

# 実験問題

## 半導体薄膜のエネルギーバンドギャップの決定

### I. はじめに

半導体は導体と絶縁体の中間の電氣的性質をもつものとして特徴づけられる。半導体の電氣的性質を理解するために、よく知られている「光電効果」から始めよう。光電効果は量子的電子現象である。光電子（光を吸収して飛び出した電子）は照射光（光子）から十分なエネルギーを吸収することにより、物質から放出される。金属から光照射によって電子（光電子）が放出されるために必要な最小のエネルギーは「仕事関数」と呼ばれる。よって、特徴的なしきい値よりも高い振動数 $\nu$ の光子（すなわち、 $h$ をプランク定数として、物質の仕事関数よりも大きいエネルギー $h\nu$ をもつ光子）だけが、光電子をたたき出すことができる。

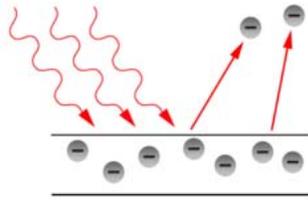


図 1. 金属板からの光電子放出の様子:

入射する光子は物質の仕事関数よりも大きなエネルギーをもたなければならない

実際に、光電効果における仕事関数の概念は、半導体物質のエネルギーバンドギャップの概念と似ている。固体物理学において、バンドギャップ $E_g$ は、絶縁体と半導体の価電子バンドの最高部と伝導バンドの最低部間のエネルギー差である。価電子バンドは電子によって満たされており、伝導バンドは空になっている。しかしながら、電子は、十分なエネルギー（少なくともバンドギャップのエネルギー）が与えられれば、価電子バンドから伝導バンドに遷移して伝導に寄与することができる。よって、半導体の電気伝導度はエネルギーバンドギャップに強く依存する。

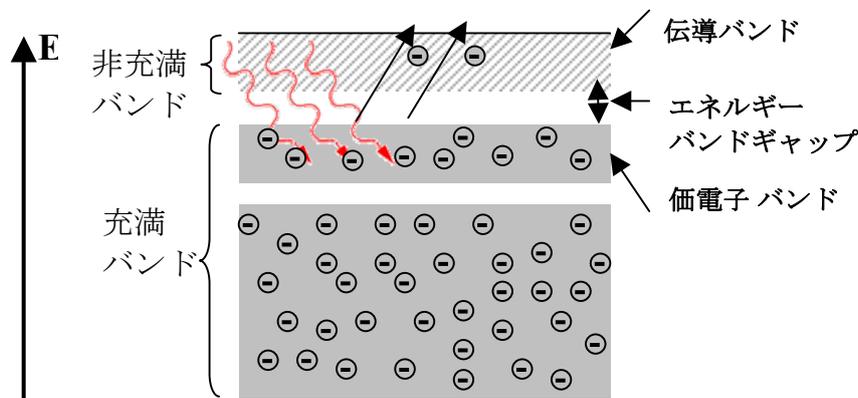


図 2. 半導体のエネルギーバンドの概念図

この実験では、光学的方法により、酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )のナノ粒子鎖を含む半導体薄膜のエネルギーバンドギャップを求める。バンドギャップを測定するのに、薄膜の光吸収の性質を、その光透過スペクトルを用いて調べる。大まかにいえば、入射する光子のエネルギーがエネルギーバンドギャップと等しいところで、吸収スペクトルが鋭く増加する。

## II. 実験準備

机の上に以下のものが置いてある。

1. ハロゲンランプと分光計をおおう大きな白い箱
2. 半導体薄膜試料、ガラス板、試料ホルダー(sample-holder)、回折格子(grating)、光抵抗器(photo-resistor)の入った小さな箱
3. デジタルマルチメータ (抵抗測定に使用する)
4. 電卓
5. 物差し(ruler)
6. 中心に穴があいている黄色い板
7. 白いシール

分光器には角度 5 分 (1 度は 60 分) の精度をもつ角度計測装置がついている。ハロゲンランプは光源であり、分光器の固定アームに設置されている (詳細は、添付した「装置の説明」を参照)。

小さな箱には以下のものが入っている。

1. 二つの窓をもつ試料ホルダー： $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜がついたガラス板が一方の窓につけてあり、何もついてないガラス板がもう一方の窓にとりつけられてある。
2. 支持台に光抵抗器がとりつけられており、光検出器として使用される。
3. 透明な回折格子 (600 本/mm).

**注意:** 小さな箱の中のものすべては、表面に触れないように！

図 3 に、組み上がった装置の概念図を示す。

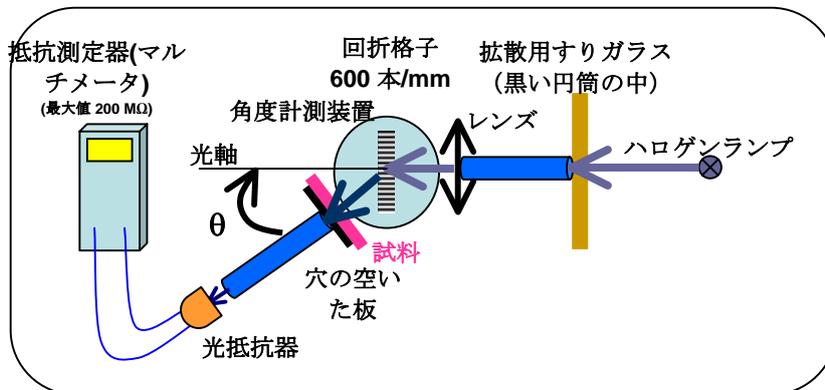


図 3. 装置の概念図

## III. 方法

それぞれの波長での薄膜の透過率  $T_{film}(\lambda)$  を求めるために、以下の公式を用いる。

$$T_{film}(\lambda) = I_{film}(\lambda) / I_{glass}(\lambda) \quad (1)$$

ここで、 $I_{film}$  は酸化鉄薄膜をつけたガラス板からの透過光の強度であり、 $I_{glass}$  は薄膜のついていないガラス板からの透過光の強度である。 $I$  の値は光抵抗器を用いて測定できる。光抵抗器においては、入射光強度が大きくなると、電気抵抗が減少する。ここで、 $I$  の値は以下の関係式で決まる。

$$I(\lambda) = C(\lambda)R^{-1} \quad (2)$$

ここで  $R$  は光抵抗器の電気抵抗値であり、 $C$  は  $\lambda$  に依存する係数である。分光器についている透明な回折格子は波長の異なる光を異なる角度に回折する。したがって、 $\lambda$  の関数として  $T$  の変化を調べるには、図 4 のように、光軸に対する光抵抗器の角度 ( $\theta'$ ) を変化させればよい。ここで、光軸は回折格子に入射する光線の方向として定義される。

回折格子の方程式

$$n\lambda = d[\sin(\theta' - \theta_0) + \sin\theta_0] \quad (3)$$

から、特定の  $\lambda$  に対応する角度  $\theta'$  を求めることができる。ただし、ここで  $n$  は回折の次数を表す整数である。 $d$  は回折格子の格子間隔、 $\theta_0$  は、回折格子の表面の法線ベクトルと光軸のなす角度である (図 4 参照)。(この実験では、回折格子を光軸と垂直において  $\theta_0 = 0$  とすることを試みるが、これを完全な精度で行うことは不可能なので、この調整における誤差は課題 1-e で測定する)。

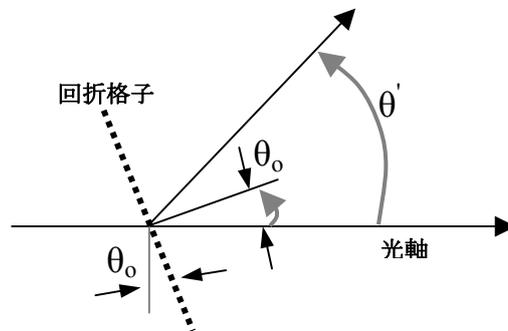


図 4. 式 (3) で示される角度  $\theta'$  と  $\theta_0$  の定義

実験的には、バンドギャップエネルギーよりも僅かに大きな光子エネルギーについて以下の関係式が成り立つことが分かっている。

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^\eta \quad (4)$$

ここで、 $\alpha$  は薄膜の吸収係数であり、 $A$  は薄膜の物質に依存する定数であり、 $\eta$  は薄膜の吸収機構によって決まる定数である。透過率と  $\alpha$  の値とは、以下のよく知られた関係式で結ばれている。

$$T_{film} = \exp(-\alpha t) \quad (5)$$

ここで、 $t$  は薄膜の厚さである。

#### IV. 課題:

**課題 0** 装置と試料の箱（試料ホルダーが入っている小さな箱）にはそれぞれ番号がついている。台の左上に書いてある**装置番号**と試料が入っている小さな箱に書かれている**試料番号**を解答用紙に記入しなさい。

#### 課題 1 調節と測定

1-a	• 角度計測器の精度 ( $\Delta\theta$ ) を度単位で答えよ。	0.1 点
-----	---	-------

**注意:** 角度の目盛を読み取るために、拡大鏡が必要な人は試験監督者に申し出てください。

#### 第 1 段階

実験を始めるにあたって、ハロゲンランプを点灯し暖める。実験の間、ハロゲンランプは消灯しないほうがよい。実験の間にハロゲンランプは熱くなるので、手を触れないように気をつけること。

ハロゲンランプとレンズの間の長さ調節用アームを最長にして実験しなさい。そうすると、光線は平行となる。

これから光抵抗器を用いなくて、角度計測器の大まかな零点調整を行う。回転アームの下にあるネジ 18 をゆるめて回転アームのロックを外し、回転アームと光軸を目測で一直線にする。次にネジ 18 をしめてから、副尺目盛りをゼロまで回転する。次に、ネジ 9 をしめて副尺をしっかりロックし、副尺微調整用のネジ（ネジ 10）を用いて、副尺目盛りのゼロを正確に定める。回折格子をホルダーにおく。回折格子がおよそ光軸と垂直になるまで、回折格子台を回転する。穴の開いた黄色い板を光源の出口におき、入射光線が回折格子にあたるようにする。回折格子を注意深く回転させて、反射光が穴に当たるようにする。反射光は弱いので、白い大きな箱を少しかぶせて暗くすると良い。そうすると、反射光線と入射光線が重なり、回折格子が光軸に垂直になる。そこで、ネジ 12 を締めて回折格子台を固定する。以上で、主尺と副尺のゼロが一致しており、固定アームと回転アームが一直線上になっている。

1-b	• 穴と回折格子の間の距離および穴の半径を測定することにより、この調整の角度精度( $\Delta\theta_0$ )を見積もれ。	0.3 点
	• 回転アームを回転させることにより、可視光（紫から赤への）の第一次回折光が観測される角度の範囲を求めよ。	0.2 点

#### 第 2 段階:

回転アームの端に光抵抗器を設置せよ。光源がついている固定アームと回転アームがほぼ一直線状にする。その付近で回転アームをわずかに回して、

光抵抗器が最小抵抗値を示す角度を探す。精度よい角度にするために、回転アームの精度調整ねじを用いよ。

1-c	<ul style="list-style-type: none"> <li>最小抵抗値 (<math>R_{\min}^{(0)}</math>) を求めよ。</li> </ul>	0.1 点
	<ul style="list-style-type: none"> <li>この調整によって、零点調整はさらに精度よくなっている。この調整による誤差 (<math>\Delta\phi_0</math>) を求めよ。この誤差とは回転アームをわずかに回転させても抵抗値が最小値を保つ角度の範囲である。</li> </ul>	0.1 点

- **ヒント:** この課題が終わったところで、副尺のネジは締めて固定されている。さらに、光抵抗器のネジも締めて固定する。実験の間、ネジを緩めないこと。

### 第3段階:

回転アームを動かして第一次回折光の領域にもっていく。光抵抗器の抵抗値が最小（光強度が最大）となる角度を求める。「装置の説明」の図4の13の「調整ネジ」を用いて、回折格子の傾きをわずかに変えて、さらに低い抵抗値を得ることができる。

1-c	<ul style="list-style-type: none"> <li>観測された抵抗の最小値 (<math>R_{\min}^{(1)}</math>) を解答欄に記せ。</li> </ul>	0.1 点
-----	--	-------

ここで、ゼロ点調整のために回折格子が光軸に対して垂直であることを再び確認することが必要である。 そのために、第一段階で行った「入射反射一致の方法（入射光と反射光が同じ方向になるように調節する方法）」を使いなさい。

- **重要:** これより先では、暗くして（装置にカバーを掛けて）実験を行う。

**測定:** 試料ホルダーをネジで回転アームの端にとり付ける。測定を始める前に、ガラス板と半導体薄膜の試料を確認する。つまり、赤みがかっている方が半導体薄膜試料であり、透明な方がガラス板である。ネジをゆるめることにより試料ホルダーを回転できる。一様に半導体で覆われた部分が回転アームの入射穴  $S_1$  を覆うように、試料ホルダーの回転角を調整して試料を  $S_1$  の前に設置せよ。毎回試料の同じ部分を測定することを確かにするために、試料ホルダーと回転アームに白いシールを使って印をつけること。

1-d	<ul style="list-style-type: none"> <li>半導体のついていないガラス板 (glass) と半導体薄膜試料 (film) のそれぞれに対して、回転アームの回転角度 <math>\theta</math> を変えながら光抵抗器の抵抗値を測定せよ。<math>\theta</math> は、回転アームと光学軸との間の角度を角度計測器で読んだ値である。表 1d を完成させよ。第一段階の 1b で得られた角度範囲の中で少なくとも 20 個のデータ点で計測を行うこと。マルチメータでの抵抗測定は、適切なレンジを使いなさい。</li> </ul>	2.0 点
-----	--	-------

	<ul style="list-style-type: none"> <li>マルチメータの最下位の桁の不確かさを抵抗の測定誤差とせよ。</li> </ul>	1.0 点
--	---	-------

#### 第 4 段階:

これまで得られた精度はまだ十分でない。なぜなら、回転アームと光軸を完全に直線に並べることは困難であり、また、回折格子を光軸とを完全に垂直にすることは不可能だからである。したがって、光軸をはさんで対称な角度で測定された値の差（回折格子の面の法線と光軸との間の角度  $\theta_0$  によって生じる非対称性）を求める必要がある。

この非対称性を測定するために、以下のような段階を追うことにする。

1-e	<ul style="list-style-type: none"> <li>まず、<math>\theta = -20^\circ</math> における <math>T_{film}</math> を <math>R_{glass}</math> と <math>R_{film}</math> を測定して求めよ。次に <math>+20^\circ</math> 付近のいくつかの角度で <math>T_{film}</math> を求め、表 1e に記入すること（表 1d で得られた <math>R_{glass}</math> と <math>R_{film}</math> の値を使ってもよい）。</li> </ul>	0.6 点
	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\theta</math> に対して <math>T_{film}</math> をプロットし、曲線を描きなさい。</li> </ul>	0.6 点

曲線上で、 $T_{film}$  が  $\theta = -20^\circ$  で測定した  $T_{film}$  と等しくなる角度  $\gamma$  を求めよ。すなわち、 $\gamma = \theta |_{T_{film} = T_{film}(-20^\circ)}$  である。この角度と  $+20^\circ$  との差を  $\delta$  と表す。すなわち、

$$\delta = \gamma - 20^\circ \quad (6)$$

である。

1-e	<ul style="list-style-type: none"> <li>解答用紙の指定の欄に <math>\delta</math> の値を記せ。</li> </ul>	0.2 点
-----	---	-------

よって、第一次回折光( $n=1$ )に対して、方程式(3)は、 $\delta$  は  $\theta$  に比べて十分小さいので、

$$\lambda = d \sin(\theta - \delta/2), \quad (7)$$

となる。ここで、 $\theta$  は角度計測器の読みの角度である。

#### 課題 2 計算

2-a	<ul style="list-style-type: none"> <li>(7)式と角度測定の精度を考慮して、<math>\Delta\lambda</math> を <math>\theta</math> の関数として表せ。ただし、<math>d</math> は正確であり、<math>d</math> に対する誤差 <math>\Delta d</math> はゼロとしてよい。また、<math>\delta</math> は <math>\theta</math> に比べて十分小さいとしてよい。さらに、(1),(2),(5)式から、<math>\Delta T_{film}</math> を、半導体薄膜とガラスに対する <math>R</math> と <math>\Delta R</math> を用いて表せ。</li> </ul>	0.6 点
2-b	<ul style="list-style-type: none"> <li>1-b で求めた可視光の角度範囲に対応する <math>\Delta\lambda</math> の値の範囲を求めよ。</li> </ul>	0.3 点
2-c	<ul style="list-style-type: none"> <li>課題 1 で測定された表 1d の抵抗値から、解答用紙の表 2c を各 <math>\theta</math> について値を計算して表を完成させよ。その際、波長は(7)式を用いて計算せよ。</li> </ul>	2.4 点

2-d	<ul style="list-style-type: none"> <li>同じグラフ上に <math>1/R_{glass}</math> と <math>1/R_{film}</math> を波長の関数としてプロットせよ。(2)式によると, <math>1/R_{glass}</math>, <math>1/R_{film}</math> は, それぞれ <math>I_{glass}</math>, <math>I_{film}</math> と同じ波長依存性をしめす。</li> </ul>	1.5 点
	<ul style="list-style-type: none"> <li>いま描いたグラフのピークから <math>R_{glass}</math> と <math>R_{film}</math> が最小となる波長をそれぞれ表 2d に書け。</li> </ul>	0.4 点
2-e	<ul style="list-style-type: none"> <li>半導体薄膜試料に対して <math>T_{film}</math> を波長の関数としてプロットせよ。このグラフは, フィルムの透過率を波長の関数として表したものである。</li> </ul>	1.0 点

### 課題3 データ解析:

(4)式に  $\eta=1/2$  と  $A=0.071 ((\text{eV})^{1/2}/\text{nm})$  を代入することによってエネルギーギャップ  $E_g$  と薄膜の厚さ  $t$  の値を  $\text{eV}$  と  $\text{nm}$  の単位で求めることができる。そのためには,  $x-y$  平面上で適当な図をプロットし, この式を適用することによって求められる。

3-a	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>x=h\nu</math>, <math>y=(\alpha th\nu)^2</math> とおき, 課題1での測定結果を用いて, 表 3a を完成させよ。ただし, 波長が 530 nm 付近およびそれより短波長に対応する角度の範囲のデータを示せ。数値 (<math>x</math> と <math>y</math>) は, 個々の測定データの誤差を考えて, 適切な有効数字桁数で示せ。</li> <li>ここで, 下の物理定数表を用いて, <u><math>h\nu</math> は eV の単位で, 波長は nm の単位で表せ。</u> 表の最上行の ( ) 内にはそれぞれの単位を忘れずに書け。</li> </ul>	2.4 点
3-b	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>y</math> を <math>x</math> に対してプロットせよ。</li> </ul>	2.6 点
	<ul style="list-style-type: none"> <li>パラメータ <math>y</math> は, フィルムの吸収に対応している。<math>\lambda</math> が 530 nm 付近より波長の短い範囲のデータ点を直線で近似せよ。</li> </ul>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>(4)式が成り立つ領域を示すために, 直線フィットできる <math>x</math> の範囲の最小値および最大値を読みとれ。</li> </ul>	
3-c	<ul style="list-style-type: none"> <li>この直線の傾きを <math>m</math> とする。半導体薄膜の厚さ (<math>t</math>) とその誤差 (<math>\Delta t</math>) を, <math>m</math> と <math>A</math> (<math>A</math> に誤差はないとする) を用いて表せ。</li> </ul>	0.5 点
3-d	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>E_g</math> と <math>t</math>, および, <math>E_g</math> と <math>t</math> の誤差 <math>\Delta E_g</math>, <math>\Delta t</math> の値を, <math>\text{eV}</math> と <math>\text{nm}</math> の単位を用いてそれぞれ求め, 表 3d を完成せよ。</li> </ul>	3.0 点

❖ 解析に際して必要となるいくつかの物理定数を下記に示す。

- 真空中の光速:  $c=3.00 \times 10^8 \text{ m/s}$
- プランク定数:  $h=6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
- 電気素量:  $e=1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$