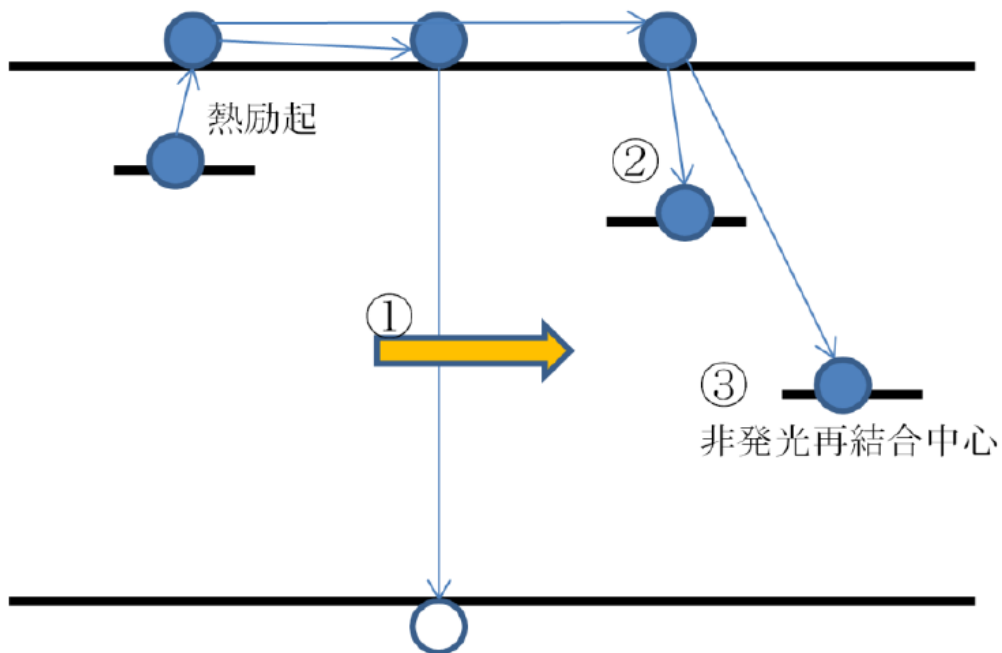


図 4-8 バンドギャップ中のキャリア束縛準位過程の模式図

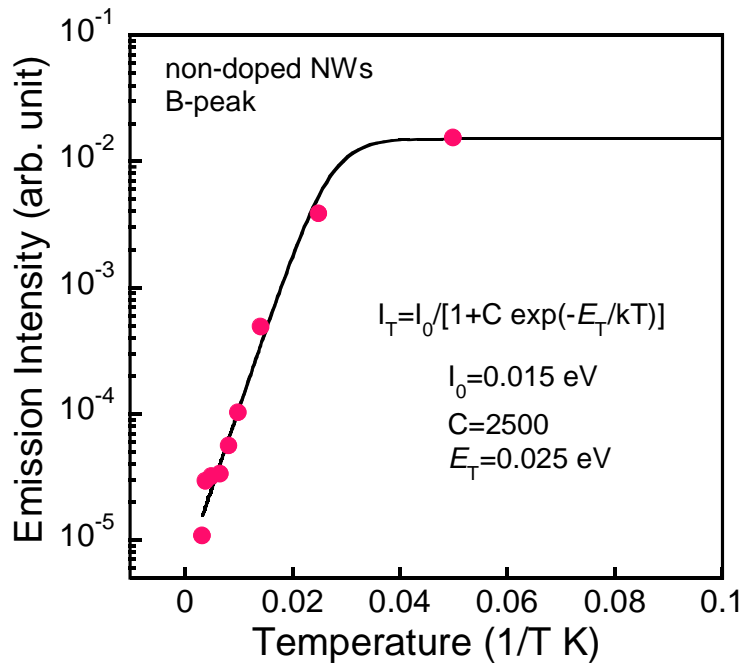


図 4-9 B ピークの発光強度の温度変化とフィッティング結果

#### 4. 2. 2 PL スペクトルの励起光強度依存性

各励起光強度における PL スペクトルを図 4-10 に示す。温度依存性と同様にすべての励起光強度の PL スペクトルをピーク分離した。その結果、5つの発光ピークの励起光強度依存性を表すことができた。各ピークの発光エネルギーの励起光強度依存性を図 4-11 に示す。

A、C ピークおよび D ピークの発光エネルギーは励起光強度に依存しない。それに対して、B ピークと E ピークの発光エネルギーは、励起光強度増加に伴い大きくなった。従ってこの2つのピークは DAP による発光である可能性が高い。なお、2.6.2. で DAP 発光のエネルギーは次式で表せることを述べた。

$$E_{DAP} = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon r^2} \quad (2.12)$$

ここで、クーロン項に注目する。DAP 発光のエネルギーはドナーとアクセプターの結合距離に依存する。遷移確率もドナーとアクセプターの結合距離に依存し、短いほど遷移確率は大きくなる。このため、励起光強度が増すと DAP 発光のエネルギーが大きくなる。一方で、励起光強度に発光エネルギーが依存しないような弱励起領域では、クーロン項が無視できると考えられる。図 4-10 では、励起光強度 3 mW 以下がこの領域にあたる。クーロン項が無視できると、この領域の発光エネルギーは単純に以下のようなようになる。

$$E_{DAP} = E_g - (E_D + E_A) \quad (4.3)$$

ここで、PR 測定から算出されたバンドギャップを  $E_g$  とすると、

$$(E_D + E_A) \sim 52 \text{ meV} \quad (4.4)$$

となる。したがって B ピークは 27 meV の活性化エネルギーを持ったドナー準位から、25 meV の活性化エネルギーを持ったカーボンアクセプター準位に遷移する発光であることがわかる。

また、ここで DAP 発光以外の発光機構についても述べる。バンドテイリングの影響や不純物（欠陥）の波動関数が重なるようになると、バンドギャップ中に状態密度が形成される。このような状態を介した発光は、励起光強度に対して発光エネルギーが依存する。それは次のように説明される。光によって生成された電子正孔対は、このようなバンドギャップ中の状態を低エネルギー側から占領する。つまり、光強度が増すにつれて生成される電子正孔対も増加し、低エネルギー側から飽和していき、高エネルギー側の準位を占領する。すると、高エネルギー側の準位を占領していたキャリアによる再結合が生じるため、発光エネルギーは励起光強度に依存を示す。このような状態密度をバンドギャップ中に作り出す欠陥の起源として、ポテンシャルの揺らぎ、クラスター、不純



物によるバンド形成が考えられる。

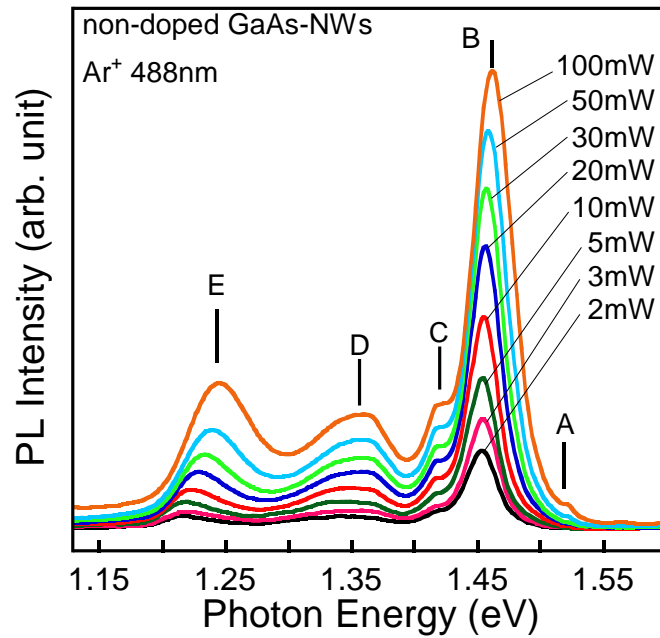


図 4-10 ノンドープ GaAs ナノワイヤの PL スペクトルの励起光強度依存性

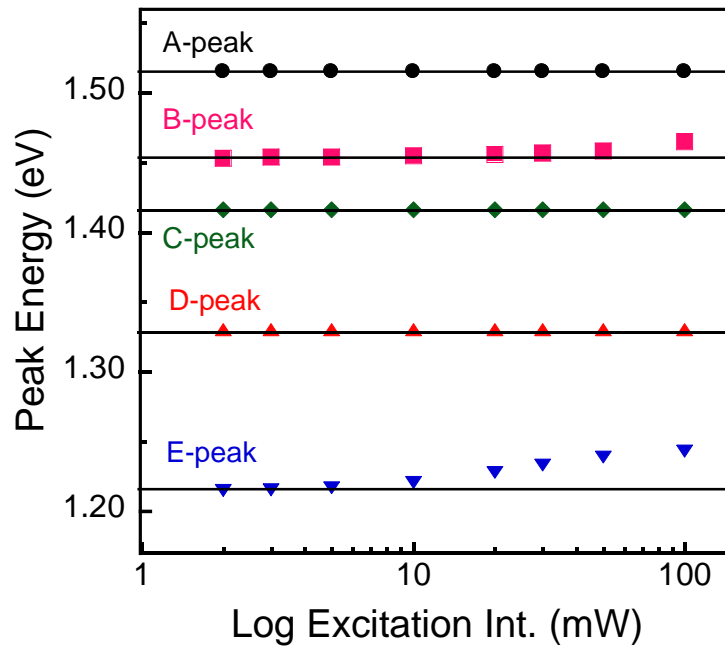


図 4-11 ノンドープ GaAs ナノワイヤの各励起光強度における各ピークの発光エネルギー

#### 4. 2. 3 ノンドープ GaAs ナノワイヤの各発光の起源

以上より、各ピークの発光起源は次のようになる。

1.515 eV の A ピークは 4.5 ~40 K の温度範囲でのみ観測され、バンドギャップとほぼ同じエネルギーを持つ発光である。PR 測定から算出されたバンドギャップが 1.517 eV であることから、A ピークとバンドギャップのエネルギー差は 2 meV であり、バンド間発光ではない。従って A ピークは、不明な浅い中性ドナー準位にトラップされた励起キャリアが価電子帯へと遷移する発光 ( $D_x^0$ , X) <sup>5,7)</sup>と判断した。

次に、1.465 eV の B ピークは全測定温度領域において支配的な発光ピークであり、室温まで観測することができた。この発光エネルギーは 1.492~1.495 eV で発光が観測された SI-GaAs バルク試料よりも約 30 meV 小さく、また、(i) 20 ~40 K において急激に強度が低下しており、(ii) 同温度範囲において発光エネルギーが高エネルギー側へシフトしていることから、DAP 発光であると判断した。また、前節で励起光強度依存性を調べることにより、B ピークが 27 meV の活性化エネルギーを持ったドナー準位から、25 meV の活性化エネルギーを持ったカーボンアクセプター準位に遷移する発光 ( $D_{un}^0$ ,  $C_{As}^0$ ) であることがわかった。中温から高温領域における発光エネルギーの温度依存性については、後の Si ドープ GaAs ナノワイヤと比較し、考察する。

1.465 eV の C ピークについては、SI-GaAs バルク試料では観測されず、エピタキシャル成長させた GaAs 試料でも観測されていない<sup>8)</sup>ことから、ナノワイヤ化により形成された準位に起因する発光であると考えられるが、詳細について

は不明である。

1.330 eV の D ピークと、1.423 eV の E ピークについては、それぞれ Cu による発光 ( $\text{Cu}_{\text{Ga}}$ ) と、Ga 空孔とドナーの複合体による発光 ( $\text{V}_{\text{Ga}}$ -donor complex) である<sup>8)</sup>。

#### 4. 3 Si ドープ GaAs ナノワイヤのバンドギャップの温度変化

図 4-12 に 50 K におけるノンドープ GaAs ナノワイヤと Si ドープ GaAs ナノワイヤの PR スペクトルを示す。Si ドープ GaAs ナノワイヤではノンドープ GaAs ナノワイヤと比較して小さくブロードなスペクトルが得られており、SI-GaAs バルク試料やノンドープ GaAs ナノワイヤのような、PR スペクトル特有のディップが観測されていない。これは Si をドープさせることでナノワイヤの結晶品質が低下し、レーザーによる電場が均一に起きていないことが考えられる。また、Si ドープ GaAs ナノワイヤの各温度のバンドギャップを、ノンドープ GaAs ナノワイヤと同様に算出したところ、図 4-13 のようになった。同試料のバンドギャップをノンドープ GaAs ナノワイヤと比較すると、全温度範囲で約 20 meV 低いことが分かった。この原因については PL 測定の結果と合わせて、後の 4. 4. 3. でさらに議論する。

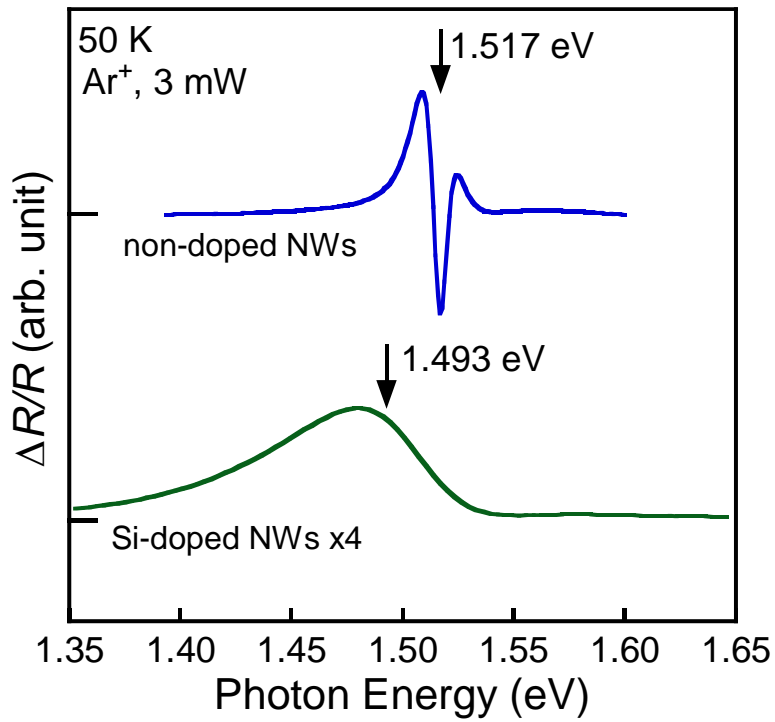


図 4 - 1 2 50 Kにおけるノンドープ GaAs ナノワイヤと Si ドープ GaAs ナノワイヤの PR スペクトル

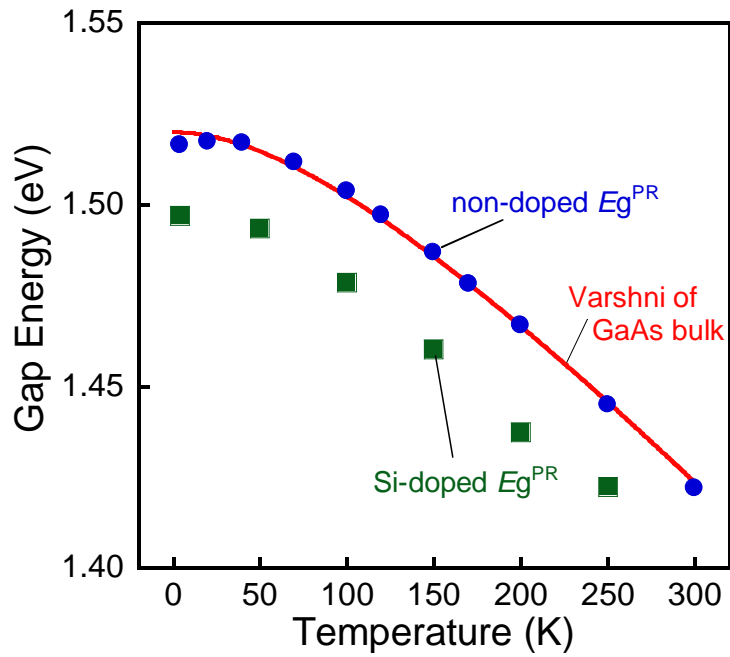


図 4 - 1 3 PR 測定から得られた各試料のバンドギャップの温度変化

## 4. 4 Si ドープ GaAs ナノワイヤの PL 測定結果

### 4. 4. 1 Si ドープ GaAs ナノワイヤの PL スペクトルの温度依存性

図4-14にSiドープGaAsナノワイヤの4.3～300 KにおけるPLスペクトルの温度依存性を示す。同試料のPLスペクトルはノンドープGaAsナノワイヤよりもブロードであり、発光強度が小さい。また、4.3 Kにおける1.45 eV付近のピークは、温度が上昇するとともに低エネルギー側にシフトしており、200 K以上では1.47 eV付近のピークが顕著に表れた。従って、SiドープGaAsナノワイヤにおいてもPLスペクトルの温度依存性をより詳細に調べるため、ノンドープGaAsナノワイヤと同様、ピーク分離を行い、それぞれの発光ピークについて議論する。

一例として、図4-15に40 KにおけるPLスペクトルのピーク分離結果を、同温度のノンドープGaAsナノワイヤ試料のPLスペクトルと合わせて示す。ピーク分離の結果、SiドープGaAsナノワイヤのPLスペクトルは3つのピークに分離することができた。これら3つのピークを高エネルギー側からF～Hピークと呼称する。各ピークの4.3 Kでの発光エネルギーは、Fピーク：1.494 eV、Gピーク：1.454 eV、Hピーク：1.412 eVであった。Fピークは4.3～40 Kのごく低温に限り観測されており、発光エネルギーは温度上昇とともに単調に減少した。また、GピークはノンドープGaAsナノワイヤのBピークとほぼ同じ発光エネルギーを持っていることがわかる。なお、120 KまではHピークが支配的なピークとなっているが、150 K以上ではHピークよりも低いエネルギーを持つピークが観測された。しかしながら、このHピークよりも低いエネルギー

一を持つピークは非常にブロードで低エネルギー側に裾を持つような形となっているため、フィッティングが複雑化すると考え、今回の議論からは除外したことを述べておく。

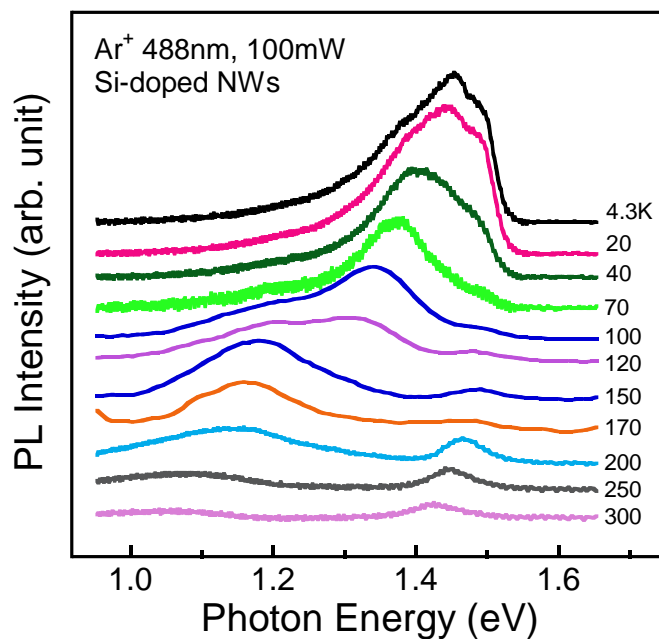


図 4-14 Si ドープ GaAs ナノワイヤの PL スペクトルの温度依存性

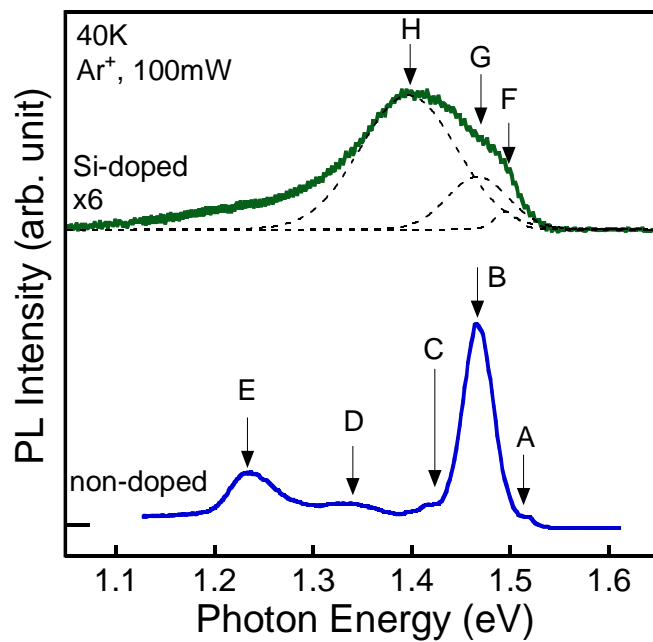


図 4-15 Si ドープ GaAs ナノワイヤの 40 K における PL スペクトルのピーク分離結果

図4-16に、Gピークの発光エネルギーとPR測定から算出されたノンドープおよびSiドープGaAsナノワイヤのバンドギャップの温度変化を示す。Gピークの発光エネルギーは4.3～40 Kの温度範囲で高エネルギー側へシフトし、70～120 KではPR測定から算出されたバンドギャップと同様の変化をした後、150 K以上ではSI-GaAsバルク試料およびノンドープGaAsナノワイヤのバンドギャップと同じ温度変化をしている。この温度変化はノンドープGaAsナノワイヤのBピークでも見られた。以下、Gピークの発光エネルギーの温度変化を、各温度領域において考察する。

4.3～40 Kの低温領域では、Gピークは温度上昇にともない急激に発光強度が低下し、発光エネルギーが高エネルギー側へシフトしている。これはBピーク同様、DAP発光の特徴と一致している。従ってGピークをDAP発光であると仮定すると、70～120 Kの中温領域では、ドナーとアクセプターがそれぞれイオン化することで、発光エネルギーが高エネルギー側へシフトしていると考えられる。また、高温領域においては、熱エネルギーによってそれぞれのキャリアが伝導帯、および価電子帯へ励起されることにより、バンド間遷移を捉えたものと考えられる。次節ではこの仮定の妥当性を調べるため、励起光強度依存性の解析を行う。

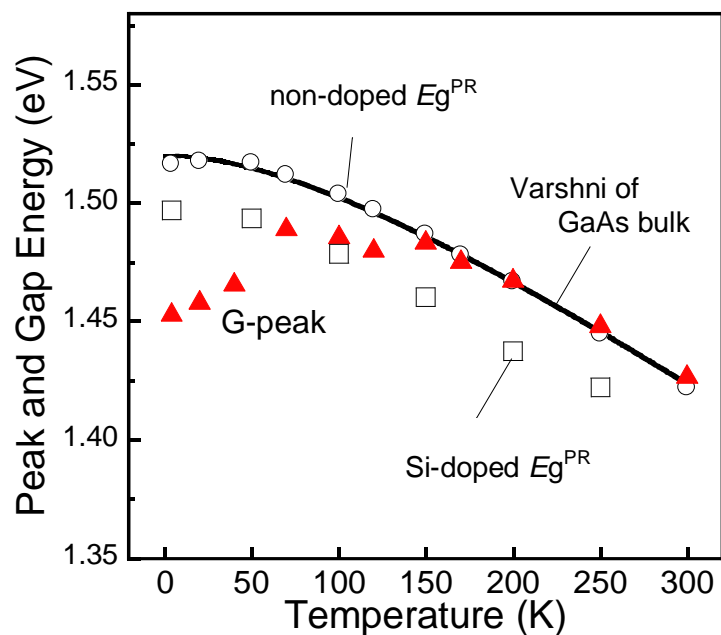


図4-16 GピークとPRから算出されたバンドギャップの温度依存性

#### 4. 4. 2 Si ドープ GaAs ナノワイヤの PL スペクトルの励起光強度依存性

図4-17にSiドープGaAsナノワイヤの各励起光強度におけるPLスペクトルを示す。ノンドープGaAsナノワイヤ同様、すべての励起光強度のPLスペクトルをピーク分離した結果、Fピークの発光エネルギーは励起光強度に依存しないが、GピークとHピークは、励起光強度増加に伴い発光エネルギーが高エネルギー側へシフトしていることが分かった。従ってGピークとHピークはDAPによる発光であることが確認され、特に、Gピークについては前節の仮定の妥当性が証明された。つまり、低温領域におけるGピークの発光エネルギーがノンドープGaAsナノワイヤのBピークとほぼ同じであり、また、同様の温度依存性を持っていることから、低温領域におけるGピークがBピークと同



じ DAP による発光であることが考えられる。なお、本測定では (2.12) 式のクーロン項が無視できる弱励起領域は取得していない。

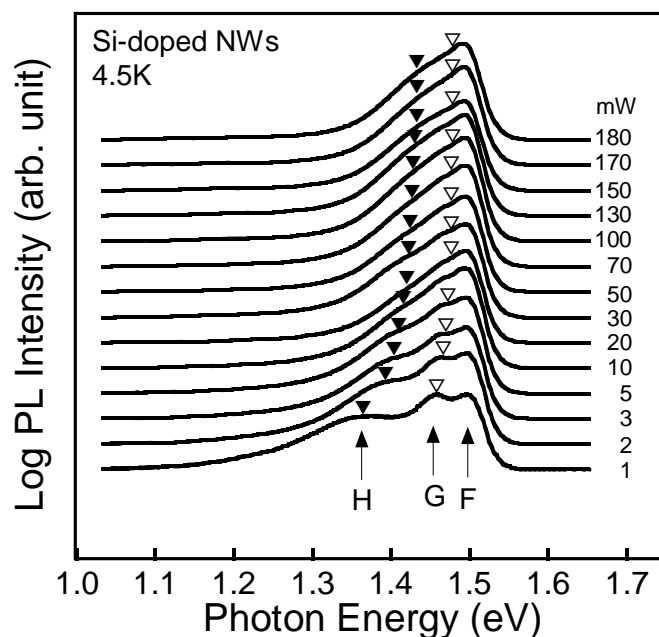


図 4-17 Si ドープ GaAs ナノワイヤの PL スペクトルの励起光強度依存性

#### 4. 5 Si ドープ GaAs ナノワイヤの各発光の起源

1.494 eV の F ピークは、4.3 ~ 40 K のごく低温に限り観測されており、発光エネルギーは温度上昇とともに単調に減少した。この振舞いはバンドギャップの温度依存性と同様であることから、F ピークはバンド端に付随した発光と判断できるが、PR 測定から算出されたバンドギャップは 1.497 eV であり、発光エネルギーとは 3 meV の差がある。従って F ピークはバンド間遷移ではないことがわかる。

ここで、G ピークの発光エネルギーと PR 測定から算出されたバンドギャップ

との関係について考える。PR 測定より、Si ドープ GaAs ナノワイヤのバンドギャップはノンドープ GaAs ナノワイヤのバンドギャップより約 20 meV 低い値が算出された。しかし、図 4-16 から明らかなように、低温領域において不明なドナー準位からカーボンアクセプター準位に遷移する DAP 発光 ( $D_{un}^0$ ,  $C_{As}^0$ ) と考えられる G ピークは、温度上昇とともにその発光エネルギーが高エネルギー側へシフトし、最終的にはノンドープ GaAs ナノワイヤや Varshni の式から期待される GaAs バルクのバンドギャップのエネルギーと一致した。これは温度上昇により  $D_{un}^0$  や  $C_{As}^0$  がイオン化され、高温領域ではバンド間発光を捉えたものと考えられるが、バンドギャップよりも大きなエネルギーを持つ発光は、本来観測されない。従って、PR 測定から算出されたバンドギャップの妥当性について考える必要がある。

Lee<sup>9)</sup>らは、Si を高濃度でドーピングした  $n$  型 GaAs に、室温での PR 測定と PL 測定を適用し、高縮退した半導体では PR 測定から算出されるバンドギャップと PL スペクトルの発光エネルギーが一致するが、非縮退半導体では、PR 測定がドナーバンド中の電子濃度が最大となるエネルギー ( $E_{max}$ ) を捉えることがあると報告している。また、 $E_{max}$  が最大となるのは電子濃度の最大値 ( $n_{max}$ ) が約  $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  の時と報告されており、 $n$  が  $n_{max}$  よりも小さい場合、PR 測定で算出されるバンドギャップが、PL スペクトルの発光エネルギーよりも小さくなる。また  $p$  型 GaAs の場合、 $p=4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  以上で縮退する。彼らの結果を図 4-18 に示す。

前述より、本研究における Si ドープ GaAs ナノワイヤの PR 測定から算出されたバンドギャップは、高温領域における G ピークのバンド間発光の発光エネルギーよりも小さい。本研究で用いた Si ドープ GaAs ナノワイヤのキャリア濃度は、(ナノワイヤ試料を成長させる際、同時に成長させた GaAs 基板上的 Si

ドープ GaAs 膜試料にホール測定を適用した結果)  $p=1.7\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  であり、 $p=4\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  より小さい。従って縮退は起こらず、フェルミ準位は価電子帯のトップよりも高い位置に存在することになる。つまり、Si ドープ GaAs ナノワイヤの PR 測定は、Si ドープにより形成されたナノワイヤ中のアクセプターバンドを捉えたものであり、バンド端変化を捉えたものではないと判断した。そのため、Si ドープ GaAs ナノワイヤのバンドギャップも、ノンドープ GaAs ナノワイヤや SI-GaAs バルク試料と同じであると考えられる。

以上のことから、1.494 eV の F ピークの発光エネルギーとバンドギャップのエネルギー差は約 25 meV となり、F ピークは伝導帯からカーボンアクセプター準位に遷移する発光と判断した。1.454 eV の G ピークはノンドープ GaAs ナノワイヤの B ピーク同様、ドナー準位からカーボンアクセプター準位に遷移する DAP 発光 ( $D_{\text{un}}^0$ ,  $C_{\text{As}}^0$ ) である。1.412 eV の H ピークは、120 K 以下で支配的なピークであり、溶液成長させた Si ドープ GaAs でも観測されている<sup>10)</sup>ことから、As 空孔と Si アクセプターによる DAP 発光 ( $V_{\text{As}}$ ,  $\text{Si}_{\text{As}}$ ) であると判断した。

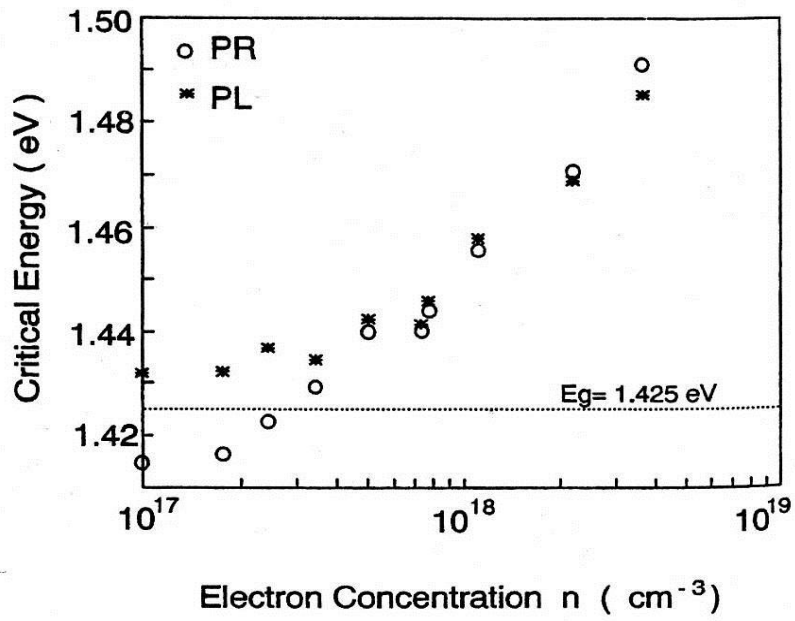


図4-18 高濃度でSiをドープしたGaAsのPR測定及びPL測定の結果<sup>9)</sup>

## 第4章 参考文献

- 1) S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices* 2nd ed., Wiley, New York, p. 15 (1987).
- 2) G. M. Martin, A. Mitonneau, and A. Mircea: *Electron. Lett.* **13**, 191 (1977).
- 3) A. Fukuyama, Y. Morooka, Y. Akashi, K. Yoshino, K. Maeda, and T. Ikari: *J. Appl. Phys.* **81**, 7567 (1997).
- 4) R. Romano-Moran and K. L. Ashiey: *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 427 (1973).
- 5) E. Grilli, M. Guzzi, R. Zamboni, and L. Pavesi: *Phys. Rev. B* **45**, 1638 (1992).
- 6) J. I. Pankove: *Optical Processes In semiconductors*, Dover (1971).
- 7) E. H. Bogardus and H. B. Bebb: *Phys. Rev.* **176**, 993 (1968).
- 8) E. W. Williams and H. B. Beer: in *Semiconductors and Semimetals*, ed. R. K. Willardson and A. C. Beer Vol. 8, Academic Press, New York, p. 323 (1972).
- 9) C. Lee, N.-Y. Lee, K.-J. Lee, J.-E. Kim, H. Y. Park, D.-H. Kwak, and H. C. Lee: *J. Appl. Phys.* **77**, 6727 (1995).
- 10) E. W. Williams and C. T. Elliott: *J. Phys. D* **2**, 1657 (1969).

## 第5章 Be ドープによる光学的特性の変化

第4章ではノンドープ GaAs ナノワイヤと Si ドープ GaAs ナノワイヤを用いて、ナノワイヤ化による影響や Si ドープによる特性変化を明らかにした。特に Si ドープ GaAs ナノワイヤでは Si 起因のアクセプターバンドが確認され、デバイス応用時の重要な知見を得た。本章では Ga サイトに置換することで p 型伝導を示す  $^{10}\text{Be}$  をドープすることで、p 型 GaAs ナノワイヤの確立およびその特性評価を行う。また、通常の膜試料では閃亜鉛鉱 (ZB) 構造をもつ GaAs が、ナノワイヤ化することで ZB 構造とウルツ鉱 (WZ) 構造が混在することが知られている。しかし、不純物ドープを行った試料に対して構造解析を行っている報告は無く、不純物ドープと結晶構造の関係は分かっていない。本章では p 型伝導を示す Be をドープした GaAs ナノワイヤをノンドープ GaAs ナノワイヤと比較することで Be ドープによる光学的特性の変化および、その結晶構造について研究した。

### 5. 1 Be ドープ GaAs ナノワイヤの結晶構造

図5-1に Be ドープ GaAs ナノワイヤの走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 像を示す。STEM 像からナノワイヤの中心付近と先端ではストライプ模様が確認できる。一般的に GaAs や InAs ナノワイヤでは WZ と ZB 構造の混在が確認されており<sup>2-5)</sup>、それらは STEM 像中に今回のようなストライプ模様を示す。そこで Be ドープ GaAs ナノワイヤの結晶構造を評価するため、高分解能 X 線回折 (HR-XRD) 測定を行った。HR-XRD による  $2\theta$ - $\omega$ 測定結果を図5-2に示す。28.44°の回折ピークは Si (111)基板の信号である。注目すべきは、多くのノンド

ープ GaAs ナノワイヤと異なり、Be ドープ GaAs ナノワイヤでは ZB 構造の  $27.30^\circ$  の回折ピークのみが観測された点である。山口らは As フラックスを変化させたノンドープ GaAs ナノワイヤに対して TEM 観察を行い、As フラックスの増加に伴い ZB 構造が支配的になることを報告している<sup>6)</sup>。本研究で用いた Be ドープ GaAs ナノワイヤの As フラックスは  $9.22 \times 10^{-6}$  Torr であり、彼らの報告における高フラックス条件と一致することから、ZB 構造が支配的になったものとする。したがって STEM 測定で観測されたこの特徴的なストライプ模様は ZB と WZ 構造ではなく、双晶や積層欠陥を示していることがわかり、Be をドープしても結晶構造への影響は小さいことが明らかになった。



図 5-1 Be ドープ GaAs ナノワイヤの STEM 像

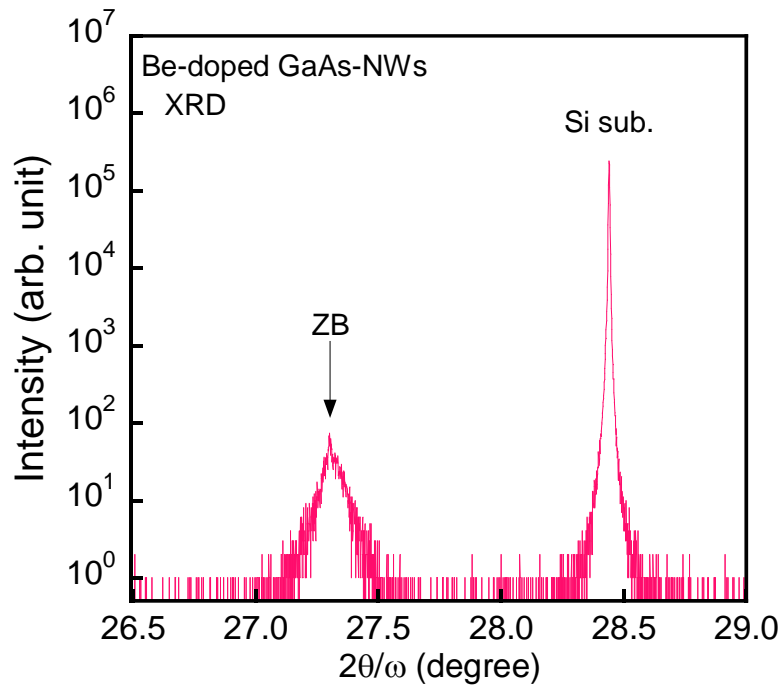


図 5 - 2 HR-XRD による  $2\theta-\omega$ 測定結果

## 5. 2 Be ドープ GaAs ナノワイヤのバンドギャップの温度依存性

図 5 - 3 に Be ドープ GaAs ナノワイヤの PR スペクトルの温度依存性を示す。本試料では全ての温度のスペクトルでピークとディップが観測されており、それらは温度の上昇に伴い低エネルギー側へシフトしている。図 5 - 4 には 40 K における PR スペクトルとそのフィッティング例を、ノンドープ GaAs ナノワイヤのものと比較して示している。両スペクトルを比較すると、Be ドープ GaAs ナノワイヤの PR スペクトルはノンドープ GaAs ナノワイヤのものとは比べ、強度が小さくブロードであることが分かる。(2.3)式の Aspnes の 3 次微分式から両試料のバンドギャップを算出すると、ノンドープ GaAs ナノワイヤは  $1.52 \pm 0.002$  eV であり、Be ドープ GaAs ナノワイヤでは  $1.50 \pm 0.01$  eV であった。また、両スペクトルのブロードニングパラメータを算出すると、ノンドープ GaAs



ナノワイヤでは7 meVであるのに対し、Be ドープ GaAs ナノワイヤでは50 meV と非常にブロードなスペクトルであることが分かった。通常、このブロードニングパラメータ $\Gamma$ は試料表面の結晶品質に依存し<sup>7)</sup>、レーザー照射部に均一な電場が発生している場合にはシャープな PR スペクトルが得られる。また、Devらはキャリア濃度の異なる試料に対して励起光強度変化 PL 測定を行い、キャリア濃度の増加に伴い $\Gamma$ が大きく増加することを報告している<sup>8)</sup>。このドーピングによるスペクトルの広がり、キャリア散乱に起因する。つまり、本試料でも Be ドープによってキャリア散乱が増加し、また結晶品質も低下していることがわかった。

Be ドープ GaAs ナノワイヤの 40 K におけるバンドギャップは、ノンドープ GaAs ナノワイヤと比較して約 20 meV 小さい。この原因として、Be ドープ GaAs ナノワイヤのフィッティングカーブが、高エネルギー側で大きくずれていることが考えられる。そこで、PR スペクトルをクラマース・クローニッヒ変換<sup>9)</sup> (Kramers-Kronig Transformation: KKT) することで絶対値スペクトルにし、ローレンツ関数によるピーク分離からバンドギャップを算出した。しかし、KKT スペクトルから算出したバンドギャップは、Aspnes の 3 次微分式を用いて算出したバンドギャップの誤差の範囲内であったことから、両試料の 20 meV の差を詳しく議論する必要がある。

図 5-5 に各試料のバンドギャップの温度依存性を示す。4. 1. で述べたように、ノンドープ GaAs ナノワイヤのバンドギャップは GaAs バルクと一致する。また、Si ドープ GaAs ナノワイヤではアクセプターバンドが形成しているため、全温度領域で約 20 meV 小さな値となっている。それに対し、Be ドープ GaAs ナノワイヤでは全温度領域でノンドープ GaAs ナノワイヤよりも小さな値となっているものの、低温領域と高温領域では異なるエネルギー差であり、

特異な温度依存性を示している。したがってより詳細な議論を行うため、次節で PL 測定結果を考察する。

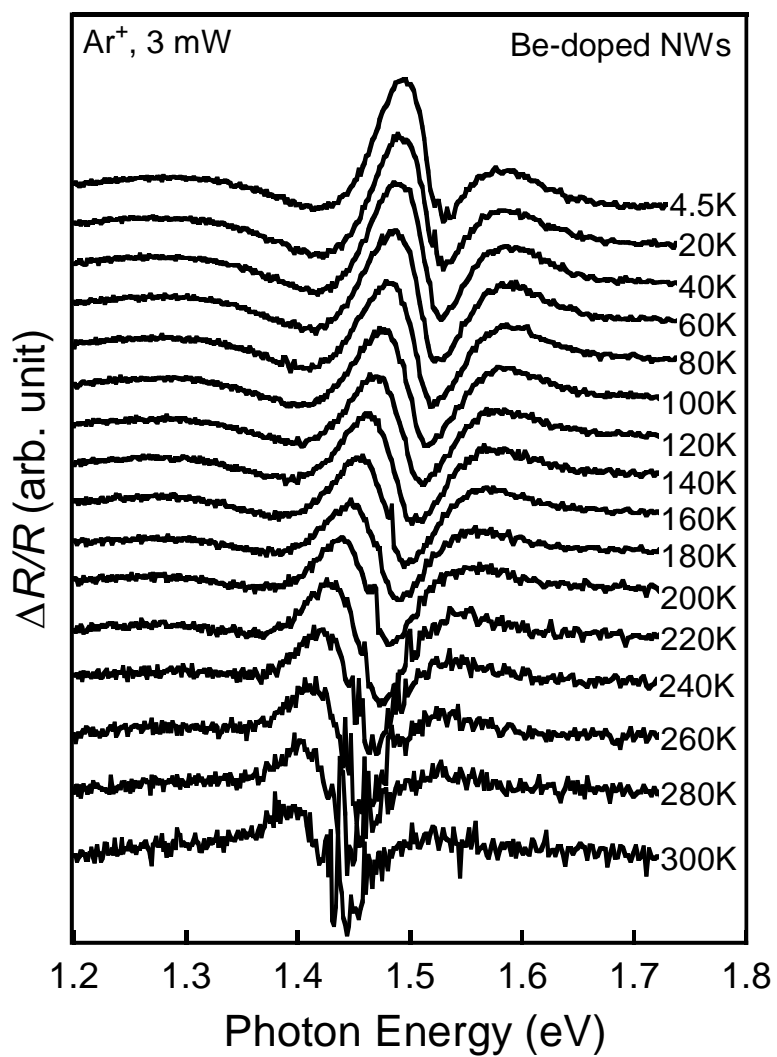


図 5 - 3 PR スペクトルの温度依存性

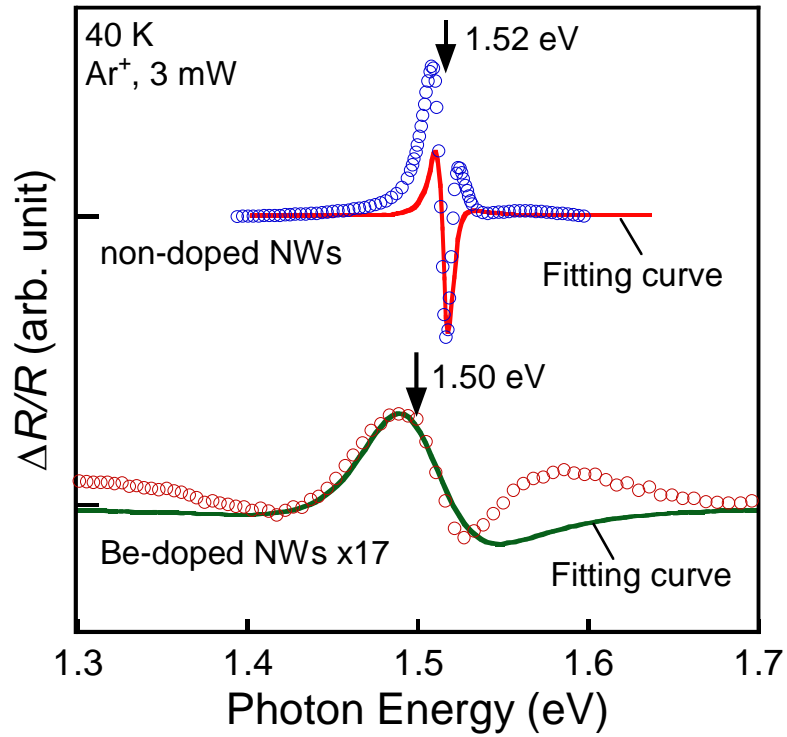


図5-4 ノンドープおよびBeドープGaAsナノワイヤのPRスペクトルとフィッティング結果

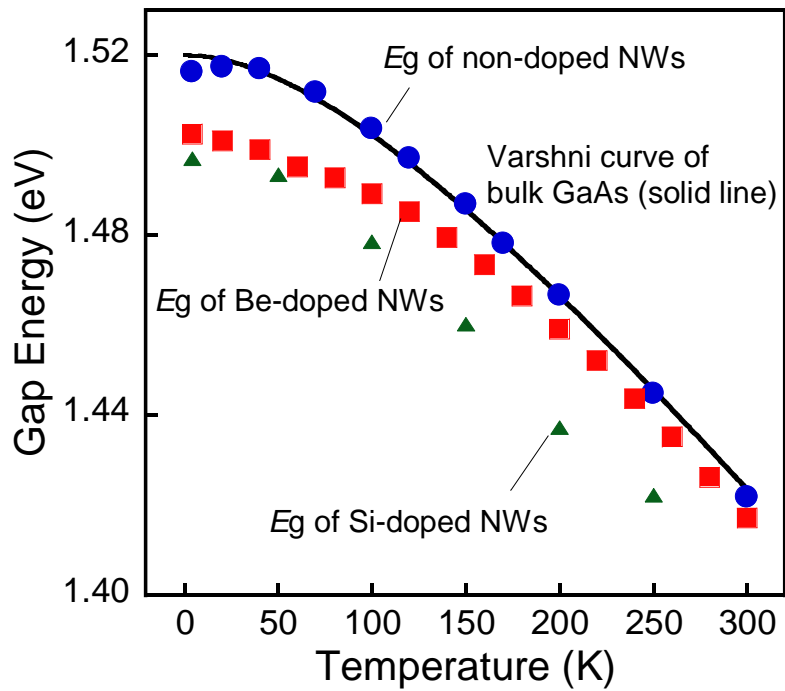


図5-5 各試料のバンドギャップの温度変化

### 5. 3 Be ドープ GaAs ナノワイヤの発光特性

図5-6にBeドープGaAsナノワイヤのPLスペクトルの温度依存性を示す。測定結果より、4.5 Kで1.497 eVのPLピークが確認され、そのピークが温度上昇とともに強度が減少し、低エネルギー側へシフトしていることが分かる。その際、他の発光ピークは観測されていない。このPLピークをノンドープおよびBeドープGaAsナノワイヤのバンドギャップと共にプロットしたものが図5-7であり、PLピークがPR測定で得られたバンドギャップと同様の温度特性を持つことが分かる。また、低温領域でのバンドギャップとPLピークエネルギーの差は約5 meVであり、これはGaAsの励起子結合エネルギーと一致する。したがってこのPLピークはBeドープによる不純物準位ではなく、低温領域では励起子による発光であり、温度上昇にともないバンド間発光となることが分かった。さらに上記の結果から、PR測定で得られた値が本試料のバンドギャップであることが明確になった。

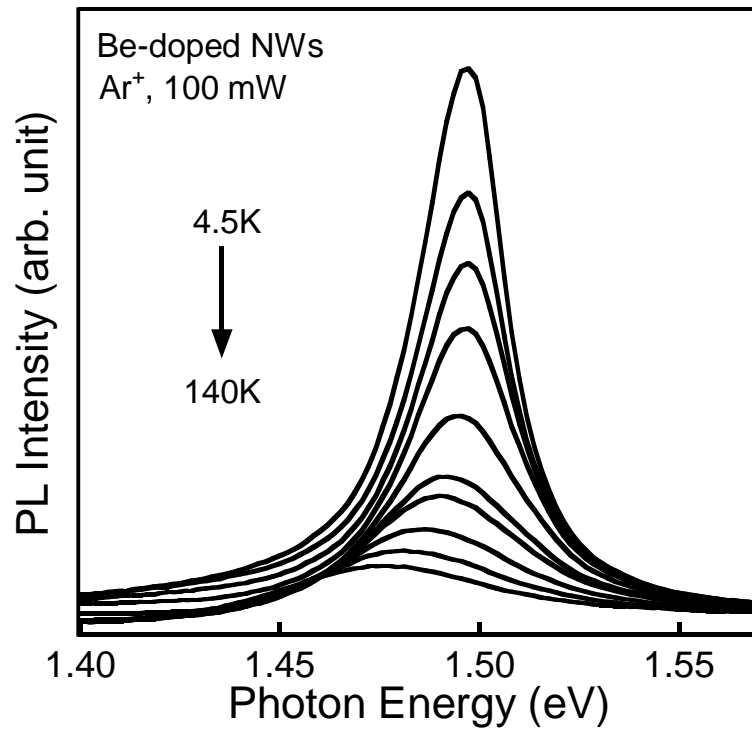


図 5 - 6 Be ドープ GaAs ナノワイヤの PL スペクトルの温度依存性

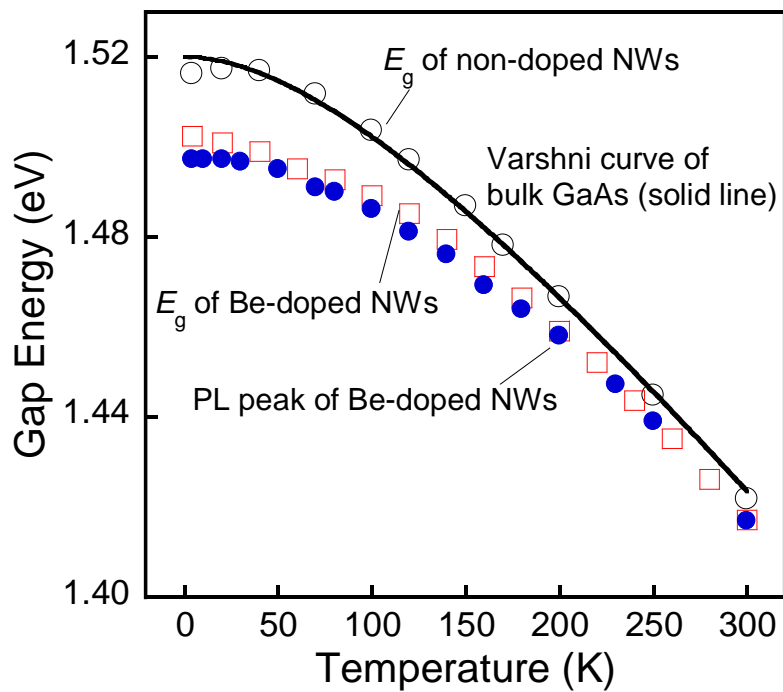


図 5 - 7 PL ピークエネルギーとバンドギャップの温度依存性

## 5. 4 Be ドープ GaAs ナノワイヤのバンドギャップ

前節までに Be ドープ GaAs ナノワイヤのバンドギャップが特異な温度特性を持つことを述べた。そこで本節では特異な温度依存性を持つ原因について議論する。

図 5-8 に、PR 測定から求めたノンドープおよび Be ドープ GaAs ナノワイヤ試料のバンドギャップを、フォノンの発光と吸収の式にボーズ・アインシュタインの関係式を含んだ (5.1) 式でフィッティングした結果を示す。

$$E(T) = E_B - \alpha_B \left( 1 + \frac{2}{e^{\theta/T} - 1} \right) \quad (5.1)$$

ここで、 $\alpha_B$  は電子格子相互作用の強さ、 $\theta$  は平均フォノン温度である。表 5-1 にはノンドープおよび Be ドープ GaAs ナノワイヤだけでなく、GaAs バルクと Be ドープ GaAs 膜に対してフィッティングした結果も示す。

表 5-1 各試料のフィッティング結果

| Sample         | $E_B$ (eV) | $\alpha_B$ (meV) | $\theta$ (K) |
|----------------|------------|------------------|--------------|
| SI bulk        | 1.55       | 34.7             | 165          |
| non-doped NWs  | 1.56       | 47.2             | 208          |
| Be-doped layer | 1.56       | 48.1             | 199          |
| Be-doped NWs   | 1.56       | 56.0             | 254          |

式 (5.1) は電子格子相互作用の強さと平均フォノン温度を考慮しており、これらはバンドギャップの温度変化に大きく起因する。表 5-1 より、両ナノワイヤ試料は全てのパラメータで GaAs バルクよりも大きな値を示しており、なかでも、Be ドープ GaAs ナノワイヤの電子格子相互作用は最も強く、また、最も高い平均フォノン温度となった。強い電子格子相互作用は変形ポテンシャルを

増加させ、バンドギャップを減少させる。したがって Be ドープ GaAs ナノワイヤでは強い電子格子相互作用によって低温領域でのバンドギャップが小さくなり、低温での特異な温度特性を引き起こしたと言える。ただし、40~120 K 間ではバンドギャップとフィッティングカーブにずれが存在する。この原因として、Be 原子の共有結合半径 (1.06 Å) が、Ga 原子 (1.26 Å) や As 原子 (1.18 Å) よりも小さいことが考えられる。つまり、Be 原子の共有結合半径が小さいために Be 原子の周りの格子が引き寄せられ、格子定数が減少する。ナノワイヤ試料では膜試料と比較して体積が制限されているため、膜試料よりも Be ドープによる影響が大きく出たと考えられる。その結果、低温領域でバンドギャップが大きくなり、40~120 K でフィッティングとのズレが生じたと言える。

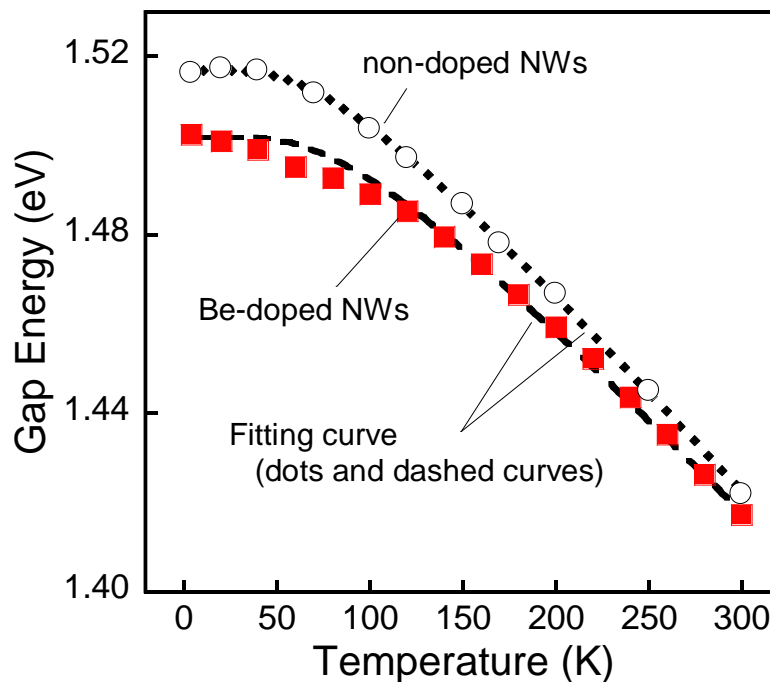


図 5-8 バンドギャップの温度変化と (5.1) 式によるフィッティング結果

## 第5章 参考文献

- 1) R. J. Malik, J. Nagle, M. Micovic, T. Harris, R. W. Ryan, and L. C. Hopkins, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 850 (1992).
- 2) P. Kusch, E. Grelich, C. Somaschini, E. Luna, M. Ramsteiner, L. Geelhaar, H. Riechert, and S. Reich: *Phys. Rev. B* **89**, 045310 (2014).
- 3) A. M. Graham, P. Corfdir, M. Heiss, S. Conesa-Boj, E. Uccelli, A. F. i Morral, and R. T. Phillips: *Phys. Rev. B* **87**, 125304 (2013).
- 4) S. Wirths, K. Weis, A. Winden, K. Sladek, C. Volk, S. Alagha, T. E. Weirich, M. von der Ahe, H. Hardtdegen, H. Lüth, N. Demarina, D. Grützmacher, and T. Schäpers: *J. Appl. Phys.* **110**, 053709 (2011).
- 5) R. Popovitz-Biro, A. Kretinin, P. V. Huth, and H. Shtrikman: *Cryst. Growth Des.* **11**, 3858 (2011).
- 6) M. Yamaguchi, J. H. Paek, and H. Amano: *Nanoscale Res. Lett.* **7** (2012) 558.
- 7) R. Y. Holiney, L. A. Matveeva, E. F. Venger, A. O. Livinenko, and L. A. Karachevtseva: *Appl. Surf. Sci.* **172** (2001) 214.
- 8) K. Dev, M. Y. L. Jung, R. Gunawan, R. D. Braatz, and E. G. Seebauer: *Phys. Rev. B* **68** (2003) 195311.
- 9) T. J. C. Hosea, *Phys. Status Solidi B* **182**, K43 (1994).



## 第6章 Si ドープ量による結晶構造およびバンド構造の変化

第4章では Si ドープによって Si 起因のアクセプターバンドが形成され、それに伴いナノワイヤが p 型伝導を示すことを述べた。また、第5章では Be をドープしたナノワイヤでは、ZB 構造のみが形成することがわかった。本章では、p 型伝導を示す Si のドープ量による光学的特性および結晶・バンド構造の変化について研究した。

### 6. 1 透過型電子顕微鏡 (TEM) による結晶構造解析

図6-1に Si のドープ量を変化させた3つの試料の TEM 像を示す。最もドープ量の少ない#1 試料 (図6-1(a)) では、画像中心より少し上部で格子の配列角度が変わっているものの、ZB 構造特有の連続的な格子の並びが確認できる。この配列角度が変わっている部分では双晶が発生しており、成長方向に向かって格子の角度が 180°回転している。これにより、双晶の上部では下部と比較して少し暗く見えており、広範囲を観察すると明暗のストライプが見られる (図6-2、全て ZB 構造)。一方、ドープ量を増加させた#2、#3 試料では画像中に WZ 構造特有のジグザグ構造が確認できる。さらにこの WZ 構造は Si のドープ量増加に伴い多く形成されていることが分かる。これらの特徴は、各試料につき10本以上のナノワイヤを観測しても、同一試料であれば同様の結果が得られた。以上のように、TEM 観察はナノワイヤの結晶構造解析に対して非常に強力な手法である。しかし、TEM ではナノワイヤの一部分のみの観察となり、また試料中の限られた本数のみを観察することになる。したがって、試料全体の各結晶構造の割合などを評価することはできない。そこで次節では高分解 XRD

(HR-XRD) 測定を行うことで試料全体の結晶構造評価を行う。

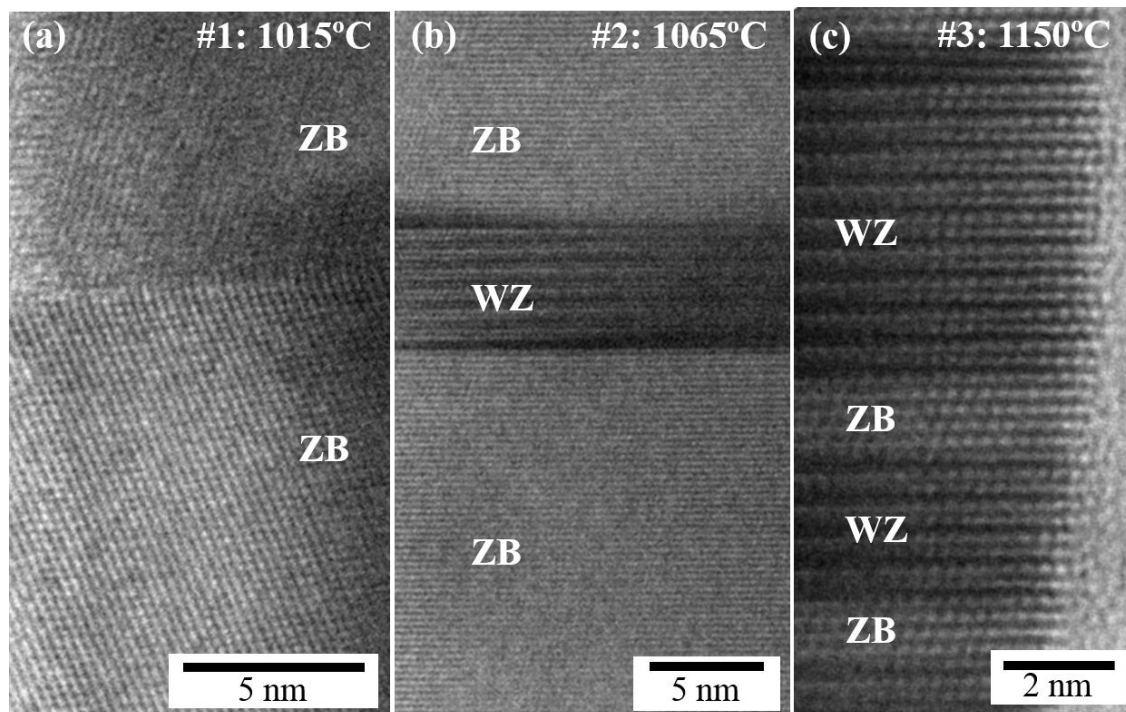


図6-1 各試料のTEM像

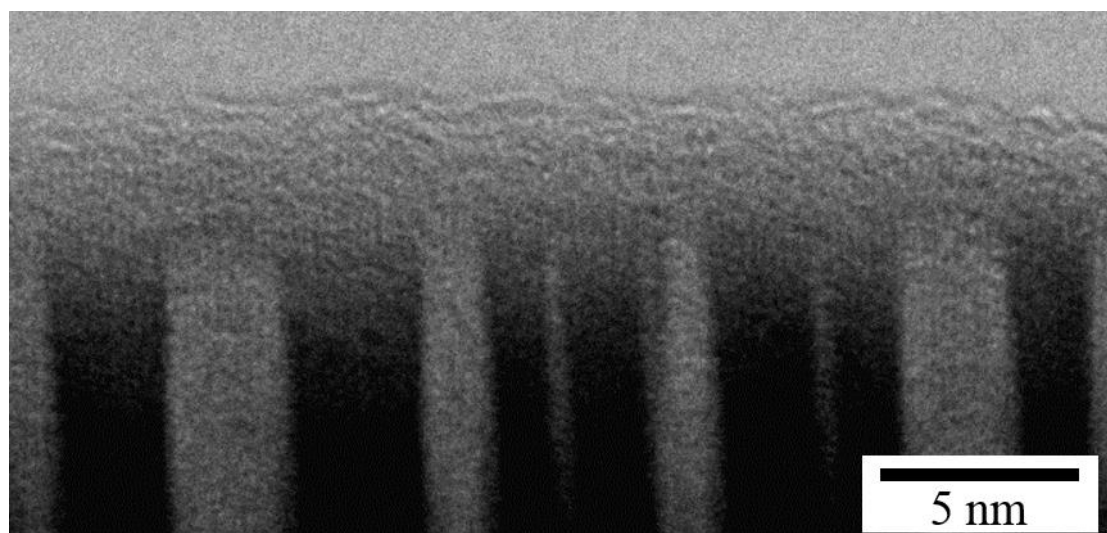


図6-2 双晶によるストライプ模様

## 6. 2 HR-XRD による結晶構造解析

図6-3に全試料のHR-XRD測定結果を示す。第4章のBeドープGaAsナノワイヤ試料同様、 $28.44^\circ$ にSi(111)の回折ピークが観測されている。また、 $27.13^\circ$ と $27.30^\circ$ にも回折ピークが観測された。これらの回折ピークがWZとZBのどちらの結晶構造を示しているかを判断するには、WZ構造のc軸方向の格子定数とZB構造のa軸方向の格子定数を知る必要がある。第一原理計算による2H多結晶GaAs中のc軸方向の格子定数は0.644および0.651 nmと報告されており<sup>1, 2)</sup>、また、実際にZB-GaAs上にWZ-GaAsをエピタキシャル成長させて測定した場合には、0.668 nmという値が報告されている<sup>3)</sup>。WZの(0002)面の格子面間隔と、ZBの(111)面の格子面間隔はそれぞれ0.328と0.326 nmである<sup>4)</sup>ことを考えると、WZのc軸方向の格子定数は $c = 0.656$  nm、ZBのa軸方向の格子定数は $a = 0.565$  nmと算出されるので、本XRD測定結果における $27.13^\circ$ の回折ピークはWZ(0002)、 $27.30^\circ$ の回折ピークはZB(111)の回折ピークと同定した。

上述の結果を用いることで、各試料のWZ構造の比( $R = \text{WZ}/\text{ZB}$ )を算出した結果を図6-4に示す。この結果、Siのドープ量増加にともない試料全体のWZ構造の割合が増加していることが分かった。この結果は前節のTEM観察の結果と一致する。山口らはAsのフラックス増加にともない $R$ が減少することを報告しているが<sup>5)</sup>、本測定試料は全て同じAsセル温度を適用している。また、第4章で研究したBeドープGaAsナノワイヤでは、本測定試料とAsセル温度の差が $5^\circ\text{C}$ であるにもかかわらず、ZB構造のみが形成されていた。このことから、WZ構造の混在はSiドープに依存していること判断できる。

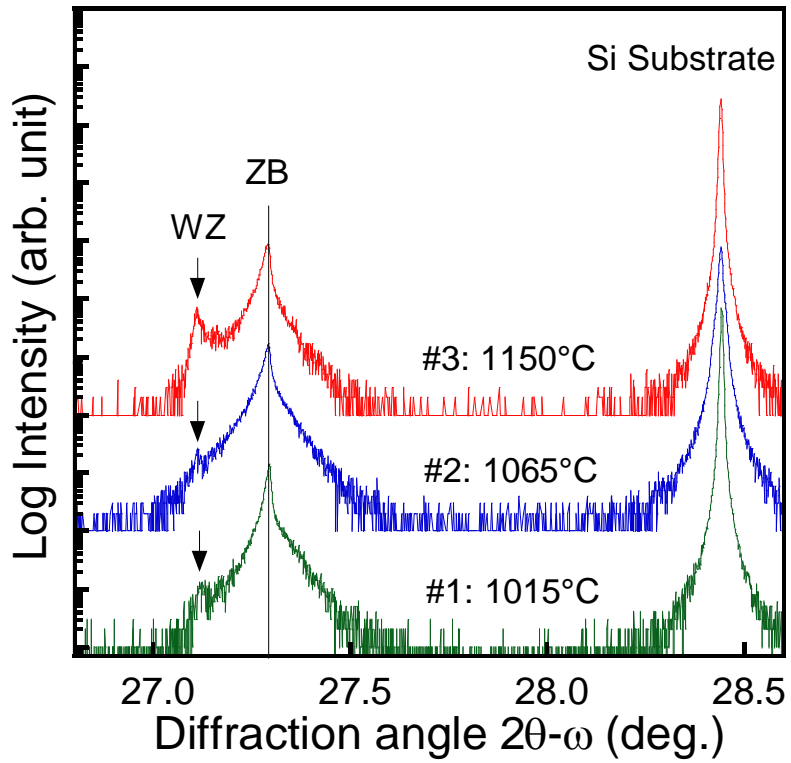


図 6 - 3 各試料の HR-XRD 測定結果

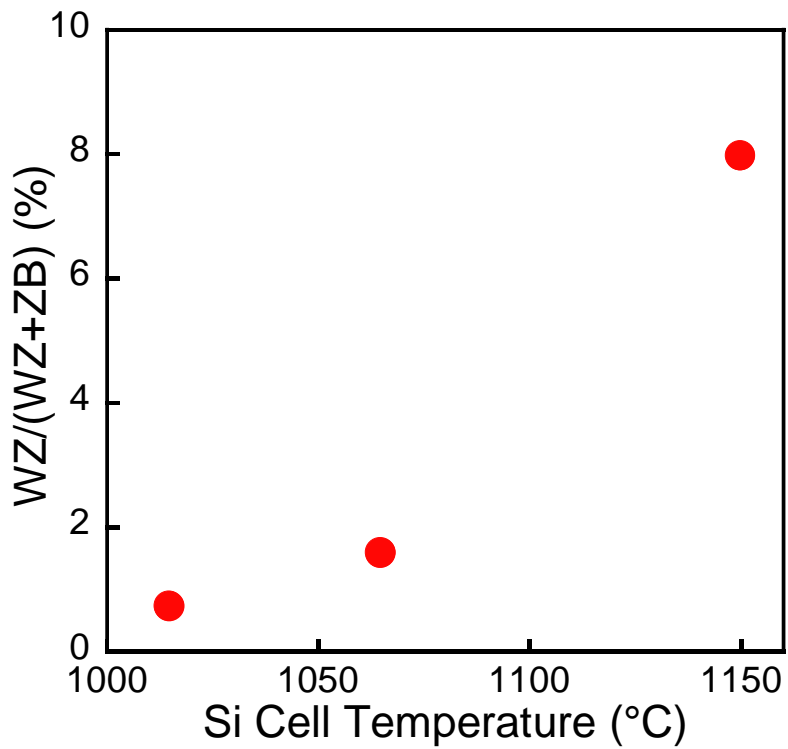


図6-4 XRD 回折ピーク強度から算出した WZ/ZB 比

### 6. 3 PR 測定によるバンド構造解析

図6-5に、クラマース・クロニツヒ変換により絶対値化させた、4.5 Kにおける全試料の PR 絶対値スペクトルを示す。図から分かるように、全てのスペクトルが左右非対称な形状をしている。これらのスペクトルに対してローレンツ関数を用いたピーク分離を行ったところ、#1 と#3 試料では2つ、#2 試料では3つのピークが得られた。この時、1.49 eV の B ピークは全ての試料で観測されたのに対し、#1 試料では1.43 eV のピーク、#3 試料では1.51 eV のピークがそれぞれ観測されていない。また、各試料でピークの強度や半値幅は変化しているが、ピーク位置に変化は見られなかった。各ピークの位置は図6-4中に点線で示す。

第4章で述べたように、一般的に、GaAs バルク試料は1.51~1.52 eV にバンドギャップをもつ。1.51 eV の A ピークは#1 および#2 試料で観測されており、TEM や XRD 測定から、両試料では ZB の割合が#3 試料に比べて大きいことが分かっている。したがって、A ピークは#2 および#3 試料の ZB 構造部のバンドギャップを観測したものである。

1.49 eV の B ピークは、ZB のバンドギャップである A ピーク (1.51 eV) よりも 20 meV 小さな値を示す。第4章で Si ドープ GaAs ナノワイヤでは少量のドーピングでも Si 起因のアクセプターバンドが形成されることを述べた<sup>6,7)</sup>。したがって、B ピークは試料中の ZB 構造内に形成されたアクセプターバンドと、伝導帯間のエネルギー差を検出したものと判断できる。

1.43 eV の C ピークは#2、#3 試料と、Si のドーピング量を多くした試料で観測さ

れた。WZ-GaAs のバンドギャップは ZB-GaAs よりも 30~33 meV 大きいことが、PL 測定の結果から報告されている<sup>8,9)</sup>。したがって、C ピークは ZB と WZ 構造のどちらのバンド間エネルギーでもないことが分かる。そこで、C ピークと同じエネルギーで発光が観測されている PL 測定の結果を次節で述べ、本 PR 測定の結果と合わせて議論する。

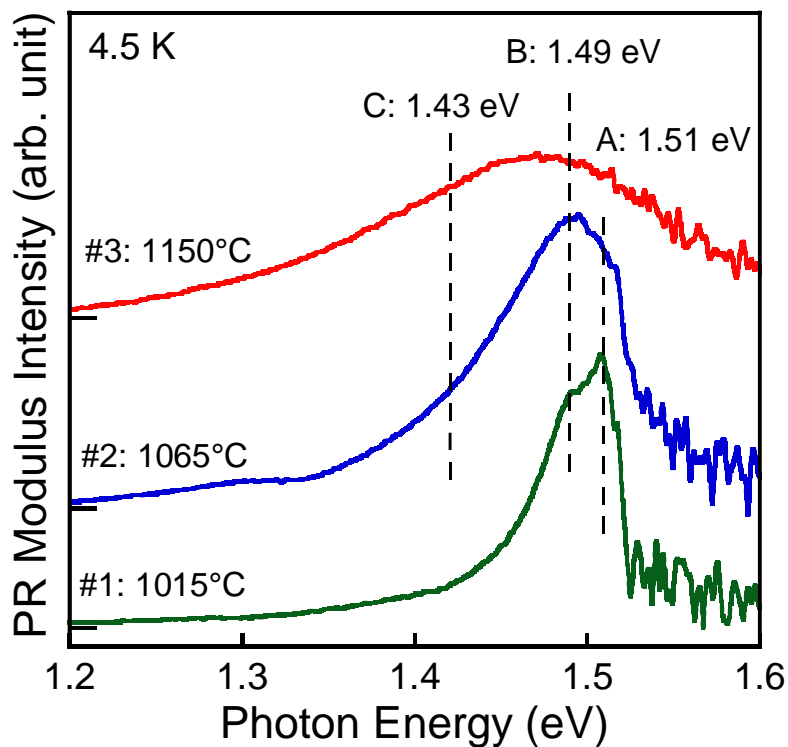


図 6-4 全試料の PR 絶対値スペクトルおよび各ピークのエネルギー位置

#### 6. 4 PL 測定結果を考慮したバンド構造解析

図 6-5 に #3 試料の PL スペクトルを示す。ガウス関数を用いたピーク分離を行ったところ、PR 測定と同じエネルギーである、1.51、1.49、1.43 eV の発光ピークが得られた。前節の PR 測定より、1.51 と 1.49 eV のピークは ZB 構造部

のバンド間発光と、伝導帯と Si 起因のアクセプターバンド間の発光であることが分かる。しかし 1.43 eV のピークに関しては、GaAs 中に一致する不純物準位が存在しない。90 meV のイオン化エネルギーをもつ Au が 1.43 eV に発光準位を形成することはあるが、本試料は無触媒成長で作製されているため、Au による発光とは考えられない。また、第 5 章で述べた ZB 構造のみを有する Be ドープ GaAs ナノワイヤでも 1.43 eV の発光は観測されていない<sup>7)</sup>。

一般的に PR 測定は、あるバンドから他のバンドへの遷移エネルギーを検出することから、PR 測定で得られた 1.43 eV の C ピークも、ナノワイヤ中のバンド間遷移と考えられる。TEM 観察より、#2 と #3 試料では多くの WZ/ZB 構造が混入していたことから、タイプ II バンドの形成を仮定し、議論を行う。

GaAs 中に WZ/ZB のタイプ II バンドが形成された場合、バンド構造は図 6-6 のようになる。理論計算による伝導帯と価電子帯のバンドオフセットはそれぞれ 117 と 84 meV である<sup>8)</sup>。このとき、ZB の伝導帯下端と WZ の価電子帯上端のエネルギー差は 1.43 eV となり、PR で得られた C ピークおよび PL スペクトル中の 1.43 eV 発光ピークと非常に良い一致を示す。ここで、WZ および ZB 構造の厚さ非常に薄く、タイプ II バンド中に量子準位が形成されていれば、励起光強度変化 PL 測定においてピークシフトが発生するはずである。しかし、本試料では励起光強度変化 PL 測定による発光ピークのシフトは観測されなかった。したがって本試料では WZ と ZB 構造間の距離が十分に長く（各構造部が十分な厚さをもっており）、量子準位は形成されていないことが分かった。

図 6-5 中の 1.43 eV のピークは #3 試料において支配的なピークである。一方、#1 試料では 1.43 eV ピークは明確に観測されていない。この原因には、ナノワイヤ中の WZ 構造の割合  $R$  が関係する。つまり  $R$  が小さい場合、WZ/ZB 界面が形成されにくく、 $R$  が大きくなるに従い WZ/ZB 界面が増加する。このこ

とは TEM 測定からも明らかであり、WZ/ZB 界面が少なければ 1.43 eV のバンド間遷移や発光は起き難い。ここで、バンド内のキャリア遷移・再結合について考えると、通常、生成された電子とホールはより低いエネルギー状態に緩和する。つまり、現在のタイプ II バンド構造では、電子は ZB 構造部の伝導帯下端に蓄積し、ホールは WZ 構造部の価電子帯上端に蓄積する。このとき、各構造部の間隔が小さければ、蓄積した電子とホールの波動関数は WZ/ZB 界面でそれぞれ重なり合い、キャリア再結合が可能となる。しかし、本試料のように空間的に分離されたキャリアが再結合することは難しく、1.43 eV ピークのように支配的になるとは考えにくい。そこで考えられるのが、ナノワイヤ中の欠陥や歪である。特に WZ/ZB 界面では格子定数の違いから欠陥や歪が生じており、これらはキャリアの再結合中心となりやすい。また、歪によってバンドが傾くことで、より再結合しやすい状態となる。したがって、キャリア再結合は WZ/ZB 界面で起きやすくなることから、1.43 eV のピークが支配的になることが説明できる。

また、PR 測定における#2 と#3 試料のピーク強度および半値全幅 (FWHM) を比較したものを表 6-1 に示す。表より、#3 試料の 1.43 eV ピークが#2 試料と比較して大きな値となっていることが分かる。これらのパラメータは Si のドーパ量に依存していることから、WZ 構造比  $R$  に依存していると判断できる。このことは PL 測定の結果と同様の結果であり、 $R$  の増加にともない WZ 構造の価電子帯上端から ZB 構造の伝導帯下端への電子遷移も支配的になっていることわかる。これらの結果から、Si のドーパ量を制御し、WZ と ZB 構造を制御することで、幅広いエネルギーの光を吸収できる、高効率太陽電池および受光素子の開発が可能となる。

一方、FWHM の増加は結晶品質低下によるキャリア散乱の増加を示している



ことから<sup>10)</sup>、 $R$ 増加によりキャリア寿命が低下していることが分かった。

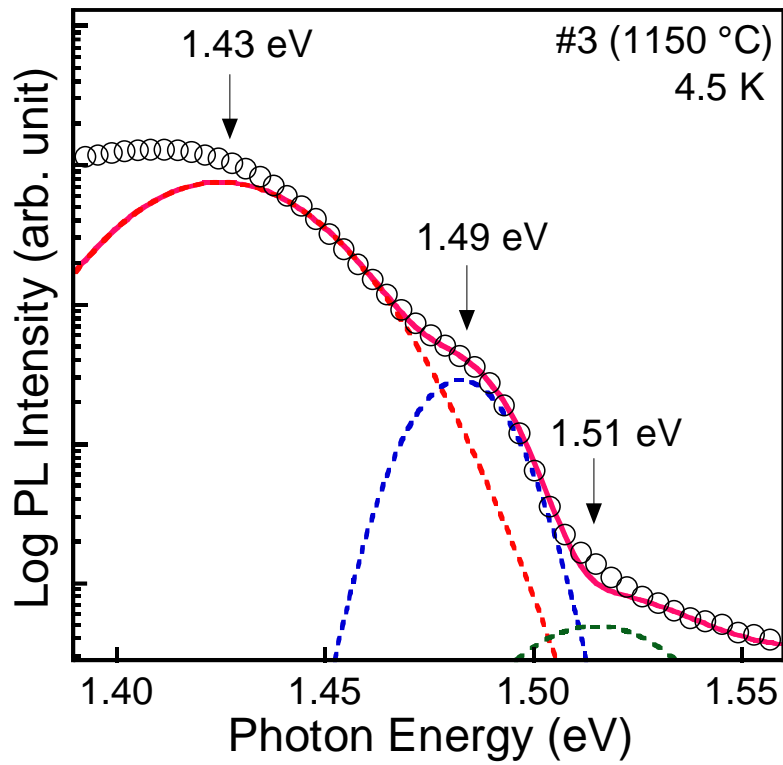


図 6 - 5 4.5 K における#3 試料の PL スペクトルとピーク分離結果

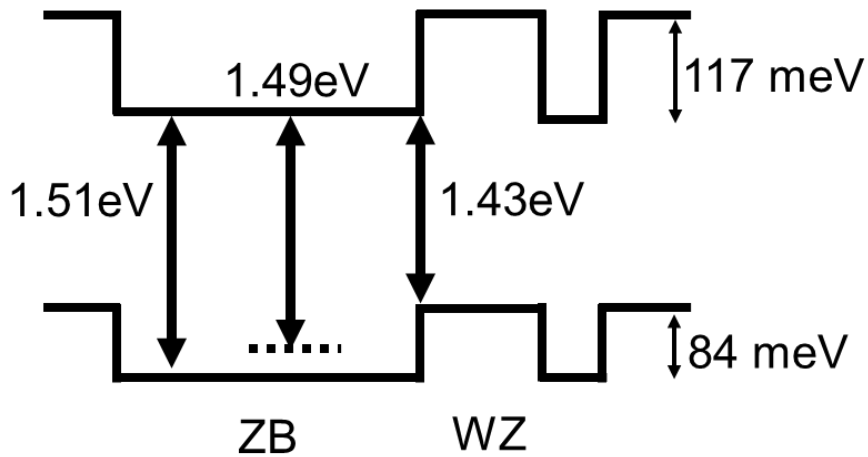


図 6 - 6 WZ/ZB GaAs のタイプ II バンド構造の概略図

表 6 - 1 各ピークのパラメータ

| Peak Position (eV) | Sample | Intensity ( $\times 10^{-3}$ ) | FWHM (meV) |
|--------------------|--------|--------------------------------|------------|
| 1.43               | #2     | 1.38                           | 125        |
|                    | #3     | 1.71                           | 201        |
| 1.49               | #1     | 3.76                           | 50         |
|                    | #2     | 4.70                           | 72         |
|                    | #3     | 1.96                           | 143        |

## 第 6 章 参考文献

- 1) C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger: Phys. Rev. B **46**, 10086 (1992).
- 2) C. Panse, D. Kriegner, and F. Bechstedt: Phys. Rev. B **84**, 075217 (2011).
- 3) R. Gurwitz, A. Tavor, L. Karpeles, I. Shalish, W. Yi, G. Seryogin, and V. Narayanamurti: Appl. Phys. Lett. **100**, 191602 (2012).
- 4) M. I. McMahon and R. J. Nelmes: Phys. Rev. Lett. **95**, 215505 (2005).
- 5) M. Yamaguchi, J. H. Paek, H. Amano: Nano. Res. Lett. **7**, 558 (2012).
- 6) A. Suzuki, T. Mori, A. Fukuyama, T. Ikari, J. H. Paek, and M. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 06GH08 (2011).
- 7) A. Suzuki, A. Fukuyama, H. Suzuki, K. Sakai, J. H. Paek, M. Yamaguchi, and T. Ikari: Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 05FV03 (2014).
- 8) M. Murayama and T. Nakayama: Phys. Rev. B **49**, 4710 (1994).
- 9) T. B. Hoang, A. F. Moses, H. L. Zhou, D. L. Dheeraj, B. O. Fimland, and H. Weman: Appl. Phys. Rev. **94**, 133105 (2009).
- 10) K. Dev, M. Y. L. Jung, R. Gunawan, R. D. Braatz, and E. G. Seebauer: Phys. Rev. B **68**, 195311 (2003).

## 第7章 結論

本研究では、フォトリフレクタンス (PR) 法、フォトルミネッセンス (PL) 法、高分解 X 線回折 (HR-XRD) 法、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、GaAs ナノワイヤの光学的特性および結晶構造を調査した。

第4章にてナノワイヤ化および Si ドープによる特性変化について述べた。まず、SI-GaAs バルク試料、ノンドープ GaAs ナノワイヤ、Si ドープ GaAs ナノワイヤに PR 測定を適用し、得られた PR スペクトルに対して Aspnes の 3 次微分式を用いてフィッティングを行うことによりバンドギャップを算出した。その結果、ノンドープ GaAs ナノワイヤのバンドギャップは SI-GaAs バルク試料と同じであることが分かった。また、Si ドープ GaAs ナノワイヤではノンドープ GaAs ナノワイヤよりも約 20 meV 低い値が得られた。

次に、各試料に対して温度変化させた PL 測定を行った。さらに、ノンドープ GaAs ナノワイヤと Si ドープ GaAs ナノワイヤに対しては励起光強度変化 PL 測定も行った。得られた PL スペクトルをガウス関数でピーク分離した結果、SI-GaAs バルク試料では 2 つ、ノンドープ GaAs ナノワイヤでは 5 つ (A~E)、Si ドープ GaAs ナノワイヤでは 3 つ (F~H) の主要なピークが観測された。SI-GaAs バルク試料の 2 つのピークは、それぞれ伝導帯からカーボンアクセプター準位に遷移する発光 ( $e, C_{As}^0$ )、ドナー準位からカーボンアクセプター準位に遷移する発光 ( $D_x^0, C_{As}^0$ ) であった。次に、ノンドープ GaAs ナノワイヤの主なピークである B ピークの活性化エネルギーを算出すると、約 25 meV であった。これはカーボンの活性化エネルギーと一致しており、B ピークがカーボンアクセプター準位に起因する発光であることが分かった。また、20 K~40 K

にかけて PL 強度が急激に減少している点や、同温度範囲でピーク位置がブルーシフトしている点、さらに、励起光強度を変化させた PL 測定を行ったところ、励起光強度の増加に伴い、ピーク位置がブルーシフトしている点から、ドナー・アクセプターペア発光 (DAP) であることが分かった。したがって B ピークはドナー準位からカーボンアクセプター準位に遷移する DAP 発光 ( $D_{un}^0$ ,  $C_{As}^0$ ) であることが分かった。なお、その他の発光起因については、A ピークはドナー準位から価電子帯へ遷移する発光 ( $D_x^0$ ,  $X$ )、D ピークは Cu による発光 ( $Cu_{Ga}$ )、E ピークは Ga 空孔とドナーの複合体による発光 ( $V_{Ga}$ -donor complex) である。また、Si ドープ GaAs ナノワイヤのブロードな 3 つのピークについては、励起光強度増加により G ピークと H ピークにブルーシフトが見られた。したがって各ピークの発光起因は、F ピークは伝導帯からカーボンアクセプターに遷移する発光、G ピークはノンドープ GaAs ナノワイヤの B ピークと同く ( $D_{un}^0$ ,  $C_{As}^0$ )、H ピークは As 空孔と Si アクセプターによる DAP 発光 ( $V_{As}$ ,  $Si_{As}$ ) であることが分かった。

以上より、ナノワイヤ試料では Cu や  $V_{Ga}$  などの欠陥準位や不純物準位が多く観測されており、SI-GaAs バルク試料よりも結晶品質が低下していることがわかった。しかし、ノンドープ GaAs ナノワイヤでは SI-GaAs バルク試料よりも PL 強度が大きい。これは、ナノワイヤ中では光励起されたキャリアの拡散が抑制され、発光再結合確率が大きくなったと考えられる。また、ノンドープ GaAs ナノワイヤと Si ドープ GaAs ナノワイヤの両試料から ( $D_{un}^0$ ,  $C_{As}^0$ ) による発光が観測されていることから、 $D_{un}^0$  は ナノワイヤ成長時に混入することが分かった。さらに、Si ドープ GaAs ナノワイヤでは約 1.4 eV 付近に ( $V_{As}$ ,  $Si_{As}$ ) に起因するブロードで小さな発光が観測された。PR 測定において Si ドープ GaAs ナノワイヤのバンドギャップがノンドープ GaAs ナノワイヤよりも約 20 meV

低い値が得られたが、これは伝導帯と  $\text{Si}_{\text{As}}$  のアクセプターバンドの変化をとらえたものであり、バンド端変化を捉えたものではないことが分かった。

第5章では Be ドープによる光学的特性変化および結晶構造について述べた。Be ドープ GaAs ナノワイヤの走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 像では、ナノワイヤの中央と先端に明暗のストライプ構造が確認された。高分解 X 線回折 (HR-XRD) 測定の結果から、本試料では閃亜鉛 (ZB) 構造が支配的であり、ウルツ鉱 (WZ) 構造は確認されなかった。このことから、STEM 像で観測されたストライプは、ナノワイヤ中の双晶や積層欠陥を観測していると判断した。また、PR 測定の結果、Be ドープ GaAs ナノワイヤのバンドギャップの温度依存性はノンドープ試料とは異なり、特異な温度特性を持つことが分かった。PL 測定では全測定温度範囲で1つのピークが観測され、この発光が、低温では励起子による発光であり、温度上昇とともにバンド間発光となっていることが分かった。したがって、PR 測定で得られたエネルギーは試料のバンドギャップを観測していることが確認された。さらに、バンドギャップの温度特性をフォノンの発光と吸収の式にボーズ・アインシュタイン統計を考慮した式でフィッティングした結果、Be ドープ GaAs ナノワイヤでは強い電子格子相互作用が発生していることが分かった。また、Be 原子が Ga や As 原子よりも小さな共有結合半径を持つことから、ナノワイヤ中に格子歪が発生し、バンドギャップが全温度範囲で小さくなることも明らかにした。

第6章では p 型伝導を示すことが分かった Si をドーパントに用い、そのドーパ量を変化させることで、GaAs ナノワイヤの結晶構造およびバンド構造の変化について述べた。TEM 測定より、Si のドーパ量を増加させるとナノワイヤ中の

WZ 構造の割合が増加することを明らかにした。また、TEM 測定では試料中の一部のナノワイヤのみを観察することになるため、試料全体の結晶構造を調べるため、HR-XRD 測定を行った。その結果、TEM 測定同様、Si のドーピング量増加にともない WZ 構造比が増加することがわかった。さらに、WZ と ZB 構造が混在するナノワイヤ中のバンド構造を調べるため、PR および PL 測定を行った。その結果、ZB 構造中のバンド間遷移・発光や伝導帯と Si に起因するアクセプターバンド間の遷移・発光の他、WZ/ZB 界面でのインターバンド間、つまり、ZB の伝導帯下端と WZ の価電子帯上端間の遷移・発光が観測された。さらにインターバンド間の遷移・発光は、Si のドーピング量増加にともない支配的となることも明らかにした。この結果、GaAs ナノワイヤは Si ドーピングによって WZ が混在し、タイプ II バンドが形成されることが分かった他、Si のドーピング量を調整することで結晶構造の制御が可能であることが分かった。

以上より、本研究で得られた Si 基板上 GaAs ナノワイヤの光学的特性は、今後の GaAs ナノワイヤ成長技術開発において非常に重要な知見である。なかでも、結晶構造の制御方法が不明なことで停滞していたナノワイヤ研究において、本研究成果は重要なブレークスルーとなり得るものと考えられる。

## 謝辞

本研究は多くの方々のご指導とご協力により達成できたものであります。

学部4年次から6年間、研究に対する考え方や姿勢、また進路等で様々な助言・ご指導して下さった福山敦彦准教授に心から感謝御礼申し上げます。

本学工学部 碓哲雄教授、鈴木秀俊准教授には、学部4年次から現在に至る長きに渡って、絶えずご指導いただき、深く感謝しております。

名古屋大学 故山口雅史准教授、白知鉉氏（現 LG Innotek）には、こちら側の大変身勝手な要求にも即座に対応して下さり、大変貴重な試料を提供して頂きました。ここに心より感謝致します。

宮崎大学工学部黒木正子助教、横山宏有助教、宮崎大学産学・地域連携センター機器分析支援部門 境健太郎准教授をはじめ多くの先生方には、本研究に関し多くのご協力を頂きました。

これまでお世話になった先生方、丁寧にご指導いただいた先輩方、実験を手伝ってくれた後輩たち、その他多くの関係者の方々に感謝いたします。

最後に、大学及び大学院生活を支えてくれた両親と姉妹に心より感謝の意を表したいと思います。本当にありがとうございました。