

光検知サイクロトロン共鳴



大山忠司*, 中田博保**

Optically Detected Cyclotron Resonance

Key Words : Cyclotron-Resonance, Photoluminescence, Exciton, Semiconductors, Hot-Electron

1.はじめに

最近、半導体の分野では様々な可能性を持つ新しい材料の創製が活発である。新しく作製された結晶の特性や品質の評価を非破壊で研究する有力な手段としてサイクロトロン共鳴法がある。その応用技術として最近関心を持たれてきた『光検知サイクロトロン共鳴』について述べる。

そもそも、サイクロトロンは原子核構造の研究に必要な高速の荷電粒子を生成するためにカリフォルニア大学(バークレー校)のLawrenceによって考案された加速器である。これは磁

場の中で粒子を回転運動させながら高周波電場で繰り返し加速する方法で、質量 m と電荷 e が一定であれば、荷電粒子はその運動エネルギーのいかんに拘わらず、一様な磁場内において磁場に垂直な平面内で一定の角速度で円運動するという性質を利用したものである。

この加速器の原理を固体中の荷電粒子の研究に応用しようとするアイデアは Shockley¹⁾ によって提唱された。しかし、初めて固体中の荷電粒子に対するサイクロトロン共鳴が観測されたのは Lawrence らの加速器が作られて 20 年以上も経過してからであった。最初の実験はゲルマニウムについてカリフォルニア大学(バークレー校)の Dresselhaus, Kip および Kittel²⁾ とリンカーン研究所の Lax³⁾ らのグループによって独立に行われた。

Lawrence らが初めて作ったサイクロトロンは 11 インチの電磁石を使用したが、更に高いエネルギーまで粒子を加速するには大型の電磁石が必要になり、最初に使用した電磁石は改良されて物性の研究などに用いられるようになっていた。その電磁石を用いて最初のサイクロトロン共鳴の実験が行われたのである。

ゲルマニウムに続いてシリコンに関する実験が行われ、これらの半導体の電子や正孔の有効質量やバンドの異方性などが明らかにされた。荷電粒子を加速するための交流電場はマイクロ波から遠赤外さらに赤外域にまで拡げられ、強磁場と組合せることによって InSb を始めとする各種の化合物半導体について続々と実験が行

* Tyuzi OHYAMA
1941年3月11日生
1968年大阪大学大学院理学研究科
博士課程中退
現在、大阪大学大学院理学研究科、
物理学専攻、教授、理学博士、半
導体物理学
TEL 06-850-5755
FAX 06-850-5764
E-Mail ohyama@phys.wani.
osaka-u.ac.jp

** Hiroyasu NAKATA
1951年1月9日生
1978年大阪大学大学院理学研究科
物理学専攻後期課程単位取得退学
現在、大阪大学大学院理学研究科、
物理学専攻、助教授、理学博士、
半導体物理学
TEL 06-850-5756
FAX 06-850-5764
E-Mail nakata@phys.wani.
osaka-u.ac.jp

われた。現在では混晶半導体や超格子などの新奇な材料の特性を研究する有力な手段となっている。

このようにサイクロトロン共鳴法は、最初半導体におけるキャリヤーの有効質量を正確に決定したり、バンド構造の詳細を解明する有力な方法として導入された。その後、信号の中にキャリヤーの散乱や捕獲効果に関する情報が含まれていることから、結晶内の不純物や欠陥の挙動までも探ることのできる使い道の広い手段として発展してきた。一方、幾分受動的ではあるが、半導体の特性を探る汎用手段の一つとして重宝がられているものに、励起された系から吐き出される光をモニターするフォトルミネッセンス(PL)分光法がある。これら二種類の実験手段を組合せて、これまでとは違った角度から物性を探ろうとするのが光検知サイクロトロン共鳴法(Optically Detected Cyclotron Resonance—略してODCR)である。

ここでは ODCR の原理、実験装置の概略および最近得られた化合物半導体に関する結果の一部を紹介したい。

2. ODCRの原理と実験装置の概略

(1) マイクロ波を用いた OCDR 装置

実験装置は試料励起用光源部、サイクロトロン共鳴用マイクロ波システム(35 GHz)、フォトルミネッセンス測定用分光器および検知器から構成されている。ロックイン・アンプを用いた場合の測定装置の概略を第1図に示す。

クライオスタットの頂上からデュワー内部の試料までは、長さ 90 cm、直径が 3 ϕ の石英のロッドを使う。これは紫外線から近赤外域までの光を満遍なく良く通す。つぎにクライオスタットから出ている石英の先端に、一方の端が同心円の二重構造、他の一方が二分岐になっている特注の石英光ファイバーを接続する。二分岐の一方は直径 1.5 ϕ の円形に束ねられ、その中心に、試料を励起するためのレーザー光を集光する。他の一方は、分光器の入射スリットの形に合わせて $1 \times 5 \text{ mm}^2$ の細長い矩形にしてある。このようにすると光ファイバー部分では励起光と PL 光が別々の道筋を通り、石英ロッド部では

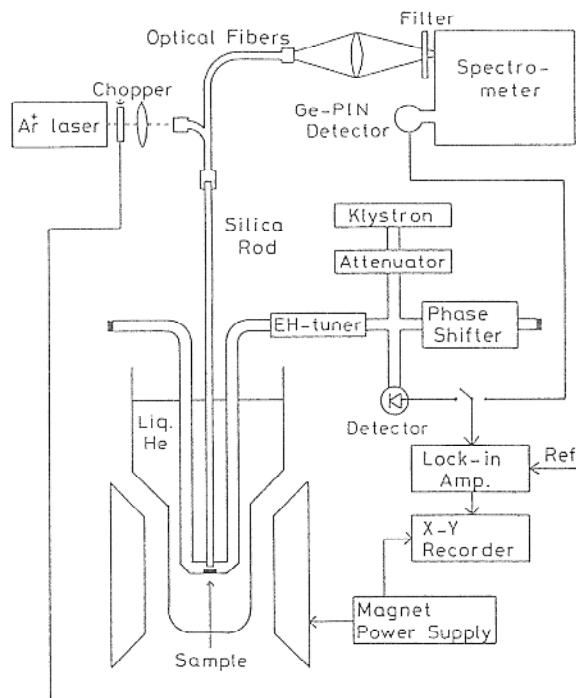


図1 マイクロ波光検知サイクロトロン共鳴測定装置のブロックダイアグラム

両方の光が共存している状態となる。

試料励起用光源としては、必要に応じてアルゴン・イオンレーザーと He-Cd レーザーを使い分けた。矩形の光ファイバーを通って出てきたルミネッセンス光は集光レンズと適当なガラス・フィルターを通して分光器(日本分光モデル CT-50)の入射スリットに入れられる。

Si や Ge について実験を行う場合には、分光器の出口に Ge-PIN フォト・ダイオード(North-coast 社 モデル EO-817)を、また ZnSe や Cd Te のように、もっと広いバンド・ギャップを持つ試料の場合には、フォトマル(浜松ホトニクス R980)を接続した。検知器からの信号はロックイン・アンプあるいはゲーテド・フォトンカウンターシステムを通して X-Y レコーダーまたはコンピュータに出力される。

一方、マイクロ波信号はマイクロ波検波用ダイオードによって検出され、ロックイン・アンプまたはボックスカーチンケン器を通したのち、通常のサイクロトロン共鳴信号として出力される。

ODCR 信号の検出には必要に応じて二種類の変調方法を用いた。励起光源を変調する励起光変調法と、マイクロ波の出力を変調するマイ

クロ波変調法を採用した。後者は共鳴によって生じるスペクトル強度の微妙な変化を検出するのに適している。

さて、このような装置を用いてどのような信号が期待されるか、簡単に考えて見よう。光励起された電子あるいは正孔がサイクロトロン共鳴条件を充たすと、これらのキャリヤーはマイクロ波電場によって加速され、熱平衡時より高いエネルギーを持つようになる。この余分なエネルギーは、フォノン、不純物、励起子[FE]、束縛励起子[BE]、……などと衝突を繰り返しながら吐き出されていく。マイクロ波が充分強いと、余分なエネルギーも大きく、したがって衝突によって吐き出されるエネルギーも大きい。また、衝突の度合も激しくなる。そうなると励起子や束縛励起子をバラバラに分解したり、他の状態に変えてしまうことがある。このような現象を衝突イオン化あるいは衝突解離という。衝突される系が光を吐いている場合には、衝突イオン化や衝突解離によってPLの強度、 I_i [$i = \text{FE}, \text{BE}, \dots$]、が変化する。この場合、 I_i は必ずしも減少するだけではなく、衝突イオン化や衝突解離によって新たな状態の生成もあるので、増加することもある。共鳴磁場を変えることによって、電子と正孔を区別することができ、また分光器を調整することによって、衝突される系を絞ることができる。したがって、それぞれのキャリヤーがいろいろな系と相互作用する様子を個別に分けて観測できるところがODCRの大きな特徴である⁴⁾。

(2) 遠赤外レーザーを用いたODCR装置

マイクロ波によるODCRのマイクロ波をサブミリ波に置き換えるとサブミリ波ODCRとなるが、この実験方法による研究は外国において近年増加している。これまでGaAs等の化合物半導体を中心としたヨーロッパのグループから発表があり、最近では2次元電子系についても応用されるようになってきた⁵⁾。

サブミリ波領域では共鳴吸収はサイクロトロン共鳴だけでなく、浅い不純物の束縛準位、1sから2p⁺状態への遷移も観測され、得られる情報は一段と広がる。この場合には光検知不純物共鳴(optically detected impurity resonance;

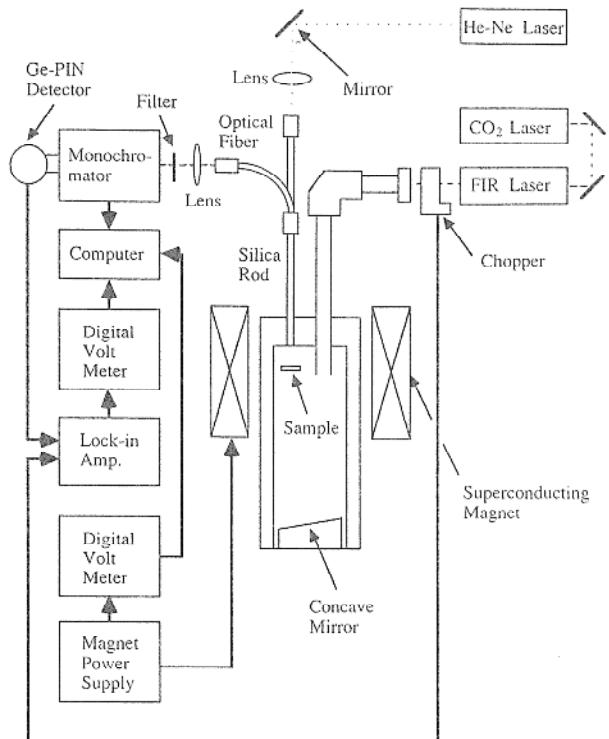


図2 サブミリ波検知サイクロトロン共鳴測定装置のブロックダイアグラム

ODIR)と呼ぶ。

次に、サブミリ波ODCRの実験装置を第2図に示す。磁場中のPL観測装置にサブミリ波を照射できるようにしたものであるが、全体をコンパクトにするため、励起光もルミネッセンス光もどちらもガラスファイバーと石英棒を用いてガイドしている。励起光源としてはArイオンレーザーやHe-Neレーザーを用い、フィルタを使って数10mW程度に強度を落とした。試料は最高磁場5.7Tの超伝導磁石のほぼ中心に設置され液体ヘリウムに直接浸されている。サブミリ波は出力数10mWの光励起遠赤外レーザー(Apollo-125T)を光源とした。実験には主に119, 185, 394 μmの3本の波長を用いた。チョッパーで変調されたレーザー光をライトパイプを用いてクライオスタット内に導入し、黄銅製の凹面鏡(f=80 mm)を用いて試料面に集光し、試料の下面から照射した。試料からの発光は石英棒およびガラスファイバーを用いて取り出され、レンズ、フィルターを通して分光器(日本分光: CT-25C)に導入された。分光された光はGe-PIN検出器あるいはフォトマルで

検出した。検出器からの信号はロックイン増幅器またはゲーテド・フォトンカウンターシステムで処理し、レコーダーまたはコンピューターに入れた⁶⁾。

3. ミリ波によるZnSeの光検知サイクロトロン共鳴

最初にミリ波(35GHz)を用いたODCRの例を少し示そう。青色発光素子や高温耐熱デバイスの研究は企業の研究所や大学の研究室で様々な試みが成されている。発光ダイオードではGaNが一步先んじている感はあるが、ZnSeやSiCもそれぞれ特長があって捨てがたいようである。

実験に使用したA, BおよびC, 3種類のZnSeの試料成長法はModified Prior法と呼ばれる気相輸送法の一種であり、東北大学の井垣、一色グループによって作製された。このグループによるII-VI族化合物半導体結晶の成長技術は定評があり、ZnSeのサイクロトロン共鳴もこのグループの試料を用いて初めて観測された⁷⁾。ZnSe結晶に常に付き纏う問題は自己補償効果によるn型欠陥の発生と双晶の形成である。双晶の存在はX線解析と偏光顕微鏡による直接観察で確認することができる。試料AおよびCはas-grownの結晶で、試料Aは試料Cから双晶を含む部分を取り除いた、殆ど双晶を含まない高品質の試料である。試料Bは成長させた後、700°CのZn溶液中で1週間熱処理したものである。この熱処理、いわゆる“zinc-dip”処理によって深いアクセプターは殆ど消滅し、電子濃度が大幅に増加する。増加した電子は双晶界面に蓄積し、きれいな2次元電子系を形成することは既に報告した⁷⁾。なお、ZnSeに関する実験の場合、励起用光源にはHe-Cdレーザーを用いた。まず、これらの試料から得られるPL信号[第3図]について説明しよう。試料AのPLには自由励起子(FE)からの発光以外に深い不純物に捕えられた束縛励起子(I_{1d})からの発光およびそのフォノン・レプリカなどが観測される。僅かの双晶界面を持つ試料Cからの発光には試料Aから得られる発光線以外に弱いS発光線と浅い不純物に束縛された束縛励起子

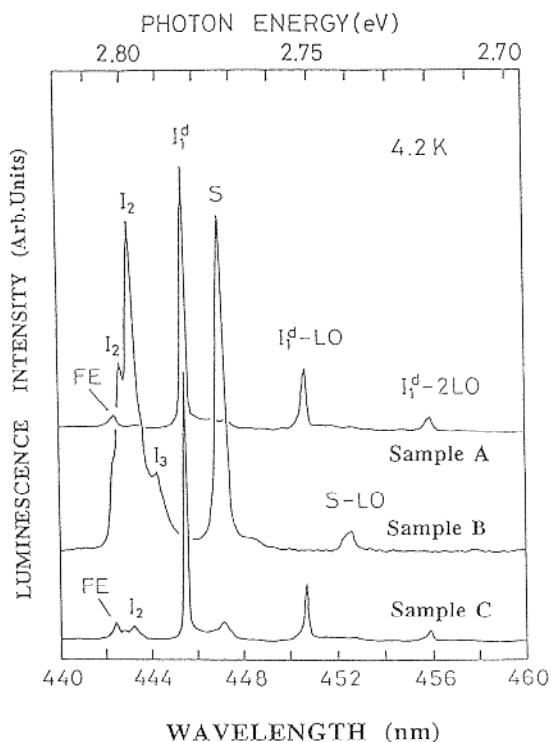


図3 ZnSe(試料A, B, C)からの
フォトルミネッセンス

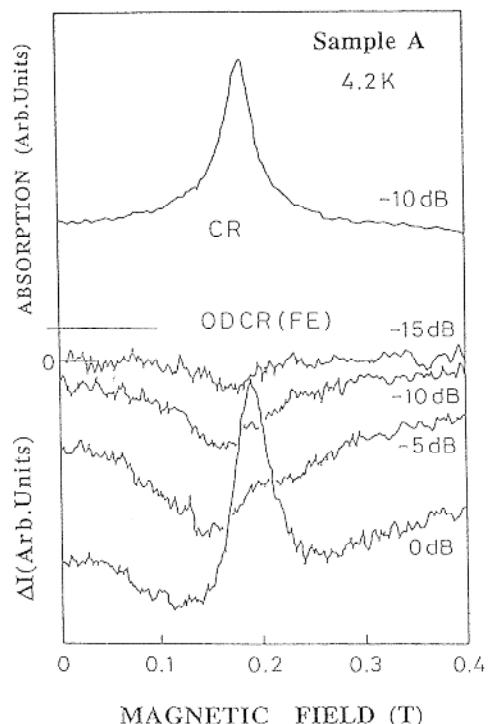


図4 試料AにおいてFEをモニターした時のODCR信号、図の右端にはマイクロ波の減衰量を示す。最上部の信号は通常のサイクロトロン共鳴吸収信号を示す。

(I_2)からの発光が観測される。一方、双晶界面を多量に含む試料BのPLには強いS発光線と強い I_2 発光線が観測される。最初に試料Aにおける自由励起子に関するODCRの結果を示す。第4図はFEからの発光線をモニターしながら外部磁場を掃引して求めたODCR信号である。図の上部には通常のサイクロトロン共鳴信号(CR)が示されている。35GHzのマイクロ波を用いると0.145m₀の有効質量を持つ電子は0.18T付近でサイクロトロン共鳴を起す。図の下部にマイクロ波の出力を変化させた場合のODCRの変化の様子が示されている。マイクロ波の出力を増加させると、FEからの発光は減少する。さらに出力を増加させると、信号の符号は反転してFEの急激な増加を示す。この変化は次のように理解される。バンド端付近に励起された電子と正孔はクローン力によって結合し自由励起子を形成するが、その捕獲断面積は電子や正孔の運動エネルギーが小さいほど大きい。サイクロトロン共鳴によって電子がエネルギーを得ると捕獲断面積は小さくなり、励起子の生成の割合が減少する。その結果として励起子の数が減り、FEからのPLが減少するものと解釈される。更に一段とマイクロ波の出力を増加させると電子は共鳴によってエネルギーを獲得しバンドのかなり上部にまで分布するようになる。ZnSeにおける励起子の束縛エネルギーは約20meV、LO-フォノンのエネルギーは32meV程度であるからバンド端から12meV以上まで駆け登った電子は一気にLO-フォノンを放出して励起子を形成することができる。いわゆる“励起子の共鳴形成”である。これによってFEからのPL強度は一気に増加する。

次にS発光線に注目した実験結果について報告しよう。双晶界面を含む試料B,CにはS発光線が観測され、双晶を切り取った試料Aでは観測されないことからこのS発光線は双晶界面に関係しているということは予測がつく。しかし、異なる試料からの発光線であるから断定はできない。そこで、試料Bについて分光器をS発光線に合わせてODCRを観測する。磁場を掃引することによって得られるODCR信号は磁場を印加する方向を変えると大きく変化し、

特徴的な異方性を示す。この異方性を手掛かりにS発光線の起因を探る。試料Bにおける通常のCR信号との比較から、共鳴信号が消失(共鳴磁場が無限大になる)する結晶配置は全く同じであることが判明した。このことからS発光線は双晶界面に捕えられた励起子によるものであることが結論づけられる。

最後に試料Cについてマイクロ波変調法で求めたODCR信号を示そう[第5図]。この図は磁場を電子のサイクロトロン共鳴磁場近傍に固定し、マイクロ波をON-OFF変調しながら求めたものである。上向きの信号は電子の共鳴によるPLの増加を示し、下向きの信号は減少を意味する。結果の解釈については紙面の都合で省略するが、このようにサイクロトロン共鳴によって電子がエネルギーを得ることによって、ある発光体は増加し、ある発光体は減少する様子が明快に判り、これらの系のダイナミックスを追求する手掛けりが得られる。

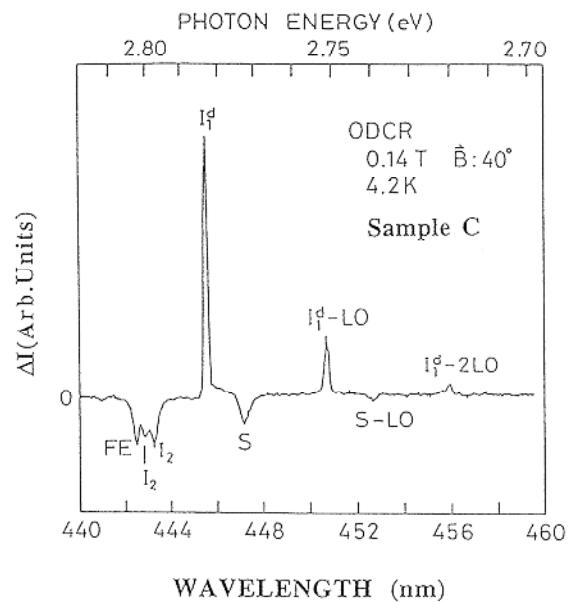


図5 試料Cにおける電子のサイクロトロン共鳴条件でのマイクロ波変調ODCR信号

4. サブミリ波ODCRとODIRの実験結果

サブミリ波を用いたODCRとODIRの実験例として、 $In_xGa_{1-x}As$ に関する結果を示そう。 $In_xGa_{1-x}As$ は応用上非常に重要な半導体で、光通信用の光源、検出器、それに高周波増幅器

(I_2)からの発光が観測される。一方、双晶界面を多量に含む試料BのPLには強いS発光線と強い I_2 発光線が観測される。最初に試料Aにおける自由励起子に関するODCRの結果を示す。第4図はFEからの発光線をモニターしながら外部磁場を掃引して求めたODCR信号である。図の上部には通常のサイクロトロン共鳴信号(CR)が示されている。35GHzのマイクロ波を用いると0.145m₀の有効質量を持つ電子は0.18T付近でサイクロトロン共鳴を起す。図の下部にマイクロ波の出力を変化させた場合のODCRの変化の様子が示されている。マイクロ波の出力を増加させると、FEからの発光は減少する。さらに出力を増加させると、信号の符号は反転してFEの急激な増加を示す。この変化は次のように理解される。バンド端付近に励起された電子と正孔はクローン力によって結合し自由励起子を形成するが、その捕獲断面積は電子や正孔の運動エネルギーが小さいほど大きい。サイクロトロン共鳴によって電子がエネルギーを得ると捕獲断面積は小さくなり、励起子の生成の割合が減少する。その結果として励起子の数が減り、FEからのPLが減少するものと解釈される。更に一段とマイクロ波の出力を増加させると電子は共鳴によってエネルギーを獲得しバンドのかなり上部にまで分布するようになる。ZnSeにおける励起子の束縛エネルギーは約20meV、LO-フォノンのエネルギーは32meV程度であるからバンド端から12meV以上まで駆け登った電子は一気にLO-フォノンを放出して励起子を形成することができる。いわゆる“励起子の共鳴形成”である。これによってFEからのPL強度は一気に増加する。

次にS発光線に注目した実験結果について報告しよう。双晶界面を含む試料B,CにはS発光線が観測され、双晶を切り取った試料Aでは観測されないことからこのS発光線は双晶界面に関係しているということは予測がつく。しかし、異なる試料からの発光線であるから断定はできない。そこで、試料Bについて分光器をS発光線に合わせてODCRを観測する。磁場を掃引することによって得られるODCR信号は磁場を印加する方向を変えると大きく変化し、

特徴的な異方性を示す。この異方性を手掛かりにS発光線の起因を探る。試料Bにおける通常のCR信号との比較から、共鳴信号が消失(共鳴磁場が無限大になる)する結晶配置は全く同じであることが判明した。このことからS発光線は双晶界面に捕えられた励起子によるものであることが結論づけられる。

最後に試料Cについてマイクロ波変調法で求めたODCR信号を示そう[第5図]。この図は磁場を電子のサイクロトロン共鳴磁場近傍に固定し、マイクロ波をON-OFF変調しながら求めたものである。上向きの信号は電子の共鳴によるPLの増加を示し、下向きの信号は減少を意味する。結果の解釈については紙面の都合で省略するが、このようにサイクロトロン共鳴によって電子がエネルギーを得ることによって、ある発光体は増加し、ある発光体は減少する様子が明快に判り、これらの系のダイナミックスを追求する手掛けりが得られる。

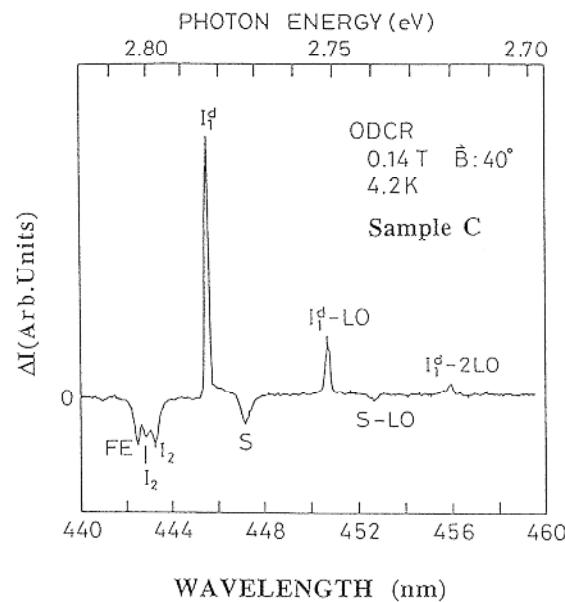


図5 試料Cにおける電子のサイクロトロン共鳴条件でのマイクロ波変調ODCR信号

4. サブミリ波ODCRとODIRの実験結果

サブミリ波を用いたODCRとODIRの実験例として、 $In_xGa_{1-x}As$ に関する結果を示そう。 $In_xGa_{1-x}As$ は応用上非常に重要な半導体で、光通信用の光源、検出器、それに高周波増幅器

としても注目されている。InAs と GaAs の混晶であるが、成分 x の値の変化に応じて格子定数が変わる。半絶縁性の Fe をドープした InP がよく基板として用いられるが、InP に格子整合する x の値は 0.53 で、その時のバンド・ギャップエネルギーは光ファイバーの損失が極小となる $1.5 \mu\text{m}$ 付近である。

この InGaAs の PL を測定したのが第 6 図である。試料 #7 と #9 は名古屋大学工学部の藤原、竹田グループにより MOVPE 法で作成された。また #N は LPE 法によって成長された試料である。発光はいづれもバンド・ギャップ付近であるが、主なピークは束縛励起子、それ以外は不純物に関係したドナーーアクセプター(D-A) 発光などであると思われる。

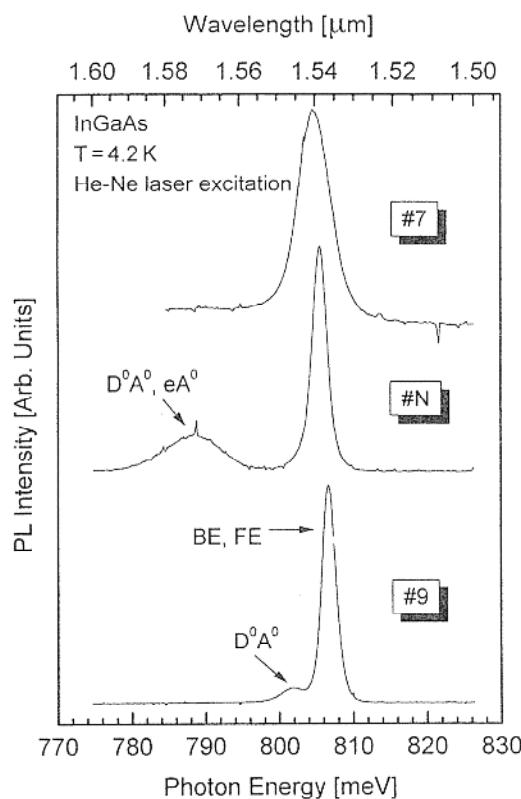


図 6 InGaAs のフォトルミネッセンススペクトル

サブミリ波の ODCR 信号を観測すると、サイクロトロン共鳴により PL 信号の強度が増加したり、減少したりする [第 7 図]。共鳴によりエネルギーを獲得した電子が束縛されたキャリヤーを解離したり、束縛の過程に影響を与えるためである。このため束縛励起子の発光は減

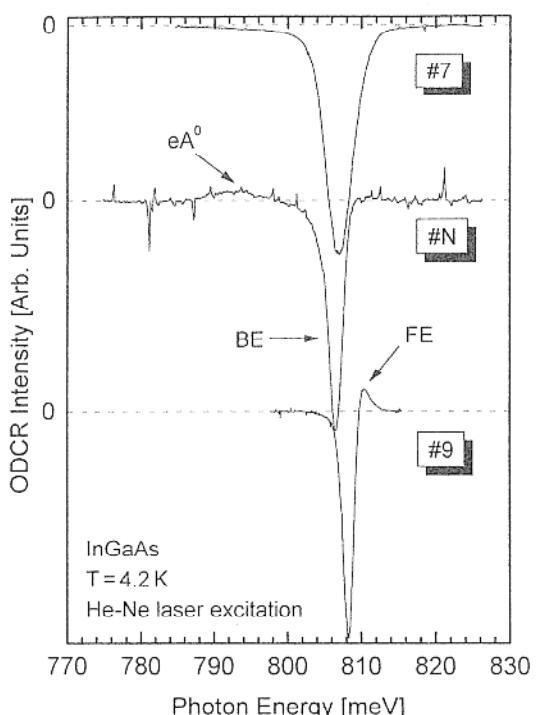


図 7 InGaAs の光検知サイクロトロン共鳴スペクトル

少し、自由励起子の発光強度は増加する。一方 D-A 対の再結合による発光は減少し、伝導電子とアクセプターの再結合による発光は増加する。このように、単に PL 測定だけでは分離にくかった束縛励起子と自由励起子を分離することができる。

前述したように ODCR 信号の測定方法には 2 種類ある。一つは共鳴条件の下でルミネッセンスの波長を掃引する方法。もう一つはルミネッセンスの波長は固定して磁場を掃引する方法である。後者のやり方は通常のサイクロトロン共鳴によく似た共鳴ピークが得られる。第 8 図に、通常の吸収測定と ODIR の比較が描かれている。ここで $1s - 2p_+$ としたのは浅いドナーの $1s$ から $2p_+$ の状態への共鳴遷移で不純物サイクロトロン共鳴(ICR) と呼ばれる。この共鳴によっても PL の強度は変化し光検知不純物共鳴(OCIR)が観測される。この遠赤外の波長($119 \mu\text{m}$)では ODIR の方が強調されて観測されている。

いくつかの遠赤外光の波長に対して観測された ODCR と ODIR のピーク位置を第 9 図にプロットした。その結果から電子の有効質量 0.041

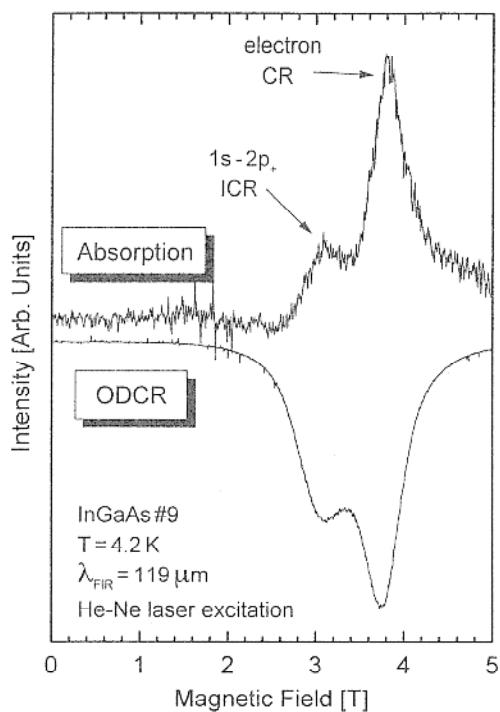


図8 He-Ne レーザー励起の遠赤外磁気光吸収(上図). 磁場掃引による光検知サイクロトロン共鳴と不純物サイクロトロン共鳴(下図)

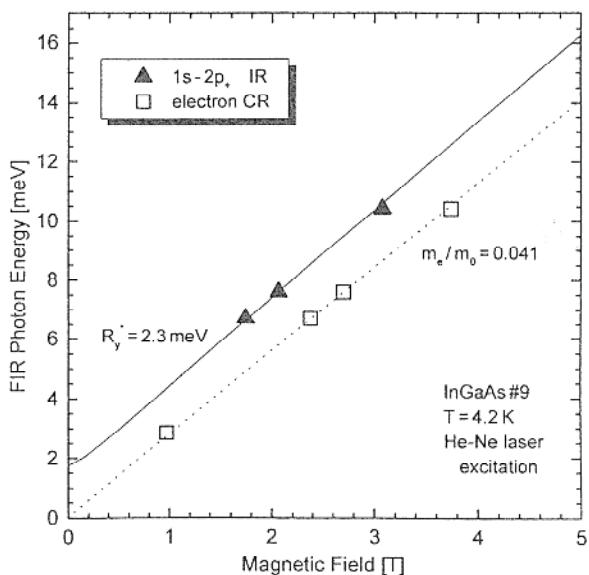


図9 遠赤外光検知サイクロトロン共鳴および不純物サイクロトロン共鳴のピーク磁場位置と用いた遠赤外レーザー光のエネルギーの関係

m_0 を得た. これはこれまでに報告されている値とほぼ等しい⁸⁾. 一方ODIRの方は、磁場中のクーロンポテンシャルに束縛された電子に対する変分計算の結果を参考にして、零磁場での

ドナーのイオン化エネルギーとして2.3 meVが得られた⁹⁾. この値は有効質量近似から求められる3.0 meVより20%程度小さい. InGaAsでは電子の有効質量が小さく波動関数が広がっているにもかかわらず、このように計算と実験が異なるのは何か原因があるに違いない.

そこで次のように考えた. GaAsなどではドナーのイオン化エネルギーは理論と実験でよく一致する. InGaAsが異なる点はこの材料が混晶であり、InとGaがどの格子点を占めるかは決まっていない. そこでInまたはGaのサイトに入った典型的なドナー不純物のSiの周りはGaAsのクラスターとなっており、その結果としてドナーの1s状態はInGaAsとGaAsの伝導帯オフセットのためにエネルギーが上がっていると考えた. この考え方に基づいて0.7 meVの違いを見積もると、半径9 Å程度のGaAsのクラスターがドナーのまわりに存在する結果となる. InGaAs中ではこの程度のクラスターはこれまでにも報告されており、全く考えられない話でもなさそうである. このようにサブミリ波を用いたODCRやODIRは混晶半導体について興味深い情報を提供するが、これ以外にも得られる信号が試料の表面状態にかなり敏感なので、表面付近の不純物の状態などについても、PLやサイクロトロン共鳴だけで観測できない結果が得られる.

5. おわりに

以上のようにODCRやODIRはミリ波領域でサイクロトロン共鳴を補助する手段としてGe等に適用することから始まったが、サブミリ波領域への広がりを見せ、試料もIV族半導体から化合物半導体や混晶半導体等へと移って来ている. この方法は今後、通常のサイクロトロン共鳴の実験を行うのが困難な場合、たとえば基板の上に成長させた薄膜試料で、基板をサブミリ波が透過しない場合や貴重な試料に測定用の電極を付けることなしに非破壊で特性を研究する必要がある場合等に効力を発揮すると考えられる. 物理的な側面としては、サブミリ波やミリ波を励起光源としたホットエレクトロンという新しい分野を形成していくと考えられる.

参考文献

- 1) W. Shockley : Phys. Rev., 90, 491 (1953).
- 2) G. Dresselhaus, A. F. Kip and C. Kittel : Phys. Rev., 92, 827 (1953).
- 3) B. Lax, H. J. Zeiger, R. N. Dexter and E. S. Rosenblum : Phys. Rev., 93, 1418 (1954).
- 4) 大山忠司, 戸丸辰也, 大塚穎三: 固体物理, 25, 383 (1990).
- 5) M. S. Salib, H. A. Nickel, G. S. Herold, A. Petrou, B. D. McCombe, R. Chen, K. K. Bajaj and W. Schaff : Phys. Rev. Lett., 77, 1135 (1996).
- 6) 中田博保, 大山忠司: 固体物理, 31, 377 (1996).
- 7) T. Ohyama, K. Sakakibara, E. Otsuma, M. Issiki and K. Igaki : Phys. Rev., B37, 6153 (1988).
- 8) R. J. Nicholas, J. C. Portal, C. Houbert, P. Perrier, and T. P. Pearsall, Appl. Phys. Lett., 34, 492 (1979).
- 9) P. C. Makado, and N. C. McGill, J. Phys. C, ; Solid State Phys., 19 873 (1986).

