

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

市橋 史朗

目次

第 1 章 序論.....	1
1.1 伝導電子の評価.....	1
1.2 光電子分光法	1
1.3 光電子分光を用いた伝導電子挙動評価法	5
1.3.1 逆光電子分光法 (Invers Photoemission Spectroscopy: IPES).....	5
1.3.2 2 光子励起光電子分光法 (2 Photon Photoelectron Spectroscopy: 2PPES).....	6
1.3.3 Near-band-gap 光電子分光法 (Near-band-gap PES).....	7
1.4 角度分解 near-band-gap PES の必要性.....	10
1.5 Near-band-gap PES の角度分解測定における問題点	10
1.6 本研究の目的.....	11
1.7 本論文の構成.....	12
1.8 References	12
第 2 章 角度分解型 near-band-gap PES 装置の開発と評価	14
2.1 装置構造.....	14
2.1.1 試料導入チャンバー	17
2.1.2 ロードロックチャンバー	17

2.1.3 NEA チャンバー	19
2.1.4 分析チャンバー	21
2.1.5 励起光照射系	22
2.1.6 試料ステージ	23
2.1.7 アナライザー	24
2.2 測定手順	26
2.3 シミュレーションによるメッシュの効果の検証	28
2.4 装置の性能評価	30
2.4.1 実験方法	30
2.4.2 フェルミ準位近傍の電子密度分布測定結果	31
2.5 まとめ	36
2.6 References	36
第3章 スペクトル解析手法の開発	37
3.1 半導体内部における電子のエネルギーの決定方法	37
3.2 Au のフェルミ準位測定による装置の仕事関数の決定	38
3.3 波数ベクトルの決定方法	40

3.4 変換された波数ベクトルの確認方法.....	42
3.5 まとめ	43
3.6 References.....	43
第4章 Near-band-gap PES を用いた様々な半導体におけるキャリア挙動及びバンド構造の評価.....	44
4.1 GaN における角度分解 near-band-gap PES	44
4.1.1 実験方法.....	44
4.1.2 GaN の角度分解 near-band-gap PES 測定結果	45
4.1.3 脱出限界電子に着目した波数ベクトルの検証	47
4.2 半導体超格子におけるミニバンド中の伝導電子測定	49
4.2.1 実験装置.....	50
4.2.2 実験方法.....	54
4.2.3 試料構造及びバンドギャップの確認.....	56
4.2.4 InGaAs/GaAsP 超格子中の伝導電子のエネルギー分布.....	58
4.3 GaP におけるキャリア緩和時間の導出.....	60
4.3.1 実験方法.....	62
4.3.2 GaP の near-band-gap PES 測定結果.....	62

4.3.3 キャリア緩和時間の導出	66
4.4 まとめ	68
4.5 References	69
第5章 総括	71
Appendix	75
Model-solid 理論を用いた歪によるバンド構造変化の計算	75
Kronig-Penny モデル	77
References	81
謝辞	82
本研究に関する発表リスト	84

第1章 序論

本章では、本研究の背景を述べる。1.1 節では伝導電子の評価の必要性について述べる。1.2 節では光電子分光法の原理と特長について述べる。1.3 節では光電子分光を用いた伝導電子挙動の評価法を挙げ、それぞれの特徴について述べる。1.4 節ではそれぞれの評価法についてまとめ比較を行い、角度分解 near-band-gap PES の優位性について述べる。1.5 節では near-band-gap PES の角度分解測定における問題点を述べ、1.6 節で本研究の目的を述べる。最後に 1.7 節で本論文の構成を述べる。

1.1 伝導電子の評価

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に理解することは極めて重要である。従来の伝導電子の評価手法としては、例えば、有効質量の測定に用いられるサイクロトロン共鳴法[1]、移動度の評価に用いられるホール効果測定[1]、キャリアライフタイムの評価に用いられるマイクロ波光導電減衰法[1]、キャリア緩和時間の測定に用いられる時間分解フォトルミネッセンス法[2]やポンププローブ法[3, 4]などが挙げられる。これらの手法で求められる物性値は多くの半導体デバイスにおいて幅広く利用されている。一方、近年、中間バンド型太陽電池[5]やホットキャリア型太陽電池[6]など、伝導帯底よりはるかに高エネルギーの伝導電子を積極的に利用するデバイスが提案されている。これらの半導体デバイスの挙動を理解するには、上記の従来手法だけでなく、エネルギー状態や波数状態まで分解した伝導電子の実測が必要不可欠となる。

1.2 光電子分光法

光電子分光法 (Photoelectron Spectroscopy: PES) は、物質に光を照射したときに電子が物質外へ放出される (外部) 光電効果を基本現象として利用し、物質内部の電子のエネルギー状態を観察する手法である。光電効果は 1887 年に Hertz によって発見され[7]、Einstein によってその現象が説明された。そして、1964 年に Spicer によりはじめて光電子分光を用いた銅 (Cu) の価電子帯の観察が報告

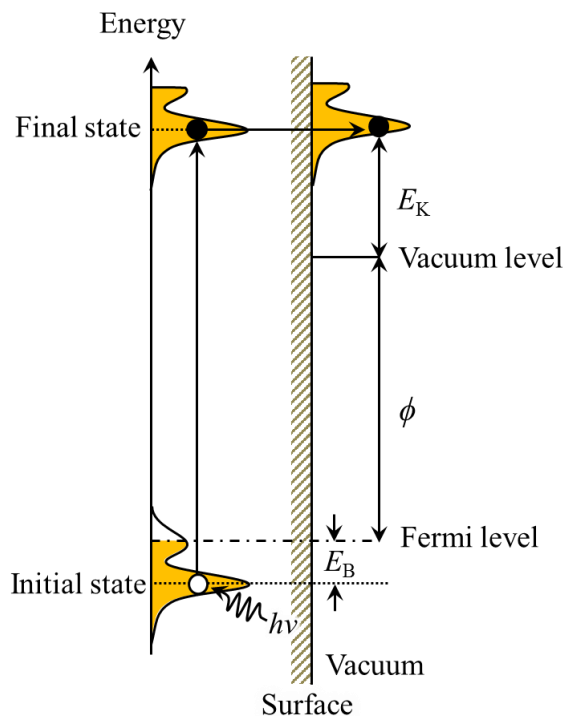


Fig. 1.1 光電子分光法のエネルギーバンドダイアグラム

された[8]。Figure 1.1 に光電子分光法のエネルギーバンドダイアグラムを示す。図に示すエネルギーの原点はフェルミ準位を基準とする。物質の仕事関数より大きいエネルギーの光 $h\nu$ を照射すると、始状態において束縛エネルギー E_B で占有準位にある電子が真空準位以上に励起される。この状態を終状態とすると、励起された光電子の一部は表面への輸送過程において非弾性散乱などでエネルギーを失い、一部は散乱を受けずに表面に到達する。このうち散乱を受けずに表面に到達した電子は終状態のエネルギーと運動量を保存している。この電子が表面から真空中へ脱出すると、脱出後の運動エネルギー E_K と仕事関数 ϕ の関係はエネルギー保存から次のようになる。

$$E_B = E_K + \phi - h\nu. \quad (1.1)$$

仕事関数は既知であるため、この電子の運動エネルギーを測定することで、始状態の束縛エネルギーが求められる[9]。

光電子分光法は、用いる励起光のエネルギーにより大きく X 線光電子分光法

(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) と紫外光電子分光法 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: UPS) に分類される。XPS では励起光として X 線 ($h\nu$: ~ 10 keV) を用い、主に内殻電子の電子状態を調べることに用いられ、化学結合の様子や構成原子の価数を調べる事が可能である[10]。UPS では励起光として紫外線 ($h\nu$: $10\sim 100$ eV) を用い、主に価電子帯を調べることに用いられる[11, 12]。

さらに、光電子分光法における重要な技術として角度分解光電子分光法がある。角度分解光電子分光法における測定配置を Figure 1.2 に示す。結晶表面から入射した光は表面から数 μm の深さまで進入し光電子を生成する。励起された光

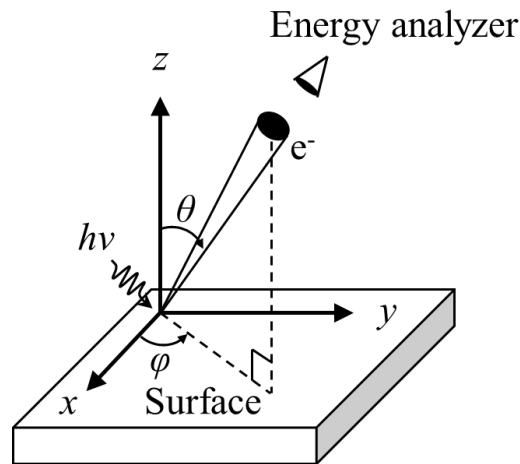


Fig. 1.2 角度分解光電子分光における測定配置

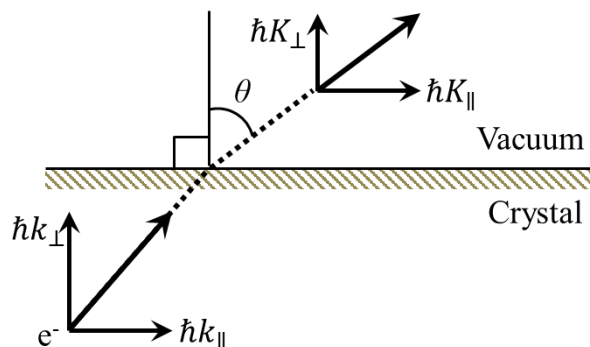


Fig. 1.3 光電子の結晶表面からの脱出。結晶表面に平行な運動量成分は保存されるが、垂直成分は保存されないため、光電子の運動方向が表面で変化する。

電子は、さまざまな脱励起過程を経ながら結晶表面に達し、真空中へ脱出する。光電子は、全立体角の半分 2π のすべての方向に放出されるが、角度分解光電子分光測定とは、結晶表面法線からの角度 θ 、と結晶表面内の角度 φ の関数として、そのエネルギー分析を行うものである。この放出角度を指定することにより、波数 k にまで分解した電子状態、つまり、エネルギーバンド分散を実験的に直接決定できる。ここでは、 φ は固定して θ と波数との関係を説明する。Figure 1.3 に結晶表面からの光電子の脱出過程を示す。結晶内部において結晶表面に対して平行方向の運動量成分 $\hbar k_{\parallel}$ と垂直方向の運動量成分 $\hbar k_{\perp}$ (k_{\parallel} 、 k_{\perp} はそれぞれ結晶内部における表面平行方向と垂直方向の波数ベクトル) を持った電子を考える。結晶表面から光電子が脱出する際、並進対称性から、表面に平行な運動量成分は保存される。一方、表面に垂直な運動量成分は保存しない。したがって、脱出後の光電子の平行方向と垂直方向の運動量成分をそれぞれ $\hbar K_{\parallel}$ 、 $\hbar K_{\perp}$ (K_{\parallel} 、 K_{\perp} はそれぞれ真空中における表面平行方向と垂直方向の波数ベクトル) とすると、

$$\begin{aligned}\hbar k_{\parallel} &= \hbar K_{\parallel}, \\ \hbar k_{\perp} &\neq \hbar K_{\perp},\end{aligned}\tag{1.2}$$

となる。したがって、結晶内部における運動量とエネルギーの関係は、脱出後の光電子の放出角度 θ を用いて、次のように表される。

$$\hbar k_{\parallel} = \hbar K_{\parallel} = \sqrt{2m_0 E_k} \sin \theta,\tag{1.3}$$

ここで、 m_0 は真空中における電子の質量である。式 (1.3) は光電子の運動エネルギーと放出角度を測定することで、その光電子の結晶内部における波数ベクトルが決定できることを示している。角度分解光電子分光法は他の手法では得られない波数ベクトルまで分解した電子状態の観察ができることから、超伝導材料など様々な材料の物性発現機構の解明に欠かせない手法となっている[12]。以上のように、XPS と UPS は電子状態を詳細に観察できる強力な手法であるが、その観察範囲はフェルミ準位以下のエネルギー状態に限られ、半導体における伝導電子などフェルミ準位より高エネルギー状態の電子の観察はできないという問題がある。

1.3 光電子分光を用いた伝導電子挙動評価法

光電子分光を用いた伝導電子挙動の評価法としては逆光電子分光法 (Invers Photoemission Spectroscopy: IPES) [13-17]、2光子励起光電子分光法 (2 Photon Photoelectron Spectroscopy: 2PPES) [18-20]、near-band-gap 光電子分光法[21-33]などが挙げられる。以下に、それぞれの手法の詳細を述べる。

1.3.1 逆光電子分光法 (Invers Photoemission Spectroscopy: IPES)

IPES は外部光電効果の逆過程を利用する方法であり、1895年に Rontgen らによって固体表面に電子を当てると X 線が放出される現象が発見されたことに端を発する[13]。Figure 1.4 に IPES のエネルギーバンドダイアグラムを示す。IPES では試料に一定の運動エネルギー E_K を持つ電子を入射し、その電子が非占有電子状態内のより低い準位へ緩和する際に放出される光のエネルギー $h\nu$ を測定する。このとき緩和後の電子のエネルギーを E_C とすると、次の関係が成り立つ。

$$E_C = E_K + \phi - h\nu. \quad (1.4)$$

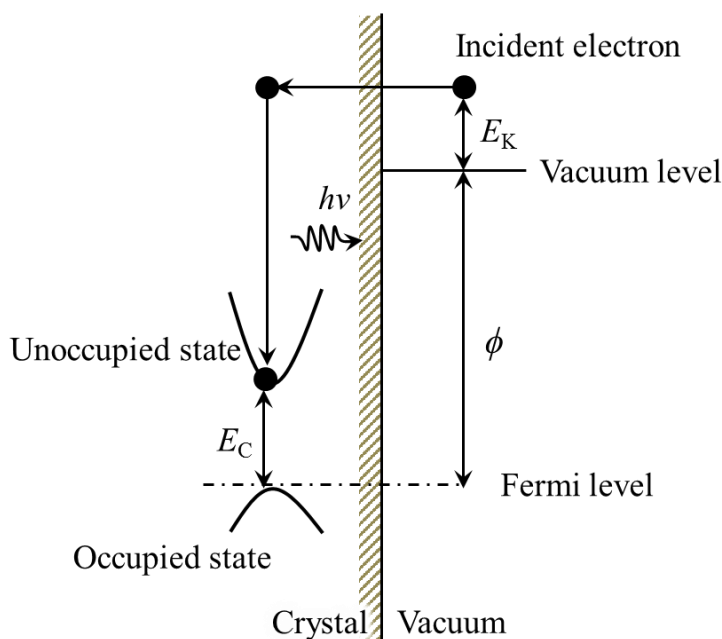


Fig. 1.4 逆光電子分光法のエネルギーバンドダイアグラム

入射した電子の運動エネルギーがわかっているため、放出してきた光のエネルギーから緩和先の準位のエネルギーが決定できる。IPES では表面準位の測定[14]のほか角度分解測定を行うことで、非占有バンドを測定することができ、半導体の伝導帯の測定も数多く行われている[15-17]。しかし、角度分解能とエネルギー分解能がそれぞれ約 1° と 0.07 eV 程度であり、分解能が低いという欠点がある。また、非占有バンドを測定することはできるが、バンド中を伝導する電子を直接観察することはできない。

1.3.2.2 光子励起光電子分光法 (2 Photon Photoelectron Spectroscopy: 2PPES)

Figure 1.5 に 2PPES のエネルギーバンドダイアグラムを示す[18]。2PPES では非占有準位に電子を生成するための光 (ポンプ光) とその電子をさらに真空準位以上のエネルギーに励起するための光 (プローブ光) が用いられる。ポンプ光で非占有準位に励起された電子はエネルギーと運動量の緩和を受ける。そこに

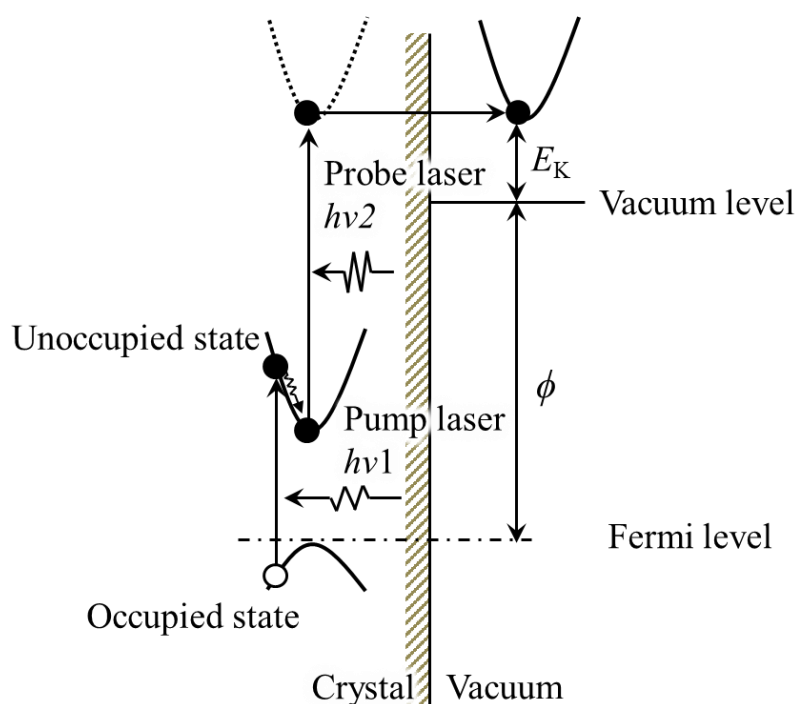


Fig. 1.5.2 光子励起光電子分光法のエネルギーバンドダイアグラム

プローブ光を入射して真空準位以上のエネルギーにこの電子を励起することで、非占有準位を緩和中の電子の状態を観察することができる。ポンプ光とプローブ光の入射の時間差を変化させることで非占有準位のバンド構造だけでなく励起された電子のエネルギーと運動量の緩和過程も観察可能な手法である。2PPESにおいても角度分解測定が行われており波数空間における伝導電子の挙動が詳細に調べられている[19, 20]。しかし、2PPESではポンプ光とプローブ光にパルスレーザーを用いる必要があるため、エネルギー分解能が上げにくいことや、装置が非常に複雑になってしまうという欠点がある。

1.3.3 Near-band-gap 光電子分光法 (Near-band-gap PES)

Near-band-gap PES は、負の電子親和性 (Negative Electron Affinity: NEA) 表面により伝導帯に励起された電子を真空中に取り出し、エネルギー分光する手法である。NEA 半導体電子放出表面の研究は、1965年に Scheer と Laar が p 型のヒ化ガリウム (GaAs) 単結晶を超高真空中で劈開して得た清浄表面に Cs 単原子層を吸着させて、可視光でも極めて高感度の光電子放出表面を得たことに始まる[21]。Figure 1.6 に NEA 表面をもつ p 型半導体のバンドダイアグラムを示す。清浄な結晶表面にセシウム (Cs) を吸着させると、Cs は電気陰性度が小さい

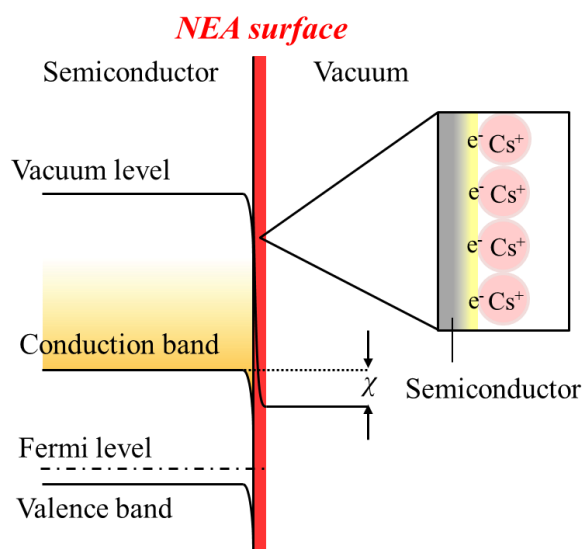


Fig. 1.6 NEA 表面を持つ p 型半導体のエネルギーバンドダイアグラム

ため、Cs の価電子が半導体側に引き寄せられ、表面に電気双極子ポテンシャルが形成される。これにより表面の仕事関数が大きく減少する。p 型半導体では、表面でのフェルミ準位のピンニングにより表面付近で図に示すように下向きのバンドベンディングが生じる。その結果、表面において真空準位がバルク内の伝導帯底のエネルギーより低くなり、電子親和力 χ の値は負となる。この状態が負の電子親和性を持った状態、すなわち NEA 状態である。NEA 表面を有する半導体では、伝導帯の下端にある電子でもエネルギー的には真空準位以上にあり、真空中へ脱出することが可能となる。

NEA 表面の形成の研究では、Cs に加えて酸素を吸着させ、表面に Cs-O 層を形成することで表面の真空準位の低下がもっとも大きくなることが Turnbull らによって示された[22]。その後、種々の III-V 族化合物半導体[23, 24]やシリコン (Si) [25]、窒化物半導体[26]などにおいても NEA 表面の形成が確認されている。

しかし、NEA 表面を形成させるだけでは near-band-gap PES は実現できない。Figure 1.7 に near-band-gap PES のエネルギーバンドダイアグラムを示す。Fig. 1.7 (a) は NEA 表面を形成したときのエネルギーバンドダイアグラムである。NEA 状態では表面の真空準位が伝導帯の底よりも低いエネルギーに位置するため表面に到達した伝導電子は NEA 表面を通過して真空中に放出できる。しかし、

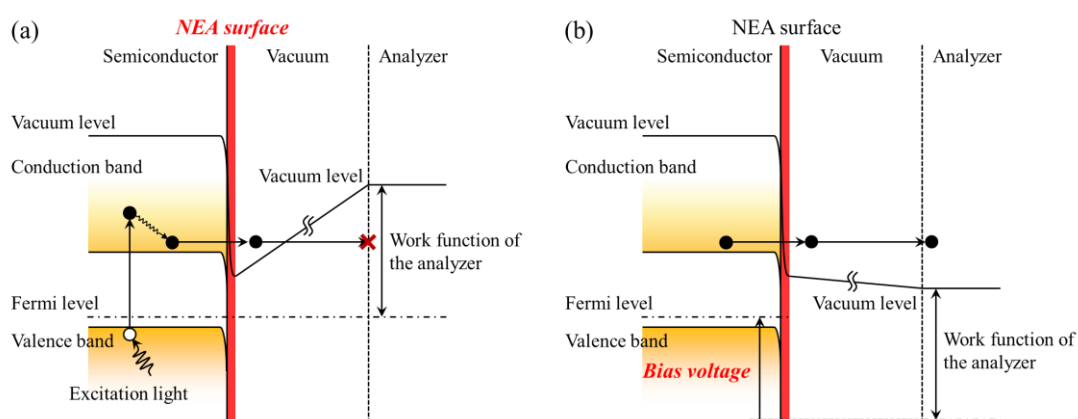


Fig. 1.7 Near-band-gap PES のエネルギーバンドダイアグラム。(a) NEA 表面の形成のみの場合、(b) NEA 表面を形成した半導体にバイアス電圧を印加した場合

電子の運動エネルギーを測定するアナライザーには装置の仕事関数が存在し、このエネルギーを下回る電子はアナライザーに到達できず測定することができない。NEA 表面から放出した電子の運動エネルギーは非常に小さいため、そのままでは検知することができない。そこで、Fig. 1.7 (b) に示すように、near-band-gap PES では試料とアナライザーの間にバイアス電圧を印加することで、放出した電子を加速しアナライザーに導く。

これまでに角度積分 near-band-gap PES を用いた研究は数多く行われている。まず、1967 年に Williams らによって p 型のリン化ガリウム (GaP) 単結晶の X 谷由来の電子のエネルギー分布が測定され、そのエネルギー分布から表面バンドベンディング領域における電子の平均自由行程の導出が行われた[27]。また、同年には Eden らが GaAs における Gunn 効果を解明するために様々な入射励起光のエネルギーにおいて near-band-gap PES を実施し、伝導帯の Γ 谷と X 谷中の電子密度が入射励起光のエネルギーにより変化することを示した[28]。1985 年には Drouhin らが near-band-gap PES スペクトルを 1 階微分したスペクトルから伝導帯の谷のエネルギーを決定する方法を示した[29]。さらに同じグループの Peretti らは半導体表面に Ag を薄く蒸着し、さらにそのうえに Cs を蒸着する方法で表面のバンドベンディング量を変化させ、そのときの光電子スペクトルの変化の観察に成功している[30]。これによりベンディング領域のキャリアの散乱頻度を様々なバンドベンディング量において測定することに成功している。また、Drouhin らのエネルギー決定方法において実際の谷のエネルギーより高エネルギーに評価してしまう欠点があったが、2014 年に Piccardo らがより正確な谷のエネルギー決定方法を提案し、その方法により窒化ガリウム (GaN) の伝導帯サテライト谷を決定することに成功した[31]。

多くの角度積分測定の結果が報告されている一方、角度分解 near-band-gap PES に関する報告は非常に少ない。2005 年に Liu らが GaAs 半導体フォトカソードから放出した電子のエネルギーと放出角度がどのように決定されるのかを調べるため、GaAs に対して角度分解 near-band-gap PES 測定を行い、その結果について報告している[32]。また、2007 年に同じグループの Lee らによりリン化イ

ンジウム (InP) 半導体フォトカソードにおいて同様の測定がなされている[33]。しかし、これらの報告では角度分解測定は約 4° という広い間隔で行われており、波数ベクトルまで分解した解析は行われていない。

1.4 角度分解 near-band-gap PES の必要性

Table 1.1 に光電子分光法を用いた伝導電子挙動の評価法についてまとめたものを示す。伝導電子を直接観察できる手法としては 2PPES と near-band-gap PES が適しているが、2PPES は near-band-gap PES に比べて装置が非常に複雑である。さらに、near-band-gap PES ではエネルギー分解能が励起光のエネルギー分解能に依存しないため、高いエネルギー分解能を実現できる可能性がある。また、near-band-gap PES では UPS などですでに使用されている高角度分解能のアナライザーを使用することから、角度分解能についても他の 2 つの手法を超える可能性を有している。以上のように、near-band-gap PES において角度分解測定が実現すれば非常に簡易かつ高分解能な伝導電子の評価が可能になると考えられる。

Table 1.1 光電子分光法を用いた伝導電子挙動の評価法のまとめ

Measurement method	IPES	2PPES	Near-band-gap PES
Observation of conducting carrier	×	○	○
Energy resolution (meV)	>70 ^[17]	>50 ^[20]	<20 ^[29]
Angular resolution (degree)	>1 ^[13]	>1 ^[20]	>4 ^[32]
Ease of measurement	○	△	○

1.5 Near-band-gap PES の角度分解測定における問題点

Near-band-gap PES 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。Near-band-gap PES では、真空中に放出された電子の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、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と放出角度

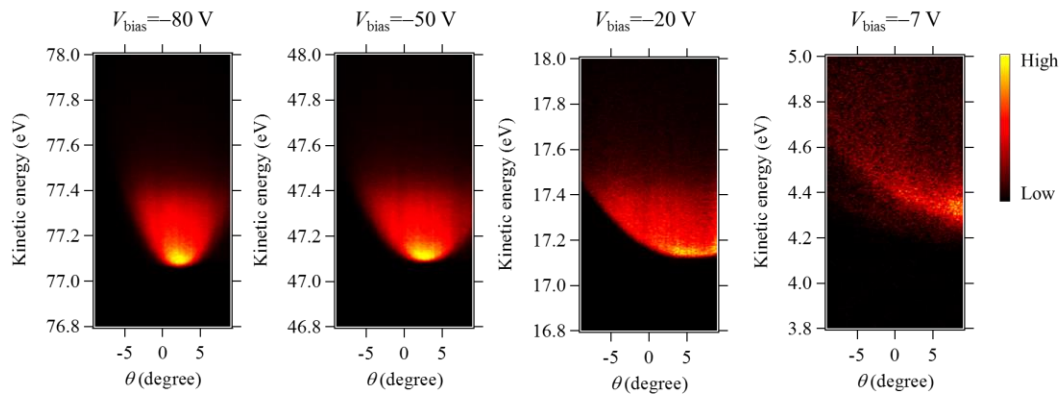


Fig. 1.8 さまざまなバイアス電圧 (V_{bias}) における p-GaAs の角度分解 near-band-gap PES 測定結果。明るい部分は光電子強度が高いことを意味する。バイアス電圧が小さくなると像が非対称になっていく様子が観察される。

から半導体内の波数ベクトルを解析的に求めることが困難になる。例として、Figure 1.8 に UPS 測定で用いられている角度分解光電子分光装置において near-band-gap PES を実施した結果を示す。縦軸は電子の運動エネルギー、横軸は電子がアナライザーで検出された角度である。バイアス電圧 (V_{bias}) を小さくしていくと、像が非対称になっていく様子がわかる。これはチャンバー内部に形成された予期せぬ電界により電子のアナライザーへの進入角度が偏っており、その偏り方もバイアス電圧によって異なっていることを示している。

1.6 本研究の目的

角度分解 near-band-gap PES は伝導電子を評価するための強力な手法となりうる。しかし、従来の光電子分光装置で角度分解 near-band-gap PES を実施すると、バイアス電圧により電子が予期せぬ方向に加速されてしまい、波数ベクトルを求めることができないという問題がある。そこで本研究では、電子の加速方向を制御した角度分解型 near-band-gap PES 装置を設計、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。さらに、実際に本手法を用いて様々な半導体材料の伝導電子の評価を行う。

1.7 本論文の構成

本論文はこの第 1 章を含めて全 5 章から構成される。第 2 章では、開発した角度分解型 near-band-gap PES 装置の詳細について述べる。また、本研究において最も重要な放出電子の加速機構であるメッシュの詳細と、電場解析シミュレーションによってメッシュの効果を検証した結果について述べる。第 3 章では、測定結果から試料内部における電子のエネルギーと波数ベクトルを決定する方法について述べる。また、実験で求められた波数ベクトルが正しいことを検証する方法についても述べる。第 4 章では、様々な半導体中の伝導キャリアを角度分解 near-band-gap PES により評価した結果について述べる。最後に、第 5 章を結論として本研究をまとめる。

1.8 References

- [1] 犬石嘉雄、浜川圭弦、白藤純嗣 著、基礎物理化学シリーズ 8 半導体物性 I、第 4 章 (朝倉書店、1987 年).
- [2] J. F. Ryan, R. A. Taylor, A. J. Turberfield, A. Maciel, J. M. Worlock, A. C. Gossard, and W. Wiegmann, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1841 (1984).
- [3] J. R. Karin, R. J. Helkey, D. J. Derickson, R. Nagarajan, D. S. Allin, J. E. Bowers, and R. L. Thornton, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 676 (1994).
- [4] A. Othonos, *J. Appl. Phys.* **83**, 1789 (1998).
- [5] A. Luque, and A. Martí, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 5014 (1997).
- [6] R. T. Ross and A. J. Nozik, *J. Appl. Phys.*, **53**, 3813 (1982).
- [7] H. Hertz, *Annalen der Physik und Chemie* **31**, 983 (1887).
- [8] W. E. Spicer, and C. N. Berglund, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 9 (1964).
- [9] 高橋隆 著、現代物理学シリーズ 光電子固体物性、第2章 (朝倉書店、2011 年).
- [10] 日本表面科学会 編、表面分析技術選書 X線光電子分光法、第5章 (丸善、2002年).
- [11] A. Damascelli, A. Hussain, and Z.-X. Shen, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- [12] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *nature* **452**, 970 (2008).

- [13] W. C. Röntgen, Sitz. Ber. Med. Phys. Ges. Würzburg **1895**, 137 (1895).
- [14] D. Straub, L. Ley, and F. J. Himpsel, Phys. Rev. Lett. **54**, 142 (1985).
- [15] K. O. Magnusson, U. O. Karlsson, D. Straub, S. A. Flodström, and F. J. Himpsel, Phys. Rev. B **36**, 6566 (1978).
- [16] R. Manzke, and M. Skibowski, Physica Scripta **T31**, 87 (1990).
- [17] H. Yoshida, Chem. Phys. Lett. **539**, 180 (2012).
- [18] R. Haight, Surf. Sci. Rep. **21**, 275 (1995).
- [19] S. Eich, A. Stange, A. V. Carr, J. Urbancic, T. Popmintchev, M. Wiesenmayer, K. Jansen, A. Ruffing, S. Jakobs, T. Rohwer, S. Hellmann, C. Chen, P. Matyba, L. Kipp, K. Rossnag, M. Bauer, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, S. Mathias, and M. Aeschlimann, J. Elect. Spectrosc. **195**, 231 (2014).
- [20] J. Kanasaki, H. Tanimura, K. Tanimura, J. Sjakste, N. Vast, M. Calandra, and F. Mauri, Phys. Rev. Lett. **93**, 161203 (R) (2016).
- [21] J. J. Scheer, and J. van Laar, Solid State Comm. **3**, 189 (1965).
- [22] A. A. Turnbull, and G. B. Evans, J. Appl. Phys. **1**, 155 (1968).
- [23] E. Stupp, A. Pelissier, M. Kidder, and A. Milch, J. Appl. Phys. **48**, 4741 (1977).
- [24] G. A. Allen, J. Phys. D: Appl. Phys. **4**, 308 (1971).
- [25] J. D. Levine, Surf. Sci. **34**, 90 (1973).
- [26] F. Machuca, Z. Liu, J. R. Maldonado, S. T. Coyle, P. Pianetta, and R. F. Pease, J. Vacuu. Sci. Technol. B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena **22**, 3565 (2004).
- [27] B. F. Williams and R. E. Simon, Phys. Rev. Lett. **18**, 485 (1967).
- [28] R. C. Eden, J. L. Moll, and W. E. Spicer, Phys. Rev. Lett. **18**, 597 (1967).
- [29] H.-J. Drouhin, C. Hermann, and G. Lampel, Phys. Rev. B **31**, 3872 (1985).
- [30] J. Peretti, H.-J. Drouhin, and D. Paget, Phys. Rev. Lett. **64**, 1682 (1990).
- [31] M. Piccardo, L. Martinelli, J. Iveland, N. Young, S. P. DenBaars, S. Nakamura, J. S. Speck, C. Weisbuch, and J. Peretti, Phys. Rev. B **89**, 235124 (2014).
- [32] Z. Liu, Y. Sun, P. Pianetta, and R. F. Pease, J. Vac. Sci. Technol. B **23**, 2758 (2005).
- [33] D.-L. Lee, Y. Sun, Z. Liu, S. Sun, and P. Pianetta, Appl. Phys. Lett. **91**, 192101 (2007).

第2章 角度分解型 near-band-gap PES 装置の開発と評価

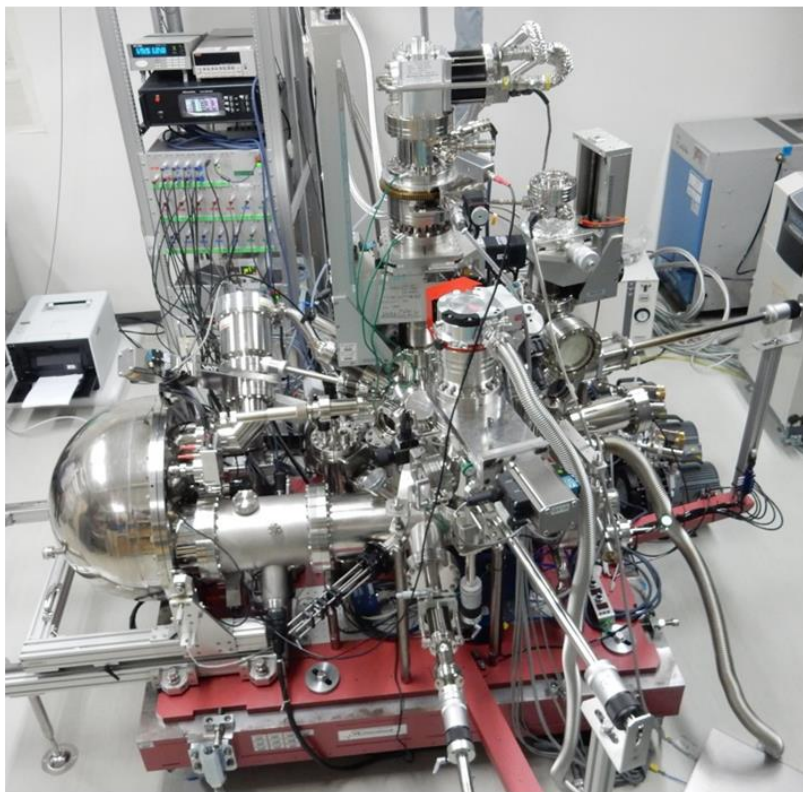
Near-band-gap PES では放出した電子の運動エネルギーが非常に小さく、そのままではアナライザーで検出できない。そのため、試料にバイアス電圧を印加し、放出した電子を加速する必要がある。しかし、バイアス電圧の印加によりチャンバー内に予期せぬ電界が形成されてしまい、放出した電子の運動量がわからなくなることが問題であった。そこで、本研究ではメッシュを試料直前に導入することで問題を解決した。試料とメッシュの間に、試料表面に垂直方向の電場を形成し、電子を表面に垂直方向にのみ加速し、メッシュからアナライザーはすべて等電位にすることで、試料表面に平行な方向への運動量変化を抑制した。

まず、2.1 節で装置の詳細について述べる。2.2 節では一連の測定の流れを述べる。2.3 節ではメッシュの効果を電場解析シミュレーションによって検証したので、その内容について述べる。2.4 節では開発した装置の性能評価について述べる。そして、2.5 節でまとめを述べる。

2.1 装置構造

Figure 2.1 (a) に装置の全体写真を、(b) に装置の3次元 CAD 図を示す。装置は試料導入チャンバー、NEA チャンバー、ロードロックチャンバー、分析チャンバー、励起光照射系、アナライザーからなる。Figure 2.2 (a) に装置全体の概略図を示す。試料導入チャンバー、ロードロックチャンバー、NEA チャンバー、分析チャンバーそれぞれの間には誤動作による開閉を防ぐため手動ゲートバルブ (Manual gate valve: MGV) を設置した。その他のゲートバルブは圧縮空気により開閉する (Auto gate valve: AGV)。AGV の開閉、ドライスクロールポンプ (Dry scroll pump: DSP) とターボ分子ポンプ (Turbo molecular pump: TMP) の制御、及びベーキング用ヒーターと NEA チャンバー内部の PBN ヒーターの制御はタッチパネル (Fig. 2.2 (b)) により行う。以下に各チャンバーの詳細について述べる。

(a)



(b)

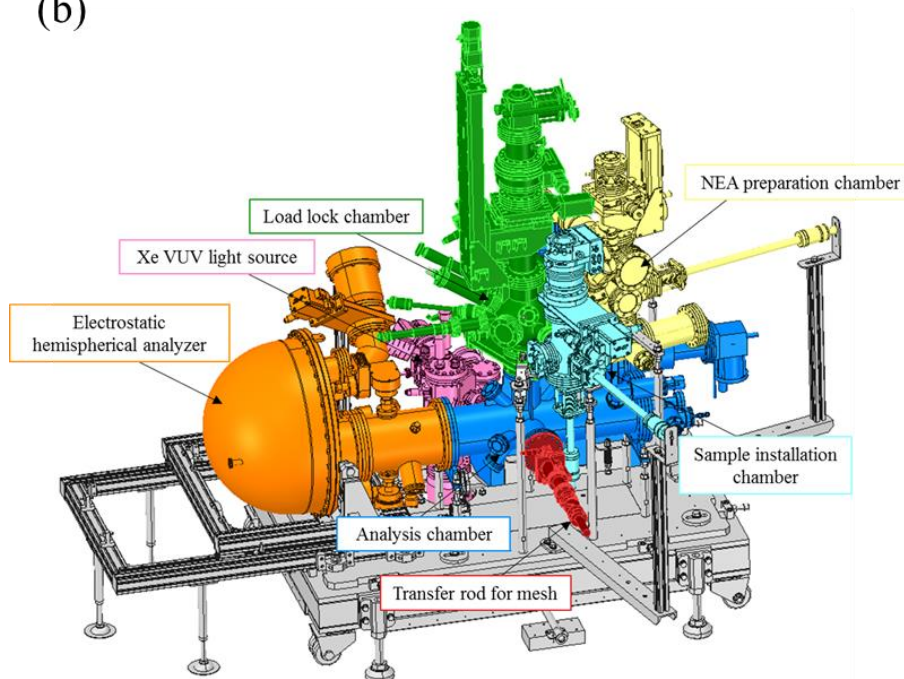
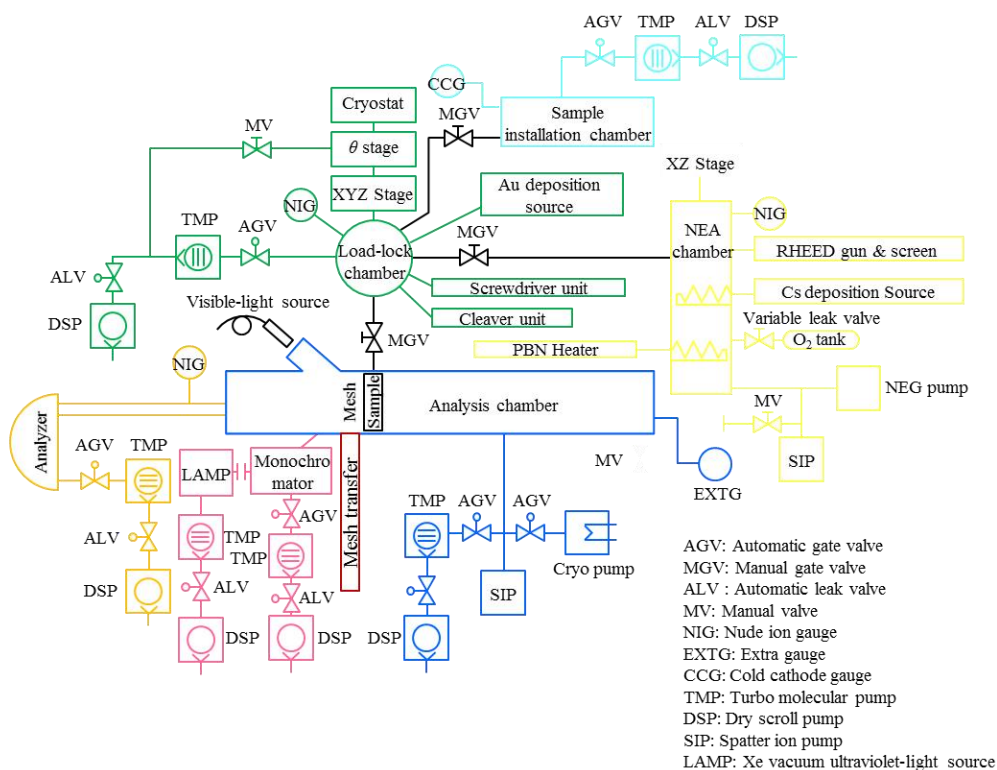


Fig. 2.1 (a) 開発した near-band-gap PES 装置の全体写真、(b) 装置の 3 次元 CAD 図

(a)



(b)

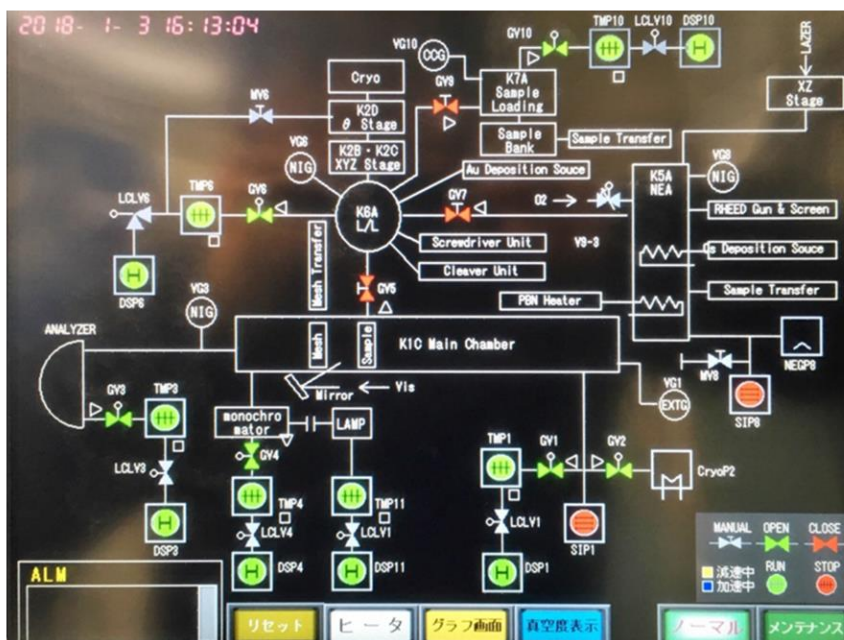


Fig. 2.2 (a) 装置全体の概略図、(b) 装置制御用のタッチパネル

2.1.1 試料導入チャンバー

Figure 2.3 に試料導入チャンバーの模式図を示す。試料導入チャンバーには試料ホルダーを一度に 8 個導入できる。試料導入時におけるチャンバー内への水分子の侵入を低減するために、チャンバー内の圧力を窒素ガスで大気圧にした後、チャンバーを開放し、試料を導入する。また、NEA チャンバーと分析チャンバーの真空度の低下を抑制するために、 10^{-6} Pa まで減圧したのちに試料をロードロックチャンバーへ移送する。

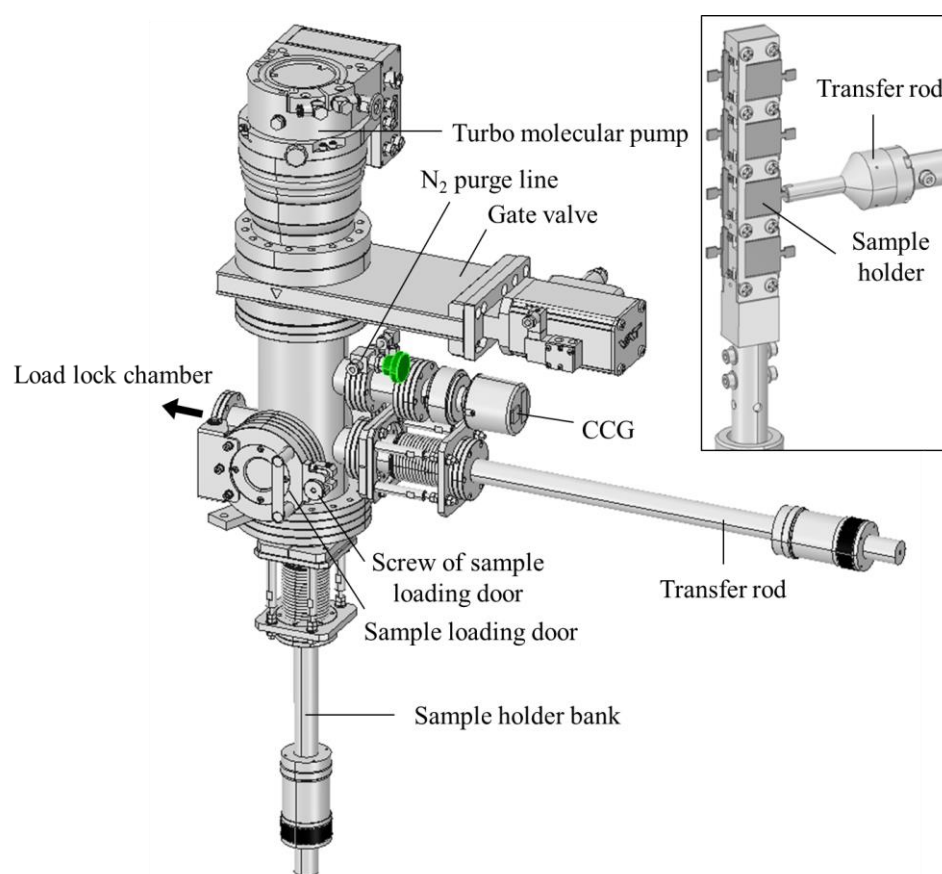


Fig. 2.3 試料導入チャンバーの模式図

2.1.2 ロードロックチャンバー

Figure 2.4 にロードロックチャンバーの模式図を示す。ロードロックチャンバーは試料導入チャンバーの残留ガスが直接 NEA チャンバーと分析チャンバーに侵入しないために設置されている。ロードロックチャンバーはドライスクロー

ルポンプとターボ分子ポンプによって 10^{-8} Pa の真空度が維持されている。また、ロードロックチャンバーには金(Au)の蒸着源、試料の劈開装置、試料ホルダーを試料ステージに固定するためのドライバーが接続されている。2.1.6 で後述する試料ステージはクライオスタット (RDK-205E、住友重工業社製) の先端に取り付けられている。また、クライオスタットの下部には試料にバイアス電圧を印加するための電流導入端子と試料温度を測定するための温度計及び試料温度を調節するためのヒーター用の電流導入端子が設置されている。これらが XYZ ステージ及び θ 回転ステージ上に取り付けられており、それぞれのステージはパルスモーターにより制御する。各パルスモーターの 1 パルスあたりの移動量を Table 2.1 に示す。

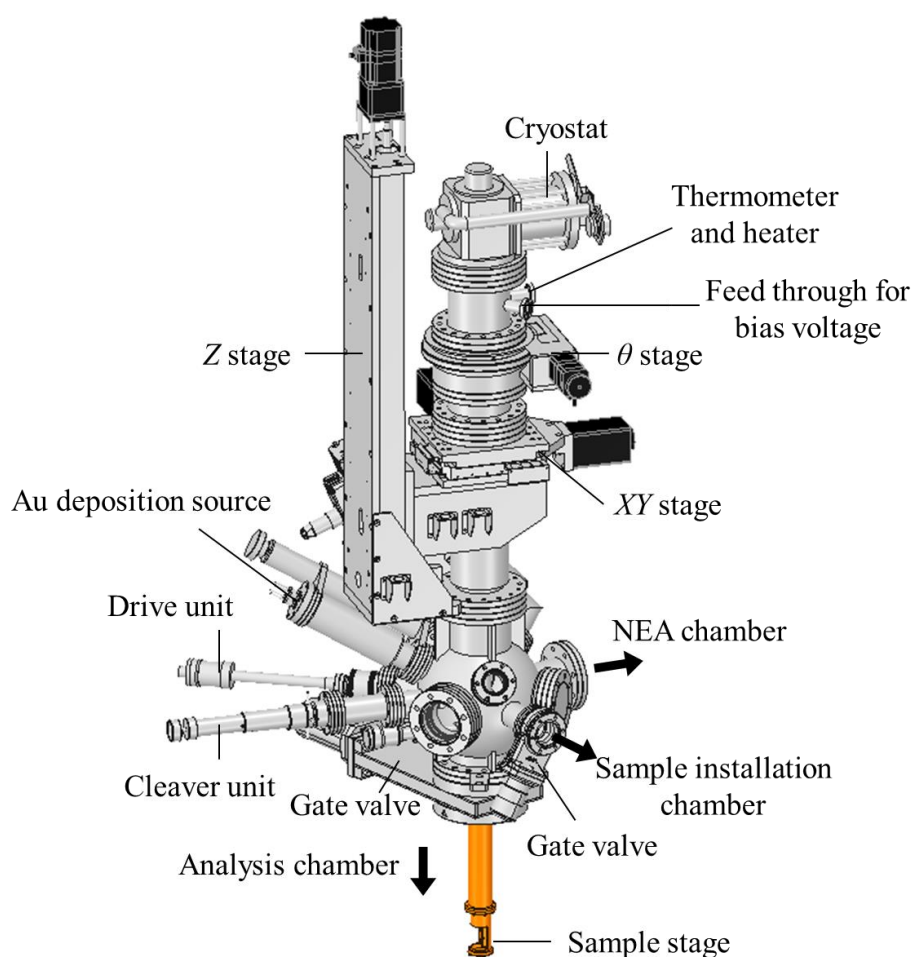


Fig. 2.4 ロードロックチャンバーの模式図

Table 2.1 各パルスモーターの1パルスあたりの移動量

	$X(\mu\text{m})$	$Y(\mu\text{m})$	$Z(\mu\text{m})$	$\theta(\text{degree})$
Transfer amount per pulse	8	8	1	0.000833

2.1.3 NEA チャンバー

Figure 2.5 に NEA チャンバーの模式図を示す。NEA チャンバーはスパッタイオンポンプと NEG ポンプにより 10^{-9} Pa の真空度が維持されている。試料は NEA チャンバーのトランスファーロードを用いてロードロックチャンバーから移送する。チャンバー内部には試料ステージがあり、試料ステージは X ステージ及び Z ステージにより位置を調整することができる。また、NEA チャンバーには試料の表面状態を確認するために高速電子線回折装置 (Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED) がついている。Figure 2.6 に NEA チャンバー内の試料ステージの模式図を示す。NEA 表面は清浄な試料表面に Cs を蒸着する方

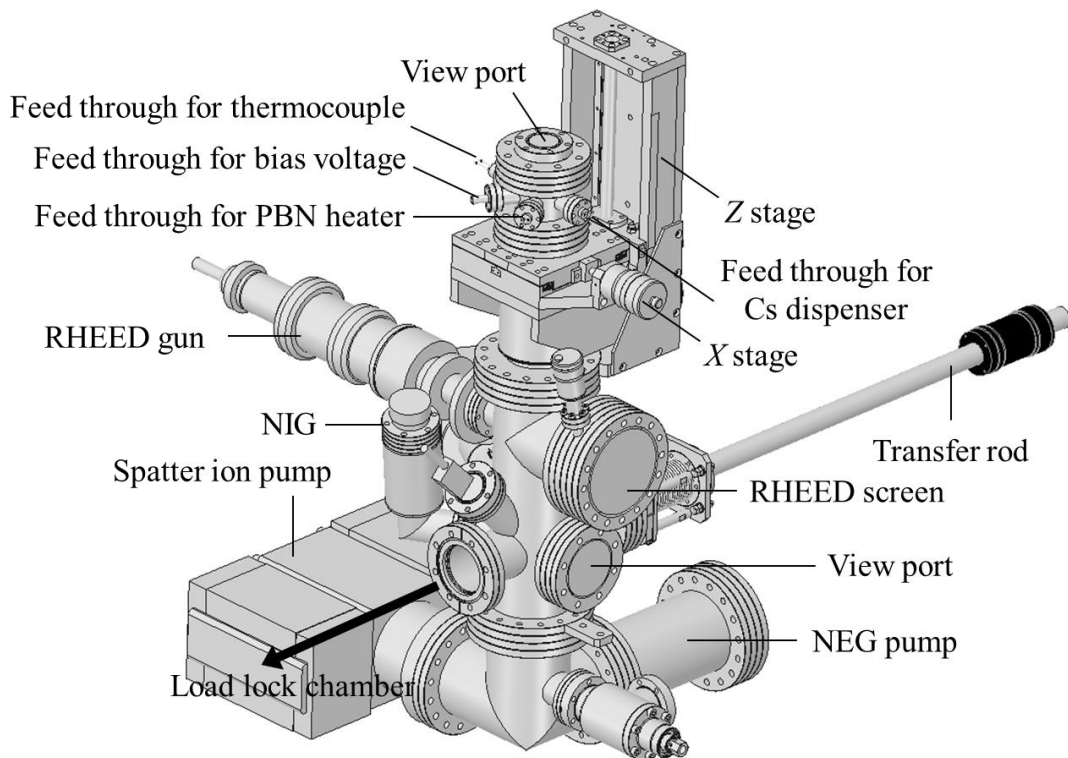


Fig. 2.5 NEA チャンバーの模式図

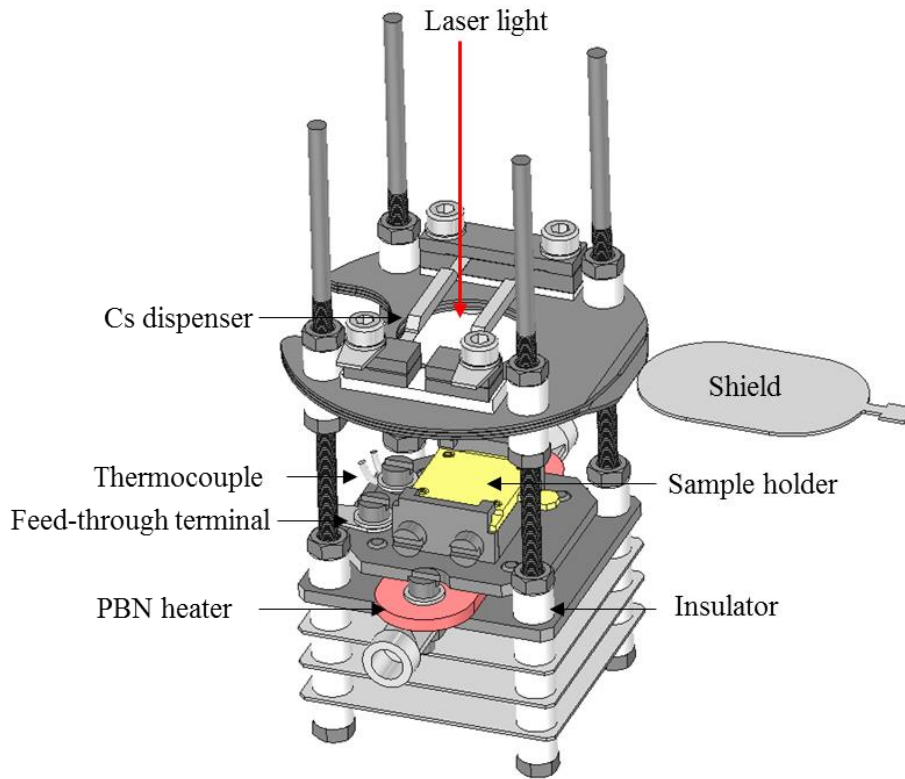


Fig. 2.6 NEA チャンバーの試料ステージの模式図

法、または、Cs と酸素を交互に供給する yo-yo 法[1]と呼ばれる手法により形成させる。試料ステージの下部には試料表面を加熱洗浄するための熱分解窒化硼素 (Pyrolytic Boron Nitride: PBN) ヒーターが付いており、試料を 750°C で加熱することができる。試料に対面するように Cs 蒸着のための Cs 蒸着源が付いている。試料の加熱洗浄中に Cs 蒸着源が試料から脱離したガスにより汚染されるのを防ぐために試料ステージと Cs 蒸着源の間にはトランスファーロッドにより開閉が可能なシールドが配置されている。酸素はバリアブルリークバルブにより導入され、 10^{-10} Pa の精度で調節可能である。NEA 表面の状態は以下の式で定義される量子効率 (QE: Quantum Efficiency) により評価する。

$$\begin{aligned}
 \text{QE (\%)} &= \frac{\text{(放出電子数)}}{\text{(入射光子数)}} \times 100 = \frac{\frac{I}{e}}{P \cdot \frac{\lambda}{h} \cdot c} \times 100 \\
 &= 1239.8 \times \frac{I \text{ (nA)}}{P \text{ (mW)} \cdot \lambda \text{ (nm)}} \times 10^{-4},
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

ここで、 h はプランク定数、 c は光速、 e は素電荷、 I は光電流、 P は励起光強度、 λ は励起光の波長である。NEA 表面の状態を確認するために NEA 表面形成中は試料に励起光を照射し、光電流を測定する。Figure 2.7 に励起光照射光学系の模式図を示す。この光学系が Fig. 2.5 の NEA チャンバー上部のビューポートに取り付けられている。励起光はファイバーにより光源から光学系入り口まで移送され、片凸レンズにより平行光にされた後、ND フィルターで強度を調整し、もうひとつの片凸レンズにより試料表面において集光される。また、励起光はビューポートの手前でビームスプリッターにより 2 系統に分岐し、片方は試料に照射され、もう片方は励起光強度を測定するためのフォトディテクタに照射される。

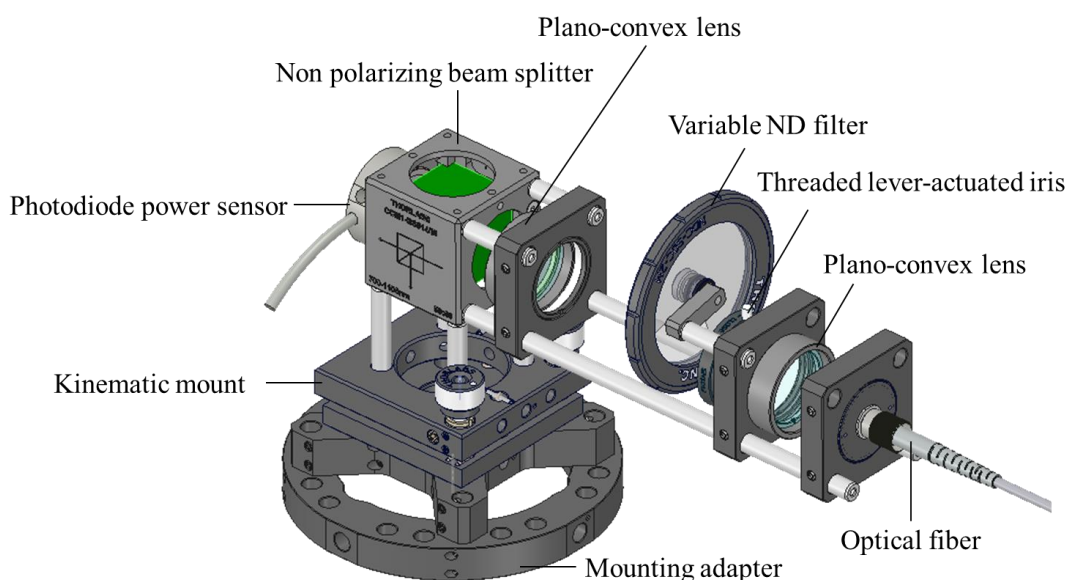


Fig. 2.7 NEA チャンバーの励起光照射光学系の模式図

2.1.4 分析チャンバー

NEA 表面形成後、試料はロードロックチャンバーを経て分析チャンバーに移送される。残留ガスの NEA 表面上への吸着により NEA 表面が劣化すると、真空準位が上昇してしまい伝導電子が脱出できなくなる。そのため、分析チャンバーはターボ分子ポンプ、スパッタイオンポンプに加え、クライオポンプにより 10^{-9} Pa の超高真空に保たれている。試料に励起光が照射されると、試料から光

電子が放出する。光電子の角度分解測定は静電半球アナライザーによって行う。本手法で観測する光電子は低速であるため、地磁気由来の残留磁場の影響を受けやすい。そのため分析チャンバーは地磁気を遮蔽する材料を用いることが必要となる。よって母体並びにパイプは磁気遮蔽材料である 78 パーマロイを用い、フランジには SUS316L を用いた。

2.1.5 励起光照射系

励起光源は複数あり、He-Cd レーザー (IK5351R-D、金門光波社製) (325 nm)、および白色光源 (EQ-99FC、ENERGETIQ 社製) (170~2100 nm) がある。励起光は光ファイバー (モードフィールド径: 2.0~4.1 μm) により分析チャンバーまで移送される。ファイバーから放出した光は Figure 2.8 に示すような 2 枚の平凸レンズにより試料表面に集光される。試料表面のスポットの直径は最小約 55 μm にすることができる。白色光は分光器 (MC-30N、リッー応用光学社製) を通った後にファイバーに導入される。分光器を通った後の励起光の線幅は <1.7 nm、He-Cd レーザーの線幅は <3 MHz、半導体 LED の線幅は約 12 nm である。また、本装置では複数の光を同時に照射することも可能である。

本装置では UPS 測定も可能である。UPS 測定のために、真空紫外 (Vacuum

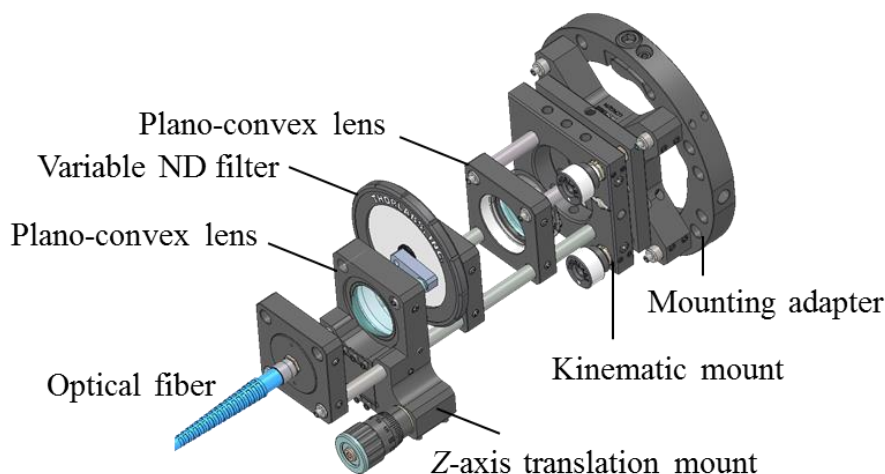


Fig. 2.8 励起光照射光学系。ファイバーから放出した光は片凸レンズにより平行光となり ND フィルターを通った後もうひとつの片凸レンズにより試料表面において集光される。

Ultra-Violet light: VUV) 光源 (T-1、MB Scientific 社製) が取り付けられており XeI 共鳴線 ($h\nu = 8.437、9.570 \text{ eV}$) が照射できる。VUV 光源のスポット直径は約 3 mm、線幅は $<0.15 \text{ meV}$ である。

2.1.6 試料ステージ

Figure 2.9 (a) に分析チャンバー内の試料ステージ周辺の模式図を示す。試料ステージはクライオスタットの先端に取り付けられており、試料温度 8 K における測定が可能である。さらに、試料に印加するバイアス電圧によって形成される電場が単純になるように、試料ステージは単純な構造にした。試料ステージは

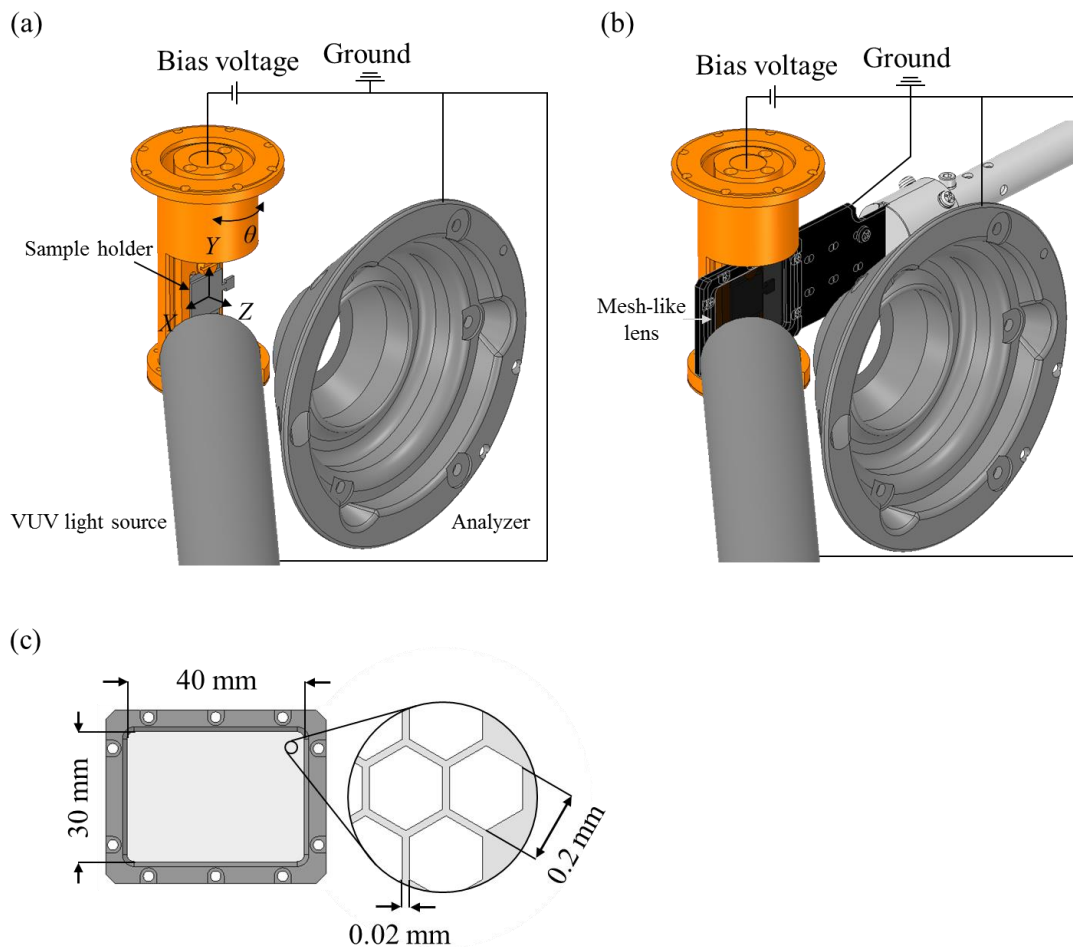


Fig. 2.9 分析室の試料ステージ周辺の模式図。(a)メッシュなし、(b)メッシュを導入した状態、(c)メッシュの詳細。アナライザーと VUV 光源が試料ホルダーの近傍に配置されている。メッシュ、アナライザー、VUV 光源は接地され、試料ホルダーにバイアス電圧が印加される。

XYZ および θ 回転ステージにより動かすことが可能である。また、試料ステージにはバイアス電圧を印加するための電流導入端子と試料温度を測定するための熱電対がついている。試料は試料ホルダーの上に固定され、その大きさは $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ である。

本装置ではメッシュを試料直前に設置できるようにした。このメッシュにより試料から放出した電子を直ちに加速する。Fig. 2.9 (b) にメッシュを挿入した場合の試料ステージ周辺の模式図を示す。メッシュは分析チャンバーの側面に取り付けられたトランスファーロッドによって出し入れすることが可能である。メッシュは試料表面に平行に設置され、試料表面との間隔は 3 mm 以下である。試料ステージとメッシュの間のバイアス電圧は最大で -100 V まで印加することができる。メッシュとアナライザー、VUV 光源は接地されている。エネルギー分解能の低下を防ぐため電圧源のノイズは $40\text{ }\mu\text{V}$ に抑えられている。Fig. 2.9 (c) に本研究で用いたメッシュの構造を示す。メッシュの大きさは $30\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 、厚さは 0.05 mm である。メッシュは直径 0.2 mm の六角形の穴が 0.02 mm おきに並んだ構造になっている。メッシュの材料は銅である。異なる材料の間には仕事関数の差による電位差が発生する。この電位差による電界の発生を防ぐため、メッシュとアナライザー及び VUV 光源の表面はグラファイトでコーティングした。

2.1.7 アナライザー

本研究では、アナライザーには角度分解測定が可能な静電半球アナライザー (A-1、MB Scientific 社製) を用いた。Figure 2.10 (a) に静電半球アナライザーの模式図を示す。試料から放出した光電子は電子レンズ系により対物スリット位置において平行ビームとして入射され、静電半球アナライザーに入る。静電半球アナライザーの外側と内側の電極間には静電場が印加されており、パスエネルギーと呼ばれる運動エネルギーの電子がアナライザーを通過できる (実際にはパスエネルギーを中心にわずかなエネルギー幅の電子が通過できる)。その後、電子はマルチチャンネルプレート (Multi-channel plate: MCP) によって増幅され、

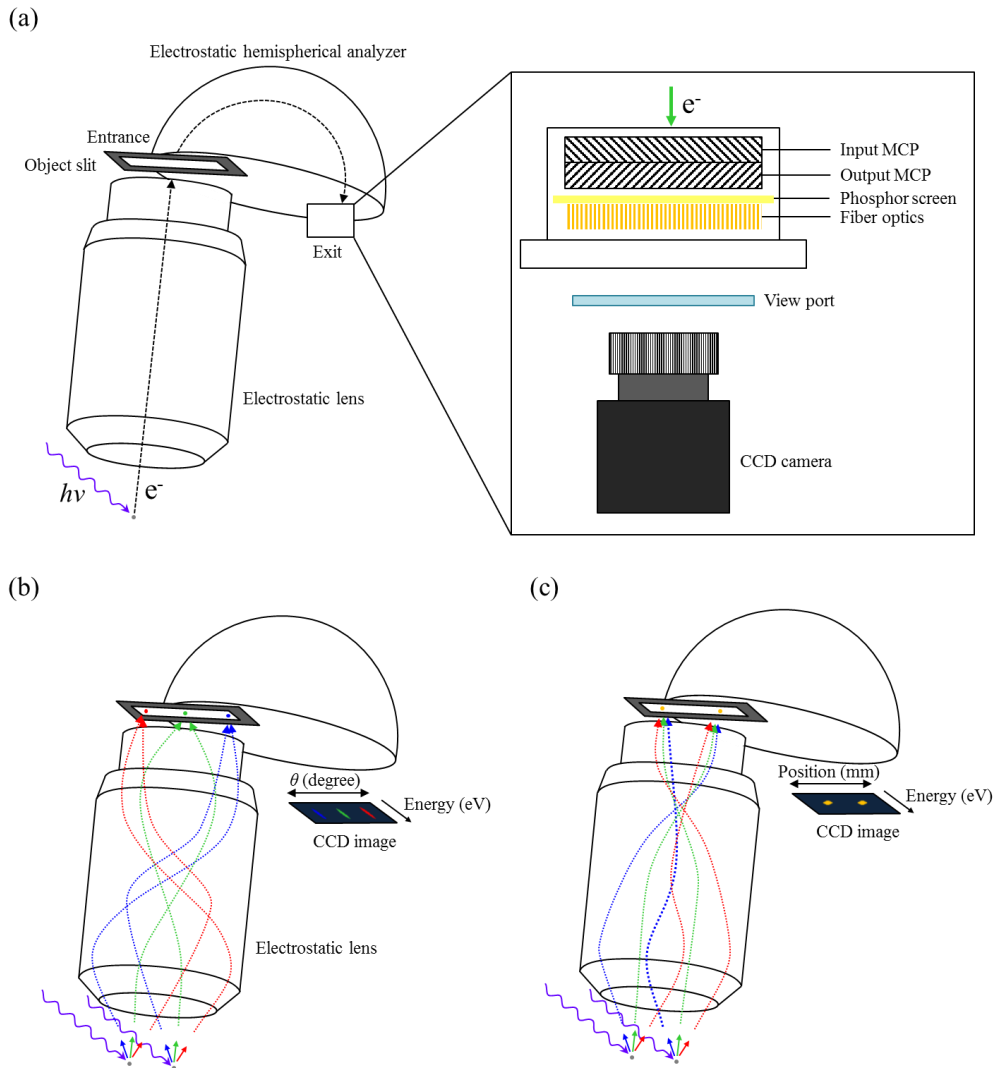


Fig. 2.10 (a) 角度分解アナライザの模式図、(b) 角度分解測定モードの模式図、(c) 実空間測定モードの模式図

蛍光板と CCD カメラによって検出される。アナライザを通過できる電子の運動エネルギーは固定であるが、スリットに入射する前に電子を減速することで、さまざまな運動エネルギーの電子を検出できる。また、エネルギー軸に直交するように MCP の一方の軸が角度分解に用いられるため、電子の運動エネルギーと同時にその角度も分解できる。また、電子レンズ系のパラメータ (レンズモード) を変更することで、横軸が角度、縦軸がエネルギーである角度分解測定モード (Fig. 2.10 (b)) と、横軸が位置、縦軸がエネルギーである実空間測定モード (Fig. 2.10 (c)) での測定が可能である。本研究では実空間測定モードの L4Spat5 と角度

分解測定モードの L4Ang1d6 を使用する。

静電半球アナライザーの入り口には対物スリットと対物スリットに入射する電子の入射角度の広がり制限するアパーチャスリットが配置されている。対物スリットの幅を小さくするとエネルギー分解能は高くなるが、光電子強度は小さくなる。Table 2.2 に A-1 アナライザーの対物スリットとアパーチャスリットの一覧を示す。

Table 2.2 A-1 アナライザーの対物スリットとアパーチャスリット一覧

No.	Objective slit (mm)	Aperture slit (mm)
1	0.1	1.0
2	0.2	1.0
3	0.2	1.3
4	0.5	1.9
5	0.8	2.7
6	1.6	3.8

2.2 測定手順

以下に本装置における測定手順を示す。手順は大きく分けて、試料導入、試料表面の加熱洗浄、NEA表面形成、角度分解near-band-gap PES測定に分けられる。

I. 試料導入

1. 試料ホルダーに固定した試料を試料導入チャンバーに導入する。
2. 試料導入チャンバーをドライスクロールポンプにより1 Pa程度まで減圧する。
3. 試料導入チャンバーをターボ分子ポンプにより $<10^{-6}$ Paまで減圧する。
4. 試料をロードロックチャンバーに移送し、さらに、NEAチャンバーに移送する。

II. 試料表面の加熱洗浄

5. NEAチャンバーの圧力を 10^{-6} Pa以下に保ちながらPBNヒーターの温度を上げ、目的の温度で保持し、試料表面の酸化膜を除去する。

6. PBNヒーターの温度を下げる15分前にCs蒸着源のデガスを行う。Cs蒸着時に用いる電流値より0.2 A高い電流値で1分間デガスを行う。
7. Cs蒸着源のデガスを終えた後は、Cs蒸着源に流す電流値を2.0 Aに設定する。
8. PBNヒーターを切り、試料を室温まで自然冷却する。

III. NEA表面形成

9. トランスファーロードを用いて試料とCs蒸着源の間のシャッターを開ける。
10. 試料にバイアス電圧を印加する。
11. レーザー光を試料に照射する。
12. Cs蒸着源の電流値を上げ、Csの蒸着を開始する。
13. QEが上昇し、その後減少する。
14. QEが十分に減少した後、Csの蒸着を止め、酸素を導入する。
15. QEが再び上昇し、ピークを迎えた後減少する。
16. QEが減少し始めた時に酸素の導入を止め、再度Csを蒸着する。
17. QEは一度上昇するが、その後、減少する。
18. QEが十分に減少した後、Csの蒸着を止め、再度酸素を導入すると、到達する最大QEが手順16より高くなる。
19. 手順15～18を最大QEが上昇しなくなるまで繰り返す。

IV. 角度分解near-band-gap PES測定

20. 試料をロードロックチャンバーに移送し、さらに、分析チャンバーに移送する。
21. 分析チャンバーにおいてメッシュが挿入できるように試料ステージの位置を調節する。
22. バイアス電圧を試料ステージに印加する。
23. 試料に励起光を照射し、測定を開始する。

2.3 シミュレーションによるメッシュの効果の検証

本装置では、試料表面から放出した電子はメッシュにより直ちに加速され、メッシュ通過後は電界のない真空中を等速直線運動する。本節では、メッシュの導入による電場制御の効果をシミュレーションにより確かめる。以下に支配方程式を示す。電極からの距離に対するポテンシャルはクーロンの法則から次式により求められる。

$$\phi(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}, \quad (2.2)$$

ここで、 q は点電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率、 r は点電荷からの距離である。次に、電極からの電場の湧き出しはガウスの法則から得られ、次式で求められる。

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (2.3)$$

ここで ρ は電荷密度である。一方、電極のない空間のポテンシャルは、空間からの電場の湧き出しがないという条件から、次式のラプラス方程式から求めることができる。

$$\nabla^2 \phi = 0. \quad (2.4)$$

ラプラス方程式を有限差分法 (Finite Difference Method: FDM) で解析的に解くことで電極のない空間のポテンシャルを計算した。電場の解析および電子軌道の計算にはシミュレーションソフト Simion 8.1 (Scientific Instrument Services 社製)

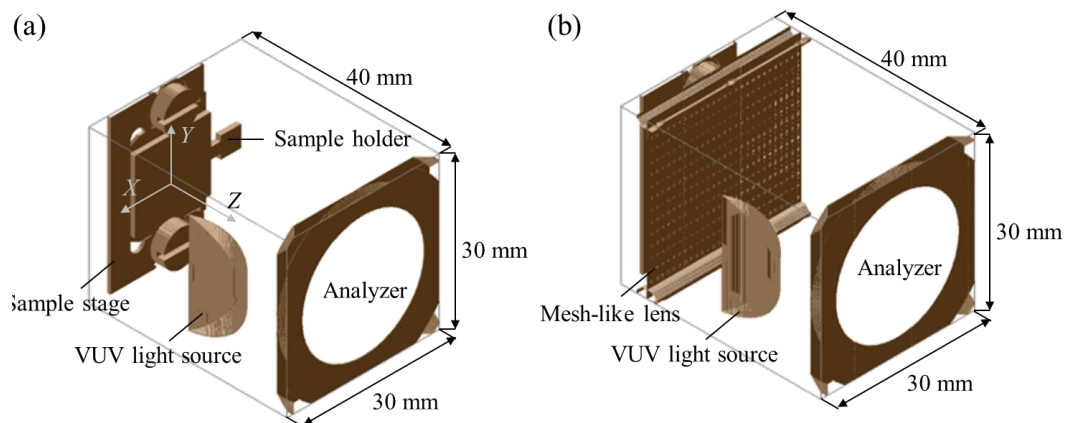


Fig. 2.11 (a) メッシュを挿入しないモデル、(b) メッシュを挿入するモデル。(a) において、 XY 座標の原点は試料中心に、 Z 座標の原点は試料表面としている。

を用いた。Figure 2.11 (a) にメッシュを挿入しない場合の、(b) にメッシュを挿入した場合のシミュレーションモデルを示す。Fig. 2.10 (a) に示すように XY 軸の原点を試料中心、 Z 軸の原点を試料表面にとると、モデルの範囲は $X, Y = \pm 15$ mm、 $Z = -2 \sim 38$ mm とした。有限体積の大きさは $\Delta X, \Delta Y = 0.01$ mm、 $\Delta Z = 0.02$ mm である。試料ステージのポテンシャルは -50 V、メッシュ、アナライザー、VUV 光源は 0 V とした。

Figure 2.12 (a) に計算された等電位線を示す。メッシュがない場合、バイアス電圧は試料とアナライザー及び VUV 光源の間にかかっており、等電位線がひずんでいる。特に、VUV 光源周辺で等電位線が大きくひずんでいる。また、アナ

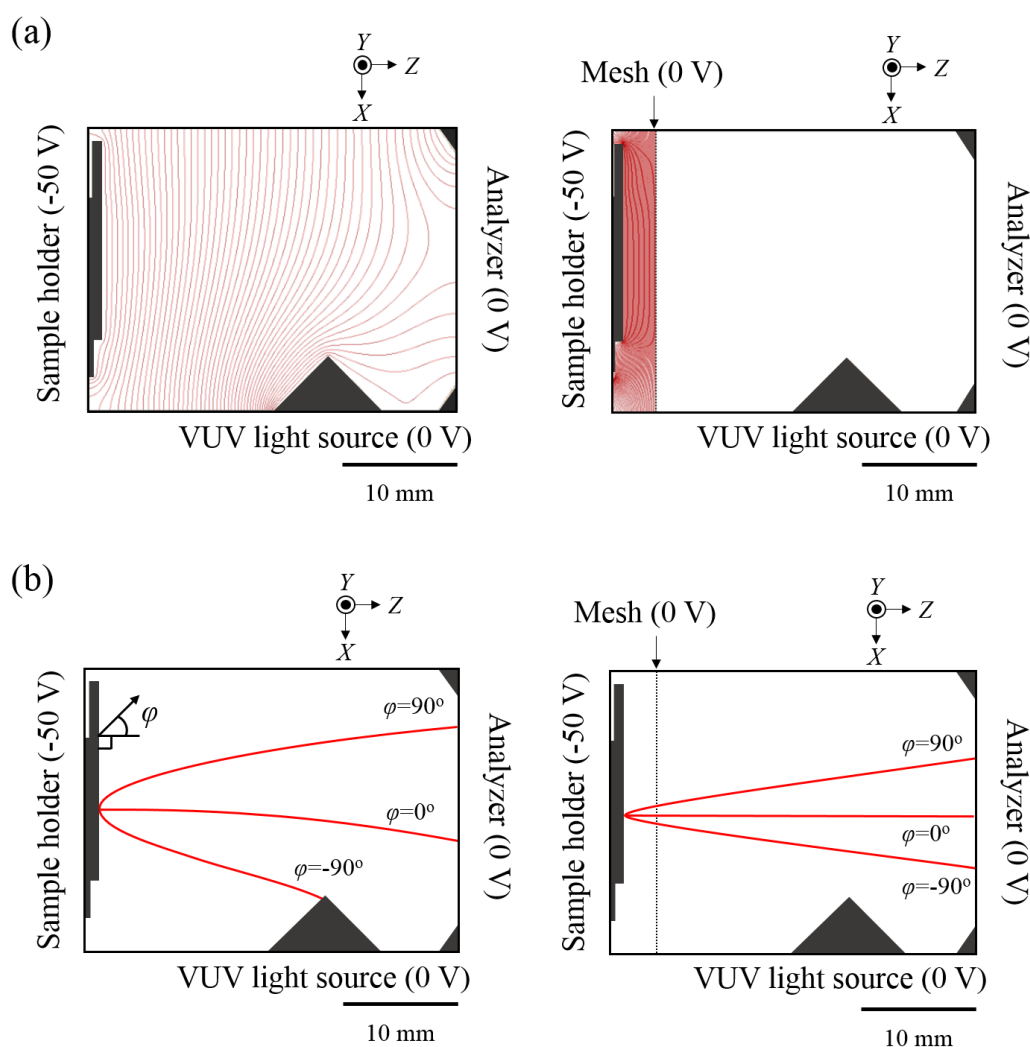


Fig. 2.12 シミュレーションにより得られた (a) 等電位線と、(b) 電子の軌道。それ

ライザー入り口周辺の等電位線を見ると、アナライザー入り口付近では中央から外側に向けた方向($\pm x$ 方向)に電場が形成されていることがわかる。一方、メッシュを挿入した場合、等電位線は試料とメッシュの間にのみ見られ、メッシュとアナライザーの間には電界が形成されていないことがわかる。また、試料とメッシュの間の等電位線は試料中央付近では試料表面に対して平行になっている。Figure 2.12 (b) に電子を試料表面垂直方向と試料表面平行方向 ($\varphi = -90^\circ, 0^\circ, 90^\circ$) に運動エネルギー1 eV で打ち出した結果を示す。メッシュがない場合、 $\varphi = -90^\circ, 0^\circ$ の電子は VUV 光源側に引き寄せられており、上下非対称になっている。また、 $\varphi = 90^\circ$ の電子についても VUV 光源に引き寄せられてはいないものの、アナライザー入り口に到達するまで徐々にではあるが進行方向が変化し続けている。一方、メッシュを挿入した場合、電子は試料からメッシュの間で急激に曲がりメッシュを通過後は進行方向が変化していない。また、その軌道は上下対称になっている。これらの結果から、メッシュが試料とメッシュの間にのみ電界を形成し、それ以外の場所の電界をなくすこと、さらに、試料とメッシュの間における表面に垂直な電界の形成に有効であることが示された。

2.4 装置の性能評価

本節では作製した角度分解型 near-band-gap PES 装置の評価を行う。多結晶金 (Au) のフェルミ準位近傍の電子密度分布から装置のエネルギー分解能とバイアス電圧による影響を評価した。

2.4.1 実験方法

ロードロックチャンバー (真空度 5×10^{-8} Pa) においてAu蒸着源のヒーターに35 Aの電流を流し試料ステージ上に30分間Auを蒸着した。その後、試料ステージを分析チャンバーに移送し、クライオ冷凍機により8 Kまで冷却した。蒸着したAuにXeI共鳴線 ($h\nu = 8.437$ eV) を照射し、UPS測定を行った。次に、メッシュを挿入してUPS測定を行った。その後、メッシュを挿入した状態でバイアス電圧を $V_{\text{bias}} = -10, -20, -30, -40, -50$ Vと変化させ、それぞれのバイアス電圧においてUPS測定を行った。パスエネルギーは5 eVスリットは#2、レンズモードは

L4Ang1d6を用いた。

2.4.2 フェルミ準位近傍の電子密度分布測定結果

Figure 2.13 に $V_{\text{bias}} = 0 \text{ V}$ における Au のフェルミ準位近傍の電子密度分布測定結果を示す。Fig. 2.13 (a) にメッシュがない場合のマッピング像を (b) にメッシュを導入した場合のマッピング像を示す。どちらのマッピング像においてもフェルミ準位で急激に強度が変化する様子が観察され、フェルミ準位が角度によらず一定のエネルギーに観察されている。メッシュを導入した場合、光電子の強度がメッシュを導入しない場合に比べて約25%に減少していた。メッシュの透過率はメッシュに垂直な方向では約90%であるが、VUV光は45°傾いた角度から光を照射されるため、透過率は約32%になる。光の強度が32%に減少し、さらに、放出した電子の強度がメッシュ通過時に90%に減少することから、理論的には強度が約25%になると考えられ、このことは実験結果とよく一致している。Fig. 2.14 (a) にメッシュがない場合の角度積分EDCを、(b) にメッシュを導入した場合の角度積分EDCを示す。清浄な Au のフェルミ準位近傍の電子密度分布は以下に示す Fermi-Dirac 分布関数の形状となる。

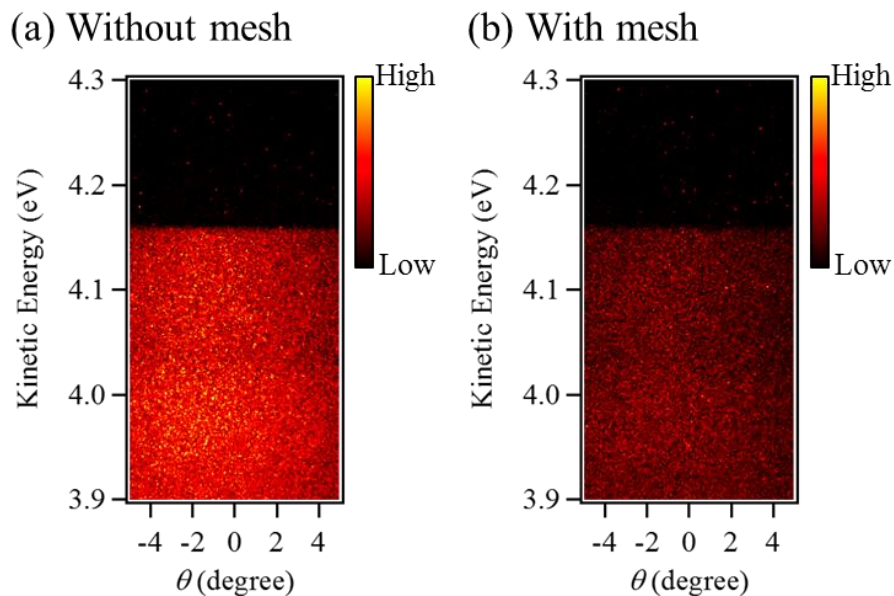


Fig. 2.13 Au のフェルミ準位近傍の電子分布マッピング像。(a)はメッシュがない場合、(d)はメッシュを導入した場合。

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_b T}\right)}, \quad (2.5)$$

ここで、 E はエネルギー、 E_F はフェルミ準位、 k_b はボルツマン定数、 T は温度である。そこで、得られたEDCを以下の式を用いてフィッティングし、フェルミ準位のエネルギー E_F を求めた。

$$F(E) = a + \frac{b}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{c}\right)}, \quad (2.6)$$

ここで、 a 、 b 、 c はフィッティングパラメータである。Fig. 2.14にフィッティングによって得られた E_F の値を示す。メッシュの挿入によるフェルミ準位の変動は観察されず、メッシュによる運動エネルギーへの影響はないことが確認された。

次に、装置のエネルギー分解能について述べる。測定されたスペクトルには有限の温度における Fermi-Dirac 分布の熱的なブロードニングのほかに光源や装置の分解能によるブロードニングが含まれている。そのため、装置の分解能を評価するためにはほかの原因によるブロードニングを除去する必要がある。今、理

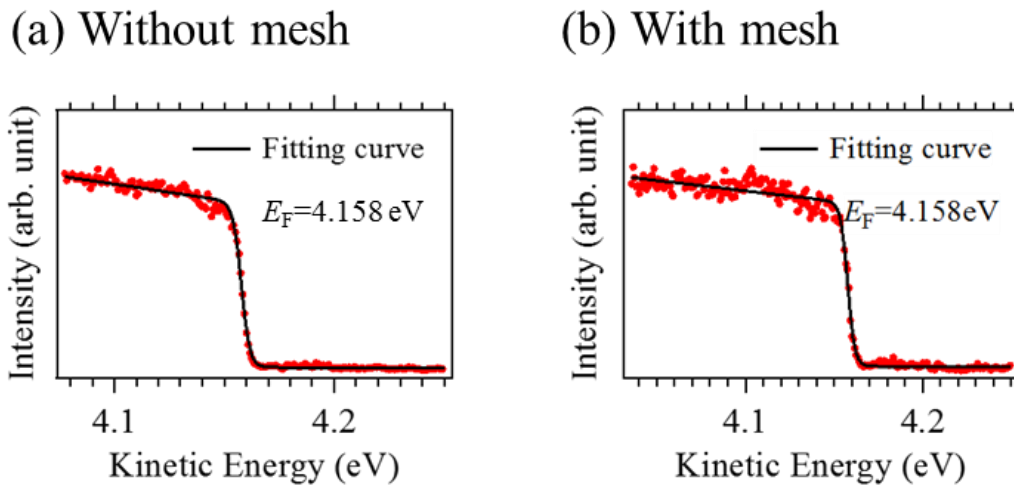


Fig. 2.14 Au のフェルミ準位近傍の角度積分エネルギー分布曲線。(a)はメッシュがない場合、(b)はメッシュを導入した場合。実線は式 (2.6) によるフィッティング結果である。

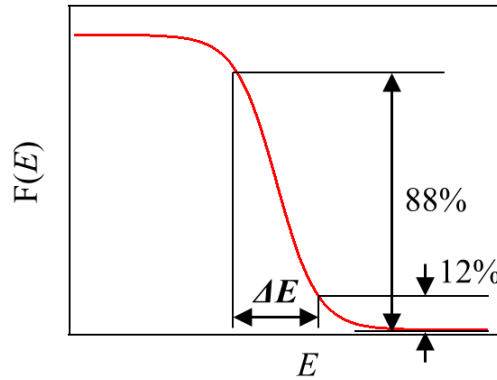


Fig. 2.15 有限温度における Fermi-Dirac 分布関数と熱ブロードニングのエネルギー幅

論的な Fermi-Dirac 分布の熱的なブロードニング幅を Figure 2.15 に示すように ΔE と定義すると式 (2.4) から $\Delta E = 4k_b T$ となる。実際の測定では、これに加えて装置のエネルギー分解能 ΔE_A と光源のエネルギー分解能 ΔE_L が影響するため、実際に観測される EDC のブロードニングの幅 $\Delta E_{\text{measured}}$ は次式のように表される [2]。

$$\Delta E_{\text{measured}} = \sqrt{(\Delta E)^2 + (\Delta E_A)^2 + (\Delta E_L)^2}. \quad (2.7)$$

ΔE は温度によって理論的に決定されるため、 $\Delta E_{\text{measured}}$ と ΔE_L がわかれば装置のエネルギー分解能 ΔE_A が決定できる。Fig. 2.15 に示す決定方法で $\Delta E_{\text{measured}}$ を求めたところメッシュの有無にかかわらず $\Delta E_{\text{measured}} = 6.3 \text{ meV}$ であった。また、 $T = 8 \text{ K}$ において $\Delta E = 2.76 \text{ meV}$ 、VUV 光源の線幅より $\Delta E_L = 0.15 \text{ meV}$ であることから、これらを用いて装置のエネルギー分解能を求めたところ、 $\Delta E_A = 5.7 \text{ meV}$ と求められた。

次に、バイアス電圧を変化させた実験結果について説明する。Figure 2.16 に各バイアス電圧における UPS 測定のマッピング像を示す。すべてのマッピング像において、角度に依存しない強度分布が得られた。さらに、Fig. 2.16 のデータを角度積分した EDC を Figure 2.17 に示す。図中には式 (2.6) によるフィッティング結果とフィッティングによって求められたフェルミ準位も示している。これらのフィッティング結果から、各バイアス電圧における装置のエネルギー分解能を

式 (2.7) を用いて算出した結果をFigure 2.18に示す。装置のエネルギー分解能はバイアス電圧が大きくなるほど悪くなっていたが、 $V_{\text{bias}} = -10 \text{ V}$ ではエネルギー分解能 $\Delta E_A = 9.9 \text{ meV}$ を達成できた。このエネルギー分解能はIPESや2PPESで報告されているエネルギー分解能に比べ非常に高い。

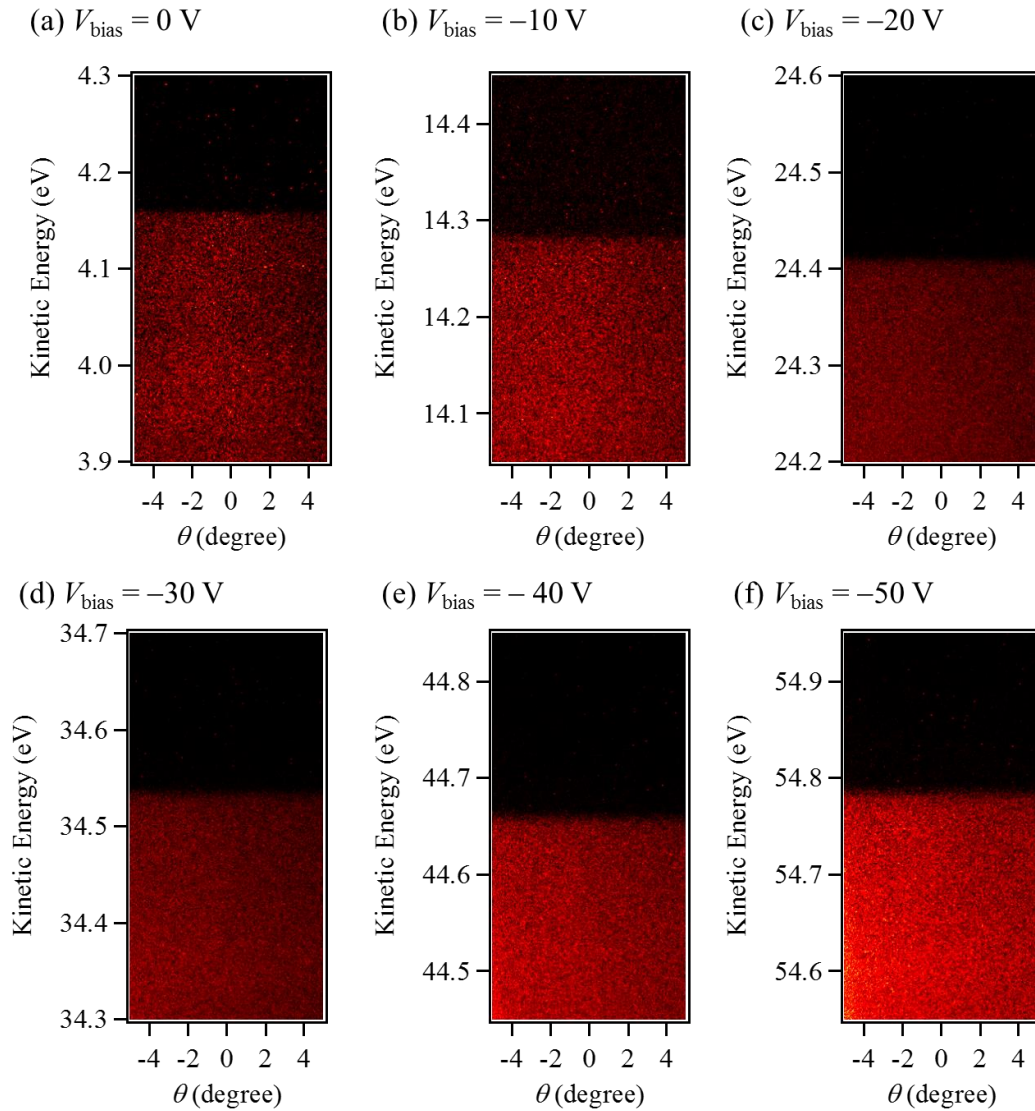


Fig. 2.16 各バイアス電圧における Au のフェルミ準位近傍の電子密度分布測定結果

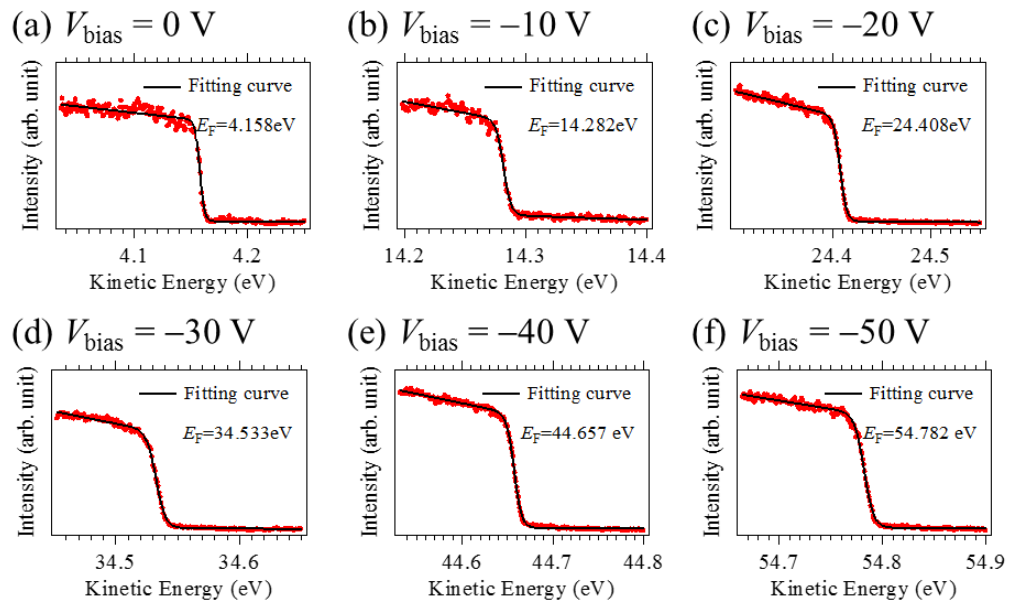


Fig. 2.17 Au のフェルミ準位近傍の角度積分エネルギー分布スペクトル。実線は式 (2.6) によるフィッティング結果である。

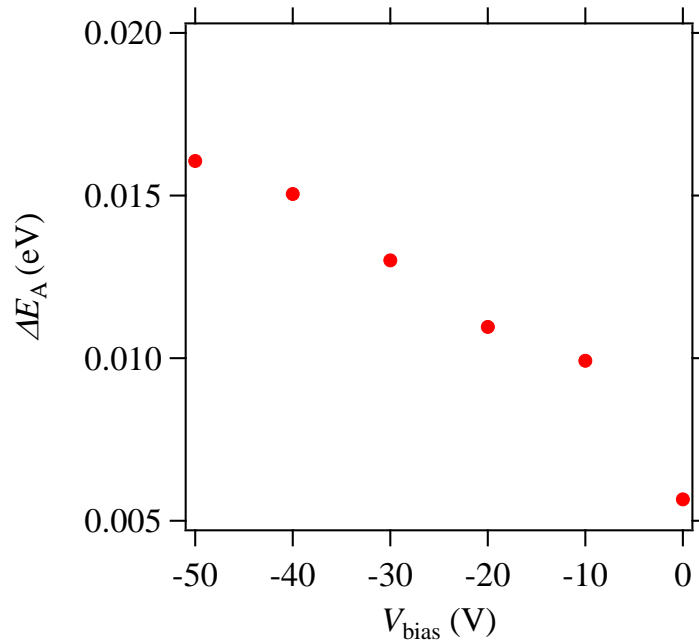


Fig. 2.18 各バイアス電圧における装置のエネルギー分解能

2.5 まとめ

本章では、バイアス電圧による試料表面に平行な方向への電子の加速を抑制した角度分解型near-band-gap PES装置を開発した。まず、試料導入チャンバー、NEAチャンバー、ロードロックチャンバー、分析チャンバーの役割と構造を説明した。さらに、本研究において重要なメッシュについて述べた。電場解析シミュレーションによりメッシュの効果について検証した。その結果、メッシュを挿入した場合、試料とメッシュの間のみ電界が形成され、メッシュとアナライザーの間には電界が形成されないことが確かめられた。また、試料とメッシュの間の等電位線は試料表面に対して平行になっており、試料表面に垂直な電界が形成されていることが示された。一方、メッシュを挿入しない場合、等電位線は大きくひずんでいた。特に、VUV光源周辺とアナライザー入り口周辺で複雑な電界が形成されていた。これらのシミュレーション結果から、メッシュがチャンバー内部の予期せぬ電界の抑制及び、試料表面に垂直方向の電界の形成に有効であることがわかった。最後に、開発した装置において多結晶AuのUPS測定からエネルギー分解能を評価した。バイアス電圧無しの状態ではメッシュの有無にかかわらず装置のエネルギー分解能は $\Delta E_A = 5.7 \text{ meV}$ であった。また、バイアス電圧を印加すると装置のエネルギー分解能は悪化したものの、 $V_{\text{bias}} = -10 \text{ V}$ では装置のエネルギー分解能 $\Delta E_A = 5.7 \text{ meV}$ を達成し、IPESや2 PPESに比べて非常に高いエネルギー分解能が実現された。

2.6 References

- [1] K. Togawa, T. Nakanishi, T. Baba, F. Furuta, H. Horinaka, T. Ida, Y. Kurihara, H. Matsumoto, T. Matsuyama, M. Mizuta, S. Okumi, T. Omori, C. Suzuki, Y. Takeuchi, K. Wada, K. Wada, and M. Yoshioka, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A **414**, 431 (1998).
- [2] “MBS A-1 高機能超高分解能光電子分光器の開発”、松木満都世、Baltezer Peter、Mol. Sci. **2**, NP005 (2008).

第3章 スペクトル解析手法の開発

本章では測定データの解析方法を述べる。3.1節では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について述べる。そのなかで、装置の仕事関数というパラメータを考え、その値を決定する必要がある。3.2節では 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する方法について述べる。3.3節ではアナライザーで測定された電子の運動エネルギーと電子のアナライザーへの進入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について述べる。3.4節では波数ベクトルが正しく変換されていることを検証する方法について述べる。そして、3.5節で本章をまとめる。

3.1 半導体内部における電子のエネルギーの決定方法

Figure 3.1 に NEA 表面を形成させた p 型半導体におけるエネルギーバンドダイアグラムを示す。半導体内部においてフェルミ準位からエネルギー E だけ高いエネルギーを持つ電子を考える。この電子は真空中に放出するとエネルギーを仕事関数 ϕ_{NEA} だけを失い、運動エネルギーが E_{K} となる。したがって、以下の関係が成り立つ。

$$E = E_{\text{K}} + \phi_{\text{NEA}}. \quad (3.1)$$

導電性のある試料の場合、バイアス電圧を印加していない状態では半導体のフェルミ準位とアナライザーのフェルミ準位は一致する[1]。いま、半導体とアナライザーの間にバイアス電圧 V_{bias} を印加すると半導体のフェルミ準位とアナライザーのフェルミ準位間のエネルギー差は eV_{bias} となる。したがって、装置の仕事関数を ϕ_{ana} とすると、アナライザーにおいて測定される電子の運動エネルギー E_{m} は以下の式から決定できる。

$$E_{\text{m}} = E - \phi_{\text{ana}} - eV_{\text{bias}}, \quad (3.2)$$

ここで、 e は素電荷である。 ϕ_{ana} は装置固有の値となり実験的に決定することができる。式 (3.2) を用いることでアナライザーの測定値 E_{m} から半導体内部におけるエネルギー E を決定することができる。

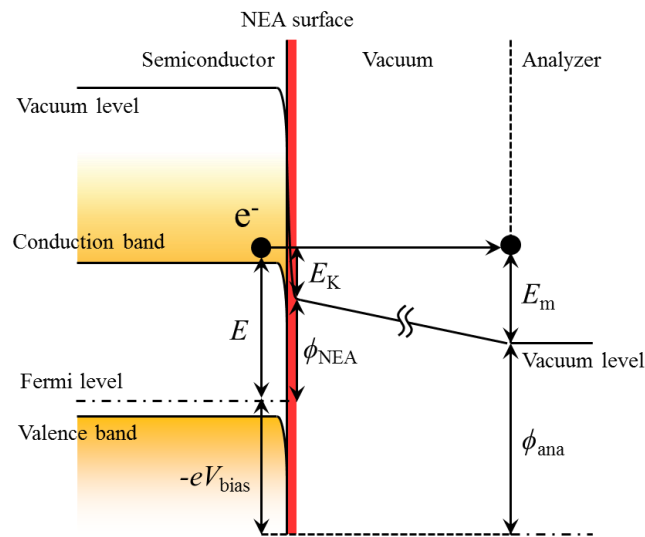


Fig. 3.1 NEA 表面を形成させた p 型半導体のエネルギーバンドダイアグラム

また、フェルミ準位と価電子帯のエネルギー差が求められる試料では価電子帯頂上からのエネルギーに変換することができる。たとえば、p 型半導体のフェルミ準位は以下の式で表される[2]。

$$E_F = E_v - k_b T \ln\left(\frac{N_A}{N_v}\right), \quad (3.3)$$

ここで、 E_v は価電子帯頂上のエネルギー、 N_A はアクセプタ濃度、 N_v は価電子帯の実効状態密度である。

3.2 Au のフェルミ準位測定による装置の仕事関数の決定

式 (3.2) を用いて検出された光電子の運動エネルギー E_m を半導体内部におけるエネルギー E に変換するためには、装置の仕事関数 ϕ_{ana} を求める必要がある。そこで、Au に電圧を印加しながら UPS 測定を行うことで装置の仕事関数 ϕ_{ana} を決定した。Figure 3.2 に Au の UPS 測定におけるエネルギーバンドダイアグラムを示す。紫外光によって励起された電子は真空中に放出された後、印加したバイアス電圧により加速される。そのため、バイアス電圧の分だけ運動エネルギーが大きく測定される。したがって、装置の仕事関数 ϕ_{ana} は入射光のエネルギー $h\nu$ 、印加電圧 V_{bias} 、アナライザーにおいて測定される Au のフェルミ準位の電子の

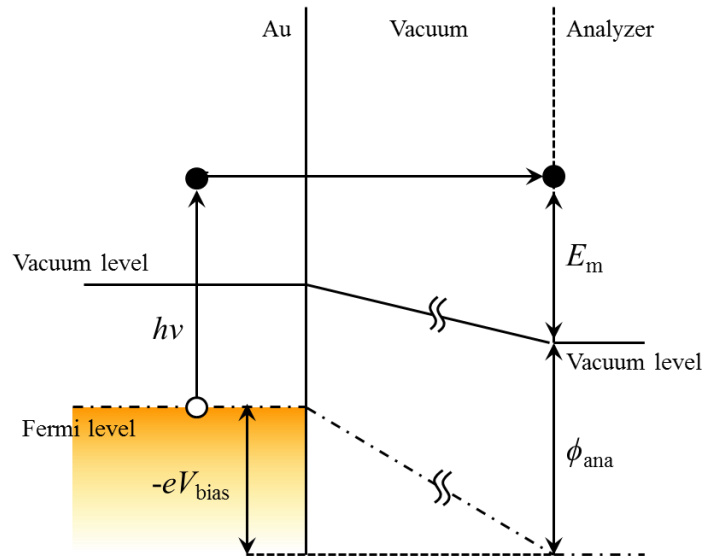


Fig. 3.2 Au の UPS 測定のエネギーバンドダイアグラム

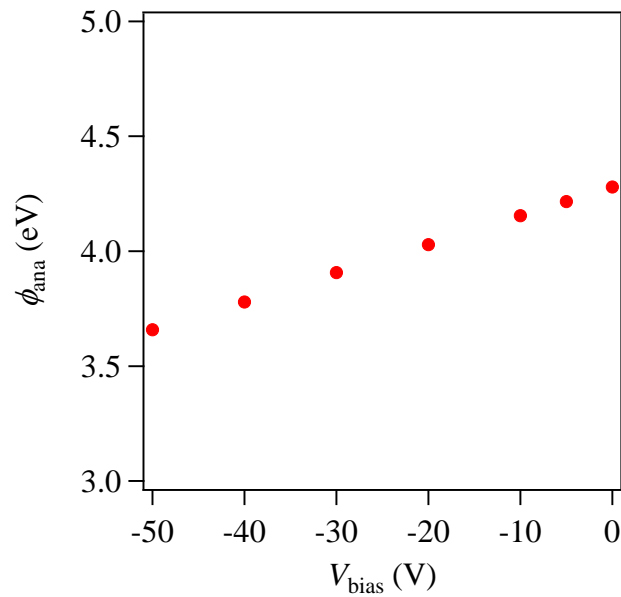


Fig. 3.3 各バイアス電圧における装置の仕事関数

運動エネルギー E_F を用いて、

$$\phi_{\text{ana}} = h\nu - eV_{\text{bias}} - \phi - E_F, \quad (3.4)$$

と表され、求めることができる。Fig. 2.16 のフェルミ準位の値から ϕ_{ana} を求めた結果を Fig. 3.3 に示す。装置の仕事関数はバイアス電圧に比例して変化し、バイアス電圧の値が大きいくほど小さくなることが明らかになった。このプロットを

線形フィッティングした結果、 $\phi_{\text{ana}} = 4.278 + 0.012 \times V_{\text{bias}}$ eVとなり、この式から任意のバイアス電圧におけるエネルギー校正が可能となる。

3.3 波数ベクトルの決定方法

半導体内部における電子の波数ベクトルはアナライザーで測定される電子の運動エネルギーと電子のアナライザーへの進入角度から決定することができる。Figure 3.4 に試料内部からアナライザーで検出されるまでの電子の運動量の変化を示す。(a) は半導体内部、(b) は試料表面から放出した直後、(c) はメッシュ到達時、(d) はアナライザー到達時の状態である。まず、試料内部において x 、 z 方向にそれぞれ運動量成分 $\hbar k_x$ 、 $\hbar k_z$ (k_x 、 k_z はそれぞれ試料内部における x 、 z 方向の波数ベクトル) を持った電子を考える。試料表面から真空中に脱出す

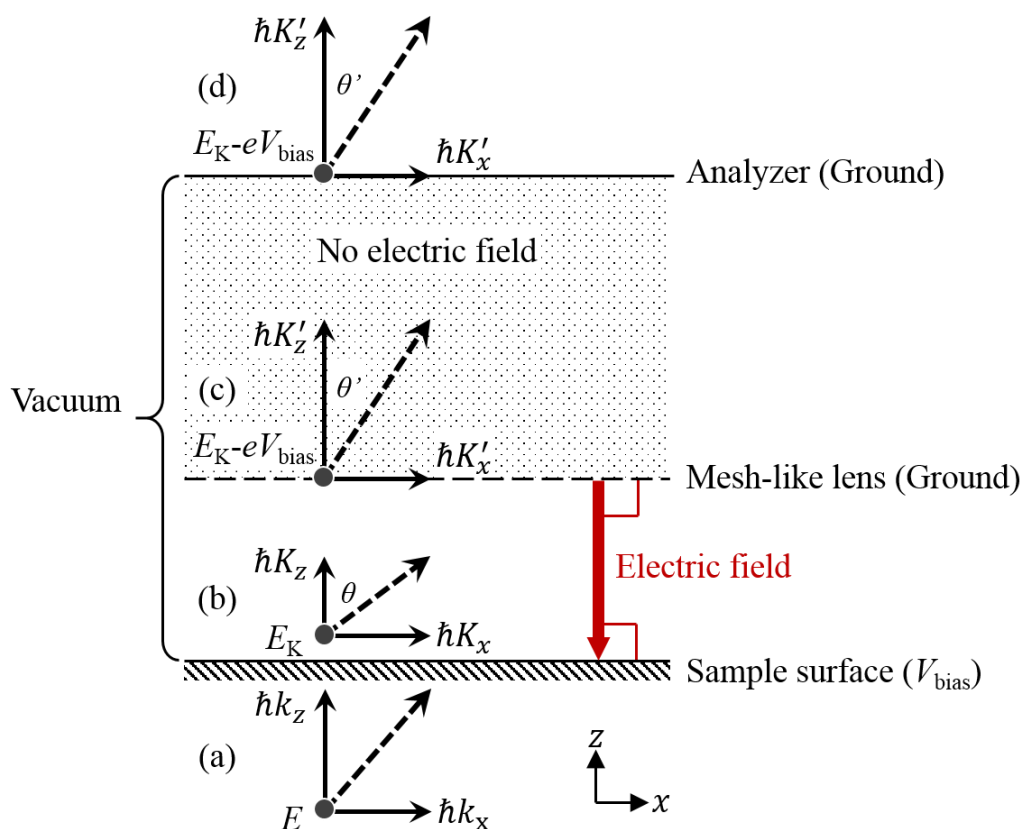


Fig. 3.4 試料内部からアナライザーで検出されるまでの電子の運動量。(a) は半導体内部、(b) は試料表面から放出した直後、(c) はメッシュ到達時、(d) はアナライザー到達時の状態。

ると x 、 z 方向の運動量成分はそれぞれ $\hbar K_x$ 、 $\hbar K_z$ (K_x 、 K_z はそれぞれ真空中における x 、 z 方向の波数ベクトル) に変化する。電子が試料表面から脱出するとき、 z 方向には並進対称性がないため運動量成分は保存されないが、 x 方向には並進対称性があるため運動量成分が保存される。すなわち、

$$\hbar K_x = \hbar k_x, \quad (3.5)$$

$$\hbar K_z \neq \hbar k_z, \quad (3.6)$$

が成り立つ。電子は真空中へ放出した後、試料とメッシュの間に印加されたバイアス電圧により加速され、 x 、 z 方向の運動量成分は $\hbar K'_x$ 、 $\hbar K'_z$ に変化する。ここで、バイアス電圧による加速において x 方向の運動量成分が変化しないと仮定すると、

$$\hbar K'_x = \hbar K_x = \hbar k_x, \quad (3.7)$$

となる。次に、アナライザーにおいて電子の運動エネルギーは $E_K - eV_{\text{bias}}$ 、電子のアナライザーへの進入角度は θ' なので、Fig. 3.4 から、 $\hbar k_x$ と $E_K - eV_{\text{bias}}$ 及び θ' の関係は次式のように表すことができる。

$$\hbar k_x = \hbar K'_x = \sqrt{2m_0(E_K - eV_{\text{bias}})} \sin \theta'. \quad (3.8)$$

$E_K - eV_{\text{bias}}$ はアナライザーで検出される電子の運動エネルギーに等しいので、

$$E_K - eV_{\text{bias}} = E_m, \quad (3.9)$$

となる。したがって、

$$\hbar k_x = \sqrt{2m_0 E_m} \sin \theta'. \quad (3.10)$$

が得られる。式 (3.10) を用いることで、波数ベクトル k_x がアナライザーで検出される電子の運動エネルギー E_m と電子のアナライザーへの進入角度 θ' から決定できる。 ϕ_{NEA} の値は実験から決定することができ、その方法は 3.4 節で述べる。

3.4 変換された波数ベクトルの確認方法

Figure 3.5 に near-band-gap PES で観測されるエネルギー分布スペクトルの例を示す。横軸はエネルギー、縦軸は光電子強度である。エネルギーが大きくなると光電子強度は急激に強くなり、その後、次第に弱くなっていく。特に、スペクトルの立ち上がりのエネルギー E_{\min} より小さいエネルギーでは電子が観測されていないことがわかる。本研究では、このエネルギー E_{\min} の電子 (脱出限界電子) に着目した波数ベクトルの確認方法を示す。

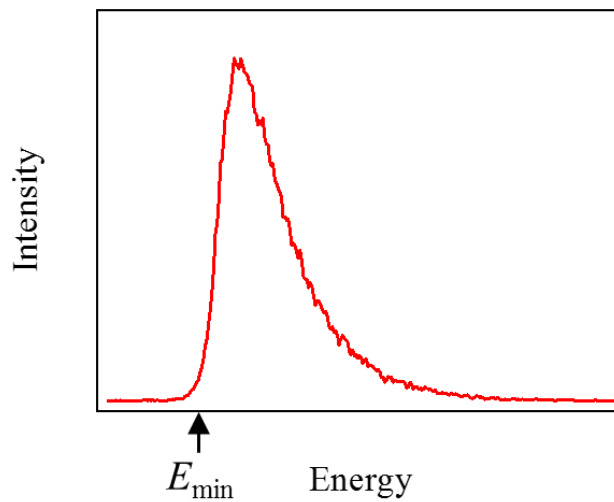


Fig. 3.5 Near-band-gap PES 法で観測されるエネルギー分布スペクトル。低エネルギー側の急激な強度の減少は試料から電子が脱出できないことによって生じる。

式 (3.7) が成り立つとき、波数ベクトル k_x の電子がアナライザーで検出される最低エネルギー E_{\min} は理論的に決定できる。Fig. 3.4 (b) に示すように、試料表面から放出直後にある運動量成分 $\hbar K_x$ と $\hbar K_z$ 、放出角度 θ を持つ電子を考える。 θ の値が大きくなっていくと、 E_K と $\hbar K_z$ の値は小さくなっていく。 $\theta > 90^\circ$ のとき $\hbar K_z < 0$ であるため電子は試料表面から脱出できない。したがって、 $\theta = 90^\circ$ の電子が脱出限界エネルギー E_{\min} を持つことがわかる。試料表面から放出直後の電子の運動エネルギー $E_{K\min}$ は次式で表される。

$$E_{K\min} = \frac{\hbar^2 K_x^2}{2m_0} + \phi_{\text{NEA}}. \quad (3.11)$$

E_{Kmin} と E_{min} の関係は式 (3.1) における E_K と E の関係と同じなので、式 (3.11) に式 (3.1) と式 (3.5) を代入すると、

$$E_{min} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_0} + \phi_{NEA}, \quad (3.12)$$

となる。式 (3.12) から、 ϕ_{NEA} の値は $k_x = 0$ のとき、すなわち $\theta' = 0^\circ$ における E_{min} の値であることがわかる。実験において求められた E_{min} の値を式 (3.12) と比較することで変換後の波数ベクトルの検証が可能となる。

3.5 まとめ

本章では、電子のエネルギーと波数ベクトルの決定方法について述べた。まず、装置の仕事関数が決定できれば、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が求められることを示した。装置の仕事関数は Au のフェルミ準位の測定から決定できることを示し、2章で行った Au の UPS 測定結果から $\phi_{ana} = 4.278 + 0.012 \times V_{bias}$ eV と求められた。また、バイアス電圧による加速中に試料表面に平行方向の運動量成分が変化しない仮定をおき、アナライザーで測定された運動エネルギーと電子の電子のアナライザーへの進入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について述べた。上記の仮定が正しいことを実証するために、表面から脱出できる電子の最低エネルギーが表面に平行方向の波数ベクトルの大きさに対して理論的に決定できることを利用した測定データの検証方法を示した。

3.6 References

- [1] 日本表面科学会 編、表面分析技術選書 X線光電子分光法、第5章 (丸善、2002年).
- [2] 佐藤勝昭 編著、応用物理学会 編、応用物性、第2章 (オーム社、2008年).

第4章 Near-band-gap PES を用いた様々な半導体におけるキャリア挙動及びバンド構造の評価

本章では、開発した装置を用いて本手法のターゲットとして考えられる半導体の伝導帯バンド構造と伝導キャリア挙動の評価を行った。4.1節では p-GaN 半導体に対して角度分解 near-band-gap PES 測定を行い、p-GaN 中の伝導電子の波数ベクトルを決定することに成功したので、その結果について述べる。4.2節では、中間バンド型太陽電池の候補のひとつである InGaAs/GaAsP 半導体超格子中のミニバンドを伝導するキャリアのエネルギーを測定した結果について述べる。4.3節では、キャリアダイナミクスを評価する例として、GaP における伝導帯の谷間遷移の定量評価を行ったので、その結果について述べる。最後に 4.4節で本章のまとめを述べる。

4.1 GaN における角度分解 near-band-gap PES

本研究では、伝導電子をエネルギーだけでなく波数ベクトルにまで分解して解析を行った。ここでは p-GaN に対して角度分解 near-band-gap PES 測定を行い、さらに、波数ベクトルが正しく測定されていることを検証した。

4.1.1 実験方法

試料は Mg をドーピングした p-GaN (0001)を用いた。キャリア濃度は $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。NEA チャンバー内 (真空度 $2.1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$) における試料を 600°C で 80 分間加熱した後、約 4 時間かけて 41°C まで自然冷却した。その後、Cs を 3.5 A で 2 時間蒸着し、NEA 表面を作製した。試料を分析チャンバーに移送してメッシュが挿入できることを確認した後、試料にバイアス電圧を印加し、励起光を照射した。角度分解 near-band-gap PES 測定は室温で行った。GaN の $[1\bar{1}00]$ 方向の角度分解測定を行った。励起光には波長 325 nm ($h\nu = 3.82 \text{ eV}$) の He-Cd レーザーを用いた。 $h\nu = 3.82 \text{ eV}$ では伝導帯の Γ 谷まで電子が励起される。メッシュを挿入した場合としない場合それぞれにおいてバイアス電圧 $V_{\text{bias}} = -20, -50 \text{ V}$ の条件で測定を行った。パスエネルギーは 5 eV、スリットは #4、レン

ズモードは L4Ang1d6 を使用した。

4.1.2 GaN の角度分解 near-band-gap PES 測定結果

Figure 4.1 (a) にメッシュを挿入した場合の p-GaN の角度分解 near-band-gap PES スペクトルを示す。横軸は半導体内部におけるフェルミ準位を基準としたエネルギー、 E である。 θ' は電子がアナライザーへの進入角度、すなわちバイアス電圧によって加速した後の電子の進行角度である。Fig. 4.1 (b) に示す

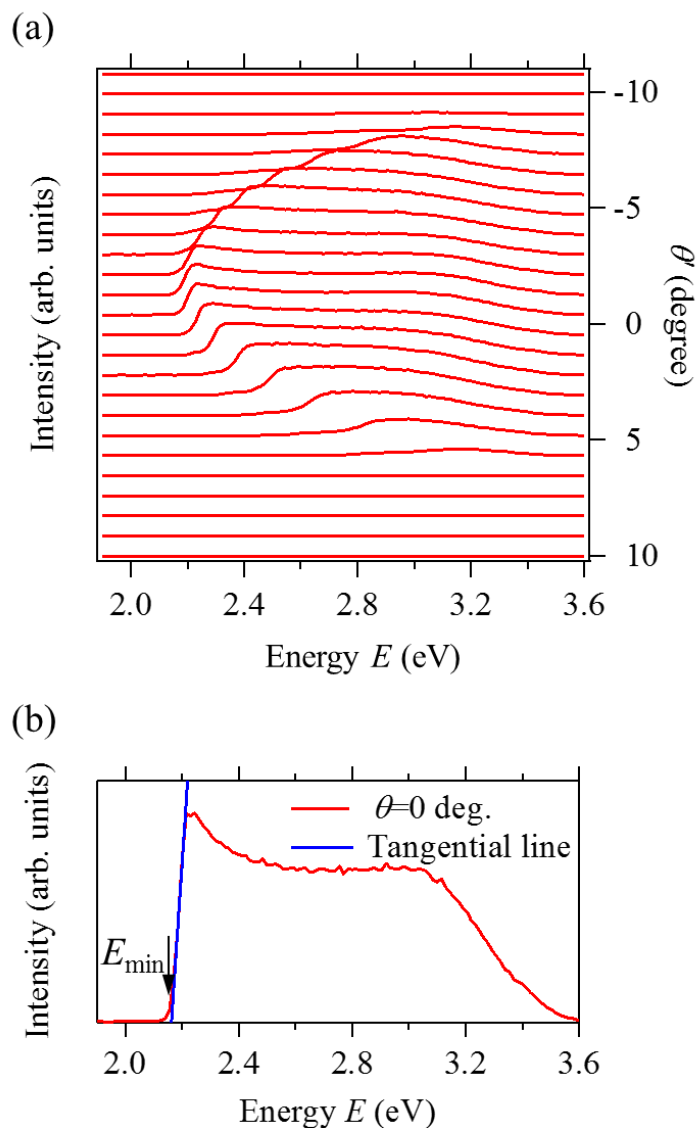


Fig. 4.1 (a) p-GaN の角度分解 near-band-gap PES スペクトルと (b) $\theta' = 0^\circ$ におけるスペクトル。脱出限界エネルギー E_{\min} はスペクトルの立ち上がりとピークの間の変曲点における接線とエネルギー軸の交点のエネルギーである。

ように、 $\theta' = 0^\circ$ のスペクトルに注目すると、 $E = 2.16$ eV付近から光電子強度は急激に強くなり、 $E = 2.2$ eVでピークになっている。 $E = 2.2$ eVより高エネルギー側では光電子強度は次第に弱くなり、 $E = 2.6$ から 3.0 eVでは光電子の強度が一定となっている。 $E = 3.0$ eV以上では再び光電子強度が弱くなっていき $E = 3.6$ eV付近でほぼゼロとなる。スペクトルの立ち上がりのエネルギー E_{\min} より小さいエネルギーでは電子が観測されておらず、このエネルギーが3.4節で述べた脱出限界エネルギーであることがわかる。また、Fig. 4.1 (a)からわかるように、 θ' が高角になるほど E_{\min} は大きくなっている。このことは式 (3.12) の結果とよく対応する。式 (3.12) に示すように $\theta' = 0^\circ$ 、における E_{\min} の値から ϕ_{NEA} を求め、式 (3.10) を用いて波数ベクトルを決定した。

Figure 4.2 に p-GaN の near-band-gap PES スペクトルのマッピング像を示す。縦軸は式 (3.3) を用いて価電子帯頂上からのエネルギーに変換している。横軸は波数ベクトル $k_{1\bar{1}00}$ である。 $\pm 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲が観察できていることがわかる。GaN の Γ -M の折り返しは 1.39 \AA^{-1} なので、 Γ -M の 3 分の 1 程度が観察できていることがわかる。Figure 4.3 に p-GaN の表面近傍におけるエネルギーバンドダイアグ

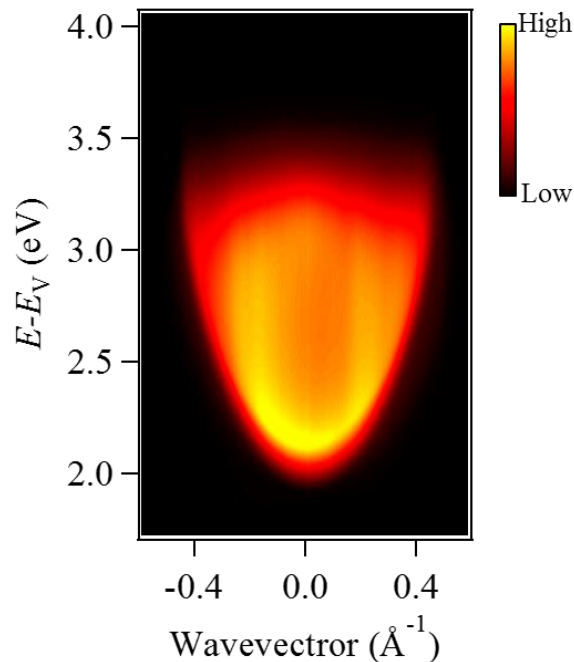


Fig. 4.2 p-GaN の near-band-gap PES スペクトルのマッピング像

ラムと near-band-gap PES スペクトルのマッピング像の対応を示す。マッピング像では Γ 谷(3.39 eV)より高いエネルギーには電子があまり観察されず、それより低いエネルギーに多くの電子が観察されている。p 型半導体では表面でバンドが低エネルギー側に曲がるため、電子はこのバンドベンディング領域をエネルギー緩和されながら進み、表面にたどり着いて真空中に放出し、観測される。したがって、 Γ 谷より低いエネルギーに観察される電子は、バンドベンディング領域でエネルギー緩和されている途中の電子であると考えられる。また、得られたマッピング像の強度分布はバンドベンディング領域における散乱過程の波数ベクトル依存性を反映していると考えられる。

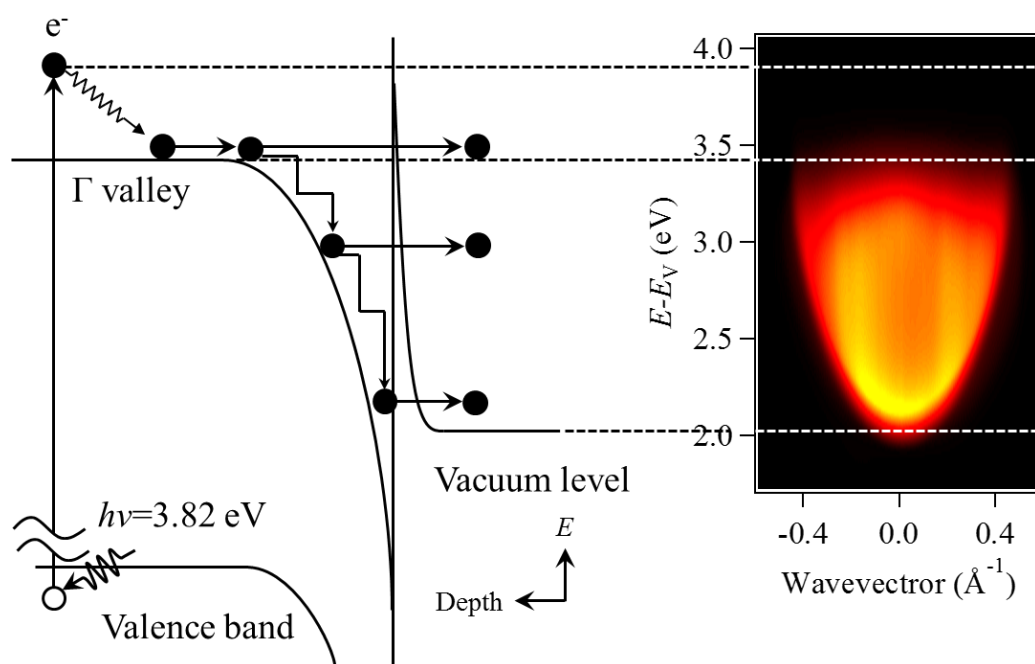


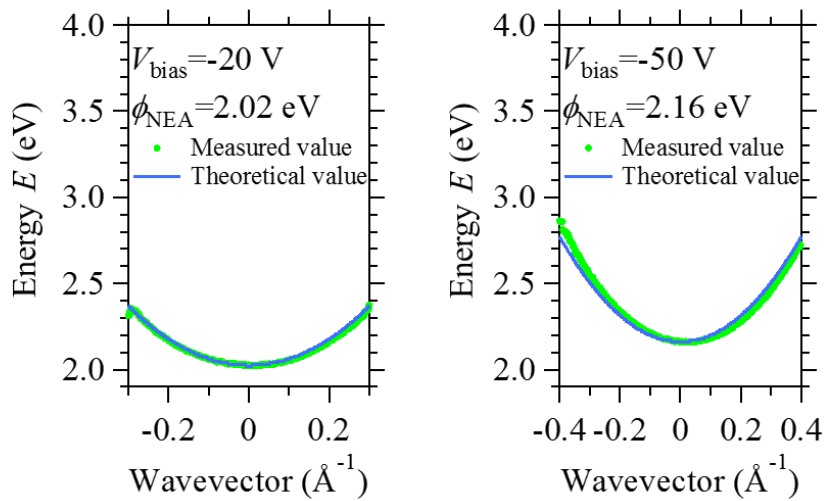
Fig. 4.3 p-GaN の表面近傍におけるエネルギーバンドダイアグラムと near-band-gap PES スペクトルのマッピング像の対応

4.1.3 脱出限界電子に着目した波数ベクトルの検証

さらに、3.4 節で示した確認方法により Fig. 4.2 の波数ベクトルが正しいことを確認する。各波数ベクトルにおける脱出限界エネルギー E_{\min} は実験的には Fig.4.1 (b) の方法で決定できる。一方、理論値は式 (3.12) から決定される。Figure

4.4 に $V_{\text{bias}} = -20 \text{ V}$ と -50 V における E_{min} の実験値と理論値を示す。横軸は波数ベクトル $k_{1\bar{1}00}$ である。 ϕ_{NEA} の値は各測定における $\theta' = 0^\circ$ のスペクトルから決定した。メッシュを挿入した場合、実験値と理論値が非常によく一致している。これらの結果は、電子が試料表面に平行な方向の電界の影響を受けることなくアナライザーに到達していることを示している。また、本研究で開発したメッシュ

(a) With mesh-like lens



(b) Without mesh-like lens

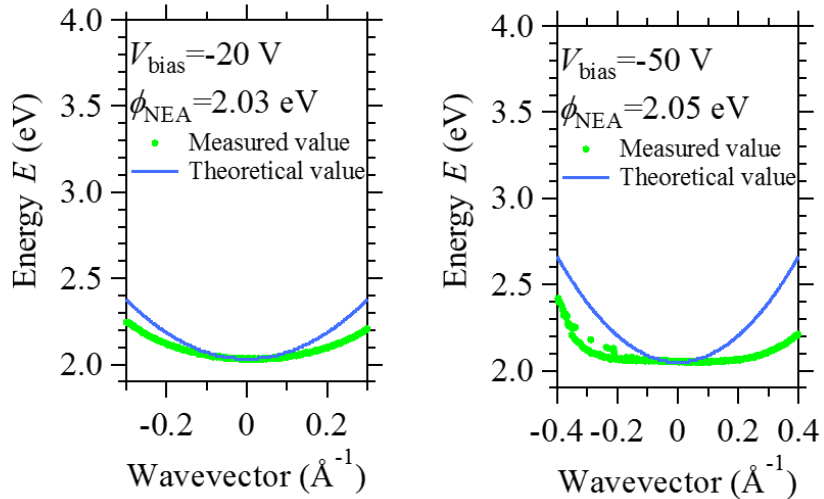


Fig. 4.4 波数ベクトルに対する E_{min} の実験値と理論値。(a) メッシュを挿入した場合、(b) メッシュがない場合。横軸は式 (3.12) から求められた波数ベクトル $k_{1\bar{1}00}$ である。 ϕ_{NEA} の値は $\theta' = 0^\circ$ における E_{min} の値から決定した。プロットは E_{min} の実験値、曲線は式 (3.12) から計算された理論値である。

の導入により、電子のアナライザーにおける運動エネルギーと進入角度から波数ベクトルへの変換が可能になった。一方、メッシュがない場合、実験値と理論値は大きく異なっていることがわかる。さらに、 $V_{\text{bias}} = -20 \text{ V}$ に比べて -50 V の結果のほうが実験値と理論値との差が大きくなっている。この実験値と理論値とのずれは印加されたバイアス電圧による意図せぬ運動量成分の変化であると考えられる。試料とメッシュとの間の電気力線は、試料とメッシュが平行かつそれらの間隔が狭いため、試料表面に対してほぼ垂直になる。これにより、式 (3.7) が満たされ、波数ベクトルへの変換が実現されている。本研究により、角度分解 near-band-gap PES による伝導電子の波数ベクトルまで分解した評価方法が実現した。

4.2 半導体超格子におけるミニバンド中の伝導電子測定

伝導キャリアエネルギー測定ターゲットのひとつとして中間バンド型太陽電池 (Intermediate-Band Solar Cell: IBSC) [1-10]が挙げられる。Figure 4.5 にIBSCのバンドダイアグラムを示す。IBSCでは複数のバンド間のギャップに応じた光を吸収できることからエネルギー変換効率が高くなることが期待されており、これまでに多くの理論的な計算がなされている[1-4]。初期の研究では、Luqueらがdetailed balance methodによるエネルギー変換効率の計算を行っている[1]。この報告ではエネルギー変換効率が60%を超えるとされた。近年では、Yoshidaらにより詳細なシミュレーションをself-consistent drift-diffusion methodにより行っており、1000倍集光下においてエネルギー変換効率が40%になることが報告されている[4]。IBSCを実現するアプローチとしては量子井戸や量子ドット超格子構

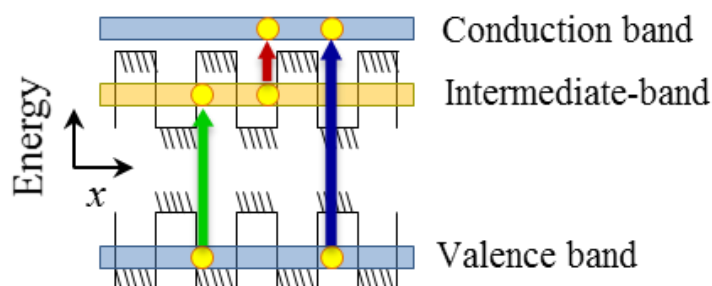


Fig. 4.5 中間バンド型太陽電池のエネルギーバンドダイアグラム

造により形成されるミニバンドを中間バンドとして利用する試みがなされている[5-10]。OkadaらはInAs/GaNAs量子ドット超格子をベースにしたIBSCを作製し、エネルギー変換効率10.9%を達成している[5]。また、この太陽電池では2段階の光子吸収による量子効率の増加が観察されている。現在、50層のInAs/GaNAs量子ドット超格子のIBSCにおいて1000倍集光下で最高21.2%のエネルギー変換効率が達成されている[10]。しかし、これらのエネルギー変換効率は理論的に予測されている値よりまだはるかに低い。実際のIBSCの中のキャリア挙動を理解するためには、実際の試料のバンド構造とどのバンドをキャリア伝導しているかを知ることが重要である。そこで本研究では、near-band-gap PESを用いて半導体超格子中の伝導電子のエネルギー分布を測定することを目的にした。

4.2.1 実験装置

Figure 4.6 に使用した near-band-gap PES 装置の全体像を示す。本装置は第 2 章で示した角度分解型 near-band-gap PES 装置のプロトタイプであり、波数ベクトルの決定までは出来ないものの、試料表面に垂直方向に放出した電子を抜き出して解析することができ、従来の角度積分型の装置に比べよりシンプルな電子情報が得られる。装置は試料導入チャンバー、NEA チャンバー、ロードロック

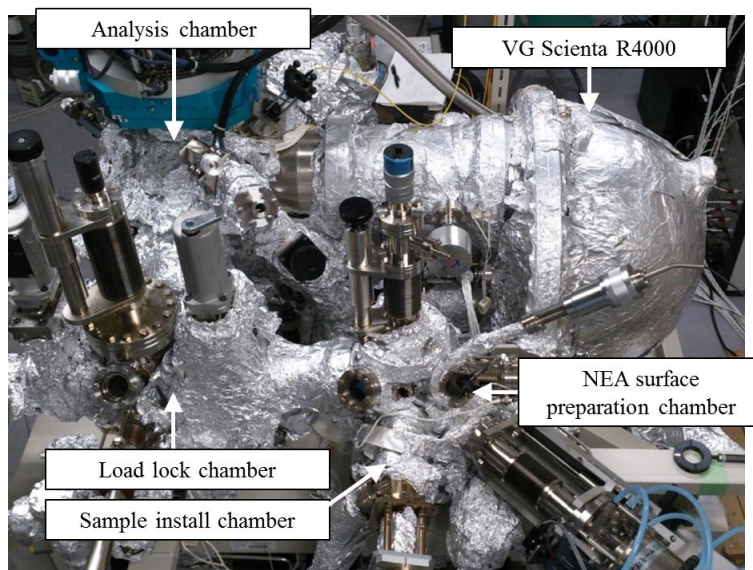


Fig. 4.6 装置の全体写真

チャンバー、分析チャンバー、励起光照射系、アナライザーから構成されている。ロードロックチャンバーは分析チャンバーの真空度の悪化を防ぐために NEA チャンバーとの間に設置されている。

a. 試料導入チャンバー

試料は試料導入チャンバーのトランスファーロード先端に設置する。その後、試料導入チャンバーを NEA チャンバーの ICF70 のフランジにボルトを使って接続する。また、NEA チャンバーの真空度の低下を防ぐため、 10^{-6} Pa まで減圧した後に試料の移送を行う。

b. NEA チャンバー

Figure 4.7 に NEA チャンバーの写真を示す。NEA チャンバーはスパッタイオンポンプと NEG ポンプにより 10^{-8} Pa の真空度が維持されている。NEA チャンバーには試料表面の加熱洗浄のための赤外線導入加熱装置 (GV198、サーモ理工社製) と、試料表面に対面するように Cs 蒸着のための Cs 蒸着源が付いている。

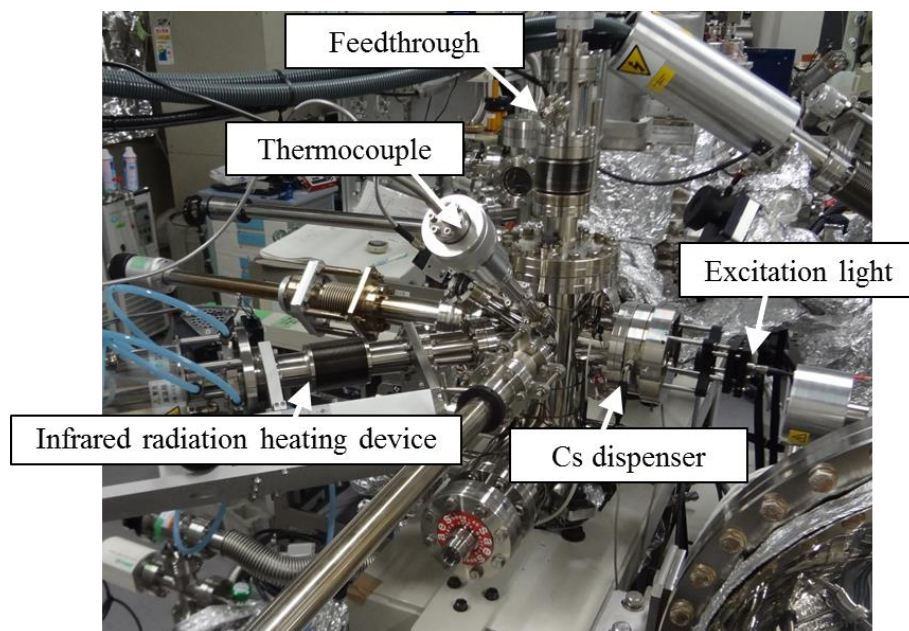


Fig. 4.7 NEA チャンバーの写真

また、酸素導入のための酸素タンクが付いている。酸素はバリアブルリークバルブにより導入量を 10^{-9} Pa の圧力で微調整することが可能である。NEA 表面は試料にバイアス電圧を印加し励起光を照射して光電流を測定しながら作製する。そのため試料ステージには電流導入端子が接続されており、電圧源一体型ピコアンメータ (Model6487、KEITHLEY 社製) を用いてバイアス電圧を印加し、光電流を測定する。NEA 表面作製室の側面に取り付けたビューポートから励起用のレーザー光が照射される。励起光には HeNe レーザー (波長 633 nm) が用いられる。励起光の強度はビューポートの直前においてフォトディテクタを用いて測定される。

c. 分析チャンバー

本装置の分析チャンバーは一般的な角度分解光電子分光装置と同じである。残留ガスの吸着による NEA 表面の劣化を防ぐため、分析チャンバーはスパッタイオンポンプと NEG ポンプにより 10^{-9} Pa の真空度が維持されている。Figure 4.8 に分析室の断面図を示す。X 線源および紫外光源がアナライザーの左右に取り付けられている。可視光線は Fig. 4.8 (b) に示すようにアナライザーの上部から

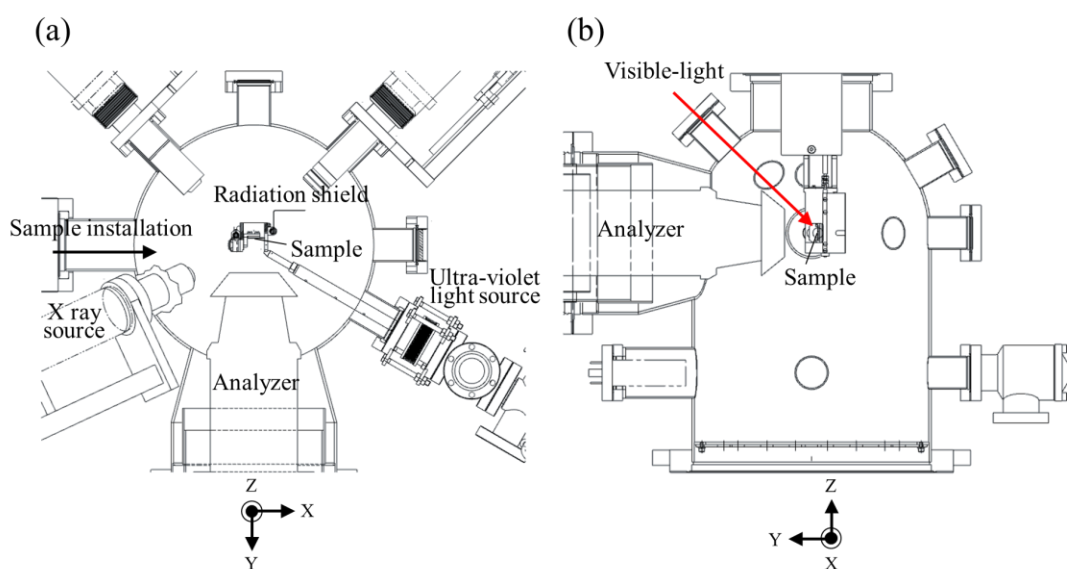


Fig. 4.8 分析室の断面図

試料に向かって照射される。試料ステージには電流導入端子が接続されており、最大 $V_{\text{bias}} = -100 \text{ V}$ のバイアス電圧が印加できるようになっている。また、試料ステージは液体窒素により冷却することが可能である。

d. 励起光照射系

励起光光源は複数あり、Ti: sapphire レーザー (3900S、Spectra-Physics 社製) ($h\nu: 1.2 - 1.7 \text{ eV}$)、HeNe レーザー ($h\nu = 1.90 \text{ eV}$)、及び半導体レーザー (MCLS1、THORLABS 社製) ($h\nu = 1.81, 3.06 \text{ eV}$) が利用できる。励起光は光ファイバーによって分析チャンバーまで移送され、ファイバーから出た光は Figure 4.9 に示す励起光照射光学系により試料表面に集光される。

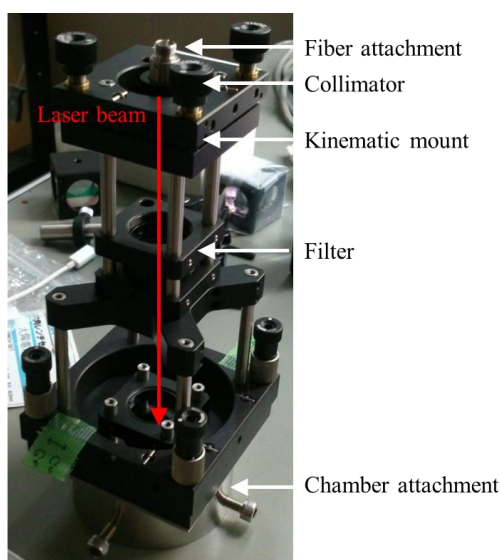


Fig. 4.9 励起光照射光学系の写真。Fig. 4.8 (b) の可視光を導入するビューポートに接続される。

e. アナライザー

アナライザーには静電半球アナライザー (R4000、VG SCIENTA 社製) が接続されている。また、本装置における装置の仕事関数 ϕ_{ana} は Au の UPS 測定によって決定され、 $\phi_{\text{ana}} = 4.33 \text{ eV}$ と求められた。本装置のエネルギー分解能は約 40 meV である。

4.2.2 実験方法

試料にはInGaAs/GaAsP超格子構造を用いた。Figure 4.10 (a) に作製した試料構造を示す。量子井戸超格子構造は有機金属気相成長法 (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE) 法により作製した。半絶縁性GaAs (001) 基板の上に100 nmのGaAsバッファ層を成長し、その上に2.6 nmのGaAs_{0.83}P_{0.17}障壁層と4.2 nmのIn_{0.16}Ga_{0.84}As井戸層を20周期成長した。最表面は2.6 nmのGaAs_{0.83}P_{0.17}障壁層を成長した。各層にはZnを $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ドーピングした。Figure 4.10 (b) にModel solid 理論とKronig-Pennyモデル (Appendix) により計算したInGaAs/GaAsP 超格子のミニバンド構造を示す。1次伝導帯ミニバンド、2次伝導帯ミニバンド、3次伝導帯ミニバンドと1次の重い正孔ミニバンドとのバンドギャップはそれぞれ1.32、

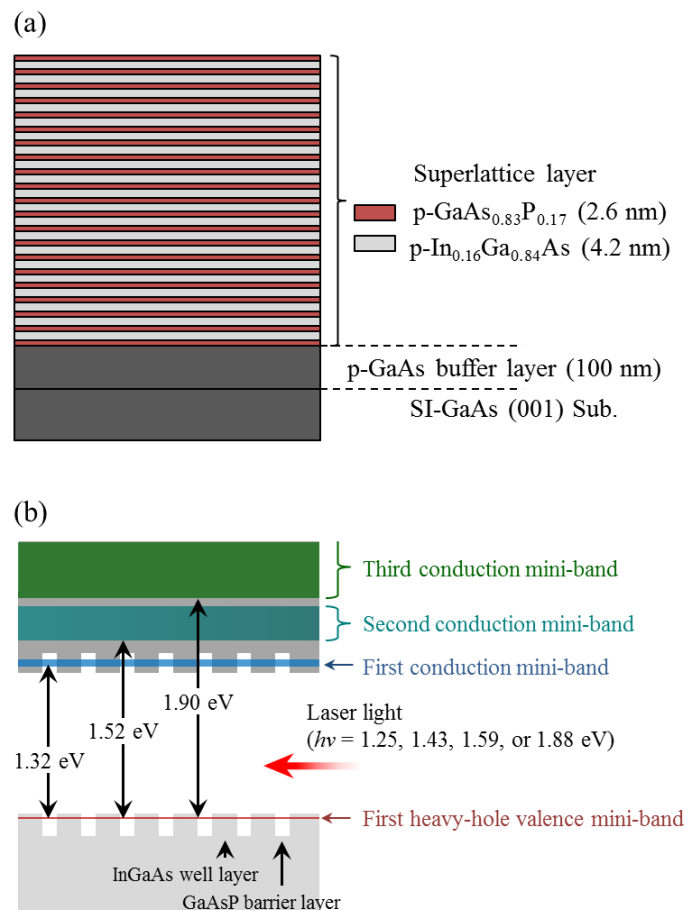


Fig. 4.10 (a) 作製した超格子構造と (b) Model solid 理論と Kronig-Penny モデルにより計算されたミニバンド構造

1.52、1.90 eVである。超格子の構造はX線回折測定により確認した。バンドギャップエネルギーはフォトルミネッセンス (Photoluminescence: PL) 測定により確認した。試料をNEAチャンバーに導入した後、試550°Cで1時間加熱し、表面の酸化膜を除去した。2時間かけて室温まで冷却した後、yo-yo法を用いてNEA表面を作製した。試料を分析チャンバーに移送し、試料にバイアス電圧 $V_{\text{bias}} = -80 \text{ V}$ を印加して励起光を照射した。Near-band-gap PES測定 of 励起光には $h\nu = 1.25, 1.43, 1.59, 1.88 \text{ eV}$ のレーザー光を用いた。測定はすべて室温で行った。Figure 4.11 にNEA表面を形成したp型のInGaAs/GaAsP超格子の表面近傍のエネルギーバンドダイアグラムを示す。励起光は $h\nu = 1.25 \text{ eV}$ は伝導帯ミニバンドに電子が励起されない条件、 $h\nu = 1.43 \text{ eV}$ は1次伝導帯ミニバンドまで電子が励起される条件、 $h\nu = 1.59, 1.88 \text{ eV}$ は1次と2次伝導帯ミニバンドの両方に電子が励起される条件である。

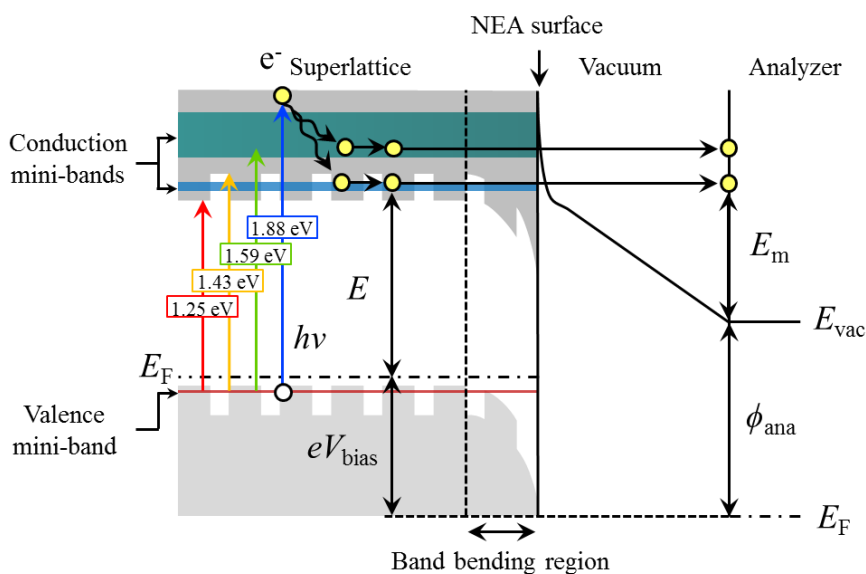


Fig. 4.11 NEA 表面を形成させた p 型の半導体超格子の表面近傍のエネルギーバンドダイアグラム。 E はフェルミ準位 E_F を基準としたエネルギー、 V_{bias} はバイアス電圧、 E_m はアナライザーで測定された運動エネルギー、 E_{vac} は真空準位、 ϕ_{ana} は装置の仕事関数である。p 型ドーピングにより価電子帯と伝導帯は表面近傍でベンディングしている。

4.2.3 試料構造及びバンドギャップの確認

超格子試料の組成、周期などを確認するために、X線回折測定を行った。測定は高分解能X線回折装置(ATX-G、Rigaku製)を使用した。入射X線はCuK α 1(波長1.5405 Å)を、(220)Ge4結晶モノクロメータで単色化したものを用いた。また、印加電圧と電流は50 kV、300 mAとした。入射側スリットを5 mm (H) \times 0.5 mm (W)、検出側スリットを10 mm (H) \times 1 mm (W)にした。

Figure 4.12に超格子試料の $\omega/2\theta$ 測定の結果を示す。最も強いピークは基板のGaAsによるピークである。その周囲に見られるのが超格子構造に起因するサテライトピークである。サテライトピークのある角度をそれぞれ θ_m 、 θ_n (m 、 n は任意の整数) とすると超格子の一周期の膜厚 d_{SL} は次のように表される。

$$d_{SL} = \frac{(m-n)\lambda}{2(\sin\theta_m - \sin\theta_n)}, \quad (4.1)$$

ここで λ はX線の波長である。隣り合うサテライトピークから d_{SL} を求め、その平均を超格子1周期の厚さとした。得られた平均周期は $d_{SL} = 6.8$ nmであり、設計どおりの超格子構造となっていることが確認された。Figure 4.13に高角散乱環状暗視野走査型透過型電子顕微鏡(High-angle Angular Dark Field Scanning TEM)像

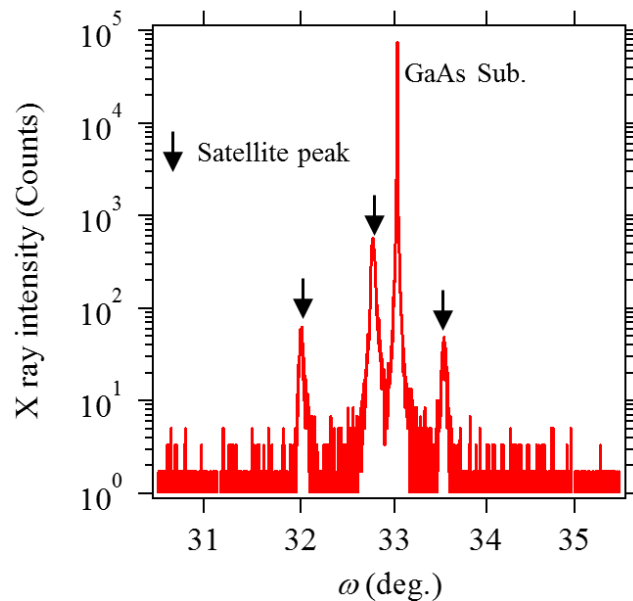


Fig. 4.12 InGaA/GaAsP 超格子の $\omega/2\theta$ 測定結果

を示す。InGaAs井戸層が明るい、GaAsP障壁層が暗いコントラストで観察され、超格子構造が形成できていることが確認できる。

次に、作製した超格子のバンドギャップエネルギーを調べるためにPL測定を行った。励起光には波長532 nmのYAGレーザー ($h\nu = 2.33$ eV) を用いた。PL発光を分光器 (MS257、オリエンタルインスツルメンツ社製) とGeディテクター

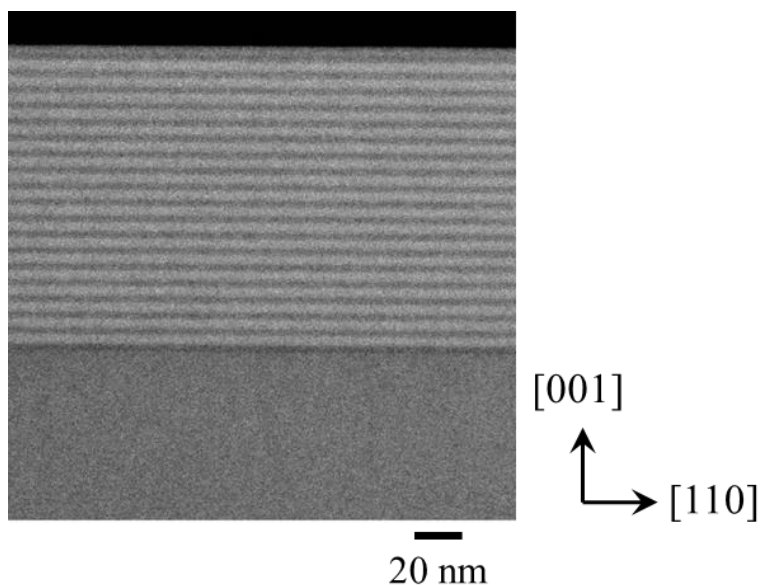


Fig. 4.13 InGaA/GaAsP 超格子の HAADF-STEM 像 ($\times 500k$)

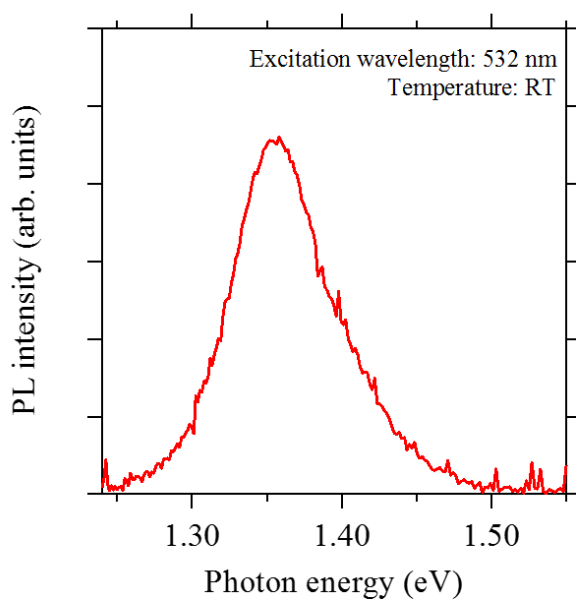


Fig. 4.14 InGaA/GaAsP 超格子の PL 発光スペクトル

(E0-817L、North Coast Scientific社製) を用いて測定した。測定は室温で行った。Figure 4.14 に測定されたPL発光スペクトルを示す。横軸は光子エネルギー、縦軸はPL強度である。バンドギャップは1.36 eV付近にあると考えられ、計算されたバンドギャップより約0.04 eV大きいものの、ほぼ設計どおりのバンドギャップになっていることが明らかになった。

4.2.4 InGaAs/GaAsP 超格子中の伝導電子のエネルギー分布

Figure 4.15 に電子のアナライザーへの進入角度 $\theta' = 0^\circ$ (試料表面に垂直な方向の電子) のエネルギー分布スペクトル (Energy distribution curve: EDC) を示す。横軸はフェルミ準位を基準としたエネルギーである。また、縦軸の光電子の強度はエネルギー $E = 1.25$ eV ($h\nu = 1.25$ eV のスペクトルのピーク位置) の強度で規格化している。まず $h\nu = 1.88$ eVのEDCに注目すると、そのスペクトル強度は、 $E = 1.25$ eV付近で急峻に増加し、 $E = 1.35$ eV以上で減少している。

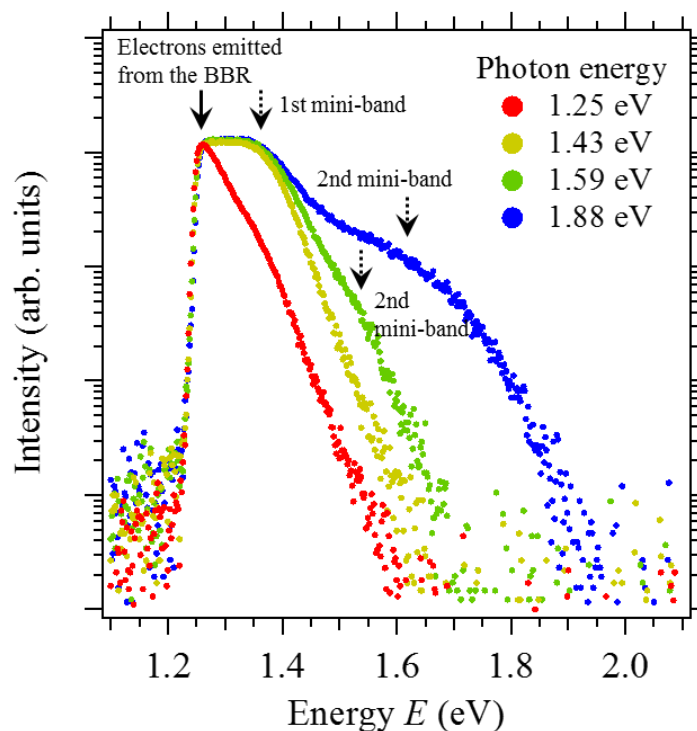


Fig. 4.15 InGaAs/GaAsP 超格子の試料表面に垂直な方向の電子のエネルギー分布スペクトル。縦軸は対数表示である。

また、 $E = 1.45$ eV付近でスペクトルの傾きが大きくなっており、 $E = 1.4$ から 1.9 eVの間にブロードなピークが見られた。他の励起エネルギーでのEDCと比較すると、このブロードなピークは $h\nu = 1.59$ eVのEDCで減少しており、 $h\nu = 1.43$ eVではほとんど消えている。Fig. 4.11からわかるとおり、1次価電子帯ミニバンドの電子が2次伝導帯ミニバンドへ励起できるのは、 $h\nu = 1.88$ eVと $h\nu = 1.59$ eVの励起光のみであり、 $h\nu = 1.43$ eVの励起光では励起できない。そのため、 $E = 1.45$ eV付近のブロードなピークは2次 (または2次以上) の伝導帯ミニバンドを伝導してきた電子によるものと考えられる。また、 $h\nu = 1.43, 1.59, 1.88$ eVのEDCに見られる $E = 1.25$ から 1.45 eVの強度は $h\nu = 1.25$ eVで大きく減少している。Fig. 4.11からわかるとおり、 $h\nu = 1.25$ eVでは1次伝導帯ミニバンドには励起できず、それ以外の励起光では励起できることがわかる。また、PL測定の結果からも $h\nu = 1.25$ eVでは伝導帯に電子が励起できないことがわかる。このことから、 $E = 1.25$ から 1.45 eVに見られるピークは1次伝導帯ミニバンドを伝導してきた電子によるものと考えられる。以上のように、near-band-gap PESを用いて励起光エネルギーを変化させることで、1次伝導帯ミニバンドおよび2次伝導帯ミニバンドが観測されていることを明確に証明した。また、今回の結果は、伝導電子のエネルギー分布の変化も測定することができることを示唆している。例えば、励起エネルギーを $h\nu = 1.59$ eVから $h\nu = 1.88$ eVに変化させると、2次伝導帯ミニバンドに対応する $E = 1.45$ eV前後のブロードなピークの強度は10倍増加する。また、スペクトルが観測されているエネルギー最大値も $E = 1.7$ から 1.9 eVにシフトしている。一方で、1次伝導帯ミニバンドの位置に対応する $E = 1.35$ eV付近のスペクトル形状はほとんど変化していない。これらのことは、 $h\nu = 1.59$ から 1.88 eVに励起エネルギーを変化させることで、1次伝導帯ミニバンド中の伝導電子の数はほぼ変化せず、2次伝導帯ミニバンド中を伝導する電子の数が増えていることを示していると考えられる。太陽電池の変換効率を考える上では、どのエネルギーにどれくらいの量の電子がいるか、という情報が重要になるため、今回の結果は、次世代型太陽電池の開発を加速させるために重要な結果であると言える。

次に、 $h\nu = 1.25 \text{ eV}$ のときにもシグナルが観測されたことについて考察する。これには表面のバンドベンディングの影響が考えられる。Figure 4.16にInGaA/GaAsP超格子の表面近傍のバンドダイアグラムを示す。試料はp型ドーパされているため、表面付近ではバンドが低エネルギー側に曲がっていると考えられる。そのため、ベンディング領域では閉じ込め効果が弱くなり、伝導帯ミニバンドの幅が広がると考えられる[11]。したがって、表面付近でバンドギャップより小さいエネルギーの光でも電子が励起され、観測されたものと考えられる。

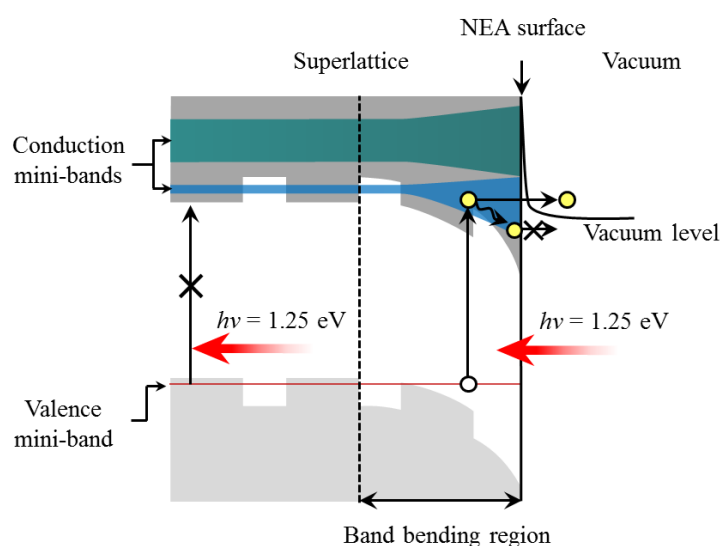


Fig. 4.16 InGaA/GaAsP 超格子表面近傍のエネルギーバンドダイアグラム。表面付近でのバンドベンディングにより電子の閉じ込め効果が弱くなり表面近傍のミニバンド幅が広がる。ミニバンド幅が広がった表面付近においてバンドギャップ未満のエネルギーの光でも伝導帯ミニバンドへの電子の励起が生じる

4.3 GaP におけるキャリア緩和時間の導出

半導体内部では伝導キャリアはフォノンや欠陥などによる散乱を受けることでエネルギーと運動量の緩和を経験する。そのようなキャリアダイナミクスは電子デバイスや物理現象の議論においてよく注目される。従来の伝導キャリア測定手法にはマイクロ波光導電減衰法 (μ -PCD) [12]や時間分解フォトルミネッ

センス法 (Time resolved photoluminescence: TR-PL) [13]やポンププローブ法[14]などがある。 μ -PCD 法、TR-PL 法、ポンププローブ法ではそれぞれキャリア濃度の時間発展、キャリア再結合時間、キャリア散乱時間を測定することができる。しかし、これらの方法では伝導電子のエネルギーについては測定しておらず、電流値の測定または光学特性の変化などから間接的にキャリア散乱時間などを決定している。それに対して、near-band-gap PES では励起された電子を直接観察する本研究では、near-band-gap PES によって観察されたキャリア挙動をモデル化して定量的に評価することを試みた。具体的には near-band-gap PES により得られた伝導電子のエネルギー分布スペクトルから谷間遷移の緩和時間の温度依存性を見積もった。リン化ガリウム (GaP) はバンド構造や物性値がよく研究されているうえ[15-21]、谷間遷移を観察する上でよい例である。Figure 4.17 に逆格子空間におけるキャリアの励起と緩和の様子と、実空間におけるキャリア伝導の様子、及び予想される near-band-gap PES スペクトルを示す。GaP の伝導帯には Γ 谷と X 谷と呼ばれるエネルギー的極小値が存在する[21]。まず、価電子帯の Γ 点周辺の電子が光励起により伝導帯に励起される (I)。次に、励起された電子は Γ 谷の底に向かうようにエネルギーと運動量の緩和を経験する (II)。そのうちの一部の電子はフォノンを吸収または放出して X 谷へと遷移する (III)。そして

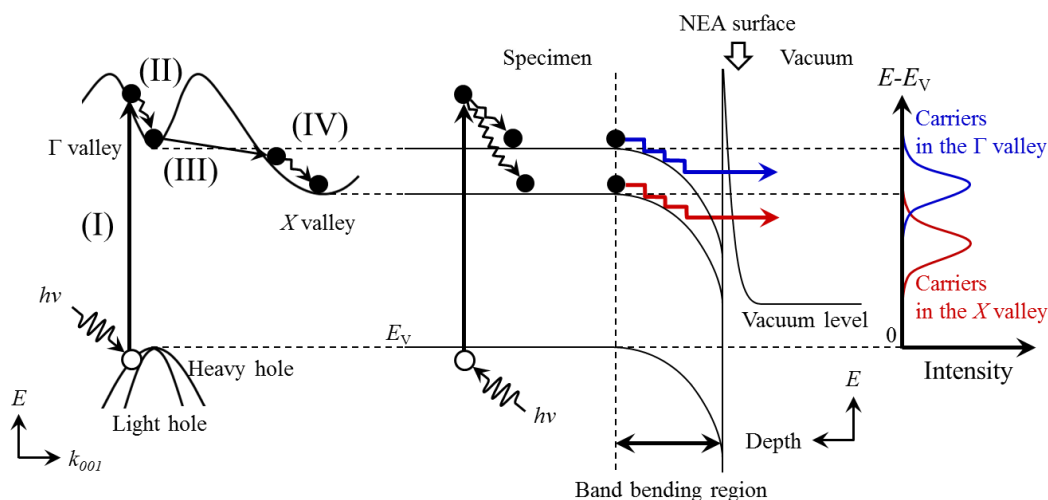


Fig. 4.17 逆格子空間におけるキャリアの励起と緩和の様子と、実空間におけるキャリア伝導の様子、及び予想される near-band-gap PES スペクトル。

て、遷移した電子はさらにエネルギーと運動量の緩和を受ける (IV) 。I-II-III-IV または I-III-IV のプロセスを経た場合 X 谷の電子、I-II のプロセスを経た場合 Γ 谷の電子として放出する。ここで、温度が低下してフォノン吸収が減少すると III の遷移の頻度が下がり、 X 谷の電子の割合が減少し Γ 谷の電子の割合が増加すると考えられる。本研究では、この電子分布の変化を定量的に解析することで III の谷間遷移の温度依存性を求めることを試みた。

4.3.1 実験方法

試料には p-GaP(001) 単結晶 (Zn 濃度: $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) を用いた。実験は 4.2.1 節で示した near-band-gap PES 装置で行った。表面酸化膜を除去するために NEA チャンバー (10^{-8} Pa) において 450°C で 1 時間加熱した。その後、yo-yo 法により NEA 表面を作製した。試料を分析チャンバーに移した。試料とアナライザーの間にバイアス電圧 ($V_{\text{bias}} = -80 \text{ V}$) を印加した。試料に GaP の Γ 谷への電子の励起が起きるのに十分なエネルギーの波長 405 nm ($h\nu = 3.062 \text{ eV}$) のレーザー光を照射した。試料表面におけるレーザー光の直径は約 1 mm 、レーザー光の強度は 100 nW であった。角度分解光電子分光測定は試料を 268 K から 150 K に冷却しながら行った。冷却速度は 2.7 K/分 で、それぞれの測定の間隔は約 5 分 である。角度の測定間隔は 0.157° で測定を行った。

4.3.2 GaP の near-band-gap PES 測定結果

Figure 4.18 に $\theta' = 0^\circ$ (試料表面に垂直方向に放出した電子) のエネルギー分布スペクトル (EDC) を示す。横軸のエネルギーは式 (3.2) と式 (3.3) により価電子帯頂上からのエネルギー $E - E_V$ に校正してある。縦軸はスキャン回数で規格化した強度である。 268 K の EDC に注目すると $E - E_V = 1.4 \text{ eV}$ から強度が急激に増加し、 $E - E_V = 1.5 \text{ eV}$ より高エネルギー側では緩やかに減少している。また、 $E - E_V = 1.6$ から 2.4 eV にかけて肩のようなピークが観察され、温度が下がると、そのピークが高エネルギー側にシフトしていく。また、温度が下がると $E - E_V = 2.2$ から 2.9 eV にかけての強度が増加していき、 150 K の EDC では肩のようなピークがはっきりと二つ観察される。 268 K の EDC における

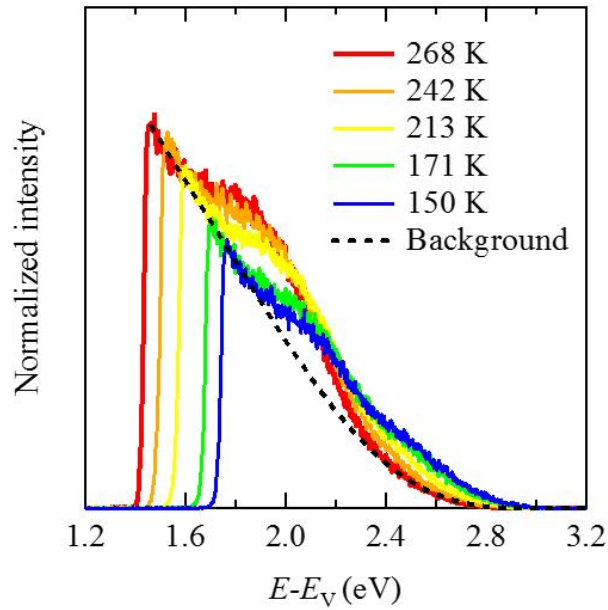


Fig. 4.18 p-GaP における $\theta' = 0^\circ$ のエネルギー分布スペクトル

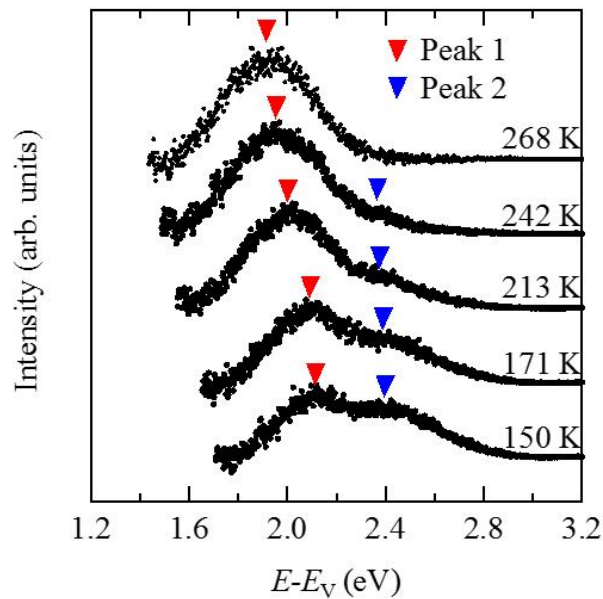


Fig. 4.19 バックグラウンド除去後のエネルギー分布スペクトル

$E - E_V = 1.4$ eVからの急激な強度増加は真空準位によるものと考えられ、真空準位は温度が下がると上昇している。肩のようなピークは真空準位のエネルギーにおいてほぼなくなっていること、また、 $E - E_V = 2.4$ eV以上のエネルギーは 268 K 以上でほぼ変化しないことから、すべての EDC に共通したバックグラウ

ンドとして Fig. 4.17 中の点線のようなバックグラウンドがあると考えた。それぞれの EDC のピーク位置と $E - E_V = 1.5$ eV 以上における 268 K の EDC の形状で多項式フィッティングを行い、バックグラウンドとした。

Figure 4.19 にバックグラウンドを除去した EDC を示す。各スペクトルには二つのピークが観察される。 $E - E_V = 1.6$ から 2.3 eV の Peak1 と $E - E_V = 2.3$ から 3.0 eV の Peak2 である。温度の低下に伴い peak1 の強度は減少し、一方で Peak2 の強度は増加している。

次に、それぞれのスペクトルを二つのガウシアンでフィッティングした。Figure 4.20 に 150 K におけるフィッティング結果を示す。以下で説明するように、これら二つのピークは Γ 谷と X 谷に蓄積し、放出してきた電子に由来する。これらのピークの一階導関数において高エネルギー側のスロープの外挿を行い、その外挿と横軸との交点 (X_{HEE} , Γ_{HEE}) が伝導帯谷の底のエネルギーに対応することが知られている[22]。Figure 4.21 に X_{HEE} と Γ_{HEE} の温度依存性を示す。 X_{HEE} と Γ_{HEE} の値は温度の上昇に伴い減少しており、過去に報告されている Γ 谷[15] と X 谷[16] のエネルギーの温度依存性と一致する。これらの結果から、Fig. 4.19

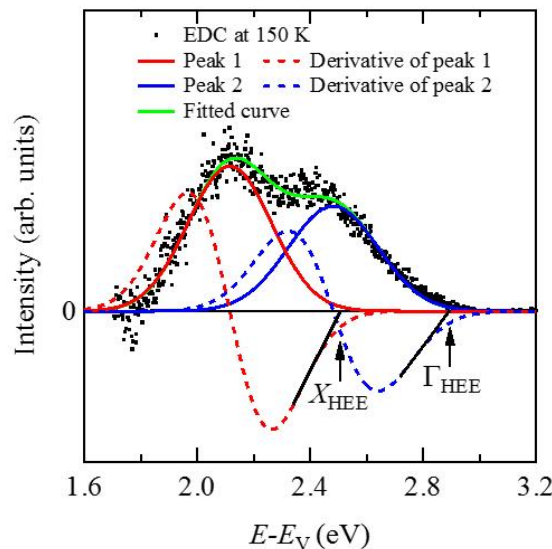


Fig. 4.20 150 K におけるガウシアンフィッティング結果。 X_{HEE} と Γ_{HEE} はそれぞれのスペクトルの 1 階導関数における高エネルギー側のスロープの外挿と横軸との交点を示す。

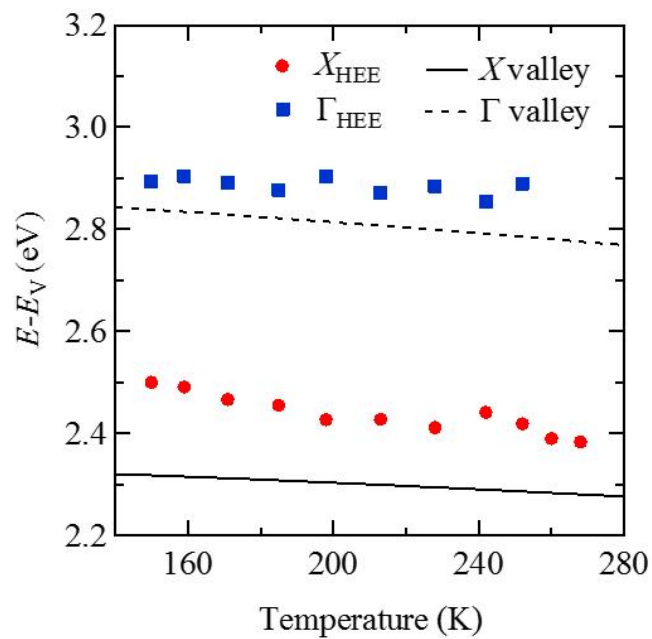


Fig. 4.21 X_{HEE} と Γ_{HEE} の温度依存性。点線及び実線はそれぞれ報告されている Γ 谷[15] と X 谷 [16] のバンドギャップエネルギーの温度変化である。

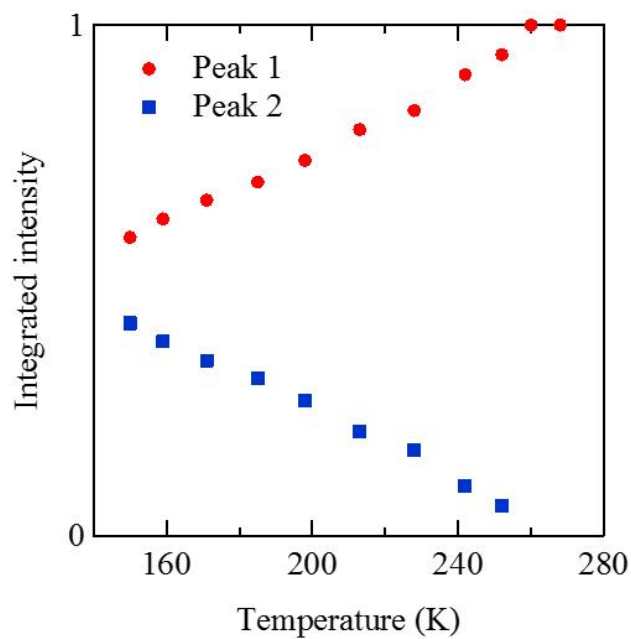


Fig. 4.22 Peak 1 と Peak 2 の積分強度の温度依存性

の Peak 1 は I-II-III-IV または I-III-IV のプロセスを経た X 谷の電子、Peak 2 は I-II のプロセスを経た Γ 谷の電子であると考えられる。

Figure 4.22 に Peak 1 と Peak 2 のガウス分布関数でフィッティングしたときの積分強度の温度依存性を示す。温度の低下とともに peak 2 は増加し、peak 1 は減少している。この変化はフォノン吸収が抑制されたためと考えられる。

4.3.3 キャリア緩和時間の導出

Γ 谷から X 谷への緩和時間は Γ 谷と X 谷の電子の濃度の比から見積もることができる。電子はすべて Γ 谷に励起されると仮定する。照射される励起光の強度が単位面積当たり I_0 のとき、深さ x において Γ 谷に励起される単位体積あたりの電子の濃度は、以下のように表すことができる。

$$G(x) = \alpha I_0 \exp(-\alpha x), \quad (4.2)$$

ここで α は吸収係数である。励起された電子の速度を v とすると、深さ x で励起された電子が表面に到達するのに必要な時間は $t(x) = x/v$ である。したがって、時間 $t(x)$ 後の Γ 谷の電子の濃度は次のようになり、

$$n_{\Gamma}(x) = G(x) \exp\left[-\frac{t(x)}{\tau}\right], \quad (4.3)$$

ここで τ は Γ 谷から X 谷への緩和時間である。 Γ 谷における電子の濃度は x をゼロから無限大に積分することで得られ、

$$N_{\Gamma} = \int_0^{\infty} G(x) \exp\left[-\frac{t(x)}{\tau}\right] dx = \frac{\alpha I_0}{\alpha + 1/\tau v}. \quad (4.4)$$

励起光はすべて GaP に吸収されると仮定すると、 $t_{\text{diff}}(x)$ 後に Γ 谷から X 谷に移した電子濃度は、

$$N_x = I_0 - N_{\Gamma}. \quad (4.5)$$

となる。したがって、 τ の値は次式から決定することができる。

$$\frac{N_{\Gamma}}{N_X} = \alpha \tau v. \quad (4.6)$$

N_{Γ}/N_X は Fig. 4.22 の Peak 2 と Peak 1 の強度比から求めることができる。Figure 4.23 に $v = 2 \times 10^{15} \text{ms}^{-1}$ [17] と $\alpha = 6.8 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ [18] を用いて計算された緩和時間 τ の温度依存性を示す。ここで、電子の速度 v として熱速度を用いた。キャリア再結合時間は数百 ns であるのに対して谷間遷移の緩和時間は 1 ps 以下である [21]。もし、拡散によって電子が伝導している場合観察されている電子はほぼ谷間遷移を経験しており、 Γ 谷の電子はほとんど観察されないはずである。しかし、本研究においては Γ 谷からの電子が観察されていることから、電子の移動は拡散よりもはるかに速い弾道的な移動になっていると考えられる。そのため、ここでは電子の速度として熱速度を用いた。 τ の値は 45 から 523 fs であり、この値はこれまでの研究における値とよく一致している [20, 21]。また、温度が上昇すると τ は減少している。これ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。

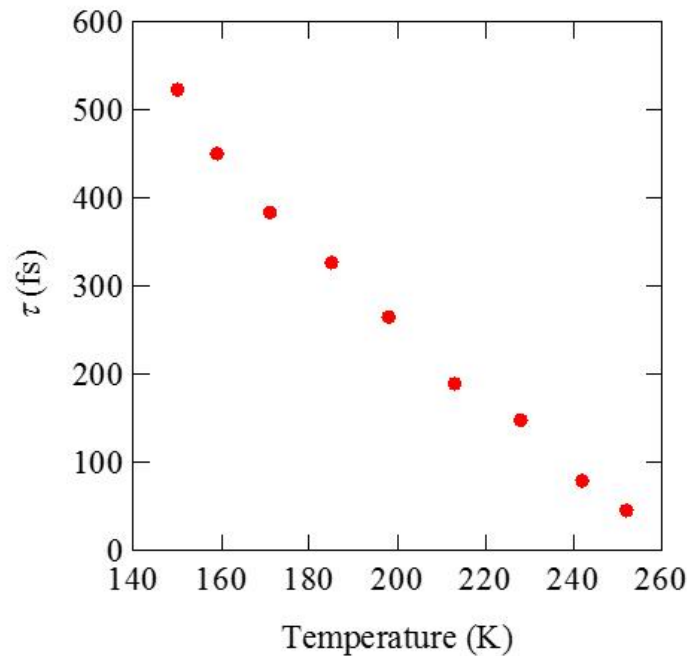


Fig. 4.23 緩和時間 τ の温度依存性

本研究では near-band-gap PES 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。

4.4 まとめ

本章では角度分解 near-band-gap PES を用いて様々な半導体の伝導キャリアを評価した。まず、p-GaN に対して角度分解 near-band-gap PES 測定を行い、電子のアナライザーへの進入角度と運動エネルギーから波数ベクトルを決定した。各進入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。

次に、中間バンド型太陽電池への応用が期待される InGaAs/GaAsP 量子井戸超格子において伝導帯ミニバンド中の電子を観察した。励起エネルギーを変化させてエネルギー分布スペクトルの変化を観察したところ、1次及び2次伝導帯ミニバンドに電子が励起されるエネルギーを境にスペクトル形状が大きく変化した。これらの変化から1次及び2次伝導帯ミニバンドを伝導してきた電子によるピークを特定することに成功した。また、励起エネルギーを変化させたとき1次伝導帯ミニバンドを伝導する電子の強度がほぼ変化せず2次伝導帯ミニバンドを伝導する電子の強度が変化する様子が観察され、本手法によりエネルギー分布の変化も評価できることが示唆された。中間バンド型太陽電池では、中間

バンドと伝導帯のキャリア濃度を制御する必要があるため、エネルギー分布の変化を観察できることは大きなメリットであると考えられる。

さらに、本手法で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。P-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伝導帯の Γ 谷と X 谷の電子によるピークを分離し、相対的なキャリア密度を得ることに成功した。また、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方法について述べた。得られた緩和時間の値は過去の文献値とよく一致した。また、緩和時間は温度上昇とともに減少しており、これ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。定量評価する上で重要なスペクトル中のピーク分離は角度分解スペクトルではじめて可能になり、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。

4.5 References

- [1] A. Luque, and A. Martí, Phys. Rev. Lett. **78**, 5014 (1997).
- [2] R. Strandberg, and T. W. Reenaas, J. Appl. Phys. **19**, 124512 (2009).
- [3] I. Tobias, A. Luque, and A. Martí, Semicond. Sci. Technol. **26**, 014031 (2011).
- [4] K. Yoshida, Y. Okada, and N. Sano, J. Appl. Phys. **112**, 084510 (2012).
- [5] T. Sugaya, Y. Kamikawa, S. Furue, T. Amano, M. Mori, and S. Niki, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **95**, 163 (2011).
- [6] Y. Okada, T. Morioka, K. Yoshida, R. Oshima, Y. Shoji, T. Inoue, and T. Kita, J. Appl. Phys. **109**, 024301 (2011).
- [7] Y. P. Weng, S. J. Ma, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, J. Crystal Growth **352**, 194 (2012).
- [8] M. Sugiyama, Y. Wang, K. Watanabe, T. Morioka, Y. Okada, and Y. Nakano, IEEE J. Photovoltaics **2**, 298 (2012).
- [9] X. Yang, K. Wang, Y. Gu, H. Ni, X. Wang, T. Yang, and Z. Wang, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **113**, 144 (2013).
- [10] Y. Okada, K. Yoshida, Y. Shoji, and T. Sogabe, IEICE Electron. Express. **10**, 1

- (2013).
- [11] J. H. Davies, *The Physics of Low-Dimensional Semiconductors: An Introduction*, ch.5 (Cambridge: Cambridge University Press, 1998).
 - [12] T. Tiedje, J. I. Haberman, R. W. Francis, and A. K. Ghosh, *J. Appl. Phys.* **54**, 2499 (1983).
 - [13] J. F. Ryan, R. A. Taylor, A. J. Turberfield, A. Maciel, J. M. Worlock, A. C. Gossard, and W. Wiegmann, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1841 (1984).
 - [14] J. R. Karin, R. J. Helkey, D. J. Derickson, R. Nagarajan, D. S. Allin, J. E. Bowers, and R. L. Thornton, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 676 (1994).
 - [15] T. Takizawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 1057 (1983).
 - [16] M. B. Panish, and H. C. Casey Jr., *J. Appl. Phys.* **40**, 163 (1969).
 - [17] D. E. Aspnes, and A. A. Studna, *Phys. Rev. B* **27**, 985 (1983).
 - [18] Y. A. Goldberg, in *Handbook series on semiconductor parameters*, edited by M. Levinshtein, S. Rumyantsev, and M. Shur **1**, 105 (World Scientific, 1996).
 - [19] M. L. Young and D. R. Wight, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **7**, 1824 (1974).
 - [20] J. Sjakste, N. Vast, and V. Tyuterev, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 236405 (2007).
 - [21] C. M. Collier, B. Born, X. Jin, and J. F. Holzman, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 072106 (2013).
 - [22] H.-J. Drouhin, C. Hermann, and G. Lampel, *Phys. Rev. B* **31**, 3872 (1985).

第5章 総括

本研究では near-band-gap 光電子分光法の角度分解測定が可能な測定装置を開発し、波数ベクトルまで分解した伝導電子の解析手法を確立した。

第1章では、near-band-gap PES の角度分解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。本装置の最大の特徴は放出した電子をメッシュにより加速することである。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、メッシュを挿入した場合、電場が試料とメッシュの間のみ形成され、また、試料とメッシュ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、試料とメッシュの間に形成された電界メッシュを挿入しない場合、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、Au のフェルミ準位の測定から装置のエネルギー分解能を評価したところ、メッシュ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} に依存した値であることがわかった。これにより、任意のバイアス電圧においてエネルギー校正が可能となった。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電子のアナライザーへの進入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電子のアナライザーへの進入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、電子のアナライザーへの進入角度と運動エネルギーから波数ベクトルを決定した。進入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、このメッシュによる加速は、NEA 表面から放出する光電子のみならず、現在行われている低エネルギー光電子分光の分野全体で利用できる可能性がある。

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。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。

Appendix

本項では、量子井戸超格子におけるバンド構造の計算法について簡単に説明する。ミニバンド構造の計算は、Model-solid 理論[1]により計算した歪みによるバンド構造の変化をもとに、有効質量近似の Kronig-Penney モデル[2]を用いて計算する。また、超格子構造を変調させたときのバンド構造を計算する際には、有限の矩形ポテンシャルに対して転送行列を用いて Schrödinger 方程式を解く。

Model-solid 理論を用いた歪によるバンド構造変化の計算

真空準位を基準としたとき、 Γ 点における価電子帯の最上の3つのバンド (重い正孔バンド、軽い正孔バンド、スピン-軌道分裂バンド) の平均のエネルギー準位を $E_{V,av}$ 、価電子帯のスピン軌道相互作用によるエネルギー分離を Δ_0 としたとき、価電子帯上端のエネルギー準位 E_V は以下の式で表される。

$$E_V = E_{V,av} + \frac{\Delta_0}{3}, \quad (A1)$$

ここで、 Γ 点に置ける伝導帯下端のエネルギー準位 E_C は、 E_V に Γ 点におけるバンドギャップ E_g^Γ を加算することで次式のように表される。

$$E_C = E_V + E_g^\Gamma. \quad (A2)$$

次に、歪みによるバンドシフト量を計算する。価電子帯の平均エネルギー準位のバンドシフト量 $dE_{V,av}$ は次式で表される。

$$dE_{V,av} = a_V \frac{\Delta\Omega}{\Omega}, \quad (A3)$$

ここで a_V は価電子帯の静水圧歪みポテンシャルであり、 $\Delta\Omega$ は歪みによる微小体積変化である。これは $[100]$ 方向を x 軸、 $[010]$ 方向を y 軸、 $[001]$ 方向を z 軸にとり、歪みテンソル成分 ε_{xx} 、 ε_{yy} 、 ε_{zz} を用いると次式で表される。

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega} = \text{Tr}(\varepsilon) = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}), \quad (A4)$$

ここで、歪み超格子の井戸層、障壁層は、隣接する層ではなく下地層である基板結晶に対して歪む。よって歪みテンソル成分 ε_{xx} 、 ε_{yy} 、 ε_{zz} は、基板の格子定数

$a_{\text{substrate}}$ 、超格子井戸層の格子定数 a_{well} 、超格子障壁層の格子定数 a_{barrier} 、弾性ステイフネス定数 C_{11} 、 C_{12} を用いて、次式で表される。

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_{\text{substrate}} - a_{\text{well}}}{a_{\text{well}}} = \varepsilon_{\parallel}, \quad (\text{A5})$$

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_{\text{substrate}} - a_{\text{barrier}}}{a_{\text{barrier}}} = \varepsilon_{\parallel}, \quad (\text{A6})$$

$$\varepsilon_{zz} = -2\left(\frac{C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon_{xx}. \quad (\text{A7})$$

同様に、伝導帯バンドにおけるシフト量も以下の式で求められる。

$$dE_c = a_c \frac{\Delta\Omega}{\Omega}, \quad (\text{A8})$$

ここで、 a_c は伝導帯の静水圧歪みポテンシャルである。

また、歪みによって生じる、価電子帯の平均エネルギー準位 $E_{V,\text{av}}$ からの価電子帯の重い正孔バンド、軽い正孔バンド、スピン軌道分裂バンドのバンドシフト量 $dE_{V,1}$ 、 $dE_{V,2}$ 、 $dE_{V,2}$ は、次式で表される。

$$dE_{V,1} = \frac{1}{3}\Delta_0 - \frac{1}{2}\delta E_{001}, \quad (\text{A9})$$

$$dE_{V,2} = -\frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E_{001} + \frac{1}{2}\left[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E_{001} + \frac{9}{4}(\delta E_{001})^2\right]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A10})$$

$$dE_{V,3} = -\frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E_{001} + \frac{1}{2}\left[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E_{001} + \frac{9}{4}(\delta E_{001})^2\right]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A11})$$

ただし δE_{001} は、 b を正方歪みポテンシャルとして、次式で表される。

$$\delta E_{001} = 2b(\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx}). \quad (\text{A12})$$

よって、歪みによりシフトした後の、価電子帯の重い正孔バンド、軽い正孔バンド、スピン軌道分裂バンドの Γ 点におけるエネルギー準位 $E_{V,1}$ 、 $E_{V,2}$ 、 $E_{V,3}$ は、式(A3)、式(A9)～式(A11)より、それぞれ次式で表される。

$$E_{V,1} = E_{V,\text{av}} + dE_{V,\text{av}} + dE_{V,1}, \quad (\text{A13})$$

$$E_{V,2} = E_{V,av} + dE_{V,av} + dE_{V,2}, \quad (\text{A14})$$

$$E_{V,3} = E_{V,av} + dE_{V,av} + dE_{V,3}. \quad (\text{A15})$$

以上より、超格子の井戸層と障壁層の間の、歪みにより変化した伝導帯バンドオフセット ΔE_C 、重い正孔バンドオフセット ΔE_{HH} 、軽い正孔バンドオフセット ΔE_{LH} は、井戸層と障壁層のそれぞれのバンドのエネルギー準位の差であり、次式のように表される。

$$\Delta E_C = \left| E_C^{\text{well}} + dE_C^{\text{well}} - E_C^{\text{barrier}} - dE_C^{\text{barrier}} \right|, \quad (\text{A16})$$

$$\Delta E_{HH} = \left| E_{V,1}^{\text{well}} - E_{V,1}^{\text{barrier}} \right|, \quad (\text{A17})$$

$$\Delta E_{LH} = \left| E_{V,2}^{\text{well}} - E_{V,2}^{\text{barrier}} \right|. \quad (\text{A18})$$

Kronig-Penny モデル

超格子によるミニバンド構造は、有効質量近似の Kronig-Penney モデルによって計算できる。Figure A-1 のような井戸型周期ポテンシャルを考える。周期を $a + b$ 、ポテンシャルの高さは V_0 とする。一次元の波動方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = V(x)\phi = E\phi, \quad (\text{A19})$$

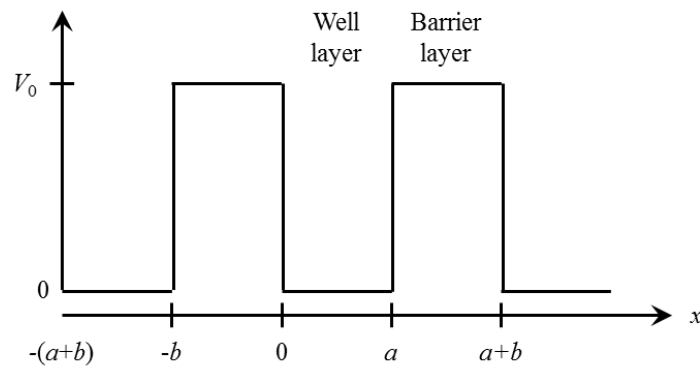


Fig. A-1 井戸型周期ポテンシャル

である。 $V(x)$ はポテンシャルエネルギー、 E はエネルギー固有値、 \hbar はプランク定数、 m は質量である。ポテンシャル $V(x)$ が0である区間 ($0 \leq x \leq a$) では、波動方程式の解は

$$\phi_1(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}, \quad (\text{A20})$$

$$\alpha = \sqrt{2m_1 E} / \hbar, \quad (\text{A21})$$

となる。同様に、ポテンシャル $V(x)$ が V_0 である区間 ($-b \leq x \leq 0$) では、 $V_0 > E$ の場合、波動方程式の解は次のように表される。

$$\phi_2(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}, \quad (\text{A22})$$

$$\beta = \sqrt{2m_2 (V_0 - E)} / \hbar, \quad (\text{A23})$$

ここで、 m_1 は井戸層の、 m_2 は障壁層の電子の有効質量である。これらの解はブロッホ関数の形をしていなければならない。つまり領域 $a \leq x \leq (a+b)$ の解は、領域 $-b \leq x \leq 0$ における解 (A22) と、ブロッホの条件

$$\phi_2(a < x < a+b) = e^{ik(a+b)} \phi_2(-b < x < 0), \quad (\text{A24})$$

によって結ばれていなくてはならない。定数A、B、C、Dは、 ϕ と $d\phi/dx$ が $x=0$ での連続条件と、 $x=a$ での周期条件を満たすように決定される。まず $x=0$ での連続条件は、

$$\phi_1(0) = \phi_2(0), \quad (\text{A25})$$

$$\frac{1}{m_1} \phi_1'(0) = \frac{1}{m_2} \phi_2'(0), \quad (\text{A26})$$

である。ここで、ダッシュは x についての微分を表す。次に $x=a$ での周期条件は、

$$\phi_1(a) = \phi_2(a) = e^{ik(a+b)} \phi_2(-b), \quad (\text{A27})$$

$$\frac{1}{m_1} \phi_1'(a) = \frac{1}{m_2} \phi_2'(a) = e^{ik(a+b)} \phi_2'(b), \quad (\text{A28})$$

である。式 (A25) ~ 式 (A28) の4式から、A、B、C、Dを決める連立方程式が得られる。

$$A + B = C + D, \quad (\text{A29})$$

$$\alpha \frac{1}{m_1} (A - B) = \beta \frac{1}{m_2} (C - D), \quad (\text{A30})$$

$$Ae^{i\alpha a} + Be^{-i\alpha a} = e^{ik(a+b)} (Ce^{-\beta b} + De^{\beta b}), \quad (\text{A31})$$

$$ia \frac{1}{m_1} (Ae^{i\alpha a} - Be^{-i\alpha a}) = \beta e^{ik(a+b)} \frac{1}{m_2} (Ce^{-\beta b} - De^{\beta b}). \quad (\text{A32})$$

式 (A29) ~式 (A32) の4つの方程式は、A、B、C、Dの係数を作る行列式の値が0のときだけ解を持つ。ここで、 $a = L_w$ 、 $b = L_b$ とすると、 $E < V_0$ では解の存在する条件は、次のように得られる。

$$\cos[k(L_w + L_b)] = \frac{m_1^2 \beta^2 - m_2^2 \alpha^2}{2m_1 m_2 \alpha \beta} \sin \alpha L_w \sinh \beta L_b + \cos \alpha L_w \cosh \beta L_b. \quad (\text{A33})$$

同様にして、 $E > V_0$ の場合には、解の存在する条件は次のようになる。

$$\cos[k(L_w + L_b)] = -\frac{m_1^2 \beta^2 + m_2^2 \alpha^2}{2m_1 m_2 \alpha \beta} \sin \alpha L_w \sin \beta L_b + \cos \alpha L_w \cos \beta L_b. \quad (\text{A34})$$

これらの条件から、 $\cos[k(L_w + L_b)] \leq 1$ の範囲でミニバンドを形成するエネルギーと波数との関係 (バンド構造) が導出されることになる。

バンド計算に用いた物性パラメータを Table A1 に示す。ただし、本研究においてバンドオフセットの値は Van de Walle の Model-solid 理論により導出された値 $E_{V,av}$ を用いる [3]。Model-solid 理論では、self-consistent interface calculations により価電子帯の頂上のエネルギーを求め、その差を価電子帯のバンドオフセットとしている。

また、本研究では3元混晶を利用している。2元化合物 AC、BC の3元混晶を、その組成を x として $A_x B_{1-x} C$ と表し、2元化合物 AC、BC の格子定数をそれぞれ a_{AC} 、 a_{BC} とすると、3元混晶 $A_x B_{1-x} C$ の格子定数 $a_{A_x B_{1-x} C}$ は Vegard 則を用いて次式のように近似される。

$$a_{A_x B_{1-x} C} = x a_{AC} + (1-x) a_{BC}. \quad (\text{A35})$$

すなわち、3元混晶における物性値は、対応する2元化合物同士の物性値の線形近似で表される。歪と応力との比例係数である弾性スティフネス係数も構造力学的な物理量であるから、同様に Vegard 則が成り立つと考えられる。変形ポテンシャル、有効質量は一般的には Vegard 則が適用できる保証はないが、ここでは簡単のため線形近似で求めている。また、Table A1 の有効質量は電子の静止質量 m_0 を単位に標記しており、記載している値は歪のないバルクにおける値である。歪がある場合は、有効質量も変化する。厳密には、Pikus-Bir Hamiltonian を考慮した $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 摂動を解くことによって歪の効果を含んだ有効質量を求めなければならないが、ここでは簡単のため歪の効果を見捨てた値を採用している。

価電子帯の平均エネルギー位置 $E_{V,av}$ については次のように求められる[1]。

$$E_{V,av}(A_xB_{1-x}C) = xE_{V,av}(AC) + (1-x)E_{V,av}(BC) + 3x(1-x)[-a_v(AC) + a_v(BC)] \frac{a_{AC} - a_{BC}}{a_{A_xB_{1-x}C}}. \quad (A36)$$

また、 Γ 点におけるバンドギャップ E_g^Γ の組成依存性については、次式のように実験的に求められている[4]。

$$E_g(\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x) = 1.424 + 1.150x + 0.176x^2, \quad (A37)$$

$$E_g(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}) = 0.324 + 0.7x + 0.4x^2. \quad (A38)$$

Table A1 計算に使用した物性値 [1]

Material	GaAs	GaP	InAs
Lattice constant a (Å)	5.653	5.4495	6.058
Spin-orbit splitting Δ_0 (eV)	0.34	0.08	0.38
Average of three uppermost valence bands at Γ $E_{V,av}$ (eV)	-6.92	-7.4	-6.67
Hydrostatic deformation potential for the valence band a_V (eV)	1.16	1.7	1
Hydrostatic deformation potential for the conduction band a_C (eV)	-7.17	-7.14	-5.08
Band-gap energy at Γ (eV)	1.424	2.26	0.356
Deformation potential b (eV)	-2	-1.6	-1.8
Elastic constant C_{11} (10^{11} dyne/cm ²)	11.88	14.12	8.65
Elastic constant C_{12} (10^{11} dyne/cm ²)	5.82	6.253	4.85
Electron effective mass at Γ	0.067	0.09	0.023
Heavy hole effective mass	0.45	0.86	0.41
Light hole effective mass	0.082	0.14	0.025

References

- [1] C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B **39**, 1871 (1989).
- [2] C. Kittel 著、キッテル固体物理学入門 (上)、第7章 (丸善、2005年).
- [3] C. G. Van de Walle and R. M. Martin, Phys. Rev. B, **35**, 8154 (1987).
- [4] 赤崎勇著、III-V 族化合物半導体、第7章 (培風館、1994年).

謝辞

本研究遂行にあたり、日頃から本研究に関して全面的に御指導、御鞭撻を賜りました名古屋大学未来材料・システム研究所未来エレクトロニクス集積研究センター/名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻 宇治原徹教授に心より感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、貴重な御意見と有意義な御討論を賜りました、名古屋大学大学院未来材料・システム研究所附属高度計測技術実践センター 八木伸也教授、名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻 宇佐美徳隆教授、名古屋大学大学院工学研究科材料デザイン工学専攻 小山敏幸教授、名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻 伊藤孝寛准教授に心より感謝致します。また、伊藤准教授には角度分解光電子分光装置の設計・立ち上げにおいて多くの御助言と御指導を賜りました、心より感謝致します。

本研究を投稿論文としてまとめるにあたり、多くの御指導を賜りました、名古屋大学未来材料・システム研究所未来エレクトロニクス集積研究センター/名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻 田川美穂准教授に心より感謝致します。NEA 表面作製技術や真空技術において多くの御指導を賜りました名古屋大学大学院未来材料・システム研究所附属高度計測技術実践センター 桑原真人准教授に心より感謝致します。本研究を投稿論文にまとめるにあたり多くの御指導を賜りました名古屋大学未来材料・システム研究所未来エレクトロニクス集積研究センター/名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻 原田俊太講師に心より感謝致します。本研究において、解析方法について多くの御意見を賜りました静岡大学工学部・電子物質科学科 川口昂彦助教に心より感謝致します。

光電子分光装置の設計、開発において非常に多くの御協力を賜りました株式会社 VIC インターナショナル 竹内幸雄代表取締役、小川浩二氏、加納竹志氏、MB Scientific AB 松木満都世氏、Peter Balzer 氏に心より感謝致します。

本研究の装置について非常に活発な御意見、御討論を賜りました大阪大学大学院基礎工学研究科 菅茂正名誉教授、佐賀大学・シンクロトン光応用研究セ

ンター 高橋和敏准教授、東北大学・材料科学高等研究所 相馬清吾准教授、東京大学先端科学技術センター 杉山正和准教授に心より感謝致します。

研究生活だけでなく、日常生活においても数多くの御助言、御協力を頂いた名古屋大学未来材料・システム研究所 磯貝卓巳研究員、信州大学環境・エネルギー材料科学研究所 簾智仁助教、千葉大学大学院工学研究科 新家寛正特任助教に心より感謝致します。

同じ研究グループに属し、日々協力して研究を進めてきた橋本和弥氏、志村大樹氏、西谷建治氏、董鑫宇氏、井上明人氏、大澤凜一郎氏に深く感謝致します。

日々の実験におきまして、数々の御助言、御協力を賜りました、小泉晴比古特任講師、村山健太特任助教(現大阪大学レーザー科学研究所)、勝野弘康研究員(現立命館大学理工学部物理科学科)、花田賢志研究員、村井良多研究員(現大阪大学レーザー科学研究所)、金子弦研究員、竹内幸久技術補佐員、岩瀬由加子技術補佐員、森島里帆技術補佐員、庄司智子氏、柴田顕次氏、山本祐治氏、李相一氏、古池大輝氏、中村彩乃氏、石川晃平氏、角岡洋介氏に心より感謝致します。日々の研究生活を共に過ごした、渡邊将太氏、松本昌樹氏、小久保信彦氏、小林竜太氏をはじめとする宇治原・田川研究室の皆様にも心より感謝致します。

本研究は科研費・挑戦的萌芽研究 (25600088) 及び、先端計測分析技術・機器開発プログラム グリーンイノベーション領域の支援を受けて実施されました。ここに記して感謝申し上げます。

最後に、12年もの学生生活を許し、支え続けてくれた家族に心から感謝致します。

本研究に関する発表リスト

学術論文

- [1] “Temperature dependence of carrier relaxation time in gallium phosphide evaluated by photoemission measurement”
○**F. Ichihashi**, T. Kawaguchi, X. Dong, M. Kuwahara, T. Ito, S. Harada, M. Tagawa, and T. Ujihara
AIP Advances 7, 115314 (2017).
- [2] “Development of angle-resolved spectroscopy system of electrons emitted from a surface with negative electron affinity state”,
○**F. Ichihashi**, X. Dong, A. Inoue, T. Kawaguchi, M. Kuwahara, T. Ito, S. Harada, M. Tagawa, and T. Ujihara
Rev. Sci. Instrum., submitted.
- [3] “Measurement of energy distribution of conduction electrons in InGaAs/GaAsP superlattice by near-band-gap photoemission spectroscopy”
○**F. Ichihashi**, K. Nishitani, X. Dong, T. Kawaguchi, M. Kuwahara, T. Ito, S. Harada, M. Tagawa, and T. Ujihara
J. Photovoltaics, submitted.

学会講演等

A. 国際学会

- [2] “Electron spectroscopy of conduction electrons excited by visible-light utilizing NEA surface”
○**F. Ichihashi**, D. Shimura, K. Nishitani, M. Kuwahara, T. Ito, S. Harada, M. Tagawa, T. Ujihara
39th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, p.p.0288-0291, 2013.Poster.
- [4] “Development of visible-light photoemission spectroscopy for the observation of conduction electrons”
○**F. Ichihashi**, D. Shimura, K. Nishitani, S. Harada, M. Tagawa, M. Kuwahara, T. Ito, T. Ujihara
JSAP-MRS Joint Symposia, JSAP-MRS-S-029, 2013.Poster.
- [5] "Direct observation of conduction band structure and conduction electron distribution in semiconductor for intermediate-band solar cells"
○**F. Ichihashi**, D. Shimura, K. Nishitani, M. Kuwahara, S. Harada, T. Ito, M. Tagawa,

T. Ujihara

International Symposium on Eco Topia Science 2013, 1325, 2013. Poster.

- [6] "Direct Measurement of Conduction Miniband Structure in Superlattice by Visible-Light Photoemission Spectroscopy"
○**F. Ichihashi**, D. Shimura, K. Nishitani, T. Kawaguchi, M. Kuwahara, T. Ito, S. Harada, H. Katsuno, M. Tagawa, T. Ujihara
40th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, p.p. 2882-2885, 2014. Poster.
- [7] "Measurement of energy distribution of conduction electrons in superlattice by visible-light photoemission spectroscopy"
○**F. Ichihashi**, K. Nishitani, X. Dong, T. Kawaguchi, M. Kuwahara, T. Ito, S. Harada, M. Tagawa, T. Ujihara,
42nd IEEE Photovoltaic Specialist Conference, p.p. 1-4, 2015. Oral.
- [8] "Direct observation of electrons transported in second conduction mini-band of a semiconductor superlattice by visible-light photoemission spectroscopy"
○**F. Ichihashi**, K. Nishitani, X. Dong, T. Kawaguchi, M. Kuwahara, T. Ito, S. Harada, M. Tagawa, T. Ujihara
SPIE PHOTONICS WEST OPTO 2016, 9743-10, 2016. Oral.
- [9] "Temperature dependence of the energy distribution of the conduction electrons in GaP single crystal"
○**F. Ichihashi**, K. Nishitani, X. Dong, T. Kawaguchi, M. Kuwahara, T. Ito, S. Harada, M. Tagawa, T. Ujihara
10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '15, 27p-P-43, 2016. Poster.

A. 国内学会

- [10]“NEA 表面を利用した伝導電子エネルギーの直接測定”
○**市橋史朗**、志村大樹、西谷健治、原田俊太、桑原真人、伊藤孝寛、田川美穂、宇治原徹
公益社団法人応用物理学会第 60 回応用物理学会春季学術講演会、14-212、
2013 年 口頭.
- [11]“可視光励起光電子分光法による伝導電子の直接観察”

○市橋史朗、志村大樹、西谷健治、原田俊太、桑原真人、伊藤孝寛、田川美穂、宇治原徹

公益社団法人応用物理学会第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、14-221、
2013 年 口頭.

[12]“第三世代太陽電池開発に向けた伝導電子エネルギーの測定”

○市橋史朗、志村大樹、西谷健治、原田俊太、桑原真人、伊藤孝寛、田川美穂、宇治原徹

第 1 回応用物理学会秋季学術講演会、14-221、2013 年 口頭.

[13]“可視光励起光電子分光法を用いた半導体超格子における伝導電子のエネルギー分布測定”

○市橋史朗、西谷健治、董鑫宇、川口昂彦、桑原真人、原田俊太、田川美穂、伊藤孝寛、宇治原徹

公益社団法人応用物理学会第 62 回応用物理学会春季学術講演会、12-341、
2015 年 口頭.

[14]“可視光励起光電子分光法を用いたキャリア散乱の温度依存性評価”

○市橋史朗、川口昂彦、董鑫宇、井上明人、桑原真人、伊藤孝寛、原田俊太、田川美穂、宇治原徹

公益社団法人応用物理学会第 63 回応用物理学会春季学術講演会、11-147、
2016 年 口頭.

[15]“高分解紫外光電子分光法による超格子ミニバンドの直接観察”

○市橋史朗、志村大樹、原田俊太、桑原真人、伊藤孝寛、松波雅治、木村真一、宇治原徹

日本金属学会・日本鉄鋼協会第 22 回学生による材料フォーラム、14-212、
2012 年 ポスター.

受賞

- [16]○市橋史朗、日本金属学会・日本鉄鋼協会第 22 回学生による材料フォーラム
優秀ポスター賞、2012 年 11 月.
- [17]○市橋史朗、第 34 回応用物理学会講演奨励賞、2013 年 9 月.
- [18]○市橋史朗、第 1 回応用物理学会東海支部学術講演会発表奨励賞、2014 年 2
月.

特許等

- [19] “太陽光で励起された電子のエネルギーの測定方法と測定装置”、宇治原徹、
市橋史朗、志村大樹、桑原真人、原田俊太、特許第 5991556 号 (P5991556).
- [20] “電子が持つエネルギーの計測装置と計測方法”、宇治原徹、市橋史朗、川口
昂彦、伊藤孝寛、桑原真人、バルツェル・ペーテル、竹内幸雄、特開 2017-
91616 (P2017-91616A).