

報告番号	甲 第 12284 号
------	-------------

主論文の要旨

論文題目 負の電子親和性表面を用いた伝導キャリアの角度分解光電子分光法の開発
(Development of angle-resolved spectroscopy system of conduction carriers emitted from a surface with negative electron affinity state)

氏 名 市橋 史朗

論文内容の要旨

半導体デバイスの設計や特性の向上において、伝導電子の挙動を詳細まで理解することは極めて重要である。本研究では、その手法として near-band-gap 光電子分光法に注目した。本手法では半導体に負の電子親和性 (NEA) 表面を形成することで、伝導電子を真空中に取り出しエネルギー分光する。また、本手法では、半導体中で光励起された電子は伝導帯を通った後に真空中に放出される。そのため、放出された電子のエネルギーや運動量は、半導体内での伝導電子のエネルギーや運動量の状態を反映しており、これを解析することによって伝導帯バンド構造の詳細や伝導帯バンド内での伝導電子の挙動を、原理的には明らかにすることができる。特に運動量を解析するには、角度分解測定により波数ベクトルを求める必要があるが、本手法ではこれまで角度分解測定がほとんど行われていない。そこで本研究では、角度分解測定が可能な near-band-gap 光電子分光装置を開発し、波数ベクトルまで分解した伝導電子の解析手法を確立することを目的とした。

near-band-gap 光電子分光法において角度分解測定を困難にしている大きな理由の一つが、真空中に取り出した電子の加速にある。真空中に放出された電子は、運動エネルギーが小さく、アナライザーでエネルギー分光を行うためには、放出電子を加速する必要がある。このとき、印加したバイアス電圧によって予期せぬ電界が形成されると、測定した電子のエネルギーや放出角度から半導体内のエネルギーや運動量を解析的に求めることが困難になる。本研究では、メッシュ状レンズを試料直前に配置し、試料にバイアス電圧を印加することで、試料とメッシュ状レンズの間に表面に垂直な電界を形成させ、レンズからアナライザーまでを全て等電位にすることで、メッシュ状レンズを通過後は電子が加速されず

に直進するような装置を設計し、実際に開発した。さらに、測定結果から波数ベクトルを決定する方法を構築した。

第1章では、他の伝導電子観察手法と near-band-gap PES とを比較し near-band-gap PES における角度分解測定の必要性とその優位性について述べた。そして、角度分解測定を実現するためには、放出した電子の加速方法を制御した装置の開発が必要であることを述べた。

第2章では、本研究で開発した角度分解型 near-band-gap 光電子分光装置について述べた。本手法では、放出電子の運動エネルギーと放出角度を測定し、それを解析することで放出前の半導体内部における電子のエネルギーと運動量を求める。そのためには、放出電子の電子軌道を正確に把握する必要がある。既に述べたように、本手法では放出電子を加速する必要があるが、その際に予期せぬ電界を抑制しなければならない。本研究では、平面状の試料の直前にメッシュ状の平面レンズを挿入し、平面レンズからアナライザーまでの構造体は全て等電位になるように設計した。この状態で試料にバイアス電圧を印加することで、試料とメッシュ状レンズ間だけに電界が形成されるようにした。試料とアナライザー間について電場解析シミュレーションを行った。その結果、メッシュ状レンズを挿入した場合、電場が試料とメッシュ状レンズの間にのみ形成され、また、試料とメッシュ状レンズの間の等電位線は試料表面に平行になっており、試料表面に垂直な方向にのみ電界が形成できていることが明らかになった。これに対し、試料とメッシュ状レンズの間に形成された電界メッシュ状レンズを挿入しない場合、アナライザー入り口付近で中心から外側に向かう電界が形成され、また、試料ステージの近くに設置されている紫外光源装置によって非対称な電場が形成されていた。さらに、電界中に試料から電子を放出させたときの軌道を計算したところ、メッシュ状レンズを挿入しない場合は、非対称な軌道となり、解析が困難であることがわかった。これらのシミュレーション結果から、メッシュ状レンズはチャンバー内の複雑な電界の形成の抑制と、試料表面に垂直な電界の形成に有効であることがわかった。また、装置のエネルギー分解能を評価したところ、メッシュ状レンズを挿入しバイアス電圧を印加した状態で最高 9.9 meV のエネルギー分解能を達成した。このエネルギー分解能は他の伝導帯観察手法に比べ圧倒的に高い。

第3章では、本研究で新たに構築した測定データの解析手法について述べた。最初に、アナライザーで測定された電子の運動エネルギーから試料内部における電子のエネルギーを決定する方法を構築した。解析においては、装置の仕事関数が必要となるため、Au のフェルミ準位の UPS 測定結果から装置の仕事関数を決定した。その結果、装置の仕事関数は $\phi_{\text{ana}} = 4.278 + 0.012 \times V_{\text{bias}}$ eV となり、バイアス電圧 V_{bias} に依存した値となった。これにより、半導体内の伝導電子のエネルギーを決定できるようになった。次に、アナライザーで測定された電子の運動エネルギーと検出角度から試料内部における電子の波数ベクトルを決定する方法の構築について述べた。試料表面からの脱出過程において表面に平行な方向の運動量成分が保存することは従来の光電子分光法において知られている。電子は試料から脱出した直後からメッシュ状レンズに到達するまでの間バイアス電圧によって加速さ

れ、メッシュ状レンズを通過後は等速直線運動によりアナライザーに到達する。試料とメッシュ状レンズの間では表面に垂直な電界が形成されていることから、本研究では、バイアス電圧によって加速される過程と等速直線運動する過程においても試料表面に平行方向の運動量成分が保存されると仮定することで、電子の運動エネルギーと検出角度から波数ベクトルが求められることを示した。さらに、波数ベクトルが正しく変換されていることを実験的に確認する方法について述べた。

第4章では、本手法を用いて様々な半導体におけるバンド構造とキャリア挙動の評価を行った。まず、p-GaN に対して角度分解 near-band-gap 光電子分光測定を行い、検出角度と運動エネルギーから波数ベクトルを決定した。各検出角度のエネルギー分布曲線に観察される最低エネルギーの電子（脱出限界電子）に着目すると、その波数ベクトルとエネルギーは理論的に決定される。そこで、脱出限界電子のエネルギーの実験値と理論値を比較した。メッシュ状レンズを挿入した場合、実験値と理論値は非常によく一致し、これらの結果は表面に垂直な電界が形成されており、表面に平行な方向への運動量成分の変化がないことを示している。一方、メッシュ状レンズがない場合、実験値と理論値はずれていた。また、バイアス電圧が大きいほど実験値と理論値の差は大きくなっており、表面に平行な方向への運動量成分の変化も大きくなっていることがわかった。これらの結果から、メッシュ状レンズが NEA 表面から放出する低エネルギーの電子の角度分解測定に非常に有効であることが実証された。

また、本手法の応用先のひとつとして中間バンド型太陽電池 (IBSC) が挙げられる。IBSC では価電子帯と伝導帯の間に中間バンドと呼ばれるバンドを形成させ、中間バンドを介した二段階の光吸収によりバンドギャップ未満のエネルギーの光も吸収し、高いエネルギー変換効率を目指す。IBSC の実現に向けたアプローチとして、周期的に配列された量子井戸や量子ドットの超格子構造により形成されるミニバンドを中間バンドとして用いる研究が行われている。そのなかで、中間バンドのバンド構造及びその中のキャリア挙動を明らかにすることが求められている。そこで、実際に IBSC の候補として挙げられている InGaAs/GaAsP 量子井戸超格子構造内の伝導電子のエネルギー分布を観察した。励起光のエネルギーを変化させ、エネルギー分布曲線の変化を観察したところ、励起光エネルギーが1次伝導帯ミニバンドへ励起できるエネルギーを超えたときと、2次伝導帯ミニバンドへ励起できるエネルギーを超えたときにエネルギー分布曲線に大きな変化が観察された。またフォトルミネッセンス測定によりバンドギャップを確認したところ、1次伝導帯ミニバンドの変化が確かにバンドギャップを境に生じていることが明らかとなった。これらのことから、1次及び2次伝導帯ミニバンドの電子をエネルギー的に分離して観察することに成功したといえる。また、励起光エネルギーを大きくしたとき1次伝導帯ミニバンド中の電子の強度はほぼ変化せず、2次伝導帯ミニバンド中の電子の強度がのみ増加する様子が観察された。中間バンド中の電子の濃度を制御する IBSC にとって重要であるため、このような変化が観察できることは IBSC の開発を加速するために重要な結果であると言える。

また、スペクトル解析によりキャリア緩和時間の定量評価を行った。GaP 半導体の伝導電子のエネルギー分布からバックグラウンドを除去することで、 Γ 谷と X 谷のピークを分離し相対的なキャリア密度を得ることに成功した。さらに、電子が Γ 谷へ励起され、 Γ 谷から X 谷へ谷間遷移されながら真空へ放出するモデルを考え、 Γ 谷と X 谷のキャリア密度の比から谷間遷移の緩和時間を求めることに成功した。また、温度の上昇とともに緩和時間は減少しており、このことはフォノン吸収が増加したことで Γ 谷から X 谷への遷移が増加したためと考えられる。本研究では、スペクトルから緩和時間の定量的な評価を行うことに成功した。定量評価する上で重要なスペクトル中のピークの分離は角度分解スペクトルで始めて可能になり、本手法がキャリアダイナミクスを評価する手法として有用であることが示された。

第 5 章では、結論として本論文の総括を示した。