

平成 12 年度
卒業論文

MBE装置を用いた
III-V族化合物半導体の作製及び
エレクトロニックラマン分光法による
超格子構造評価

平成 13 年 2 月 9 日 提出

指導教員
河東田 隆 教授

高知工科大学 電子・光システム工学科
1010309 寺西 正臣

目次

| | |
|--|-----------|
| 第1章 序章 | 1 |
| 1.1 はじめに | 1 |
| 1.2 本論文の構成 | 2 |
| 第1章の参考文献 | 3 |
| 第2章 分子線エピタキシー概論 | 4 |
| 2.1 はじめに | 4 |
| 2.2 分子線エピタキシーとは | 6 |
| 2.3 分子線エピタキシーの特徴 | 6 |
| 2.4 MBEによる成長メカニズム | 7 |
| 2.5 反射高速電子線回折 (RHEED) | 9 |
| 第2章の参考文献 | 11 |
| 第3章 レーザラマン分光法による評価 | 12 |
| 3.1 はじめに | 12 |
| 3.2 ラマン分光法 | 12 |
| 3.3 ラマン散乱の基礎理論 | 17 |
| 3.4 結晶の対称性とラマン散乱 | 19 |
| 3.5 ラマン分光法による応力と歪みの評価 | 20 |
| 3.6 応力と歪みの関係 | 22 |
| 3.7 1次光学フォノン振動数への応力の影響 | 24 |
| 3.8 測定系 | 30 |
| 第3章の参考文献 | 32 |
| 第4章 X線回折法による評価 | 33 |
| 4.1 はじめに | 33 |
| 4.2 X線による測定 | 33 |
| 4.3 X線回折法 | 33 |
| 4.4 超格子半導体の膜厚測定 | 34 |
| 第4章の参考文献 | 36 |
| 第5章 分子線エピタキシー法による試料作製と構造評価結果と考察 | 37 |
| 5.1 はじめに | 37 |
| 5.2 基板の洗浄 | 37 |
| 5.3 MBE法での試料作製方法 | 37 |
| 5.4 成長後の処理 | 38 |

| | | |
|------------|------------------------------|-----------|
| 5.5 | X線回折評価の結果 | 38 |
| 5.6 | 考察 | 42 |
| 第6章 | 歪み超格子構造の測定結果と考察 | 43 |
| 6.1 | はじめに | 43 |
| 6.2 | 試料の構造 | 43 |
| 6.3 | ラマン分光による歪み量の測定 | 45 |
| 6.4 | フォトルミネセンス法によるバンドギャップエネルギーの測定 | 48 |
| 6.5 | 考察 | 49 |
| 第7章 | 総括 | 50 |
| | 謝辞 | 52 |

第1章

序章

1.1 はじめに

今日のIT・高度情報通信社会において、半導体デバイスの重要性はますます高まってきた。現在の集積回路デバイスではシリコンが主流であり、これが変えることは当分ないであろう。しかし化合物半導体も材料選択・特性の多様性があり、様々なデバイスとして開発されている。例えばそれは光デバイスや量子効果デバイス等としてである。この様な化合物半導体デバイスの応用が進んだのは、分子線を用いた新しい技術である分子線エピタキシャル成長法 (Molecular Beam Epitaxy :MBE) [1][2] や、有機金属化学気相堆積法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition :MOCVD) といった半導体結晶成長技術の進歩があったためである。化合物半導体の場合、特にヘテロ構造を用いたデバイスが多く、このヘテロ界面の状態によってその性能が左右される。性能向上のためには良好なヘテロ界面を得ることが必要であったため、上記のような結晶成長技術が開発・発展してきたのである。またこれら技術で成長させると、その成長速度は約 1 ML/sec と遅く、平坦かつ急峻なヘテロ界面を得ることが出来、同時に超格子構造や量子井戸等の低次元構造の作製を可能にした。こうすることでデバイスの特性を決定付けるエネルギーバンドを制御することが出来る [3]。

ヘテロ構造を用いたデバイスの作製や物性の研究は、初期の段階では格子整合の系において主に行われてきた。これは、格子不整合のある系では、膜厚の増加に伴い貫通転移などの欠陥が入ることによって良好なヘテロ界面が形成されず、デバイスの特性に悪影響があると考えられてきたことによる。しかし上述した結晶成長技術の進歩により、格子不整合のある材料を用いたヘテロ界面においても、実用に耐え得るエピタキシャル結晶が作製できるようになり、デバイスの材料選択の幅が大きく広がった。

格子不整合のある系を用いてデバイスを作製する場合、格子整合の系では存在しなかった物理現象について考慮しなければならない。格子不整合によって生じる物理現象は様々なものがあるが、デバイスの応用という面から考えると結晶性の良し悪しやバンド構造に大きな影響を及ぼす格子歪みについて考える必要がある。

歪みの振舞いを正確に見積もるために、その第1の指標として、結晶にミスフィット転移の導入される膜厚、つまり臨界膜厚がある。臨界膜厚は1962年に提唱されてお

り [4]、理論的 [5][6]、実験的 [7][8][9] に様々な角度から検討されているが全ての場合を説明できるモデルはまだ提案されていない。これは、平衡状態を仮定して、歪みの緩和過程のある 1 点 (この場合ミスフィット転移が導入される時点) を臨界膜厚というパラメータで表現しようとしたためであると思われる。これらの結果を踏まえ、1980 年代後半からは成長初期における歪みの動的な緩和過程に着目した研究が行われるようになってきた [10]。また臨界膜厚よりはるかに厚い成長層においても歪みが完全に緩和されず、かなり大きな歪み (残留歪み) が存在することが明らかになったことから、成長周期における研究も行われている。研究対象としては InGaAs(InAs)/GaAs[7]、SiGe/Si[8]、InGa(Al)As/InP[9] などがよく用いられている。特に InGaAs/GaAs 系はデバイス応用の観点からは言うまでもなく、物理的観点からも格子不整合が最大 7.2% にもなり、また In 組成比により緩和過程が大きく異なるなど非常に興味深い研究対象である。また同じように InAlAs/GaAs も In 組成に依存している点で非常に興味深い。しかしそれらについてまだ解明されていないことも多く、今後の課題になっていることは間違いない。

今回装置の立上げから行い、GaAs/GaAs のホモエピ、AlAs/GaAs、InAs/GaAs のヘテロエピ、InGaAs/GaAs、AlGaAs/GaAs、InAlAs/GaAs の混晶半導体のヘテロエピ等を行った。それらの評価として、走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope :SEM)、X 線測定装置やラマン分光装置を用いた。同時にエレクトリックラマン分光装置の立上げも行い、光学測定装置の基礎も学んだ。本論文では述べないが、赤外線ラマン分光装置 (IR-Raman) の立上げも行ったことを追記しておく。

以上より本研究では、MBE 装置を用いて III-V 族のヘテロエピ、超格子構造を作製・評価することが目的で、そこから量子効果デバイスへ展開することが出来る前までの足がかり的な実験である。また研究の後半で行ったレーザラマン分光法で超格子構造の電子的、光学的特性を明らかにした。

1.2 本論文の構成

本論文では、まず本章で本研究の背景や目的について述べてきた。ついで第 2 章では MBE 装置の説明・特徴を述べ、第 3 章でレーザラマン分光法の評価について述べる。そして第 4 章では X 線回折法、第 5 章では分子線エピタキシー装置での試料作製と構造評価を述べる。次に第 6 章で、歪み超格子構造の測定結果を述べる。最後に第 7 章で本論文の総括を述べる。

第1章の参考文献

- [1] A. Y. Cho and J. R. Arthur, Prog. Solid State Chem., **10**, 157(1975)
- [2] L. L. Chang, L. Esaki and R. Tsu, Appl. Phys. Lett., **24**, 593(1974)
- [3] 権田俊一, 「分子線エピタキシー」, 培風館 (1994)
- [4] J. H. Van der Merwe, J. Appl. Phys., **34**, 123(1962)
- [5] J. W. Matthews *et al.*, J. Cryst. Growth, **27**, 118(1974)
- [6] R. People *et al.*, Appl. Phys. Lett., **47**, 322(1985)
- [7] D. J. Westwood and D. A. Woolf, J. Appl. Phys. **73**, 1187(1993)
- [8] D. J. Eaglesham *et al.*, Phys. Rev. Lett., **64**, 1943(1990)
- [9] B. R. Bennett *et al.*, J. Appl. Phys., **73**, 3195(1993)
- [10] B. W. Dodson *et al.*, Appl. Phys. Lett., **51**, 1325(1987)

第2章

分子線エピタキシー概論

2.1 はじめに

電子デバイスは、一部の例外もあるが結晶を用いている。その結晶はかなりの高品質が必要とされており、電子デバイス製作工程において、エピタキシー技術は極めて重要である。

シリコンのような元素半導体は、化合物半導体より容易に成長させることが出来る。それは、化合物であることに起因する。すなわち、構成する複数の種類の元素は、一般に高温では蒸気圧が異なるため、化学式に表されているようにはいかない。GaAsの場合、その融点である 1238°C における各々の元素の蒸気圧は、4 桁ヒ素の方が大きい。

1970 年にベル研究所で、超高真空中の結晶法として GaAs 成長を研究し始めたところから MBE の歴史は始まる [1]。それから現在に至るまで発展を繰り返し、様々な研究が行われている。

エピタキシー (epitaxy) という言葉は、「epi」と「taxy」からなるものでそれぞれ「epi」=「on」、「taxy」=「arrange」「order」を意味する。エピタキシーは適当な基板の上に基板の結晶軸と、次の物質の結晶軸をそろえて堆積させることを意味している。エピタキシーのこの意味から、基板上にある物質を結晶成長させるというイメージで使われることも多い。エピタキシーといっても色々な方法で行われている。例えば液相エピタキシー (liquid phase epitaxy, LPE)、気相エピタキシー (vapor phase epitaxy, VPE) や有機金属を原料として利用した有機金属気相エピタキシー (metal organic VPE, MOVPE) 等がある。LPE 法は最初に実用化され、AlGaAs 系レーザの開発でも主な役割を演じた。前記の 3 つエピタキシー技術は、熱平衡状態での成長という共通の特徴があり、今回の MBE とは一線を画す成長技術である。すなわち、MBE は非平衡状態での成長である。上記にあげたエピタキシー技術の中で特に LPE は熱平衡に近い状態での成長法であるため、他の全ての成長法の基礎をなすものである。

GaAs のエピタキシャル成長は LPE、VPE、MOVPE、MBE およびこれらを変形させた成長法などで行われている [2]。LPE や VPE は古くから行われている成長法であるが、例えば半導体レーザや発光ダイオード (LED) などの光デバイスの生産手段としては、現在でも最も重要な成長技術である。最近では、これらに MOVPE が加わっ

ている。

しかし、それぞれのエピタキシー技術は既に生産ラインで使われており、そのエピタキシー技術の得意とするデバイスの生産が行われている。

MBEは三温度帯水平ブリッジマン法が原型となっており、ガスソースMBE、MOMBE、今では原子層エピタキシー (atomic layer epitaxy, ALE) まで発展している技術でもある。

まず、MBEについて述べ、次にMBEの特徴を述べる。続いて成長メカニズムを述べる。最後に反射高速電子回折について述べる。

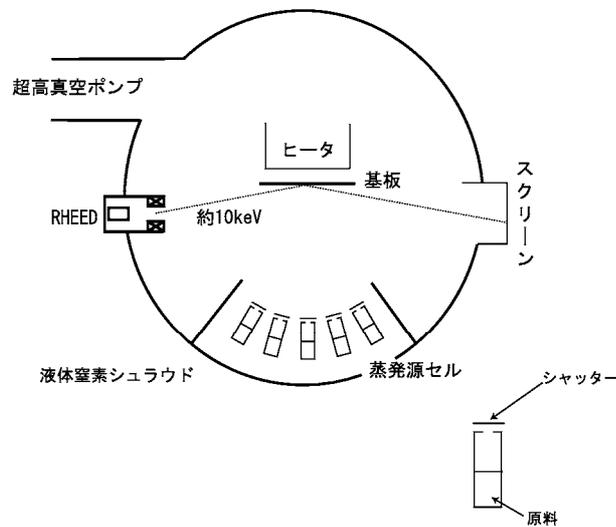


図 2.1 MBE 装置成長室の概念図

2.2 分子線エピタキシーとは

図 2.1 のように分子線エピタキシーは、 10^{-10} Torr 以下の超高真空中に基板を置き、これを数 100°C に加熱をする。そして原料となる堆積させたい物質をそれぞれ異なるルツボ状のセルに入れて加熱し、蒸発昇華によって気相として基板に供給することによって結晶成長を行う方法である。例えば一般的に GaAs を成長させる場合、Ga と As を別々のセルに入れて加熱して基板に供給される。この Ga 原子、As 分子は高真空中で供給されるため、気相分子の平均自由行程は約 1000km 以上になり、セルから飛び出した分子は衝突することなく基板に到達する（ちなみに、MOVPE は 1mm 程度と短い）。これは原料を特定の方向に向けるような工夫されていて、ビームとして基板に供給されている。このような進む方向の揃った分子の流れのことを分子線と呼んでいることから、この成長法を分子線エピタキシー (molecular beam epitaxy, MBE) と呼ぶ。

2.3 分子線エピタキシーの特徴

MBE の一番の特徴として、超高真空中における原料の一方向供給により、熱平衡から少し離れた結晶成長法であることがいえる。このことから次のような特徴が派生する。

MBE の分子線は熱的に作られるため、エネルギーに換算すると $0.1 \sim 1\text{eV}$ と低く、供給された分子は基板に“ソフトランディング”して表面を移動し、結晶サイトに取

り込まれたり、再蒸発していく。

成長過程が熱平衡からずれているため、熱平衡に近い結晶成長では成長しにくいような物質も作製可能である。例えば $\text{GaAs}_y\text{Sb}_{1-y}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ などの系では、LPE では均一な結晶が得られない。このような組成領域は、非混和領域またはミシビリティギャップと呼ばれている [3][4]。

また MBE の特徴として 1 分子層ずつの成長 (layer by layer) がある。成長速度も他の成長技術とは異なり、 $1\mu\text{m}/\text{h}$ 程度と遅い。このため、分子線の断続をセルのシャッターを開閉することで行え、膜厚制御、組成の切り替えが瞬時に出来る。このことにより、組成の異なる多層膜、超格子半導体を作製するのに向いている。

MBE が適している物質材料としては III-V 族化合物半導体、中でも GaAs 系は昔からやられており、それらのデータもかなり存在している。他には、III^{III'}V 族混晶半導体も行われている。得意な III^{III'}V 族は III 族の付着係数はほぼ 1 なので、分子線の供給量によって組成を変化させることが出来るが、V 族は特徴として揮発性が非常に高く、付着係数が低い。よって制御するのは容易ではないため、III^{IV'}V 族の混晶は作製困難な物質である。

II-VI 族化合物半導体も比較的初期から MBE での成長を試みられた物質である。II 族、VI 族は再蒸発するような温度であっても、両方とも分子線を入射すると結晶の中に取り込まれていくということが分かっている。この点で II-VI 族化合物半導体は MBE での成長に適している材料であるといえる。分かりやすく例をあげると、II-VI 族化合物半導体を用いた青色半導体レーザ結晶がどの成長法よりも早く作れた点で分かる。

当然、Si 等の IV 族も MBE での成長が行われている。今回は化合物半導体が主題なので特に述べないが、IV 族の超格子構造の作製に MBE が用いられている。

2.4 MBE による成長メカニズム

この節では主に GaAs の成長を述べる。

MBE における結晶成長は表面近傍での局所的な熱平衡条件を満たしながら進行する。この意味で原料系も含めた成長系全体での熱平衡関係の成立を成長原理とする LPE や VPE とは対称的である。MBE による III-V 族化合物半導体のエピタキシャル成長機構は、成長プロセスの直接観察の容易さから、他のエピタキシャル成長法に比べ最も理解が進んでいる。最近まで GaAs を中心に研究が行われてきたが、他の III-V 族化合物半導体でも基本的なプロセスは同じだということも分かっている。

GaAs の成長では Ga 原子線と As 分子線を同時に基板表面に入射して成長を行う。Ga 原子線は Ga 金属を加熱蒸発して得、As 分子線もまた As 金属を熱して得るのが一般的である。基本的には As 分子線は As_4 分子としてセルから基板へ供給される。他にも高い温度で蒸発させたり、アルシン (AsH_3) を高熱で熱分解 (クラッキング) することで As_2 分子を得ることが出来る。変調分子線を用いた Arthur の実験によれば、GaAs 表面からの Ga 原子の脱離は基板温度 480°C 以下では無視できるほど小さく、付着係

数はほぼ 1 になり、脱離は 480°C 以上で始まる。しかし通常の成長に使われる As 分子線の強度では、ほぼ 650°C に至るまで Ga 原子の脱離は無視できる。一方、As 分子の付着係数は基板表面に存在する Ga 原子の密度に強く依存する。すなわち As 分子の吸着は基板表面に未反応の Ga 原子が存在する場合に限られる。Foxon 及び Joyce[5] らは変調分子線法を用いて As₂ 及び As₄ 分子の (001)GaAs 面上における吸着プロセスを詳しく調べた。

As₂ 分子、As₄ 分子は共に基板表面に弱く吸着して比較的自由に移動し、一定の滞在時間を経て表面から脱離する。この滞在時間中に未反応の Ga 原子と遭遇すると原子に分解して反応し、結晶格子に組み込まれる。As₂ 分子の場合、表面に十分な数の Ga 原子が存在すれば、付着係数はほぼ 1 である。これに対し、As₄ 分子の付着係数は 0.5 を超えることはない。この理由は As₄ 分子が単純に原子に分解して結晶に取り込まれるわけではなく、2 個の As₄ 分子が表面の Ga 原子と反応して 4 個の As 原子と 1 個の As₄ 分子を形成することによる。このような As 分子の吸着特性のために、成長速度は Ga 原子線強度 J_{Ga} によって一意的に決定される。すなわち、

$$R \left(\frac{\text{ML}}{\text{s}} \right) = \alpha \frac{J_{\text{Ga}}}{n_0} \quad (2.1)$$

となる。ここで n₀ は基板表面における Ga 吸着中心の密度で、(001)GaAs 表面の場合にはほぼ 6.25 × 10¹⁴cm⁻² である。α は Ga 原子の基板表面への付着係数で、通常の As 安定化条件下で成長する場合、ほぼ 650°C 以下の基板温度で α = 1 となる。したがって成長速度は J_{Ga} に比例し、基板温度には依存しない。

このような供給律速の成長は、いわば付着成長と同じであり、表面に飛来する原子を捕獲する多数のキンクやステップが存在しなければならない。MBE 成長での通常の成長速度は 1ML/s 程度であり、この場合、付着成長が成立するためには毎秒 6.25 × 10¹⁴cm⁻² ものキンクが供給されなければならない。しかし通常 GaAs 成長の基板として用いる (001)GaAs 表面にはそのように多数のキンクが存在しない。このようにキンク密度が小さい表面で、付着成長に似た供給律速の成長が可能な理由は、1981 年に発見された反射高速電子線回折 (RHEED) 強度の振動によって明らかになった [6]。

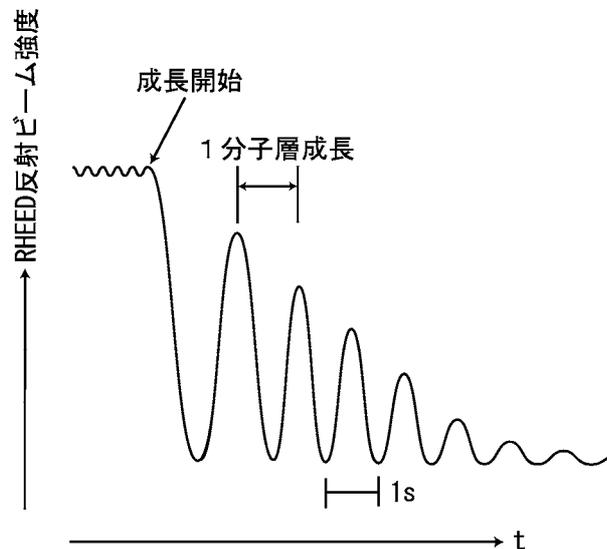


図 2.2 GaAs 成長に伴う RHEED 反射ビームの強度変化

2.5 反射高速電子線回折 (RHEED)

図 2.3 に示すように GaAs 成長に伴って、RHEED の反射ビーム及び回折ビームの強度は顕著な反応を示す。この振動は当初、不純物として添加した Sn 原子の表面蓄積によるものと考えられたが、その後の実験からこの振動は成長表面の凹凸の程度が成長に伴って周期的に変化することによって生じており、周期はちょうど単原子成長に対応することが明らかにされた。このため RHEED の反射・回折ビーム強度の振動は成長速度や成長量の決定に広く用いられている [7]。

図 2.3 の RHEED 振動は、定性的に次のように表される [8]。MBE 法では成長中に Ga 原子と As 分子 (As_4 又は As_2) が同時に供給される。基板表面に供給される Ga と As は、GaAs 表面との平衡関係でいえば著しい過飽和状態にあり、Ga と As は成長表面で反応して GaAs を生成する。しかし拡散する Ga 原子が As と反応するにはある時間 τ_c を要し、その間に Ga 原子は $\sqrt{D_s \tau_c}$ に相当する距離だけ拡散するものとする。ここで D_s は表面 Ga 原子の拡散係数である。 τ_c は Ga と As の原子数比と基板温度によって決まるものと考えられる。成長表面には基板温度や As の供給量によって決定されるある有限な密度の未反応の Ga 原子が存在し、これらは τ_c 間に限り表面を自由に移動してステップやキンクに吸収される。未反応の Ga 原子は外部からの Ga 原子の供給や、小さい GaAs アイランドの周囲部分から As が再蒸発することによって発生する。表面の活性なステップやキンクの密度を N_k とすると、基板表面は原子レベ

ルで平坦性のよい表面になっていると考えられるから N_k は小さくなり

$$N_k < \frac{1}{2D_s\tau_c} \quad (2.2)$$

が成立する。このような表面ではよい平坦性を反映して RHEED 反射ビーム強度は最大となる。式 (2.2) の条件下では、表面に到達した Ga 原子が移動できる面積の中に、ステップまたはキンクが 1 個以下しか存在しないため、表面の Ga 原子の多くはその限られた寿命の間にステップやキンクに到達することが出来ず、As と結合して平坦な表面上に微小な高密この GaAs のアイランドを形成する。すなわち 2 次元核生成による成長が生じる。このため成長と共に成長表面の凹凸は激しくなり、表面で反射、回折される電子ビームの強度は散乱を受けて減少する。ところが発生したアイランドは新たに供給される Ga 原子に対し、多くのキンクやステップを供給する。このため、 N_k が増加して

$$N_k > \frac{1}{2D_s\tau_c} \quad (2.3)$$

のような状況が現れる。この結果、表面に供給される Ga 原子の多くはその寿命 τ_c の間にステップやキンクに到達することが可能になる。このためステップフロー成長が実現し、表面のステップやキンクの密度は減少に向かう。すなわち成長に伴って平坦化のプロセスが進む。これに対応して RHEED の反射ビーム強度は増加する。そして GaAs 1 分子層の成長が完了した時点で表面は再び平坦になり、RHEED 反射ビーム強度は極大値をとるようになる。このように式 (2.2) と式 (2.3) の状態が交互に現れることによって RHEED 強度の振動が生じることになる。拡散理論に基づく GaAs 微小島の発生メカニズムについては微傾斜基板を用いて西永ら [9] によって詳しく検討され、RHEED の実験をよく説明する結果が得られている。

以上のように平坦性のよい基板上的成長では、表面に供給される原子はステップやキンクに捕獲される前に過冷却となって微小な島を形成する。これらの島によって新たに供給されるステップやキンクに対してステップフロー成長 (沿面成長) が生じ、成長が維持されるわけである。したがって RHEED 強度振動は、一種のカイネティックラフニングとステップフロー成長が交互に生じているプロセスを反映している。

図 2.3 のように時間の経過と共に RHEED 強度の振動が減衰するのは、層成長が完了する前に島の上に新たな島が形成されることにより、表面の平坦性が徐々に劣化していくためである。成長が進むと成長表面に常に行われる島の供給、すなわちステップやキンクの供給と、上記の平坦性機構が平衡に達し、ついには RHEED 強度振動は消失してしまう。このような成長に伴う凹凸の発生を軽減するため、原子層エピタキシー (ALE) をはじめ、マイグレーション・エンハンスド・エピタキシー (MEE) 等いろいろな成長法が提案されている。

第2章の参考文献

- [1] A. Y. Cho and J. R. Arthur, *Prog. Solid State Chem.*, **10**, 157(1975)
- [2] 赤崎 勇, 「III-V 族化合物半導体」, 倍風館, 14-40(1994)
- [3] 西永 頌, 平松 和政, *応用物理*, **50**, 1065(1981)
- [4] 尾鍋 研太郎, *応用物理*, **53**, 802(1984)
- [5] C. T. Foxon and B. A. Joyce, *Surface Sci.*, **64**, 293(1977)
- [6] J. J. Harris, B. A. Joyce and P. J. Dobson, *Surface Sci.*, **103**, L90(1981)
- [7] J. H. Neave and B. A. Joyce, *Appl. Phys.*, **A31**(1983)
- [8] Y. Horikoshi, H. Yamaguchi, F. Briones and M. Kawashima, *J. Cryst. Growth* **105**, 326(1990)
- [9] 西永 頌, 「III-V 族化合物半導体」, 倍風館, 14-40(1994)

第3章

レーザラマン分光法による評価

3.1 はじめに

現在、半導体を評価する方法は数々考え出され、実用化に至っている。そしてどれも広く、あらゆる評価法を複合して評価している。その理由は、それぞれの評価法には一長一短があり、利点・欠点をそれぞれが補い、補われて評価が行われている。そして複合的に評価していくことで、より正確な評価が行うことが出来る。逆にいえば、それら長所・短所を踏まえた上で評価方法を決定しないことには、得るべき情報を得られないことにもなりかねない。それを防ぐためには、その評価法の原理を理解することは重要である。またそれは、得た情報を正確に分析する上でも欠かすことのできないものである。

本研究においては、超格子構造の電子的、光学的特性を理解するためにレーザラマン分光法によって評価した。またフォトルミネセンス法によって、エネルギーギャップの測定を行った。そこでこの章では本研究の目的やその意義を理解する上でも重要であると思われる評価方法について、その原理や特徴を簡単に説明する。

はじめにラマン分光法について述べる。続いてラマン散乱の基礎理論を述べ、次に結晶対称性について述べる。また応力と歪みの評価について述べ、次ではその関係を述べる。続いて、1次光学フォノン振動数への応力の影響を述べる。最後に本研究で使用した測定系を示す。

3.2 ラマン分光法

ある物質にある周波数を持った光を入射した場合、その散乱光の中にはその物質固有の周波数だけ変化した成分が含まれることが、1928年インドの科学者である C. V. Raman によって発見された [1]。この効果をラマン効果と呼び、これを応用して物質の評価を行う評価法をラマン分光法と呼ぶ。ラマン分光法は当初化学の分野でその有効性が確かめられ、その後、半導体の評価にも使われていった。その様々な利点ゆえに広く半導体の評価に応用されるようになった。

ラマン効果を分かりやすく示したものを図 3.1 に示す [2]。この図は物質内における

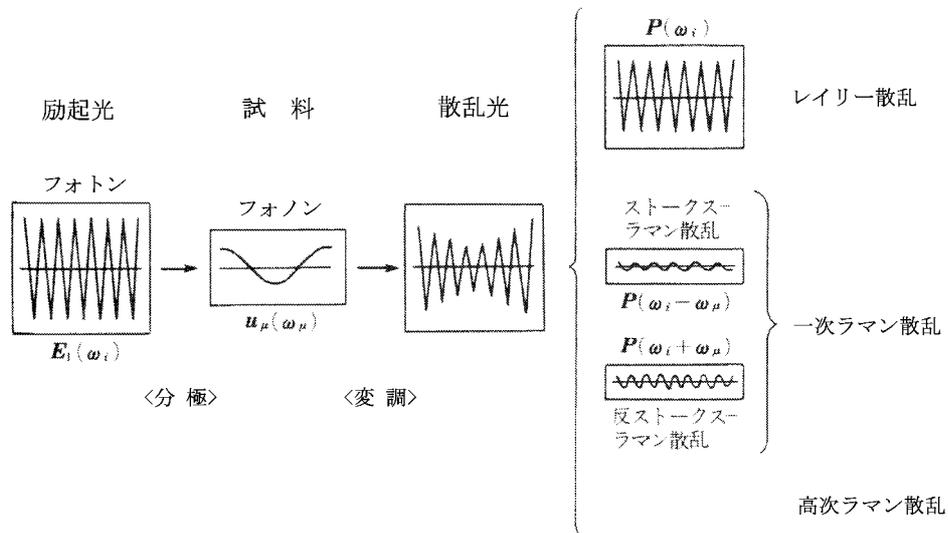


図 3.1 ラマン分光法の概念図

励起機構である、フォノン (phonon)、プラズモン (plasmon)、ポラリトン (polariton) 及びそれらの結合モードなどによって、物質に入射した光子 (photon) が非弾性散乱を受け、その際に生じる散乱光の中に散乱要因となった励起に対応した、入射光とは異なる周波数成分が含まれるということを表している。これを直感的に理解すると、入射した光子の周波数が物質中のフォノンなどの励起機構によって、振幅変調 (amplitude modulation : AM) を受けてその側波帯が発生する現象であるといえる。そしてこのようにして生じた様々な周波数成分を分光器により分光して測定することによって、結晶の対称性、面方位、キャリア密度、不純物、表面及び界面の状態、温度、物質に印加されている応力などといった情報を得ることが出来る。これらの情報とそれに対応する励起についてまとめたものを図 3.2 に示す [2]。

現在半導体の評価にラマン分光法を使う場合には光源としてレーザを使うのが一般的である。これは半導体からのラマン散乱光が微弱であるため、高出力且つ高い単色性を持った光を得ることができるレーザを用いることによって、散乱光の強度及びその波数精度を向上させることが可能なためである。このような方法を特にレーザラマン分光法と呼んでいる。本論文の場合、特に断らない限り、ラマン分光法と記述する。ラマン分光法ではプローブとして光を用いるため様々な利点が挙げられる。次にいくつか列挙する。

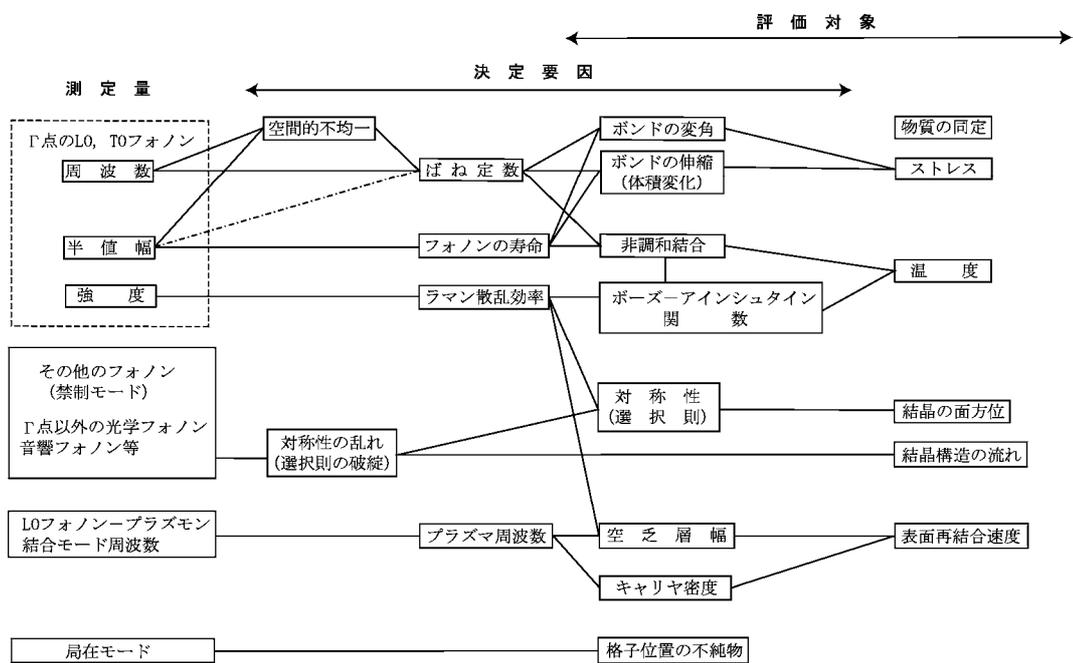


図 3.2 ラマン分光法によって測定できることのできる量とそれらを決定している要因及び評価対象の例

- 室温、大気圧下での測定が可能である
- 非破壊、非接触の測定が可能である
- 入射光の径を変化させることによって、空間分解測定が可能である。特に顕微鏡を利用した顕微ラマン分光装置を用いることによって、 $1\mu\text{m}$ オーダーでの空間分解能が得られる
- 励起光の波長を変化させることにより、深さ方向のプロファイルをとることが可能である

ここで最後に挙げた深さ方向のプロファイルであるが、これは励起光の波長によって試料に進入する深さが異なることによって測定が可能である。本研究で用いた GaAs、InAs に対する各波長の光の進入長を図 3.3 に示す [3]。

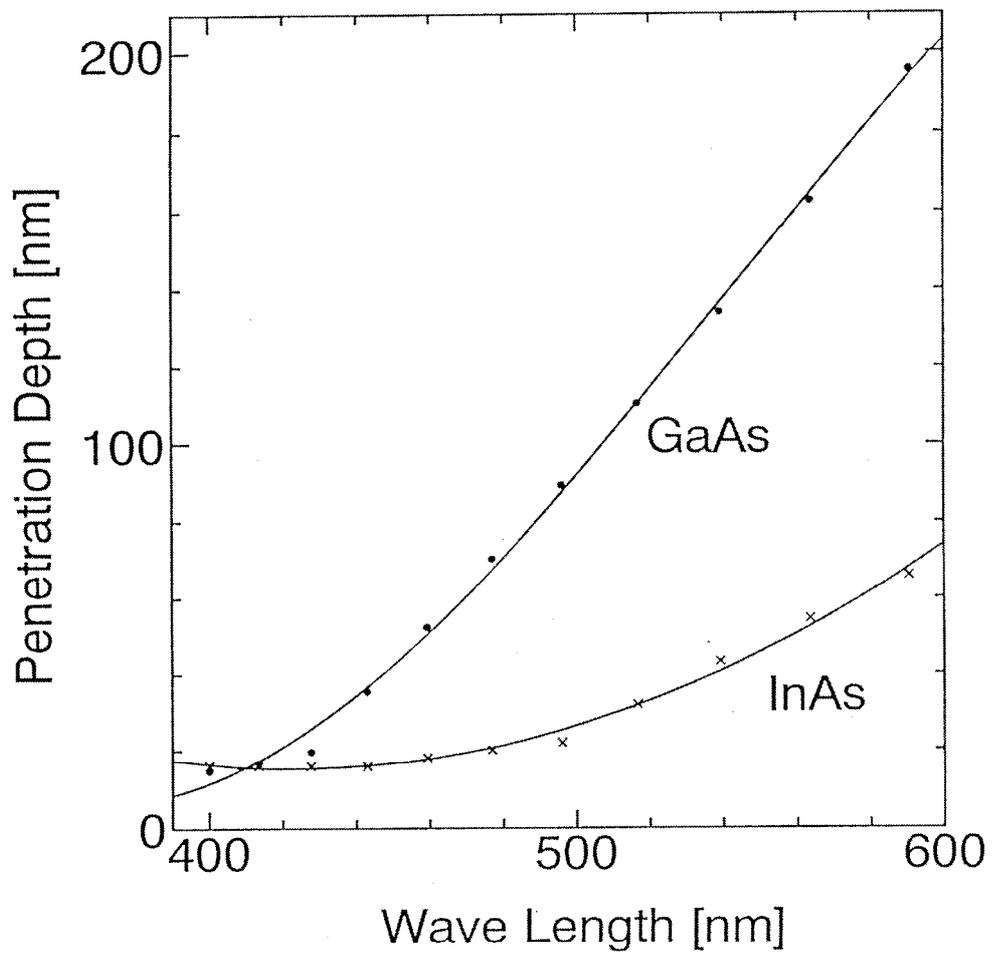


図 3.3 GaAs, InAs に対する光の進入長 [3]

3.3 ラマン散乱の基礎理論

ラマン散乱についてはその古典論及び量子論における理論から応用に至るまで様々研究されており、それらは数々の書籍は [2][4] や解説記事 [5][6] など述べている。ここでは古典論における結晶中でのラマン散乱の理論を簡単に説明する。

電磁気学において、光は Maxwell 方程式の周期解として得られる電磁波として表される。従って任意の電磁波は次の形の平面波の重ね合わせとして表すことが出来る。

$$E = E_0 \exp \{i(\omega t - k \cdot r)\} \quad (3.1)$$

$$H = H_0 \exp \{i(\omega t - k \cdot r)\} \quad (3.2)$$

ここで E と H は観測時間 t において観測場所 r に電磁波が作る電場と磁場を表し、 E_0 と H_0 はそれらの振幅と偏りを表すベクトル、 ω は角周波数、 k は波数ベクトルである。波数ベクトル k は平面波の進行方向を向いており、 k と電場 E 及び磁場 H とはそれぞれがお互いに直交している。また、波数ベクトルの大きさ k は、

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c} \quad (3.3)$$

で与えられる。ただし、このとき λ 及び ν はそれぞれ平面波の波長と周波数を表しており、 c は光速である。Maxwell 方程式から分かるように E と H とは互いに独立ではなく、式 (3.1) 及び式 (3.2) で表される電磁波は2つのベクトル k と E_0 を与えれば一意的に決定される。従ってここからは電場 E のみを考慮することにする。またベクトル E_0 を、次式のように振幅 E_0 とベクトル e の積で表す。

$$E_0 = eE_0 \quad (3.4)$$

ここでベクトル e は偏光ベクトルと呼ばれる単位ベクトルである。

結晶における光の散乱とはモード k_i 、 e_i の電磁波が結晶中の分子との相互作用によって異なるモード k_s 、 e_s の電磁波に変換される過程である。いま、結晶に光が入射した際に、この励起光によって結晶中に励起された電場 E_i は次のように表すことができる。

$$E_i = e_i E_i \exp \{i(\omega_i t - k_i \cdot r)\} \quad (3.5)$$

結晶に電場がかかると結晶中の電子分布がごくわずかに変化するため、結晶内に双極子モーメントが誘起される。これを分極と呼ぶが、これは電場が十分に弱い時は電場に比例し、分極 P は、

$$P = \alpha E_i \quad (3.6)$$

と表すことができる。ここで P 及び E_i はともにベクトルであるので、 α は3行3列の行列式となる。このとき α は分極テンソルと呼ばれ、次のように表される。

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

しかしながら、この電子分極率テンソル α は一般には原子の瞬時的な位置に依存したものである。いま、原子の振動を基準振動 (normal vibration) で表すとき、基準振動による結晶内の μ 番目の原子の変位を基準座標 (normal coordinates) u_μ 及び適当な振幅 A_μ を用いて表すと、

$$u_\mu = A_\mu \exp \{ \pm i(\omega_\mu t - \mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{r}) \} \quad (3.8)$$

となり、 α の各成分 $\alpha_{\rho\sigma}$ ($\rho, \sigma = x, y, z$) は u_μ によって次のように展開される。

$$\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\rho\sigma}^0 + \sum_{\mu} \alpha_{\rho\sigma, \mu}^0 u_\mu + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \mu' \alpha_{\rho\sigma, \mu\mu'}^0 u_\mu u_{\mu'} + \dots \quad (3.9)$$

ここにおいて、 $\alpha_{\rho\sigma}^0$ は平衡位置における電子分極率テンソルの各成分の値を意味しており、 $\alpha_{\rho\sigma, \mu}^0$ 及び $\alpha_{\rho\sigma, \mu\mu'}^0$ は、

$$\alpha_{\rho\sigma, \mu}^0 = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial u_\mu} \right)_0 \quad (3.10)$$

$$\alpha_{\rho\sigma, \mu\mu'}^0 = \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial u_\mu \partial u_{\mu'}} \right)_0 \quad (3.11)$$

で与えられる。ここで $()_0$ は原子の平衡位置における値を取ることを意味している。式 (3.9) を式 (3.6) に代入すると分極 P は、

$$\begin{aligned} \mathbf{P} = & \alpha^0 \mathbf{e}_i E_{i0} \exp[i(\omega_i t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})] \\ & + \sum_{\mu} \alpha_{\mu}^0 \mathbf{e}_i A_{\mu} E_{i0} \exp\{i\{(\omega_i \pm \omega_{\mu})t - (\mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}_{\mu}) \cdot \mathbf{r}\}\} + \dots \end{aligned} \quad (3.12)$$

と表される。このとき散乱光による電場 E_s は分極 P によって引き起こされ、これを

$$E_s = e_s E_{s0} \exp \{ i(\omega_s t - \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}) \} \quad (3.13)$$

のように表したとすると、式 (3.12) の各項から散乱光の周波数成分 (ω_s) 及び波数成分 (\mathbf{k}_s) の中に励起光の成分以外の周波数成分 ($\omega_{\mu}, \omega_{\mu'}, \dots$) 及び波数成分 ($\mathbf{k}_{\mu}, \mathbf{k}_{\mu'}, \dots$) が含まれていることが分かる。これをまとめると、以下のようになる。

$$\text{(第1項からの散乱光)} : \quad \omega_s = \omega_i, \quad \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \quad (3.14a)$$

$$\text{(第2項からの散乱光)} : \quad \omega_s = \omega_i \pm \omega_{\mu}, \quad \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}_{\mu} \quad (3.14b)$$

$$\text{(第3項からの散乱光)} : \quad \omega_s = \omega_i \pm \omega_{\mu} \pm \omega_{\mu'}, \quad \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}_{\mu} \pm \mathbf{k}_{\mu'} \quad (3.14c)$$

一般に塩化ナトリウム構造やダイヤモンド構造のように基本格子に2個の原子が含まれる構造を持つ結晶においては、フォノンが音響的 (acoustic) 分枝と光学的 (optical) 分枝に分散することが知られているが、ここにおいて μ が音響フォノンに対応したも

のであれば、これをブリリュアン (Brillouin) 散乱と呼び、光学フォノンに対応したものであればラマン散乱と呼ぶ。ラマン散乱に対応する場合を考えると、式 (3.14a) はエネルギー変化のない 0 次の散乱でレイリー (Rayleigh) 散乱と呼ばれる。そして、式 (3.14b) は励起光に 1 個のフォノンが作用した散乱光を示しており、1 次ラマン散乱と呼ばれる。また、式 (3.14c) は 2 個のフォノンが関与した 2 次のラマン散乱を示している。同様に考えると、以下高次のラマン散乱が存在することが分かる。いま、1 次のラマン散乱のうちでフォノンによって低エネルギー側にシフトした周波数成分 ($\omega_i - \omega_\mu$) を持つ散乱光をストークス (Stokes) 光と呼び、高エネルギー側にシフトした成分 ($\omega_i + \omega_\mu$) を持つ散乱光をアンチストークス (anti-Stokes) 光と呼ぶ。

3.4 結晶の対称性とラマン散乱

一般に結晶には対称性が存在することが知られているが、それは空間群と呼ばれる群によって記述される。空間群とは、結晶における規則構造の構成単位自身内における対称操作と、構成単位を空間的に移動させて他の構成単位に重ね合わせる対称操作の組み合わせによって構成された群である。後者は並進群と呼ばれ、結晶の周期性に基づく並進対称に由来する並進対称操作の構成する群であり、前者は並進群を不変部分群としたときの空間群の因子群であり、結晶の点群と呼ばれ、これは結晶の基本的構成単位であるブラベー (Bravais) 格子の対称性を反映する群である。詳しくはラマン散乱の専門書 [4] などに説明を委ねるが、結晶におけるラマン散乱の選択則は、これら対称性に起因していることがわかっている。以下にこれを簡単に説明する。

結晶内の μ 番目の原子の変位による電子分極率テンソル α は、式 (3.8) および式 (3.9) より

$$\alpha = \alpha^0 + \sum_{\mu} \alpha_{\mu}^0 A_{\mu} \exp[\pm i(\omega_{\mu} t - \mathbf{k}_{\mu} \cdot \mathbf{r})] + \dots \quad (3.15)$$

で与えられることはすでに述べたが、この式は結晶内の周期運動する分極率の時間変化を表していることは容易に理解できよう。この式 (3.15) における第 1 項目の α^0 は原子の平衡位置における分極率テンソルであり、これはラマン散乱には寄与していない。しかしながら、第 2 項目以降は励起光およびフォノンによって励起された分極率テンソルで、ラマン散乱に関与している。そこで、ラマン散乱に寄与している第 2 項目以降の項について結晶の対称性に関して考慮すると、例えば第 2 項目において、原子の基準振動モードを示す $\exp[\pm i(\omega_{\mu} t - \mathbf{k}_{\mu} \cdot \mathbf{r})]$ という周期性を与える部分に、周期性に基づく結晶の並進対称が反映されており、結晶における原子の平衡位置 (ブラベー格子の格子点) におけるフォノンによって励起された分極率テンソルを示す α_{μ}^0 のテンソル部分に、ブラベー格子の持つ対称性が反映していることがわかる。したがって、ラマン散乱が結晶の対称性によってその選択則を持つことが理解できる。

さらに、1 次、2 次、 \dots ラマン散乱の選択則を与えるテンソル α_{μ}^0 、 $\alpha_{\mu\mu'}^0$ 、 \dots をそれぞれ 1 次、2 次、 \dots ラマンテンソルと呼ぶが、これらはいま述べたように結晶

の対称性およびその結晶の持つ基準振動の対称性によって決定される。事実それらは群論的に 32 種の結晶族について調べられている。

また、ラマン散乱光強度 I は、入射光および散乱光と

$$I \propto |\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_s|^2 \quad (3.16)$$

の関係にある。ただし \mathbf{R} はラマンテンソルである。したがって、これがラマン散乱の選択則を表していることがわかる。さらに式 (3.16) を用いると散乱光の結晶面特有の偏光方向を導くことができる。例として、図 3.4 に後方散乱配置で観測した場合のダイヤモンド構造結晶の (100)、(110)、(111) 面の各面における散乱光の偏光特性を示す [6]。

通常、偏光を用いたラマン散乱 (偏光ラマン散乱) の実験配置は次のような記号で表す。

$$\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_i \mathbf{e}_s) \mathbf{k}_s \quad (3.17)$$

図 3.4 の各々の図は、入射光および散乱光の偏光がそれぞれ平行、または垂直になるような測定配置に設定して、結晶を回転させたときの散乱光の強度を示している。このように、面によって特有の偏光特性を持っていることより、未知の結晶面の面方位の決定にラマン分光法を利用することもできる。

3.5 ラマン分光法による応力と歪みの評価

式 (3.14b) で示したように、1 次ラマン散乱によって観測される周波数変化分 (ω_μ) は、その結晶の持つフォノンの周波数に等しい。また、式 (3.6) を用いるときに利用したように結晶を原子鎖モデルで考えると、結晶のフォノンの周波数はそのバネ定数と密接な関係があることが理解できる。また、そのバネ定数は結晶に加えられている歪みによって変化することが知られており、これは直感的には、結晶内の格子間距離が変化することにより、その間をつないでいるバネが変化し、そのバネ定数も変化したと考えることができる。結晶のバネ定数が変化するとそのフォノンの振動数も変化し、その結果としてラマン散乱で得られるフォノンの周波数も変化することが理解できる。逆に考えると、ラマン散乱における周波数シフトには歪みに応じた変化がみられることになり、これを利用すれば、フォノンの周波数変化から歪みの量を見積もることが可能となる。

一般に歪みは結晶に応力が作用したときに発生する。当然のことながら、応力は結晶に対し 3 次元的に作用する。後から述べるが、応力および歪みは x, y, z 軸方向に対してそれぞれ垂直な方向にも成分を持つ 3 行 3 列の 2 階のテンソルで表される。ところが、ラマン散乱の周波数シフトは 1 次元的な量であり、得られる値は 1 つである。したがって、そこから得られる応力もしくは歪みの量も 1 つでしかありえない。つまり、ここでは応力の 9 個の成分を、1 次元的な量で表すことができるように仮定を立てなければならない。そのためには、観察しようとしている系にどのような応力

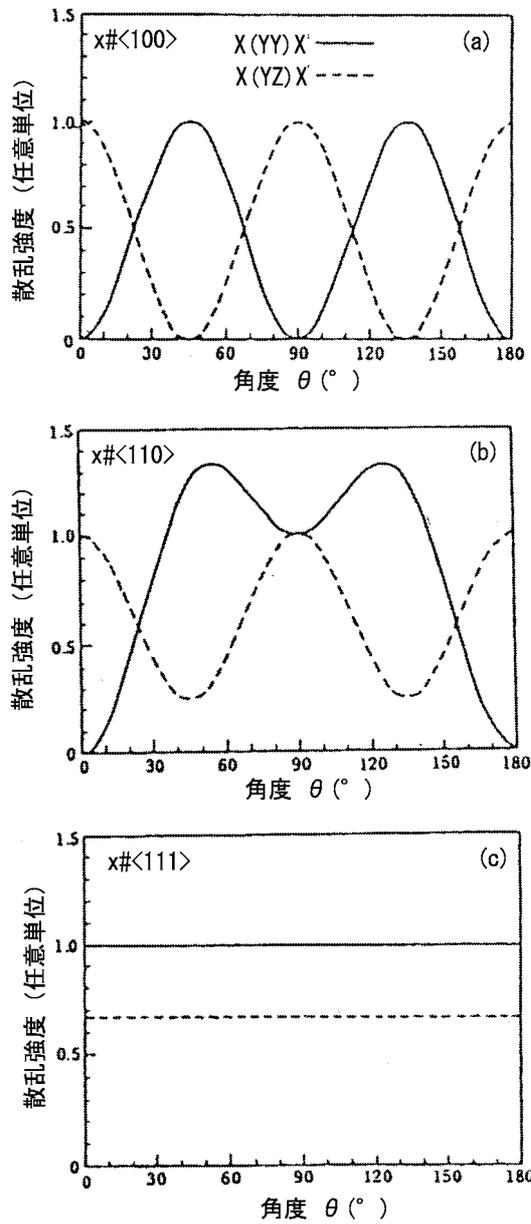


図 3.4 ダイヤモンド構造を持つ結晶に対する後方散乱配置でのラマン散乱強度 (a) (100) 面からの散乱の場合 θ は e_i と $\langle 010 \rangle$ 軸とのなす角である (b) (110) 面の場合 θ は e_i と $\langle 001 \rangle$ 軸とのなす角を表す (c) (111) 面からの散乱の場合 [6]

が加わっているかを、妥当性を失うことなく考慮する必要がある。また、原子間のバネ定数は歪みによって変化するが、結晶においては歪みは応力によって加えられる。したがって、これらを正確に関係づけるためには、応力と歪みの関係を明確にしておく必要があり、以下では応力と歪みの関係およびラマン散乱光の周波数シフトから応力量および歪み量を求める方法について簡単に説明する。

3.6 応力と歪みの関係

ここではまず、ラマン散乱により結晶に加えられている応力および歪みを求める際に重要になるそれらの関係について述べる [7, 8, 9]。

いま、 x, y, z 空間内に結晶を配置したとする。ただし、結晶は立方晶系、各軸はそれぞれ結晶の $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 010 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$ 方向とする。このとき、結晶における x 軸に垂直な面、つまり $(x00)$ 面に x, y, z 軸方向にかかる応力をそれぞれ $\tau_{xx}, \tau_{xy}, \tau_{xz}$ と定義する。また、同様に $\tau_{yx}, \tau_{yy}, \tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{zy}, \tau_{zz}$ を定義する。したがって、結晶全体に加えられている応力は、

$$\begin{bmatrix} \tau_{xx} & \tau_{yz} & \tau_{zx} \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & \tau_{zy} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \tau_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.18)$$

で表され、これを応力テンソルと呼ぶ。このとき応力テンソルの対角要素である τ_{ll} ($l = x, y, z$) は主応力もしくは垂直応力 (normal stress) と呼ばれ各面の法線方向の力を表し、非対角要素 τ_{lm} ($l \neq m; l, m = x, y, z$) は各面内方向の力を表しており、ずれ応力あるいはせん断応力 (shearing stress) と呼ばれる。ここでは主応力とせん断応力を区別するために、主応力を

$$\sigma_l = \tau_{ll} \quad (3.19)$$

と表す。また、せん断応力には、

$$\tau_{lm} = \tau_{ml} \quad (3.20)$$

の関係があるために、応力テンソルは、

$$\begin{bmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{zx} \\ \tau_{xy} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{yz} & \sigma_z \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

と表されることになり、独立な成分は 6 個であることがわかる。

次に歪みについて考える。いま、物体内の点 $A(x, y, z)$ が外力などにより変形して、点 $A'(X, Y, Z)$ に移動したとする。ただし、このとき

$$X = x + u(x, y, z), \quad Y = y + v(x, y, z), \quad Z = z + w(x, y, z) \quad (3.22)$$

のように変位の x, y, z 軸方向成分を u, v, w で表す。すると、歪みもテンソルで表され、

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_x & \frac{1}{2}\gamma_{xy} & \frac{1}{2}\gamma_{zx} \\ \frac{1}{2}\gamma_{xy} & \varepsilon_y & \frac{1}{2}\gamma_{yz} \\ \frac{1}{2}\gamma_{zx} & \frac{1}{2}\gamma_{yz} & \varepsilon_z \end{bmatrix} \quad (3.23)$$

となる。これを歪みテンソルと呼び、このとき対角要素 ε_l を主歪みまたは垂直歪み (normal strain) といい、非対角要素 γ_{lm} ($l \neq m$) をせん断歪み (shearing strain) という。また、歪みテンソルにおいても応力テンソルと同様に独立な成分は 6 個である。

応力および歪みのテンソルについて定義したところで、それらの関係について考慮する。いま、応力と歪みの間に一義的な関係が成り立つ場合、その物体を弾性体というが、弾性体内部の 1 点において応力と歪みのそれぞれ独立な 6 個の値の間には歪みが微小な場合には次のような線形関係が成り立つ。

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (3.24)$$

これは、式の形からも理解できるようにフックの法則 (Hooke's law) を表しており、一般化されたフックの法則といわれる。また、 c_{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, 6$) は弾性スティフネス定数 (elastic stiffness constants) と呼ばれ、これもまた 36 個すべてが独立なわけではなく、

$$c_{ij} = c_{ji} \quad (3.25)$$

の関係がある。またダイヤモンド構造を持つ結晶のように x, y, z 軸まわりに $2\pi/4$ だけ回転させてもその対称性を失わないような 4 回対称性をもつ等方的な結晶に対しては、式 (3.24) は

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (3.26)$$

で表され、独立な弾性スティフネス定数は 3 個である。このとき等方的な結晶に対しては、

$$-c_{11} + c_{12} + 2c_{44} = 0 \quad (3.27)$$

が成り立つ。

これまでは、歪み量から応力量を導き出す関係式であったが、逆に応力量から歪み量を導き出す関係式は、弾性コンプライアンス定数 (elastic compliance constants) s_{ij} を用いて、

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} \quad (3.28)$$

で表される。これも等方的な結晶に対しては、次のように表される。

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} \quad (3.29)$$

また、このとき弾性コンプライアンス定数は、

$$s_{11} = \frac{1}{E}, \quad s_{12} = -\frac{\nu}{E}, \quad s_{44} = \frac{2(1+\nu)}{E} \quad (3.30)$$

で与えられる。[8, 10] ただし、ここにおいて E はヤング率 (Young's modulus), ν はポアソン比 (Poisson's ratio) である。また、ここでは弾性スティフネス定数、弾性コンプライアンス定数は、ともに c_{ij}, s_{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, 6$) のような 2 次のテンソル量として示されているが、本来は応力 τ_{kl} ($k, l = x, y, z$) と歪み γ_{mn} ($m, n = x, y, z$) の関係を表す c_{klmn}, s_{mnlk} といった 4 次のテンソル量であることに注意しなければならない。

3.7 1 次光学フォノン振動数への応力の影響

ここでは結晶に応力が印加された際に、ラマン散乱より得られる 1 次光学フォノンの振動数がどのように変化するかを文献 [11] に基づいて説明する。

これまで述べてきたような操作により、系に予想される応力の状態からその歪みテンソルを導出することができた。そこで、GaAs などの閃亜鉛構造を持つ結晶中に歪みが存在している場合の原子の運動方程式を求めると、波数ベクトル $\mathbf{k} = 0$ において、次のようになる [12]。

$$\bar{m}\ddot{u}_i = -\sum_k K_{ik}u_k$$

$$= - \left(K_{ii}^{(0)} u_i + \sum_{klm} \frac{\partial K_{ik}}{\partial \eta_{lm}} \eta_{lm} u_k \right) \quad (3.31)$$

$(i, k, l, m = x, y, z)$

ここにおいて、 \ddot{u}_i はユニットセル内の 2 つの原子の相対変位の i 成分であり、 \bar{m} は 2 つの原子の換算質量である。また、 η_{lm} は数学歪みと呼ばれる歪みであり、歪みテンソルの持つ対称性より、次のような関係がある。

$$\eta_{lm} = \eta_{ml} \quad (3.32)$$

また、これらと前出の歪みの表現 (ε, γ) との関係は式 (3.32) の関係も考慮に入れて、

$$\begin{bmatrix} \eta_{xx} \\ \eta_{yy} \\ \eta_{zz} \\ \eta_{yz} \\ \eta_{zx} \\ \eta_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \frac{1}{2}\gamma_{yz} \\ \frac{1}{2}\gamma_{zx} \\ \frac{1}{2}\gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (3.33)$$

で与えられる。さらに式 (3.31) における、 K_{ik} は原子間を結合しているバネ定数であり、この式がバネ定数 K_{ik} を歪み η_{lm} で展開した際の 1 次の項まで書き表したものであることが理解できる。したがって、この式における $K_{ii}^{(0)}$ は歪みがない場合の実効バネ定数を表しており、この結晶における無歪みの場合のフォノンの振動数 (角周波数) を ω_0 [s^{-1}] とすると、

$$K_{ii}^{(0)} = \bar{m}\omega_0^2 \quad (3.34)$$

の関係式で表される。また、歪み η_{lm} によって変化するバネ定数の変化量は式 (3.32) の関係も考慮に入れて

$$\frac{\partial K_{ik}}{\partial \eta_{lm}} \eta_{lm} = K_{iklm}^{(1)} \eta_{lm} = K_{iklm}^{(1)} \eta_{ml} \quad (3.35)$$

で表される。ここにおいて $K_{iklm}^{(1)}$ には、

$$K_{iklm}^{(1)} = K_{lmik}^{(1)} = K_{kilm}^{(1)} = K_{lmki}^{(1)} \quad (3.36)$$

の関係が成立する。さらに、結晶の対称性により独立な変数が減少し、最終的には次のような 3 つの独立な成分に集約され、そのほかの成分は 0 である。

$$K_{1111}^{(1)} = K_{2222}^{(1)} = K_{3333}^{(1)} = \bar{m}p \quad (3.37a)$$

$$K_{1122}^{(1)} = K_{2233}^{(1)} = K_{3311}^{(1)} = \bar{m}q \quad (3.37b)$$

$$K_{1212}^{(1)} = K_{2323}^{(1)} = K_{1313}^{(1)} = \bar{m}r \quad (3.37c)$$

ここで、 p, q, r は変形ポテンシャル定数 (deformation potential constants) と呼ばれるもので、歪みによってどの程度バネ定数が変化するかを示すものである。つまり、歪みによってどの程度フォノンの周波数が変化するかを示す値である。したがって、これらの関係式を式 (3.13) に代入し、その運動方程式を解くことによって、歪みの加わった系におけるフォノンの周波数を求めることができる。いま、歪みが加わった際の原子の変位はその角周波数を Ω とすると、式 (3.8) と同様に、

$$u_i = A_i \exp(\pm i\Omega t) \quad (3.38)$$

と表される。ただし、ここにおいて前述のように $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ である。したがって、これと式 (3.34) を式 (3.31) に代入すると、

$$-\bar{m}\Omega^2 u_i = -\left(\bar{m}\omega_0^2 u_i + \sum_{klm} K_{iklm}^{(1)} \eta_{lm} u_k \right) \quad (3.39)$$

となり、式 (3.37) を考慮に入れると、この運動方程式は次の行列式を与える。

$$\begin{vmatrix} p\eta_{xx} + q(\eta_{yy} + \eta_{zz}) - \lambda & 2r\eta_{xy} & 2r\eta_{xz} \\ 2r\eta_{xy} & p\eta_{yy} + q(\eta_{zz} + \eta_{xx}) - \lambda & 2r\eta_{yz} \\ 2r\eta_{xz} & 2r\eta_{yz} & p\eta_{zz} + q(\eta_{xx} + \eta_{yy}) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (3.40)$$

ただし、ここにおいて λ は

$$\lambda = \Omega^2 - \omega_0^2 \quad (3.41)$$

で定義されている。また、 Ω と ω_0 の差は非常に小さいので、式 (3.41) は

$$\begin{aligned} \lambda &= (\Omega + \omega_0)(\Omega - \omega_0) \\ &\simeq 2\omega_0(\Omega - \omega_0) \end{aligned} \quad (3.42)$$

と近似され、これを变形して次のように Ω を求めるのが一般的である。

$$\Omega \simeq \omega_0 + \frac{\lambda}{2\omega_0} \quad (3.43)$$

前述したように、この Ω が歪みが存在する際のフォノンの周波数であり、式 (3.40) の行列式の解が、歪みが存在する場合の 1 次光学フォノンの振動数を与えることがわかる。

ここからは具体的に応力によってどの程度フォノンの周波数が変化するかを求めることにする。先にも述べたように、ラマン分光法で測定した結果として得られる値は一つである。したがってそこから決定され得る値も一つである。そのため、結晶に加えられている応力が軸によって異なっている系 ($\sigma_x \neq \sigma_y$ など) のそれぞれの応力値を求めるようなことは不可能である。しかしながら、それらの応力がそれぞれ同量の値を持つと仮定した場合 ($\sigma_x = \sigma_y = \sigma$ など) は、それらを決定することが可能とな

る。具体的に応力量を決定することのできる状態は、以下に示すような 3 通りのみである。

$$\begin{array}{ccc} \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \text{静水圧} & \text{二軸性応力} & \text{一軸性応力} \end{array}$$

たとえば、いま結晶表面に二軸性の応力が加わっているとすると、その応力テンソルの各成分は

$$\begin{cases} \sigma_y = \sigma_z = \sigma \\ \sigma_x = \tau_{yz} = \tau_{zx} = \tau_{xy} = 0 \end{cases} \quad (3.44)$$

で与えられる。ただし、応力が圧縮性の場合は $\sigma < 0$ 、伸張性の場合は $\sigma > 0$ の条件を満たす。また、このときの座標軸は前にも述べたように x, y, z 軸をそれぞれ $\langle 100 \rangle, \langle 010 \rangle, \langle 001 \rangle$ 方向にとり、結晶表面を (100) 面にとる。これら応力テンソルの各成分を式 (3.29) を用いて歪みテンソルの各成分に変換すると、それぞれ

$$\begin{cases} \varepsilon_x = 2s_{12}\sigma \\ \varepsilon_y = \varepsilon_z = (s_{11} + s_{12})\sigma \\ \gamma_{yz} = \gamma_{zx} = \gamma_{xy} = 0 \end{cases} \quad (3.45)$$

で与えられる。したがって式 (3.33) で表される歪みテンソルの表現を用いると

$$\begin{cases} \eta_{xx} = 2s_{12}\sigma \\ \eta_{yy} = \eta_{zz} = (s_{11} + s_{12})\sigma \\ \eta_{yz} = \eta_{zx} = \eta_{xy} = 0 \end{cases} \quad (3.46)$$

と書き改められる。これを式 (3.40) に代入すると

$$\begin{vmatrix} p\eta_{xx} + 2q\eta_{yy} - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & p\eta_{yy} + q(\eta_{xx} + \eta_{yy}) - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & p\eta_{yy} + q(\eta_{xx} + \eta_{yy}) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (3.47)$$

が得られ、さらに λ について解くと

$$\lambda = \begin{cases} p\eta_{xx} + 2q\eta_{yy} = 2ps_{12}\sigma + 2q(s_{11} + s_{12})\sigma & (3.48a) \\ p\eta_{yy} + q(\eta_{xx} + \eta_{yy}) = p(s_{11} + s_{12})\sigma + q(s_{11} + 3s_{12})\sigma & \text{(重解)} \quad (3.48b) \end{cases}$$

が得られる。したがって式 (3.44) より

$$\Omega = \begin{cases} \omega_0 + \frac{\sigma}{\omega_0} \{ps_{12} + q(s_{11} + s_{12})\} & (3.49a) \end{cases}$$

$$\Omega = \begin{cases} \omega_0 + \frac{\sigma}{2\omega_0} \{p(s_{11} + s_{12}) + q(s_{11} + 3s_{12})\} & \text{(重解)} \quad (3.49b) \end{cases}$$

が得られ、GaAsのように Γ 点でフォノンが3重に縮退しているような結晶に二軸性の応力を加えることにより、そのフォノンが分裂することが理解できる。また、応力が存在している場合と存在していない場合の光学フォノンの振動数の差を $\Delta\Omega (= \Omega - \omega_0)$ とすると、

$$\Delta\Omega = \begin{cases} \frac{\sigma}{\omega_0} \{ps_{12} + q(s_{11} + s_{12})\} & (3.50a) \\ \frac{\sigma}{2\omega_0} \{p(s_{11} + s_{12}) + q(s_{11} + 3s_{12})\} & \text{(重解)} \quad (3.50b) \end{cases}$$

の関係が成立することがわかる。さらにこれを変形することにより、応力量 σ は次のような関係式で与えられることになる。

$$\sigma = \begin{cases} \frac{\omega_0 \Delta\Omega}{ps_{12} + q(s_{11} + s_{12})} & (3.51a) \\ \frac{2\omega_0 \Delta\Omega}{p(s_{11} + s_{12}) + q(s_{11} + 3s_{12})} & \text{(重解)} \quad (3.51b) \end{cases}$$

ここで結晶表面を(100)面としたことを鑑みると式(3.47)における x 軸方向がLOフォノンに対応し、 y 、 z 軸方向がTOフォノンに対応することが理解できる。したがって、式(3.48)～式(3.51)においては、独立解がLOフォノンに対応し、重解の方がTOフォノンに対応することがわかる。

さらに、式(3.51)に実際の値を代入することにする。本研究ではGaAsの評価を行っているため、ここではGaAsについてその各定数を代入することにするが、それらGaAsにおける弾性コンプライアンス定数および変形ポテンシャル定数を表3.1に示す[11]。また、応力の加えられていない場合のGaAsのフォノンの振動数(波数)を $\tilde{\nu}_0 [\text{cm}^{-1}]$ とすると、後述するように本研究で得られたそれは、およそ $\tilde{\nu}_0 = 290.0 \text{ cm}^{-1}$ であった。したがって、式(3.51a)は、応力が加えられた場合のフォノンの振動数を $\tilde{\nu}$ 、それらの差を $\Delta\tilde{\nu} (= \tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)$ としたとき、

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{(2\pi c \times \tilde{\nu}_0)(2\pi c \times \Delta\tilde{\nu}_{\text{LO}})}{ps_{12} + q(s_{11} + s_{12})} \\ &= -2.49 \times \Delta\tilde{\nu}_{\text{LO}} \quad [\times 10^9 \text{ dyn/cm}^2] \end{aligned} \quad (3.52a)$$

で与えられる。ただし c は光速である。また、同様に考えると式(3.51b)は

$$\sigma = -4.14 \times \Delta\tilde{\nu}_{\text{TO}} \quad [\times 10^9 \text{ dyn/cm}^2] \quad (3.52b)$$

で与えられることがわかる。したがって、これらより結晶に圧縮方向の応力(前述したように $\sigma < 0$)が加えられた場合には1次光学フォノンの振動数は高波数側へ変化し、逆に伸張性の応力(同様に $\sigma > 0$)が加えられた場合には低波数側に変化することがわかる。直感的に考えると、圧縮性の応力が加えられたときには、原子間距離が縮まりその振動が拘束されることにより、振動に大きなエネルギーが必要になるために、エネルギーの大きい、高周波数方向に変化し、逆に伸張性の応力が加わる場合に

表 3.1 GaAs の弾性コンプライアンス定数および変形ポテンシャル定数 [11]

| 弾性コンプライアンス定数 [$\times 10^{-12}$ cm ² /dyne] | |
|--|--------|
| s_{11} | 1.18 |
| s_{12} | -0.365 |

| 変形ポテンシャル定数 [$\times 10^{28}$ sec ⁻²] | |
|--|--------|
| p | -0.703 |
| q | -0.763 |
| r | -0.061 |

は、周波数が低い方向に変化することが理解できる。また、このときの歪みの大きさは式 (3.46) で与えられ、

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta_{xx} = 2s_{12}\sigma \\ \quad = -0.73 \times \sigma \quad [\times 10^{-12}\%] \end{array} \right. \quad (3.53a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta_{yy} = \eta_{zz} = (s_{11} + s_{12})\sigma \\ \quad = 0.815 \times \sigma \quad [\times 10^{-12}\%] \end{array} \right. \quad (3.53b)$$

と求められる。したがって、これより結晶の (100) 表面に $\langle 010 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$ 方向に応力を加えた場合、 $\langle 010 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$ の両方向には応力と同じ向きの歪みが生じ、表面と垂直の $\langle 100 \rangle$ 方向には応力の性質とは逆方向の歪みが生ずることが理解できる。つまり、結晶表面に二軸性の伸張応力を加えた場合には表面と平行の両方向には伸張性の、表面とは垂直の方向には圧縮性の歪みが生じることになる。

3.8 測定系

本研究で用いたレーザラマン分光装置は日本電子社製 JRS-400T で、これはトリプルモノクロメータを備えている。ラマン散乱光は微弱であるため、光電子増倍管にて増幅し、フォトカウンティングにより計測している。なお、データの取込みは、パーソナルコンピュータで行っている。

励起光源は Spectra Physics 社製の Ar+レーザ Stabilite2017 で、波長は 514.5nm を使用した。図 3.3 より GaAs における進入長の波長依存性より、514.5nm の波長を用いた場合は 111.4nm となる。よって深さ方向に対する測定領域はそれの約半分になる。

測定配置は擬後方散乱配置である。測定系の概略図を図 3.5 に示す。

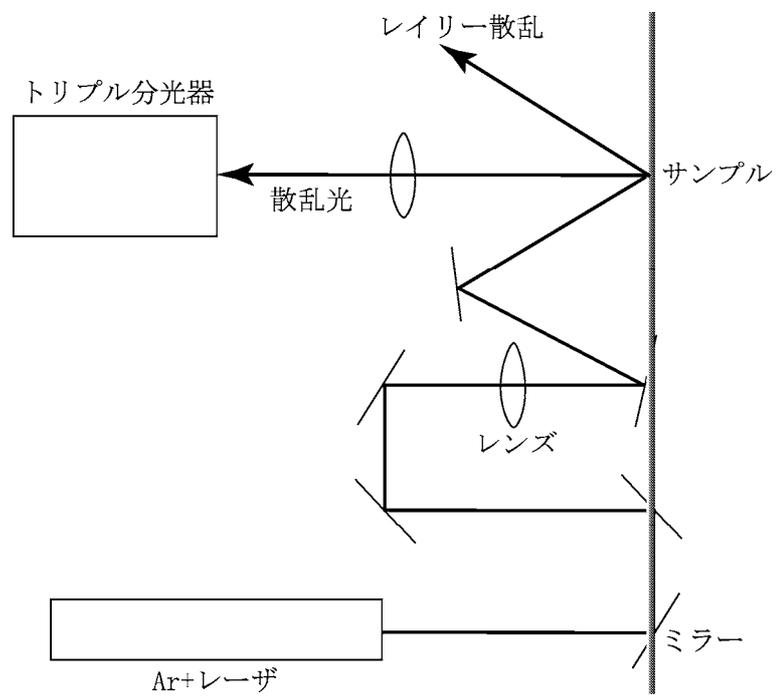


図 3.5 測定系の概略図

第3章の参考文献

- [1] C. V. Raman, *Indian J. Phys.* **2**, 387(1928)
- [2] 河東田 隆, 「レーザラマン分光法による半導体評価」, 東京大学出版会, (1988)
- [3] D. R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics (76th edition)", CRC Press, (1995)
- [4] 濱口 宏夫, 平川 暁子, 「日本分光学会測定法シリーズ 17『ラマン分光法』」(学会出版センター)
- [5] 河東田 隆, 中村 友二, 応用物理
- [6] 中島 信一, 三石 明善, 応用物理 **53**, 588(1984)
- [7] 寺沢 徳雄, 「物理テキストシリーズ 7『振動と波動』」(岩波書店)
- [8] 小林 繁夫, 近藤 恭平, 「工学基礎講座 7『弾性力学』」(培風館)
- [9] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics (7th edition)" (Wiley)
- [10] 水野 正夫, 「材料力学大要」(養賢堂)
- [11] E. Anastassakis, A. Pinczuk and E. Burstein, *Solid State Commun.* **8**, 133(1970)
- [12] F. Cerderira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak and M. Cardona, *Phys. Rev.* **B5**, 580(1972)

第4章

X線回折法による評価

4.1 はじめに

本研究では、格子定数及び結晶性を評価するために、X線回折法を用いた。またX線回折法で超格子の膜厚測定を行った。

本章では、はじめにX線による測定について述べ、次にX線回折法について述べる。続いて超格子構造の膜厚測定について述べる。

4.2 X線による測定

X線は、波長が0.01–100Å程度の電磁波である。物体によるX線の吸収は、使用するX線の波長、物体の厚さ、物体を構成している元素の種類及びそれらの比率に依存している。X線透過法は古くから医療を始めとする広い分野で利用されており、我々の生活に深く関わっている。

X線のスペクトルは可視光線のスペクトルに比べてはるかに簡単で、特性X線の波長は原子番号と密接な関係があることが知られている。従って、X線回折法によって化合形態に関係なく物体の元素解析を行うことが出来る。

X線回折で用いられるX線の波長は原子やイオンの大きさと同程度であって、結晶によって回折する。X線回折法は、結晶構造を解析するための最も有力な評価手法の一つであり、関係する分野は極めて広い。

4.3 X線回折法

本研究ではX線回折法で、格子定数、結晶性、組成比を評価した。

θ - 2θ 法X線回折は物質の面間隔、格子定数を精度良く測定することが出来るために広く用いられている評価方法である。

X線回折スペクトルのピークの同定にはBraggの式を用いればよい。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (4.1)$$

本研究で用いた X 線は、Cu の $K_{\alpha 1}$ 線（波長 $\lambda=1.54044\text{\AA}$ ）である。

X 線は試料全体を透過するため、深さ方向の全体の情報が重ね合わされて測定される。従って、本研究でも超格子の井戸層 GaAs(400) からの影響は無視でき、ピークは基板の GaAs からのものと考えることが出来る。GaAs は閃亜鉛鉱型結晶であるから、格子定数 a とした場合、 (hkl) 面に対して面間隔 d は

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.2)$$

となる。

結晶性は、X 線回折スペクトルのピークの半値幅によって評価した。

組成比は、その物質の割合から求める。例えば InAlAs では、InAs の格子定数は 6.0584\AA である。それに対して AlAs の格子定数は 5.6622\AA である。当然 InAlAs の格子定数はこの二つの間に存在しているのだから、その比は次の様にして求めることが出来る。

$$\text{組成比 [\%]} = \frac{a_{\text{InAlAs}} - a_{\text{AlAs}}}{a_{\text{InAs}} - a_{\text{AlAs}}} \quad (4.3)$$

これはベガード則と呼ばれている。本研究でも実際、このベガード則により組成比を求めた。

4.4 超格子半導体の膜厚測定

基板からの回折ピークの他に、超格子エピタキシャル膜からの反射の主ピーク（0 次の回折ピーク）、及びこれを中心として超格子特有の長周期構造（周期 $(L_z + L_b)$ ）による高次の回折ピーク（サテライトピーク）が出現する。0 次の回折ピークの半値幅が基板からの回折ピークの半値幅と同程度であることから、良好な結晶性と成長方向の厚さ (L_z, L_b) の一様性を示している。0 次のピークと基板ピークの角度の差、及び0 次のピークと1 次のピークの角度の差から層の厚さ L_z, L_b が非破壊的に測定できる。この様にして求められた値は、他の破壊的手段で測定される値とよく一致することが報告されている [1]。

ここで、 $(AC)_m(BC)_n$ 超格子の1周期の厚さを d_{SL} とすると、 $2\theta_0$ とその両隣のサテライトピークに対して

$$2d_{\text{SL}} \sin \theta_{-1} = (N - 1)\lambda \quad (4.4)$$

$$2d_{\text{SL}} \sin \theta_0 = N\lambda \quad (4.5)$$

$$2d_{\text{SL}} \sin \theta_{+1} = (N + 1)\lambda \quad (4.6)$$

となる。ここで、 $d_{\text{SL}} = \left(\frac{ma_{\text{AC}} + na_{\text{BC}}}{2} \right)$ であることから $N \cong (m + n) \frac{l}{2}$ である。式 (4.4)(4.5) 及び式 (4.5)(4.6) の差をとると、

$$d_{\text{SL}} = \frac{\lambda}{\sin \theta_{-1} - \sin \theta_0} \quad (4.7)$$

$$d_{\text{SL}} = \frac{\lambda}{\sin \theta_0 - \sin \theta_{+1}} \quad (4.8)$$

となる。これらの平均をとって、

$$d_{\text{SL}} = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\lambda}{\sin \theta_{-1} - \sin \theta_0} + \frac{\lambda}{\sin \theta_0 - \sin \theta_{+1}} \right) \quad (4.9)$$

とする。一方、縦方向の平均格子定数 a_0^\perp 及び A 組成 x は、

$$a_0^\perp = \frac{l\lambda}{2 \sin \theta_0} \quad (4.10)$$

$$a_0^\perp = x a_{\text{AC}}^\perp + (1-x) a_{\text{BC}}^\perp \quad (4.11)$$

$$x = \frac{a_0^\perp - a_{\text{BC}}^\perp}{a_{\text{AC}}^\perp - a_{\text{BC}}^\perp} \quad (4.12)$$

と表される。以上によって次のことが得られる。

$$m = \frac{x d_{\text{SL}}}{a_0^\perp / 2}, \quad n = \frac{(1-x) d_{\text{SL}}}{a_0^\perp / 2} \quad (4.13)$$

第4章の参考文献

- [1] T. Ishibashi, Y. Suzuki and H. Okamoto, Jpn. J. Appl. Phys., **20**, 623–626(1981)
- [2] 仁田勇, 「X線結晶学 上 第2版」, 丸善株式会社 (1967)
- [3] 仁田勇, 「X線結晶学 下 第2版」, 丸善株式会社 (1965)

第5章

分子線エピタキシー法による試料作製と構造評価結果と考察

5.1 はじめに

本章では分子線エピタキシー (MBE) 装置を用いて作製し、X 線回折で評価した結果及び考察について述べる。

まず、基板の洗浄を述べる。続いて MBE 法での試料作製方法を述べ、成長後の処理を述べる。次にそれら試料の X 線回折測定結果について述べる。最後に本章の考察を述べる。

5.2 基板の洗浄

本研究で用いた基板の洗浄は、次の様に行った。

1. GaAs 基板を 10mm×10mm 程度にへき開する。
2. 基板表面のゴミを N₂ ガンで飛ばした後、基板を半導体洗浄液の中に約 10 間浸して洗浄を行う。
3. 基板を純水で 2、3 回洗浄を行う。
4. 基板表面についた水滴を N₂ ガンでよく飛ばす。
5. In で Mo ブロック (サンプルホルダー) に基板を張り付ける。

5.3 MBE 法での試料作製方法

MBE 装置を用いて行った実験の手順は、次の様に行った。

1. MBE 装置の投入室へ基板をサンプルホルダーごと入れ、真空引きを行う。真空度が 1.0×10^7 Torr 以下になったら、250°C で 3 時間予備加熱を行い、基板とサンプルホルダーに付着している水分を飛ばす。

2. 基板をサンプルホルダーごと成長室に搬送し、As分子線を当てながら温度を550°Cまで上昇させる。RHEEDパターンを観察し、表面がアモルファス状である（酸化膜がついている）ことを示す同心円状のパターン（ハローパターン）からストリーク状のパターン（GaAs結晶のパターン）になるまで待つ。温度の観察は放射温度計（パイロメーター）を用いる。
3. 酸化膜が完全に飛んだら基板温度を540°Cまで下げ、buffer層の成長を行う。buffer層成長後のRHEEDパターンは2×4のストリーク状の回折パターンである。
4. 超格子各層の成長レートを測定する。成長レートの測定は、RHEED振動周期を観測して行う。まず、GaAs層の成長レートを測定し、ついでInAlAs層の成長レートを測定する。In及びAlのKセル温度は、あらかじめ所定の組成比になるように設定しておく。InAlAs層が予定の膜厚になるまで待ち、シャッターを閉める。
5. 所定の超格子構造をKセルのシャッターコントロール用のコンピュータに入力し、成長を行う。

5.4 成長後の処理

MBEで成長した後、試料とサンプルホルダーを外す作業が必要である。その方法、順序は次の通りである。

1. MBE装置から試料とサンプルホルダーを取り出す。ヒーターの上で約200°Cで加熱し、Inを溶かすことによって試料とサンプルホルダーを分離させる。
2. ガラス板をヒーターの上に置き加熱し、ワックスを塗る。そして基板の成長膜側をワックスに浸け、ヒーターから基板をガラス板ごと退ける。
3. ワックスが固まったら、塩酸の中に2時間浸け、Inを溶かす。
4. 塩酸を純水でよく落とし、再びヒーターの上に置き、ワックスを溶かし、ガラス板と基板を分離する。
5. 熱したアセトンの中に基板を入れ、ワックスを取り除く。有機度数が小さいメタノールで軽く洗浄する。

5.5 X線回折評価の結果

MBE装置で作製したInAlAsの試料のX線回折スペクトルを図5.1に示す。この試料はInフラックスを変化させたInAlAs/GaAsの試料である。

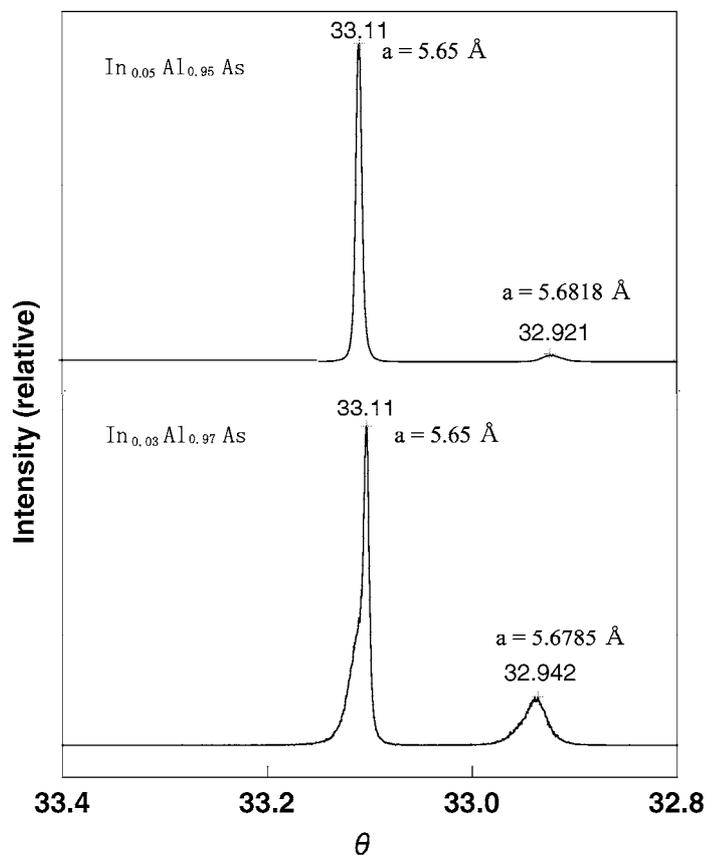


図 5.1 In フラックスの変化による InAlAs/GaAs の X 線回折スペクトル

図 5.2 は MBE 装置で作製した AlAs/GaAs 超格子の X 線回折スペクトルである。この超格子の AlAs の膜厚は AlAs/GaAs の試料の断面を SEM で観察し、膜厚を求めてから作製したものである。

$\lambda = 1.54044\text{\AA}$ 、 $\sin \theta_{-1} - \sin \theta_0 = 0.156^\circ$ 、 $\sin \theta_0 - \sin \theta_{+1} = 0.08^\circ$ として式 (4.9) より、膜厚は 1.46nm である。

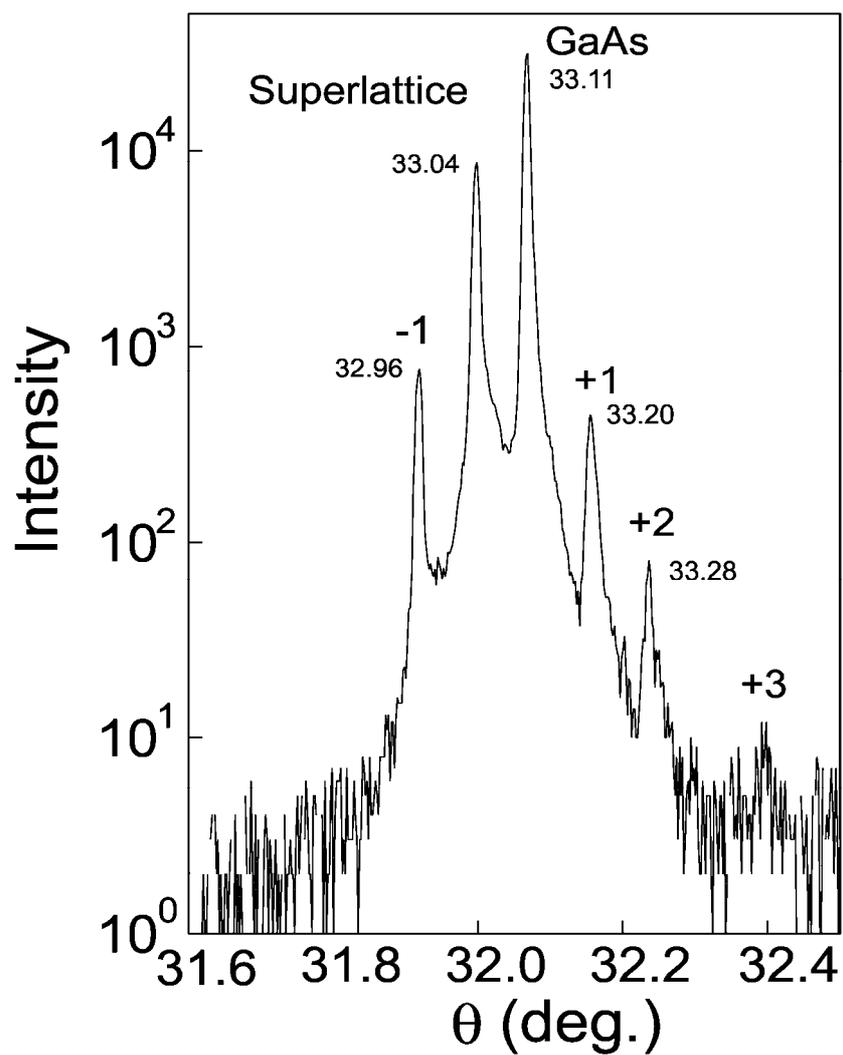


図 5.2 AlAs/GaAs 超格子の X 線回折スペクトル

5.6 考察

MBE 装置で作製した試料は結晶性が良いことが知られている。本研究で作製した試料もまた、X 線回折スペクトルの半値幅から結晶性の良いものが得られたことが分かる。

図 5.1 の InAlAs/GaAs の X 線回折スペクトルから格子定数を求めた。その結果、 $a_1=5.6818\text{\AA}$ と $a_2=5.6785\text{\AA}$ であった。この格子定数からベガード則を用いて In 組成比を求めた結果、5% と 3% であった。

図 5.2 の AlAs/GaAs 超格子の X 線回折スペクトルであるが、超格子特有のサテライトピークが現れており、結晶性の良い試料が作製出来たと考えられる。

4 章で述べた方法を使い、図 5.2 の AlAs/GaAs 超格子の膜厚を求めた。評価結果より 1.46nm であった。

第6章

歪み超格子構造の測定結果と考察

6.1 はじめに

本章では、InAlAs/GaAs 超格子構造の歪み量、エネルギーギャップをラマン分光法とフォトルミネセンス法を用いて測定した結果及び考察について述べる。

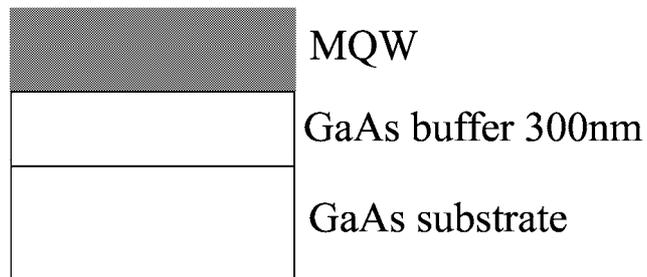
まず、測定に使用した試料の構造を述べる。次に、ラマン分光法を用いて試料の歪み量を測定したことを述べ、さらに、フォトルミネセンス法を用いてエネルギーギャップの測定したことを述べる。最後に本章の考察を述べる。

6.2 試料の構造

測定に用いた試料は、分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy : MBE) により成長した。

測定に用いた試料の構造を図 6.1 に示す。

サンプル構造



MQW層 (×10周期)

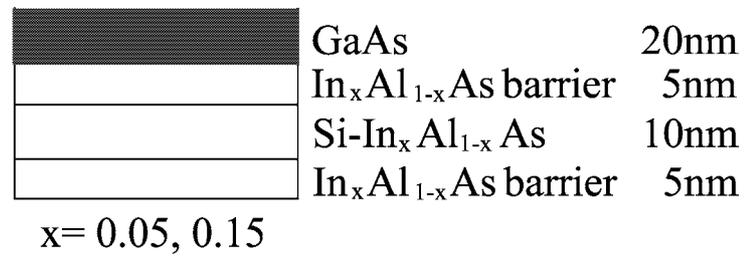


図 6.1 測定に用いた試料の構造

6.3 ラマン分光による歪み量の測定

本研究でラマン分光法を用いた歪み量の測定には、4章で述べたようにラマンピークシフトから算出した。

ラマンピークシフトの値を算出するために、本研究では(100)GaAs基板のラマンピークを基準とした。

測定は、Ar+レーザの514.5nmの波長を用いた。試料はクライオスタットを用いて10Kまで冷やしてある。測定系は4章で述べたものと同じである。

レーザラマン分光法によるGaAs、 $\text{In}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{As}$ 及び $\text{In}_{0.15}\text{Al}_{0.85}\text{As}$ の測定結果は、図6.2に示す。

図6.2から分かるように、歪み超格子のGaAsのLOフォノンピークの位置が、(100)GaAsのLOフォノンピークの位置よりシフトしているのが分かる。このラマンピークシフト値を4章の式(4.52a)(4.52b)に代入して歪み量を求めた。

レーザラマン分光法から得られた測定試料の歪み量は、表6.1の様になった。

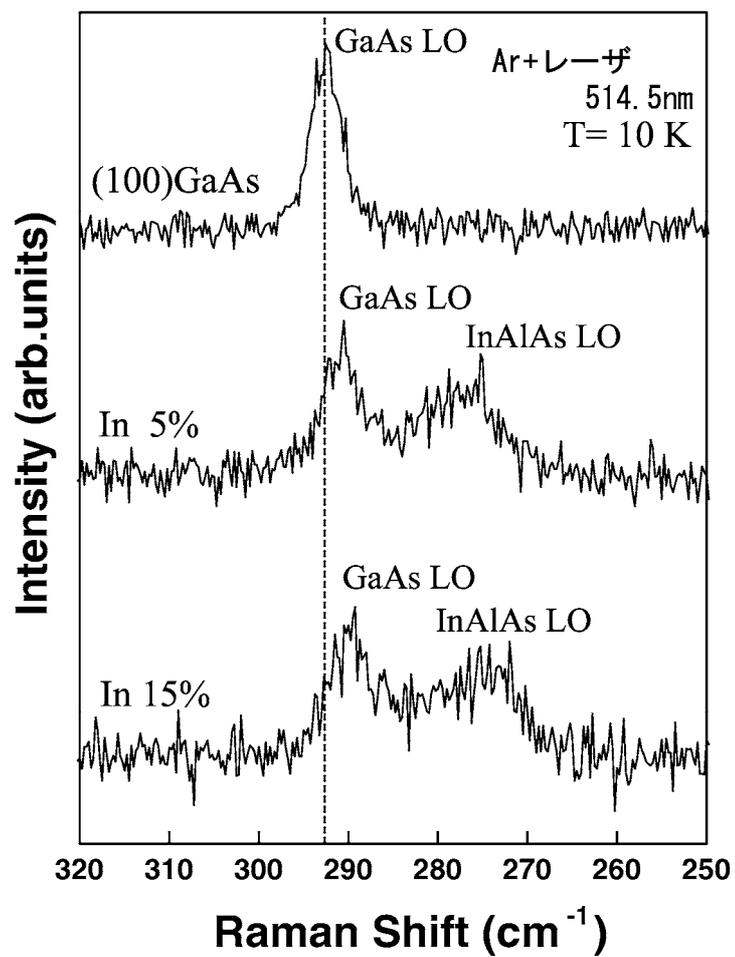


図 6.2 レーザラマン分光法による歪み超格子構造のラマンスペクトル

表 6.1 歪み超格子の GaAs の LO フォノンピークシフトと歪み量

| LO フォノンピークシフト値 [cm ⁻¹] | |
|---------------------------------------|------|
| In _{0.05} AlAs | 2.00 |
| In _{0.15} AlAs | 3.24 |

| 歪み量 [%] | |
|-------------------------|-------|
| In _{0.05} AlAs | 0.006 |
| In _{0.15} AlAs | 0.010 |

6.5 考察

図 6.2 から、In 組成比が 5% と 15% の歪み超格子構造において、GaAs 層の歪みがどれだけ蓄積しているのかが分かる。その歪み量について考察を行う。

まず分かることは、In 組成比の違いによって GaAs の LO フォノンピークの位置が異なっていることが分かる。ここから歪み量を求めた結果が、表 6.1 の様になった。歪み量から、In 組成が増えると歪み量が増していることが分かる。

In 組成比が大きくなると、GaAs 層と InAlAs 層との格子不整合が大きくなる。そのことより GaAs 層の結晶性が悪くなる。図 6.2 の組成比の違いによりピークが崩れていることから、結晶性が悪くなっているのも分かる。

図 6.2 より格子不整合が大きくなるにつれ、歪み量が増加するということが分かった。

ここでラマンスペクトルの結果について定量的な考察を行う。In 組成比が 5%、15% の時、測定結果より GaAs 層の歪み量の値は 0.006% と 0.010% である。組成比から求めた InAlAs の格子定数は 5%、15% それぞれ、 5.682\AA と 5.722\AA である。ここから格子不整合を求めた結果、In 組成比 5% の試料は 0.504% であり、15% の試料は 1.205% である。ここから GaAs 層の歪みと InAlAs 層の歪みでは、InAlAs 層の方が大きく歪んでいることが分かる。超格子構造においては、歪みは両方の層に均等に配分される時、最も安定するという報告があり、この安定する領域の試料ではないことが分かる。

GaAs のエネルギーギャップは 1.43eV と知られている。そのことから図 6.3 の PL スペクトルより、エネルギーギャップは大きくなっていることが分かる。

In 組成比 5% の試料のエネルギーギャップは 1.48eV であった。また In 組成比 15% の場合では 1.47eV であった。In 組成を変化させることで、エネルギーギャップの変化が可能だということが分かる。両方の試料共に半値幅は非常に狭く、数 10meV であった。このことから見ても結晶性のよい、キャリア閉じ込めが十分に出来るヘテロ構造であることが分かった。

第7章

総括

MBE装置を用いた III-V 族化合物半導体の作製と評価について

1. 本研究で作製した試料は、X線回折スペクトルの半値幅から結晶性の良いものを得られた。この結果により、MBE法によって良好な薄膜を作製することが出来ることが分かる。
2. X線回折法より In フラックスを変化させた結果、InAlAs の In 組成比を 3% ~5% に変化させることが可能であることが分かる。
3. AlAs/GaAs 超格子の X線回折スペクトルより、超格子特有のサテライトピークが現れており、結晶性の良い試料を作製することが出来たことが分かった。また X線回折法より膜厚を求めた結果、1.46nm であった。結晶性の良い、数原子層の薄膜を得られたことが分かる。

歪み超格子構造について

1. In 組成比が大きくなると、GaAs 層と InAlAs 層との格子不整合が大きくなり、歪みの蓄積が大きくなる。そのことより GaAs 層の結晶性が悪くなることが分かる。
2. In 組成比が 5%、15% の時、GaAs 層の歪み量の値は 0.006% と 0.010% である。組成比から求めた InAlAs の格子定数は 5%、15% それぞれ、 5.682\AA と 5.722\AA である。ここから格子不整合を求めた結果、In 組成比 5% の試料は 0.504% であり、15% の試料は 1.205% である。ここから本研究の試料の GaAs 層の歪みと InAlAs 層の歪みでは、InAlAs 層の方が大きく歪んでいることが分かる。
3. InGaAs/GaAs 歪み超格子は GaAs のエネルギーギャップ 1.43eV より大きく、In 組成比 5% の試料のエネルギーギャップは 1.48eV であった。また In 組成比 15% の場合では 1.47eV であった。In 組成を変化させることで、エネルギーギャップの変化が可能だということが分かる。In 組成比 5%、15% の試料共に半値幅は非

常に狭く、数 10meV であった。このことから見ても結晶性のよい、キャリア閉じ込めが十分に出来るヘテロ構造であることが分かる。

謝辞

本研究は、高知工科大学工学部電子・光システム工学科の河東田隆教授のもとに行われたものである。

河東田隆先生には大学3年からの2年間、多くのことを学ぶ機会を頂いたり、大変貴重な助言と懇切丁寧な御指導を頂いたことを深く感謝いたします。そして先生には、学生生活の問題でも大変親身に相談に乗って頂きました。また、質問に答えて頂いたり、参考文献も頂きました。そして私の様な学生に大切な装置を使わせて頂き、また長い目で見えて頂きありがとうございました。先生がいなければ、今の私はなかったと思っています。ここに、深く感謝申し上げます。

神戸宏教授には大学2年の時に、フトリソグラフィや真空装置の使い方など教えて頂きました。卒研を始める時にその経験は大変役立ちました。ここに、御礼申し上げます。

国際基督教大学に移られた岡野健準教授には、移られた後も御指導を頂き、勉強の仕方等教えて頂きました。今の私の礎になることを教えて頂きました。また、岡野研究室の方々にも面白い話を聞かせてくれるなど、大変お世話になりました。ここに、合わせて御礼申し上げます。

井上昌昭助教授には1年生から4年間ずっとお世話になりました。本を見ていて数学的に困った時など、非常に丁寧に教えて頂きました。また私生活の面でもお世話になり、時には先輩の様に相談に乗って頂きました。ここに御礼申し上げます。

西田謙助手に大学3年からの2年間、実験の進め方や装置の使い方など、実際研究を進める上での貴重な助言を頂きました。また、装置が故障した際もメンテナンスを手伝って頂きました。氏の学生時代の研究の話も聞くことが出来、学生生活に役立ちました。ここに、深く感謝申し上げます。

東京大学工学部中野研究室の加藤正樹氏には、X線回折の測定に大変なご尽力頂きました。ここに、御礼申し上げます。

修士2年の森澤桐彦氏には、実験の基本的な仕方から丁寧に教えて頂きました。社に出ている氏には大変貴重な話を聞かせて頂きました。ここに、感謝申し上げます。

成沢研究室の修士1年の長木正錦氏には、実験や講義、私生活の面でも助言して頂きありがとうございました。氏の話は大変有意義で、実験が上手くいかない時にリフレッシュすることが出来ました。ここに、感謝申し上げます。

同じ研究室の卒研究生である赤木敏和氏、安部智規氏、石田裕樹氏、上條富士太氏、熊谷耕一氏、白川宰氏、野中英治氏、前田優子さん、松岡学氏、安岡圭介氏には色々お世話になりました。特に同じ装置を使っていた安岡圭介氏にはともに悩みを相談し、勇気付けられました。ここに、研究室の皆様にご挨拶申し上げます。

河津研究室の大橋健二氏には装置制御のプログラムを作って頂きました。このプログラムのお陰で大変実験が楽になりました。また修理にも遅くまで付き合ってくださいました。特に氏の電子工作の知識は素晴らしく、色々教えて頂きました。ここに、深く感謝致します。

神戸研究室の中野雄大氏には、共鳴ラマンをするときにチタンサファイヤレーザを使わせて頂きました。こちらの勝手に朝から実験に付き合ってもらったり、氏の研究の話も聞くことが出来ました。ここに、御礼申し上げます。

秘書の安岡文子さん、北村多樹子さんには色々御迷惑をおかけしたと思いますが、いつも明るく笑顔で励まして下さったことに感謝致します。本当にありがとうございました。

この研究をするにあたって色々とお手伝い、励まして下さいました先生方や諸先輩方、4年間いつも一緒だった竹内康訓氏、豊永裕輔氏、中野純史氏、中村基継氏、森本宰民氏、他の一期生や後輩の皆さんに感謝すると共に御礼申し上げます。

最後になりましたが、私がここまで頑張ってきたことが出来たのは、両親と姉及び、家族、親類の皆様のおかげからこそと思います。いつもいつも迷惑ばかりかけている私ではありますが、常に私を暖かい目で見守り続けて頂いた事を感謝し、心より御礼申し上げます。本当にありがとうございました。