



Title	化合物半導体のエレクトロニックラマン散乱の研究
Author(s)	湯上, 浩雄
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1372
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

化合物半導体のエレクトロニック ラマン散乱の研究

— 1 9 8 7 —

湯上 浩雄

目次

第1章	序論	1
第2章	自由キャリアーからのラマン散乱	
§ 2-1	序	4
§ 2-2	プラズモン-L Oフォノン結合モードの ラマン散乱効率	4
§ 2-3	結合モードのラマン散乱機構とプラズモン ダンピング	18
§ 2-4	電子の個別励起スペクトル	22
§ 2-5	結言	25
第3章	n型ZnSeにおけるプラズモン-L Oフォノン結合モードの ラマン散乱	
§ 3-1	序	27
§ 3-2	実験	
§ 3-2-1	試料	27
§ 3-2-2	実験装置	28
§ 3-3	実験結果	
§ 3-3-1	プラズモン-L Oフォノン結合モード のラマン散乱スペクトル	29
§ 3-3-2	個別励起スペクトルの共鳴増大	35
§ 3-3-3	個別励起スペクトルの温度依存性	38
§ 3-4	考察	
§ 3-4-1	プラズモン-L Oフォノン結合モードの バンド形状の解析	40
§ 3-4-2	プラズモン-L Oフォノン結合モードの ラマン散乱機構	43
§ 3-4-3	ラマン散乱強度の散乱配置依存性	44
§ 3-5	結言	47

第4章	ラマン散乱による3C-SiCの自由キャリアー濃度および ダンピング定数の評価	
§4-1	序	49
§4-2	実験	49
§4-3	実験結果及び解析	
§4-3-1	ラマン散乱による自由キャリアー 濃度の評価	51
§4-3-2	ラマン散乱によるダンピング定数 の評価	57
§4-3-3	ラマン散乱機構とFaust-Henry係数	62
§4-4	結言	64
第5章	GaPにおける時間分解ラマン散乱	
§5-1	序	65
§5-2	実験	65
§5-3	実験結果及び解析	
§5-3-1	光強励起下でのラマンスペクトル	69
§5-3-2	ラマンスペクトルの励起光 強度依存性	71
§5-3-3	光励起キャリアー濃度及び ダンピング定数の評価	73
§5-3-4	時間分解ラマンスペクトル	78
§5-3-5	発光スペクトルの励起光強度依存性	81
§5-4	結言	82
第6章	GaAs _{1-x} P _x 混晶のエレクトロニックラマン散乱	
§6-1	序	83
§6-2	実験	
§6-2-1	試料	83
§6-2-2	実験装置	83

§ 6 - 3	実験結果及び解析	
§ 6 - 3 - 1	励起光強度依存性	84
§ 6 - 3 - 2	ラマンスペクトルの混晶比依存性	87
§ 6 - 3 - 3	スピナー軌道分裂幅の評価	89
§ 6 - 3 - 4	発光スペクトルによる光励起キャリアー 濃度の評価	94
§ 6 - 4	結言	97
第 7 章	総括	98
	参考文献	101
	本研究に関連して公表した論文	108
	謝辞	109

ラマン散乱は、レーザーが励起光源として用いられるようになってから急速に発展し種々の固体の基礎研究の分野で重要な役割を果たしてきた。一方、近年ラマン散乱は、半導体材料の物性評価に用いられるようになり応用面からも、非接触、非破壊評価法として重要視され始めている。

固体のラマン散乱は、入射光子が固体に存在するフォノン、プラズモン、マグノンなどの素励起により非弾性的に散乱される現象である。一次のラマン散乱過程では、入射光子と散乱光子及び関与する素励起の波数ベクトルとエネルギーをそれぞれ $(k_1, \hbar\omega_1)$ 、 $(k_2, \hbar\omega_2)$ 、 $(q, \hbar\omega)$ とすると次式の関係が成り立つ。

$$k_1 = k_2 \pm q$$

$$\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 \pm \hbar\omega$$

ここで正符号は反ストークス過程、負符号はストークス過程に対応している。

ラマン散乱は、固体のフォノンや分子振動が関与したフォノンラマン散乱と、電子的励起を伴うエレクトロニックラマン散乱に大別できる。従来ラマン散乱の研究の多くは、フォノンラマン散乱に関するものであった。しかし、エレクトロニックラマン散乱にはバンド間遷移によるもの、不純物準位内遷移によるもの、プラズモン-LOフォノン結合モードによる散乱などがあり、半導体のバンド構造や不純物のイオン化エネルギーや、電子-格子相互作用に関する新しい知見が得られる事から基礎、応用研究の両面から近年研究がされ始めている。半導体内に自由キャリアが存在すると自由キャリアの集団運動であるプラズモンと同じ縦波であるLOフォノンとが分極電場を通じて相互作用する。自由キャリア濃度が、 10^{16}cm^{-3} から 10^{19}cm^{-3} の範囲にある場合には、プラズモンの振動数とLOフォノンの振動数がほぼ同じになり、両者は連成波を形成する。閃亜鉛鉱型の構造を持つSiC、III-V族、II-VI族化合物ではこのプラズモン-LOフォノン

結合モードがラマン活性であり観測可能である。1966年にMooradianとWrightによってn-GaAsにおいてこの連成波が観測されて以来GaAsを中心にキャリア-の移動度の大きい半導体で多くの研究がなされ、そのラマン散乱機構やプラズモンの分散関係に関する知見が得られている。

しかし、II-VI族半導体やキャリア-の移動度が小さくプラズモンのダンピングを無視できない系でのラマン散乱はこれまで報告例が少なく、その散乱機構やプラズモンのダンピングの大きさと結合モードのバンド形状との関係などに関する系統的な研究が為されておらず多くの問題点が存在している。又、過渡的に生成された自由キャリア-が存在する系でのプラズモン-L Oフォノン結合モードなどのエレクトロニックラマン散乱の研究もこれまでなされておらず、この分野での研究課題となっている。

本研究では、発光素子や、高温動作素子材料として注目されているGaP、ZnSe、SiCの化合物半導体を取り上げる。これら半導体におけるプラズモン-L Oフォノン結合モードを中心としたエレクトロニックラマン散乱を測定し上記の問題点に着目して基礎及び応用面から考察した一連の研究について述べる。

本論文は、本章を含めて7章から構成されている。第2章では、プラズモン-L Oフォノン結合モードのラマン散乱効率を中心に自由キャリア-によるラマン散乱について述べ、プラズモンのダンピング定数の大きさと結合モードのラマン散乱の機構及びスペクトル形状との関係について考察する。第3章では、II-VI族半導体であるn-ZnSeにおいて観測されたプラズモン-L Oフォノン結合モードに対する散乱効率について述べ、他のワイドギャップ半導体の場合との比較を行う。第4章では、プラズモン-L Oフォノン結合モードのラマン散乱測定の応用について述べる。すなわち、CVD法によりSi上にエピタキシャル成長させた3C-SiC膜中の自由キャリア-濃度及びダンピング定数を結合モードのバンド形状の解析を行うことにより、伝導電子の移動度が小さい物質に於いても評価可能であることを示す。本章では、ラマン散乱により決定されたキャリア-濃度及びダンピングの値とホール測定より求められた値との比較を行う。第5章では、パルスレーザ-により過渡的に生成されたキャリア-が存在する系でのプラズモン-L Oフォ

ノン結合モードの時間分解ラマンスペクトルからGaPにおける光励起キャリア-の寿命を決定した。第6章では、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$ 混晶において光励起により生成された正孔準位への電子の価電子帯間遷移に伴うエレクトロニックラマン散乱について述べる。ラマンバンドの解析より価電子帯のスピン-軌道分裂幅の大きさを見積もり、ラマン散乱によりバンドパラメータ-の決定が可能である事を示した。第7章では、全体を総括し今後の研究課題を述べる。

第2章 自由キャリア-からのラマン散乱

§ 2-1 序論

半導体中に自由キャリア-が存在する場合、固体内に励起された電子(正孔)プラズマによるラマン散乱が観測される。この散乱には大別して個々の電子を励起する個別励起と、電子系を集団的に励起する集団励起によるものが考えられる。

本章では、まずキャリア-の集団励起状態であるプラズモンと同じ縦振動モードであるLOフォノンとの結合モードのラマン散乱効率の理論について述べ、次にラマン散乱スペクトルに対するキャリア-ダンピングの影響について考察する。最後に、キャリア-の個別励起によるラマン散乱について述べる。

§ 2-2 プラズモン-LOフォノン結合モードからのラマン散乱効率

本節では、固体中の電子ガスの集団運動である固体プラズマ(プラズモン)について簡単に述べ、次にプラズモン-LOフォノン結合からのラマン散乱効率について述べる。

金属または半導体中に存在する n 個の電子が図2-1に示されているように、正のイオンに対していっせいに平衡位置から x だけ変位したとすると、

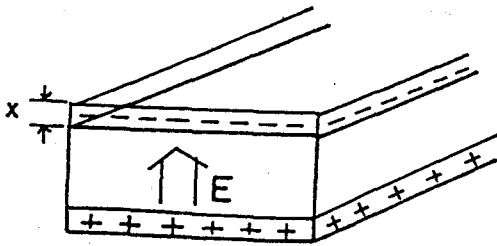


図 2 - 1 プラズマ振動

これによって

$$P = nex \quad (2-1)$$

だけの一様な分極を生じる。これによって

$$E = -4\pi P = -4\pi n e x \quad (2-2)$$

の大きさの電場が生じ、この電場が電子を元の位置へ引き戻すように働く。このとき電子の運動方程式は、

$$m(d^2x/dt^2) = -eE = -4\pi n e x \quad (2-3)$$

となる。この式は、振動数

$$\omega_p' = 4\pi n e^2 / m \quad (2-4)$$

をもつ調和振動を表している。これがプラズマ振動で ω_p' は、プラズマ振動数と呼ばれている。 ω_p' の大きさは金属では数eV程度で、このような高エネルギープラズマの研究には、電子のエネルギー損失分光法が多く用いられている。一方半導体では、通常伝導帯電子の濃度 n は $n \leq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の領域にあり、したがって $\hbar\omega_p'$ は0.1eVより小さい。このようなプラズマの研究には、光散乱分光法が有用である。

閃亜鉛鉱型の結晶構造を持つ極性結晶では、光学活性な縦波(L0)と横波(T0)の光学型格子振動モードが存在する。一方、半導体においてドーピングや光励起により自由キャリアーが生成されると、先に述べたようにプラズマが形成される。プラズマ振動は縦波分極波であるので、巨視的な分極電場を伴っており ω_p' がL0フォノンの振動数 ω_q に近くなると、巨視的な分極電場を通じてプラズモンとL0フォノンとが結合しプラズモン-L0フォノン結合モードが形成される。

自由キャリアーとして電子だけを考えた系では、自由キャリアーによる誘電関数は、ダンピングを無視すると

$$\epsilon_p(\omega) = 1 - \omega_p'^2 / \omega^2 \quad (2-5a)$$

となり、その分極率は、

$$\alpha_p(\omega) = -\omega_p'^2 / \omega^2 \quad (2-5b)$$

となる。光学的格子振動の誘電関数に対する寄与は、ダンピングを無視すると、

$$\epsilon_L(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \omega_t^2 / (\omega_t^2 - \omega^2) \quad (2-6)$$

で与えられる。ここで ω_t はT0フォノンの振動数である。従って全体の誘電関数 $\epsilon(\omega)$ は、

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \quad (2-7)$$

となる。ここで ω_L は LO フォノンの振動数である。

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{\epsilon_{\infty} m^*} \quad (m^*: \text{電子の有効質量}) \quad (2-8)$$

ただし、(2-7)式ではフォノン及びプラズモンのダンピングは無視している。縦励起のモードは、 $\epsilon(\omega)=0$ を満たす振動数に対して励起される。その振動数は、(2-7)式より $\epsilon(\omega)=0$ から

$$\omega_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \omega_t^2 + \omega_L^2 \pm \sqrt{(\omega_t^2 + \omega_L^2)^2 - 4\pi\omega_p^2\omega_t^2} \right\} \quad (2-9)$$

で与えられる。式(2-9)は、常に2つの実根を持っている。即ち、プラズモン-LOフォノン結合モードの上側分枝と下側分枝がラマン散乱で観測可能である。プラズモン-LOフォノン結合モードからのラマン散乱は、n-GaAsで最も詳しく調べられている。n-GaAsの結合モードの振動数の自由キャリアー濃度依存性を図2-2に示す。

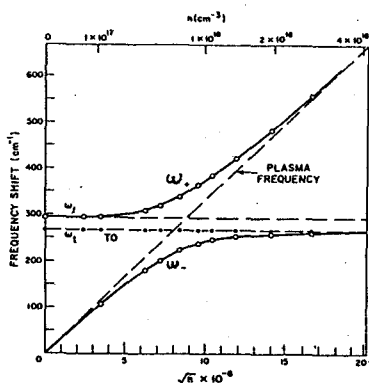


図2-2 n-GaAsの結合モードの
振動数の n 依存性

自由キャリアー濃度 n に依存して振動数が変化する2本の分枝があることが分かる。 n に依存して結合モードの振動数が変化することを利用して、ラマン散乱から自由キャリアー濃度を評価することができる。これまでGaAsやGaAlAsのように移動度の大きい半導体で自由キャリアー濃度を評価する試みが行われてきた。しかし、ダンピ

ングの大きな系では結合モードのバンドピークの n 依存性が小さいためにこれまでほとんど行われていない。本論文の第4章では、3C-SiCについてラマン散乱より自由キャリアー濃度を評価し、ホール測定から求められたものと比較する。

プラズモン-L0フォノン結合のラマン散乱は次に示す3つの機構によって生じると考えられている。

- (1) 格子振動に伴うイオン変位による電気感受率の変化
- (2) 巨視的な縦電場による電気感受率の変化
- (3) 伝導電子の電荷密度の揺らぎによる散乱

(1), (2)はそれぞれ、変形ポテンシャル(Deformation Potential)機構及び、電気光学的機構(Electro Optic)機構と呼ばれている。(2)のEO機構における縦電場は、L0フォノンに付随した電場と電子のプラズマ振動に伴う電場との和である。(3)は、電荷密度の揺らぎ機構(Charge Density Fluctuation)機構と呼ばれている。Ⅲ-V族やⅡ-VI族及び、SiCなどの極性半導体では、上記の3つの機構からの寄与が考えられる。

結合モードのラマン散乱の研究はこれまで、GaAsを中心にキャリアーのダンピングが非常に小さい物質で多くなされている。一方、プラズモンのダンピングが無視できない系、即ちキャリアーの移動度が大きくない半導体のプラズモン-L0フォノン結合は、n-GaP、6H-SiC、ZnTe、CdS、3C-SiCで観測されている。Kleinらは、6H-SiCで非常にダンピングの大きなプラズモン-L0フォノン結合を観測した。⁶ 彼らは、外部電場によって物質内へ伝達されるエネルギーの量から以下に示すようにラマン散乱効率を半古典的に計算している。

系のハミルトニアンは次式で与えられるものとする。

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{a,b} E_a(R) \delta \alpha_{ab}(R) E_b(R) + \frac{1}{2} \epsilon_0 \sum_{j,a,b} A_a(r_j) \left(\frac{m}{m^*} \right) A_b(r_j) \quad (2-10)$$

$\delta \alpha_{ab}$ は R の位置での縦電場、及び原子変位により生じた分極率テンソルの ab 要素の変化量を表しており次式のように書ける、

$$\delta\alpha_{ab} = \sum_c \left(\frac{\partial\alpha_{ab}}{\partial u_c} \eta_g^c u(R) + \frac{\partial\alpha_{ab}}{\partial \mathcal{E}_c} \eta_g^c \mathcal{E}(R) \right) \quad (2-11)$$

これらの式中で $E(R)$ は外部電場で E_{ab} はその要素である。 r_0 は古典的電子半径、 $A(r)$ はベクトルポテンシャルで $A_{ab}(r_j)$ はその要素である。 r_j は j 番目の伝導電子の座標、 $(m/m^*)_{ab}$ は逆有効質量テンソルの ab 要素、 η_g はフォトンの運動量変化ベクトル $q = |k_1 - k_2|$ ($k_{1,2}$: 入射、散乱フォトンの波数ベクトル) に沿った単位ベクトル、 $\eta_g^c u(R)$ は R の位置にある原子の縦方向の変位の直交座標系での c 番めの大きさ、 $\eta_g^c \mathcal{E}(R)$ は R の位置での巨視的な縦電場の直交座標系での c 番めの成分の大きさである。(2-10)式の第1項は位置 R にある原子に束縛されている電子の分極エネルギーの外部電場 E による変調を表している。また、第2項は伝導電子と外部電場との相互作用を表している。 $E(R)$ 及び $A(r_j)$ は次式のように書ける。

$$E(R) = \frac{1}{2} [e_1 E_1 e^{i(k_1 \cdot R - \omega_1 t)} + e_2 E_2 e^{i(k_2 \cdot R - \omega_2 t)} + c.c.] \quad (2-12)$$

$$A(r_j) = \left(\frac{c}{2i} \right) [e_1 (E_1/\omega_1) e^{i(k_1 \cdot r_j - \omega_1 t)} + e_2 (E_2/\omega_2) e^{i(k_2 \cdot r_j - \omega_2 t)}] + c.c. \quad (2-13)$$

ここで $E_{1,2}$ はそれぞれ入射及び散乱光の電場の振幅、 $e_{1,2}$ はそれぞれ入射、散乱光の偏光方向の単位ベクトル $\omega_{1,2}$ はそれぞれ入射及び散乱光の振動数である。(2-12,13)式に代入し $E_1 E_2^*$ の項よりハミルトニアンを書くと、

$$H = -\frac{1}{4} E_1 E_2^* e^{-i\omega t} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial u} u_g^* + \frac{\partial\alpha}{\partial \mathcal{E}} \mathcal{E}_g^* - \frac{r_0 c^2 m}{\omega_1 \omega_2 m^*} \rho_g^* \right) + H.c. \quad (2-14)$$

となる。ここで、

$$\frac{\partial \alpha}{\partial u} \equiv \sum_{a,b,c} e_i^a e_j^b \eta_g^c \frac{\partial \alpha_{ab}}{\partial u_c}, \quad (2-14-a)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon} \equiv \sum_{a,b,c} e_i^a e_j^b \eta_g^c \frac{\partial \alpha_{ab}}{\partial \epsilon_c}, \quad (2-14-b)$$

$$\frac{m}{m^*} \equiv \sum_{a,b} e_i^a e_j^b \left(\frac{m}{m^*} \right)_{ab}. \quad (2-14-c)$$

u_g^* は原子変位のフーリエ成分、 ϵ_g^* は巨視的な縦電場のフーリエ成分、 ρ_g^* は電子の電荷密度の揺らぎのフーリエ成分である。(2-14)式では右辺第1項が変形ポテンシャル機構、第2項が電気光学的機構、第3項が電荷密度の揺らぎ機構に対応している。イオン及び電子からの寄与によりそれぞれ P_g^i 、 P_g^e の分極が作られるとすると、これらは次のように書ける、

$$P_g^i = e^* u_g / V \quad (2-15)$$

$$P_g^e = e \rho_g^* / V i g \quad (2-16)$$

ここで、 e^* は変位 u に対する有効電荷、 V は結晶の体積である。全体の分極 P_g は(2-15)と(2-16)式の和で与えられる。分極 P_g はイオンに束縛されている電子によって遮蔽され、その結果巨視的な電場 ϵ_g^* が作られる。

$$\epsilon_g^* = -4\pi P_g V / \hbar \epsilon_0 \quad (2-17)$$

ここで、 v_0 は単位胞の体積である。(2-17)式を用いて(2-14)式から E_g^* を消去し(2-15,16)式を用いて $P_g^{i.e}$ でハミルトニアンを次式のように書き改める。

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{4} E_1 E_2^* e^{-i\omega t} V \sum_{j=i,e} d_j P_g^{j*} + H.C. \\ &= -V \sum_j D_j P_g^{j*} + H.C. \end{aligned} \quad (2-18)$$

D_j は(2-18)式で定義される有効駆動電場(effective driving fields)である。 $d_{i,e}$ は複素数で次式のように書ける、

$$d_i = d_i' + i d_i'' \quad (2-19)$$

$$d_e = d_e' + i d_e'' \quad (2-20)$$

ここで、 $d_{i,e}$ はイオン系及び電子系の駆動電場をそれぞれ表している。 d_i は原子変位及び巨視的な縦電場による分極エネルギーの変化による散乱機構に関係しており、(2-14)式及び(2-18)式から

$$d_i' = d_u + d_\varepsilon, \quad d_i'' = 0, \quad (2-21)$$

$$d_u = \frac{1}{e^*} \frac{\partial \alpha}{\partial u}, \quad (2-22)$$

$$d_\varepsilon = -\frac{4\pi}{\varepsilon_\infty v_0} \frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon}. \quad (2-23)$$

と書ける。本研究での結合モードのラマン散乱の測定は非共鳴状態で行っているためにフレーリッヒ型相互作用による分極エネルギーの変化は小さいと考えられ、(2-21)式において $d_i'' = 0$ とした。

d_e は伝導電子密度の揺らぎ及びそれに付随した縦電場による散乱機構に関係しており

$$d_e' = d_\varepsilon, \quad d_e'' = d_f \quad (2-24)$$

$$d_f = \frac{r_0 C^2 m_e}{\omega_1 \omega_2 m^* e} \quad (2-25)$$

である。

駆動電場 $D_{i,e}$ はイオン及び電子系に作用しその結果

$$\langle P_q^{i,e} \rangle = \chi_{i,e} (D_{i,e} - 4\pi \langle P_q \rangle / \epsilon_m) \quad (2-26)$$

の分極を生じる。ここで χ_i 、 χ_e はイオン及び伝導電子系の感受率である。又、 $\langle \rangle$ は q についての平均である。 $q=0$ のプラズモン（電子系）及びフォノン（イオン系）に対しては

$$4\pi \chi_i = \frac{\omega_e^2 - \omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2} \epsilon_m \quad (2-27)$$

$$4\pi \chi_e = - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \epsilon_m \quad (2-28)$$

で与えられる。ここで $\omega_{t,e}$ は TO, LO フォノンの振動数、 ω_p 、 γ はプラズモン振動数及びダンピング定数である。また、(2-26)式から分極 P_q^j を

$$P_q^j = \sum_{j'} \chi_{jj'} D_{j'} \quad (2-29)$$

$$\chi_{jj'} \equiv \chi_j \delta_{jj'} - 4\pi \chi_j \chi_{j'} / \epsilon \quad (2-30)$$

$$\epsilon = \epsilon_m + 4\pi \chi_i + 4\pi \chi_e \quad (2-31)$$

と表せる。

古典的には伝導電子が関与するラマン散乱効率は、入射電場が物質内でジュール熱により失うエネルギーに関係している。今、外部から物質内へ運ばれるパワー P は、 D_j を用いて表すと

$$\begin{aligned}
 P &= 2\omega V I_m \sum_{jj'} D_j^* \chi_{jj'} D_{j'} \\
 &= \omega |E_1|^2 |E_2|^2 V I_m \frac{1}{8} \sum_{jj'} d_j^* \chi_{jj'} d_{j'}
 \end{aligned} \tag{2-32}$$

となる。したがって立体角 $d\Omega$ 、振動数 $d\omega$ に対するラマン散乱効率
は、

$$\frac{d^2 R}{d\omega d\Omega} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{n_2}{n_1} I_m \sum_{jj'} d_j^* \chi_{jj'} d_{j'} \tag{2-33}$$

となる。ここで、 $n_{1,2}$ は入射光、散乱光の波長における物質の屈折率である。 d_i 、 d_e が複素数であることから(2-19)、(2-20)式を用いて

$$\begin{aligned}
 \Sigma(\omega) &\equiv \sum_{jj'} I_m d_j^* \chi_{jj'} d_{j'} = \sum_{jj'} (d_i' d_{j'}' + d_j'' d_{j'}'') I_m \chi_{jj'} \\
 &= \frac{(I_m \chi_e) \varepsilon_m^2}{|\varepsilon|^2 (\omega_t^2 - \omega^2)^2} \left[d_e'^2 (\omega_o'^2 - \omega^2)^2 + d_e''^2 (\omega_o''^2 - \omega^2)^2 \right]
 \end{aligned} \tag{2-34}$$

と表せる。ここで、

$$\omega_o'^2 = \omega_t^2 - (\omega_e^2 - \omega_t^2) (d_i' - d_e') / d_e' \tag{2-35}$$

$$\omega_o''^2 = \omega_t^2 - (\omega_e^2 - \omega_t^2) (d_i'' - d_e'') / d_e'' \tag{2-36}$$

である。(2-34)式は独立な2つの項から成っている。第1項は d_i' 、 d_e' を含んでいる。 d_i' 、 d_e' は(2-22,23)式よりそれぞれ格子の変位及び巨視的な電場による分極率の変調による光の散乱機構に対応しており、前者が変形ポテンシャル機構(DP)、後者が電気光学的機構(E0)に対応している。第2項は d_i'' 、 d_e'' を含んでいる。この項は電荷密度の揺らぎによる光の散乱を表しており、電荷密度の揺らぎ機構(CDF)に対応している。

Kleinらによって求められたDP、EO機構に対するラマン散乱効率は(2-34)式の第1項に(2-21)から(2-23)式を代入し、(2-27、28)式の感受率を用いて計算すると次式のようになる。⁶

$$I_A = \frac{d^2 S}{d\omega_d d\omega} \Big|_A = \frac{16\pi n_2}{25^2 n_1} \left(\frac{\omega_2}{c} \right)^4 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon} \right)^2 \cdot (n_{\omega+1}) \cdot A' \times I_m \left(-\frac{1}{\varepsilon} \right), \quad (2-37)$$

$$A' = \left[\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\omega_t^2 - \omega^2} \right]^2, \quad (2-38)$$

$$\omega_0^2 = (1 + C) \omega_t^2. \quad (2-39)$$

ここで、 ω_p はプラズマ振動数で

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{\varepsilon_\infty m^*} \quad (2-40)$$

である。また、 n : 自由キャリアー濃度、 m^* : 有効質量
 n_ω : ボーズ因子、 c : 真空中の光速である。(2-39)式における定数 C は、Faust-Henry係数¹⁰と呼ばれており、TOフォノンとLOフォノンの散乱強度比から次式を用いて実験的に求められる。

$$\frac{I_{LO}}{I_{TO}} = \left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_1 + \omega_t} \right)^4 \frac{\omega_t}{\omega_2} \left(1 + \frac{\omega_t^2 - \omega_2^2}{C \omega_t^2} \right)^2 \quad (2-41)$$

また、(2-37)式の ε は系の誘電関数で(2-27、28)式、(2-31)式で与えられる。

(2-37) - (2-39)式より $\omega_0 = \omega_0$ のとき結合モードの散乱強度が零になる事が分かる。従って結合モードのラマン散乱スペクトルを解析することによってもFaust-Henry係数を求める事ができる。Kleinらは、6H-SiCの結合モードのラマン散乱から $C = +0.39$ という値

を決定している。Faust-Henry係数は結合モードのラマン散乱機構のうちDP、EO機構の間の相互作用の大きさを表しており⁵結合モードのバンド形状に重要な寄与をする。本論文では、第4章において3C-SiCのFaust-Henry係数を結合モードのバンド形状の解析より決定した。

CDF機構に対するラマン散乱効率、(2-34)式の第2項に(2-23, 25)式及び(2-27, 28, 31)式を代入して計算することにより次式のようになる。⁶

$$I_B = \frac{d^2 S}{d\omega d\omega_L} \Big|_B = R^2 \frac{n_2}{n_1} \left(\frac{\omega_2}{c} \right)^4 \left(\frac{e q \cdot \mu}{\omega_1 \omega_2} \right)^2 (n_{\omega} + 1) \times B' \operatorname{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon} \right) \quad (2-42)$$

$$B' = \left(\frac{\omega_2^2 - \omega^2}{\omega_1^2 - \omega^2} \right)^2 \quad (2-43)$$

ここで、 $q = |K_1 - K_2|$ 、 $K_{1,2}$: 入射及び散乱光の波数ベクトル、 μ : 逆有効質量テンソル $\mu = \sum_{ik} e_{ik} \mu_{ik} e_{2k}$ である。ここで $e_{1,2}$ はそれぞれ入射、散乱光の偏光ベクトル、 μ_{ik} は逆有効質量テンソルの ik 要素である。 R は次式で与えられる、

$$R = \frac{E_g^2}{E_g^2 - (\hbar\omega_1)^2} \quad (2-44)$$

この式で E_g は、バンドギャップのエネルギーを表している。(2-42)式の ε は、系の誘電関数で(2-27, 28)、(2-31)式で与えられる。

DP及びEO機構による結合モードのラマン散乱は、通常のLOフォノンの選択則に従う。また、(2-37)式から分かるように $\omega = \omega_0$ で散乱強度が零になる。一方、CDF機構による結合モードのラマン散乱の偏光選択則は、(2-42)式に含まれている逆有効質量テンソルの対称性に依存する。また、(2-43)式から $\omega = \omega_g$ 、すなわちLOフォノンバンドの位置でCDF機構による結合モードの散乱強度が零になることがわかる。更に、(2-42)式に運動量の変化量 q が含まれているこ

とからCDFによる結合モードの散乱強度は、散乱配置に依存する。

以上述べたように、結合モードのラマン散乱がDP, EO機構によるものかCDF機構によるものかは、ラマンスペクトルの偏光測定や散乱強度が零になる波数及び散乱強度の q 依存性から予想することが可能である。しかし、定量的に両者の寄与を見積もり、どちらの機構による散乱が支配的であるかを決定する為には、結合モードのバンド形状をラマン散乱効率を用いて定量的に解析する必要がある。

Kleinらは(2-18)式の誘電関数においてプラズモンダンピング定数のみを考慮しフォノン系のダンピングは無視している。結合モードの形状を精密に解析するためには、フォノンダンピング定数を誘電関数に取り込む必要がある。Kleinらの取り扱いを拡張し、フォノンダンピング定数を含んだ結合モードのラマン散乱効率は、1983年にIrmerらによって求められた。彼らは、系の誘電関数として

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_t^2}{\omega_L^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \right) \quad (2-45)$$

を用いている。ここで Γ は、フォノン系のダンピング定数である。(2-34)式に(2-22, 23)、(2-24, 25)式を代入し、更に(2-31)式の ϵ に(2-45)式を用いて計算したラマン散乱効率は、(2-38), (2-43)式の A' , B' 項をそれぞれ次式の A , B 項に書き直したもので表される。

5, 9

$$\begin{aligned} A = & 1 + 2C \frac{\omega_t^2}{\Delta} \left[\omega_p^2 \gamma (\omega_L^2 - \omega^2) - \omega^2 \Gamma (\omega_L^2 + \gamma^2 - \omega_p^2) \right] \\ & + C^2 \frac{\omega_t^4}{\Delta(\omega_L^2 - \omega_t^2)} \left[\omega_p^2 (\gamma(\omega_L^2 - \omega_t^2) + \Gamma(\omega_p^2 - 2\omega^2)) \right. \\ & \quad \left. + \omega^2 \Gamma(\omega_L^2 + \gamma^2) \right], \end{aligned} \quad (2-46)$$

$$\Delta = \omega_p^2 \gamma [(\omega_L^2 - \omega^2)^2 + (\omega\Gamma)^2] + \omega^2 \Gamma (\omega_L^2 - \omega_t^2) (\omega_L^2 + \gamma^2) \quad (2-47)$$

$$B = \frac{1}{\Delta} \omega_p^2 \gamma (\omega_e^2 - \omega^2)^2 + \omega_p^4 \Gamma (\omega_e^2 - \omega_t^2) + \gamma \Gamma^2 \omega_p^2 \omega^2 \quad (2-48)$$

なお、文献5では(2-46)式のCの係数で大括弧の中の第2項の $\omega^2 \Gamma \omega_p^2$ が欠落している。

以下、本論文では、DP及びEO機構による結合モードのラマン散乱効率を表す式をA項、CDF機構に対するものをB項と呼ぶ。

DP, EO機構による結合モードのラマン散乱効率は、1973年にHonとFaustによってKleinらとは独立に計算されている。彼らは、巨視的な電場と格子点の変位との間の運動方程式を考え、ナイキストの定理を用いてラマン散乱効率を次式のように計算した。⁴

$$\frac{d^2 S}{d\omega d\omega_0} = \left(\frac{4\pi}{\epsilon_\omega} \right) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon} \right)^2 (n_{\omega+1}) L_n \left\{ \left[\frac{-\epsilon_\omega}{\epsilon} \right] \left[1 + 2CL(\omega) - C^2 (\omega_t^2 / \omega_e^2 - \omega_t^2) (1 + \omega_p^2 P(\omega)) L(\omega) \right] \right\} \quad (2-49)$$

ここで

$$L(\omega) = \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_e^2} - \frac{i\omega\Gamma}{\omega_t^2} \right)^{-1} \quad (2-50)$$

$$P(\omega) = -(\omega^2 + i\omega\gamma)^{-1} \quad (2-51)$$

であり $\epsilon(\omega)$ は、Irmerらを用いた(2-45)式の誘電関数と同じである。HonとFaustの取り扱いでは、プラズマの揺動自身による光の散乱機構、すなわちCDF機構によるラマン散乱は考慮されていない。従って、(2-49)式はIrmerらの表現におけるDP、EO機構によるラマン散乱に対応している。HonとFaustらによるラマン散乱効率は、IrmerらのA項とは表現は異なっているが、全く同一の表式を与え

ることを示す事ができる。本論文ではDP、EO、およびCDF機構によるプラズモン-LOフォノン結合モードのラマン散乱効率を統一的に理解できるKlein、Irmerらによるラマン散乱効率を用いて解析した。

§ 2-3 結合モードのラマン散乱機構とプラズモンダンピング

前節でプラズモン-L O フォノン結合モードのラマン散乱には、DP, EO機構によるものとCDF機構によるものとがあることを述べた。本論文で述べているGaP、SiC、ZnSe のキャリアーの移動度は、GaAsのその約1桁から2桁程度小さい。従って、これらの半導体のプラズマのダンピングは、大きいと考えられる。固体中のプラズマのダンピングには、Landau damping とcollision damping とが考えられる。可視光レーザーを用いた場合GaAsなどのように吸収係数^{誘電率}（屈折率）が大きい半導体では、物質内での散乱ベクトル q が大きく $q > \omega/v_{th}$ となりLandau damping の領域に入る。しかし、本研究で取り上げたGaP、SiC、ZnSe はワイドギャップ半導体であり可視域の吸収係数は比較的小さく $q < \omega/v_{th}$ となり、従ってプラズマは、Landau damping の領域にはないと考えられる。このことから、本節で問題にするキャリアーのダンピングは、collision damping と考えられる。n-GaPにおけるプラズモンダンピングのDP、EO機構に及ぼす影響は、HonとFaustやIrmerらによって僅かではあるが議論されている。しかし、CDF機構によるラマンスペクトルに対するプラズモンダンピングの影響については、統一的な解釈は為されていない。本節では、プラズモン-L O フォノン結合モードに対するラマン散乱効率の式を用いて結合モードのラマンバンドに対するプラズモンダンピングの影響について“under-damp”なプラズモンの場合($\omega_p > \gamma$)から、“over-damp”なプラズモン($\omega_p < \gamma$)の場合までシミュレーションによって系統的に調べる。DP、EO機構とCDF機構とからの寄与は、位相が 90° ずれているので互いに干渉がなく、ラマン散乱には加算的に寄与すると考えられる。従って、これらの機構によるラマンスペクトル形状がキャリアーダンピングの値によってどのように変化するか個々に調べることができる。

図2-3にDP及びEO機構による結合モードのラマン散乱スペクトルの計算例をいくつかのプラズモンダンピングについて示す。この図において用いた幾つかのパラメーターの値は、第3章で述べるn-ZnSeの解析の際使用したものと同一とした。ここでは、プラズマ振動数 $\omega_p (=500\text{cm}^{-1})$ がL O フォノンの振動数 $\omega_0 (=254\text{cm}^{-1})$ より大きい。

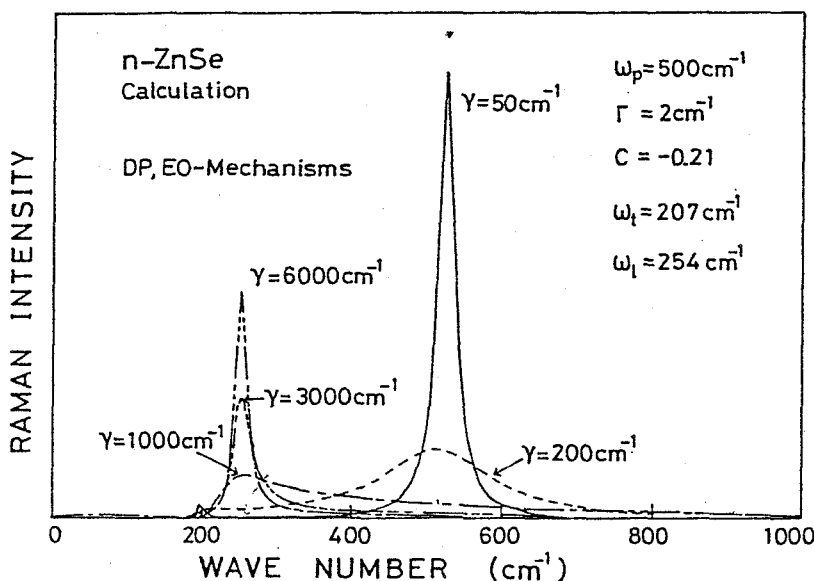


図2-3 DP、EO機構によるラマンスpekトル
のダンピング定数依存性

この場合、プラズモンダンピング定数 γ が小さく、プラズマが“under-damp”なときは ω_+ モードはプラズマ的性格を持ち、 ω_l の振動数の近くに観測される。 ω_- モードは $\gamma = 50\text{cm}^{-1}$ のとき 200cm^{-1} 付近にピークを持つが強度は弱く、 γ の増加とともにブロードになる。 $\omega_P \geq \gamma$ の領域では、 γ の値が増加すると ω_+ モードのピーク強度は急激に減少し、ピーク位置がわずかに低波数側へシフトする。 $\omega_P \ll \gamma$ 、すなわち“over-damp”なプラズマ状態では、結合モード ω_+ のピークはLOフォノンの振動数のすぐ高波数側に観測され、 ω_+ モードがフォノンの性質をもつようになる。更に γ の値を増加させると、 ω_+ モードの半値幅が減少しピーク強度が増大する。これらの ω_+ モードに対する計算結果は次のように解釈できる。 $\omega_P \leq \gamma$ の状態のプラズモンとLOフォノンとが結合した場合、電子系（プラズモン）のダンピングが大きいためにフォノン系（LOフォノン）のエネルギーが電子系を通じて散逸していると考えられる。すなわち電子系は、フォノン系のエネルギー散逸の役割だけを果たすことになる。このため、結合モードのスペクトルはLOフォ

ノンのとなり、LOフォノンの寿命が短くなる分だけ半値幅は増大する。このような結合モードのスペクトルは、キャリアのダンピングが大きいn-GaP^{4, 5}、6H-SiC⁶、p-ZnTe⁷などで観測されている。又、本論文で述べる3C-SiCや光励起GaPにおいても、LOフォノンが数 cm^{-1} 高波数側へシフトし半値幅が増大した結合モードが観測されている。更に γ が増大し $\omega_p \ll \gamma$ となると結合モードの半値幅は減少し、自由キャリアが少ない結晶のLOフォノンバンドの形状に近付く。これは γ が非常に大きいために、LOフォノンとプラズモンとの結合が弱くなるためであると考えられる。

以上、DP及びEO機構によるラマンスペクトルの計算結果について述べた。次に、CDF機構による結合モードの計算結果について述べる。

図2-4にCDF機構による結合モードのラマンスペクトルを、いくつかの γ の値について計算した結果を示す。

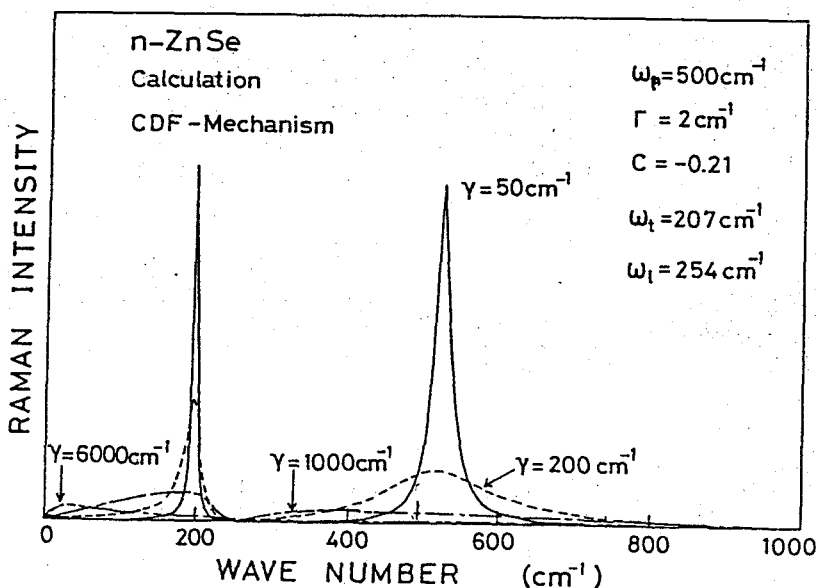


図2-4 CDF機構によるラマンスペクトルのダンピング定数依存性

プラズマ振動数、 ω_p 等のパラメーターの値は、図2-3の計算の際用いたものと同じである。プラズモンダンピング定数 γ の値が小さいときは、 ω_+ モード、 ω_- モード共にシャープなバンド形状を示している。 γ の値が増加するに従い、これらのバンドのピーク強度は急激に減少している。 $\omega_p \ll \gamma$ の条件下では、 ω_+ モードは非常にブロードになる。又、 ω_- モードもブロードになり、ピーク位置が低波数側へシフトしている。先に述べたDP、EO機構によるラマンスペクトルの計算結果では、 $\omega_p < \gamma$ の状態では ω_+ モードがLOフォノン的となり、 γ の増加とともにピーク強度が増大した。これに対し、CDF機構では γ の増加とともに ω_+ モードのピーク強度は更に減少し、ブロードになるだけである。

以上の計算結果から、キャリアーダンピング定数 γ が大きい物質、すなわちキャリアーの移動度の小さい物質では、CDF機構によるラマンスペクトルは非常にブロードとなり実験的には観測されなくなり、DP及びEO機構による寄与が相対的に大きくなると考えられる。このことから、キャリアーダンピング定数 γ の値とプラズモン-LOフォノン結合モードの散乱機構とは密接に関係しており、 γ の値によって観測されているラマン散乱スペクトルに寄与する機構が決まってくると考えられる。Klein² は、一般にワイドギャップ半導体では、DP及びEO機構による散乱が支配的であると述べている。図2-3、2-4の考察から、ワイドギャップ半導体でEO及びDP機構が支配的なのは、一般にこれらの半導体ではキャリアーの移動度が低くダンピング γ が大きいためであると結論できる。

本論文の第4章、第5章で述べる3C-SiC及びGaPではプラズマは大きなダンピングを受けており、“over-damp”なプラズモン-LOフォノン結合モードが観測されている。本節の議論から、3C-SiCやGaPの結合モードのスペクトルにはDP、EO機構が支配的であると考えられる。従って、これらの物質における結合モードの解析には、CDF機構からの寄与は無視しDP、EO機構のみを考慮した取り扱いを行う。これに対し、第3章で述べるn-ZnSeでは結合モードの $\omega_{\pm}$ モードが共に観測され、プラズモンが“under-damp”になっていると考えられる。しかしGaAsなどの場合ほどキャリアー移動度は小さく、プラズマのダンピングを考慮する必要がある。このようにプラ

ズモンが“under-damp”にもかかわらず、プラズモンのダンピングを考慮する必要がある系での結合モードの研究はこれまでほとんどない。従って第3章では、n-ZnSeの結合モードのラマンスペクトルにはどちらの散乱機構が支配的であるかを考察する。

§ 2-4 電子の個別励起スペクトル

伝導電子系の素励起は大別して集団励起と個別励起に分けられる。前節では集団励起状態（プラズモン）によるラマン散乱について述べた。本節では、個々の伝導電子を励起する個別励起のラマン散乱スペクトルについて述べる。

電子の運動量の変化 q が小さいとき入射光子が速度 v を持つ伝導電子により散乱されたとすると、ドップラー効果により、 $q \cdot v$ の大きさの周波数シフトを持つ散乱光が観測される。伝導電子の分布がボルツマン分布で近似される状態では、個別励起スペクトルがレーリー光を中心にマクスウェル分布になる。一方、低温で伝導電子が縮退し分布がフェルミディラック分布に従う状態では、個別励起スペクトル強度はレーリー光から高波数側へ波数シフトと共に増加し、 $q v_F$ (v_F : フェルミ速度) の波数で散乱強度が零となる。¹

個別励起スペクトルはn-GaAsにおいてMooradian¹³ によって観測された(図2-5)。

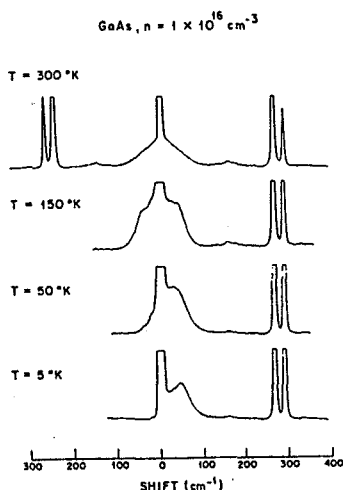


図 2-5 n-GaAsの個別励起スペクトル
Mooradianによる¹³

300° Kでは伝導電子は非縮退状態で、レーリー線のすそにブロードな個別励起スペクトルが観測される。5° Kまで温度が低下すると電子系は縮退し、ストークス側にピークを持つスペクトルが観測される。

個別励起スペクトルは伝導電子の分布や速度に直接依存しており、スペクトルの解析からこれらの情報を正確に得ることができる。

伝導電子の個別励起によるラマン散乱には次の3つの機構が考えられている。¹³

- (1) 電子密度のゆらぎ (CDF)
- (2) スピン密度のゆらぎ (SDF)
- (3) エネルギー密度のゆらぎ (EDF)

(1)のCDF機構はプラズモン-LOフォノン結合モードのラマン散乱に寄与するものと同じで、電荷密度の時間的ゆらぎにより散乱されるものである。(2)のSDF機構は、スピナー軌道相互作用により上向きスピンと下向きスピン状態が混じり合った価電子帯を中間状態として、伝導帯の伝導電子のスピンを反転させるラマン過程により散乱される機構である。(3)のEDFはバンドの放物曲線からのずれに起因して伝導電子が散乱される機構である。

CDF及びEDF機構による個別励起スペクトルの偏光特性は、物質の有効質量テンソルの対称性を反映しており、GaAsなどでは入射光と散乱光との偏光ベクトルが平行なとき観測される。また、SDF機構による散乱は中間状態である価電子帯の波動関数の対称性から入射光と散乱光の偏光ベクトルが垂直なとき観測される。¹⁴ 従って、ラマンスペクトルの偏光特性より散乱機構を推定することができる。又高ドーピング試料、すなわち電子密度が高い場合、個別運動にあらわれるクーロン相互作用はスクリーンされる。従って、CDF機構からの個別励起ラマン散乱への寄与は小さくなる。¹³ 2-4-2節で述べるn-ZnSeにおいて観測された個別励起スペクトルは、入射光と散乱光の偏光方向が垂直なときのみ現れること、及び試料の自由キャリアー濃度が $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と高いことから、SDF機構によって生じていると考えられる。従って、ここではSDF機構による個別励起の散乱効率を示す。

SDF機構に対する散乱効率は、HamiltonとMcWhorter¹⁴によって計

算されている。伝導帯にある波数 k 、スピン α (状態 i) の電子が価電子帯を中間状態として価電子帯の波数 $k+q$ 、スピン β (状態 f) へ散乱される過程を考える。このときの散乱断面積は、遷移の行列要素を $M_{fi} = \langle f | \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} | i \rangle$ とすると

$$\frac{d^2S}{d\omega d\Omega} = \frac{\omega_2}{\omega_1} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \left\langle \sum_f \delta(E_f - E_i - \omega) |M_{fi}|^2 \right\rangle \quad (2-52)$$

となる。ここで、 E_{fi} はそれぞれ終状態、始状態のエネルギーである。つぎに行列要素を求めるために次式で与えられるスピン-軌道相互作用ハミルトニアン H_{so} を考える。

$$H_{so} = \frac{\hbar p \cdot (\sigma \times \nabla V)}{4m^2 c^2} \quad (2-53)$$

ここで、 p は電子の運動量、 σ はパウリ行列、 V はポテンシャルエネルギーである。入射及び散乱光の偏光ベクトルを e_1, e_2 とし、 s -like な伝導帯の波動関数を $|s\alpha\rangle, |s\beta\rangle$ とする。また中間状態は p -like な価電子帯で $|x\alpha\rangle, |y\alpha\rangle$ 等と表す。運動量 p のバンド間マトリックス要素の波数依存性を無視すると、 $\gamma_{\alpha\beta}$ は次式のようになる。¹⁴

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{m} \cdot \frac{\langle s\alpha | p_x | x\beta, s\alpha, sp \rangle \langle x\beta, s\alpha, sp | H_{so} | y\alpha, s\alpha, sp \rangle}{(E_g - \hbar\omega_1)^2} \times \frac{\langle y\alpha, s\alpha, sp | p_y | s\beta \rangle}{(E_g - \hbar\omega_1)^2} \quad (2-54)$$

Kane のバンドモデルを用いて $\gamma_{\alpha\beta}$ を計算すると¹²

$$\gamma_{\alpha\beta} = -i e_1 \cdot e_2 \langle \alpha | \alpha | \beta \rangle \cdot B \quad (2-55)$$

$$B = \frac{p^2}{3m} \left[\left(\frac{\hbar\omega_1}{E_1 - \hbar\omega_1} \right) + \left(\frac{\hbar\omega_1}{E_2 - \hbar\omega_1} \right) + \left(\frac{\hbar\omega_1}{E_3 - \hbar\omega_1} \right) \right] \quad (2-56)$$

となる。(2-52)式及び揺動散逸定理を用いるとSDF機構によるラマン散乱効率は

$$\begin{aligned} \frac{dS}{d\omega d\Omega} &= \left[\frac{e^2}{mc^2} \right] (n\omega + 1) \left[\frac{p^2}{3m} \right] \\ &\times B \cdot \frac{\hbar \omega^2}{4\pi e^2} \operatorname{Im} \epsilon_e \end{aligned} \quad (2-57)$$

で与えられる。

ここで、Pは運動量のバンド間遷移に対する行列要素、Bは共鳴項で $E_{1,2,3}$ はそれぞれ価電子帯のheavy, light, split-off バンドから伝導帯までのエネルギーである。 ϵ_e は伝導電子に対する誘電関数で、電子の緩和時間 τ を考慮したLindhard-Merminの式¹⁵を用いる。(2-56)式から分かるように、個別励起スペクトルは入射光がバンドギャップに近付くと共鳴増大を示す。

§ 2-5 結言

本章では、自由キャリアーからのラマン散乱であるプラズモン-L Oフォノン結合モード及び個別励起スペクトルについて述べた。以下に本章のまとめを示す。

(1) プラズモン-L Oフォノン結合モードのバンド形状を各散乱機構に対し、プラズモンダンピング定数をパラメーターとして計算した。

(2) その結果、プラズモンのダンピングが大きくプラズマが"over-damp"になった系では、CDF機構によるバンドはブロードになりラマンスペクトルに大きな寄与をしないことが分かった。

- (3) "over-damp"なプラズモンの系では、DP、EO機構により生じたLOフォノンの振舞いをする結合モードのみが強く観測されることが分かった。この計算結果は、これまでn-GaPや6H-SiC、ZnTeなどで観測されている"over-damp"なプラズモン-LOフォノン結合モードの解析結果と一致する。
- (4) プラズマが"under-damp"な場合、CDF機構が結合モードのラマンスペクトルに大きく寄与することが分かった。またこのとき、結合モードの下側分枝(ω_-)が観測される。
- (5) 本章での計算結果を基に、以下の章において"over-damp"なプラズモンとLOフォノンとの結合モードの解析には、DP、EO機構のみを考慮すればよいことが分かった。

第3章 n-ZnSeにおけるプラズモン-LOフォノン 結合モードのラマン散乱¹⁶

§3-1 序

極性半導体におけるプラズモン-LOフォノン結合モードは、GaAsやInPなどの高電子移動度半導体で多くの研究が為されてきた。一方、III-V族半導体よりイオン性が大きく電子-格子相互作用の大きいII-VI族半導体に関する研究はあまりされていない。これはII-VI族半導体内の電子の衝突時間が($\tau = \gamma^{-1}$)短くプラズモンのダンプングが大きい為である。これまでII-VI族半導体でプラズモン-LOフォノン結合が観測されたのはCdSのみで、他に"over-damp"なプラズモンとLOフォノンとの結合モードがZnTeにおいて観測されているだけである。

本章では、Alをドーブしたn-ZnSeにおいて観測されたプラズモン-LOフォノン結合モードのバンド形状を前章で述べたラマン散乱効率の理論式を用いて解析した結果を述べる。この結果をもとにn-ZnSeにおける結合モードのラマン散乱機構について考察する。また、伝導電子の個別励起に対応したラマンバンドの共鳴効果についても述べる。

§3-2 実験

§3-2-1 試料

本研究で用いた試料は、不純物としてAlを仕込み濃度で $\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ドーブしたn型ZnSeである。結晶成長は、高圧のアルゴンガスを封入したブリッジマン法により行われた。成長後、ダイヤモンドカッターで適当な大きさに切り出し、深いトラップ準位を減らし自由キャリアー濃度を高くするために高純度のZn溶液中で約900℃で1日～2日間アニールした試料を測定に用いた。測定した2種類の試料を表3-1に示す。この表において示されているキャリアー濃度は、後に述べる結合モードの解析より決定された値である。測定に用いた試料のX線回折像から、これらの結晶が単結晶でなく

いくつかの(111)面に近い面方位を持つ領域から成っていることが分かった。

Sample	Dopant	Carrier concentration	Annealing temperature	Annealing time
A-1	Al	$2.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	900 °C	24 hours
A-2	Al	$1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	900 °C	48 hours

表 3 - 1 n-ZnSe試料

§ 3-2-2 実験装置

図3-1に本実験に用いた測定装置のブロックダイアグラムを示す。励起光は、アルゴンイオンレーザーの5145Åから4579Åまでの数本の発振線及びクリプトンイオンレーザーの6471Åの発振線を用いた。アルゴンイオンレーザー励起の場合、散乱光はダブル分光器（SPEX 1403）で分光し光子カウンティング装置で検出した。

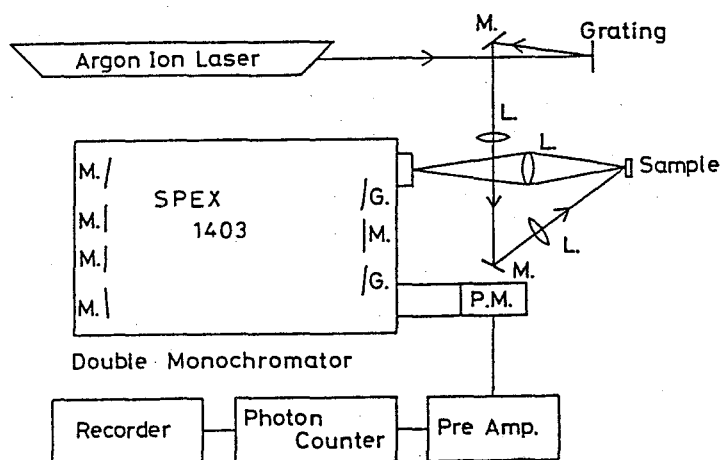


図 3 - 1 実験装置のブロックダイアグラム

クリプトンイオンレーザー励起のラマンスペクトルの測定は、分子科学研究所の北川研究室のラマン分光装置（日本電子製）を用いて行った。アルゴンレーザーでの測定では、不純物準位からの強い蛍光帯の影響を避けるために後方散乱に近い配置で行った。クリプトンイオンレーザーでの測定では、直角散乱配置を用いた。

液体窒素温度の測定では、熱伝導型クライオスタットを用いて試料を冷却した。35K～77Kの低温領域での測定には、閉ループのヘリウム冷凍機（大阪酸素製）を用いた。

§ 3-3 実験結果

§ 3-3-1 プラズモン-LOフォノン結合モードのラマン散乱スペクトル

図3-2にn-ZnSeの偏光ラマン散乱スペクトルを示す。この試料の自由キャリアー濃度は $2.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。励起はクリプトンイオンレーザーの6471 Åの発振線を用いた。測定温度は液体窒素温度である。この図の上部のスペクトルはZ(YY)Xの散乱配置で測定されたものである。

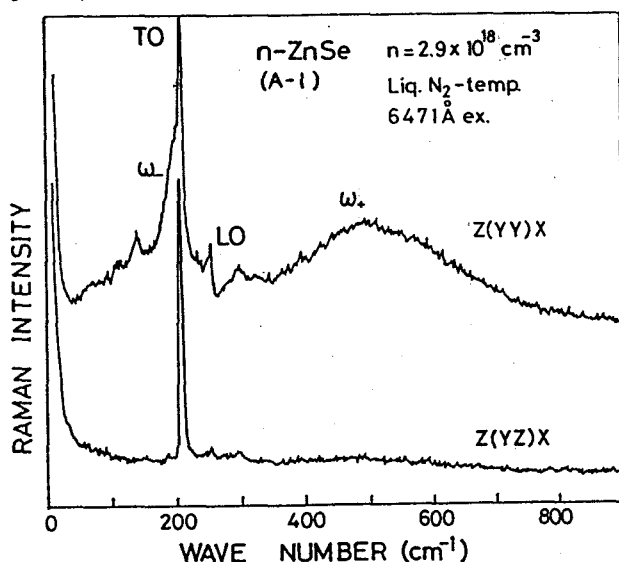


図3-2 n-ZnSe (A-1)の偏光ラマンスペクトル

以下で使用する散乱配置の座標系は実験室系で表されており、結晶軸と直接対応していない。ただし、X軸を $\langle 111 \rangle$ 軸と平行に近い方向にとっている。Z(YY)X配置でのスペクトルには、 ω_+ 及び ω_- バンドと名付けられた2つのブロードなバンドがそれぞれ 500cm^{-1} 及び TOフォノンのすぐ低波数側に観測されている。これに対しZ(YZ)X配置でのスペクトルには ω_+ バンドは全く現れていない。Z(YY)X配置では、弱いフォノンバンドが観測されている。この理由は明らかでないが、一つの可能性として、不純物の分布が結晶内で不均一になっているためかもしれない。前節で述べたように、A-1結晶は単結晶ではないが、LOフォノンバンドは強い偏光特性を示し、入射光と散乱光の偏光ベクトルが平行な時のみ観測され、垂直な時は観測されない。測定温度の上昇に伴い、 ω_+ バンドのピーク強度は減少し、半値幅は増加する。

この ω_+ バンドは、ノンドープ試料やアニール前の試料のラマンスペクトルでは観測されないことから、これらのバンドをプラズモン-LOフォノン結合モードの上側 (ω_+) 及び下側 (ω_-) の分枝であると同定した。

図3-3に ω_- 成分の波数領域のラマンスペクトルを拡大したものを示す。

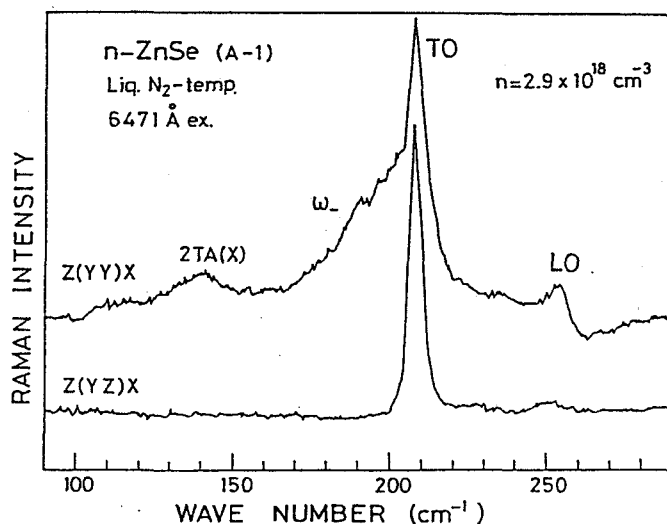


図3-3 n-ZnSe(A-1)の ω_- 成分の拡大図

150 cm^{-1} 付近に観測されるバンドは、2次のラマンバンド2TA(X)である。¹⁷ ω_- バンドはT0フォノンバンドの低波数側に見られるが、 ω_- バンドの高波数側のすそはT0フォノンバンドとL0フォノンバンドの間まで広がっていることが分かる。又、L0フォノンバンドの高波数側約260 cm^{-1} に、干渉によると思われる構造が見られる。同様なスペクトルは、n型InP¹⁸やn型GaAs¹⁹でも観測されている。

図3-4にアルゴンイオンレーザーの5145Åから4579Åの数本の発振線を用いたA-1結晶のラマンスペクトルの励起波長依存性を示す。散乱配置はX(Y $\bar{Y}$) $\bar{X}$ 、及びX(YZ) $\bar{X}$ である。励起波長がZnSeの Γ 点のバンドギャップ (E_0 -ギャップ: 2.80eV) に近づく、両方の配置でL0フォノンバンドの強度が共鳴増大を示す。しかし、 ω_+ 成分は、L0フォノンほど大きな共鳴増大は示していない。短波長で励起すると、 ω_+ 成分は、不純物発光によってマスクされ観測されなくなる。

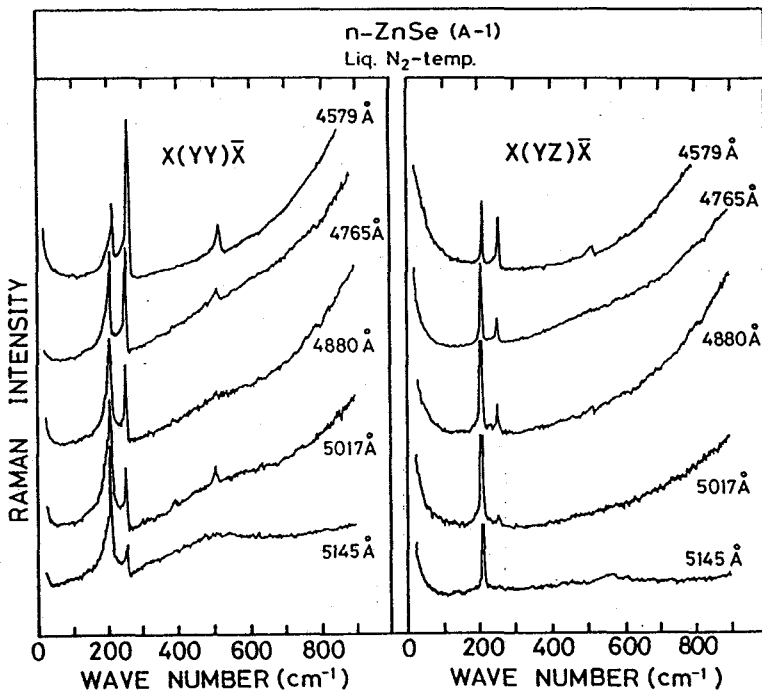


図3-4 n-ZnSe(A-1)のラマンスペクトルの励起波長依存性

$X(YZ)\bar{X}$ 配置において、 150cm^{-1} 以下に大きな共鳴増大を示すバンドが観測される。入射光波長や試料温度依存性、及び散乱配置を変えてこのバンドのフォトンの運動量変化に対する依存性を調べた。これらの実験の結果、この低波数域のバンドは伝導電子の個別励起によるラマンバンドであることが分かった。これまでⅢ－Ⅴ族での個別励起スペクトルはGaAsを中心に多くの報告があるが、Ⅱ－Ⅵ族では CdS^{20} について報告されているのみである。この個別励起スペクトルのバンド形状や共鳴増大の励起波長依存性は次節で述べる。図3-5にn-ZnSe (A-2試料)の偏光ラマンスペクトルを示す。

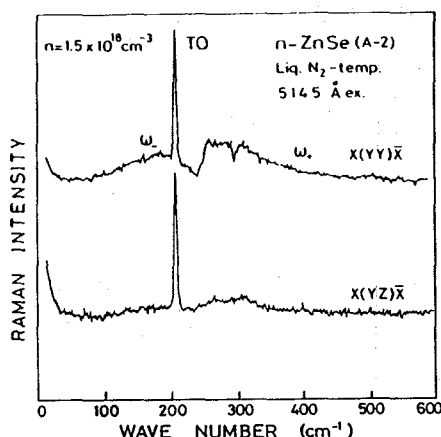


図3-5 n-ZnSe(A-2)の偏光ラマンスペクトル

散乱配置はそれぞれ $X(YY)\bar{X}$ 及び $X(YZ)\bar{X}$ の後方散乱である。この結晶ではLOフォノンバンドは観測されていない。 $X(YY)\bar{X}$ 配置のスペクトルにおいて、約 180cm^{-1} にプラズモン－LOフォノンモードの ω_{+} 成分が観測されている。この ω_{+} バンドの半値幅はA-1試料で観測されたものより大きくなっている。又、 250cm^{-1} から 350cm^{-1} までの領域にいくつかの複雑な構造が $X(YY)\bar{X}$ 配置のラマンスペクトルに見られる。それらは、(1) 250cm^{-1} 付近に見られる急激な立ち上がり、(2) 290cm^{-1} に見られる鋭い落ち込み構造である。A-2試料のラマン散乱スペクトルの温度依存性を図3-6に示す。励起は $5145\text{\AA}$ で、 $X(YY)\bar{X}$ 配置で測定した。各温度のスペクトルは、TOフォノンバンドのピーク強度で規格化してある。温度上昇と共に ω_{+} モードがブロードになり、散乱強度が減少しているのが分かる。これは温度上昇により、プラズモンのダンピングが増加したためであると考えられる。又、 290cm^{-1} のくぼみ構造が高温では明瞭に観測されなくなる。こ

のくぼみ構造はプラズモン-L O
フォノン結合モードと2次ラマン
バンドとの間の干渉によるもので
あると考えられる。

ノンドープのZnSe結晶のラマンス
ペクトルには、図3-7に示すように
300 cm^{-1} 付近にいくつかの2次ラ
マンバンドが観測される。

ドープしたA-2結晶で観測される
 ω_+ 成分は、これら2次ラマンバ
ンドとエネルギー的に重なって
いる。又、図3-7のラマンスペク
トルでは、290 cm^{-1} にピークをも
つTA+TO(X)バンドが他の2次ラ
マンバンドに比べて強度が強い。
このTA+TO(X)バンドのピーク位
置とくぼみの波数がちょうど一
致していることから、TA+TO(X)
バンドが ω_+ バンドと強く干渉していると考えられる。

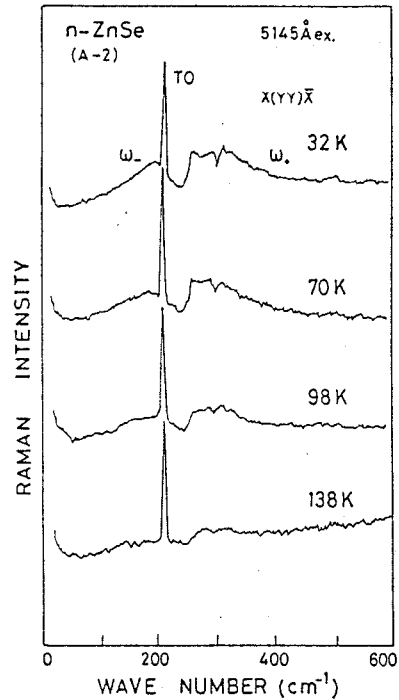


図3-6 n-ZnSe(A-2)のラマン
スペクトルの温度依存性

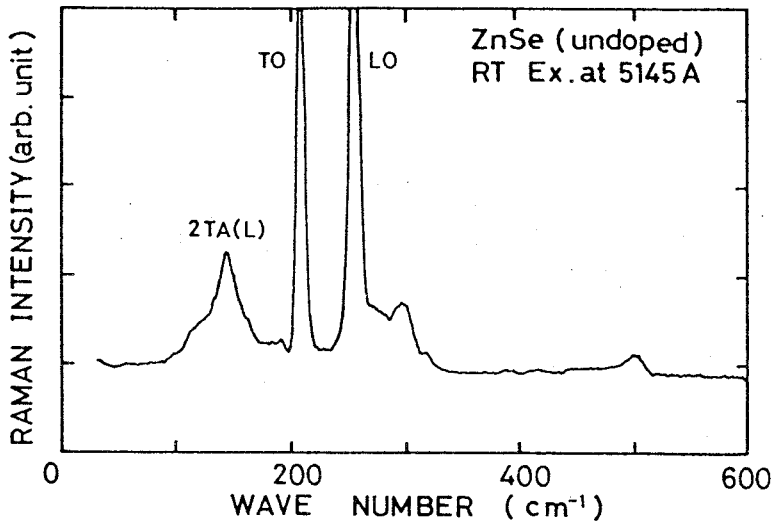


図3-7 ノンドープZnSeのラマンスペクトル

Artamonov²¹ らはn-ZnSeのラマンスペクトルにおいて、 330cm^{-1} 付近に鋭いピークをもつバンドを観測している。そのラマンスペクトルを図3-8に示す。彼らはこのバンドを、結合モードと2次ラマンバンドとのフェルミ共鳴であると結論している。しかしながら、本実験で得られたラマンスペクトルには、Artamonovらが観測したような強いラマンバンドは観測されなかった。

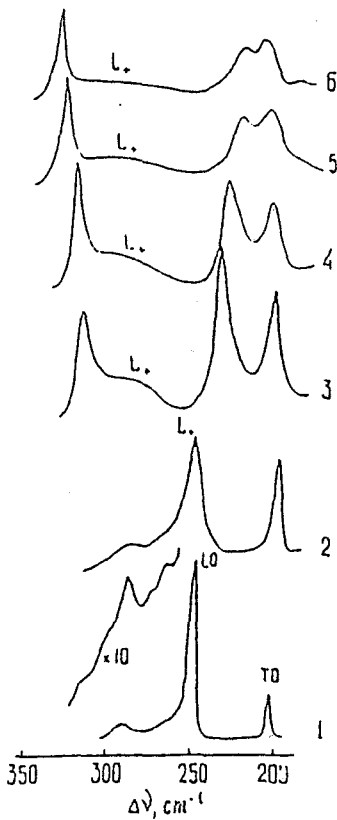


図3-8 種々の電子濃度のn-ZnSeのラマンスペクトル(300K)
Artamonovらによる²¹

§ 3-3-2 個別励起スペクトルの共鳴増大

図3-9にA-1試料の個別励起スペクトルの励起波長依存性を示す。測定は液体窒素温度で、 $X(YZ)\bar{X}$ 配置で行った。破線は $X(YY)\bar{X}$ 配置でのスペクトルで、5145 Åから4579 Åまで励起波長を変化させても形状は変化しなかった。

この図から分かるように、個別励起スペクトルは零波数を中心にストークス側及び反ストークス側へ広がっており、この測定では伝導電子はボルツマン分布をしているとが分かる。2-2-4節で述べたように、入射光と散乱光の偏光ベクトルが垂直なとき観測される個別励起スペクトルは、SDF機構によるものである。従って、n-ZnSeにおいて観測された個別励起スペクトルはSDF機構によるものであると考えられる。

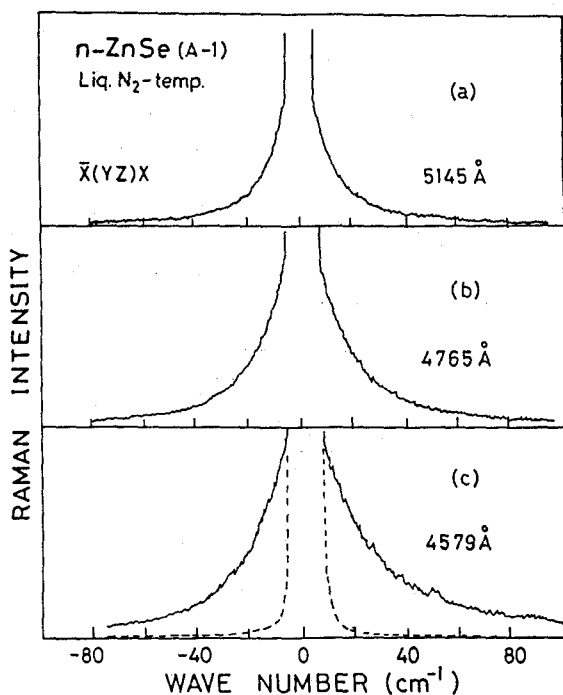


図3-9 n-ZnSe(A-1)における個別励起スペクトルの励起波長依存性

A-1試料の個別励起スペクトルにおける散乱強度の共鳴増大の励起波長依存性を図3-10に示す。横軸は入射光エネルギーで、縦軸はラマン散乱強度で、対数で目盛ってある。発光スペクトル及びレーリ光の影響を避けるためにラマンスペクトルの反ストークス側 20 cm^{-1} の点での強度を散乱強度とし、これを図中黒丸で示す。三角印はT0フォノンのピーク強度である。共鳴増大率を決定する際、その物質の吸収係数の波長依存性を正確に知る必要がある。しかし、本実験で用いたn-ZnSe(A-1試料)のこの領域での吸収(不純物吸収も含めての)係数が未知であり、その補正を行うことができなかった。このため、各励起波長で観測されたT0フォノンバンドの強度を、すでに報告されているT0フォノンバンドの共鳴増大の励起波長依存性²² を使って規格化し、個別励起スペクトルの相対強度を決定した。

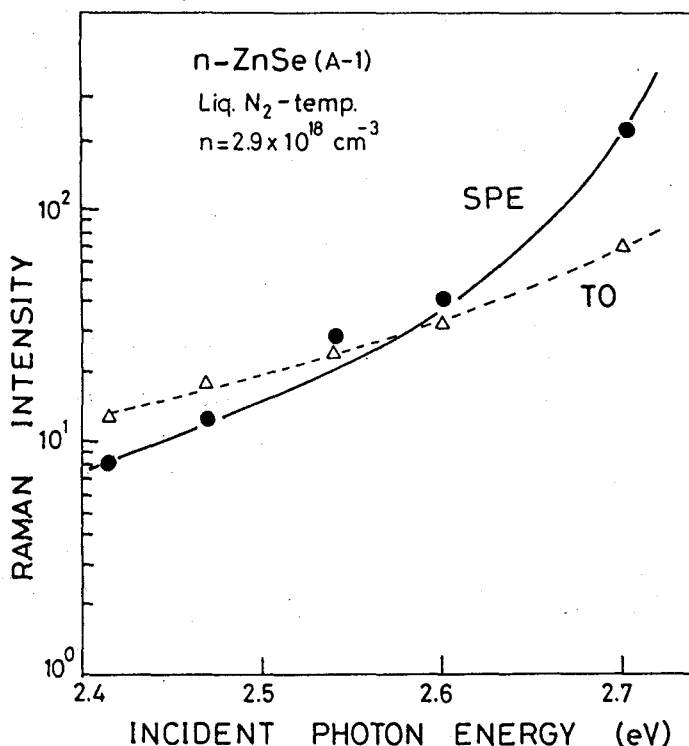


図3-10 n-ZnSe(A-1)の個別励起スペクトル 強度の共鳴増大

入射光エネルギー ω_i が2.42eVから2.71eVまで増加すると、個別励起スペクトルの強度は、約23倍まで増大する。このような共鳴効果は、n-GaAs²³、n-InP¹⁸ や高ドーブされたn-Ge²⁴ で観測されている。散乱効率における共鳴増大は(2-56)式で与えられており、バンドギャップEgをフィッティングパラメーターとして、この式を用いて計算したのが図3-10の実線である。このフィッティングからEg=2.78eVと求まった。このEgの値は、Lewis²² らによって報告されている80KにおけるZnSeのエキシトンギャップエネルギー(E_{ex}=2.78eV)とよい一致を示している。

非縮退状態の伝導電子による個別励起スペクトルは近似的にガウス型で表せ¹³、そのスペクトル形状

$$I \propto \exp\left(-\frac{(\hbar\omega)^2}{q^2 V_{th}^2}\right) \quad (3-1)$$

で表される。低ドーブのn-GaAs¹³ やn-CdS²⁰ では、この式でラマンスペクトルを再現できている。ここでqは電子の運動量の変化量、V_{th}は電子の熱速度である。(3-1)式から分かるように、ガウス型で近似できるなら個別励起スペクトルの波数が、q V_{th} の大きさのところで最大強度のe⁻¹(=0.368)倍になる。本実験では4579Å励起のときでq V_{th} の値は118cm⁻¹となる。これに対して、図3-9のスペクトルにおいて最大強度のe⁻¹(=0.368)倍になる波数は約35cm⁻¹で、q V_{th} の値よりも非常に小さい。即ち、n-ZnSeの個別励起スペクトルの半値幅は、ガウス型から予想されるものより狭いものであることが分かる。

最近、いくつかのキャリアー濃度の異なるn-GaAsにおける個別励起スペクトルの形状の研究が、Abramsohn²⁵ らやHertelとAppel²⁶ によって行われている。Abramsohn²⁵ らはキャリアー濃度が2×10¹⁶cm⁻³より高濃度の試料の偏光ラマンスペクトルにおいて、ガウス型より半値幅の狭いローレンツ型に近い個別励起スペクトルを観測している。TsenとBray²⁷ は、この個別励起スペクトルの半値幅の減少が、電子と音響フォノンや不純物イオンとの衝突によるものであることを示した。本研究で用いたn-ZnSeの伝導電子のダンピング定数は、プラズモン-L Oフォノン結合モードの解析より計

算すると 330cm^{-1} である。この値は、ドープした n-GaAs の伝導電子のダンピング定数より一桁程度大きい。従って、図3-9の個別励起スペクトルがガウス型で予想されるより狭いのは、電子のダンピングが大きいためであると考えられる。

§ 3-3-3 個別励起スペクトルの温度依存性

図3-11に個別励起スペクトルの温度依存性を示す。ストークス側には発光帯によるバックグラウンドがあるが、温度上昇とともに散乱強度が増大しているのが分かる。40Kのスペクトルはガウス型に近い形状をしていることから、電子系が非縮退状態であることを示している。個別励起スペクトルの強度の温度依存性は、(2-26)式の温度因子に従う。

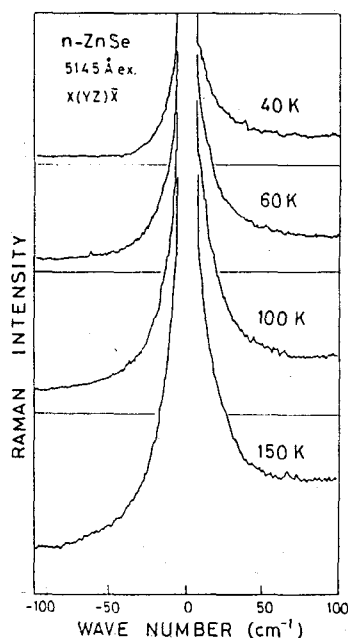


図 3 - 1 1 n-ZnSe(A-1)の個別励起
スペクトルの温度依存性

反ストークス側 20cm^{-1} での強度を温度に対してプロットしたものを図3-12に示す。

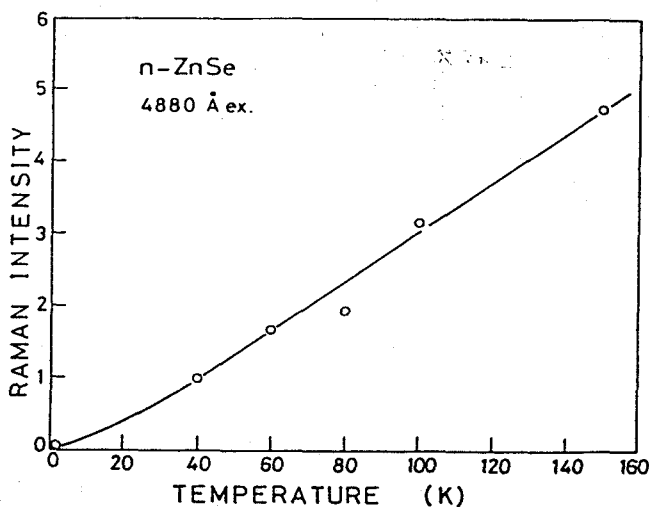


図3-12 n-ZnSe(A-1)の個別励起
スペクトル強度の温度依存性

白丸は実験値で、40Kにおける散乱強度を1に規格化してある。反ストークスの場合温度因子は

$$n_{\omega} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \quad (3-2)$$

で与えられる。この式に $|\hbar\omega| = 20\text{cm}^{-1}$ を代入し、計算したのが図中の実線である。この図より個別励起スペクトルの強度が温度因子に比例して増加していることが分かる。

§ 3-4 考察

§ 3-4-1 プラズモン-LOフォノン結合モードのバンド形状の解析

本節では、n-ZnSeにおいて観測されたプラズモン-LOフォノン結合モードのラマン散乱スペクトルのバンド形状を、Irmer⁵ によって求められたラマン散乱効率の式を用いて解析する。この結果から、n-ZnSeにおける結合モードのラマン散乱メカニズムについて考察する。

プラズモン-LOフォノン結合モードのラマン散乱効率には、2-2節で述べたようにDP-及びEO-機構(A-項)、及びCDF-機構(B-項)からの寄与が考えられる。Klein⁶ らやIrmer⁵ らによって計算されたラマン散乱効率の(2-37)式及び(2-42)式の定数項のうち、これまでに報告されている電気光学テンソル($d\alpha/d\varepsilon$)の値に約一桁程度のばらつきがある。従って、バンド形状のフィッティングの際、($d\alpha/d\varepsilon$)の値をフィッティングパラメーターにした。ラマン散乱効率のA項及びB項の相対的な寄与の大きさを決定するために、フィッティングの際ラマン散乱効率は次式で与えられるものとした。すなわち

$$I_c(A+KB)\left(\frac{\omega_2}{c}\right)^4 (n_{\omega+1}) I_{n_1}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) \quad (3-3)$$

である。ここで、A及びBは(2-46) - (2-48)式で与えられている。又、 ε は系の誘電関数で(2-45)式を用いる。Kは(2-37)式及び(2-42)式で ω に依存していない係数の比を表している。

$$K = \frac{R^2 \frac{\hbar n_2}{\pi n_1} \left(\frac{e g \mu}{\omega_1 \omega_2}\right)^2}{\frac{16\pi \hbar n_2}{V_0^2 n_1} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon}\right)^2} \quad (3-4)$$

この式において、未知の定数は先に述べた($d\alpha/d\varepsilon$)だけであり、フィッティングよりKの値が求まれば逆に($d\alpha/d\varepsilon$)の値を求め

ることができる。

プラズモン周波数 ω_p 、プラズモンダンピング定数 γ 、及び K をフィッティングパラメーターとし、(3-3)式を用いて計算した結合モードのラマンスペクトルと観測されたスペクトルとのフィッティングを行った。他のパラメーターは以下の値とした。 $\omega_t = 254\text{cm}^{-1}$ 、 $m^* = 0.17m_0^{28}$ 、 $\epsilon_\infty = 6.13^{29}$ 、 $C = -0.21^{30}$ 及び $\Gamma = 2\text{cm}^{-1}$ 。フォノンダンピング定数 Γ はノンドープZnSeのLOフォノンの半値幅より決定した。

図3-13に2つの試料のプラズモン-L Oフォノン結合モードのラマン散乱スペクトルを示す。各スペクトルにおいて観測されるTOフォノンバンドは差し引いてある。実線は図中に示されているフィッティングパラメーターの値を用いて計算した結合モードのバンド形状である。この図に示されているキャリアー濃度 n は、プラズマ周波数 ω_p の値より(2-40)式を用いて計算した値である。A-1試料については、観測された結合モードのバンド形状と計算されたものとはよく一致している。

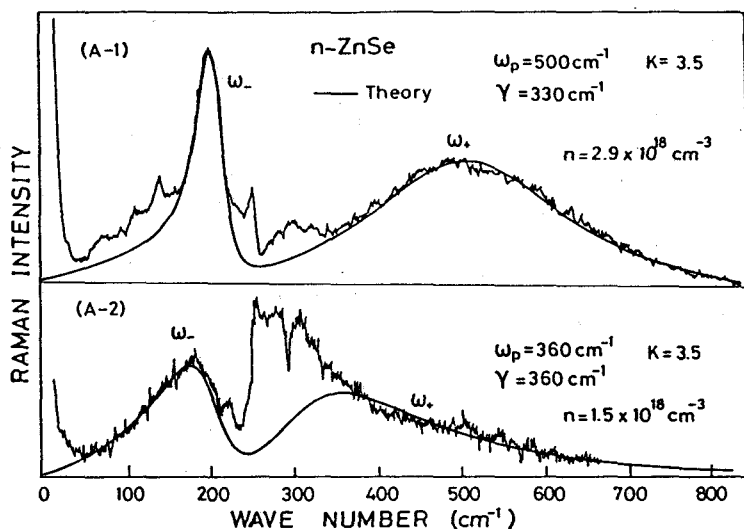


図3-13 n-ZnSeの結合モードのバンド形状のフィッティング

しかしA-2試料では、 ω_+ 成分の計算曲線と観測されたスペクトルとが一致していない。これは、2-4-1節で述べた2次ラマンバンドと結合モードとの干渉効果が生じているためである。

ZnSeのFaust-Henry係数Cの値は、Ushioda³⁰ ら ($C = -0.21$) と Calleja³¹ ら ($C = -0.7$) によって求められている。バンド形状のフィッティングの際にこれら2つのC値を用いて計算を行った。その結果、 $C = -0.7$ とすると、 ω_+ 成分と ω_- 成分の相対散乱強度が計算値と実験値で一致しないことが分かった。従って、本解析では $C = -0.21$ を用いた。フィッティングを行う際、DP-及びEO-機構だけがラマン散乱に寄与していると仮定すると、結合モードのバンド形状は、正のC値 ($C = +0.37$) を用いて観測されたものと一致させることができる。しかし、正符号のC値は他の実験^{30, 31, 32} 及び理論^{33, 34} 研究から得られている結果 ($C < 0$) と矛盾する。従って、結合モードのバンド解析の際にはC値の符号は負であるとして解析した。

フィッティングの際、A項 (DP、EO機構) 又はB項 (CDF機構) のどちらかだけが支配的である (すなわち $K \gg 1$ 又は $K \ll 1$) とすると、結合モードの計算曲線と観測されたスペクトルとを一致させることができず、 $K = 3.5$ で最もよい一致が得られた。このKの値と (3-4) 式を用いて $(d\alpha/d\varepsilon)$ の値を計算した。

$\mu = 1/m_e^* = (0.17m_0)^{-1}$ 、 $q = 5.36 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $R = 16.2$ として計算した $(d\alpha/d\varepsilon)$ の値は、 $4.9 \times 10^{-8} \text{ cm/statV}$ となった。この値は、電気光学効果や2倍高調波の実験から得られている値 $7.2 \times 10^{-7} \text{ cm/statV}$ ³⁵ や $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm/statV}$ ³⁶ よりも約一桁程度小さい。この不一致の原因は現在のところ明らかでないが、 $(d\alpha/d\varepsilon)$ の値に関する不一致はn-GaAsにおいても報告されている。n-GaAsの場合、結合モードのラマン散乱の解析より求められた $(d\alpha/d\varepsilon)$ の値は、2倍高調波の実験より得られた値よりも一桁弱小さくなっている。³⁷

§ 3-4-2 プラズモン-LOフォノン結合モードのラマン散乱機構

ラマン散乱効率へのA項とB項の寄与を評価するために、(a) $\omega_p > \gamma$ と (b) $\omega_p < \gamma$ の2つの場合について結合モードのバンド形状を計算した。結果を図3-14に示す。この図の(a)のラマンバンドは、図3-13のA-1試料の結合モードの解析において用いたフィッティングパラメーターの値 ($\omega_p = 500\text{cm}^{-1}$ 、 $\gamma = 330\text{cm}^{-1}$ 、 $K = 3.5$) を用いて計算されている。破線及び一点鎖線はそれぞれB項(CDF機構)及びA項(DP、EO機構)に対する結合モードの計算曲線を示している。実線はそれらの和を示している。図3-14(a)に示されているように、 $K = 3.5$ の場合、A項及びB項の両方が結合モードのラマンスペクトルに寄与している。

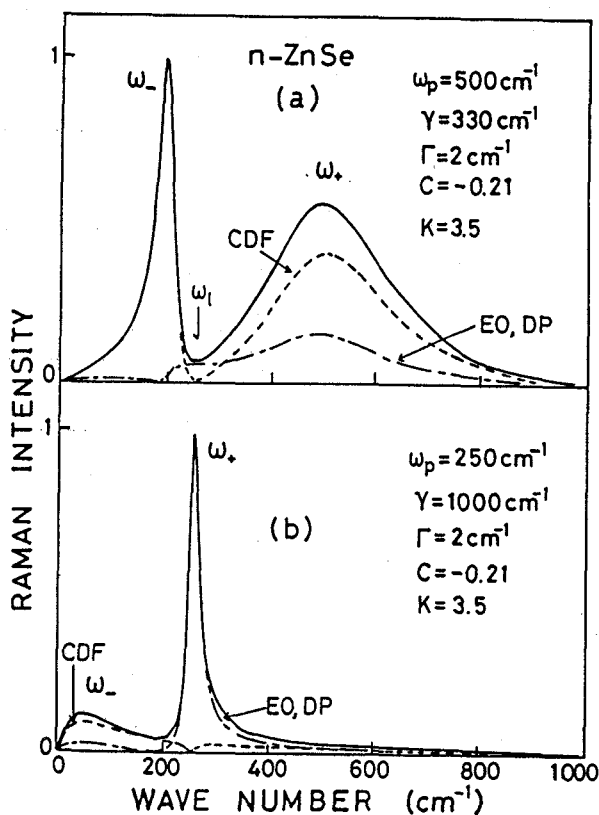


図3-14 n-ZnSeの結合モードスペクトルの計算結果

特に $\omega_p > \gamma$ の場合、 ω -成分に対してはCDF機構が重要な役割をしている事が分かる。図3-14(a)のラマンバンドの散乱強度が極小値を示す波数は、LOフォノンの振動数 ω_q 近傍である。この波数は図3-13に示すように、n-ZnSeで観測された結合モードのラマン強度が極小となる波数とよく一致している。

図3-14から以下のことが分かる。すなわち、ZnSeではプラズモンのダンピングが小さい場合($\omega_p > \gamma$)、 ω_+ モードには主にCDF機構が関与している。しかしプラズモンのダンピングが大きくなると($\omega_p < \gamma$)、 ω_+ モードに対してCDF機構の寄与は小さくなり、代わりにDPとEO機構の寄与が大きくなる。 ω_- モードに対してはどちらの場合もCDF機構からの寄与が大きいが、 $\omega_p < \gamma$ の場合 ω_- バンドの散乱強度は著しく減少する。

以上の結果は、 Γ 、C、Kの値が一定でもプラズモン周波数 ω_p とプラズモンダンピング定数 γ の大きさによって、二種類の散乱機構の寄与の割合が変わることを示している。つまり、プラズモンダンピングが大きく、いわゆる“over-damped plasmon”とLOフォノンが結合しているような系ではCDF機構は大きな寄与をせず、主にDP、EO機構によって結合モードのラマン形状が支配されることを示している。これまでに研究されているワイドギャップ半導体6H-SiC⁶、ZnTe⁷、3C-SiC⁸、GaP^{4, 5}では、プラズマは大きなダンピングを受け“over-damped plasmon”となっている。このような物質におけるプラズモン-LOフォノン結合モードのラマンバンドには、DP及びEO機構が主に寄与していると考えられている。¹ この結果は、先に述べた推論と矛盾しないものである。

§ 3-4-3 ラマン散乱強度の散乱配置依存性

n-ZnSeの結合モードのラマンバンドにCDF機構が寄与しているなら、(2-42)式に波数 q が含まれていることから散乱配置を変化させ q の大きさを変えると、結合モードの散乱強度が変化することが期待される。

図3-15に後方及び前方散乱配置で測定したn-ZnSeのラマンスペクトルを示す。 ω_+ バンドは後方散乱配置 $X(YY)\bar{X}$ では明確に観測され

ているが、前方散乱配置 $X(YY)X$ では散乱強度が非常に弱くなっている。

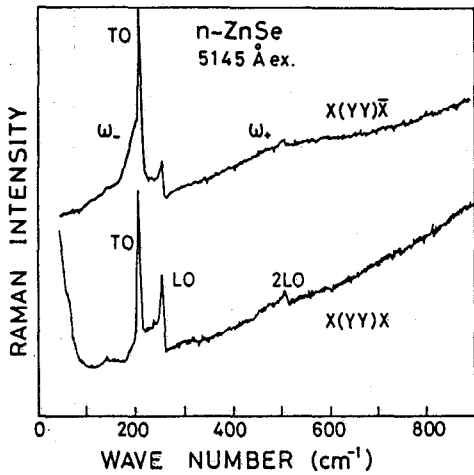


図3-15 ラマンスペクトルの散乱配置依存性

散乱角の変化に対するラマン強度の依存性を更に詳しく調べるために、入射、散乱光の伝播ベクトル k_1 と k_2 のなす角を変えてスペクトルを測定した。角度 θ は図3-16に示すようにとる。

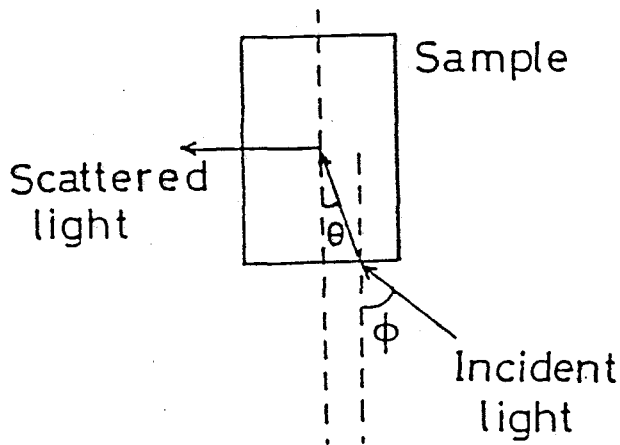


図3-16 散乱配置と角度の定義

このときのラマンスペクトルを図3-17に示す。

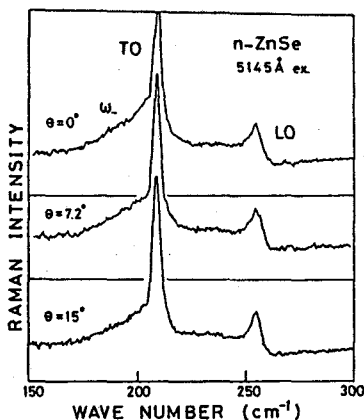


図3-17 n-ZnSe(A-1)における ω -モードの強度の散乱角度依存性

$\theta = 0^\circ$ 、すなわち直角散乱から θ が大きくなり前方散乱へ近付くと、TOフォノンバンドの強度 $I(TO)$ に比べて、 ω -バンドの強度 $I(\omega)$ が減少していくのが分かる。角度を 0° から 15° まで変化させたとき、TOフォノンバンドの強度が角度に依存しないと仮定して $I(\omega)$ を $I(TO)$ で規格化した。 $I(\omega)/I(TO)$ の角度 θ 及び波数 q の2乗に対する依存性を図3-18に示す。

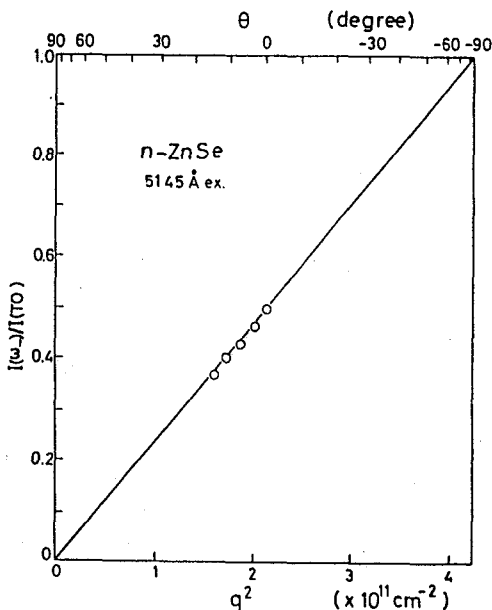


図3-18 n-ZnSe(A-1)の ω -モードの強度の q^2 依存性

図3-16より、角度 θ は次式を用いて角度 ϕ より算出した。

$$\frac{\sin \phi}{\sin \theta} = n \quad (3-5)$$

又、散乱波数ベクトル q は次式で与えられる。

$$q^2 = (2\pi n)^2 \left(\frac{1}{\lambda_1^2} + \frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{2}{\lambda_1 \lambda_2} \sin \theta \right) \quad (3-6)$$

ここで、 $\lambda_{1,2}$ はそれぞれ入射及び散乱光の波長である。上式において、 λ_1 と λ_2 におけるZnSeの屈折率 n は等しいとした。計算では $n = 2.65(5145 \text{ \AA})^{38}$ を用いた。

図3-18から分かるように、 ω -バンドの強度が q^2 に対して直線的に変化している。この $I(\omega)$ の q^2 依存性は、CDF機構がn-ZnSeのラマンスペクトルに対し大きな寄与をしているという結論に対する直接的証拠である。

n-ZnSeの結合モードは図3-2から図3-6に示したように、入射光と散乱光の偏光ベクトルが平行なときだけ観測されている。この実験結果も、n-ZnSeのプラズモン-L Oフォノン結合モードのラマン散乱にCDF機構が大きな寄与をしているという結論を支持している。

§ 3-5 結言

本章では、Alをドーブしたn型ZnSeにおいて観測されたプラズモン-L Oフォノン結合モードのラマン散乱スペクトルの測定、解析について述べた。以下に本章において明らかとなったことをまとめる。

- (1) n-ZnSeにおいてラマン散乱強度が散乱配置によって変化するプラズモン-L Oフォノン結合モードを観測した。
- (2) 観測されたプラズモン-L Oフォノン結合モードのラマン散乱機構についてIrmerらの計算したラマン散乱効率を用いて考察

した結果、電荷密度のゆらぎによる機構からの寄与が大きい、変形ポテンシャル及び電気光学的機構による散乱も無視できない事が分かった。

(3)結合モードの下側分枝が明瞭に観測されたのは、電荷密度のゆらぎによる機構の寄与が大きいためである事が分かった。

(4)伝導電子の個別励起スペクトル強度の共鳴増大を観測した。

第4章 ラマン散乱による3C-SiCの自由キャリアー濃度及び ダンピング定数の評価⁹

§4-1 序

近年、ラマン散乱を半導体材料の物性評価に応用する試みが行われている。³⁹ ラマン散乱は他の評価分析法と比較すると、(1)非破壊評価法であり、特別な試料の形状や処理を必要としない、(2)測定に真空を必要とせず、大気中で測定できる、(3)ラマン顕微鏡を用いると、ミクロン程度の空間分解能で特性の空間分布が求まる、(4)偏光測定により、結晶構造に関する情報が得られる、等の特徴を有している。

本章では、プラズモン-LOフォノン結合モードのラマン散乱を利用した評価例として、3C-SiCにおける自由キャリアー濃度及びダンピング定数の大きさの推定を試みる。そして、結合モードのバンド解析によって決定された自由キャリアー濃度及びダンピング定数とホール測定より求められた値と比較し、ラマン散乱によって半導体の自由キャリアー濃度及びダンピング定数の評価が十分可能であることを示す。又、3C-SiCにおける結合モードのラマン散乱機構について述べ、Faust-Henry係数について述べる。

§4-2 実験

測定に用いた試料は、Si(100)面上にCVD法により成長させた3C-SiC薄膜である。⁴⁰ このCVD法での薄膜成長では、 SiH_4 と C_3H_8 ガスを原料とし基板温度は1350℃としている。基板SiとSiCとの格子定数の違いが約20%あるため、まず炭化バッファ層をつけその上にSiC膜を成長させている。今回測定した試料のうち、ノンドープのものでも残留不純物のためn型となっている。又、ドーピングは N_2 ガスを流入させる事により行っている。

表4-1に測定に用いた試料の電気的特性を示す。キャリアー濃度、移動度は室温でのデータである。又、SiC試料の膜厚はすべて約10 μm である。

Sample No.	Dopant	Carrier Concentration	Hall Mobility
3-7	non-dope	$6.9 \times 10^{15} / \text{cm}^3$	$450 \text{ cm}^2 / \text{Vsec}$
3-9	non-dope	1.25×10^{16}	464
2-6	non-dope	3.00×10^{16}	510
3-3	N ₂	2.40×10^{17}	322
3-4	N ₂	3.80×10^{17}	280
3-5	N ₂	8.20×10^{17}	186
4-2	N ₂	2.00×10^{18}	117

表 4 - 1 ホール測定により求められた自由キャリアー濃度と移動度 (Suzukiらによる⁴⁰⁾)

ラマン散乱の測定系は前章の図3-1に示したものと同一である。測定温度はすべて室温である。散乱配置は準後方散乱配置を用いた。

又、励起光の波長はすべて4880Åである。分光器の分解能はノンドープ試料で約 2 cm^{-1} 、ドープされた試料では約 4 cm^{-1} とした。

§ 4-3 実験結果及び解析

§ 4-3-1 ラマン散乱による自由キャリアー濃度の評価

図4-1にいくつかの異なったキャリアー濃度の試料のラマン散乱スペクトルを示す。各スペクトルはLOフォノンのピーク強度をそろえて描いてある。測定はアルゴンイオンレーザーの4880 Åの発振線を用いて、前節で述べたように後方散乱に近い配置で測定した。

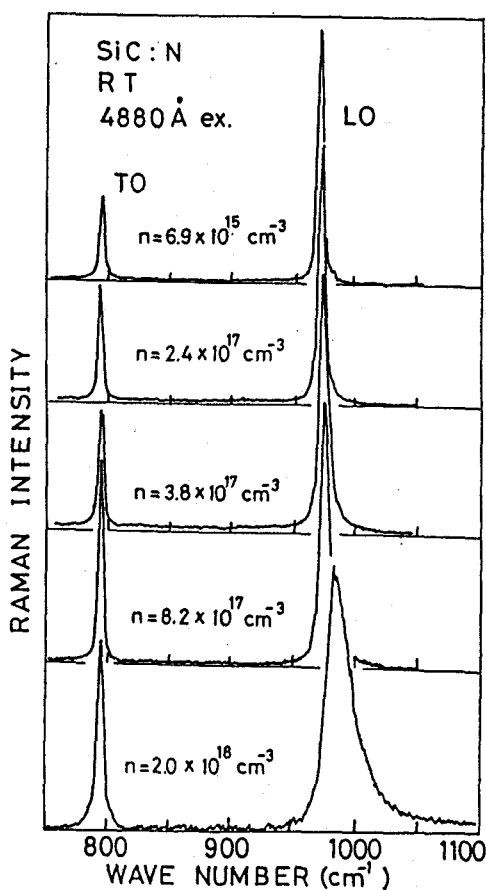


図4-1 n型3C-SiCのラマンスペクトルのキャリアー濃度依存性

完全に後方散乱になっていないため、TOフォノンバンドが観測されている。SiC膜の厚さは $10\mu\text{m}$ であるため、入射光の侵入長の方が長い。このため、基板Siの2次ラマンバンドが観測されるが、図3-1ではこのバンドを引いたスペクトルを示している。

自由キャリアー濃度が増加するに伴い、LOフォノンバンドのピークが高波数側へシフトし、半値幅が増大するとともにピーク強度が減少する。他方、TOフォノンバンドの振動数や半値幅はキャリアー濃度に依存せず一定である。このLOフォノンバンドの振舞いは $\text{GaP}^{4,5}$ や ZnTe^7 、 6H-SiC^6 などの半導体で観測されており、ダンピングの大きなプラズマとLOフォノンとが結合した結果であると考えられている。

図4-2に、LO-プラズモン結合モードとTOフォノンの振動数の自由キャリアー濃度依存性を示す。これらのラマンバンドのピークの振動数は、アルゴンイオンレーザーの自然放出ラインで校正した。TOフォノンバンドの振動数は、いずれの試料でも $795\text{cm}^{-1} \pm 0.5\text{cm}^{-1}$ とキャリアー濃度に依存せず一定である。

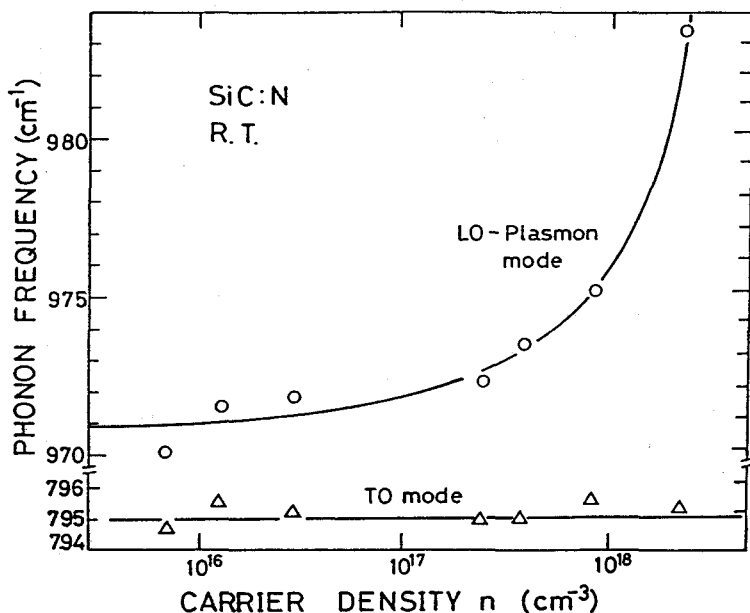


図4-2 n型3C-SiCのTOフォノン、結合モードのピーク波数のキャリアー濃度依存性

L0フォノンバンド振動数は、キャリアー濃度が 10^{17}cm^{-3} 以下の領域では、キャリアー濃度の増加と共に徐々に増加しているが、それ以上の領域では比較的急激に増加しているのが分かる。このL0フォノンの自由キャリアー濃度に対する変化は、L0フォノンが3C-SiC中のダンピングの大きいプラズモンと結合していることを示している。次に、L0-プラズモン結合モードの形状を理論式を用いて計算し、観測されたスペクトルとフィッティングを行うことにより自由キャリアー濃度を評価する。L0フォノンとダンピングの大きいプラズモンとの結合モードは、 $\text{GaP}^{4,5}$ 、 6H-SiC^6 、 ZnTe^7 、 $\text{ZnO}^{4,1}$ などの半導体で研究されている。これらの半導体では、変形ポテンシャル(DP)及び電気光学的(E0)機構が、結合モードのラマン散乱に大きく寄与していると考えられている。² これは第2章で述べたように、プラズモンのダンピングが非常に大きい場合、電荷密度のゆらぎ(CDF)機構による結合モードのラマンバンドは非常にブロードになってしまうためである。従って、3C-SiCの結合モードの解析には、DP及びE0機構のみを考慮した。DP及びE0機構に対するラマン散乱効率(2-37)式を用いてラマンバンドの形状の解析を行う。系の誘電関数は(2-45)式を用いる。3C-SiCのFaust-Henry係数は未知であるので、結合モードのバンド形式の解析の際フィッティングパラメーターとして取り扱った。

最近、3C-SiCの電子のサイクロトロン共鳴がKaplan^{4,2}らによって測定された。この結果によると、電子の横及び縦質量が $m_t^* = 0.247m_0$ 、 $m_l^* = 0.677m_0$ であった。これらの値を用いると、電子の有効質量 m^* は

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{m_t^*} + \frac{1}{m_l^*} \right) = (0.313m_0)^{-1} \quad (4-1)$$

で与えられる。

ω_p 、 γ 、 Γ 、 C をフィッティングパラメーターとして計算されたバンド形状と観測された結合モードとのフィッティングを試みた。このフィッティングで、T0フォノンの強度が自由キャリアーの濃度

に依存しないと仮定した。そして、各結晶で観測された結合モードの相対強度を求めるため、結合モードの強度をそれぞれの結晶のT0フォノンバンドの強度で規格化した。このT0フォノンバンドに対する結合モードの相対強度もフィッティングの際考慮した。又、Faust-Henry係数はすべての結晶において一定とした。

図4-3にいくつかのキャリアー濃度の試料におけるプラズモン-LOフォノン結合モードのラマン散乱スペクトルを示す。破線は(2-37)、(2-46、47)式を用いて計算した理論曲線である。観測されたラマンバンドと計算されたバンドの形がよく一致している事が分かる。

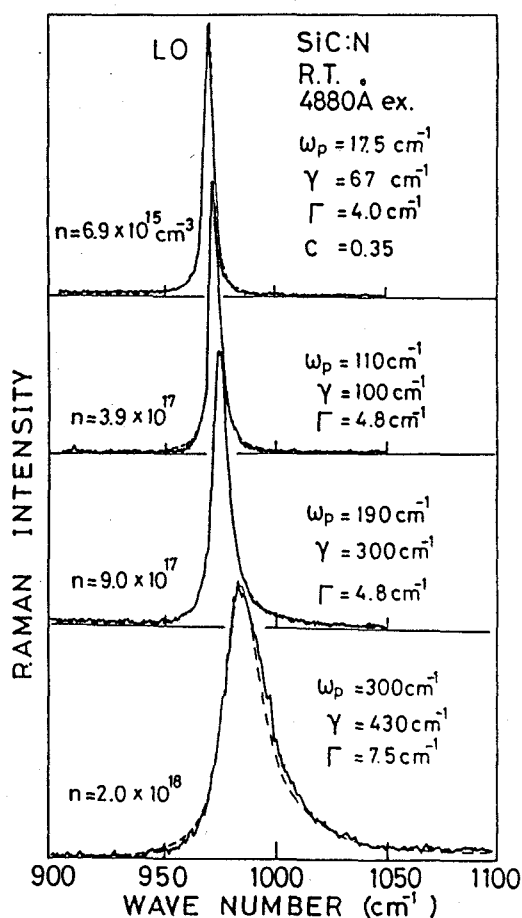


図4-3 n型3C-SiCの結合モードのバンド形状フィッティング

図4-3中にフィッティングパラメーターの値を示す。計算曲線の低波数側の立ち上がり部分がパラメーターCに強く依存するため、この部分がよく一致するようにCの値を決めた。各試料において $\omega_p < \gamma$ となっていることから、3C-SiCにおいてはダンピングの大きいプラズモンとLOフォノンが結合している事が分かる。

図4-3の計算曲線はDP、E0機構のみを考慮して計算されている。フィッティングの際CDF機構の寄与を取り入れると、結合モードのバンド形状が非対称になりすぎ、特に高波数側で実験値と全く一致しなくなる。さらに、TOフォノンバンドに対する結合モードの相対強度も、理論計算によるものと観測されたものとの間で一致しなくなる。3C-SiCの結合モードからのラマン散乱機構に関しては、§4-3-3節で述べる。

(2-8) 式を用い、バンド形状に対するフィッティングにより求められた ω_p より自由キャリアー濃度を求めた。図4-4にラマン散乱より求めた自由キャリアー濃度 n を、ホール効果の測定より求められている濃度 n_H に対してプロットした。

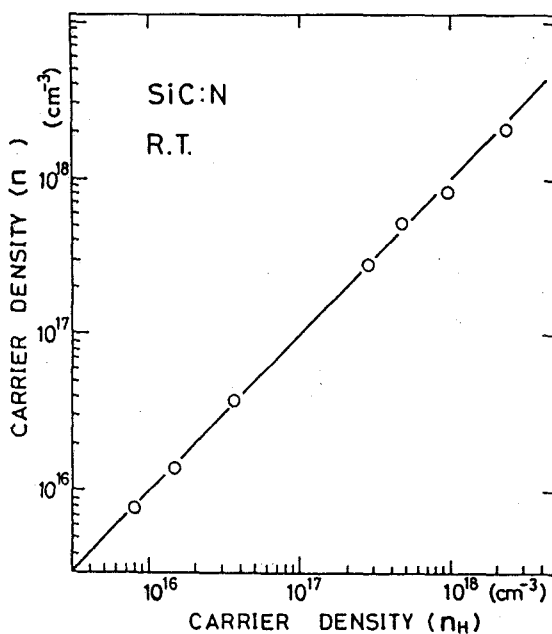


図4-4 n型3C-SiCのキャリアー濃度 n と n_H の比較

白丸は実験点で、実線は傾き 1 の直線を示している。すなわち、この直線上に点があれば、ラマン散乱より求められた n とホール測定より求められた n_H とが一致している事を示している。図から分かるように、両方の方法で導出されたキャリアー濃度は 10^{16}cm^{-3} から 10^{18}cm^{-3} の領域でよく一致している事が分かる。この実験結果は、3C-SiCにおいてラマン散乱により高い精度で、キャリアー濃度の決定が可能であるという事を示唆している。

図4-2に示されている様に、キャリアー濃度が $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以上の領域で結合モードの振動数が急激に増加していることから、この濃度領域で特に精度よく自由キャリアー濃度を決定することができる。又、マルチチャンネル検出器や差ラマン分光法を用い測定の際の波数精度を向上させれば、 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 以上の領域で自由キャリアー濃度の決定が可能であると考えられる。

§ 4-3-2 ラマン散乱によるダンピング定数の評価

図4-3に示されているように、キャリアーのダンピング γ は n の増加と共に増大していることが分かる。この γ の値を、ホール効果より求められた値に対してプロットしたのが図4-5である。ここで、 γ_H はホール測定から求められたホール易動度 μ_H から

$$\gamma_H = \left(\frac{3\pi}{8}\right) \times \frac{|e|}{m^* \mu_H} \quad (4-2)$$

の関係式を用いて求めたものである。右辺の定数項 $3\pi/8$ は、音響フォノンの散乱に対するホール因子である。低キャリアー濃度の領域では γ と γ_H とはよく一致しているが、キャリアー濃度の増加と共に γ の値が γ_H よりも大きくなっているのが分かる。

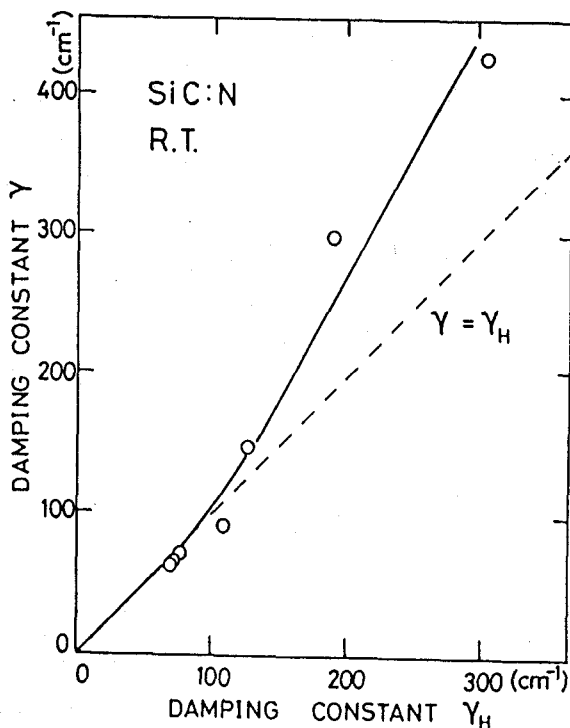


図4-5 n型3C-SiCのキャリアーダンピング定数 γ と γ_H の比較

これまで、ラマン散乱から求められたキャリアーのダンピング定数とホール測定より求められたダンピング定数との比較はGaAlAs⁴³、ZnO⁴¹やGaP⁵において報告されている。これらの試料では、ラマン散乱より求められたキャリアーのダンピング定数の方がホール測定より決定されたものより大きい、又は等しい。

Bairamov⁴¹らは、77Kにおいて励起光強度にピーク波数やバンド幅が依存する結合モードをZnOについて報告している。彼らはレーザー照射により過渡的に生成されたキャリアーが存在するために、ラマン散乱から求めたダンピング定数とホール測定より求めたものが一致しないと考えている。しかし、今回我々のアルゴンレーザー励起による実験では結合モードのバンド形状の励起強度依存性は観測されず、光励起キャリアーによる影響は認められなかった。従って、Bairamovらの考えは3C-SiCについてはあてはまらないと考えられる。

Abstreiter⁴³らはGaAlAsにおいて、結合モードの上側の分枝 (upper branch) の半値幅がホール移動度より予想されるものより大きいという結果を報告している。彼らは、図4-5に示されている本実験結果と異なり、ラマン散乱とホール測定より求められたダンピングの違いがキャリアー濃度の高い試料ほど小さいという結果を得ている。彼らの用いた試料ではレーザー光の侵入長は表面の空間電荷層より少し長い程度であるため、結晶内部と表面の空間電荷層との間の境界でキャリアーが散乱される。このため、ラマン散乱とホール測定から得たダンピング定数との間に違いが生じたと彼らは説明している。3C-SiCでは、4880 Åでの光の吸収係数は室温で約 55cm^{-1} と小さいので、ラマン散乱光は結晶の表面からのものだけでなく内部からのものであると考えられる。従って本実験では、キャリアーの散乱に対して結晶表面での散乱は大きな寄与をしていないと考えられる。

Irmer⁵らはn-GaPにおいて、ラマン散乱から求めたキャリアーダンピング定数の値とホール測定から求めたものが一致しないという結果を報告している。彼らはその結果を、ドーピングによるLOフォノンのブロードニング効果により説明している。しかしながら本実験では、LOフォノンとプラズモンとの結合によるもの以外のドーピ

ングによるブロードニング効果の証拠は得られていない。

以上の議論から、3C-SiCの場合、これまでに考えられている原因以外の理由から、高濃度試料においてキャリアーのダンピング定数がラマン散乱より求められたものの方がホール測定から求められたものより大きくなっていると考えられている。

これまでの取り扱いでは、ホール移動度の算出の際、音響フォノンによるキャリアーの散乱が支配的であるとして、ホール因子を $3\pi/8$ とした。この仮定のもとでは、 $n = 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料でのホール測定より得られるダンピング定数 γ_H は $\gamma_H = 310 \text{cm}^{-1}$ となる。この値は、ラマン散乱より求められた $\gamma (= 420 \text{cm}^{-1})$ より小さい。Suzukiらによって報告されている本実験に用いた試料のホール移動度の温度依存性⁴⁰ から、高ドーピング試料では音響フォノンによる散乱以外にイオン化不純物による散乱の寄与が大きくなることが予想される。

音響フォノン及びイオン化不純物によるキャリアーの散乱がある場合、ダンピング定数 γ_H は次式のようになる。

$$m^* \gamma_H = \frac{3\pi}{8} \frac{|e|}{\mu_{ac}} + \frac{315}{512} \pi \frac{|e|}{\mu_i} \quad (4-3)$$

ここで、 μ_{ac} と μ_i はそれぞれ音響フォノン及びイオン化不純物散乱が存在するときのホール移動度である。(4-3)式では、各散乱メカニズムは互いに独立に取り扱えると仮定してある。音響フォノン散乱を無視しイオン化不純物散乱のみを考慮して γ_H を求めると、(4-3)式から $\gamma_H = 531 \text{cm}^{-1}$ ($n = 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) となる。この値は $\gamma (= 420 \text{cm}^{-1})$ より大きい。従って、高キャリアー濃度の3C-SiCでは両方の散乱メカニズムがキャリアーの散乱に寄与していると考えられる。この仮定のもとに、(4-3)式の γ_H をいくつかの試料に対して計算し、ラマン散乱及びホール測定より実験的に求められたものと比較した。

音響フォノン散乱を考慮したときのホール移動度 μ_{ac} は不純物濃度に依存せず全試料において一定とした。 μ_{ac} の値は室温で、

Suzuki⁴⁰ らにより報告されている $\mu_{ac} = 600 \text{ cm}^2/\text{vsec}$ を用いた。
イオン化不純物散乱に対するホール易動度 μ_i は、次式で与えられる。⁴⁴

$$\mu_i = \frac{129(2\pi)^{1/2} \epsilon_0 k_B^{3/2}}{e^3 m_0^{1/2}} \times \frac{\epsilon_0^2 T^{3/2}}{N_i (m^*/m_0)^{1/2}} \left[\ln(1+b) - \frac{1}{1+b} \right]^{-1} \quad (4-4)$$

$$b = \frac{24 m_0 k_B \epsilon_0}{e^2 \hbar^2} \frac{m^* T^2 \epsilon_0}{m_0 \mathcal{N}} \quad (4-5)$$

$$\mathcal{N}' = \mathcal{N} + (N_D - N_A - \mathcal{N})(\mathcal{N} + N_A)/N_D \quad (4-6)$$

$$N_i = \mathcal{N} + 2N_A \quad (4-7)$$

ここで、 ϵ_0 : 静的誘電率、 m^* : 有効質量、 n : 自由キャリアー濃度、 N_D : ドナー濃度、 N_A : アクセプター濃度、 T : 温度である。計算の際には $\epsilon_0 = 9.72$ 、 $m^* = 0.313 m_0$ 、 $T = 300 \text{ K}$ とした。又、 n 、 N_D 、 N_A は Suzuki⁴⁰ らによって同じ試料について求められている値を用いた。 $n = 8.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の試料については N_A の値が分からなかったので、補償率を $n = 2.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の試料と同じ $N_A/N_D = 1.4\%$ として計算した。(4-4) - (4-7) 式を用いて μ_i を算出し、式(4-3)を用いて計算されたキャリアーダンピング γ_H を、図4-6の黒丸に示す。横軸はキャリアー濃度 n で、縦軸はキャリアーダンピング定数である。白丸及び三角形はそれぞれラマン散乱及びホール測定より求められた値である。図中、一点鎖線は音響フォノン散乱のみを考慮した際のキャリアーダンピング定数を示している。これは、キャリアー濃度によらず一定値をとる。キャリアー濃度の増加と共に、計算されたダンピング定数の値(黒丸)は増加の傾向を示し、定性的には実験結果と同じである。しかし各試料において計算したダンピング定数の値は実験より得られたものより小さい。

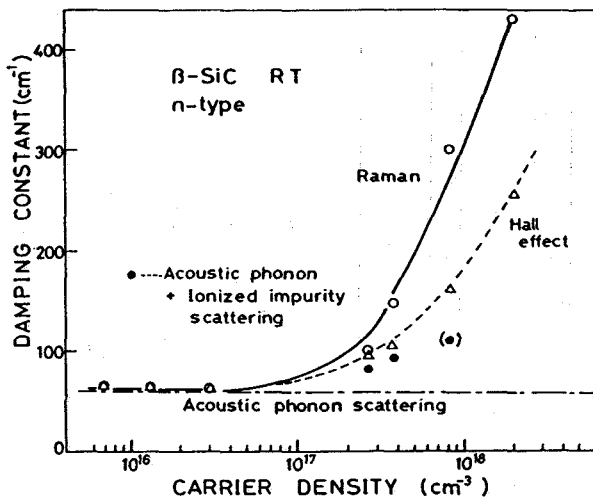


図4-6 キャリアダンピング定数のキャリアー濃度依存性

このことは、音響フォノン散乱及びイオン化不純物散乱以外の光学フォノン散乱、ピエゾ電気散乱などの他のキャリアー散乱機構の寄与があることを示唆している。 $n = 8.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の試料に対しては、正確な N_D 、 N_A の値が分からないので補償率 $N_A/N_D = 1.4\%$ として μ_i を計算した。しかしながらSegall⁴⁵らは、本実験に使用した試料と同じ作製方法で作ったn型3C-SiCの補償率が数十パーセントであるという報告をしている。従って、本節で μ_i を計算した際の補償率が小さすぎる可能性がある。このため $n = 8.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の試料に関しては、計算した γ_H が測定された値よりも大幅に小さくなった可能性がある。

§ 4-3-3 ラマン散乱機構とFaust-Henry係数

極性半導体では、プラズモン-L Oフォノン結合モードのラマン散乱には前章で述べたように変形ポテンシャル(DP)機構、電気光学的(E0)機構、及び電荷密度のゆらぎ機構(CDF)からの寄与がある。3C-SiCの結合モードのラマン散乱にはDPとE0機構が支配的であることが、前節におけるバンド形状のフィッティングから明らかとなった。この結論は、Klein⁶ らによって報告されている6H-SiCに対する結果と矛盾しないものである。又、3C-SiCのL0フォノンとT0フォノンの振動数はそれぞれ約 972cm^{-1} 及び 795cm^{-1} で、他の化合物半導体に比べてL0-T0分裂幅がかなり大きい。これは3C-SiCの有効電荷が大きい事を示しており、このことからE0機構の寄与が大きい事が予想される。従って、DP、E0機構が結合モードに大きな寄与をしているという結論は、3C-SiCの大きなL0-T0分裂幅と矛盾しないものであることが分かる。

(2-37)式と(2-46、47)式とを用いた計算では、低波数領域にブロードな結合モードの下側の分枝が現れることが予想されるが、実際のラマン散乱スペクトルでは観測されない。現在のところ、この不一致の理由は分からない。

Faust-Henry係数(C値)は、結合モードの形状のフィッティングの際、フィッティングパラメーターとした。その結果、3C-SiCに対しては $C = +0.35$ という値が得られた。この値は、6H-SiCに対する値($C = +0.39$)に近い値である。本研究で決定されたC値の妥当性をチェックするために、完全な後方散乱配置で3C-SiCの(111)面からのラマンスペクトルを測定し、Cの値を求める事を試みた。その際、シリコン溶融法⁴⁶により成長させた小さな単結晶の(111)自然成長面を用いた。

化学気相成長法によってSi基板上に成長させた結晶は、非常に薄い(100)面をもつフィルム状のものである。従って、T0、L0フォノン共に観測可能な散乱配置をとることは非常に困難であり、このために単結晶を用いた。

観測されたラマンスペクトルを図4-7に示す。このスペクトルからTOフォノンとLOフォノンバンドとの積分強度比 I_{LO} / I_{TO} は 0.68 ± 0.07 と見積もられた。

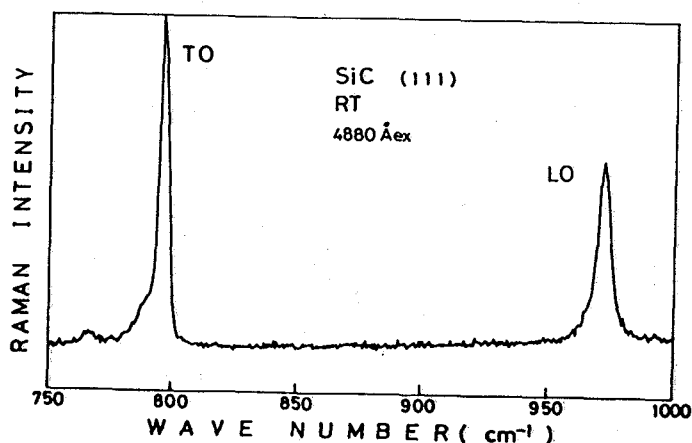


図4-7 SiC(111)面からのラマンスペクトル

この値と(2-41)式を用いてCの値を計算した。Cの値としては2つあるが、一方は $C = 0.25 \pm 0.02$ となった。この値は、3C-SiCの結合モードの形状のフィッティングより得られた値(0.35)⁶に近く符号も同じである。従って、結合モードより求められたC値は妥当なものであると考えられる。(2-41)式のもう一方の解は $C = +3.0$ となる。このC値を用いると、計算より得られる結合モードの形状を観測されたものに一致させることができない。従って、この値は不適当であると結論した。

§ 4-4 結言

本章では、CVD法により作製されたn型3C-SiC自由キャリアー濃度及びダンピング定数の評価を、ラマン散乱測定により純光学的に行える事を示した。又結合モードのラマン散乱機構、Faust-Henry係数についての考察を行った。以下に、本章において得られた結論を示す。

- (1) シリコン上にCVD法により成長したn型3C-SiCの自由キャリアー濃度は、 $n \approx 10^{16} \text{cm}^{-3}$ から $n = 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の広い領域にわたって、ラマン散乱により求められた値とホール測定により求められた値とがよく一致する事が示された。従って、ラマン散乱によってn型3C-SiCの自由キャリアー濃度を決定できると結論できる。
- (2) 高ドーピング試料では、キャリアーの散乱は音響フォノン及びイオン化不純物散乱が主に寄与していることが分かった。
- (3) 3C-SiCの結合モードのラマン散乱には、変形ポテンシャル機構と電気光学的機構が支配的である事が分かった。
- (4) Faust-Henry係数は3C-SiCでは正で、その値は0.35から0.25程度である。

第5章 GaPにおける時間分解ラマン散乱⁴⁷

§5-1 序

半導体を光励起する事により、高密度に自由キャリアーを生成することができる。光学的に生成された自由キャリアーは前章までに述べたドーピングにより生成されたものと違い、半導体中に過渡的に存在する。光励起プラズマの研究はこれまでもラマン散乱¹²や発光測定⁴⁸から行われている。又最近、GaAsにおいて光励起プラズモン-L Oフォノン結合モードの研究がいくつかのグループによってなされている。^{49, 52} しかし光励起プラズモン-L Oフォノン結合モードの緩和過程については、系統的な研究がなされていない。本章では、ノンドープGaPを光強励起したときに観測される“over-damp”なプラズモンとL Oフォノンの結合モードの時間分解ラマンスペクトルから光励起プラズマの緩和過程に対する知見を得る事を目的としている。

§5-2 実験

図5-1に本研究で用いた時間分解ラマン散乱測定装置を示す。

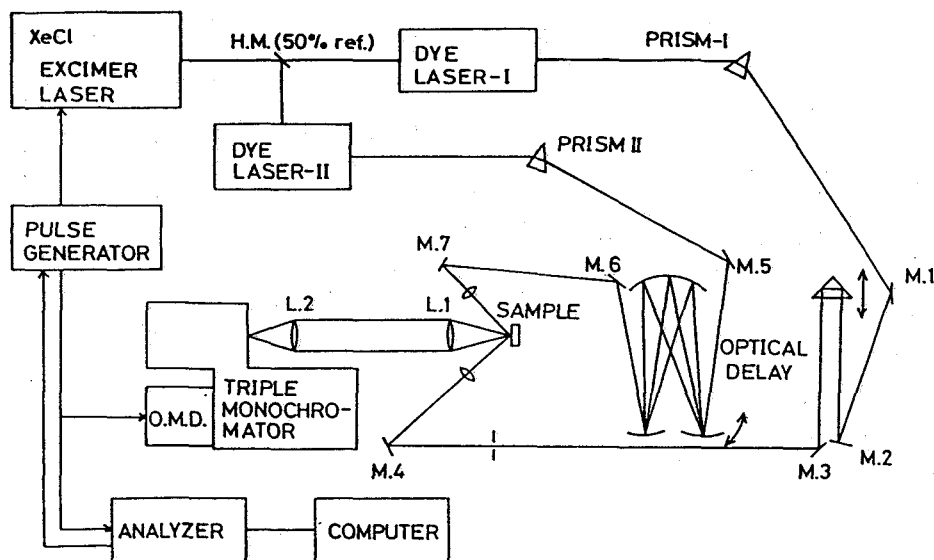


図5-1 実験装置のブロックダイアグラム

このシステムは、2台のパルス色素レーザーと2つの光学遅延回路からなっている。40Hzで発振させたXeClエキシマレーザー（ラムダフィジック社製；発振波長3080Å、パルスエネルギー50mJ）で2台の色素レーザーを同時に違った波長で発振させた。このように2台の色素レーザーを用いた理由は、励起光及びプローブ光の波長を自由に変化させる事ができ、より多くの物質に対して応用できること、又プローブ光のラマン散乱光が励起光の影響を受けないようにすることができるからである。ピーク強度54KWのパルス色素レーザーⅠ（ラムダフィジック社FL2001）をGaP結晶励起光光源として用い、ピーク強度9KWの色素レーザーⅡ（自作）をプローブ用レーザーとして用いた。これらの色素レーザーのパルス幅は12nsecでバンド幅は約0.8Åである。色素レーザーの自然放出光を除去するために、グレーティング（1200本/mm）又はプリズムとアパーチャーを組み合わせて用いた。プローブ光は3個の共焦点ミラーからなる光学遅延回路を用いて、励起光に対して遅延させた。対向するミラーの間隔は1.5mである。遅延時間は、ミラーの向きを変化させ反射の繰り返し数を変化させる事によって行った。遅延時間は、ミラー上のスポットの数をかぞえる事により行った。又、光学ベンチ上に置かれた直角プリズムを用いて励起光を遅延させた。これは、プローブ光の光学遅延回路のみでは時間を20nsec間隔でしか変化させることができないため、10nsec間隔の遅延時間を得るために用いた。これらの光学遅延回路を用いる事により、遅延時間を0～150nsecまで10nsec間隔で変化させる事ができる。

先に述べたように、2台の色素レーザーを用いる事により、励起用とプローブ用レーザーの波長を互いに独立に変化させる事ができる。もし、2つのレーザーの波長が十分離れているならば、プローブ光のラマンスペクトルから励起光の影響を除去できる。本実験では、励起光及びプローブ光の波長をそれぞれ4800Å及び約4500Åに設定した。この波長に設定したのは、以下の条件を満足するようにするためである。

- (1) プローブ光の侵入長が励起光の侵入長より短くなるようにする。すなわち、プローブ光の方を励起光より短波長にする。
- (2) 励起光の照射により高密度に自由キャリアーを生成するこ

とができる。

(3) プローブ光のラマン散乱光に励起光の影響が入らないようにする。

(4) E₀ギャップやバンド端からの発光の影響をラマンスペクトルが受けないようにする。

4500 Å 及び 4800 Å の波長領域は GaP の間接吸収帯にあり、その吸収係数はそれぞれ約 1400cm^{-1} 及び 300cm^{-1} であり⁵³、上記の条件を満足する。

励起光及びプローブ光はシリンドリカルレンズを用いて、サンプル上にそれぞれ約 $0.2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 、 $0.15\text{mm} \times 2\text{mm}$ の面積に照射した。そして、プローブ光が励起光の中央部分に重なるように調整した。両方のビームの位置は、分光器の入射スリットの後方にあるペリスコープで確認した。2つのビームの波長及びサンプル上での配置をこのように設定すると、励起光の強度が横方向及び縦方向に不均一であっても弱励起の部分からのラマン信号を取り除くことができる。

ラマン散乱光はトリプル分光器 (SPEX 1877) を用いて分光し、マルチチャンネル検出器 (Tracor-Northern TN-6133) を用いて検出した。マルチチャンネル検出器の積分時間は 400 秒とした。測定されたデータはマイクロコンピュータで制御されたマルチチャンネルアナライザーで処理された。

測定に用いた試料は液相エピタキシャル成長の GaP(111) である。本研究では以下に述べる理由から GaP を試料として選択した。

(1) GaP からのラマン散乱強度が他の III-V 族半導体よりも可視光レーザーを用いた場合強い。

(2) 次章で述べるように 1 ビームを用いた実験において、光強励起下のラマンスペクトルに価電子帯間遷移によるエレクトロニックラマンバンドとプラズモン-LO フォノン結合モードが観測されている。これらのバンド形状が励起光強度、すなわち自由キャリアー濃度に比例することから、これらのバンド形状の時間変化を観測することにより光励起キャリアーの緩和過程を研究できる。

(3) GaP は間接遷移型半導体であり、励起状態でのキャリアーの寿命が他の直接遷移型半導体より長く、ナノ秒レーザーを用

いた時間分解ラマン散乱測定に適している。
用いた試料の不純物キャリアー濃度は室温で $8.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である。
試料は伝導型の液体窒素クライオスタット内に保持されており、約
81Kに冷却されている。なお、測定は準後方散乱配置で行った。

§ 5-3 実験結果及び解析

§ 5-3-1 光強励起下でのラマンスペクトル

図5-2に最大励起強度での励起光のラマン散乱スペクトルを示す。この時の励起光レーザー強度は、ピーク強度で約54KWである。スペクトルにA-及びB-バンドと名付けられたブロードな2つのバンドが 300cm^{-1} 及び 700cm^{-1} にそれぞれ観測される。これらのバンドの強度は、励起レーザー強度の増加と共に増大する。これらA-及びB-バンドを、それぞれ軽い正孔バンドから重い正孔バンド($V_2 \rightarrow V_1$)、及びスプリット-オフバンドから重い正孔バンド($V_3 \rightarrow V_1$)へのエレクトロニックな遷移に対応するラマンバンドであると同定した。⁵⁴ これらのラマンバンドの励起強度依存性や、バンドの形状については次の第6章で述べる。

又、図5-2において、約 410cm^{-1} のLOフォノンバンドが観測されていない。これは、LOフォノンがダンプングの大きいプラズモンと結合することによって、その散乱強度が減少したためであると考えられる。⁵⁴

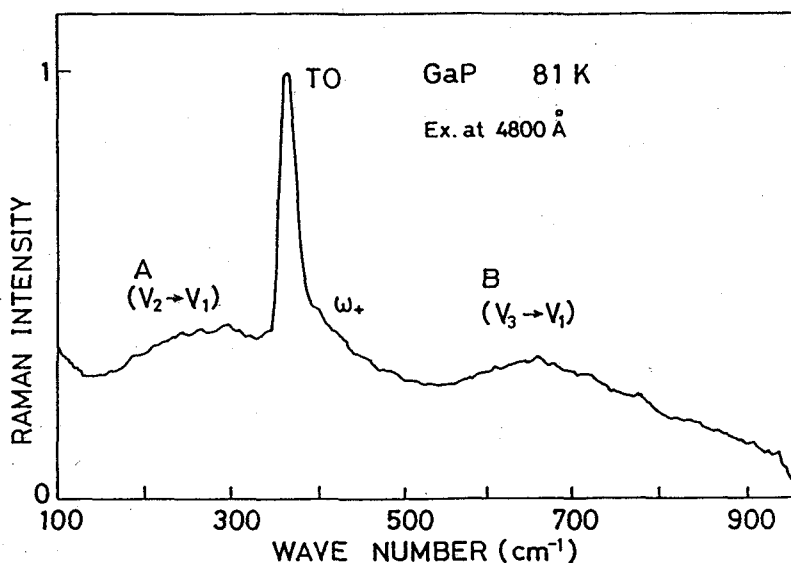


図5-2 GaPの光励起下のラマンスペクトル

第6章の図6-2に示されているラマンスペクトルの励起強度依存性と図5-2のスペクトルとの比較から、本実験において、励起レーザー光により高濃度の光励起キャリアーが生成されていることが分かる。

励起光強度の変化に対してL0フォノンバンドの形状及び強度の方がA-、B-バンドのそれより大きく変化することから、時間分解ラマン散乱の測定の際L0フォノンバンドの形状、強度を遅延時間の関数としてモニターした。

§ 5-3-2 ラマンスペクトルの励起光強度依存性

励起パルスとプローブパルスとを同時に試料に照射した場合のプローブ光によるラマン散乱スペクトルの励起光強度依存性を調べた。観測された結合モードのバンド形状を解析することにより、光励起キャリアの濃度、ダンピングの評価を行った。

図5-3にTO、LOフォノンバンドの励起光強度依存性を示す。測定温度は81Kである。それぞれのスペクトルの強度は、TOフォノンバンドのピーク強度で規格化されている。

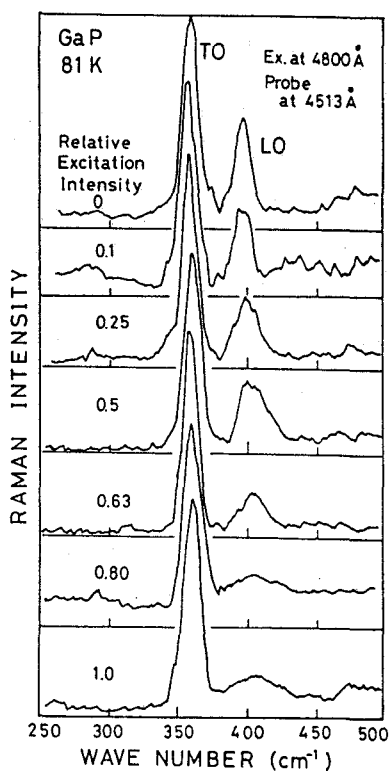


図5-3 GaPのラマンスペクトルの励起光強度依存性

図5-3の最上部のスペクトルは、プローブ光のみを照射したときのものである。プローブ光による強励起効果をできるだけ減少させるため、その強度は可能なかぎり弱くした。プローブ光のみ照射した場合、T0フォノン、L0フォノンのバンドが共に明確に観測されている。しかし、T0フォノンバンドに対するL0フォノンバンドの強度比がアルゴンレーザー励起により得られるものより小さいことから、若干プローブ光によって強励起効果（自由キャリアー生成効果）が生じていると考えられる。励起光強度を上げていくとL0フォノンバンドが次第にブロードになり、最強励起状態ではほとんど観測されなくなる。T0フォノンバンドのピーク位置、半値幅とも励起光強度によらず一定であることから、このL0フォノンバンドの励起光強度依存性は試料の温度上昇が原因とは考えられない。

更に、強励起状態での発光スペクトルには、後で述べるように電子-正孔プラズマからの発光スペクトルが観測されており、光励起により高密度に自由キャリアーが生成されていることが分かっている。これらの理由から2ビーム実験における強光励起下でのL0フォノンのブロードニングと散乱強度の減少を、ダンピングの大きいプラズモンとL0フォノンとが結合したためであると考えた。

§ 5-3-3 光励起キャリアー濃度及びダンピング定数の評価

光励起により生成された自由キャリアーの濃度及びダンピング定数を評価するために、プラズモン-L Oフォノン結合モードに対する散乱効率の式を用いてバンド形状を観測された結合モードにフィッティングした。

極性半導体におけるプラズモン-L Oフォノン結合モードのラマン散乱は、(1)変形ポテンシャル(DP-)機構、(2)電気光学的(E0-)機構、(3)電荷密度のゆらぎ(CDF-)機構により生じる。² 光励起GaPにおいて観測された“over-damp”なプラズモン-L Oフォノン結合モードのラマン散乱には、第2章で述べたようにDP及びE0機構からの寄与が大きいと考えられる。n-GaPの結合モードはHonとFaustやIrmerらによってなされており、彼らも結合モードのラマンスペクトルにはDP、E0機構からの寄与が大きいと結論している。従って、GaPにおける光励起プラズマとL Oフォノンとの結合モードの解析には、第3章、第4章で用いたIrmerらによるラマン散乱効率式(2-37)、(2-46、47)、を適用する。これらの式はキャリアーが熱平衡状態にあるという仮定のもとで導出されたものである。パルスレーザー光により過渡的に生成されたプラズマは非熱平衡状態にあると考えられる。しかし、光励起により生成された自由電子及び自由正孔は、ピコ秒(10^{-12} 秒)の桁の時間内にそれぞれの系において準平衡状態に到達すると考えられている。⁵⁵ 従って、本研究で対象としているナノ秒(10^{-9} 秒)領域での緩和現象は、Irmerらによって計算された結合モードのラマン散乱効率式を適用することによって解析できる。

光励起により生成されたプラズマは、自由電子と自由正孔の2種類の自由キャリアーから成り立っている。このような系の有効質量は次式で定義される。

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{m_t^*} + \frac{1}{m_l^*} \right), \quad (5-1)$$

$$\frac{1}{m_R^*} = \frac{1}{m_{hh}^*} \frac{1}{1 + (m_{hh}^*/m_{lh}^*)^{3/2}} + \frac{1}{m_{lh}^*} \frac{1}{1 + (m_{lh}^*/m_{hh}^*)^{3/2}} \quad (5-2)$$

上式で $m_{e,h}^*$ はそれぞれ電子及び正孔の有効質量である。 m_{lt}^* はそれぞれ電子の縦及び横有効質量、 $m_{hh, lh}^*$ はそれぞれ重い正孔バンド及び軽い正孔バンドの有効質量である。報告されている値、

$$m_t^* = 0.254 m_0, \quad m_l^* = 1.7 m_0, \quad (56)$$

$$m_{hh}^* = 0.55 m_0, \quad m_{lh}^* = 0.13 m_0, \quad (57)$$

を用いて計算した電子及び正孔の有効質量の値は、 $m_e^* = 0.35 m_0$ 、 $m_h^* = 0.41 m_0$ ⁵⁷ となる。

自由電子、正孔からなる光学プラズマ振動数は、次式で与えられる。

$$\omega_p^2 = \omega_{pe}^2 + \omega_{ph}^2 \quad (5-3)$$

$$\omega_{pi}^2 = 4\pi m_i e^2 / \epsilon_m m_i^* \quad (i=e, h) \quad (5-4)$$

光強励起下における自由電子と自由正孔の数はほぼ等しいと考えられるので、(5-4) 式は次のように書ける。¹

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{\epsilon_m} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (5-5)$$

従って、計算の際キャリアの有効質量として $m_{ehp}^* = 0.18m_0$ を用いた。

プラズマ振動数 ω_p とプラズマダンピング γ をフィッティングパラメーターとして、(2-37)、(2-46)、(2-47)式及び(2-45)式の誘電関数を用いて結合モードのバンド形状を計算し、観測されたスペクトルとフィッティングを行った。他のパラメーターは次の値を用いた。 $\omega_t = 368\text{cm}^{-1}$ 、 $\omega_g = 407\text{cm}^{-1}$ 、 $\Gamma = 2\text{cm}^{-1}$ 、 $C = -0.53$ 。フィッティングにより決定された ω_p の値から(5-5)式を用いて、自由キャリア濃度を算出した。

図5-4、5-5にそれぞれラマンバンドの解析より決定された光励起キャリアの濃度及びダンピングの励起光強度依存性を示す。

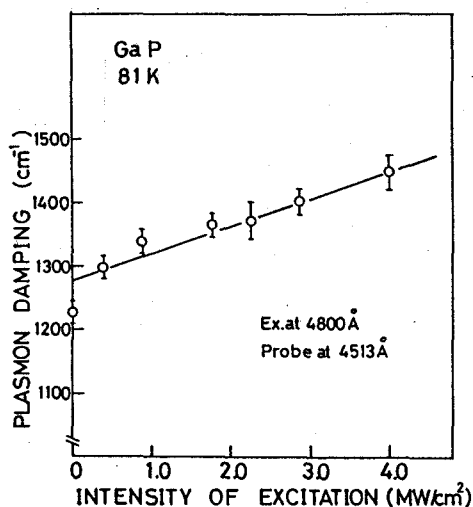
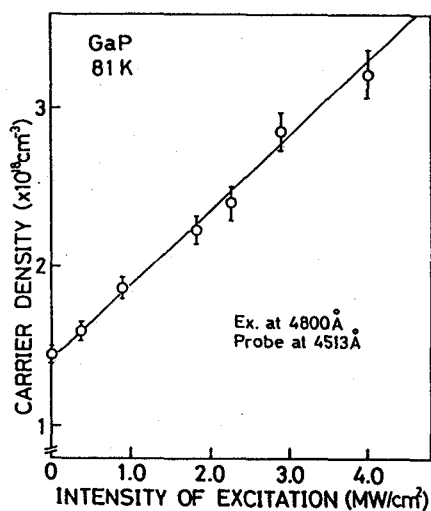


図5-4 光キャリアー濃度の励起光強度依存性

図5-5 キャリアーダンピング定数の励起光強度依存性

図5-4に示されているように、励起光強度が増大するにつれキャリア濃度が線形的に増加しているのが分かる。励起光強度が最大のとくと励起光を照射しないときに、それぞれ $3.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 及び $1.4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ のキャリアが生成されている。本実験に用いたGaPの残留不純物濃度は $\sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であるので、プローブ光により生成されている光励起キャリア濃度は約 $1.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ と考えられる。

図5-5に示されているように、プラズモンダンピング定数の値が励起光強度に比例して、 1200cm^{-1} から 1400cm^{-1} まで増加している。ノンドープGaPの自由キャリアのダンピング定数は約 40cm^{-1} ⁵⁸であることが、ホール効果の測定から分かっている。又、光励起プラズモンは、ドープされたGaPのプラズモンより明らかに大きなダンピングを受けている。現在のところ光励起プラズモンがこのように大きなダンピングを受ける理由は明らかでないが、次に述べるような理由が考えられる。

第6章で述べるように、光強励起下でのGaPのラマンスペクトルには、光学的に生成された正孔準位への電子による軽い正孔バンドから重い正孔バンドへの価電子帯間遷移に伴うエレクトロニックラマン散乱バンドが観測されている。⁵⁴ この電子遷移は、図5-6に示されるように、 $\hbar\omega_a$ のエネルギーから $\hbar\omega_b$ のエネルギー間で可能である。

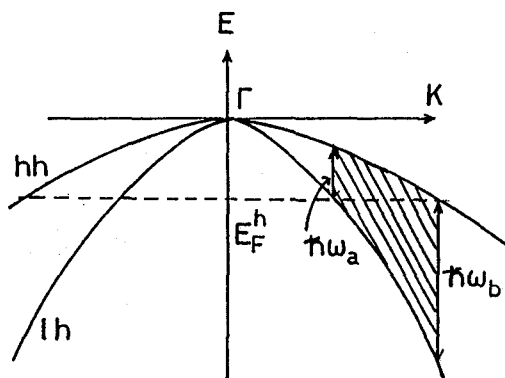


図5-6 価電子帯間遷移のエレクトロニックラマン過程

ここで、 E_F^h は正孔のフェルミエネルギーである。光励起GaPにおいて、このエレクトロニックラマンバンドはプラズモン-LOフォノン結合モードとエネルギー的に重なっている。従って、光学的に生成された正孔準位への価電子帯間電子遷移を通して光励起プラズモンのエネルギーが散逸し、結合モードが大きなダンピングを受ける可能性がある。Combescot⁵⁹ やMills⁶⁰ らはこのような価電子帯間遷移が、光励起プラズマのダンピングに大きな影響を与えると報告している。又最近、光励起半導体のラマン散乱の測定から、光励起キャリアーのダンピングが熱平衡状態のキャリアーのダンピングより大きいことが示されている。

§ 5-3-4 時間分解ラマンスペクトル

図5-7に、励起光に対するプローブ光の遅れ時間 Δt を関数にした時間分解ラマンスペクトルを示す。この測定の際、励起光強度は図4-3における最大励起光強度と同じに設定した。各スペクトルは、TOフォノンバンドのピーク強度で規格化されている。最上部のスペクトルは、プローブ光のみを照射したときのラマンスペクトルである。遅延時間なし($\Delta t = 0$)で励起光とプローブ光を照射すると、LOフォノンバンドはダンピングの大きいプラズモンと結合することにより完全に観測されなくなる。

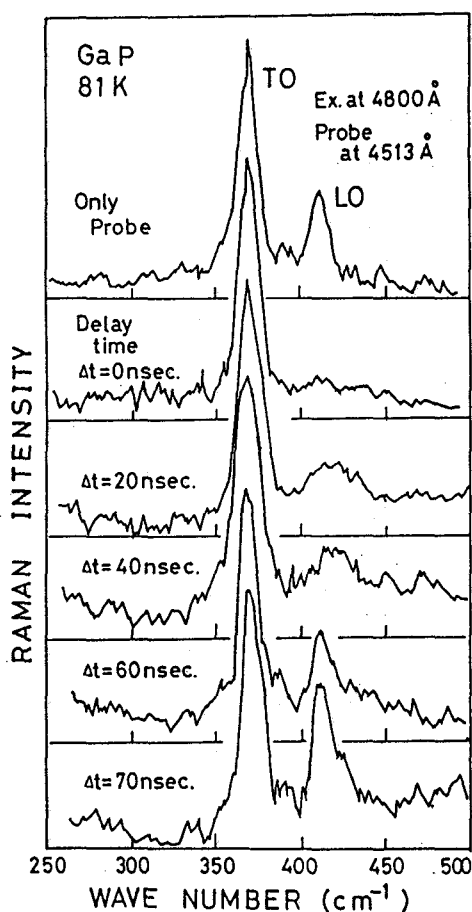


図5-7 GaPの時間分解ラマンスペクトル

遅延時間が増加するに従って、LOフォノンバンドの散乱強度が回復している。これは、励起状態にある自由キャリアーの数が時間とともに減少し、LOフォノンとプラズモンとの結合が次第に弱くなるためであると考えられる。

自由キャリアー濃度の時間的変化を評価するために、(2-37)、(2-46)、(2-47)式を用いて計算した結合モードの形状と観測されたものとのフィッティングを行った。図5-8に求められた自由キャリアー濃度の遅延時間依存性を示す。図から分かるように、光励起により生成された自由キャリアー濃度は、遅延時間の増加とともに減少している。自由キャリアー濃度 D が時間とともに単一の指数関数的に減少するものと仮定して、

$$D = A \exp(-t/\tau) + C \quad (5-6)$$

の関係式に従って減少するとしてキャリアーの寿命を評価した。ここで $A + C$ 及び C は、それぞれ $\Delta t = 0$ 秒及び $\Delta t = \infty$ 秒でのキャリアー濃度を表している。定数 C は実験において、プローブ光のみ照射した際に生成される自由キャリアー濃度に対応している。

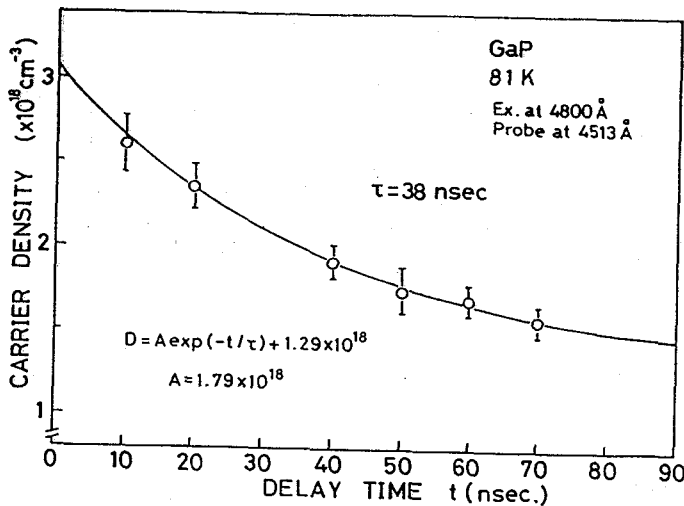


図5-8 光キャリアー濃度の遅延時間依存性

(5-8)式を用いて測定点に一致するように定数A、Cを求めると、図中に示されているように

$$A = 1.79 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$$C = 1.29 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

となる。これらの値を用いて計算した曲線が図中の実線である。このフィッティングより自由キャリアーの寿命は、81Kにおいて38ナノ秒であることが分かった。

時間分解ラマン散乱より求められた自由キャリアー濃度の寿命(38ナノ秒)の妥当性を調べるために、発光寿命より求められた値との比較を行った。

GaPの電子-正孔液滴(EHD)からの発光スペクトルは、多くの研究者により報告されている。又、その発光寿命は、2Kにおいては、28.5ナノ秒、⁶¹ 35ナノ秒、⁶² 38ナノ秒⁶³であり、温度上昇とともに短くなることが報告されている。77KにおけるEHDの発光スペクトルは、Schwabe⁶¹らによって測定されている。彼らは、最強励起状態($I_{\text{max}} = 5 \text{ MW/cm}^2$)で、2.268eVにピークをもつブロードな発光帯を観測している。この発光帯の励起強度依存性から、彼らは、77Kにおける発光帯はEHDからのものとガス状の電子-正孔プラズマ(EHP)からの発光帯より形成されていると結論している。彼らは、ガス状のEHP発光の寿命は49ナノ秒、又EHD発光の寿命は約25ナノ秒であると報告している。⁶¹ ラマン散乱測定より求められた寿命は、77Kにおけるガス状のEHP発光のものに比較的近いことから、励起状態においてLOフォノンと相互作用している電子-正孔系は、81Kにおいてはガス状の電子-正孔プラズマであると考えられる。

§ 5-3-5 発光スペクトルの励起光強度依存性

本実験において、強光励起状態で電子-正孔プラズマが生成されていることを確認するために、発光スペクトルの励起光強度依存性を調べた。

図5-9に81KにおけるGaPの発光スペクトルの励起強度依存性を示す。弱励起状態では、約2.3eVにピークをもつドナー(S)に束縛された励起子からの発光線が観測される。

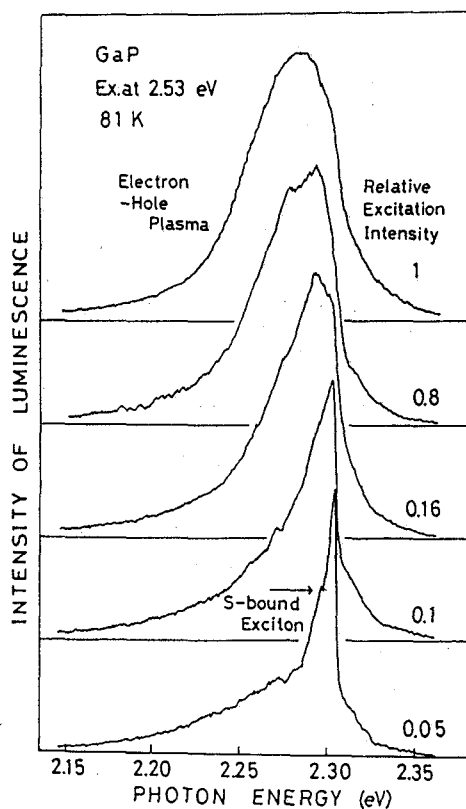


図5-9 発光スペクトルの励起光強度依存性

励起強度の増大とともに、2.285eVに中心を持つブロードな発光帯の強度が増加している。最強励起状態では、半値幅が約55meVで2.285eVにピークがある発光帯が支配的となる。この発光帯の形状は典型的なEHP発光のものであり、更にそのピーク位置や半値幅は、Schwabe⁶¹ らやSchweizer⁶⁴ らによってそれぞれ77K及び87Kにおいて観測された発光帯のものとよく一致している。彼らは、2.285eVに中心をもつ発光帯をEHPからの輻射再結合によるものであると指摘している。これらの実験結果から、強励起状態のGaPにおいて81KではEHPが安定状態であることが分かる。このことは、81KにおいてLOフォノンと相互作用している電子-正孔系は、ガス状のEHPであるというラマン散乱から得た結論を支持するものである。

§ 5-4 結言

本章では、GaPにおいて光強励起下で観測されるプラズモン-L Oフォノン結合モードの時間分解ラマン散乱を観測し、光励起キャリアの濃度及びダンピングから緩和プロセスについて考察した。得られた結果を以下に要約する。

- (1) 光励起プラズモン-L Oフォノン結合モードの解析より、光励起プラズマが大きなダンピングを受けていることが分かった。
- (2) 時間分解ラマン散乱分光法により、光励起キャリアの寿命は約38ナノ秒であることが分かった。
- (3) 81Kにおいて、LOフォノンはガス状の電子-正孔プラズマと相互作用していることが直接確認できた。
- (4) 2ビーム法による時間分解ラマン散乱分光法は、半導体の電子励起状態の緩和プロセスの研究に有力であることが示された。

第6章 GaAs_{1-x}P_x 混晶のエレクトロニックラマン散乱

§6-1 序

前章までは、主に電子の集団励起に伴うエレクトロニックラマン散乱について述べた。本章では、バンド間遷移に伴う電子の個別励起に対応したエレクトロニックラマン散乱について述べる。バンド間遷移に伴うエレクトロニックラマン散乱は p 型 GaAs⁶⁵ や光励起 Si⁶⁶ などで観測されており、半導体のバンド構造の解析に応用されている。本章ではノンドープ GaP において、強光励起下で観測されるエレクトロニックラマンバンドについて述べる。

§6-2 実験

§6-2-1 試料

測定に用いた試料は、第4章で述べたものと同じ液相エピタキシャル成長させた GaP 及び GaAs_{1-x}P_x ($x=0.85, 0.73, 0.66$) を用いた。GaP 結晶のキャリアー濃度は室温で $2.7 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 、面方位は (111) である。各試料のエピタキシャル層の厚さは約 $15 \mu\text{m}$ で、光の侵入長より十分厚い。

§6-2-2 実験装置

図6-1に測定に用いた実験配置を示す。

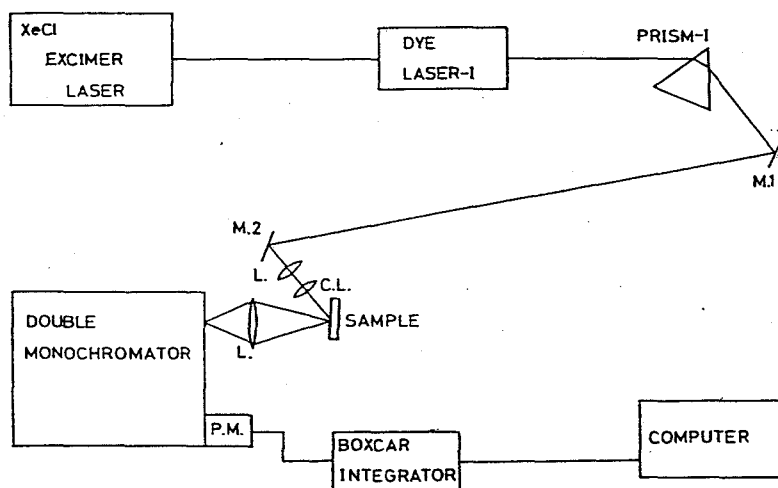


図6-1 実験装置のブロックダイアグラム

光源としては、第4章で述べたXeClエキシマレーザー励起色素レーザーを用いた。試料からの発光を避け、かつ高濃度の自由電子-正孔対を生成するために、GaP及びGaAsPの間接吸収端 E_g と直接吸収端 E_o との間のエネルギーを持つ光で励起した。励起光はシリンドリカルレンズを用いて線状に試料表面に照射された。励起用色素レーザーの出力は最大で150KW（ピーク強度）、パルス幅約12ナノ秒で、試料表面での励起パワー密度は約15KW/cm²である。励起強度はジュールパワーメーターにより検出した。試料は熱伝導型クライオスタット内の冷却板に取り付けられており、基板温度は約80Kである。散乱光はダブル分光器（SPEX 1400）により分光させ、光電子増倍管で検出しボックスカー積分器により検出した。

§ 6-3 実験結果及び解析

§ 6-3-1 励起光強度依存性

図6-2にGaPのラマン散乱スペクトルの励起光強度依存性を示す。

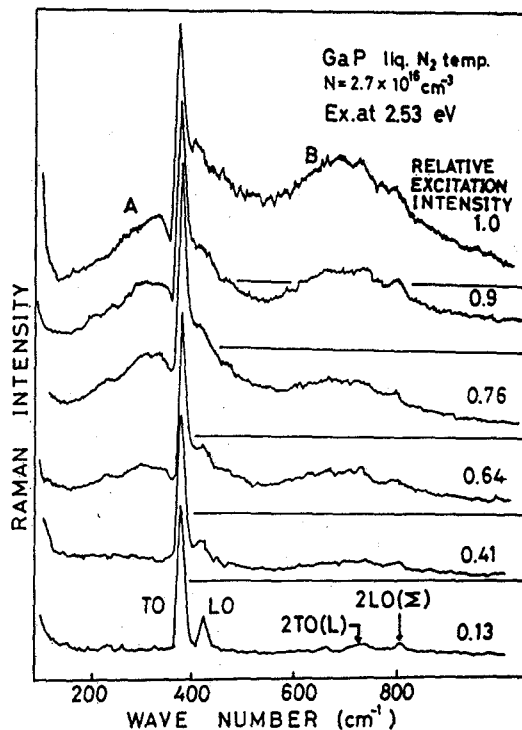


図 6 - 2 GaPのラマンスペクトルの励起光強度依存性

図中右端の数字は相対的な励起強度を示している。最大強度の時で約 $15\text{MW}/\text{cm}^2$ のパワー密度である。弱励起の場合、TO、LOフォノンが 370cm^{-1} 及び 410cm^{-1} 付近にそれぞれ観測されている。又、 700cm^{-1} から 800cm^{-1} に2次のラマン線(2TO(L)、2LO(Σ))が見られる。励起強度の増大とともにLOフォノンがブロードになり、その強度が減少していることが分かる。これは第5章で述べたように、LOフォノンが"over-damp"なプラズモンと結合したことによると考えられる。強励起下でのラマンスペクトルには、約 300cm^{-1} 及び 700cm^{-1} 付近にブロードなバンド(それぞれA及びBバンドと名付ける)が観測される。次にこれらのバンドの励起波長依存性を調べた。図6-3に色素レーザーの発振波長を $4800\text{\AA}$ から $4400\text{\AA}$ まで変化させたときのラマンスペクトルを示す。

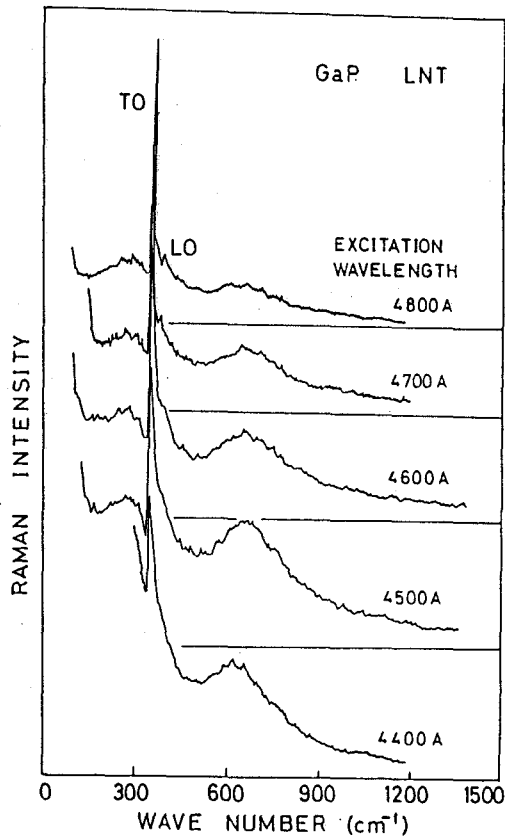


図6-3 GaPのラマンスペクトルの励起波長依存性

レーザー強度は各波長において一定になるように設定した。GaPの液体窒素温度でのバンドギャップ(E_g)、及び Γ 点のバンドギャップ(E_o)は、それぞれ $E_g=2.31\text{eV}(5360\text{\AA})$ 、 $E_o=2.86\text{eV}(4320\text{\AA})$ ⁶⁷であることから、図6-3のスペクトルは間接遷移領域における自由キャリアー生成に伴うものである。

励起波長の変化に対してA-及びB-バンドの波数シフトが変化しないことから、これらのバンドが発光バンドではなくラマン過程によるものであることが分かる。励起光が E_o ギャップへ近付くに従って、B-バンドの強度が増大している。この理由としては次のことが考えられる。GaPの吸収係数が $4800\text{\AA}$ から $4400\text{\AA}$ の間で約 300cm^{-1} から 2900cm^{-1} まで約10倍変化する。⁵³ このため光の侵入長が短波長側ほど短くなり、一定の励起光強度でも相対的に単位体積あたりのキャリアー密度が高くなるためであると考えられる。

図6-2のA-及びB-バンドの強度は、励起レーザーパワーの増大とともに増加している。しかしながら、ピーク位置は励起レーザー光の強度を変化させても全く変化しない。もしこれらのバンドがLOフォノンとプラズモンとの結合モードであれば、励起光強度の変化に伴い自由キャリアー濃度が変化するために、ピーク位置が変化するはずである。又、第5章で述べたように、光励起GaPにおけるプラズマは非常に大きなダンピングを受け"over-damp"なプラズマになっている。従って、これらのバンドは強励起効果により生じたラマン過程によるものであって、プラズモン-L Oフォノン結合モードではないと考えられる。

光励起により伝導電子が生成された場合、同時に価電子帯には自由正孔が生成される。従って、光強励起状態ではp型半導体と同様に、価電子帯の電子の正孔準位へのラマン過程による遷移が可能となる。図6-2のB-バンドのストークスシフト量がGaPの価電子帯のスピン-軌道分裂エネルギー Δ_o と等しいことから、このバンドを価電子帯間遷移に伴うエレクトロニックラマンバンドと考えた。この推論を確かめるために、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の混晶におけるラマン散乱スペクトルを測定した。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 混晶では、スピン-軌道分裂幅が x の値によって約 70meV から 340meV まで変化する。従って、もしB-バンドが価電子帯間遷移に伴うラマンバンドならば、混晶比によ

りそのピーク位置が変化することが予想される。

§ 6-3-2 ラマンスペクトルの混晶比依存性

図6-4に $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($x = 0.85, 0.73, 0.66$) のラマン散乱スペクトルを示す。 x の減少、すなわちGaAsの割合が増加するに伴い、 Γ 点のバンドギャップ (E_0 ギャップ) が減少し、同時に x 点のエネルギー (E_g) が増加する。このためバンドギャップ E_g と E_0 ギャップからの発光バンドが接近するので、ラマン散乱光の観測が困難になる。

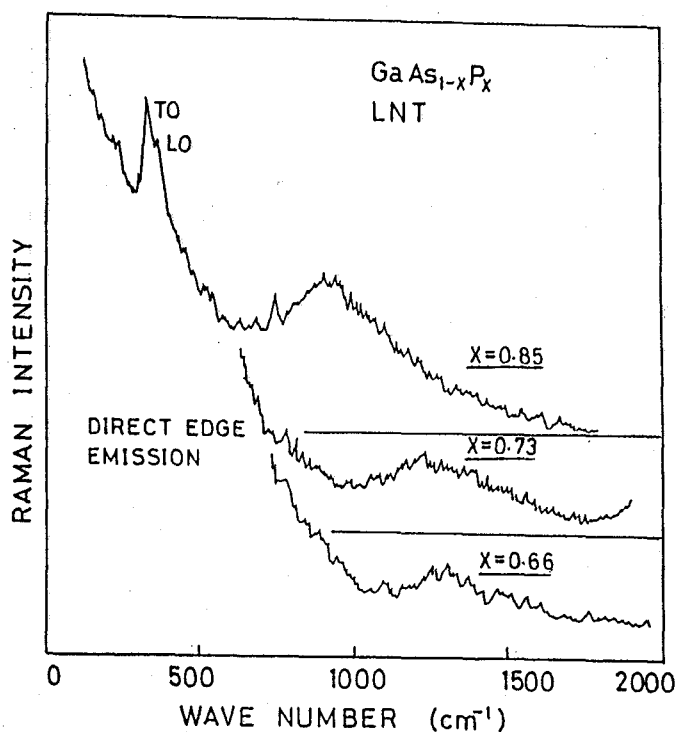


図 6 - 4 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 混晶のラマンスペクトル

低波数側の立ち上がりは、この E_0 ギャップからの発光によるものである。この図において、 $x = 0.85$ では約 900cm^{-1} に、 $x = 0.73$ では約 1250cm^{-1} に、また $x = 0.66$ では約 1300cm^{-1} に、図6-1のB-バンドに対応すると考えられるバンドが観測される。A-バンドに対応するものは、 E_0 ギャップからの発光にマスクされて観測されない。図6-5に $\text{GaAs}_{0.15}\text{P}_{0.85}$ のラマンスペクトルの励起光強度依存性を示す。950 cm^{-1} 付近に観測されているバンドのピーク位置は励起光強度が変化しても変化せず、強度だけが変化する。この励起光強度依存性は図6-2のB-バンドと同じである。又、各 x の値に対するラマンバンドのピーク波数は、TompsonとCardona⁶⁸によってエレクトロ-リフレクタンスの測定から見積もられた Γ 点の価電子帯でのスピン-軌道分裂幅 Δ_0 のエネルギーに非常に近い。

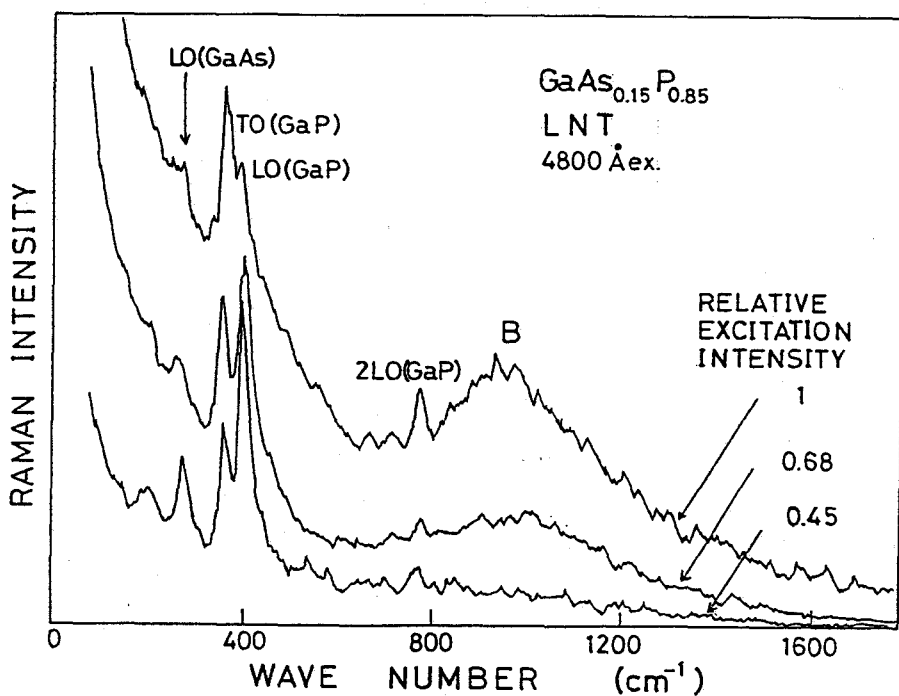


図6-5 $\text{GaAs}_{0.15}\text{P}_{0.85}$ のラマンスペクトルの励起光強度依存性

これらの実験結果は、B-バンドが価電子帯のスプリットオフ（分裂）バンドから重い正孔バンドへの電子遷移に伴うラマン過程によるものであるという結論を支持している。

次に、価電子帯間遷移に伴うラマン散乱のバンド形状を簡単なモデルを用いて計算し、実験結果と比較した。この解析からスピン-軌道分裂幅 Δ_0 を求めた。

§ 6-3-3 スピン-軌道分裂幅の評価

本節では、B-バンドのバンド形状を価電子帯間遷移に伴うエレクトロニックラマン散乱の散乱効率の理論式を用いて計算し、観測されたものと比較した。計算に用いたパラメーターよりスピン-軌道分裂幅 Δ_0 及び光励起キャリア密度を見積もった。

ここでは図6-6に示すように、正孔のフェルミエネルギーを E として分裂バンド (V_3) から、重い正孔バンド (V_1) 及び軽い正孔バンド (V_2) への遷移を考えた。

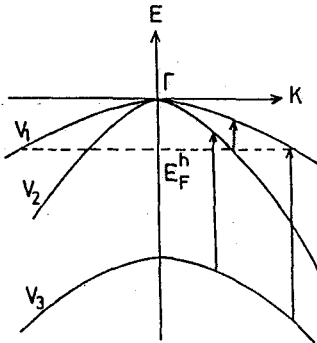


図 6-6 価電子帯間遷移の
エレクトロニックラマン過程

Bechstedt^{54, 69} のバンド間ラマン散乱の散乱効率の式を用いると、バンド V_i からバンド V_j へのラマンバンドの形状は温度 T において

$$I_{ij}(\hbar\omega) = \left(\frac{|M_{ij}|}{m} \hbar\omega_g \right)^{3/2} \times \frac{\sqrt{\text{sgn}(\mu_{ij}) (\hbar\omega - \hbar\omega_s \delta_{i3})}}{\left[(\hbar\omega_g + \hbar\omega_s \delta_{i3} + \hbar\omega_s) - \frac{\mu_{ij}}{m_i^*} (\hbar\omega - \hbar\omega_s \delta_{i3}) \right]^2} \times F(E) (1 - F(E + \hbar\omega)), \quad (6-1)$$

$$E = \frac{\hbar\omega - \hbar\omega_s - \Delta_0}{m_j \left(\frac{1}{m_i} - \frac{1}{m_j} \right)} \quad (6-2)$$

と表される。

ここで i 番目の価電子帯は有効質量 m_{v_i} をもち等方的で放物であると仮定する。又、 $m_i^* = m_c m_{v_i} / (m_c + m_{v_i})$ 、 $\mu_{ij} = m_{v_i} m_{v_j} / (m_{v_j} - m_{v_i})$ 、 m_c : 伝導帯の有効質量、 $F(E)$: フェルミ分布関数、 $\hbar\omega_g$: バンドギャップ(E_0)エネルギー、 $\hbar\omega_0$: 入射光エネルギー、 $\hbar\omega_s = \Delta_0$: スピン-軌道分裂エネルギーである。

GaP及びGaAs_{1-x}P_x ($X=0.85$ 、 0.73 、 0.66) の分裂バンド(V_3)から重い正孔バンド(V_1)への遷移によるラマンバンドを図6-7に示す。

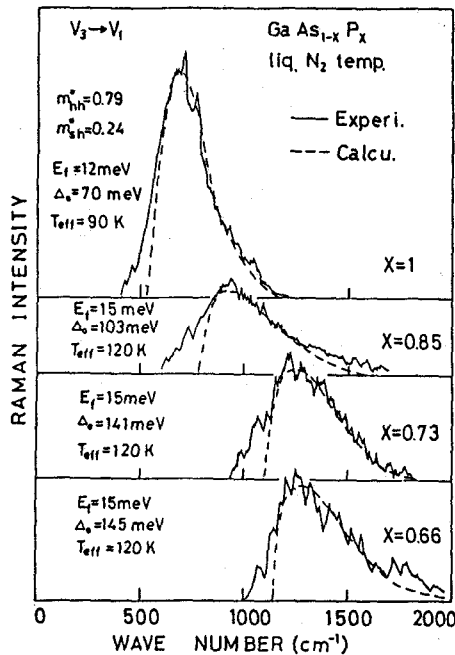


図6-7 エレクトロニックラマンバンドの
バンド形状のフィッティング

実線は、各結晶において最大励起光パワーに対する V_3-V_1 バンドのラマンスペクトルである。発光バンドなどのバックグラウンドは差し引いてある。破線はスピン-軌道分裂幅 Δ_0 、フェルミエネルギー E_F 及び有効温度 T_{eff} をフィッティングパラメーターとして(6-1)、(6-2)式を用いて計算したものである。各パラメーターの値は図中に示されている。 $E_F=12\text{meV}$ 、 $\Delta_0=70.0\text{meV}$ 、 $T_{eff}=90\text{K}$ の値を用いて計算した自由キャリアー濃度は $N_{eh}=4.2\times 10^{18}/\text{cm}^3$ となった。この値は次節で述べる発光スペクトルのラインシェイプフィッティングより求めたものと矛盾しない。又、第4章で述べた時間分解ラマン散乱の測定より求めたキャリアー濃度は、励起光強度の最大値に対して $N_{eh}=3.2\times 10^{18}/\text{cm}^3$ で、本章で得られた値より若干小さい。これは、時間分解ラマン測定の際エキシマレーザーを2つのビームに分割して2台の色素レーザーを励起するため、各色素レーザーの出力が本測定の際の最大強度より弱いためである。

図6-2に示すように、 V_3-V_1 バンド(B-バンド)は光強度の変化、すなわち自由キャリアー濃度の変化に対してピーク位置はほとんど変化しない。モデル計算においても、フェルミエネルギー E を変化させてもバンドのピーク波数は顕著に変化せず、強度のみが減少し実験結果と同じ傾向を示す。GaPのバンド形状の計算では、 V_3-V_2 、 V_2-V_1 遷移に対応するラマンバンドがそれぞれ 530cm^{-1} 及び 300cm^{-1} 付近に現れる。計算と実験結果との比較を図6-8に示す。

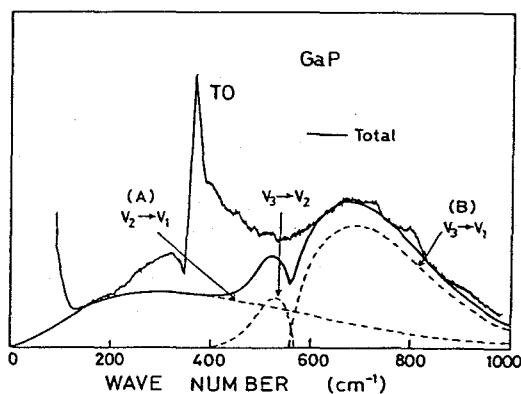


図6-8 GaPにおけるエレクトロニックラマンバンドの計算結果

この図において破線は、 $V_2 - V_1$ 、 $V_3 - V_2$ 及び $V_3 - V_1$ 遷移に対応する3つのラマンバンドの計算結果を示す。又、なめらかな実線はそれらのバンドを重ね合わせたものである。測定スペクトル（実線）には、 530cm^{-1} 付近に $V_3 - V_2$ バンドに対応するような構造が観測されていない。これは、 $V_3 - V_2$ バンドの強度が $V_3 - V_1$ バンドのそれに比べて小さいためであると考えられる。図6-8に示されているように、 300cm^{-1} 付近のバンド（A-バンド）は、そのピーク位置が計算より求めた $V_2 - V_1$ 遷移に対応するラマンバンドに近いことから、軽い正孔バンドから重い正孔バンドへのラマン遷移に伴うものであると同定した。しかし計算されたラインシェイプは観測されたバンドとは一致しない。これは、軽い正孔バンドの有効質量が強くエネルギーに依存する（non-parabolic）にもかかわらず、計算の際parabolicであると仮定して計算したためであると考えられる。又、図6-2のT0フォノンバンドの低波数側で一度散乱強度が減少し、その後急激に立ち上がっている。このようなバンドシェイプは圧力下での光励起 Si^{68} でも観測されており、T0フォノンとエレクトロニックラマンバンド（ $V_2 - V_1$ ）との間の干渉効果であると説明されている。従って光励起GaPにおいても、 $V_2 - V_1$ 遷移に対応するエレクトロニックラマンバンドとT0フォノンバンドとの間の干渉が生じ、エレクトロニックラマンバンドの形状が変化したことも計算と一致しない理由として考えられる。

ラインシェイプフィッティングより求められたGaAsP混晶のスピン-軌道分裂エネルギー Δ_0 を、GaAsの割合を関数にしてプロットした図を図6-9に示す。黒丸はTompsonとCardonaによってエレクトロリフレクタンスより求められたもので、⁶⁸ 白丸は本実験より求められたものである。

GaPのスピン-軌道分裂エネルギーは、これまで光吸収やエレクトロリフレクタンスの測定から推定されている。それらの報告されている値は、 82meV^{67} 、 90meV^{70} 、 103meV^{68} 、 78meV^{71} 及び、 80meV^{72} である。これらの値は、本実験より求められた値 70meV より大きい。又、図6-9に示されているように、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 混晶においてもエレクトロリフレクタンスより求められた値の方が、本実験より求められた値より一様に大きい。

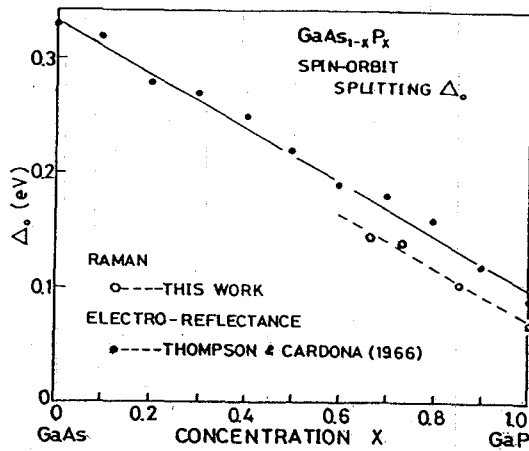


図6-9 スピナー軌道分裂幅の混晶比依存性

この Δ_0 の値の違いは測定温度の違いによるものでは説明しきれない。現在のところこの原因は明らかでない。しかし、AspnesとRowe⁷³ はGaAsのエレクトロリフレクタンスの測定において、電場強度の違いによりラインシェイプが変化することを報告している。従って、TompsonとCardona⁶⁸ により報告されている値は、測定の際用いる電場強度が強い条件下で得られたもので、これらの値が若干小さくなる可能性があると考えられる。

§ 6-3-4 発光スペクトルによる光励起キャリア濃度の評価

第4章ではプラズモン-LOフォノン結合モードから光励起キャリア濃度を見積もった。しかし図6-2に示されるように、最強励起状態ではLOフォノンは完全に観測されなくなり、結合モードからキャリア濃度を見積もることはできない。従って本節では、電子-正孔プラズマからの発光スペクトルのプロファイルを解析することにより、光励起キャリアの濃度を見積もる。

図6-10に液体窒素温度で最強励起下で観測される発光スペクトルを示す。実線は観測された発光スペクトル、破線は以下に述べる方法により計算した理論曲線である。

GaPの電子正孔液滴(EHD)や電子-正孔プラズマ(EHP)の研究は、1977年にShah⁶²らが観測して以来多くの研究者によってなされている。その結果、EHPからEHDへの相転移する臨界温度は約47Kから⁶³ 約60K⁶⁴であると考えられている。従って図6-10の発光スペクトルは、EHP状態からのものであると考えられる。

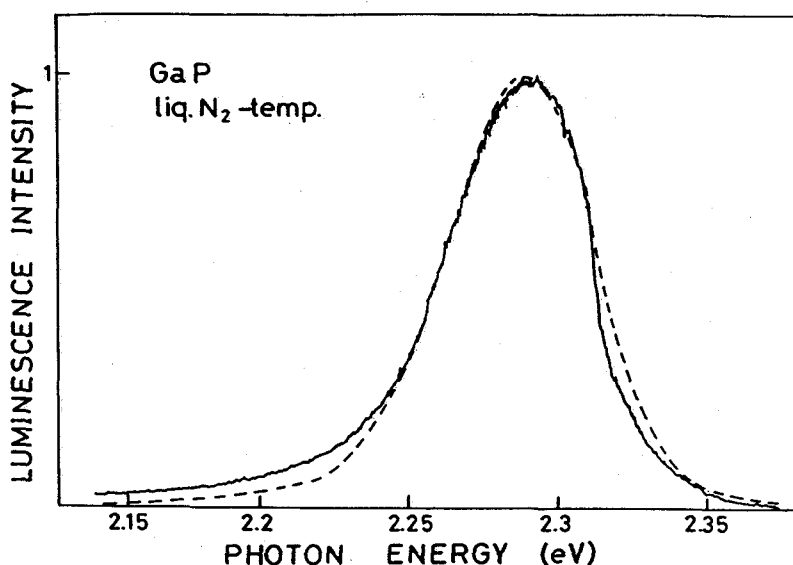


図6-10 GaPの光強励起下での発光スペクトル

この発光帯のピークエネルギー、バンドシェイプは、これまでに報告されている⁶¹ GaPの液体窒素温度(LNT)でのEHPの発光帯とよく一致している。発光は、励起された自由電子と自由正孔との間の輻射再結合により生じる。従ってその強度は、電子と正孔の結合状態密度より求められる。GaPは間接遷移型半導体で、価電子帯の上部はブリルアンゾーンの Γ 点に、伝導帯の最下点はX点近傍にある。従って、自由電子と正孔との再結合にはフォノンの関与が必要とされる。フォノンのエネルギーを $h\nu_i$ 、発光フォトンのエネルギーを $h\nu$ とすると、発光帯の強度 $I(h\nu)$ は⁷⁴

$$I(h\nu) \propto \sum_i I_i \int_{-\infty}^{\infty} D_h^*(E) D_e^*(h\nu + h\nu_i - E - E_g) dE \quad (6-3)$$

となる。

ここで I_i は i 番目のフォノンが関与したときの相対的な発光強度である。この相対強度は自由励起子発光帯の各フォノンサイドバンドの相対強度と同じとなるようにした。(6-3)式において、 D_h^* 、 D_e^* はそれぞれ正孔あるいは電子の状態密度と分布関数の積を表している。図6-11に示されているように、parabolicな価電子帯、伝導帯を仮定し、電子、正孔のフェルミエネルギーをそれぞれ E_F^e 、

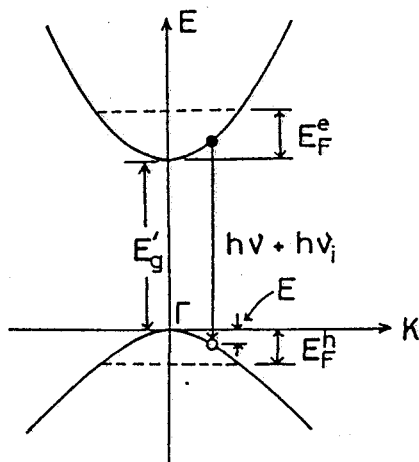


図6-11 電子-正孔プラズマのバンド間再結合過程

E_F^h とし、EHPの生成により減少したバンドギャップを E_g' 、価電子帯上部から測った再結合に關与する正孔のエネルギーを E とすると、 $D_h^*(E)$ は

$$D_h^*(E) \sim \int_0^{E_F^h} A \frac{E_1^{1/2}}{1 + \exp[(E_1 - E_F^h)/kT]} dE_1 \quad (6-4)$$

$$A = \frac{\Gamma(E_1)}{(E - E_1)^2 + (\Gamma(E_1/2))^2} \quad (6-5)$$

$$\Gamma(E_1) = \Gamma_0 \left[1 - 2.99 \frac{E_1}{E_F} + 1.458 \left(\frac{E_1}{E_F} \right)^2 - 0.229 \left(\frac{E_1}{E_F} \right)^3 \right] \quad (6-6)$$

で表される。電子に対しては、 E_F^h の代わりに E_F^e を用いる。ここで A は、エネルギー E_1 にある自由正孔-電子の寿命が有限であるために生じるその準位の、エネルギー的な不確定さを表している。

自由キャリアー濃度を n とすれば、

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} D^*(E) dE \quad (6-7)$$

となる。

(6-3)-(6-6)式を用いて計算されたバンドと観測された発光帯との比較を行った。電子のフェルミエネルギー E_F^e 、準位の広がりを表す Γ_0 、バンドギャップ E_g' をフィッティングパラメーターとして用いた。有効温度は、図6-7の $V_3 - V_1$ バンドのフィッティングより求められた値 $T_{\text{eff}} = 90 \text{ K}$ を用いた。又、有効質量は電子、正孔に対してそれぞれ $m_e^* = 0.35m_0^{56}$ 、 $m_h^* = 0.41m_0^{57}$ を用いた。又、 E_F^h は $E_F^e = (m_e^* / m_h^*) E_F^h$ の関係式より求めた。ここで、光励起により生成されたキャリアー濃度は電子と正孔とで等しいと仮定した。フィッティングパラメーターの値を $E_F^e = 19.7 \text{ meV}$ 、 $\Gamma_0 = 1.1 \text{ meV}$ 、 $E_g' = 2.25 \text{ eV}$ として計算したのが図6-10の破線である。又、

(6-7)式を用いて計算した自由キャリアー濃度は $n = 3.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となった。この値は、前節で述べた価電子帯間遷移に伴うエレクトロニックラマンバンド ($V_3 - V_1$) のラインシェイプフィッティングより求められた値 ($n = 4.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) に近い値を示しており矛盾しない。

§ 6-4 結言

第5章では、強光励起下において観測されたGaP及びGaAsPの価電子帯間遷移に伴うエレクトロニックラマン散乱を初めて観測した結果について述べた。得られた結果を以下に要約する。

(1) 励起光強度とともに強度が増大する2本のラマンバンドは、価電子帯の分裂バンド (V_3) 及び軽い正孔バンド (V_2) から重い正孔バンド (V_1) へのエレクトロニックラマン過程によるものである。

(2) GaAs_{1-x}P_x 混晶において、エレクトロニックラマンバンドのラインシェイプフィッティングよりスピン-軌道分裂幅を決定した。

(3) 発光スペクトルの解析から求められた自由キャリアー濃度は、エレクトロニックラマンバンドの解析より決定されたものとよい一致を示した。

第7章 総括

本研究では化合物半導体であるZnSe、3C-SiC、GaPを取り上げ、これらの半導体において観測されたプラズモン-L Oフォノン結合モードのラマンスペクトルに関して基礎、及び応用面から考察した。又、光励起GaPにおいて観測された電子の、価電子帯間遷移に伴うエレクトロニックラマン散乱スペクトルの解析を行った。本章では各章の主な内容を総括し、今後の展望について述べる。

第1章では、ラマン散乱について概説し、プラズモン-L Oフォノン結合モードからのラマン散乱に関する基本的事項と研究例及び問題点について述べた。

第2章では、自由キャリアーが関与するプラズモン-L Oフォノン結合モード及び個別励起スペクトルについて述べた。特に、結合モードのバンド形状及び散乱機構に対するプラズモンダンプの影響について考察した。得られた結果を以下に示す。

- (1) "over-damp"なプラズモンとL Oフォノンが結合した系では、CDF機構によるバンドは非常にブロードになり、ラマンスペクトルに大きな寄与をしない事が分かった。
- (2) CDF機構がラマンスペクトルに大きな寄与をするのはプラズモンが"under-damp"な系においてで、このときラマンスペクトルには結合モードの下側分枝が観測される。
- (3) "over-damp"なプラズモンの系では、L Oフォノンの振る舞いをする結合モードの上側分枝のみが観測される。このとき、DP、EO機構が大きく関与する事が分かった。

第3章では、n-ZnSeにおいて観測されたプラズモン-L Oフォノン結合モードのバンド形状の解析より、n-ZnSeにおける結合モードのラマン散乱機構について考察した。得られた結果を以下に要約する。

- (1) n-ZnSeにおいて観測されたプラズモン-L Oフォノン結合モードのラマン散乱には、CDF機構が支配的である事が分かった。
- (2) 伝導帯電子の個別励起スペクトル強度の共鳴増大を観測した。

第4章では、プラズモン-LOフォノン結合モードのラマン散乱の応用として、CVD法によりSi基板上に成長させたn型3C-SiC膜中の自由キャリアー濃度及びダンピングの評価を試みた。以下に得られた結果を要約する。

(1)n型3C-SiCにおいて、ダンピングの大きなプラズモンと

LOフォノンとの結合モードを観測した。

(2)結合モードのバンド形状を解析することにより、自由キャリアー濃度及びダンピング定数が 10^{16}cm^{-3} から 10^{18}cm^{-3} の領域において求められた。

(3)ラマン散乱より求められた自由キャリアー濃度は、ホール測定より求められた値とよい一致を示した。このことより、ラマン散乱がキャリアー濃度の非接触、非破壊評価法として有効である事が分かった。

(4)ラマン散乱より求められたキャリアーダンピング定数の値は、ホール測定より求められた値より高ドープ試料では大きくなった。この食い違いはキャリアーのイオン化不純物散乱を考慮する事により、~~両者の値は~~定性的には説明できた。

第5章では、非平衡状態のキャリアーが存在する系でのプラズモン-LOフォノン結合モードの研究対象として、光励起GaPを取り上げた。観測された結合モードの時間分解ラマン散乱スペクトルから、光励起により生成されたキャリアーの寿命を求めた。得られた結果を以下に示す。

(1)エキシマレーザー励起による2台の高出力パルス色素レーザーを用いた時間分解ラマン散乱システムを試作した。パルス幅は12ナノ秒であり、発振波長は近紫外から近赤外まで連続的に可変である。又、2台の光学遅延回路を用いて、励起光に対してプローブ光を0ナノ秒から200ナノ秒まで10ナノ秒間隔で遅らせる事ができる。

(2)このシステムを用いて、GaPのラマンスペクトルの励起光強度依存性を調べた。その結果、光励起プラズモンは非常に大きいダンピングを受けている事が分かった。

(3)結合モードの時間分解ラマンスペクトルの解析から、光励起キャリアーの寿命が約38ナノ秒である事が分かった。この値はGaPの電子-正孔プラズマからの発光寿命と近い値である事から、LOフォノンとは80Kでは電子-正孔プラズマと結合している事が直接的に確認された。

第6章では、GaAs_{1-x}Pにおいて、光強励起下で観測された価電子帯間遷移によるエレクトロニックラマン散乱について述べた。以下に得られた結果を示す。

(1)GaPにおいて、光強励起下において観測された2本のバンドは、価電子帯の軽い正孔バンドから重い正孔バンド、及び分裂バンドから重い正孔バンドへの遷移によるエレクトロニックラマンバンドである事が分かった。

(2)これらのバンドの解析より、価電子帯のスピン-軌道分裂幅を決定した。

以上が本研究で得られた結果の要約である。今後の課題として次の事が挙げられる。

(1)ZnSeにおけるプラズモン-LOフォノン結合モードをより広いキャリアー濃度の範囲で測定する必要がある。

(2)p型3C-SiCや他のポリタイプのSiCへの拡張を行う。又、不純物準位間のエレクトロニックラマン散乱を測定することにより、現在応用上問題となっている不純物のイオン化エネルギーを正確に決定する。

(3)ピコ秒、サブピコ秒を用いた結合モードの時間分解ラマンスペクトルを測定し、より短い時間領域での格子系と電子系の結合の様子や緩和現象を解明する。

(4)GaPにおける光励起キャリアーの大きなダンピング定数の原因を解明する。

参 考 文 献

1. P.M. Platzman, P.A. Wolff; Waves and Interactions in Solid State Plasmas, (Academic Press, New York, 1973).
2. M.V. Klein; Light Scattering in Solids, ed. M. Cardona (Springer, Berlin, 1975) p.147.
3. A. Mooradian and G.B. Wright, Phys. Rev. Lett. 16, 999 (1966).
4. D.T. Hon and W.L. Faust, Appl. Phys. 1, 241 (1973).
5. G. Irmer, V.V. Toporov, B.H. Bairamov and J. Monecke, Phys. Status Solidi b 119, 595 (1983).
6. M.V. Klein, B.N. Gangly and P.L. Colwell, Phys. Rev. B6, 2380 (1972).
7. S. Nakashima and H. Kojima, Solid State Commun. 15, 1699 (1974).
8. J.F. Scott, T.C. Damen, R.C.C. Leite and J. Shah, Phys. Rev. B1, 4330 (1970).
9. H. Yugami, S. Nakashima, A. Mitsuishi, A. Uemoto, M. Shigeta, K. Furukawa, A. Suzuki and S. Nakajima, J. Appl. Phys. 61, 354 (1987).
10. W.L. Faust and C.H. Henry, Phys. Rev. Lett. 17, 1265 (1966).

11. H. Yugami, S. Nakashima, Y. Oka, M. Hangyo and A. Mitsuishi, J. Appl. Phys. 60, 3303 (1986).
12. G. Abstreiter, A. Pinczuk and M. Cardona, Light Scattering in Solids IV, ed. M. Cardona and G. Guntherodt (Springer, Berlin, 1984) p.5.
13. A. Mooradian, Proc. Int. Conf. Light Scattering Spectra in Solids, ed. G.B. Wright (Springer, Berlin, 1969) p.285.
14. D.C. Hamilton and A.L. McWhorter, Proc. Int. Conf. Light Scattering Spectra in Solids, ed. G.B. Wright (Springer, Berlin, 1969) p.309.
15. N.D. Mermin, Phys. Rev. B1, 2362 (1970).
16. H. Yugami, S. Nakashima, K. Sakai, H. Kojima, M. Hangyo and A. Mitsuishi, J. Phys. Soc. Jpn. 51, No.5 (1987)
17. J.C. Irwin and J. LaCombe, Can. J. Phys. 48, 2499 (1970).
18. D. Olego, A. Pinczuk and A.A. Ballman, Solid State Commun. 45, 941 (1983).
19. A. Pinczuk, L. Brillson, E. Burstein and E. Anastassakis, Proc. Int. Conf. Light Scattering in Solids, ed. M. Balkanski (Flammarion Sciences, Paris, 1971) p.115.
20. J.F. Scott, T.C. Damen and P.A. Fleury, Phys. Rev. B6, 3856 (1972).

21. V.V. Artemonov, M.Ya. Valakh and V.A. Korneichuk, Solid State Commun. 39, 703 (1981).
22. J.L. Lewis, R.L. Wadsack and R.K. Chang, Proc. Int. Conf. Light Scattering in Solids, ed. M. Balkanski (Flammarion Sciences, Paris, 1971) p.41.
23. A. Pinczuk, G. Abstreiter, R. Trommer and M. Cardona, Solid State Commun. 30, 429 (1979).
24. N. Mestres and M. Cardona, Phys. Rev. Lett. 55, 1132 (1985).
25. D.A. Abramsohn, K.T. Tsen and R. Bray, Phys. Rev. B26, 6571 (1982).
26. P. Hertel and J. Appel. Phys. Rev. B26, 5730 (1982).
27. K.T. Tsen and R. Bray, Solid State Commun. 45, 685 (1983).
28. B. Segal, Physics and Chemistry of II-VI Compounds, ed. M. Aven and J.S. Prener (North-Holland, Amsterdam, 1967) chap.1.
29. D.L. Rode, Semiconductors and Semimetals Vol.10, ed. R.K. Willardson and A.C. Bear, (Academic, New York, 1975) chap.1.
30. S. Ushioda, A. Pinczuk, E. Burstein and D.L. Mills, Proc. Int. Conf. Light Scattering Spectra in Solids, ed. G.B. Wright (Springer, Berlin, 1969) p.347.

31. J.M. Calleja, H. Vogt and M. Cardona, *Philos. Mag.* A45, 239 (1982).
32. R.C.C. Leite, T.C. Damen and J.F. Scott, *Proc. Int. Conf. Light Scattering in Solids*, ed. G.B. Wright (Springer, Berlin, 1969) p.359.
33. C. Flytzanis, *Phys. Rev.* B6, 1264 (1972).
34. A. Hernandez-Cabrera, C. Tejedor and F. Meseguer, *J. Appl. Phys.* 50, 4666 (1985).
35. K. Kikuchi and K. Tada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 17, 825 (1978).
36. R.A. Soreff and H.W. Moos, *J. Appl. Phys.* 35, 2152 (1964).
37. A. Mooradian and A.L. McWhorter, *Proc. Int. Conf. Light Scattering Spectra in Solids*, ed. G.B. Wright (Springer, Berlin, 1969) p.297.
38. B. Ray, *II-VI Compounds* (Pergamon, 1969) p.87.
39. S. Nakashima and A. Mitsuishi, *Solid State Physics* 53, 558 (1984). [in Japanese]
40. A. Suzuki, A. Uemoto, M. Shigeta, K. Furukawa and S. Nakajima, *Appl. Phys. Lett.* 49, 450 (1986).
41. B.H. Bairamov, A. Heinrich, G. Irmer, V.V. Toporov and E. Ziegler, *Phys. Status Solidi b* 119, 227 (1983).

42. R. Kaplan, R.J. Wagner, H.J. Kin and R.F. Davis, Solid State Commun. 55, 67 (1985).
43. G. Abstreiter, E. Bauser, A. Fischer and K. Ploog, Appl. Phys. 16, 345 (1978).
44. H. Books, Adv. Electronic Phys. 7, 158 (1955).
45. B. Segall, S.A. Alterovitz, E.J. Haugland and L.G. Matus, Appl. Phys. Lett. 49, 584 (1986).
46. A. Suzuki, H. Matsunami and T. Tanaka, J. Electrochem. Soc. 124, 241 (1977).
47. H. Yugami, S. Nakashima, Y. Oka, M. Hangyo and A. Mitsuishi, J. Appl. Phys. 60, 3303 (1986).
48. E.O. Gobel and G. Mahler, Advances in Solid State Physics, ed. J. Treush (Pergamon, Oxford, 1979) 19, p.105.
49. H. Nather and G. Quagliano, J. Lumi. 30, 50 (1985).
50. K.M. Romanek, H. Nather and E.O. Gobel, Solid State Commun. 39, 23 (1981).
51. C.L. Collins and P.Y. Yu, Solid State Commun. 51, 123 (1984).
52. A. Pinczuk, J. Shah and P.A. Wolff, Phys. Rev. Lett. 47, 1487 (1981).

53. V.K. Subashiev and G.A. Chalikyan, Phys. Status Solidi b 13, K91 (1966).
54. H. Yugami, S. Nakashima, M. Hangyo, K. Sakai and A. Mitsuishi, Solid State Commun. 55, 159 (1985).
55. S.S. Jha, J.A. Kash and J.C. Tsang, Phys. Rev. B34, 5498 (1986).
56. G. Beni and T.M. Rice, Phys. Rev. B18, 768 (1978).
57. M. Cardona, J. Phys. Chem. Solids 24, 1543 (1963).
58. T. Hara and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 8, 358 (1969).
59. M. Combescot and P. Nozieres, Solid State Commun. 10, 301 (1972).
60. D.L. Mills, R.F. Wallis and E. Burstein, Light Scattering in Solids, ed. M. Balkanski (Flammarion, Paris, 1971) p.107.
61. R. Schwabe, F. Thuselt, H. Weinert, R. Bindemann and K. Unger, Phys. Status Solidi b 89, 561 (1978).
62. J. Shah, R.F. Leheny, W.R. Harding and D.R. Wight, Phys. Rev. Lett. 38, 1164 (1977).
63. D. Bimberg, M.S. Skolnick and L.M. Sander, Phys. Rev. B19, 2231 (1979).
64. H. Schweizer, A. Forchel and W. Schmid, Physica

117b&118b, 318 (1983).

- 65. D. Olego and M. Cardona, Phys. Rev. B22, 1905 (1980).
- 66. D. Gaidotti, Shui Lai, M.V. Klein and J.P. Wolte, Phys. Rev. Lett. 43, 1950 (1979).
- 67. P.J. Dean, G. Kaminsky and R.B. Zetterstrom, J. Appl. Phys. 38, 3551 (1967).
- 68. A.G. Thompson, M. Cardona and K.L. Shaklee, Phys. Rev. 146, 601 (1966).
- 69. F. Bechstedt, R. Enderlein and K. Peuker, Phys. Status Solidi b 68, 43 (1975).
- 70. V.K. Subashiev and G.A. Chalikyan, Phys. Status Solidi b 13, K91 (1966).
- 71. D.D. Shell and P. Lawaetz, Phys. Rev. Lett. 26, 311 (1971).
- 72. S.E. Stokowski and D.D. Sell, Phys. Rev. B, 5, 1636 (1972).
- 73. D.E. Aspnes and J.E. Rowe, Phys. Rev. Lett. 26, 188 (1971).
- 74. R.W. Martin and H.L. Stormer, Solid State Commun. 22, 523 (1977).

本研究に関連して公表した論文

- (1) H. Yugami, S. Nakashima, M. Hangyo, K. Sakai and A. Mitsuishi
"Electronic Raman Scattering from Inter-Valence Band Transition in Photo-Excited GaP and GaAsP Crystals."
Solid State Commun. 55, No.2, 159 (1985).
- (2) H. Yugami, S. Nakashima, Y. Oka, M. Hangyo and A. Mitsuishi
"Time-Resolved Raman Scattering Measurement of Photo-Created Plasmon in GaP Crystals."
J. Appl. Phys. 60, No.9, 3303 (1986).
- (3) H. Yugami, S. Nakashima, A. Mitsuishi, A. Uemoto, M. Shigeta, K. Furukawa, A. Suzuki and S. Nakajima
Characterization of the Free Carrier Concentrations in Doped β -SiC Crystals by Raman Scattering."
J. Appl. Phys. 61, No.1, 354 (1987).
- (4) H. Yugami, S. Nakashima, K. Sakai, H. Kojima, M. Hangyo and A. Mitsuishi
"Raman Scattering from Plasmon-LO-Phonon Coupled Modes in n-ZnSe."
J. Phys. Soc. Jpn. 56, No.5, 1881 (1987).

その他の論文

- (5) H. Yugami, H. Nakagawa, T. Yamada and H. Matsumoto
"EPR Studies of Divalent Vanadium Ions in CdBr_2 and CdCl_2 ."
Mem. Fac. Eng. Fukui Univ. 31, No.1, 41 (1983).

謝辞

本研究は、大阪大学工学部応用物理学教室において行われたものである。本研究の遂行にあたり、ご指導を頂いた三石明善教授に心から御礼申し上げます。論文作成にあたり貴重な御教示、御助言を賜りました同工学部応用物理学教室の興地斐男教授、志水隆一教授、一岡芳樹教授、及び同工学部電子工学教室の浜口智尋教授に深く感謝します。

本研究を遂行するにあたり終始有益な御指導、御助言を賜りました同工学部中島信一助教授に心より深く感謝いたします。また、日々の研究生活において、有益な御助言を頂いた同工学部服部武志助手、萩行正憲助手に御礼申し上げます。

3C-SiC薄膜の試料を提供していただいたシャープ（株）中央研究所の方々に感謝いたします。

福井大学工学部松本弘明教授、中川英之助教授には、終始励ましと御助言を賜りました。ここに厚く御礼申しあげます。

日々の研究において多くの御指導を頂いた片浜久博士（住友金属）、吉川正信博士（東レ・リサーチセンター）をはじめ、三石研究室の諸兄に感謝します。特に、共に実験を行った酒井勝也、岡良雄氏に心から感謝の意を表します。

多忙な中、タイプ、ワープロを打っていただいた事務補佐員の片浜美代子さん、石田元代さんに感謝します。