

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 24 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2014

課題番号：26630128

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高速・高精度測定

研究課題名(英文) The high-speed and high-accuracy evaluation of conduction band in semiconductor by visible-light photoemission spectroscopy

研究代表者

宇治原 徹 (Ujihara, Toru)

名古屋大学・グリーンモビリティ連携研究センター・教授

研究者番号：60312641

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、我々が独自に開発した可視光励起光電子分光法を用いて、半導体超格子構造のミニバンド構造の解析およびミニバンドを拡散してきた電子のエネルギー分光を行なった。特に、励起光のエネルギーによる電子エネルギー分布の変化に注目した。その結果、伝導帯の第二ミニバンドを拡散してきた電子を捉えることに成功した。このことは、第二ミニバンドの電子が第一ミニバンドに緩和することなく、表面にまで到達してきたことを意味している。

研究成果の概要(英文)：In this study, we evaluated the mini-band structure of superlattice structure with the visible-light photoemission spectroscopy developed by us. In addition, the energy distribution of the conducting electrons in the mini-band was measured, too. In particular, the exciting-light-energy dependence of the electron distribution was investigated. As a result, we successfully measured the energy of electrons conducting in the second mini-band. This means that the part of the electrons in the second mini-band reached to the surface without its relaxing to the first mini-band.

研究分野：結晶成長

キーワード：光電子分光法 半導体 太陽電池

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

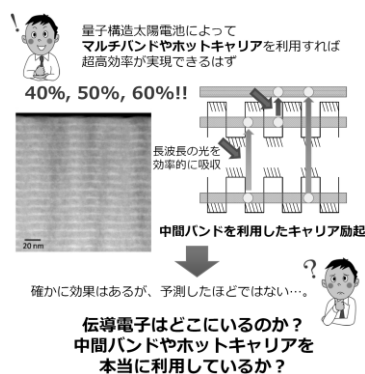


図1: 中間バンド太陽電池の概要と本手法の必要性。

Photoemission Spectroscopy) という評価法の開発をこれまで行ってきた。25年度までに、その原理確認と初期のデータ取得まで実現してきた。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:0 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形成される。この技術は半導体フォ

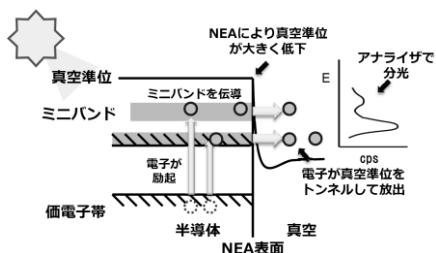


図2: ミニバンド中の伝導電子を真空中に取り出して角度分解光電子分光で測定する。

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。

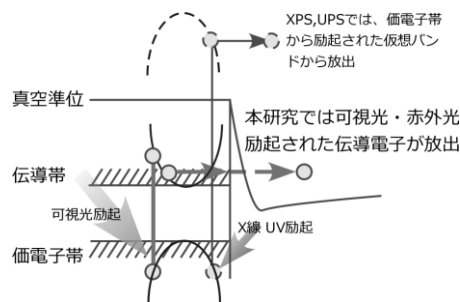


図3: XPS、UPS と VPS の原理の違い。

2. 研究の目的

25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の存在を確認することはできた。26年度から開始した研究においては、さらに、その中間バンドのエネルギー準位や伝導電子のエネルギー分布について定量的な考察を行う。

3. 研究の方法

InGaAs/GaAsP 量子井戸超格子構造は MOVPE 法により作製した。作製した試料構造の模式図を図3に示す。半絶縁性 GaAs(001) 基板上に 100 nm の GaAs パッファ層を成長し、その上に 4.2 nm の In_{0.16}Ga_{0.84}As 井戸層と 2.6 nm の GaAs_{0.83}P_{0.17} 障壁層を 20 周期成長した。最表面は 2.6 nm の GaAs_{0.83}P_{0.17} 層である。各層

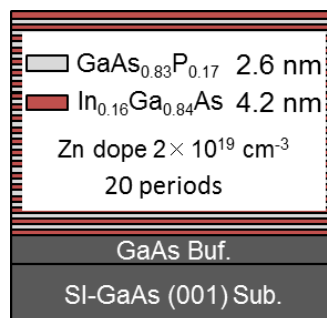


図4: MOVPE法で作製したGaAsP/InGaAs超格子試料の試料構造。

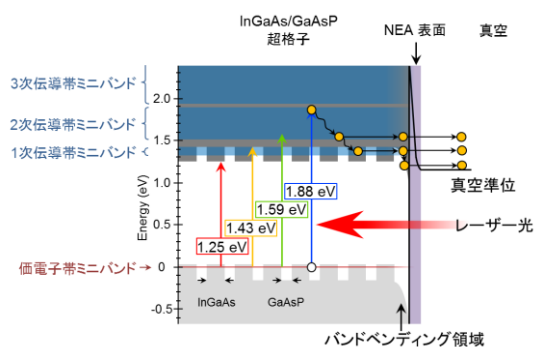


図5: MOVPE法で作製したGaAsP/InGaAs超格子試料の試料構造。

にはZnを $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ドーピングした。図4にKronig-Pennyモデルにより計算したInGaAs/GaAsP超格子のミニバンド構造を示す。

図6にVPS測定システムの構成概略図を示す。超格子試料をVPS測定システムのNEA表面作製室に導入し、 450°C で1時間加熱し表面の酸化膜を除去した。その後、室温においてCsと O_2 を交互に供給するYo-Yo法によりNEA表面を形成した。CsはCsディスペンサーの抵抗加熱により、 O_2 はバリアブルリークバルブを用いた純酸素ボンベから、それぞれ分圧 $3.0 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 、 $5.0 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ で供給した。

NEA表面を形成した超格子試料を分析室に移送し、超格子試料の[110]方向に対して角

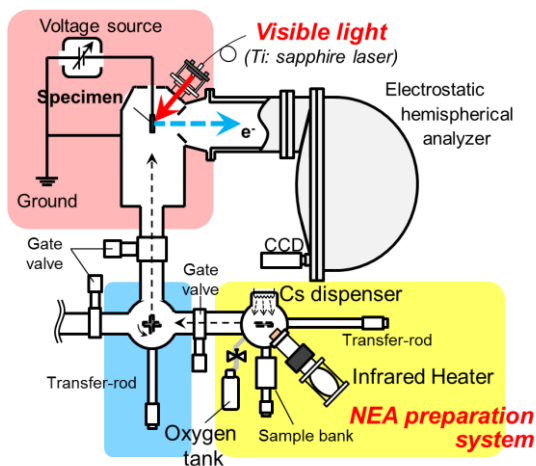


図6: VPS測定システムの構成概略図。

度分解VPS測定を行った。電子を試料の表面からアナライザーに導くために試料に -80 V のバイアスをかけて測定を行った。光源にはTi:sapphireレーザー($h\nu=1.18\text{--}1.71 \text{ eV}$)と半導体レーザー($h\nu=1.88 \text{ eV}$)を用い、光ファイバーを通して試料に照射した。照射されたレーザー光のスポット径は約 1 mm である。超格子試料に $h\nu=1.25, 1.43, 1.59, 1.88 \text{ eV}$ の励起光を照射したときのVPS測定を行い、励起光子エネルギーに対する伝導電子のエネルギー分布の変化を観察した。

アナライザーにはSCIENTA R4000 (VG SCIENTA製)を使用した。アナライザーのエネルギー分解能は 5 meV である。アナライザーで測定される光電子のエネルギーは試料にかけたバイアスとアナライザーの仕事関数に影響される。我々は超格子試料内部のフェルミ準位を基準としたエネルギーを次式から決定することができる。

$$E = E_m + \phi_{ana} - V_{bias} \quad (1)$$

ここで、 E_m はアナライザーで測定された電子のエネルギー、 ϕ_{ana} はアナライザーの仕事関数、 V_{bias} は試料とアナライザーの間にかけたバイアスである。アナライザーの仕事関数 ϕ_{ana} の値には、AuのUPS測定から決定した 4.35 eV を用いた。

4. 研究成果

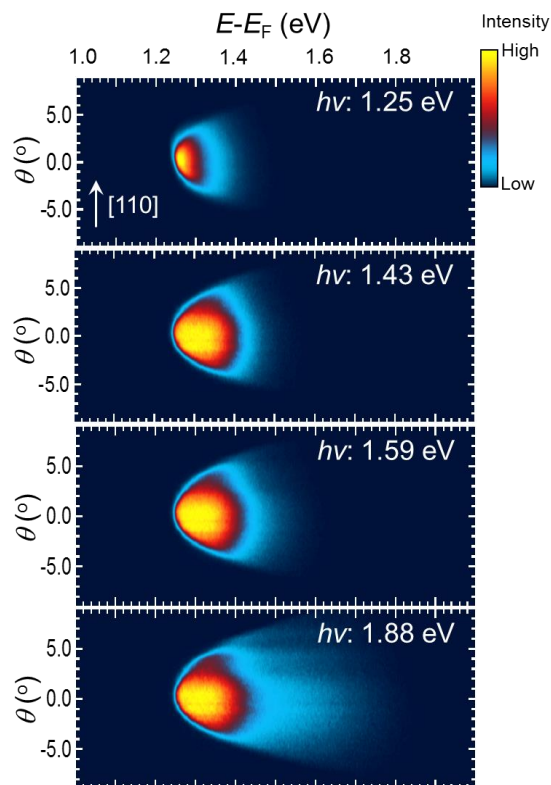


図7: 作製した超格子試料に対して $h\nu=1.25, 1.43, 1.59, 1.88 \text{ eV}$ の励起光を入射することで得られたVPSスペクトルマッピング。

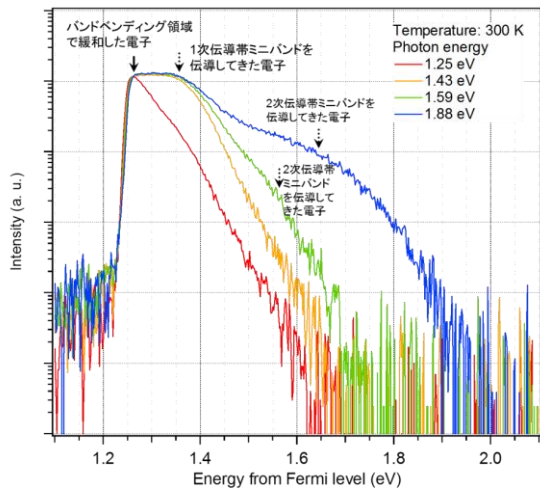


図8: 図7で示したスペクトルマッピングの $\theta = 0^\circ$ のエネルギー分布スペクトル (EDC)。赤、黄、緑、青の線は、それぞれ $h\nu = 1.25, 1.43, 1.59, 1.88$ eV の励起光によって得られたスペクトル。

図7に、作製した超格子試料に対して、 $h\nu = 1.25, 1.43, 1.59, 1.88$ eV の励起光を照射して得られた VPS スペクトルマッピングの結果を示す。縦軸は、光電子のアナライザへの入射角度、横軸はフェルミ準位 E_F を基準とした電子のエネルギーである。いずれの励起光でのマッピングも、 $\theta = 0^\circ$ のスペクトルでは 1.23 eV 付近以上で光電子が観測されている。また、 $\theta = 0^\circ$ から離れるに従って光電子が観測される最低エネルギーは上昇している。一方、高エネルギー側に注目すると、励起光エネルギーを増加するに従って、光電子が観測される最高エネルギーは上昇していることが分かる。

この変化について詳細に議論するために、図8に VPS 測定における放出角度 $\theta = 0^\circ$ (試料表面に垂直な方向) 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(1)によって校正してある。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、1.23 eV 付近でのスペクトルについてであるが、その立ち上がりのエネルギーおよび傾きは励起エネルギーによらずほぼ一致している。また、縦軸は対数表示なので、その傾きは非常に急峻である。この急峻な立ち上がりのエネルギー位置は、意図的に真空度を悪化させて NEA 表面を劣化させると上昇していくことが分かった。このことから、この急峻な立ち上がりは、NEA 表面によって形成された表面の真空準位によるカットオフであると考えられる。すなわち、これらの試料で形成された NEA 表面がつくる表面の真空準位は、約 1.23 eV である。これまでの報告では表面の真空準位のエネルギーが不明であったが、このように VPS スペクトルの低エ

ネルギー側の急峻なカットオフが真空準位に対応することが分かった。

次に各スペクトル形状の由来について考察する。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、1.25 eV 付近で急峻に増加し、1.35 eV 以上で減少している。また、1.45 eV 付近でスペクトルの傾きが大きくなっており、1.4 eV 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。図5で示したミニバンドの計算結果によれば、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、1.88 eV と 1.59 eV の励起光のみであり、1.43 eV の励起光では励起できない。そのため、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だと考えられる。

$h\nu = 1.43, 1.59, 1.88$ eV の EDC には、いずれにも 1.25 eV から 1.35 eV の間にスペクトル強度がほぼ一定となっている領域がみられる。一方、 $h\nu = 1.25$ eV の EDC では、1.25 eV から強度は一定とならずに単調に減少している。バンドギャップは 1.32 eV なので、 $h\nu = 1.25$ eV のレーザーでは、1次価電子帯ミニバンドから1次伝導帯ミニバンドへ励起することはできない。そのため、 $h\nu = 1.25$ eV と $h\nu = 1.43$ eV との間の、1.35 eV 付近のスペクトル強度の増加は、1次伝導帯ミニバンド中の伝導電子由来だと考えられる。

なお、 $h\nu = 1.25$ eV の励起エネルギーはバンドギャップである 1.32 eV 以下であり、電子は伝導帯ミニバンドに励起されないはずである。それにもかかわらず、光電子放出が観測されている。この原因については次のように説明できると考えている。今回作製した試料は p 型ドーピングされているため、図9に示すように試料の最表面ではミニバンドが弱まり、表面層である GaAsP のバンドベンディングが有効になってくると考えられる。

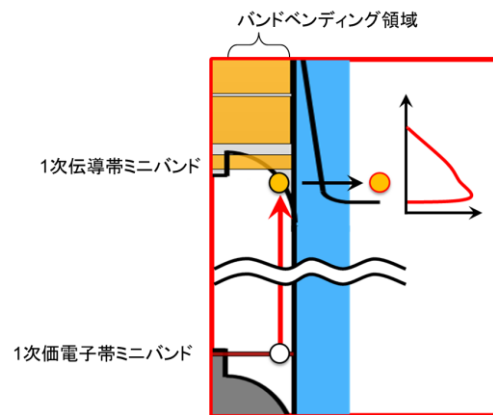


図9: 超格子試料表面付近でのバンド構造の模式図と期待されるスペクトル。

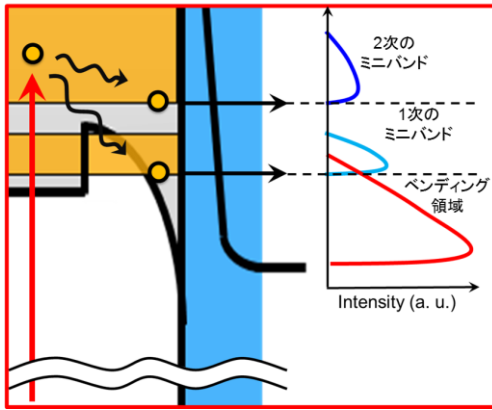


図10: 超格子試料中の各ミニバンド中の電子の挙動によって期待されるエネルギー分布。

この場合、フェルミ準位から約 0.8 eV 上に伝導帯が下りてくる。これにより、1 次伝導帯ミニバンドよりベンディング領域に浸み出した電子を感じるバンドギャップは 1 eV 前後となり、 $h\nu = 1.25$ eV の励起光でも伝導帯に励起できるようになると考えられる。

以上のように、VPS 法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。さらに、その定量的なエネルギー準位について考察する。超格子中の伝導電子は、図 10 のように各ミニバンドの底へと熱緩和して真空へ脱出すると考えられるので、VPS スペクトル中の各ピークの立ち上がりは各ミニバンドの底のエネルギーに対応すると考えられる。そこで、エネルギーについて二階微分処理を行うことにより、各ピークの立ち上がりエネルギーを決定した。 $h\nu = 1.59$ eV についての結果を図 11 に示す。その結果、1 次伝導帯ミニバンド、2 次伝導帯ミニバンド、それぞれに対応するピークの立ち上がりの差はおよそ 0.18 eV であった。この値は、図 5 で示した計算と比較すると、1 次伝導帯ミニバンドの底と 2 次伝導帯ミニバンドの底の差である 0.20 eV によく一致している。

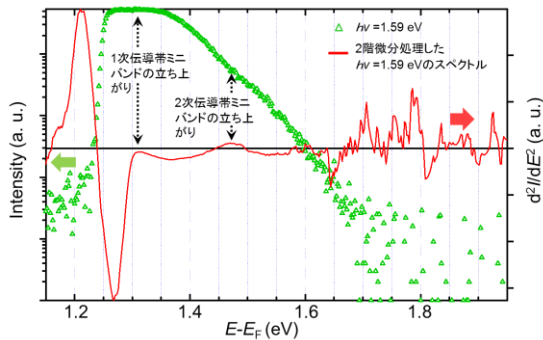


図 11: $h\nu = 1.59$ eV の $\theta = 0^\circ$ の EDC (左軸, 緑三角) とそのエネルギーについての二階微分スペクトル (右軸, 赤実線)。

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、励起光エネルギーを 1.59 eV から 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 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 1.7 eV 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 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、1.59 eV から 1.88 eV に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、という情報が非常に重要になるため、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非常に重要な結果であると言える。

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 0 件)

[学会発表] (計 1 件)

- ① 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, 2015 年第 62 回応用物理学会春季学術講演会, “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”, 2015 年, 3 月 13 日, 東海大学

[図書] (計 0 件)

[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

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

()

研究者番号:

(3) 連携研究者 ()

研究者番号 :