

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2015

課題番号：15K13349

研究課題名(和文)可視光励起光電子分光法による伝導バンド構造の定量評価

研究課題名(英文) Quantitative evaluation of conduction band structure with visible-light photoelectron spectroscopy

研究代表者

宇治原 徹 (Ujihara, Toru)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

研究者番号：60312641

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：多くの電子デバイスでは、伝導帯中の電子の挙動によってそのデバイス特性が決定される。したがって、伝導電子の状態を調べることは非常に重要である。本研究ではわれわれが独自に開発した可視光励起光電子分光法で、伝導帯のバンド構造を測定することを目的とした。特に、角度分解光電子分光を用いて、その角度情報を波数に変換する手法に注力して研究を進めた。その結果、変換方法を確立し、GaNによってその有効性を証明した。また並行して、超格子構造の伝導帯ミニバンドの評価も行った。

研究成果の概要(英文)：In many electric devices, the behavior of electron in conduction band defines the performance of the devices. Therefore, the evaluation of conduction band structure is critical to design electrical devices. In this study, we evaluated the conduction band structure by using visible-light photoelectron spectroscopy developed by our group. In particular, we developed how to evaluate the wavenumber information. We successfully developed the method of determination of wavenumbers and we applied this method to evaluate the GaN conduction band. In addition, we evaluated the band structure of conduction mini-band in semiconductor superlattice.

研究分野：結晶工学

キーワード：バンド構造 光電子分光

1. 研究開始当初の背景

中間バンド型太陽電池は、量子ドットの積層構造などで形成された中間バンドを、「はしご」のように順番に電子を励起させることで長波長の光を有効に活用し、高効率化を目指すもので、70%超の変換効率も予測されている。この構造では「励起された電子が、どのバンドを、どのようなエネルギーを持って電極まで伝導させるか」を綿密に制御する必要がある。しかし、太陽電池内で実際にどのような中間バンド構造が形成され、また実際に電子が中間バンドをどのようなエネルギーをもって伝導しているか、その実測は行っていない。(図1)

我々はこれらを測定する手法として、可視光励起型角度分解光電子分光 (VPS: Visible-light angle-resolved Photoemission

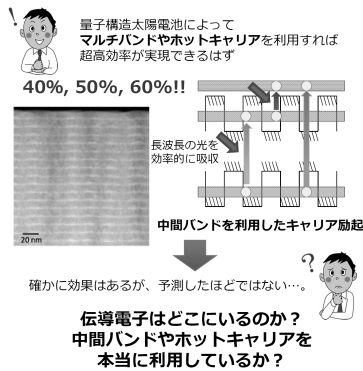


図1: 中間バンド太陽電池の概要と本手法の必要性。

Spectroscopy) という評価法の開発をこれまで行ってきた。26年度までに、その原理確認と初期のデータ取得、さらには超格子構造によるミニバンド構造の実測まで成功してきた。本手法の原理を XPS, UPS との比較で説明する。UPS や XPS では、価電子帯の電子を真空中に叩き出してエネルギー分光する手法であるが、これでは、伝導帯の伝導電子エネルギーは測定できない。一方、VPS 法では、まさに電流の担い手である太陽光で伝導帯に励起した伝導電子を試料表面から真空中に取り出し分光する。(図2) それを実現するのが、NEA(負の電子親和力)表面からの電子放出技術である。NEA 表面は半導体などの表面に Cs:O を蒸着することで、表面近傍の真空準位を伝導帯よりも下に押し下げることで

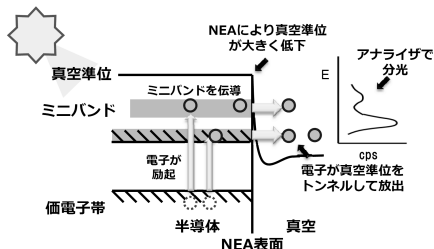


図2: ミニバンド中の伝導電子を真空中に取り出して角度分解光電子分光で測定する。

形成される。この技術は半導体フォトカソード電子源分野で培われ、名古屋大学チームが世界トップである。この高度な NEA 形成技術を電子分光へ応用することで、今回の手法を実現している。

X線(XPS)や紫外線(UPS)で物質内部の電子を真空準位にたたき上げて、真空中に放出したものを分光することで、主に電子が詰まった価電子帯のようなバンド構造の決定に利用されてきた。一方、VPS 法は、中間バンドや伝導帯に励起された伝導電子を真空中へ取り出してエネルギー分光する。しかも、放出電子については角度分解光電子分光で測定するため、伝導電子が固体中でどのバンドのどの位置に存在していたかも、同時にわかる。

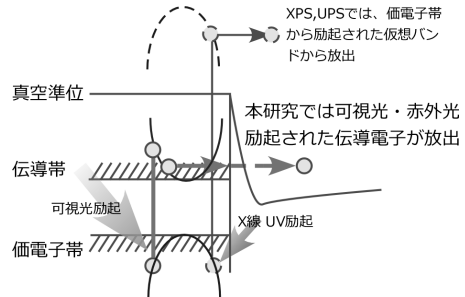


図3: XPS、UPS と VPS の原理の違い。

2. 研究の目的

26年度までの研究において、GaAsP/InGaAs超格子において、超格子ミニバンドから放出された電子を測定し、さらにはミニバンド内を伝導する電子のエネルギー分光まで実現した。しかしながら、角度分解の測定をおこなっているが、角度から波数への変換手法が十分確立できていなかった。そこで27年度から開始した研究においては、主に角度データから波数の値に変換する手法の確立を目的とした。角度から波数への変換に関しては、当初ブリルアンゾーンの折り返しから求める手法を想定していたが、本研究を進めるにあたり、電子放出限界角度をから見積もる方法を見いだしたのでそれにより行った。

3. 研究の方法

図4にVPSシステムの概略図を示す。VPS装置は、NEA表面作製チャンバー、ロードロックチャンバー、分析チャンバーからなる。NEA表面の作製、維持のために、超高真空を保つ必要があり、VPS装置では、すべてのチャンバー内で $5.0 \times 10^{-8}$  Pa以下の極高真空が保たれている。NEA表面作製チャンバーにおいて、CsとO<sub>2</sub>を供給し、NEA表面を形成した後、サンプルチャンバーへと試料を移送する。試料をアナライザーに対面するように配置し、そこに価電子帯から伝導帯に電子を励起するため励起光を照射する。これによりサンプルの伝導帯から電子が放出する。放出し

た電子は、低エネルギーであるため、サン

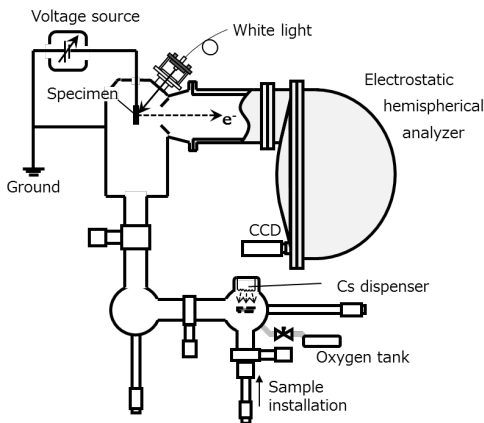
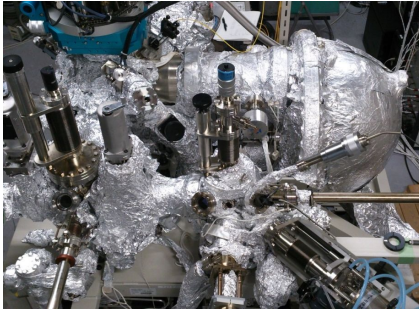


図 4: VPS 装置の外観図と概要図

ルとアナライザー間に電圧を印加し電子を加速させる。この電子を角度分解光電子分光アナライザーで測定する。

本研究では、p-GaN (キャリア密度:  $3.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) を測定試料に用いた。当初、超格子サンプルを用いて測定を行う予定であったが、スペクトルの解釈が複雑であったため、今回は、波数への変換手法の確立に重点をおき、シンプルな GaN サンプルを用いた。励起光には白色光源 (Energetiq EQ-99) を用いて、ファイバー (SM300-CUSTOM-JP) に通して、 $h\nu=2.5\sim 4.5\text{eV}$  のエネルギー範囲で試料に照射した。

#### 4. 研究成果

サンプル内部の電子は、真空中に放出され、さらに加速されてアナライザーに到達する。しかも、その間にも試料チャンバーなどからの未知の電界などの影響も受ける。そのため、測定結果から、サンプル内部の状況を知るのには、そう簡単ではない。

図 5 にサンプルからアナライザーまでのバンドアライメントを示す。試料内部で  $E-E_F$  のエネルギーを持つ電子は、表面から放出する際に、NEA 表面のポテンシャルをトンネルすることで、電子のエネルギーは  $E_K$  に変化し、さらにその後、外部からの印加電圧  $V$  で加速される。この図から、測定したエネルギー  $E_m$  とサンプル中のエネルギー  $E-E_F$  は、次の関係にあることがわかる。

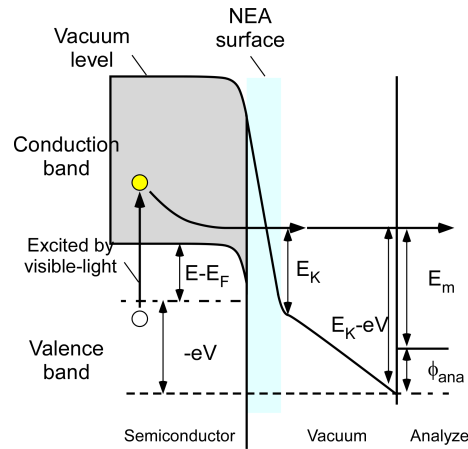


図 5: VPS 法における電子放出プロセスのエネルギー図

$$E - E_F = E_m + \phi_{ana} - eV \quad (1)$$

ここで、 $E_m$  は測定されるエネルギー  $\phi_{ana}$  はアナライザーの仕事関数である。

次に波数の変換について考える。図 6 はサンプル中の電子、表面から放出した直後の電子、アナライザーに測定される直前の電子の波数の変化を表す。(文字の定義などは図を参照) サンプルから放出する際に  $z$  方向の運動量は変化するが、 $x$  方向の運動量は原理的には変化しない。その後、アナライザーまで加速電圧によりさらに加速される。この際も、電圧はほぼ  $z$  方向にのみ印加しているので、 $z$  方向の運動量はさらに変化するが、 $x$  方向の運動量は変化しない。つまり、 $x$  方向の波数は次式ようになる。

$$k_x = K_x = K'_x \quad (2)$$

この場合、アナライザーで測定されるエネルギーと角度から波数は次式で表される。

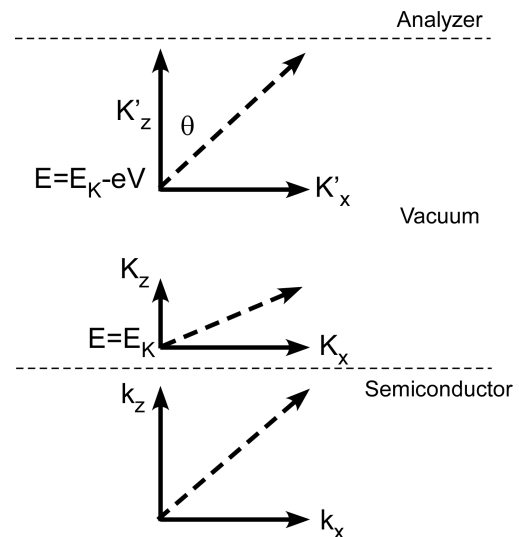


図 6: 電子の持つ波数の変化

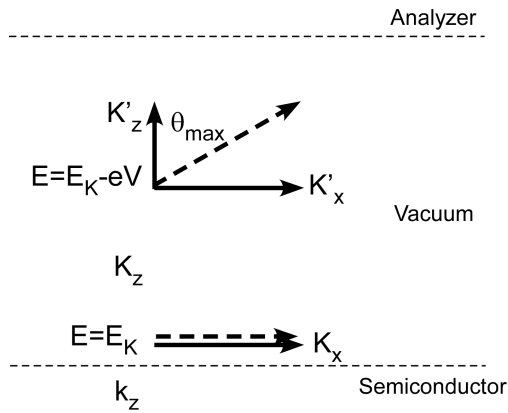


図 7: 最大放出角度における電子の波数変化。

$$\hbar k_x = \hbar K'_x = \sqrt{2m(E_K - eV)} \sin \theta \quad (3)$$

ここで  $m$  は電子の質量である。しかしながら、実際には  $x$  方向の運動量は予期せぬ電界により変化している可能性がある。その影響を次式のように表す。

$$K'_x = \alpha k_x \quad (4)$$

本研究では、この係数  $\alpha$  を求める手法を今回新たに見いだした。ここで図 7 に示すような、特殊な場合を考える。試料放出直後の電子がサンプル面の法線方向と  $90^\circ$  の角度をなしている場合を考える。このような電子が加速されると、アナライザー直前では  $\theta = \theta_{\max}$  となる。図からも明らかなように、 $\theta_{\max}$  が測定可能な最大角度となる。このときの、 $k_x$  の値は以下のように、エネルギーのみから算出できる。

$$\hbar k_x = \sqrt{2mE_K} \quad (5)$$

また、

$$\hbar K'_x = \sqrt{2m(E_K - eV)} \sin \theta_{\max} \quad (6)$$

であるから、

$$\alpha(E) = \frac{\hbar K'_x}{\hbar k_x} = \sqrt{\frac{(E_K - eV)}{E_K}} \sin \theta_{\max} \quad (7)$$

ここで、 $\theta_{\max}$  と  $E_K$  は測定値から求められ、 $V$  は外部からの印加電圧であるので既知の値となる。

本手法を確認するために p 型 GaN で実際に波数への変換を行った。図 8 は GaN の測定結果になる。全体として下に凸のスペクトルがみられる。図 9 はエネルギー分散カーブをそ

れぞれの角度であらわしたものになる。図 9 から明らかなように、低エネルギー側でシグナルがほぼゼロになる。この領域が、図 7 で示す最大放出角度以上の角度を持った領域であると考えられる。したがって、この立ち上がり位置の値を読み取ることで、 $\theta_{\max}$  を知るこ

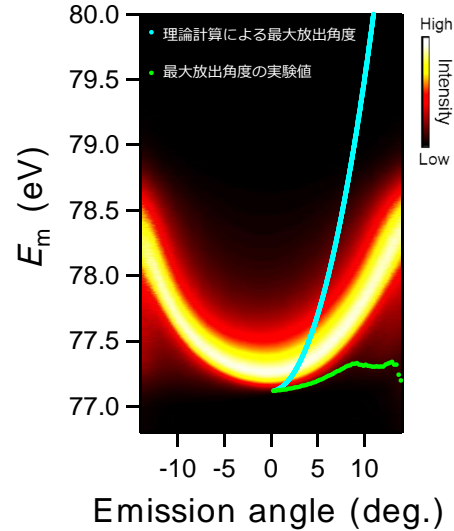


図 8: GaN の可視光励起光電子分光のスペクトルマッピング。緑の線が実験的に得られた最大放出角度を、また、水色の線が  $\alpha=1$  のときの理論的な最大放出角度を表している。この差を補正する必要がある。

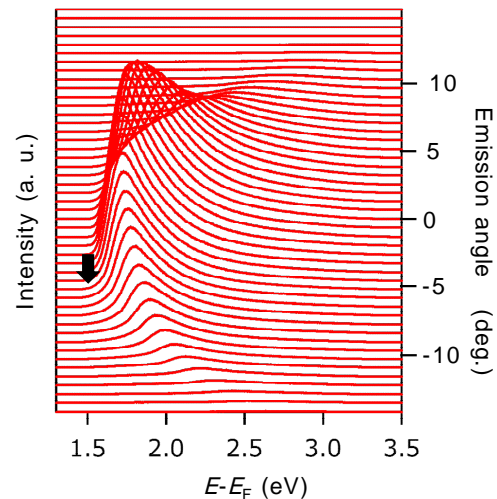


図 9: GaN の可視光励起光電子分光スペクトル。例えば、 $-5^\circ$  のスペクトルでは矢印より低エネルギー側ではシグナルがほとんど得られていない。この立ち上がり位置をトレースすることで、最大放出角度が得られる。

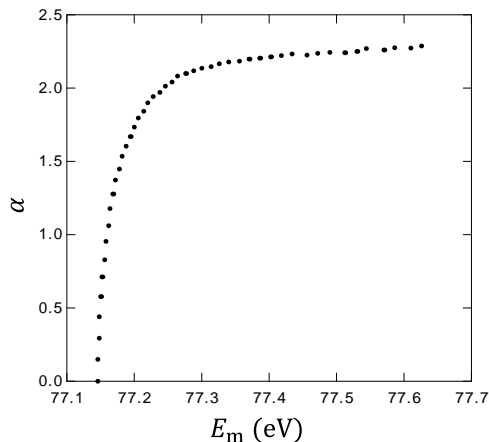


図 10: 最大放出角度の測定値と理論値から求めた変換係数 $\alpha$ の測定エネルギー依存性。

とができる。図 8 に、読み取った $\theta_{\max}$ をあわせてプロットしてある。図 10 に(7)式からよみとった導出した $\alpha$ 値を示す。 $\alpha$ 値は測定されるエネルギーによって変化している。図 8 にこの $\alpha$ 値を係数として掛けることで、(4)式と(6)式から、角度と波数を正確に変換することができる。

また、本手法を確立と並行して、超格子構造についても測定を行った。InGaAs/GaAsP 長格子構造に関して、測定を行った。その結果伝導帯ミニバンド中の電子エネルギー分布を明らかにした。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

該当無し

〔学会発表〕(計 4 件)

1. "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, February 15, SPIE Photonics West 2016, The Moscone Center San Francisco, CA, USA, February 13-18 (2016)
2. "可視光励起光電子分光法を用いた GaP におけるキャリア散乱の温度依存性評価", 市橋史朗, 川口昂彦, 董キン宇, 井上明人, 桑原真人, 伊藤孝寛, 原田俊太, 田川美穂, 宇治原徹, 2016 年第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 20 日, 東工大大岡山キャンパス, 2016 年 3 月 19 日 ~ 22 日

3. "Temperature Dependence of the Energy Distribution of the Conduction Electrons in GaP Single Crystal", Fumiaki Ichihashi, X. Dong, T. Kawaguchi, M. Kuwahara, T. Ito, S. Harada, M. Tagawa and T. Ujihara, October 27, 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices'15 (ALC'15), Kunibiki Messe, Matsue, Shimane, October 25-30 (2015).
4. "可視光励起光電子分光による GaP 中伝導電子分布の温度変化の観測", 川口昂彦, 市橋史朗, 董キン宇, 桑原真人, 伊藤孝寛, 宇治原徹, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学千里山キャンパス, 2015 年 9 月 16 日 ~ 19 日

〔図書〕(計 0 件)

該当無し

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

該当無し

取得状況(計 0 件)

該当無し

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.aip.nagoya-u.ac.jp/unite/jp/detail/0000159.html>

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

宇治原徹 (UJIHARA, Toru)

名古屋大学工学研究科・教授

研究者番号: 60312641

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし