

平成 21 年 6 月 8 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19510111

研究課題名（和文）半導体ナノコラム結晶の電気伝導と光散乱

研究課題名（英文）Electric Conduction and Light Scattering in Semiconductor Nanocolumns

研究代表者

関根 智幸（SEKINE TOMOYUKI）

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：60110722

研究成果の概要：柱状ナノ構造持つ GaN ナノコラム結晶の電気伝導と光散乱の研究より、次の基礎物性を明らかにした。(1) フレーリッヒ・モードをラマン散乱で観測し、コラム密度の関係を明らかにした。(2) AlN を挿んだ多重量子ディスク・ナノコラム結晶の（擬）閉じ込め及び界面フォノンモードを研究した。(3) キャリヤの集団励起のプラズモンの振舞を研究した。(4) 電気伝導より低温での不純物伝導、非線形伝導、磁気抵抗を研究した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：物理学

科研費の分科・細目：物性 I・4302

キーワード：ナノコラム、GaN、電気伝導、光散乱、フォノン、プラズモン

1. 研究開始当初の背景

青色半導体レーザーの材料として注目されている GaN を用いて、近年、本学上智大学理工学部岸野克巳教授グループが、プラズマ窒素・分子線エピタキシー (RF-MBE) 法によって、自己形成過程によるナノコラム結晶の成長に成功した。ナノコラム結晶はナノサイズ直径を持つ擬一次元結晶であり、貫通転位が無い良質な結晶ができ、また、多重量子ディスクナノコラムではヘテロ構造を造ることができ、無歪みの界面を持つようになる。さらに、ナノコラム結晶は高い発光効率を持つことが分かり、発光ダイオード (LED) に既に応用され、次世代の青色～緑色半導体レ

ーザの材料として注目され始めている。つまり、ナノエレクトロニクス分野における新しい機能性を狙える、応用性が極めて高い材料である。この応用分野と伴に、この新領域のナノコラム結晶材料はナノサイズ直径を持つ擬一次元結晶であり、一次元特有な物性現象が現われることが期待できる。また、現在は数 10 ナノメートルの直径のコラムだが、更に直径を小さくすることや、ナノコラムを基盤上に規則配列を持たせて成長させるなど、自由に構造を設計できる可能性があり、ナノフォトニクス効果やメゾスコピック物性などの研究等、ナノサイズ領域の特有な基礎物性を研究する格好の舞台と考えられる。

特に、量子ディスクを挟み込むなどにより、ナノコラム構造効果特有の新しい量子効果や新物性現象が現われることが期待できる。しかしながら、このナノコラム結晶に潜むナノサイズ領域の基礎物性はほとんど研究されていないのが現状であった。

この状況下で、ナノコラム結晶の基礎物性を解明するため、本研究を始めた。

2. 研究の目的

本研究では、低温・強磁場下の電気伝導及び光散乱測定により、ナノコラム結晶に現われるナノ構造特有な新物性現象を探求し、ナノ結晶効果の伝導現象や電子の励起状態およびフォノン物性、光散乱過程を明らかにする。特に、1. GaN ナノコラム結晶の表面フォノン物性、2. 超格子構造を持つ多重量子ディスク (MQD) ナノコラム結晶のフォノン物性、3. キャリヤをドープした GaN ナノコラム結晶の電子励起、4. GaN ナノコラム結晶の伝導現象、5. 一本の GaN ナノコラム結晶の電気伝導測定、6. 規則配列したナノコラム結晶のラマン散乱を研究し、ナノサイズ領域の電子物性やフォノン物性を明らかにする。

3. 研究の方法

使用した GaN ナノコラム結晶は、RF-MBE 法で基板 Al_2O_3 の (0001) 面、Si の (111) 面上智大学・岸野研究室が自己成長させた試料を使用した。ナノコラムの直径は $\phi 40\sim 100$ nm で高さは約 $1\mu\text{m}$ で、コラム密度は約 $10^{10}/\text{cm}^2$ である。

GaN/AlN 多重量子ディスクナノコラム結晶では、GaN/AlN 超格子の厚さ(主に GaN 層)を変えて 100~200 ペア成長させてある。

ドナーである Si をドープした GaN ナノコラム結晶は、ドープ源である Si セルの温度を変えてキャリア濃度を制御した。通常、Si セルの温度が高いほど、キャリア数は増加する。しかし、ホール効果等の測定がナノコラム結晶では行えないので詳細な密度は分かっていない。

ラマン散乱は準後方散乱の配置で室温において測定した。光源は Ar^+ イオンの 514.5 nm 発振線を使用し、散乱光をトリプル回折格子分光器で分光し、CCD 検出器で検出した。

電気伝導で使用した GaN ナノコラム結晶は RF-MBE 法で基板高濃度 n 型-Si の (111) 面に自己成長させたものである。実験では、キャリア濃度が異なる 2 つの試料を用いた。一つはノンドープのもの(キャリア数が $10^{16}/\text{cm}^3$ より少ない)、もう一つは、成長温度 1150°C で Si をドープさせた、キャリア数が $7\times 10^{17}/\text{cm}^3$ のものである。ナノコラム上には直径 $\phi 300\sim 500\mu\text{m}$ の Ti 蒸着の円電極に金線をつけ、もう一方は Si 基板に金線をつけて電極とした。一つの電極の下には約 10^8

本のナノコラムがある。この二つを電極として二端子法を用いて測定した。また、パルス電流源を用いたことにより、非線形伝導やパルス波形の解析を研究した。温度は 1.4K まで冷却する事ができ、電流は約 $10\text{ nA}\sim 1\text{ mA}$ の範囲で実験を行っている。磁気抵抗測定では 12 T まで磁場を印加した。

4. 研究成果

(1) フレーリッヒ・フォノンモード

コラム密度の異なる GaN ナノコラム結晶を 3 種類準備して、ラマン散乱で研究した。GaN ナノコラムの表面に局在するフォノン、つまりフレーリッヒ・モードを観測した。その結果を図 1 に示す。

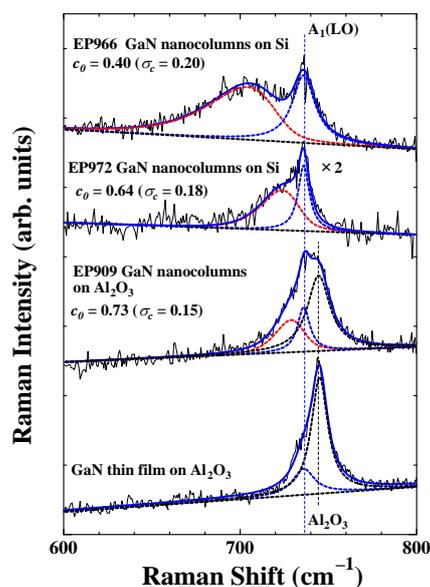


図 1 GaN ナノコラムのフレーリッヒ・モードからのラマンスペクトル。比較のため GaN バルクフィルムも示す。青の太い実線は計算曲線及び赤、青、黒の破線はそれぞれフレーリッヒ・モード、 $\text{A}_1(\text{LO})$ 、 Al_2O_3 のフォノンピークの成分を示す。

この実験より、フレーリッヒ・モードの周波数や線幅がコラム密度や不均一さを反映していることが分かった。このことは、ラマン散乱がナノコラム結晶の結晶評価の有用な実験手段であることを示している。

(2) GaN/AlN 多重量子ディスクナノコラムのフォノン

GaN/AlN 多重量子ディスクナノコラムでは、超格子に現われる閉じ込め、擬閉じ込め、界面フォノンモードを観測した。図 2 に GaN ディスクの比較的厚い試料の結果を示す。

図 2 では $530\sim 580\text{cm}^{-1}$ のスペクトルに注目する。最上部に掲載した AlN ディスクを内在

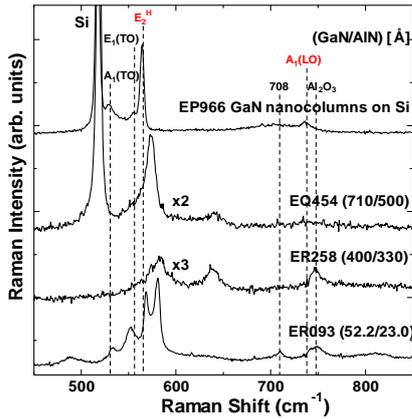


図2 ディスクの比較的厚い GaN/AlN 量子ディスクナノコラムのラマン散乱

しない GaN ナノコラムは、ディスク厚 d が無限大の GaN と見なす。ここでは c 軸方向の波数 $q=0$ のフォノンが励起され、非常に鋭い E_2^H フォノンのピークが観測できる。GaN のディスク厚 d を薄くしていくと、 d がコラム半径 r よりも厚い場合 ($d > r$) は、スペクトルは微粒子の振る舞いを見せ、左側に尾を引く形状になる。これは GaN 厚が約 100nm 付近から GaN 内のフォノンの波数が定義できなくなり、 $q=0$ というラマン散乱の選択則が破れたためといえる。ディスク厚 d をコラム半径 r よりも同程度もしくは小さい場合 ($d < r$)、幅広いピークが分裂してくる。これはディスク厚 d が小さく、 c 軸方向の波数が量子化されたためと考えられる。また、ディスク厚 d を薄くしていくと、ピークが高周波数側にずれる。 $d < r$ のときの最大周波数の分裂ピークは局在フォノンの性質を持ったモードと考えられ、簡単な一次元格子力学より、 d を厚くしていくと、ピークが低周波数側にずれて E_2^H フォノンになる光散乱の結果を説明できる。

ディスク厚 d を更に薄くしていくと、4本の鋭いピークになるが、これらは超格子に現われる閉じ込め、擬閉じ込めフォノンモードと考えられる。これはコラム構造より、動径方向の波数が量子化されて観測されたものと考えられる。

(3) GaN ナノコラム結晶のプラズモン
Si ドープ GaN ナノコラム結晶のプラズモンをラマン散乱で研究した。図3にその結果を示す。プラズモン- A_1 (LO) フォノン結合モードの高周波数分枝のピークのみ観測に成功し、周波数シフトからキャリア密度 n の値を見積もることが出来た。このことよりホール測定が出来ないナノ構造ではラマン散乱がキャリア密度を測定する有力な実験手段であることを示している。また、半値幅がキャリア密度 n の対数に比例していることを明らかに

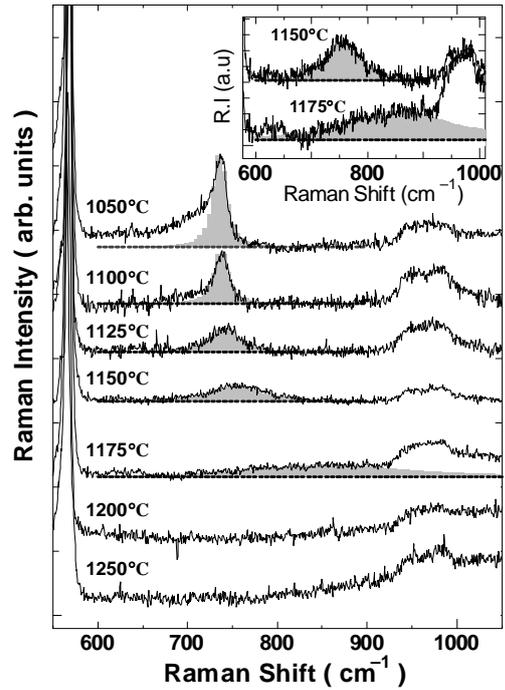


図3 Si ドープ GaN のラマンスペクトル。灰色のピークがプラズモン- A_1 (LO) フォノン結合モードである。温度は試料作成時の Si セル温度を示す。

した。

更に、ダイヤモンド・アンビル・セルを使用してプラズモン- E_1 (LO) フォノン結合モード (先ほどの A_1 (LO) フォノンとは違うことに注意) の圧力効果を研究し、圧力を上げていくと、このモードが高周波数に移動し半値幅が大きくなり更に観測できなくなることが分かった。

(4) 電気伝導

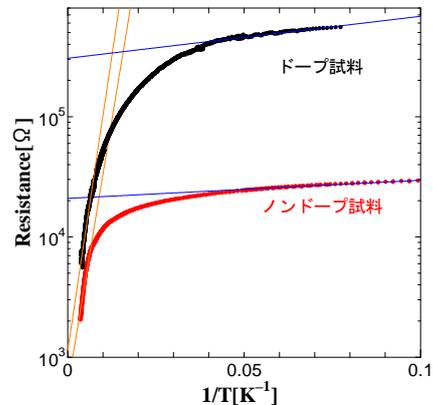


図4 電気抵抗の温度依存性

二端子法を用いて、GaN ナノコラム結晶の伝導現象を研究した。図4は $0.5 \mu\text{A}$ での $1/T$ と抵抗の Arrhenius plots である。温度が上昇するにつれて、抵抗は下がるという半導体的な性質の結果を得た。また、ドーブ試料とノンドーブ試料を比較する事によって、ドーブ試料の方が電気抵抗が高温で約一桁上がる事がわかった。ドーブ試料では、キャリア濃度が増えたが易動度が小さくなり、抵抗が増加したと考えている。

抵抗は活性化タイプで表せ、活性化エネルギーを E_d とする。図4の橙色および青色の実線は高温域、低温域でそれぞれ $\exp(E_d/k_B T)$ の曲線でフィッティングしたものである。これより、高温域において活性化エネルギーがノンドーブ試料では 35.1 meV 、ドーブ試料では、 38.9 meV の伝導が確認された。低温域においてはノンドーブ試料 0.3 meV 、ドーブ試料では 0.7 meV の伝導が確認された。これらの値は GaN のエネルギーギャップ 3.39 eV に比べかなり小さい。よって、これらの活性化エネルギーは高温域では不純物準位によるもの、低温域では不純物間のホッピング伝導によるものであると考えられる。

また、電流を大きくしていくと非線形伝導が観測された。パルス電流測定での波形解析より、静電容量を観測した。

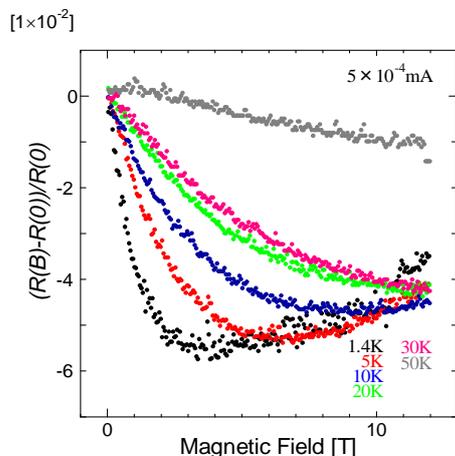


図5 ノンドーブ試料の磁気抵抗の温度依存性

図5にノンドーブ試料の 12 T までの磁気抵抗の温度変化を示す。磁場下測定より、不純物をドーブしていない試料において負の磁気抵抗を観測した。負の磁気抵抗は温度と電流に依存し、ナノコラムの側面による散乱過程の減少によるサイズ効果と考えられる。

(5) 今後の課題

現在1本の GaN ナノコラム結晶の伝導現象の測定を試みている。千葉大学・落合勇一教

授との共同研究を開始し、カーボンナノチューブで応用されている微細加工技術を利用して、1本の GaN ナノコラム結晶に電極端子をつけることに成功している。今後の測定に期待が持て、約 10^8 本の GaN ナノコラム結晶で観測された非線形伝導や静電容量及び負の磁気抵抗の伝導現象を解明したい。

また、岸野研究室のグループは、規則配列したナノコラム結晶の成長に成功している。今後、この試料を用いて、光散乱の研究を行い、ランダム配列したナノコラム結晶の光散乱過程との相違、特に規則配列したナノコラム結晶でのフォトニック効果等を研究する。

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 3 件)

- ① T. Sekine, K. Muramoto, S. Suzuki, H. Kuroe, H. Sekiguchi, A. Kikuchi, and K. Kishino, "Raman Scattering from a Plasmon in GaN Nanocolumns", Proc. the 21th Int. Conf. on Raman Spectroscopy, 603-604 (2008)、査読有。
- ② T. Sekine, S. Suzuki, M. Tada, T. Nakazato, A. Kikuchi and K. Kishino, "Raman scattering in GaN/AlN Multiple Quantum Disk Nanocolumns", AIP Conference Proceedings **893**, 867-868, (2007)、査読有。
- ③ T. Sekine, S. Suzuki, H. Kuroe, M. Tada, A. Kikuchi, and K. Kishino, "Raman Scattering in GaN Nanocolumns and GaN/AlN Multiple Quantum Disk Nanocolumns", e-J. Surf. Sci. Nanotech. **4**, 227-232 (2006)、査読有。

[学会発表] (計 10 件)

- ① T. Sekine, K. Muramoto, S. Suzuki, H. Kuroe, H. Sekiguchi, A. Kikuchi, and K. Kishino, "Raman Scattering from Plasmon in Si-doped GaN Nanocolumns", The 21st International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS2008) (London, England) August 2008.
- ② 村本浩介, 黒江晴彦, 関根智幸, 関口寛人, 菊池昭彦, 岸野克己「GaNナノコラム結晶のプラズモンによるラマン散乱II」日本物理学会 2008年 第63回年次大会 (近畿大学本部東大阪キャンパス)
- ③ 関根智幸, 鈴木信太郎, 本間裕一, 内田裕行, 小林剛, 菊池昭彦, 岸野克己「GaNナノコラム結晶のプラズモンによるラマン散乱」日本物理学会 2007年 春季大会 (鹿児島大学郡元キャンパス)
- ④ 當洋樹, 牛山崇幸, 関根智幸, 内田裕行,

小林剛, 菊池昭彦, 岸野克己「GaNナノコラム結晶の電気伝導」日本物理学会 2007年 春季大会 (鹿児島大学郡元キャンパス)

- ⑤ 鈴木信太郎, 本間裕一, 関根智幸, 内田裕行, 中里拓哉, 菊池昭彦, 岸野克己「GaN/AlN多重量子ディスクナノコラムのラマン散乱」日本物理学会 2006年 秋季大会 (千葉大学)
- ⑥ T. Sekine, S. Suzuki, M. Tada, T. Nakazato, A. Kikuchi, and K. Kishino, “Raman Scattering in GaN/AlN Multiple Quantum Disk Nanocolumns”, The 28th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICM2006) (Vienna, Austria) July 2006.
- ⑦ 鈴木信太郎, 渡辺耕平, 黒江晴彦, 関根智幸, 多田誠, 菊池昭彦, 岸野克己「GaNナノコラムおよびGaN/AlN超格子ナノコラムのラマン散乱」日本物理学会 2006年 第61回年次大会 (愛媛大学・松山大学)
- ⑧ T. Sekine, S. Suzuki, H. Kuroe, M. Tada, A. Kikuchi, and K. Kishino, “Raman Scattering in GaN Nanocolumns and GaN/AlN Multiple Quantum Disk Nanocolumns”, The 4th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4) (Omiya, Japan) November 2005.
- ⑨ 鈴木信太郎, 関根智幸, 多田誠 菊池昭彦, 岸野克己「GaNナノコラム結晶のラマン散乱」日本物理学会 2005年 秋季大会 (同志社大学京田辺キャンパス)
- ⑩ 関根智幸, 鈴木信太郎, 多田誠, 菊池昭彦, 岸野克己「GaN/AlN超格子ナノコラム結晶のラマン散乱」日本物理学会 2005年 秋季大会 (同志社大学京田辺キャンパス)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関根 智幸 (SEKINE TOMOYUKI)
上智大学・理工学部・教授
研究者番号：60110722

(2) 研究分担者

黒江 晴彦 (KUROE HARUHIKO)
上智大学・理工学部・助教
研究者番号：40296885

(3) 連携研究者

無