

学 位 論 文

レーザラマン分光法による
化合物半導体表面および界面の評価

指導教官 河東田 隆助教授

東京大学 大学院

工学系研究科

電子工学専門課程

江口 和弘

目 次

第1章	序 論	1
	参考文献	4
第2章	半導体表面・界面の評価法としてのレーザ ラマン分光法 — 概 要 —	5
2-1.	序	5
2-2.	ラマン散乱の理論	6
2-2-1.	ラマン散乱の古典的解釈	6
2-2-2.	ラマン散乱の量子論的解釈	11
2-2-3.	散乱配置とフォノンの波動ベクトル	17
2-2-4.	結晶の対称性とラマンテンソル	22
2-2-5.	散乱強度の温度依存性	27
2-3.	レーザラマン分光測定装置	28
2-3-1.	励起光源	30
2-3-2.	偏光・集光系	33

2-3-3. 分光・検知系	35
---------------	----

2-3-4. その他	36
------------	----

2-4. レーザラマン分光法による半導体表面・界面 評価のこれまでの報告	40
---	----

2-4-1. 化合物半導体 MLS (MOS) 構造に関する これまでの報告	41
---	----

2-4-2. 化合物半導体上への金属蒸着による混晶化	43
----------------------------	----

2-4-3. GaAs のへき開面の特性	43
----------------------	----

2-4-4. 絶縁膜/半導体界面における応力の評価	44
---------------------------	----

2-4-5. 半導体超格子構造の評価	45
--------------------	----

参考文献	47
------	----

第3章 陽極酸化膜 - 化合物半導体構造における析出 物の評価	49
------------------------------------	----

3-1. 序	49
--------	----

3-2. 実験方法	52
-----------	----

3-2-1. 試料	52
-----------	----

3-2-2. 陽極酸化	54
3-2-3. 熱処理	60
3-2-4. ラマンスペクトルの測定	61
3-3. 熱処理に伴う析出物	64
3-3-1. GaAs の場合	64
3-3-2. $Ga_{1-x}Al_xAs$ の場合	65
3-3-3. $Ga_{1-x}In_xAs$ の場合	75
3-3-4. 析出物のまとめ	81
3-4. 熱処理により生じた析出物の分布	83
3-5. 析出物の生成機構およびその熱力学的検討	86
3-5-1. 窒素雰囲気での熱処理によって生じる結晶 As	88
3-5-2. 水素雰囲気での熱処理によって生じるアモル ファス物質	92
3-6. 陽極酸化膜 / 半導体構造における応力の評価	96
3-7. 第3章の結論	101
参考文献	105

第4章	LOフォノンおよびLOフォノン-プラズモン結合モードに基づく混晶半導体表面および陽極酸化膜/InP界面の評価	107
4-1.	序	107
4-2.	LOフォノン-プラズモン結合モードによるラマン散乱	109
4-2-1.	LOフォノン-プラズモン結合モードの周波数	109
4-2-2.	LOフォノンのピーク強度	113
4-3.	LOフォノン強度に基づく混晶半導体表面の電気的特性の定性的評価	115
4-3-1.	LOフォノン強度の励起レーザーパワー依存性と表面再結合速度	116
4-3-2.	Ⅲ-Ⅴ族混晶半導体の表面再結合速度	121
4-3-3.	表面再結合速度の定量的評価に関する検討	131
4-4.	陽極酸化膜/InP構造における表面再結合速度の定性的評価	137
4-5.	第4章の結論	142
	参考文献	145

		V
第5章	GaAs-InAs歪超格子構造における歪の評価	146
5-1.	序	146
5-2.	超格子構造におけるフォノンの分散関係の計算	148
5-2-1.	弾性連続体モデル	150
5-2-2.	1次元鎖モデル	154
5-3.	GaAs-InAs歪超格子構造におけるラマンスペクトル	165
5-4.	レーザラマン分光法による応力、歪の測定	172
5-5.	GaAs-InAs歪超格子構造における歪の計算	182
5-5-1.	Osbourneモデルによる歪の計算	182
5-5-2.	原子間結合、結合間角の変形に基づくモデル	185
5-6.	モデル計算に基づく測定結果の解析	199
5-7.	第5章の結論	206
	参考文献	208

第6章	高圧力下におけるGaP/Siのラマン散乱	210
6-1.	序	210
6-2.	高圧力の発生	212
6-2-1.	ダイヤモンドアンビル装置	212
6-2-2.	圧力の測定法	216
6-2-3.	純静水圧の発生	220
6-3.	高圧力下におけるⅢ-Ⅴ族化合物半導体の性質	222
6-4.	高圧力下におけるGaPのラマン散乱	226
6-4-1.	GaPのフォノン周波数変化と グリュナイゼン定数	226
6-4-2.	圧力によるGaPのピーク形状の変化	231
6-5.	高圧力下におけるGaP/Siのラマン散乱	233
6-5-1.	Siの上に成長したGaP	233
6-5-2.	GaP/Siに静水圧を加えた場合の フォノン周波数	234
6-5-3.	GaP/Siのラマンスペクトルの圧力依存性	239

6-6. 第6章の結論 246

参考文献 248

第7章 結 論 249

謝 辞 253

本論文における公表など 255

第1章 序 論

1

半導体を大きく分けると、Si のような元素半導体とⅢ-Ⅴ族やⅡ-Ⅵ族のような2元およびその混晶半導体を含む化合物半導体になる。

Si を基盤とした今日の超LSI (Large Scaled Integrated Circuit) エレクトロニクスが、ここまで発展したひとつの理由は、Si の表面がよく調べられており、さらにSiO₂というSi に対しては極めて良好である物質による表面特性の制御が可能になったからであると言える。¹⁾

2元またはその混晶の化合物半導体をデバイスの材料として使用しようとする研究が、近年盛ん²⁾³⁾に行なわれているが、これらがSi の場合のように発展するには、その表面や界面が重要になってくる。今までに報告されている2元またはその混晶の化合物半導体を用いたデバイスのほとんどが、その表面や界面を積極的に利用した原理になっていることから、その表面や界面の特性を詳しく調べることが重要である。しかし、2元またはその混晶の化合物半導体では、このような表面や界面に関する理解がまだ未熟である。半導体の表面や界面を制御するには、まず表面や界

面に関する物理的性質を解明する必要がある。しかし、これらに関する研究は、まだほとんど行なわれていない。

本研究の目的は、2元またはその混晶の化合物半導体の表面および界面を、物理的にかつ詳細に調べることにある。そのためには、表面や界面の微細な評価、絶縁膜などがついたままでの評価、非破壊で電気的特性を評価する、応力の評価もできるなどを満足する方法が必要である。

レーザラマン分光法⁴⁾は、

- (1) 原理的に室温、大気中で測定が可能である。
- (2) 光を用いているため、非接触、非破壊の評価法である。
- (3) 最高1 μm 程度の領域といった非常に微細な部分の評価が可能である。
- (4) 物質の同定をはじめ、結晶構造、原子間結合、電気的特性、応力など多くの種類の評価が可能である。

などの特徴を有するため、上記の条件の多くを満足すると考えられるので、本研究で適用を試みる。

まず、第2章において、レーザラマン分光法の原理と測定装置について述べ、今までに半導体の表面や界面をレーザラマン分光法で評価した報

告例を概観しておく。

第3章においては、陽極酸化膜/化合物半導体構造を熱処理することによって生じる析出物の熱処理条件や半導体の原子結合の種類による違い、および析出物の生成する機構を説明するモデルを調べた結果について述べる。

第4章においては、LOフォノンのピーク強度、なすびにLOフォノン-プラズモン結合モードによって、3元混晶半導体および陽極酸化膜/InP構造の表面再結合速度を定性的に評価する方法について述べる。

第5章では、界面を多数含んだ系と考えられる超格子構造のなかで、特にGaAs-InAs歪超格子構造を取り上げ、その界面の格子不整合による応力、歪を評価する。さらに原子結合に基いたモデルを提案し、歪の分布を計算した結果について述べる。

第6章においては、高圧力を利用して、GaP/Siの界面に蓄積された応力の評価と、それにより得られた応力評価に対する基礎的知見について述べる。

参考文献

- 1) たとえば, 菅野卓雄: 応用物理 51 (1982) 758.
- 2) 安部正幸, 福田益美: 応用物理 50 (1981) 872.
- 3) 脇田紘一, 岩根眼蔵: 応用物理 48 (1979) 676.
- 4) 河東田隆, 中村友二: 応用物理 50 (1981) 69.

第2章 半導体表面・界面の評価法としてのレーザラマン分光法—概要—

2-1. 序

ラマン散乱は、一言すると、光が物質中で非弾性散乱を受け、その際励起されたフォノンと光波の相互作用により、入射光とは波長の異なった光が放出される現象である¹⁾。フォノン以外にもプラズモン、マグノンなどもまたラマン散乱に奇与する。

ラマン散乱は、場合によっては、多くの要因が関連した複雑な現象であるが、物質の情報を得るのに有効な方法であるため、理学的な立場からの研究の歴史は古い。また工学的な観点からも、化学などの分野では、物質の同定や分子構造の研究に広く利用されてきた。半導体工学の分野においても、ラマン分光法は有効な評価方の一つであることが認識され、今日盛んに利用されている。

半導体からのラマン散乱光は、一般に微弱であるため、レーザや分光技術が発展、進歩したことも、半導体の評価への応用が発展した理由の一つと考えられる。さらに、レーザ光の波長を適当に選択すると、半導体

の極めて表面に近い部分や、二種類の半導体の界面近傍の評価も可能であり、従来の電子線やX線を用いた各種の高度な表面分析技術と比較して簡便であることから、ますます注目されている。

本章においては、最初に、ラマン散乱の原理的説明を行ない、本研究に用いたレーザ・ラマン分光装置について述べる。さらに、レーザ・ラマン分光法が、今までに、半導体の表面や界面の評価に応用された例を概観しておく。

2-2. ラマン散乱の理論²⁾

2-2-1. ラマン散乱の古典的解釈

図2-1に示すように、被測定試料(結晶)に励起光 E_i を入射し、散乱光 E_s を観測する場合を考える。このときの

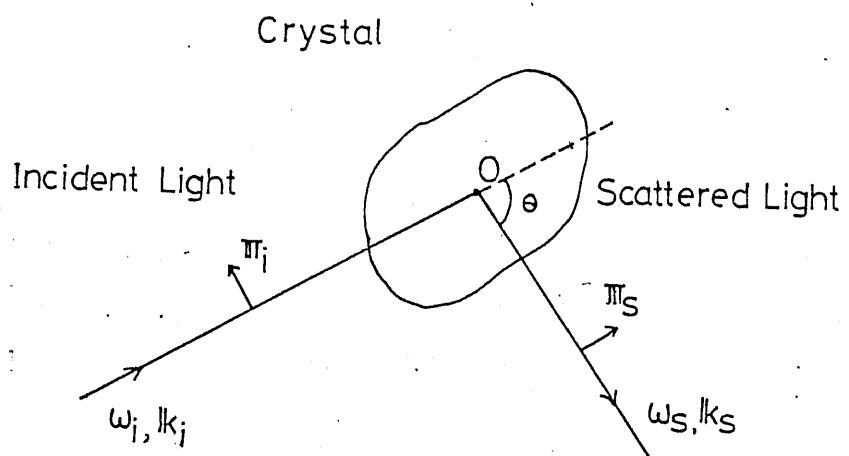


図2-1 結晶に $E_i(\omega_i, k_i, \pi_i)$ の光を入射すると θ 方向に $E_s(\omega_s, k_s, \pi_s)$ の光が散乱される。

励起光 E_i と散乱光 E_s を次のように書く。

$$E_i = \pi_i E_{0i} \exp[i(\omega_i t - k_i \cdot r)] \quad (2-1)$$

$$E_s = \pi_s E_{0s} \exp[i(\omega_s t - k_s \cdot r)] \quad (2-2)$$

ただし、 ω , k , π は、それぞれの光の角振動数、波動ベクトル、電界の方向を表す偏りの単位ベクトルである。

励起光は、結晶中の原子を分極して電気双極子を誘起し、その結果、一種の双極子能率である、電子分極 P が生じる。その成分は、分極率テンソル $[\alpha]$ を用いて

$$P_s = \sum_{\alpha} \alpha_{s\alpha} E_{i\alpha} \quad (s, \alpha = x, y, z) \quad (2-3)$$

と表わされる。テンソル表現を用いて書き改めると次のようになる。

$$P = [\alpha] E_i \quad \left\{ \begin{array}{l} [\alpha] = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \end{array} \right. \quad (2-4)$$

原子は、格子振動をしているから、分極率 α は、格子振動とともにゆらいている。基準振動 μ に対する変位を次のようにする。

$$u_{\mu} = Q_{\mu} A_{\mu} \exp[\pm i(\omega_{\mu} t - q \cdot r)] \quad (2-5)$$

$\mu = 1, 2, \dots$

分極率 α は、この変位 u を用いて以下のように展開される。

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{\beta\alpha} &= \alpha_{\beta\alpha}^0 + \sum_{\mu} \alpha_{\beta\alpha,\mu}^0 u_{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\mu'} \alpha_{\beta\alpha,\mu\mu'}^0 u_{\mu} u_{\mu'} + \dots \\ \alpha_{\beta\alpha,\mu}^0 &= \left(\frac{\partial \alpha_{\beta\alpha}}{\partial u_{\mu}} \right)_0 \\ \alpha_{\beta\alpha,\mu\mu'}^0 &= \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\beta\alpha}}{\partial u_{\mu} \partial u_{\mu'}} \right)_0 \end{aligned} \right\} \quad (2-6)$$

添字の0は、原子の平衡点についての値をとることを意味する。これを

式(2-3)へ代入すると、

$$\begin{aligned} P_{\beta} &= \sum_{\alpha} \{ \alpha_{\beta\alpha}^0 \pi_{i\alpha} E_{0i} \exp[i(\omega_i t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})] \\ &\quad + \sum_{\mu} \alpha_{\beta\alpha,\mu}^0 \mathcal{E}_{A\mu} \pi_{i\alpha} E_{0i} \exp[i(\omega_i \pm \omega_{\mu})t - (\mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}_{\mu}) \cdot \mathbf{r}] \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\mu\mu'} \alpha_{\beta\alpha,\mu\mu'}^0 \mathcal{E}_{A\mu} \mathcal{E}_{A\mu'} \pi_{i\alpha} E_{0i} \exp[i(\omega_i \pm \omega_{\mu} \pm \omega_{\mu'})t - (\mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}_{\mu} \pm \mathbf{q}_{\mu'}) \cdot \mathbf{r}] + \dots \} \end{aligned} \quad (2-7)$$

となる。このようにすると、式(2-4)は $[\alpha_{\beta\alpha}^0]$, $[\alpha_{\beta\alpha,\mu}^0]$, $[\alpha_{\beta\alpha,\mu\mu'}^0]$ などのテンソルを含んでいる。 $[\alpha_{\beta\alpha}^0]$ は、平衡状態での分極率テンソルで、ラマン散乱には寄与しない。 $[\alpha_{\beta\alpha,\mu}^0]$ や $[\alpha_{\beta\alpha,\mu\mu'}^0]$ が励起光によって誘起された分極率テンソルで、散乱に関与するものであり、それぞれ、一次または、二次ラマン・テンソルと呼ばれる。

双極子 \mathbf{P} から距離 R 離れたところでの電磁界は、 R が双極子の大きさ

に比べて十分に離れているとき、Maxwell の電磁方程式を解いて、

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{E} &= \frac{1}{c^2 R^3} [\mathbf{R} \times (\mathbf{R} \times \ddot{\mathbf{P}})] \\ \mathbf{H} &= \frac{1}{c^2 R^2} \dot{\mathbf{P}} \times \mathbf{R} \end{aligned} \right\} \quad (2-8)$$

で与えられる。ここで、 c は光速を表わしている。なお、単位系とし

ては、CGS 単位系を用いた。双極子から放射されるエネルギーを表わ

すポインティング・ベクトル \mathbf{S} は

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = \frac{cR}{4\pi R} |\mathbf{E}|^2 \quad (2-9)$$

で表わされるから、式 (2-8) を用いて

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} \left\{ \frac{1}{Rc^2} \left| \frac{\mathbf{R}}{R} \times \left[\frac{\mathbf{R}}{R} \times \ddot{\mathbf{P}} \right] \right| \right\}^2 \quad (2-10)$$

となる。 \mathbf{R} に垂直で互いに直交する二つの単位ベクトル $\mathbf{n}^{(1)}$, $\mathbf{n}^{(2)}$ を考

え、 \mathbf{S} の振動の一周期に対する平均 \bar{S} を求めると、単位時間当り、単位立

体角 $d\Omega$ 内に流れるエネルギー $I d\Omega = R^2 \bar{S} d\Omega$ は、次のようになる。

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2\pi c^3} \sum_{\lambda=1,2} \sum_{\rho\sigma} |\mathbf{n}_\rho^{(\lambda)} \mathbf{n}_\sigma^{(\lambda)}| \left[\omega_i^4 (\alpha_{\rho\sigma}^0)^2 E_{0i}^2 \right. \\ &\quad + \sum_{\mu} (\omega_i \pm \omega_\mu)^4 (\alpha_{\rho\sigma,\mu}^0)^2 (\mathbf{e}_\mu A_\mu \pi_{i\sigma} E_{0i})^2 \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} (\omega_i \pm \omega_\mu \pm \omega_\nu)^4 (\alpha_{\rho\sigma,\mu\nu}^0)^2 (\mathbf{e}_\mu \mathbf{e}_\nu \pi_{i\sigma})^2 (A_\mu A_\nu E_{0i})^2 + \dots \right] \end{aligned} \quad (2-11)$$

このように、散乱光には、励起光のほかに、いくつかの振動数の光が含まれている。これは、電子分極 P が各々の振動数に対応する誘起振動子から出る光を、式(2-2)と同じ形で書くと、次のようなことがわかる。

第1項から

$$\omega_s = \omega_i, \quad |k_s| = |k_i| \quad (2-12)$$

第2項から

$$\omega_s = \omega_i \pm \omega_\mu, \quad |k_s| = |k_i \pm q|_\mu \quad (2-13)$$

第3項から

$$\omega_s = \omega_i \pm \omega_\mu \pm \omega_{\mu'}, \quad |k_s| = |k_i \pm q|_\mu \pm q|_{\mu'} \quad (2-14)$$

.....

式(2-12)の関係は、励起光と同じ振動数の光が散乱されることを示し、0

次散乱、またはレイリ-散乱と呼び、ラマン散乱とは区別する。式(2-13)

の関係は、励起光に1個のフォノン振動数を加減した光が散乱されること

を示しており、これを一次散乱光と呼ぶ。 $\omega_s = \omega_i - \omega_\mu$ 、つまり長波長

へシフトした光をストークス散乱光、 $\omega_s = \omega_i + \omega_\mu$ 、つまり短波長へシフ

た光を逆ストークス散乱光という。式(2-14)は、2個のフォノンが、

励起光に関与したために生じた散乱で、二次の散乱光といわれる。このようにして、三次、四次と高次の散乱光も考えられる。これらの一次以上の散乱光が、ラマン散乱光である。

式(2-12) - (2-14) で表わされる前記の式は、振動数条件、つまりエネルギー保存則を表わしており、後記の表式は、波数条件、つまり運動量保存則を表わしている。このように、結晶による散乱においては、エネルギー保存則と運動量保存則が満たされる。

2-2-2. ラマン散乱の量子論的解釈

蛍光は、ある特定の波長の光を吸収して、波長の異なる別の光を放射する。その発光機構は、図2-2(A)によって説明できる。 $| \alpha \rangle$ を電子状態、 $| v_i \rangle$ を振動状態とすると、基底状態 $| \alpha, v_i \rangle$ にある原子は、入射光 ω_i を吸収して上の励起状態 $| \alpha', v_i' \rangle$ に移るが、その準位がある条件を満足しているとき、その励起状態はすぐに下の状態に遷移して発光する。ラマン散乱は、散乱光に励起光と波長の異なる光を含んでいる点では、蛍光によく似ているが、蛍光の場合と異なって、励起光を吸収し

ない。したがって、ラマン散乱の発光機構に対しては、実在する上の準位がなくてもよい。そこで、図2-2(B)に示したように、実際には存在しない仮の準位を考え、その準位を励起状態とする蛍光によく似た機構のモデルが考えられ、BornとHuang³⁾が理論的に調べている。この理論においては、原子のみに着目して、気体論的にラマン散乱を取り扱ったものであり、励起光と格子がどのように相互作用を行なうかについては、何もふれていない。

Loudon⁴⁾は、励起光と相互作用した固体中の電子と正孔が、格子と相互作用してフォノンを生成または消滅すると考えてラマン散乱を取り扱った。

ラマン散乱過程では、散乱を起す前の結晶内電子は、基底状態 $|0\rangle$ にあって、すべての価電子帯が電子で充満され、すべての伝導帯が空になっているとすれば、散乱過程が終わったときの電子は、やはり基底状態 $|0\rangle$ にある。Loudonは、価電子帯の一つにある1個の電子(正孔)が、仮に励起されて、伝導帯のいずれか一つ(または他の価電子帯)に移って中間状態 $|I\rangle$ となり、そこで格子と相互作用してフォノンをつ生成(消

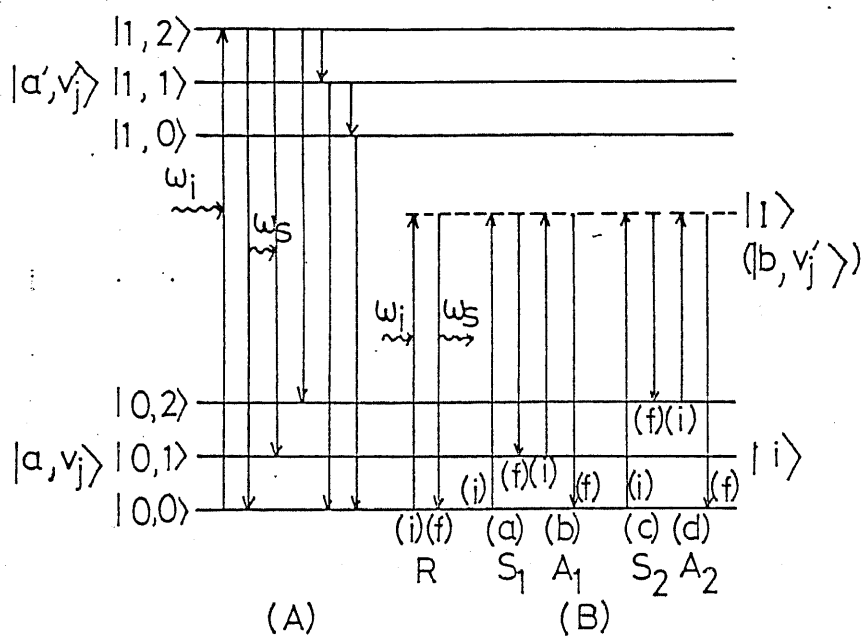


図2-2. 蛍光(A)およびラマン散乱(B)の遷移機構
 R; レイリー散乱, S_1 ; 一次ストークス散乱, A_1 ; 一次逆ストークス散乱, S_2 ; 二次ストークス散乱, A_2 ; 二次逆ストークス散乱。

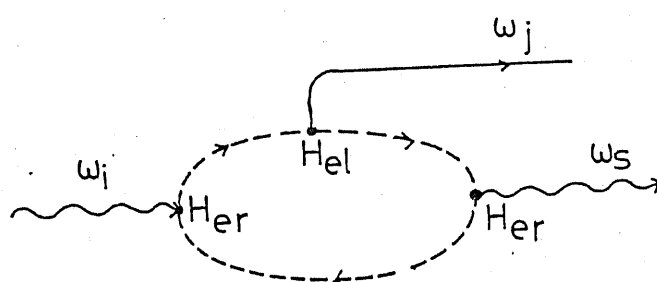


図2-3. 一次散乱過程の London モデル

感したのち、電子（正孔）は、フォトンによって再び元にもどるとした。

このような考えでは、同時に遷移する1対の電子と正孔があるから、記号を簡単にするために、電子と正孔を1対とみなして考える。フォノン散乱には、電子、格子振動、光の三要素が関係するが、それらの始めの状態 $|s\rangle$ における無擾動ハミルトニアン H_0 は、

$$H_0 = H_e(\text{電子}) + H_l(\text{格子振動}) + H_r(\text{光}) \quad (2-15)$$

である。入射した光は、まず電子と相互作用（ハミルトニアン H_{er} ）を起こして原子を分極し、この分極した電子によって格子振動が影響される（ハミルトニアン H_{el} ）。これらはともに一次の相互作用であり、一次の擾動ハミルトニアン

$$H_1 = H_{er} + H_{el} \quad (2-16)$$

で書かれる。もし、二次以上の相互作用を考慮に入れなければ、全ハミルトニアン H は、

$$H = H_0 + H_1 \quad (2-17)$$

と書ける。擾動項は、中間状態のとり方によって、種々の直観的説明ができるが、Loudonの考えは図2-3によって説明することができる。

この図において、(1) 励起光と電子(正孔)の相互作用 (H_{er}) によって、フォトンエネルギーが吸収されて電子-正孔対ができる。(2) この電子(正孔)と格子振動の相互作用 (H_{el}) によってフォノンが生成(消滅)される。(3) 電子と正孔が H_{er} によって再結合して散乱フォトンエネルギーを放射する。(4) 系全体の電子状態がもとの状態にもどる。このような過程は、どんな時間順序でも起こり得るから、図2-3を種々の順序に書き換えた6通りの過程が考えられる。

Ⅲ-V族化合物半導体のようなせん垂鉛鉍型 (T_d ; $F43m$) で二原子立方性結晶の場合、光学分枝 (Optical Mode) は、フォノンの波動ベクトルが $\mathbf{q} = 0$ で二重縮退したTO (Transverse Optical) モードとLO (Longitudinal Optical) モードに分裂し、ともにラマン活性となる。結晶内の原子変位 u は、巨視的電界 E_M に比例する。ただしTOフォノンに対しては、 $E_M = 0$ である。この場合分極率は、

TOフォノンに対して

$$\chi_{TO} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial u} \right)_0 u \quad (2-18)$$

LOフォノンに対して

$$\phi_{L0} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial u} \right)_0 u + \left(\frac{\partial \phi}{\partial E_M} \right)_0 E_M \quad (2-19)$$

となる。式(2-18)と式(2-19)の第1項は、電子分極による変形ポテンシャル (Deformation Potential) 項、式(2-19)の第2項は、Fröhlich相互作用による電気光学 (Electro-Optic) 項である。このように、

TOフォノンによる散乱は、電子分極のみで表わされるが、LOフォノンによる散乱は、電子分極と電気光学項の両者の影響を受ける。

各々の場合の散乱効率は、次のように計算されている。

TOモードに対して

$$S_{TO} = A_1 (n_i + 1) \left| \sum_{\delta, \gamma, \epsilon} \pi_i^\delta R_{\delta\gamma} E_i^\gamma \pi_s^\epsilon \right|^2 \quad (2-20)$$

LOモードに対して

$$S_{LO} = A_2 (n_i + 1) \left| \sum_{\delta, \gamma, \epsilon} R_{\delta\gamma} \bar{Q}_i^\gamma \pi_s^\epsilon \right|^2 \quad (2-21)$$

ここで δ, γ, ϵ は、 x, y, z を表しており、 $\pi_i (\pi_i^x, \pi_i^y, \pi_i^z)$ 、 $\pi_s (\pi_s^x, \pi_s^y, \pi_s^z)$ は、各々、入射光と散乱光の電界の偏りを示す単位ベクトルである。 $E_i (E_i^x, E_i^y, E_i^z)$ は、フォノンの偏り単位ベクトルであり、 $\bar{Q}_i (\bar{Q}_i^x, \bar{Q}_i^y, \bar{Q}_i^z)$ は、フォノンの運動ベクトル方向の単位

ベクトルである。 n_i は、Bose - Einstein 因子であり、

$$n_i = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_i/kT) - 1} \quad (2-22)$$

で表わされる。 \hbar はプランク定数 h を 2π で除したもので、 ω_i はフォノンの角振動数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。式 (2-20)、(2-21) は、ストークス散乱光に対してのものであり、逆ストークス散乱光に対しては、 n_i+1 を n_i に置き換えることによって得られる。 R_{ij} は、ラマン・テンソルと呼ばれているもので、全結晶群に対して計算されている。この中で、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体に関係があるせん亜鉛鋅型結晶 (T_d ; $F\bar{4}3m$ 対称) のものについては、2-2-4 で述べる。

以上のように、古典論的にみても量子論的にみても、図2-4に示すように、入射光の周波数を中心に、ストークス散乱光と逆ストークス散乱光の二つの散乱光が観測されるが、通常の測定においては、散乱強度の強いストークス散乱光の測定を行なう。

2-2-3. 散乱配置とフォノンの波動ベクトル

一次散乱光に対しては、2-2-2 で述べたように、エネルギー保存

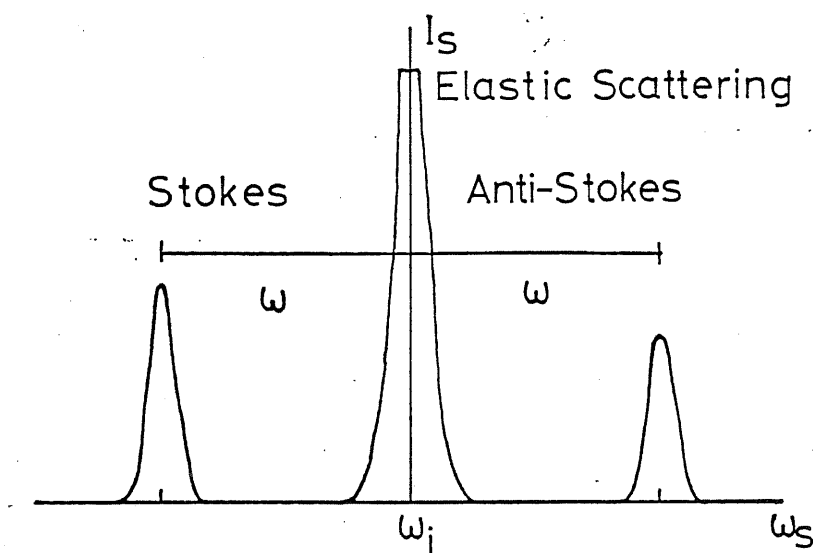


図2-4. 実際に観測されるスペクトルの例.

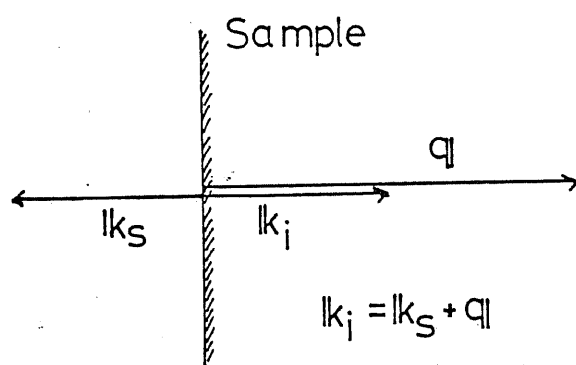


図2-5. 後方散乱配置における, 入射光
散乱光, フォノンの運動ベクトルの関係

則、 $\omega_s = \omega_i \pm \omega_{\pm}$ および運動量保存則 $k_s = k_i \pm q_{\pm}$ が満足される。

励起光 (ω_i, k_i, π_i) と散乱光 (ω_s, k_s, π_s) に対する結晶の誘電率

(屈折率の二乗) を各々、 $\epsilon_{\infty} (=n^2)$, $\epsilon'_{\infty} (=n'^2)$ とすると

$$\left. \begin{aligned} \frac{|k_i|^2 c^2}{\omega_i^2} &= \epsilon_{\infty} = n^2 \\ \frac{|k_s|^2 c^2}{\omega_s^2} &= \epsilon'_{\infty} = n'^2 \end{aligned} \right\} \quad (2-23)$$

であるが、 $\omega_i \simeq \omega_s \gg \omega_{\pm}$ であるから

$$k_s = (n'/n) k_i \quad (2-24)$$

となる。今、 $n' \simeq n$ とすると (ラマン散乱光の周波数は、励起光に対して高々数百 cm^{-1} * 程度離れているだけであるから、この近似は一般に成立する。) $k_s \simeq k_i$ としてもよい。図2-5に示すような後方散乱配置を考えると (本研究においては、ほとんどの測定は、この後方散乱配置で行なった。) ストークス散乱光に対して、運動量保存則 $k_i = k_s + q$

* ラマン散乱測定における散乱光の角周波数 ω_s は、本来、 $2\pi\nu_s$ (ν_s は振動数) であるが、通常、 1 cm に含まれる波の数、 $1/\lambda_s$ で表わす。この時の単位が cm^{-1} で書かれる。波動ベクトルは $2\pi/\lambda$ で表わされ、同じ単位 cm^{-1} を用いるので、注意する必要がある。

が満足されるから

$$q \simeq 2n\omega_i/c = 2k_i = 4\pi/\lambda_i \quad (2-25)$$

となる。 λ_i は励起光の波長である。通常用いる励起光の波長は、

$\lambda_i \simeq 3500 \sim 10000 \text{ \AA}$ であるから、励起光の波動ベクトルは、

$k_i \simeq 10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ であるが、これは、第1ブリルアン領域の端 $q_{\max} \simeq$

10^8 cm^{-1} に比べて $10^{-4} \sim 10^{-3}$ も小さい。したがって、式(2-25)のよう

なフォノンの波動ベクトル q は、ブリルアン領域の中心 Γ 点にほとんど近

い。すなわち、一次散乱に寄与するフォノンは、図2-6に示すように

$q = 0$ (Γ 点) に対応するものだけである。このように、Ⅲ-Ⅴ族化合

物半導体では、LOフォノンとTOフォノンのみが観測されることになり、

音響分枝(TAフォノンとLAフォノン)は、完全なバルク結晶において

は、観測することができない。

散乱配置を表わす記述法として、

$$|k_i(\pi_i \cdot \pi_s)|k_s \quad (2-26)$$

が用いられ、 x, y, z を被測定結晶の結晶軸にとって、 $z(x, y)z$ など

のように表わされる。ここで \bar{z} は、 z の負の方向 ($-z$) を表わし、こ

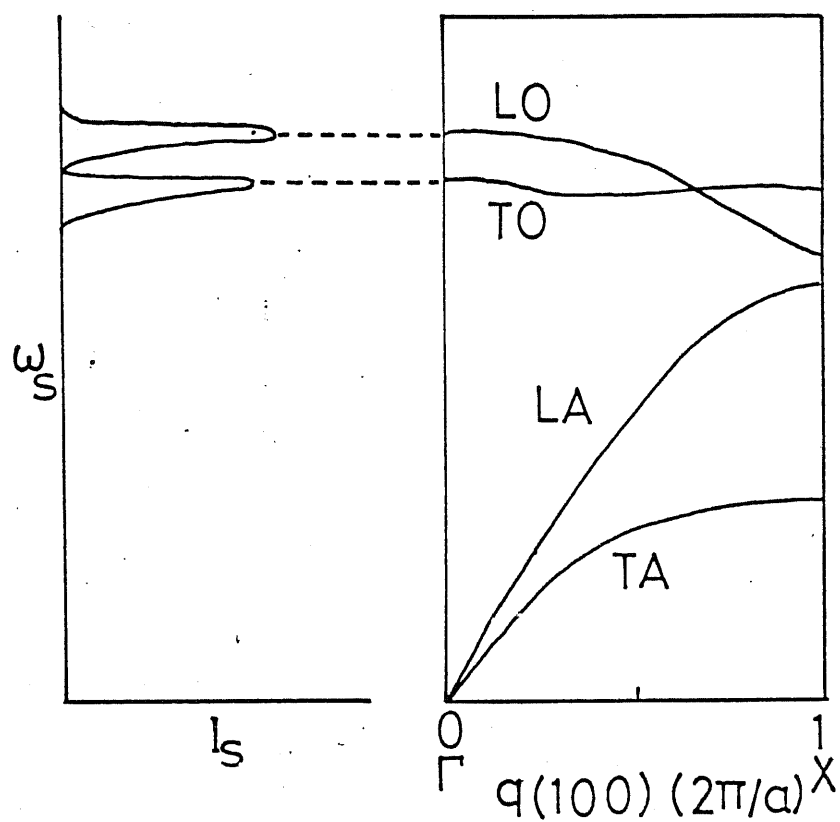


図2-6. 代表的なⅢ-Ⅴ族化合物半導体のフォノンの分散関係と観測されるラマン・スペクトル

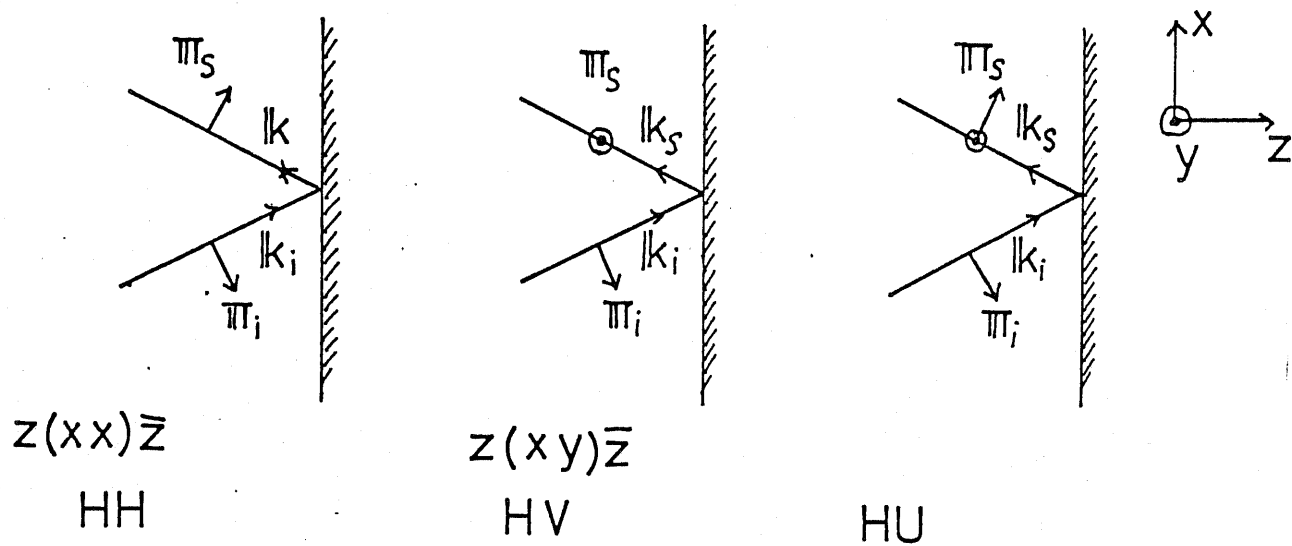


図2-7 後方散乱配置における偏光測定の場合

の散乱配置は、後方散乱配置で、励起光の電界ベクトルに対して直角な電界を有する散乱光のみを測定する配置である。また、後方散乱配置であることを明言したうえで、入射光と散乱光の電界ベクトルの方向のみで、HV, HH, HU などのように表わすこともある。前者は入射光の電界ベクトル、後者は散乱光の電界ベクトルの方向を表わしており、Hは電界ベクトルが励起光の入射面に対して水平、Vは垂直であることを示し、Uは、散乱光に対して偏光をかけていないことを示す。その記号の例を後方散乱の場合について図2-7に示す。図2-7に示すように、完全に後方散乱配置になっていないのは、次節2-3で述べるように、装置上の関係で厳密に後方散乱配置にできないからである。

2-2-4. 結晶の対称性とラマン・テンソル

まず表2-1にいくつかの結晶の赤外吸収とラマン散乱を示しておく。ここでMは、結晶内の電気双極子能率、 μ は前述した誘起された双極子能率であり、添字の1は、展開したときの一次の項であることを示す。赤外活性であるためには $M_1 \neq 0$ であり、ラマン活性であるためには $\mu_1 \neq 0$

表 2-1 光学フォノンの赤外吸収と1次ラマン散乱

結 晶 構 造	M_1, α_1 の有無	赤 外	Raman
ダイヤモンド型 ($O_h, Fd3m$) 対称中心に原子がない	$M_1=0, \alpha_1 \neq 0$	不活性	活 性
NaCl 型 ($O_h, Fm3m$) 対称中心に原子がある	$M_1 \neq 0, \alpha_1=0$	活 性	不活性
ZnS 型 ($T_d, F43m$) 対称中心がない	$M_1 \neq 0, \alpha_1 \neq 0$	TO 活性 LO 不活性	TO 活性 LO 活性
CaF ₂ 型 ($O_h, Fm3m$) 対称中心に原子がない	モード(a) * $M_1 \neq 0, \alpha_1=0$ モード(b) * $M_1=0, \alpha_1 \neq 0$	活 性 不活性	不活性 活 性

[注] モード(a) $\leftarrow \textcircled{1} \rightarrow \textcircled{2} \rightarrow \textcircled{3}$, モード(b) $\textcircled{1} \rightarrow \textcircled{2} \leftarrow \textcircled{3}$

表 2-2. 結晶のラマン活性振動とラマンテンソル⁽⁴⁾

System	Class	Raman tensors						
Monoclinic		$\begin{bmatrix} a & d \\ b & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e & f \\ f & f \end{bmatrix}$						
	2 m 2/m	C ₂ C _{2v} C _{2h}	A(y) A'(x,z) A _g	B(x,z) A'(y) B _g				
Orthorhombic		$\begin{bmatrix} a & b & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d & d \\ d & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e & e \\ e & e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f & f \\ f & f \end{bmatrix}$						
	222 mm2 mmm	D ₂ C _{2v} D _{2h}	A A ₁ (z) A _g	B ₁ (z) A ₂ B _{1g}	B ₂ (y) B ₁ (x) B _{2g}	B ₃ (x) B ₂ (y) B _{3g}		
Trigonal		$\begin{bmatrix} a & a & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & d & e \\ d & -c & f \\ e & f & f \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d & -c & -f \\ -c & -d & e \\ -f & e & e \end{bmatrix}$						
	3 3	C ₃ C _{3i}	A(z) A _g	E(x) E _g	E(y) E _g			
Tetragonal		$\begin{bmatrix} a & a & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & -c & d \\ -c & c & d \\ d & d & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -c & -c & -d \\ -c & c & d \\ -d & d & d \end{bmatrix}$						
	32 3m 3m	D ₂ C _{2v} D _{2d}	A ₁ A ₁ (z) A _{1g}	E(x) E(y) E _g	E(y) E(-x) E _g			
Hexagonal		$\begin{bmatrix} a & a & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & d \\ d & -c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e & f \\ f & f \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -f \\ -f & e & e \end{bmatrix}$						
	4 4 4/m	C ₄ S ₄ C _{4h}	A(z) A A _g	B B(z) B _g	E(x) E(x) E _g	E(y) E(-y) E _g		
Cubic		$\begin{bmatrix} a & a & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & -c \\ -c & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d & d \\ d & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e & e \\ e & e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e & e \\ e & e \end{bmatrix}$						
	4mm 422 42m 4/mmm	C _{4v} D _{2d} D _{2d} D _{4h}	A ₁ (z) A ₁ A ₁ A _{1g}	B ₁ B ₁ B ₁ B _{1g}	B ₂ B ₂ B ₂ (z) B _{2g}	E(x) E(-y) E(y) E _g	E(y) E(x) E(x) E _g	
Hexagonal		$\begin{bmatrix} a & a & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & d & d \\ c & d & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -d & c \\ -d & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e & f \\ f & -e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f & -e \\ -e & -f \end{bmatrix}$						
	6 6 6/m	C ₆ C _{3h} C _{6h}	A(z) A' A _g	E ₁ (x) E' E _{1g}	E ₁ (y) E' E _{1g}	E ₂ E'(x) E _{2g}	E ₂ E'(y) E _{2g}	
Cubic		$\begin{bmatrix} a & a & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b & b & b \\ b & b & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b & b & b \\ b & b & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d & d \\ d & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d & d \\ d & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d & d \\ d & d \end{bmatrix}$						
	23 m3 432 43m m3m	T T _h O T _d O _h	A A _g A ₁ A ₁ A _{1g}	E E _g E E E _g	E E _g E E E _g	F(x) F _g F ₂ F ₂ (x) F _{2g}	F(y) F _g F ₂ F ₂ (y) F _{2g}	F(z) F _g F ₂ F ₂ (z) F _{2g}

である。Si, Ge のようなダイヤモンド型結晶 (O_h ; $Fd\bar{3}m$) では、赤外不活性かつラマン活性であり、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体のようなせん瓦鉛鉱型半導体 (T_d ; $F\bar{4}3m$) においては、TO フォノン は赤外活性、ラマン活性、LO フォノン は赤外不活性、ラマン活性である。

あるフォノンがラマン散乱に関与するかどうかは、表2-1でラマン活性であるかどうかだけではなく、ラマン・テンソル成分が0であるか否かにも依存する。すべてのラマン・テンソル成分が0でない結晶は、三斜晶系に属するものだけであって、ここで主に扱う立方晶系を含めて他の結晶は、テンソル成分のいくつかが0であったり、等しかったりする。

ラマン・テンソル成分は、結晶の対称性を群論的に調べれば容易に得られる。Loudon⁴⁾は、32種の結晶族についてラマン・テンソル R をまとめた。それを表2-2に示す。

ある振動モードに対して、ラマン・テンソル R のどの成分が関与しているかを知るには、入射光と散乱光に偏光を用い、偏光方向の組合せによる散乱効率を求めればよい。散乱効率は、式(2-20), (2-21) から得られ、次のように要約することができる。

$$S = B \left| \sum_{\delta, \sigma, \tau = x, y, z} \pi_{i\delta} R_{\delta\sigma}^{\tau} (\alpha \mathbf{e}_i^{\sigma} + \beta \mathbf{q}_i^{\sigma}) \pi_{s\tau} \right|^2 \quad (2-27)$$

ここで α は定数、 β は式(2-19)の E_M の係数で TO モードに対しては 0 である。 \mathbf{e}_i はフォノンの偏り単位ベクトルで、フォノンの波動ベクトル \mathbf{q} に平行なベクトルと、散乱面に平行および垂直なベクトルに分けられ、 \mathbf{q} は LO モードの波動ベクトル \mathbf{q} の単位ベクトル、 τ は分極の方向を示す記号で、表 2-2 中の既約表現中に記してある。立方結晶の場合、LO モードに対して、 \mathbf{e}_i は \mathbf{q} と同じ方向の成分だけをもつから、

$$\left. \begin{aligned} S_{LO} &= B_1 \left| \sum_{\delta, \sigma, \tau} \pi_{i\delta} R_{\delta\sigma}^{\tau} \mathbf{q}^{\tau} \pi_{s\tau} \right|^2 \\ B_1 &= B(\alpha + \beta)^2 \end{aligned} \right\} \quad (2-28)$$

となり、TO モードに対しては、 \mathbf{e}_i の \mathbf{q} に垂直な成分だけを考えればよいから

$$\left. \begin{aligned} S_{TO} &= B_2 \left| \sum_{\delta, \sigma, \tau} \pi_{i\delta} R_{\delta\sigma}^{\tau} \mathbf{e}_i^{\sigma} \pi_{s\tau} \right|^2 \\ B_2 &= B\alpha^2 \end{aligned} \right\} \quad (2-29)$$

となる。

今、後方散乱配置で測定した場合、せん垂鉛鉍型結晶においては、式

〈直角散乱〉

- (i) $k_i \parallel \langle 100 \rangle$, $k_s \parallel \langle 001 \rangle$, $Y \parallel \langle 010 \rangle$
 TO: $X(YX)Z$, $X(ZY)Z$, $X(ZX)Z$, LO: $X(ZY)Z$, $X(YX)Z$
- (ii) $k_i \parallel \langle 110 \rangle$, $k_s \parallel \langle 001 \rangle$, $Y \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$
 TO: $X(ZX)Z$, $X(ZY)Z$, $X(YY)Z$, LO: $X(YY)Z$, $X(ZX)Z$
- (iii) $k_i \parallel \langle 110 \rangle$, $k_s \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$, $Y \parallel \langle 001 \rangle$
 TO: $X(YX)Z$, $X(ZY)Z$, LO: $X(YX)Z$, $X(ZY)Z$

〈後方散乱〉

- (iv) $k_i, k_s \parallel \langle 100 \rangle$, $Y \parallel \langle 010 \rangle$, $Y' \parallel \langle 011 \rangle$
 TO: 禁制 LO: $X(YZ)\bar{X}$, $X(Y'Y')\bar{X}$
- (v) $k_i, k_s \parallel \langle 110 \rangle$, $Y \parallel \langle 001 \rangle$, $Z \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$
 TO: $X(YZ)\bar{X}$, $X(ZZ)\bar{X}$ LO: 禁制
- (vi) $k_i, k_s \parallel \langle 111 \rangle$, $Y \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$, $Z \parallel \langle 11\bar{2} \rangle$
 TO: $X(YY)\bar{X}$, $X(YZ)\bar{X}$, LO: $X(YY)\bar{X}$, $X(ZZ)\bar{X}$

表 2-3. セン亜鉛鉱型結晶に対するラマン選択則。

いくつかの入射光および散乱光の方向に対する測定可能な実験配置を示す。

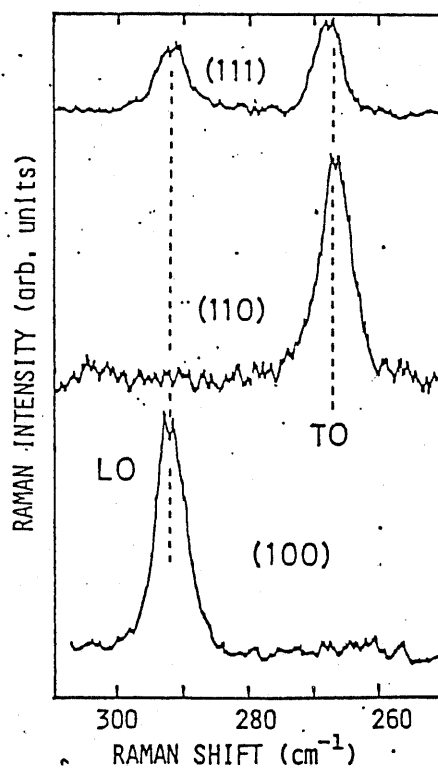


図 2-8. 後方散乱配置で測定したときの GaAs のラマンスペクトル。

(2-28), (2-29) の計算によって、(100) 面においては、TO フォノンが禁制で、(110) 面では、LO フォノンが禁制であり、(111) 面では、LO フォノンも TO フォノンも禁制ではないことが計算される (表 2-3)。実際、GaAs の場合について測定を行なうと、図 2-8 に示すように、計算結果とおりのスペクトルが得られる。これらのことを、ラマン散乱における選択則と呼んでいる。

2-2-5. 散乱強度の温度依存性

式 (2-20), (2-21) で表わされるように、1 次ラマン散乱光は、ストークス散乱光で $(n_i + 1)$ に比例し、逆ストークス散乱光で n_i に比例する。

$$I_s(\omega_i, T) \propto C [n_i(\omega_i, T) + 1] \quad (2-30)$$

$$I_{as}(\omega_i, T) \propto C [n_i(\omega_i, T)] \quad (2-31)$$

$$n_i(\omega_i, T) \equiv \frac{1}{\exp(\hbar\omega_i/kT) - 1} \quad (2-32)$$

これらを用いて、逆ストークス散乱光とストークス散乱光の強度比をとると、

$$I_{As}/I_s = \exp(-\hbar\omega_i/kT) \quad (2-33)$$

となり、温度について書き換えると、

$$T = \frac{\hbar\omega_i}{k \ln(I_s/I_{As})} \quad (2-34)$$

となる。したがって、ある振動モード*i*に対して、ストークス散乱光と逆ストークス散乱光を測定して、その比をとると、被測定試料の温度を見積もることができる。実際、第3章以降の実験で、レーザー光照射による被測定試料の温度上昇が、ラマン・スペクトルの変化（特にラマン振動数のシフト）に影響を与えない範囲であることを確認するのに用いた。

2-3. レーザ・ラマン分光測定装置⁵⁾

本研究に用いたレーザー・ラマン分光装置は、日本電子製（JEOL）のJRS-400TとJRS-400Dである。両者の相違点は、分光器がトリプル・モノクロメータであるかダブル・モノクロメータであるかである。他の点においては、両者間にはほとんど相違点はない。図2-9にレーザー・ラマン分光測定の基本的構成概念図を示す。以下、励起光源、集光系、分光・検知系などに分けて説明する。

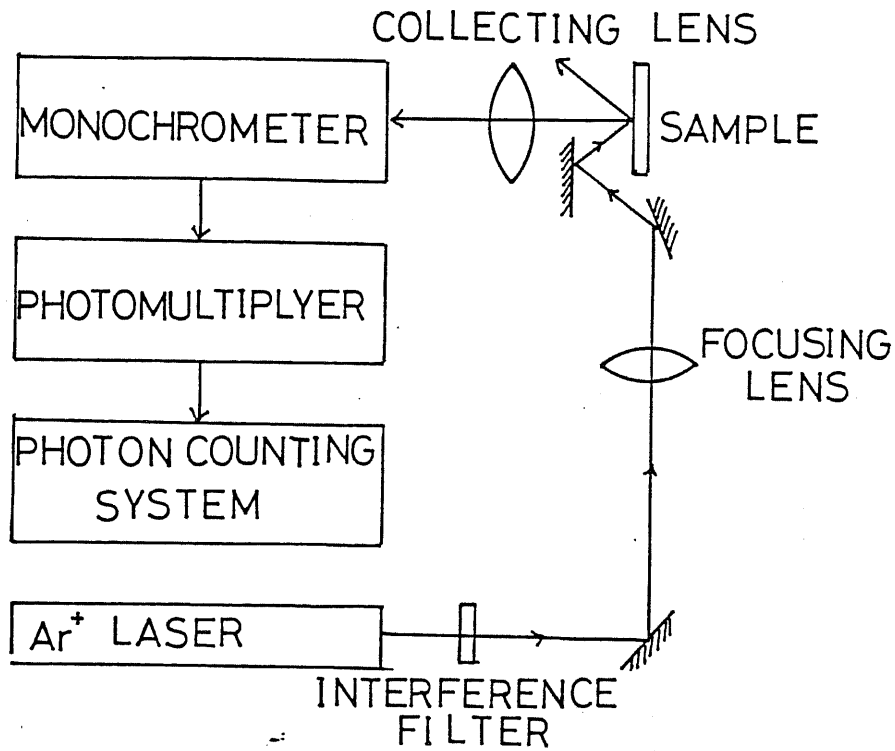


図 2-9. レーザ・ラマン分光測定的基本的構成図。

表 2-4. 本研究で用いたアルゴン・イオンレーザーの発振波長と GaAs への侵入深さ⁶⁾

波長 $\lambda(\text{\AA})$	エネルギー $\omega(\text{eV})$	侵入深さ $\delta(\text{\AA})$
5145	2.41	1130
4965	2.50	970
4880	2.54	900
4765	2.60	790

表 2-5. Si, Ge と III-V 族化合物半導体の室温におけるバンドギャップ⁷⁾

物質	バンド・ギャップ $E_g(\text{eV})$
Si	1.107
Ge	0.665
AlP	2.42
AlAs	2.16
AlSb	1.6
GaP	2.24
GaAs	1.35
GaSb	0.67
InP	1.351
InAs	0.35
InSb	0.170

2-3-1. 励起光源

ラマン分光測定用の励起光源には、単色性のすぐれた強い光が必要である。この条件を満足するものとしてレーザーがあり、励起光源としてレーザーを用いたラマン分光法を、特にレーザー・ラマン分光法と呼んでいる。レーザー光の波長は、被測定試料のバンド構造および吸収係数を考えて選択する。レーザー光のエネルギーが、試料のバンド・ギャップ・エネルギーよりも大きい場合、励起レーザー光が試料に吸収されるので、得られるラマン散乱光は、試料表面からその光の侵入深さの半分程度の領域から得られるものである。このような範囲の波長を有する励起光源を用いると、測定試料の表面付近の評価が可能になってくる。さらに、二種類の物質が重なった構造、いわゆるヘテロ構造においては、表面の物質に対しては透明（レーザー光のエネルギーがバンド・ギャップより小さい）で、下の物質に対しては不透明（レーザー光のエネルギーがバンド・ギャップより大きい）である波長を選択すると、その界面付近の評価が可能になってくる。

半導体からのラマン散乱光は一般に微弱であり、特にJRS-400Tを用いるとさらに弱くなるので、少なくとも試料表面で数mW程度のレー

ガ・パワーが必要である。レーザ光源から試料表面までの光学系の損失、すなわち、途中のミラー、レンズ、干渉フィルタなどによる損失を考えると、レーザ光源の出力としては、100mW以上あることが望まれる。

本研究で用いたレーザ光源は、アルゴン・イオン・レーザであり、主として最も出力の出る5145 Åを用いた。アルゴン・イオン・レーザで発振可能な波長とそのエネルギーおよびGaAsに対する侵入深さを表2-4に示す。また、Ⅲ-V族化合物半導体とSi, Geのバンド・ギャップを表2-5に示しておく。侵入深さの計算に用いた吸収係数のデータは、最も引用されているSturge⁶⁾のデータを用いた。

アルゴン・イオン・レーザのような気体レーザを用いた場合、アルゴン・イオンのプラズマによる自然放出光が現われ、スペクトルの測定に支障してくる。すなわち、信号ピークと同程度の強度のピークが現われる。これを軽減するために、干渉フィルタを用いて、使用励起レーザ光の波長以外の光を除去した。

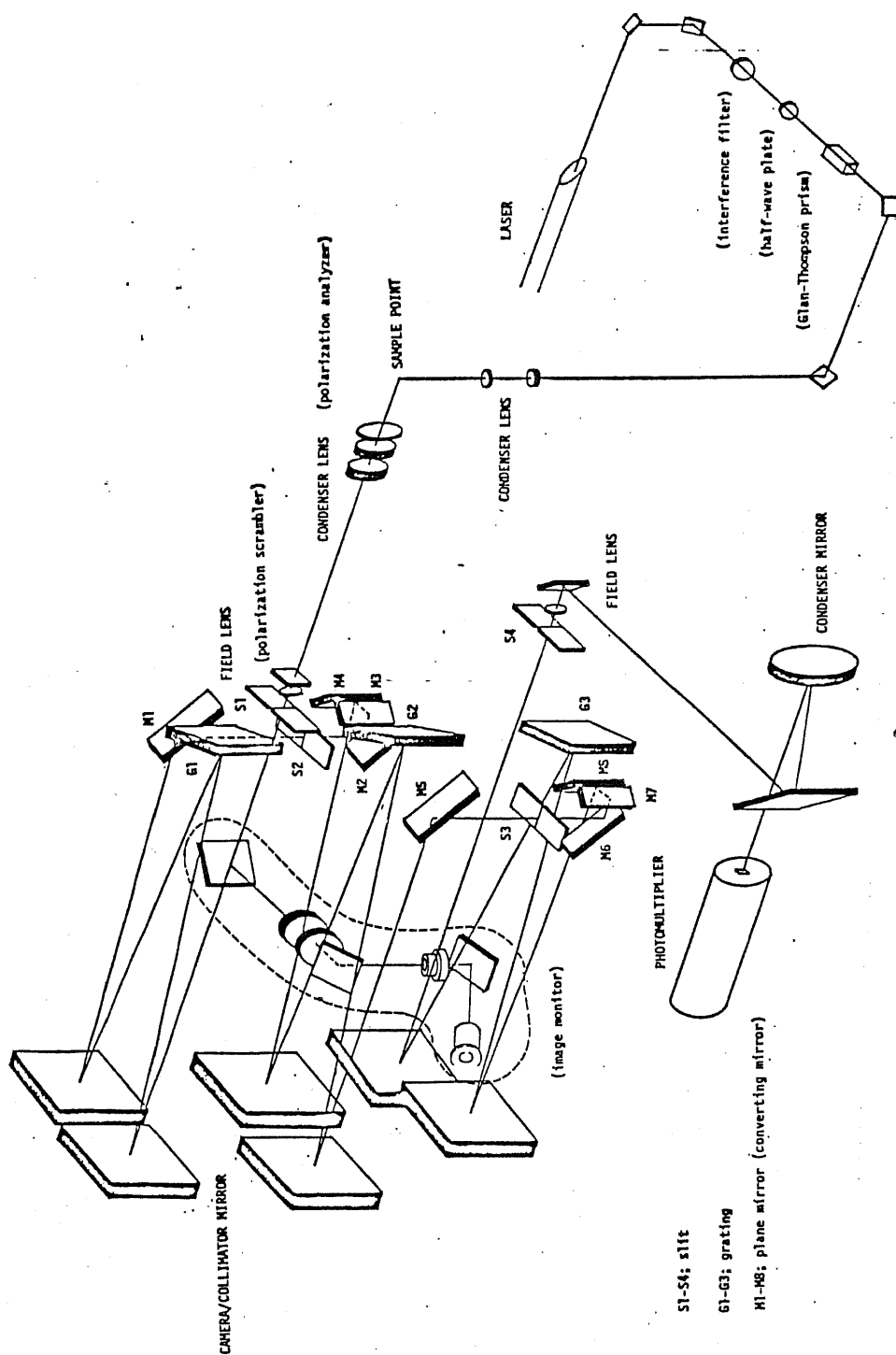


図 2-10. JRS-400T の光学系⁵⁾

2-3-2. 偏光・集光系

JRS-400Tの光学系を図2-10に示す。励起レーザー光は、いくつかのレーザー導入鏡を経た後、フォーカス・レンズによって最高 $40\mu\text{m}$ 径程度にまで絞ることができる。また顕微鏡を組み合わせた、顕微測定装置を用いると、 $1\mu\text{m}$ 径にまで絞ることが可能である。レーザー光の入射光および散乱光の配置としては、前述したように後方散乱配置を用いた。本研究で用いた実際の後方散乱配置は、図2-7, 2-11に示すように、反射光を直接分光器に入れないようにするために、また、ミラーによって散乱光の集光レンズを隠さないために厳密な後方散乱配置にすることはできない。しかし、図2-11に示すように試料の屈折率のため、かなり後方散乱配置に近い条件になっている。実際、これを後方散乱配置として扱っても、選択則などは満足しており、実質上ほとんど問題はない。

入射光の電界方向は、レーザー光出力部に偏光板を取り付けることにより、任意に変えられる。散乱光は、集光レンズの後方に偏光板を挿入することにより、電界方向を指定することができる。偏光を含んだ散乱配置の例は、図2-7に示したとおりである。

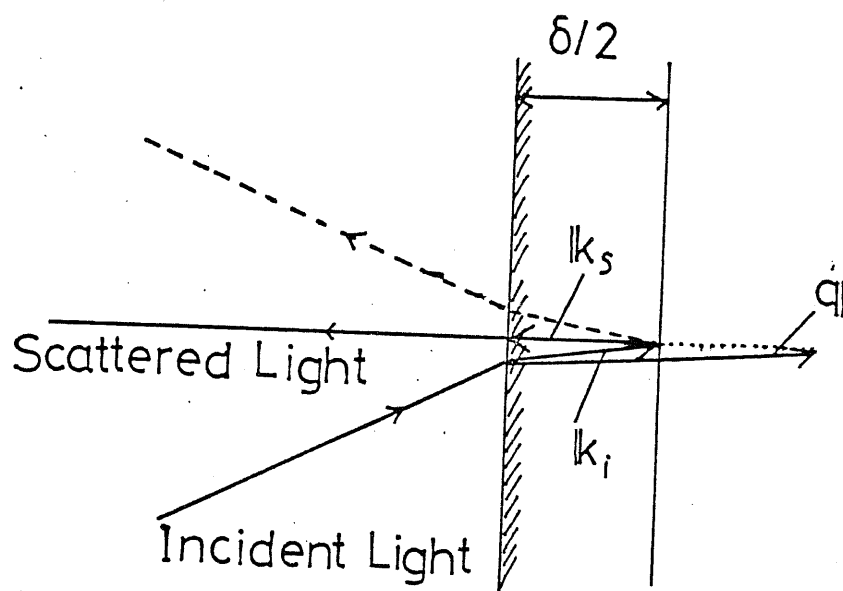


図 2-11. 実際に用いた後方散乱配置

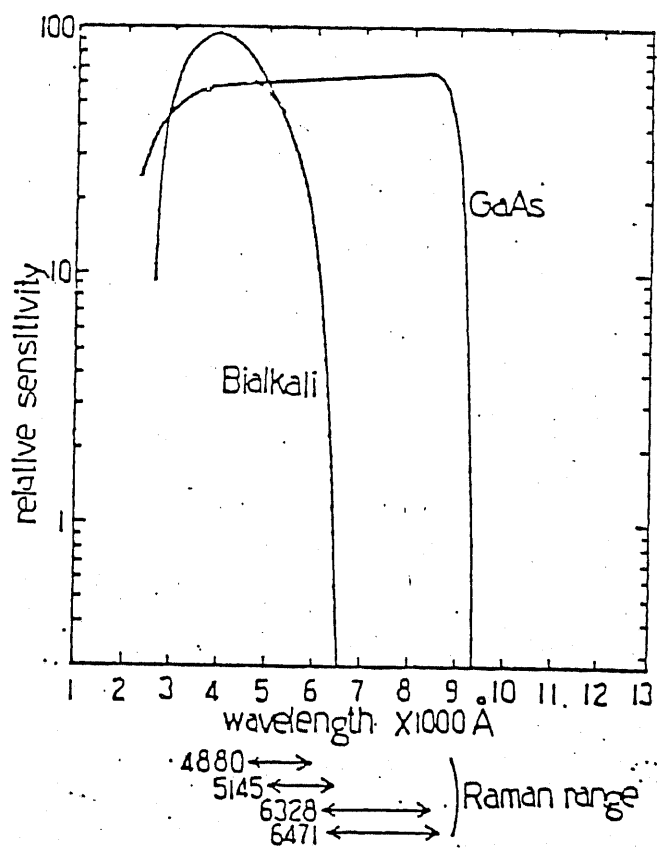


図 2-12. 光電子増倍管の分光感度特性と
ラマン・スペクトル測定範囲⁵⁾

2-3-3. 分光・検知系

半導体のラマン散乱光は一般に微弱であり、散乱光のエネルギーは入射光のエネルギーに非常に近く、普通 500 cm^{-1} 以下である。したがって、これらの測定上の困難点を軽減するための工夫が最もなされているのがこの分光・検知系である。

一般のラマン分光測定装置には、迷光（散乱光以外の光で分光器に入るもの）を除去するために、モノクロメータを2重に用いたダブル・モノクロメータが使われている。JRS-400Dは、このダブル・モノクロメータを用いた装置であるが、本研究で主に用いたJRS-400Tは、さらにもう一つのモノクロメータを加えたトリプル・モノクロメータを用いている。これにより、さらに迷光を取り除くことができ、より低波数側（数 cm^{-1} 程度）までラマン・スペクトルの測定を行なうことができる。しかし、その分だけ出力が弱くなる欠点もある。

JRS-400Tの分光器の構造は、図2-10に示したとおりである。回折格子は格子定数 $1/1800(\text{mm})$ で、焦点距離 425 mm のCzerny-Turner型トリプル・モノクロメータが用いられている。

前述したように、トリプル・モノクロメータから得られるラマン散乱光は、特に微弱であるため、検出系においても、 S/N 比を良くするなど工夫が必要になってくる。本研究に用いた装置では、光電子増倍管で光を検知した後、フォトン・計数器を用いてそれに対処した。光電子増倍管は、JRS-400TではバイアルカリタイプのR-649、JRS-400DではGaAs タイプのR-943を用いており、いずれも浜松フオトニクス社製である。これらの光電子増倍管の分光感度特性を、ラマン・スペクトル測定領域とともに図2-12に示しておく。光電子増倍管は、いずれの場合も冷却して用い、暗電流や雑音を極力軽減して、 S/N 比を改善するように努めた。

2-3-4. その他

本研究において、測定条件を設定し、かつ再現性のよい測定を行なうのに大きな役割りを果たしているのが、JRS-400Tに装備されている像監視装置⁵⁾である。これは、図2-10の中に破線で囲んで示された部分である。入射スリットを通過した直後の散乱光を結像させて、顕微鏡

を用いて試料上の測定点を観察することが可能である。これを用いると、レーザー光が試料に照射されている場所、すなわち測定している場所やレーザー光の絞り程度などが直ちにわかり、これらを制御して再現性がよいデータの測定ができるだけでなく、試料表面の測定点から入射スリットまでの光学的調整が非常に容易に行なえる。

レーザー光をフォーカス・レンズで絞ることによって、試料面内での限定された場所の測定が可能である点が、レーザー・ラマン分光法の優れた特徴の一つであるが、レーザー光を絞ることによってレーザーのパワー密度が試料表面で大きくなり、温度上昇が大きくなることに注意を払う必要がある。そこで、2-2-5で述べたストークス散乱光と逆ストークス散乱光の比をとる方法で温度上昇を調べてみると、レーザー・ビーム径が $100\mu\text{m}$ 以上で、レーザー・パワーが試料表面で 100mW 程度のとき、温度上昇が 100°C 以内であることを確かめた。しかし、このような条件が満足されている場合でも、試料の熱伝導率の違いなどによって、温度上昇がこれ以上に大きくなる場合もあるので注意を要する。極度にレーザー・パワー密度が大きくなると、温度上昇によるラマン・スペクトルの変化が生じるだけでなく

く、試料の構造破壊や第5章で述べるような超格子構造などにおいては、界面での合金化(混晶化)などが伴ったりするので、この点にも注意を払う必要がある。

分光器のスリット幅は、測定の実目的に応じて使い分けた。スリット幅を狭くすると、分解能は良くすることができるが、信号強度が弱くなる。したがって、ラマン・スペクトルのピークの周波数を議論するときは、スリット幅を狭くして分解能を上げる必要があり、第3章で述べるような物質の同定や、第4章で述べるような信号強度を議論するときには、スリット幅を広げて散乱光のスリットによる遮蔽をできる限り少なくする必要がある。図2-13にJRS-400Tのスリット幅と分解能の関係を示す。このように、スリット幅が50 μm 以上のときは、分解能は $1\text{cm}^{-1}/80\mu\text{m}$ である。JRS-400Dの場合は、ダブル・モノクロメータであるから、分解能はJRS-400Tの場合より悪く、 $1\text{cm}^{-1}/40\mu\text{m}$ である。

迷光の除去に大きな役割を果たすのが中間スリットで、このスリット幅を狭くすると迷光を小さくすることができ、JRS-400Tで数 cm^{-1} からのラマン散乱光の測定が可能である。普通、入射スリットと出射ス

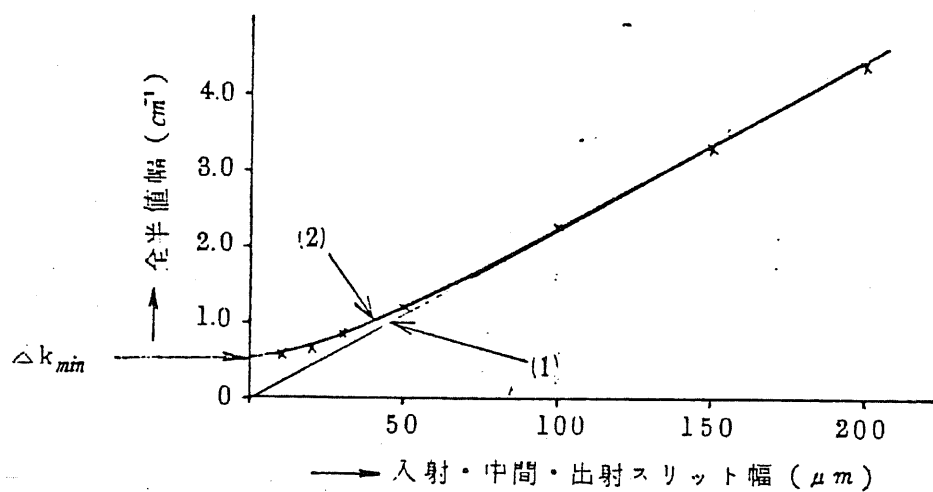


図2-3. スリット幅と分解能の関係 (JRS-400T)⁵⁾

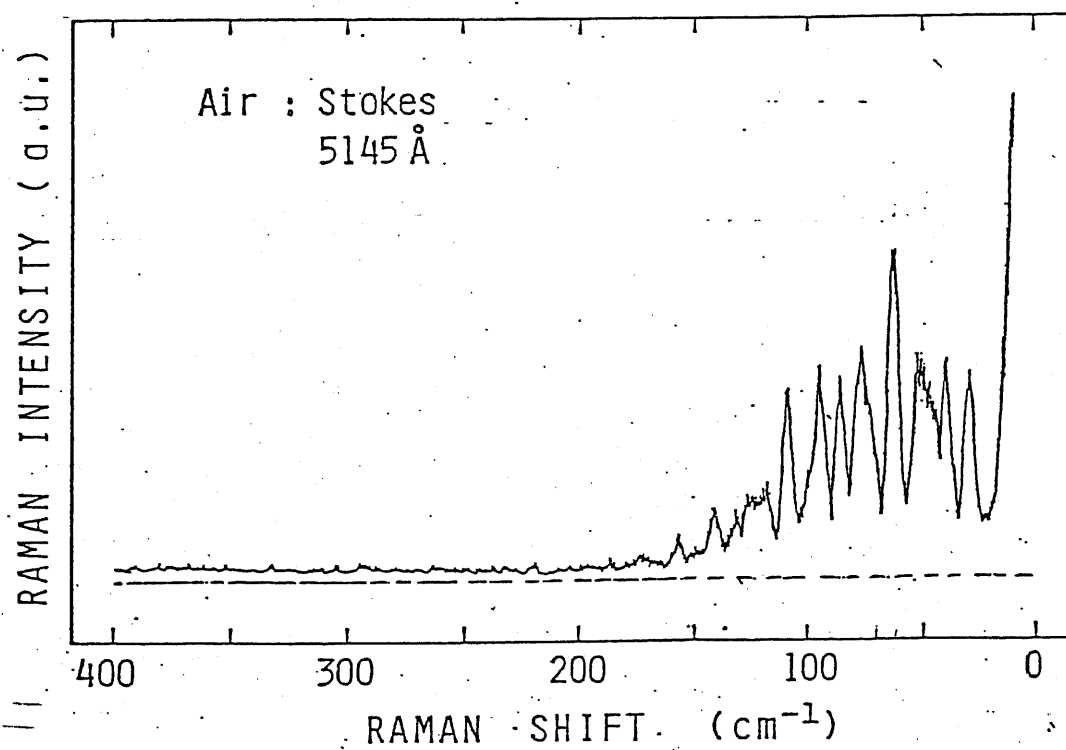


図2-14. 空気から得られるラマン・スペクトル⁸⁾

リット幅は同じにし、中間スリットの幅は、それらより広い状態で使用する。

測定は、原理的には大気中で可能である。しかし、図2-14に示すように、 200cm^{-1} 以下の低波数領域では、空気中の N_2 や O_2 の回転モードによるラマン散乱光が現われるため、このような低波数領域での測定の際には、アルゴン雰囲気中で測定を行ない、そのような影響を除去した。

ラマン散乱光のピーク周波数を議論するときは、分光器の駆動が、歯車などを用いた機械的なものであるため、バック・ラッシュや環境条件（温度、湿度など）によってかなり影響を受ける。したがって、このような厳密な測定を行なう際には、その都度 Ne ランプの発光線を用いて分光器の波数校正を行ない、バック・ラッシュの影響を抑えるために、常に同一方向（通常は、励起レーザー光のエネルギーから離れる方向）への掃引を心掛けた。

2-4. レーザ・ラマン分光法による半導体表面・界面評価のこれまでの報告

レーザ・ラマン分光法は、レーザの波長と試料の吸収係数との関係を

適切に選択すると、試料の極めて表面近くや界面付近に限られた場所の測定が可能であり、表面や界面の評価が可能になってくる。以下に、今までにレーザ・ラマン分光法を半導体の表面・界面の評価に適用した研究の報告例を概観しておく。

2-4-1. 化合物半導体のMIS (MOS) 構造に関するこれまでの報告

$\text{GaAs}^{9)}$, $\text{InP}^{10)}$, $\text{GaSb}^{11)}$, $\text{InSb}^{12)}$, $\text{InAs}^{12)}$, $\text{GaP}^{11)}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}^{13)}$

$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y^{14)}$ などの化合物半導体を熱酸化法、プラズマ酸化法、陽極酸化法などで酸化した系における単体のⅢ族元素が遊離することが、レーザ・ラマン分光法によって調べられている。図2-15には、Schwartzらが報告したGaAsの例を示す。⁹⁾ このように、As単体が、結晶状やアモルファス状で存在しているのが確かめられている。しかし、これらの半導体の構成原子の原子間結合の種類と組成に着目したり、熱処理条件に着目したこのような析出物の違いは、まだ明らかにされていない。そこで、半導体をⅢ-Ⅴ族の三元混晶半導体にまで拡張したときのこのよう

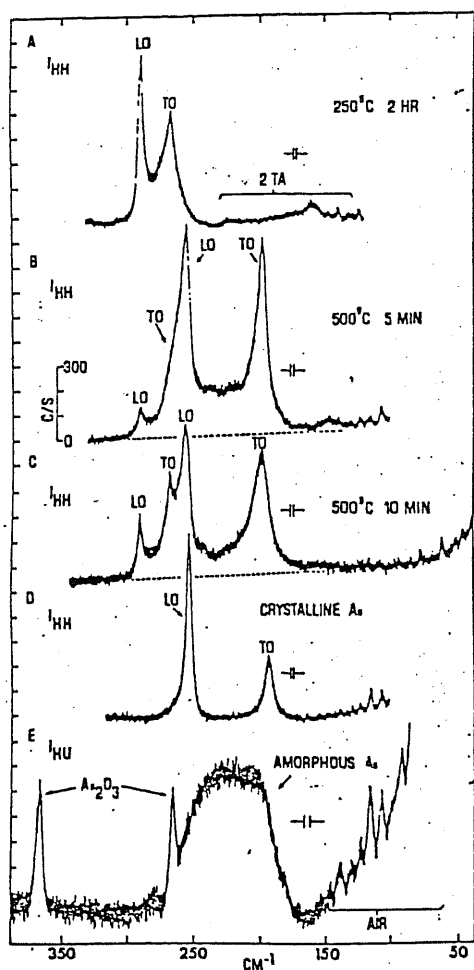
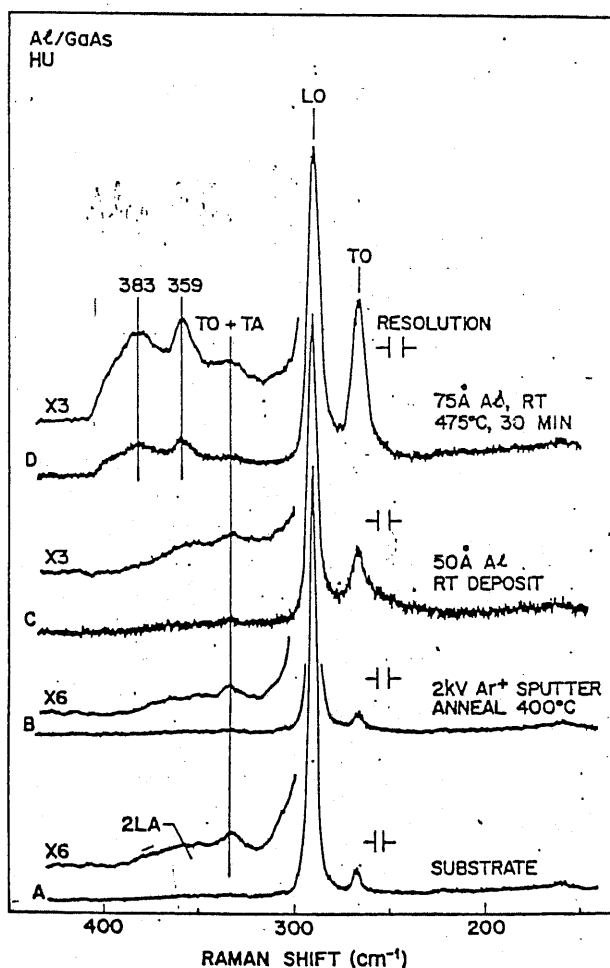


図 2-14. (A)-(C) 陽極酸化膜 / n -GaAs
と (D) 結晶 As, (E) アモルファス As のラマン
スペクトル. (Schwartz ⁹⁾ による.)

図 2-15. GaAs のラマン
スペクトル. (A) Al 蒸着なし.
(B) スパッタ / 熱処理したもの.
(C) 50 Å の Al, (D) 75 Å の Al を
蒸着し、熱処理したもの.
(Schwartz ¹⁵⁾ による.)



な析出物のふるまいについて、系統的に調べ、かつその析出機構の検討を行なったのが本論文の第3章である。

2-4-2. 化合物半導体上への金属蒸着による混晶化¹⁵⁾

GaAsの上にAlを蒸着した際、熱処理により界面に $Ga_{1-x}Al_xAs$ の混晶層が形成されていることが、レーザ・ラマン分光法によって調べられている。図2-16には、その一例を示す。この図から、75ÅのAlを蒸着し、475°Cで30分間熱処理すると、GaAsのフォノンのピーク他に、 $Ga_{1-x}Al_xAs$ のフォノンのピークが観測されており、確かに $Ga_{1-x}Al_xAs$ 層が形成されていることを示している。これらの現象とAl/GaAsのショットキー接合の電気的特性と合わせて議論されている。

2-4-3. GaAsのへき開面の特性¹⁶⁾

2-2-5で述べたように、GaAsのようなせん断鉛鉛型結晶においては、後方散乱配置でラマン・スペクトルを測定した場合、選択則により、(110)面では、LOフォノンは禁制となる。ところが、(110)面の

表面状態によっては、禁制なLOフォノンのピークが観測される場合がある。これは、表面状態の変化により、フェルミ準位のピンニングが生じ、表面の電界強度が変化することにより現われたLOフォノン・モードであると解釈されている。このことを利用してGaAsの(110)へき開面に酸素を吸着させることによって、表面状態が劣化していく様子をラマン・スペクトルにより調べている。

これに関連して、混晶半導体表面や陽極酸化膜/InP界面の電気的特性と表面再結合速度の観点から、LOフォノン-プラズモン結合モードに着目して調べたのが第4章である。

2-4-4. 絶縁膜/半導体界面における応力の評価⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾

最近、三次元LSIを実現させるための基礎的研究として、絶縁膜上にSiを堆積させたいあゆるSOI (Silicon On Insulator) 構造の研究が盛んに行なわれている。そこで問題になっているのが、絶縁膜とSiの界面に蓄積された応力である。このような応力を評価する有力な手段の一つとして、レーザ・ラマン分光法が注目され、様々な評価が行なわれ

ている。また、SOI構造に限らず、化合物半導体の上に SiO_2 や Si_3N_4 などの絶縁膜を形成した系における応力についても、レーザ・ラマン分光法が用いられている例がある。

このような応力の評価の基礎的な研究として、化合物半導体や混晶半導体あるいはそれらのヘテロ接合に、個意に圧力を加えていったときのラマン・スペクトルの測定を行なったことについて第6章に述べる。

2-4-5. 半導体超格子構造の評価¹⁹⁾

数原子層の単位で二種類の半導体を交互に積層させた、いわゆる半導体超格子構造が、新しいデバイスを生み出すためのデバイス要素として盛んに研究されている。これらの超格子構造は、いわば界面を多数含んでいる系であると考えることができる。これらの超格子構造における評価においても、レーザ・ラマン分光法が力を発揮している。これらの系で最もよく調べられているのが、格子整合のとれた $(\text{GaAs})(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As})$ 系の超格子であり、これらに関しては、その周期や界面の急峻性、混晶化あるいは安定性などがすでにレーザ・ラマン分光法で評価されている。さ

らに、格子整合が必ずしもとれていない、いわゆる歪起格子構造が、可能な起格子構造の組み合わせを増やす意味から、最近、研究が進んでいる。

第5章においては、このような歪起格子構造の一つである(GaAs)(InAs)起格子について、主にその格子不整合によって蓄積された歪の評価について述べる。

参考文献

- 1) C. V. Raman: Indian J. Phys. 2 (1928) 387.
- 2) 工藤恵栄: "光物性の基礎" (オーム社, 1977).
- 3) H. Born and K. Huang: "Dynamical Theory of Crystal Lattices" (Clarendon Press 1954).
- 4) R. Loudon: Advance in Physics: 13 (1964) 423.
- 5) 日本電子, "JRS-400-T レーザラマン分光装置取扱説明書"
- 6) M. D. Strug: Phys. Rev. 127 (1962) 768.
- 7) 森垣和夫, 三浦登, 固体物理 14 (1979).
- 8) 神谷孝行, 昭和56年度東京大学修士論文.
- 9) G. P. Schwartz, B. Schwartz, D. Distefano, G. J. Gualtieri and J. E. Griffiths: Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 205.
- 10) G. P. Schwartz, W. A. Sunder and J. E. Griffirhs: Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 925.
- 11) G. P. Schwartz, G. J. Gualtieri, J. E. Griffiths, C. D. Thurmond and B. Schwartz; J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 2488.
- 12) T. Nakagawa, K. Ohta and N. Koshizuka: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L339.
- 13) G. P. Schwartz, B. V. Dutt and G. J. Gualtieri: Appl. Phys. Lett. 39(1981)52.
- 14) G. P. Schwartz B. V. Dutt M. Malyj J. E. Griffiths and G. J. Gualtieri: J. Vac. Sci. Technol. B1 (1983) 254.
- 15) G. P. Schwartz and G. J. Gualtieri: J. Vac. Sci. Tevhno1. 20 (1982) 674.

- 16) H. J. Stolz and G. Abstreiter: Solid State Commun. 36 (1980) 857.
- 17) S. Nakashima, Y. Inoue, M. Miyauchi, A. Mirsuishi, T. Nishimura, T. Fukumoto and Y. Akasaka: Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 524.
- 18) 中村茂二. 昭和58年度東京大学学位論文.
- 19) C. Colvard T. A. Gant M. V. Klein, R. Merlin, R. Fischer, H. Morkoc and . A. C. Gossard: Phys. Rev. B31 (1985) 2080.

第3章 陽極酸化膜-化合物半導体構造における析出物の評価

3-1 序

Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体およびその混晶半導体を高速デバイスや光エレクトロニクスデバイスの材料として用いるとき、それらの上に、絶縁膜や酸化膜を形成することは、MIS (Metal Insulator Semiconductor) 型あるいはMOS (Metal Oxide Semiconductor) 型デバイス、あるいは表面の不活性化といった観点から非常に重要なことである。さらに、これらの絶縁膜や酸化膜は、物理的にも電気的にも高品質であることが望まれる。しかし、化合物半導体に関しては、これらの問題点は、現在のところほとんど解決されていない。たとえば、MIS FET (Metal Insulator Semiconductor Field Effect Transistor) に関していえば、 $\text{InP}^{(1,2)}$ や $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}^{(3,4)}$ を用いた場合、表面反転型のMIS FETが作製されているが、GaAsも含めて他の系においては、反転型のMIS FETが動作したという報告はない。その原因として、絶縁膜や酸化膜と半導体の界面の電気的特性の相違が、しばしば報告されている。たと

例えば、絶縁膜/半導体の界面に存在するトラップ⁵⁾の起源や、"Common Anion Rule"^{6,7)}に基づいた界面でのフェルミ準位のピンニングなどがある。しかし、これらの問題でさえ、その理解は今だ極めて不十分で、解決されたとはいえない。

Ⅲ-V族化合物半導体の表面に酸化膜を形成する方法の一つとして、陽極酸化法⁸⁾が最良の技術の一つであるとして注目されている。化合物半導体上に SiO_2 や Si_3N_4 などの絶縁膜を形成する場合でも、その界面に自然酸化膜が生成していると考えられる。従って、native oxideは、極めて重要である。陽極酸化膜は、最も典型的な native oxideである。しかし、陽極酸化膜や、それと半導体の界面の物理的、あるいは化学的性質は、明らかにされていない部分が多い。その中の一つに、陽極酸化膜中や陽極酸化膜/半導体界面における析出物の問題がある。Schwartzらは、陽極酸化した GaAs 、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ を真空中で熱処理すると、As単体が析出することを報告している。このような析出物の熱処理条件や半導体構成元素による相違や、析出物の存在場所(酸化膜中にあるのか、それとも酸化膜/半導体界面にあるのか)、生成機構を明らかにすること

は、重要なことである。

レーザ・ラマン分光法は、このような研究において、最も有益な手法の一つである。なぜならば、通常陽極酸化膜は、可視光に対して透明であるので、陽極酸化膜中と、陽極酸化膜/半導体界面の情報を両者ともに抽出できるからである。

本章においては、 $Ga_{1-x}Al_xAs$ ($0 \leq x \leq 0.54$), $Ga_{1-x}In_xAs$ ($0 \leq x \leq 1$) を陽極酸化した系について、その析出物と熱処理条件の関係について調べる。さらに、析出物の生成機構のモデルを提示し、標準生成自由エネルギーを基にして、検討を加える。ここで選択した化合物半導体や混晶半導体は、すべてⅤ族元素としてAsのみを含んでおり、図3.1に示すようにGaAsを中心としてⅢ族元素としてAlを加えていった場合とInを加えていった場合に相当する。このような系列を選んだ理由として、 $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ ではn型MOS-FETが動作するが、GaAsでは動作していないから、陽極酸化膜/化合物半導体の性質とその半導体のイオン性による変化を調べるためである。このような試料の系列を選ぶことにより、Ⅴ族元素としてAsのみを含むⅢ-Ⅴ族化合物

物半導体を陽極酸化した構造を熱処理することによって生じる析出物のⅢ族元素による相違を系統的に調べることができる。

3-2. 実験方法

3-2-1. 試料

陽極酸化に用いた基板は、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体およびⅢ-Ⅴ族3元混晶半導体で、バルクのGaAsとInAs、気相成長(VPE; Vapor Phase Epitaxy)の $Ga_{1-x}In_xAs$ ($x = 0.15, 0.53$)、分子線エピタキシャル成長(MBE; Molecular Beam Epitaxy)の $Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x = 0.22, 0.44, 0.54$)である。

半絶縁性(SI; Semi-Insulating)の基板を用いると、高抵抗であるため、陽極酸化を行なう際の電流が十分に流せないで、すべてn型の半導体を使用した。結晶表面の面方位は、すべて(100)である。

陽極酸化を行なう前に、基板はトリフレン、アセトン、メタノールで有機洗浄しており、バルクのGaAsとInAsについては、それぞれ $3H_2SO_4 : 1H_2O_2 : 1H_2O$, 煮沸した $3HCl : 1HNO_3$ でエッチン

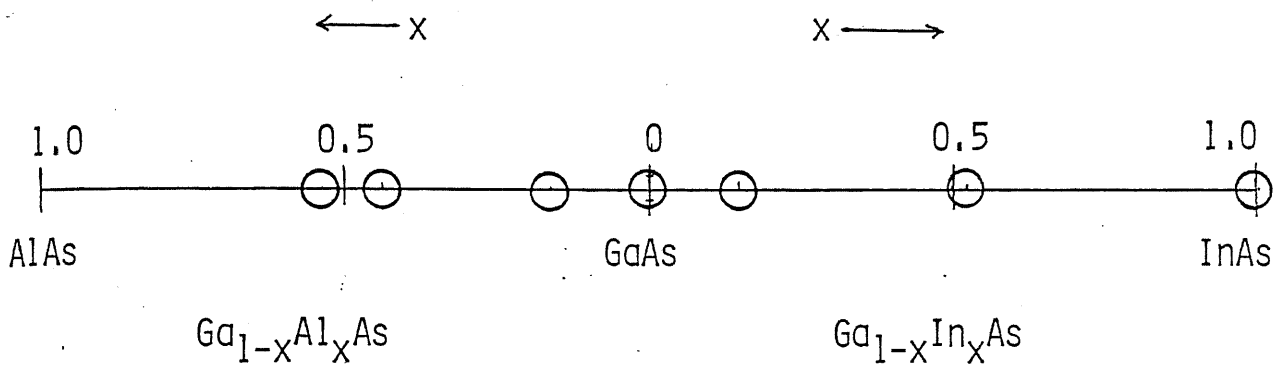


図 3 - 1 . 陽極酸化に用いた半導体の組成。○は測定したものであることを示す。

表 3 - 1 陽極酸化に用いた半導体とその熱処理条件。○は測定したものを示す。

Atmosphere	Annealing Conditions					
	H_2			N_2		
	400	430	460	400	430	460
InAs			○			○
$Ga_{0.47}In_{0.53}As$			○			○
$Ga_{0.85}In_{0.15}As$	○	○	○	○	○	○
GaAs	○	○	○	○	○	○
$Ga_{0.78}Al_{0.22}As$	○	○	○	○	○	○
$Ga_{0.56}Al_{0.44}As$	○	○	○	○	○	○
$Ga_{0.46}Al_{0.54}As$	○	○	○	○	○	○

した。

3-2-2. 陽極酸化

低温で化合物半導体上に native 酸化膜を形成する技術として、陽極酸化法、低温熱酸化法、低温プラズマ酸化法などがある。ことに、室温において安定にかつ電氣的に制御可能な方法で酸化膜が形成できる陽極酸化法が最も注目されており、デバイス作製のプロセスにしばしば用いられている。酸素プラズマ中で半導体を陽極として通電するプラズマ陽極酸化法も、陽極酸化法の範疇に入るが、ここでは、電解質溶液を用いて酸化を行なう湿式の陽極酸化法のことを陽極酸化法という。

陽極酸化法は、適当な電解質溶液中に酸化すべき材料を浸し、それを陽極として通電するとき、陽極で生じる電気化学的酸化反応により陽極自身が酸化され、陽極を覆う皮膜として形成されるものである。金属材料の陽極酸化は、古い歴史をもち、金属材料の防食や装飾、Al や Ta の電解コンデンサの製作等に広く実用されている。

半導体材料の陽極酸化の研究は、1950年代に Ge, Si を中心と

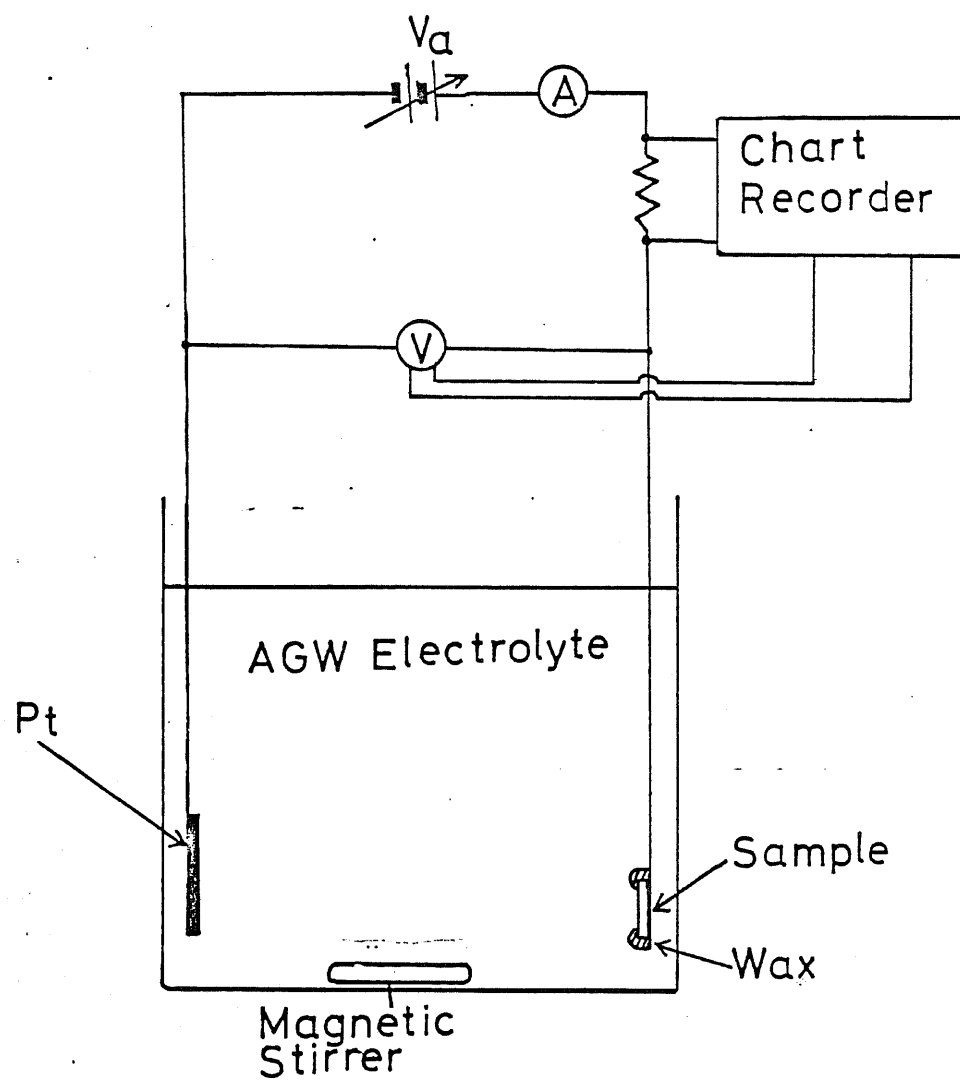


図 3 - 2 . 実験に用いた陽極酸化装置

して始まったが、Si の場合は、熱酸化で充分な SiO_2 膜が形成されるので、現在ではほとんど用いられていないが、熱酸化膜に対抗して一時期よく研究されたことがある。

Ⅲ - V 族化合物半導体の陽極酸化に関しては、1957 年の Dewald の InSb に関する報告⁹⁾、1963 年の Revesz と Zgininger¹⁰⁾ の GaAs に関する報告が初期のもので、Schwartz らのグループが 1973 年に、GaP¹¹⁾ と GaAs⁸⁾ について優れた膜を作り得ることを示してから注目を浴び、盛んに研究されるようになった。

図 3-2 に本実験に用いた陽極酸化装置を示す。電解液は酸化膜形成の可否、酸化プロセスの安定性や再現性、制御のしやすさ、酸化膜の組成、諸性質に大きな影響を与えることが知られている。Ⅲ - V 族化合物半導体に対してこれまでに試みられている電解液は、大まかにいって次の三つの型に分けることができる。

- (1) 酸、塩基などの水溶液
- (2) 強酸化剤を非水溶媒に溶かしたもの
- (3) 酸・塩基の水溶液と非水溶媒とを混合したもの

本研究においては、最も制御性よく、かつ再現性のよいAGW(Anodic Oxidation in Mixed Solutions of Glycol and Water)⁽¹²⁾法を用いた。

この方法は、上記の分類では(3)に属し、電解液として3%の酒石酸水溶液とプロピレングリコールを1:3の割合で混合し、アンモニア水でpH 6.2に調整したものを用いた。この水溶液では、pHが2~9、プロピレングリコールと酒石酸水溶液の混合比が1~7の範囲で再現性よく酸化が行なえることが知られている。酸化中には、電解質溶液を均一に保つために、また酸化反応に伴って生じた水素ガスの気泡を試料表面から取り去るために、磁気かくはん器を用いてゆっくりかくはんした。

試料自身の陽極に対向する陰極としては、白金、炭素などがよく用いられるが、ここでは、白金板を用いた。

陽極酸化を行なう際、試料の端部および裏面は、耐酸性、絶縁性のあるワックスで注意深く覆った。試料の端部や裏面がAGW液に接触していると、表面の酸化が進行するにしたがって、裏面や端部を通して異常な電流が流れ、上昇中の電圧が低下し、結果として非常に質の悪い酸化膜が形成され、酸化膜の均一性も悪くなる。したがって、このワックスによ

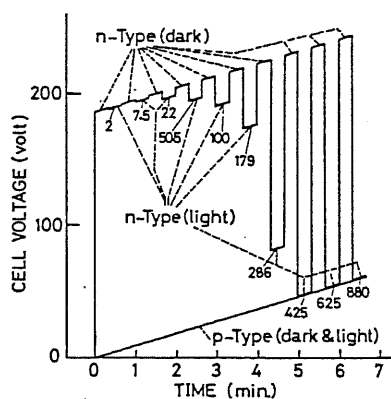


図3-3. p型とn型GaAsを陽極酸化したときの電圧-時間特性. 光照射による違いを示す. (Hasegawa¹³⁾による).

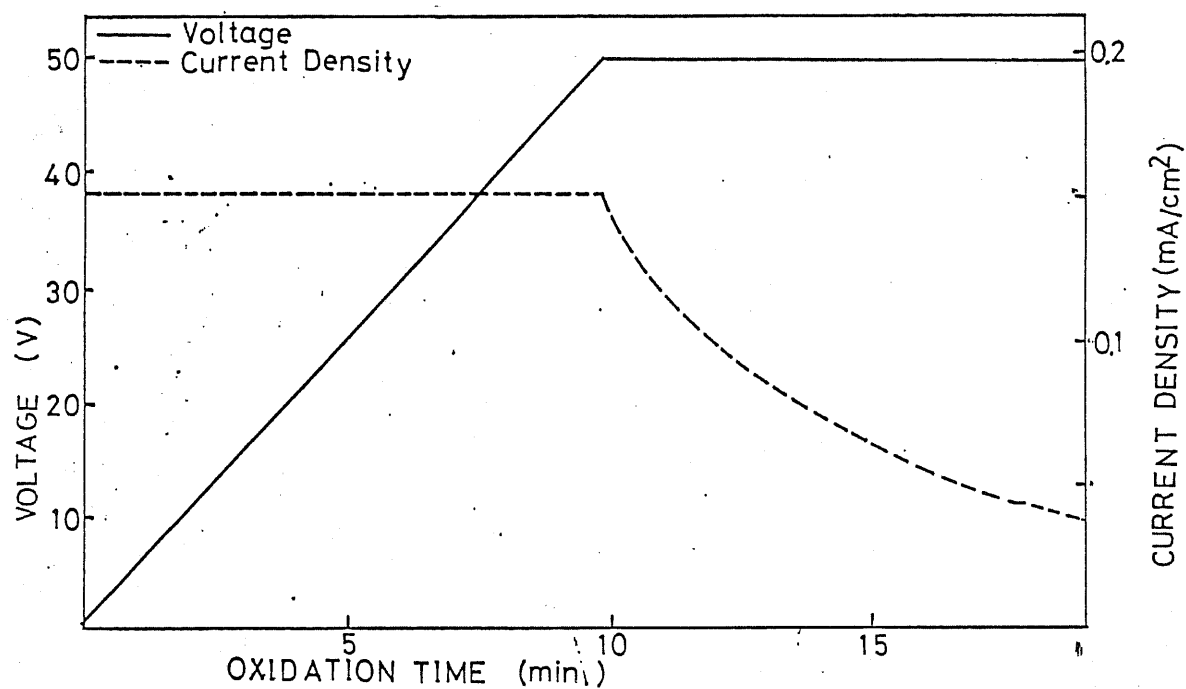


図3-4. 陽極酸化時の典型的な電圧, 電流-時間特性

る端部および裏面の皮覆は、特に注意が必要である。陽極酸化がうまく行なえるか否かは、この端部皮覆によって決まると言っても過言ではない程である。

化合物半導体の陽極酸化反応に奇与するのは、正孔であることが知られている¹³⁾。このことは、図3-3に示すように、*p*型の試料では光照射状態でも暗状態でも酸化プロセスに変化はないが、*n*型の試料では、著しい光照射の効果が観測されていることからあかる。正孔が少ないと、酸化膜形成反応が、正孔供給律速となり、この正孔の量によって酸化膜が不均一になる。したがって、本研究に用いた試料はすべて*n*型であるから、陽極酸化反応に十分な正孔を供給してやらなければならない。そこで、酸化中に白色光を試料表面に照射して、酸化に必要な正孔を発生させた。もし光照射を行なわないと、試料の溶解のみが起こり、酸化はされない。

陽極酸化の通電方法として定電流酸化と定電圧酸化がある。ここでは、最初 0.5 mA/cm^2 で定電流酸化を行ない、電圧が 50 V に達したところで定電圧酸化に移行し、十分に電流が減衰するまで酸化を続けた。その様子を図3-4に示す。

試料の種類によって多少の相違はあるが、繰り返し干渉顕微鏡で測定した陽極酸化膜の膜厚は約1200 Åであった。いずれの試料も、均一な干渉色を示し、酸化膜が一樣であることがわかった。GaAsの場合、干渉色は青色をしており、GaAsの陽極酸化膜の比誘電率が約8であることが¹⁴⁾知られていることを用いて酸化膜厚を見積もると、繰り返し干渉顕微鏡で測定した値と比較的よく一致した。

3-2-3. 熱処理

陽極酸化膜は、300～350℃で熱処理することにより、陽極酸化膜/半導体界面の電気的特性が著しく改善される。たとえば、InPの場合については、第4章で示す。ここでは、その温度より幾分高いが、析出物の生じ方に著しい差が現われる400～460℃の熱処理温度を選んだ。熱処理の雰囲気ガスには、窒素および水素を、いずれも純化装置で純化して用いた。熱処理時間は、すべて30分間とした。同一試料で熱処理条件が異なるものは、一回の陽極酸化を行なうた一枚の試料を分割して使用し、熱処理条件以外の条件に極力差が生じないように努めた。

熱処理後、試料の酸化膜の干渉色が変化しており、これは酸化膜の性質が変化していることを示唆している。試料と熱処理条件をまとめて表3-1に示しておく。

3-2-4. ラマン・スペクトルの測定

ラマン・スペクトルの測定は、第2章で記述した一般的な後方散乱配置で行ない、偏光測定は行なななかった(HV配置)。第2章で述べたように5145 Åのレーザー光のGaAsへの深入深さは約1000 Åであること、陽極酸化膜が可視光に対しては透明であることから、測定したラマン・スペクトルには、陽極酸化膜内部、陽極酸化膜/半導体界面、半導体の界面近くの部分からの情報が含まれていることになる。GaAs以外の試料についても、レーザー光の侵入深さが多少異なるだけで、陽極酸化膜は、やはり透明であるので、ラマン・スペクトルには、上記と同様の情報が含まれていると考えてもよい。

ここのラマン・スペクトルは、 100 cm^{-1} 以下といったかなり低波数側まで測定したので、第2章で述べたような、空気による散乱光を抑えるた

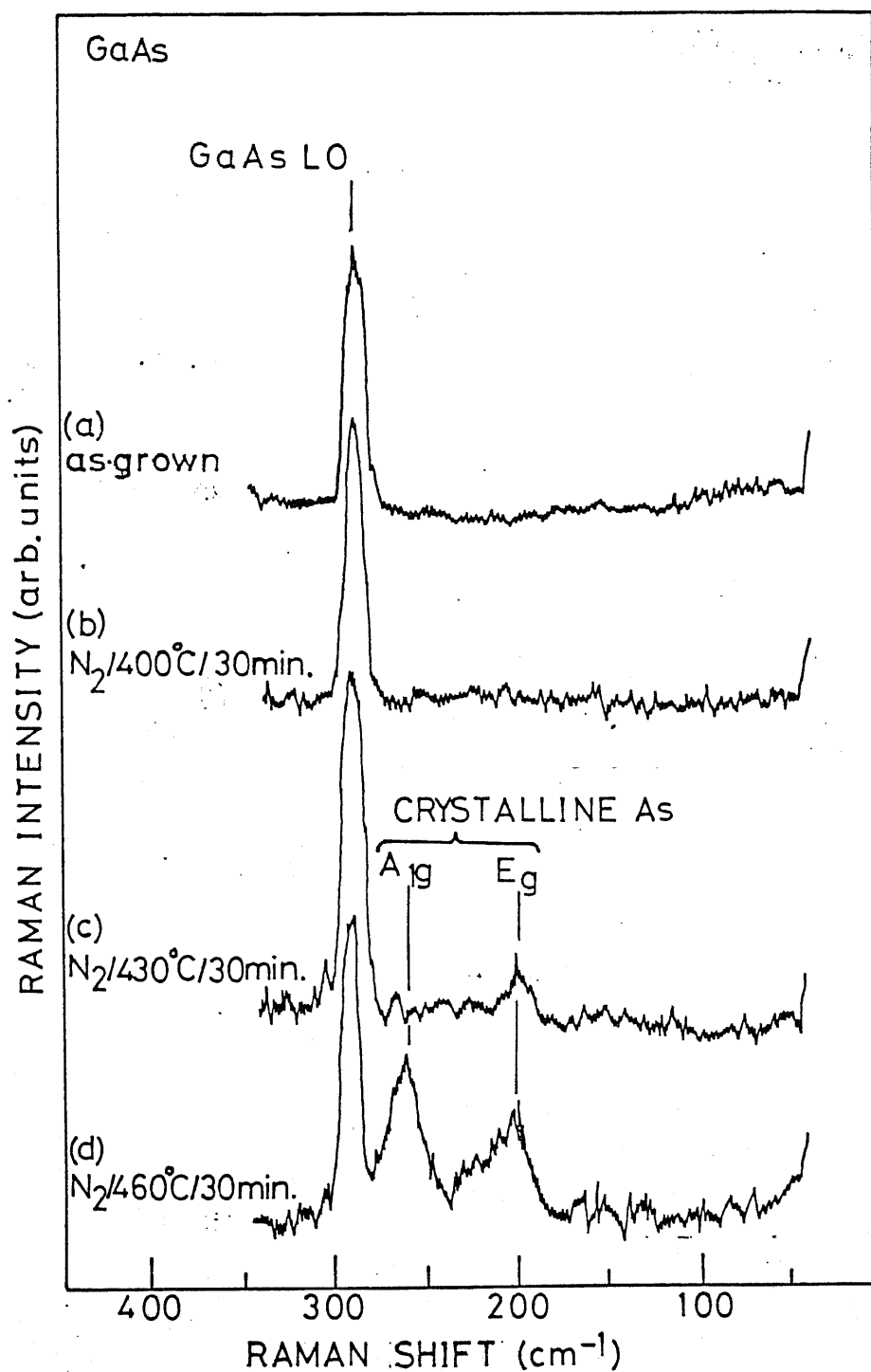


図3-5. 陽極酸化膜/GaAsを窒素雰囲気において
熱処理したときのラマン・スペクトル

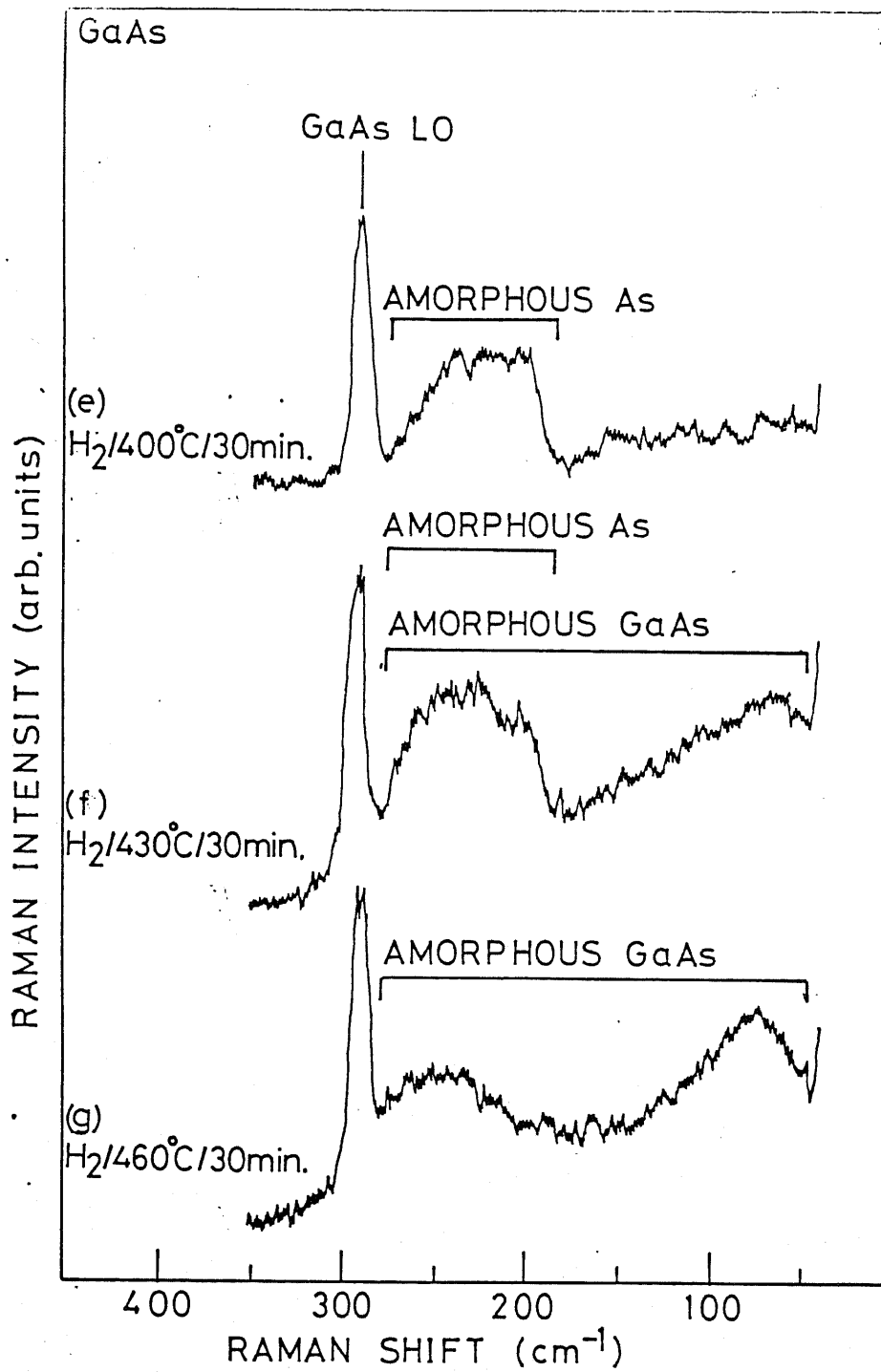


図3-6. 陽極酸化膜/GaAs を水素雰囲気において熱処理したときのラマン・スペクトル。

めに、6%の水素を含むアルゴン雰囲気において測定を行なった。なおこの程度の水素の含有量では、 H_2 の回転モードによるラマン散乱光は、ほとんど観測されない。大気中においてラマン・スペクトルを測定すると 200 cm^{-1} 以下において空気中の N_2 や O_2 の回転モードによるラマン散乱光がかなり強く現われ、試料本来のラマン・スペクトルを測定するのが困難になるから行なった処置である。

3-3. 熱処理に伴う析出物

3-3-1. GaAsの場合

図3-5と図3-6に、陽極酸化したGaAsを窒素雰囲気および水素雰囲気で熱処理したときのラマン・スペクトルを示す。図3-5(a)に示すように、陽極酸化しただけで熱処理していないas-grownの場合、 292 cm^{-1} に強いピークが観測されるだけで、他にラマン・ピークは観測されない。これは、陽極酸化していないGaAsのラマン・スペクトルと全く同じである。この 292 cm^{-1} のピークは、Γ点のLOフォノンに相当するピークである。本来 268 cm^{-1} に現われるΓ点のTOフォ

1に相当するピークは、GaAs のようなせんり結晶の(100)面を測定した場合、第2章で述べた選抜則により観測されない。図3-5

(b)に示すように、窒素雰囲気において400℃で30分間熱処理した場合においても、ラマン・スペクトルはas-grownの場合、およびGaAs基板の場合とほとんど変わらず、GaAsのΓ点のLOフォノンのピークが観測されるだけである。しかし、図3-5(c)に示すように、窒素雰囲気

で熱処理温度が430℃になると、292 cm⁻¹のピークの他に196 cm⁻¹に別のピークが観測されるようになる。このピークは、Schwartzらによって、結晶AsのE_gモードに相当するピークであると同定されている。¹⁵⁾

この結晶Asのピークは、GaAsの熱酸化膜や陽極酸化膜の真空熱処理によっても観測されているピークである。さらに熱処理温度が460℃になると、図3-5(d)に示すように、もう一つの新たなピークが258 cm⁻¹に観測される。このピークも結晶Asに基づくピークであり、結晶Asの

A_{1g}モードのピークと同定されている。¹⁶⁾ 結晶Asの結晶構造は三斜晶型であり、表2-2に示すラマン・テンソルの三斜晶(Tetragonal)のときの既約表現、E_gとA_{1g}にそれぞれ相当するものである。このよ

うに、GaAs の陽極酸化膜の窒素雰囲気での熱処理により、結晶 As のピークが観測される場合、 196 cm^{-1} の E_g モードのピークが先に現われ、 258 cm^{-1} の A_{1g} モードのピークが観測されるときには、必ず E_g モードのピークも同時に観測されるのは、陽極酸化膜に限らず熱酸化膜などにおいても同様、結晶 As の析出が観測される場合の共通した実験事実である。これは最初に生じた結晶が E_g モード活性の対称性としており、熱処理温度が高くなると、これらの一部が A_{1g} モード活性の対称性としていく結晶 As に変化するためであると考えられる。以上述べたように、陽極酸化した GaAs を窒素雰囲気での熱処理した場合、 430°C 以上で結晶 As が析出しているのがあった。

図3-6 に示すように、陽極酸化した GaAs を水素雰囲気での熱処理した場合は、窒素雰囲気での熱処理の場合に比べて、かなり様相が異なってくる。図3-6 (e) に示すように、 400°C の熱処理において窒素雰囲気の場合は GaAs の F 点の LO₇ フォノンのピーク (292 cm^{-1}) の他に何らピークは観測されなかったが、水素雰囲気での熱処理した場合は、この熱処理温度ですべて幅の広いなめらかなピークが $180 - 280\text{ cm}^{-1}$

に観測されている。この幅の広いピークは、陽極酸化したGaAsを真空中において低温で短時間熱処理したときに見られるアモルファスAsのピークと同定されている。¹⁷⁾ 水素雰囲気において熱処理温度が430°Cになると、もう一つの幅の広いピークが 150 cm^{-1} 以下に現われてくる。また、 $180 - 280\text{ cm}^{-1}$ の幅の広いピークの形状が、図3-6(e)に示した400°Cでの熱処理の場合に比べて多少異なっているのがわかる。さらに、水素雰囲気における460°Cでの熱処理になると、 $180 - 280\text{ cm}^{-1}$ と 150 cm^{-1} 以下に二つの幅の広いピークが観測される状況は変わらないが、そのピークの形状が、430°C以下の場合に比べて著しく変化しているのが、図3-6(f)からわかる。このピークは、GaAsにSnを $4 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ 以上のドーズ量でイオン注入して、GaAsの結晶を破壊しアモルファスGaAsになったときのラマン・スペクトル¹⁸⁾と同一のものであるのがわかる。図3-7にイオン注入したGaAsのラマン・スペクトルを示しておく。

—このように、被測定試料がアモルファスであるとき、広い振動数の範囲において幅の広い信号が得られるのは、以下のように解釈されている¹⁹⁾。

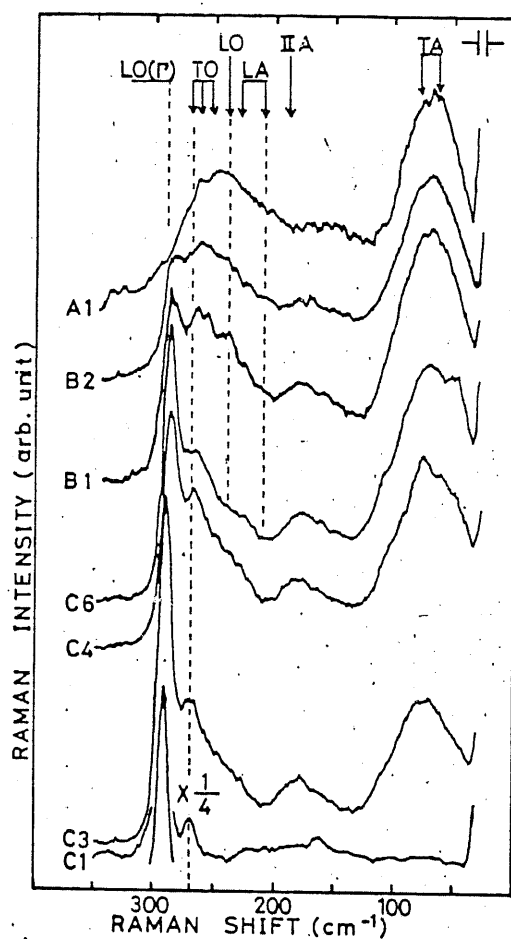


図3-7 イオン注入前(C1)とイオン注入後のラマン・スペクトル。A1 (Sn, 175keV, 1×10^{14}), B1 (Sn, 300keV, 4.3×10^{13}), B2 (Sn, 300keV, 8.5×10^{13}), C3 (Si, 250keV, 2×10^{13}), C4 (Si, 250keV, 2×10^{14}), C6 (Si, 175keV, 1×10^{16})で注入したもの。
(注入種・注入エネルギー・ドーズ[cm^{-2}])の順に示す。(Nakamura ¹⁸⁾による)

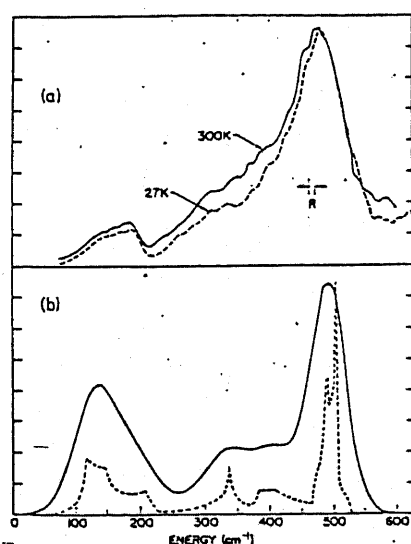


図3-8 アモルファスSiのラマン・スペクトル(a)と単結晶Siの格点振動の状態密度によるその解析。(b)の破線は状態密度、実線は、破線のスペクトルにガウス分布を持たせて計算したもの。(Smith ¹⁹⁾による)

(1) アモルファス構造では、結晶と異なり、長距離の秩序が存在しないため、第2章で述べたような運動量保存則が成立しなくなり、結晶の場合には運動量保存則のためΓ点近くの限られた点における振動モードのみがラマン活性になったのに対し、アモルファス構造の場合は、ブリルアン領域上のすべてのモードがラマン活性となる。(2) スパッタ法などで形成したアモルファス Si のフォノンの状態密度に、すべての振動モードにガウス型分布をもたせて重ね合わせると、図3-8に示すように、測定されたラマン・スペクトルとよく一致する。

このような解釈に基くと、アモルファス As やアモルファス GaAs のラマン信号は、図3-6に示したように広い範囲にあたって幅の広いピークが観測されることになる。以上のことから、陽極酸化した GaAs を水素雰囲気において460℃で熱処理したときは、アモルファス GaAs が生じているのがわかる。また、図3-6(f)のラマン・スペクトルに現われている二つの幅の広いピークは、図3-6(e)のラマン・スペクトルのアモルファス As と(g)のラマン・スペクトルのアモルファス GaAs のピークを重ね合わせた信号になっているのがわかる。このことから、

水素雰囲気において430℃で熱処理したときは、アモルファスAsとアモルファスGaAsが生じているのがわかる。

以上のことから、陽極酸化したGaAsを水素雰囲気において熱処理した場合、400℃でアモルファスAsが生じ、熱処理温度が高くなるにつれてアモルファスGaAsが生じてきて、460℃では完全にアモルファスGaAsだけが生じるようになることがわかる。

3-3-2. $Ga_{1-x}Al_xAs$ の場合

3-3-1では陽極酸化したGaAsにおける析出物について述べたが、ここでは、GaAsからAlAsの方へAlの組成を増加させていったときの析出物について述べる。

図3-9に陽極酸化した $Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x=0.22$)を水素雰囲気²⁰⁾で熱処理したときのラマン・スペクトルを示す。 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 自体の格子振動は、すでに赤外線反射法や²¹⁾レミザ・ラマン分光法を用いて調べられており、この系の格子振動は2モード的にふるまうことが知られている。すなわち、GaAsとAlAsに基づく各々の振動モードが観測されるわけであ

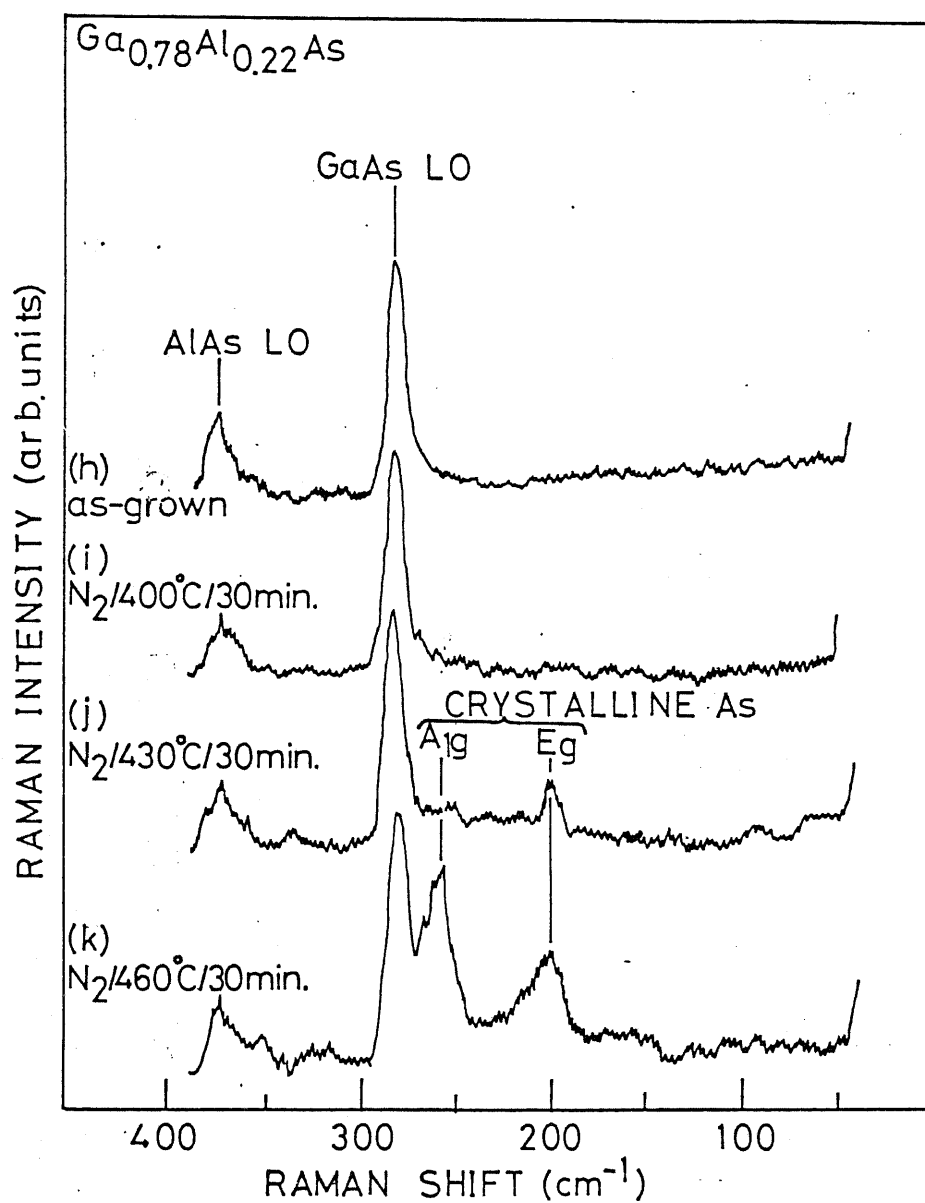


図3-9. 陽極酸化膜/ $\text{Ga}_{0.78}\text{Al}_{0.22}\text{As}$ を窒素雰囲気
で熱処理したときのラマン・スペクトル

る。図3-8(h)のラマン・スペクトルは、陽極酸化膜が as-grown の場合であるが、 281 cm^{-1} と 370 cm^{-1} にピークが観測されている。

これは各々、GaAs の LO フォノンおよび AlAs の LO フォノンモードで P 点のフォノンに対応するものである。Ga_{1-x}Al_xAs の場合にも、

GaAs や AlAs の TO フォノン・モードのピークが観測されないのは、

3-3-1 の GaAs の場合にしたことと同様に、測定している面、

(100) 面の選択則によるものである。したがって、GaAs と AlAs

の LO フォノン・モードのピークのみが観測されて、TO フォノン・モー

ドのピークが観測されないのは当然である。図には示していないが、図

3-9(h) のラマン・スペクトルは、陽極酸化していない Ga_{1-x}Al_xAs

($x=0.22$) のラマン・スペクトルとの差異はほとんどない。窒素雰

囲気において熱処理温度が 400°C まででは、これらの二つのピークのみ

が観測されているだけであるが、熱処理温度が 430°C になると、 196

cm^{-1} に、さらに 460°C になると 196 cm^{-1} と 258 cm^{-1} に別のピー

クが見られるようになる。これは、3-3-1 で述べた陽極酸化した

GaAs を窒素雰囲気中で熱処理したときに見られたものと同様、結晶 As の

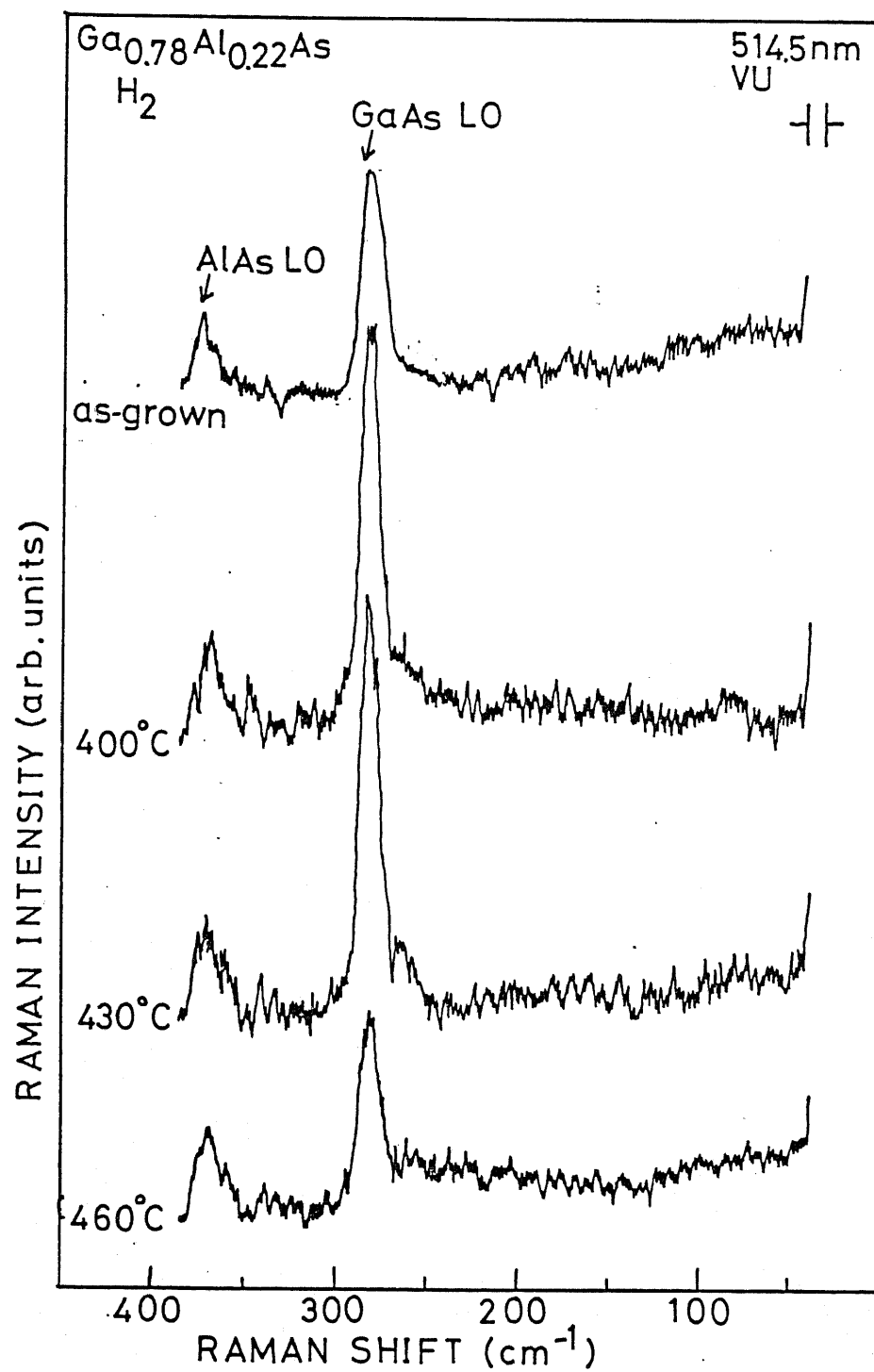


図3-10 陽極酸化膜/ $\text{Ga}_{0.78}\text{Al}_{0.22}\text{As}$ を水素雰囲気中で熱処理したときのラマン・スペクトル。

EsモードとA_{1g}モードのピークである。このように、GaAsにAlが加あってGa_{1-x}Al_xAs ($x=0.22$)になっても窒素雰囲気での熱処理によって生じる析出物は、GaAsの場合と変わらず、430℃以上で結晶Asが析出しているのがわかる。

図3-10には、陽極酸化したGa_{1-x}Al_xAs ($x=0.22$)を水素雰囲気中で熱処理したときのラマン・スペクトルを示す。この図に示すように、As-grownから熱処理温度が460℃まで、GaAsとAlAsのLOフォノンのピークが観測されているだけで、他にピークはないのがわかる。このように、Ga_{1-x}Al_xAs ($x=0.22$)になると、陽極酸化したGaAsを水素雰囲気中で熱処理したときに析出したアモルファスAsやアモルファスGaAsあるいは、アモルファスAlAsといったような析出物は生じなくなる。

図には示していないが、Ga_{1-x}Al_xAsのAlの組成 x が0.44, 0.54のときも、 x が0.22のときと全く同様な結果が得られた。

以上のことより、GaAsにAlが加あってGa_{1-x}Al_xAsになったとき、($x \leq 0.54$)の範囲では、水素雰囲気において熱処理したとき、

GaAs の場合のようなアモルファス As, アモルファス GaAs あるいはアモルファス AlAs などの物質は析出されなくなる。一方、窒素雰囲気中で熱処理したときは、GaAs の場合と同様に、 430°C 以上で結晶 As が析出されることが明らかになった。

3-3-3. $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ の場合

図には示さないが、GaAs に組成が近い $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ ($x=0.15$) の場合は、GaAs の場合と全く同様な結果が得られた。すなわち、窒素雰囲気中で熱処理したときは、 430°C 以上で結晶 As が析出し、水素雰囲気中で熱処理したときは、 $400-430^{\circ}\text{C}$ でアモルファス As が、 $430-460^{\circ}\text{C}$ でアモルファス GaAs が析出した。

しかし、GaAs と InAs のほぼ中央の組成 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ ($x=0.53$) になると、析出物がかなり異なってくる。図 3-11 (A) に示すように、as-grown の場合、 240cm^{-1} と 268cm^{-1} に二つのピークが得られた。これは、各々 InAs と GaAs の LO フォノンモードであり、陽極酸化しない場合のラマン・スペクトルと全く同じものである。

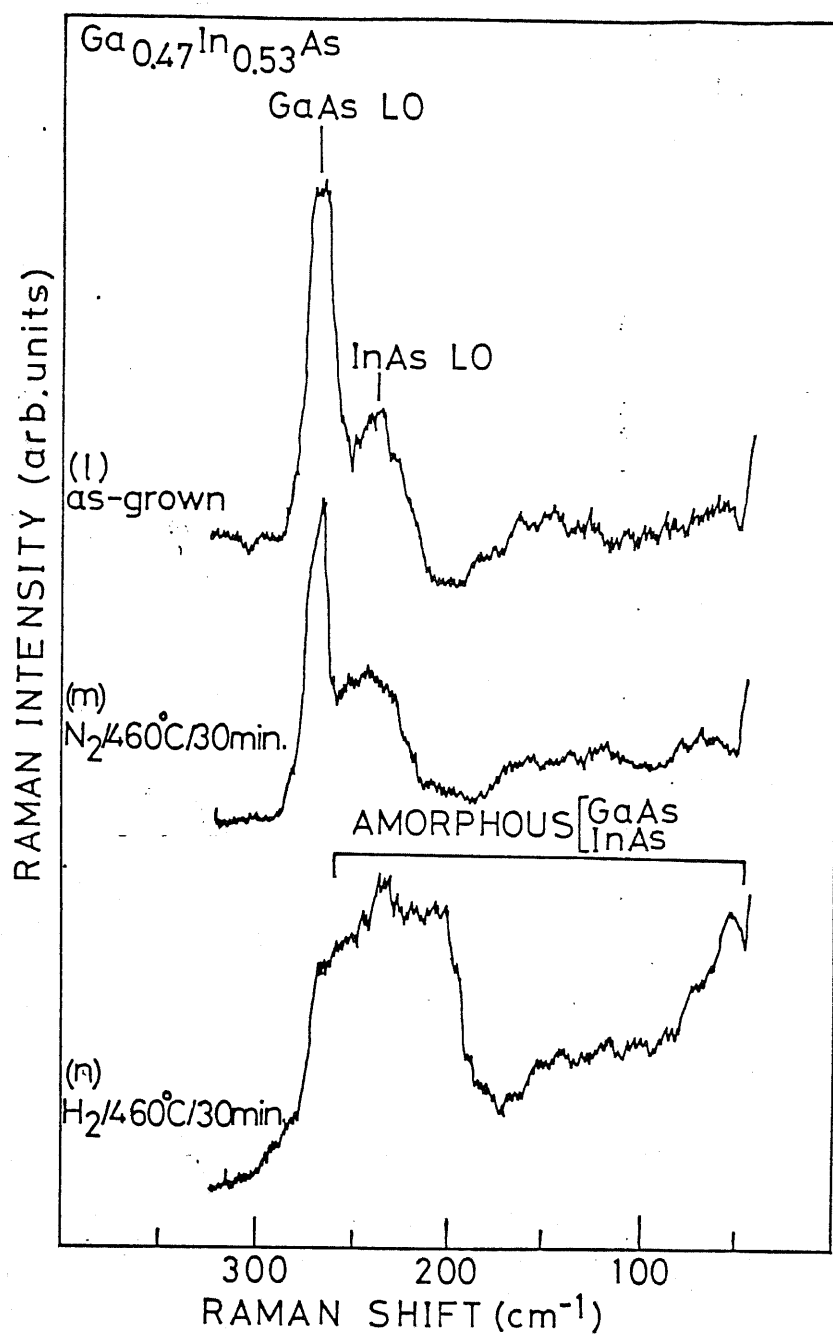


図3-11. 陽極酸化膜/ $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ を熱処理したときのラマン・スペクトル。

$Ga_{1-x}In_xAs$ の格子振動は、組成 x によって 1 モードの領域と 2 モードの領域がある (Partly 2 Mode) ことが知られている。^{22,23)} $Ga_{1-x}In_xAs$ ($x=0.53$) の場合は、2 モードの領域であるから、このように $GaAs$ と $InAs$ の LO フォノン・モードのピークが観測されているのは当然である。 $GaAs$, $InAs$ の TO フォノン・モードのピークが観測されないのは、 $GaAs$ や $Ga_{1-x}Al_xAs$ の場合と同様に、面方位が (100) であるために選択則によって禁制となるからである。図 3-11 (m) は、陽極酸化した $Ga_{1-x}In_xAs$ ($x=0.53$) を窒素雰囲気において $460^\circ C$ で熱処理したときのラマン・スペクトルであるが、 $GaAs$ と $InAs$ の LO フォノン・モードのピーク以外にも、 $GaAs$ や $Ga_{1-x}Al_xAs$ の場合のような結晶 As のピークは観測されない。このことから、 $GaAs$ に In が加わり、ほぼ $GaAs$ と $InAs$ の中央である $Ga_{1-x}In_xAs$ ($x=0.53$) になると結晶 As の析出は抑えられることがわかる。

図 3-11 (m) のラマン・スペクトルは、陽極酸化した $Ga_{1-x}In_xAs$ ($x=0.53$) を窒素雰囲気において $460^\circ C$ で熱処理した試料からのものである。このラマン・スペクトルには、 $170-280\text{ cm}^{-1}$ と

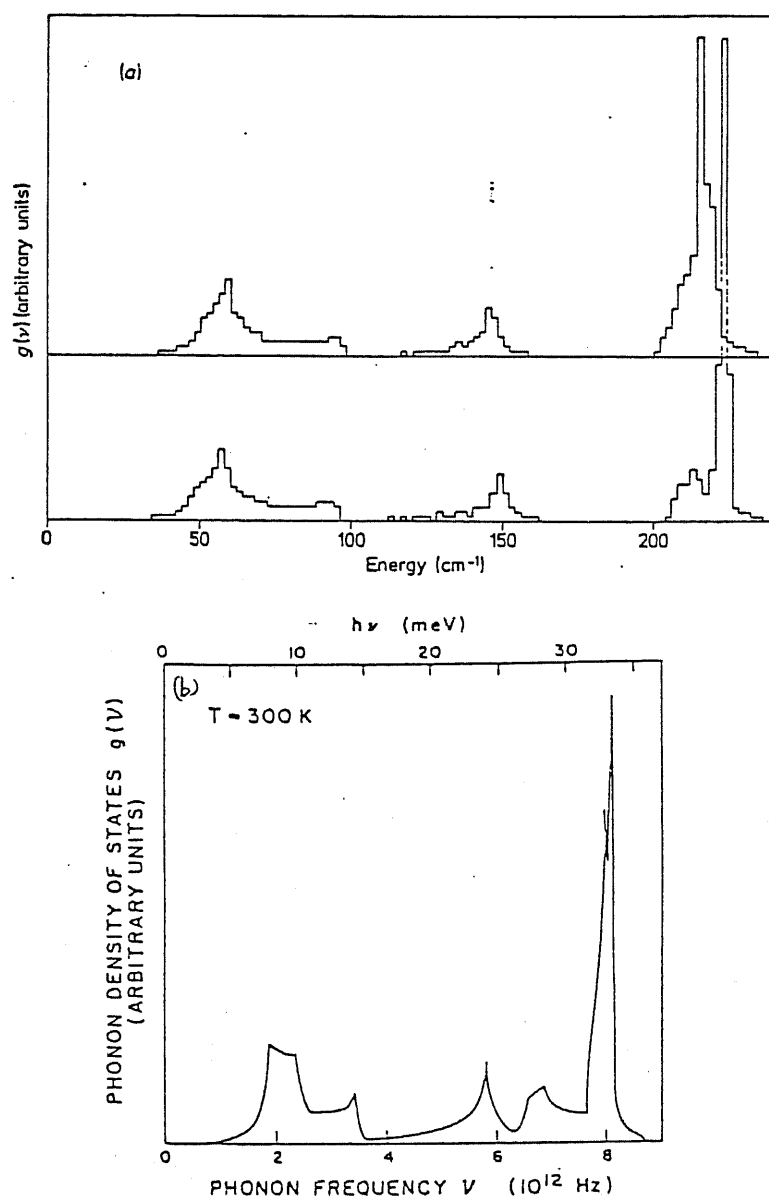


図3-12. InAs (a)とGaAs (b) のフォノンの状態密度
 (Borchers²⁵⁾とDolling²⁴⁾による)

100 cm^{-1} 以下に二つの幅の広い信号が見られる。GaAs の場合に述べたように、この幅の広い信号は、アモルファス構造をしている物質からの信号であると考えられる。さらに 100 cm^{-1} 以下の幅の広い信号のピーク振動数は、図3-6に示したGaAs の場合より低波数側にあることがわかる。InAs を同様に陽極酸化し、水素雰囲気中で熱処理した場合、 100 cm^{-1} 以下の幅の広い信号のピーク振動数は、さらに低波数側へ移る。前述したように、アモルファス構造からのラマン・スペクトルは、運動量保存則の不成立から、ブリルアン領域全体におけるフォノンの信号が観測されることが考えられる。GaAs²⁴⁾ と InAs²⁵⁾ のフォノンの状態密度を調べてみると、図3-12に示すように、低波数側の音響モード領域の状態密度のピーク振動数は、InAs の方がGaAs より低くなっている。したがって、陽極酸化したInAs を水素雰囲気において 460°C で熱処理したときにみられる幅の広いピークは、アモルファス InAs のものであると考えられる。さらに、図3-11(n)にみられる幅の広い信号は、以上のことから類推して、アモルファスGaAs、アモルファスInAs の両者の信号が観測されており、それらに加えて、GaAs と InAs のLOフ

表 3-2. 各ラマン・スペクトルに現われるピークの同定。○は観測されたことを示す

Frequency (cm^{-1})	Assignment	Spectra													
		GaAs							$\text{Ga}_{0.78}\text{Al}_{0.22}\text{As}$				$\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$		
		図 3-7				図 3-8			図 3-9				図 3-11		
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)	(l)	(m)	(n)
≤ 100	a-InAs														○
≤ 150	a-GaAs						○	○							○
170-260	a-InAs														○
180-280	a-As					○	○								
196	c-As (E_g)			○	○						○	○			
200-280	a-GaAs						○	○							○
240	InAs (LO) in $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$												○	○	○
258	c-As (A_{1g})				○							○			
268	GaAs (LO) in $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$												○	○	○
281	GaAs (LO) in $\text{Ga}_{0.78}\text{Al}_{0.22}\text{As}$								○	○	○	○			
292	GaAs (LO)	○	○	○	○	○	○	○							
370	AlAs (LO) in $\text{Ga}_{0.78}\text{Al}_{0.22}\text{As}$								○	○	○	○			

* "a-"と"c-" はそれぞれ、アモルファスまたは結晶状物質であることを示す。

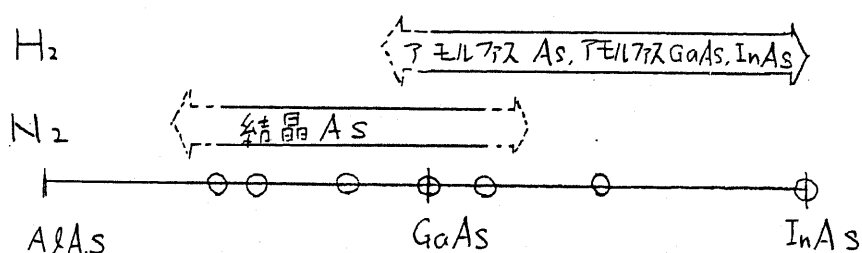


図 3-13 陽極酸化膜/半導体構造における析出物。

○は測定した試料。

オノン・モードのピークが重ね合わさった信号になっていると解釈できる。

以上のことから、陽極酸化した $Ga_{1-x}In_xAs$ の場合、窒素雰囲気中で熱処理したとき、 $400-430^{\circ}C$ でアモルファス As が、 $430-460^{\circ}C$ では、アモルファス $GaAs$ 、アモルファス $InAs$ が、 $Ga_{1-x}In_xAs$ の全組成範囲にわたって析出される。窒素雰囲気中で熱処理したときは、 In の組成 x が小さいとき ($x < 0.53$) は、 $430^{\circ}C$ 以上で結晶 As が析出されるが、 $x \geq 0.53$ になると、 $460^{\circ}C$ で熱処理しても結晶 As は析出されない。

3-3-4. 析出物のまとめ

3-3-1. ~ 3-3-2. までに図示したラマン・スペクトルに見られたピークの同定を表3-2に示しておく。また、析出物を熱処理条件とともにまとめて表3-3に示す。さらに、図3-13に模式的に、どの組成範囲で、どのような析出物が生成されるかを示す。このように、窒素雰囲気において $430^{\circ}C$ 以上で熱処理したとき、結晶が析出する。この結晶 As の析出は、 $Ga_{1-x}Al_xAs$ の場合は、起こるが、 $Ga_{1-x}In_xAs$ で

表 3 - 3 熱処理による析出物のまとめ.

material	Annealing conditions					
	N ₂			H ₂		
	400°C	430°C	460°C	400°C	430°C	460°C
InAs	—	—	ND ***	—	—	a-InAs *
Ga _{0.47} In _{0.53} As	—	—	ND	—	—	a-GaAs * a-InAs
Ga _{0.85} In _{0.15} As	ND	c-As **	c-As	a-As *	a-As a-GaAs	a-GaAs
GaAs	ND	c-As	c-As	a-As	a-As a-GaAs	a-GaAs
Ga _{0.78} Al _{0.22} As	ND	c-As	c-As	ND	ND	ND
Ga _{0.56} Al _{0.44} As	ND	c-As	c-As	ND	ND	ND
Ga _{0.46} Al _{0.44} As	ND	c-As	c-As	ND	ND	ND

* "a-" はアモルファス物質を表わす.

** "c-" は結晶であることを表わす.

*** "ND" は析出物が検出されなかったもの.

"—" は測定していないもの.

※アモルファス物質は酸化膜中に結晶 As は陽極酸化膜 / 半導体界面に存在する.

$x \geq 0.53$ になると、この析出は抑えられる。水系雰囲気では熱処理したときは、 $400 - 430^\circ\text{C}$ でアモルファス As が、 $430 - 460^\circ\text{C}$ でアモルファス GaAs やアモルファス InAs が析出するが、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ においては、これらの析出は生じない。

3-4. 熱処理により生じた析出物の分布

3-3 で述べた析出物が生じる機構を解明するために、その存在する場所を明らかにすることが必要である。陽極酸化膜は可視光に対して透明であるため、ラマン・スペクトル測定の際の波長 5145 \AA のレーザー光は、陽極酸化膜を通り、陽極酸化膜/半導体界面まで達し、さらに半導体中に 5145 \AA 線の侵入深さ程度 (GaAs で約 1000 \AA) まで侵入する。したがって得られたラマン・スペクトルには、陽極酸化膜、半導体の表面近く、およびそれらの界面の情報を含んでいることになる。したがって、得られたラマン・スペクトルには、陽極酸化膜、半導体の表面近く、及びそれらの界面の情報が含まれていることになる。よって、酸化膜を少しずつ除去していきながらラマン・スペクトルを測定すると、析

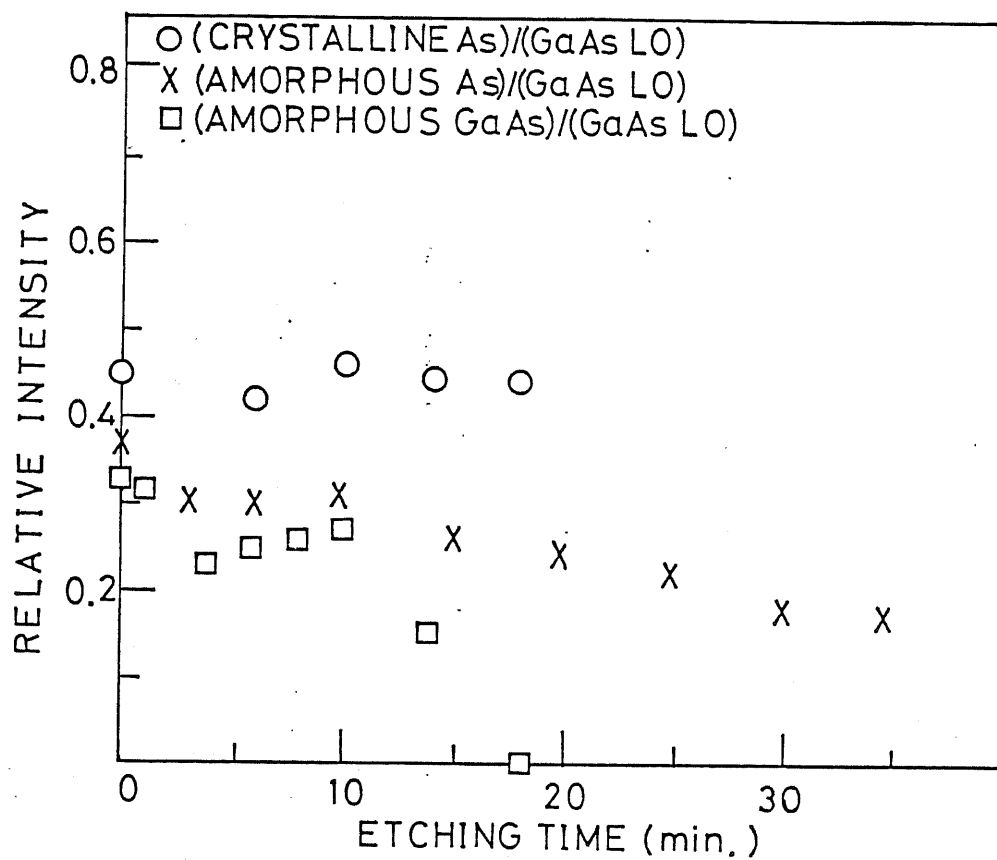


図3-14. 陽極酸化膜/GaAs 構造において熱処理により生じる析出物のGaAs LOフォノンに対する相対信号強度の深さ方向プロファイル。

出物が陽極酸化膜/半導体界面に存在するか、あるいは陽極酸化膜中に存在するのかがわかる。ここでは、陽極酸化したGaAsについて調べた。陽極酸化膜のエッチング液としては、 H_3PO_4 : CH_3OH 9を用いた。そのエッチング時間に対する各析出物の信号強度をGaAsのLQフォノンモードのピーク強度に対する相対強度で描いたのが図3-14である。測定した全エッチング時間が各析出物によって異なるのは、熱処理により酸化膜が変質しているために、エッチング速度が異なっているからである。アモルファスGaAsとアモルファスAsの信号強度が、エッチング時間に対して減少しているのに対し、結晶Asの信号強度は、エッチング時間に対してほぼ一定であるのがわかる。アモルファスGaAsとアモルファスAsで信号強度の減少する割合が異なるのは、熱処理の条件によって、その条件の違いから酸化膜が変化しているのので、エッチング速度が異なるためであると解釈される。これらの結果から、窒素雰囲気における430℃以上の熱処理で生じる結晶Asは、酸化膜を除去していてもその信号強度が変化しないことから、陽極酸化膜/GaAs界面に存在していることがわかる。一方水素雰囲気において熱処理したときに

生じるアモルファス As 、アモルファス $GaAs$ は、酸化膜の陰主とともにその信号強度が減少することから、陽極酸化膜中に存在しているといえる。

以上のことから類推して考えると、 $Ga_{1-x}Al_xAs$ や $Ga_{1-x}In_xAs$ の場合においても、窒素雰囲気において熱処理したときに生じる結晶 As は、陽極酸化膜/半導体界面に存在し、水素雰囲気において熱処理したときに生じるアモルファス As 、アモルファス $GaAs$ 、アモルファス $InAs$ などのアモルファス状の物質は、陽極酸化膜中に存在することがわかる。これらのことは、先に示した析出物をまとめた表3-2の脚中に記しておく。

3-5. 析出物の生成機構およびその熱力学的検討

本節においては、様々の熱処理条件によって生じた析出物の生成する化学反応について検討して、さらにその反応と物質の標準生成自由エネルギーに基づいて考察した。まず、図3-15に $GaAs$ の場合について、析出物の生成機構のモデルを模式的に示しておく。

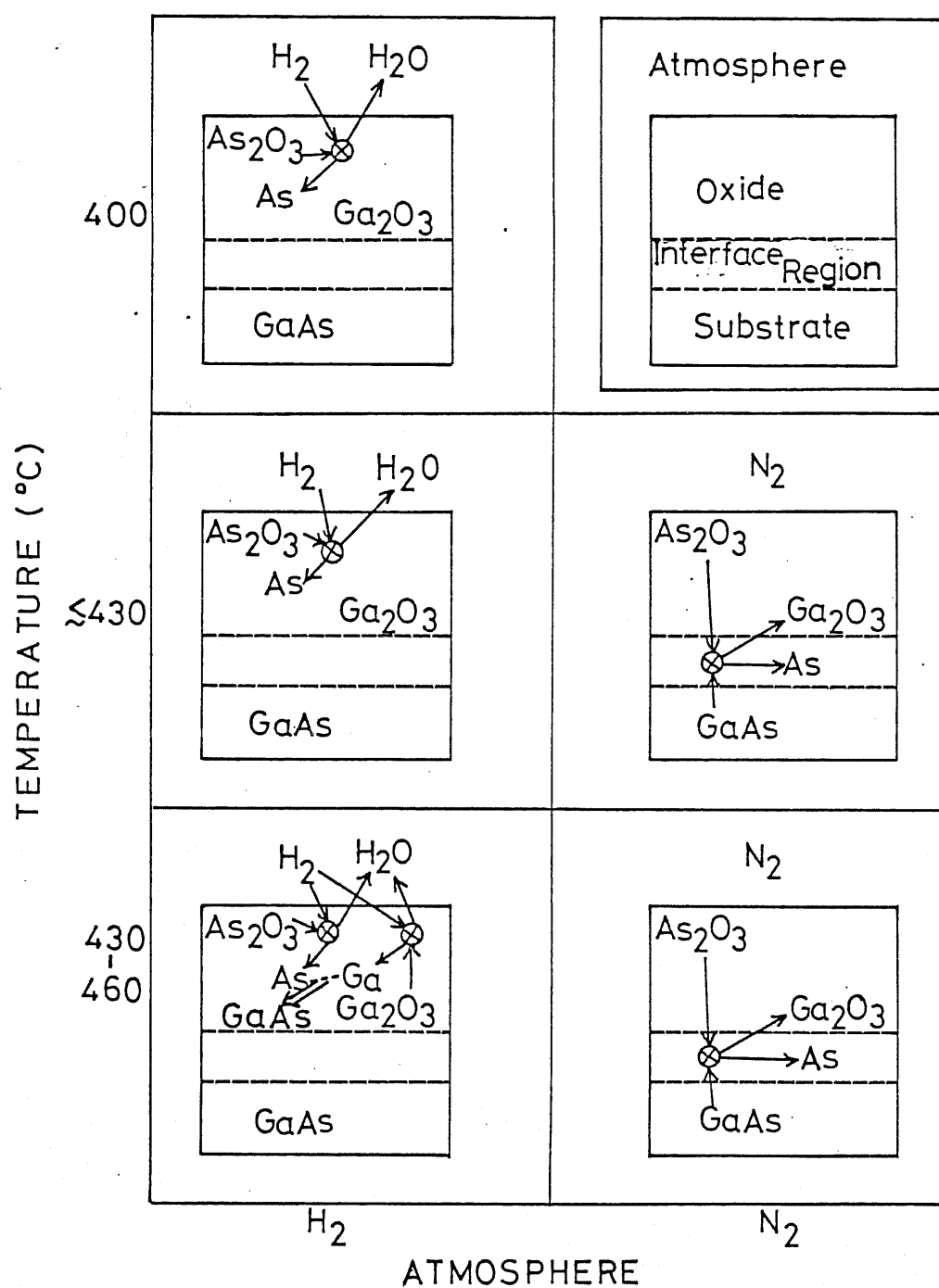
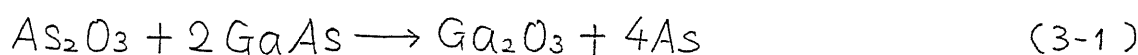


図3-15 陽極酸化膜/GaAsを熱処理することによって生じる析出物の反応モデル。

3-5-1 窒素雰囲気での熱処理によって生じる結晶As

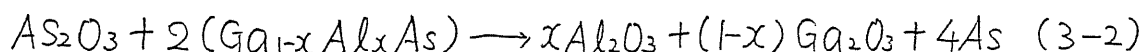
Schwartz らによって、GaAs を陽極酸化または熱酸化したときに生じる単体のAsは、次の界面固相反によって生じると報告されている²⁶⁾。



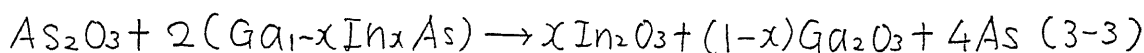
この反応に対しては、酸化膜が As_2O_3 と Ga_2O_3 から成るという仮定が入っているが、この仮定は、酸化膜のオージェ電子分光法 (AES; Auger Electron Spectroscopy) やX線光電子分光法 (XPS; X-ray Photoelectron Spectroscopy) による解析と Ga, As, O の3元相図の計算から正しいと確信されている²⁶⁾。この反応は、図3-15の右側に示すように、酸化膜中の As_2O_3 と半導体 GaAs が反応して Ga_2O_3 と単体Asを生じるとしたものである。この反応式を $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ と $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ の場合に拡張する。 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の陽極酸化膜が Ga_2O_3 , Al_2O_3 , As_2O_3 から成り、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ の陽極酸化膜が Ga_2O_3 , In_2O_3 , As_2O_3 から成ると仮定する。陽極酸化膜は、アモルファス状であると考えられているので、このような物質が全くランダムにアモルファス状態になっていると考えられる。つまり、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ をそれぞれ

れ、 $(1-x)\text{GaAs} + x\text{AlAs}$, $(1-x)\text{GaAs} + x\text{InAs}$ と2元系半導体を組成 $1-x$, x で分割したような形を考え、さらに陽極酸化膜もこの組成比で存在していると考え、これらの陽極酸化膜/3元混晶半導体における界面固相反応は次のようになる。

$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の場合



$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ の場合



熱力学の教えるところによると、このような化学反応式において反応の標準自由エネルギー $-\Delta G_r^\circ$ が定義でき、それは各物質の標準生成自由エネルギー $-\Delta G_f^\circ$ を用いて、

$$\Delta G_r^\circ \equiv \sum \Delta G_f^\circ(\text{生成物質}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{反応物質}) \quad (3-4)$$

で表わされる。ただし、上式における総和は、各々、すべての生成物質および反応物質についてとられる。これらの標準反応自由エネルギー ΔG_r° と標準生成自由エネルギー $-\Delta G_f^\circ$ は、その値が小さいほど安定であり、標準反応自由エネルギーの場合その反応がより進み易いことを、標準生成自由エネルギーの場合その物質がより安定に存在することを意味する。

式(3-4)を式(3-2), (3-3)に適用すると

$Ga_{1-x}Al_xAs$ の場合

$$\begin{aligned}\Delta G_f^0 &= x\Delta G_f^0(Al_2O_3) + (1-x)\Delta G_f^0(Ga_2O_3) + 4\Delta G_f^0(As) \\ &\quad - \Delta G_f^0(As_2O_3) - 2x\Delta G_f^0(AlAs) - 2(1-x)\Delta G_f^0(GaAs) \quad (3-5)\end{aligned}$$

$Ga_{1-x}In_xAs$ の場合

$$\begin{aligned}\Delta G_f^0 &= x\Delta G_f^0(In_2O_3) + (1-x)\Delta G_f^0(Ga_2O_3) + 4\Delta G_f^0(As) \\ &\quad - \Delta G_f^0(As_2O_3) - 2x\Delta G_f^0(InAs) - 2(1-x)\Delta G_f^0(GaAs) \quad (3-6)\end{aligned}$$

となる。各物質の標準生成自由エネルギー ΔG_f^0 として表3-4の値²⁷⁾を用いると、式(3-5), (3-6)は、各々次のように計算される。

$Ga_{1-x}Al_xAs$ の場合

$$\Delta G_f^0 = -59.3 - 117.16x \quad [kcal] \quad (3-7)$$

$Ga_{1-x}In_xAs$ の場合

$$\Delta G_f^0 = -59.3 + 37.09x \quad [kcal] \quad (3-8)$$

これを $Ga_{1-x}Al_xAs$ と $Ga_{1-x}In_xAs$ の組成 x に対して描いたのが図3-16である。この図から、標準反応自由エネルギーは、GaAs から AlAs へ向かうにしたがって小さくなり、逆に GaAs から InAs へ向かうにしたがって大きくなっているのがわかる。このことから、式(3-2), (3-3)で表わされる界面固相反応は、 $Ga_{1-x}Al_xAs$ の場合 Al の組成 x が増加

表3-4 各物質の標準生成自由エネルギー ΔG_f° ²⁷⁾

物質	ΔG_f° (kcal/mol)
GaAs	-16.01
InAs	-12.81
AlAs	-25.45
As ₂ O ₃	-138
Ga ₂ O ₃	-242.04
In ₂ O ₃	-198.55
Al ₂ O ₃	-378.08
As	3.18

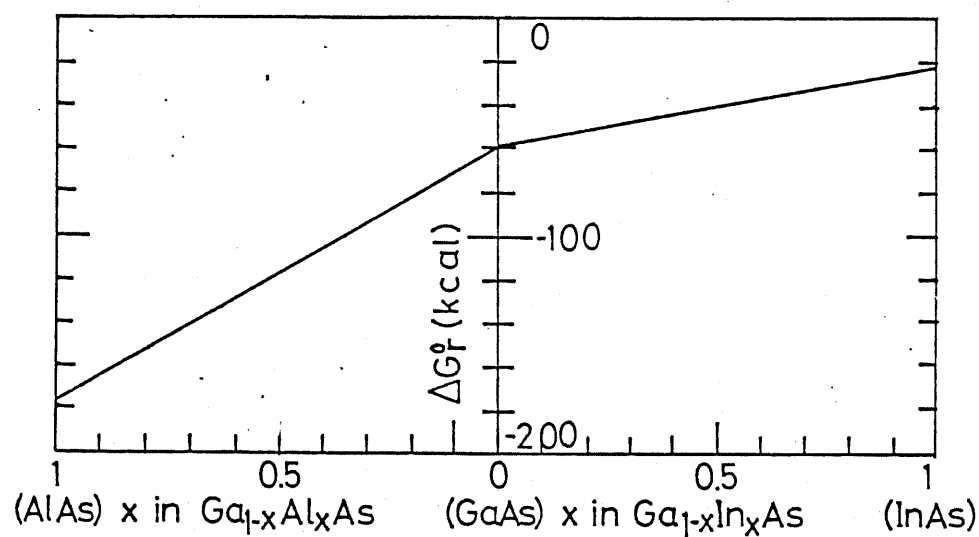


図3-16. Asを生じる界面固相反応式(3-2), (3-3)の標準反応自由エネルギー ΔG_r° の組成依存性.

するとき、より進み易くなり、 $Ga_{1-x}In_xAs$ の場合、 In の組成 x が増加するとき、より進みにくくなることがわかる。したがって、前節で得られたような析出物について、窒素雰囲気中で熱処理したときの結晶 As の析出は、 $Ga_{1-x}Al_xAs$ では起こり易く、 $Ga_{1-x}In_xAs$ において In の組成 x が増加するとき抑えられる傾向にあることが説明できる。また、これらの界面固相反応には、陽極酸化膜の成分 As_2O_3 と半導体が反応物質として必要であるため、その結果生じた結晶 As は、その両者が供給される陽極酸化膜/半導体界面に存在することが定性的に説明できる。

3-5-2. 水素雰囲気での熱処理によって生じるアモルファス物質

水素雰囲気中で熱処理したときは、水素が窒素と異なって酸化物に対してかなり反応性が高いと考えられる。すなわち、酸化膜成分の水素による還元を考慮に入れなければならない。陽極酸化膜の成分を 3-5-1 で述べたように、 As_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 であると考え、各酸化物に対して次のような還元反応が考えられる。

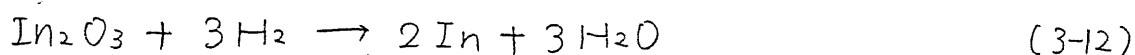
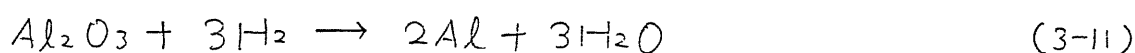
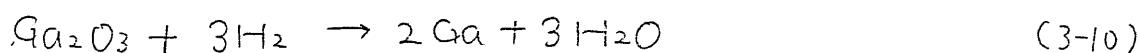
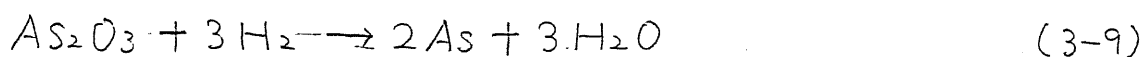


表3-4に示した各酸化物の標準生成自由エネルギー ΔG_f° は、 As_2O_3 が最も大きい。したがって、各酸化物の中で As_2O_3 が最も不安定であるから、低温でも As_2O_3 が水素によって還元されてAsが酸化膜中に単体で残ると考えられる。また酸化膜は、前述したようにアモルファス状態になっているから、この As_2O_3 の部分から酸素がとられて、残ったAsもアモルファス状態であると解釈できる。このことは、図3-15の模式図で左側の上段・中段に示したものである。さらに温度が高くなると、次に不安定な Ga_2O_3 や In_2O_3 も水素で還元されるようになり、その結果生じた単体のGaやInが先に生じているAsとネットワークを組み、アモルファスGaAsやアモルファスInAsになると考えられる。このことは、図3-15の模式図で左側の下段に示した。このように考えると、3-3、3-4で得られた実験結果を説明することができる。つまり、熱処理温度の低いときは、 As_2O_3 の還元に基づき、アモルファスAsが生じ、熱

処理温度が高くなると還元されたGaやInの量が増加し、アモルファスAsは次第になくなり、アモルファスGaAsやアモルファスInAsのみになってしまう。 Al_2O_3 は、その標準生成自由エネルギーがかなり小さく、つまり安定であるため、 $Ga_{1-x}Al_xAs$ の場合は、 $460^\circ C$ までの温度範囲では、 Al_2O_3 が還元されないために、アモルファス状態の物質は生成されなかった。この場合、アモルファスAlAsだけでなく、アモルファスAsやアモルファスGaAsも析出しない理由としては、陽極酸化膜がガラス状であるため、上記のような酸化物が各々独立に存在するとは考えられないので、陽極酸化膜自体が水素による還元に対して安定になっているためと考えられる。

以上述べたように考えると、これらのアモルファス物質が陽極酸化膜/半導体界面ではなく、陽極酸化膜中に存在することに対する説明もできる。さらに、窒素雰囲気では $430^\circ C$ 以上の熱処理で結晶Asが析出したが、水素雰囲気における熱処理においては、この温度領域でも結晶Asは析出しないことは、3-3で述べたとおりである。これは、前に示した界面固相反応が雰囲気ガスによらず、熱処理の温度や時間のみに依存すると考

えると矛盾を生じる。しかし、この界面固相反応より、陽極酸化膜の還元反応が優位にたつとすれば、結晶 As の生じる $430^{\circ}C$ では、もうすでに As_2O_3 がかなり還元されており、界面固相反応に必要な As_2O_3 が供給されないために、水素雰囲気での熱処理においては、 $430^{\circ}C$ 以上の温度でも結晶 As は析出されない。

以上に述べたモデルでは、 $Ga_{1-x}Al_xAs$ の場合、水素雰囲気において熱処理したとき、アモルファス物質も結晶 As も生じないのは説明できない。もし、水素による還元が生じなくてアモルファス物質が生じないのであれば、 As_2O_3 が存在するために、界面固相反応が定こって、結晶 As が生じてよいはずである。この問題点に関しては、現状のモデルでは説明はつかないが、この現象に対するいくつかの機構を予想することができる。それは、たとえば、

- (1) $Ga_{1-x}Al_xAs$ の陽極酸化膜は、 Al_2O_3 の存在のために、 As_2O_3 もかなり安定な状態にある。
- (2) $Ga_{1-x}Al_xAs$ の陽極酸化膜に対する水素の拡散がかなり遅い。
- (3) $Ga_{1-x}Al_xAs$ の陽極酸化膜が、 As_2O_3 や Al_2O_3 以外にもっと安定

な酸化物を含んでいる。

などである。しかし、これらに関する実験データは得られておらず、また、これらについての報告もないので、現在のところこの問題について、これ以上追求することはできない。

3-6. 陽極酸化膜/半導体構造における応力の評価

本節においては、陽極酸化膜/半導体界面の応力について述べる。

半導体に応力が加わっているときのフォノン振動数の変化については、第5章の歪超格子構造における歪、応力の評価において詳しく述べる。

ここでは、それを要約しておく。Ⅲ-V族化合物半導体のようなせん屈鉛鉛型結晶において、

- (1) 応力が加わっているときは、応力による格子振動の力定数が変化し、その非調和項のために、格子振動数は変化する。
- (2) その格子振動数の変化は、引っ張り応力が加わっている場合は低波数側へ変化し、圧縮応力が加わっている場合は高波数側へ変化する。

絶縁膜/半導体構造の界面に加わっている応力は、その構造から、界

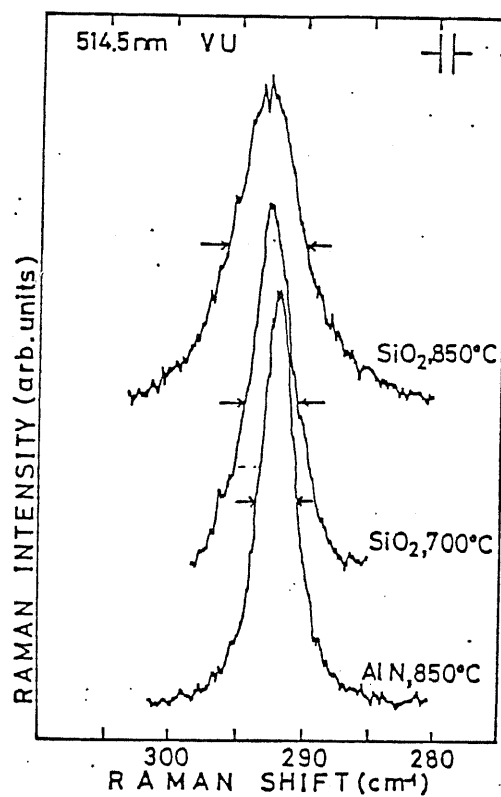


図 3-17. 水素雰囲気中で熱処理した
絶縁膜 / GaAs の LO フォノン・ス
ペクトル。 (Nakamura ²⁸⁾ による。)

面に平行な方向の2軸性応力であると考えられる。このときフォノン振動数は、2重縮退したTOフォノンと非縮退のLOフォノンの2種類があり、名々のフォノン振動数の応力依存性は、第5章で述べるとおりである。このように、LOフォノンもしくはTOフォノンの振動数変化を測定することにより、応力を評価することができる。

図3-17は、中村²⁸⁾が報告しているGaAsの上に種々の絶縁膜を形成したときのGaAsのLOフォノン・モードのラマン・スペクトルである。このように、GaAsの上にSiO₂を形成して850℃で熱処理すると、フォノン振動数は変化しないが、フォノン・ピークの半値幅の増加がみられる。これを中村らは、界面において不均一に圧縮応力と引張り応力が加わっており、高波数側と低波数側に一様に変化したピークが重畳して観測されているために、フォノンの半値幅が広がっていると解釈している。この半値幅の広がり の程度は、形成した絶縁膜の種類および熱処理温度によって異なる。それは、SiO₂, Si₃N₄, Al₃N₄の中でSiO₂を形成したときが最も半値幅の広がり は大きく、Si₃N₄, Al₃N₄の順にしたがって、半値幅の広がり は小さくなる。また熱処理温度が高

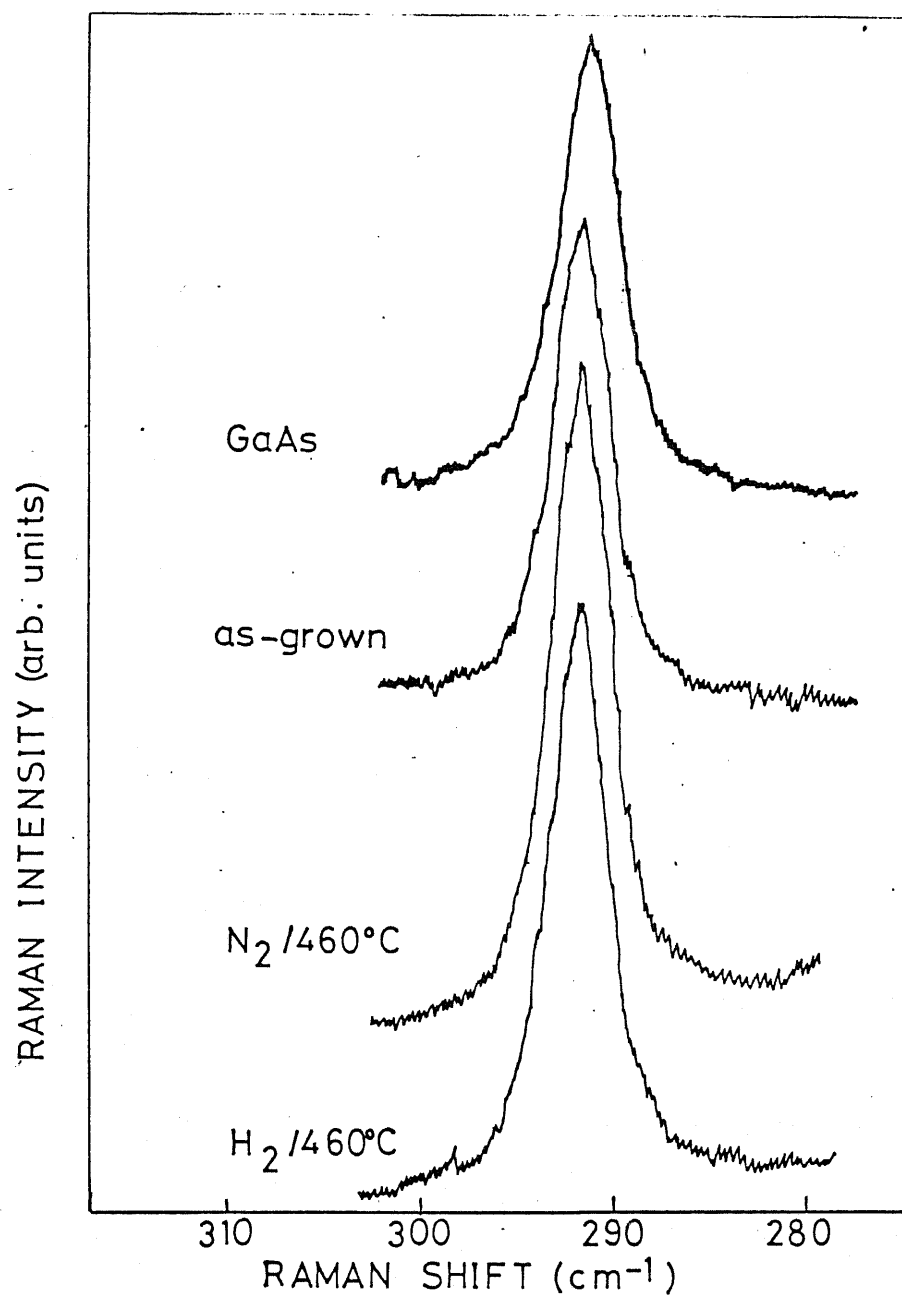


図3-18. 陽極酸化膜/GaAs を熱処理したときの
LOフォノン・スペクトル。

い程、この半値幅の広がり大きい。もし、このフォノンの半値幅の広がりか、フォノンの寿命が短くなったために生じているならば、ラマン・スペクトルの温度依存性を測定すると、高温での測定程、半値幅が広がるはずである。しかし、 SiO_2/GaAs で半値幅が広がったラマン・スペクトルの温度依存性を測定しても、その半値幅の温度依存性はほとんどない。このことから、この半値幅の広がりか、フォノンの寿命の影響ではなく、界面に不均一に加わっている応力によるものであると解釈されている。このように、 GaAs の上に SiO_2 、 Si_3N_4 などの絶縁膜を形成したときは、界面に不均一な応力が加わっていることがわかる。

図3-18には、陽極酸化した GaAs の LO フォノン・モードのラマン・スペクトルを示す。このように、陽極酸化、熱処理した GaAs の LO フォノン・モードのラマン・スペクトルは、その振動数の変化はほとんどなく、半値幅の広がりも陽極酸化しない GaAs の LO フォノンの半値幅と比べてほとんど認められない。このことから、陽極酸化した GaAs の酸化膜/ GaAs 界面には、as-grown の場合でも、結晶 As 、アモルファス As 、アモルファス GaAs が析出するような熱処理を行なった

後でも、陽極酸化膜/半導体界面に応力は、ほとんど加わっていないことがわかる。ここでの熱処理温度は、 460°C であるが、中村らが報告している絶縁膜/GaAs構造においては、この熱処理温度においても半値幅の広がり認められている。

また、GaAsの上に絶縁膜を形成した場合においても、その熱処理によって、結晶Asが生じる場合には、半値幅の広がりは、かなり小さくなっていることが報告されている。これは、熱処理によって結晶Asが生じるような場合には、かえって応力は緩和されていると考えられる。

以上のように、陽極酸化膜/GaAs構造の界面には、応力は蓄積されておらず、 SiO_2/GaAs または $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ 構造においてもAs等の析出を伴う場合には、応力の蓄積は緩和されていると考えられる。

3-7. 第3章の結論

V族元素としてAsのみを含み、III族元素としてGaを含むIII-V族化合物混晶半導体を陽極酸化した系において、熱処理雰囲気、熱処理温度、

および半導体のⅢ族元素の種類の違いによる熱処理に伴う析出物の相違を系統的に調べた。さらに標準生成エネルギーを基にした検討を加え、以下のことが明らかになった。

(1) 窒素雰囲気において熱処理したとき、酸化膜中のⅤ族元素の酸化物である As_2O_3 と半導体成分との間に生じる界面固相反応によって結晶 As が析出する。この結晶 As の析出は、 $Ga_{1-x}Al_xAs$ ($0 \leq x \leq 0.54$) と $Ga_{1-x}In_xAs$ ($0 \leq x \leq 0.15$) の陽極酸化膜においては生じることが、 In が増加して $Ga_{1-x}In_xAs$ ($0.53 \leq x \leq 1$) になると、この結晶 As の析出は抑えられる。

(2) 水素雰囲気において熱処理したときには、陽極酸化膜成分の水素による還元によって、アモルファス As やアモルファス $GaAs$, アモルファス $InAs$ が酸化膜中に析出する。これらのアモルファス物質は、陽極酸化膜を構成している酸化物の安定性によって影響され、不安定な As_2O_3 が最も低温で還元され、アモルファス As を生じ、熱処理温度上昇にしたがって、 Ga_2O_3 , In_2O_3 などの還元によってアモルファス $GaAs$ やアモルファス $InAs$ を生じるようになる。この場合、窒素雰囲気での

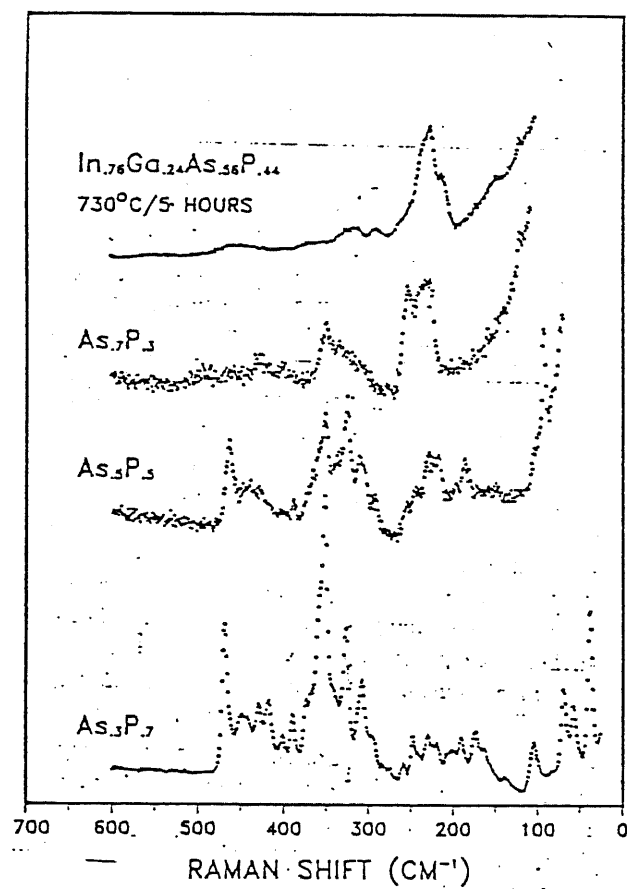


図3-19. 熱酸化した $\text{Ga}_{0.24}\text{In}_{0.76}\text{As}_{0.56}\text{P}_{0.44}$ のラマン・スペクトル。いくつかの $\text{As}_{1-x}\text{P}_x$ のラマン・スペクトルも示してある。
(Schwartz ²⁹⁾ による。)

熱処理では、結晶 As の生じる 430°C 以上の温度では、すでに陽極酸化膜中に As_2O_3 がほとんどないため、界面固相反応に必要な As_2O_3 が供給されず、結晶 As は生じない。

以上のことは、Ⅴ族元素として As のみを含む系に対してだけ言えることで、Ⅴ族元素として P, Sb, あるいは, As, P, Sb を複数含むような系に対しても同様なことが言えるとは限らない。たとえば、図3-19に示すように、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y^{29)}$ のようなⅤ族元素として As と P の両者を含む混晶半導体を、熱酸化した系においては、As P 合金を生じるという報告もあるので、半導体を構成するⅤ族元素の種類によっても析出物の生じ方は異なってくると考えられる。

SiO_2/GaAs や $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ においては、界面に不均一な応力が蓄積されていることが報告されているが、陽極酸化膜/ GaAs 界面には、応力はほとんど加わっていないことがわかった。

参考文献

- 1) A. S. H. Liao, B. Tell, R. F. Lehny and T. Y. Chang: Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 280.
- 2) M. Matsui, Y. Hirayama, F. Arai and T. Sugano: IEEE Electron Device Lett. EDL-4 (1983) 308.
- 3) D. L. Lile, D. A. Collins, L. G. Meiners and L. Messick: Electron. Lett. 14 (1978) 657.
- 4) H. H. Wieder, A. R. Clawson, D. I. Elder and A. A. Collins: IEEE Electron Device Lett. EDL-2 (1981) 73.
- 5) H. Hasegawa and T. Sawada: Thin Solid Films 103 (1983) 119.
- 6) J. O. McCaldin, T. C. McGill and C. A. Mead: J. Vac. Sci. & Technol. 13 (1976) 802.
- 7) R. Katsumi, H. Ohno and H. Hasegawa: 第31回応用物理関係連合講演会予稿集. (1984) 497.
- 8) R. A. Logan, B. Schwartz and W. J. Sundburg: J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 1385.
- 9) J. Dewald: J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 244.
- 10) A. G. Revesz and K. H. Zaininger: J. Amer. Ceram. Soc. 46 (1963) 606.
- 11) B. Schwartz and W. J. Sundburg: J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 576.
- 12) H. Hasegawa and H. L. Hartnagel: J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 713.
- 13) H. Hasegawa and T. Suzuki: Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 2489.

- 14) H. Hasegawa, K. E. Forward and H. L. Hartnagel: Appl. Phys. Lett. 26 (1975) 567.
- 15) G. P. Schwartz, B. Schwartz, D. DiStefano, G. J. Gualtieri and J. E. Griffiths; Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 205.
- 16) J. S. Lannin, J. M. Calleja and M. Cardona: Phys. Rev. B12 (1975) 585.
- 17) J. S. Lannin; Phys. Rev. B15 (1979) 3863.
- 18) T. Nakamura and T. Katoda: J. Appl Phys. 53 (1982) 5870.
- 19) J. E. Smith, M. H. Brodsky, B. L. Crowder, M. I. Nathan and A. Pinczuk: Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 642.
- 20) H. W. Werleur and A. S. Barker, Jr.: Phys. Rev. 149 (1966) 715 .
- 21) O. K. Kim and W. G. Spitzer: J. Appl. Phys. 50 (1979) 4362.
- 22) S. Yamazaki, A. Ushirokawa and T. Katoda: J. Appl. Phys. 51 (1980) 3722.
- 23) K. Kakimoto And T. Katoda: Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 826.
- 24) G. Dolling and R. A. Cowley: Proc. Phys. Soc. London 88 (1966) 463.
- 25) P. H. Borchers and K. Kunc: J. Phys. C 11 (1978) 4145.
- 26) C. D. Thurmond, G. P. Schwartz, G. W. Kammlott and B. Schwartz: J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 1366.
- 27) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 (丸善1975).
- 28) 中村友二, 昭和58年度東京大学学位論文.
- 29) G. P. Schwartz, B. V. Dutt, M. Malyj, J. E. Griffiths and G. J. Gualtieri: J. Vac. Sci. Technol. b1 (1983) 254.

第4章 LOフォノンおよびLOフォノン-プラズモン結合モードに基づく 混晶半導体表面および陽極酸化膜/InP界面の評価

4-1. 序

Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体のラマン・スペクトルには、LOフォノンとプラズモンの結合モードによるラマン散乱が観測される可能性がある。これは、化合物半導体中のキャリアのプラズマ振動とLOフォノンが共に縦励起であるため、相互作用を起し、その結果形成される二つの新しいモード L^+ と L^- である。これらは、プラズマ振動の周波数とLOフォノンの周波数が同程度のとき、強い相互作用を起したためである。このようなLOフォノン-プラズモン結合モードが形成されるときは、LOフォノンのピークは消失するはずであるが、実際のラマン・スペクトルには、両者が共に観測される。これは、化合物半導体表面に表面空乏層が形成されているために、この領域からLOフォノンが観測されると解釈されている。^{1,2)} このように、LOフォノン-プラズモン結合モードは、化合物半導体表面の電気的な特性に関する情報を含んでいる。これらをLOフォ

ノン・プラスモン結合モード L^+ の周波数変化に着目して評価するには、 L^+ モードがピークとして観測される必要がある。キャリア濃度が低いときは、 L^+ モードは LO フォノンとほぼ同じ周波数をもつから、 L^+ モードの周波数変化をみるには、少なくとも約 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリアが必要であり、評価が可能な試料の条件が限られてくる。

そこで本研究においては、LO フォノン・ピークの強度に着目して評価を行なうことにした。LO フォノン・ピークの強度に着目した場合、かなりキャリア濃度が低い場合でも、特に半絶縁性 (SI; Semi-Insulating) 半導体に対しても評価が可能である。ここでは、混晶半導体の表面再結合速度および陽極酸化膜/InP 構造の界面における再結合速度といった物理量に着目し、定性的に評価した内容について述べる。

表面再結合速度や界面における再結合速度は、ほとんどの半導体デバイスがその表面や界面を積極的に利用した原理になっているから非常に重要な物理量である。それにもかかわらず、これらに関する研究はまだ不十分であり、レーザ・ラマン分光法に基づいた研究については、まだほとんどない。化合物半導体や混晶半導体をデバイスの材料として用いる場合、

まずこのような基礎的な物理量を詳しく調べる必要がある。

本章の目的は、混晶半導体表面の電気的特性のその構成原子の種類による違い、あるいは、陽極酸化膜/化合物半導体構造の界面の電気的特性の熱処理条件等による差を調べることにある。

4-2. LOフォノン-プラズモン結合モードによるラマン散乱

4-2-1. LOフォノン-プラズモン結合モードの周波数

ラマン散乱測定時における励起レーザー光のエネルギーが被測定半導体のバンド・ギャップ・エネルギーよりも大きい場合(表2-4に示すようにアルゴン・イオン・レーザーの5145Åを用いた場合、その励起エネルギーは2.41 eVである)、LOフォノン-プラズモン結合モードの散乱断面積は次式で与えられる。³⁾

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \approx -\frac{(\omega_0^2 - \omega^2)^2}{(\omega_{\pi}^2 - \omega^2)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(q_1 - q_1')^2 + \alpha^2} \text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon(q_1, \omega)} \right] dq_1' \quad (4-1)$$

ここで $\omega_0^2 = \omega_{\pi}^2(-1+C)$ であり、CはFaust-Henry係数である。

α は物質の吸収係数、 q_1 は励起光の波動ベクトルである。 q_1' に関する

積分は、光が被測定半導体に吸収されることによって、運動量保存則式

(2-13)が満足されなくなった分を考慮したものである。 $\epsilon(q_1, \omega)$

は、被測定半導体のプラスモン・モードを考慮に入れた場合の誘電関数であり、Hydrodynamical 理論によれば、次式で表わされる。⁴⁾

$$\epsilon(q, \omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega \Gamma_{ph}} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - Dq^2 + i\omega \Gamma_e} \quad (4-2)$$

ω_p は、プラスマ角周波数で

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{\epsilon_{\infty} m^*}} \quad (4-3)$$

で表わされる。 n はキャリア濃度、 e は電子の電荷、 ϵ_0 , ϵ_{∞} は、静電的誘電率および赤外領域における誘電率、 m^* は電子の有効質量である。

Γ_{ph} , Γ_e は各々、フォノンと電子の寿命の逆数である。 ω_{TO} はTOフォノンの角振動数を表わす。定数 D は、フェルミ速度 v_F を用いて、

$$D = (3/5) v_F^2 \quad (4-4)$$

で与えられる。 ϵ_0 フォノン-プラスモン結合モードの角周波数は、式(4-2)の逆数の虚数部を0とすることによって求められるが、今、簡単化して、 Γ_{ph} , Γ_e を無視すると、

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_{\infty}(\omega_{LO}^2/\omega_{TO}^2 - 1)}{1 - (\omega/\omega_{TO})^2} - \epsilon_{\infty} \frac{\omega_q^2}{\omega^2} = 0 \quad (4-5)$$

で与えられる。 ω_q は、フォノンの波動ベクトル q が有限であることを

考慮に入れた場合のプラズマ角周波数であり、

$$\omega_q^2 = \omega_p^2 + (3/5)(Q \cdot v_F)^2 \quad (4-5)$$

で与えられる。 Q はフォノンの波動ベクトルであり、後方散乱配置で測定した場合、式(2-25)で与えられる。フェルミ速度 v_F は、キャリア濃度 n と有効質量 m_e^* を用いて、

$$v_F^2 = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{m_e^*} \quad (4-6)$$

で与えられる。式(4-4)を用いてLOフォノン-プラズモン結合モードの角周波数を計算すると二つの解が得られる。

$$\omega_{\pm} = \left[\frac{(\omega_{L0}^2 + \omega_q^2) \pm \sqrt{(\omega_{L0}^2 + \omega_q^2)^2 - 4\omega_q^2 \omega_{T0}^2}}{2} \right]^{1/2} \quad (4-7)$$

ω_+ , ω_- が各々、 L^+ , L^- モードと呼ばれるLOフォノン-プラズモン結合モードの角周波数である。これをInPの場合について計算すると、

図4-1のようになる。励起レーザ光としては、5145Åを用い、

$m_e^*/m_0 = 0.077$, $\epsilon_{\infty} = 9.55$, 屈折率 $n = 3.57$ を用いて計算した。

このように、キャリア濃度が大きくなると、 L^+ モードがLOフォノンモードから離れて高波数側に観測され、 L^- モードがTOフォノン・

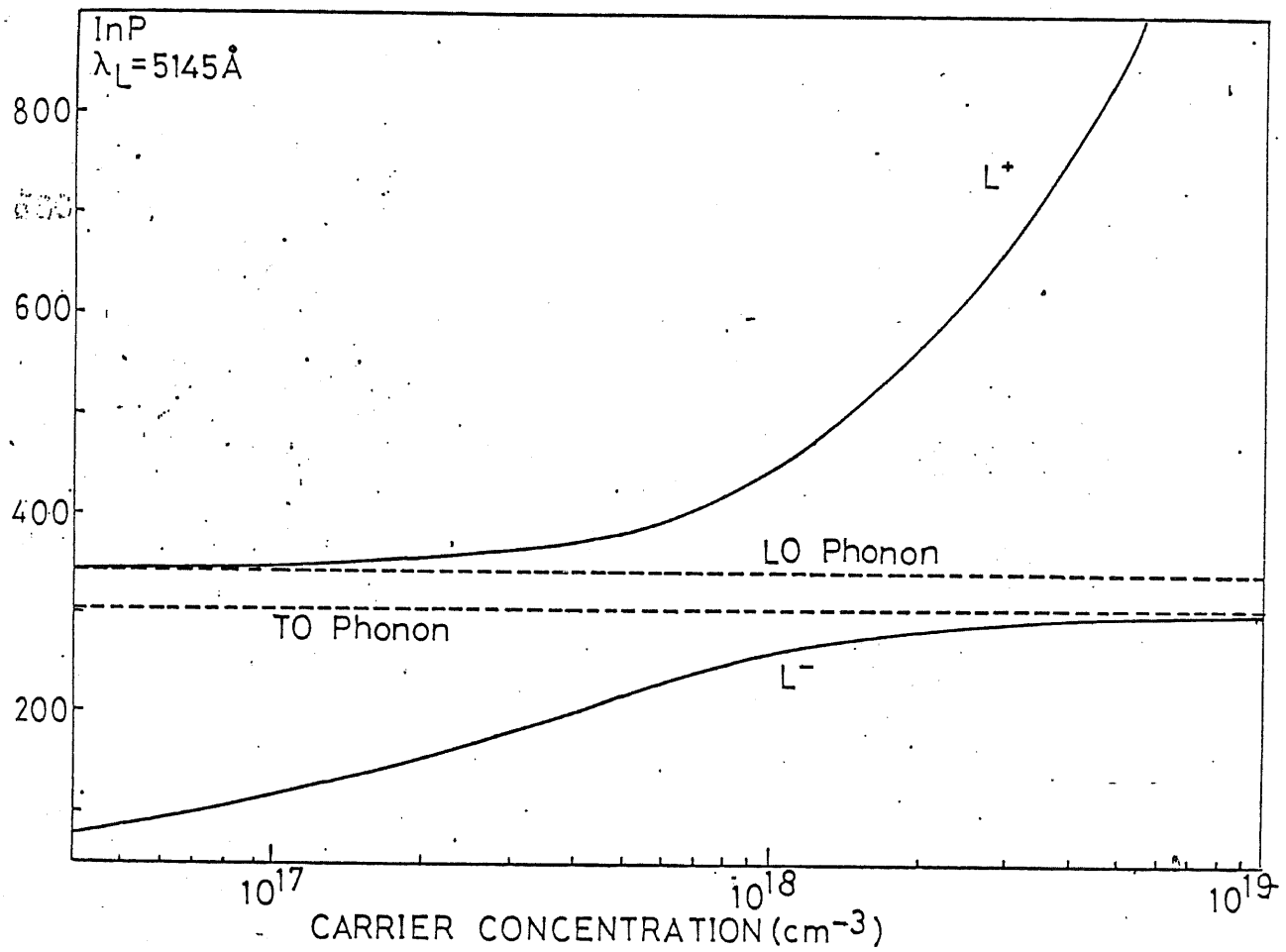


図4-1. InPのキャリア濃度 n に対するLOフォノン-プラスモン結合モードL⁺, L⁻の周波数.

モードの極めて近くに観測されるようになる。実際に L^+ モードがピークとして認められるためには、分解能が $4 \sim 5 \text{ cm}^{-1}$ 以上のとき、約 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア濃度が必要である。

4-2-2. LOフォノンのピーク強度

4-2-1.で述べたようなLOフォノン-プラズモン結合モード L^+ , L^- が観測される場合、通常のLOフォノン・モードは観測されなくなるはずである。しかし、実際には、 L^+ , L^- モードが観測される場合にもLOフォノン・モードが観測される。それを図4-2にInPの場合について示す。このLOフォノン・モードは、表面近くには存在するキャリアがほとんど存在しない表面空乏層領域から観測されるLOフォノン・モードであると解釈されている。Pinczuk²⁾は、このような仮定のもとに、このLOフォノン・モードのピーク強度 $I(L0)$ は、

$$I(L0) = I_0(L0) [1 - \exp(-2\alpha L_s)] \quad (4-8)$$

で与えられるとしている。 $I_0(L0)$ はLOフォノンが全くプラズモンの影響を受けない場合のLOフォノン強度であり、GaAsやInPのよう

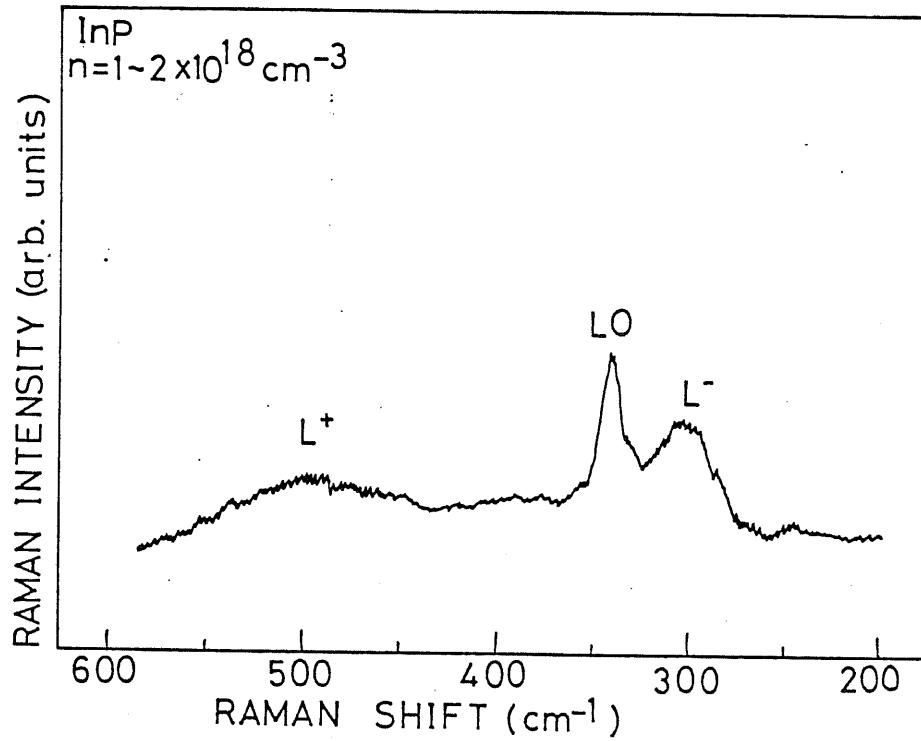


図4-2. InP ($n=1\sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) のラマン・スペクトル。

な化合物半導体の場合、半絶縁性 (SI; Semi-Insulating) 半導体における LO フォノン・モードのピーク強度に相当する。 L_s は、実効的な空乏層幅であり⁵⁾。

$$L_s = L_0 - (3/\sqrt{\epsilon})k_s \quad (4-9)$$

$$L_0 = \sqrt{\frac{2\epsilon_0 V_B}{e n}} \quad (4-10)$$

で与えられる。 L_0 は、キャリア濃度 n のとき表面のエネルギー・バンドの曲がり角が V_B として、空乏層近似を用いて求めた表面空乏層幅である。
 k_s は、フェルミ・トーマス波数と呼ばれるもので、III-V 族化合物半導体の場合、約 $k_s \approx 3 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ の値である。このように、キャリアの増減によって、空乏層幅 L_s が変化し、従って LO フォノン強度が変化することになる。

4-3. LO フォノン強度に基づく混晶半導体表面の電気的特性の定性的評価

4-3-1. LO フォノン強度の励起レーザーパワー依存性と表面再結合速度

中村⁶⁾は、InP と GaAs のキャリア濃度の高い ($n \geq 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)

試料において、ラマン・スペクトルを測定する際の励起レーザー光のパワー

密度を変化させると、GaAs の場合、ラマン・スペクトルの形状はほとんど変化せず、 L^+ モードの周波数も変化しないが、InP の場合は、励起レーザー光のパワー密度の増大とともに、 L^+ モードのピーク周波数は高波数側へ変化し、 LO フォノン・モードのピーク強度は小さくなることを報告している。これは、4-2で述べたことから、InP の場合、励起レーザー光のパワー密度の増加により、キャリア濃度が高くなったことを示唆している。しかし、GaAs では励起レーザー光のパワー密度を大きくしても、キャリア濃度はほとんど変化しないことから、この現象をGaAs とInP の表面再結合速度の違いによって説明している。すなわち、GaAs の場合は、表面再結合速度が大きいので、励起レーザー光によって光励起されたキャリアは、ただちに再結合してしまうが、InP の場合は、表面再結合速度が小さいため、励起レーザー光によって光励起されたキャリアが、なかなか再結合しないため、励起レーザー光のパワーによって半導体中のキャリア濃度が変化するわけである。

この現象を LO フォノン-プラズモン結合モード、 L^+ 、 L^- の周波数によって測定しようとする、4-2で述べたように、 L^+ モードがピ

ー7として認められるようになるには、約 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以上のキャリア濃度が必要である。したがって、このように高いキャリア濃度を有する半導体がある程度再結合速度が小さい半導体にしか適用できないという欠点がある。そこで本研究においては、キャリア濃度、すなわち表面空乏層幅の影響を受けるLOフォノン強度の変化に着目して、半導体の表面再結合速度を評価した。

まず、図4-3に、半絶縁性GaAs (SI GaAs) と半絶縁性InP (SI InP) のLOフォノン強度の励起レーザー光パワー密度依存性を示す。GaAsの場合は、励起レーザー光のパワー密度に対して、LOフォノン強度は直線的に増加している。これは、LOフォノン・モードの散乱強度が、励起レーザー光のパワー密度に比例しているだけであり、式(4-8)で示されるLOフォノン強度は、励起レーザーのエネルギー密度が一定の条件では、一定になる。これに対して、InPの場合は、励起レーザー光のパワー密度の大きい領域では、LOフォノン強度は、小さくなる方へ変化している。これは、励起レーザーのエネルギー密度一定の条件で測定したときは、LOフォノン強度が励起レーザーのパワー密度が小さい

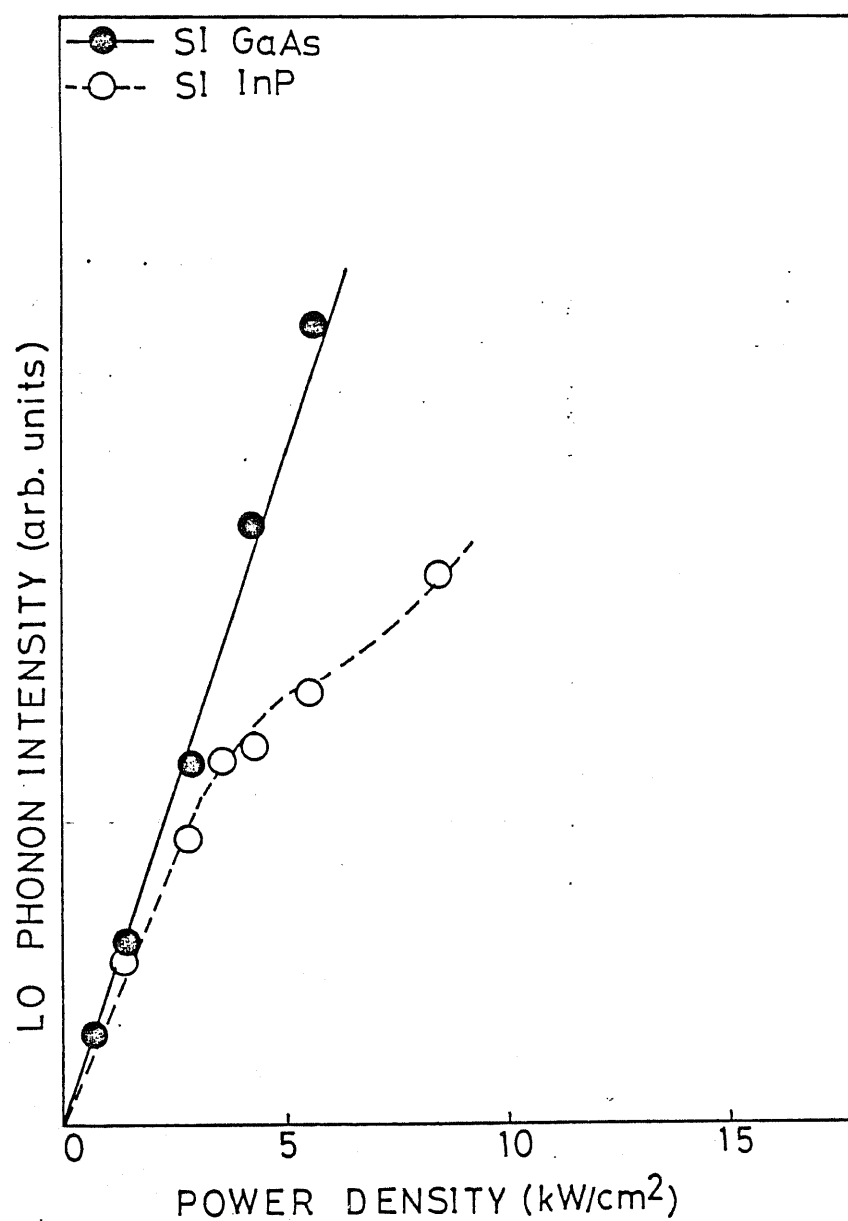


図4-3. 半絶縁性GaAs と半絶縁性InP のLO
フォノン強度の励起レーザ・パワー密度依存性.
(Nakamura ⁶⁷による).

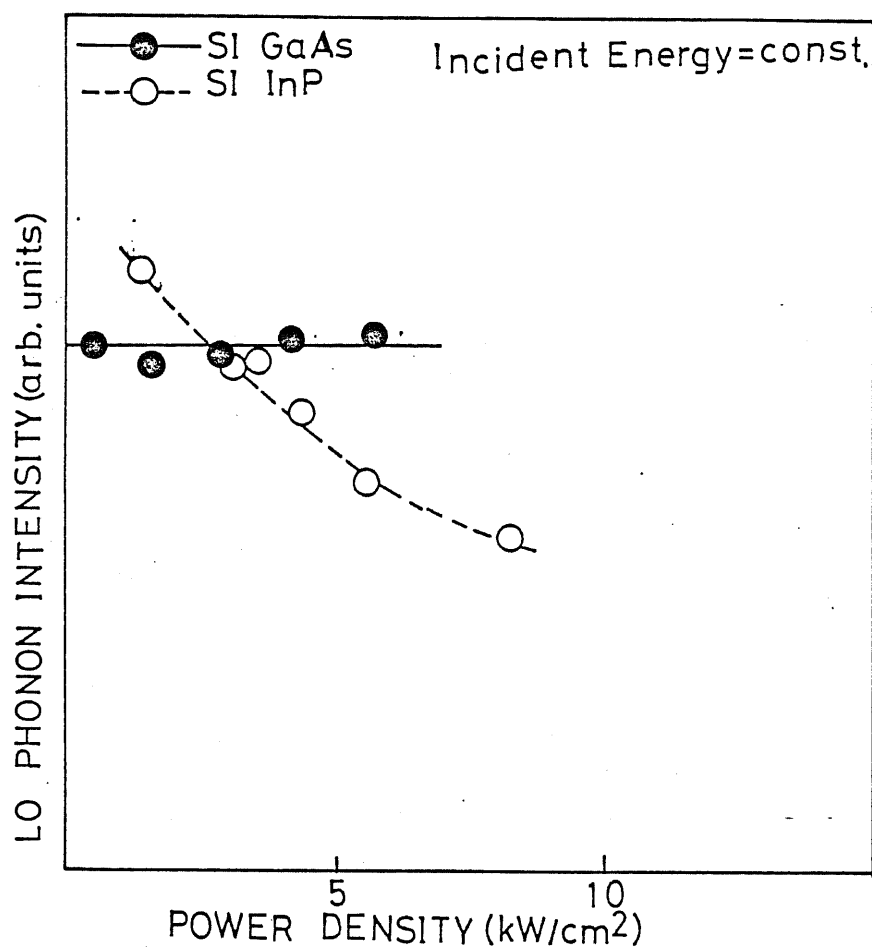


図4-4 励起レーザ・エネルギーが一定の条件で求めた半絶縁性GaAsと半絶縁性InPのLOフォノン強度の励起レーザ・パワー依存性。図4-3のデータから求めた。

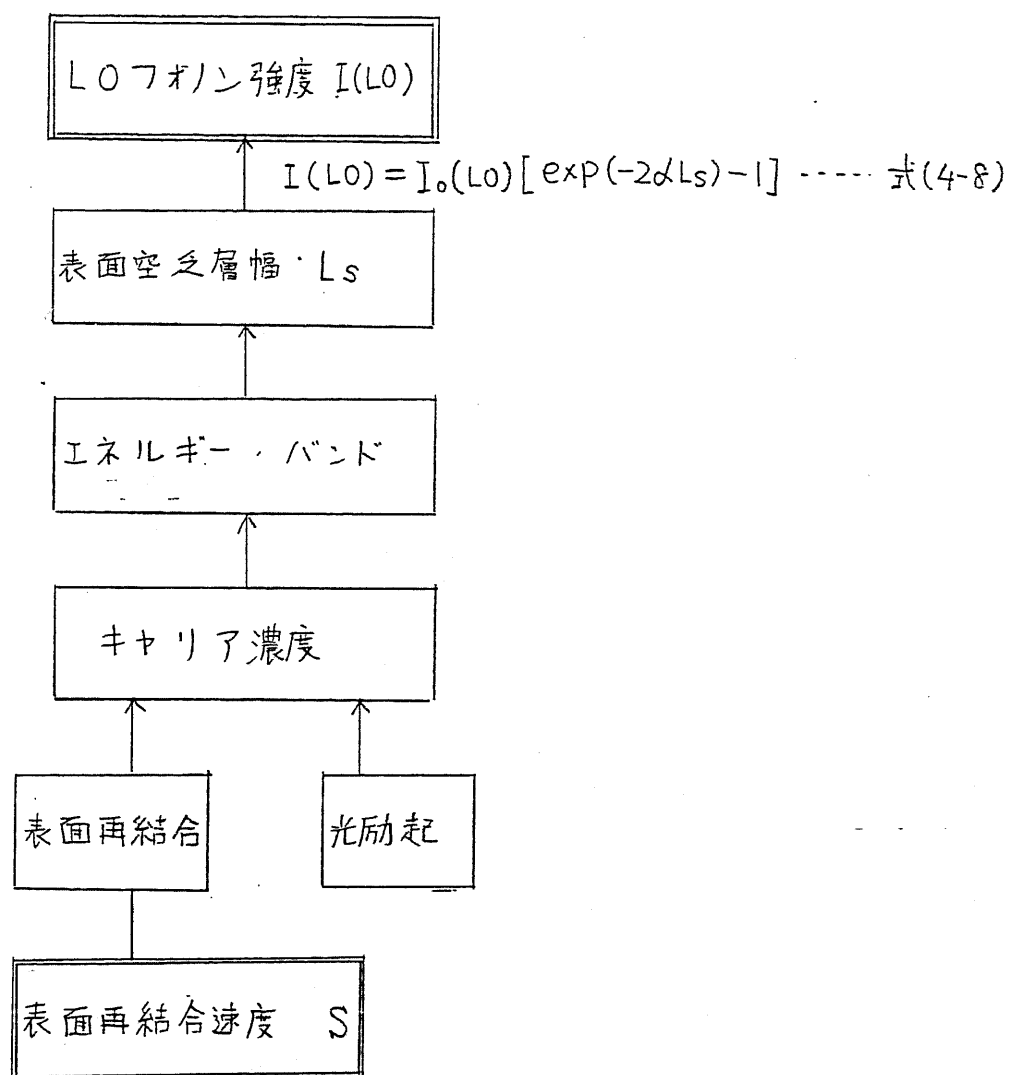


図4-5. 表面再結合速度とLOフォノン強度の関係。

領域では一定であるが、励起レーザ光のパワー密度が大きくなると小さくなることを示している。この様子を図4-4に示す。このLOフォノン強度の減少分が、式(4-8)の表面空乏層幅 L_s の減少、すなわちキャリア濃度の増加につながる。LOフォノン強度の励起レーザ光のパワー密度依存性が表面再結合速度の大小によってどのように変化を受けるかを模式的に示したのが図4-5である。このように、LOフォノン-プラズモン結合モード L^+ の周波数変化によっては評価できないようなキャリア濃度の低い半導体において、特にキャリア濃度の低い半絶縁性の場合においても、LOフォノン強度変化を調べることにより、表面再結合速度の評価ができる。

4-3-2. III-V族混晶半導体の表面再結合速度

4-3-1.で述べたことをIII-V族化合物混晶半導体に応用してみた。ここで測定した試料は、 $Ga_{0.47}In_{0.53}As$, $Ga_{0.78}Al_{0.22}As$, $Ga_{0.52}In_{0.48}P$, $GaAs_{0.7}P_{0.3}$ の4種類の3元混晶半導体である。LOフォノン強度を測定する際、2モードの振動モードを有する試料、すなわち二つのLOフ

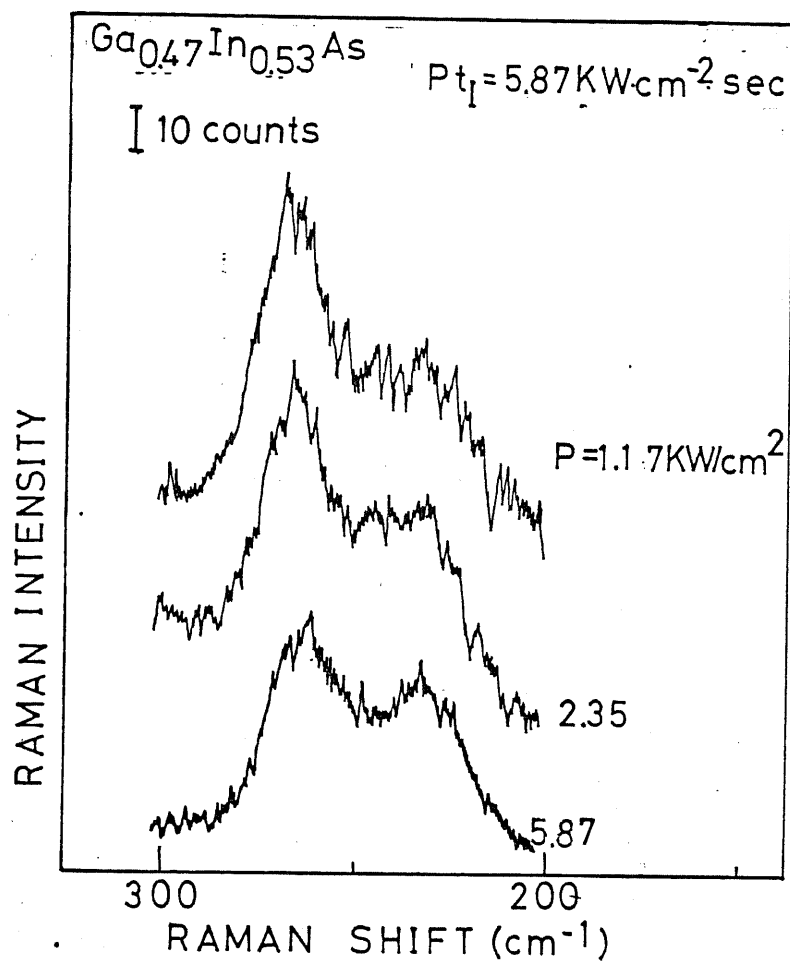


図4-6. 励起レーザーエネルギー一定の条件下で測定した $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ のラマン・スペクトル

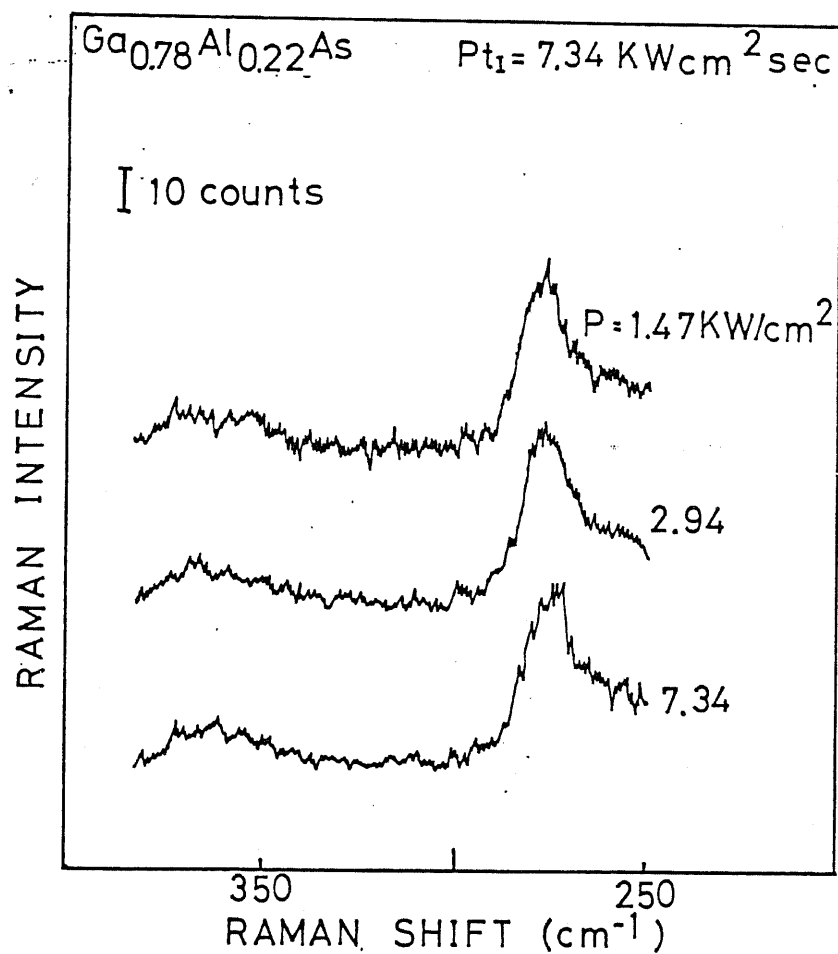


図4-7. 励起レーザーエネルギー一定の条件下で測定した $\text{Ga}_{0.78}\text{Al}_{0.22}\text{As}$ のラマン・スペクトル

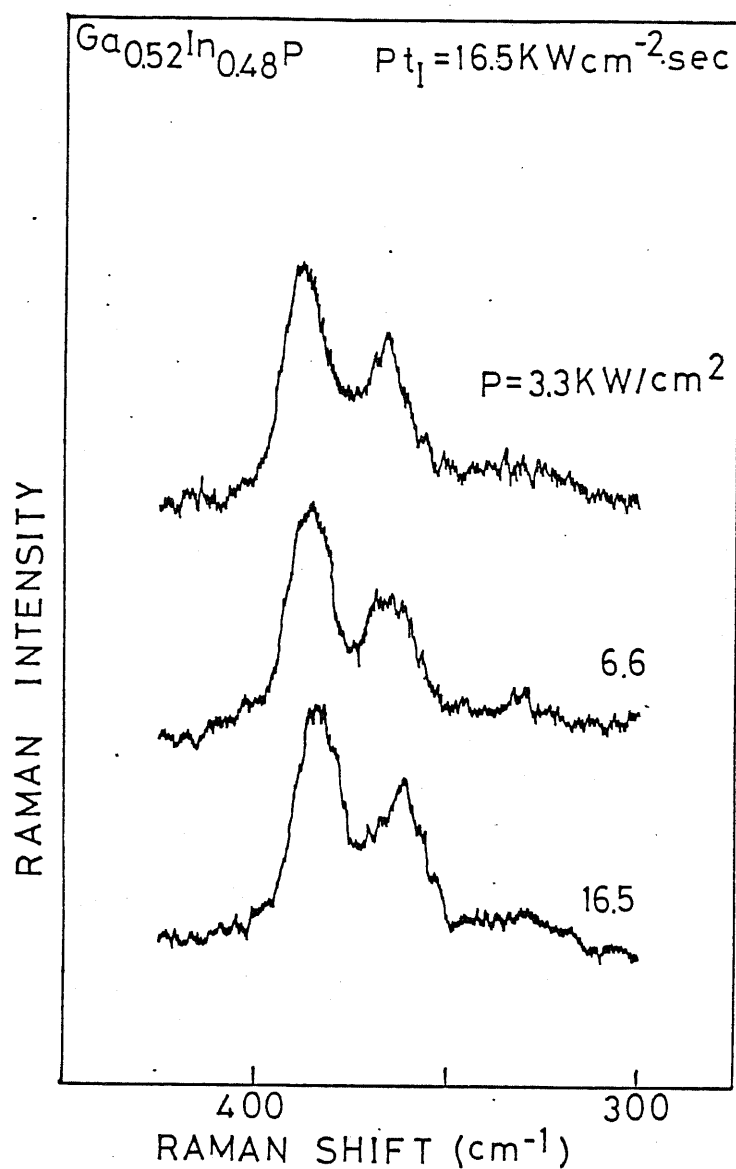


図4-8. 励起レーザー・エネルギー一定の条件
で測定した $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ のラマン・スペクトル。

オノンモードが観測される試料においては、その強度の強い方に着目して

測定を行なった。つまり、 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ 、 $\text{Ga}_{0.78}\text{Al}_{0.22}\text{As}$ 、

$\text{GaAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}$ については、 GaAs のLOフォノン・モード、 $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$

については、 GaP のLOフォノン・モードの強度の測定を行なった。

図4-6、図4-7、図4-8に $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ 、 $\text{Ga}_{0.78}\text{Al}_{0.22}\text{As}$ 、

$\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ のラマン・スペクトルを励起レーザ光のエネルギー密度

を一定にして測定したものを示す。図4-6において 268cm^{-1} 、

240cm^{-1} のピークは、 GaAs および InAs のLOフォノン・モー

ドのピーク、図4-7において、 281cm^{-1} 、 370cm^{-1} のピークは、

GaAs および AlAs のLOフォノン・モードのピーク、図4-8におい

て、 360cm^{-1} 、 380cm^{-1} のピークは InP および GaP のLOフォ

ノン・モードのピークである。励起レーザ光のパワー密度を変化させて

も図4-7の GaAs のLOフォノン・モードのピーク、図4-8の GaP

のLOフォノン・モードのピーク強度はほとんど変化しないが、図4-6

において、 GaAs のLOフォノン・モードのピーク強度は、励起レーザ

光のパワー密度を大きくすると小さくなっていることがわかる。このこ

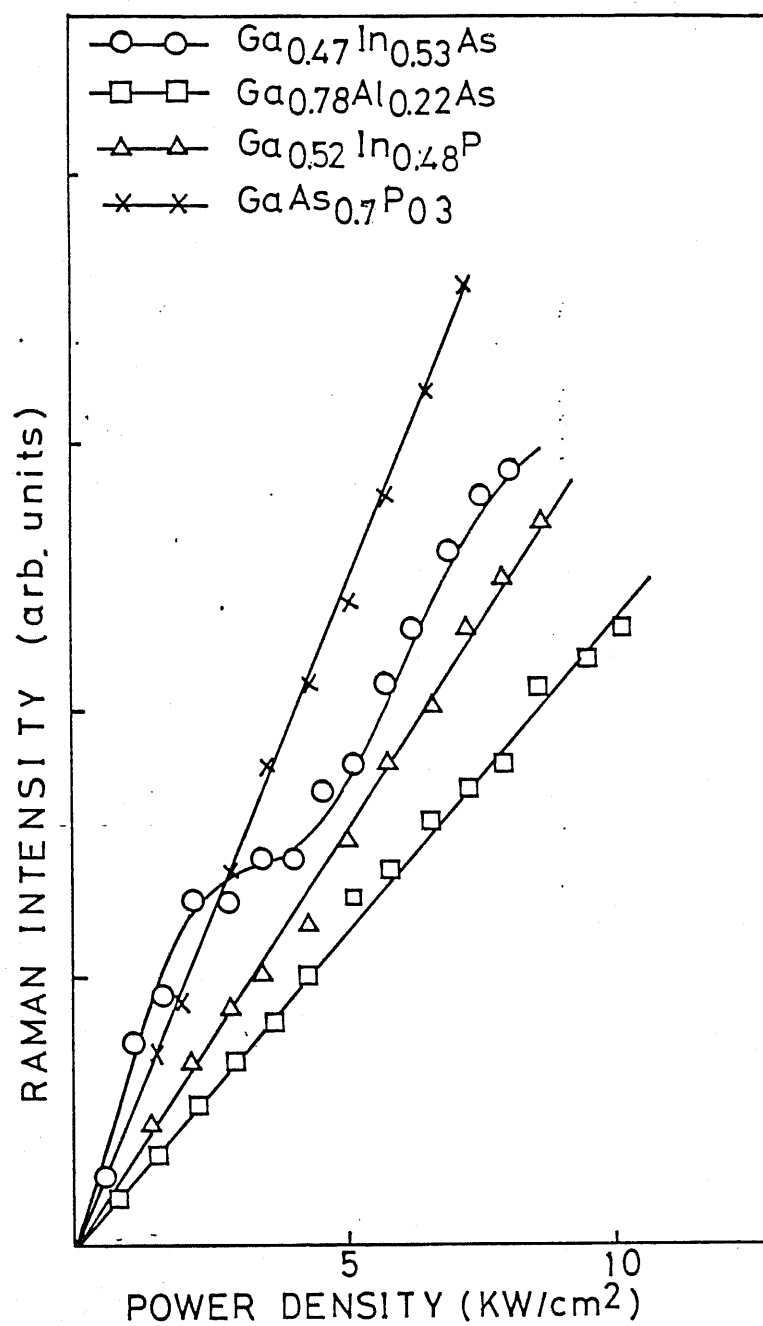


図4-9. 3元混晶半導体のLOフォノン強度の
励起レーザーパワー依存性.

とか5.4-3-1で述べたGaAsとInPの場合を比較の対照として用いると、 $Ga_{0.78}Al_{0.22}As$ 、 $Ga_{0.52}In_{0.48}P$ はGaAs的なふるまいをし、 $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ はInP的なふるまいをすることがわかる。

つまり、 $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ の表面再結合速度は、 $Ga_{0.78}Al_{0.22}As$ 、

$Ga_{0.52}In_{0.48}P$ の表面再結合速度に比べて小さいことが定性的にいえる。

測定した4種類の混晶半導体について、LOフォノン強度を励起レーザー光のパワー密度に対してプロットしたのが図4-9である。

$Ga_{0.78}Al_{0.22}As$ 、 $Ga_{0.52}In_{0.48}P$ 、 $GaAs_{0.7}Po_{0.3}$ のLOフォノン強度が励起レーザー光のパワー密度に対して直線的に増加するのに対し、

$Ga_{0.47}In_{0.53}As$ の場合のみが、LOフォノン強度の励起レーザー光のパワー密度依存性が、高パワー密度の領域で直線より小さい方へずれた曲線になっていることがわかる。このことより、これらの4種類の混晶半導

体の中で、 $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ の場合のみ、LOフォノン強度は、励起レーザー光のパワーの影響を受け、表面空乏層幅が小さくなり、すなわち、キャリア濃度が増加しているのがわかる。

図4-9の直線の中から $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ の場合のみを抽出して描

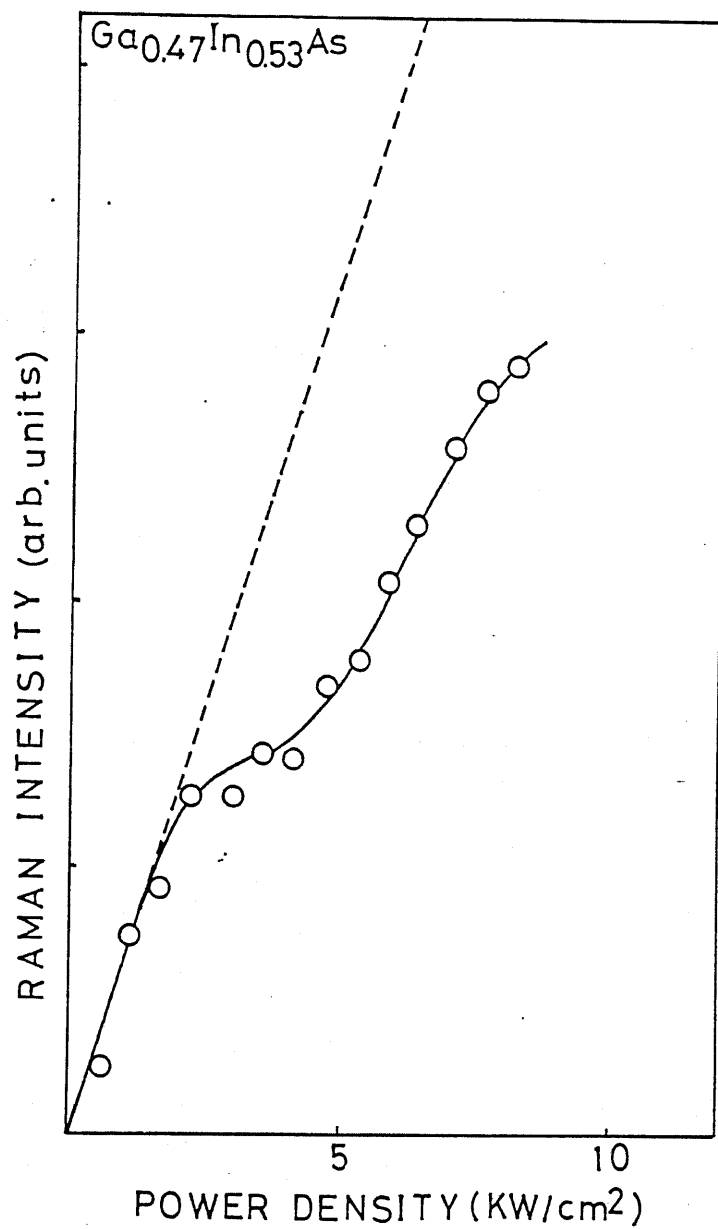


図4-10. $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ のGaAsモードの
 LOフォノン強度の励起レーザー・パワー依存性。
 破線は、低レーザー・パワー領域の直線を外挿した
 もの。

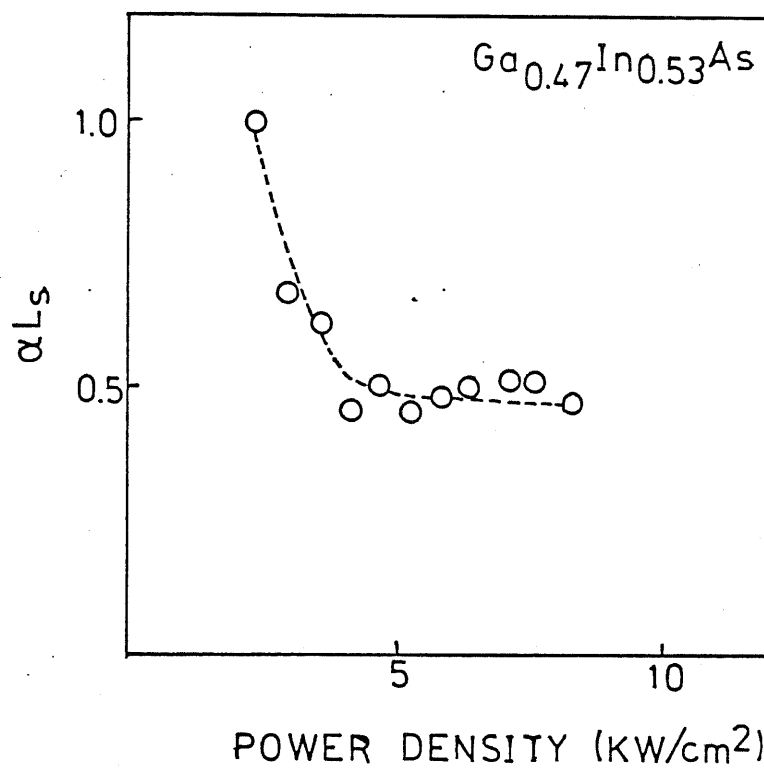


図4-11. $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ の表面空乏層幅の励起レーザー・パワー依存性。表面空乏層幅は吸収係数との積 αL_s の形で示してある。

いたのが図4-10である。この図で破線で示したのは、励起レーザ光のパワー密度が小さい領域での直線を外挿して描いたものである。この破線で示した直線からのずれが、励起レーザ光によって光励起されたキャリアの増加によるLOフォノン強度の減少量を示していることになる。

図4-10の破線で示した直線をキャリア濃度の影響を受けていないときのLOフォノン強度、すなわち式(4-8)の $I_0(LO)$ としたとき、表面空乏層幅を励起レーザ光のパワー密度に対して示したのが図4-11である。

$Ga_{0.47}In_{0.53}As$ の吸収係数 α の値が良く知られていないため、表面空乏層幅を αL_s の形で示している。 αL_s の導出には式(4-8)を用いた。

吸収係数 α をキャリア濃度に対して一定とすると、このように表面空乏層幅 L_s は、励起レーザ光のパワー密度が増加すると小さくなり、したがって半導体中のキャリアが増加していることになる。このように、励起レーザ光のパワー密度が増加するときキャリア濃度が増加することは、光励起されたキャリアが表面近くで再結合しにくいこと、すなわち表面再結合速度が小さいことに相当する。

以上のように、 $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ の表面再結合速度は、 $Ga_{0.78}Al_{0.22}As$ 、

$Ga_{0.52}In_{0.48}P$ 、 $GaAs_{0.7}P_{0.3}$ に比較して小さいことがわかる。

4-3-3. 表面再結合速度の定量的評価に関する検討

さて、空乏層近似のもとに、ラマン・スペクトルにおける LO フォノン強度から式(4-8)を用いて空乏層幅がわかり、式(4-9) - (4-10)を通してキャリア濃度がわかる。しかし、実際には、半導体表面にかなり強い光の照射が行なわれている。したがって、その場合のキャリア濃度、あるいはエネルギー・バンド構造を計算しなければならない。それには、電流密度の式⁷⁾

$$\left. \begin{aligned} J_n &= e\mu_n n E + eD_n \nabla n \\ J_p &= e\mu_p p E - eD_p \nabla p \end{aligned} \right\} \quad (4-11)$$

と連続の式⁷⁾

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= G_n - U_n + \frac{1}{e} \nabla \cdot J_n \\ \frac{\partial p}{\partial t} &= G_p - U_p - \frac{1}{e} \nabla \cdot J_p \end{aligned} \right\} \quad (4-12)$$

およびポアソン方程式

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon_s} \quad (4-13)$$

を解かなければならない。ここに e は電子の電荷、 μ はキャリアの移動度、 D はキャリアの拡散係数、 E は電界、 G はキャリアの発生率、 U はキャリアの再結合率、 ϵ_s は半導体の誘電率、 ρ は電荷密度、 J は電流密度、 ϕ はポテンシャルを表わしており、 n 、 p は電子および正孔の濃度で添字の n 、 p はそれぞれ電子、正孔についてのものであることを示す。これらの式にアインシュタインの関係式

$$D = \frac{kT}{e} \mu \quad (4-14)$$

と

$$E = -\nabla\phi \quad (4-15)$$

を用いて、表面に垂直な方向の1次元の場合に書き直す。 k はボルツマン定数である。その際、光照射によるキャリアの発生を考えると、半導体の吸収係数を α 、照射しているレーザ光の光束密度を Φ とするとキャリアの発生率 G_n 、 G_p は

$$G_n = G_p = \alpha \Phi \exp(-\alpha x) \quad (4-16)$$

になる。 x は半導体表面を原点にとり、半導体表面に垂直な方向に半導体内部へ向う位置座標である。すると、式(4-11) - (4-13) は、

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= \phi \exp(-\alpha x) - U_n - n \mu_n \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \mu_n \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial n}{\partial x} + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \\ \frac{\partial p}{\partial t} &= \phi \exp(-\alpha x) - U_p + p \mu_p \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \mu_p \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial x} + D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \end{aligned} \right\} \quad (4-17)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = - \frac{(p - n + N_D^+ - N_A^-)}{\epsilon_s} \quad (4-18)$$

となる。 N_D^+ , N_A^- はそれぞれイオン化したドナ濃度、イオン化したアクセプタ濃度を表わす。 さらに、電子と正孔の濃度 n , p を熱平衡値 n_0 , p_0 と過剰キャリア濃度 Δn , Δp に分割し

$$\left. \begin{aligned} n &= n_0 + \Delta n \\ p &= p_0 + \Delta p \end{aligned} \right\} \quad (4-19)$$

で表わすと、定常状態 ($\partial/\partial t = 0$) において

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2(\Delta n)}{dx^2} &= - \frac{\phi}{D_n} \exp(-\alpha x) + \frac{U_n}{D_n} + \frac{e(n_0 + \Delta n)}{kT} \frac{d^2 \phi}{dx^2} + \frac{e}{kT} \frac{d\phi}{dx} \frac{d(\Delta n)}{dx} \\ \frac{d^2(\Delta p)}{dx^2} &= - \frac{\phi}{D_p} \exp(-\alpha x) + \frac{U_p}{D_p} - \frac{e(p_0 + \Delta p)}{kT} \frac{d^2 \phi}{dx^2} - \frac{e}{kT} \frac{d\phi}{dx} \frac{d(\Delta p)}{dx} \end{aligned} \right\} \quad (4-20)$$

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = - \frac{(\Delta p - \Delta n)}{\epsilon_s} \quad (4-21)$$

が得られる。これに十分内部 ($x = \infty$) と表面 ($x = 0$) での境界条件

が加わる。半導体の表面 ($x = 0$) での境界条件に表面再結合速度 S が入ってくる。

$$\left. \begin{aligned}
 \Delta n(\infty) &= \Delta p(\infty) = 0 \\
 \frac{d(\Delta n(\infty))}{dx} &= \frac{d(\Delta p(\infty))}{dx} = 0 \\
 \frac{d(\Delta n(0))}{dx} &= \frac{S_n}{D_n} \Delta n(0) \\
 \frac{d(\Delta p(0))}{dx} &= \frac{S_p}{D_p} \Delta p(0) \\
 \frac{d\psi(\infty)}{dx} &= 0
 \end{aligned} \right\} \quad (4-22)$$

式(4-20) - (4-22)を解くと、キャリア濃度 $n(x)$, $p(x)$ およびエネルギー・バンドの形 $\psi(x)$ が求まることになる。しかし、これらの方程式をこのままの形で解くには、非常な困難さがある。したがって、簡単化して、まず電界によるキャリアの移動を無視して $d^2\psi/dx^2=0$,

$d\psi/dx = 0$ とし、再結合率を1次の項まで考えて、 $U_n = \Delta n/\tau_n$,

$U_p = \Delta p/\tau_p$ としてみる。 τ はキャリアの寿命である。その場合、

式(4-20)の連続の式と式(4-21)のポアソン方程式は独立になり、まず、

連続の式(4-20)を境界条件式(4-22)を満足するように解き、その解

$\Delta n(x)$, $\Delta p(x)$ を用いてポアソン方程式(4-21)を解くと、エネルギー・

バンドの形 $\psi(x)$ が計算できる。ここで、表面再結合速度 S とキャリア

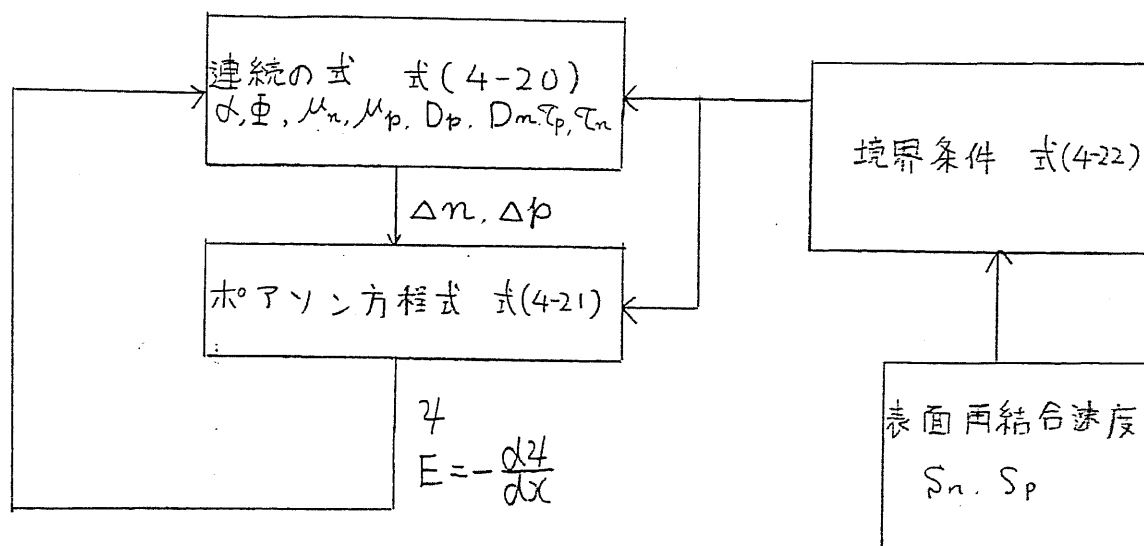


図4-12. 連続の式(4-20)とポアソン方程式(4-21)を境界条件式(4-22)のもとに自己無撞着に解く場合のアルゴリズム

の再結合の時定数 τ_d をパラメータとして、通常用いられる値よりもかなり広い範囲で変化させて計算しても、ポアソン方程式の解 ϕ が表面で十分内部の値よりも数万eVも高いという全く常識では考えられない値になってしまう。その原因として、

(1) 連続の式において電界依存項を無視した。

(2) 再結合率として1次の項のみを考えた。

ことが挙げられる。そこで、キャリアの再結合率として直接再結合の項まで考え、直接再結合の時定数 τ_d を用いて

$$\left. \begin{aligned} U_n &= \frac{\Delta n}{\tau_n} + \frac{(\Delta n)(\Delta p)}{\tau_d} \\ U_p &= \frac{\Delta p}{\tau_p} + \frac{(\Delta n)(\Delta p)}{\tau_d} \end{aligned} \right\} \quad (4-23)$$

として、さらに、式(4-20)・(4-22)を自己無撞着な方法で解く必要がある。つまり、図4-12に示すように、連続の式(4-20)から Δn 、 Δp が決まり、それによってポアソン方程式(4-21)から ϕ が決まり、この ϕ が式(4-20)へフィード・バックされて Δn 、 Δp がまた変化するという過程を繰り返し計算する必要がある。この計算を行なうには、値が未知であるパラメータ(τ_d , τ_n , τ_p , S_n , S_p , D_n , D_p , α など)

があまりにも多く、このパラメータの値の選び方で解がかなり異なってしまうためにあまり意味がない。

以上の理由で、本研究において、混晶半導体の表面再結合速度を定量的に求めることは行わず、定性的に、他の混晶半導体と比較して、

$\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ の表面再結合速度は小さいという結論に留めた。し

かし、 InP の表面再結合速度は、約 10^3 cm/sec 以下と報告されている

が $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ の表面再結合速度は、その値よりは大きい。

4-4. 陽極酸化膜/ InP 構造における表面再結合速度の定性的評価

InP の陽極酸化膜は、それを用いた MOS ダイオードにおいて反転層が形成できるという観点⁸⁾から、非常に興味を持たれている。しかし、第3章でも述べたように、その界面の物理的特性、電気的特性は明らかにされていない部分が多い。本節においては、陽極酸化膜/ InP 界面の電気的特性、特にその界面における再結合速度の評価という観点から、それが熱処理によりどのように変化するかを調べる。

ここでは、4-2 で述べた表面再結合速度の評価を応用してみる。

実験に用いた InP は、LOフォノン強度に基づく評価を行なうために、

$n \approx 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (None-doped) の基板を用いた。さらに、LOフォ

ノン-プラズモン結合モードの周波数変化による評価を比較のために行な

うが、それに用いた基板は、 L^+ モードがピークとして観測されるような

$n \approx 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (S-doped) のものである。

陽極酸化プロセスは、第3章で述べた AGW 法で行なった。詳細については 3-2 で述べたので、その条件だけをここでは示しておく。

3% 酒石酸水溶液 1 : プロピレングリコール 3 の水溶液を用いてアンモニ

ア水で pH 6.2 に調整したものを電解液として用いた。陽極酸化過程は、

まず 0.15 mA/cm^2 で定電流酸化を行ない、電圧が 10 V に達した後、

定電圧酸化に切り換え、十分に電流が減衰するまで酸化を続けた。こ

で酸化電圧が 10 V と低いのは、界面の測定に際して、できるだけ酸化膜

自体の影響を取り除きたいためである。つまり、一般的に絶縁膜や酸化

膜が半導体上に形成されている場合、ラマン・スペクトルの測定の際に、

ラマン・スペクトルのバック・グラウンド・レベルが大きくなるという実

験事実がある。ここでは特に、ラマン・スペクトルのピーク強度を測定

対象にしているために、ラマン・スペクトルのバック・グラウンド・レベルがあまり大きくなさないようにするために、陽極酸化膜を薄くしたわけである。また、陽極酸化膜が薄いときラマン・スペクトルのS/N比も良くなるという点からも、このような条件が好都合である。熱処理は、水素を6%含んだ窒素ガス中で行ない、熱処理時間はいずれも30分間とした。熱処理の雰囲気ガスとしてこのような混合ガスを選んだのは次の理由による。水素で熱処理すると、第3章で述べたように、陽極酸化膜自体の分解が起こる。一方、窒素ガスを用いると、そのガスに含まれている不純物としての酸素、水などの影響が心配される。したがって、窒素をベースとして水素が6%程度含まれた混合ガスを用いた。この程度の水素の含有によって、たとえば、イオン注入の構造修復過程において、ほとんど不純物の心配はいらないことが確かめられている。

図4-13に陽極酸化膜/InP構造を熱処理したときのLOFオノン強度を、熱処理温度に対して描いたものを示す。なお、熱処理温度が室温に対するデータは、陽極酸化膜がas-grownであり、熱処理していない試料のものである。この図に示すように、as-grownの熱処理温度が

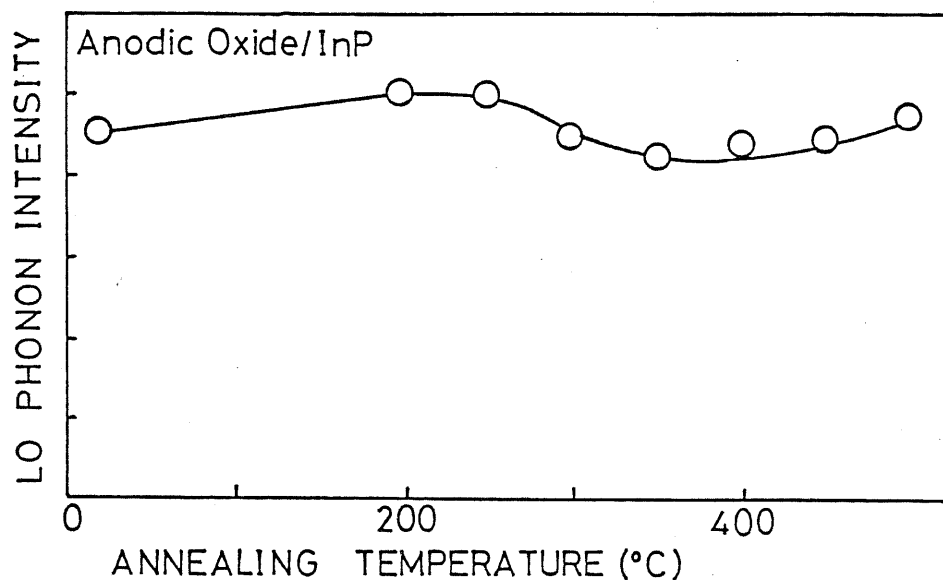


図4-13 陽極酸化膜/InPのLOフォノン強度の熱処理温度による変化.

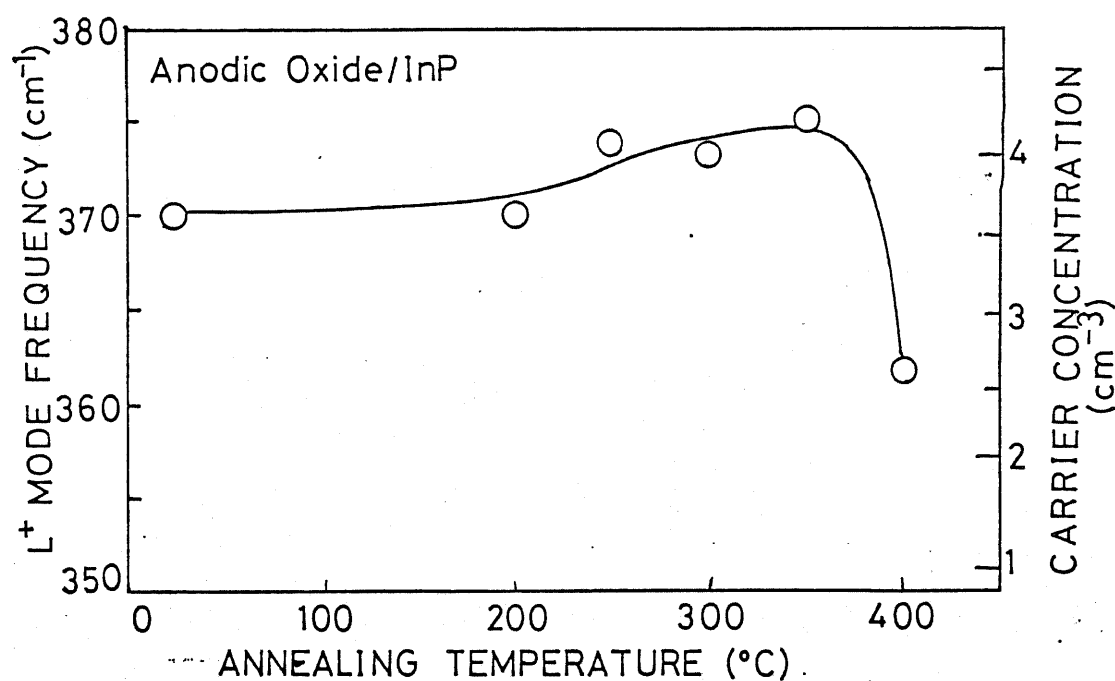


図4-14 陽極酸化膜/InPのLOフォノン-プラズモン結合モードL+の周波数の熱処理温度による変化. キャリア濃度は.

図4-1から求めた.

低いとき、なすびに熱処理温度が高いときには、LOフォノン強度が大きく、熱処理温度が約350℃のとき、LOフォノン強度は最も小さくなっているのがわかる。図4-13のデータの測定の際には、励起レーザー光のエネルギーが一定の条件で測定しているので、熱処理温度が350℃のとき、最も表面空乏層幅が狭く、すなわち、キャリアが最も多いことを示している。このことは、図4-14に示すように、LOフォノン-プラズモン結合モード L^+ の周波数変化を調べることによってもわかる。図4-14に示すように、 L^+ モードの周波数は、熱処理温度が350℃のとき最も高く、すなわち、図4-1に示すLOフォノン-プラズモン結合モードの周波数 ω^+ とキャリア濃度の関係より、熱処理温度が350℃のときキャリア濃度が最も大きくなるのがわかる。特に、熱処理温度が400℃になると、急激にキャリア濃度が減少する。

このように、LOフォノン-プラズモン結合モード L^+ の周波数変化とLOフォノン強度変化を調べる両方法によって陽極酸化膜/InP界面の電気的特性を評価すると全く同様な結果が得られる。すなわち、熱処理温度が350℃のとき存在するキャリア濃度が最も高く、つまり励起レ

—が光により光励起されたキャリアが表面でなかなか再結合しにくいことを示している。as-grown や熱処理温度が 200°C 以下、 400°C 以上のときは、光励起されたキャリアは、熱処理温度が 350°C の場合に比べて、界面で再結合しやすい。

以上のことから、陽極酸化膜/InP界面における再結合速度は、熱処理温度 350°C のとき最も小さくなり、界面の電気的特性は、 350°C の熱処理によって最も改善されているといえる。このことは、たとえば陽極酸化法により、InPのMOS FET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) を作製するプロセスにおいて、陽極酸化膜の熱処理が $300 - 350^{\circ}\text{C}$ 付近の温度で行なわれる場合が⁹⁾正しいということに対する実験的、理論的な裏づけとなり得る。

4-5. 第4章の結論

L O フォノン強度、L O フォノン—プラズモン結合モードの周波数に着目して、混晶半導体表面および陽極酸化膜/InP 界面の電気的特性を、主に表面再結合速度といった観点から評価して以下のことが明らかになった。

(1) LOフォノン強度の励起レーザー光のパワー密度依存性を測定することにより、LOフォノン-プラズモン結合モードL+がピークとして観測されないような低キャリア濃度の半導体に対しても、その表面再結合速度の評価が定性的に可能である。

(2) $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ の表面再結合速度は、 $\text{Ga}_{0.78}\text{Al}_{0.22}\text{As}$ 、

$\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ 、 $\text{GaAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}$ の表面再結合速度に比べてその値がかなり小さい。

(3) このような強い光照射が行なわれた場合、もはや空乏層近似は使用できず、連続の式およびポアソン方程式を自己無撞着な方法で解かなければ、実際の空乏層幅は算出できない。特に、連続の式における電界依存項を無視して解くことは、物理的に矛盾を生じる。

(4) LOフォノン強度に着目して評価すると、陽極酸化膜/InPの界面での表面再結合速度は、熱処理温度が 350°C のとき最も小さい。すなわち、界面の電気的特性は、熱処理温度が約 350°C のとき、最も改善される。

(5) (4) のことは、LOフォノン-プラズモン結合モード L^+ の周波数変化に着目して評価しても、全く同じ結果が得られる。したがって、LOフォノン-プラズモン結合モード L^+ の周波数変化を調べる代わりに、LOフォノン強度の変化を調べても、表面再結合速度の定性的な評価が可能である。

参考文献

- 1) K. Murase, S. Katayama, H. Kawamura and Y. ando: Prog. Theor. Phys. 57 (1975) 115.
- 2) A. Pinczuk, A. A. Ball, R. E. Nahory, M. A. Pollack and J. M. Worlock: J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979) 1168.
- 3) G. Abstreiter, R. Trommer, M. Cardona and A. Pinczuk: Solid State Commun. 30 (1979) 703.
- 4) U. Nowak, W. Richter and G. Sachs: Phys. Stat. Sol. (b) 108 (1981) 131.
- 5) W. Conley and G. D. Mahan: Phys. Rev. 161 ((1967) 681.
- 6) T. Nakamura and T. Katoda: J. Appl. Phys. 55 (1984) 3064.
- 7) S. M Sze: "Physics of Semiconductor Devices" (Wiley-Interscience Publication , Second Ed. 1981).
- 8) H. Hasegawa and T. Sawada; J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979) 1478.
- 9) T. Sawada, K. Ishii and H. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) Suppl. 21-1, 397.

第5章 GaAs-InAs 歪超格子構造における歪の評価

5-1. 序

2種類の半導体を原子層の単位で交互に積層した、いわゆる半導体超格子構造 (Semiconductor Superlattice Structure) が、その持つ特有な電気的性質、光学的性質から、新しい電子デバイスや光デバイスを作製できる可能性があるとして盛んに研究されている。このような系は、見方を変えると、界面を多数含んでいる半導体ヘテロ接合であると考えられる。このような超格子構造では、特に GaAs-AlAs 系、GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs 系が、Al の全組成範囲にあたって格子整合することから、最も良く調べられている¹⁾。このように、半導体超格子構造をデバイスの材料として用いようとする場合、2種類の格子定数が等しい、いわゆる格子整合した半導体を選択するのが望ましい。しかし、そのような条件があると、超格子構造が作製できる系の組み合わせが限られてくる。そこで、必ずしも格子整合のとれていない2種類の半導体の超格子構造、いわゆる歪超格子構造 (SLS; Strained Layer Superlattice Structure)

が半導体超格子構造を作製する系の組み合わせを増大させるとして、注目を浴び、研究されている。²⁾ これまで、 $\text{GaAs}-\text{GaAs}_{0.5}\text{Po}_{0.5}$ ²⁾, $\text{GaAs}_{0.4}\text{Po}_{0.6}-\text{GaP}$ ³⁾, $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{As}-\text{GaAs}$ ³⁾, $\text{AlSb}-\text{GaSb}$ ⁴⁾ などいくつかの材料について歪超格子構造が作製され評価されている。しかし、現在のところ、基礎的な性質も良く理解されていない。特に、このような歪超格子構造の応力や歪に関しても、その評価やそのような応力に耐え得る理由は、まだ良く理解されていないから、これらを詳しく評価する必要がある。

本研究においては、歪超格子として $(\text{GaAs})_m(\text{InAs})_n$ ($m=1, 2, 4$) 構造の比較的層数が小さい系を取り上げ、その歪や応力について明らかにすることを目的とする。歪の測定には、レーザ・ラマン分光法によれば、被破壊、被接触で応力や歪の評価が可能であることを利用して行なう。また、 $(\text{GaAs})_m(\text{InAs})_n$ 歪超格子の内部に、どのような形で歪が蓄積されているのかを調べるために、原子結合の伸縮や結合間角の偏角といった原子的尺度からみたモデルを提案し、そのモデルによる計算結果と、レーザ・ラマン分光法で得られた結果の比較検討を行なう。

5-2. 超格子構造におけるフォノンの分散関係の計算

GaAs-AlAs 系のような格子不整合がほとんどない超格子構造に
 対しては、種々のモデルでフォノンの分散関係が計算されている。この
 ような超格子構造では、各物質の結晶の周期性に加えて、超格子構造の周
 期性が新たに加わるため、バルク結晶とは異なったフォノンがラマン散乱
 で観測されるようになる。たとえば、2種類の半導体を1層ずつ交互に
 積層した場合は、積層方向（ z 方向とする）の単位格子の長さは、バルク
 結晶の $a/2$ （ a はバルク結晶の格子定数）の2倍、すなわち a になる。
 このようにして、 n 層ずつ交互に積層した場合は、単位格子の積層方向の
 長さは、バルクの場合の n 倍になる。したがって、ブリラアン領域の
 $[00z]$ 方向の長さは、バルク結晶の場合の $1/n$ になり、フォノンの
 分散曲線は、図5-1に示したように、バルク結晶のブリラアン領域を n
 重に折り返したものになる。第2章で、ラマン散乱測定においては、フ
 オノンの波動ベクトルが $q \approx 0$ （ Γ 点）のところで測定されることを述べ
 たが、図5-1に示すようなとき、バルク結晶の場合のブリラアン領域の
 端、あるいは内部のある q ベクトルに対応するフォノンが Γ 点のフォノン

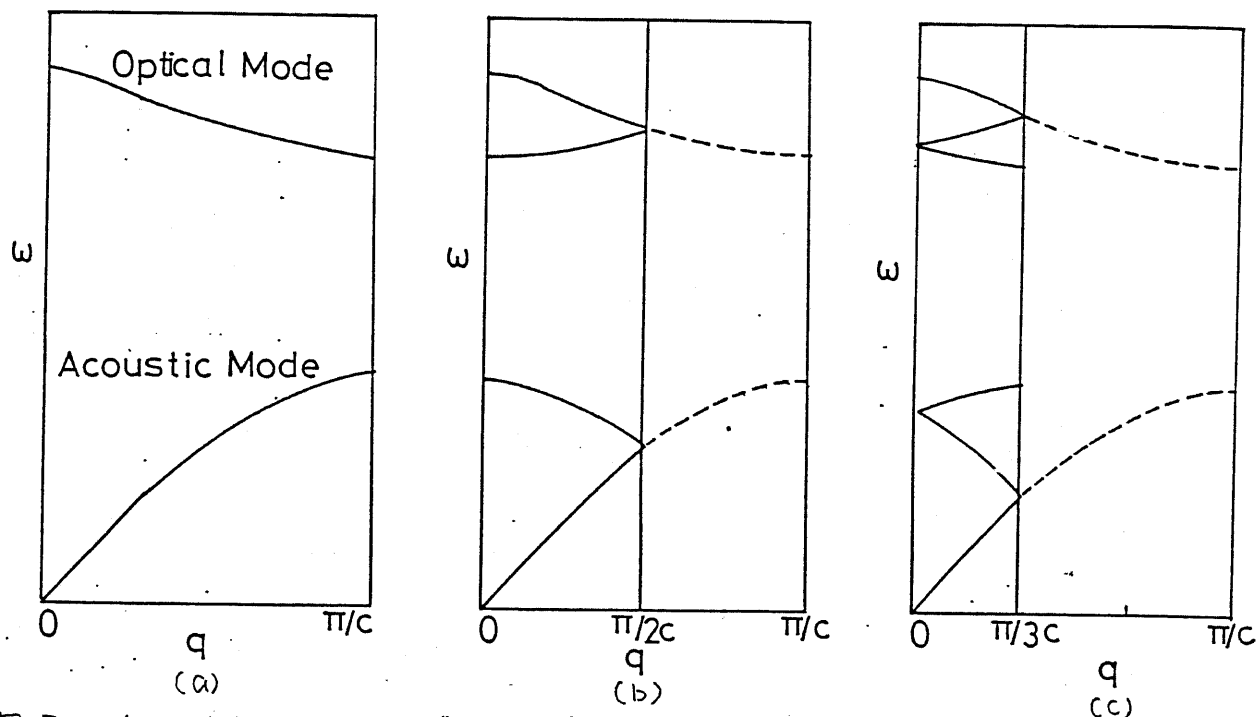


図5-1 ブリルアイン・ゾーンの折り返しによるフォノンの分散関係の概念図。(a) バルク結晶、(b) バルク結晶の単位格子の2倍の周期を持つもの、(c) バルク結晶の単位格子の3倍の周期を持つもの。

となる。これを領域の折り返しモード (Zone Folding Mode) と呼んでいる⁵⁾。このように超格子構造においては、バルフ結晶とは異なったフォノンの分散関係があるので、まずこのフォノンの分散曲線を計算しておく。本研究で取り扱った系は、GaAs-InAs 超格子で、格子不整合による歪を含んでいるが、まず、歪がないと仮定して計算を行なう。このようなフォノンの分散曲線を計算するモデルとして、主に弾性連続モデル (Elastic Continuum Model) と1次元鎖モデル (Linear Chain Model) が用いられているので、この2つのモデルについて述べる。

5-2-1. 弾性連続体モデル

このモデルでは、各層の半導体を弾性的な連続体とみなすものである。したがって、各物質の分散関係は直線的であり、すなわち、フォノンの周波数 ω と波動ベクトル q が比例することを仮定している。このようなフォノンの周波数と波動ベクトルの直線関係が満足されるのは、縦波音響 (TA) フォノンでは 100 cm^{-1} 以下、横波音響 (TA) フォノンでは、

50 cm⁻¹以下の領域であり、逆に言うと、この周波数領域のフォノンに
 対してのみ、弾性連続体モデルが有効になる。⁶⁾ このモデル計算は、Rytov
 によって報告されており、GaAs-InAs系に対して次のように表わされ
 る。

$$\left. \begin{aligned} \cos(qd) &= \cos\left(\frac{\omega d_G}{v_G}\right) \cos\left(\frac{\omega d_I}{v_I}\right) \\ &\quad - \frac{1+\kappa^2}{2\kappa} \sin\left(\frac{\omega d_G}{v_G}\right) \sin\left(\frac{\omega d_I}{v_I}\right) \end{aligned} \right\} \quad (5-1)$$

$$\kappa = \frac{\rho_G v_G}{\rho_I v_I}$$

q と ω は、フォノンの波動ベクトルと角周波数、 ρ_G, ρ_I はGaAsと
 InAsの密度である。 d_G, d_I はGaAs層とInAs層の層厚であり、
 GaAsを m 層、InAsを n 層積んだ場合、バルク結晶の格子定数 a_{0G} 、
 a_{0I} を用いて式(5-2)で与えられる。 d は超格子の周期であり d_G, d_I
 を用いて式(5-2)で与えられる

$$\left. \begin{aligned} d_G &= m(a_{0G}/2) \\ d_I &= n(a_{0I}/2) \\ d &= d_G + d_I \end{aligned} \right\} \quad (5-2)$$

v_G, v_I はGaAsとInAs内での音速であり、

縦波に対して

$$\left. \begin{aligned} v_G &= \sqrt{C_{11G}/\rho_G} \\ v_I &= \sqrt{C_{44I}/\rho_I} \end{aligned} \right\} \quad (5-3)$$

横波に対して

$$\left. \begin{aligned} v_G &= \sqrt{C_{44G}/\rho_G} \\ v_I &= \sqrt{C_{44I}/\rho_I} \end{aligned} \right\} \quad (5-4)$$

で表わされる。 C_{11} , C_{44} は、弾性定数である。なお添字のG, Iは、それぞれ、GaAs, InAsに関するものであることを示しており、本章を通じて用いるものとする。このモデルは、各層の層厚が、各物質が連続体とみなし得る程大きい場合に限り有効である。表5-1に計算に用いた各定数の値を示す。図5-2には、 $(\text{GaAs})_2(\text{InAs})_2$ について計算した縦波の分散関係を示す。このように、超格子構造の分散関係は、単にバルク結晶の分散関係を折り返すだけではなく、ブリルアン領域の端でフォノン・モードの存在しない、いわゆるギャップが生じる。したがって、実際には、そこに二つのフォノン・モードが周波数的に近接したところにある。よって、ラマン散乱測定では、近接した二つのピークとして観測される。

表5-1 弾性連続体モデルによるGaAs-InAs超格子のフォノンの分散関係の計算に用いた定数⁷⁾

	GaAs	InAs
C_{11} (dyne/cm ²)	1.188×10^{12}	8.329×10^{11}
C_{44} (dyne/cm ²)	5.98×10^{11}	3.959×10^{11}
ρ (g/cm ³)	5.307	5.667
a_0 (Å)	5.6419	6.058

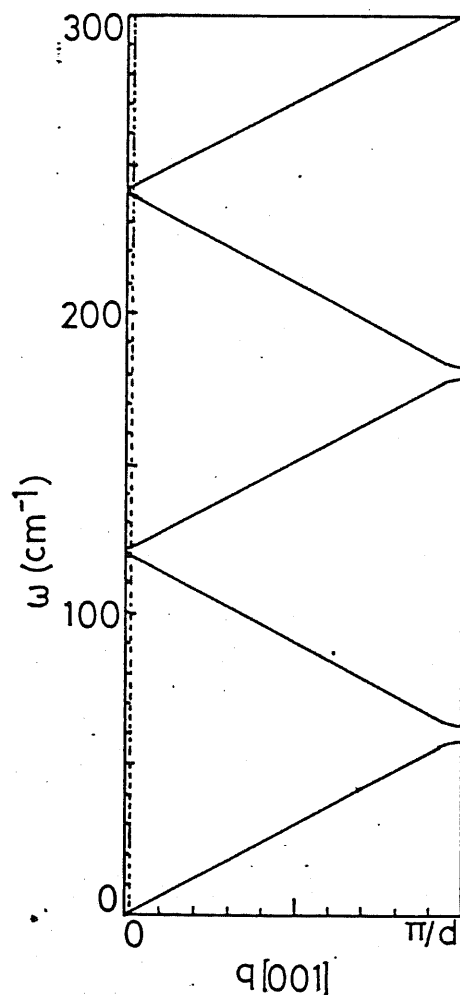


図5-2. 弾性連続体モデルで計算した(GaAs)₁(InAs)₁超格子のフォノンの分散関係. 点線は. 5145 Åレーザー線を用いて後方散乱乱配置で測定したときのフォノンの波動ベクトル.

5-2-2. 1次元鎖モデル

5-2-1で述べた弾性連続体モデルでは、音響モードでしかフォノン周波数が低いところでのみ有効である。光学モードに対しては、弾性連続体モデルは使えないので、1次元鎖モデルでフォノンの分散曲線を計算する。

1次元鎖モデルは、2元系半導体から構成される超格子構造にのみ適用できる。三元系液晶半導体を含む超格子構造では、格子点を占める原子の配列が一義的に決定できないので、このモデルを適用するのは非常に困難である。ここではBarker⁸⁾が報告しているモデルで計算する。

5-3以降で述べるように、ここで用いた $(\text{GaAs})_m(\text{InAs})_n$ 超格子は $[001]$ 方向に成長させたものであるから、 $[001]$ 方向に連なかる1次元鎖を考え、この方向に伝播するフォノンを考える。縦波に対しては、ただ1種類の最近接原子間のカ定数がパラメータであり、横波に対しては、2種類の最近接原子間のカ定数がパラメータとなる。これらのカ定数は、バルフ結晶のフォノン分散関係において、 $\text{LO}(\Gamma)$ 、 $\text{TO}(\Gamma)$ 、 $\text{TA}(X)$ のフォノン周波数が実際の周波数と一致するように選ぶ。こ

ここでは、最近接原子間の力定数のみを考慮しているので、主に光学フォノンの周波数領域で実際の分散曲線と良く一致するようにパラメータである力定数を決定する。光学モード領域と音響モード領域の両方で正確な分散曲線を計算するには、第2近接原子間以上の力定数を考慮しなければならないが、5-3以降の実験が光学フォノンに着目しているので、それは行なわないことにする。

まず、GaAs と InAs のバルクの格子振動を計算し、それを界面で接続することにより、GaAs - InAs 超格子のフォノンの解を求める手順をふむ。さらに、5-3以降の実験では、LOフォノンに着目しているので、この光縦波についての計算を示す。横波に対しても同様な手順で計算することが可能である。

図5-3に、1次元鎖モデルの概念図を示す。各層において、次のような原子の運動方程式が得られる。

GaAs 層において

$$M_G \ddot{U}_G \left(\frac{m a_{0G}}{2} \right) = -K_G^L \left\{ 2U_G \left(\frac{m a_{0G}}{2} \right) - U_{A1} \left(\frac{m a_{0G}}{2} \right) - U_{A1} \left[\frac{(m-1)a_{0G}}{2} \right] \right\} \quad (5-5)$$

$$M_A \ddot{U}_{A1} \left(\frac{m a_{0G}}{2} \right) = -K_G^L \left\{ 2U_{A1} \left(\frac{m a_{0G}}{2} \right) - U_G \left[\frac{(m+1)a_{0G}}{2} \right] - U_G \left(\frac{m a_{0G}}{2} \right) \right\} \quad (5-6)$$

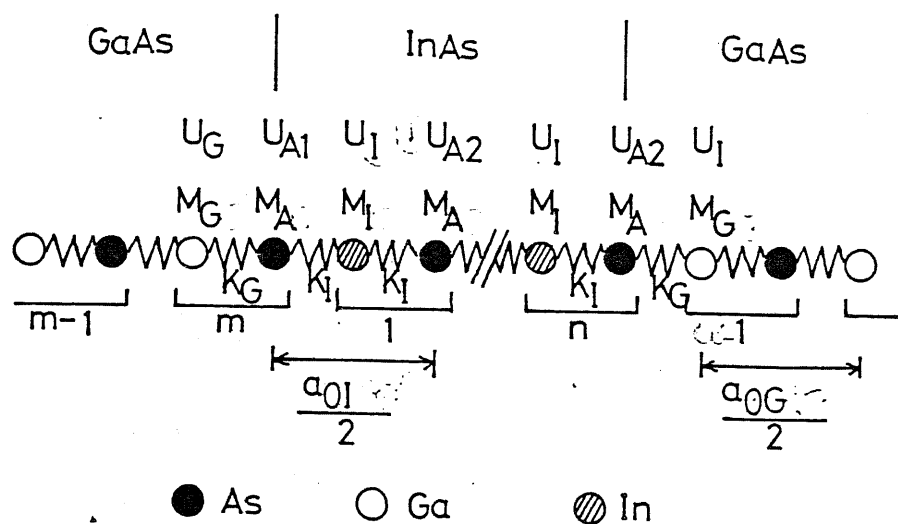


図5-3. $(\text{GaAs})_m(\text{InAs})_n$ 超格子の1次元鎖モデルの概念図

表5-2. 1次元鎖モデルで用いた各定数^{7), 9), 10)}

	GaAs	InAs
K^L (dyne/cm)	9.07×10^4	7.76×10^4
K^T (dyne/cm)	1.32×10^4	7.88×10^3
$K^{T'}$ (dyne/cm)	1.40×10^5	1.21×10^5
M_A (g)	1.24×10^{-22}	1.24×10^{-22}
M_G または M_I (g)	1.16×10^{-22}	1.91×10^{-22}
a_0 (Å)	5.6419	6.058

InAs 層において、

$$M_I \ddot{U}_I \left(\frac{m a_{0I}}{2} \right) = -K_I^L \left\{ 2U_I \left(\frac{m a_{0I}}{2} \right) - U_{A2} \left(\frac{m a_{0I}}{2} \right) - U_{A2} \left[\frac{(m-1)a_{0I}}{2} \right] \right\} \quad (5-7)$$

$$M_A \ddot{U}_{A2} \left(\frac{m a_{0I}}{2} \right) = -K_I^L \left\{ 2U_{A2} \left(\frac{m a_{0I}}{2} \right) - U_I \left[\frac{(m+1)a_{0I}}{2} \right] - U_I \left(\frac{m a_{0I}}{2} \right) \right\} \quad (5-8)$$

U_G, U_{A1} は GaAs の Ga と As 原子の変位、 U_I, U_{A2} は InAs の In と As の変位、 M_G, M_I, M_A は、Ga, In, As 原子の質量、 K_G^L, K_I^L は GaAs と InAs の縦波モードに対する最近接原子間の力定数、 a_{0G}, a_{0I} は GaAs と InAs の格子定数を表す。これらの方程式の解として進行波形の解 $U_i = A e^{i[qz - \omega t]}$ を考えると、各層において 2×2 の永年方程式が得られ、以下のバルクにおける分散関係が得られる。

GaAs 層において

$$\cos \left(\frac{\alpha a_{0G}}{2} \right) = \frac{(M_G \omega^2 - 2K_G^L)(M_A \omega^2 - 2K_G^L) - 2K_G^{L^2}}{2K_G^{L^2}} \quad (5-9)$$

InAs 層において

$$\cos \left(\frac{\beta a_{0I}}{2} \right) = \frac{(M_I \omega^2 - 2K_I^L)(M_A \omega^2 - 2K_I^L) - 2K_I^{L^2}}{2K_I^{L^2}} \quad (5-10)$$

α, β は、GaAs 層と InAs 層のフォノンの波動ベクトルである。

これらの計算に用いた各定数の値を表 5-2 に示す。式 (5-9), (5-10)

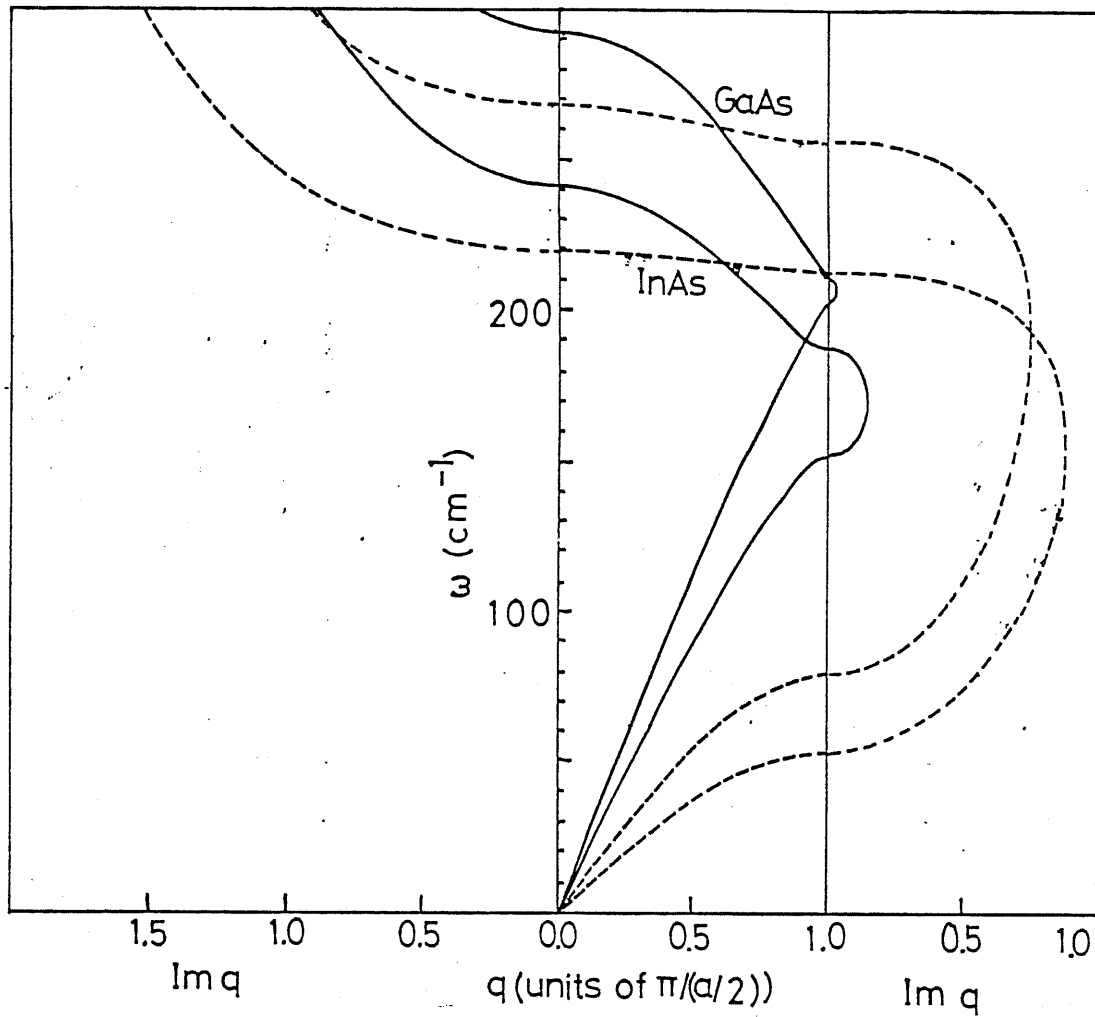


図5-4. 1次元鎖モデルで計算したバルクGaAsとバルクInAsの分散関係。表5-2の値を定数値として用いた。実線が縦モード、破線が横モードを示している。

のバル7の分散関係を図5-4に示す。ここで、フォノンの波動ベクトルが虚数であるということは、その波が伝播距離とともに減衰することを示す。各層におけるV族原子のIV族原子に対する変位の比を次のように定義しておく。

GaAs層において

$$\gamma_{\pm} \equiv \frac{U_{A1}}{U_G} = \frac{-K_G^L [1 + \exp(\pm \lambda \alpha a_{0G}/2)]}{M_A \omega^2 - 2K_G^L} \quad (5-11)$$

InAs層において

$$\delta_{\pm} \equiv \frac{U_{A2}}{U_I} = \frac{-K_I^L [1 + \exp(\pm \lambda \beta a_{0I}/2)]}{M_A \omega^2 - 2K_G^L} \quad (5-12)$$

超格子構造においては、変位は、GaAs, InAs 各層において、

$$\left. \begin{aligned} U_G(z) &= A e^{\lambda \alpha z} + B e^{-\lambda \alpha z} \\ U_I(z) &= C e^{\lambda \beta z} + D e^{-\lambda \beta z} \end{aligned} \right\} \quad (5-13)$$

で表わされる。界面において、力が等しくなるように、すなわち、各層の波が、超格子全体に伝播する一つの波となるように境界条件を定めると以下のようなになる。 $z=0$ において

$$\left. \begin{aligned} K_G^L [U_{A1}(0) - U_G(0)] &= K_I^L [U_{A2}(0) - U_I(0)] \\ K_G^L [U_G(a_{0G}/2) - U_{A1}(0)] &= K_I^L [U_I(a_{0I}/2) - U_{A2}(0)] \end{aligned} \right\} \quad (5-14)$$

式(5-5), (5-6)を用いると、この境界条件は、

$$\left. \begin{aligned} U_{A1}(0) &= U_{A2}(0) \\ K_G^L [U_G(a_{0G}/2) - U_G(0)] &= K_I^L [U_I(a_{0I}/2) - U_I(0)] \end{aligned} \right\} \quad (5-15)$$

同様に $z = n a_{0I}/2$ における境界条件から

$$\left. \begin{aligned} U_{A1}(n a_{0I}/2) &= U_{A2}(a_{0I}/2) \\ K_G^L [U_G[(n+1)a_{0I}/2] - U_G(n a_{0I}/2)] &= K_I^L [U_I[(n+1)a_{0I}/2] - U_I(n a_{0I}/2)] \end{aligned} \right\} \quad (5-16)$$

さらに、

$$U_{SL}(z+d) = U_{SL}(z) e^{i\varphi d} \quad (5-17)$$

という超格子構造による周期的境界条件を取り入れる。 U_{SL} は超格子を伝播する波の変位、 d は、超格子の周期であり、式 (5-2) で表わされる。

φ は、超格子を伝播するフォノンの波動ベクトルである。これによって

式 (5-15), (5-16) の境界条件は、

$$\left. \begin{aligned} \gamma_+ A + \gamma_- B &= \delta_+ C + \delta_- D \\ G_+ A + G_- B &= H_+ C + H_- D \\ \gamma_+ A e^{-i\alpha d_1} e^{i\varphi d} + \gamma_- B e^{i\alpha d_1} e^{i\varphi d} &= \delta_+ C e^{i\beta d_2} + \delta_- D e^{-i\beta d_2} \\ G_+ A e^{-i\alpha d_1} e^{i\varphi d} + G_- B e^{i\alpha d_1} e^{i\varphi d} &= H_+ C e^{i\beta d_2} + H_- D e^{-i\beta d_2} \end{aligned} \right\} \quad (5-18)$$

となる。ここに、

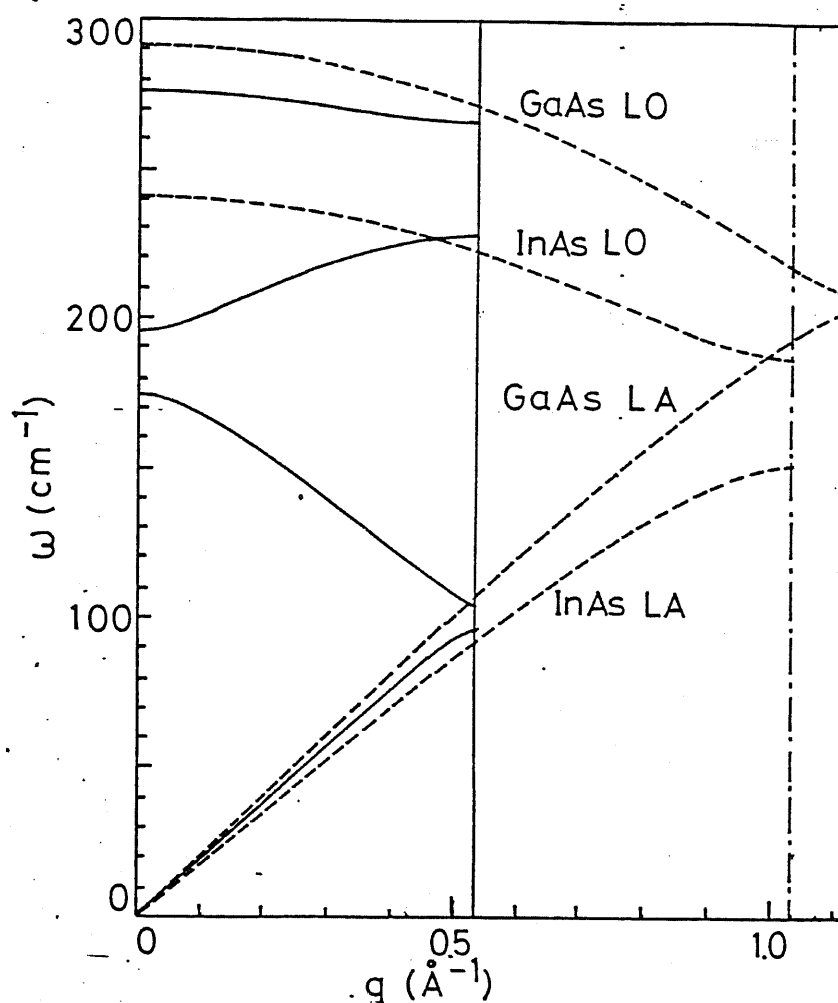


図5-5. 1次元鎖モデルで計算した(GaAs), (InAs), 超格子のフォノンの分散関係(実線)。バルクのGaAsとInAs(破線)の分散関係も示している。計算に用いた定数は表5-2の値を用いた。

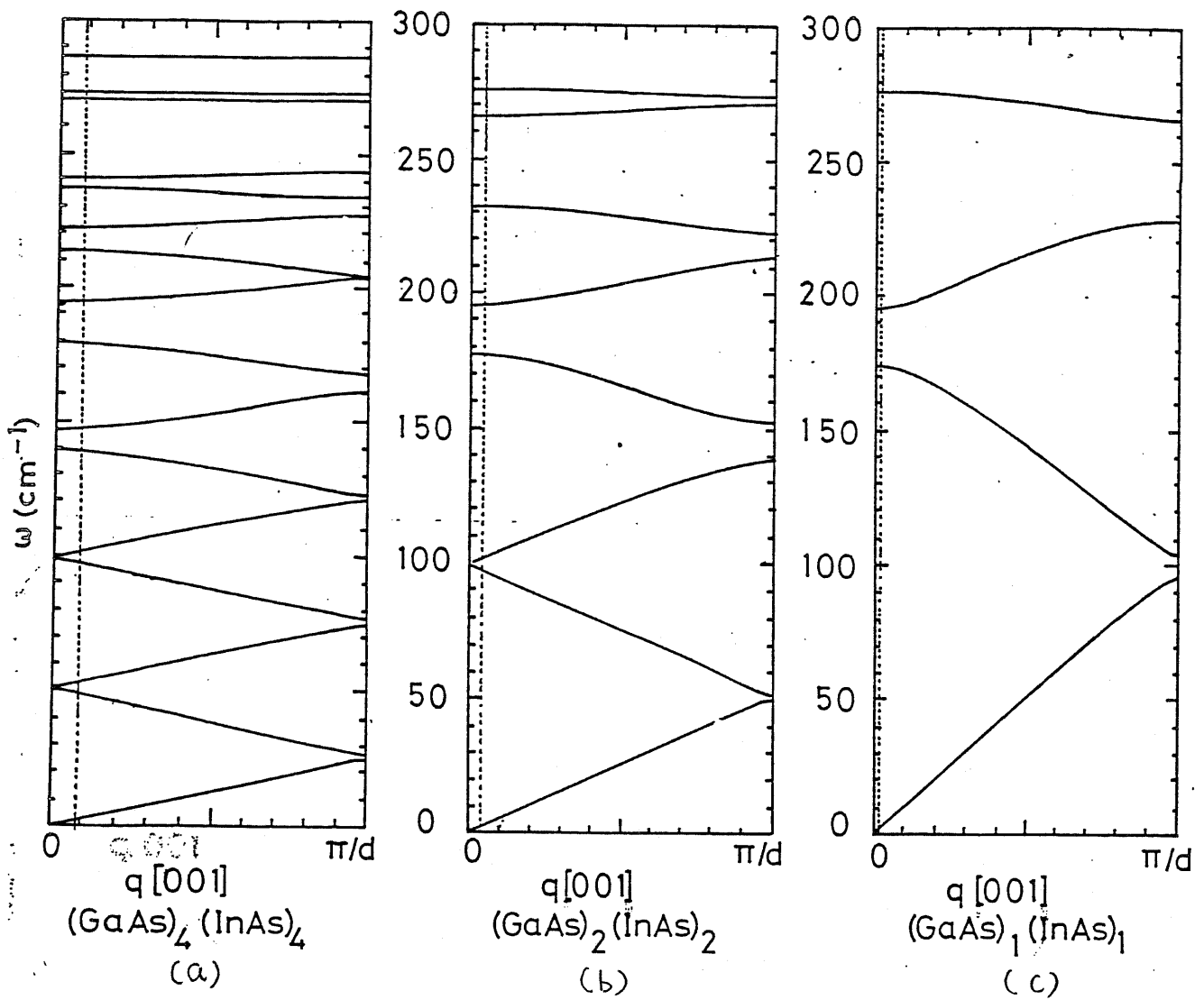


図5-6. 1次元鎖モデルで計算した $(\text{GaAs})_m(\text{InAs})_n$ 超格子のフォノンの分散関係。(a) $m=n=4$, (b) $m=n=2$, (c) $m=n=1$ 。破線は、5145 Åのレーザ線を用いて後方散乱配置で測定したときのフォノンの波動ベクトルを示す。

$$\left. \begin{aligned} G_{\pm} &\equiv K_G^L \left[\exp\left(\pm i \frac{\alpha a_{0G}}{2}\right) - 1 \right] \\ H_{\pm} &\equiv K_H^L \left[\exp\left(\pm i \frac{\beta a_{0I}}{2}\right) - 1 \right] \end{aligned} \right\} \quad (5-19)$$

である。これらの解として、超格子構造における分散関係式

$$\begin{aligned} \cos(qd) &= \cos(\alpha d_1) \cos(\beta d_2) \\ &+ \frac{2(\gamma_+\gamma_-H_+H_- + \delta_+\delta_-G_+G_-)}{\gamma_-\delta_+G_+H_+ + \gamma_+\delta_-G_-H_- - \gamma_-\delta_+G_+H_- - \gamma_+\delta_-G_-H_+} \sin(\alpha d_1) \sin(\beta d_2) \end{aligned} \quad (5-20)$$

が得られる。(GaAs)₁(InAs)₁の場合について、計算結果を、バルクの分散関係とともに図5-5に示す。このように、バルクの結晶では観測されないフォノンが観測されるようになる様子がわかる。図5-6には、(GaAs)₁(InAs)₁、(GaAs)₂(InAs)₂、(GaAs)₄(InAs)₄の場合の計算結果を示す。各周期に対するゾーンの折り返しにより、LAフォノンが周波数域に非常に近い2つのピークとして観測され、またLOフォノンは量子化されたフォノン・モードとなることがよくわかる。さらに、バルク結晶では、GaAsのLOフォノンに相当する最も周波数の高いフォノンの周波数でさえ、超格子の周期によって異なった値をとり、バルクGaAsのLOフォノンの周波数とは異なることがわかる。

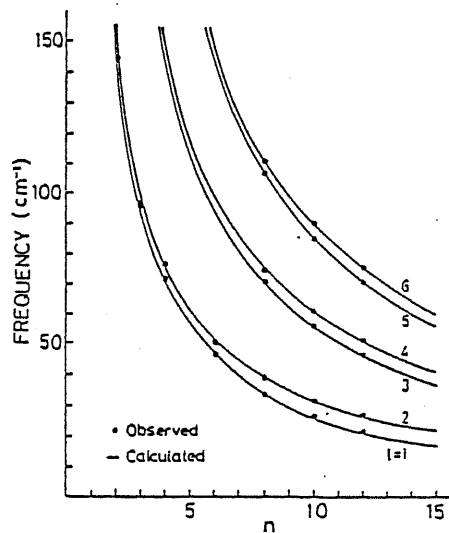


図5-7. $(\text{GaAs})_n(\text{AlAs})_n$ 超格子におけるゾーンの折り返しによる音響モード(\bullet)。実線は、弾性連続体モデルによる計算値。数字は、モードの周波数の小さい方から番号をつけたもの。(Nakayama¹¹⁾による。)

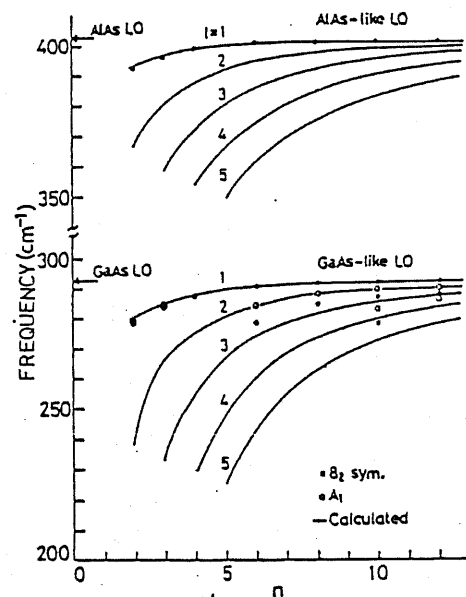


図5-8. $(\text{GaAs})_n(\text{AlAs})_n$ 超格子におけるゾーンの折り返しによる光学モード(\bullet , \circ)。実線は、1次元鎖モデルによる計算値。数字は、モードの周波数の高い方から番号をつけたもの。(Nakayama¹¹⁾による。)

以上、2つのモデルで分散関係を計算したが、格子不整合のほとんではない、GaAs-AlAs 超格子構造において、光学モードに対しては、1次元鎖モデルが、音響モードに対しては、弾性連続体モデルが、実験結果と良く一致することが示されている¹¹⁾。その様子を図5-7と図5-8に示す。この図から、特に、LOモードの最も周波数の高いもの、LAモードの周波数の低いものが、極めて良い一致を示していることがわかる。

5-3. GaAs-InAs 歪超格子構造におけるラマンスペクトル

本研究で用いた $(\text{GaAs})_m(\text{InAs})_n$ 歪超格子は、分子線エピタキシー (MBE; Molecular Beam Epitaxy) によって作製されたもので、GaAs と InAs の層数が等しい ($m=n$) もので、 m, n が 1, 2, 4 といった比較的周期の短いものである。これらの試料が超格子構造をなしていることは、X線回折測定によって確かめられている¹²⁾。

図5-9には、 $(\text{GaAs})_4(\text{InAs})_4$ 超格子の全体的なラマン・スペクトルを示す。B~Dが、LOフォノンのゾーンの折り返しモードであり、特に、Aのピークは、バルク結晶ではGaAsのLOフォノンモード

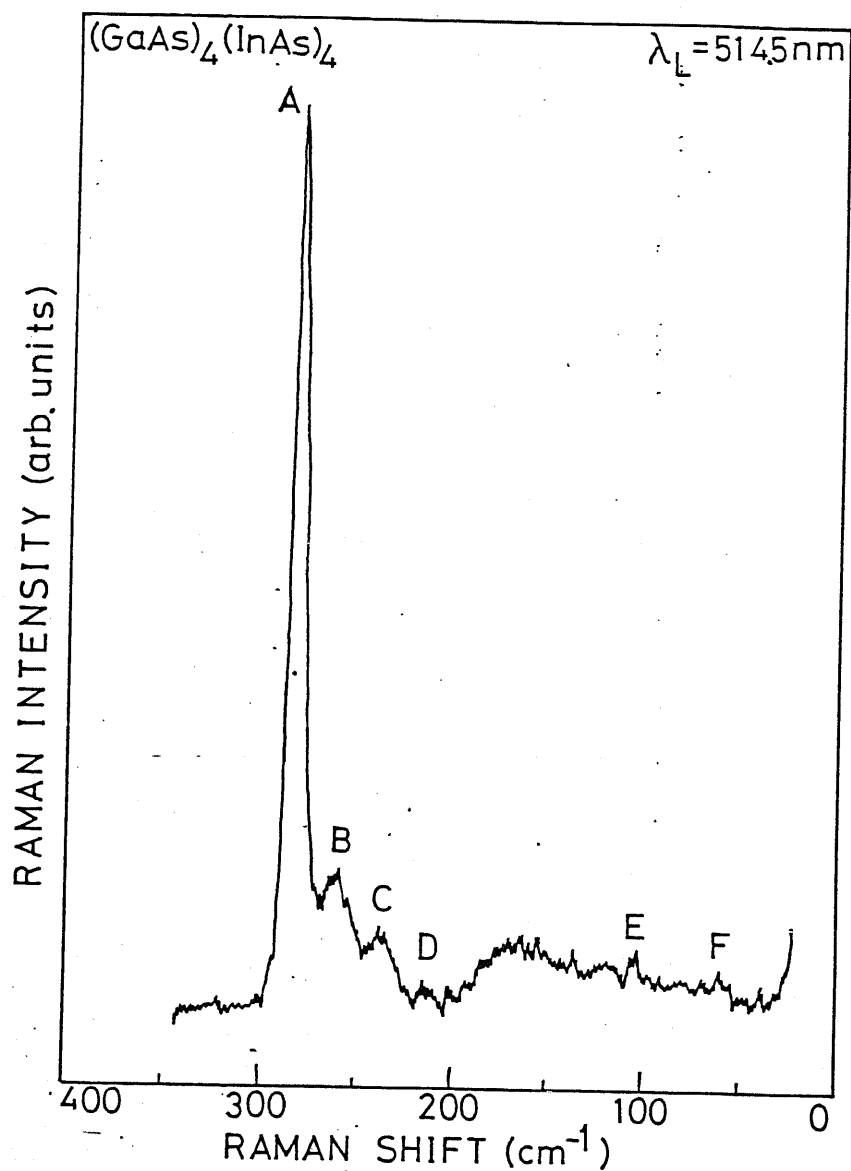


図5-9. $(\text{GaAs})_4(\text{InAs})_4$ 超格子のラマンスペクトル

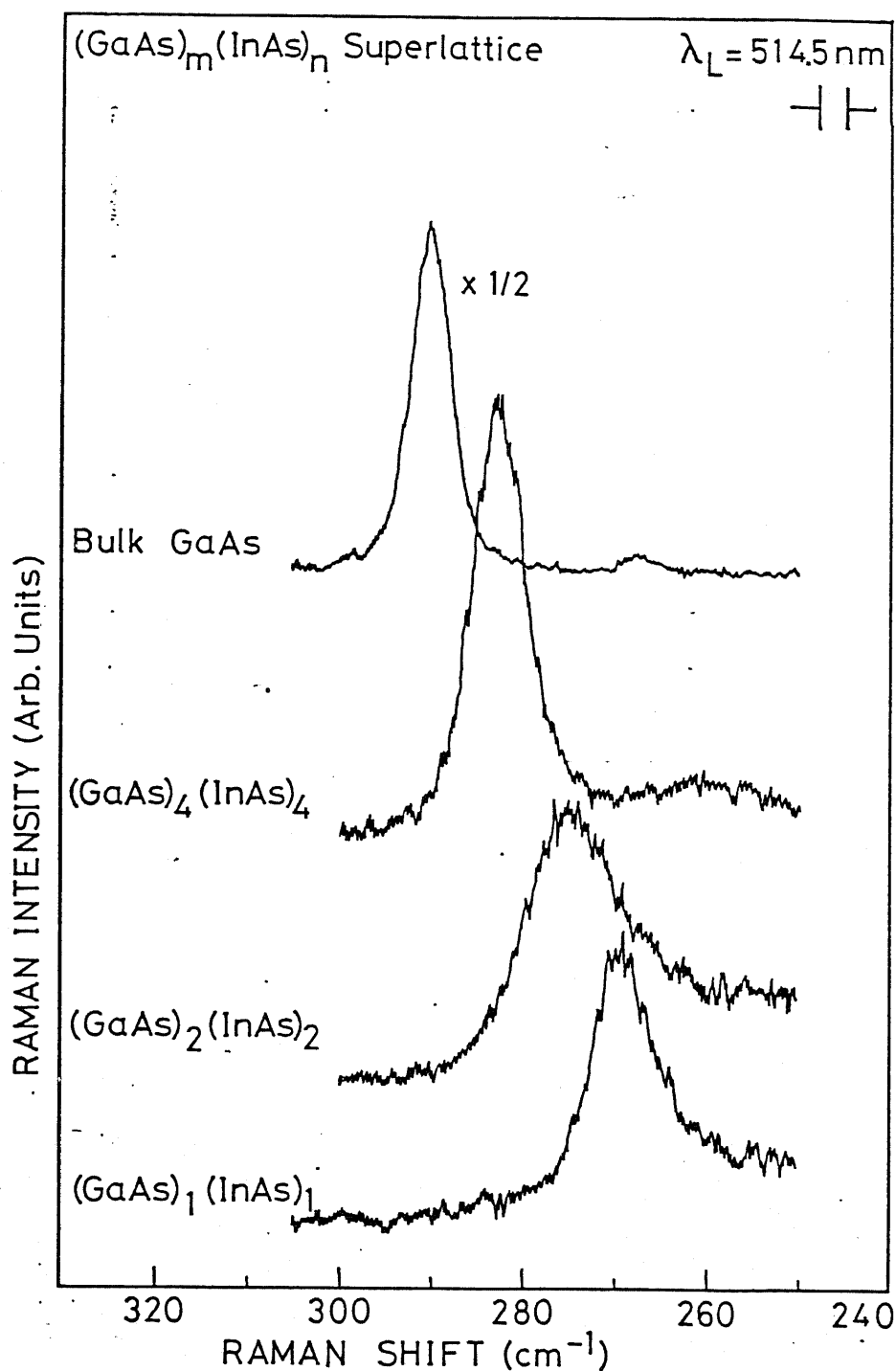


図5-10. (GaAs)_m(InAs)_n 超格子のGaAs LOフォノンのラマンスペクトル。図5-9におけるAのピークを分解能を上げて測定したもの。比較のために、バルクGaAsのLOフォノンのピークも示す。

に相当するものである。E~Fは、LAモードのゾーン折り返しモードであり、このスペクトルでは、分解能が低いため、2つの隣接したピークは分離して観測されず、1つのピークとして現われている。このように、ゾーンの折り返しモードが観測されることから、 $(\text{GaAs})_4(\text{InAs})_4$ が超格子構造をなしていることがわかる。 $(\text{GaAs})_1(\text{InAs})_1$, $(\text{GaAs})_2(\text{InAs})_2$ においても同様なラマン・スペクトルが観測されるが、ここでは図示していない。

以下、バルク結晶のGaAsのLOフォノンモードに相当する最も強いAのピークを詳しく調べて、GaAs層内に蓄積されている応力および歪を評価する。図5-10は、分解能を上げて測定した図5-9におけるAのピークのラマン・スペクトルである。比較のために、バルクGaAsのLOフォノンのラマン・スペクトルも示してある。この図から、層数が小さくなるほど、ピーク周波数は小さくなっていることがわかる。さらに、歪超格子構造のラマン・スペクトルのピーク周波数は、すべてバルクGaAsのLOフォノンのピーク周波数より低いことがわかる。試料に引っ張り応力が加わっている場合、フォノンのピーク周波数は低周波数

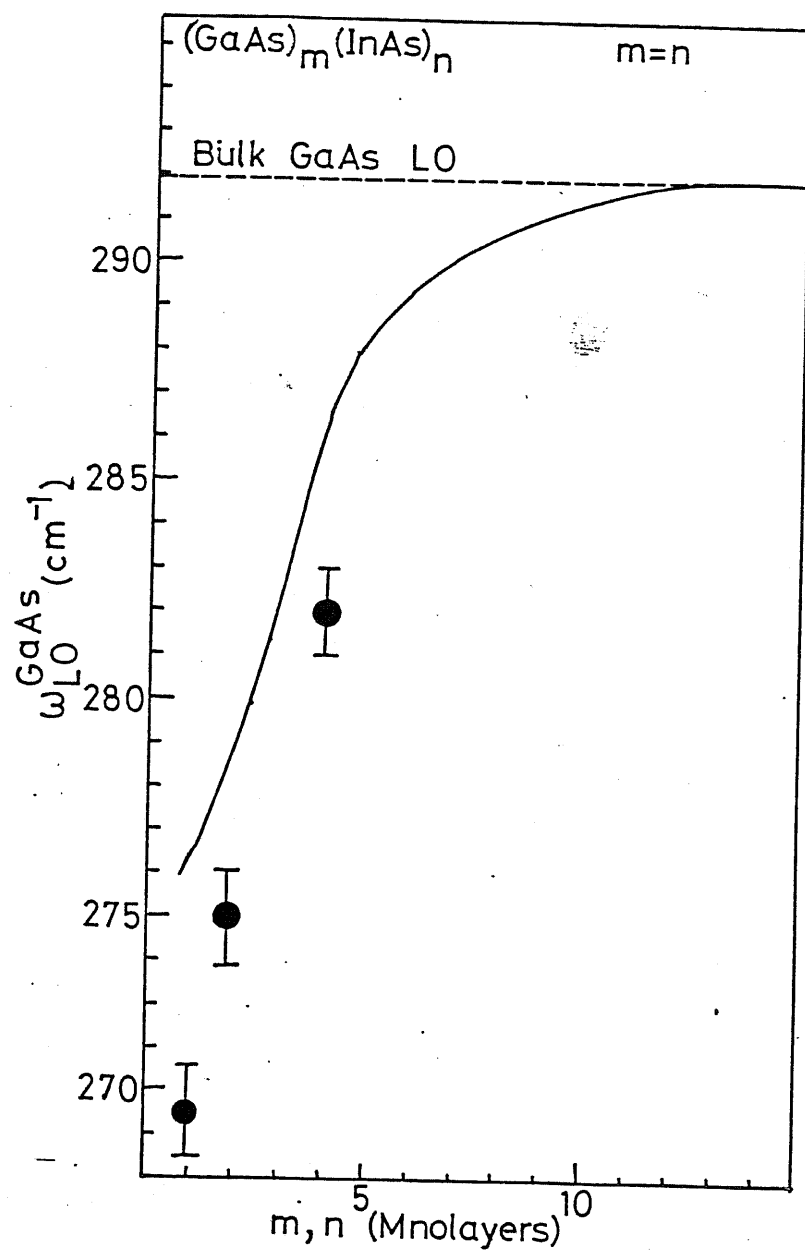


図5-11. $(GaAs)_m(InAs)_n$ 超格子のLOフォノンのゾーンの折り返しによるモードの周波数(●)と1次元鎖モデルによる計算値(実線)、破線は、バルクGaAsのLOフォノン周波数を示す。

表5-3. $(\text{GaAs})_m(\text{InAs})_n$ 歪超格子におけるLOフォノンの
ゾーン折り返しモード周波数の1次元鎖モデルによる計算値と実測値.

m, n	1次元鎖モデル による計算値 (cm^{-1})	実測値 (cm^{-1})	実測値と1次元 鎖モデルによる 計算値との差 (cm^{-1})
1	276.4	270	-6.4
2	279.0	275	-4.0
4	286.5	283	-3.5

側へシフトすることを5-4で示すが、またGaAsとInAsの格子定数の差から考えても、GaAsの格子定数がInAsの格子定数より小さいので、GaAs層には、引っ張り応力が加わっていると考えられる。しかし、5-2で述べた1次元鎖モデルで計算した、ゾーンの折り返しによるLOフォノンモードの最も周波数の高いものは、図5-11に示すように、層数が約10以下と小さい場合、歪が加わっていなくてもゾーンの折り返しにより低周波数側へシフトするのがわかる。したがって、本研究で扱った試料のように各層数が1, 2, 4と小さい場合、バルクGaAsのLOフォノンの周波数からのシフトが、すべて応力によるシフトであると考えすることはできない。よって、ゾーンの折り返し効果によるピーク周波数のシフト量を分離しなければならない。このことから、図5-11に示す1次元鎖モデルによる計算値からのシフト量が、GaAs層に加わった応力によるものであると考えた。このように考えても、ピーク周波数の測定値は、1次元鎖モデルによる計算値より低周波数側にあり、引っ張り応力が加わっていると考えることができる。この場合のシフト量を表5-3に示す。これからわかるように、応力によるシフト量は、GaAs、

InAs の層数が大きくなるほど小さくなることわかる。

5-4. レーザ・ラマン分光法による応力・歪の測定

5-3 で得られたフォノン周波数のシフト量から応力および歪を求める方法について述べる。

結晶に応力を加えて、原子の平衡位置を変化させた場合、原子の作るポテンシャルの形状の非調和性のため、格子振動の周波数は変化する。

これは、結晶を剛体イオンモデルで考えると、格子振動の力定数が体積依存性を有するために、フォノン周波数も体積依存性をもつと解釈することができる。たとえば、第6章で行なう実験のように、結晶に静水圧を加えた場合、ある基準振動 $(q1, \mu)$ の周波数は、その振動モードのグリユナイゼン定数 $\gamma_{q1, \mu}$ を用いて、

$$\begin{aligned}\gamma_{q1, \mu} &= - \frac{\partial [\ln \{\omega_{\mu}(q1)\}]}{\partial \ln V} \\ &= - \frac{V}{\omega_{\mu}(q1)} \frac{\partial \omega_{\mu}(q1)}{\partial V}\end{aligned}\quad (5-21)$$

で表わされる。ここで $\partial V / V$ は、結晶の圧力による体積変化率を表わしている。モードのグリユナイゼン定数 $\gamma_{q1, \mu}$ は、第6章においては、

Gap のTOフォノンとLOフォノンについて求めるが、元素半導体と2元化合物半導体については、ほとんどの結晶について実験的に求められている。¹³⁾

ここで扱っている歪超格子構造のように、2軸性の応力あるいは、1軸性の応力が加わった場合には、格子振動の力定数 K_{ik} の変化が歪 ϵ_{im} に比例するという仮定のもとで、以下で述べる現象論的なパラメータ α, β, γ を用いて、フォノンの周波数と歪の関係が求められている。以下にそれを Cerdeira¹³⁾ の定式化に基づいて計算する。

歪がない場合、ダイヤモンド構造を有している半導体結晶の $q_l = 0$ (Γ点) における光学フォノンは、結晶の立方対称性のために3重縮退している。たとえば、1軸性応力がこの結晶に加えると、立方対称性は失われ、3重縮退はとけることになる。さらに、応力の静水圧成分によるシフト量が現われてくる。歪が存在している場合、ダイヤモンド型結晶の $q_l = 0$ (Γ点) の3重縮退した光学モードに対する運動方程式は、次のようになる。

$$\begin{aligned} \bar{m} \ddot{u}_i &= -\sum_k K_{ik} u_k \\ &= \left(-K_{ii}^{(0)} u_i + \sum_{k, l, m} \frac{\partial K_{ik}}{\partial \varepsilon_{lm}} \varepsilon_{lm} u_k \right) \end{aligned} \quad (5-22)$$

ここに、 u_i は単位胞内の2つの原子の相対変位の i 成分を表わし、 \bar{m} は2つの原子の換算質量である。 i, k, l, m などは、結晶軸方向にとった座標成分 x, y, z を表わし、 K_{ik} は格子振動の力定数、 ε_{lm} は歪である。

$$K_{ii}^{(0)} = \bar{m} \omega_0^2 \quad (5-23)$$

は、歪がないときの F_{2g} モード(ダイヤモンド型結晶)の実効的な力定数で ω_0 は歪がないときのフォノン周波数を示す。 $(\partial K_{ik} / \partial \varepsilon_{lm}) \varepsilon_{lm}$ は、加わった歪 ε_{lm} による力定数の変化で、次の関係がある。

$$\frac{\partial K_{ik}}{\partial \varepsilon_{lm}} \varepsilon_{lm} = K_{iklm}^{(1)} \varepsilon_{lm} = K_{ikml}^{(1)} \varepsilon_{ml} \quad (5-24)$$

$K_{iklm}^{(1)}$ は K_{ik} の ε_{lm} による1階の偏微分であることを表わしている。結晶の対称性を考慮すると、立方結晶に対しては、 $K^{(1)}$ テンソルに、ただ3つの独立な成分があることがわかる。それを：

$$\left. \begin{aligned} K_{xxxx}^{(1)} &= K_{yyyy}^{(1)} = K_{zzzz}^{(1)} = \bar{m} p \\ K_{xoyy}^{(1)} &= K_{yyzz}^{(1)} = K_{zzxx}^{(1)} = \bar{m} q \\ K_{xyxy}^{(1)} &= K_{yzyz}^{(1)} = K_{zxzx}^{(1)} = \bar{m} r \end{aligned} \right\} \quad (5-25)$$

式(5-22)と式(5-24), (5-25)を考えると、歪が加わっている場合の

光学フォノンの周波数を解として持つ次の永年方程式が導かれる。

$$\begin{vmatrix} \rho \epsilon_{xx} + \rho (\epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) - \lambda & 2\rho \epsilon_{xy} & 2\rho \epsilon_{xz} \\ 2\rho \epsilon_{xy} & \rho \epsilon_{yy} + \rho (\epsilon_{zz} + \epsilon_{xx}) - \lambda & 2\rho \epsilon_{yz} \\ 2\rho \epsilon_{xz} & 2\rho \epsilon_{yz} & \rho \epsilon_{zz} + \rho (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (5-26)$$

ここで

$$\lambda = \omega^2 - \omega_0^2 \quad (5-27)$$

である。 ω_0 は歪がないときのフォノン周波数、 ω は歪が加わったときのフォノン周波数である。 $\omega \approx \omega_0$ のとき式(5-27)は、

$$\omega \approx \omega_0 + \lambda / 2\omega_0 \quad (5-28)$$

となる。

GaAs や InAs のようなせん歪鉛鉛構造を持つⅢ-Ⅴ族化合物半導体においては、長距離クーロン力によって、 $q=0$ の近くで3重縮退している光学フォノンは、2重縮退しているTOフォノンと縮退していないLOフォノンに分裂する。このLO-TO分裂は、本質的に歪に対して独立である。実際、第6章で述べるように、GaPに静水圧を加えた場合、

かなり高圧力になると必ずかにLO-TO分裂は減少するが、ほとんど変化しないことが示される。したがって、せん田鉛鉍構造を有する半導体に歪が加わったときのフォノン同波数は、ダイヤモンド構造の場合に得られた式(5-26) - (5-28)に、LO-TO分裂を加えることによって得られる。本研究における実験配置では、ラマン散乱測定は、後方散乱配置で行なっており、超格子構造の面指数は(001)であるから、図5-12に示すように、 x, y, z 軸をとると、LOモードは、原格子 z 方向に変位することに対応し、TOモードは、 xy 面内、すなわち界面に平行な面内での変位に対応している。

さて、応力テンソルの成分 X_{ij} と歪テンソルの成分 ϵ_{ij} は、応力テンソルと歪テンソルが、各々2階のテンソルであるから、4階の弾性コンプライアンス定数テンソル S_{ijkl} を用いて結びつけられる。せん田鉛鉍構造を有する結晶では、その対称性から次式のようなになる。⁽¹⁴⁾

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \\ \epsilon_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44}/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_{xx} \\ X_{yy} \\ X_{zz} \\ X_{yz} \\ X_{zx} \\ X_{xy} \end{bmatrix} \quad (5-29)$$

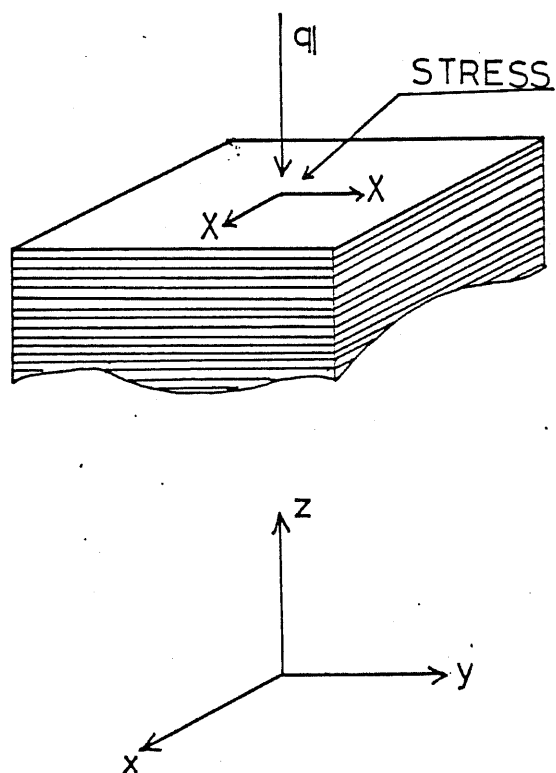


図5-12. 計算における座標軸のとり方と2軸性応力および
フォノンの波動ベクトル

超格子構造の場合、図5-12に示すように、2軸性応力が界面に平行な

x 面内に加わっていると考えられるから、応力テンソル成分を

$$\left. \begin{aligned} X_{xx} &= X_{yy} = X \\ X_{zz} &= X_{yz} = X_{zx} = X_{xy} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (5-30)$$

とすると、式(5-29)から

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{xx} &= \epsilon_{yy} = (S_{11} + S_{12}) X \\ \epsilon_{zz} &= 2 S_{12} X \\ \epsilon_{yz} &= \epsilon_{zx} = \epsilon_{xy} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (5-31)$$

が得られる。式(5-26)の永年方程式を式(5-30), (5-31)を用い

て解くと2重縮退した解と非縮退の解が得られる。図5-12のような配置

を考えると、加わっている応力の対称性を考えて、2重縮退した解がTO

フォノンに、非縮退の解がLOフォノンに、各々対応することになる。

したがって、LO-TO分裂を考慮して次式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} \omega^{TO} &= \omega_0^{TO} + 2\Delta\omega_H + \frac{1}{3}\Delta\omega \quad (2 \text{ 重縮退}) \\ \omega^{LO} &= \omega_0^{LO} + 2\Delta\omega_H - \frac{2}{3}\Delta\omega \quad (\text{非縮退}) \end{aligned} \right\} \quad (5-32)$$

ここに、

$$\left. \begin{aligned} \Delta\omega_H &= \frac{X}{6\omega_0} (p+2g)(S_{11}+2S_{12}) \\ \Delta\omega &= \omega_{TO} - \omega_{LO} = \frac{X}{2\omega_0} (p-g)(S_{11}-S_{12}) \end{aligned} \right\} \quad (5-33)$$

であり、添字の 0 は、応力が加あっていないときの値であることを示す。

このようにして、光学フォノンの周波数のシフト量を測定することにより、現象論的なパラメータ α と弾性コンプライアンス定数 S_{11} , S_{12} を用いて応力 χ が計算でき、さらに、式 (5-31) から歪が求められることになる。また歪は、各層の格子定数を用いて、

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{xx}^i &= \varepsilon_{yy}^i = \frac{a_x^i - a_{0i}}{a_{0i}} \\ \varepsilon_{zz}^i &= \frac{a_z^i - a_{0i}}{a_{0i}} \end{aligned} \right\} \quad (5-34)$$

で表わされる量である。ここに、 i は GaAs または InAs を示し、 a_{0i} はバルクの格子定数、 a_{\perp} は、超格子構造において、成長方向 (z 方向) に垂直な面内、すなわち界面に平行な面内での格子定数、 a_z は、超格子構造において、成長方向 (z 方向) に沿った格子定数である。

表 5-4 に、計算に用いた格定数の値を示し、表 5-5 に計算結果を示す。

また、歪の大きさを層数に対して示したのが図 5-13 である。

これらのことから、レーザ・ラマン分光法によって GaAs - InAs 歪超格子構造の GaAs 層内に蓄積されている応力を測定すると、界面に平行に 2 軸性の引っ張り応力が加あっていて、その大きさは、約 1.5 ~

表5-4. 応力を求める際に用いたパラメータの値^{13), 15)}

	GaAs	InAs
ω_0^{LO} (sec ⁻¹)	5.50×10^{13}	4.55×10^{13}
p' (sec ⁻¹)	-4.02×10^{27}	-1.98×10^{27}
g (sec ⁻¹)	-6.14×10^{27}	-4.35×10^{27}
S_{11} (cm ² /dyne)	1.18×10^{-12}	1.95×10^{-12}
S_{12} (cm ² /dyne)	-3.65×10^{-13}	-6.85×10^{-13}

表5-5. ラマンスペクトルから求めた(GaAs)_m(InAs)_n歪超格子のGaAs層の応力と歪

m, n	1	2	4
X (dyne/cm ²)	2.71×10^{10}	1.71×10^{10}	1.54×10^{10}
$\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}$ (%)	2.20	1.39	1.25
ϵ_{zz} (%)	-1.98	-1.25	-1.12

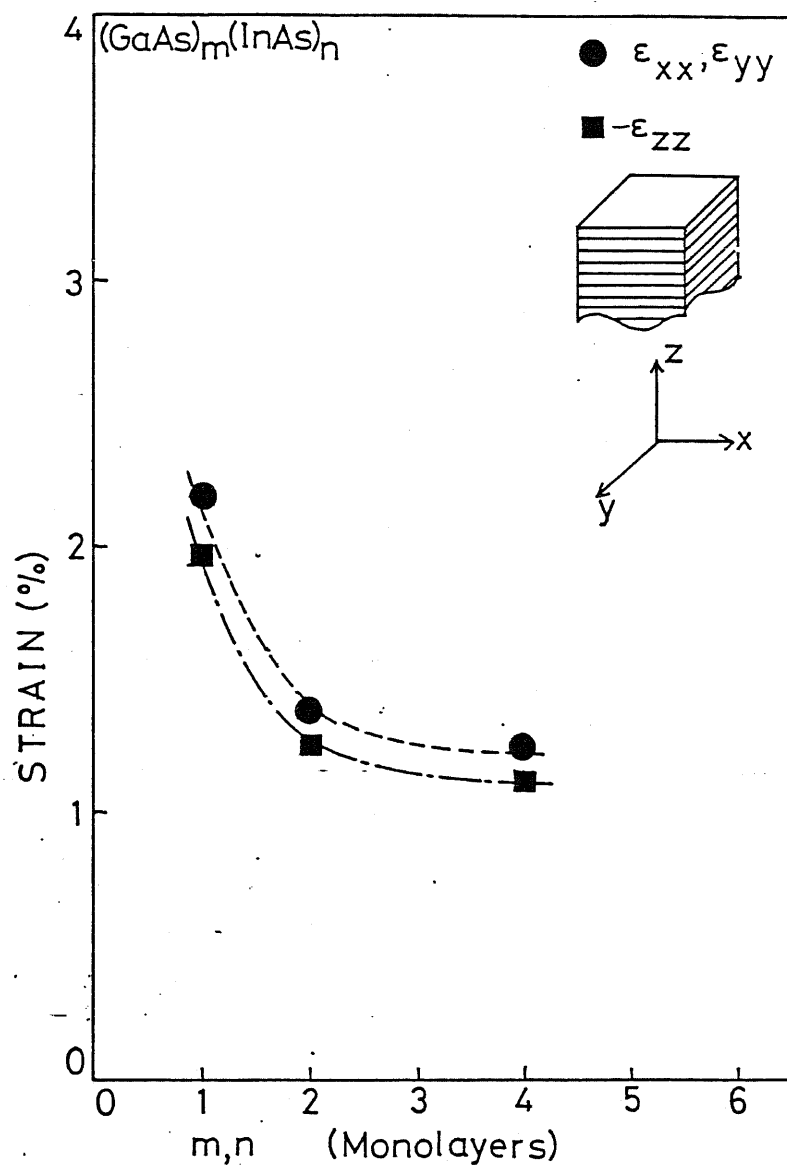


図5-13. レーザラマン分光法により求めた $(\text{GaAs})_m(\text{InAs})_n$ 歪超格子構造におけるGaAs層の歪。

2.7×10^{10} dyne/cm²で、これに対応する成長方向に沿った歪 ϵ_{zz} は、
 約 $-1.1 \sim -2.0\%$ 、界面に平行な面内の歪 $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}$ は、約 $1.2 \sim 2.2\%$
 であることがわかった。さらに、これらの応力や歪の大きさは、層数が
 増加するとき小さくなる傾向があることがわかった。

5-5. GaAs-InAs 歪超格子構造における歪の計算

5-5-1. Osbourn モデル¹⁶⁾による歪の計算

(GaAs)_m(InAs)_n 歪超格子構造においては、GaAs と InAs の
 格子定数の差から考えて、GaAs 層には2軸性引張り応力が、InAs
 層には2軸性圧縮応力が加わっていると考えられる。各層を弾性連続体
 と考えると、このことは、GaAs 層は成長方向に縮んでおり、InAs 層
 は成長方向に伸びていることになる。超格子構造において、界面に平行
 な面内での格子定数 a_{\perp} は、Osbourn¹⁶⁾によって定式化されており、そ
 れを (GaAs)_m(InAs)_n 歪超格子構造に適用すると、

$$a_{\perp}^G = a_{0G} \left[1 + \frac{f G_I d_I}{G_G d_G + G_I d_I} \right]$$

$$a_{\perp}^I = a_{0I} \left[1 - \frac{f G_G d_G}{G_G d_G + G_I d_I} \right]$$

(5-35)

となる。ここで α_{0G} , α_{0I} は, GaAs と InAs のバルブ結晶の格子定数, d_G , d_I は, GaAs 層と InAs 層の厚さを表わしている。 f は, 格子不整であり,

$$f = \frac{\alpha_{0I} - \alpha_{0G}}{(\alpha_{0G} + \alpha_{0I})/2} \quad (5-36)$$

で与えられる。 G_G と G_I は GaAs と InAs のせん断応力係数 (剛性率) であり, 各層において

$$G = C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \quad (5-37)$$

で与えられる。 C_{11} , C_{12} は, 弾性ステイフネス定数で, 式 (5-29) で与えられた弾性コンプライアンス定数テンソルの逆行列の成分に相当する。式 (5-35) において, GaAs と InAs の界面に平行な面内の格子定数が等しくならなければならない。すなわち,

$$\alpha_{\perp}^G = \alpha_{\perp}^I \quad (5-38)$$

が成立する。 $(\text{GaAs})_m (\text{InAs})_n$ 歪超格子構造で, $m=n$ の場合,

式 (5-35) は, 式 (5-38) を用いて,

$$\begin{aligned} \alpha_{\perp}^G = \alpha_{\perp}^I &= \alpha_{0G} \left[1 + \frac{f G_I \alpha_{0I}}{G_G \alpha_{0G} + G_I \alpha_{0I}} \right] \\ &= \alpha_{0I} \left[1 - \frac{f G_G \alpha_{0G}}{G_G \alpha_{0G} + G_I \alpha_{0I}} \right] \end{aligned} \quad (5-39)$$

表5-6. Osbourn のモデルによる計算に用いた定数の値⁷⁾

	GaAs	InAs
$a_0 (\text{\AA})$	5.6419	6.058
$C_{11} (\text{dyne/cm}^2)$	1.188×10^{12}	8.329×10^{11}
$C_{12} (\text{dyne/cm}^2)$	5.38×10^{11}	4.526×10^{11}

表5-7. Osbourn のモデルによつて計算した $(\text{GaAs})_m(\text{InAs})_n$ 歪超格子における歪

	GaAs 層	InAs 層
$\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy} (\%)$	2.90	-4.21

となる。界面に平行な面内での歪 ε_{xx} , ε_{yy} は、

GaAs 層で

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_I^0 - a_{0G}}{a_{0G}}$$

InAs 層で

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_I^0 - a_{0I}}{a_{0I}}$$

(5-40)

で表わされる。GaAs と InAs の格子定数 a_{0G} , a_{0I} と弾性スティフネス定数 C_{11} , C_{12} として表5-6の値を用いて計算すると、表5-7に示す歪の値が得られる。式(5-39)を見るとわかるように、このモデルでは、GaAs の層数 m と InAs の層数 n が等しいとき、歪 ε_{xx} , ε_{yy} に層数依存性は入っておらず、どのような膜厚に対しても、歪 ε_{xx} , ε_{yy} は一定である。したがって、このモデルでは、5-4で述べた歪の層数依存性を説明することができない。そこで、原子的尺度からみて、原子結合およびその結合間角の変形に基づいたモデルを提案し、計算を行なう。

5-5-2. 原子間結合、結合間角の変形に基づくモデル

四面体配置をしている結晶の短距離価電子力を記述する最も便利なのは、価電子力場 (Valence Force Field; 以下 VFF と略する) 近

似である。¹⁷⁾ この方法では、すべての原子間力を結合の伸縮の力と偏角の力に分解する。このVFF近似は、Murgaravessが、ダイヤモンド型結晶について最初に定式化している。さらに、この定式をMartin¹⁵⁾が、あまり重要でない力を無視することによって簡単化している。図5-14のような四面体構造を考えると、単位胞当りの歪エネルギーは、次式で与えられる。¹⁷⁾

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 k_r (\Delta r_i)^2 + \sum_{s=1}^3 \left[\frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} k_\theta^s (r \Delta \theta_{ij}^s)^2 + \sum_{i,j \neq i} k_{r\theta}^{s^2} (\Delta r_i^s) (r \Delta \theta_{ij}^s)^2 + \sum_{i,j > i} k_{rr}^s (\Delta r_i^s) (\Delta r_j^s) \right] \quad (5-41)$$

$k_r, k_\theta, k_{r\theta}, k_{rr}$ は、各種の変形に対する力定数である。各原子の結合は、 $i, j = 1, 2, 3, 4$ で表わされ、 r は、全く歪んでいないときの結合長である。 Δr_i^s はS原子のi結合の長さの変化分、 $\Delta \theta_{ij}^s$ は、S原子のi結合、j結合間の角度の変化分である。

ここで扱うGaAs, InAsのように、イオン結合性を有するせん亜鉛鉱型結晶に対しては、イオン性の効果を力定数 $k_r, k_\theta, k_{r\theta}, k_{rr}$ に含ませることによって、式(5-41)と全く同じ式で表わされる。これらの力定数は、Keating¹⁸⁾によって、弾性ステイフネス定数と次のように

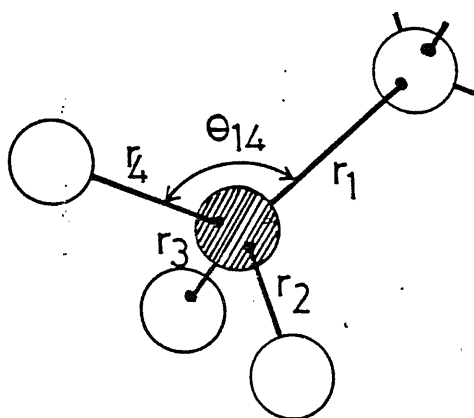


図5-14. モデルで考えた四面体構造, r_i はボンドの長さ.

θ_{ij} は, ボンド r_i と r_j の間の角を表わす.

表5-8. モデル計算に用いた各定数の値¹⁵⁾

	GaAs	InAs
$a_0 (\text{\AA})$	5.6419	6.058
α (dyne/cm)	4.119×10^4	3.518×10^4
β (dyne/cm)	8.95×10^3	5.50×10^3

関係づけられている。

$$\left. \begin{aligned} C_{11} &= (\sqrt{3}/12r)(k_r + 6k_{rr} + 12k_\theta) - 0.0829Sc_0 \\ C_{12} &= (\sqrt{3}/12r)(k_r + 6k_{rr} - 6k_\theta) - 0.136Sc_0 \end{aligned} \right\} \quad (5-42)$$

ここで、

$$\left. \begin{aligned} C_{44} &= C_{44}' - C\zeta^2 \\ C_{44}' &= (\sqrt{3}/12r)(k_r - 2k_{rr} + 2k_\theta + 8k_{r\theta''}) - 0.136Sc_0 \\ C &= (\sqrt{3}/12r)(k_r - 2k_{rr} + 8k_\theta + 6k_{r\theta''}) - 0.266Sc_0 \\ \zeta &= (1/C)[(\sqrt{3}/12r)(k_r - 2k_{rr} - 4k_\theta - 4k_{r\theta''}) - 0.294Sc_0] \\ k_{r\theta''} &= k_{r\theta'}/\sqrt{2} \\ S &= Z^*{}^2/\epsilon \\ C_0 &= e^2/r^4 \end{aligned} \right\} \quad (5-43)$$

Z^* はイオンの持つ有効電荷、 ϵ は誘電率、 e は電子の電荷である。こ

れらの弾性的な定数を以下で、さらに簡単化する。式(5-41)のVFF

エネルギーは、ボンド・ベクトル $|\mathbf{r}_i^s$ 、 $|\mathbf{r}_i^s$ のスカラー変化量 $\Delta(|\mathbf{r}_i^s \cdot \mathbf{r}_i^s|)$

のみを含むとすると、歪エネルギーは、

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \alpha \left(\frac{3}{4r^2} \right) \sum_{i=1}^4 \left[\Delta(|\mathbf{r}_i^1 \cdot \mathbf{r}_i^1|) \right]^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{s=1}^2 \beta^s \left(\frac{3}{4r^2} \right) \sum_{i,j=1}^4 \left[\Delta(|\mathbf{r}_i^s \cdot \mathbf{r}_j^s|) \right]^2 \end{aligned} \quad (5-44)$$

で表わされる。第1項は、ボンドの伸縮によるエネルギーを、第2項は、

ボンドの偏角によるエネルギーを表わしており、 α_i , β^s は各々、ボンド伸縮の力定数、ボンド偏角の力定数である。式(5-44)を単に、ボンドの伸縮による歪エネルギーとボンドの偏角による歪エネルギーの和と考えると、ある一つのボンド i の伸縮による歪エネルギーは

$$U_i^s = \frac{1}{2} \alpha_i \left(\frac{3}{4 d_{0i}^2} \right) (d_i^2 - d_{0i}^2)^2 \quad (5-45)$$

ボンド i とボンド j の間の角の偏角による歪エネルギーは、

$$U_{ij}^b = \frac{1}{2} \beta_{ij} \left(\frac{3}{4 d_{0i} d_{0j}} \right) (d_i d_j \cos \theta_{ij} - d_{0i} d_{0j} \cos \theta_0)^2 \quad (5-46)$$

で表わされる。 d_i , d_j は、ボンド i , j の長さ、 θ_{ij} は、ボンド i とボンド j の間の角、 α_i は、ボンド i の伸縮の力定数、 β_{ij} は、ボンド i とボンド j の間の角の偏角の力定数である、 d_{0i} , d_{0j} , θ_0 は、それぞれ、歪んでいないときの、すなわち、バルクのボンド長、結合角で、

$$\left. \begin{aligned} d_{0i} &= (\sqrt{3}/4) a_{0i} \\ \theta_0 &= \cos^{-1}(-1/3) = 109.47^\circ \end{aligned} \right\} \quad (5-47)$$

a_{0i} は、バルクの格子定数である。式(5-45), (5-46)のエネルギーを、単位セル中に含まれるすべてのボンドとすべての角に対しての和をとると、単位セルの歪エネルギー U_{total} が求まる。

$$U_{\text{total}} = \sum_{\text{unit cell}} (U_i^s + U_{ir}^b) \quad (5-48)$$

表5-8に計算に用いた諸定数を示す。GaAs-InAs 歪超格子構造について、この歪エネルギーを計算する場合、偏角の力定数で Ga 原子と In 原子で挟まれた As 原子のなす角、つまり Ga-As-In の角に対するものが必要になってくる。これは、GaAs と InAs の値の平均値

$$\beta_{\text{Ga-As-In}} = (\beta_{\text{GaAs}} + \beta_{\text{InAs}}) / 2 \text{ を用いた。}$$

超格子構造の歪エネルギーを考える場合に、まず、格子不整合によってボンドが切れないという仮定をおく。このような仮定をしなければならぬのは、このモデルが原子的尺度に基づいて計算するモデルであるので、ボンドの切れ方を定量的に取り入れるのが困難だからである。このような仮定をおくとき、図5-15に示すような原子配列において、次の2つの条件が満足されなければならない。

- ① 斜線をほどしたIの面とIIの面は、垂直でなければならない。
 - ② AB間の長さ \overline{AB} とCD間の長さ \overline{CD} は等しくなければならない。
- ① の条件から、 \overline{AB} , \overline{BE} , \overline{CE} , \overline{DE} , $\angle AEB$, $\angle CED$ が定まると $\angle AEC$, $\angle AED$, $\angle BEC$, $\angle BED$ は決まる。② の条件から、

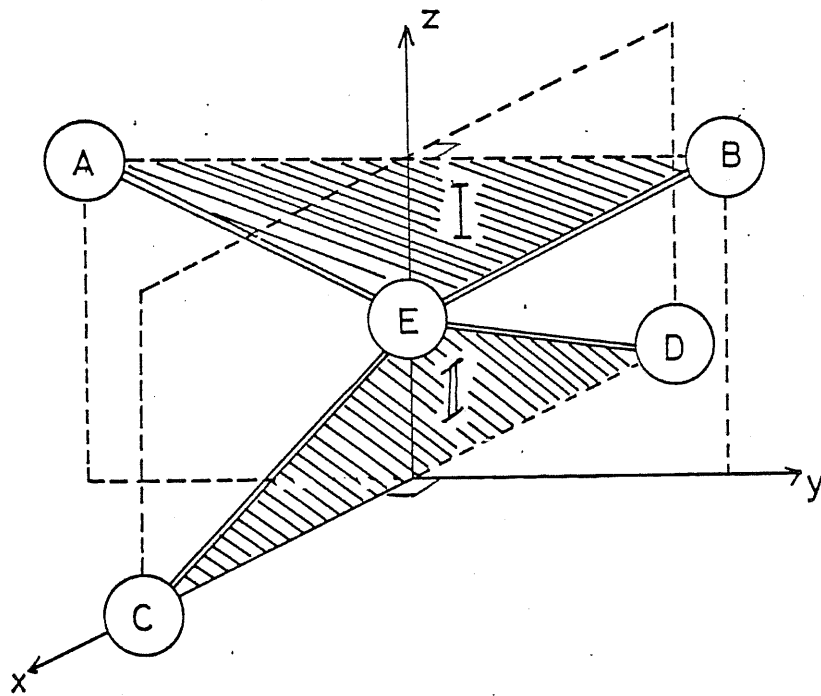


図5-15 モデル計算で仮定した条件の説明図.

\overline{AE} , \overline{BE} , \overline{CE} , \overline{DE} が定まると、 $\angle AEB$ と $\angle CED$ は、独立ではな
 くなる。このようにして、計算には、単位セル内のすべてのボンド、す
 べての角が、独立なパラメータとなるわけではなく、このパラメータの数を
 減らすことができる。さらに、超格子構造の並進対称性、鏡映対称性
 を考慮することによって、独立に変化し得るパラメータの数は、もっと少
 なくなる。図5-16には、 $(GaAs)_m(InAs)_n$ 歪超格子構造で、 $m =$
 $n = 1, 2, 4$ の場合について、その原子配列を模式的に示したものであ
 る。ボンドの上の数字は、それぞれが等価なボンドを示し、アルファベ
 ットは、それぞれが等価なボンド間角を示したものである。実際の原子
 配列とこの模式的に描いた原子配列の記号の関係を図5-17に示す。
 図5-16で、破線で示したのが、 $GaAs / InAs$ 界面であり、この図は、
 単位セル1個のみを書いている。これを空間的に繰り返し並べていくこ
 とによって、超格子構造を作ることができる。その際の並進対称性、鏡
 映対称性から等価なボンドとボンド間角が図5-16のようになるわけであ
 る。さて、計算例を最も簡単な $(GaAs)_1(InAs)_1$ の場合について説
 明する。図5-16において、先に示した条件(1)から

$(\text{GaAs})_m(\text{InAs})_n$

○ Ga
 ● In
 ● As

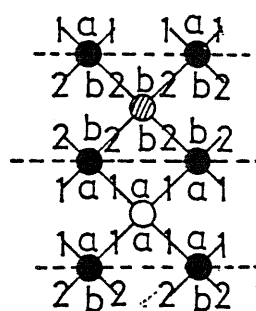
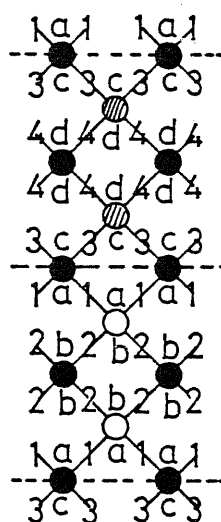
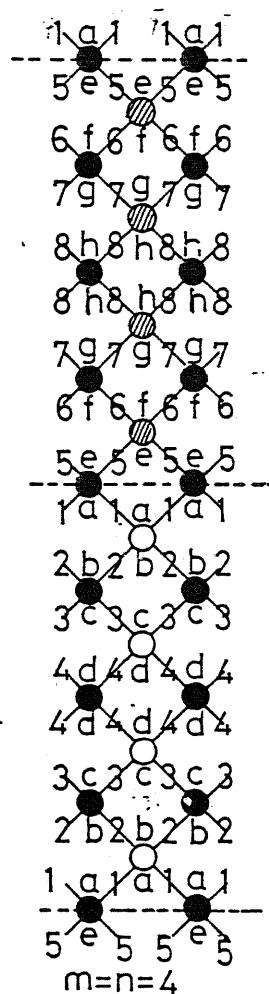

 $m=n=1$

 $m=n=2$

 $m=n=4$

図5-16. $(\text{GaAs})_m(\text{InAs})_n$ 歪超格子構造の原子配列の模式図。
 記号は、図5-17にしたがって定義した。破線は、GaAs/InAs
 界面を表わす。

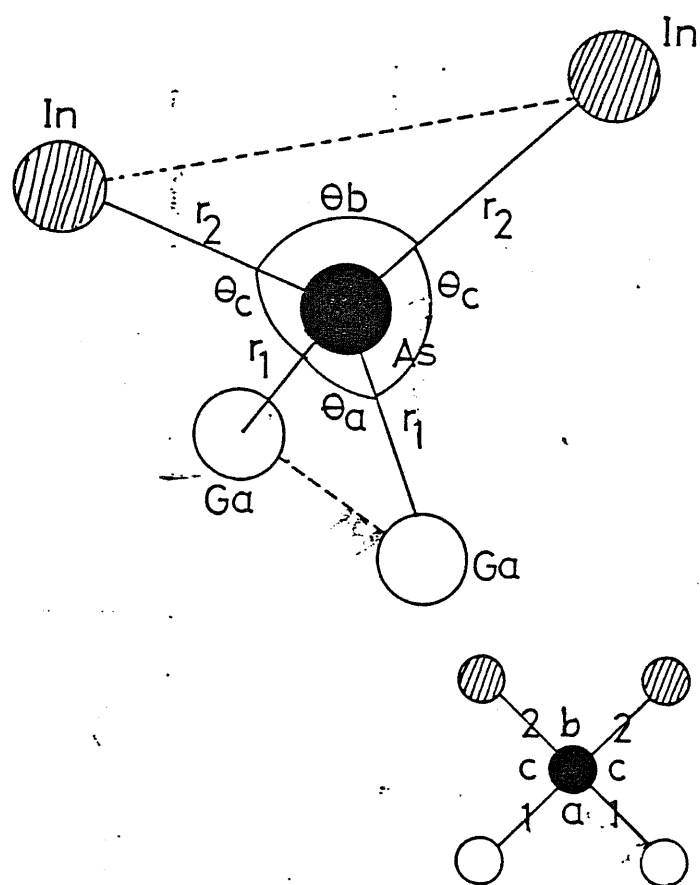


図5-17. 図5-16 で用いた記号と実際の原子結合および
その間の角との関係.

$$\left. \begin{aligned}
 d_1^2 \cos \theta_c &= -d_1 \cos \frac{\theta_a}{2} \cdot d_2 \cos \frac{\theta_a}{2} \\
 d_2^2 \cos \theta_d &= -d_2 \cos \frac{\theta_b}{2} \cdot d_2 \cos \frac{\theta_b}{2} \\
 d_1 d_2 \cos \theta_e &= -d_1 \cos \frac{\theta_a}{2} \cdot d_2 \cos \frac{\theta_b}{2}
 \end{aligned} \right\} \quad (5-49)$$

なる関係が出てくる。さらに条件 (2) から

$$d_1 \sin \frac{\theta_a}{2} = d_2 \sin \frac{\theta_b}{2} \quad (5-50)$$

が得られる。これらの関係式を用いると、独立に変化し得るパラメータは、 d_1, d_2, θ_a の3つであり、他のパラメータは、 d_1, d_2, θ_a を用いて表わすことができる。 $(\text{GaAs})_1(\text{InAs})_1$ の単位セル内には、 d_1 ボンドと d_2 ボンドが4つずつ、 $\theta_a, \theta_b, \theta_c, \theta_d$ が4つずつ、 θ_e が8つ含まれているので、単位セル内の歪エネルギーは、

$$U_{\text{total}} = 4(U_1^s + U_2^s + U_a^b + U_b^b + U_c^b + U_d^b) + 8U_e^b \quad (5-51)$$

で計算される。 U_i^s, U_i^b は、それぞれ、ボンド伸縮とボンド偏角による歪エネルギーで、式 (5-45); (5-46) から求められる。同様にして、

$(\text{GaAs})_2(\text{InAs})_2$ の場合は、 $d_1, d_2, d_3, d_4, \theta_a$ の5つのパラメータが、 $(\text{GaAs})_4(\text{InAs})_4$ の場合は、 $d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6, d_7, d_8,$

θ_a の9つのパラメータが独立となる。これらの独立なパラメータの値を
 変化させ、単位セルの歪エネルギー U_{total} が最小になるような計算を行
 なう。その計算結果を表5-9に示す。結果は、変化分の%表示で示
 してある。この計算結果に基づいて、GaAs層における成長方向に沿った
 方向の歪 ϵ_{zz} および、界面に平行な面内の歪 ϵ_{xx} , ϵ_{yy} を超格子の層数に
 対して示したのが、図5-18である。この図には、5-4でレーザ・ラ
 マン分光法により求めた歪と、5-5-1で Osbourn のモデル¹⁶⁾によっ
 て計算した歪も書き加えてある。

表5-9. 原子的尺度から見たモデルで計算した $(\text{GaAs})_m(\text{InAs})_n$ 歪起格子における格子の变形。数値は%で示してある。記号は、図5-16, 図5-17に基づく。

m=n=1		m=n=2		m=n=4	
$U=2.78 \times 10^{-14} (\text{dyne cm})$		$U=2.89 \times 10^{-14} (\text{dyne cm})$		$U=3.29 \times 10^{-14} (\text{dyne cm})$	
r_1	+0.83	r_1	+0.81	r_1	+1.18
		r_2	+1.00	r_2	+0.95
				r_3	+0.96
				r_4	+1.06
r_2	-1.03	r_3	-1.02	r_5	-1.59
		r_4	-1.20	r_6	-0.99
				r_7	-1.01
				r_8	-1.22
θ_a	+2.99	θ_a	+3.00	θ_a	+2.29
		θ_b	+2.69	θ_b	+2.64
				θ_c	+2.63
				θ_d	+2.48
θ_b	-4.66	θ_c	-4.70	θ_e	-4.03
		θ_d	-4.13	θ_f	-4.84
				θ_g	-4.82
				θ_h	-4.52
a_{\perp}^{GaAs}	+2.82	a_{\perp}^{GaAs}	+2.80	a_{\perp}^{GaAs}	+2.72
a_{\perp}^{InAs}	-4.24	a_{\perp}^{GaAs}	-4.26	a_{\perp}^{GaAs}	-4.33
a_z^{GaAs}	-3.28	a_z^{InAs}	-3.01	a_z^{InAs}	-2.42
a_z^{InAs}	+5.10	a_z^{InAs}	+4.91	a_z^{InAs}	+4.78

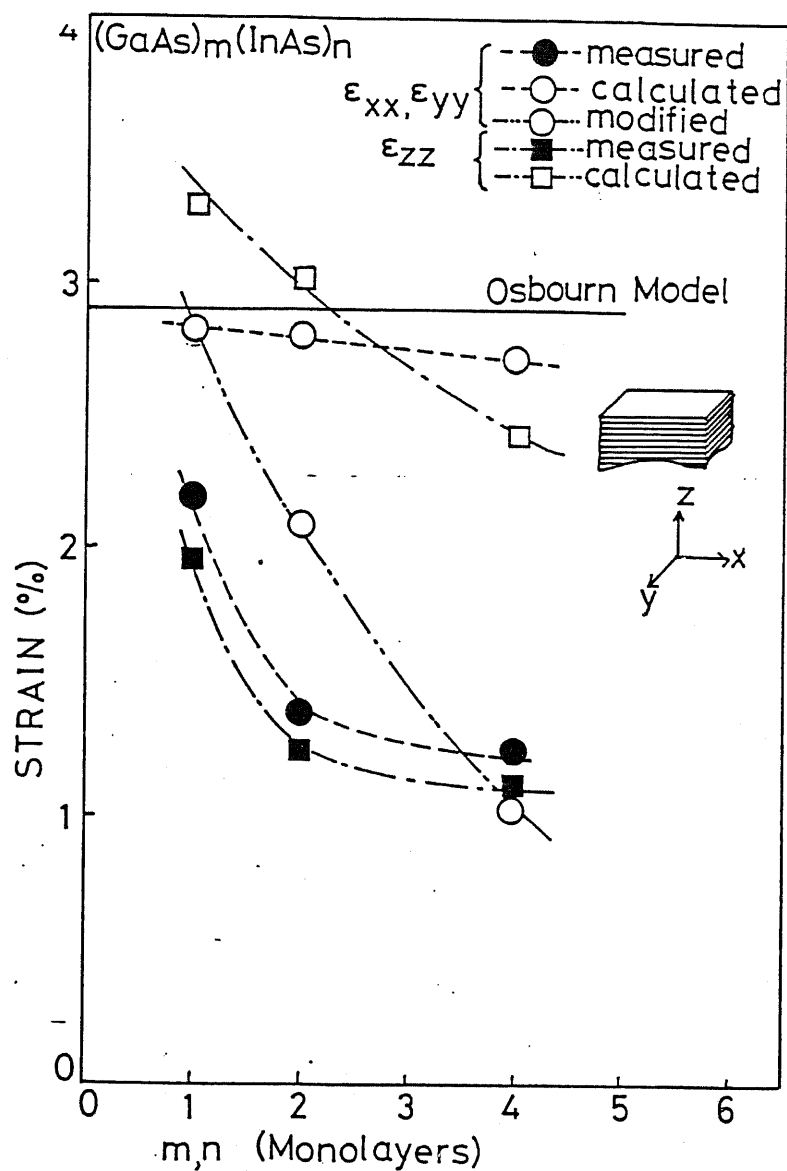


図5-18 原子的尺度から見たモデルで計算した歪(○, □)と実測された歪(●, ■)。(—○—)は、 $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}$ に深さ方向分布を持たせて修正を加えたもの。実線は、Osbornモデルで計算した歪 $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}$ 。

5-6. モデル計算に基づく測定結果の解析

5-5で得られた計算結果と、計算値は、全体的に実測値より大きい値を示しており、 ϵ_{zz} に関しては、その層数依存性が実測値と定性的に良く合うことがわかる。

しかし、 ϵ_{xx} 、 ϵ_{yy} に関しては、計算値も実測値と同様に、層数の増加に対して減少する傾向は示すが、実測値ほどの大きい層数依存性は得られなかった。

この原因として、モデルの計算で仮定した条件②が考えられる。

この条件は、どの原子結合も切れないという条件に相当している。この結果として生じるのは、界面に平行な面内の格子定数 a_{\perp} が、超格子全体にわたって等しくなることである。したがって、このモデルによる計算においては、

界面に平行な面内での格子定数 a_{\parallel} は、エネルギー的に最も安定な値に固定され、歪の緩和は、主に成長方向に沿った格子定数 a_z の方へ入っていくことになる。そのため、歪の層数依存性は、成長方向に沿った歪 ε_{zz} に比べて、界面に平行な面内での歪 ε_{xx} , ε_{yy} の方が小さくなっているわけである。しかし、実際には、界面から離れるに従って、格子定数は、バルクの値に近づいていく事が予想される。これは、格子不整合のある2種類の半導体でヘテロ接合を形成した場合、上に形成した半導体は、その厚さが十分に厚くなると、界面から十分に離れたところでは、バルクと同じ結晶構造になることからわかる。

そこで、計算で得られた界面に平行な面内の歪に修正を加える。極端な場合として、計算された歪が、界面と界面に最も近い原子面で有効であり、それより内部では、バルクの格子定数をとるものとする。このように、上記のモデルで計算した歪の値を、深さ方向に対して重みづけ平均をとって計算したのが、図5-18に2点鎖線で示した曲線である。より極端な歪の分布を仮定したために、層数依存性は、実測値の場合より極端になっているが、層数の増加に対する歪の減少という傾向は、顕著に現わ

れるようになる。

このような計算結果から、次のようなことが言える。

(1) 計算した歪の層数依存性は、層数増加とともに減少する傾向があり、

これは、レーザ・ラマン分光法で測定した歪の層数依存性と定性的に一致する。

(2) 一般的に、歪の計算値の方が、実測値よりも大きな値になる。

(3) 歪の層数依存性は、成長方向に沿った歪に対しては、その変化の様子が、実測値に良く似ているが、界面に平行な面内での歪に対しては、深さ方向に分布を持たせなければ、実測値ほど大きな層数依存性はみられない。

(4) Osbourn のモデルで計算した歪は、その大きさは、ここで提案したモデルで計算した歪の大きさと良く一致するが、Osbourn のモデルの性格から、その層数に対する依存性は、現われない。

(5) 界面に平行な面内に関して、その歪の深さ方向分布を考えると、歪の層数依存性は、深さ方向に一様としたときよりも大きくなった。

(6) レーザ・ラマン分光法で測定した歪は、成長方向に沿った歪と ϵ_{zz} より

も界面に平行な面内での歪 ϵ_{xx} , ϵ_{yy} の方が大きくなるが、モデルによる計算では、むしろ ϵ_{zz} の方が ϵ_{xx} , ϵ_{yy} よりも大きくなった。

(1) に関しては、このモデルが、実測した歪の層数依存性を比較的よく説明できることを示している。(2) の理由としては、超格子構造のフォノン振動数を計算したモデルが 1 次元鎖モデルであり、なお、最近接原子間の力定数のみしか考慮していないこと、歪を導出するときの定数である γ , β や S_{11} , S_{12} などバルクの値を用いたことが考えられる。フォノンの振動数を計算した 1 次元鎖モデルについては、前述したように、格子不整合のほとんどない GaAs-AlAs 超格子構造については、計算値と実測値が良く一致することが報告されているので、これは、ほとんど問題がない。応力を 10 フォノンのピーク周波数のシフト量から算出するのに用いたパラメータ γ , β については、これらがバルク結晶について実験的に求められた値であることから、超格子構造のように、各層の厚さが原子層単位の薄い状態であるときに、これらのパラメータ γ , β の値が正確であるかどうかは疑問である。また、弾性コンプライアンス定数 S_{11} , S_{12} も、各物質を弾性連続体であるとしたときのバルクの値であることから、

ここで提示したモデルのように、原子的尺度に基づいて結晶構造の歪を計算するような場合に、その値が必ずしも正確ではない。さらに、ここでのモデルでは、原子結合は切断されないという仮定のもとに計算を行なっているため、実際に超格子構造の原子結合が切断されるようなことが生じると、歪は緩和されて小さくなるはずである。このようなことから、実測値の歪の値は、モデルによる計算値よりも小さくなっていると解釈できる。

(3) と (5) に関しては、ここでのモデルが、原子結合が切断されないことを前提にしていることから生じている。つまり、原子結合が切断されないという条件は、界面に平行な面内での格子定数 a_{\perp} が、超格子構造全体にあって等しいことを導く。したがって、界面に平行な面内での歪 ε_{xx} , ε_{yy} の層数に対する変化は小さくなり、歪エネルギーを最小にすることは、主として成長方向に沿った歪 ε_{zz} の変化によってなされていて、この歪 ε_{zz} の層数依存性の方が大きくなっているわけである。実際、前述したように界面に平行な面内での歪 ε_{xx} , ε_{yy} に深さ方向分布を持たせると、その層数依存性は大きくなる。ここでは、計算の簡単化のために、界面から原子面が2つ以上離れたところでは、バルクの格子定数をとると

したために、層数依存性は、実測値より大きくなった。実測値の層数依存性は、ちょうどこの2つの場合の中間の大きさであり、この両者の中間の格子緩和が生じていると考えられる。(4)のOsbornのモデルは、歪超格子構造の各層の層数が等しいときには、歪の層数依存性がでてこない。計算値としては、ここで提案したモデルと比較的良く一致するが、ここで得られたような歪の層数依存性をOsbornのモデルで説明することはできない。(6)に関しては、ここで提案したモデルに修正を加えた際、界面に平行な面内での歪 ϵ_{xx} , ϵ_{yy} に対してのみ修正を加えたが、成長方向に沿った歪 ϵ_{zz} に関しては、修正をほどきしていないからであると考えられる。成長方向に沿った歪 ϵ_{zz} は、このモデルで比較的良く表現されていることになるが、原子間結合の切断が ϵ_{zz} にも影響をおよぼしてくるとすれば、実際にはこの歪の大きさ ϵ_{zz} は、幾分小さくなることが予想される。このことが、モデルによる計算値とレーザ・ラマン分光法による実測値では、 ϵ_{xx} , ϵ_{yy} と ϵ_{zz} の大小関係が異なっている理由と考えられる。

以上のことは、実測したGaAs層の歪や応力に対して述べたことで

ある。InAs 層に対するこのような歪は、図5-9に示すように、

InAs の光学モードのゾーンの折り返しによるフォノンのピークが弱い
ために、詳細に議論することはできない。しかし、モデルによる歪の計
算から次のようなことが言える。

- (a) 原子間結合距離の変形も、結合間角の変形も InAs 層の方が GaAs
層よりも大きい。
 - (b) 各層に対して、原子間結合距離の変形よりも、結合間角の変形の方が
大きい。
 - (c) 歪の大きさは、界面で最も大きく、内部になるにしたがって小さくな
る。
- (a) に関しては、たとえば $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 混晶半導体においても、In-As
結合の方が Ga-As 結合よりも柔軟であることが報告されているから、
加えられた応力による歪は、InAs 層で大きく、GaAs 層で小さくなる
と解釈できる。(b) に関しては、原子間結合の伸縮によるエネルギーよ
り結合角の偏角によるエネルギーの方が小さく、したがって、格子の変形
は、主に結合間角の変形によってなされていることを示唆している。

(c) については、界面で、GaAs と InAs の格子定数を一致させるような大きな変形が生じ、内部になるにしたがって、ある原子に着目したときの周囲が、バルクの場合に近くなるので、格子定数もバルクの値に近くなり、歪が小さくなっていると解釈できる。このことは、モデルで計算した界面に平行な面内の歪 ϵ_{xx} , ϵ_{yy} に深さ方向分布をもたせて修正を加えたことが妥当である裏付けにもなる。

5-7. 第5章の結論

(GaAs) $_m$ (InAs) $_n$ ($m=n=1, 2, 4$) 歪超格子の応力、歪を評価して以下のことが明らかになった。

(i) 超格子構造において、ゾーンの折り返し効果を考慮し、1次元鎖モデルでフォノン振動数を計算した。この結果、層数が減少するとLOフォノン振動数は低くなることがわかった。この計算値とラマン分光法により測定したフォノン振動数の差から見積ったGaAs 層の応力の値は、約 $1.5 \sim 2.7 \times 10^{10}$ dyne/cm² の引張り応力であり(歪にすると約 1.1 ~ 2.2%)、その値は層数増加に對して減少する傾向を示す。

(2) 原子間結合およびその結合間角の変化による歪エネルギーを基にしたモデルを提案し、歪を計算すると、層数の増加に対して歪が小さくなる傾向は、測定結果と良く一致した。しかし、界面に平行な面内での歪に対しては、実測値ほど大きな層数依存性は得られなかった。その原因として、モデル計算の際仮定した原子結合が切断されないという条件が考えられ、この条件をゆるめて修正を加えると、より大きな層数依存性が得られ、実測値と比較的良く一致した。

(3) 以上のことから、GaAs層には2軸性の引っ張り応力、InAs層には2軸性の圧縮応力が加わっており、その応力による歪は、界面で最も大きく、界面から離れるほど小さくなることがわかった。また歪の大きさは、InAs層内での値が、GaAs層内での値より大きく、その歪は、原子間結合の伸縮よりも、むしろ結合間角の偏角によるところが大きいことが明らかになった。

参考文献

- 1) H. Nishi, T. Inada, J. Saito and S. Hi Yamizu: The 14th Conference on Solid State Devices, Tokyo (1982) 213.
- 2) J. W. Matthew and A. E. Blakeslee: J. Cryst. Growth 27 (1974) 118.
- 3) J. Vac. Sci. Tech. (1985) に最近の Review がある。
- 4) B. Jusserand, P. Voisin, M. Voos, L. L. Chang, E. E. Mendez and L. Esaki: Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 678.
- 5) H. Kawabe, H. Nishi, Y. Bamba, T. Sakurai and H. Hashimoto: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L431.
- 6) S. M. Rytov: Akust. Zh. 2 (1956) 71.
- 7) 生駒俊明他 "最新化合物半導体ハンドブック" (サイエンスフォーラム社, (1982).
- 8) A. S. Barker, Jr., J. L. Merz and A.C. Gossard: Phys. Rev. B17 (1978) 3181.
- 9) J. L. T. Waugh and G. Dolling: Phys. Rev. 132 (1963) 2410.
- 10) R. Carles, N. Saint-Cricq, J. B. Renucci, M. A. Renucci and A. Zwick: Phys. Rev. B22 (1980) 4804.
- 11) 中山正昭, 加藤 弘, 久保田親治, 佐野直虎: 電気学会電資材料研究会資料 EFM85-41 p.51.
- 12) H. Ohno and H. Hasegawa: Private Communication.
- 13) F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak and M. Cardona: Phys. Rev. B5 (1972) 580.
- 14) C. Kittel: "Introduction to Solid State Physics" (second Ed. Wiley, 1956).

- 15) R. M. Martin: Phys. Rev. B1 (1970) 4005.
- 16) G. C. Osbourn: J. Appl. Phys. 53 (1982) 1586.
- 17) M. J. P. Musgrave and J. A. Pople: Proc. Roy. Soc. (london) A268 (1962) 474.
- 18) P. N. Keating: Phys. Rev. 145 (1966) 637.

第6章 高圧力下におけるGaP/Siのラマン散乱

6-1. 序

圧力は、温度とともに、半導体の物性を測定する際にパラメータとして変え得る状態量のひとつである。しかし、温度に比べて圧力を変化させることは、技術的にも困難さがあったため、あまり行なわれていなかった。しかし、ダイヤモンドアンビル¹⁾の開発によって、高圧力が簡単な装置でしかも手軽に達成できるようになってから、高圧力下における半導体物性の測定が行なわれるようになってきた。しかも、ダイヤモンドを利用してゐるために、光学的な実験が可能になったのも、ラマン散乱やフオルミネセンスなどの測定を可能にする大きな利点である。

Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体の高圧力下におけるラマン散乱は、グリュナイゼン定数を求めることにはじまった。今までには、このようなⅢ-Ⅴ族化合物半導体の極めてあずかな物性の測定のみが行なわれているだけである。特に混晶半導体になると、高圧力下における実験の報告は、非常に少ない。また、ヘテロ接合、MIS構造、超格子構造などの系に圧力を

加えた実験に関しては、これまでにほとんど報告がない。しかし、化合物半導体に圧力を加えた様々の実験を行なうことは、これまでには知り得なかった半導体の物性を探ることを可能にし、また物性定数の決定や γ も、第5章で述べたような応力を評価する上での基礎となり得る。

本章の目的は、化合物半導体やそのヘテロ接合に圧力を加えてラマンスペクトルを測定することにより、様々の物性を詳しく調べたり、第5章で述べた応力の評価に対する基礎的な知見を得ることにある。

まず最初に、高圧力の発生とその圧力の測定法について述べ、III-V族化合物半導体が高圧力の下にどのように振る舞うかを概観したあと、バルク GaP の高圧力下におけるラマン散乱について、後の GaP/Si の場合と対比させるために述べる。次に、ヘテロ界面に応力が加わっている GaP/Si に静水圧を加えてラマンスペクトルを測定し、応力評価の基礎となるような知見を述べる。なお、このようなヘテロ接合に、圧力を加えてラマンスペクトルの測定を行なった例は、これまでにはほとんど報告されていない。

6-2. 高圧力の発生

6-2-1. タイヤモンドアンビル装置

本章で述べる実験での高圧力発生は、すべてタイヤモンドアンビルによって行なった。タイヤモンドアンビルは、次のような多くの利点を持っている。

- (1) タイヤモンドを用いているため、従来の炭化タングステン(WC)の高圧力発生装置より原理的に高い圧力が発生できる。
- (2) 可視光や赤外線などの光に対して透明であるため、ラマン散乱などの光学的測定が可能である。
- (3) Mo K α 線などのX線、 γ 線の吸収が少ない。
- (4) 重量約3kg、容積約 $50 \times 100 \times 200 \text{ mm}^3$ といったように小型軽量である。
- (5) 比較的簡単に静水圧が発生できる。
- (6) 発生可能な圧力範囲、使用温度範囲が広い(圧力 \sim 数十GPa, 温度1 \sim 1000K)。

タイヤモンドアンビルは、圧力を変数として変えられる"圧力セル"

であり、多くの測定装置と組み合わせて使うことが可能である。

測定手段に応じて様々な形のダイヤモンドアンビルが考案されているが、その基本とするところは皆同じである。本研究に用いたダイヤモンドアンビル装置を図6-1に示す。ダイヤモンドアンビルは、Bridgmanの考案した対向型アンビルの原理に基づいている。図6-1に示したのは、NBS ("アメリカ国立度量衡局" の略称) 型²⁾と呼ばれるもので、ねじを回転させることによりばねが縮み、この力がレバーを通じてダイヤモンドの張り付けてあるピストンを押し上げる構造になっている。圧力は、 $(F)/(A)$ で定義されるから、高圧力を発生するには、原理的に力を大きくするか、面積を小さくすればよい。前者の方法を用いると装置が大型化するので、ダイヤモンドアンビルは後者の方法を取り、全体としてのエネルギーは小さくても、その集中度を高めることにより高圧力を発生している。

図6-2には、図6-1に示したダイヤモンド部分の拡大図を示す。ブリリアント・カットの底を平らに削った0.3カラットの宝石用ダイヤモンド2個の間に試料を挟んで押しつけるようになっている。本研究の場

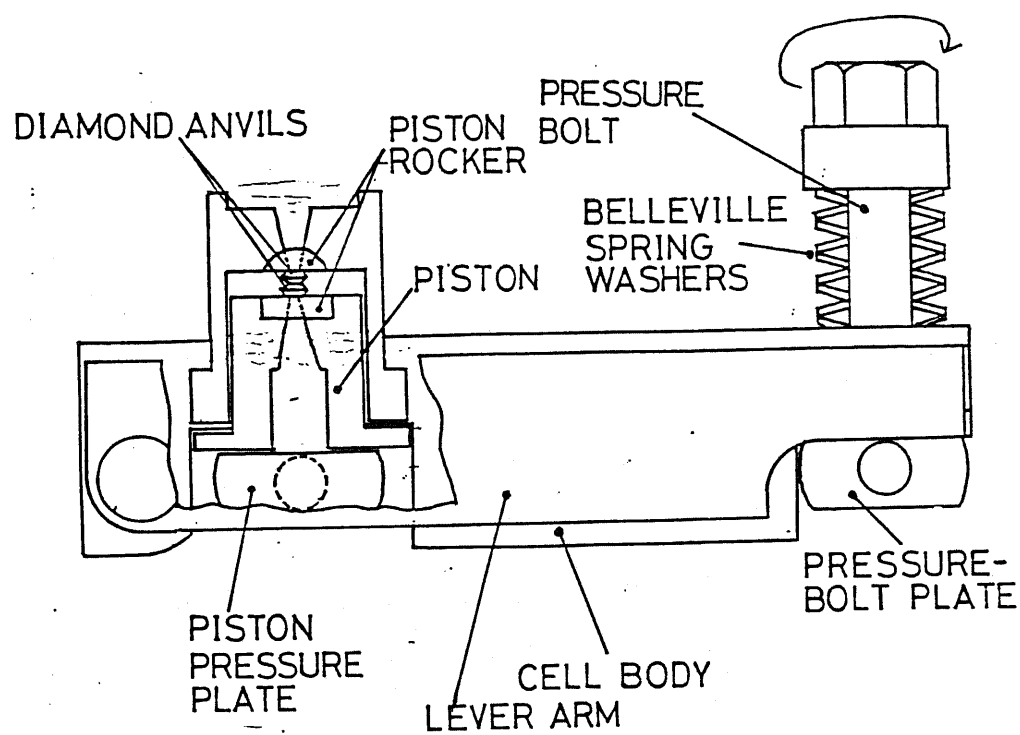


図6-1 本研究で用いたダイヤモンドアンビル装置

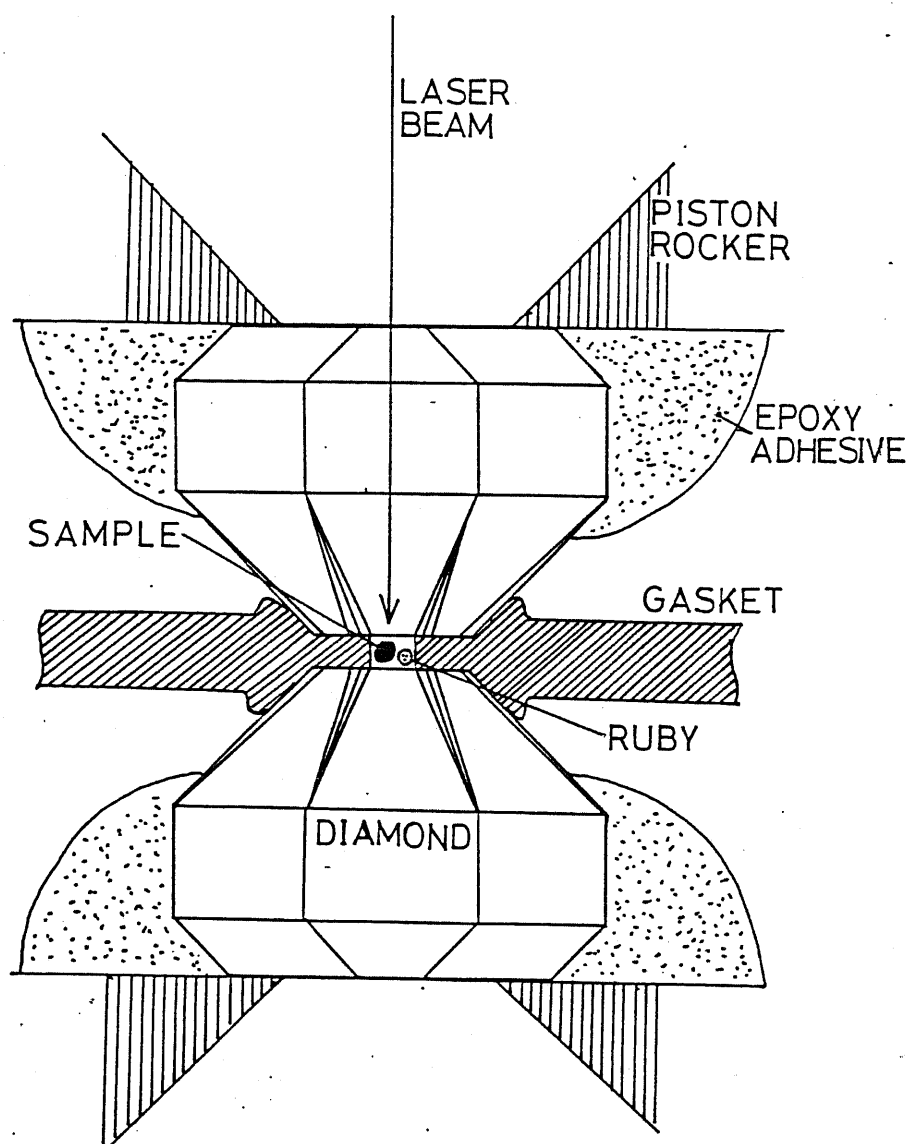


図6-2 本研究に用いたダイヤモンドアンビルの
試料部分の拡大図

合のように固体の試料を加圧するには、直径0.3 mm程度の穴のあいたステンレス製ガスケット板をダイヤモンドの間に挟み、穴の中に試料と圧力測定用ルビーを入れ、圧力伝達媒体となる流体で穴を満たして圧縮することにより、純粋な静水圧を試料に加えることができる。

6-2-2. 圧力の測定法

圧力は、前述したように単位面積当りの力であるから、ダイヤモンドに加えた荷重をダイヤモンド先端の面積で割れば、平均的な圧力が求まる。しかし、ガスケットを用いた場合は、ダイヤモンドに加えられた荷重の大部分は、ガスケットを加圧するのに費やされるため、この方法は使えない。そこで、従来は、NaClのような圧力と体積の関係が半理論的にかなりよく求められている標準物質を混ぜておいて、X線を用いてその格子定数を求めて圧力を推定する方法が用いられていたが、100時間以上の測定時間が必要とされるためにあまり便利な方法とは言えない。

そこで、ルビーなどの結晶から出る蛍光の波長が圧力によって敏感に変化することに着目し、これを用いて圧力を測定する方法がとられるよう

になった。³⁾⁴⁾この方法では、ルビーのR₁線をEPR法で、NaClによる測定と比較して、約20 GPaまでルビーのR₁線の波長は、圧力に対して直線的に増加することが示された。この方法は、

(1) 圧力測定のためにあすか10 μm程度のルビーをガスケットの穴の中に入れるだけでよい。

(2) 測定は、あすか数分でできる。

(3) 外部から加えた力ではなく、実際に試料に加わっている圧力を測定することができる。

などの利点があるので、最近ではよく用いられており、本研究においてもこの方法を用いた。

ルビーのR₁線の波長は、圧力P (Pa) を用いて次式で表わされる。³⁾⁴⁾

$$\lambda_{R_1} = 6942 + 3.65 \times 10^{-9} P (\text{\AA}) \quad (6-1)$$

このように、圧力が高くなると蛍光線の波長は、圧力に比例して大きくなる。図6-3にルビーの蛍光線のスペクトルと式(6-1)により計算した λ_{R_1} の圧力依存性を示す。また、図6-4には、実際に測定したルビ

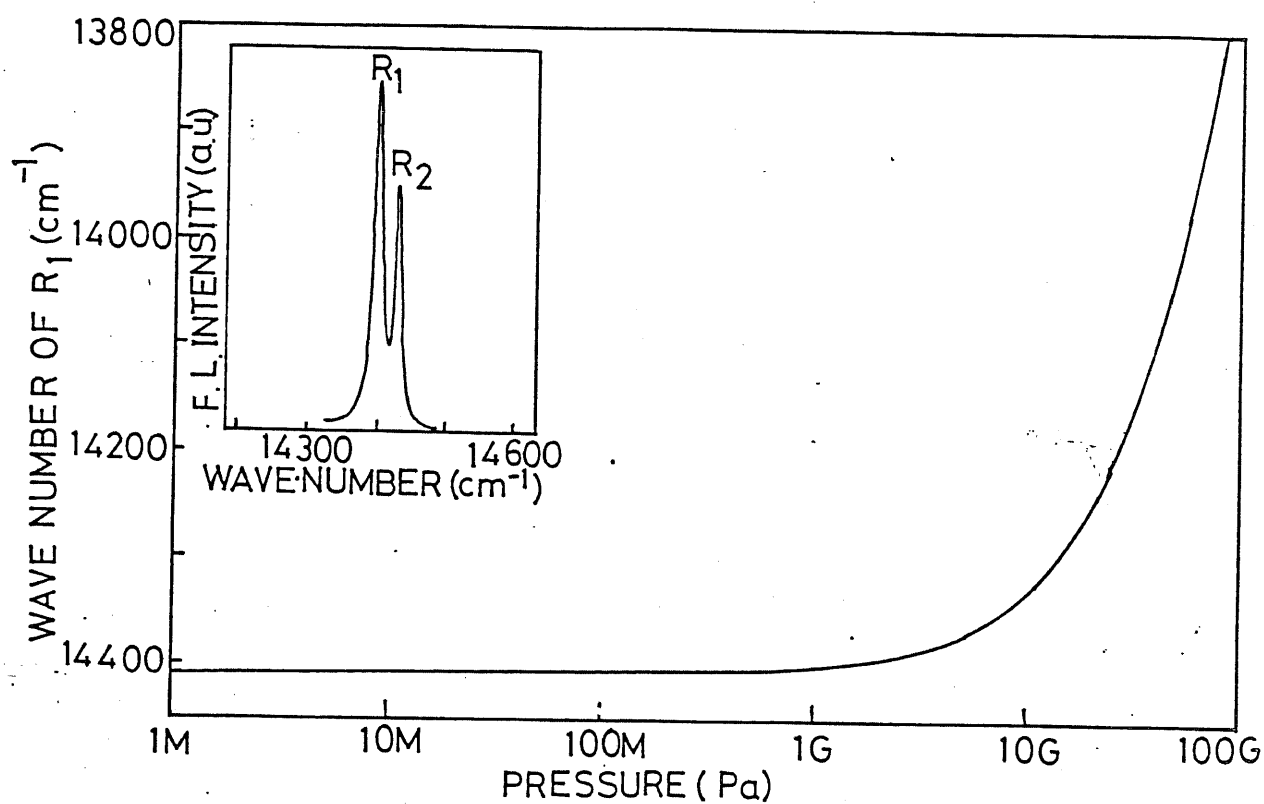


図 6-3. ルビーの蛍光線とその圧力依存性の計算値.

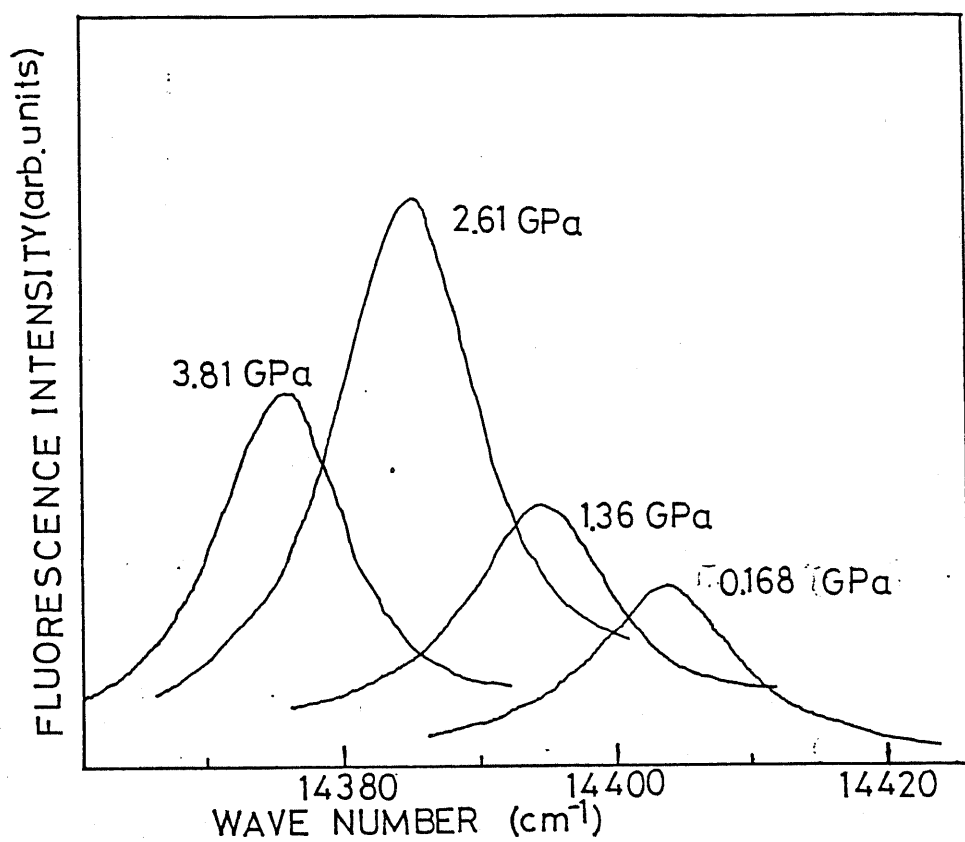


図6-4. 実際に測定したルビーの蛍光線 R_1 の圧力依存性

のR, 螢光線の圧力依存性を示す。ルビーの螢光の強度はかなり強い
ため、分解能を高くして測定ができるので、約0.1 GPa からの圧力の測
定が可能である。

6-2-3. 純静水圧の発生

高圧力実験では、しばしば圧力の絶対値だけでなく、その圧力の負が
問題になる。極端な場合、仮にダイヤモンドアンビルに直接単結晶の試
料をはさんで加圧したら、結晶は粉々に砕けてしまい、物性を測定するど
ころではなくなってしまう。したがって、試料空間を液体の圧力伝達媒
体で満たし、その中に試料を入れることにより、できるだけ静水圧に近い
圧力が試料に加えるように工夫する必要がある。ところが、ほとんどの
液体は、数GPa 以上では固化してしまい、純静水圧下で行なえる実験は、
従来3 GPa 程度までであった。Piermariniらは、種々の液体の固化
圧力を調べ、エタノール1:メタノール4の混合液体が約10 GPa まで
固化しないことを見出した。⁵⁾ このアルコール混合液体は、他の物質との
反応性も低いので好都合な圧力伝達媒体である。本研究においても、ガ

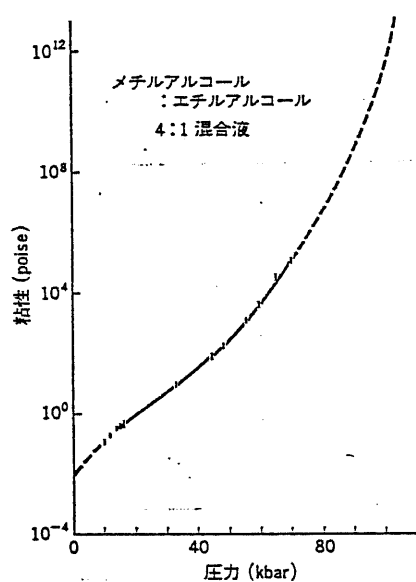


図6-5. エタノール1:メタノール4混合液
の粘性の圧力変化. (Piermarini⁶⁾による)

スレットの穴の中を満たす圧力伝達媒体としてこのエタノール 1 : メタノール 4 の混合液体を用いた。図 6-5 に、エタノール 1 : メタノール 4 の圧力に対する粘性を示すが、このように圧力増加とともに粘性が増加していくけれども、完全に固化してしまうのは、10 GPa 程度であることが知られている。このように、エタノール 1 : メタノール 4 を用いると、約 10 GPa までは、静水圧が保障されることになる。

6-3. 高圧力下におけるⅢ-Ⅴ族化合物半導体の性質

6-2 で、ダイヤモンドアンビルを用いて、10 GPa までの静水圧が得られることを述べたが、一口に 10 GPa と言ってもその大きさは想像しかたい。そこで地球内部を例にとると、1 万 m の海底が約 0.1 GPa、地殻とマントルの境界である 35 km のところで約 1 GPa であり、それより深い上部マントルから下部マントルへの遷移層である 400 km のところで約 10 GPa の圧力になる。ちなみに、ダイヤモンドアンビルで発生できる限界の圧力は、約 170 GPa であり、これは核の内部の圧力に相当する。

さて、この程度の圧力が、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体の物性にどのような影響を与えるかを見ておく。

高圧力下における試料の体積は、状態方程式を使って圧力より計算することができる。ラマン散乱の実験においては、圧力 P においてラマンスペクトルが測定され、測定量である振動数などは、圧力の関数として得られる。しかし、実験結果を整理し、解釈する際には、体積 V あるいは格子定数 a の関数として取り扱うのが便利なる場合もある。 $P \rightarrow V$ の変換には、Murnaghan の状態方程式⁷⁾

$$\begin{aligned} P &= (B_0/B_0') [(V_0/V)^{B_0'} - 1] \\ &= (B_0/B_0') [(a_0/a)^{3B_0'} - 1] \end{aligned} \quad (6-2)$$

がよく使われる。 B_0, B_0' は体積弾性率とその圧力微分係数、 $V_0(a_0)$ と $V(a)$ は、それぞれ常圧と圧力 P における体積（格子定数）である。

さて、静水圧が達成できる限界の圧力 10 GPa が、体積、電子状態、格子振動にどれほどの変化をもたらすかを GaAs の場合について示す。

式 (6-2) に、 $P = 10 \text{ GPa}$ 、 $B_0 = 74.7 \text{ GPa}$ 、 $B_0' = 4.67$

を代入して比体積 V/V_0 を求めると $V/V_0 = 0.898$ となり、約 10% の

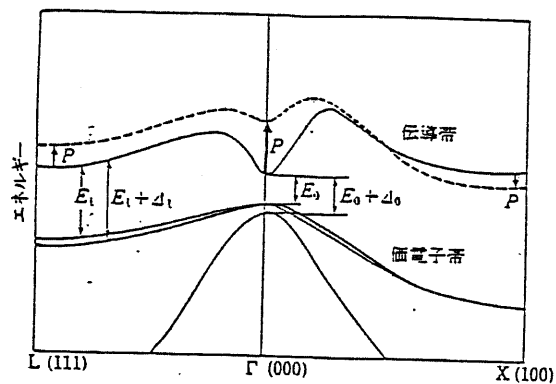


図6-6. セン亜鉛鉱型半導体のバンド構造。

圧力による伝導帯の変化を破線で示す。

(Welber's. Zallen'sによる)⁸⁾⁹⁾

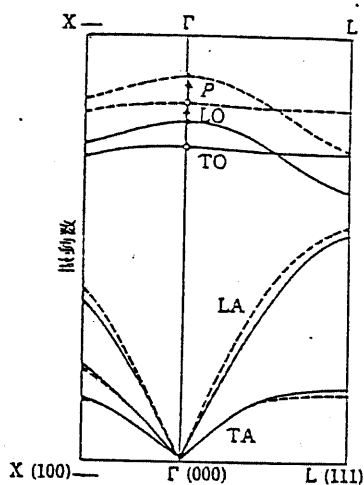


図6-7 セン亜鉛鉱型半導体のフォノンの分散曲線。圧力による変化を破線で示す。

¹⁰⁾
(Cohen'sによる)

体積減少となる。格子定数変化 $\Delta a / a_0 = (a - a_0) / a_0$ で見ると、
 約 3.4% の減少とその変化は小さいが、電子状態や格子振動の変化は大きい。
 その様子を、エネルギーバンド構造については図 6-6 に、フォノンの分散曲線については図 6-7¹⁰⁾ に示す。Γ 点および L 点付近のバンドギャップ E_0 および E_1 ギャップは、それぞれ $1.45 \text{ eV} \rightarrow 2.33 \text{ eV}$ 、
 $2.9 \text{ eV} \rightarrow \sim 3.6 \text{ eV}$ と増加を示す。しかし、X 点においては、伝導帯のエネルギーは、価電子帯に対して低くなる。このように常圧では直接遷移型半導体である GaAs は、高圧力下では GaP のような間接遷移型半導体となる。さらに圧力が高くなると、金属相へ相転移することが知られている。次に、図 6-7 に示すように、10 GPa の圧力を加えたとき、TO および LO モードのラマン振動数は、 $268.8 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 302.5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $292.1 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 329.3 \text{ cm}^{-1}$ まで増加する。

他の III-V 族化合物半導体でも同程度の変化が観測され、10 GPa における変化量は、 $\Delta E_0 \approx 1.0 \text{ eV}$ 、 $\Delta E_1 \approx 0.7 \text{ eV}$ 、 $\Delta \omega_{\text{TO}}, \omega_{\text{LO}} \approx 40 \text{ cm}^{-1}$ とかなりの変化を示す。

6-4. 高圧力下におけるGaPのラマン散乱

6-4-1. GaPのフォノン振動数変化とグリュナイゼン定数

図6-8に高圧力下で測定したGaPのラマンスペクトルを示す。

ラマンスペクトルは、(111)面からの後方散乱配置で得られたもので、第2章で述べた選択則により、TO、LOモードの散乱が同時に観測されている。ピーク周波数は、圧力とともに高周波数側へシフトしている。ピーク強度も圧力により変化しているが、測定条件が圧力により異なるので、圧力によるピーク強度の変化については検討できない。TO、LOモードの周波数の変化を図6-9に示す。下辺横軸は、格子定数変化を示し、上辺横軸は圧力を示している。振動数は、圧力に対して直線的に変化しているように見えるが、実際には格子定数変化 $\Delta a/a_0$ に対して直線的に変化する。式(6-2)のMurnaghanの状態方程式で示したように、圧力 P と格子定数変化 $\Delta a/a_0$ は比例関係にはない。その様子を図6-10に示す。図6-10は、Murnaghanの状態方程式(6-2)を用いて、体積弾性率 B_0 とその圧力微分係数 B_0' にGaPの値 $B_0 = 88.1 \text{ GPa}$, $B_0' = 4.79^{11)}$ を用いて圧力 P と格子定数変化 $\Delta a/a_0$ 、

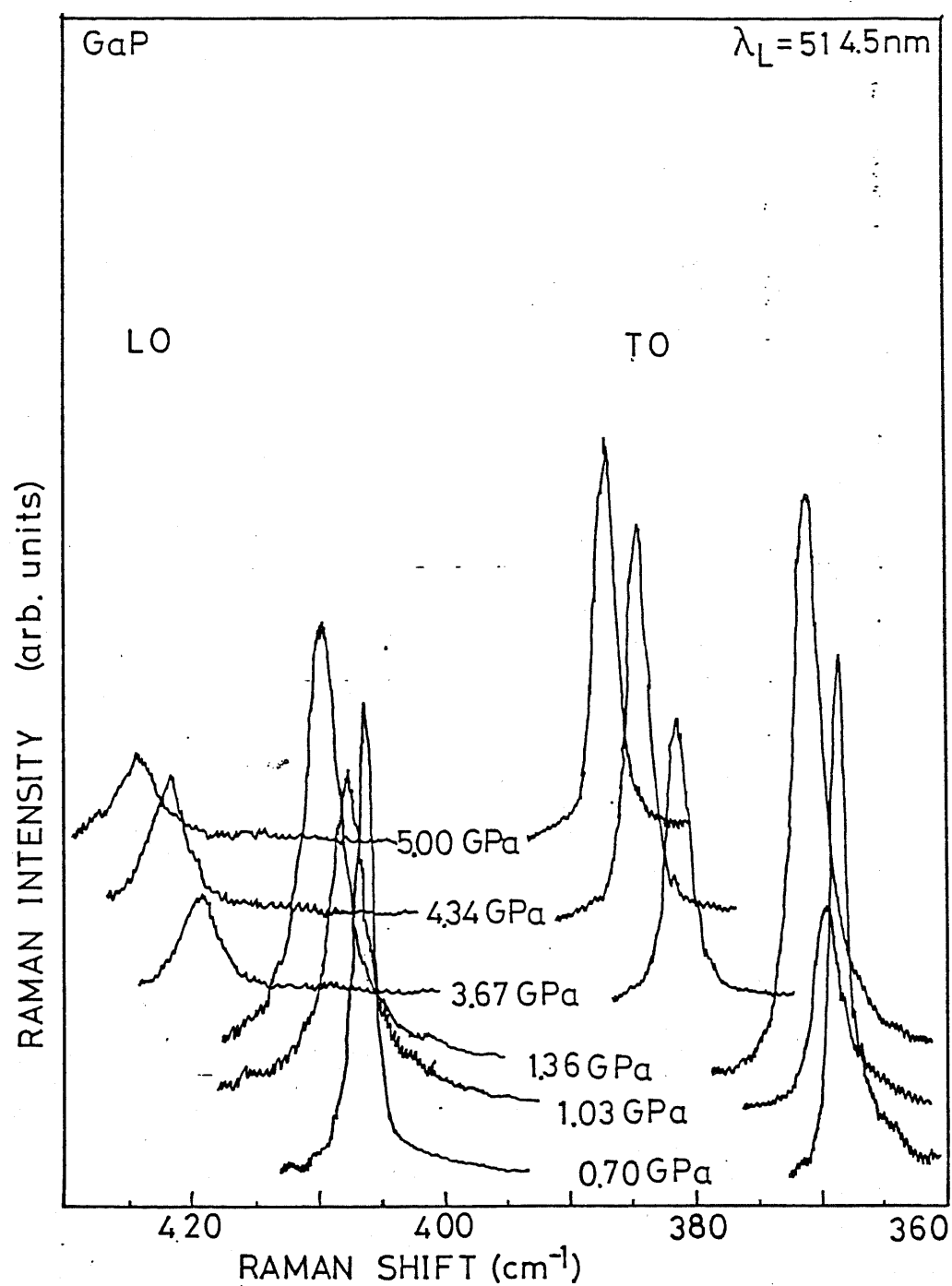


図6-8. バル7 GaP の高圧力下におけるラマンスペクトル

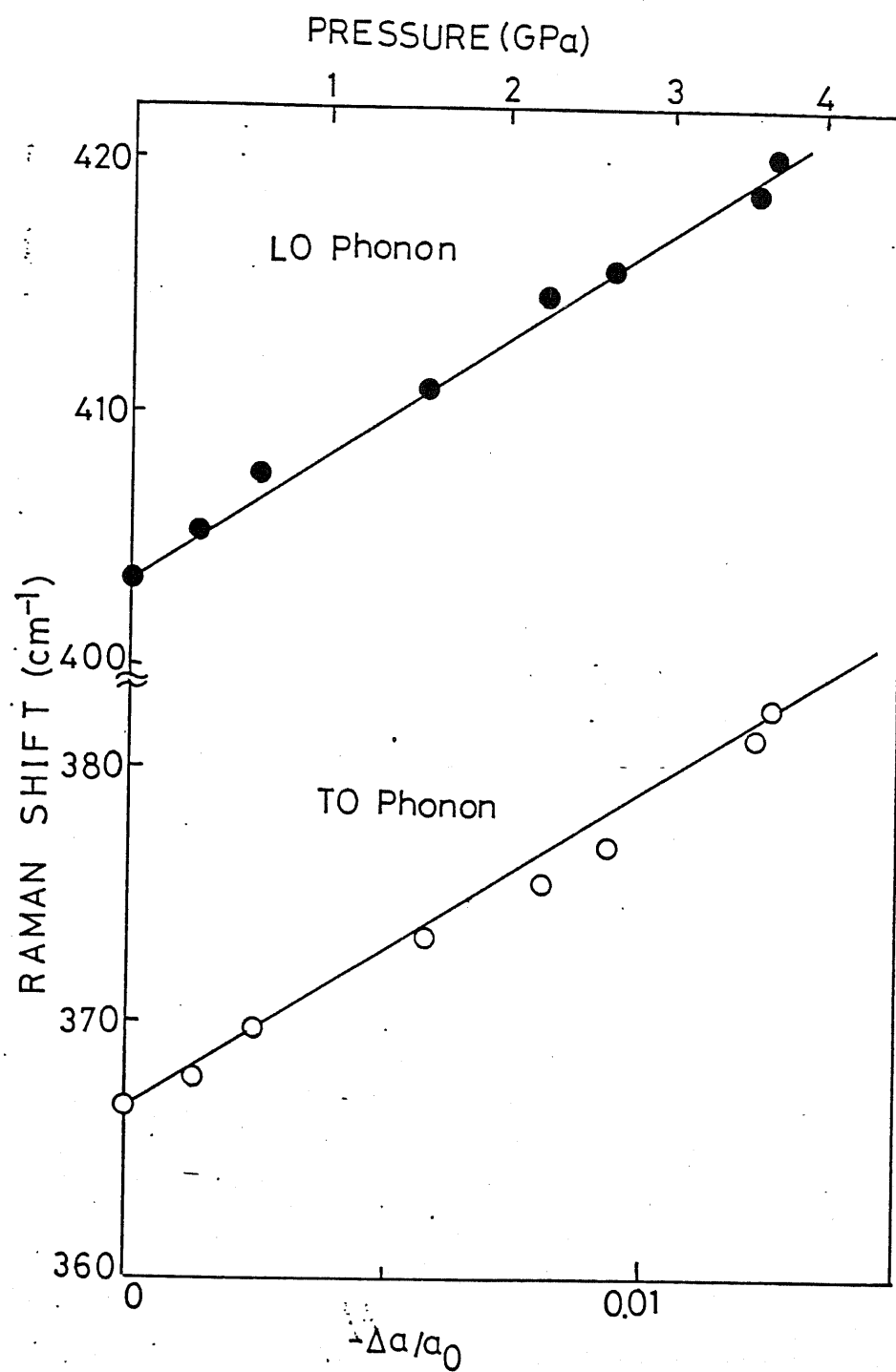


図6-9. 144 GPaのGaPのフォノン周波数の圧力による変化

下辺横軸は格子定数変化, 上辺横軸は圧力を示す。

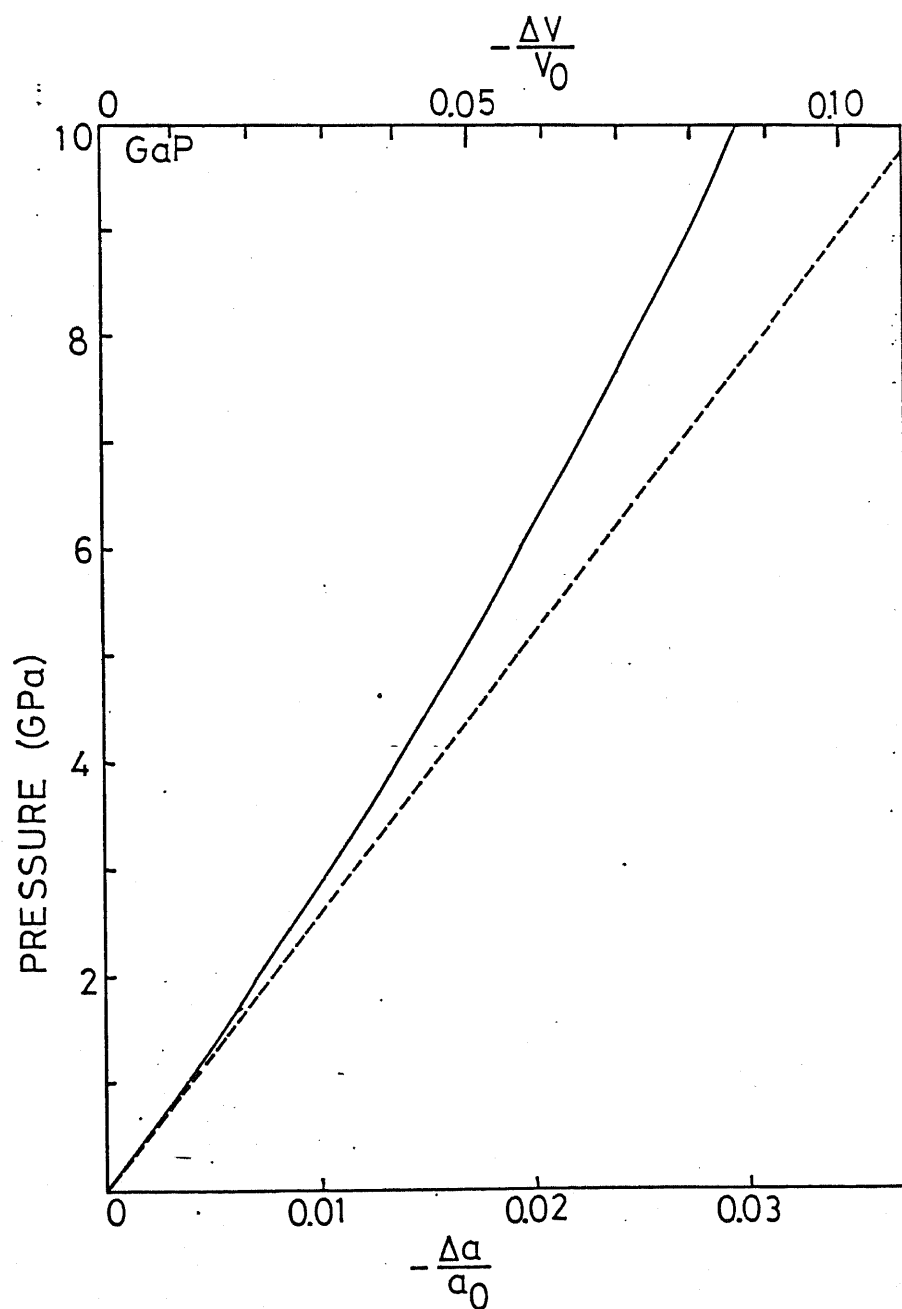


図6-10 Murnaghan の状態方程式による圧力と格子定数変化(下辺)、体積変化(上辺)の関係。破線は、低圧力領域の直線部分を延長したもの。

体積変化 $\Delta V / V_0$ の関係を求めたものである。破線は、低圧力領域の直線部分を延長して描いたものである。このように圧力 P と格子定数変化 $\Delta a / a_0$ もしくは圧力 P と体積変化 $\Delta V / V_0$ は比例しないのがわかる。

TO 、 LO モードの周波数は、格子定数変化に対する1次の近似式

$$\left. \begin{aligned} \omega_{TO} &= 366.5 - 1264 (\Delta a / a_0) \\ \omega_{LO} &= 403.8 - 1257 (\Delta a / a_0) \end{aligned} \right\} \quad (6-3)$$

で表わされる。 TO フォノンの $(\Delta a / a_0)$ の係数は、 LO フォノンの係数に比べてわずかに大きく、圧力とともに $LO-TO$ 分裂が減少することがわかる。この $LO-TO$ 分裂の減少は、イオン結合性が圧力により減少することを示している。

モード i のグリュナイゼン定数は 第5章でも述べたように、

$$\gamma_i \equiv - \frac{\partial (\ln \omega_i)}{\partial (\ln V)} \quad (6-4)$$

で定義される。図6-9のデータを用いて、 GAP の γ_{TO} 、 γ_{LO} を求めると $\gamma_{TO} = 1.09$ 、 $\gamma_{LO} = 1.01$ となる。このように、 γ_{TO} が γ_{LO} よりわずかに大きくなるのは、せんり鉛鉛構造をとる半導体に共通している実験事実である。

6-4-2. 圧力によるGAPのピーク形状の変化

図5-11に、高圧力下におけるGAPの全体的なラマンスペクトルを示す。この図から、圧力が低いときにはTOフォノンのピークが著しく非対称になっているのがわかる。ラマンスペクトルのピーク形状は、ローレンツ型の形をしているので、本来ピーク周波数に対して対称でなければならぬ。¹²⁾ この理由については、以下のように解釈されている。¹³⁾

GAPのTOモードのピークの非対称性は、フォノン-フォノン相互作用のためである。つまり、X点付近のTAモードとLAモードの結合モードTA+LA($\sim X$)の周波数(358 cm^{-1})が、観測しているはずの Γ 点のTOモードの周波数(366.5 cm^{-1})に非常に近いため、

$\text{TO}(\Gamma) \rightarrow \text{TA} + \text{LA}(\sim X)$ の崩壊過程が生じて、低周波数側でのTOフォノンの寿命が短くなるためであると考えられている。したがって、TA, LA($\sim X$)とTO(Γ)モードの圧力依存性が異なれば、

フォノン-フォノン相互作用の強さが変化して、圧力によりピークの形状が変化するのは当然である。このことは、理論的に調べられており、TO(Γ)の周波数は圧力によって高周波数側へシフトし、TA+LA($\sim X$)の同

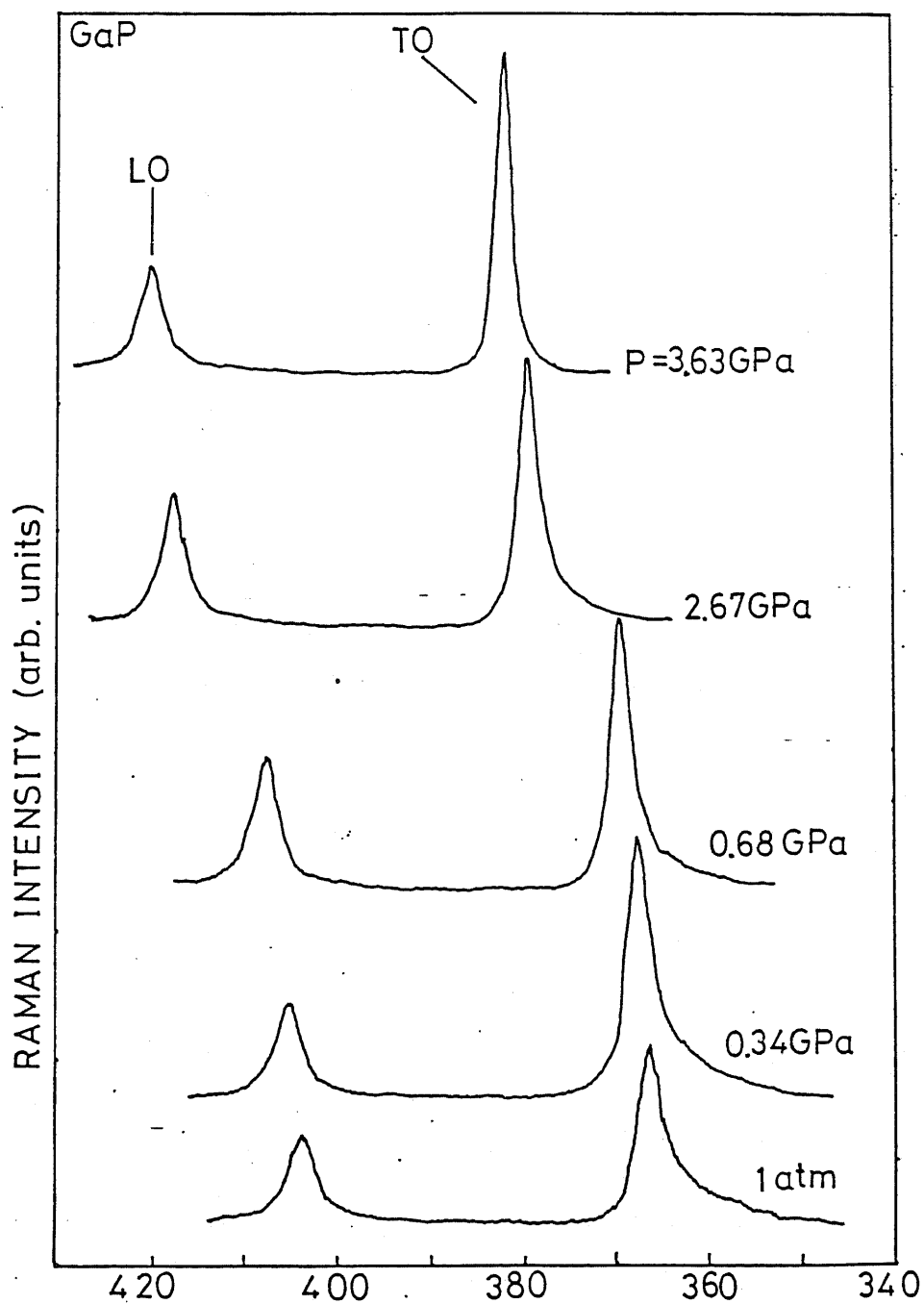


図6-11 バル7 GaP の高圧力下における全体的なラマン
スペクトル.

波数は、圧力によって低周波数側へシフトすることが報告されている。

よって、 $TO(\Gamma)$ モードと $TA+LA(\sim X)$ モードのピーク周波数は、圧力増加とともに離れて、フォノン-フォノン相互作用は弱くなる。実際図6-11に見るように、圧力が高くなると TO フォノンのピークは対称的になってくる。

6-5. 高圧力下におけるGaP/Siのラマン散乱

6-5-1. Siの上のGaPの成長

Siの上にⅢ-Ⅴ族化合物半導体を成長させることが、近年盛んに研究されている¹⁴⁾。その理由は、SiのLSI (Large Scaled Integrated Circuit) 技術が、今日ここまで進歩しており、その上にSiではなし得ない光デバイスの材料となるⅢ-Ⅴ族化合物半導体を成長させることにより、電子デバイスと光デバイスを同時に集積化する光エレクトロニクス集積回路(OEIC; Opto-Electronic Integrated Circuit)を実現しようとしているからである。電子回路の集積化においては、Siが現在の地位を築いているから、それを積極的に利用しようとするこの考え

は、かなり有意義なことである。しかし、未解明の問題点は数多く残されている。たとえば、Si の上にⅢ-Ⅴ族化合物半導体をエピタキシャル成長させようとした場合、Si の格子定数 5.4310 \AA に最も近い格子定数 5.4495 \AA の GaP を選んだとしても、その格子不整合は：約 0.34% あり、この格子不整合あるいは、熱膨張率の違いによる界面の応力といった問題が生じてくる。GaP/Si の界面に蓄積された応力の評価は、すでに報告されているが、本研究では、GaP/Si に外部から静水圧を加え、その界面の応力や歪の挙動をより詳細に調べる。

6-5-2. GaP/Si に静水圧を加えた場合のフォノン周波数

GaP/Si においては、その熱膨張率の違いから考えて GaP には 2 軸性引張り応力が、Si には 2 軸性の圧縮応力が加あっていると考えられる。外部から圧力を加えないときにおいても、すでに上記の応力が加あっている。このような場合のフォノンの周波数は、どのように変化するかを以下に述べる。

ここで測定した GaP/Si は、界面の面指数が (111) である。

面指数が(100)で、その面に平行な方向に2軸性応力が加あった場合のフォノン周波数については、第5章で述べた。ここでは、(111)面の場合について述べる。

図6-12に示すように、 x, y, z 軸を結晶軸方向、すなわち、 $x = [100], y = [010], z = [001]$ にとる。次に(111)面に垂直な方向に z' をとリ、 x', y' を(111)面内で互いに直交するようにとる。今、図6-12に示すように、 $x' = [11\bar{2}], y' = [\bar{1}10], z' = [111]$ にとる。さて、今(111)面に平行な2軸性応力を、 $x'y'z'$ 座標系で

$$\left. \begin{aligned} T_{xx'} = T_{yy'} &= X \\ T_{zz'} = T_{x'y'} = T_{y'z'} = T_{z'x'} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6-5)$$

とする。フォノン周波数を求めるために用いる Cercleira が示した永年方程式(5-26)は、結晶軸(x, y, z)に対して与えられたものであるから、応力テンソル $[T] = T_{\alpha\beta}$ を x, y, z 座標系に対するものに変換しなければならない。すると x, y, z 座標系における応力テンソル

$$[T] = T_{\alpha\beta} \text{ は}$$

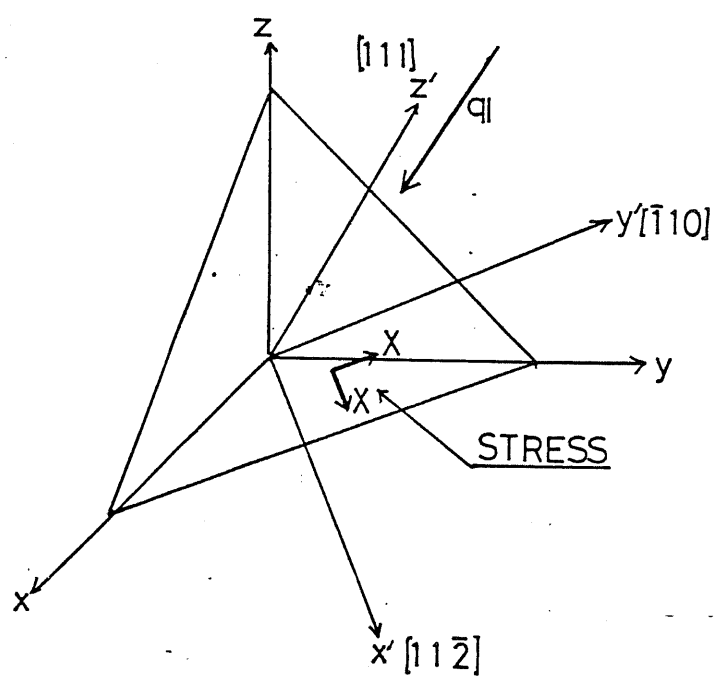


図 5-12. 計算に用いた座標系のとり方と 2 軸性応力

$$T = \frac{\chi}{3} \begin{bmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{bmatrix} \quad (6-6)$$

となる。第5章で述べたような(100)面内の2軸性応力に対しては、せん断応力成分 T_{xy} (χ キ χ)は0であったが、式(6-6)に示すように、(111)面内の2軸性応力に対しては、せん断応力成分も生じてくる。

式(6-6)は、GaP/Siの(111)面に平行な2軸性応力が加わっているときの応力テンソルの表示であるが、さらに、これに静水圧 P を加えると、 T_{xx} , T_{yy} , T_{zz} 成分に P が加わり、応力テンソルは、

$$T = \begin{bmatrix} \frac{2}{3}\chi + P & -\frac{\chi}{3} & -\frac{\chi}{3} \\ -\frac{\chi}{3} & \frac{2}{3}\chi + P & -\frac{\chi}{3} \\ -\frac{\chi}{3} & -\frac{\chi}{3} & \frac{2}{3}\chi + P \end{bmatrix} \quad (6-7)$$

となる。歪と応力の関係は、弾性コンプライアンス定数 S_{ij} を用いて、

式(5-29)で表わされる。これを用いると、式(6-7)のような応

力が加わった場合の歪は、

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} &= \left(\frac{2}{3}X + P\right)(S_{11} + 2S_{12}) \\ \epsilon_{xy} = \epsilon_{yz} = \epsilon_{zx} &= -\frac{1}{6}XS_{44} \end{aligned} \right\} \quad (6-8)$$

となる。この歪を逆に $x'y'z'$ 座標系に対するものに書き直すと

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{x'x'} = \epsilon_{y'y'} = \epsilon_{xx} - \epsilon_{xy} &= \frac{4(S_{11} + 2S_{12}) + S_{44}}{6}X + (S_{11} + 2S_{12})P \\ \epsilon_{z'z'} = \epsilon_{xx} + 2\epsilon_{xy} &= \frac{2(S_{11} + 2S_{12}) - S_{44}}{3}X + (S_{11} + 2S_{12})P \\ \epsilon_{x'y'} = \epsilon_{y'z'} = \epsilon_{z'x'} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6-9)$$

となる。以上のように、2軸性応力と静水圧が共存している場合、全応力は、2軸性応力と静水圧の和、歪は2軸性応力による歪と静水圧による歪の和になる。歪が求まると、式(5-26)で示した永年方程式から、フォノン周波数が求まる。この解は、2重縮退した ω_d と非縮退の ω_s になり、それぞれ

$$\left. \begin{aligned} \omega_d &= \omega_0 + \frac{1}{2} \frac{\rho + 2\gamma}{\omega_0} (S_{11} + 2S_{12}) \left(\frac{2}{3}X + P\right) + \frac{1}{6} \frac{r}{\omega_0} S_{44}X \\ \omega_s &= \omega_0 + \frac{1}{2} \frac{\rho + 2\gamma}{\omega_0} (S_{11} + 2S_{12}) \left(\frac{2}{3}X + P\right) - \frac{1}{3} \frac{r}{\omega_0} S_{44}X \end{aligned} \right\} \quad (6-10)$$

となる。 ω_0 , ρ , γ , r は、第5章で使用したものと同一パラメータで、 ω_0 は応力がないときの周波数、 ρ , γ , r は、応力による格子振動の力定数の変化を表わす変形ポテンシャル定数である。式(6-10)で

ラマン散乱測定的光学配置と応力による対称性を考慮すると、2重縮退した解 ω_d は、TOフォノンに対応し、非縮退の解 ω_s は、LOフォノンに対応する。したがって(111)面に平行に2軸性応力 X が加わり、さらに静水圧 P が加わった場合のフォノン周波数は、LO-TO分裂を考慮して、

$$\left. \begin{aligned} \omega_{LO} &= \omega_0^{LO} + 2\Delta\omega_H + \frac{1}{3}\Delta\omega \\ \omega_{TO} &= \omega_0^{TO} + 2\Delta\omega_H - \frac{2}{3}\Delta\omega \\ \Delta\omega_H &= \frac{(X + 3P/2)}{6\omega_0} (\rho + 2q)(S_{11} + 2S_{12}) \\ \Delta\omega &= \omega_s - \omega_d = \frac{X}{2\omega_0} r S_{44} \end{aligned} \right\} \quad (6-11)$$

で与えられる。

6-5-3. GaP/Siのラマンスペクトルの圧力依存性

図6-13と図6-14に、実際に測定したGaP/Siのフォノン周波数の圧力依存性を示す。図6-13は、TOフォノンの周波数を示しており、図6-14は、LOフォノンの周波数を示している。比較のため、6-4で述べたバルクGaPのTOフォノン、LOフォノンの周波数の圧

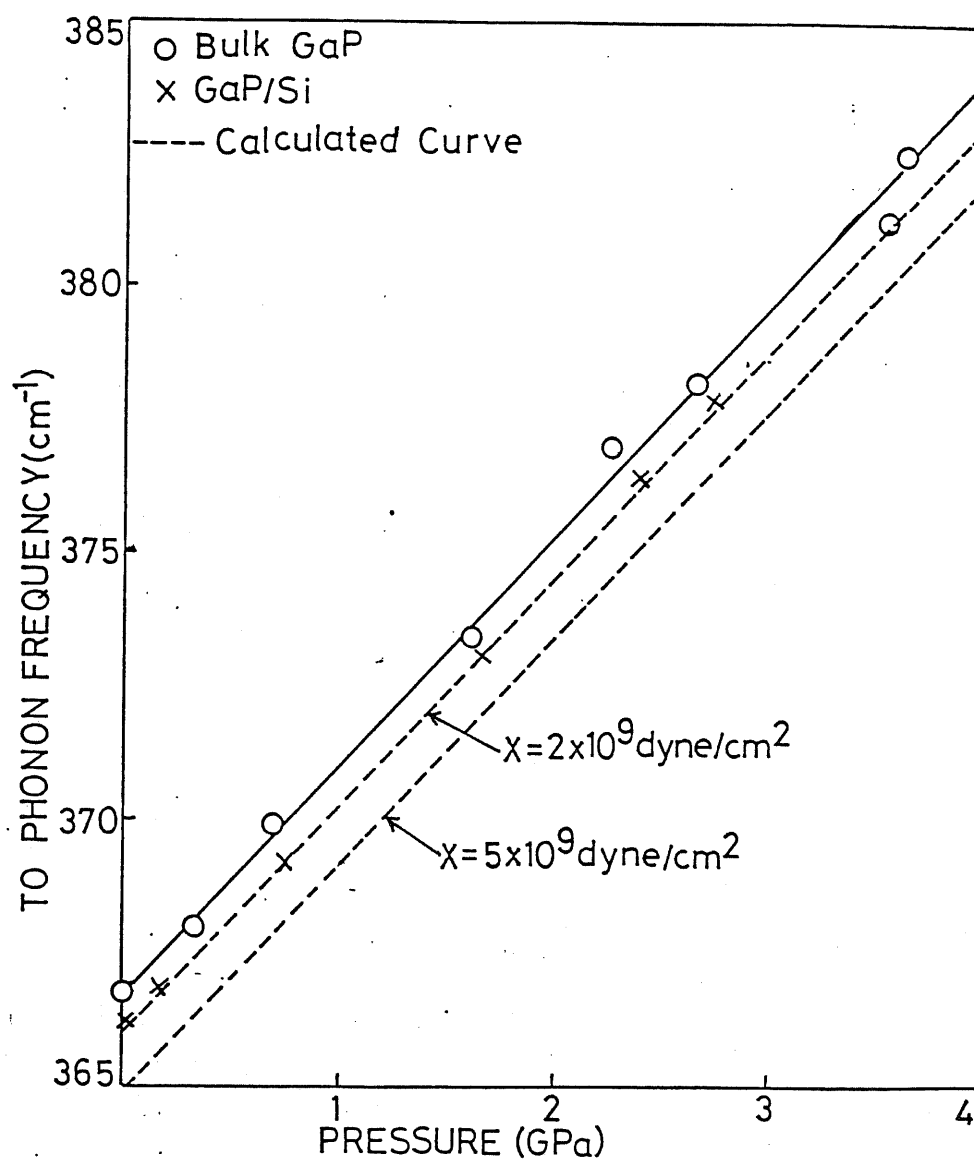


図6-13. GaP/SiにおけるGaPのTO7オーム周波数の圧力変化。破線は、式(6-11)による計算値。

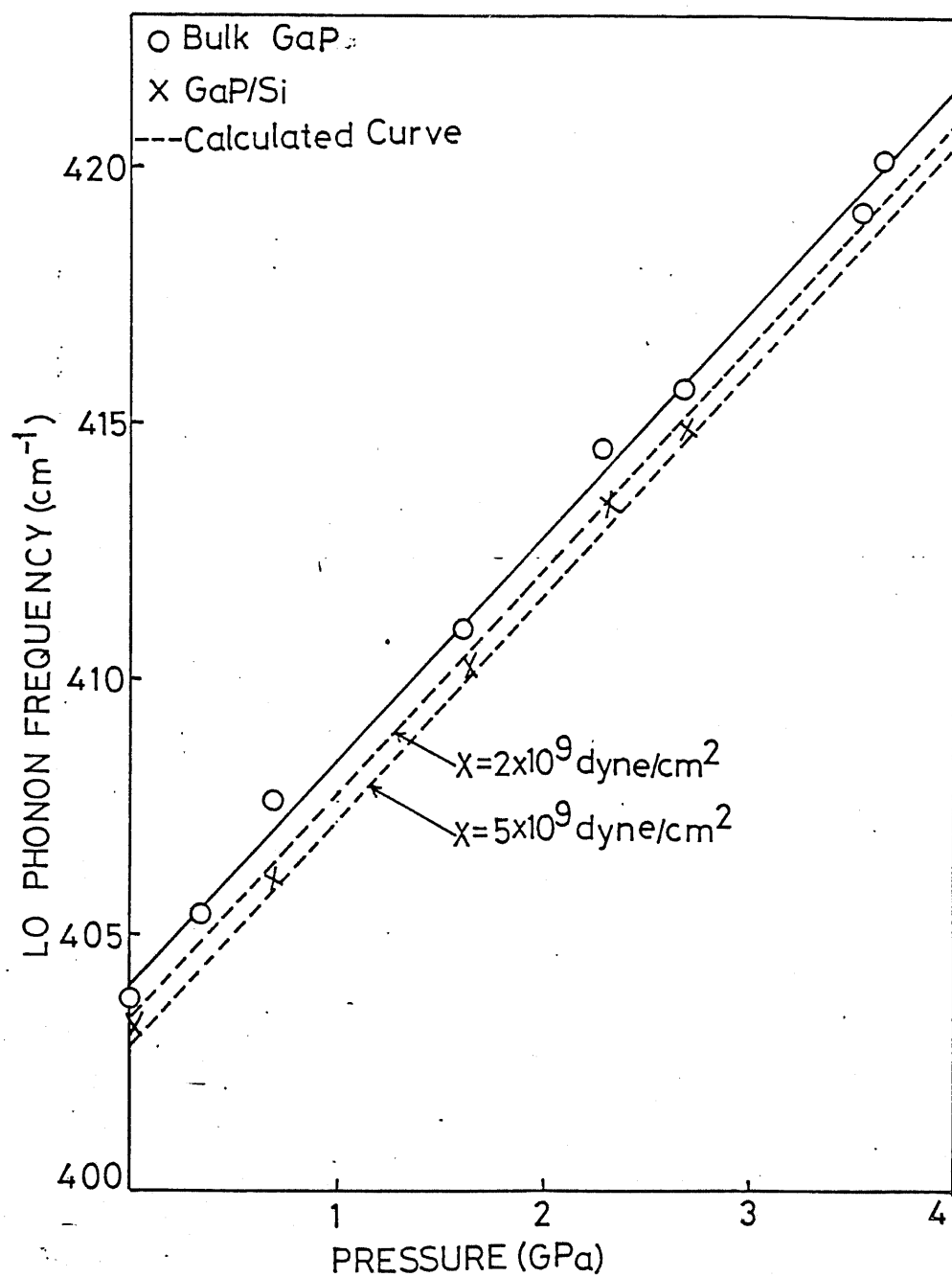


図6-14. GaP/SiにおけるGaPのLOフォノン周波数の圧力変化。破線は、式(6-11)による計算値。

力依存性も同時に示しておく。式(6-3)で示したように、バルク GaP のフォノン周波数は、格子定数変化 $\Delta a/a_0$ に対して直線的に変化し、厳密に言えば、格子定数変化 $\Delta a/a_0$ が図 6-10 に示したように、比例関係にないので、フォノン周波数は、圧力に対して直線的には変化しない。

しかし、式(6-11)で $X=0$ とおいて、2 軸性応力がないとした場合、フォノン周波数は、静水圧 P に対して直線的に変化する。なお、式(6-11)で $X=0$ とした場合は、バルク GaP のフォノン周波数の静水圧による変化を表わすことになる。このように、6-5-2 で導いた Cerdeira S の表式を基にした計算では、フォノン周波数は、静水圧に対して直線的に変化することになる。そこで、バルク GaP におけるフォノン周波数が圧力に対して直線的に変化するものと仮定する。この仮定は、図 6-10 に示すように、圧力の低い領域では、格子定数変化と圧力が比例関係に近いことから、あまり悪い近似ではない。このとき、バルク GaP のフォノン周波数の圧力に対する変化は、圧力 P (GPa) に対して、

$$\left. \begin{aligned} \omega_{TO} &= 366.7 + 4.26 P \quad (\text{cm}^{-1}) \\ \omega_{LO} &= 404.0 + 4.37 P \quad (\text{cm}^{-1}) \end{aligned} \right\} \quad (6-12)$$

で表わされる。これが、図6-13と図6-14に実線で示した曲線である。

これに対して、GaP/Siの場合のフォノン周波数は、この実線より下側にある。このことから、GaP/SiのGaPには、引っ張り応力が加わっていることがわかる。さらに、バル7GaPのフォノン周波数からのシフト量は、図に示した静水圧が ~ 3 GPa程度まででは、圧力に対して一定であることがわかる。そこで、式(6-11)を用いて(111)面に平行に2軸性応力 X が加わっているときのフォノン周波数を計算した。

計算に用いた定数の値は、2軸性応力が加わっていないとき、すなわち、バル7GaPのフォノン周波数の測定から得られた値式(6-12)あるいは、

図6-13、図6-14の実線をよく表わすように選んだ。その値を表6-1

に示す。このようにして計算したフォノン周波数の圧力依存性が、図

6-13、図6-14で破線で示したものである。このように、

$X = 2 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ としたときに、GaP/Siのフォノン周波数の

圧力による変化を再現性よく表わしていることになる。2軸性応力が

$2 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ であるときの、応力や歪の各成分をまとめて表6-2

に示しておく。

表6-1. 計算に用いたGaPの各定数の値¹⁵⁾

	TO	LO
S_{11} (cm ² /dyne)	9.67×10^{-13}	
S_{12} (cm ² /dyne)	-2.95×10^{-13}	
S_{44} (cm ² /dyne)	1.419×10^{-12}	
$\frac{\nu+2g}{\omega_0}$ (sec ⁻¹)	-4.25×10^{14}	-4.36×10^{14}
$\frac{\nu}{\omega_0}$ (sec ⁻¹)	-0.40×10^{14}	-0.38×10^{14}
ω_0 (cm ⁻¹)	366.7	404.4

表6-2. GaP/Si のGaPに 2×10^9 dyne/cm² の2軸性応力が加わっているときの応力、歪成分。

$T_{x'x'}, T_{y'y'}$ (dyne/cm ²)	2×10^9
$\epsilon_{x'x'}, \epsilon_{y'y'}$ (%)	0.097
$\epsilon_{z'z'}$ (%)	-0.044
T_{xx}, T_{yy}, T_{zz} (dyne/cm ²)	1.33×10^9
T_{xy}, T_{yz}, T_{zx} (dyne/cm ²)	-6.67×10^9
$\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}$ (%)	0.050
$\epsilon_{xy}, \epsilon_{yz}, \epsilon_{zx}$ (%)	-0.047

さて、式(6-11)を見ると、 $\Delta\omega$ は、2軸性応力 X に比例し、 $\Delta\omega_H$ は、

2軸性応力と静水圧の和 $X + (2/3)P$ に比例している。よって、2軸性
 応力 X が加わっているときに、静水圧を印加した場合、 X と P の大きさが
 同程度のとき、両者が共にフォノン周波数変化に影響をおよぼすことにな
 る。 X が小さいとき、極端に $X=0$ のときは、2軸性応力がなく、静水
 圧 P のみを加えた場合に相当する。 X が有限のときは、 P が X に比べて
 十分に大きくなると、 $X=0$ の場合の直線に近づいていくことになる。

しかし、ここで行なった4 GPaまでの静水圧では、その傾向は、現われ
 ていないことがわかる。 $P=0$ の場合は、図6-13、図6-14で左側の
 縦軸上に相当する。これは、GaP/Siに静水圧を印加せずに、そのフォ
 ノン周波数とバルクGaPのフォノン周波数の差カミ応力を見積る場合に
 必敵する。しかし、圧力を加えていっても、 ~ 4 GPaまでの範囲では、
 この $P=0$ の場合のフォノン周波数のシフト量が、そのまま一定に保たれ
 ることが明らかになった。

6-6. 第6章の結論

バルクGaP、およびGaP/Siに静水圧を加えながらラマンスペクトルを測定し、解析した結果、以下のことが明らかになった。

(1) バルクGaPに圧力を加えていったときのTO, LOフォノンの周波数は、格子定数変化 $\Delta a/a_0$ に対して直線的に変化し、その変化の割合は、TOフォノンの方がLOフォノンより大きい。すなわち、圧力増加にしたがって、TO-LO分裂は減少し、イオン結合性が小さくなる。

(2) (1) のTO, LOフォノン周波数の圧力変化から求めた各モードのグリユナイゼン定数は、 $\gamma_{TO} = 1.09$, $\gamma_{LO} = 1.01$ となった。

(3) フォノン-フォノン相互作用によるGaPのTOフォノンの低周波数側の裾の広がりには、圧力増加とともに減少する。

(4) GaP/Siに静水圧を加えた場合、 $\sim 4 \text{ GPa}$ までの範囲で、GaPのTO, LOモードのピーク周波数は、バルクGaPの値より小さく、そのシフト量は、圧力に対して一定であった。

(5) (4) のことは、理論的に計算すると、(111) 面に2軸性の引っ張り応力が約 2×10^9 dyne/cm² 加わっているときの計算結果と良い一致を示した。

参考文献

- 1) 八木健彦: 科学 49 (1979) 498.
- 2) C. E. Weir et al. : J. Res. Natl. Bur. Stand. 63A (1959) 55.
- 3) J. D. Barnett, S. Block and G. J. Piermarini: Rev. Sci. Instrum. 44 (1973) 1.
- 4) G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett and R. A. Forman: J. Appl. Phys. 46 (1975) 2774.
- 5) G. J. Piermarini, S. Block and J. D. Barnett: J. Appl. Phys. 44 (1973) 5377.
- 6) G. J. Piermarini et al.: Rev. Sci. Instrum. 49 (1978) 1061.
- 7) F. D. Murnaghan: Proc. Nat. Acad. Sci. 30 (1944) 244.
- 8) B. Welber, M. Cardona, C. K. Kim and S. Rodriguez: Phys. Rev. B12 (1975) 5729.
- 9) R. Zallen and W. Paul: Phys. Rev. 155 (1967) 703.
- 10) R. Trommer, H. Müller, M. Cardona and P. Vogl: Phys. Rev. B21 (1980) 4869.
- 11) K. Aoki and M. Cardona: Phys. Stat. Sol. (b) 122 (1984) 441.
- 12) B. A. Weinstein: Solid State Commun. 20 (1976) 999.
- 13) A. S. Barker, Jr.: Phys. Rev. 165 (1968) 917.
- 14) T. Katoda and M. Kishi: J. Electron. Materials : 9 (1980) 783.
- 15) I. Balslev: Phys. Stat. Sol. (b) 61 (1974) 207.

第7章 結 論

本研究では、レーザラマン分光法を用いて2元およびその混晶の化合物半導体の表面および界面の評価を行ない、以下のことを明らかにした。

(1) 2元化合物半導体および混晶半導体をAGW法で陽極酸化し、熱処理

した場合、半導体の原子結合の種類や熱処理条件によって、熱処理に伴って生じる析出物に違いがあることを明らかにした。 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 、

$Ga_{1-x}In_xAs$ において、窒素雰囲気での熱処理したときには、陽極酸化膜/半導体界面に結晶Asが生じ、この結晶Asの析出は、 $Ga_{1-x}In_xAs$

で $x \geq 0.53$ のときには抑えられる。また、水素雰囲気での熱処理した

ときは、アモルファスAsやアモルファスGaAs、アモルファスInAs

が酸化膜中に生じ、これらのアモルファス物質の析出は、 $Ga_{1-x}Al_xAs$

では観測されなかった。また、各物質の標準生成自由エネルギーを基

にしたモデルを提案し、窒素雰囲気での熱処理に伴って生じる結晶As

は、界面固相反応によるものであり、水素雰囲気での熱処理に伴って

生じるアモルファス物質は、陽極酸化膜の水素ガスによる還元に基づくも

のであることがわかった。また陽極酸化膜/半導体界面には、ほとんど応力が加わっていないことが明らかになった。

(2) LOフォノンのピーク強度とLOフォノン-プラスモン結合モードによって、3元混晶半導体と陽極酸化膜/InP構造の表面再結合速度を定性的に評価した。LOフォノンのピーク強度の励起レーザーパワー依存性を調べた結果、 $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ の表面再結合速度は、

$Ga_{0.78}Al_{0.22}As$, $Ga_{0.52}In_{0.48}P$, $GaAs_{0.7}P_{0.3}$ に比べて、その値がかなり小さいことが明らかになった。また、LOフォノンのピーク強度とLOフォノン-プラスモン結合モードの周波数によって、陽極酸化膜/InP構造の表面再結合速度を評価した結果、熱処理温度が約350°Cのとき、表面再結合速度は最も小さくなることが明らかになった。

(3) $(GaAs)_m(InAs)_n$ 歪超格子構造における歪を評価し、モデル計算を行なった。1次元鎖モデルで計算したフォノンの周波数と実際に測定したフォノンの周波数の差から応力と歪を求めた。各層の層数が1~4のとき、GaAs層には約 $1.5 \sim 2.7 \times 10^{10}$ dyne/cm²の2軸

性引、張り応力が加わっており、その応力は層数が増加すると減少する。

歪に関しては、界面に平行な面内で約1.2~2.2%、成長方向に沿った方向で約1.1~2.0%であり、これらも層数増加にしたがって小さくなることが明らかになった。原子結合に基いたモデルを提案し、上記の歪の層数依存性を定性的に説明することができた。その結果、応力や歪は、成長方向に沿って分布を持ち、その大きさは界面で最も大きく内部になるにしたがって小さくなることが明らかになった。

(4) 界面に応力が加わったGaP/Siに外部から静水圧を加えてラマンスペクトルを測定した。その結果、バルクGaPのフォノン周波数の静水圧依存性に対して、GaP/SiにおけるGaPのフォノン周波数の静水圧依存性は、バルクGaPの場合の曲線を低周波数側へ平行移動したものになった。理論的にフォノン周波数を計算すると、GaP/Siの界面付近のGaPに約 2×10^9 dyne/cm²の2軸性引、張り応力が加わっているとすると実験結果と良く一致した。このことから、2軸性応力に加えて静水圧をかけた場合、各々の圧力によるフォノン周波数のシフト量の和が全体的なフォノン周波数のシフト量になっていること

が理論的にも実験的にも明らかになった。

本研究で行なった2元およびその混晶化合物半導体の表面および界面に関する評価は、化合物半導体において解明が必要とされている問題の一部であるが、以上のことから、レーザラマン分光法が、化合物半導体の表面および界面の評価法として極めて有効な方法であることが明らかになった。

謝 辞

本研究は、東京大学工学部境界領域研究施設河東田隆助教授の御指導の下に行なわれたものである。本研究を完成させるにあたり、終始懇切な御指導をしていただくとともに、有益な御助言をしていただいた。ここに心から感謝致します。

また、本研究を進める際、数多くの方々の御協力をいただいた。東芝総合研究所の中西隆敏氏、富士通厚木研究所の秋田健三氏、山崎進氏、日本電気基盤研究所の渡辺久恒氏には、混晶の試料を提供していただいた。北海道大学工学部の長谷川英機教授、大野英男助教授には、歪超格子の試料を提供していただいた。

東京大学物性研究所の八木健彦先生（現在東北大学）ならびに秋元研究室の方々には、ダイヤモンドアンビル装置に関して教えていただいた。ここに深く感謝致します。

研究を進めるにあたり、日頃から議論を聞いていただき、助言をいただいた東京大学工学部境界領域研究施設河東田研究室の岸真人氏、中村友二氏（現在富士通厚木研究所）、柿本浩一氏（現在日本電気基盤研究所）、

佐藤潤氏（現在日立製作所武蔵工場）、松井正貴氏（現在東芝総合研究所）、
米谷治雄氏、原直紀氏に深く感謝する。

最後に、東京大学工学部電気・電子工学科の諸先生方に深く感謝の意
を表します。

本研究に関する公表など

- 江口和弘, 中村友二, 河東田隆: "Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体の陽極酸化におけるⅤ族元素の析出", 第44回応用物理学会学術講演会予稿集, 25p-J-7, p.511, (1983年9月)
- 江口和弘, 河東田隆, "レーザラマン分光法による化合物半導体MISデバイス用絶縁膜の評価", 電気学会電子材料研究会資料 EFM-84-2, p.11 (1984年2月)
- 江口和弘, 中村友二, 河東田隆, "レーザラマン分光法によるⅢ-Ⅴ族混晶半導体表面の電気的特性の評価", 第31回応用物理学関係連合講演会予稿集 29p-E-6, p.496, (1984年3月)
- K. Eguchi and T. Katoda, "Characterization of Precipitates in Anodic Oxidized $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ and $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ by Laser Raman Spectroscopy", Jpn. J. Appl. Phys. 24 1043 (1985).
- 江口和弘, 河東田隆, "レーザラマン分光法によるGaAs-InAs歪超格子の評価", 第46回応用物理学会学術講演会予稿集 4a-A-8, p.522 (1985年10月).
- 江口和弘, 河東田隆, "レーザラマン分光法を用いたGaAs-InAs歪超格子における歪の評価", 電子通信学会半導体トランジスタ研究会 (1986年3月) (発表予定).
- 江口和弘, 岸真人, 河東田隆, "Si上に成長したGaPの高圧力下におけるラマン散乱", 第33回応用物理学関係連合講演会 (1986年4月) (投稿済).