

## 論文内容の要旨

論文題目      SiC における電子・格子系の分光学的手法による研究

氏名          富田 卓朗

本論文ではワイドバンドギャップ半導体であるシリコンカーバイド(SiC)の電子系、格子系及び電子-格子相互作用について分光学的手法を用いて行った研究について述べている。

SiC は数多くの積層多形をもつワイドバンドギャップ半導体である。SiC は飽和電子速度や絶縁破壊強度がシリコンなどの従来の半導体に比べて数倍以上高いことから、次世代の半導体材料として期待されている物質である。さらに、SiC の積層多形による天然超格子構造は、半導体における電子系、格子系およびそれらの間の相互作用について系統的な研究を可能にする系でもある。このような観点から SiC についての基礎物性を分光学的手法によって明らかにした。

第1章では初めに SiC の特徴、及びこれまでの SiC における研究及び開発の歴史について簡単に述べた。次に、種々の積層多形 (ポリタイプ) の存在など SiC の特徴についてふれた。

第2章では、本研究を理解する上で必要な物理的背景について説明を行った。はじめに、LO フォノンプラズモン結合モードについて説明を行った。次に、折り返しフォノンモードの概念やボンドラマン分極率モデルを用いて解析する上で必要となる次元鎖モデルについて述べた。さらに、超高速時間分解分光を行う際に用いた伝導帯間遷移による吸収帯 (Biedermann バンド)の偏光特性とバンド計算に基づく理論解析について解説を行った。

第3章では本研究に用いた実験装置について述べた。前半では、ラマン散乱の実験について共鳴ラマン散乱の実験配置を中心として説明した。後半では、ポンププローブ法を用いた過渡吸収実験について述べた。まず、1kHz チタンサファイア再生増幅システムについて述べた。次に、自己位相変調を用いて生成した白色光を検索光とした過渡吸収実験を基本波励起の場合と波長可変光源(Optical Parametric Amplifier, OPA)を用いた場合とに分けて解説した。さらに、作製した光学系の特性評価についても述べた。

第4章では SiC におけるラマンスペクトルについての実験及び解析について述べた。まず、非共鳴条件下で縦波フォノンモードのラマン散乱強度の測定を行い、ボンドラマン分極率モデルで解析を行った。実験には 4H-SiC、6H-SiC、15R-SiC の3つの試料を用いた。この解析において、c 軸と平行にシリコンと炭素が結合している面内のボンドを cubic stacking ( $e_c$ ) と hexagonal stacking( $e_h$ )に属するものの2つに分類し、面間のボンド(a)と併せた3つのボンドラマン分極率の比( $e_c/a$ ,  $e_h/a$ )をパラメータとして用いて計算を行った。それにより、これまで再現できなかった横波フォノンモードと比べて強度の弱い縦波フォノンモードの強度を再現することに成功した。さらに、可視領域から紫外領域にかけての7つの波長(514.5 nm、488.0 nm、457.9 nm、442.0 nm、325.0 nm、302.0 nm、266.0 nm)でラマン散乱の測定を行った。その結果、共鳴領域において折り返された縦波フォノンモードのラマン散乱強度が折り返されないモードと比べて一桁以上も選択的に増大する現象を見いだした。6H-SiC のラマンスペクトルにおいてラマン散乱強度が選択的に増大した結果を図1に示す。この図から 266.0 nm 励起で FLO(4/6)のモードや FLA(4/6)のモードが FLO(0)のモードに対して選択的に数十倍増大していることが分かる。この折り返された縦波フォノンモードの選択的共鳴現象をボンドラマン分極率に波長依存性を導入することによって解析し、実験結果をよく再現する結果が得られた。さらに、折り返された縦波フォノンモードの強度は面内のボンドラマン分極率( $e_c$ 、 $e_h$ )の差が大きいほど増大することが示された。従って、共鳴領域における折り返し縦波フォノンモードの選択的増大現象は、共鳴領域においてこれらのボンド分極率が大きな波長依存性を持つことでその差が大きくなるために起こると理解された。これらの結果は、これまでボンドラマン分極率に波長依存性を適用した例がほとんどないことから、微視的な立場からラマン散乱強度の波長依存性を理解する上で非常に興味深い結果であると考えられる。最後に、6H-SiC の試料において、光励起キャリアによる LO フォノンプラズモン結合モード(LOPC)から決定される実際に試料中に存在するキャリア

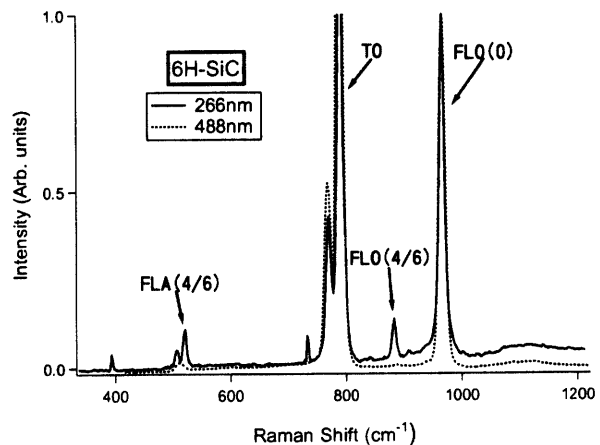


図1：6H-SiCにおけるラマンスペクトル

ドラマン分極率( $e_c$ 、 $e_h$ )の差が大きいほど増大することが示された。従って、共鳴領域における折り返し縦波フォノンモードの選択的増大現象は、共鳴領域においてこれらのボンド分極率が大きな波長依存性を持つことでその差が大きくなるために起こると理解された。これらの結果は、これまでボンドラマン分極率に波長依存性を適用した例がほとんどないことから、微視的な立場からラマン散乱強度の波長依存性を理解する上で非常に興味深い結果であると考えられる。最後に、6H-SiC の試料において、光励起キャリアによる LO フォノンプラズモン結合モード(LOPC)から決定される実際に試料中に存在するキャリア

密度が光励起密度から見積もられるキャリア密度より 2 桁程度小さいことを明らかにし、光励起キャリアによる LO フォノンプラズモン結合モード(LOPC)を初めて観測した結果について述べた。その原因の一つとして考えられる拡散の効果について見積りを行い、1 桁は拡散の効果であることを示した。残りの 1 桁はキャリアの寿命か表面再結合の効果であると予想される。さらに、折り返された LO フォノンモードがプラズモンと結合しないことを明らかにし、この結果も次元鎖モデルに基づき微視的な立場から解釈を行った。

第 5 章では Biedermann バンドとして知られている伝導帯間の吸収を用いて、SiC における超高速の電子ダイナミクスを明らかにした。この方法は、価電子帯から伝導帯へ電子を光励起する必要がないので、ワイドバンドギャップ半導体の超高速キャリアダイナミクスを知る上で有用な手段である。再生増幅器からの基本波を励起光に用い、検索光にはサファイア結晶で自己位相変調によって生成された白色光を用いてポンププローブ法で 6H-SiC の試料の測定を行った。励起光は 800 nm

で偏光は試料の c 軸に平行にした。実験に用いた試料は n-type の 6H-SiC でドーピングレベルは  $1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  である。図 2 に検索光の偏光が c 軸に平行な条件( $E_{pr} \parallel c$ )で測定した結果を示す。検索光の偏光が c 軸に平行な場合では 520 nm から低エネルギー側に向かって、1.25 ps の時定数を持ったブリーチが強くなっていく傾向が観測された。一方、検索光の偏光が c 軸に垂直な場合では同じ 1.25 ps の時定数を持ったブリーチが観測されたがブリーチの強度は c 軸に平行な場合と異なり 580 nm で最大になった。図 2 において時間原点付近に見られる強いピークは 2 光子吸収によるものと考えられるので詳しくは議論しない。時間分解吸収スペクトルの検索光に対する偏光依存性と定常吸収スペクトルの比較から明らかになった 6H-SiC における電子ダイナミクスは以下の通りである。窒素不純物ドナーから生じて伝導帯の一番下の  $c_1$  バンド

に存在する電子は励起光によって更に上の伝導帯である  $c_4$  バンドに励起される。ここで、伝導帯のエネルギーバンドを低エネルギー側からそれぞれ  $c_1$ 、 $c_2$ 、 $c_3$ 、 $c_4$  バンドと呼んでいる。 $c_4$  バンドに励起された電子は励起直後の時間分解能以内に電子-電子散乱によって  $c_3$ 、 $c_4$  バンド内で熱平衡化する。熱平衡化した  $c_3$ 、 $c_4$  バンド内の電子は電子-格子相互作用によって  $c_1$  バンドの高エネルギー側に散乱される。 $c_1$  バンドの高エネルギー側に散乱された電子は  $c_1$  バンドに残っている電子と電子-電子散乱をし、熱平衡化した後、電子-格

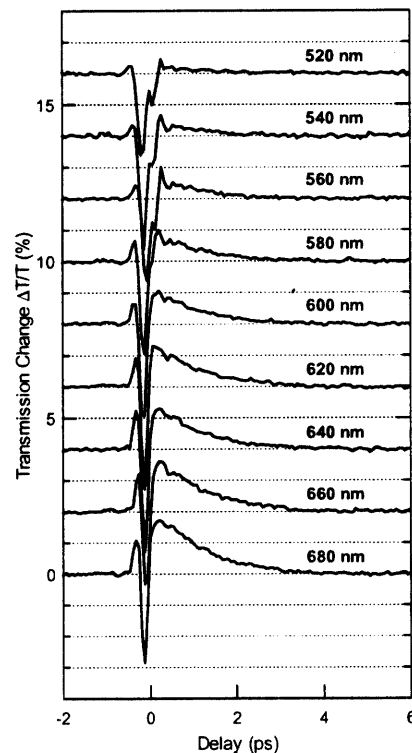


図 2 : 6H-SiC における  $E_{pr} \parallel c$  偏光配置での時間分解吸収スペクトル

子相互作用によってバンド内で緩和し初期状態に戻る。観測された 1.25 ps の時定数はフォノンを介した谷間散乱に対応するものと結論づけられ、6H-SiC における谷間変形ポテンシャルの値は  $D_0(6H)=0.96 \times 10^8$  (eV/cm)と求められた。

第6章では Optical Parametric Amplifier (OPA)を用いて励起した、4H-SiC における時間分解吸収実験について述べた。励起光にはシグナルの2倍波(600 nm)を用い、励起光の偏光は試料の c 軸に平行にした。実験に用いた試料は n-type の 4H-SiC でドーピングレベルは  $1.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  である。図3に検索光の偏光が c 軸に平行な場合 ( $E_{pr} \parallel c$ ) の測定結果を示している。時定数 630 fs の誘導吸収が 680 nm から 640nm で観測された。また、560nm から 520 nm でブリーチを観測することができた。500 nm において時間原点付近に見られる弱いピークは 6H-SiC の場合と同じく二光子吸収によるものと考えられるので詳しくは議論しない。吸収変調のスペクトルは解析によって 0.86%のブリーチ、1.43meV の低エネルギーシフト、0.82%のブロードニングの成分に分離された。これらの結果と5章の 6H-SiC における結果との対応関係を考えると 630 fs の時定数は 4H-SiC における谷間の電子-格子散乱に対応すると結論された。さらに、この時定数から、谷間散乱の変形ポテンシャルが計算され、 $D_0(4H)=1.23 \times 10^8$  (eV/cm)であると求められた。さらに、谷間変形ポテンシャルのポリタイプ依存性についての考察を行い、谷間変形ポテンシャルと結晶構造との関係について議論した。

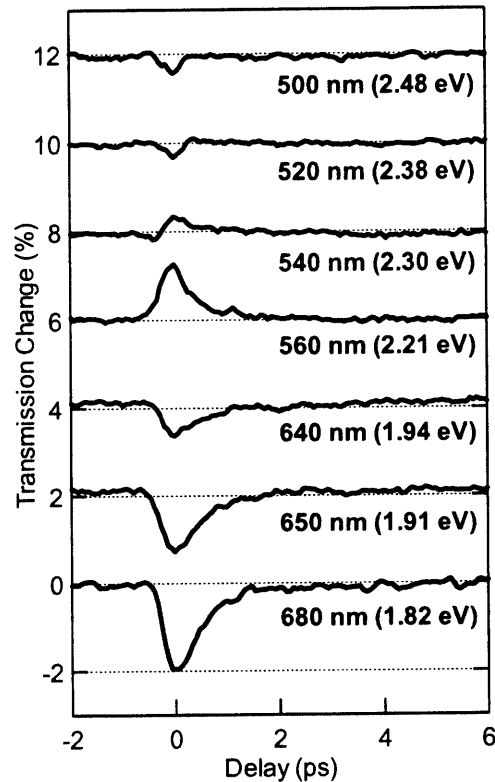


図3：4H-SiC における  $E_{pr} \parallel c$  偏光配置での時間分解吸収スペクトル