

Ⅲ-V族化合物半導体薄膜中の希土類原子に
関する低温電子スピン共鳴測定による研究

1999年3月

石 山 武

目次

第1章 序論

1.1 研究の背景

III-V 族化合物半導体薄膜中の希土類原子に関する低温電子スピン共鳴測定による研究

参考文献

10

第2章 希土類添加半導体の特長

13

2.1 希土類原子の電子構造

13

2.1.1 希土類原子の電子配置

13

2.1.2 4f電子準位

15

2.1.3 4f準位の遷移の選択則

17

2.2 半導体への希土類原子の添加方法

18

2.3 半導体中の希土類原子の結晶場分裂

20

参考文献

23

1999年3月

第3章 実験手法

25

3.1 電子スピン共鳴法 (ESR)

25

3.1.1 ESRの原理

25

3.1.2 結晶場分裂と ESR 遷移確率

27

石山 武

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.1.1 希土類添加半導体について	1
1.1.2 研究の現状と問題点	4
1.2 本研究の目的	7
参考文献	10
第2章 希土類添加半導体の特徴	13
2.1 希土類原子の電子構造	13
2.1.1 希土類原子の電子配置	13
2.1.2 4f電子準位	15
2.1.3 4f準位間遷移の選択則	17
2.2 半導体への希土類原子の添加方法	18
2.3 半導体中の希土類原子の発光機構	20
参考文献	23
第3章 実験手法	25
3.1 電子スピン共鳴法 (ESR)	25
3.1.1 ESRの原理	25
3.1.2 g値の異方性とESR遷移確率	27

3.1.3	超微細相互作用	28
3.2	ESR 装置と測定法	30
3.3	希土類 4f 電子の電子スピン共鳴	33
3.3.1	f 電子の ESR	33
3.3.2	$\text{Er}^{3+}(4f^1)$ と $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ のクラマーズ縮退	35
3.3.3	ESR 観測される希土類中心の濃度評価	37
3.4	半導体中希土類 4f 電子の Photoluminescence (PL), Photoluminescence excitation (PLE) 測定	38
	参考文献	41
 第 4 章 InP 中 Yb の 4f 電子状態		43
4.1	はじめに	43
4.2	試料の成長条件	44
4.3	InP 中 Yb の電子スピン共鳴	45
4.4	電子トラップ準位と Yb の 4f 電子状態	49
4.4.1	ESR 強度のキャリア濃度依存性	49
4.4.2	ホール効果測定、PL 測定	51
4.5	まとめ	56
	参考文献	57
 第 5 章 酸素共添加 GaAs:Er における Er-O 複合体の電子スピン共鳴		58
5.1	はじめに	58

5.2	試料の成長条件	60
5.3	酸素共添加 GaAs:Er の電子スピン共鳴	61
5.3.1	孤立 Er 中心の ESR スペクトル	61
5.3.2	Er-O 複合中心の ESR スペクトル	64
5.3.3	マイクロ波パワーに対する飽和特性	67
5.4	各 Er-O 複合中心の ESR 強度と線幅について	70
5.4.1	ESR 強度の Er 濃度依存性	70
5.4.2	ESR 線幅の Er 濃度依存性	74
5.5	ESR で観測される各 Er-O 複合中心濃度の評価	74
5.5.1	ESR 中心濃度の評価に対する仮定	74
5.5.2	各 Er 中心濃度の評価	75
5.6	成長条件による ESR、PL の変化	80
5.7	まとめ	82
	参考文献	84
	索引	85
第 6 章 Er-O 複合体と Er 発光中心		85
6.1	はじめに	85
6.2	ESR 強度と PLE 強度の Er 濃度依存性	85
6.3	有効 g 値の異方性と Er-O 複合中心の対称性	88
6.3.1	異方性の測定について	88
6.3.2	A、B、C 中心の異方性	89
6.3.3	Er-2O 中心の配向	93
6.3.4	D 中心の異方性	98

6.3.5	Er-O 複合中心の 4f 電子状態と、Si:Er, O との比較	102
6.4	光照射 ESR	106
6.4.1	測定系	106
6.4.2	光照射による ESR の変化	109
6.4.3	光照射 ESR への電子トラップ準位の影響	113
6.4.4	発光 Er 中心と ESR 中心の対応	121
6.5	まとめ	123
	参考文献	125
	第 7 章 結論	126
	謝辞	129
	業績リスト	130

第1章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 希土類添加半導体について

希土類元素とはランタノイドと呼ばれる一群の元素であり、これらの原子は、4f電子を持つことを最大の特徴としている。4f電子は多電子系であり、そのエネルギー準位は、量子数が全角運動量 J により指定される多数の準位に分裂している。この様子を、図 1-1-1 に示した¹⁾。4f軌道は最大 14 個までの電子を収容することができ、各希土類元素により 4f 電子数が異なっている。このため、図 1-1-1 に示したように、各希土類元素により 4f 電子準位の様子は異なっている。

固体に希土類元素を添加すると、この 4f 準位間の遷移による発光が得られるが、この発光スペクトルは比較的狭く、図 1-1-1 に示したような各希土類イオンに特有の発光波長を持ち、添加した母体の影響は少ない。これは、4f 電子軌道が、その外側の 5s、5p 軌道により遮蔽され、外部母体の影響を受けにくいことに起因している。その一例として、図 1-1-2 に赤色蛍光体材料として利用されている Eu (ユーロピウム) からの発光スペクトルを示した¹⁾。Eu 添加の母体材料としては、 Y_2O_3 、 Y_2O_2S 、 YVO_4 の 3 種類が用いられているが、図 1-1-2 に示したように、母体によらず、発光波長は約 620nm 付近である。また、発光スペクトルの幅も非常に狭いことがわかる。希土類元素は、このような優れた光学的特性を有するため、現在、カラーTV 用蛍光体をはじめとして、固体レーザー、光ファイバー増幅器などに広く用いられている。

一方、現在のエレクトロニクスは Si (シリコン) や GaAs (ガリウムヒ素) などに代表される IV 族、III-V 族半導体材料により支えられている。しかし、高度情報化社会の到来とともに、より多量の情報を高速に伝達し、迅速に処理することが望まれており、従来の半導体の電気的特性を利用したデバイスのみならず、優れた光学的特性を備えた半導体デバイスの研究開発が非常に重要となっている。このような光デバイスへの応用に関して、先に述べたような優れた光学的特性を有する希土類元素と半導

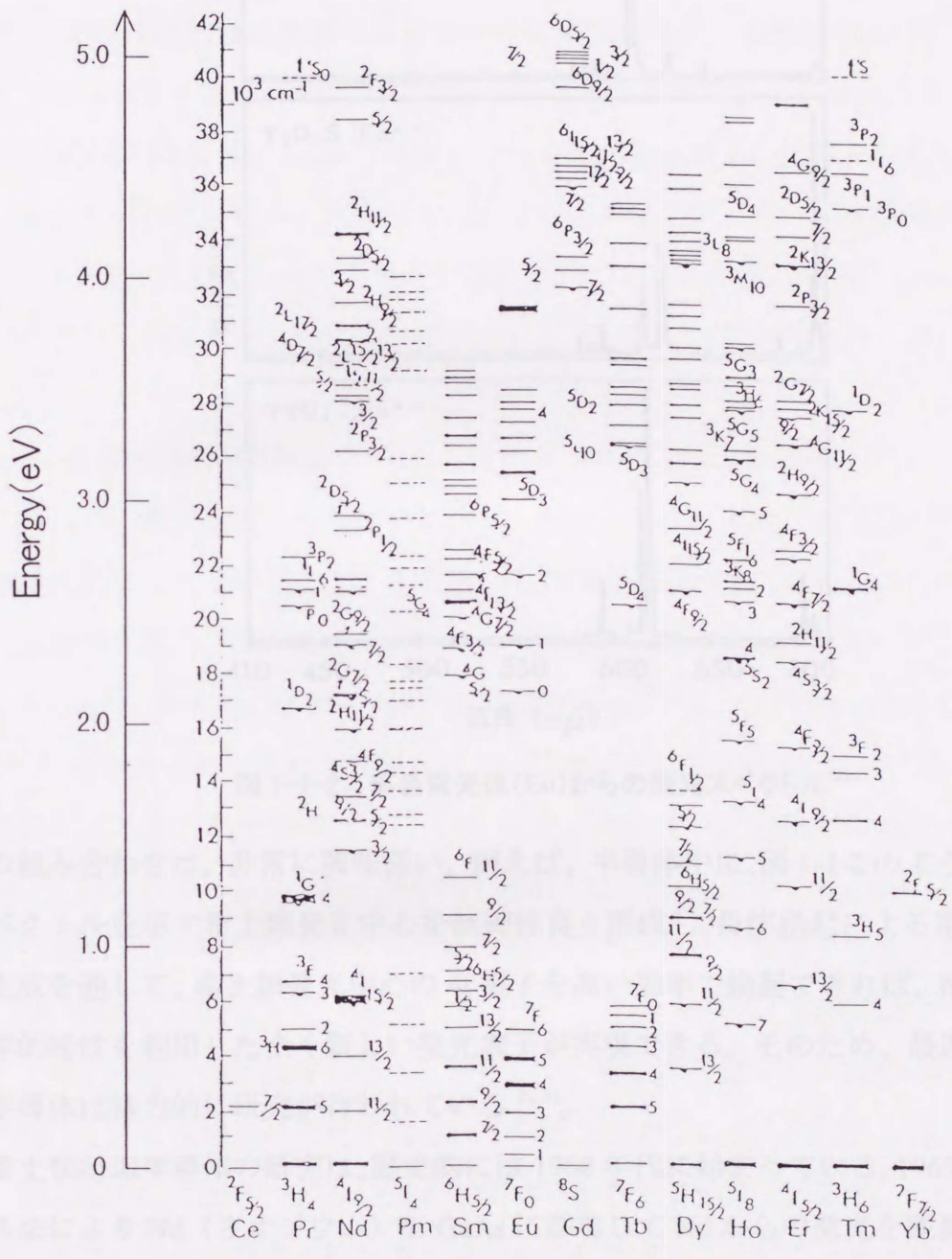


図 1-1-1 各希土類元素の 4f 電子準位¹⁾

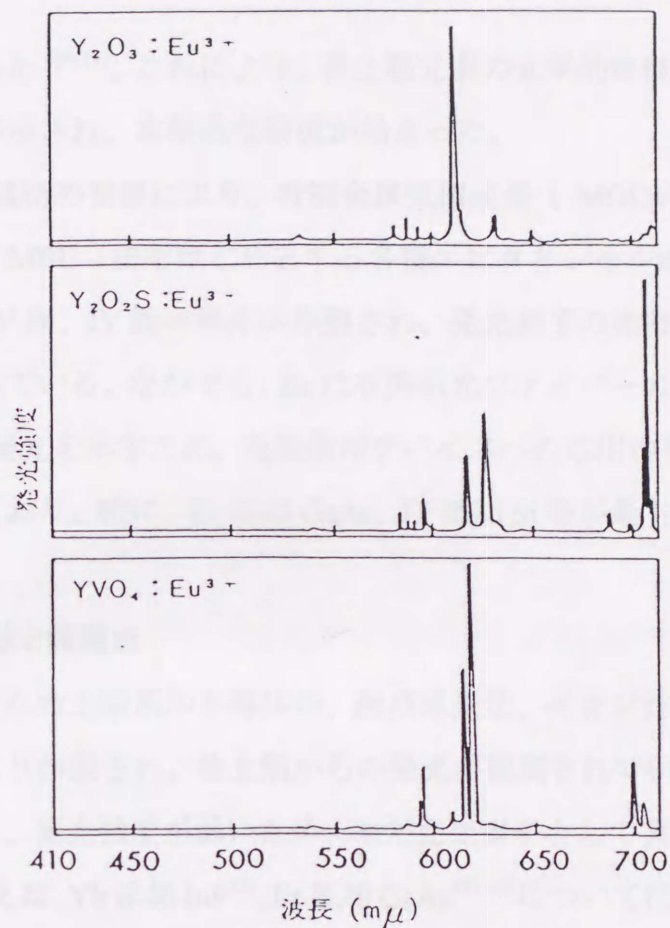


図 1-1-2 赤色蛍光体(Eu)からの発光スペクトル¹⁾

体の組み合わせは、非常に興味深い。例えば、半導体中に、図 1-1-2 のような鋭い発光スペクトルを示す希土類発光中心を制御性良く形成し、母体励起による電子-正孔対の生成を通して、希土類発光中心の 4f 電子を高い効率で励起できれば、希土類元素の光学的特性を利用した全く新しい発光素子可以实现できる。そのため、最近、希土類添加半導体は精力的に研究が行われている^{2),3)}。

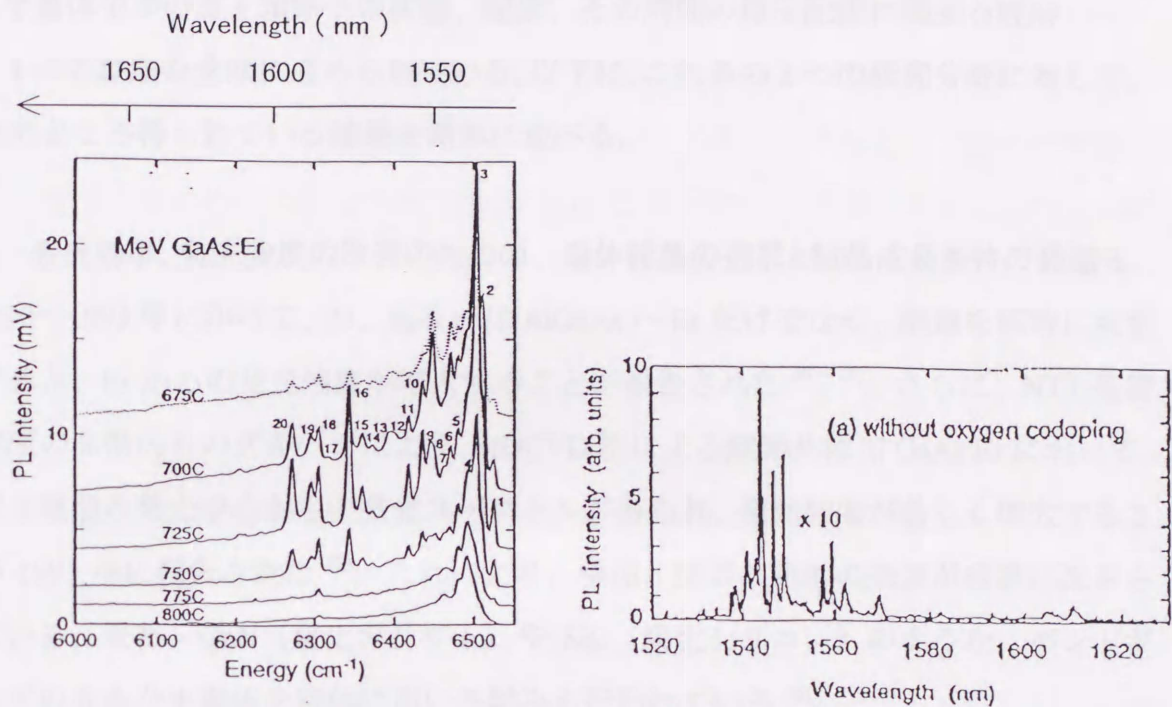
希土類添加半導体の研究は、歴史的には 1960 年代に始まっている。1965 年にイオン注入法により Nd (ネオジウム) を GaAs に添加して Nd からの発光を観測することが初めて試みられた。しかし、この時点では、Nd からの発光は観測されなかった⁴⁾。その後、1980 年代になって、ソ連(当時)の M. I. Kalinin Politechnic 研究所の V. A. Kasatkin らのグループ、および、西ドイツ(当時)の Fraunhofer 研究所の H. Ennen らのグループにより、イオン注入法、液相成長法で GaAs、InP (インジウムリン)、GaP、Si に添加された、Er (エルビウム)、Yb (イッテルビウム)、Pr (プラセオジウム) から

の発光が観測された^{5)~18)}。これにより、希土類元素の光学的特性を利用した発光素子の実現の可能性が示され、本格的な研究が始まった。

近年、結晶成長技術の発展により、有機金属気相成長 (MOCVD) 法、分子線エピタキシャル成長 (MBE) 法をはじめとする各種エピタキシャル成長法を用いて、様々な希土類添加 III-V 族、IV 族半導体が作製され、発光素子の実現を目指した研究が非常に盛んに行われている。なかでも、Er は石英系光ファイバーの最低損失域に相当する約 1.5 μm 帯に発光を示すため、光通信デバイスへの応用の可能性から Er 添加半導体が注目されており、特に、Er 添加 GaAs、Er 添加 Si 等が最も良く研究されている。

1.1.2 研究の現状と問題点

これまで、様々な希土類添加半導体が、融液成長法、イオン注入法、各種エピタキシャル成長法により作製され、希土類からの発光が観測されている。しかし、いずれも発光効率が低く、発光強度が弱いため、未だ発光素子として実用化のレベルには到達していない。例えば、Yb 添加 InP¹³⁾、Er 添加 GaAs^{19)、20)}については LED (Light Emitting diode) が試作され、発光が観測されているが、その発光効率は $\sim 10^{-5}$ 程度であり、非常に低い。一方、発光強度については、温度上昇に伴う発光強度の減少 (温度クエンチング) が著しく、多くの希土類添加半導体における希土類元素からの発光強度は、室温において、4 K の時よりも 1 桁以上弱い。このため、室温で発光が観測されているのは、Er 添加 GaAs^{18)、21)}、Nd 添加 GaP²²⁾、Tm (ツリウム) 添加 GaInP²³⁾のみである。また、発光効率、発光強度の低さと関連して、発光スペクトルが試料の作製方法や作製条件などにより様々に変化するという問題を抱えている。このことは、半導体中では、希土類の原子配置、あるいは希土類の周囲の原子配置 (結晶場) が様々であり、熱的に安定な特定の構造を持つ希土類中心が形成されにくいことを示唆している。その例として、図 1-1-3 に、イオン注入法²⁴⁾、MOCVD 成長法²⁵⁾による Er 添加 GaAs からの Er の Photoluminescence (PL) スペクトルを示した。いずれの成長方法においても、Er 特有の発光波長である、約 1.5 μm 帯に発光が観測される。しかし、詳細に調べると、両者のスペクトルの形状、正確なピーク波長は全く異なっている。また、発光強度は弱い、ピークが何本も観測され、スペクトルの形状はどちらも非常に複雑であ



イオン注入

MOCVD 成長

図 1-1-3 イオン注入法²⁴⁾、MOCVD 法²⁵⁾による GaAs:Er の PL スペクトル

これらのことは、両者において、形成されている Er 中心は異なる構造をとっており、なおかつ、いずれの試料中においてもそれぞれ構造の異なる、複数種類の Er 中心が混在しており、それらからのスペクトルが同時に観測されていることを示している。

希土類添加半導体は、以上に述べたような問題点を抱えているため、これまでの研究のほとんどは、試料の作製方法、希土類原子 4f 殻からの発光の観測、その発光特性（発光寿命、温度特性など）を調べる段階にとどまっている。希土類を用いた新しい発光素子の実現に向けて、これらの問題点を解決するために、発光効率の高い希土類中心だけを選択的に、高い濃度で半導体中に形成させることが、現在、最大の課題となっている。そのため、現在の希土類添加半導体における研究は、

- (1) 発光効率、発光強度の改善のための、母体結晶の選択と結晶成長条件の最適化

(2) 半導体中における希土類原子の発光機構の解明

(3) 半導体中での希土類原子の状態、配置、その周囲の原子配置に関する理解

の、3つの課題を念頭に進められている。以下に、これらの3つの研究分野に対して、現在のところ得られている結果を簡単に述べる。

(1) 発光効率、発光強度の改善のための、母体結晶の選択と結晶成長条件の最適化

1990~1993年にかけて、Si、あるいはAlGaAsへErだけでなく、酸素を同時に共添加すると、Erからの発光強度が増大することが報告された^{26)~28)}。さらに、NTT基礎研究所の高幣氏らのグループにより、MOCVD法による酸素共添加GaAs:Erにおいて、ほぼ1種類の発光中心からの発光スペクトルが得られ、発光強度が著しく増大することが1993年に報告された²⁹⁾。これにより、現在、酸素共添加の効果が非常に注目されている。また、GaN(窒化ガリウム)やSiC(炭化シリコン)のような、バンドギャップの大きな半導体を母体に用いる試みも行われている³⁰⁾。

(2) 半導体中における希土類原子の発光機構の理解

発光機構に関しては、Yb添加InPに対して盛んに研究されてきた^{31)~37)}。これは、Yb添加InPは、Ybからの発光スペクトルが1種類の発光中心からのものであり、それが結晶の成長方法に依存しないという、希土類添加半導体としては例外的な特徴を持ち、発光に関する研究に適しているためである。その結果、母体半導体から希土類4f電子系へのエネルギー移動による4f電子の励起過程は、オージェ過程により説明されている。このオージェ過程については、第2章で述べる。

(3) 半導体中での希土類原子の状態、配置、その周囲の原子配置に関する理解

この分野の研究として、ラザフォード散乱法(RBS)^{38)~41)}、X線吸収分光法(XAFS)の一つであるEXAFS^{42)~44)}、電子スピン共鳴法(ESR)^{45)~49)}による報告があるが、この分野については未解明の部分が多く、他の2分野に比べて遅れている。これは、希土類添加半導体そのものがまだ新しい材料であると同時に、希土類中心を直接調べる方法が少ないこと、また、前述のように、半導体中に形成される希土類中心が様々な構

造を持っており、それらが試料の作製方法や作製条件などに依存するためである。

例えば、RBS、および EXAFS では、様々な希土類中心を全て同時に観測するため、得られた結果はそれらの平均である。また、装置の検出感度の関係上、試料中の希土類濃度が、最低でも $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度以上は必要であるが、もともと希土類の半導体への固溶度は低いため、このような高濃度では希土類が試料の表面に偏析したり、試料中で析出している可能性がある。半導体への希土類の添加については第2章で述べる。

これらの手法に比べて、同一試料中の様々な希土類中心から個別の信号が得られることが予想される ESR は、非常に有力な手段であると考えられる。また、ESR は検出感度も比較的高いため（試料中に $\sim 10^{10}$ 個程度の常磁性不純物）、エピタキシャル層中の希土類中心でも、希土類濃度が 10^{18} cm^{-3} 以下で検出が可能と予想される。しかしながら、ESR により、様々な希土類中心が同一試料において観測された例はなく、添加した希土類のごく一部が形成している1種類の希土類中心からの ESR の報告があるにすぎない^{48), 49)}。ESR に限らず、これまでに、半導体中に形成された様々な希土類中心に対する理解を得られるような報告はなく、現在、この分野の解明が、最も強く望まれている。さらに、発光強度、発光効率の改善の点で注目されている、酸素共添加による PL スペクトルの変化は、酸素が希土類原子の配置に影響を与えていることを示しており、半導体中の希土類原子の状態、配置の観点からも非常に興味深い問題である。

1.2 本研究の目的

希土類添加半導体の研究において重要となっているのは、(1) 結晶成長条件の最適化、(2) 希土類原子の発光機構の解明、(3) 希土類原子配置に対する理解である。これら3項目のうち、(3) 原子配置に関する研究が、他の2つに比べて遅れていることを前節で述べた。また、酸素共添加による希土類原子の配置の変化は、有効な発光中心の形成とも関連した非常に興味ある問題である。また、III-V 族化合物半導体中不純物の研究として、希土類原子（4f 電子系）は全く新しい研究分野である。

これらをふまえて、本研究では、半導体中希土類不純物の構造や電子状態の解明を目指して、低温での電子スピン共鳴測定により、III-V 族化合物半導体における希土類中心、および、4f 電子状態に関する研究を行った。研究対象とした材料は、有機金属気相成長法 (MOCVD) による Yb 添加 InP、Er 添加 GaAs である。

第 2 章で詳しく述べるが、一般的に希土類は固体中で 3 価になり、この時、4f 殻は電子数が 1 つ減った状態になっている。Yb は本来 4f 軌道に 14 個の電子が収容されているが、InP 中では、他の母体に添加した場合と同様に、やはり 3 価になり、4f 電子数は 13 個になっている。しかしながら、伝導型の異なる試料で、Yb からの ESR 強度を比較することにより、新たに 4f 電子数が 14 個の状態でも存在することを見出した⁵⁰⁾。

また、Er 添加 GaAs (GaAs:Er) においては、酸素共添加により、ほぼ 1 種類の発光中心からの強度の強い発光スペクトルが得られる点に着目した。これは、酸素共添加により、特定の構造を持った Er 中心が多数形成されていることを示しており、そのような Er 中心に対して ESR により直接的な知見が得られることが予想されるためである。本研究では、酸素共添加 GaAs:Er より、4 種類の Er-O 複合体からの ESR スペクトルを初めて検出した^{51), 52)}。また、これまで、半導体に添加した希土類のうち、ごく一部の希土類中心に関する知見しか得られていなかったことに対して、今回新たに検出されたこれらの Er 中心濃度を評価することにより、Er 濃度が $\sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 程度の試料では添加した Er のほぼ 9 割近くがこれら 4 種類の Er 中心を形成していることを見出した。さらに、これらのスペクトルの解析、および光照射 ESR 測定などから、Er-O 複合体の構造、有効な発光中心との関係等、GaAs 中 Er に対する新しい知見を得た⁵²⁾。

論文の構成は、以下の通りである。

第 2 章では、希土類の電子構造、固体中での希土類 4f 電子のエネルギー準位について説明し、さらに半導体への希土類の添加方法について述べる。また、半導体中での希土類発光機構 (オージェ過程) について説明する。

第 3 章では、電子スピン共鳴法 (ESR) について述べる。まず簡単に ESR の原理を説明した後に、f 電子系の ESR について、その原理と、異方性の解析や不純物濃度の評価などの解析法について述べる。さらに、PL (Photoluminescence)、PLE (Photoluminescence Excitation) 測定についても簡単に説明する。

第4章では、Yb 添加 InP の ESR 測定結果について述べる。本研究では、Yb の 4f 電子状態に着目し、伝導型の異なる試料について ESR 測定を行った。ESR 測定、ホール効果測定、PL 測定等の実験結果について検討し、InP 中での Yb の 4f 電子状態について論じる。

第5章では、酸素共添加 GaAs:Er の ESR 測定結果について述べる。まず最初に、4 種類の Er-O 複合体からの ESR スペクトルを示す。そして、これらの各 Er 中心について、Er 濃度、あるいは成長条件の異なる試料間での比較と、各 Er 中心濃度の評価を行い、これらの Er-O 中心が効率よく形成される条件について述べる。

第6章では、各 Er 中心の異方性の解析、光照射 ESR の結果について述べる。異方性の解析結果から、これらの Er 中心の対称性や構造に関して考察を行う。また、光照射による ESR 強度の変化を示し、その原因について、オージェ過程を参考に検討する。

第7章では、本研究で得られた結論をまとめる。

参考文献

- 1) 中沢 勲一郎, 応用物理, **40**, 669 (1971).
- 2) Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **301** (1993).
- 3) Materials. Science Forum **258-263** (1997).
- 4) J. F. Gibbons and J. L. Moll, Nucl. Instrum. & Methods **38**, 165 (1965).
- 5) V. A. Kasatkin, F. P. Kesamanly, V. G. Makarenko, V. F. Masterov, and B. E. Samorukov, Sov. Phys. Semicond. **14**, 1092 (1980).
- 6) V. A. Kasatkin, F. P. Kesamanly, and B. E. Samorukov, Sov. Phys. Semicond. **15**, 352 (1981).
- 7) V. A. Kasatkin, V. F. Masterov, V. V. Ronanov, B. E. Samorukov, and K. F. Shtel'makhl, Sov. Phys. Semicond. **16**, 106 (1982).
- 8) A. G. Dmitriev, A. F. Zakharenkov, V. A. Kasatkin, V. F. Masterov, and B. E. Samorukov, Sov. Phys. Semicond. **17**, 1201 (1983).
- 9) V. A. Kasatkin, and V. P. Savel'ev, Sov. Phys. Semicond. **18**, 1022 (1984).
- 10) V. A. Kasatkin, A. A. Lavrent'ev, and P. A. Rondnyi, Sov. Phys. Semicond. **19**, 221 (1985).
- 11) H. Ennen, U. Kaufmann, G. Ponrenke, J. Schneider, J. Windscheif, and A Axmann, J. Cryst. Growth **64**, 165 (1983).
- 12) H. Ennen, J. Schneider, G. Ponrenke, and A Axmann, Appl. Phys. Lett. **43**, 643 (1983).
- 13) W. H. Haydl, H. D. Muller, H. Ennen, W. Kober, and K. W. Benz, Appl. Phys. Lett. **46**, 870 (1985).
- 14) G. Aszodi, J. Weber, Ch. Uihlein, L. Pu-lin, H. Ennen, U. Kaufmann, J. Schneider, and J. Windscheif, Phys. Rev. **B31**, 7767 (1985).
- 15) J. Wagner, H. Ennen, and H. D. Muller, J. Appl. Phys. **59**, 1202 (1986).
- 16) G. S. Pomrenke, H. Ennen, and W. H. Haydl, J. Appl. Phys. **59**, 601 (1986).
- 17) H. Ennen, J. Wagner, H. D. Muller, and R. S. Smith, J. Appl. Phys. **61**, 4877 (1987).
- 18) R. S. Smith, H. D. Muller, H. Ennen, P. Wennekers, and M. Maier, Appl. Phys. Lett. **50**, 49 (1987).

- 19) P. Galtier, T. Benyattou, J. P. Pocholle, M. N. Charasse, G. Guillot, and J. P. Hirtz, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **106**, 327 (1989).
- 20) P. S. Whitney, K. Uwai, H. Nakagome, and K. Takahei, *Electron. Lett.* **24**, 740 (1988).
- 21) K. Takahei, P. S. Whitney, H. Nakagome, and K. Uwai, *J. Appl. Phys.* **65**, 1257 (1989).
- 22) K. Takahei, and H. Nakagome, *J. Appl. Phys.* **72**, 3674 (1992).
- 23) K. Pressel, J. Weber, C. Hiller, D. Ottenwalder, W. Kurner, A. Dornen, F. Sholtz, K. Locke, D. Wiedmann, and F. Cordeddu, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 560 (1992).
- 24) P. B. Klein, F. G. Moor, and H. B. Dietrich, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 502 (1991).
- 25) K. Takahei, R. A. Hogg, and A. Taguchi, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **422** (1996).
- 26) P. N. Favennec, H. L. Haridon, D. Moutonne, M. Salve and M. Gauneau, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L524 (1990).
- 27) J. Michel, L. Benton, R. F. Ferrante, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, E. A. Fitzgerald, Y. -H. Xie, J. M. Poate and L. C. Kimmerling, *J. Appl. Phys.* **70**, 2672 (1992).
- 28) J. E. Colon, D. W. Elsaesser, Y. K. Yeo and R. L. Hengehold, *Mater. Res. Soc. Proc.* **37**, Boston, 499 (1993).
- 29) K. Takahei and A. Taguchi, *J. Appl. Phys.* **74**, 1979 (1993).
- 30) S. Kim, S. J. Rhee, D. A. Turnbull, X. Li, J. J. Coleman, S. G. Bishop, and P. B. Klein, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2662 (1997).
- 31) W. Korber, J. Weber, A. Hangleiter, K. W. Benz, H. Ennen and H. D. Muller, *J. Cryst. Growth* **79**, 741 (1986).
- 32) G. Aszodi, J. Weber, Ch. Uihlein, L. Pu-lin, H. Ennen, U. Kaufmann, J. Schneider and J. Windscheif, *Phys. Rev.* **B31**, 7767 (1985).
- 33) W. Korber and A. Hangleiter, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 114 (1988).
- 34) P. B. Klein, *Solid State Commun.* **65**, 1097 (1988).
- 35) H. Nakagome, K. Takahei and Y. Honma, *J. Cryst. Growth* **85**, 345 (1987).
- 36) P. S. Whitney, K. Uwai, H. Nakagome and K. Takahei, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2074 (1988).
- 37) B. Lambert, A. Le Corre, Y. Toudic, C. Lhomer, G. Grandpierre and M. Gauneau, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 479 (1990).
- 38) J. Nakata, M. Taniguchi and K. Takahei, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2665 (1992).
- 39) Y. S. Tang, Z. Jingping, K. C. Haesman and B. J. Sealy, *Solid State Commun.* **72**, 991

- (1989).
- 40) A. Kozanecki, R. Wilson, B. J. Sealy, J. Kaczanowski and L. Nowicki, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1847 (1995).
 - 41) U. Wahi, A. Vantomme, J. De Wachter, R. Moons, G. Langouche, J. G. Marques, J. G. Correia and ISOLDE Collaboration, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2069 (1997).
 - 42) D. L. Adler, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, M. A. Marcus, J. L. Benton, J. M. Poate and P. H. Citrin, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2181 (1992).
 - 43) A. Terrasi, G. Franzo, S. Coffa, F. Priolo, F. Dacapito and S. Mobilio, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1712 (1997).
 - 44) M. Tabuchi, H. Ofuchi, T. Kubo, K. Takahei and Y. Takeda, *Materials Science Forum* **258-263**, 1571 (1997).
 - 45) V. F. Masterov, V. V. Romanov and K. F. Shtel'makh, *Sov. Phys. Solid State* **25**, 824 (1983).
 - 46) B. Lambert, Y. Toudic, G. Grandpierre, A. Rupert and A. Le Corre, *Electron. Lett.* **24**, 1446 (1988).
 - 47) V. F. Masterov, K. F. Shtel'makh, and L. F. Zakharenkov, *Sov. Phys. Semicond.* **21**, 223 (1987).
 - 48) M. Baeumler, J. Schneider, F. Kohl and E. Tomzing, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, L963 (1987).
 - 49) P. B. Klein, F. G. Moor and H. B. Dietrich, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 502 (1991).
 - 50) T. Ishiyama, K. Murakami, K. Takahei, and A. Taguchi, *J. Appl. Phys.* **82**, 4457 (1997).
 - 51) T. Ishiyama, E. Katayama, K. Takahei, A. Taguchi, and K. Murakami, *Materials Science Forum* **258-263**, 1559 (1997).
 - 52) T. Ishiyama, E. Katayama, K. Murakami, K. Takahei, and A. Taguchi, *J. Appl. Phys.* **84**, 6782 (1998).

第2章 希土類添加半導体の特徴

2.1 希土類原子の電子構造

2.1.1 希土類原子の電子配置

希土類元素とは、周期律表の第7周期に位置した、La (ランタン) から Lu (ルテチウム) までのランタノイド元素と呼ばれる15元素を指す¹⁾。ただし、場合によっては、これらの15元素に、Sc (スカンジウム) と Y (イットリウム) を加えることもある。表2-1-1に、これら15のランタノイド元素の電子配置を示す。固体中で、希土類元素は一般的に3価の陽イオンになり易い性質を持っているが、このうち3価の陽イオンの状態において、La、Gd (ガドミウム)、Luを除いた12元素の電子配置は、

$$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}) + 4f^{N-1} 5s^2 5p^6 \quad (N=2\sim7, 9\sim14) \quad (2.1.1)$$

となる。価電子は $5d^1 6s^2$ であり、4f軌道から1つ電子が減った状態になっている。La、Gd、Luの電子配置は、

表2-1-1 希土類元素の電子配置

原子番号	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s
La 57	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1	2
Ce 58	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6		2
Pr 59	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6		2
Nd 60	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6		2
Pm 61	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6		2
Sm 62	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6		2
Eu 63	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6		2
Gd 64	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2
Tb 65	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6		2
Dy 66	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6		2
Ho 67	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6		2
Er 68	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6		2
Tm 69	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6		2
Yb 70	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		2
Lu 71	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2

$$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}) + 4f^N 5s^2 5p^6 \quad (N=0, 7, 14) \quad (2.1.2)$$

となる。価電子は $5d^1 6s^2$ であり、 $4f$ 電子数に変化はない。これら 3 価の希土類陽イオンのうち、 La^{3+} は $4f$ 電子を持たず、 Lu^{3+} は $4f$ 軌道が全て電子で満たされた閉殻構造になるため、これらは $4f$ 殻内遷移による発光は示さず、また、 $4f$ 電子による磁気モーメントも 0 である。固体中で、希土類原子が 3 価の状態にあるとき、3 価の希土類イオン、あるいは希土類イオンと呼ばれ、 $Re^{3+}(4f^{N-1})$ のように表記されることが多い。

(Re は希土類元素、 $4f^{N-1}$ は $4f$ 殻から電子が 1 つ減っていることを指す。) この表記は、希土類が孤立イオンの状態にあるかどうかに関係なく慣例的に用いられている。半導体中でも、希土類原子の $4f$ 電子配置は 3 価の陽イオンと同じであり、 $Re^{3+}(4f^{N-1})$ と一般的に表記されているが、希土類自身が 3 価の陽イオンになっているわけではない。本論文においても、特に断らない限り、InP 中の Yb については $Yb^{3+}(4f^{13})$ 、GaAs 中の Er については $Er^{3+}(4f^{11})$ を指し、以後、 $Yb^{3+}(4f^{13})$ 、 $Er^{3+}(4f^{11})$ と表記する。

図 2-1-1 に、 $4f$ 、 $5s$ 、 $5p$ 、 $6s$ 軌道の空間的な広がりを示した¹⁾。 $4f$ 軌道の外側には $5s$ 、

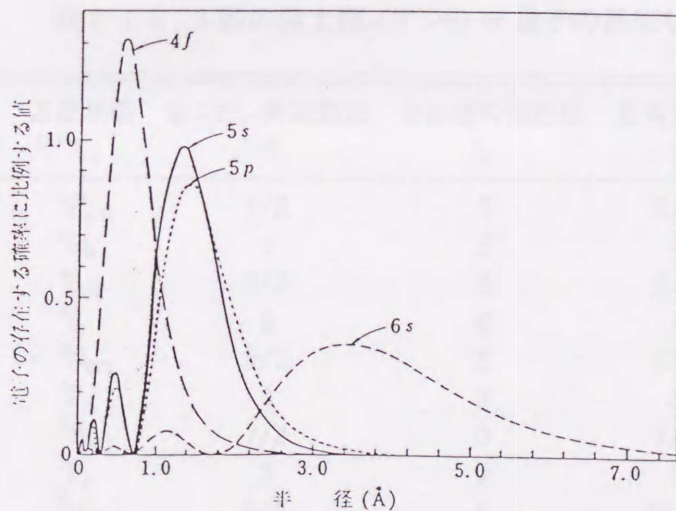


図 2-1-1 $4f$ 、 $5s$ 、 $5p$ 、 $6s$ 軌道の空間的な広がりを示した¹⁾

5p 軌道が存在する。この 5s、5p 電子が外部の影響を遮蔽するため、4f 電子は外部の影響を受けにくい。このため、4f 殻内遷移による発光は、スペクトル幅が狭く、各希土類イオンに特有の発光波長を持ち、添加した母体にはほとんど依存しない。また、元素の化学的性質は最もエネルギーの高い電子により決まるが、通常、最も高いエネルギーを持つ電子は、最も外側の軌道を占めている。しかし、4f 電子は最もエネルギーが高いにもかかわらず、5s、5p 軌道の内側にある。そのため、希土類元素間の化学的性質は似通っている。

2.1.2 4f 電子準位

4f 軌道は角運動量 $l=3$ であり、スピン縮退を含めて軌道は 14 ある。これらの軌道に電子が収容されていくが、不完全殻（電子数 $n < 14$ ）の場合、 n 個の電子がどの軌道に収容されるかにより、様々な状態が生じることになる。これらの各状態は、ラッセルソーンダース結合（または、LS 結合）により、合成軌道角運動量 L と合成スピン角運動量 S で指定される各準位 (^{2S+1}L) に分裂する。フントの規則に従って、これらの準位のうち、合成スピン角運動量 S が最大である状態、それが 2 個以上のとき

表 2-1-2 3 価の希土類イオンの 4f 電子の基底状態

	4f 殻 電子数	基底状態 $^{2S+1}L_J$	全スピン角運動量 S	全軌道角運動量 L	全角運動量 J	イオン半径 (Å)
Ce ³⁺	1	$^2F_{5/2}$	1/2	3	5/2	1.02
Pr ³⁺	2	3H_4	1	5	4	1.00
Nd ³⁺	3	$^4I_{9/2}$	3/2	6	9/2	0.99
Pm ³⁺	4	5I_4	2	6	4	0.98
Sm ³⁺	5	$^6H_{5/2}$	5/2	5	5/2	0.97
Eu ³⁺	6	7F_0	3	3	3	0.96
Gd ³⁺	7	$^8S_{7/2}$	7/2	0	7/2	0.94
Tb ³⁺	8	7F_6	3	3	6	0.92
Dy ³⁺	9	$^6H_{15/2}$	5/2	5	15/2	0.91
Ho ³⁺	10	5I_8	2	6	8	0.89
Er ³⁺	11	$^4I_{15/2}$	3/2	6	15/2	0.87
Tm ³⁺	12	3H_6	1	5	6	0.86
Yb ³⁺	13	$^2F_{7/2}$	1/2	3	7/2	0.85

は、合成軌道角運動量 L が最大である状態が基底状態となる。これらの各準位 (^{2S+1}L) は、それぞれ $(2S+1)(2L+1)$ 重に縮退している。このようなラッセル-ソーンダース結合は、原子番号の小さい軽い原子に対してはよく当てはまるが、希土類原子のような重い原子の場合、スピナー軌道相互作用の影響が無視できなくなる。スピナー軌道相互作用まで考慮すると、ラッセル-ソーンダース結合により分裂した、各 ^{2S+1}L 準位は、全角運動量 J ($J=L+S$) で指定される J 多重項にさらに分裂する。その結果、多数の準位に分裂した各希土類元素の $4f$ 電子準位の様子は、第 1 章の図 1-1-1 に示した通りである。各 J 多重項は $^{2S+1}L_J$ の様に表わされ、それぞれ $2J+1$ 重に縮退している。表 2-1-2 に、3 価の希土類イオンの、基底状態の $^{2S+1}L_J$ 、 J 、 L 、 S 、およびイオン半径を示した。希土類のイオン半径は、原子番号の増加とともに小さくなっていく。これは、原子核の電荷の増加による効果を $4f$ 電子が十分遮蔽できずに、外側の電子が強く引き付けられているためと考えられており、ランタニド収縮として知られている。

以上に述べたように、 $4f$ 電子のエネルギー準位は、ラッセル-ソーンダース結合、スピナー軌道相互作用によりほぼ決定される。しかし、エネルギー的にはこれらの相互作用に比べて非常に小さいが、希土類原子の周囲の結晶場により、 $2J+1$ 重に縮退しているこれらの J 多重項も、さらにいくつかの準位に分裂する。この分裂の数は、結晶場の対称性により決まり、配位子場の理論を適用することにより求められる^{2), 3)}。本研究で取り扱った、 $Yb^{3+}(4f^{13})$ 、 $Er^{3+}(4f^{11})$ に対する基底状態の分裂の数を、表 2-1-3 に示した。非立方対称場において、分裂の数は最大となるが、この場合でもクラマーズ縮退は残っている。これは、ハミルトニアン²⁾の時間反転対称性という、量子力学の要請によるものである。 $4f$ 電子の結晶場分裂は、外側の $5s$ 、 $5p$ 軌道による遮蔽のため小さく、 $\sim 10^{-3}$ eV 程度であり、ラッセル-ソーンダース結合、スピナー軌道相互作用に比べて約 2 桁以上小さい。ラッセル-ソーンダース結合、スピナー軌道相互作用、

表 2-1-2 3 価の希土類イオンの $4f$ 電子の基底状態

	基底状態	立方対称	非立方対称
$Yb^{3+}(4f^{13})$	$^2F_{7/2}$	3	4
$Er^{3+}(4f^{11})$	$^4I_{15/2}$	5	8

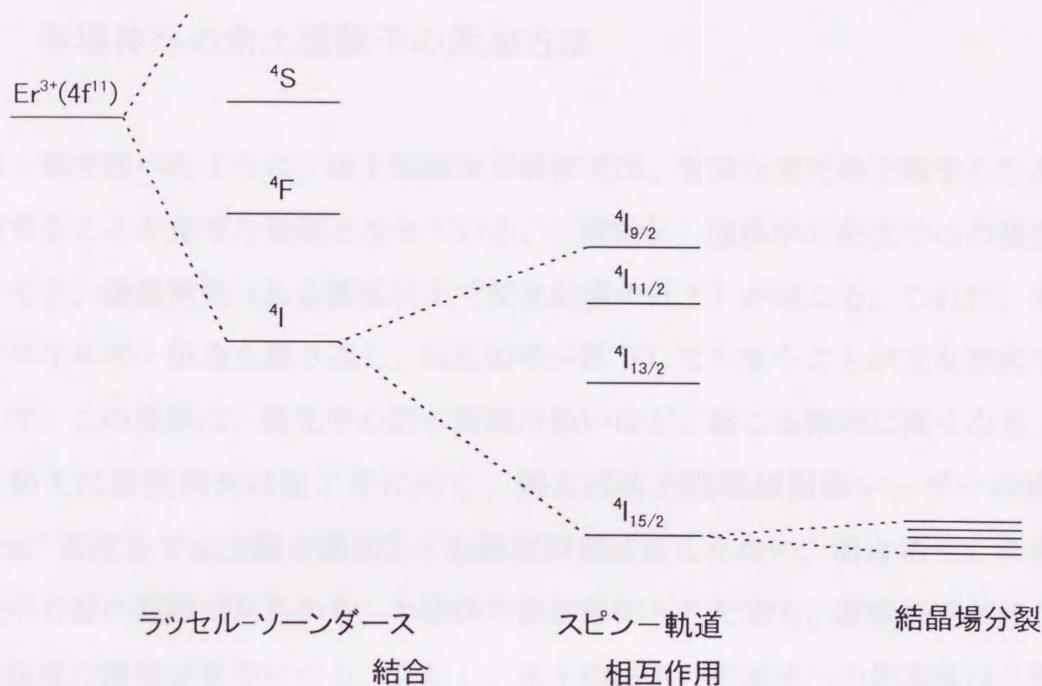


図 2-1-2 Er³⁺(4f¹¹)の 4f 電子準位

結晶場分裂による Er³⁺(4f¹¹)の 4f 準位の様子を、図 2-1-2 に簡単に示した。なお、第 3 章で詳しく述べるが、最後まで残ったクラマーズ縮退は、磁場をかけることにより分裂する。

2. 1. 3 4f 準位間遷移の選択則

一般に、同じ電子配置($2s+1L$)に属するエネルギー準位間の電気双極子遷移は、パリティの保存則により禁止されている。従って、電気双極子遷移による 4f 準位間遷移の発光は禁制遷移であり、磁気双極子遷移や電気四重極子遷移による、遷移確率が非常に弱い遷移のみ可能である。このことは、自由な原子やイオンに対しては厳密に成り立つ。しかし、結晶中では、対称中心を持たないような結晶場や格子振動のパリティが奇の成分によって、4fⁿ状態と逆のパリティを持つ電子配置(4fⁿ⁻¹5d、4fⁿ⁻¹5g)が 4fⁿ状態に混じり、これを通してある程度の電気双極子遷移が可能になる⁴⁾。実際に観測される希土類の 4f 準位間遷移による発光は、このような遷移によるものである。

2.2 半導体への希土類原子の添加方法

第1章で述べたように、希土類添加半導体では、有効な発光希土類中心を高濃度で形成することが重要な課題となっている。一般的に、固体中の発光中心の濃度を上げていくと、濃度消光（ある濃度以上で発光効率の低下）が起こる。これは、発光中心間でエネルギー伝達を繰り返し、発光効率が低下してしまうことが主な原因である。従って、この現象は、発光中心間の距離が短いほど、起こる確率は高くなる。しかし、希土類では濃度消光は起こりにくく、例えば希土類添加固体レーザーの場合、 $\sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 程度まで希土類を添加しても濃度消光は起こらない。濃度消光を決めるのは発光中心間の距離であるから、半導体を添加母体とした時も、濃度消光が起こるのは、この程度の濃度が目安になる。しかし、希土類原子の半導体への固溶度は、希土類原子が母体半導体の原子に比べ非常に大きいことなどから、低いため、このような高濃度での希土類の添加は、希土類の析出、母体半導体の結晶性の低下などのために困難となる。そのため、希土類を高濃度で均一に添加するために、拡散法、液相成長法、イオン注入法、気相成長法等、様々な手法がこれまで試みられてきた。以下に、これらの成長方法と添加方法について、簡単に述べる。

拡散法

結晶表面に希土類を高濃度に蒸着させ、適当な温度で熱処理することで、希土類を半導体中に拡散させて添加する方法である。この方法では、半導体中での希土類の固溶度、拡散係数が非常に重要となる。しかし、前述したように希土類の固溶度は低く、例えば、Tm（ツリウム）のGaAsへの固溶度は、共融点である 1150°C でも、 $4 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ である⁵⁾。また、拡散係数も小さい。ErをGaAs、およびInPに熱拡散した報告によると、 600°C での拡散係数は、GaAsでは $7.1 \times 10^{-16}\text{cm}^2/\text{s}$ 、InPでは $2.7 \times 10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$ である⁶⁾。これらのことから、拡散法では希土類の高濃度添加は難しく、また、希土類の深さ方向の分布も不均一となる。拡散法により作成した、Er添加GaAs、Er添加InPにおいて、 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ からの発光が観測された報告があるものの、その発光強度は非常に弱い⁶⁾。

液相成長法

半導体元素を含んだ融液に希土類原料を添加し、温度を下げて固化させる方法である。特に、液相エピタキシャル成長法（LPE）では、基板結晶の上に薄膜を成長させる。この方法では、希土類の固溶度が低いことから、均一に結晶中に添加される希土類の量は少なく、粒状の希土類化合物が混入していることが多い⁷⁾。これは、一旦、融液に溶け込んだ希土類原子が、V族元素や、酸素などの不純物と化合して、高融点のクラスターを形成するためである。また、この方法で成長させた試料では、ドナーゲッターリング効果が観測されている^{8)~11)}。これは、希土類がドナー不純物と結合してしまい、成長層中にドナー不純物が添加されないためである。拡散法と同様、希土類の高濃度添加は難しいが、成長温度を上げるなどの工夫により、希土類化合物のクラスターの形成をおさえて、希土類イオン濃度を上げることはできる。この方法で成長させた試料では、 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 、 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ からの発光が観測されている^{7), 12), 13)}。

イオン注入法

希土類イオンを電界により加速して、半導体へ打ち込む方法である。この方法では、希土類と半導体母体の様々な組み合わせが選べる反面、イオン打ち込みにより生成される格子欠陥を、熱アニールを施すことで、結晶性を回復させる必要がある。また、発光層の厚さが数百 nm 程度と薄く、濃度の均一性も良くない。しかし、簡便な方法であり、希土類発光に関する様々な報告がある。

有機金属気相エピタキシャル成長法(MOCVD)

希土類原料として有機金属を使用し、水素ガスなどにより、原料ガスを基板まで輸送し、熱分解させて基板上に成長させる方法である。希土類金属は化学的活性度が高く、純度の高い原料を得ることが困難だったため、近年まで利用されていなかった。しかし、昇華法などにより高純度化された希土類有機化合物を原料として使用することにより、希土類添加 III-V 族化合物半導体が作成されるようになり^{14)~17)}、現在、イオン注入法とともに、最も広く用いられている。MOCVD 法では、拡散法や、液相成

長法などの熱平衡下での結晶成長よりも、人為的に制御できる結晶成長パラメーターの数が多く、熱平衡状態からずれた、準熱平衡的な結晶を成長させることができる。このため、熱平衡下では、固溶限界以上の希土類は半導体中へ分散せずに別の相として分離してしまうが、準熱平衡下では、希土類原子が成長面上で移動して相分離する前に、局所的安定状態に固定化することができ、高濃度の希土類を半導体に添加することができる。

分子線エピタキシャル成長法(MBE)

この方法も、MOCVD法と同様、準熱平衡下での結晶成長法である。MOCVD法では、水素ガスなどにより、原料ガスを基板上まで輸送するが、MBE法では、真空中で結晶成長を行う。これまで、GaAsやAlGaAsにErを添加し、 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ のPLを観測した報告^{18)~20)}などがある。特に、Er添加GaAsでは、鋭く、単純なPLスペクトルを得ることに成功している¹⁹⁾。

2.3 半導体中の希土類原子の発光機構

第1章で述べたように、希土類添加半導体において、半導体母体を励起した後、どのような過程を経て希土類4f殻が励起され発光緩和するのかという、発光機構に関する問題は非常に興味深く、重要な研究課題の1つである。この問題に対して、主にYb添加InPを対象に、盛んに研究が行われてきた^{7), 12), 21)~25)}。その結果、半導体中希土類4f殻の励起機構は、オージェ過程により説明されている。本節では、このオージェ過程について述べる。

図2-3-1に、オージェ過程について簡単に示した。半導体母体系から希土類4f電子系へのエネルギー移動は、半導体のバンドギャップ中に希土類原子が形成する電子トラップ準位を介して起こると考えられている。まず、(1)半導体母体が励起され、電子と正孔が生成される。(2)次に、伝導帯に励起された電子が、希土類が形成するトラップ準位に捕獲される。この時、希土類原子が電子を束縛する機構としては、希土類と

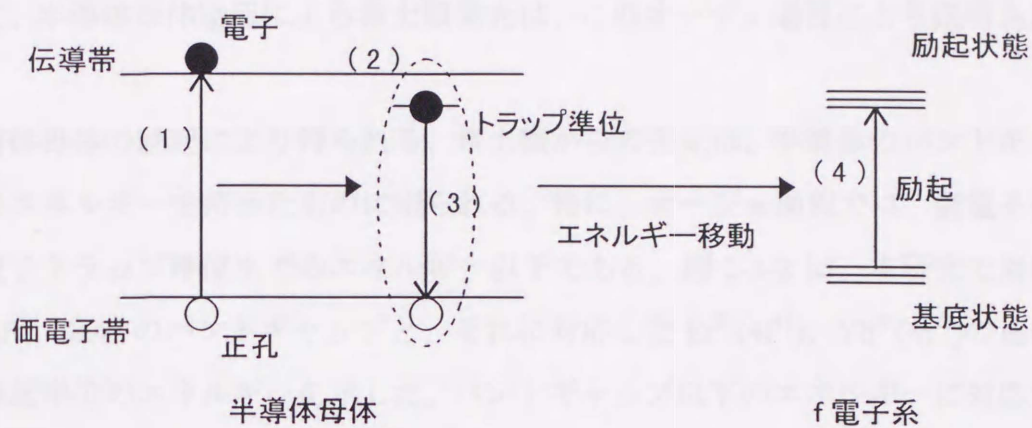


図 2-3-1 オージェ過程による半導体中希土類の 4f 電子励起過程

半導体母体を構成している原子の電子親和力の差、局所的な格子歪みによるポテンシャルなどが考えられる²⁶⁾。(3)トラップ準位に束縛された電子と正孔が再結合し、(4)その再結合エネルギーが、オージェ過程を介して希土類 4f 電子系を励起する。

この過程において重要な、希土類発光中心が形成するトラップ準位は、InP 中の Yb については、DLTS (Deep level transient spectroscopy) 測定、ホール効果測定から、伝導帯の下、約 30 meV に形成されることがわかっているが^{24), 25)}、その他の希土類添加半導体において、希土類発光中心とバンドギャップ中のトラップ準位が明確に対応づけられた例はまだない。しかし、現在、InP:Yb だけではなく、希土類添加半導体全般に

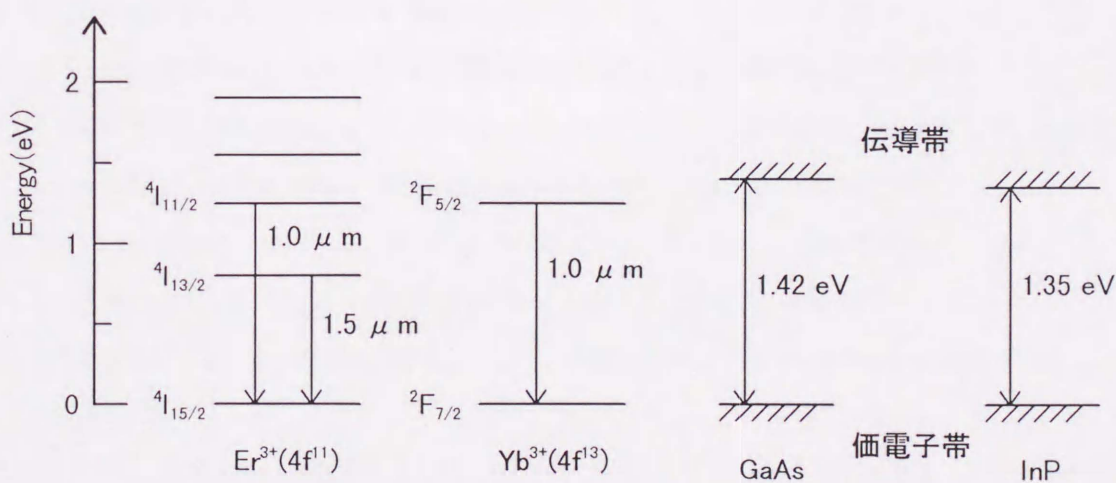


図 2-3-2 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 、 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ の 4f 準位と、GaAs、InP のバンドギャップ

において、半導体母体励起による希土類発光は、このオージェ過程により説明されている²⁷⁾。

半導体母体の励起により得られる、希土類からの発光は、半導体のバンドギャップ以下のエネルギーを持ったものに限られる。特に、オージェ過程では、価電子帯上端から電子トラップ準位までのエネルギー以下である。図 2-3-2 に、本研究で対象とした、InP、GaAs のバンドギャップと、それに対応した $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 、 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ の基底準位から励起準位のエネルギーを示した。バンドギャップ以下のエネルギーに対応する発光は、 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ では、 ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (1.0 μm 、1.24 eV)、 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (1.54 μm 、0.8 eV)、 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ では、 ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ (1.0 μm 、1.24 eV) の遷移である。しかし、 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ の ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (1.0 μm 、1.24 eV) の発光は、 ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ 間の非輻射遷移が優先的であるため観測されない²⁸⁾。実際に観測される発光は、Er 添加 GaAs で ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (1.54 μm 、0.8 eV)、Yb 添加 InP で ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ (1.0 μm 、1.24 eV) の遷移である。この際、価電子帯上端から電子トラップ準位までのエネルギーと、f 殻発光遷移のエネルギー差は、フォノンにより格子系へ放出される²⁷⁾。

参考文献

- 1) 例えば、N. E. Topp 著, 足立 吟, 塩川 二郎 共訳, “希土類元素の化学”, 化学同人 (1974), 新金属協会編, “レア・アース”, 新金属協会 (1962).
- 2) B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
- 3) K. R. Lea, M. J. Leask, and W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1381 (1962).
- 4) 例えば、塩屋 繁雄, 豊沢 豊, 国府田 隆夫, 柗元 宏 編集, “光物性ハンドブック”, 朝倉書店 (1984).
- 5) H. C. Casey, Jr. and G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **35**, 340 (1964).
- 6) X. Zhao, K. Hirakawa, and T. Ikoma, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 712 (1989).
- 7) H. Nakagome, K. Takahei, and Y. Honma, *J. Cryst. Growth* **85**, 345 (1987).
- 8) V. F. Masterov, and O. D. Khokhryakova, *Sov. Phys. Semicond.* **21**, 1045 (1987).
- 9) J. Raczynska, K. Fronc, J. M. Langer, A. Lemanska, and A. Stapor, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 761 (1988).
- 10) J. Raczynska, K. Fronc, J. M. Langer, K. Lischka, and A. Pesek, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 700 (1989).
- 11) M. C. Wu, E. H. Chen, and C. M. Chiu, *J. Appl. Phys.* **73**, 3482 (1993).
- 12) W. Korber, J. Weber, A. Hangleiter, K. W. Benz, H. Ennen and H. D. Muller, *J. Cryst. Growth* **79**, 741 (1986).
- 13) F. Bantien, E. Bauser, and J. Weber, *J. Appl. Phys.* **61**, 2803 (1987).
- 14) K. Uwai, H. Nakagome, and K. Takahei, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 977 (1987).
- 15) J. Weber, A. Molassioti, M. Moser, A. Stapor, F. Scholz, G. Horcher, A. Forchel, A. Hammel, G. Laube, and J. Weidlein, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2525 (1988).
- 16) D. M. Williams, and B. W. Wessels *Appl. Phys. Lett.* **56**, 566 (1990).
- 17) H. Nakagome, K. Uwai, and K. Takahei, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1726 (1990).
- 18) R. S. Smith, H. D. Muller, H. Ennen, P. Wennekers, and M. Maier, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 49 (1987).
- 19) H. Ennen, J. Wagner, H. D. Muller, and R. S. Smith, *J. Appl. Phys.* **61**, 4877 (1987).
- 20) P. Galtier, J. P. Pocholle, M. N. Charasse, B. de Cremoux, J. P. Hirtz, B. Groussin, T. Benyattou, and G. Guillot, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2105 (1989).

- 21) G. Aszodi, J. Weber, Ch. Uihlein, L. Pu-lin, H. Ennen, U. Kaufmann, J. Schneider and J. Windscheif, Phys. Rev. **B31**, 7767 (1985).
- 22) W. Korber and A. Hangleiter, Appl. Phys. Lett. **52**, 114 (1988).
- 23) P. B. Klein, Solid State Commun. **65**, 1097 (1988).
- 24) P. S. Whitney, K. Uwai, H. Nakagome and K. Takahei, Appl. Phys. Lett. **53**, 2074 (1988).
- 25) B. Lambert, A. Le Corre, Y. Toudic, C. Lhomer, G. Grandpierre and M. Gauneau, J. Phys. Condens. Matter **2**, 479 (1990).
- 26) A. Taguchi, K. Takahei, and J. Nakata, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **301**, 139 (1993).
- 27) A. Taguchi, and K. Takahei, J. Appl. Phys. **79**, 4330 (1996).
- 28) R. A. Hogg, K. Takahei, and A. Taguchi, J. Appl. Phys. **79**, 8682 (1996).

第3章 実験手法

3.1 電子スピン共鳴法 (ESR)

3.1.1 ESRの原理

半導体中の格子欠陥に関する、電子構造、微視的な幾何学的構造の研究において、電子スピン共鳴法 (ESR) は有力な研究手段として、古くから用いられてきた。ESR は、外部磁場によりゼーマン分裂した準位間の遷移を観測する手法であり、従って、ESR で検出できるものは、磁気モーメントを有する常磁性中心のみである。このような格子欠陥としては、例えば、ドナー不純物やダングリングボンドのような不対電子を有する欠陥、あるいは、d 電子や f 電子のような不完全殻をもつ不純物中心などがあげられる。本節では、ESR の原理¹⁾について、簡単に説明する。

電子はスピン角運動量 S に起因する磁気モーメント、

$$\mu_s = -g\beta S \quad (3.1.1)$$

を持つ。ここで β はボーア磁子と呼ばれる量であり、

$$\beta = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (3.1.2)$$

である。また、係数 g (g 値) は、自由電子に対して $g=2.0023$ である。外部磁場 H (z 方向とする) がかかると、磁気モーメントは磁場と相互作用し、これは、ゼーマン効果と呼ばれ、次式で表される。

$$H = -\mu_s \cdot \mathbf{H} = g\beta S_z H \quad (3.1.3)$$

従って $S=1/2$ の場合、縮退していた $S_z=\pm 1/2$ の準位が分裂し、そのエネルギー差 (ゼーマンエネルギー) は、

$$\Delta E = g\beta H \quad (3.1.4)$$

である。磁場成分が外部磁場に垂直な方向を向き、このエネルギー差に相当する周波数 ν の電磁波 (マイクロ波) を加えたとき、磁気モーメントの変化が $\Delta m_z = \pm 1$ の準位間 (この場合、 $S_z = \pm 1/2$) で遷移が起こる。これが電子スピン共鳴 (ESR) である。従って、共鳴条件は、

$$h\nu = g\beta H \quad (3.1.5)$$

である。

(3.1.5)式を満たす条件下で、マイクロ波のエネルギーがスピン系へ吸収されるが、これは、実験的には、交流帯磁率 $\chi(\omega)$ の変化として検出される。具体的な検出方法については、5.2節で述べる。マイクロ波の磁場成分が $2H_1 \cos(2\pi\nu t)$ である時、試料の交流帯磁率（複素数表示）は、

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \quad (3.1.6)$$

と表され、電磁波の吸収は $\chi''(\omega)$ に比例する。これは Bloch の方程式を解くことにより、

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + s} \quad (3.1.7)$$

と求まる。ただし、 χ_0 は静的常磁性帯磁率、 ω_0 は共鳴周波数、 s は飽和因子と呼ばれ、

$$s = \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \quad (3.1.8)$$

である。ここで、 γ は磁気回転比、

$$\gamma = \frac{g\beta}{\hbar} \quad (3.1.9)$$

である。 T_1 は、スピン系のエネルギーが、格子系の熱エネルギーに変換されるスピン-格子緩和時間、 T_2 はスピン系内の相互作用により、他のスピンのエネルギーに変換されるスピン-スピン緩和時間である。通常の実験では、 $s \ll 1$ である。ESR スペクトルの強度は、磁化 $\chi''(\omega)H_1$ に比例するので、 $s \ll 1$ の条件下では H_1 、すなわち、マイクロ波パワーの 1/2 乗に比例する。しかし、マイクロ波パワーの増大により、 $s \ll 1$ が成立しなくなると、飽和現象を示す。また、ESR 吸収されるマイクロ波パワーは、 $\chi''(\omega)$ を用いて、

$$P_a = 4\pi\nu\chi''(\omega)H_1^2 \quad (3.1.10)$$

で与えられる。

実際の ESR 測定では、マイクロ波周波数を一定に保ち、外磁場 (H) を変化させるが、得られる ESR スペクトルは、信号雑音比 (S/N) を上げるために、 χ'' を磁場 (H)

で1回微分して検出された、 $\frac{d\chi''(H)}{dH}$ である。この時、Kramers - Kronig の関係を用いて、 $\frac{d\chi''(H)}{dH}$ から、静的常磁性帯磁率 χ_0 が、

$$\chi_0 = \chi'(0) = \frac{2}{\pi} \int \frac{\chi''(\omega)}{\omega} d\omega \doteq \frac{2}{\pi} \frac{1}{\omega_0} \iint \frac{d\chi''(H)}{dH} (dH)^2 \quad (3.1.11)$$

で表される。従って、ESR スペクトルを磁場で2回積分した強度から、静的常磁性帯磁率 χ_0 が求まる。以後、本論文では、この2回積分した強度を ESR 強度と呼ぶ。ESR 観測している電子スピんと、他スピンの間に相互作用がなく、Curie 則が成立している場合、

$$\chi_0 = \frac{Ng^2\beta^2S(S+1)}{3kT} \quad (3.1.12)$$

であり (ただし、 $\beta H / kT \ll 1$)、ESR 強度は不対電子数 (常磁性不純物数) N に比例している。このため、測定試料と N が定量されている試料 (標準試料) の ESR 強度を比較することにより、測定試料中の N を求めることができる。測定試料中の N を求める際、

- (1) ESR スペクトルの強度が、マイクロ波パワーの 1/2 乗に比例している (飽和因子 $s \ll 1$ が成立している) 領域で測定を行う。
- (2) ESR 強度 (χ_0) が、Curie 則に従っている。
- (3) ESR 遷移確率が、測定試料、標準試料で共に等しい。

の3つは、非常に重要である。ただし、(3)の条件は、通常は成立している。この、ESR 遷移確率については、次節 3.1.2 で述べる。

3.1.2 g 値の異方性と ESR 遷移確率

ESR 測定より得られる重要なパラメーターの1つに g 値がある。これは Lande の g 因子のことであるが、固体中の不対電子、あるいは常磁性不純物に対しては、Lande の g 因子と一致しないことも多い。そのため、有効 g 値と呼ばれることも多い。 g 値の解析により、欠陥の同定、あるいは、電子状態についての知見を得ることができる。 g 値は、前節(3.1.5)式の共鳴条件、

$$g = \frac{h\nu}{\beta H} \quad (3.1.13)$$

より、マイクロ波周波数と、共鳴磁場から求めることができる。g 値は、欠陥中心の周囲の結晶場の対称性を反映した主軸(g_x, g_y, g_z)を持ち、(g_x, g_y, g_z)と磁場方向の方向余弦を(l, m, n)とした時、(3.1.3)式は、

$$H = \beta S_z H \sqrt{g_x^2 l^2 + g_y^2 m^2 + g_z^2 n^2} = g \beta S_z H \quad (3.1.14)$$

と表される。従って、

$$g = \sqrt{g_x^2 l^2 + g_y^2 m^2 + g_z^2 n^2} \quad (3.1.15)$$

である。結晶場の対称性が高く、g 値が等方的な場合 ($g_x = g_y = g_z$)、(3.1.15)式は磁場方向に依存せず、g 値は一定である。しかし、対称性が低く、g 値に異方性がある場合、g 値は外部磁場の方向に依存して変化する。ESR 測定は、マイクロ波周波数を固定し、磁場を変化させて行うため、異方性による g 値の変化は、(3.1.13)式より、共鳴磁場の変化として観測される。従って、

$$\frac{h\nu}{\beta H} = \sqrt{g_x^2 l^2 + g_y^2 m^2 + g_z^2 n^2} \quad (3.1.16)$$

より、適当な(g_x, g_y, g_z)を求めることにより、結晶場の対称性に関する知見を得ることができる。

g 値が等方的ではなく異方性を示す場合、常磁性不純物数 N の評価において、ESR 遷移確率は重要である。 $S_z = M - 1$ から $S_z = M$ への ESR 遷移確率 $|\mu_{M, M-1}|$ は、

$$|\mu_{M, M-1}|^2 = \frac{1}{4} g_{\text{osc}}^2 \beta^2 \langle M-1 | S_- | M \rangle^2 \quad (3.1.17)$$

で表わされる²⁾。ここで、 S_- はスピン昇降演算子、 g_{osc} は g 値(g_x, g_y, g_z)のマイクロ波磁場方向成分である。等方的な g 値の場合、 g_{osc} には、そのまま g を用いればよいが、異方性が大きい場合、(g_x, g_y, g_z)に応じて、 g_{osc} に差が生じるため、これを考慮する必要がある。

3.1.3 超微細相互作用

前節まで、電子の磁気モーメントに注目してきたが、原子核も同様に、核スピン I

による磁気モーメントを持ち、これは(3.1.1)、(3.1.2)式と類似的に、

$$\mu_I = -g_I \beta_I \mathbf{I} \quad (3.1.18)$$

$$\beta_I = \frac{e\hbar}{2Mc} \quad (3.1.19)$$

である。(3.1.2)式と(3.1.19)式を比べたとき、原子核の質量 M は、電子の質量 m より、約3桁程度大きいため、核スピンの磁気モーメントは電子スピンのそれよりはるかに小さい。電子の磁気モーメントと原子核の磁気モーメントは相互作用をするが、これを超微細相互作用と呼び、電子スピン S と核スピン I の距離を r とすれば、

$$H = g\beta g_I \beta_I \left\{ \left(\frac{8\pi}{3} \right) \delta(r) \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} - \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}}{r^3} + \frac{3}{r^5} (\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) \right\} \quad (3.1.20)$$

と表わされる。{ }内の第1項は $r=0$ 、つまり原子核における電子の存在確率が0でない場合において現れるもので、フェルミ接触相互作用という。原子核上で存在確率が0でないのは s 電子であるから、一般にこの項は s 電子に対してのみ0ではない。

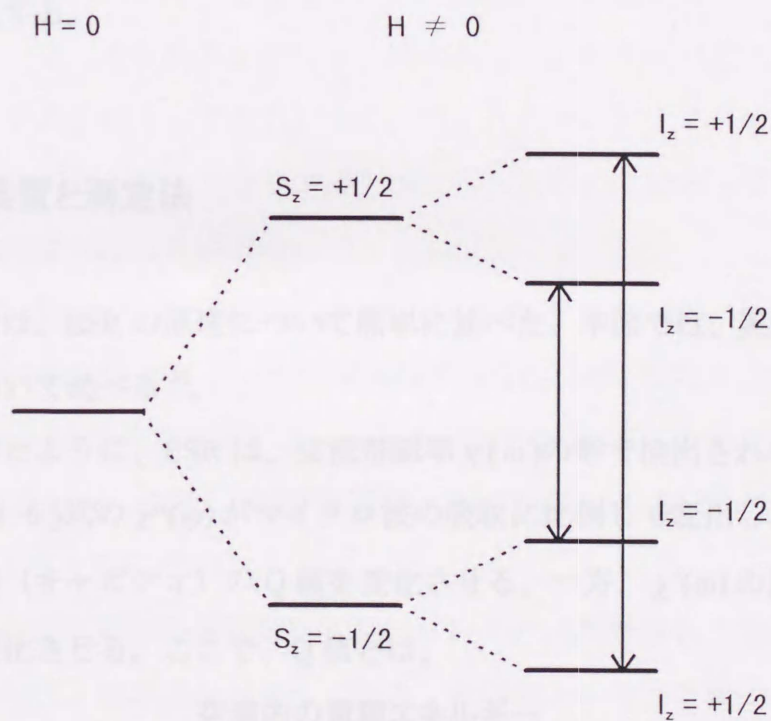


図 3-1-1 $S_z = 1/2, l_z = 1/2$ における電子のエネルギー準位

しかし、ある原子における不対電子が他の原子核上で存在確率を持つ場合には s 電子に限らない。第 2、第 3 項は $r \neq 0$ における双極子相互作用である。一般的に、(3.1.20) 式は超微細相互作用定数 A を用いて、

$$H = AI_z S_z \quad (3.1.21)$$

と表わされる。(3.1.3)式と(3.1.21)式より、磁場があるときの電子のエネルギーとして、

$$H = g\beta S_z H + AI_z S_z \quad (3.1.22)$$

が導かれる。つまり、ゼーマン効果によりスピン縮退が解けたエネルギー準位は、核スピンとの相互作用により、さらに $(2I+1)$ 個の準位に分裂する。図 3-1-1 に、 $S = 1/2$ 、 $I = 1/2$ の系での電子のエネルギー準位、および ESR 遷移を示す。ESR 選択則により $\Delta S_z = \pm 1$ 、 $\Delta I_z = 0$ の遷移が許容され、2 本の ESR 吸収線が観測される。ここで、 A は g 値と同様に、結晶場の対称性を反映した異方性を示す場合もある。その場合、外磁場と (A_x, A_y, A_z) のなす角度により、超微細相互作用による ESR スペクトルの分裂間隔が変化する。

3.2 ESR 装置と測定法

前節 3.1 では、ESR の原理について簡単に述べた。本節では、実際の測定法と、装置の構成について述べる³⁾。

前節で述べたように、ESR は、交流帯磁率 $\chi(\omega)$ の形で検出される。共鳴吸収が起こると、(3.1.6)式の $\chi''(\omega)$ がマイクロ波の吸収に比例して変化し、これがマイクロ波空洞共振器 (キャビティ) の Q 値を変化させる。一方、 $\chi'(\omega)$ の変化はキャビティの周波数を変化させる。ここで、 Q 値とは、

$$Q = \frac{\text{空洞内の電磁エネルギー}}{\text{空洞による電磁エネルギーの損失}} \quad (3.2.1)$$

である。この時、自動周波数調整 (AFC) により、キャビティの周波数変化にマイクロ波周波数を追従させて、 Q 値の変化、つまり、 $\chi''(\omega)$ のみを検出する。また、検

出の際には、直接検波磁場変調法が用いられている。この方法は、マイクロ波の出力は一定のままで磁場変調をかけ、クリスタル検波後、変調波数に合わせた同調増幅器（ロックインアンプ）により、信号雑音比（ S/N ）を良くする方法である。この方法では、増幅器のバンド幅を狭めたことによる雑音の低下が、非常に効果的なため、最も多用されている。磁場変調には高周波（ ~ 100 kHz）を用いる場合と、低周波（数十 \sim 数百 Hz）を用いる場合がある。高周波変調の方が、増幅器のバンド幅を狭く取れるので、検出感度は良いが、スピン-格子緩和時間 T_1 が長い物質では、速い変調にスピン系が従わないため、この場合には、低周波変調が用いられる。磁場変調による検出の結果、得られる ESR スペクトルは、 χ'' を磁場(H)で1回微分した $\frac{d\chi''(H)}{dH}$ になる。

図 3-2-1 に ESR 装置のブロック図を示した。ガンダイオードより発生したマイクロ波は、アイソレーターを経て、方向性結合器によりレファレンス用マイクロ波と信号用マイクロ波に分けられる。信号用マイクロ波は、可変抵抗器でパワー調整され、サーキュレーターにより試料キャビティへ導かれる。ESR 吸収が起こると、キャビティからのマイクロ波反射率が変化し、マジック T と 2 つのクリスタル検波ダイオードから成る、バランスドミキサーでこの変化が検波される。検波後、信号は狭帯域増幅器、ロックイン検出器を経て記録される。

本研究では、JEOL 社製 JES-FE3AX 型 ESR 装置を使用した。マイクロ波周波数域は 9 GHz 帯 (X-band)、マイクロ波空洞共振器は TE_{011} 円筒型キャビティ、磁場変調は 100 kHz の高周波磁場変調を用いた。マイクロ波周波数は、SYSTRON DONNER 社製マイクロ波カウンター 6520、外部磁場は、エコー電子社製 NMR 磁場カウンター EFM-200A により正確に求めた。

試料は、高純度石英製の試料管に入れ、キャビティ内で最も Q 値の良い、マイクロ波磁場成分が最大、電場成分が最小になる、円筒軸上の中心位置に固定した。第 6 章で述べる様に、異方性を示す GaAs:Er の測定では、測定ごとの角度誤差を最小限にするため、テフロン製スペーサーで試料を試料管内に固定した。

また、半導体中の希土類は、高温では、ESR 緩和時間との関係で、線幅が広がるた

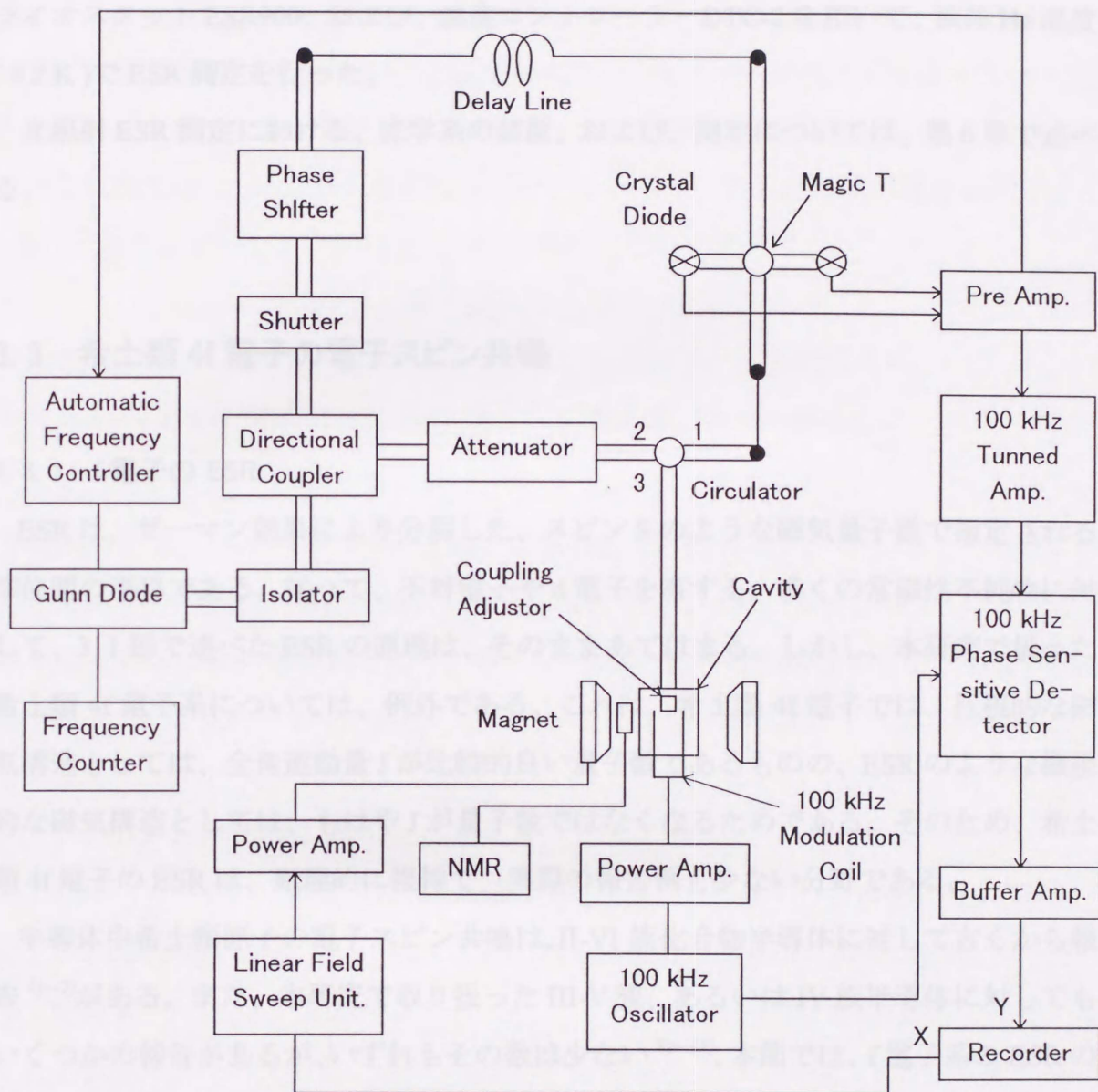


図 3-2-1 ESR 装置のブロックダイアグラム

め、ESR スペクトルを検出できなくなる。そのため、本研究では、試料管内に水滴が付くのを防ぐため、試料管内を He ガスで置換し、OXFORD 社製 continuous flow 式クライオスタット ESR900、および、温度コントローラー DTC-2 を用いて、液体 He 温度 (4.2 K) で ESR 測定を行った。

光照射 ESR 測定における、光学系の装置、および、測定については、第 6 章で述べる。

3.3 希土類 4f 電子の電子スピン共鳴

3.3.1 f 電子の ESR

ESR は、ゼーマン効果により分裂した、スピン S のような磁気量子数で指定される準位間の遷移である。従って、不対電子や d 電子を有する、多くの常磁性不純物に対して、3.1 節で述べた ESR の原理は、そのままあてはまる。しかし、本研究で扱った希土類 4f 電子系については、例外である。これは、希土類 4f 電子では、巨視的な磁気構造としては、全角運動量 J が比較的良い量子数であるものの、ESR のような微視的な磁気構造としては、もはや J が量子数ではなくなるためである。そのため、希土類 4f 電子の ESR は、原理的に複雑で、実際の報告例も少ない分野である。

半導体中希土類原子の電子スピン共鳴は、II-VI 族化合物半導体に対して古くから報告^{4)~7)}がある。また、本研究で取り扱った III-V 族、あるいは IV 族半導体に対しても、いくつかの報告があるが、いずれもその数は少ない^{8)~15)}。本節では、f 電子系の ESR の原理²⁾について述べる。

第 2 章で述べたように、希土類 4f 電子準位は、ラッセル-ソーンダース結合、スピン-軌道相互作用により、全角運動量 J で指定された J 多重項 ($^{2S+1}L_J$) に分裂する。これらの各多重項は、結晶場により、いくつかの準位に分裂し、最終的に、クラマーズ縮退が残る。このクラマーズ縮退は、外部磁場によりゼーマン分裂する。4f 電子の ESR は、このゼーマン分裂した準位間の遷移である。従って、4f 電子の ESR において重要なのは、結晶場分裂後の電子状態である。

4f 電子の結晶場分裂は、外側の 5s、5p 軌道による遮蔽のため小さく、 $\sim 10^3$ eV 程度であり、ラッセル-ソーンダース結合、スピン-軌道相互作用に比べて約 2 桁以上小さい。そのため、結晶場は摂動により取り扱われる。その結果、クラマーズ縮退した 4f 電子の波動関数は $|J_z = \pm M\rangle$ 、 $|\pm M-1\rangle$ 、 \dots $|\pm 1/2\rangle$ による線形結合で表わされる。このように、結晶場分裂した 4f 電子の波動関数は、磁気量子数 m_z により指定される状態ではない。以後、簡単のために、クラマーズ 2 重縮退の場合を考える。f 電子に対するゼーマン効果は、(3.1.3) 式の S_z を J_z に変えて、

$$H = g\beta J_z H \quad (3.3.1)$$

である。ただし、 g 値は等方的であるとする。2 重縮退した波動関数を、 $|+\rangle$ 、 $|-\rangle$ とすると、(3.3.1) 式により、 $|+\rangle$ と $|-\rangle$ 間のエネルギー差は、

$$\Delta E = g\beta H \{ \langle + | J_z | + \rangle - \langle - | J_z | - \rangle \} \quad (3.3.2)$$

である。(3.3.2) 式のエネルギーを持った電磁波の入射により、 $|+\rangle$ と $|-\rangle$ の 2 つの状態間で、f 電子の ESR が起こる場合を考える。この時、 $\Delta m_z = \pm 1$ に代わる、f 電子に対する ESR の選択則として、各 $|J_z = \pm M\rangle$ 項の線形結合からなる f 電子の波動関数 $|\pm\rangle$ が、次の 2 つの条件のうち、少なくとも 1 つを満たしていなければならない。

- (1) $|\pm 1/2\rangle$ が含まれる。
- (2) $|M\rangle$ と $|M\pm 1\rangle$ のような、 J_z の差が $\Delta J_z = \pm 1$ である 2 つの項を含む。

以上が、f 電子系の ESR についての、基本的な考え方であるが、実際に ESR スペクトルを解析するには、(3.3.2) 式より、 $|+\rangle$ と $|-\rangle$ の具体的な内容が必要である。しかし、次節で述べるように、 $|+\rangle$ と $|-\rangle$ を求めることは困難であり、f 電子系の ESR の解析においては、以下のような近似的な手法を用いる。

一般的に、f 電子系の ESR は、f 電子の波動関数 $|\pm\rangle$ の代わりに、有効スピン $\tilde{S} = 1/2$ を導入し、有効スピンハミルトニアン、

$$H = g_{\text{exp}} \beta H \tilde{S}_z \quad (3.3.3)$$

により記述される。これにより、3.1 節と同様に扱うことができ、(3.3.2) 式を、

$$\Delta E = g_{\text{exp.}} \beta H \left\{ \left\langle +\frac{1}{2} \left| \tilde{S}_z \right| +\frac{1}{2} \right\rangle - \left\langle -\frac{1}{2} \left| \tilde{S}_z \right| -\frac{1}{2} \right\rangle \right\} = g_{\text{exp.}} \beta H \quad (3.3.4)$$

のように、置き換えることができる。(3.3.4)式を用いることにより、通常の ESR と同様の解析を行うことができる。ただし、(3.3.4)式より得られる $g_{\text{exp.}}$ は、(3.3.2)式における f 電子に対する真の g 値とは異なり、有効スピンを導入したことによる、見かけ上の有効 g 値である。また、異方性のある g 値の場合には、(g_x, g_y, g_z) と磁場方向の方向余弦を (l, m, n) として、3.1.2 節と同様に、(3.3.2)式は、

$$\Delta E = \beta H \sqrt{g_x^2 l^2 + g_y^2 m^2 + g_z^2 n^2} \left\{ \langle +J_z | + \rangle - \langle -J_z | - \rangle \right\} \quad (3.3.5)$$

と表わされる。これに対して、(3.3.4)式と同様に、有効スピンス \tilde{S} を用いれば、(3.3.5)式は、

$$\Delta E = \beta H \sqrt{g_{x \text{ exp.}}^2 l^2 + g_{y \text{ exp.}}^2 m^2 + g_{z \text{ exp.}}^2 n^2} \quad (3.3.6)$$

と置き換えられる。等方的な場合と同様、(3.3.6)式の ($g_{x \text{ exp.}}, g_{y \text{ exp.}}, g_{z \text{ exp.}}$) は、(3.3.5)式の (g_x, g_y, g_z) とは異なる、見かけ上の g 値である。

3.3.2 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ と $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ のクラマーズ縮退

前節で、f 電子の波動関数は、結晶場を摂動により取り扱うことで求まることを述べた。しかしながら、実際に報告されている計算結果は、立方対称場において、完全な 3 価のイオン状態にある希土類に対する波動関数のみであり¹⁶⁾、それより対称性が低い場合についての報告はない。これは、立方対称より対称性が低い場合、結晶場ハミルトニアンは複雑になり、立方対称場では近似により 1 つで済むパラメーターの数も多くなるため、取り扱いが容易ではないためである。また、一般的に、固体中で 4f 電子は母体の影響を受けにくい、例外的に、希土類が周囲の原子と非常に強い結合をしているような場合 (例えば、共有結合の影響など)、そのような母体からの影響を f 電子の状態に対して考慮する必要性もある。これらのことから、f 電子の波動関数 $| \pm \rangle$ を用いて、(3.3.1)式から ESR をある程度正確に解析することは、立方対称場下の f 電子を除いて、非常に困難である。そのため、本研究でも、前節で述べた、有効スピンス \tilde{S} を用いて解析を行った。次に、本研究で取り扱った、 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ と $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$

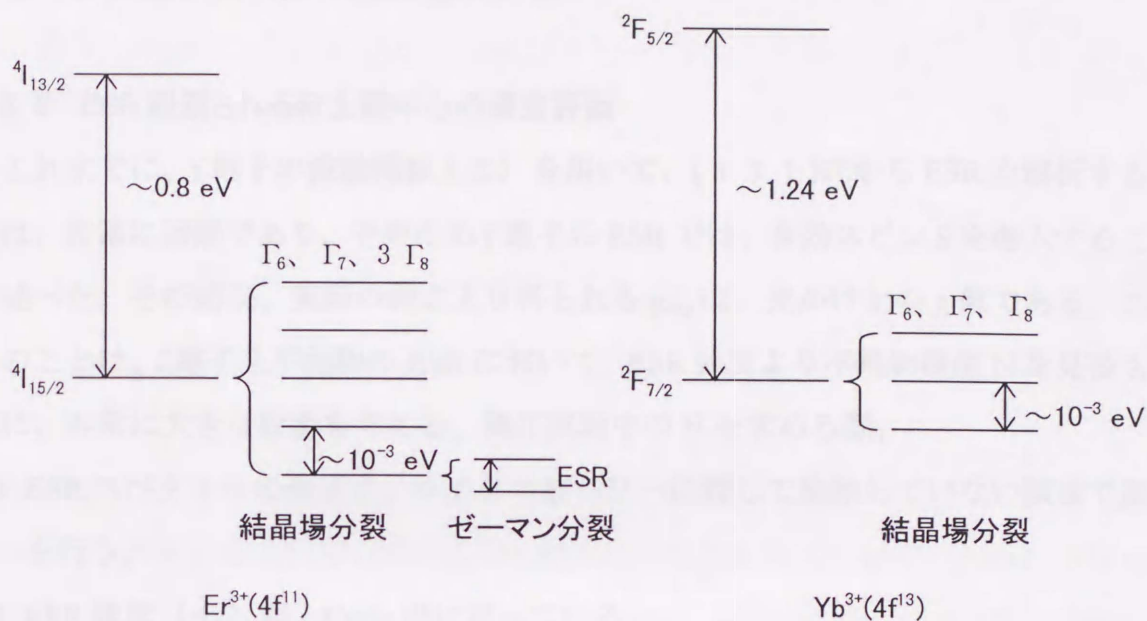


図 3-3-1 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 、 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ の基底多重項

の電子状態について、簡単に述べる。

第2章で述べたように、 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ と $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ の基底多重項は、それぞれ、 ${}^4I_{15/2}$ と ${}^2F_{7/2}$ である。これらの各多重項は、結晶場により分裂するが、その数は、結晶場の対称性により決まる。第2章の表 2-1-3 に示したように、立方対称場において、 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ は5本、 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ は3本、非立方対称場において、 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ は8本、 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ は4本であり、非立方対称場では、クラマーズ2重縮退のみを残した最大の分裂数になる。

図 3-3-1 に、立方対称場での、 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ と $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ の基底多重項の様子を、簡略的に示した。 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ の ${}^4I_{15/2}$ は、2つの2重縮退項（配位子場理論の表記で Γ_6 、 Γ_7 ）と、3つの4重縮退項（ Γ_8 ）に、 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ の ${}^2F_{7/2}$ は、2つの2重縮退項（配位子場理論の表記で Γ_6 、 Γ_7 ）と、1つの4重縮退項（ Γ_8 ）に分かれる。これらの各準位の相対的なエネルギー位置、順序は、結晶場の大きさ、希土類中心の配位数（4配位的か、6配位的か）などの個々の状況により異なる¹⁶⁾。また、前節で述べたように、ESRでは、クラマーズ縮退を外部磁場によりゼーマン分裂させ、それらの準位間の遷移を観測している。本研究のESR測定温度4.2 Kは、エネルギーに換算すると $\sim 3.6 \times 10^{-4}$ eVであり、結晶場分裂（ $\sim 10^{-3}$ eV）に比べて、非常に小さい。従って、本研究でESR観測

している 4f 電子準位は、基底状態である。

3.3.3 ESR 観測される希土類中心の濃度評価

これまでに、f 電子の波動関数 $| \pm \rangle$ を用いて、(3.3.1)式から ESR を解析することは、非常に困難であり、そのため f 電子の ESR では、有効スピン \tilde{S} を導入することを述べた。その結果、実際の測定より得られる g_{exp} は、見かけ上の g 値である。これらのことは、f 電子系不純物の ESR において、ESR 強度より不純物濃度 N を見積もる際に、非常に大きな影響を与える。測定試料中の N を求める際、

- (1) ESR スペクトルの強度が、マイクロ波パワーに対して飽和していない領域で測定を行う。
- (2) ESR 強度 (χ_0) が、Curie 則に従っている。
- (3) ESR 遷移確率が、測定試料、標準試料で共に等しい。

の3つが特に重要であることを、3.1.1節で述べたが、これらのうち、ESR 遷移確率については、注意を要する。

ゼーマン分裂した f 電子の波動関数、 $| + \rangle$ と $| - \rangle$ 間の遷移確率 $|\mu_{+,-}|$ は、(3.1.17)式と同様、

$$|\mu_{+,-}|^2 = \frac{1}{4} g_{\text{osc}}^2 \beta^2 \langle - | J_z | + \rangle^2 \quad (3.1.17)$$

で表わされる²⁾。(3.1.17)式より、測定試料と標準試料間で、ESR 遷移確率を比較するためには、(g_x, g_y, g_z)のマイクロ波磁場方向成分 g_{osc} と、 $\langle - | J_z | + \rangle$ を知る必要がある。ところが、これまで述べてきたように、f 電子の波動関数 $| \pm \rangle$ を得ることは困難であり、従って、真の(g_x, g_y, g_z)を求めることもできない。有効スピン \tilde{S} を用いて求まる($g_{x \text{ exp.}}, g_{y \text{ exp.}}, g_{z \text{ exp.}}$)は、真の(g_x, g_y, g_z)とは異なっている。つまり、f 電子に対して、ESR 遷移確率を求めることができないため、上述の、(3)ESR 遷移確率が、測定試料、標準試料で共に等しい、という条件が満たされているかどうか、確認することはできない。

本研究では、第4章、第5章で述べるように、Yb 添加 YAG($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)を標準試料として、InP 中で ESR 観測される Yb 濃度の評価を、Er 添加 YAG($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)から、GaAs

中で ESR 観測される Er 濃度の評価を行った。各章において述べるが、その際には、上に述べた事情により、標準試料と測定試料中の各希土類中心に対して、ESR 遷移確率がすべて等しいと仮定している。

3. 4 半導体中希土類 4f 電子の Photoluminescence (PL)、Photoluminescence excitation (PLE) 測定

本研究では、半導体中の希土類中心の ESR による検出と解析が大きな目的であり、前節まで、希土類 4f 電子の ESR について、その原理を述べてきた。しかし、第 1 章で述べたように、希土類添加半導体の最大の魅力は、新しい発光デバイスの実現の可能性であり、そのため、Photoluminescence (PL) や、Photoluminescence Excitation (PLE) 等の、光学的な手法を用いた研究が非常に盛んである。この観点から、本研究では、光学的手法を用いた実験結果との対応についても着目し、ESR 測定結果の他に、一部 PL、PLE 測定も行い、これまでの報告結果についても示している。本節では、半導体中希土類中心の、PL、PLE 測定に関して述べる。

第 2 章で、本研究で取り扱った、InP と $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 、GaAs と $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ の、エネルギーギャップと、4f 殻内遷移による発光エネルギーの関係を示し、実際に観測される発光について述べた。そのような、希土類からの発光を得るには、2 つの方法がある。1 つは、半導体母体を励起することにより、エネルギー伝播で希土類 4f 殻を励起し、発光緩和させる方法、もう 1 つは、希土類 4f 殻を直接励起する方法である。前者は、発光デバイスの実現のために、必須の方法であり、第 1 章で述べたような、発光効率、強度の改善、あるいは、半導体母体から希土類へのエネルギー移動の機構に関する研究において、対象とされる手法である。しかし、この方法では、半導体母体から希土類へのエネルギー移動が効率よく起こり、かつ、発光遷移が高い確率で起こるような、高効率で発光を示す希土類中心に関する情報しか得られない。一方、後者の方法では、4f 殻を直接励起するため、そのような有効な発光中心以外でも、発光緩和が観測できる可能性が高い。つまり、半導体中に形成された、様々な希土類中心に関する情報を

得ることができる。

半導体中に、複数種類の希土類中心が形成された場合、それらの各希土類中心は、周囲の結晶場がそれぞれ異なっている。例として、2種類の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心 (center I、center II) が存在する場合を、簡単に図 3-4-1 に示した。ただし、center I、center II で、結晶場分裂による準位の数、共に等しいと仮定した。図 3-4-1 の場合、基底多重項、励起多重項ともに 5 本ずつ分裂しているため、発光スペクトル、励起スペクトル、共に 5 本のスペクトルが観測されるが、center I、center II で J 多重項の結晶場分裂のエネルギー間隔は異なるため、それぞれのスペクトルのエネルギー間隔、エネルギー位置は異なり、それぞれ個別の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心であることが同定できる。ただし、いずれの Er 中心も、それらのスペクトルは $\sim 0.8 \text{ eV}$ ($1.5 \mu\text{m}$) 付近に観測される。これは、発光波長が母体に依存しないという、希土類 4f 殻の特徴でもある。

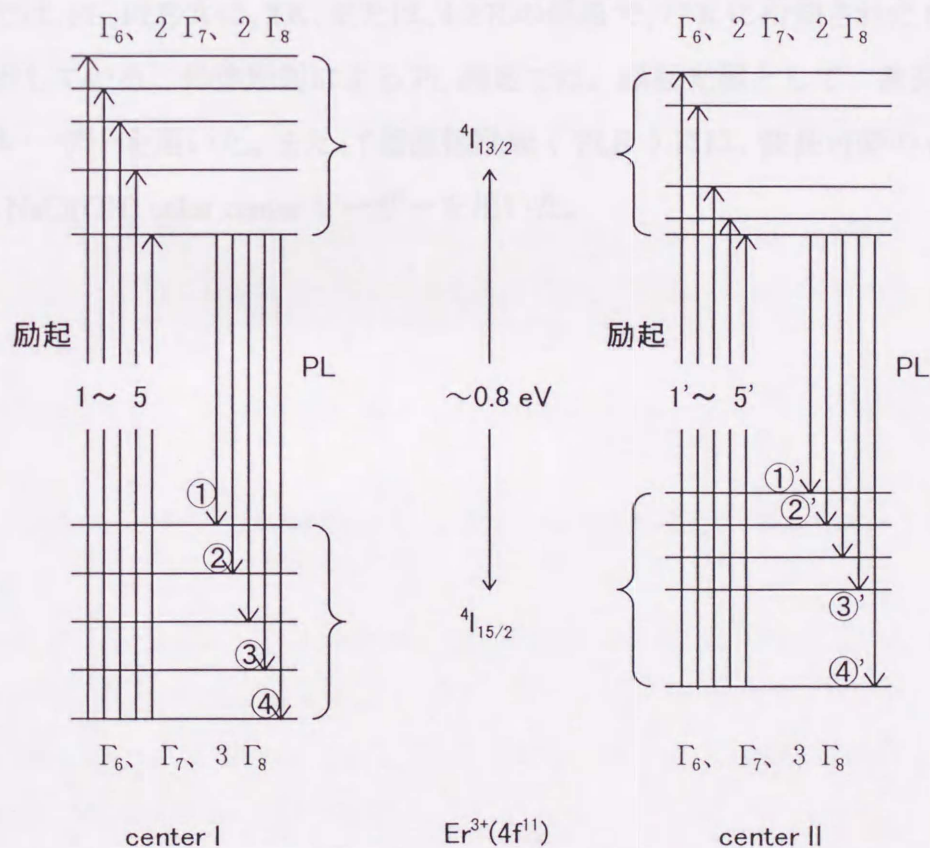


図 3-4-1 2 種類の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の、f 殻励起と発光緩和

発光スペクトルは、center I、center II の f 殻を、それぞれ個別の波長（励起 1、1'）で励起することにより、center I、center II からの PL スペクトルがそれぞれ得られる。また、励起スペクトルについては、励起波長を可変することにより、励起 1~5、および、励起 1'~5' の波長において、center I、center II がそれぞれ励起され、PL が観測される。この PL を、遷移①、②、①'、②' が含まれる低エネルギー域に対して観測すれば、励起光に影響されずに、center I、center II が混合した励起スペクトル (non-site-selective PLE) が得られる。一方 center I、center II に対して、個別の励起スペクトル (site-selective PLE) 得るためには、遷移①、②、①'、②' では強度が弱すぎるため、励起波長を可変しながら、center I については遷移④、center II については遷移④' のみを観測することにより、励起 1~5、および、励起 1'~5' の波長において励起スペクトルを得ることができる。ただし、励起波長 5、および、5' では、励起光が遷移④、④' に一致してしまい PL 観測が困難であるため、遷移③、または③' を観測する。

本研究では、PL、PLE 共に、2 K、または、4.2 K の低温で、77 K に冷却された Ge detector により検出している。母体励起による PL 測定では、励起光源として、波長 632.8 nm の He-Ne レーザーを用いた。また、f 殻直接励起 (PLE) には、波長可変の multi-mode tunable cw NaCl(OH) color center レーザーを用いた。

参考文献

- 1) 例えば、G. E. Pake, and E. Estle, “ The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance “, W. A. Benjamin, Inc, Reading (1973); G. Lancaster, “ Electron Spin Resonance in Semiconductors ”, Hilger & Watts, Ltd, London (1966); 伊達 宗行 著, “ 電子スピン共鳴 “, 培風館 (1978).
- 2) A. Abragam, and B. Bleaney, “ Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions “, Clarendon Press London (1970).
- 3) 日本化学会 編, “ 実験化学講座 13 電子スピン共鳴吸収 “, 丸善 (1967).
- 4) J. D. Kingsley, and M. Aven, Phys. Rev. **155**, 235 (1967).
- 5) R. K. Watts, and W. C. Holton, Phys. Rev. **173**, 417 (1968).
- 6) B. L. Crowder, R. S. Title and G. D. Pettit, Phys. Rev. **181**, 567 (1969).
- 7) J. Dziesiaty, St. Muller, R. Boyn, Th. Buhrow, A. Klimakow, and J. Kreissl, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 4271 (1995).
- 8) M. Baeumler, J. Schneider, F. Kohl and E. Tomzing, J. Phys. C: Solid State Phys. **20**, L963 (1987).
- 9) P. B. Klein, F. G. Moor and H. B. Dietrich, Appl. Phys. Lett. **58**, 502 (1991).
- 10) J. D. Carey, J. F. Donegane, R. C. Barklie, F. Prioro, G. Franzo and S. Coffa, Appl. Phys. Lett. **69**, 3845 (1996).
- 11) V. F. Masterov, K. F. Shtel'makh, and L. F. Zakharenkov, Sov. Phys. Semicond. **21**, 223 (1987).
- 12) V. F. Masterov, V. V. Romanov and K. F. Shtel'makh, Sov. Phys. Solid State **25**, 824 (1983).
- 13) B. Lambert, Y. Toudic, G. Grandpierre, A. Rupert and A. Le Corre, Electron. Lett. **24**, 1446 (1988).
- 14) V. F. Masterov, K. F. Shtel'makh, L. F. Zakharenkov, I. L. Likholit, and I. A. Terletskii, Sov. Phys. Semicond. **21**, 223 (1987).
- 15) H. Przybylinska, K. Swiatek, A. Stapor, A. Suchocki, and M. Godlewski, Phys. Rev. **B40**, 1748 (1989).

1. はじめに

希土類化合物半導体において、半導体結晶を照射した後、どのような過程を経て希土類4f電子が励起され発光するかという、発光過程に関する調査は、主に Yb 化合物を対象に、盛んに研究が行われてきた¹⁻¹⁰⁾。これは、1μP Yb では、特定の Yb²⁺(4f¹⁴) 中心からの発光スペクトルが得られ、それが結晶の成長方法に依存しないという、希土類化合物半導体として特別的な性質を持ち、発光に関する研究に適しているためである。その結果、結晶半導体から希土類4f 電子系へのエネルギー移動による4f 電子の励起過程は、第2章で述べた、オーブ-過程により説明されている。

オーブ-過程が起こる場合には、半導体結晶のバンドギャップ中に、希土類下置物による電子（または、正孔）トラップ単位が形成されていることが必要である。Yb 化合物1μP では、伝導帯の下、約 30 meV に、発光 Yb²⁺(4f¹⁴) 中心に関連した電子トラップ単位が形成されていることが、DLTS (Deep level transient spectroscopy)、ホール効果測定からわかっている¹¹⁾。この電子トラップ単位に電子が捕獲され、正孔と再結合することにより、結晶の励起を通して、半導体結晶系から希土類4f 電子系へのエネルギー移動が起こる。希土類原子が電子を捕獲する環境としては、希土類と半導体結晶を構成している原子の電子親和力の差、局所的な格子歪みによるポテンシャルなどが考えられている¹²⁾。この時、トラップ単位に捕獲された電子が、4f 殻に収容されて Yb²⁺(4f¹⁴) になるのか、あるいは4f 殻の外側に束縛されて Yb²⁺(6f¹) の状態で存在するのか、という問題は、希土類の発光過程とも関連しており、非常に重要である。なお、ここで使用した Yb²⁺(4f¹⁴) の表記は、トラップ単位に捕獲された電子が f 殻に収容されたため、f 殻の電子数が1個増えて、14 個の電子が収容された状態、という意味である。本章では慣例に従い、このように状態に対して Yb²⁺(4f¹⁴) という表記を以後使用する。

トラップ単位に捕獲された電子が、4f 殻に収容されるのか、どうか、という問題に対しては、ESR 測定による解明が望まれていた。これは、1μP 中で Yb²⁺、Yb²⁺(4f¹⁴)

第4章 InP 中 Yb の 4f 電子状態

4.1 はじめに

希土類添加半導体において、半導体母体を励起した後、どのような過程を経て希土類 4f 殻が励起され発光緩和するかという、発光機構に関する問題は、主に Yb 添加 InP を対象に、盛んに研究が行われてきた^{1)~11)}。これは、InP:Yb では、特定の 1 種類の $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心からの発光スペクトルが得られ、それが結晶の成長方法に依存しないという、希土類添加半導体としては例外的な特徴を持ち、発光に関する研究に適しているためである。その結果、母体半導体から希土類 4f 電子系へのエネルギー移動による 4f 電子の励起過程は、第 2 章で述べた、オージェ過程により説明されている。

オージェ過程が起こる場合には、半導体母体のバンドギャップ中に、希土類不純物による電子（または、正孔）トラップ準位が形成されていることが必要である。Yb 添加 InP では、伝導帯の下、約 30 meV に、発光 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心に関連した電子トラップ準位が形成されていることが、DLTS (Deep level transient spectroscopy)、ホール効果測定からわかっている^{6), 8)}。この電子トラップ準位に電子が捕獲され、正孔と再結合することにより、母体の励起を通して、半導体母体系から希土類 4f 電子系へのエネルギー移動が起こる。希土類原子が電子を束縛する機構としては、希土類と半導体母体を構成している原子の電子親和力の差、局所的な格子歪みによるポテンシャルなどが考えられている¹²⁾。この時、トラップ準位に捕獲された電子が、4f 殻に収容されて $\text{Yb}^{2+}(4f^{14})$ になるのか、あるいは 4f 殻の外側に束縛されて $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ のままで存在するのか、という問題は、希土類の発光機構とも関連しており、非常に重要である。なお、ここで使用した $\text{Yb}^{2+}(4f^{14})$ の表記は、トラップ準位に捕獲された電子が f 殻に収容されたため、f 殻の電子数が 1 個増えて、14 個の電子が収容された状態、という意味である。本章では慣例に従い、このような状態に対して $\text{Yb}^{2+}(4f^{14})$ という表記を以後使用する。

トラップ準位に捕獲された電子が、4f 殻に収容されるのか、どうか、という問題に対しては、ESR 測定による解明が望まれていた。これは、InP 中で Yb が、 $\text{Yb}^{2+}(4f^{14})$

で存在していれば、4f 殻は閉殻であるため、原理的に ESR で観測することができないが、 $\text{Yb}^{3+}(4f^3)$ で存在するなら、第 3 章で述べたような ESR 選択則等の問題があるものの、基本的に ESR で観測できる可能性が高いためである。このような観点から、B. Lambert らにより、4.2 K での ESR 測定^{8), 13)}が行われ、Yb 濃度よりも高いキャリア濃度を持つ n 型試料においても、 $\text{Yb}^{3+}(4f^3)$ からの ESR スペクトルが観測された。そのような試料では、4.2 K の低温において、全ての Yb がキャリアを約 30 meV のトラップ準位に捕獲した状態にあると予想されるが、 $\text{Yb}^{3+}(4f^3)$ からの ESR スペクトルが観測されたため、トラップ準位に電子が捕獲されていても、 $\text{Yb}^{3+}(4f^3)$ の状態で存在すると結論され、 $\text{Yb}^{2+}(4f^4)$ の存在は否定された。以来、これまで、オージェ過程のモデルにおいて、希土類が形成したトラップ準位に電子が捕獲されても、それが f 殻に収容されることはなく、その外側に束縛された状態にあると考えられてきた。

しかしながら、B. Lambert らが ESR 測定を行ったのは、融液から成長させた n 型試料である。第 2 章で述べたように、融液成長では、添加した希土類が析出してしまいう可能性が高い。また、キャリアを供給する不純物は、silica crucible から混入したものであり、Yb とキャリアの濃度分布の均一性に疑問が残る。そこで本研究では、非常に均一性の良い試料が得られる、MOCVD 法により成長させた Yb 添加 n 型 InP、および p 型 InP の ESR 測定を行い、 $\text{Yb}^{3+}(4f^3)$ からの ESR スペクトルとキャリア濃度との相関について詳細に検討した。その結果、InP 中の Yb は、 $\text{Yb}^{3+}(4f^3)$ だけでなく、トラップ準位に捕獲された電子が f 殻に収容されて、 $\text{Yb}^{2+}(4f^4)$ の状態でも存在することを、新たに見出した¹⁴⁾。

4.2 試料の成長条件

Yb 添加 InP 試料は MOCVD 法により、Fe 添加半絶縁性 InP 基板の (100) 面上に成長させた。In 原料はトリエチルーインジウム (TEIn)、P 原料にはホスフィン (PH_3)、Yb 原料はトリシクロペンタジエニルーイッテルビウム ($\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$) を用いた。MOCVD 成長させた InP:Yb は、意図的にキャリア不純物を添加しない場合、n 型を示

表 4-2-1 Yb 添加 InP 試料の特性

試料	Yb 濃度 ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	Se 又は Zn 濃度 ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	伝導型	キャリア濃度 300 K ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	膜厚 (μm)	成長温度 ($^{\circ}\text{C}$)
#1	4.0	Zn \sim 6	p	5.6	0.7	640
#2	6.0	Zn < 4	p	1.8	1.5	640
#3	19.0	No	n	0.09	1.8	560
#4	4.5	No	n	0.16	1.0	600
#5	10.0	No	n	0.19	2.0	640
#6	2.8	Se = 2.1	n	1.6	4.6	600
#7	No	Se = 9.0	n	6.7	4.0	600

すが、高キャリア濃度の n 型試料を得るためには Se を、p 型試料を得るためには Zn を添加した。試料中の Yb、Se、Zn の濃度分布は 2 次イオン質量分析 (SIMS) により得た。表 4 に各試料の Yb、Se、Zn、キャリア濃度、成長温度を示した。

4.3 InP 中 Yb の電子スピン共鳴

図 4-3-1 (a)、(b) に、InP 中 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ からの ESR スペクトルを示した。(a) は Zn 添加 p 型試料 (#1)、(b) は Se 添加 n 型試料 (#6) である。図 4-3-1 (a) に示したように、中央に、核スピン $I=0$ (^{168}Yb : 存在比 0.135%、 ^{170}Yb : 3.1%、 ^{172}Yb : 21.9%、 ^{174}Yb : 31.6%、 ^{176}Yb : 12.6%) からの非常に強度の強いスペクトルと、超微細相互作用により、 $I=1/2$ (^{171}Yb : 14.4%) から 2 本、 $I=5/2$ (^{173}Yb : 16.2%) から 6 本のスペクトルが観測される。これらの超微相互作用による信号は、図 4-3-1 (b) のように、n 型試料では強度が非常に弱いため観測できなかった。後で述べる g 値と同様に、超微細相互作用も等方的であり、得られた超微細相互作用定数 A は、 $I=1/2$ に対して $A_{1/2} \sim 3.6 \times 10^{-5} \text{ eV}$ 、 $I=5/2$ に対して $A_{5/2} \sim 8.7 \times 10^{-6} \text{ eV}$ である。また、ESR 線幅は、 $4.8 \pm 0.1 \text{ G}$ であり、全ての試料において、変化はなかった。また、超微細相互作用における高次の項の影響などから、超微細構造の中心は $I=0$ からずれている。

得られた g 値は等方的で、p 型 (a)、n 型 (b) いずれにおいても、 $g = 3.293 \pm 0.001$

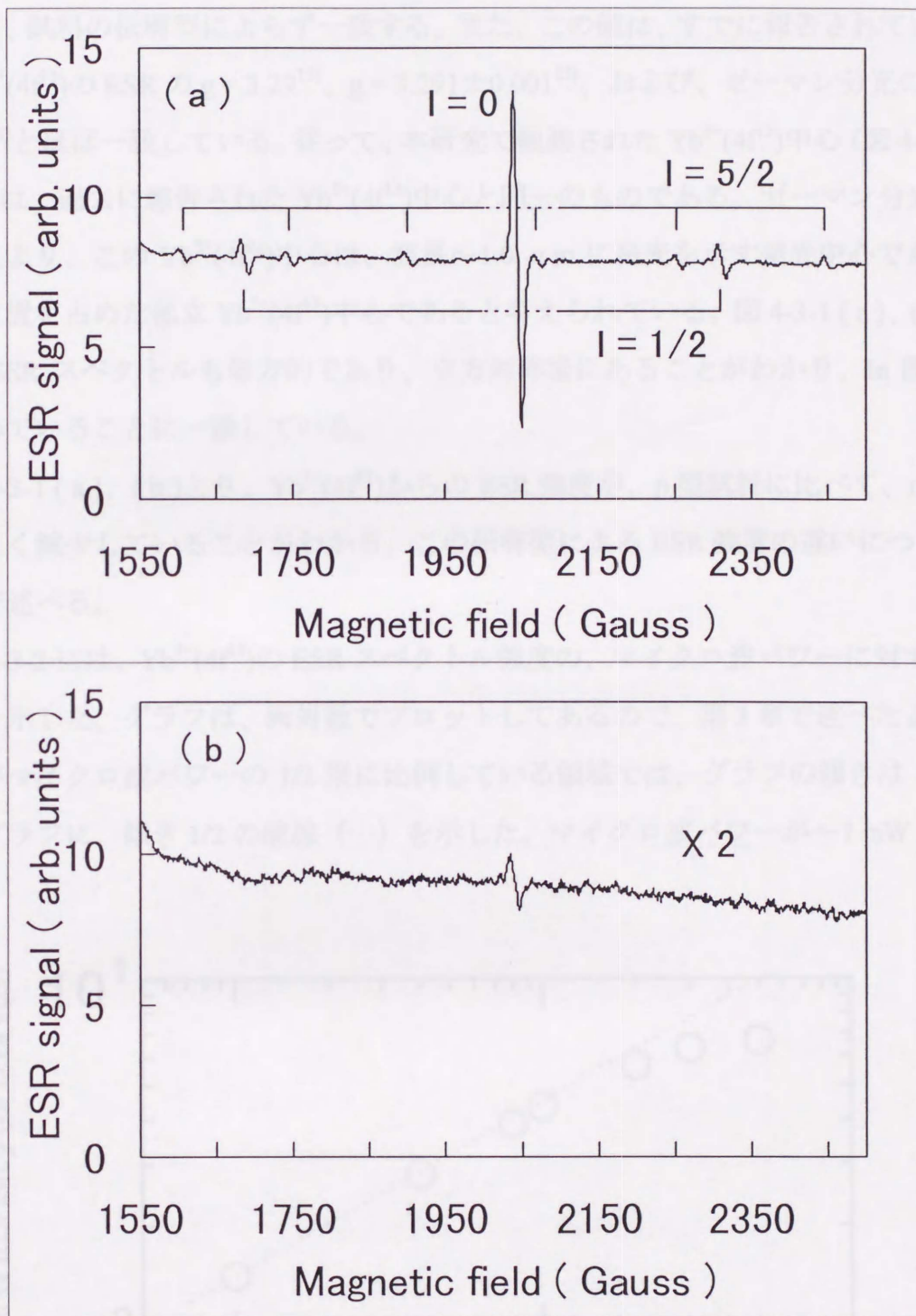


図 4-3-1 InP 中 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ からの ESR スペクトル
 (a) p 型試料、(b) n 型試料

であり、試料の伝導型によらず一致する。また、この値は、すでに報告されている InP 中 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ の ESR の $g=3.29^{13)}$ 、 $g=3.291\pm 0.001^{15)}$ 、および、ゼーマン分光の $g=3.0\pm 0.19^1)$ とほぼ一致している。従って、本研究で観測された $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心 (図 4-3-1 (a)、(b)) は、過去に報告された $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心と同一のものである。ゼーマン分光¹⁾などの結果より、この $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心は、波長 $\sim 1.0\ \mu\text{m}$ に発光を示す発光中心であり、In 置換位置を占めた孤立 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心であると考えられている。図 4-3-1 (a)、(b) に示した ESR スペクトルも等方的であり、立方対称場にあることがわかり、In 置換位置を占めていることに一致している。

図 4-3-1 (a)、(b) より、 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ からの ESR 強度が、p 型試料に比べて、n 型試料で著しく減少していることがわかる。この伝導型による ESR 強度の違いについては、次節で述べる。

図 4-3-2 には、 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ の ESR スペクトル強度の、マイクロ波パワーに対する飽和特性を示した。グラフは、両対数でプロットしてあるので、第 3 章で述べたように、強度がマイクロ波パワーの 1/2 乗に比例している領域では、グラフの傾きは 1/2 となる。グラフに、傾き 1/2 の破線 (···) を示した。マイクロ波パワーが $\sim 1\ \text{mW}$ 以上で、

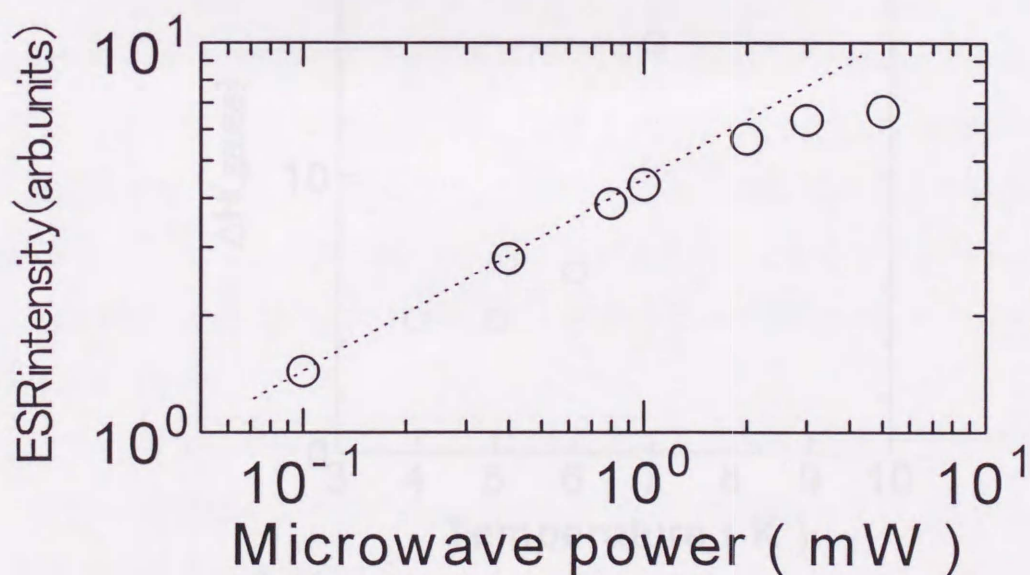


図 4-3-2 マイクロ波パワーに対する飽和特性

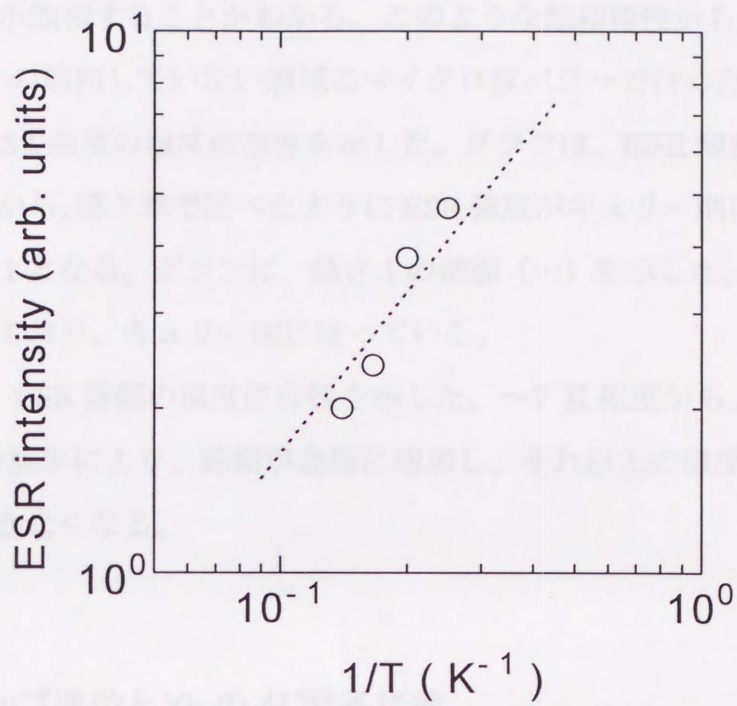


図 4-3-3 ESR 強度の温度依存性

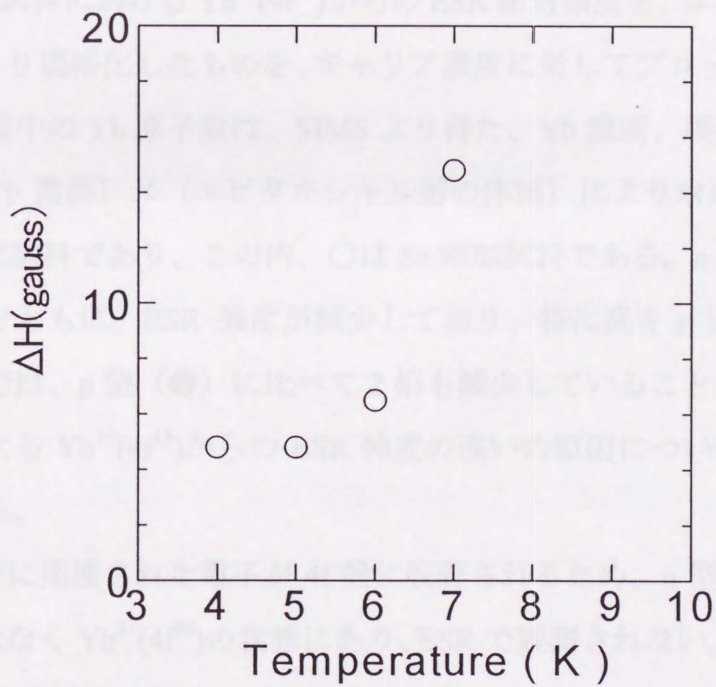


図 4-3-4 ESR 線幅の温度依存性

スペクトル強度が飽和することがわかる。このような飽和特性から、InP:Yb の ESR 測定は、0.8 mW の飽和していない領域のマイクロ波パワーで行った。

図 4-3-3 に、ESR 強度の温度依存性を示した。グラフは、ESR 強度と $1/T$ の両対数プロットであるから、第 3 章で述べたように ESR 強度がキュリー則に従っている場合、グラフの傾きは 1 となる。グラフに、傾き 1 の破線 (···) を示した。ESR 強度は、ほぼ $1/T$ に比例しており、キュリー則に従っている。

図 4-3-4 には、ESR 線幅の温度依存性を示した。~7 K 程度から、温度上昇による ESR 緩和時間の減少により、線幅が急激に増加し、それ以上の温度では、ESR スペクトルが観測できなくなる。

4.4 電子トラップ準位と Yb の 4f 電子状態

4.4.1 ESR 強度のキャリア濃度依存性

図 4-4-1 は、各試料における $\text{Yb}^{3+}(4f^3)$ からの ESR 相対強度を、エピタキシャル層中の Yb 原子数により規格化したものを、キャリア濃度に対してプロットした図である。エピタキシャル層中の Yb 原子数は、SIMS より得た、Yb 濃度、膜厚、および、試料の面積から、 $(\text{Yb 濃度}) \times (\text{エピタキシャル層の体積})$ により求めた。●は p 型試料、○、□は n 型試料であり、この内、○は Se 添加試料である。n 型試料では、キャリア濃度の増加とともに、ESR 強度が減少しており、特に高キャリア濃度を持つ Se 添加試料 (○) では、p 型 (●) に比べて 2 桁も減少していることがわかる。このような、伝導型による $\text{Yb}^{3+}(4f^3)$ からの ESR 強度の違いの原因について、次の 2 つの可能性があげられる。

- (1) トラップ準位に捕獲された電子が 4f 殻に収容されるため、n 型試料中の Yb は、 $\text{Yb}^{3+}(4f^3)$ ではなく $\text{Yb}^{2+}(4f^4)$ の状態にあり、ESR で観測されない。従って、 $\text{Yb}^{3+}(4f^3)$ からの ESR 強度が減少する。
- (2) n 型試料では、Yb と Se (ドナー不純物) が複合体化し、ESR 観測される $g = 3.293$ の孤立 $\text{Yb}^{3+}(4f^3)$ 中心 (発光中心) が減少している。

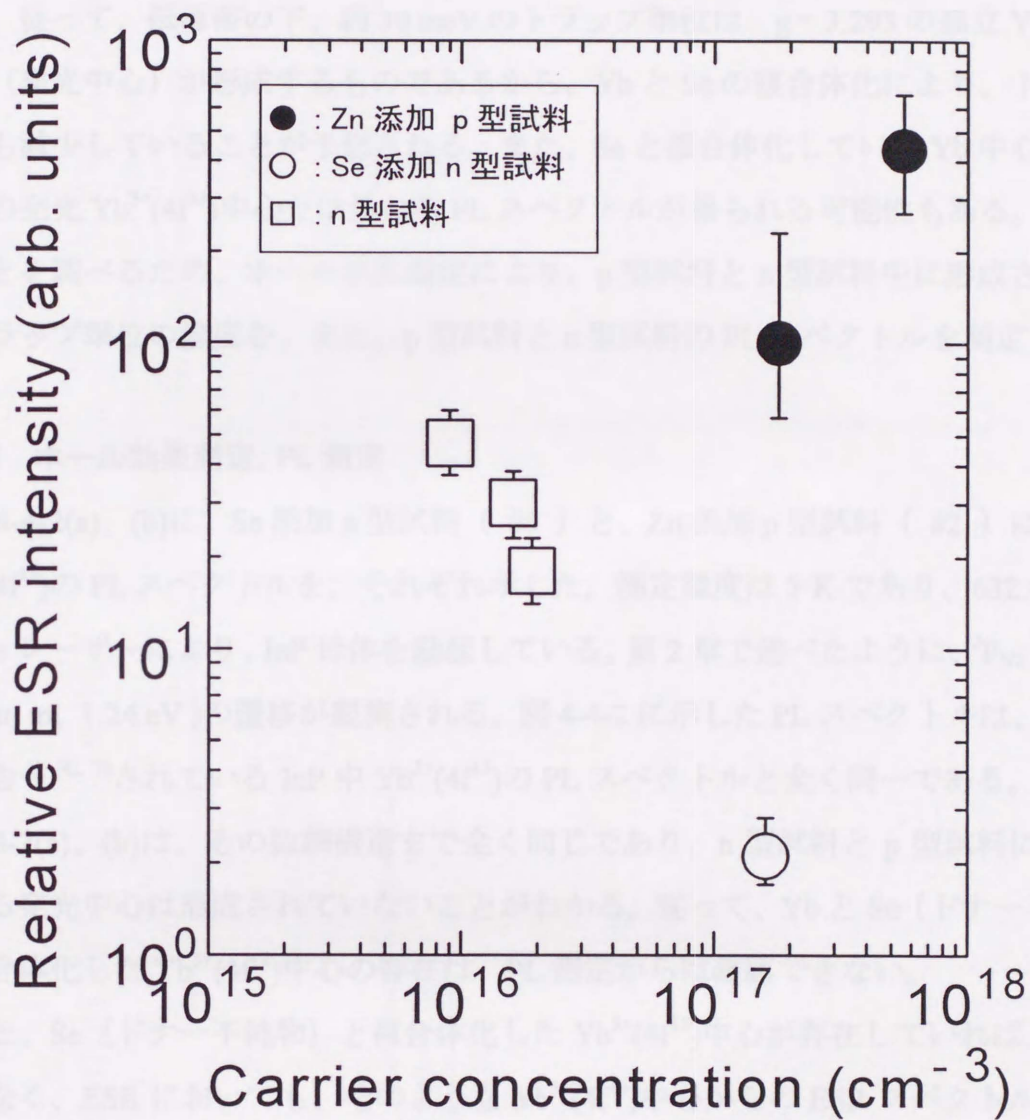


図 4-4-1 ESR 強度のキャリア濃度依存性

これらの2つの可能性のうち、もし、(2)に述べた、YbとSeの複合体化が起こっているならば、そのようなYb中心は、 $g=3.293$ の孤立 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心とは異なるものである。従って、伝導帯の下、約30 meVのトラップ準位は、 $g=3.293$ の孤立 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心（発光中心）が形成するものであるから、YbとSeの複合体化により、トラップ準位も減少していることが予想される。また、Seと複合体化しているYb中心からは、従来の発光 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心とは異なるPLスペクトルが得られる可能性もある。これらのことを調べるため、ホール効果測定により、p型試料とn型試料中に形成されているトラップ準位の濃度を、また、p型試料とn型試料のPLスペクトルを測定した。

4.4.2 ホール効果測定、PL測定

図4-4-2(a)、(b)に、Se添加n型試料（#6）と、Zn添加p型試料（#2）に対する、 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ のPLスペクトルを、それぞれ示した。測定温度は5 Kであり、632.8 nmのHe-Neレーザーにより、InP母体を励起している。第2章で述べたように、 ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ （1.0 μm 、1.24 eV）の遷移が観測される。図4-4-2に示したPLスペクトルは、これまで報告^{1)~4), 7)}されているInP中 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ のPLスペクトルと全く同一である。また、図4-4-2(a)、(b)は、その微細構造まで全く同じであり、n型試料とp型試料において異なる発光中心は形成されていないことがわかる。従って、YbとSe（ドナー不純物）が複合体化した $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心の存在は、PL測定からは確認できない。

また、Se（ドナー不純物）と複合体化した $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心が存在していれば、PLだけでなく、ESRにおいても、そのような $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心からのESRスペクトルが、新たに得られることが予想される。しかし、4.3節で述べたように、本研究において観測されたESRスペクトルは、n型、p型によらず、従来の報告どおり、図4-3-1に示した1種類のスペクトルのみである。従って、ESR測定からも、Se（ドナー不純物）と複合体化した $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心の存在は確認できない。

ただし、Se（ドナー不純物）と複合体化した $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心が、PL、ESR測定から観測されないことは、効率よく発光しない場合や、あるいは、ESR選択則を満たさない場合にも起こりえる。そこで、YbとSeの複合について、より詳しく調べるために、ホール測定より求めたキャリア濃度の温度変化から、発光中心である孤立 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$

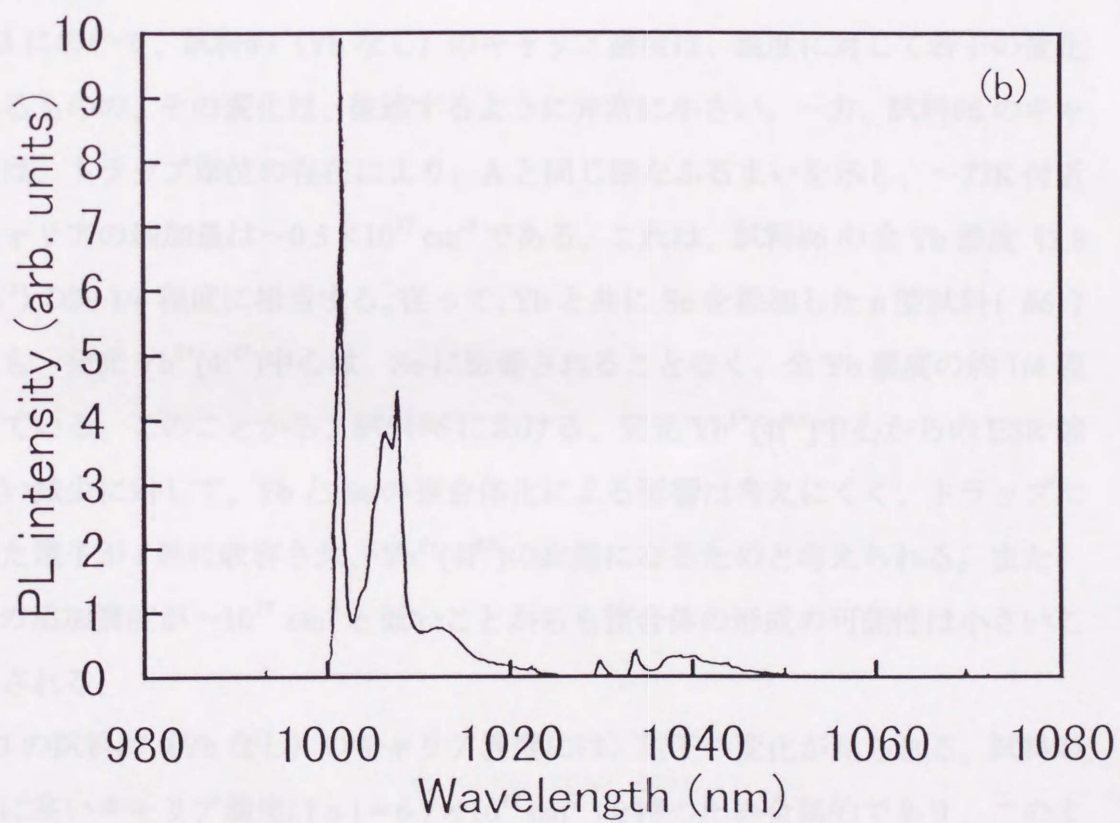
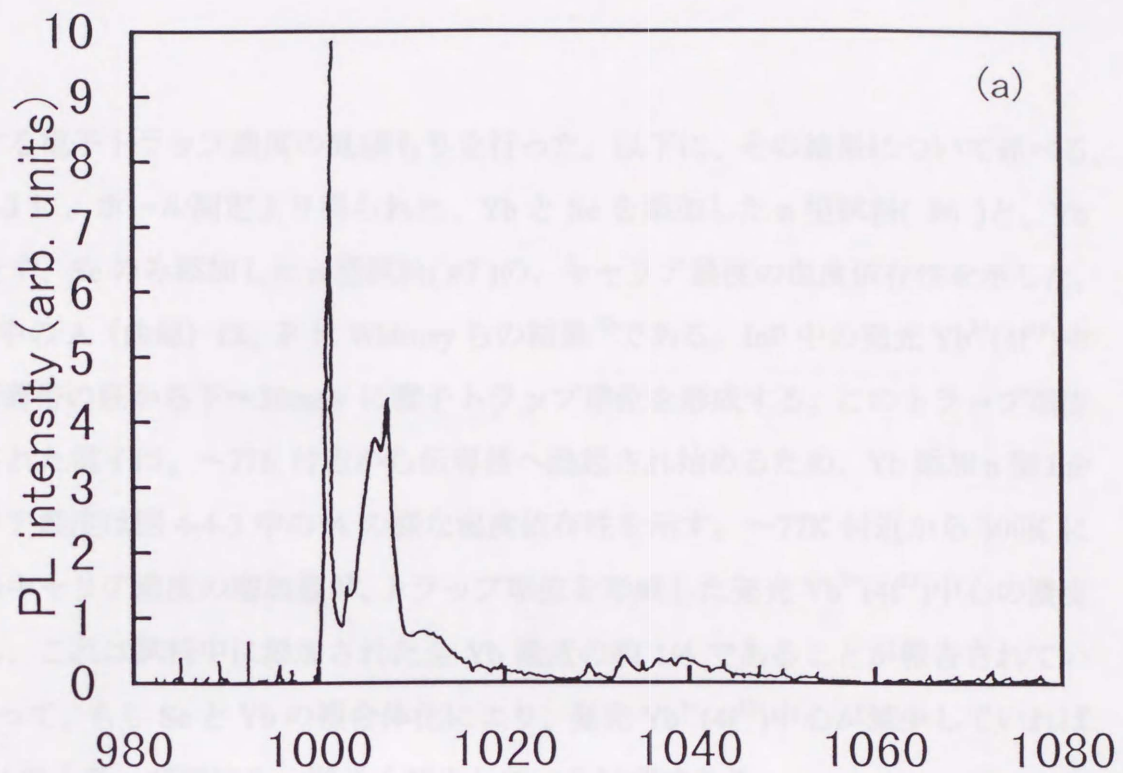


図 4-4-2 InP 中 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ の PL スペクトル

(a) Se 添加 n 型試料 (#6)

(b) Zn 添加 p 型試料 (#2)

が形成する電子トラップ濃度の見積もりを行った。以下に、その結果について述べる。

図 4-4-3 に、ホール測定より得られた、Yb と Se を添加した n 型試料(#6)と、Yb は添加せず、Se のみ添加した n 型試料(#7)の、キャリア濃度の温度依存性を示した。図 4-4-3 中の A (曲線) は、P. S. Whitney らの結果⁶⁾である。InP 中の発光 Yb³⁺(4f¹³)中心は、伝導帯の底から下~30meV に電子トラップ準位を形成する。このトラップ準位に捕獲された電子は、~77K 付近から伝導帯へ励起され始めるため、Yb 添加 n 型 InP のキャリア濃度は図 4-4-3 中の A の様な温度依存性を示す。~77K 付近から 300K にかけてのキャリア濃度の増加量が、トラップ準位を形成した発光 Yb³⁺(4f¹³)中心の濃度に相当し、これは試料中に添加された全 Yb 濃度の約 1/4 であることが報告されている⁶⁾。従って、もし Se と Yb の複合体化により、発光 Yb³⁺(4f¹³)中心が減少していれば、~30 meV のトラップ準位も、同じく減少しているはずである。

図 4-4-3 において、試料#7 (Yb なし) のキャリア濃度は、温度に対して若干の変化が見られるものの、その変化は、後述するように非常に小さい。一方、試料#6 のキャリア濃度は、トラップ準位の存在により、A と同じ様なふるまいを示し、~77K 付近からのキャリアの増加量は $\sim 0.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である。これは、試料#6 の全 Yb 濃度 ($2.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) の約 1/4 程度に相当する。従って、Yb と共に Se を添加した n 型試料(#6)においても、発光 Yb³⁺(4f¹³)中心は、Se に影響されることなく、全 Yb 濃度の約 1/4 程度存在している。このことから、試料#6 における、発光 Yb³⁺(4f¹³)中心からの ESR 強度の著しい減少に対して、Yb と Se の複合体化による影響は考えにくく、トラップに捕獲された電子が f 殻に収容され、Yb²⁺(4f¹⁴)の状態になるためと考えられる。また、Yb と Se の添加濃度が $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と低いことから複合体の形成の可能性は小さいことが推察される。

図 4-4-3 の試料#7 (Yb なし) のキャリア濃度には、若干の変化が見られる。試料#7 は、非常に高いキャリア濃度($[n] = 6.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)を持つため金属的であり、このような高キャリア濃度領域では、ホール係数に若干の温度依存性がある。しかしながら、

図 4-4-3 において、ホール係数からキャリア濃度を求める際、単純に、
$$R_H = -\frac{1}{e[n]}$$

としているために、このホール係数の変化が、キャリア濃度の温度依存性に現われて

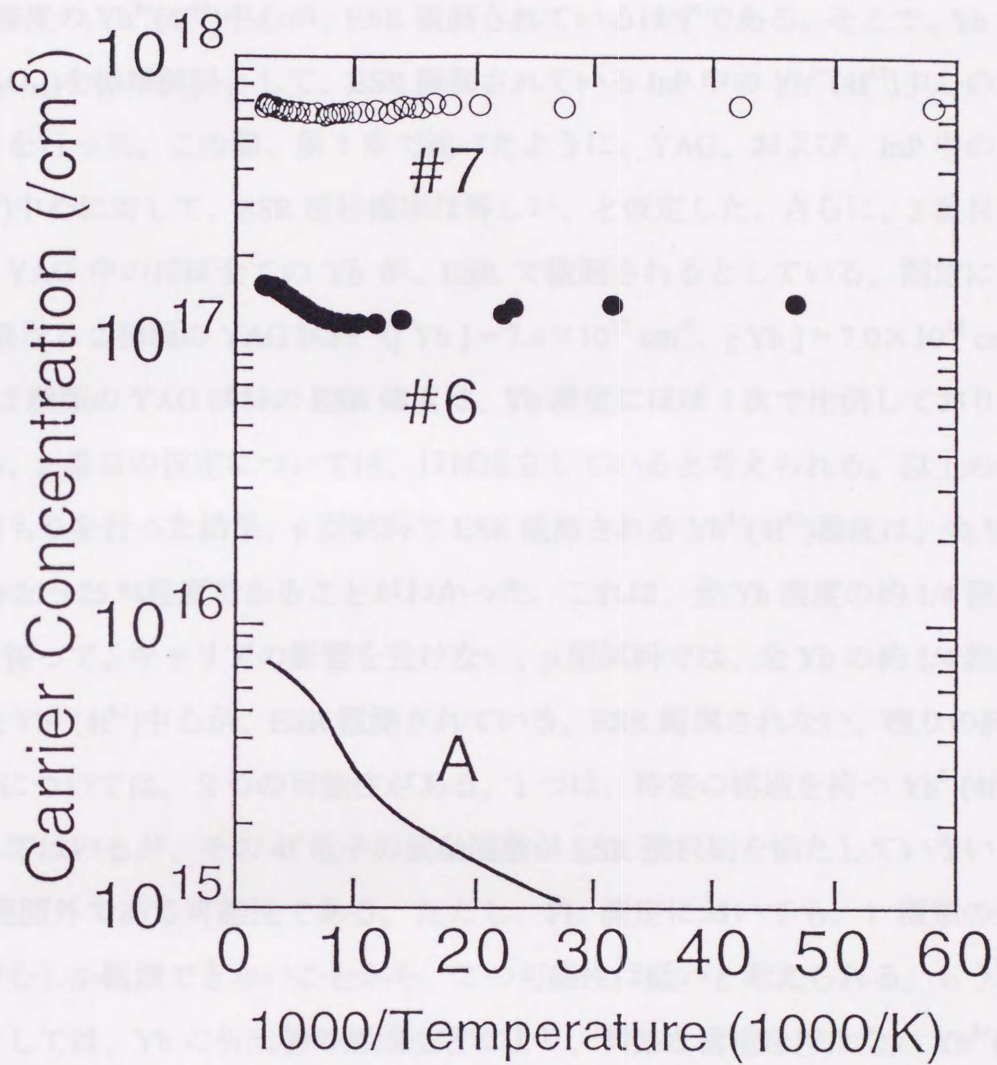


図 4-4-3 キャリア濃度の温度依存性

- Yb, Se 添加 n 型試料 (#6)
- Se 添加 n 型試料 (#7)
- (A) P. S. Whitney, *et al.*⁶⁾

いると考えられる。試料#7において、この変化は、全キャリア濃度に対して約8%であり、これは測定誤差程度である。

一方、n型試料とは異なり、キャリアの影響を受けない、p型試料では、全Ybの約1/4程度の濃度の $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心が、ESR観測されているはずである。そこで、Yb添加YAG($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)を標準試料として、ESR観測されているInP中の $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心の濃度の見積もりを行った。この際、第3章で述べたように、YAG、および、InP中の全ての $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心に対して、ESR遷移確率は等しい、と仮定した。さらに、2番目の仮定として、YAG中のほぼ全てのYbが、ESRで観測されるとしている。測定には、Yb濃度の異なる2種類のYAG試料 ($[\text{Yb}] = 7.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $[\text{Yb}] = 7.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)を用いた。2種類のYAG試料のESR強度は、Yb濃度にほぼ1次で比例しており、このことから、2番目の仮定については、ほぼ成立していると考えられる。以上の仮定の下で見積もりを行った結果、p型試料でESR観測される $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 濃度は、全Ybに対して、約20~25%程度であることがわかった。これは、全Yb濃度の約1/4程度に相当する。従って、キャリアの影響を受けない、p型試料では、全Ybの約1/4程度の濃度の発光 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心が、ESR観測されている。ESR観測されない、残りの約3/4程度のYbについては、2つの可能性がある。1つは、特定の構造を持つ $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心を形成してはいるが、その4f電子の波動関数がESR選択則を満たしていないか、ESR測定範囲外である可能性である。ただし、PL測定においても、1種類の発光 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心しか観測できないことから、この可能性は低いと考えられる。もう1つの可能性としては、Ybの析出物の形成などにより、明確な構造を持たない $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ であることが考えられる。この場合には、ESR、PL測定のいずれにおいても、そのような $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ からは、特定のスペクトルを得ることはできないと考えられる。

以上に述べた、PL測定、ESR測定、ホール効果測定の結果から、n型試料でESR強度が減少する理由として、YbとSe(ドナー不純物)の複合体化は考えにくく、トラップ準位に捕獲された電子がYbの4f殻に収容され、 $\text{Yb}^{2+}(4f^{14})$ になるためと考えられる。試料#6では、添加したYbよりも高い濃度のドナーが存在するにもかかわらず、弱いESR信号が観測されている。この原因は、表面のキャリアの空乏層中に存在する、一部のYbによるものと推察される。

InP 中では、 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ の 4f 殻にトラップ準位に捕獲された電子が収容され、 $\text{Yb}^{2+}(4f^{14})$ になることから、Yb の 4f 殻と InP 母体の相互作用が比較的強いことが予想される。このことは、多種の希土類添加半導体の中で、Yb 添加 InP のみが、4f 殻の内殻発光にフォノンサイドバンドを示す^{16), 17)}ことや、理論計算¹⁸⁾により、母体半導体と 4f 電子系とのエネルギー移動の確率をいくつかの希土類添加半導体で比較すると、Yb 添加 InP でその値が非常に大きいこと、などの報告とも一致する。

4.5 まとめ

従来、InP 中の Yb が取り得る状態としては、 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ のみであり、 $\text{Yb}^{2+}(4f^{14})$ の状態は存在しないとされていた。これに対して、不純物の制御性に優れた MOCVD 成長による Yb 添加 InP の ESR 測定を行った結果、InP 中 Yb の 4f 電子状態について、新たな知見を得ることができた。以下に、本章で得られた結果について、まとめる。

- (1) p 型試料に比べて、n 型試料では、 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心からの ESR 強度が著しく減少することを見出した。
- (2) その原因として、トラップに捕獲された電子が 4f 殻に収容され、 $\text{Yb}^{2+}(4f^{14})$ の状態になるため、と考えられる。
- (3) $\text{Yb}^{2+}(4f^{14})$ 状態が存在しない p 型試料において、ESR 観測される発光 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心の濃度は、全 Yb の約 20~25% 程度である。この値は、ホール効果測定より報告されていた値に、ほぼ一致している。

参考文献

- 1) G. Aszodi, J. Weber, Ch. Uihlein, L. Pu-lin, H. Ennen, U. Kaufmann, J. Schneider, and J. Windscheif, *Phys. Rev.* **B31**, 7767 (1985).
- 2) W. Korber, J. Weber, A. Hangleiter, K. W. Benz, H. Ennen, and H. D. Muller, *J. Cryst. Growth* **79**, 741 (1986).
- 3) H. Nakagome, K. Takahei, and Y. Honma, *J. Cryst. Growth* **85**, 345 (1987).
- 4) W. Korber, and A. Hangleiter, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 114 (1988).
- 5) P. B. Klein, *Solid State Commun.* **65**, 1097 (1988).
- 6) P. S. Whitney, K. Uwai, H. Nakagome, and K. Takahei, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2074 (1988).
- 7) K. Takahei, A. Taguchi, H. Nakagome, K. Uwai, and P. S. Whitney, *J. Appl. Phys.* **66**, 4941 (1989).
- 8) B. Lambert, A. Le Corre, Y. Toudic, C. Lhomer, G. Grandpierre, and M. Gauneau, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 479 (1990).
- 9) G. Bohnert, J. Weber, F. Scholz, and A. Hangleiter, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 382 (1993).
- 10) A. Taguchi, K. Takahei, and Y. Horikoshi, *J. Appl. Phys.* **76**, 7288 (1994).
- 11) I. Tsimperidis, T. Gregorkiewicz, C. A. J. Ammerlaan, M. Godlewski, F. Scholz, and B. Lambert, *J. Appl. Phys.* **77**, 1523 (1995).
- 12) A. Taguchi, K. Takahei, and J. Nakata, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **301**, 139 (1993).
- 13) B. Lambert, Y. Toudic, G. Grandpierre, A. Rupert, and A. Le Corre, *Electron. Lett.* **24**, 1446 (1988).
- 14) T. Ishiyama, K. Murakami, K. Takahei, and A. Taguchi, *J. Appl. Phys.* **82**, 4457 (1997).
- 15) V. F. Masterov, V. V. Romanov, and K. F. Shtel'makh, *Sov. Phys. Solid State* **25**, 824 (1983).
- 16) L. K. Ermakov, V. A. Kasatkin, and L. P. Pasechnik, *Opt. Spect. (USSR)* **57**, 6 (1984).
- 17) K. Uwai, H. Nakagome, and K. Takahei, *Proc. Int. Symp. GaAs and Related Compounds Las Vegas, Nevada, 1986*, Inst. Phys. Conf. Ser. No. **83**, p 87.
- 18) A. Taguchi, and K. Takahei, *J. Appl. Phys.* **79**, 4330 (1996).

第5章 酸素共添加 GaAs:Er における Er-O 複合体の電子スピン共鳴

5.1 はじめに

第2章で述べたように、 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ の第1励起多重項 ${}^4I_{13/2}$ から基底多重項 ${}^4I_{15/2}$ への遷移波長は、約 $1.5 \mu\text{m}$ 帯に位置する。これは、石英系光ファイバーの最低損失域に相当するため、光通信用デバイスへの応用の可能性から、Er 添加半導体が注目されている^{1), 2)}。特に、Er 添加 GaAs は盛んに研究されており、これまでに、電流注入による Er 内殻発光も観測されている^{3), 4)}。また、室温でも希土類 4f 内殻発光が観測される、数少ない系の1つである⁴⁾。

このように、Er 添加 GaAs は希土類添加半導体の中でも優れた発光特性が観測されているが、発光効率は $\sim 10^{-5}$ 程度であり、依然として低い⁴⁾。また、その発光スペクトルは、他の希土類添加半導体と同様、様々な配置をとる複数種類の Er 中心からのスペクトルが混ざり合った、ブロードで複雑なものであり、試料の作製方法に強く依存している。例えば、最もよく用いられているイオン注入法では、結晶性回復のためのアニール条件により、Er の発光スペクトルは大きく変化する^{5), 6)}。また、MOCVD 法⁷⁾、MBE 法⁸⁾でも、その発光スペクトルは成長条件に強く依存する。これらのことは、GaAs 中に形成される Er 中心が様々な配置をとり、明確な構造を持った特定の Er 中心が形成されにくいことを示唆している。このことは、実用化への問題点となっているだけでなく、GaAs 中での Er の状態、配置などに関する理解への妨げとなっている。

これに対して、GaAs 中の様々な Er 中心から個別の信号が検出できることが予想される電子スピン共鳴法 (ESR) は、非常に有力な手段であると考えられていた。しかしながら、ESR により、様々な Er 中心が同一試料において観測された例はこれまでなく、融液成長法⁹⁾、イオン注入法⁹⁾により作成した試料において、添加した Er のうち、ごく一部が形成している1種類の Er 中心からの ESR の報告があるにすぎなかった。

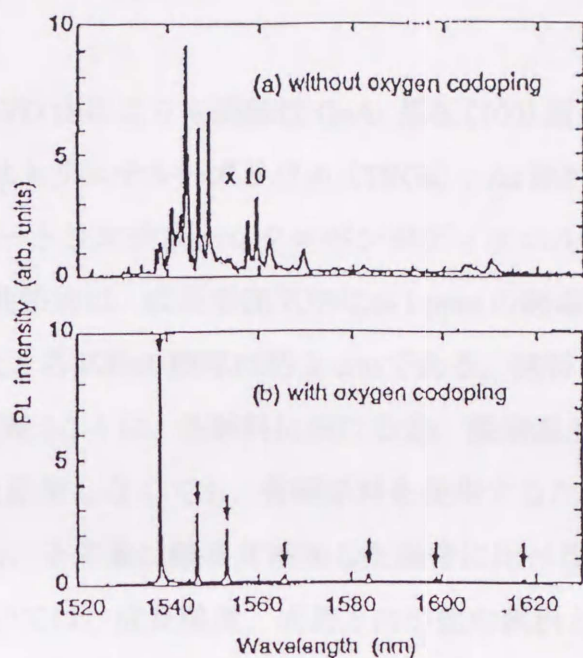


図 5-1-1 GaAs:Er, O からの PL スペクトル¹¹⁾

(a) 酸素共添加なし、(b) 酸素共添加あり

一方、1993年に、MOCVD法による酸素共添加 GaAs:Er において、主に1種類の発光中心からなる発光スペクトルが得られ、発光強度が著しく増大することが、NTT基礎研究所の高幣氏らのグループにより報告され¹⁰⁾、酸素共添加の効果が非常に注目されるようになった。図 5-1-1 に、酸素共添加 GaAs:Er の Photoluminescence (PL) スペクトルを示した¹¹⁾。酸素共添加した試料では、主に1種類の発光中心からなる発光スペクトルが得られ、発光強度が著しく増大していることがわかる。これは、両者で Er の原子配置が全く異なり、酸素共添加により、特定の構造を持った有効な Er 発光中心が多数形成されていることを示している。このように、酸素が Er の配置に与える影響は、Er の状態、配置に関する理解という観点からも、非常に興味深い。

本章では、このような優れた光学特性を示す、酸素共添加 GaAs:Er 中の Er の状態を、低温での ESR 測定により調べた結果について述べる。

5.2 試料の成長条件

Er 添加 GaAs は、MOCVD 法により半絶縁性 GaAs 基板(100)面上に、成長温度 500°C で成長させた。Ga 原料はトリエチルーガリウム (TEGa)、As 原料はアルシン (AsH₃)、Er 原料はイソプロピルトリエチルーシクロペンタジエニルエルビウム (i-Pr-Cp₃Er) を用いた。酸素共添加は、成長雰囲気中に ≤ 1 ppm の酸素ガス (O₂) を加えることにより行った。また、各試料の膜厚は約 2 μ m である。試料中の Er、酸素の濃度分布は SIMS より得た。表 5-2-1 に、各試料における Er、酸素濃度を示した。MOCVD 法では、意図的に酸素を添加しなくても、有機原料を使用するため原料ガスから酸素の混入が起こる。しかし、その量は酸素共添加した場合に比べると少ない。

#10~#13 の試料については、成長温度、成長方向が他の試料と異なっている。#10 と #11 については、成長温度が、それぞれ 450°C、600°C である。また、#12 と #13 は、成長方向を $\langle 100 \rangle$ 方向から $\langle 111 \rangle$ 方向へ $\sim 4^\circ$ ずらしている。

Hall 効果測定の結果、これらの試料はいずれも n 型であり、キャリア濃度は $10^{15} \sim$

表 5-2-1 Er 添加 GaAs 試料の特性

試料	酸素 共添加	Er 濃度 ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	酸素濃度 ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	成長温度 ($^\circ\text{C}$)	成長方向
#1	なし	2.5	2.5	500	$\langle 100 \rangle$
#2	なし	15	8.5	500	"
#3	あり	1.8		500	"
#4	あり	2.5	7.0	500	"
#5	あり	4.2		500	"
#6	あり	10		500	"
#7	あり	14	45	500	"
#8	あり	20	40	500	"
#9	あり	60	130	500	"
#10	あり	1.5	7.0	450	"
#11	あり	2.0	6.5	600	"
#12	あり	7.5		500	4° off to $\langle 111 \rangle$ A
#13	あり	7.0		500	4° off to $\langle 111 \rangle$ B

10^{16} cm^{-3} 程度である。キャリア濃度と Er 濃度との相関はないことから、Er がキャリアに寄与していることはないと考えられる。これに対して、同じ MOCVD 成長による Er を添加しない GaAs の場合 (キャリア濃度 $[n] = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $\mu = 5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度) と比較すると、Er を添加した GaAs:Er では移動度が 1 桁程度小さくなっており、Er 添加に伴い、格子欠陥による不純物準位が多くなっていると考えられる。

また、DLTS 測定の結果、Er のみを添加して酸素は共添加しない場合 (GaAs:Er)、伝導帯の下端から 0.3~0.6 eV 程度に非常に多くの準位が観測される。しかしこれらの準位は、試料により様々であることから、解析が困難であり、Er 以外の不純物などがつくる格子欠陥によるものであると予想される。さらに、酸素共添加した場合 (GaAs:Er, O) の DLTS 測定では、ショットキー特性が悪く、リーク電流が大きいため、明確な DLTS 信号が観測されていない。

5.3 酸素共添加 GaAs:Er の電子スピン共鳴

5.3.1 孤立 Er 中心の ESR スペクトル

GaAs 中 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ の ESR は、融液成長による試料⁹⁾、イオン注入による試料⁶⁾において、 $g \sim 5.9$ に等方的な ESR スペクトルが報告されている。本研究においても、酸素共添加をしていない試料、酸素共添加を行った試料の両方から、この ESR スペクトルが観測された。しかし、酸素共添加した試料からは、この ESR スペクトルに加えて新たに 4 種類の ESR スペクトルが検出された。これらのうち、まず、酸素共添加の有無に関わらず検出された ESR スペクトルを、図 5-3-1 に示す。(a) は酸素共添加した試料 (#4)、(b) は酸素共添加しない試料 (#1) からのスペクトルであり、測定は 4.2 K、マイクロ波パワー 0.8 mW、周波数 9.05 GHz で行った。得られた g 値は (a)、(b) とともに $g = 5.95$ であり、同一の $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心からのものである。先に述べた、過去に報告されている GaAs 中 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ の g 値は、融液成長による試料で $g = 5.921$ ⁹⁾、イオン注入による試料で $g = 5.947$ ⁶⁾ である。これらと、本研究で得られた g 値はほぼ一致しており、この $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心は、イオン注入法、融液成長法、MOCVD 法で作成

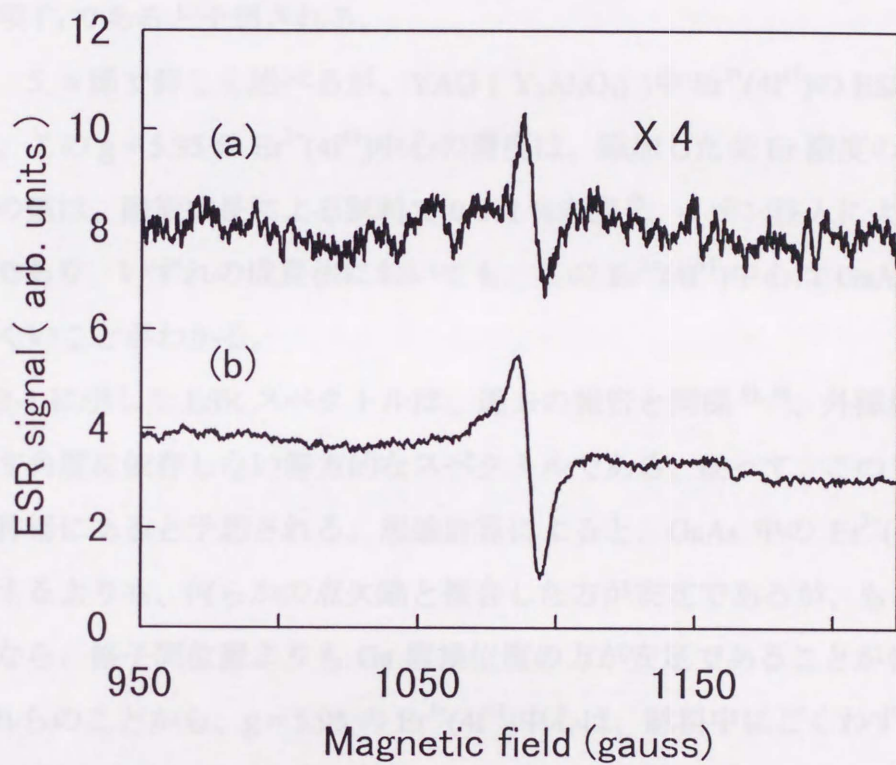


図 5-3-1 立方対称場下の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ からの ESR スペクトル
 (a) 酸素共添加あり (b) 酸素共添加なし

された試料の、いずれにおいても形成されていることがわかる。

第2章で述べたように、理論計算により、 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ の基底多重項 $J = 15/2$ は、立方対称場において、2つの2重縮退項 Γ_6 、 Γ_7 と、3つの4重縮退項 Γ_8 の計5つの準位からなる¹²⁾。これらのうち、 Γ_7 の波動関数から予想される g 値は、 $g(\Gamma_7) = 6.0$ であり、実験結果に非常に近い値を持つ。このことから、この $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の基底状態は、2重縮退項 Γ_7 であると予想される。

また、5.4節で詳しく述べるが、YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 中 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ の ESR 強度から見積もった、この $g = 5.95$ の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の濃度は、添加した全 Er 濃度の 0.1%未満である。この値は、融液成長による試料で 0.001%未満⁹⁾、イオン注入による試料で 0.1%未満⁶⁾であり、いずれの成長法においても、この $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心は GaAs 母体中で形成されにくいことがわかる。

図 5-3-1 に示した ESR スペクトルは、過去の報告と同様^{6), 9)}、外磁場と試料の結晶軸がなす角度に依存しない等方的なスペクトルである。従って、この $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心は、立方対称場にあると予想される。理論計算によると、GaAs 中の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ は、孤立して存在するよりも、何らかの点欠陥と複合した方が安定であるが、もし、孤立して存在するならば、格子間位置よりも Ga 置換位置の方が安定であることが報告されている¹³⁾。これらのことから、 $g = 5.95$ の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心は、試料中にごくわずかに存在する、Ga 置換位置を占めた孤立 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心であると考えられる。

また、5.1節の図 5-1-1 に示したように、酸素共添加しない試料では PL スペクトルが複雑で強度も弱い、酸素共添加した試料では PL スペクトルが単純で強度は強い。それに対して、この $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の ESR 強度は、酸素共添加しない試料の方が、PL 強度の強い酸素共添加した試料より数倍大きい。従って、この $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心は、非常に強い発光を示すような、有効な発光中心ではないと考えられる。これは、融液成長法の試料で、PL スペクトルが得られなかったこと⁹⁾、イオン注入法の試料で、PL 強度と ESR 強度のアニール温度依存性が一致しないこと⁶⁾ことからわかる。

5.3.2 Er-O 複合中心の ESR スペクトル

前節 5.3.1 で述べた $g = 5.95$ の等方的な ESR スペクトルに加えて、酸素共添加した試料からは、新たに 4 種類の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心 (以後、A、B、C、D 中心と記す) からの ESR スペクトルが観測された。これらのうち、A、B、C 中心のスペクトルを図 5-3-2 に示した。(a) は酸素共添加した試料 (#4)、(b) は酸素共添加しない試料 (#1) からのスペクトルである。測定は 4.2 K、マイクロ波パワー $1 \mu\text{W}$ 、周波数 9.05 GHz で行った。また、A の右側に観測されるスペクトルは、標準試料の MgO 中の Mn^{2+} からのものである。

酸素共添加した試料(a)において、非常に強度の強い 3 本 (A、B、C 中心) のスペクトルが観測される。これら、A、B、C 中心の ESR 強度は、 $g = 5.95$ の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の ESR 強度よりも 2 桁以上大きい。酸素共添加しない試料(b)では、これらの信号はほとんど観測されない。また、これらのスペクトルは、いずれも外磁場と試料の結晶軸がなす角度に依存性があり、異方性を示す。図 5-3-2 では、磁場は結晶軸の [110] 方向を向いているが、この時、A、B、C 中心の有効 g 値はそれぞれ、A: $g = 2.19$, B: $g = 1.02$, C: $g = 0.876$ である。これらのことから、A、B、C の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心は、隣に酸素が位置しており、この影響で結晶場の対称性が低下し、異方性を示すと考えられる。

図 5-3-3 には、B 中心からの超微細構造を示した。中央に強度の強い、核スピン $I = 0$ (^{162}Er : 0.14%、 ^{164}Er : 1.56%、 ^{166}Er : 33.4%、 ^{168}Er : 27.1%、 ^{170}Er : 14.9%) から 1 本の強い信号と、 $I = 7/2$ (^{167}Er : 22.94%) から 8 本の信号が得られる。Er の超微細構造は $I = 7/2$ と核スピンが大きいため、第 3 章で述べたような、 I について 1 次の項 ($\text{AI} \cdot \text{S}$) 以外に、より高次の項からの影響が大きい¹⁴⁾。このため、図 5-3-3 に示した $I = 7/2$ からの 8 本の超微細構造線は、その中心が $I = 0$ の信号からずれており、また、等間隔でない。また、A、C に対しても図 5-3-3 と同様の超微細構造が観測された。これらの超微細構造も、異方性を示すが、 $I = 7/2$ からの 8 本の信号は強度が非常に弱いため、これらの信号の角度依存性の解析まではできなかった。しかし、磁場が [110] 方向とほぼ平行な時の各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心に対する超微細相互作用定数 A_{hyp} は、A 中心: $A_{\text{hyp,A}} \sim 4 \times 10^{-6} \text{ eV}$ 、B 中心: $A_{\text{hyp,B}} \sim 8 \times 10^{-6} \text{ eV}$ 、C 中心: $A_{\text{hyp,C}} \sim 9 \times 10^{-6} \text{ eV}$ と見積もることができる。 $g = 5.95$ の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心に対する超微細構造は、 $I = 0$ からの ESR 強度が弱すぎる

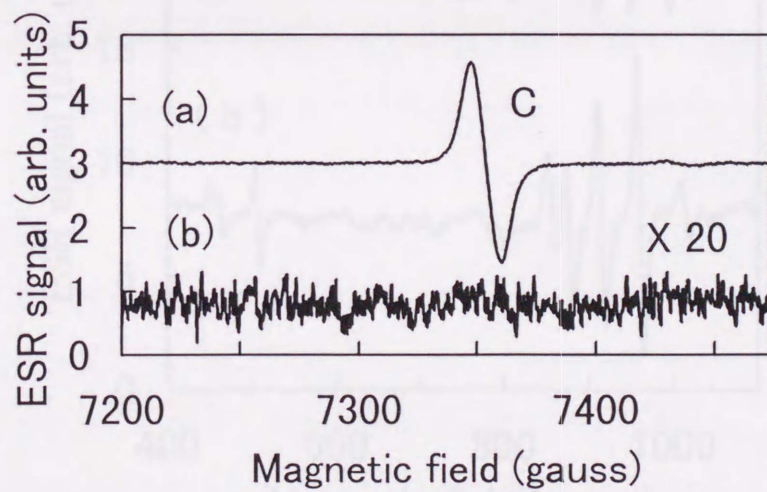
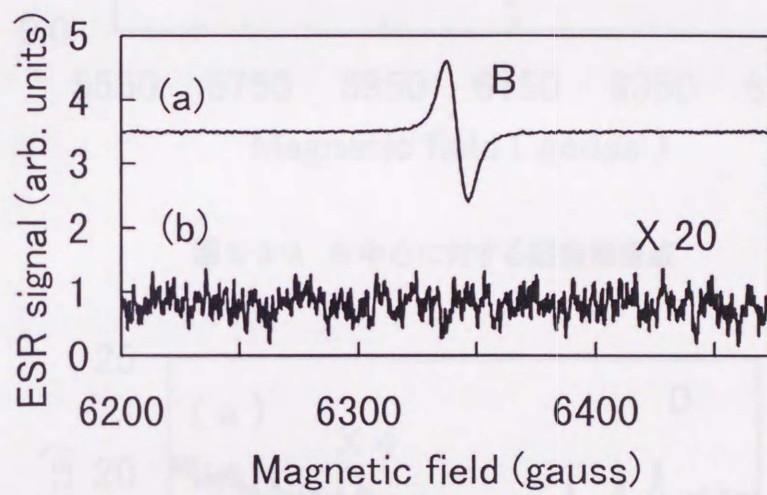
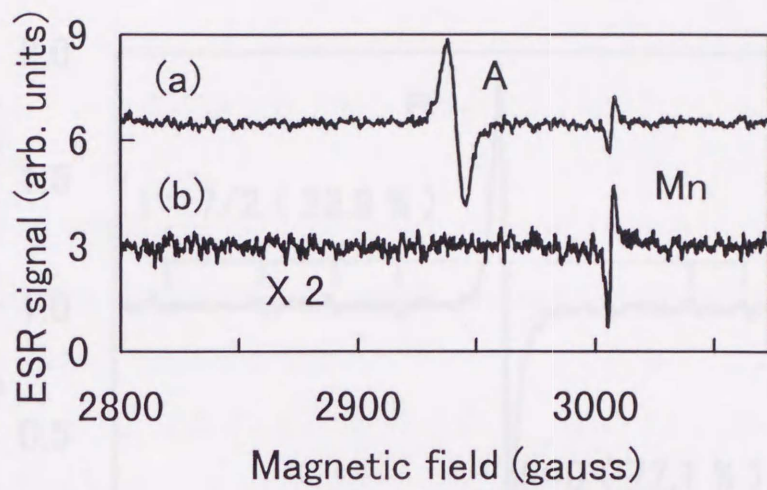


図 5-3-2 Er-O 複合体($\text{Er}^{3+}(4f^1)$)からの ESR スペクトル
 (a) 酸素共添加あり (b) 酸素共添加なし

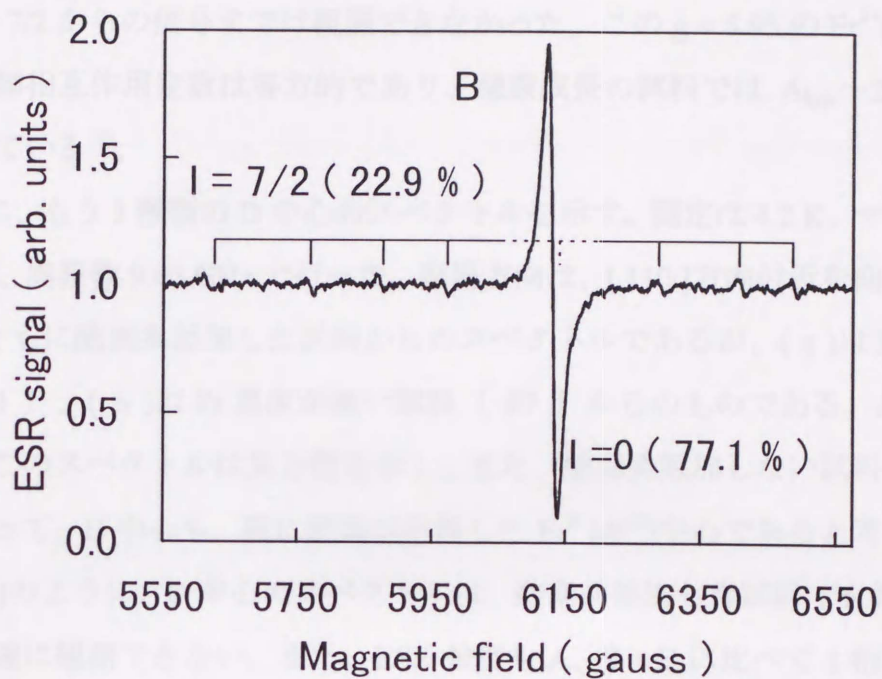


図 5-3-3 B 中心に対する超微細構造

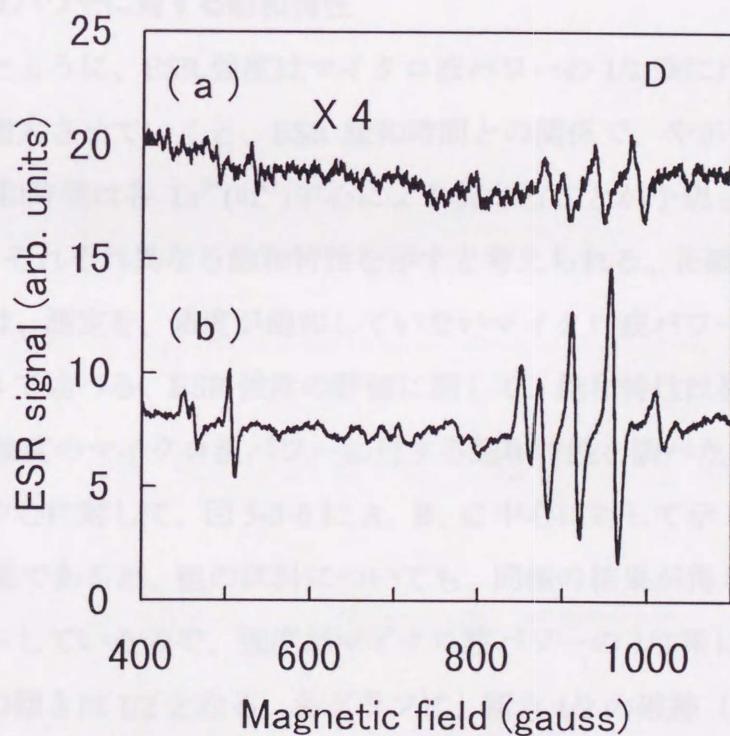


図 5-3-4 D 中心($\text{Er}^{3+}(4f^1)$)からの ESR スペクトル
(a) 低 Er 濃度 (b) 高 Er 濃度

ために、 $I = 7/2$ からの信号までは観測できなかった。この $g = 5.95$ の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心に対する超微細相互作用定数は等方的であり、融液成長の試料では $A_{\text{hyp}} \sim 2.6 \times 10^{-6}$ eV と報告されている⁹⁾。

図 5-3-4 に、もう 1 種類の D 中心のスペクトルを示す。測定は 4.2 K、マイクロ波パワー 0.8 mW、周波数 9.05 GHz で行った。磁場方向は、[110] 方向付近を向いている。(a)、(b) ともに酸素共添加した試料からのスペクトルであるが、(a) は Er 濃度が低い試料 (#4)、(b) は Er 濃度が高い試料 (#7) からのものである。A、B、C 中心と同様、このスペクトルは異方性を示し、また、酸素共添加しない試料では観測されない。従って、D 中心も、隣に酸素が位置した $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心であると考えられる。しかし、(a) のように、D 中心のスペクトルは、酸素共添加した試料でも低 Er 濃度ではあまり明確に観測できない。また、ESR 強度も A、B、C に比べて 1 桁程度弱く、超微細構造も観測できなかった。

5.3.3 マイクロ波パワーに対する飽和特性

第 3 章で述べたように、ESR 強度はマイクロ波パワーの $1/2$ 乗に比例するが、マイクロ波パワーを増大させていくと、ESR 緩和時間との関係で、やがて ESR 強度は飽和する。ESR 緩和時間は各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心により異なることが予想され、従って、各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心は、それぞれ異なる飽和特性を示すと考えられる。正確な ESR スペクトルを得るためには、測定を、強度が飽和していないマイクロ波パワー領域で行うべきであり、次節 5.4 で述べる、ESR 強度の評価に関して、飽和特性は特に重要である。

そこで、ESR 強度のマイクロ波パワーに対する飽和特性を調べた結果を、図 5-3-5 に $g = 5.95$ と D 中心に対して、図 5-3-6 に A、B、C 中心に対して示した。図は、試料 (#4) に対する結果であるが、他の試料についても、同様の結果が得られた。グラフは、両対数でプロットしているため、強度がマイクロ波パワーの $1/2$ 乗に比例している領域では、グラフの傾きは $1/2$ となる。各グラフに、傾き $1/2$ の破線 (...) を示した。 $g = 5.95$ と D 中心では、A、B、C 中心に比べて、飽和を起こすマイクロ波パワーは高く、 $g = 5.95$ では ~ 1 mW、D 中心では ~ 0.8 mW 程度から飽和し始める。一方、A、B、C 中心では、A 中心で ~ 0.04 mW、B、C 中心で 0.005 mW ~ 0.01 mW 程度から飽和する。

Relative ESR intensity (arb. units)

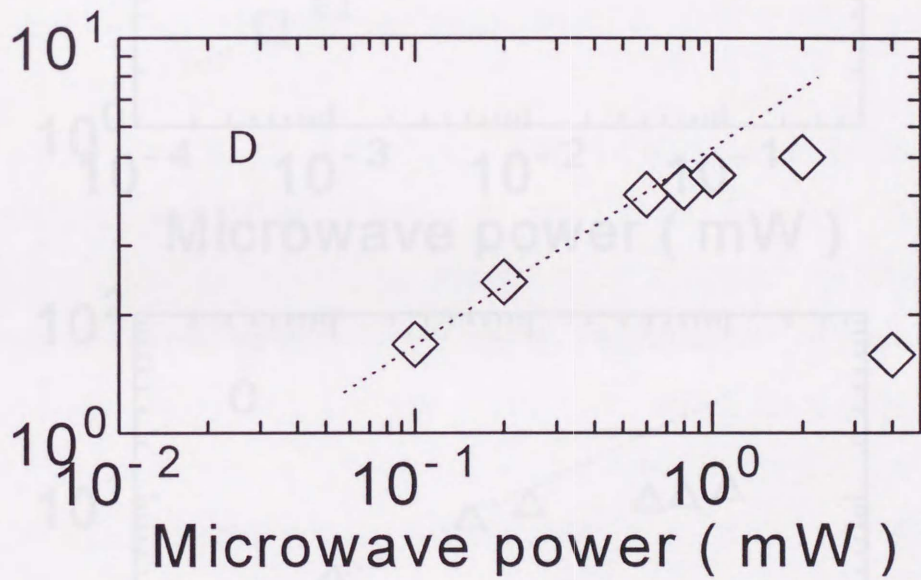
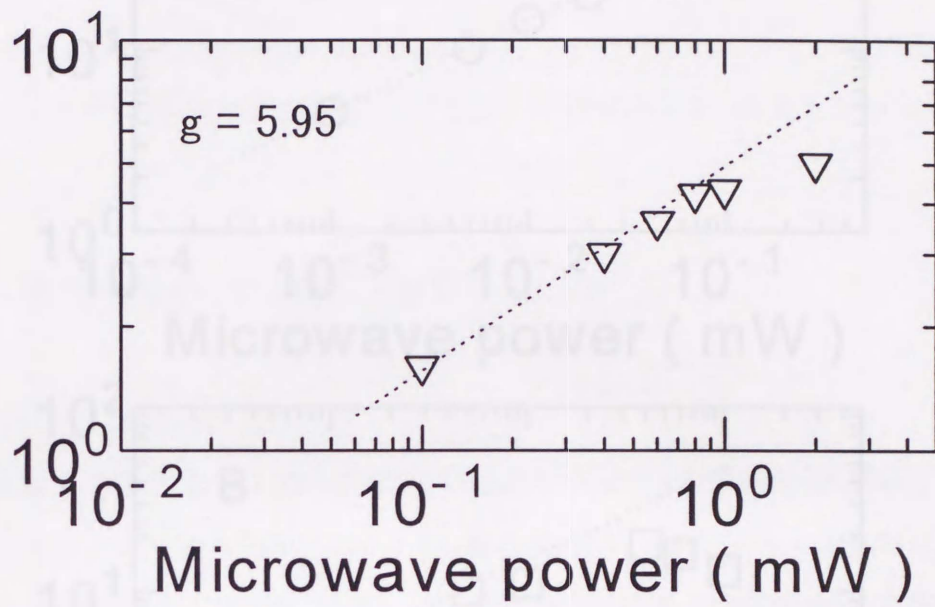


図 5-3-5 $g = 5.95$ 、D 中心の飽和特性

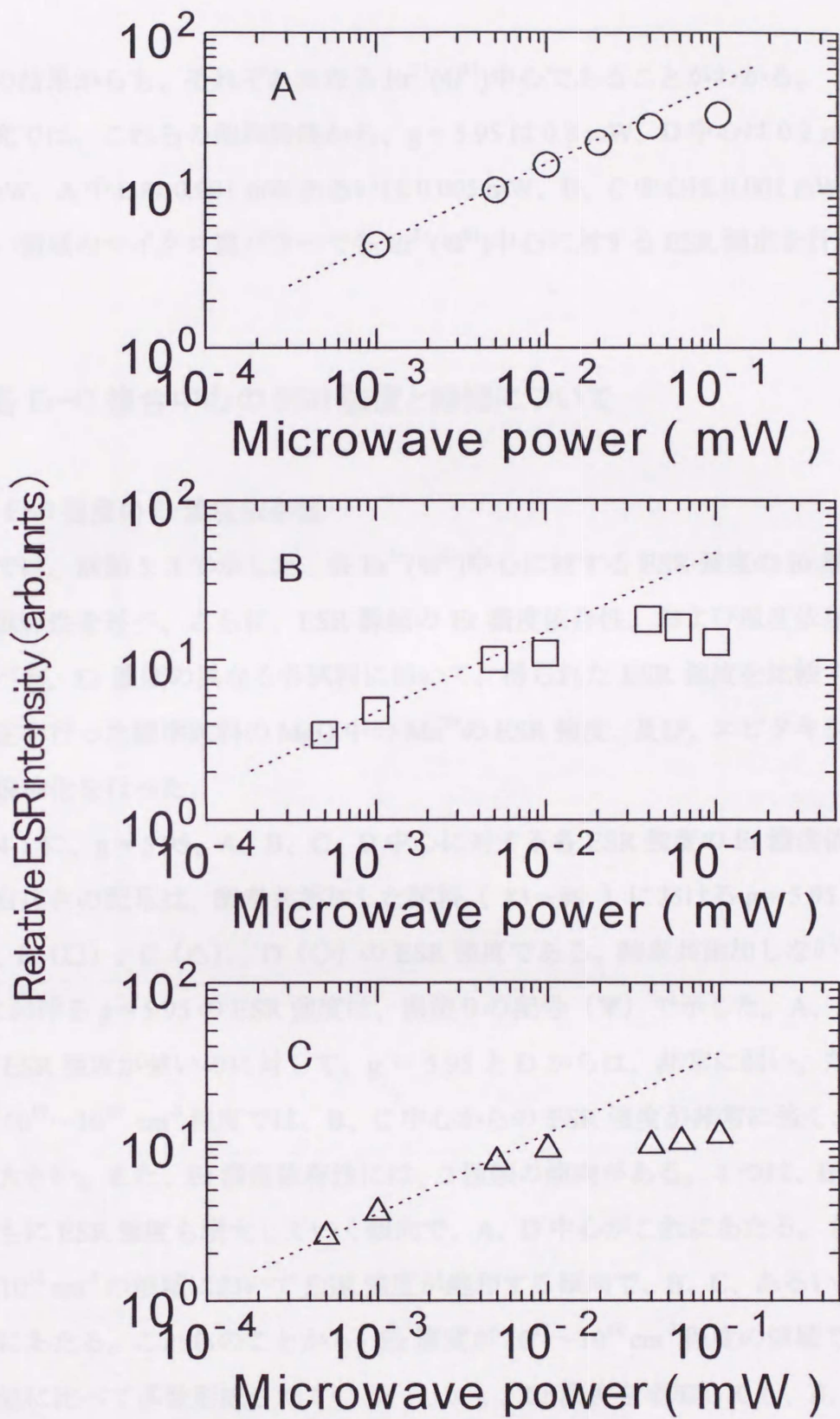


図 5-3-6 A、B、C 中心の飽和特性

これらの結果からも、それぞれ異なる $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心であることがわかる。

本研究では、これらの飽和特性から、 $g = 5.95$ は 0.8 mW 、D 中心は 0.2 mW あるいは 0.8 mW 、A 中心は 0.001 mW あるいは 0.005 mW 、B、C 中心は 0.001 mW の飽和していない領域のマイクロ波パワーで各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心に対する ESR 測定を行った。

5.4 各 Er-O 複合中心の ESR 強度と線幅について

5.4.1 ESR 強度の Er 濃度依存性

本節では、前節 5.3 で示した、各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心に対する ESR 強度の Er 濃度依存性と温度依存性を述べ、さらに、ESR 線幅の Er 濃度依存性、および温度依存性についても述べる。Er 濃度の異なる各試料において、得られた ESR 強度を比較する際、同時に測定を行った標準試料の MgO 中の Mn^{2+} の ESR 強度、及び、エピタキシャル層の体積で規格化を行った。

図 5-4-1 に、 $g = 5.95$ 、A、B、C、D 中心に対する各 ESR 強度の Er 濃度依存性を示した。白抜きの記号は、酸素共添加した試料（#3～#9）における $g = 5.95$ （ ∇ ）、A（ \circ ）、B（ \square ）、C（ \triangle ）、D（ \diamond ）の ESR 強度である。酸素共添加しない試料（#1、#2）における $g = 5.95$ の ESR 強度は、黒塗りの記号（ \blacktriangledown ）で示した。A、B、C 中心からの ESR 強度が強いのにに対して、 $g = 5.95$ と D からは、非常に弱い。ただし、Er 濃度が $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度では、B、C 中心からの ESR 強度が非常に強く、A より 1 桁程度大きい。また、Er 濃度依存性には、2 種類の傾向がある。1 つは、Er 濃度の増加とともに ESR 強度も増大していく傾向で、A、D 中心がこれにあたる。もう 1 つは、 $[\text{Er}] \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の領域において ESR 強度が飽和する傾向で、B、C、あるいは $g = 5.95$ がこれにあたる。これらのことから、Er 濃度が $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度の領域では、B、C 中心が他に比べて多数形成されている。しかし、Er 濃度を増加しても、B、C 中心はあまり増加しないこと、一方、A、D 中心は、B、C 中心に比べて非常に少ないが、Er 濃度の増加とともに、増加していくことがわかる。これらについては、次節 5.4.2 で、各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心濃度の評価とあわせて、より詳しく述べる。

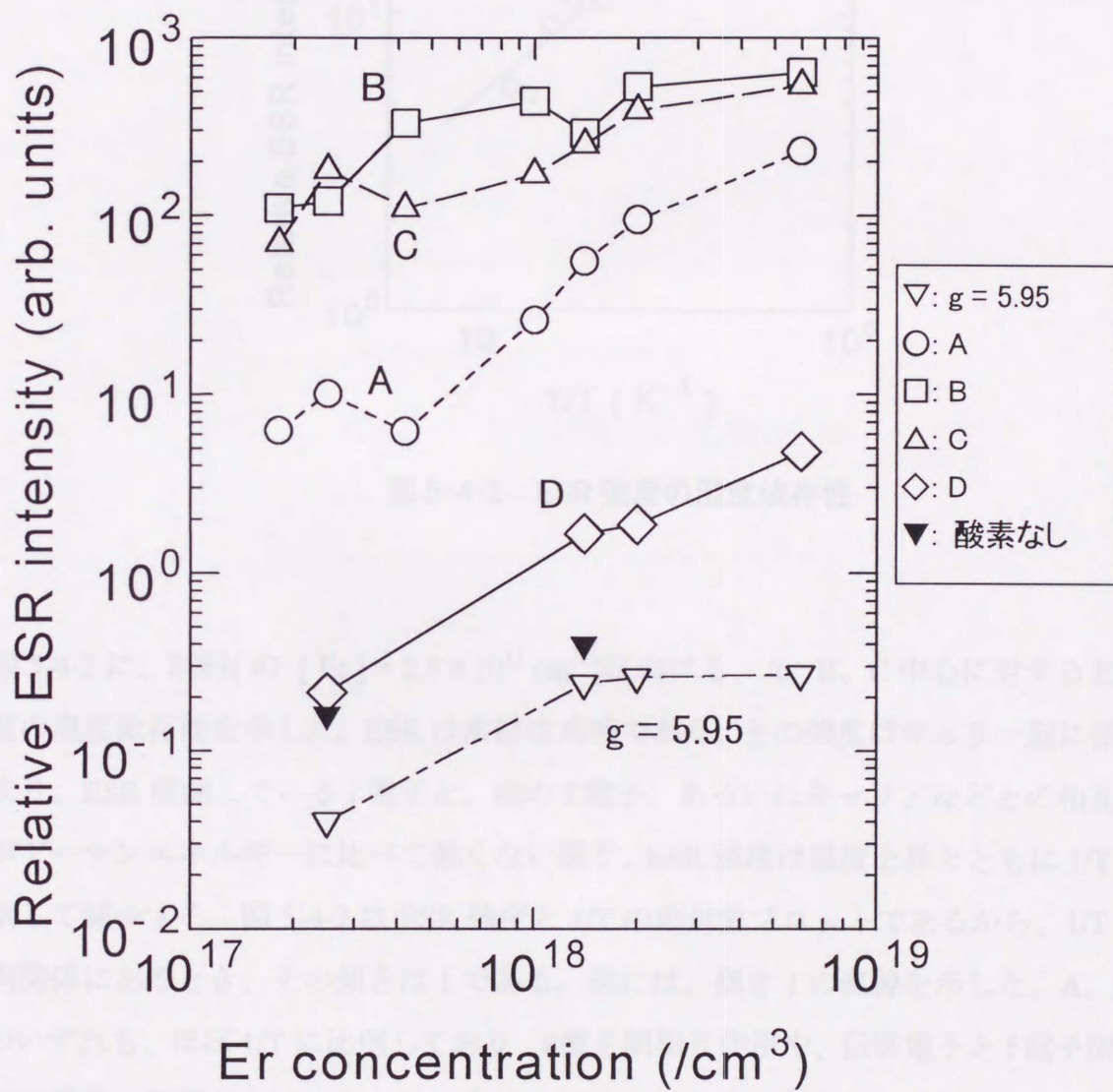


図 5-4-1 ESR 強度の Er 濃度依存性

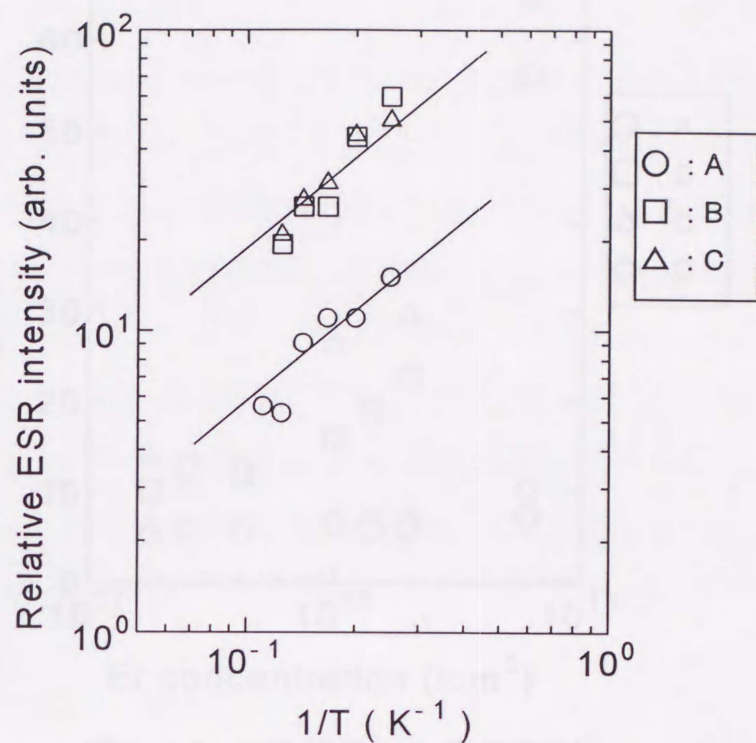


図 5-4-2 ESR 強度の温度依存性

図 5-4-2 に、試料(#7: $[Er] = 2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)における、A、B、C 中心に対する ESR 強度の温度依存性を示した。ESR は常磁性共鳴であり、その強度はキュリー則に従う。つまり、ESR 観測している f 電子と、他の f 電子、あるいはキャリアなどとの相互作用がゼーマンエネルギーに比べて強くない限り、ESR 強度は温度上昇とともに $1/T$ に比例して減少する。図 5-4-2 は ESR 強度と $1/T$ の両対数プロットであるから、 $1/T$ と比例関係にあるとき、その傾きは 1 である。図には、傾き 1 の直線を示した。A、B、C のいずれも、ほぼ $1/T$ に比例しており、f 電子間相互作用や、伝導電子と f 電子間の相互作用等の影響がない、キュリー常磁性を示していると考えられる。 $g = 5.95$ と D 中心については、4.2 K での強度が弱すぎるため、5~6 K 程度で観測できなくなり、温度依存性の測定はできなかった。

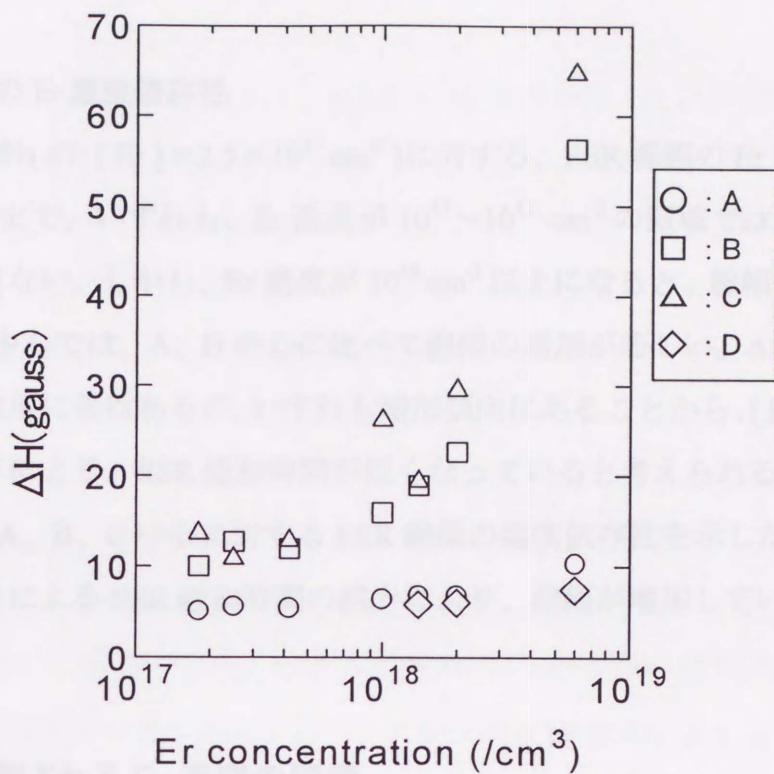


図 5-4-3 ESR 線幅の Er 濃度依存性

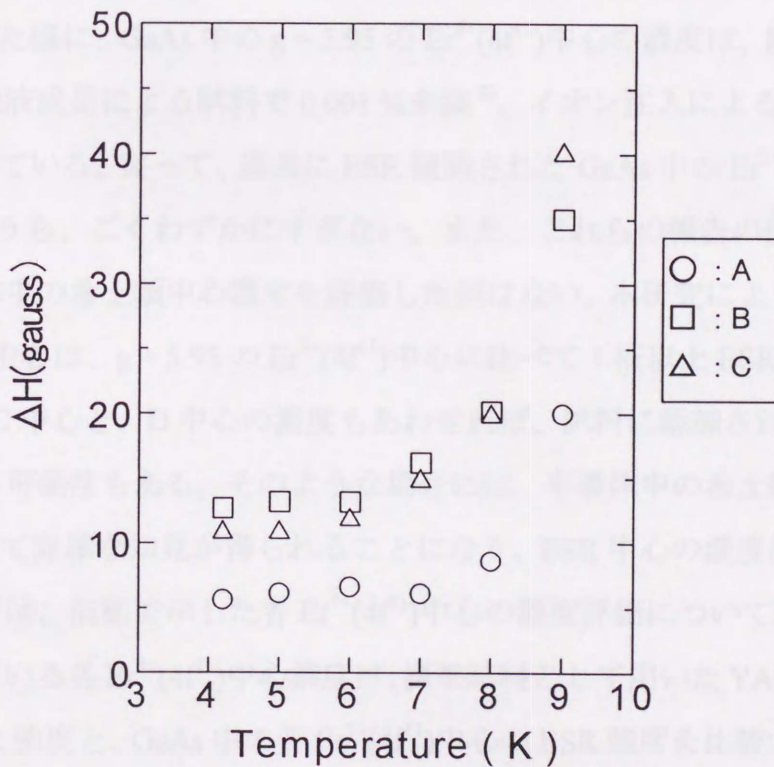


図 5-4-4 ESR 線幅の温度依存性

5.4.2 ESR 線幅の Er 濃度依存性

図 5-4-3 に、試料(#7: $[Er] = 2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)に対する、ESR 線幅の Er 濃度依存性を示す。A~D 中心まで、いずれも、Er 濃度が $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の領域では、線幅にそれほど大きな変化はない。しかし、Er 濃度が 10^{18} cm^{-3} 以上になると、線幅は増加していく。特に、B、C 中心では、A、D 中心に比べて線幅の増加が著しい。A、D と、B、C で線幅の増加の程度に差はあるが、いずれも増加傾向にあることから、 $[Er] \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で、結晶性の低下により、ESR 緩和時間が短くなっていると考えられる。

図 5-4-4 には、A、B、C 中心に対する ESR 線幅の温度依存性を示した。7~8 K 程度から、温度上昇による ESR 緩和時間の減少により、線幅が増加していく。

5.5 ESR で観測される Er 濃度の評価

5.5.1 ESR 中心濃度の評価に対する仮定

5.3.1 節で述べた様に、GaAs 中の $g = 5.95$ の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の濃度は、添加した全 Er 濃度に対して、融液成長による試料で 0.001% 未満⁹⁾、イオン注入による試料で 0.1% 未満⁶⁾と報告されている。従って、過去に ESR 観測された GaAs 中の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心は、添加した全 Er のうち、ごくわずかにすぎない。また、これらの報告の他に、ESR 観測している半導体中の希土類中心濃度を評価した例はない。本研究により新たに観測された A、B、C 中心は、 $g = 5.95$ の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心に比べて 1 桁以上 ESR 強度が強く、これらの A、B、C 中心と、D 中心の濃度もあわせれば、試料に添加された Er の大部分を観測している可能性もある。そのような場合には、半導体中の希土類中心の全体像に関して、初めて詳細な知見が得られることになり、ESR 中心の濃度測定は非常に興味深い。本節では、前節で示した各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の濃度評価について述べる。

ESR 観測されている各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心濃度は、標準試料として用いた YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 中 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ の ESR 強度と、GaAs 中の各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の ESR 強度を比較することにより評価した。この際、重要な仮定が 2 つある。まず第 1 に、YAG、および GaAs 中の各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心に対する ESR 遷移確率は、全て等しいと仮定した。第 3 章で述べたよ

うに、ESR 遷移確率はスピン量子数 S 、あるいは全角運動量 J などの磁気量子数と、 g 値のマイクロ波磁場方向と平行な成分 g_{osc} により決まる。これは、スピン量子数 S で記述できる、一般的な不対電子の場合については簡単であるが、 f 電子の場合、その波動関数は各 $|J_z\rangle$ 項の線形結合であり、不対電子の場合とは全く異なっている。この、 $|J_z\rangle$ 項の線形結合による f 電子の波動関数は、各 $Er^{3+}(4f^{11})$ 中心の対称性に対して様々であり、さらに、固体中の希土類は完全な孤立イオンではないため、共有結合性も波動関数に影響する。そのため、 f 電子の ESR では、実際の波動関数を考慮することはできず、便宜上、有効スピン \tilde{S} を用いている。そして、この \tilde{S} より求まる有効 g 値は、正確な g 値とは異なるものである。従って、 f 電子について ESR 遷移確率を決めることは、非常に困難である。以上の理由から、GaAs 中の各 $Er^{3+}(4f^{11})$ 中心、あるいは YAG 中の $Er^{3+}(4f^{11})$ 中心に対する、それぞれの ESR 遷移確率は全て等しいと仮定している。

第 2 に、標準試料の条件として、YAG 中に添加された Er は、そのほとんどが Y 置換位置を占めると考えられるので、全 Er のほぼ 100 % 近くが、ESR で観測されると仮定した。本研究では、標準試料として、Er 濃度の異なる 2 種類の Er 添加 YAG 試料 (Er 濃度 0.005 %w、0.05 %w) を用いた。この Er 濃度領域では、ほぼ 100 % 近くの Er が Y 置換位置を占めていること、および、Y 置換位置の $Er^{3+}(4f^{11})$ 中心からの ESR が報告されている^{15), 16)}。また、上記 2 種類の YAG:Er を測定した結果、YAG 中の $Er^{3+}(4f^{11})$ 中心からの ESR 強度は、Er 濃度に比例していることがわかった。これらのことから、YAG 中に添加した全 Er のほぼ 100 % 近くが、ESR で観測できていると考えられる。

以上の仮定にもとづき、各 $Er^{3+}(4f^{11})$ 中心濃度の評価を行った。

5.5.2 各 Er 中心濃度の評価

図 5-5-1 に、YAG 中 $Er^{3+}(4f^{11})$ の ESR 強度から見積もられた、ESR で観測される全 $Er^{3+}(4f^{11})$ 中心の濃度 ($g=5.95$ 、A~D 中心をすべて合計した $Er^{3+}(4f^{11})$ 中心濃度) の、試料中の全 Er 濃度に対する割合を、Er 濃度の異なる各試料について示した。Er 濃度の増加とともに、ESR 観測される $Er^{3+}(4f^{11})$ 中心の、試料中の全 Er に対する割合は、

減少していくことがわかる。この傾向を、3つのEr濃度領域に分けて考えることができる。(1)試料中のEr濃度が $1 \times 10^{17} \sim 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度までの低Er濃度領域では、約9割のErがESRで観測されるものの、(2) $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度の中Er濃度領域では、約5割に減少し、(3) $\sim 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度の高Er濃度領域では、約2割まで減少してしまう。

この結果と、5.4.1節で示した、各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心のESR相対強度(図5-4-1)を比較すると、

- (1) 低Er濃度領域では、B、C中心のESR強度が他より1桁以上強いことから、GaAs中に添加されたErは、ほとんどがBまたはC中心を形成しており、それらの割合は合計90%近くになる。その他のErは、約10%程度はESR観測されないErが占め、数%がA中心を形成し、残りごくわずかがD中心、 $g = 5.95$ 中心を形成している。
- (2) 中Er濃度領域では、B、C中心を形成するErは減少し、約20%前後になる。他は低Er濃度領域と同様、A中心は数%程度、D中心、 $g = 5.95$ 中心はわずかである。そして、ESR観測されないErが約50%まで増加する。
- (3) 高Er濃度領域では、試料中に添加されたErのほとんど(約8割)がESRで観測されていない。ESR観測されるErでは、B、C中心を形成するものが最も多いが、その割合は10%未満であり、A中心と同程度である。D中心、 $g = 5.95$ 中心については、(1)、(2)と同様、わずかである。

これらのことから、酸素共添加GaAs中Erの状態として、Er濃度が $1 \times 10^{17} \sim 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度の試料では、ほとんどが2種類(BまたはC)の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心を形成していることがわかる。しかし、高濃度のErを添加した場合、ESRで観測されているEr中心はごく一部であり、それらのErがどのような状態で存在しているかについて、次に述べる。

ESR観測されないEr中心について、大きく分けて、2つの可能性がある。1つは、 $g = 5.95$ 、A~D中心以外に、別の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心を形成しているが、ESRでは観測されない場合である。第3章で述べたように、すべての $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心が、必ずESRで観測されるとは限らない。ある $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心が、ESR観測されるかは、f電子の波動関数

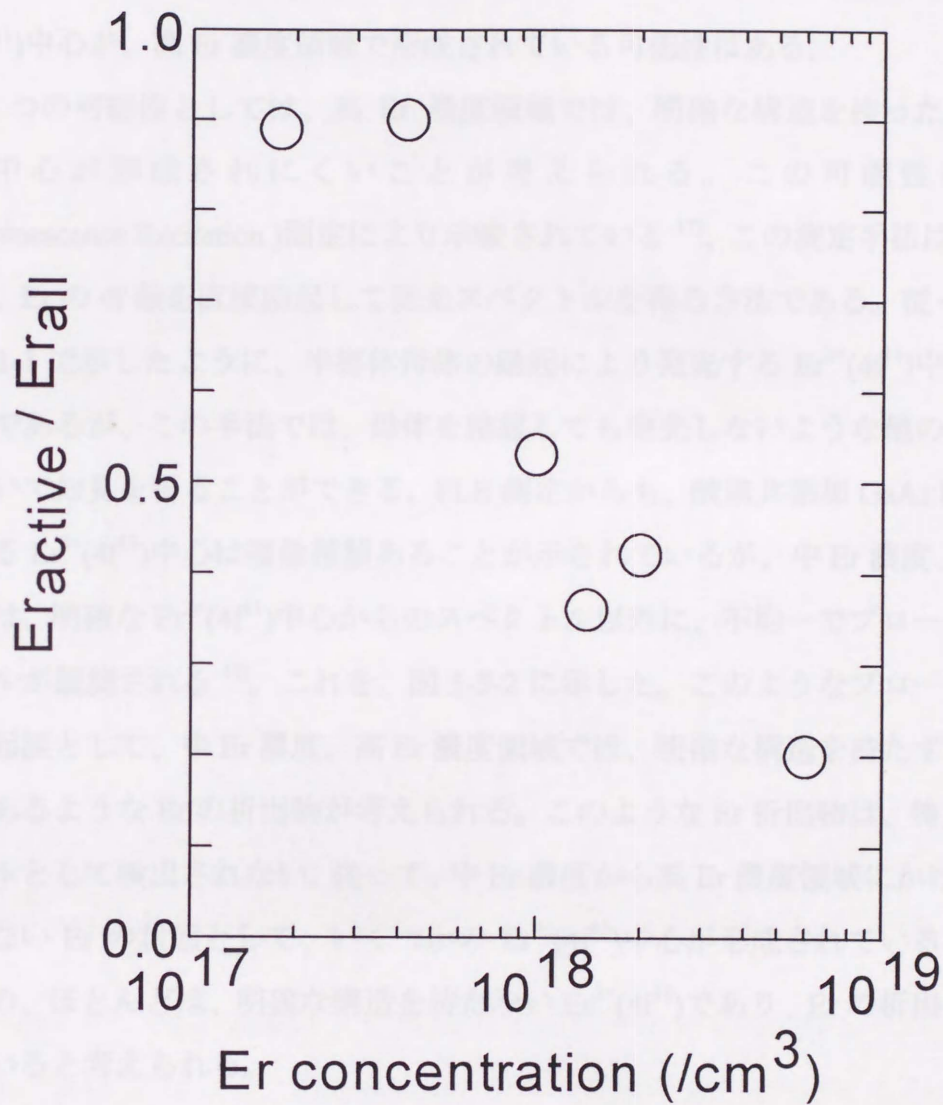


図 5-5-1 ESR 観測される $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 濃度の全 Er 濃度に対する割合

が ESR 選択則を満たすかどうか、観測される磁場が装置の測定範囲内 (9 GHz、13500 Gauss 以下) かどうか、あるいは、検出限界以上の濃度で形成されているかどうか、などの理由により決まる。従って、これらの理由のいずれかにより、観測されていない $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心が、高 Er 濃度領域で形成されている可能性はある。

もう 1 つの可能性としては、高 Er 濃度領域では、明確な構造を持った、特定の $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心が形成されにくいことが考えられる。この可能性は、PLE (Photoluminescence Excitation) 測定により示唆されている¹⁷⁾。この測定手法は、簡単に述べれば、Er の 4f 殻を直接励起して発光スペクトルを得る方法である。従って、5.1 節の図 5-1-1 で示したように、半導体母体の励起により発光する $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心は、ほぼ 1 種類であるが、この手法では、母体を励起しても発光しないような他の $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心について知見を得ることができる。PLE 測定からも、酸素共添加 GaAs:Er で形成されている $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心は複数種類あることが示されているが、中 Er 濃度、高 Er 濃度領域では、明確な $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心からのスペクトル以外に、不均一でブロードな PLE スペクトルが観測される¹⁷⁾。これを、図 5-5-2 に示した。このようなブロードなスペクトルの起源として、中 Er 濃度、高 Er 濃度領域では、明確な構造を持たず、結晶場が様々であるような Er の析出物が考えられる。このような Er 析出物は、特定の ESR スペクトルとして検出されない。従って、中 Er 濃度から高 Er 濃度領域にかけて、ESR 観測されない Er の状態として、いくつかの $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心が形成されている可能性はあるものの、ほとんどは、明確な構造を持たない $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ であり、Er の析出物などを形成していると考えられる。

酸素共添加しない試料でも、同様のことがいえる。5.3.1 節で述べたように、酸素共添加しない試料では、 $g=5.95$ の 1 種類の ESR スペクトルしか観測されない。この ESR スペクトルは、試料中にわずかに存在する Ga 置換位置を占めた $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心からと予想され、その濃度は添加した Er の 0.1% 未満である。従って、酸素共添加しない試料では、ほとんどの Er が ESR 観測されていない。また、PLE 測定でも、酸素共添加しない場合、不均一でブロードなスペクトルしか観測されない¹⁷⁾。これらのことから、酸素共添加しない場合、GaAs 中で明確な構造を持つ $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心は、ほとんど形成されていないと考えられる。

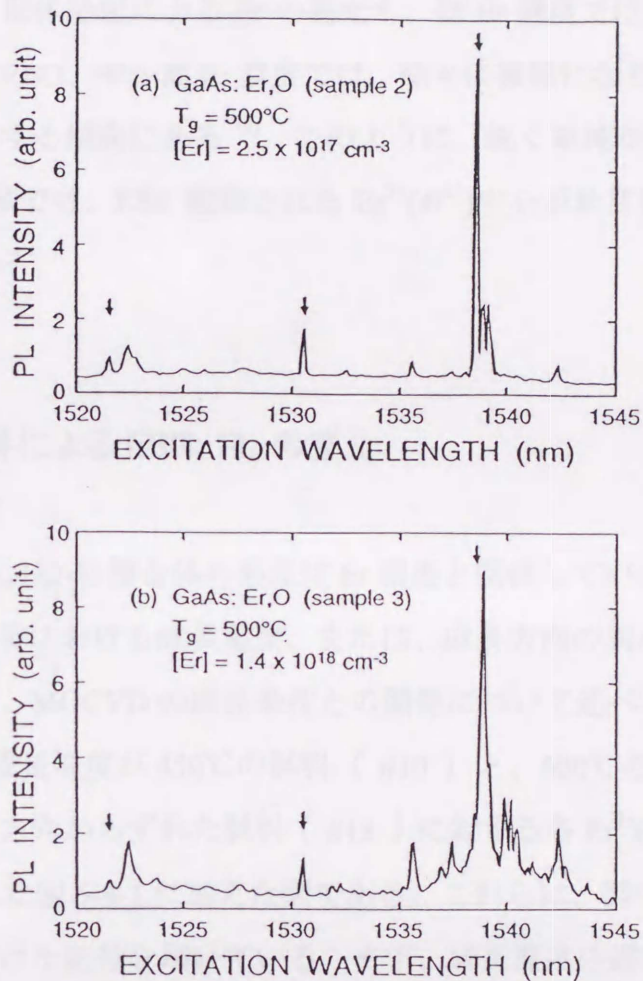


図 5-5-2 低 Er 濃度 (a)、中 Er 濃度 (b) 領域での、PLE スペクトル¹⁷⁾

以上より、GaAs 中で Er は、明確な構造を持った特定の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心を形成しにくい、酸素共添加することにより、酸素と複合すること特定の構造を GaAs 中でのることができると考えられる。しかし、そのような複合中心も複数種類存在し、特定の 1 種類の配置のみが安定というわけではない。特に、低 Er 濃度領域では、ほとんどの Er が、B と C の 2 種類の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心を形成しているものの、中～高 Er 濃度領域では、これらの ESR 観測されるような特定の構造を持つ $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心は形成されにくく、これらの $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の形成と、Er 濃度は深く関係している。

また、ESR 観測される A～D 中心と、鋭く単純な PL スペクトルを示す、有効な発

光 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心との対応は非常に興味深い問題である。これについては、第6章で詳しく述べるが、母体励起による Er の発光も、低 Er 濃度では鋭く単純な PL スペクトルが得られるものの、中～高 Er 濃度では、徐々に複雑になり、発光強度も Er 濃度の増加と共に飽和する傾向にある¹⁷⁾。このように、鋭く単純な PL スペクトルが得られる低 Er 濃度領域では、ESR 観測される $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心が非常に高い割合で形成されていることがわかる。

5.6 成長条件による ESR、PL の変化

前節 5.5 では、Er-O 複合体の形成は Er 濃度と関係していることを述べた。本節では、MOCVD 成長における成長温度、または、成長方向の異なる試料を比較し、Er-O 複合体の形成と、MOCVD の成長条件との関係について述べる。

図 5-6-1 は、成長温度が 450°C の試料（#10）と、600°C の試料（#11）、および、成長方向が 100 方向からずれた試料（#13）に対する各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の ESR 強度を、5.4.1 節で示した図 5-4-1 に加えた図である。これらは、図中に示してあるように、それぞれ影を付けた記号を用いている。まず、成長温度の違いによる ESR の変化を述べる。成長温度 450°C の試料（#10）では、 $g = 5.95$ と A 中心の ESR 強度は Er 濃度依存性の傾向にしたがっており、変化は見られない。しかし、B、C 中心は ESR 強度が 1 桁程度減少し、D 中心からの ESR スペクトルは観測できなかつた。さらに、成長温度 600°C の試料（#11）では、 $g = 5.95$ のスペクトル以外は検出できなかつた。これらのことから、 $g = 5.95$ については、成長温度 450～600°C の範囲では、その形成にはほとんど変化が無い。A 中心については、成長温度 450～500°C では変化がないが、600°C では、ほとんど形成されない。B、C、D 中心は成長温度 450°C、600°C では形成されにくく、成長温度 500°C 付近でのみ、多数形成されると考えられる。

次に、成長方向の傾きによる ESR の変化を述べる。成長方向を <100> 方向から、2 種類（A、B）の <111> 方向に 4° 傾けた試料（#12、#13）の測定を行った。いずれの試料も、成長温度は 500°C である。#12 では、 $g = 5.95$ 、A～D 中心の ESR スペク

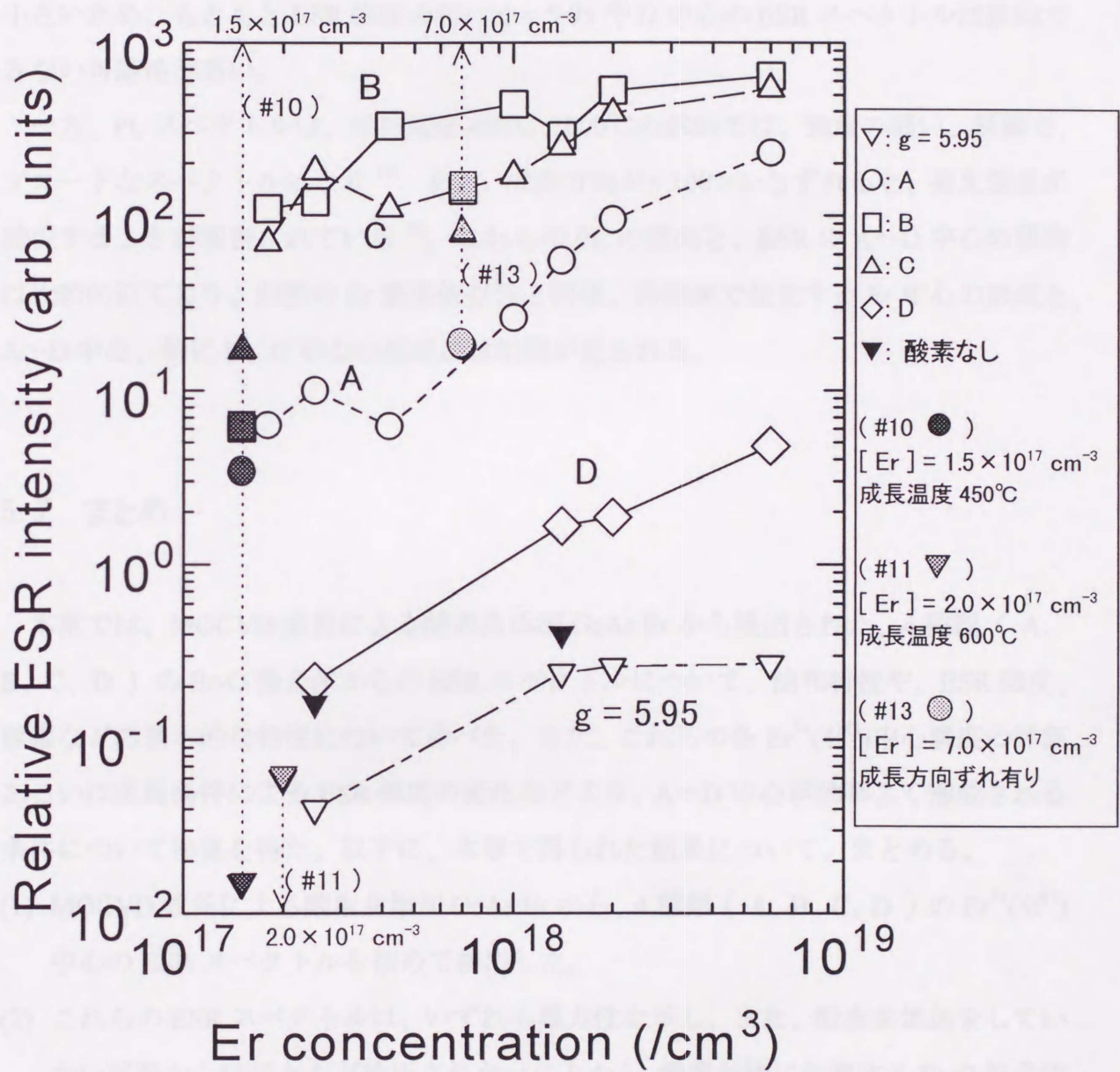


図 5-6-1 成長条件による ESR 強度の変化

トルが全て検出できない。また、#13 では、A については変化が無く、B、C の ESR 強度が減少し、 $g = 5.95$ 、D の ESR スペクトルは検出できなかった。ただし、これらのうち、 $g = 5.95$ と D については、#12 と #13 は試料の大きさが他の試料の半分以下と小さいため、もともと ESR 強度の弱い $g = 5.95$ や D 中心の ESR スペクトルは検出できない可能性が高い。

一方、PL スペクトルは、成長温度 450°C 、 600°C の試料では、強度の弱い、複雑で、ブロードなスペクトルになり¹⁷⁾、また、成長方向が $\langle 100 \rangle$ からずれると、発光強度が減少することが報告されている¹⁸⁾。これらの PL の傾向と、ESR の A~D 中心の傾向は比較的似ており、前節の Er 濃度依存性と同様、高効率で発光する Er 中心の形成と、A~D 中心、特に B、C 中心の形成には相関が見られる。

5.7 まとめ

本章では、MOCVD 成長による酸素共添加 GaAs:Er から検出された、4 種類 (A、B、C、D) の Er-O 複合体からの ESR スペクトルについて、飽和特性や、ESR 強度、線幅などの基本的な特性について述べた。また、これらの各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心濃度の評価、あるいは成長条件による ESR 強度の変化などより、A~D 中心が効率よく形成される条件について知見を得た。以下に、本章で得られた結果について、まとめる。

- (1) MOCVD 成長による酸素共添加 GaAs:Er から、4 種類 (A、B、C、D) の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の ESR スペクトルを初めて検出した。
- (2) これらの ESR スペクトルは、いずれも異方性を示し、また、酸素共添加をしていない試料からはほとんど検出されないことから、酸素が隣に位置する Er-O 複合体を形成した $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心であると考えられる。
- (3) 酸素共添加した試料、酸素共添加しない試料のいずれにおいても、従来報告されていた、 $g = 5.95$ の等方的な $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心からの ESR スペクトルが検出された。この $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心は、Ga 置換位置を占めていると考えられるが、その濃度は全 Er 濃度の 0.1% 未満である。

- (4) ESR 観測される、 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の濃度評価の結果、低 Er 濃度領域 (Er 濃度: $1 \times 10^{17} \sim 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度) では、約 9 割の Er が ESR で観測され、ほとんどが B または C 中心を形成している。
- (5) Er 濃度の増加とともに、ESR 観測される $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心は減少する。その割合は、中 Er 濃度領域 ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度) で約 5 割、高 Er 濃度領域 ($\sim 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度) で約 2 割であり、これらの Er 濃度領域では、ESR 観測されない Er 中心が増加する。
- (6) ESR 観測されない Er 中心としては、ESR 選択則を満たさないような $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心や、あるいは、Er 濃度の増加のため、明確な構造を持たない Er による析出物が形成されている可能性がある。
- (7) これらの Er-O 複合体は、成長温度 500°C 程度で最も効率よく形成される。

- 9) M. Szwarc, J. Schindler, J. Kollard, and E. Yanovsky, *J. Phys. Chem. Solid State Phys.* **10**, 1161 (1967).
- 10) K. Takashi and A. Tazuke, *J. Appl. Phys.* **78**, 1512 (1980).
- 11) K. Takashi, K. A. Pigg, and A. Tazuke, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **42** (1986).
- 12) K. K. Lee, M. L. M. Leck, and W. F. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1341 (1962).
- 13) A. Tazuke, and T. Ohno, *Phys. Rev. B* **28**, 4471 (1983).
- 14) A. Abramo, and B. Abramo, "Electrochromic Properties of Transition Ions," Cambridge Oxford (1970).
- 15) P. G. Baranov, V. I. Zhurav, Y. M. Miron, A. M. Frolov, and V. A. Klementov, *Sov. Phys. Solid State* **20**, 722 (1977).
- 16) G. B. Ananyan, P. G. Baranov, V. I. Zhurav, Y. M. Miron, A. M. Frolov, and V. A. Klementov, *Sov. Phys. Solid State* **23**, 375 (1981).
- 17) K. Takashi, and A. Tazuke, *J. Appl. Phys.* **77**, 1752 (1985).
- 18) K. Takashi, Y. Furukoshi, and A. Tazuke, *Mater. Res. Soc. Symp.* **186-191**, 639 (1989).

参考文献

- 1) Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **301** (1993).
- 2) Mater. Sci. Forum. **258-263** (1997).
- 3) P. Galtier, T. Benyattou, J. P. Pocholle, M. N. Charasse, G. Guillot, and J. P. Hirtz, Inst. Phys. Conf. Ser. **106**, 327 (1989).
- 4) P. S. Whitney, K. Uwai, H. Nakagome, and K. Takahei, Electron. Lett. **24**, 740 (1988).
- 5) G. S. Pomrenke, H. Ennen, and W. H. Haydl, J. Appl. Phys. **59**, 601 (1986).
- 6) P. B. Klein, F. G. Moor, and H. B. Dietrich, Appl. Phys. Lett. **58**, 502 (1991).
- 7) K. Uwai, H. Nakagome, and K. Takahei, Appl. Phys. Lett. **51**, 1010 (1987).
- 8) R. S. Smith, H. D. Muller, H. Ennen, P. Wennekers, and M. Maier, Appl. Phys. Lett. **50**, 49 (1987).
- 9) M. Baeumler, J. Schneider, F. Kohl and E. Tomzing, J. Phys. C: Solid State Phys. **20**, L963 (1987).
- 10) K. Takahei and A. Taguchi, J. Appl. Phys. **74**, 1979 (1993).
- 11) K. Takahei, R. A. Hogg, and A. Taguchi, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **422** (1996).
- 12) K. R. Lea, M. J. M. Leask, and W. P. Wolf, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1381 (1962).
- 13) A. Taguchi, and T. Ohno, Phys. Rev. **B56**, 9477 (1997).
- 14) A. Abragam, and B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Clarendon Oxford (1970).
- 15) P. G. Baranov, V. I. Zhekev, T. M. Murina, A. M. Prokhorov, and V. A. Khramtsov, Sov. Phys. Solid State **29**, 723 (1987).
- 16) G. R. Asatryan, P. G. Baranov, V. I. Zhekev, T. M. Murina, A. M. Prokhorov, and V. A. Khramtsov, Sov. Phys. Solid State **33**, 559 (1991).
- 17) K. Takahei, and A. Taguchi, J. Appl. Phys. **77**, 1735 (1995).
- 18) K. Takahei, Y. Horikoshi, and A. Taguchi, Mater. Sci. Forum. **196-201**, 639 (1995).

第6章 Er-O 複合体と Er 発光中心

6.1 はじめに

A~D 中心は、第5章で述べたように、酸素共添加をしない試料ではほとんど観測できないこと、および、本章で述べる g 値の異方性の解析より予想される構造から、Er の隣に酸素が位置した Er-O 複合体中心 ($\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 状態) である。また、これらの各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の形成は、試料中に添加された Er 濃度、あるいは、結晶成長条件に大きく依存している。ESR で観測される A~D 中心が多数形成されている試料では、単純で鋭い PL スペクトルが得られ、ESR 中心と、発光効率の高い有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の形成には対応が見られる。

本章では、各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心に対する、ESR 強度と PLE 強度の比較、 g 値の異方性の解析、あるいは、光照射 ESR 測定などの、ESR の詳細な解析結果について述べる。また、これらの解析結果をもとに、各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心と、有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の対応に関する考察も行う。

6.2 ESR 強度と PLE 強度の Er 濃度依存性

第3章で述べたような PLE (Photoluminescence Excitation) 測定の結果から、酸素共添加 GaAs:Er 中には、10 種類以上の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心が存在していることが報告されている¹⁾。しかし、それらの各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心のうち、PLE 強度が比較的強く、その Er 濃度依存性が系統的に測定できるものは、4、5 種類である。そこで、これらの PLE 強度と、得られた ESR 強度の Er 濃度依存性の比較を行った。図 6-2-1 に、ESR 強度(a) と PLE 強度(b)の Er 濃度依存性を、それぞれ示した。PLE 強度は、過去の報告¹⁾において、center 1~center 11 までの番号が付けられた 11 種類の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心のうち、PLE 強度の強い 5 種類 (center 2、4、8、9、11) に対して示した。図 6-2-1(b)の PLE 強

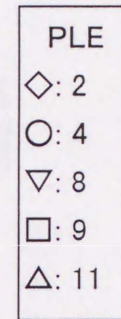
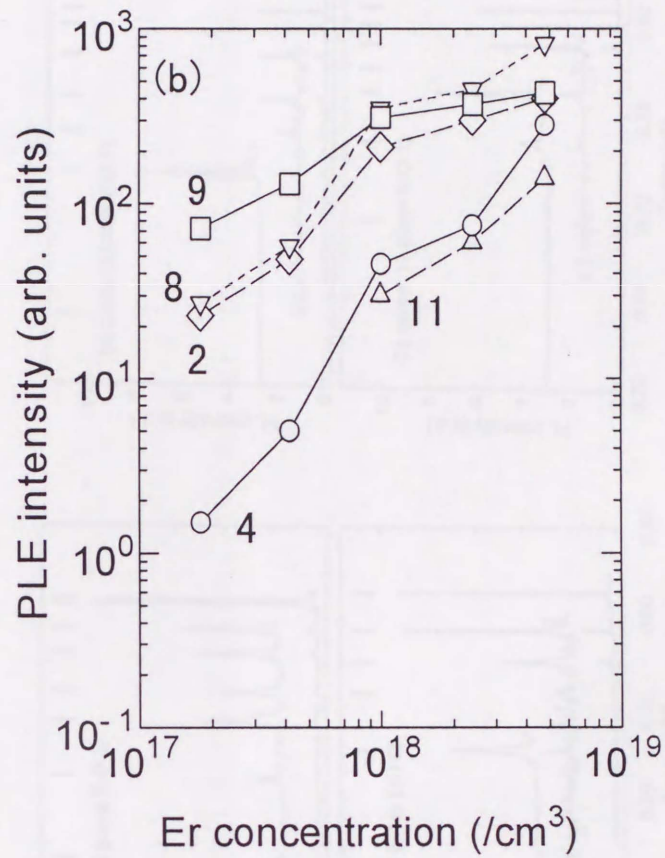
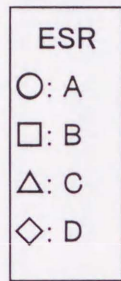
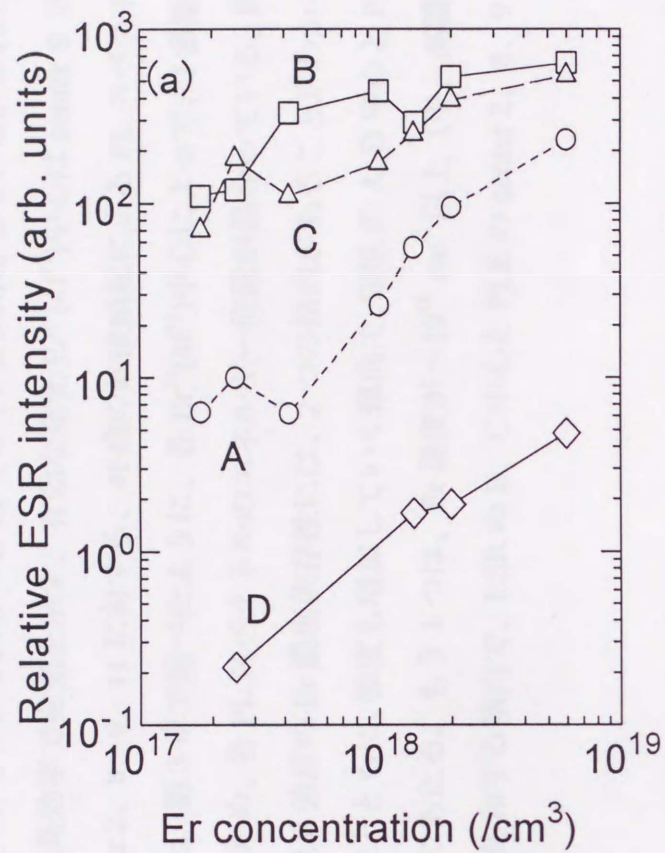


図 6-2-1 ESR 強度(a)と PLE 強度(b)の Er 濃度依存性

度に付けられた番号は、それらの各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心に対応している。これらのうち、母体励起により高効率で発光を示す、有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心は center 9 である。参考のため、center 2、8、9、11 に対する、4f 殻の直接励起による PL スペクトル¹⁾を、図 6-2-2 に示した。第 3 章で述べたように、各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心によって、J 多重項の結晶場分裂が異なるため、各 PL スペクトルのエネルギー位置が異なっている。図 6-2-1 から、ESR 強度と PLE 強度の Er 濃度依存性には、2 つの傾向があることがわかる。1 つは、Er 濃度の増加とともに、強度も増加していく傾向で、ESR の A、D 中心と PLE の center 4、11 がこれにあたる。もう 1 つは、Er 濃度が $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上（中、高濃度領域）になると強度が飽和する傾向で、ESR の B、C 中心と PLE の center 2、8、9 がこれにあたる。

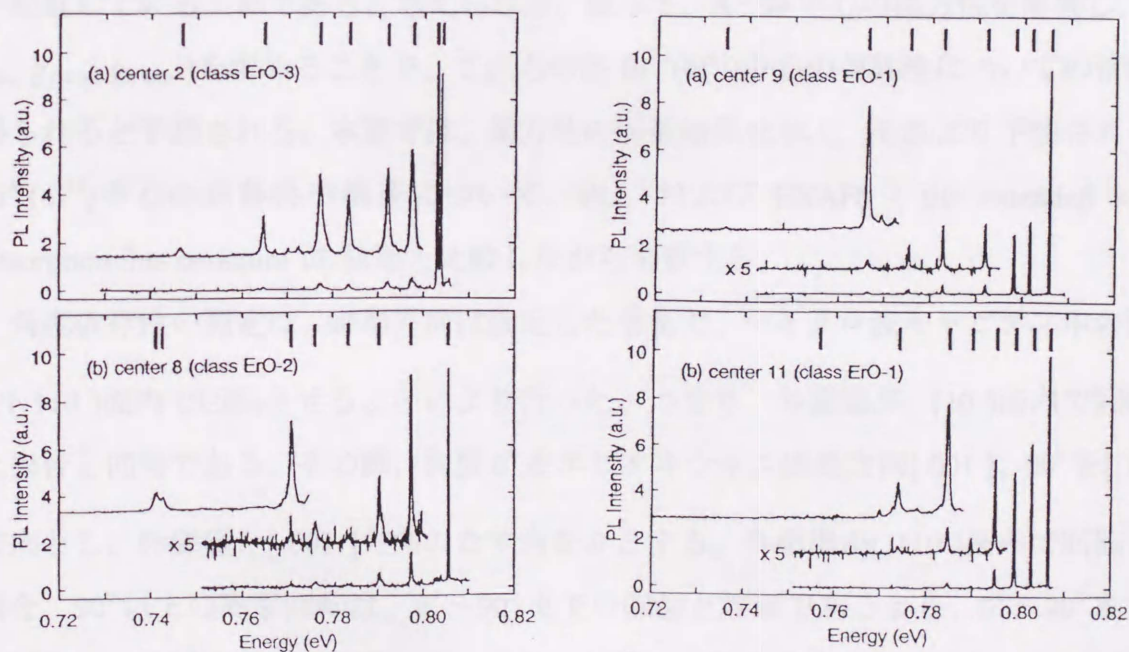


図 6-2-2 center 2, 8, 9, 11 の f 殻励起による PL スペクトル¹⁾

第5章で述べたように、Er濃度が $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度の低濃度領域では、試料中の全Erのうち、約9割のErがESRで観測されていると考えられ、有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心であるcenter 9が、ESR観測されている $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心に含まれている可能性が大きい。これらより、Er濃度依存性の傾向から、ESRで観測されるA~D中心のいずれかが、有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心と対応していると考えるのが妥当であり、この場合、B、またはCがその候補である可能性が高い。

6.3 有効g値の異方性とEr-O複合中心の対称性

6.3.1 異方性の測定について

本研究で、新たに観測されたA~D中心は、異方性を示す。従って、A~D中心の共鳴磁場（ESRスペクトルが観測される磁場）は、外磁場と試料の結晶軸がなす角度に対して変化する。これは、等方的な $g = 5.95$ の $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心とは異なり、隣に酸素が配置しているためであると考えられる。従って、A~D中心の異方性を解析し、($g_x^{\text{exp.}}$, $g_y^{\text{exp.}}$, $g_z^{\text{exp.}}$)を求めることで、これらの各 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心の対称性についての情報が得られると予想される。本節では、異方性の解析結果を示し、それより予想される各 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心の対称性や構造について、PL、およびEXAFS (the extended x-ray absorption fine structure)の結果と比較しながら考察する。

角度依存性の測定は、磁場方向は固定したままで、マイクロ波キャビティ中の試料を $(\bar{1}\bar{1}0)$ 面内で回転させることにより行った。つまり、外磁場が $(\bar{1}\bar{1}0)$ 面内で回転した場合と同等である。その際、角度 0° をエピタキシャル成長方向 $[001]$ 、 90° を $[110]$ 方向とし、外磁場と $[001]$ 方向のなす角を θ とする。外磁場が $(\bar{1}\bar{1}0)$ 面内で回転した場合、 90° 以上の磁場回転は、 $0^\circ \sim 90^\circ$ までの回転と等価であるから、 $0^\circ \sim 90^\circ$ までの範囲内で、 5° 間隔で測定を行った。また、角度 θ の誤差を少なくするために、試料はテフロン製のスペーサーにより試料管内に固定した。

第3章で述べたように、f電子系のESRには、有効スピン $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ による有効スピン

ハミルトニアン、

$$H = \beta H \cdot g \cdot \tilde{S} \quad (6.3.1)$$

が用いられる。これより、各角度において得られた g_{exp} 値と ($g_{x \text{ exp.}}, g_{y \text{ exp.}}, g_{z \text{ exp.}}$) との間には、外磁場と ($g_{x \text{ exp.}}, g_{y \text{ exp.}}, g_{z \text{ exp.}}$) の方向余弦 (l, m, n) を用いて、

$$g_{\text{exp.}} = \frac{h\nu}{\beta H} = \sqrt{g_{x \text{ exp.}}^2 l^2 + g_{y \text{ exp.}}^2 m^2 + g_{z \text{ exp.}}^2 n^2} \quad (6.3.2)$$

が成り立つ。(6.3.2)式によりフィッティングを行うことで、適当な ($g_{x \text{ exp.}}, g_{y \text{ exp.}}, g_{z \text{ exp.}}$) を求めた。

6.3.2 A、B、C 中心の異方性

図 6-3-1 に、A、B、C 中心に対する g 値の角度依存性を示した。B、C については、フィッティングによる曲線も示した。A、B、C とともに、 $\theta = 0^\circ$ ($[001]$ 方向) で 1 本である ESR 信号が、 θ の増加とともに 2 本に分かれ、 $\theta = 90^\circ$ ($[110]$ 方向) で再び一本になる。しかし、A については、2 本に分かれた信号の内の 1 本が、 $\theta = 45^\circ$ 付近で、 g 値の低い方 (高磁場側) に大きくシフトするが、B、C ではそのような傾向は見られない。また、B、C については、角度依存性の傾向は非常に似ている。

B、C に対して、フィッティングより得られた ($g_{x \text{ exp.}}, g_{y \text{ exp.}}, g_{z \text{ exp.}}$) を、表 6-3-1 に示す。表中に示すように、B、C とともに、回転主軸として $\langle 100 \rangle$ 方向に $g_{z \text{ exp.}}$ 軸が向き、それに垂直な 2 本の $\langle 110 \rangle$ 方向に $g_{x \text{ exp.}}, g_{y \text{ exp.}}$ 軸が向いた主軸系が得られた。従って、

表 6-3-1 B、C 中心の g 値

	$g_{z \text{ exp.}}$ $\langle 100 \rangle$	$g_{x \text{ exp.}}$ $\langle 110 \rangle$	$g_{y \text{ exp.}}$ $\langle 110 \rangle$
B 中心	1.08	~ 0.0	1.25
C 中心	0.97	~ 0.0	1.12

* $g_{x \text{ exp.}}, g_{y \text{ exp.}}, g_{z \text{ exp.}}$ は互いに垂直

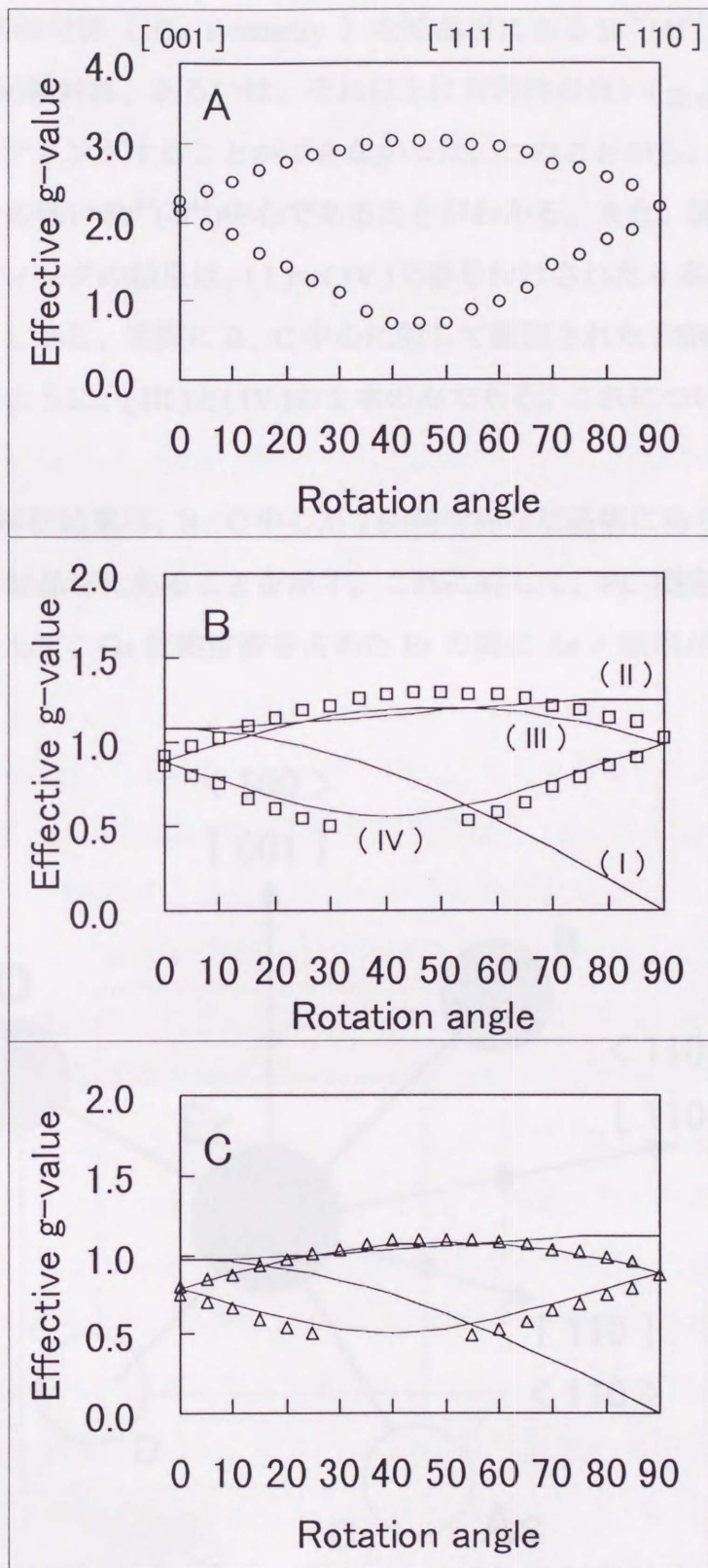


図 6-3-1 A、B、C 中心の g 値の角度依存性

B、C 中心は、2 回軸対称 (C_{2v} symmetry) な結晶場にある $Er^{3+}(4f^{11})$ 中心である。一方、A 中心は、2 回軸対称、あるいは、それ以上に対称性の良い ($g_{x \text{ exp.}}, g_{y \text{ exp.}}, g_{z \text{ exp.}}$) を用いては、フィッティングすることができなかった。このことから、A 中心は、B、C 中心よりも対称性の低い $Er^{3+}(4f^{11})$ 中心であることがわかる。また、図 6-3-1 の、B、C に対するフィッティングの結果は、(I)~(IV) で番号付けされた 4 本の ESR 信号からなるはずである。しかし、実際に B、C 中心に対して観測された ESR 信号は、図中にプロットしてあるように、(III) と (IV) の 2 本のみである。これについては、次節 6.3.3 で述べる。

g 値の異方性の解析結果は、B、C 中心が 2 回軸対称な結晶場にあり、A 中心はそれより対称性が低い結晶場にあることを示す。これに対して、PL 測定では、有効な発光 $Er^{3+}(4f^{11})$ 中心として、Ga 置換位置を占めた Er の隣に As と酸素が 2 個ずつ配置し

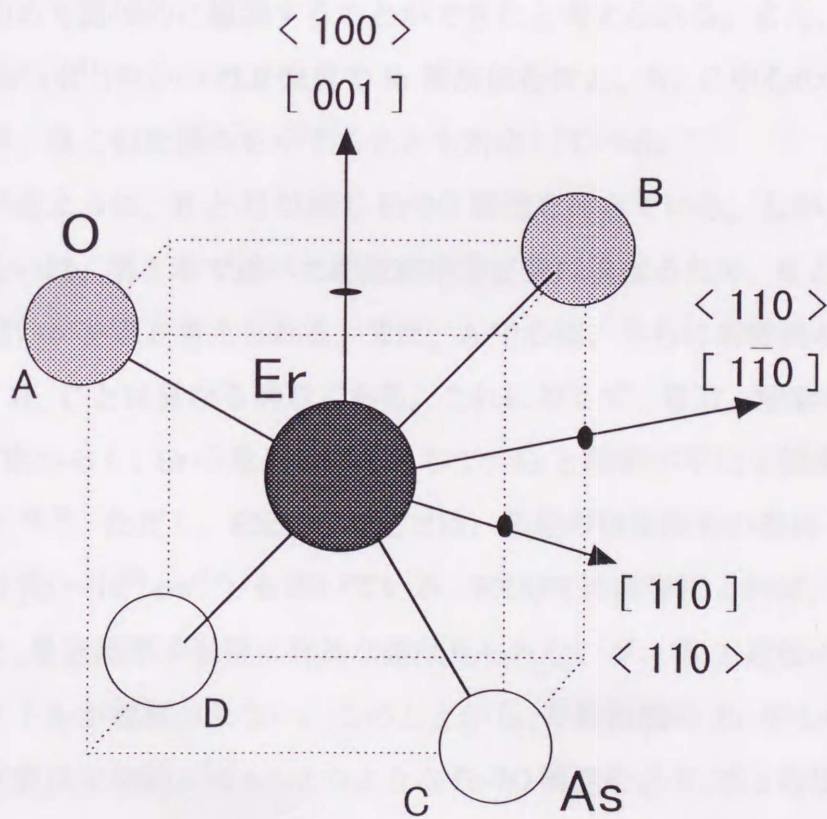


図 6-3-2 Er_2O_3 構造

た Er-2O のモデルが提案されていた²⁾。これは、MOCVD 成長させた、酸素共添加 GaAs:Er の PL と、それにさらに、Al を添加した場合 ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Er, O}$) の PL を比較することで得られたモデルである。図 6-3-2 に、Er-2O 構造の模式図を示した。ただし、図において、酸素の位置として As 置換位置を仮定しているが、実際にはどの位置にあるかはわかっていない。しかし、GaAs 中の孤立酸素の原子配置として、Ga と As の格子間位置からずれた配置³⁾、As 置換位置から $\langle 100 \rangle$ 方向にずれた配置^{3), 4)}、あるいは、 T_d 格子間位置 (tetrahedral interstitial site) からずれた配置⁵⁾、などの様々な配置が考えられている。従って、Er-2O 構造における酸素についても、同様に、As 置換位置からずれた配置をとっている可能性はある。このような Er-2O 構造は、 $\langle 100 \rangle$ 軸を回転軸とする 2 回軸対称な結晶場であり、B、C 中心に対して得られた ($g_{x \text{ exp.}}, g_{y \text{ exp.}}, g_{z \text{ exp.}}$) の主軸方向と一致する。これより、B、C 中心の構造として、図 6-3-2 のような Er-2O 構造が考えられ、これまで、PL 測定より予想されていた Er-2O 構造が、実際に存在することを初めて直接的に観測することができたと考えられる。また、このことは、有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心の PLE 強度の Er 濃度依存性と、B、C 中心の ESR 強度の Er 濃度依存性が、良く似た傾向を示すこととも対応している。

以上に述べたように、B と C は同じ Er-2O 構造を持っている。しかし、B、C 中心の g 値、あるいは、第 5 章で述べた超微細構造定数は異なるため、B と C の原子配置には若干の違いがあると考えられる。また、A 中心は、さらに対称性の低い $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心であり、B、C とは異なる構造である。これに対して、最近、酸素共添加 GaAs:Er の EXAFS 測定からも、Er の最近接原子として、As と酸素が平均 2 個ずつ存在することが示された^{6), 7)}。ただし、EXAFS 測定では、装置の検出限界の関係で、高 Er 濃度の試料 ($[\text{Er}] \geq \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) を用いている。EXAFS の結果によれば、複数種類の Er 中心に対して、最近接原子配置に有為な差は見られないが、第 2 近接の原子配置に相当するスペクトルが観測されない。このことから、複数種類の Er 中心の構造として、最近接原子配置は平均的に図 6-3-2 のような Er-2O 構造をとり、第 2 近接以遠の原子配置が異なると結論している。B 中心と C 中心でもこのように、最近接原子配置はほぼ同じであるが、第 2 近接以遠の原子配置がそれぞれ異なっているものと考えられる。もともと f 殻は、 $5s$ 、 $5p$ 軌道による遮蔽効果により結晶場を受けにくいため、 f 殻に影響

するのは、最近接原子による結晶場が主である。従って、第2近接以遠の原子配置が異なっても、最近接原子配置に差がなければ、f殻が感じる結晶場の対称性にはほとんど変化はなく、B、Cともに2回軸対称であると考えられる。これに対して、より対称性の低いA中心については、最近接の原子配置がB、Cとは異なっていることが予想される。例えば、最近接原子としてAsと酸素が2個ずつ存在していても、図6-3-2のEr-2O構造と比べて各原子の格子歪みが大きく、その配置が大きく変位している可能性などがある。残りのD中心の対称性については、6.3.4節で述べる。

6.3.3 Er-2O 中心の配向

前節で、B、C中心は2回軸対称であることを述べた。しかし、図6-3-1のB、Cに対して、フィッティングより予想されるESR信号は、(I)~(IV)までの計4本であるが、実際に観測されたESR信号はB、C共に、それぞれ2本ずつである。この違いに関して本節で考察する。

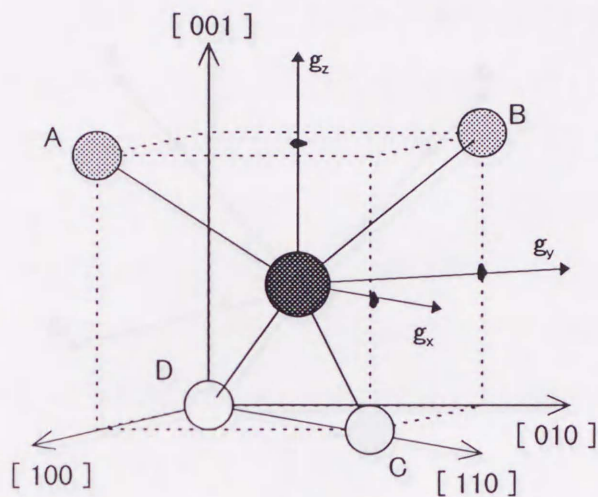
仮に、異方的なESR中心の有効g値の主軸($g_{x \text{ exp.}}$, $g_{y \text{ exp.}}$, $g_{z \text{ exp.}}$)がある結晶軸方向に沿っている場合、GaAs結晶構造内ではそれと等価な結晶軸方向を向いた複数のESR中心も同時に存在している。その結果、異方性がある欠陥中心のESR測定では、等価な結晶軸を向いた各中心から、複数のESR信号が観測されることになる。この様子を、B中心(Er-2O構造)に対して、図6-3-3-a, bに示した。B中心に対して、フィッティングより得られたg値の主軸方向は、 g_z が $\langle 100 \rangle$ 方向を向いた回転主軸であり、 g_x , g_y は g_z に垂直な $\langle 110 \rangle$ 方向を向いている。従って、 g_z の向く結晶軸として、 $[001]$ 、 $[100]$ 、 $[010]$ の等価な3つの方向が考えられる。これらの各3つの方向の g_z に対して、酸素が占める位置は、それぞれ2通りずつある。従って、Er-2O構造の配置としては、計6通りある。これらの6通りの配置は、磁場が $(\bar{1}10)$ 面内を回転する場合、磁場の回転面に対して等価な4つのグループに分類される。図には、6通りのEr-2O構造の配置をこの4つのグループに分けて示した。各グループは、(I)~(IV)で番号付けしてある。

これらの各グループに対するg値の角度依存性は、図6-3-3-bの下に示したB中心

(I) 酸素位置 A, B

$$g_z // [001]$$

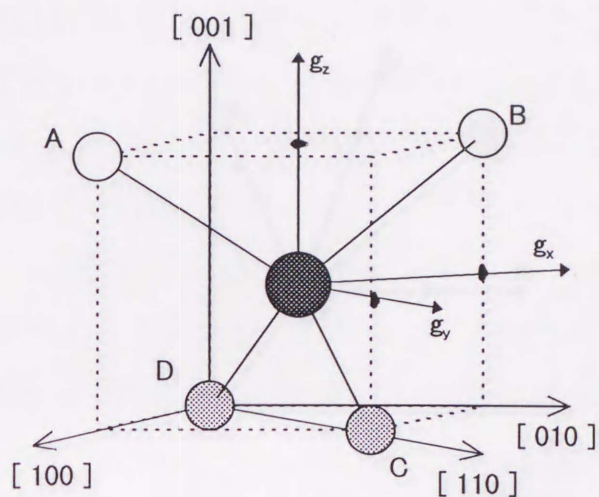
$$g_x // [110], g_y // [\bar{1}10]$$



(II) 酸素位置 C, D

$$g_z // [001]$$

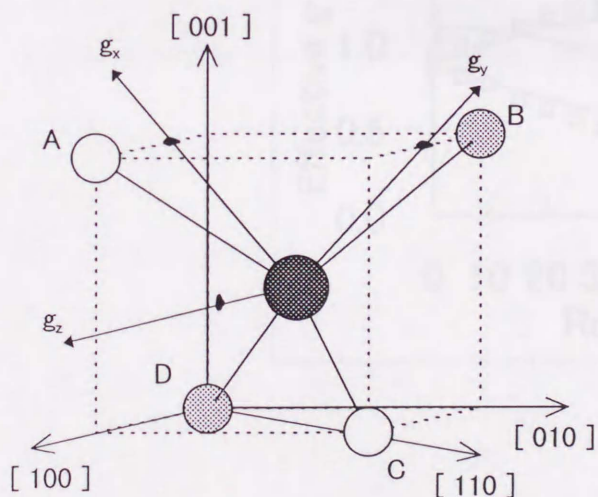
$$g_x // [\bar{1}10], g_y // [110]$$



(III) 酸素位置 B, D

$$g_z // [100]$$

$$g_x // [0\bar{1}1], g_y // [011]$$



または

酸素位置 A, D

$$g_z // [010]$$

$$g_x // [\bar{1}01], g_y // [101]$$

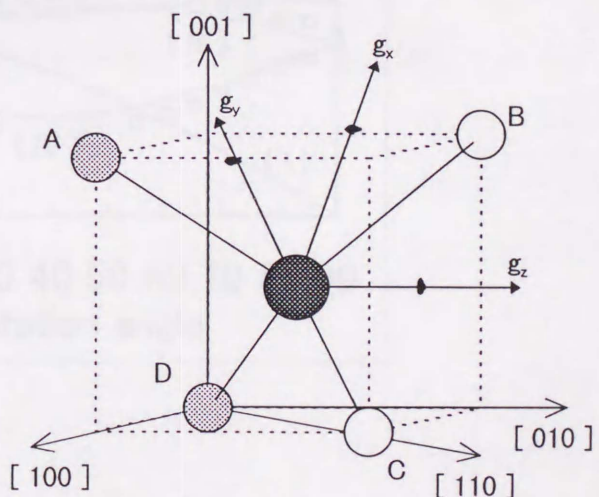
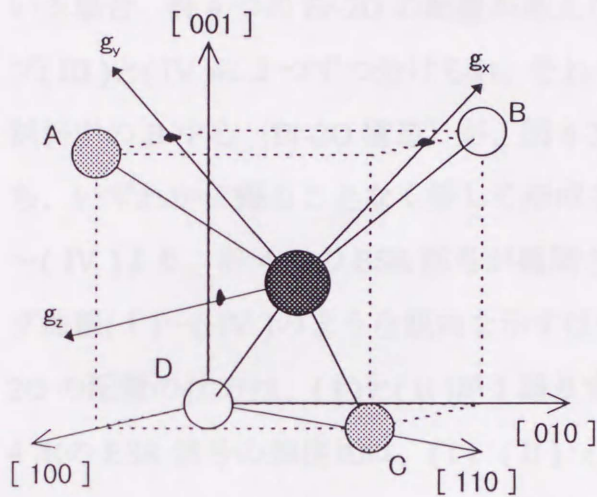


図 6-3-3-a 等価な結晶軸方向を向いた Er-2O₃ 構造と g 値の異方性

(IV) 酸素位置 A、C

$$g_z // [100]$$

$$g_x // [011], g_y // [0\bar{1}1]$$



酸素位置 B、C

$$g_z // [010]$$

$$g_x // [101], g_y // [\bar{1}01]$$

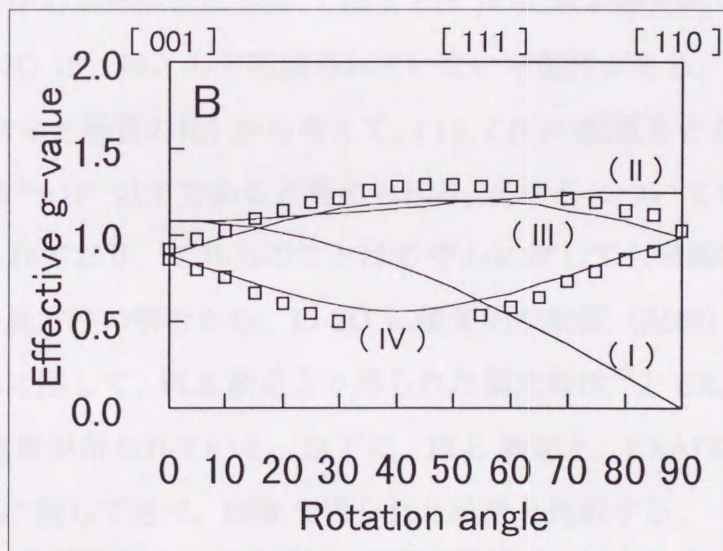
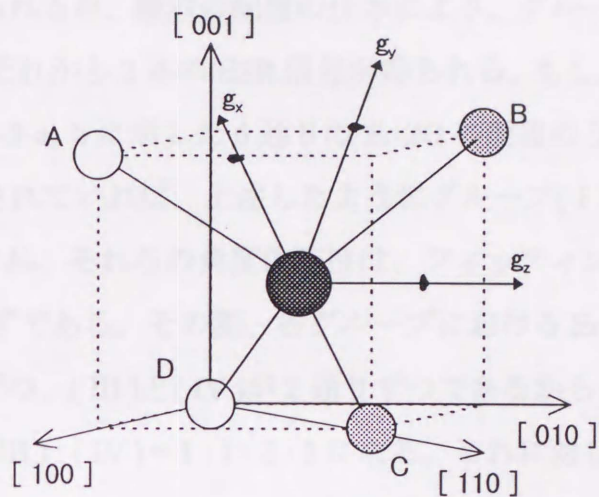


図 6-3-3-b 等価な結晶軸方向を向いた Er-2O 構造と g 値の異方性

に対する g 値の角度依存性における、フィッティング曲線(I)~(IV)に対応している。 g_z が[001]方向(成長方向)を向いている場合、酸素の配置の仕方により、(I)と(II)に分類され、2本のESR信号を示す。次に、 g_z が[100]、または[010]方向を向いている場合、計4つのEr-2Oの配置が考えられるが、酸素の配置の仕方により、グループ(III)と(IV)に2つずつ分けられ、それぞれから2本のESR信号が得られる。もし、試料中のB中心(Er-2O構造)が、図6-3-3-a, bに示した6通りのEr-2Oの配置のうち、いずれかに偏ることなく等しく形成されていれば、上述したようにグループ(I)~(IV)より、計4本のESR信号が観測され、それらの角度依存性は、フィッティング曲線(I)~(IV)のような傾向を示すはずである。その際、各グループにおけるEr-2Oの配置の仕方は、(I)と(II)が1通りずつ、(III)と(IV)が2通りずつであるから、4本のESR信号の強度比は、(I):(II):(III):(IV)=1:1:2:2になる。これに対して、実際の測定より得られたESR信号は、グループ(III)、(IV)に対する2本のみであり、グループ(I)、(II)に対するESR信号は観測できない。このことから、MOCVD成長によりEr-2O中心が形成される際、(III)、(IV)の配置が優先的であり、(I)、(II)の配置をとるEr-2Oは、ほとんど形成されていない可能性がある。観測されるESR信号のS/N比(信号と雑音の比)から考えて、(I)、(II)の配置をとるEr-2Oは、(III)、(IV)に対して、 10^{-2} ~ 10^{-3} 以下であると考えられる。C中心についても、B中心と同様の実験結果が得られており、これらのことはC中心に対しても同様に考えられる。

以上に、 g 値の異方性の解析から、Er-2Oに優先的な配置(配向)があるという考えを述べた。これに関して、PLE測定より得られた偏光特性⁸⁾とEXAFS測定^{6),7)}では、ESRとは異なる結果が得られている。以下に、PLE測定と、EXAFS測定より得られた、Er-2Oの配向に関して述べ、ESRで得られた結果と比較する。

PLE測定⁸⁾では、有効な発光Er³⁺(4f¹)中心(Er-2O)の4f殻を直接励起し、そのPLの偏光を観測している。その結果、[001](成長方向)、[110]、 $[\bar{1}10]$ 方向に偏光したPL強度に差が観測された。これらのうち、[110]、 $[\bar{1}10]$ 方向に偏光したPL強度の差については、図6-3-3-aのグループ(I)、または、(II)の配置をとるEr-2Oの数に差があるためであり、どちらかが優先的な配置であると結論している。ただし、ESR

で得られた、(I)、(II)と、(III)、(IV)間の関係に関しては、実験的に困難なため言及していない。また、[001] (成長方向) と[110]、あるいは、[001]と $\bar{1}10$ 方向に偏向した PL 強度の差に対する理由についても、特には述べていない。しかし、PLEの結果では、(I)、(II)の配置をとる Er-2O により、PL の偏光に差が生じるため、(I)、(II)の配置をとる Er-2O と、(III)、(IV)の配置をとる Er-2O の数には、それ程大きな差はないと予想している。それに対して、ESR の結果では、(III)、(IV)の配置に比べて、(I)、(II)の配置をとる Er-2O は圧倒的に数が少ないと予想され、両者の予想は異なっている。

また、EXAFS 測定^{6,7)}においても、入射 X 線を、[001] (成長方向)、[110]、 $\bar{1}10$ 方向に偏向した場合の実験が行われた。その結果、得られた EXAFS 信号には、有為な差は観測されなかったが、Er-2O の優先的な配置に関しては、特に言及していない。ESR や PL、PLE 測定からは、特定の明確な構造を持つ Er 中心が比較的少ないと考えられる、高 Er 濃度 ($[Er] = 4.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 領域の試料を EXAFS 測定では用いている。特に、第 5 章で述べたように、このような試料中での A~D 中心の濃度は、全 Er 濃度の~20 %程度である。また、EXAFS では試料中に存在する全ての Er 中心を同時に観測している。これらのことから、EXAFS 測定では、Er-2O の優先的な配置に関して言及しなかったと予想される。

Er-2O の優先的な配置についての、ESR と PLE 測定の結果の違いについては、例えば、以下のような可能性が考えられる。

- (1) ESR の B、C 中心と、PLE で観測している有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心とが対応していない可能性がある。その場合、両者の結果が異なっても矛盾しない。しかし、第 5 章から、本節 6.3 までで述べてきたように、最も有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心が効率よく形成されている低 Er 濃度 ($[Er] \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 領域の試料では、ESR 観測される $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心濃度の割合が~90 %を占め、それらのうち大部分は B または C 中心であり、B、C 中心の ESR 強度と、有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心の PLE 強度の Er 濃度依存性の傾向は対応している。また、g 値の異方性の解析より得られた B、C 中心の結晶場の対称性は、有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心に対する Er-2O 構造

のモデルに一致している。さらに、第 6 章で述べるように、B、C 中心は、照射下で ESR 強度に変化が見られ、光に対して応答があることから、発光に参与している可能性がある。これらのことから、有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心は、B または C 中心が対応している可能性は高いと考えられる。

- (2) 6.3.1 節で述べた、異方性の解析方法が、適当でない可能性が考えられる。ESR において、異方性の解析により不純物の配置について知見を得ることは、古くから多くの例があり、その手法は確立されている。しかし、本研究で取り扱った f 電子系については、まだ未知の部分が多く、有効スピンハミルトニアン(6.3.1)より得られる、(6.3.2)式を用いた異方性の解析方法は、f 電子に特有の方法である。これらのことから、B、C 中心に対して 2 本ずつしか ESR 信号が観測されないことには、まだよくわかっていない何らかの理由があるかもしれない。

この 2 つの可能性以外にも、第 3 の可能性が考えられる。PLE 測定では、(I)、(II)と、(III)、(IV)間の差について確認されているわけではなく、[001] (成長方向) と [110]、あるいは、[001] と $[\bar{1}10]$ 方向に偏向した PL 強度の差が Er-2O の配置の差に関係している可能性もあり、必ずしも ESR と PLE が一致していないとは限らないと考えられる。

6.3.4 D 中心の異方性

前節までに、A、B、C 中心に対する、異方性の結果について述べてきた。本節では、D 中心に関する異方性について述べる。第 5 章で図 5-3-4 に示した、D 中心に対する ESR スペクトルは、スペクトル強度の強いものと、弱いものの 2 種類の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心からなる。以後、これらのうち、強度の強い方を D-1 中心、弱い方を D-2 中心と表す。図 6-3-4 に、D の ESR スペクトルを改めて示した。D-1、D-2 中心からの信号に対して、それぞれ、1、2 と番号付けしてある。磁場方向は、[110] 方向付近を向いている。(a)、(b)共に酸素を共添加した試料であり、(a)は Er 濃度が低い試料 (#4)、(b)は Er 濃度が高い試料 (#7) からのものである。D-1 の ESR 強度は、D-2 に比べて、約 2 倍程度大きい。

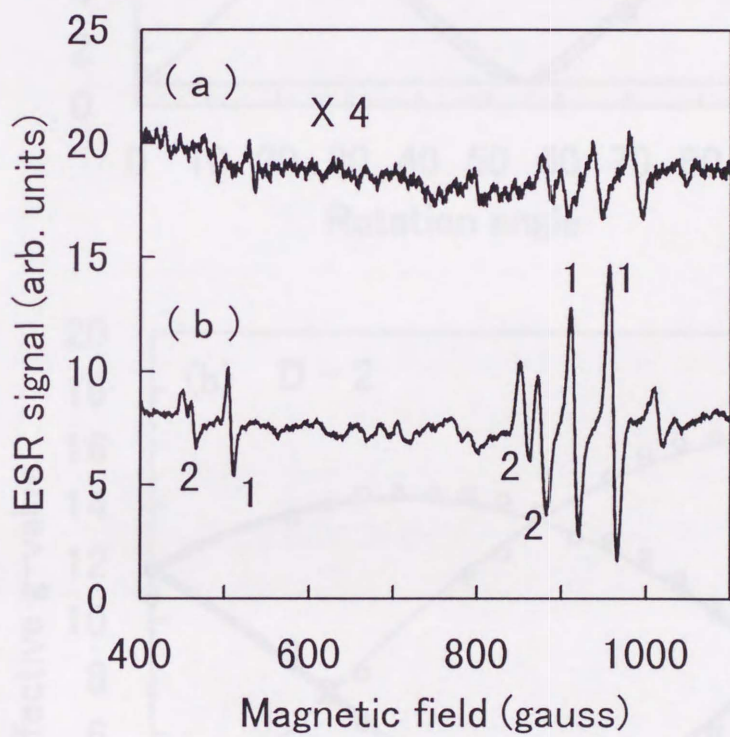


図 6-3-4 D-1、D-2 の ESR スペクトル

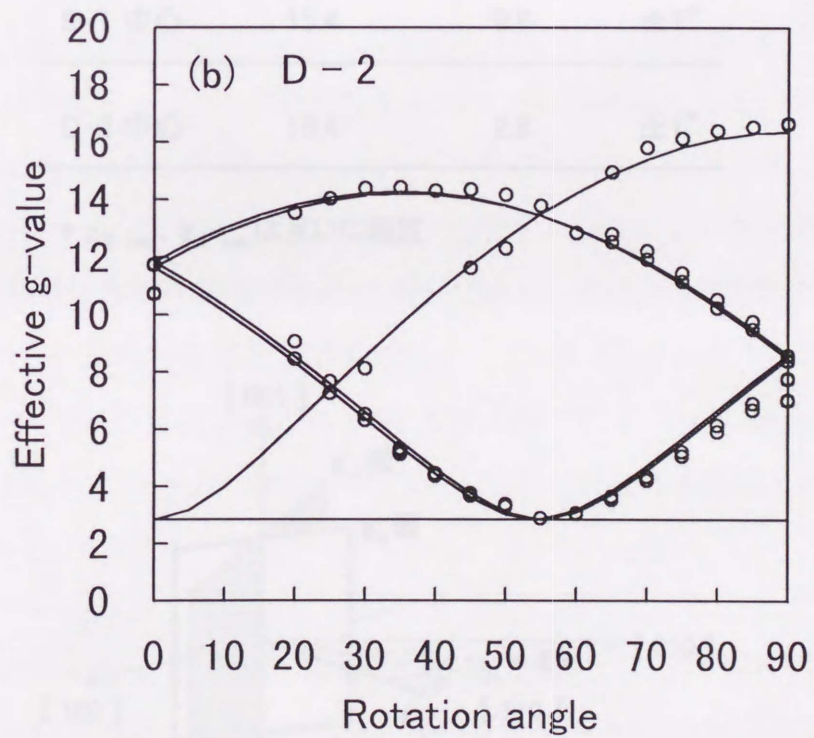
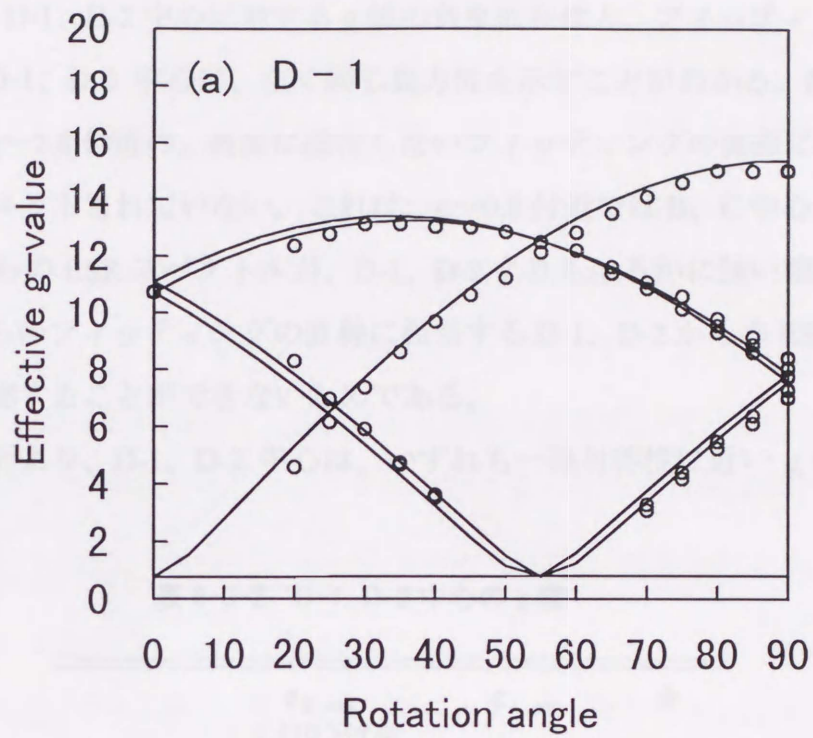


図 6-3-5 D-1、D-2 中心に対する、 g 値の角度依存性

図 6-3-5 に、D-1、D-2 中心に対する g 値の角度依存性と、フィッティングによる曲線を示した。D-1、D-2 中心は、全く同じ異方性を示すことがわかる。D-1 の $g \sim 0.8$ 付近、D-2 の $g \sim 2.8$ 付近の、角度に依存しないフィッティングの直線に相当する、データ一点がプロットされていない。これは、 $g \sim 0.8$ 付近では B、C 中心、 $g \sim 2.8$ 付近では A 中心からの ESR スペクトルが、D-1、D-2 よりもはるかに強い強度で観測されるため、これらのフィッティングの直線に相当する D-1、D-2 からの ESR スペクトルを、明確に観測することができないためである。

異方性の解析より、D-1、D-2 中心は、いずれも一軸対称性に近い g 値を持ち、対

表 6-3-2 D-1、D-2 中心の g 値

	$g_{\parallel \text{ exp.}}$ < 110 > 付近	$g_{\perp \text{ exp.}}$	ϕ
D-1 中心	15.4	0.8	$\pm 1^\circ$
D-2 中心	16.4	2.8	$\pm 1^\circ$

* $g_{\parallel \text{ exp.}}$ 、 $g_{\perp \text{ exp.}}$ は互いに垂直

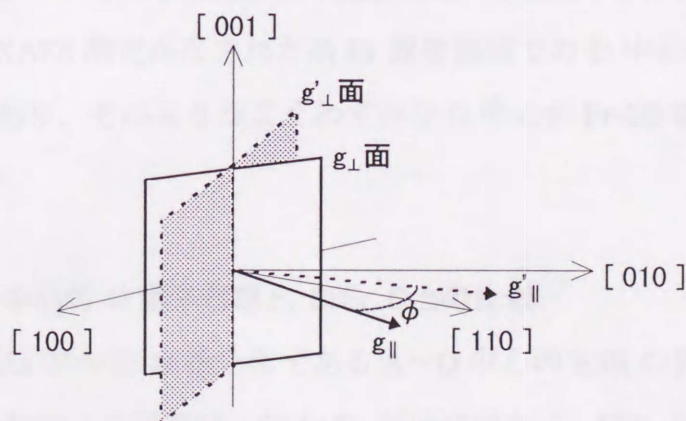


図 6-3-6 D-1、D-2 の主軸系

称軸は $\langle 110 \rangle$ 方向付近を向いていることがわかった。表 6-3-2 に、フィッティングより得られた、D-1、D-2 に対する主値、 $g_{\parallel \text{exp.}} (= g_{z \text{ exp.}})$ 、 $g_{\perp \text{exp.}} (= g_{x \text{ exp.}} = g_{y \text{ exp.}})$ を示す。表中の角度 ϕ は、対称軸($g_{\parallel \text{exp.}}$)が、 $\{001\}$ 面内で、 $\langle 110 \rangle$ 方向からずれた角度である。このずれは、D-1、D-2 共に $\phi \sim \pm 1^\circ$ と小さく、 $\langle 110 \rangle$ 軸対称に非常に近いことがわかる。例として、 $g_{\parallel \text{exp.}}$ が、 $[110]$ 方向にある場合の、 g 値の主軸系を図 6-3-6 に示した。 $[110]$ の他に、これと等価な結晶軸として、 $[\bar{1}10]$ 、 $[101]$ 、 $[\bar{1}01]$ 、 $[011]$ 、 $[0\bar{1}1]$ があり、それぞれに対して、図 6-3-6 と同様な主軸系が考えられる。一般的に、 $\langle 110 \rangle$ 軸対称な ESR 中心に対しては、上に述べた 6 つの等価な結晶軸方向 ($[110]$ 、 $[\bar{1}10]$ 、 $[101]$ 、 $[\bar{1}01]$ 、 $[011]$ 、 $[0\bar{1}1]$) を向いた配置が考えられるが、磁場の回転面($\bar{1}10$)に対して等価なものに分類すれば、4 つのグループに分けられ、4 本の ESR 信号が観測される。D-1、D-2 (図 6-3-5) では、 $\langle 110 \rangle$ 軸から角度 ϕ のずれがあるために、6 本になる。

D-1、D-2 中心は、 $\langle 110 \rangle$ 軸対称に近い結晶場にあることから、 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ が置換位置を占めているとは考えにくく、格子間位置を占めていると予想される。従って、図 6-3-2 に示したような、Er-2O 構造とは、全く異なった構造を持つと考えられる。しかし、D-1、D-2 中心に対して、 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ の周囲の原子配置を、ESR の異方性の解析から得られた結晶場の対称性のみから推測するのは困難である。EXAFS の結果^{6,7)}からは、複数種類ある Er 中心の平均的な最近接原子配置として、図 6-3-2 のような Er-2O 構造が支持されるが、EXAFS 測定がなされた高 Er 濃度領域での D 中心の割合は、全 Er 濃度の $\sim 1\%$ 未満であり、そのようなごくわずかな D 中心が Er-2O 構造とは異なっても矛盾はしない。

6.3.5 Er-O 複合中心の 4f 電子状態と、Si:Er, O との比較

前節までに、GaAs 中の Er-O 複合体である A~D 中心の ESR の異方性について述べてきた。酸素共添加による効果は、GaAs:Er だけではなく、Si:Er においても非常に注目されている。最近、イオン注入法により、Si に Er と酸素を共添加した試料に対して ESR 測定がなされ、Er-O 複合中心からの ESR スペクトルが検出された⁹⁾。本節で

表 6-3-3 Si⁹⁾、および、Y₂O₃¹⁰⁾中の Er³⁺(4f¹¹)中心の g 値

	g_1	g_2	g_3	$\bar{g} = 1/3(g_1 + g_2 + g_3)$
Si:Er, O	0.80	5.45	12.60	6.28
C _{1h} 対称	~<111>	<110>	<112>	
Y ₂ O ₃ :Er				
(C ₂ site)	1.645	4.892	12.314	
(C _{3i} site)	3.319 (= g _⊥)		12.176 (= g _∥)	

は、Si 中の Er-O 複合中心に対する ESR の結果を引用し、本研究における GaAs 中の Er-O 複合中心の結果と比較を行い、さらに、これらの 4f 電子状態について述べる。

Si に、Er と酸素をイオン注入した試料の ESR 測定によると、Si 中の Er³⁺(4f¹¹)中心の g 値は、Er 添加 Y₂O₃ 中の Er³⁺(4f¹¹)中心の g 値と、ほぼ一致している。Y₂O₃ 中で、Er³⁺(4f¹¹)中心は、Er 酸化物である Er₂O₃ と同一の構造をとる¹⁰⁾。また、同じ試料に対して、EXAFS 測定も行われ¹¹⁾、Er の最近接原子配置として、Er₂O₃ 構造とほぼ同じであることが示された。この他にも、float-zone (FZ)法に比べて、酸素不純物濃度の高い Czochralski-grown (CZ)法による Si 基板に、Er をイオン注入した試料の EXAFS 測定においても、Er の最近接原子配置は、Er₂O₃ 構造と同じであることが報告されている¹²⁾。これらのことから、Si 中での Er-O 複合体の最近接原子配置として、6 つの酸

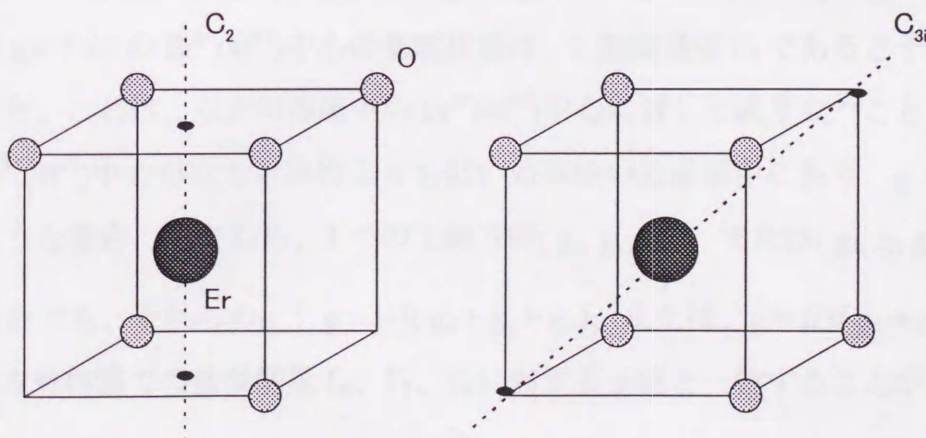


図 6-3-7 2 種類 Er₂O₃ 構造

素が Er の隣に位置した Er_2O_3 構造が考えられている。表 6-3-3 に、上に述べた、酸素と Er をイオン注入した Si:Er の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の g 値⁹⁾と、Er 添加 Y_2O_3 中の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の g 値¹⁰⁾を示す。 Er_2O_3 構造には、2 回軸対称 (C_2 site) と 3 回軸対称 (C_{3i} site) の 2 種類の格子位置が有り、 Y_2O_3 中の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心に対しても同様である。図 6-3-7 に、これらの 2 種類の Er_2O_3 構造を示した。Si 中の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の g 値は、主軸は、 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 112 \rangle$ の 3 方向付近を向き (ただし、若干のずれはある)、単斜晶系 C_{1h} の対称性を示す。その値は、 Er_2O_3 構造の 2 回軸対称 (C_2 site) に近い。表 6-3-3 に示した、Si 中の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の g 値とその主軸方向を、本研究で得られた A~D 中心に対するそれらと比較すると、D 中心が比較的近い g 値を持つものの、お互いに全く異なっている。これは、Er-2O 構造を持つ GaAs:Er, O と、 Er_2O_3 構造を持つ Si:Er, O の違いによるものである。

表 6-3-3 には、Si 中の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心に対する、 $\bar{g} (= g_1 + g_2 + g_3)$ の値も示している。次にこれについて述べる。第 2 章で、 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の 4f 電子準位の基底多重項 ${}^4I_{15/2}$ は、立方対称性の結晶場中で、2 本の 2 重縮退項 Γ_6 、 Γ_7 と、3 本の 4 重縮退項 Γ_8 の計 5 本の準位に分裂し、このような場合に、ESR 観測される基底状態は、これら Γ_6 、 Γ_7 、 Γ_8 のうちのいずれかであることを述べた。これらの 4f 電子の波動関数 Γ_6 、 Γ_7 、 Γ_8 は、理論計算により求められている (ただし、 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心は完全なイオンの状態にあるとしている)¹³⁾。このことから、第 5 章では、 Γ_7 に対して予想される g 値 ($g = 6.0$) と、GaAs 中の等方的な $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の g 値 ($g = 5.95$) が、非常に近い値であることから、この $g = 5.95$ の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の基底状態は、2 重縮退項 Γ_7 であると予想されることを述べた。これは、立方対称場中の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心に対して成り立つことであるが、仮に、 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心が立方対称性よりも低い対称性の結晶場中にあり、 g 値が異方性を示すような場合、すなわち、3 つの主軸方向 (g_x, g_y, g_z)、または (g_1, g_2, g_3)、を持つような場合でも、それらの \bar{g} [$\bar{g} = 1/3(g_x + g_y + g_z)$ 、または、 $\bar{g} = 1/3(g_1 + g_2 + g_3)$] の値は、立方対称場での波動関数 Γ_6 、 Γ_7 、 Γ_8 に対する g 値と一致することが予想される¹⁴⁾。表 6-3-3 に示した様に、Si 中の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心に対しては、 $\bar{g} = 6.28$ であり、 Γ_7 の $g = 6.0$ に近い値であることから、その基底状態は、立方対称場での Γ_7 に相当するもの

であると結論している⁹⁾。

表 6-3-4 に、本研究で得られた GaAs 中の $g = 5.95$ 、B、C、D-1、D-2 中心に対する \bar{g} ($= g_x + g_y + g_z$) と、波動関数 Γ_6 、 Γ_7 の g 値¹³⁾を示した。等方的な $g = 5.95$ の場合には、 $\bar{g} = g$ である。また、波動関数 Γ_8 の g 値は、明確に求めることができないために、表中には示していない。これは、 Γ_8 の g 値は、 Γ_6 、 Γ_7 とは異なり、結晶場パラメータの大きさに依存して変化するため、結晶場ハミルトニアンが具体的にわからないと、 g 値を求めることが困難なためである。表 6-3-4 に示した値を比較すると、第 5 章で述べたように、 $g = 5.95$ が Γ_7 に近い値を持つが、その他に、D-1 中心が Γ_7 に、D-2 中心が Γ_6 に近い値を持つことがわかる。また、B、C 中心の値は、 Γ_6 、 Γ_7 とは全く異なっている。これらのことから、D-1 中心の基底状態は Γ_7 に、D-2 中心の基底状態は Γ_6 に相当している可能性がある。理論計算の報告によれば、 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心 ($J = 15/2$) の場合、結晶場ハミルトニアンが 4 配位的な立方対称や、Tetrahedral 対称 (正四面体) の場合には Γ_7 が、6 配位的な Octahedral 対称 (正八面体) の場合は Γ_8 が基底状態になり、それらの中間的な結晶場ハミルトニアンの場合には、 Γ_6 が基底状態になる¹³⁾。一方、 Γ_6 、 Γ_7 のいずれとも一致しない B、C 中心の基底状態に対しては、次の 2 つの可

表 6-3-4 GaAs 中の $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心の \bar{g} 値と、 Γ_6 、 Γ_7 の g 値

	$\bar{g} = 1/3(g_x + g_y + g_z)$
$g = 5.95$	5.95
B 中心	0.78
C 中心	0.70
D-1 中心	5.7
D-2 中心	7.3
Γ_6	6.8
Γ_7	6.0

能性が考えられる。

- (1) Γ_8 が基底状態である可能性がある。立方対称の場合、 Γ_8 は 4 重縮退項であるが、B、C 中心のように 2 回軸対称である場合、立方対称場で 3 本あった Γ_8 は、さらに 2 本ずつの 2 重縮退項に結晶場分裂し、計 6 本になる。(この時、 $^4I_{15/2}$ 多重項は、 Γ_6 、 Γ_7 と合わせて、最大の計 8 本に分裂する。) これらのうちのいずれかが B、C の基底状態になる可能性がある。
- (2) これまで比較してきた、理論計算による、立方対称場での $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心に対する波動関数 Γ_6 、 Γ_7 、 Γ_8 は、 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ が完全にイオン状態にあると仮定した場合のものである。従って、GaAs 中の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心に対しては、共有結合の影響があるために、理論計算の結果と一致するとは限らない。特に、B、C 中心の場合には、他の $g = 5.95$ や、D-1、D-2 中心に比べて、最近接原子である酸素や As との共有結合性の影響が非常に大きく、 Γ_6 、 Γ_7 、 Γ_8 とは異なった電子状態にあることも予想される。

以上に述べたように、Si 中と GaAs 中の Er-O 複合中心では、それぞれ、有効 g 値、および、複合中心の構造が全く異なっている。

6.4 光照射 ESR

6.4.1 測定系

希土類は、その優れた発光特性が注目され、光学的に応用されてきた元素であり、希土類添加半導体もそのような観点から研究されている。希土類の発光は、4f 殻内遷移によるものであるから、もし、外部から励起光を照射し、希土類が発光している状態と、励起光の照射を止めて、希土類が基底状態にある時で、f 電子系の ESR に違いがあれば、半導体中希土類の発光に関して、ESR から知見が得られる可能性がある。第 1 章で述べたように、一般的に、希土類添加半導体の発光効率は非常に低く、発光強度も弱い。しかし、本研究で研究対象とした酸素共添加 GaAs:Er は、非常に高効率で発光を示す $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心が形成されている光学的に優れた試料であり、このような、

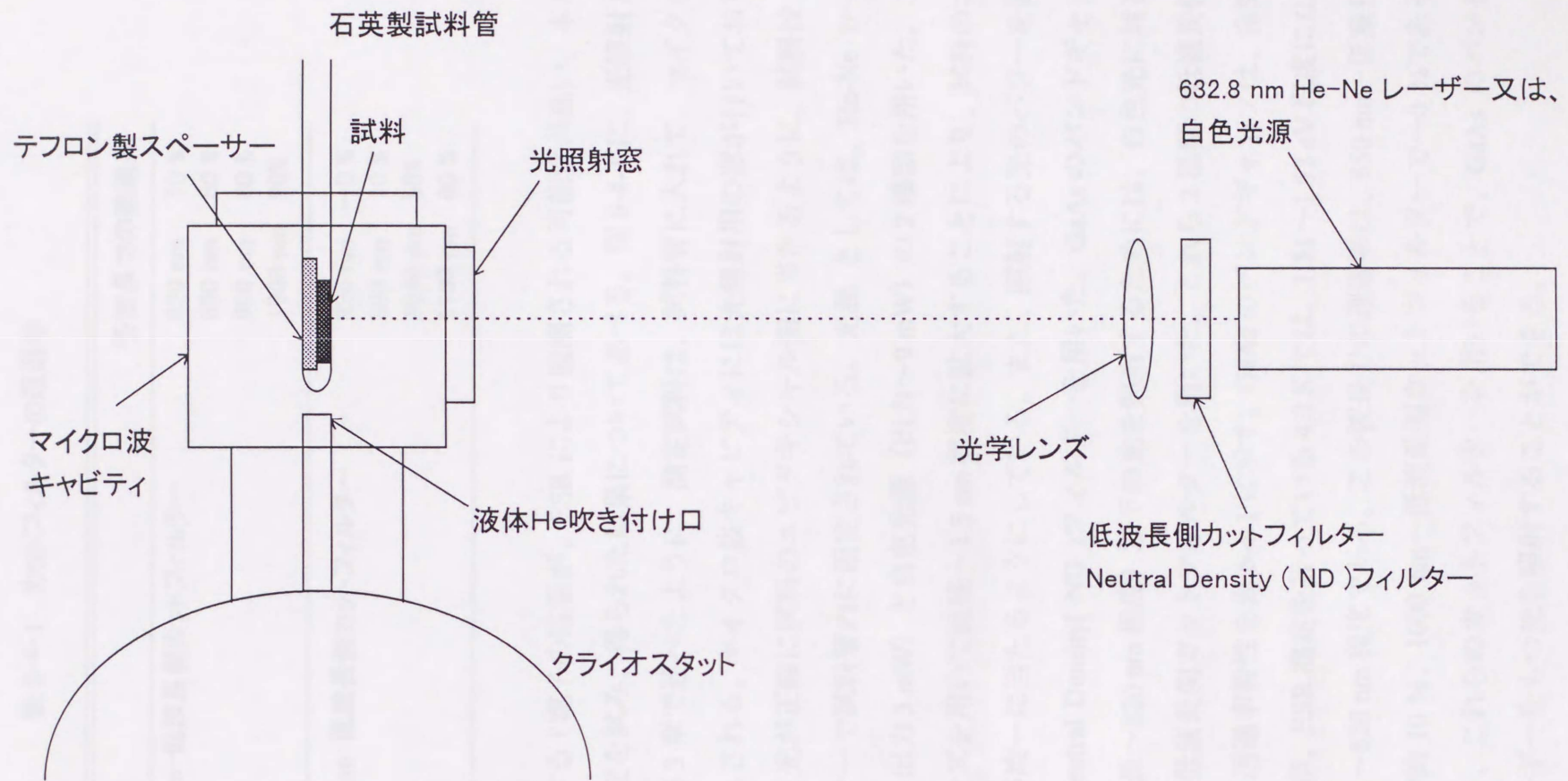


図 6-4-1 光照射 ESR 測定系

表 6-4-1 カットフィルターの透過率

	各波長での透過率	
	850 nm-低波長側カットフィルター	820 nm
	850 nm	50 %
	900 nm	80 %
	1000 nm	90 %
1000 nm-低波長側カットフィルター	820 nm	~0 %
	880 nm	10 %
	1000 nm	50 %
	1180 nm	80 %

外部からの光に対する f 電子の応答が、ESR により観測される可能性が高い。本章では、光照射 ESR 測定を試み、得られた結果について述べる。図 6-4-1 に、光照射 ESR の測定系を示す。第 3 章で述べたように、測定試料は、試料管に入れて、マイクロ波キャビティ内に挿入される。マイクロ波キャビティには光照射用の窓が付いており、外部から導入された光が正確に試料のエピタキシャル面に当たるように、試料は、テフロン製のスペーサーで試料管内に固定されている。光源としては、He-Ne レーザー（波長 632.8 nm、出力 3 mW）と白色光源（出力 ~9 mW）の 2 種類を用いた。これらの光を、光学レンズを用いて直径 ~1.5 cm 程度に拡大することにより、試料のエピタキシャル面に光が均一に当たるようにしている。また、照射する光のパワーを変化させるためには、Neutral Density (ND) フィルターを用いた。GaAs のバンドギャップ（ $E_g \sim 1.51$ eV、波長 ~820 nm 程度）以下の光を照射するためには、白色光に対して、850 nm、1000 nm-低波長側カットフィルターを用いた。これら 2 種類の低波長側カットフィルターの、透過率特性を表 6-4-1 に示す。GaAs のバンドギャップは、室温では約 1.42 eV であるが、ESR 測定を行っている 4.2 K では、1.51~1.52 eV 程度になり、波長に換算すれば、~820 nm 程度である。この波長での透過率は、850 nm-低波長側カットフィルターで約 10 %、1000 nm-低波長側カットフィルターで ~0 % であるから、白色光に対して、これらのカットフィルターを用いることで、GaAs のバンドギャップ以下のエネルギーをもつ光を照射することができる。

6.4.2 光照射による ESR の変化

図 6-4-2 に、He-Ne レーザー (632.8 nm) を照射した時の ESR スペクトルを、A、B 中心に対して示した。外磁場方向は、[110]である。左側が A 中心、右側が B 中心の ESR スペクトルであり、それぞれ、上がレーザー光を照射していない、通常の測定と同じ場合のスペクトル(off)、下がレーザー光を照射しながら測定した場合のスペクトル(on)である。レーザー光の照射下で、B 中心のスペクトルが、減少することがわかる。レーザー光を照射しない場合(off)と照射している場合(on)の ESR 強度を比較すると、レーザー光 on の ESR 強度は平均して約 30%程度減少している。また、変化するのは ESR 強度のみで、その他の g 値、ESR 線幅等には変化はない。これに対して、A 中心の ESR スペクトルには、レーザー光を照射しても、全く変化は見られない。また、 $g=5.95$ 、C、D-1、D-2 中心についても、A 中心と同様に、レーザー光を照射しても、全く変化は見られなかった。図 6-4-2 に示した、B 中心に対する ESR 強度の変化は、光源として He-Ne レーザー (632.8 nm) を用いているが、白色光をそのまま照射しても (カットフィルターは使用しない)、同様の変化が得られる。この場合にも、やはり、B 中心以外の $g=5.95$ 、A、C、D-1、D-2 中心の ESR スペクトルには変化はない。

図 6-4-3 に、光照射下での B 中心に対する ESR 強度の変化の、He-Ne レーザーのパワー依存性を調べた結果を示す。He-Ne レーザーパワーは、ND フィルターを用いることにより変化させた。縦軸 I_{on} / I_{off} は、レーザー照射下での ESR 強度を、照射しない場合の ESR 強度で割ったものであり、レーザーパワーが 0 mW (レーザー off) で、1 である。約 $1.0 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 程度で ESR 強度の減少量は、ほぼ飽和している (減少量約 30%) と考えられる。

次に、白色光源と低波長側カットフィルターを組み合わせ、GaAs のバンドギャップ以下のエネルギーを持つ光を照射した場合の、ESR スペクトルの変化について述べる。図 6-4-4 に、ギャップ以下の光を照射した場合の、A、B、C 中心に対する ESR スペクトルを示した。850 nm-カットフィルター、1000 nm-カットフィルターのどちらを用いた場合にも、同じ結果が得られた。外部磁場は[110]方向を向いているの

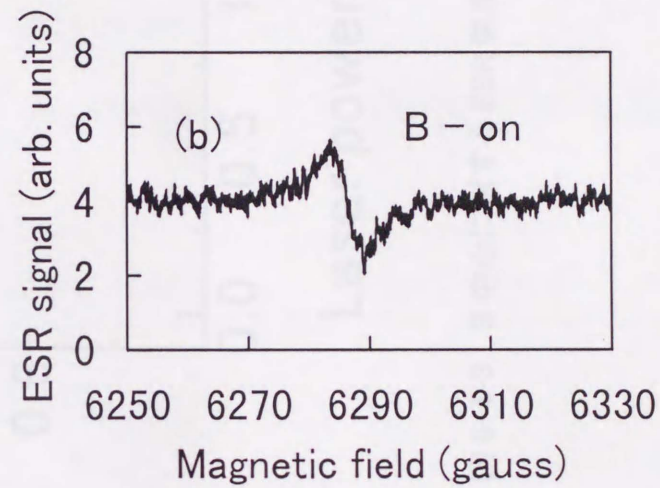
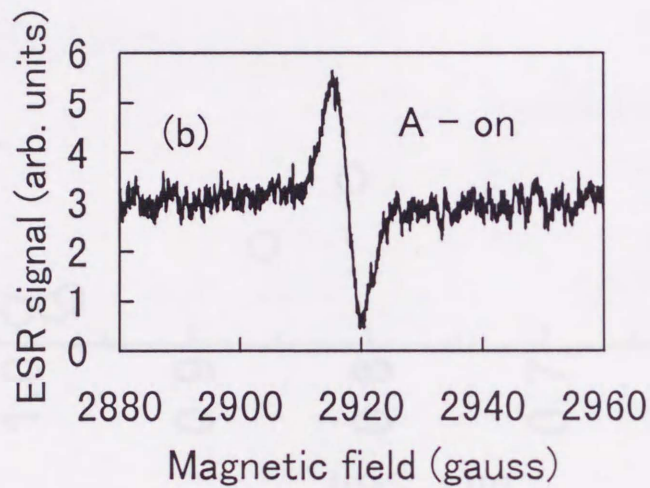
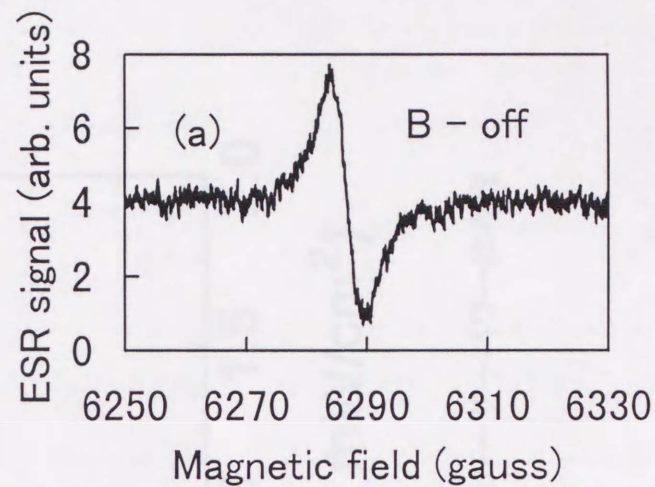
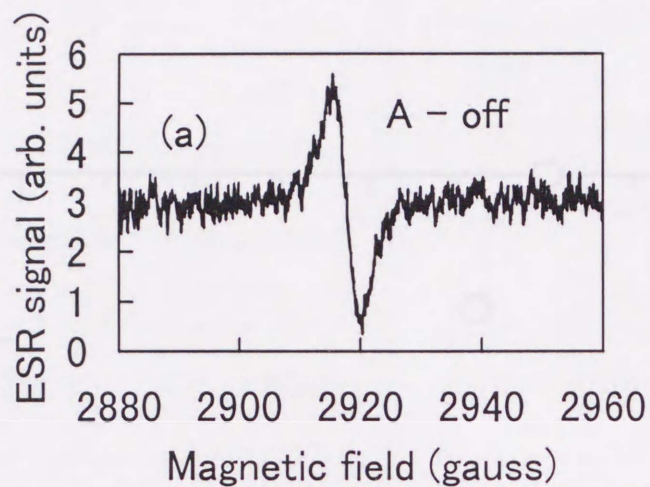


図 6-4-2 He-Ne レーザー照射下での ESR

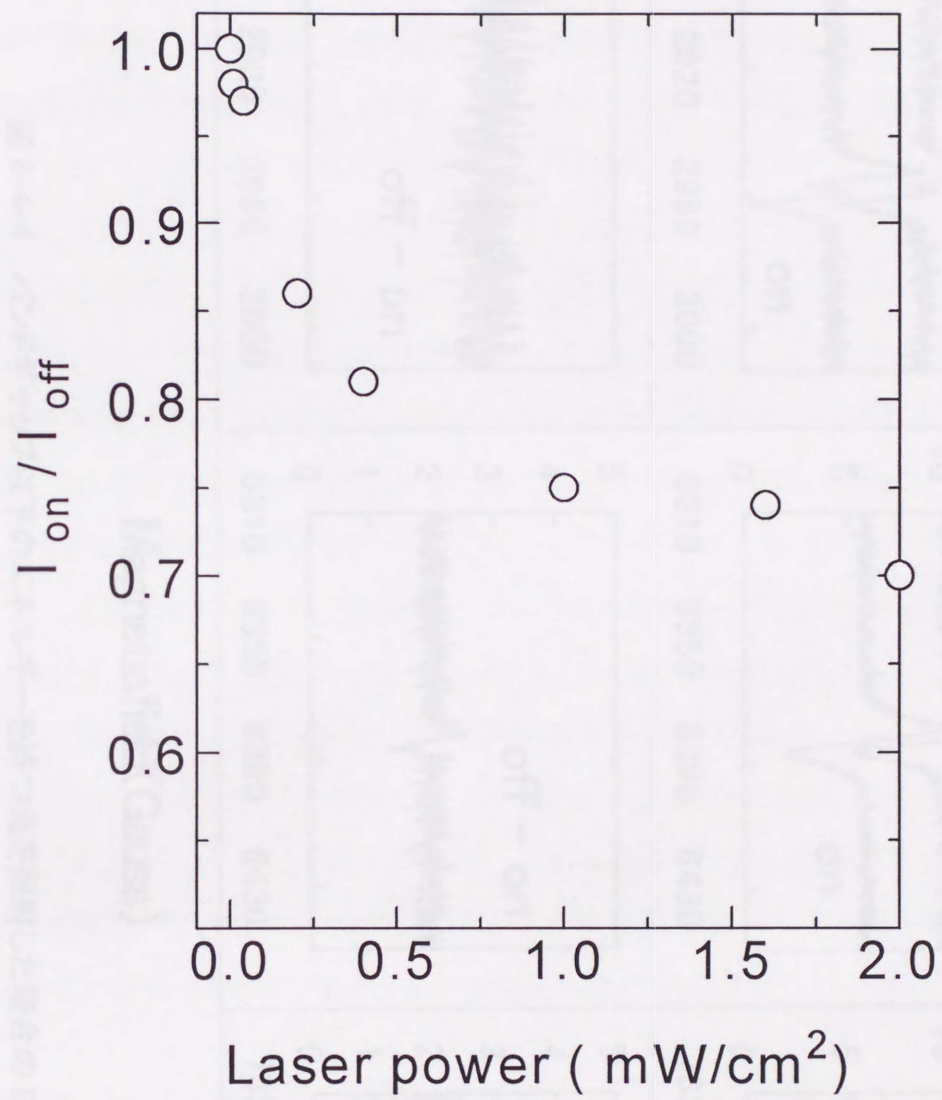


図 6-4-3 B 中心に対する ESR 強度のレーザーパワー依存性

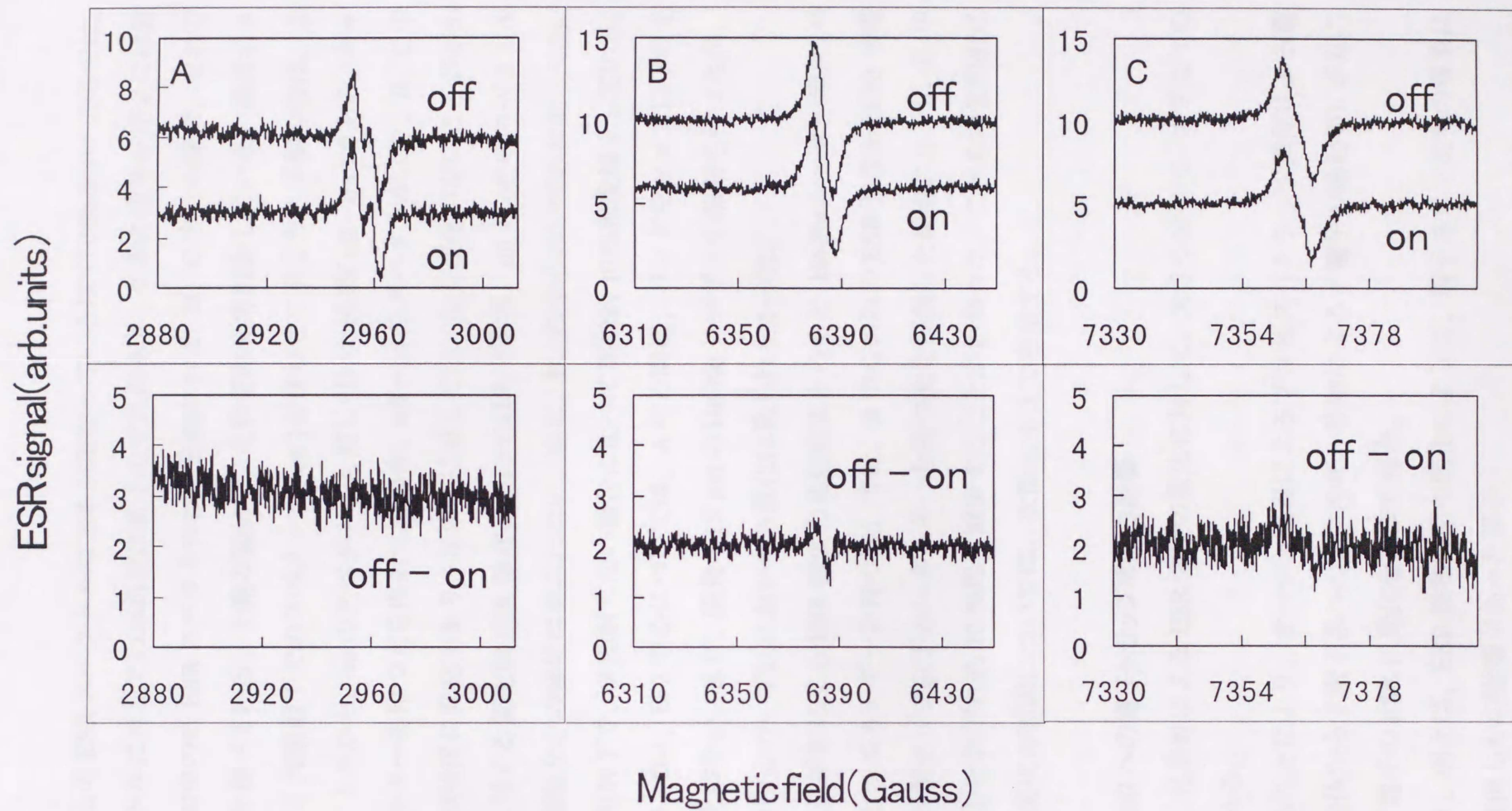


図 6-4-4 バンドギャップ以下のエネルギーを持つ光を照射した場合の ESR スペクトル

で、A、B、C 中心の ESR スペクトルは 2 本が重なっているはずであるが、ここでは、A 中心のスペクトルに対してのみ角度に若干のずれがあり、2 本の信号が完全には重なっていない。図中の各 ESR スペクトルは、左側から A、B、C 中心の順で、それぞれ上下 2 枚の図を並べている。上側の図には、それぞれ光照射をしていない通常のスぺクトル(off)と、光照射下でのスペクトル(on)を合わせて示した。下側の図は、上側の off のスペクトルから、on のスペクトルを差し引いた結果(off-on)である。ギャップ以下のエネルギーを持つ光を照射した場合、off-on のスペクトルより、B、C 中心に対して、その強度に変化があり、A 中心に対しては、全く変化がないことがわかる。B、C 中心に対する変化は ESR 強度についてのみであり、on と off のスペクトルに、g 値、ESR 線幅などの変化は見られない。また、B、C 中心のいずれに対しても、ESR 強度は、光照射下で、光照射しない場合に比べて平均約 10%程度減少している。この他の $g=5.95$ 、D-1、D-2 中心については、A 中心同様、バンドギャップ以下の光を照射しても変化はない。また、波長 $1.15 \mu\text{m}$ の He-Ne レーザーの照射も行ったが、その結果、A~D 中心のいずれにおいても変化は見られなかった。

以上に述べた、光照射による ESR 強度の変化をまとめると、He-Ne レーザー照射(バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光)では、B 中心のみの ESR 強度が約 30%程度減少し、バンドギャップ以下のエネルギーを持つ光を照射した場合には、B、C 中心の ESR 強度が、それぞれ約 10%程度減少することがわかった。これらの光照射による ESR 強度の変化の原因については、次節 6.4.3 で考察する。

6.4.3 光照射 ESR への電子トラップ準位の影響

前節に述べた、光照射による ESR 強度の変化に対して、大きく分けて、まず 2 つの可能性が考えられる。

- (1) 光を照射することにより、オージェ過程によるプロセス(トラップ準位による電子の捕獲、母体から f 電子系へのエネルギー移動による f 電子の励起等)が起こり、それが f 電子の ESR に変化を及ぼす場合。
- (2) 光照射により、例えば、ESR 緩和時間の変化のような、電子スピン共鳴の現象に対して、直接何らかの影響があった場合。

これらのうち、(2)の ESR 緩和時間の変化などが、もし起こっていれば、おそらく ESR 線幅の変化なども同時に観測されることが予想される。また、(1)のオージェ過程以外で、GaAs 母体の格子系や、f 電子系に対して、ESR に影響を与えるような変化が起きているとすれば、ESR 強度だけではなく、ESR 線幅や g 値などの ESR スペクトルの形状に対する変化と、B、C 中心以外の ESR 中心に対する変化も観測されることが予想される。しかし、前節で述べたように、光照射により変化するのは、ESR 強度のみである。また、光照射下での ESR 飽和特性にも変化はなく、ESR 緩和時間の変化については考えにくい。ただし、現時点では、(2)の可能性を完全には否定できない。また、これらの可能性以外にも、何か他に原因がある可能性も否定できない。これらのことから、本節では、光照射による ESR 強度の変化に対する原因として、(1)のオージェ過程によるプロセスが起こり、それが f 電子の ESR に変化を及ぼす可能性が高いとして、以下に考察を行う。

図 6-4-5 に、光照射をした際に起こる、オージェ過程を示した。(a)はバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光 (632.8 nm-He-Ne レーザー) を照射した場合、(b)はバンドギャップ以下のエネルギーを持つ光 (低波長側カットフィルター + 白色光) を照射した場合に対応している。バンドギャップ以上の光を照射した場合、(a)電子が伝導帯に励起され、(II)Er³⁺(4f¹¹)が形成するトラップ準位に、電子が捕獲される。(III)トラップ準位に捕獲された電子と正孔が再結合し、(IV)再結合エネルギーが GaAs 母体から Er の f 電子系へ移動し、(V)f 電子系が基底状態から励起される。バンドギャップ以下の光を照射した場合には、(b)電子が、直接、トラップ準位へ励起される。その後の(II)~(V)の過程は、バンドギャップ以上の光を照射した場合と同じである。以上に述べた、(aI)~(V)、または、(bI)~(V)の過程で、Er³⁺(4f¹¹)中心からの ESR 強度に減少が見られる可能性があるのは、(II)Er³⁺(4f¹¹)が形成するトラップ準位に電子が捕獲された場合と、(V)f 電子系が基底状態から励起された場合である。これらの(II)と、(V)の過程で、ESR 強度が減少する理由を次に検討する。

(II)の場合

トラップに電子が捕獲された際、局所的な格子歪みが起こると考えられる¹⁵⁾が、格子が歪む(結晶場が変化する)ことにより、f 電子の状態(波動関数)に若干の変化

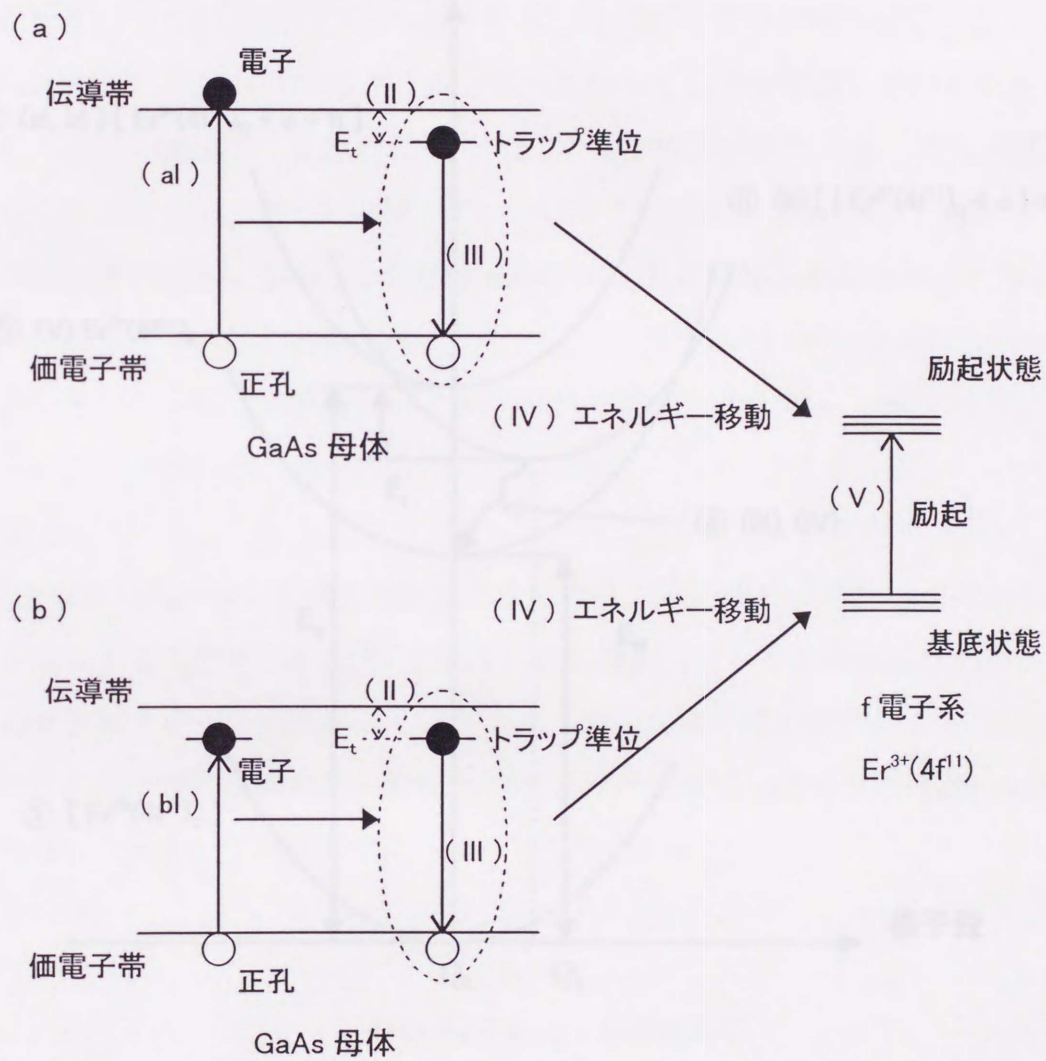


図 6-4-5 光照射によるオージェ過程

(a) バンドギャップ以上のエネルギー

(b) バンドギャップ以下のエネルギー

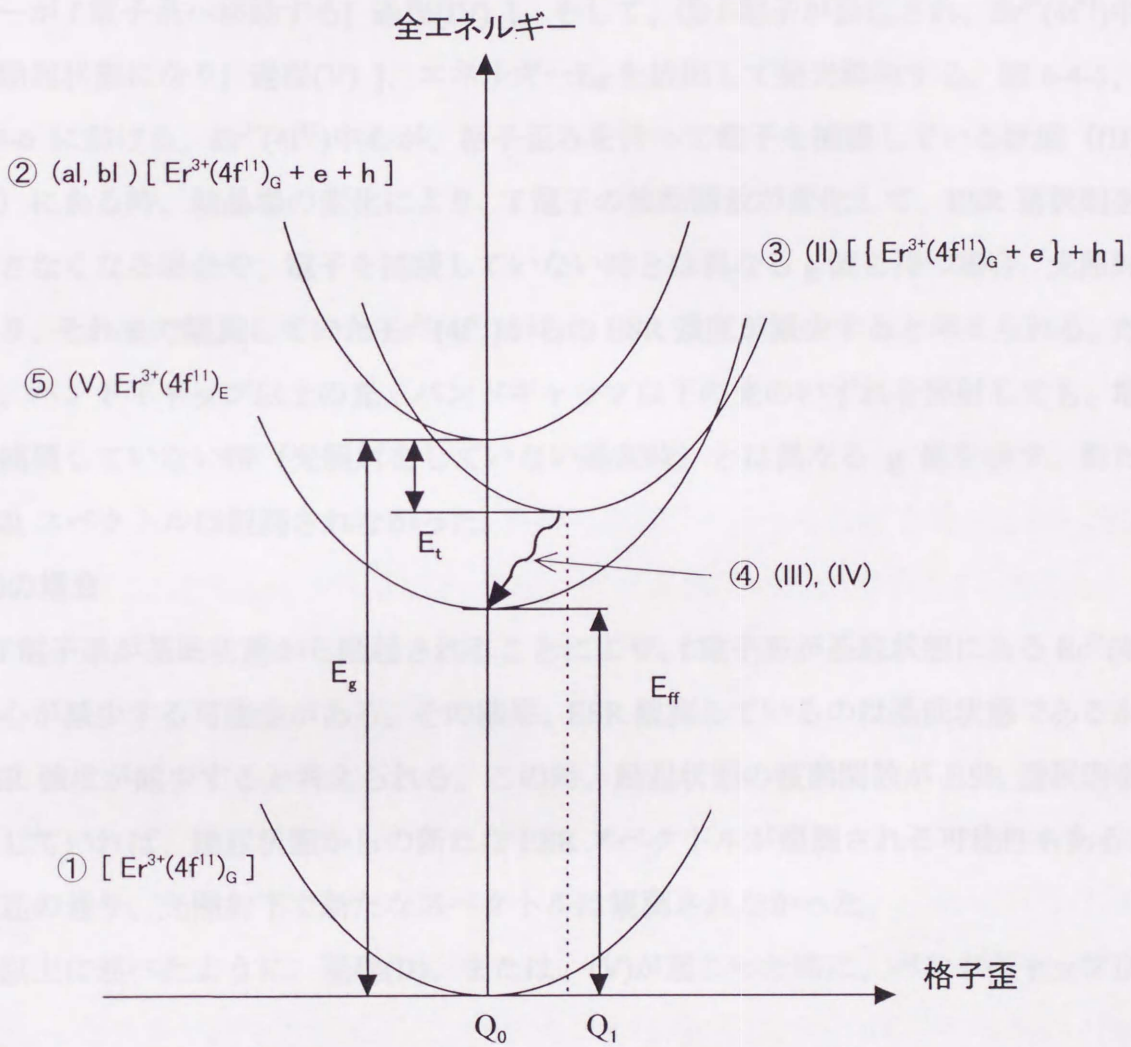


図 6-4-6 配位座標モデルによる、オージェ過程における全系のエネルギー

が生じると考えられる。これを、配位座標モデルで、図 6-4-6 に簡単に示した。まず、① GaAs、 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心は原子基底状態にあり、② 光照射により、GaAs 中に電子と正孔が生成する[過程(aI)または(bI)]。次に、③ 格子歪 Q_1 を伴って、トラップ準位に電子が捕獲される[過程(II)]。④ 電子と正孔が再結合し[過程(III)]、その再結合エネルギーが f 電子系へ移動する[過程(IV)]。そして、⑤ f 電子が励起され、 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心は励起状態になり[過程(V)]、エネルギー E_f を放出して発光緩和する。図 6-4-5、図 6-4-6 における、 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心が、格子歪みを伴って電子を捕獲している状態 (II)、③) にある時、結晶場の変化により、f 電子の波動関数が変化して、ESR 選択則を満たさなくなる場合や、電子を捕獲していない時とは異なる g 値を持つ場合、光照射により、それまで観測していた $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ からの ESR 強度が減少すると考えられる。ただし、バンドギャップ以上の光、バンドギャップ以下の光のいずれを照射しても、電子を捕獲していない時 (光照射をしていない通常時) とは異なる g 値を示す、新たな ESR スペクトルは観測されなかった。

(V) の場合

f 電子系が基底状態から励起されることにより、f 電子系が基底状態にある $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心が減少する可能性がある。その結果、ESR 観測しているのは基底状態であるから、ESR 強度が減少すると考えられる。この時、励起状態の波動関数が ESR 選択則を満たしていれば、励起状態からの新たな ESR スペクトルが観測される可能性もあるが、前述の通り、光照射下で新たなスペクトルは観測されなかった。

以上に述べたように、過程(II)、または、(V)が起こった時に、バンドギャップ以上

表 6-4-2 n 型、p 試料の特性

試料	酸素 共添加	Er 濃度 ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	酸素濃度 ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	キャリア濃度(300 K) ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)
#14 (n 型)	あり	10	2.5	0.23 [Se] ~ 7.1
#15 (p 型)	あり	18	8.5	1.0 [Zn] ~ 1.6

の光照射により、B 中心の ESR 強度が、バンドギャップ以下の光照射により、B、C 中心の ESR 強度が減少する可能性が考えられる。これらの(II)と(V)の可能性に対して、(II)が原因で ESR 強度が減少するならば、Er 濃度とキャリア濃度が同程度の試料を ESR 測定すれば、ほとんど B、C 中心の ESR スペクトルは観測されなくなることが予想される。GaAs 中のドナー準位は非常に浅く、伝導帯の下～数 meV であるから、そのような n 型試料では、ESR 測定温度 4.2 K で、全てのキャリア電子がトラップ準位に捕獲されている可能性が高いため、光照射時の過程(II)と同じ状況になっていると考えられるからである。このことについて、Se 添加 n 型試料と、Zn 添加 p 型試料の ESR 測定により調べた。まず、表 6-4-2 に、これらの n 型、p 型試料の特性を示した。成長温度は 500°C、成長方向は[001]であり、第 5 章で示した試料と同じ条件である。n 型試料では、添加した Se 濃度に対して、室温でのキャリア濃度は 1 桁程度少ない。これについては、n 型試料では、キャリアが Er が形成したトラップ準位に捕獲されていることや、後でのべるような、Er 以外の不純物などがつくる格子欠陥による補償が考えられる。(II)の過程が原因で B、C 中心の ESR 強度が減少していると考え、n 型試料では、キャリアがトラップ準位に捕獲されることで、B、C 中心の ESR 強度が減少するが、p 型試料では、特に変化はしないと予想される。

図 6-4-7 に、n 型、p 型試料に対する ESR 強度を示した。薄い色が n 型、濃い色が p 型試料に対する結果である。いずれの試料においても、 $g = 5.95$ 、D-1、D-2 中心からの ESR スペクトルは観測できなかった。また、A、B、C 中心からは、いずれも ESR 線幅が非常に広い、ブロードな ESR スペクトルが観測された。これらの ESR 線幅は、n 型、p 型試料で同程度であり、A 中心が ~ 13 G、B 中心が ~ 40 G、C 中心が ~ 100 G 程度である。これに対して、第 5 章、図 5-4-3 で示したように、中 Er 濃度領域での ESR 線幅は、A が ~ 5 G、B が ~ 15 G、C が ~ 25 G 程度であるから、n 型、p 型試料では、ESR 線幅が広がっており、キャリア不純物を入れたことにより結晶性が低下し、ESR 緩和時間が短くなった可能性がある。このような ESR 線幅の広がりにより、C 中心に対する ESR 強度は、スペクトル強度が非常に弱く、定量評価できなかった。そのため、図 6-4-7 には、C 中心に対する ESR 強度はプロットしていない。ESR 観測されなかった、 $g = 5.95$ 、C、D-1、D-2 中心についても、同様に ESR 緩和時間が短く

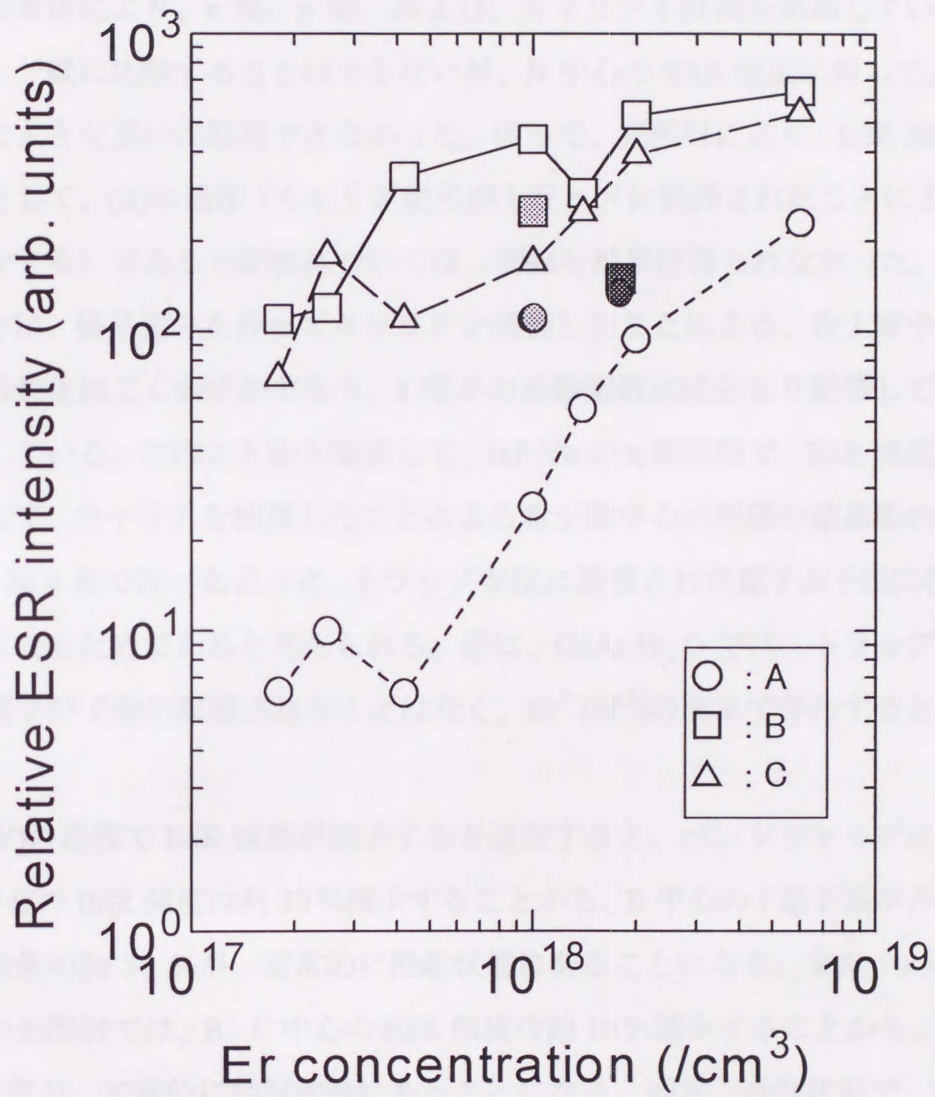




図 6-4-7 n 型、p 型試料に対する ESR 強度
 n 型試料(), p 型試料()

なっていることが予想される。そのため、ESR 強度が非常に弱い、これらの $g = 5.95$ 、D-1、D-2 中心からの ESR スペクトルは、線幅の広がりにより観測できなかつた可能性が高い。

これらの事情により、n 型、p 型、および、キャリア不純物を添加していない通常の試料を、一概に比較することはできないが、B 中心の ESR 強度に対して、n 型、p 型試料間で大きな違いは観測できなかつた。従つて、光照射により、ESR 強度が減少する原因として、(II)の過程（キャリア電子がトラップに捕獲されたことにより、ESR 強度が減少する）である可能性については、明確な結果は得られなかつた。

このことは、格子歪みを伴つてキャリアを捕獲したことによる、希土類中心の周囲の結晶場の変化はごくわずかであり、f 電子の波動関数にはあまり影響していないことを示唆している。このことから類推して、InP:Yb の n 型試料で、ESR 強度が減少する原因として、キャリアを捕獲したことによる希土類中心の周囲の結晶場の変化は考えにくく、第 4 章で述べたように、トラップ準位に捕獲された電子が f 殻に收容され、 $\text{Yb}^{2+}(4f^4)$ になるためであると考えられる。逆に、GaAs:Er, O では、トラップ準位に捕獲された電子が f 殻に收容されることはなく、 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ のままで存在すると考えられる。

次に、(V)の過程で ESR 強度が減少すると仮定すると、バンドギャップ以上の光照射で、B 中心の ESR 強度は約 30% 減少することから、B 中心の f 電子系が占める状態として、全体の約 30% が、定常的に励起状態にあることになる。また、バンドギャップ以下の光照射では、B、C 中心の ESR 強度は約 10% 減少することから、同様に、約 10% 程度が、定常的に励起状態にあることになる。通常、励起状態で、定常的にそれ程多くの分布があるとは考えにくいから、一概に、(V)の過程で ESR 強度が減少するとも考えにくい。

また、(II)、または、(V)の過程により、ESR 強度が減少するならば、C 中心に対して、バンドギャップ以上、あるいは、それ以下の光に関わらず、ESR 強度は減少することが予想される。しかし、C 中心についての実験結果では、バンドギャップ以下の光照射では ESR 強度が減少するが、バンドギャップ以上の光照射では ESR 強度に変化は見られない。このことに対して、(II)、または(V)の過程により説明することは、

現在のところ、困難である。

以上に述べたように、光照射による ESR 強度の変化に対する原因として、オージェ過程における(II)または、(V)の過程による説明も矛盾する点があるが、現在のところ、この説明が最も可能性が高いと考えられる。また、(II)や(V)の様な、オージェ過程に関した理由で ESR 強度が減少しているとするならば、バンドギャップ以下の光照射によっても、ESR 強度が減少することは、GaAs のバンドギャップ中に、Er が形成している電子トラップ準位を間接的に観測していると考えられる。

本研究で用いた試料では、バンドギャップ中の電子トラップ準位に対して、過去に、DLTS 測定が行われている¹⁶⁾。その結果によると、Er のみを添加して、酸素は共添加しない場合(GaAs:Er)、伝導帯下、0.3~0.6 eV 程度に、非常に多くの準位が観測される。しかしこれらの準位は、試料により様々であることから、解析が困難であり、Er 以外の不純物などがつくる格子欠陥によるものであると予想される。Hall 効果測定からも、Er を添加しない GaAs の場合、キャリア濃度 $[n] = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $\mu = 5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度であるのに対して、Er を添加した GaAs:Er では、キャリア濃度が $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度は 1 桁程度小さくなり、Er 添加に伴い、格子欠陥による不純物準位が多くなることが予想される。さらに、酸素共添加した GaAs:Er, O の DLTS 測定では、ショットキー特性が悪く、リーク電流が大きいため、明確な DLTS 信号が観測されていない。

このように、GaAs:Er, O に対して、DLTS 測定により、Er に関連した準位を直接観測することはできていない。このことは、GaAs:Er, O だけでなく、第 4 章で述べた InP:Yb を除いた、ほとんどの希土類添加半導体に対しても同様である。このような場合に、f 電子をプローブとして母体の光照射下で ESR 測定を行うことは、バンドギャップ中の希土類が形成する準位に対して知見を得るための一つの有力な方法になる可能性がある。

6. 4. 4 発光 Er 中心と ESR 中心の対応

第 5 章、および、本章では、酸素共添加 GaAs:Er 中の Er-O 複合体に対する ESR 測定結果と、そこから得られた $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心に関する微視的な知見に関して述べてきた。

一方で、GaAs 中の $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心は、酸素共添加により非常に優れた発光特性を示すようになる。本節では、このような酸素共添加により形成される、有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心について、ESR から得られた結果と合わせて考察を加える。

発光強度が強く、単純で、鋭い発光スペクトルを得るためには、まず、周囲の原子配置が特定の構造を持つ $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心が、多数形成されなくてはならない。このことに対して、もともと、GaAs 中で特定の配置をとりにくい Er は、酸素共添加により、複数種類ではあるが、特定の構造を持つ Er-O 複合体を形成するようになる。特に、最も単純な発光スペクトルが得られる、低 Er 濃度領域 ($[\text{Er}] \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) の試料では、全体の 9 割近くの Er が B、または C 中心を形成している。

しかし、それらの複数種類の Er-O 複合体のうち、発光強度の強いものは 1 種類だけであり、特定の構造を持つ $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心が形成されても、発光特性が改善されるとは限らないことがわかる。強い発光を示す Er-O 複合体は、オージェ過程により、高い効率で発光緩和するものだけであると考えられる。このためには、まず、Er-O 複合体を形成した $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心が、バンドギャップ中に電子トラップ準位を形成してなくてはならない。このトラップ準位の伝導帯下端からのエネルギー深さを E_t とすれば、トラップ準位での電子と正孔の再結合エネルギーが、f 殻を励起するわけであるから、バンドギャップのエネルギーを E_g とすれば、 $E_g - E_t$ が、f 殻の励起に必要なエネルギー、 $\sim 0.8 \text{ eV}$ より大きくなくてはならない。従って、トラップ準位が、これを満足するようなエネルギー位置に形成されることが必要である。これらの条件を満たした上で、さらに、GaAs 母体から f 電子系へのエネルギー移動が効率よく起こり、なお且つ、励起された f 殻が、高い効率で発光緩和しなくてはならない。結果的に、これら全ての条件を満たすような $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心が、酸素共添加により、形成されていると考えられる。

そのような、有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心と、ESR で観測される各 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心との対応を考える。最も優れた発光特性が得られる低 Er 濃度領域 ($[\text{Er}] \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) の試料では、(1) 全体の 9 割近くの Er が B、または C 中心を形成していること、(2) ESR 強度と PLE 強度の Er 濃度依存性の傾向を比較すると、B、C 中心が有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心と良く似た傾向を示すこと、(3) ESR の異方性の解析より得られた、B、C 中心の

結晶場の対称性は、有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心である Er-2O 構造に一致していることなどから、B、または C 中心のいずれかが、有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心と対応している可能性があることを、これまでに述べてきた。さらに、本節で述べたように、(4) 光照射 ESR の結果に対して、オージェ過程を考えた場合、バンドギャップ以下の光照射で ESR 強度に減少が見られる、B、C 中心は、それぞれに対応した電子トラップ準位が形成されていると考えられる。しかし、(5) バンドギャップ以上の光を照射した場合、ESR 強度が減少するのは、B 中心だけである。すなわち、GaAs 母体を励起している場合に、ESR に対して応答を示すのは B 中心のみである。以上の結果は、B 中心が有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心と対応している可能性を強く示唆している。

6.5 まとめ

本章では、ESR 強度と PLE 強度の Er 濃度依存性の比較、ESR の異方性の解析、光照射 ESR 測定の結果から、GaAs 中の Er-O 複合体の構造や、有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心との対応に関して述べた。以下に、本章で得られた結果についてまとめる。

- (1) A~D 中心の ESR 強度の Er 濃度依存性は、2 つの傾向を示す。1 つは Er 濃度の増加とともに ESR 強度も増大していく傾向で、A、D 中心がこれに相当する。もう 1 つは、Er 濃度が $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上で ESR 強度が飽和する傾向で、B、C 中心がこれに相当する。
- (2) ESR 強度と PLE 強度の Er 濃度依存性を比較すると、B、C 中心と有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心は、良く似た傾向を示す。
- (3) 異方性の解析結果から、B、C 中心は 2 回軸対称な結晶場 (C_{2v})、A 中心はそれよりも対称性の低い結晶場、D 中心は 1 軸対称性の結晶場にある。
- (4) 光照射 ESR の結果、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射した場合、B 中心の ESR 強度が約 30 % 減少し、バンドギャップ以下の光を照射した場合には、B、C 中心で ESR 強度が約 10 % 減少する。一方、その他の ESR 中心については、変化が見られない。

(5) ESR 強度、PLE 強度の Er 濃度依存性の比較、異方性の解析、光照射 ESR の結果は、B 中心が有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心と対応している可能性を強く示唆している。

- 1) K. Takahashi, A. Taguchi and R. A. Hugg, *J. Appl. Phys.*, **62**, 3997 (1987).
- 2) K. Takahashi, A. Taguchi, and Y. Hasekawa, *J. Appl. Phys.*, **76**, 4322 (1994).
- 3) J. Schneider, D. Dauter, H. Seidel, P. M. Murray, J. Lagowski, M. Motal, D. R. Beard, and R. C. Newmann, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2042 (1989).
- 4) M. Lunde, H. Ch. Ahl, and I. M. Spence, *Materials Science Forum* 179-181, 215 (1985).
- 5) A. Degroot, and H. Kagerman, *Phys. Rev.*, **B19**, 2727 (1979).
- 6) M. Takahashi, H. Ohuchi, T. Kubo, K. Takano and Y. Takada, *Materials Science Forum* 255-262, 1571 (1987).
- 7) 大塚博史, 村上誠文, "発光材料 Er³⁺ 濃度依存性及び異方性に関する研究" (東京大学 1986).
- 8) R. A. Hugg, K. Takahashi, A. Taguchi, and Y. Hasekawa, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2511 (1994).
- 9) J. D. Carey, J. F. Donaghy, B. C. Barthele, F. Priore, G. Fieschi and S. Coffa, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3045 (1996).
- 10) G. Scheifer and J. Scheifer, *Phys. kondens. Mater.*, **5**, 48 (1966).
- 11) A. Tamao, G. Fieschi, S. Coffa, F. Priore, F. D'acampo and S. Mochizuki, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1712 (1997).
- 12) D. L. Allen, D. C. Jacobson, D. J. Engstrom, M. A. Murray, J. L. Bertoni, J. M. Poate and F. H. Cann, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2481 (1992).
- 13) E. R. Loz, M. J. M. Leask, and W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 701 (1962).
- 14) A. Abragam, and B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Clarendon Oxford (1970).
- 15) A. Taguchi, K. Takahashi, and J. Nakary, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **201**, 159 (1991).
- 16) 大塚博史, 村上誠文, "発光材料 Er³⁺ 濃度依存性及び異方性に関する研究" (東京大学 1986).

参考文献

- 1) K. Takahei, A. Taguchi and R. A. Hogg, *J. Appl. Phys.* **82**, 3997 (1997).
- 2) K. Takahei, A. Taguchi, and Y. Horikoshi, *J. Appl. Phys.* **76**, 4332 (1994).
- 3) J. Schneider, B. Dischler, H. Seelewind, P. M. Mooney, J. Lagowski, M. Matui, D. R. Beard, and R. C. Newman, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1442 (1989).
- 4) M. Linde, H. Ch. Alt, and J. M. Spaeth, *Materials Science Forum* **196-201**, 213 (1995).
- 5) A. Taguchi, and H. Kageshima, *Phys. Rev.* **B57**, 6779 (1998).
- 6) M. Tabuchi, H. Ofuchi, T. Kubo, K. Takahei and Y. Takeda, *Materials Science Forum* **258-263**, 1571 (1997).
- 7) 大淵 博宣, 博士論文 “蛍光 EXAFS 法による半導体及び磁性体中の微量元素周辺局所構造の解析と物性に関する研究” (名古屋大学 1998).
- 8) R. A. Hogg, K. Takahei, A. Taguchi, and Y. Horikoshi, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3317 (1996).
- 9) J. D. Carey, J. F. Donegane, R. C. Barklie, F. Prioro, G. Franzo and S. Coffa, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3845 (1996).
- 10) G. Schafer and S. Scheller, *Phys. kondens. Mater.* **5**, 48 (1966).
- 11) A. Terrasi, G. Franzo, S. Coffa, F. Priolo, F. Dacapito and S. Mobilio, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1712 (1997).
- 12) D. L. Adler, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, M. A. Marcus, J. L. Benton, J. M. Poate and P. H. Citrin, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2181 (1992).
- 13) K. R. Lea, M. J. M. Leask, and W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1381 (1962).
- 14) A. Abragam, and B. Bleaney, “*Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*”, Clarendon Oxford (1970).
- 15) A. Taguchi, K. Takahei, and J. Nakata, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **301**, 139 (1993).
- 16) 田口 明仁, 博士論文 “希土類添加 III-V 族半導体の発光機構と発光中心の形成に関する研究” (慶応大学 1994).

第7章 結論

本研究では、Yb 添加 InP と、Er、酸素共添加 GaAs の低温での ESR 測定を行い、InP 中 Yb の 4f 電子状態、および、GaAs 中の Er-O 複合体に関する新たな知見を得た。以下に、本研究で得られた結論を述べる。

InP 中 Yb の 4f 電子状態について (第4章)

- (1) p 型試料に比べて、n 型試料で $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心からの ESR 強度が著しく減少する原因として、 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ が形成するトラップ準位に捕獲されたキャリア電子が、4f 殻に収容されて、 $\text{Yb}^{2+}(4f^{14})$ の状態で存在しているためであるという新しい解釈を示した。
- (2) YAG:Yb を標準試料として、ESR 観測される $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 中心濃度の見積もりを行った結果、 $\text{Yb}^{2+}(4f^{14})$ 状態が存在しない p 型試料において、添加された全 Yb 量の約 20~25 %であった。この値は、ホール効果測定より報告されていたトラップ準位の割合と、ほぼ一致している。

酸素共添加 GaAs:Er 中の Er-O 複合体について (第5章、第6章)

- (1) MOCVD 成長による酸素共添加 GaAs:Er から、4 種類 (A、B、C、D) の Er-O 複合体からの ESR スペクトルを初めて検出した。
- (2) 酸素共添加した試料、酸素共添加しない試料のいずれにおいても、従来報告されていた、 $g = 5.95$ の等方的な $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心からの ESR スペクトルが検出された。この $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心は、Ga 置換位置を占めていると考えられるが、その濃度は全 Er 濃度の 0.1 %未満である。
- (3) ESR 観測される、 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心の濃度評価の結果、低 Er 濃度領域 (Er 濃度: $1 \times 10^{17} \sim 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度) では、約 9 割の Er が ESR で観測され、そのほとんどが、B または C 中心を形成している。
- (4) Er 濃度の増加とともに、ESR 観測される $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 中心は減少する。その割合は、中 Er 濃度領域 ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度) で約 5 割、高 Er 濃度領域 ($\sim 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度)

で約2割であり、これらのEr濃度領域では、ESR観測されないEr中心の割合が増加する。

- (5) ESR観測されないEr中心としては、ESR選択則を満たさないような $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心や、あるいは、明確な構造を持たないErの析出物などが考えられる。
- (6) これらのEr-O複合体(A~D中心)は、成長温度500°C程度で最も効率よく形成される。
- (7) A~D中心のESR強度のEr濃度依存性は、二つの傾向を示す。第一はEr濃度の増加とともにESR強度も増大していく傾向で、A、D中心がこれに相当する。第二は、Er濃度が $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上でESR強度が飽和する傾向で、B、C中心がこれに相当する。
- (8) ESR強度とPLE強度のEr濃度依存性を比較すると、B、C中心と、有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心は、良く似た傾向を示す。
- (9) 異方性の解析結果から、B、C中心は2回軸対称な結晶場(C_{2v})、A中心はそれよりも対称性の低い結晶場、D中心は1軸対称性の結晶場にあることがわかった。特に、B、C中心に対しては、Ga置換位置を占めた $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ の隣に、酸素とAsが2個ずつ配置したEr-2O構造が考えられる。また、D中心は、格子間位置を占めた $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心であると考えられる。
- (10) 光照射ESRの結果、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射した場合、B中心のESR強度が約30%減少し、バンドギャップ以下の光を照射した場合には、B、C中心でESR強度が約10%減少した。この原因として、Erの形成するトラップ準位による電子の捕獲、あるいは、オージェ過程を介した母体からf電子系へのエネルギー移動によるf電子の励起等が考えられる。
- (11) ESR強度、PLE強度のEr濃度依存性の比較、異方性の解析、光照射ESRの結果は、B中心が有効な発光 $\text{Er}^{3+}(4f^1)$ 中心と対応している可能性を強く示唆している。

今後の研究として残されている課題は、

- B、C中心の異方性に関して、観測されるESR信号が2本のみであることに対する明確な理由を得ること

○ 光照射 ESR 測定について、さらに研究を進めていくこと
であると考えられる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多大な御指導、御助言を頂いた、筑波大学物質工学系 村上浩一教授に深く感謝致します。

共同研究を行い、貴重な試料の提供と共に、有益な御助言、御討論を頂いた、NTT 基礎研究所 高幣謙一郎氏（現在、アンリツ ㈱）、田口明仁氏に感謝致します。

実験装置の作製、改良に援助を頂いた、筑波大学物質工学系技官 室井光裕氏に感謝致します。

また、共同実験者として協力を頂いた、片山悦治氏（現在、古河電気工業 ㈱）、筑波大学修士課程理工学研究科 1 年 根本茂幸氏をはじめとする、研究室の皆様に感謝致します。

業績リスト

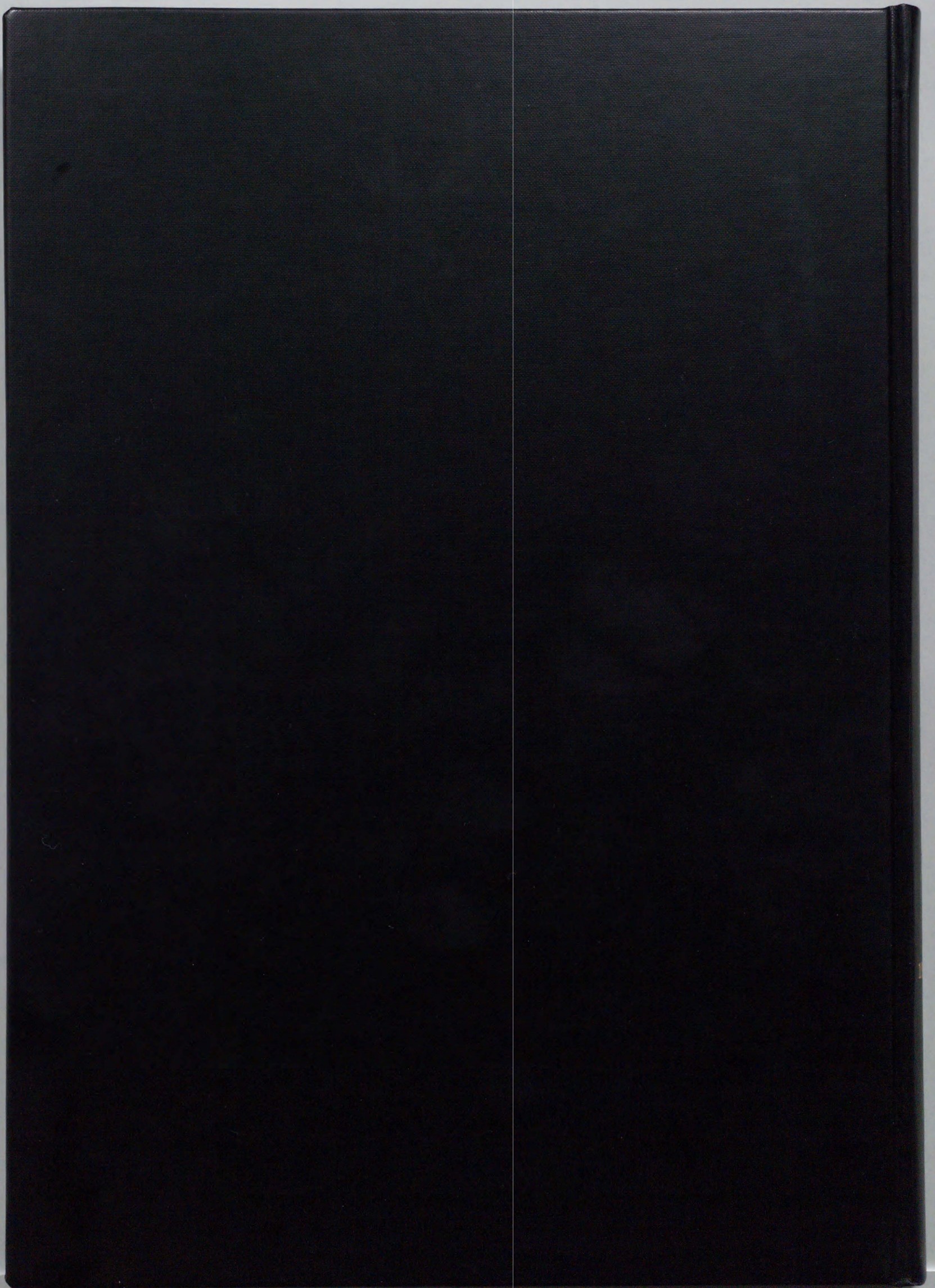
発表論文

欧文誌

1. T. Ishiyama, K. Murakami, K. Takahei, and A. Taguchi, "4f-shell configuration of Yb in InP studied by electron spin resonance", J. Appl. Phys. **82**, 4457~4460 (1997).
2. T. Ishiyama, E. Katayama, K. Murakami, K. Takahei, and A. Taguchi, "Electron spin resonance of Er-Oxygen complexes in GaAs grown by metalorganic chemical vapor deposition", J. Appl. Phys. **84**, 6782~6787 (1998).

国際会議プロシーディング

1. T. Ishiyama, E. Katayama, K. Takahei, A. Taguchi, and K. Murakami, "Electron spin resonance of Er-Oxygen complexes in GaAs", Materials Science Forum **258-263**, 1559~1564 (1997).



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

