

受理 59.12.20

1977

# 学位論文

レーザラマン分光法による、混晶半導体における  
原子配列の不規則性と原子間結合の評価に関する研究

東京大学 大学院 工学系研究科  
電子工学専門課程

柿本 浩一

# 学位論文目次

第1章	序論	1
	参考文献	4
第2章	混晶半導体におけるラマン散乱	5
2-1	序	5
2-2	フォノンに着目した結晶構造の理解	7
2-3	電子とフォノンの結合モード	12
2-4	結論	15
	参考文献	16
第3章	原子配列の不規則性の評価	18
3-1	序	18
3-2	クラスタと混合の自由エネルギーの理論的検討	21
3-2-1	クラスタを考慮した運動方程式	21
3-2-2	クラスタ効果と応力効果の分離	26
3-2-3	クラスタを考慮した混合の過剰自由エネルギーの計算	31

3-3	クラスタと混合の自由エネルギーの実験的検証	39
3-3-1	実験方法	39
3-3-2	クラスタ効果と内部応力効果の分離測定	43
3-3-3	クラスタリングパラメータの導出	48
3-4	結論	51
	参考文献	52
第4章	混晶半導体の単位胞中の格子変形	54
4-1	序	54
4-2	格子に蓄積した応力とラマン散乱の理論的解釈	55
4-2-1	応力が蓄積した半導体からのラマン散乱	55
4-2-2	フォノンのエネルギー差の応力への変換	63
4-3	応力によるラマンスペクトルの変化と 格子変形の実験による定量化	68
4-3-1	実験方法	68
4-3-2	疑二元系混晶半導体の各結合に蓄積した応力	70
4-3-3	応力の原子変位への変換	76
4-3-4	EXAFSによる実験結果との比較	77
4-4	格子変形のモデル化	84
4-4-1	単位胞内の格子変形	84
4-4-2	結合角の温度依存性	92
4-4-3	相互作用パラメータの定量的な検討	96

4-5	結論	100
	参考文献	101
第5章	フォンスペクトルに基づく超格子構造と 混晶との比較	104
5-1	序	104
5-2	超格子構造のフォノンのふるまい	107
5-2-1	応力を含まない超格子構造	107
5-2-2	応力を含む超格子構造	118
5-3	熱処理による超格子構造の混晶化の検討	126
5-3-1	熱処理によるラマンスペクトルの変化	126
5-3-2	熱処理による混晶化の定量的評価	130
5-4	結論	137
	参考文献	138
第6章	イオン注入層のラマンスペクトルに基づく 原子間結合力の定性的評価	142
6-1	序	142
6-2	母結晶の原子対ごとの結合力の検討	145
6-2-1	イオン注入による構造破壊	145

	iv	
6-2-2	アニールによる構造回復	149
6-3	局在モードに基づく不純物と母結晶の結合力の評価	155
6-3-1	混晶半導体における不純物モード	155
6-3-2	不純物の母結晶中での活性化	159
6-4	結論	163
	参考文献	164
第7章	結論	166
	謝辞	169

# 第1章 序論

半導体材料を構成元素の見地から大別すると、元素半導体と化合物半導体の二種類になる。半導体混晶(以下混晶と呼ぶ)の特徴は、複数種の元素半導体が、または化合物半導体を原子的に混合させ、半導体材料の物理量を可変にし、人為的に設計が可能なことにある。このように無尽蔵の可能性を秘めた混晶は次世代の高速論理素子<sup>1)</sup>や光デバイス<sup>2)</sup>そして光計算機の基礎材料として注目を浴びている。

しかしデバイス寸法の微細化が急速に進む現在、混晶にとって解明されるべき問題点は数多く山積されている。

以上述べたような観点に立脚して、本研究では主に混晶の結晶構造に着目することにより微視的な知見を得ることを重点に置いて研究を進めた。微視的構造、換言すれば、原子レベルの構造に着目した理由について次に述べる。

第1の理由は混晶の種々の物理量に与える原子配列の影響の程度を明らかにすることである。なぜならば半導体の評価に用いる移動度やフォトルミネッセンスの発光波長が原子配列の影響を受ける可能性が存在するためである。

最近、GaAs-GaAlAs系超格子構造を用いたレーザは製造方法の違いにより数十Å程度の組成の乱れ、いわゆるクラスタが生じている可能性があるという報告<sup>3,4)</sup>もあり、超格子の膜厚が単一原子層の厚さに等しい場合においては平面的な原子配列の乱れ等が議論されると予想される。

第2の理由は、混晶のバンドギャップ等の変化が組成に対して非直線的に変化する、いわゆる“湾曲現象”の原因が明らかになっていない点にある。現在まではこの現象をVan Vechten<sup>5)</sup>によって提唱されている“bowingパラメータ”により記述しているのみで物理的原因については必ずしも明らかになっていない。混晶のエネルギー帯構造についてはGa<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Asのみが比較的明らかになっているが、それでも二元化合物半導体ほど明確にはなっていない。Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As等に至っては原子は正四面体配位の格子位置には存在せずに、ずれているという報告<sup>6,7)</sup>もあり、バンド計算を厳密に行う場合、その原子の位置が空間的に正確に判明している必要がある。

第3の理由は、混晶の各結合の結合力を理解することが必要である。半導体レーザの劣化の原因として内部応力や端面酸化及び電極の問題がある。つまり応力や化学的变化に対して十分な理解が得られていないのが現状である。

このように原子配列及び位置が確実に決定できてはじめて禁制帯幅が正確に定まるのであり、結合力が正確に求まることにより劣化の機構が理解できるのであるから、今後混晶を広く実用化させるためには上に示したような問題点を理解することが有意義であると考えられる。

以上に示したような問題意識に立脚し、混晶の基礎的な問題を解明する目的から、混晶の構造的な評価を行う手段としてラマン散乱法が適当であると考えられる。次に評価法としてラマン散乱法を用いた理由について次に述べる。

- (1) 光測定のために非破壊、非接触の測定法である。
- (2) 室温・大気中で測定可能である。
- (3) 各結合ごとの評価が可能である。
- (4) 近接原子間の評価が可能である。
- (5) 低エネルギーのフォノンの状態が観測可能である。

このような長所を利用して従来までに理解されなかつた混晶の結晶構造を明らかにすることが本論文の主要な目的である。

第2章では従来報告されているラマン散乱法による混晶の評価の論文を概観し、第3章以下では本研究で得られた結果について述べる。



## 参考文献

- 1) S. Hiyamizu, T. Mimura, T. Fujii, and K. Nanbu, Appl.Phys. Lett. 37 (1980) 805.
- 2) J. J. Hsieh, Appl. Phys. Lett., 28 (1976) 238.
- 3) R. C. Miller and W. T. Tsuang, Appl. Phys. Lett., 39 (1981) 334.
- 4) N. Holonyak, Jr., J. Appl. Phys. 52 (1981) 7201.
- 5) J. A. Van Vechten, "Handbook on Semiconductors" ed. S. P. Keller p-49.
- 6) J. Bellessa, C. Gores, P. Launois, M. Quillec , and H. Launois, Proceeding of International Symposium on GaAs and Related Compounds, (1982) p-529.
- 7) J. C. Mikkelsen Jr, and J. B. Boyce, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1412.

## 第2章 混晶半導体におけるラマン散乱

### 2-1 序

半導体の評価の方法の1つとしてラマン散乱法がある。ラマン散乱法は1930年代にラマンにより発見された非弾性光散乱現象の1つである。

ラマン散乱法は光学測定であるために、非接触、非破壊という特長を持ち、また特別な場合を除けば室温、大気中で測定可能である。

混晶半導体に対してラマン散乱法を用いて評価を行った報告は近年増加している。これは半導体のデバイス寸法の減少や、非晶質などのように長距離的な周期が必ずしも保たれていない構造に対してラマン散乱法が有効であるためと考えられる。したがってラマン散乱法は構造的にランダムな状態を理解するのに有効な方法であり、短距離秩序を評価するのに都合のよい評価法であると考えられる。

一般に混晶半導体の構造を測定する方法として、X-線回折法、電子線回折法、Auger分光法等が用いられている。これらの測定法は原子の振動現象を利用した方法ではなく、原子の平衡位置での“静的”現象、つまり回折を用いた方法であり、結合という概念は考え難い。しかしラマン散乱法やブリラン散乱法では格子振動をフォトンと介して測定する方法であり、結

合という概念が入る。

そこで本章の2節では、混晶半導体にラマン散乱法を用いることにより結晶構造を評価する方法の概観を行う。

また、ラマン散乱法は電荷による遮蔽効果によって生じるプラズマ結合モードが生じる。これは非接触でキャリア濃度を測定するのに有効な評価方法であるが、キャリア濃度の測定可能範囲が約 $10^{17}$ から約 $10^{19}$ と比較的狭い範囲のみに限られるという欠点を持っている。また混晶の極限として考えられる超格子では共鳴効果を用いてレベル間のエネルギーを測定する方法が多数報告されている。

そこで本章の3節では混晶及び超格子にラマン散乱法を用いることにより結晶構造を評価する方法の概観を行う。

## 2-2 フォノンに着目した結晶構造の理解

ラマン散乱法を用いて混晶の構造を評価した報告を大別すると、次の4点になる。

- 1) 酸化膜内に存在する析出物の同定
- 2) 成長層の組成の同定
- 3) フォノンの有効寿命に基づく、相互作用長の測定
- 4) フォノンの振動数の組成依存性に関する各モデル

まず酸化膜内に存在する析出物の同定については、Shwartz<sup>1)</sup> や Wilmsen<sup>2,3)</sup> や江口ら<sup>4)</sup> によって報告されている。GaAs や InAs や  $Ga_{1-x}In_xAs$  を  $350^{\circ}\text{C}$  以上で熱酸化すれば酸化膜中には As の結晶が存在することが Shwartz<sup>1)</sup> によって報告されている。また InP を  $350^{\circ}\text{C}$  から  $360^{\circ}\text{C}$  で熱酸化すると、酸化膜中には赤リン結晶が析出し、 $650^{\circ}\text{C}$  以上の熱処理では、 $InPO_4$  が析出することが報告されている。

$InAs_xP_{1-x}$  の場合について報告された結果<sup>5)</sup> では、図2-1と図2-2に示すように、組成によって熱酸化膜中に存在する析出物が変わっている。つまり、Pの組成が比較的多い試料からは  $As_zP_{1-z}$  ( $0.3 \leq z \leq 0.7$ ) のピークが観測されており、Pの組成が少ない試料からは結晶 As のみが観測され

Pのピークは観測されない。このように熱酸化膜中の析出物の同定に関係した報告は混晶表面の不活性化させる目的からすれば興味深い。次に成長層の組成を決定するのにラマン分光法を用いた報告について述べる。ラマンバンドの振動数の組成依存性を基本として、 $Ga_{1-x}Al_xAs$  のエピタキシャル成長層で深さ方向の混晶比の変化の様子が、角度研磨した面を用いてラマン散乱測定から求められている<sup>6)</sup>。また  $Si_{1-x}Ge_x$  混晶の場合にも  $Si-Si$ ,  $Si-Ge$ ,  $Ge-Ge$  の各ボンドの振動に対するバンドが観測され、その振動の強度から、各結合の比率が求められている。

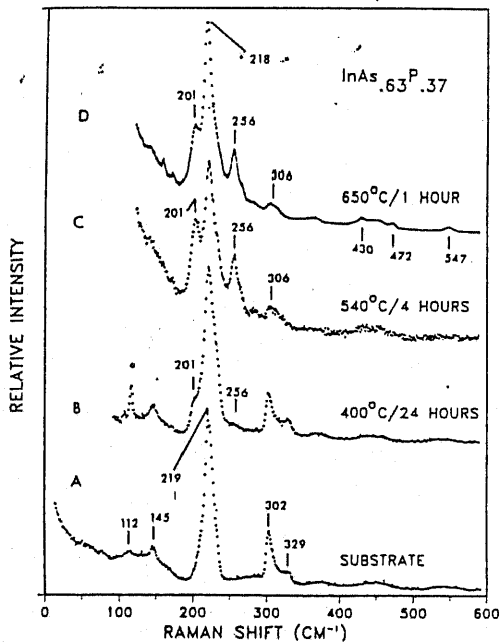


図2-1  $InAs_{0.63}P_{0.37}$  の陽極酸化膜から得られたラマンスペクトル

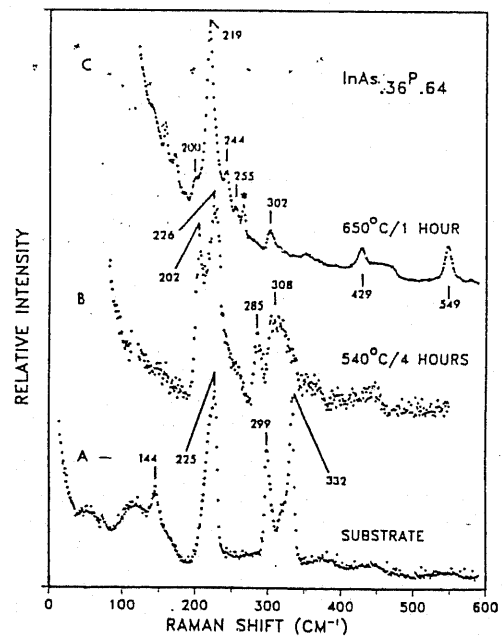


図2-2  $InAs_{0.36}P_{0.64}$  の陽極酸化膜から得られたラマンスペクトル

次に混晶のフォノンの寿命から相互作用長を求めた報告について述べる。

Teicherら<sup>27)</sup>はフォノンの運動量保存則が成立する2次ラマン光の強度を測定することにより、フォノンの有効走行距離を推定している。図2-3と図2-4には  $Ga_{1-x}Al_xAs$  と  $GaAs_{1-x}Px$  の2次ラマン散乱光のスペクトルを示す。 $GaAs_{1-x}Px$  のスペクトル  $Ga_{1-x}Al_xAs$  に比べては組成が0.5に近づくにつれて、強度が急激に減少して、半値幅が大きくなっている。

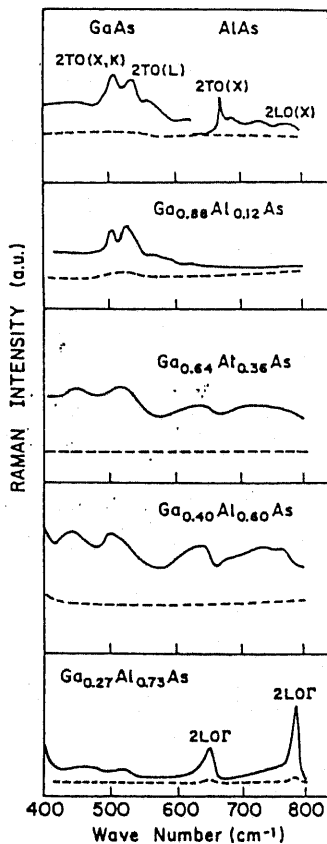


図2-3  $Ga_{1-x}Al_xAs$  の  
2次ラマンスペクトルの  
強度

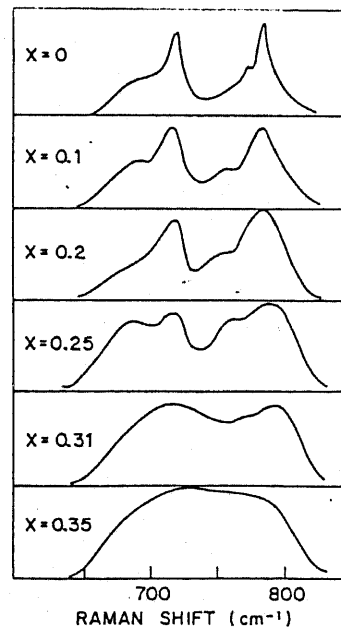


図2-4  $GaAs_{1-x}Px$  の2次  
ラマンスペクトルの強度

この結果を図2-5に示す。これからわかるように  $GaAs_{1-x}P_x$  の場合、Asの組成が増加するにしたがって、アモルファスGaPの半値幅に漸近している。また二次ラマン光の強度は(2-1)式で示され、

$$I \propto \Lambda^3 \quad (2-1)$$

ただし、 $\Lambda$ はフォノンの相互作用長である。

$GaAs_{1-x}P_x$  ( $x=0.30$ ) の場合は約  $90\text{\AA}$ 、 $Ga_{1-x}Al_xAs$  の場合は  $1000\text{\AA}$  であると結論している。そしてこの原因として、PやAs原子の局所的なクラスタリング、及び結合長や結合角のふらつき等によると推測している。

Parayanthalら<sup>9)</sup>は、混晶のフォノンスペクトルの非対称性を定量的に議論することにより、各作成法 MBE, LPE, VPE で作成された各試料のフォノンの相互作用長を比較検討している。これによると  $Ga_{1-x}Al_xAs$  に比べて  $Ga_{1-x}In_xAs$  は相互作用長が短いことを報告している。

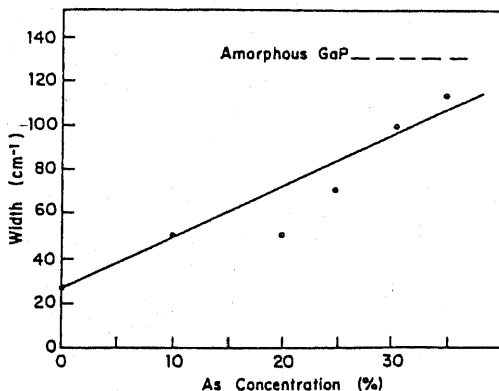


図2-5  $GaAs_{1-x}P_x$  のフォノンスペクトルの半値幅とAsの濃度との関係

最後にフォノンの振動数の組成依存性に関する各モデルについて概観する。  
凝二元系混晶  $AB_x C_{1-x}$  の  $\Gamma$  点でのフォノンの振動数が組成に対して理論的または実験的に求められている<sup>10,11,12,13,14</sup>。 Verleuryら<sup>15</sup> によって導入された混晶中の局所的な組成のゆらぎを示すクラスタリングパラメータを用いて、フォノンの微細構造を説明した報告がある。 また、山崎ら<sup>16</sup> によってモードの数により混晶の組成のかたよりを議論した報告もある。



## 2-3 電子とフォノンの結合モード

ラマン散乱法を用いて混晶の電子状態を測定した報告を大別すると、次の2点になる。

- 1) 界面のキャリア濃度
- 2) 超格子中のバント間遷移

まず、エピタキシャル成長層と基板半導体との界面状態を調べた報告の例を示す。約  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の濃度を持つ GaAs 基板と、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  ( $x=0.9$ ) のヘテロ界面からのラマン散乱が  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  ( $x=0.9$ ) を透過する  $\text{Ar}^+$  レーザ光を用いて測定された<sup>17)</sup>。図2-6に示すとおり、接合前では禁制の LO フォノンが GaAs から測定されたのに対し、エピタキシャル成長

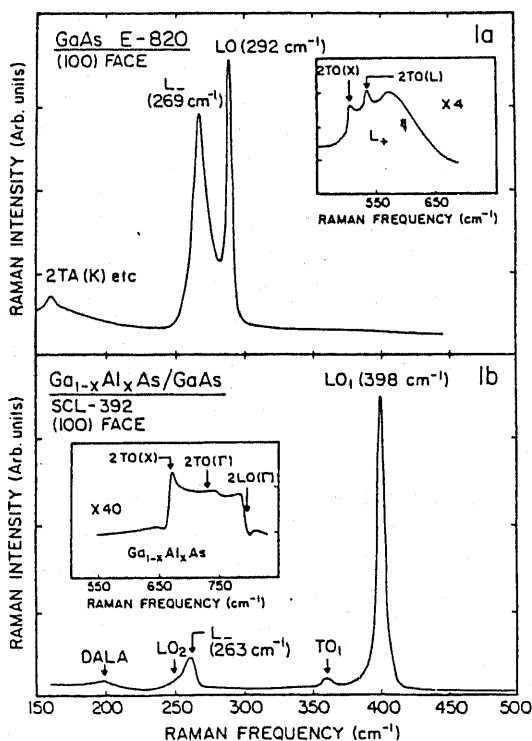


図2-6  $\text{GaAs} - \text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  ( $x=0.9$ )  
のヘテロ界面のラマンスペクトル

後は観測されなかった。この現象はGaAsのband bendingは無く、

GaAsからGa<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Asへ不純物が拡散したという解釈をしている。

次に超格子中のバンド間遷移について概観する。図2-7に示したようにPincznk<sup>(18,19)</sup>等は、GaAs-GaAlAs超格子構造において、GaAs井戸層中の電子のサブバンドからのラマンスペクトルを報告している。サブバンドによるラマンスペクトルの強度と入射光の波長との関係について実験的及び理論的に得られた結果を図2-8に示す。また図2-9<sup>(20)</sup>に示すように、スペーサーの幅を変化させた時には、サブバンドからのピークの半値幅に変化

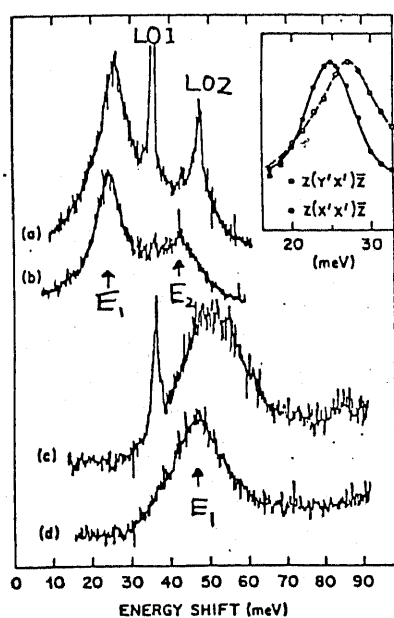


図2-7 GaAs-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As  
超格子のバンド間遷移スペク  
トラム

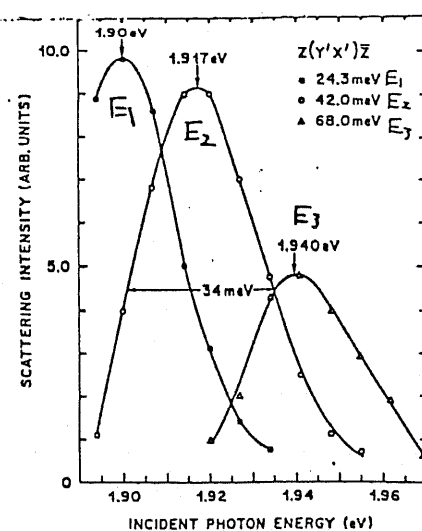


図2-8 GaAs-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As  
超格子のバンド間遷移の励起  
光依存性

が現われる。またこの現象は電子の移動度と関係があり、クーロニ相互作用を介して、半値幅に影響していると考えられるが現在のところ不明である。

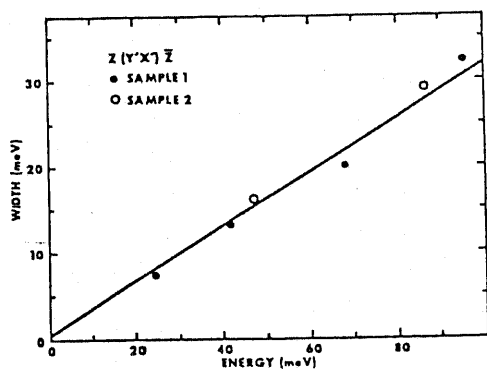


図2-9 GaAs-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As超格子  
のプラズモン結合モードの半値幅と  
バンド間エネルギー差

#### 4. 結 論

以上に示したようにレーザラマン分光法は混晶及び他物質との界面の評価に有効であると考えられる。つまり結晶構造を微視的に評価する場合に、動的な情報、つまり原子として考えるのではなく結合対として取り扱うのにラマン分光法は有効であると考えられる。また混晶の場合、結合ごとのス、パクトルが活性となり、結合別の評価が可能になると考えられる。

また電子との相互作用を利用した電子ラマン散乱も今後重要になってくると考えられる。理由としては、レベルの研究に最も多く用いられているフォトルミネセンス法は周期が $100 \text{ \AA}$ 以下程度になるとブルーシフト(ハーンスタインシフト)の効果が入り、レベル間のエネルギー差が実際よりも大きな値として得られるという欠点がある。この観点からもラマン散乱は超格子構造の電子状態を調べる評価法として有効であると考えられる。

## 参考文献

- 1) C. W. Wilmsen, J. Vac. Sci. Technology, 19 (1981) 279.
- 2) G. P. Shuwartz, Thin Solid Films, 103 (1983) 3.
- 3) G. P. Shuwartz, B. V. Dutt, M. Malyj, J. E. Griffiths, and G. J. Gualtieri, J. Vac, Scie. Thech., B1 (1983) 254.
- 4) K. Eguchi and T. Katoda, submitted to Jpn. J. Appl. Phys.
- 5) G. P. Shuwartz, F. A. Thiel, and G. J. Gualtieri, J. Vac. Sci. Technol., A2 (1984) 1252.
- 6) G. Abstreiter, E. Bauer, A. Fisher, and K. Ploog, Appl. Phys. Lett., 16 (1978) 345.
- 7) M. A. Renucci, J. B. Renucci, and M. Cardona, "Light Scattering in Solids" ed. M. Balkauski, (Flammarion, Paris, 1971) p-326.
- 8) M. Teicher, R. Beserman, M. V. Klein, and H. Morkoc, Phys. Rev. B29 (1984) 4652.
- 9) P. Parayanthal and F. H. Pollack, Phys. Rev. Lett., 52 (1984) 1822.
- 10) I. F. Chang and S. S. Mitra, Adv. Phys., 20 (1971) 359.
- 11) A.S. Barker, Jr., and A. J. Sievers, Rev. Mod. Phys., 47 (1975) S1.
- 12) 中島信一, 三石明善, "化学の領域増刊" 139 (1983) 59.
- 13) A. Pinczuk, J. M. Worlock, R. E. Nahory, and M. A. Pollack, Appl. Phys. Lett., 33 (1978) 461.

- 14) D. Olego, T. Y. Chang, E. Silberg, E. A. Caridi, and A. Pinczuk, " Gallium Arsenide and Related Compounds, Inst. Phys. Conf. Ser No. 65 (1983) p-195.
- 15) H. W. Verleur and A. S. Barker Jr, Phys. Rev., 149 (1966) 715.
- 16) S. Yamazaki, A. Ushirokawa, and T. Katoda, J. Appl. Phys. 51 (19780) 3722.
- 17) P. Parayanthal, F. H. Pollack, and J. M. Woodall, Appl. Phys, Lett. 41 (1982) 961.
- 18) A. Pinczuk, Solid State Commun., 32 (1979) 1001.
- 19) A. Pinczuk, Surface Science, 98 (1980) 126.
- 20) A. Pinczuk, J. Vac. Science Technol. 19 (1981) 561.

## 第3章 原子配列の不規則性の評価

### 3-1 序

第2章で述べたようにフォノンを測定することは近接原子のクラスタ効果の影響を測定するのに有効であると考えられる。そこで本章では光学フォノンに着目して原子配列の不規則性を評価することを目的とする。

疑二元系混晶の光学フォノンの振舞に関しては従来から主に赤外吸収やラマン散乱等の光学的な手法により研究が進められてきた。光学フォノンを調べることにより混晶において基本的な問題である原子配列の乱れを評価する試みがいくつか報告されている<sup>1,2)</sup>。

混晶の原子配列の乱れを定量的に評価する場合、必然的に原子配列の乱れの程度を定量的に示す必要がある。VerLeurら<sup>1)</sup>によって提案されたクラスタリングパラメータは、混晶中の原子配列の不規則性を定量的に取り扱うパラメータである。山崎ら<sup>2)</sup>はこのクラスタリングパラメータを用いて、 $Ga_{1-x}In_xAs$  や  $Ga_{1-x}In_xSb$  等のフォノンスペクトルの周波数に着目して原子配列の不規則性の評価を行った。原子配列の均一さからのずれにより生じた力定数のずれにより、フォノンスペクトルの波数がずれる。この波数のずれによって混晶の原子配列の均一性からのずれを定量的に評価した結

果を図3-1 (a) (b)に示す。クラスタリングパラメータ(ここでは $\beta$ とする)に対する説明は3-2節に示すことにして、ここでは結果のみを示す。 $\beta$ の定義としては0の場合は原子配列が完全にランダムに対応し、1の場合は完全な相分離に相等する。(a), (b)はそれぞれ  $Ga_{1-x}In_xAs$ ,  $Ga_{1-x}In_xSb$  の結果であり、組成が0.5の領域でクラスタリングパラメータは最大値をとることがわかる。

このようにフォノンの波数の変化により混晶の原子配列の乱れを定量的に評価するという方法は電子を介して結晶の原子配列を議論するよりも直接的

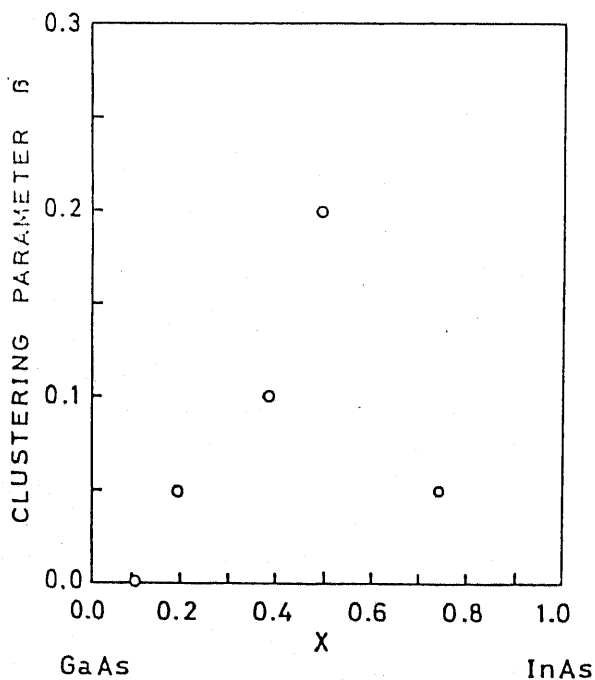


図3-1(a)  $Ga_{1-x}In_xAs$ におけるクラスタリングパラメータと組成の関係

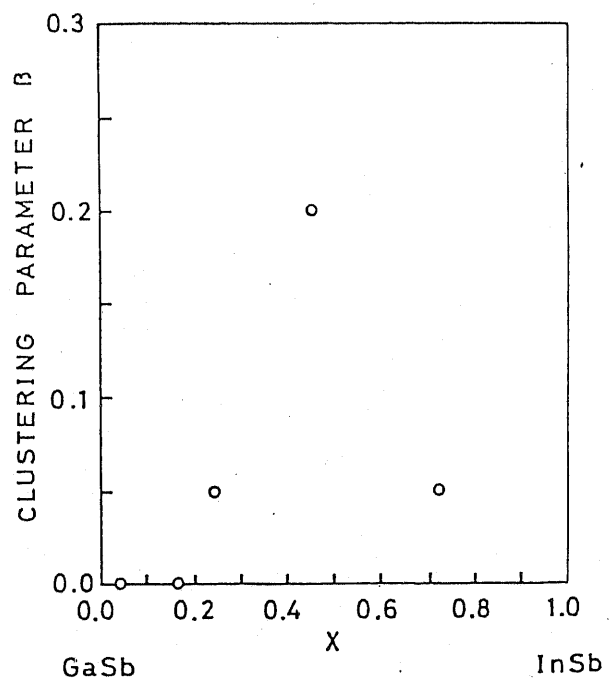


図3-1(b)  $Ga_{1-x}In_xSb$ におけるクラスタリングパラメータと組成の関係



であり有効であると考えられる。ところが力定数はクラスタによつてのみ変化するのではなく、応力の効果によつてもまた変化する可能性がある<sup>3,4,5)</sup>。

以上のことをふまえて、本章では混晶中に蓄積した応力の効果を分離測定する方法を提案し、原子配列の乱れの効果のみによるフォノンの波数のずれによりクラスタリングパラメータを求めることを目的とする。またクラスタ効果を考慮した混合の自由エネルギーの最小点を熱力学的に予測し、その時のクラスタリングパラメータと実験的に求めたクラスタリングパラメータを比較する。

### 3-2 クラスタと混合の自由エネルギーの理論的検討

#### 3-2-1 クラスタを考慮した運動方程式

疑二元系混晶  $Ga_{1-x}In_xAs$  を例にとればⅢ族の副格子はGaがIn原子が占有して、Ⅴ族の副格子はAs原子が占有していると考えられる。したがって混晶中においては図3-2に示すような5個の単位胞が存在すると考えられる。この5個の単位胞の組み合わせにより、巨視的には連続な組成の変化が達成できる。

Random Element Isodisplacement (REI) モデルにおいては<sup>6,7,8,9,10)</sup>

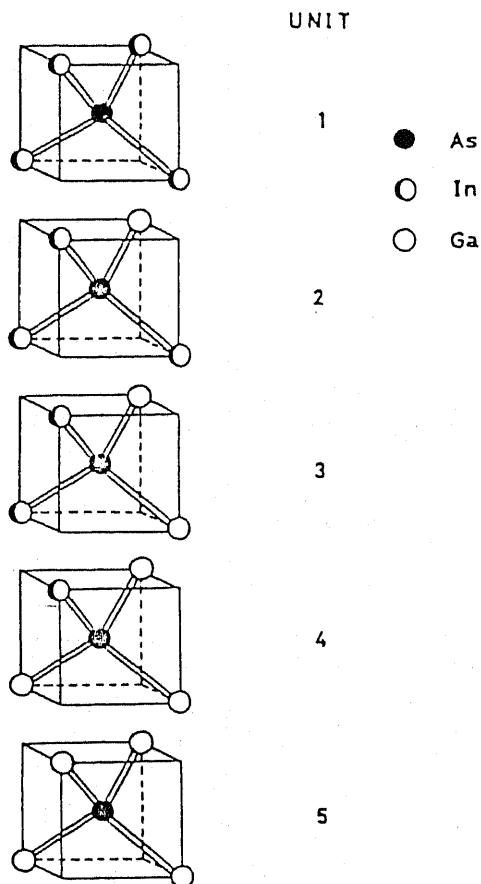


図3-2  $Ga_{1-x}In_xAs$  混晶中に存在する単位胞

原子配列は完全に random という仮定の下で計算が行われているが、その場合、各 As 原子の最近接の 1 個の格子位置を、例えば In 原子が占めているとすると、その隣の最近接位置を続いて In 原子が占める確率は巨視的な組成に一致する。

ところが実際の混晶において微視的に見れば必ずしも In と Ga 原子は完全には random に配列しているとは考え難く、同種の原子がクラスタを形成している可能性が大きいと考えられる。したがって原子配列の完全に random な状態からのずれを表わす状態を考慮に入れて原子の運動方程式を構成する必要がある。そこである組成  $X$  において As 原子の最近接格子位置のうちの 1 個のサイトを In 原子が占められているとき、隣の格子位置に In 原子が続いて存在する確率  $P_{ii}$  をクラスタリングパラメータ  $\beta$  を導入して

$$P_{ii} = X + (1 - X) \beta \quad (3-1)$$

と表わす。また Ga 原子の隣の格子位置に続いて Ga 原子が存在する確率  $P_{gg}$  は

$$P_{gg} = 1 - X + X \beta \quad (3-2)$$

と表わすことができる。ここで  $0 \leq \beta \leq 1$  であり  $\beta = 0$  とした場合が

$P_{ii} = X$ ,  $P_{gg} = 1 - X$  となり原子配列が完全に random な場合に相当し、 $\beta$

が増加するにつれて原子配列は random な状態からずれ、 $P_{ii}$  と  $P_{gg}$  は巨視

的な組成  $X$  よりも大きくなり、微視的には同種原子のクラスタが生成して  
 ることに対応する。

図3-2に示すような単位胞が存在する確率を  $f_i$  ( $i=1, 2, \dots, 5$ ) とすれば、  
 組成  $X$  に対する関数として表わすと(3.3)式となる。

$$\begin{aligned}
 f_1 &= (1-x) \{ P_{gg}^{-1+x} + (1-x) P_{gg}^2 \} \\
 f_2 &= 4(1-x)^2 P_{gg} (1-P_{gg}) \\
 f_3 &= 6x^2 P_{ii} (1-P_{ii}) \\
 f_4 &= 4x^2 P_{ii} (1-P_{ii}) \\
 f_5 &= x (P_{ii}^{-x} + x P_{ii}^2)
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

(3.3)式は確率であり、かつ巨視的な組成が  $X$  であることから

$$\sum_{i=1}^5 f_i = 1 \quad \sum_{i=1}^5 f_i z(i) = X$$

という関係が成立する。ここで  $z(i)$  は単位胞  $i$  内での  $W$  原子の割合  $i$  で

あり、 $z(1)=0$   $z(2)=0.25$   $z(3)=0.5$   $z(4)=0.75$   $z(5)=1$  という

値をそれぞれとる。

以上述べたように表晶における原子配列の random さからのずれを考慮し

た上で各原子の振動を記述する運動方程式は(3.4)式で与えられる。

ここで原子配列の random さからのずれは、あらかじめは力定数のみに入る。

$$m_A \ddot{u}_A = -X F_{AC} (u_A - u_C) - (1-X) F_{AB} (u_A - u_B) + e_A E_{eff}$$

$$m_B \ddot{u}_B = -F_{AB} (u_B - u_A) - X F_{BC} (u_B - u_C) - e_B E_{eff}$$

$$m_C \ddot{u}_C = -F_{AC} (u_C - u_A) - (1-X) F_{BC} (u_C - u_B) - e_C E_{eff}$$

(3.4)

ただし  $m$ : 原子の質量  $X$ :  $I_n$  の巨視的組成  $u$ : 原子の平衡位置  
からのずれ

$e$ : 有効電荷  $E_{eff}$ : 有効電場  $F$ : 等価的な力定数

ここで添字  $A, B, C$  は疑=え混晶  $AB_{1-x}C_x$  の各原子を示し,  $AB, AC,$

$BC$  はそれぞれの原子間を意味する。また電気的中性条件を満たすために

$$e_A = (1-X)e_B + X e_C \quad (3.5)$$

の条件が付加される。

REIモデルとクラスタ効果を考慮したモデルとの差は、力定数は原子配列の影響を感じるか否かである。したがって  $k_1(i), k_2(i)$  をそれぞれ  $A-B, A-C$  間の最近接原子相互の力定数、また  $k_3$  を第2近接原子間の力定数、そして  $k_4, k_5$  をユニット  $i$  中の  $A$  原子とそれに隣りあうユニット  $j$  中の  $C, B$  原子間の付加的な力定数として、(3.4)式を力定数を用いて具体的に示すと

$$\begin{aligned}
m_{As} \ddot{u}_{As} &= -(A+xk_4 - 4/3\pi N x e_{As}^{\prime} e_{In}^{\prime}) (u_{As} - u_{In}) \\
&\quad - \{B+(1-x)k_5 - 4/3\pi N (1-x) e_{As}^{\prime} e_{Ga}^{\prime}\} (u_{As} - u_{Ga}) - e_{As}^{\prime} E \\
(1-x)m_{Ga} \ddot{u}_{Ga} &= -\{B+(1-x)k_5 - 4/3\pi N (1-x) e_{As}^{\prime} e_{Ga}^{\prime}\} (u_{Ga} - u_{As}) \\
&\quad - x(1-x) (k_3 + 4/3\pi N e_{Ga}^{\prime} e_{In}^{\prime}) (u_{Ga} - u_{In}) - (1-x) e_{Ga}^{\prime} E \\
xm_{In} \ddot{u}_{In} &= -(A+xk_4 - 4/3\pi N x e_{As}^{\prime} e_{In}^{\prime}) (u_{In} - u_{As}) \\
&\quad - x(1-x) (k_3 + 4/3\pi N e_{Ga}^{\prime} e_{In}^{\prime}) (u_{In} - u_{Ga}) - x e_{In}^{\prime} E
\end{aligned} \tag{3.6}$$

ここで  $e_{AL}$ ,  $e_L$  はそれぞれ局所的電界及び非局所的電界である。

また(3.6)式の中の  $A, B$  はそれぞれ

$$\begin{aligned}
A &= \sum_{i=1}^5 Z(i) f_i k_1(i) \\
B &= \sum_{i=1}^5 \{1-Z(i)\} f_i k_2(i)
\end{aligned} \tag{3.7}$$

で示される。

(3.6)式の解は力定数の値を要素として持つ行列の固有値を求めることにより解ける。具体的には力定数の行列を計算機を用いて対角化することによりフォノンの振動数が求まる。この時の誘電関数  $\epsilon(\omega)$  は(3.8)式のよ  
うに書ける。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \sum_{i=1}^n \frac{S_i \omega_{ti}^2}{\omega_{ti}^2 - \omega^2 - i\Gamma \omega_{ti} \omega} \tag{3.8}$$

ここで  $i$  はモードの数である。また  $\Gamma$  はフォノンの減衰定数である。

ここで  $\Gamma \ll 1$  と仮定すれば、 $\epsilon(\omega) = 0$  の解としてフォノンの周波数は決定できる。(3.9)式は次のように変形できる。

$$\omega_{L1}^2 + \omega_{L2}^2 = (1 + I_1 / \epsilon_\infty) \omega_{T1}^2 + (1 + I_2 / \epsilon_\infty) \omega_{T2}^2 \quad (3 \cdot 9)$$

この関係はLSTの関係式として用いられている。

以上のような手順で混晶の各原子に対する運動方程式を解くことにより格子振動周波数及び振動子強度を求めることが可能である。

### 3-2-2 クラスタ効果と応力効果の分離

3-2-1節で示した方法により周波数及び振動子強度を求めることが可能ではあるが、4章に示すような格子変形が存在するならば、それによる応力の効果も考慮しなければならない。つまりフォノンの周波数を決定する主要因である力定数を変化させる原因としてクラスタ効果のみではなく格子変形による効果も考慮すべきであろう。したがってフォノンスペクトルに影響を及ぼすクラスタ効果と格子変形による応力効果を分離する必要がある。本節以下の骨子をブロック図に示したのが図3-3である。

図3-3に示すようにクラスタ効果によるフォノン周波数のシフト量が独立に求めれば、フォノンの周波数のシフトから応力効果のみによるフォノンの周波数のシフト量が求まる(図中の①, ②)。このシフト量から応力を求

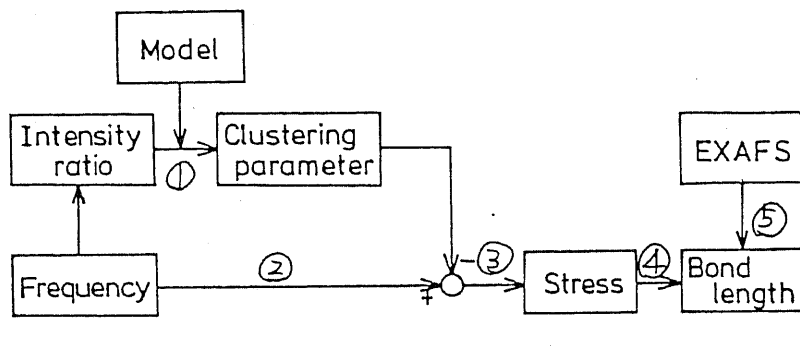


図 3-3 クラスタ効果

と応力効果の分離の

概念図

め(図中の③)、その応力に相等する結合長の変化がわかる(図中の④)。

この結果を *Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)*

による結合長の変化の結果と比較することができる。本節では図3-3に

示した手順のうち①について述べる。

クラスタリングパラメータ  $\beta$  を応力の効果とは無関係に求める方法として、

フォノンの強度比に着目する方法を以下提案する。

フォノンの周波数と振動子強度との関係は(3.9)式に示した。これを変形

すると(3.10)式になる。

$$I_2/I_1 = \left\{ \epsilon_{\alpha} \left( \frac{\omega_{L1}\omega_{L2}}{\omega_{T1}\omega_{T2}} \right)^2 - 1 \right\} (1/I_1) - 1 \quad (3.10)$$

ここで(3.7)式の  $i$  を 2 とおく。理由は、ここでは疑二元結晶はすべて 2

モード型と呼ばれる振動姿態を示すものとして取り扱う。

1) ま仮に第一モードに相等する結合に圧縮応力が加わり、第二モードに相等する結合に引張り応力が加わったとする。一般に半導体に圧縮応力が加



ゆると、フォノンの周波数は高波数側へ、また引張り応力が加わった場合は低波数側へシフトすることが定量的に明らかになっている。従って混晶に相補的な応力が原子対ごとに加わったとき、(3.10)式は(3.11)式のように書き直すことが可能である。

$$I_2'/I_1' = \{\epsilon_\infty (\omega_{L1} + \Delta\omega_{L1})^2 (\omega_{L2} - \Delta\omega_{L2})^2 / (\omega_{T1} + \Delta\omega_{T1})^2 (\omega_{T2} - \Delta\omega_{T2})^2 - 1\} (1/I_1') - 1 \quad (3.11)$$

ここで  $\Delta\omega_{L1}$ ,  $\Delta\omega_{L2}$ ,  $\Delta\omega_{T1}$ ,  $\Delta\omega_{T2}$  は応力が結晶に加わっていない場合のフォノンの周波数からのシフト量を示す。  $I_1'$  と  $I_2'$  はそれぞれ応力が加わった場合のフォノンの振動子強度を示す。

(3.11)式の周波数の部分のみをぬき書きし、変形すると(3.12)式になる。

$$\frac{(\omega_{L1} + \Delta\omega_{L1})^2 (\omega_{L2} - \Delta\omega_{L2})^2}{(\omega_{T1} + \Delta\omega_{T1})^2 (\omega_{T2} - \Delta\omega_{T2})^2} = \frac{\omega_{L1}^2 \omega_{L2}^2}{\omega_{T1}^2 \omega_{T2}^2} \cdot \frac{1 + 4 \left\{ \left( \frac{\Delta\omega_{L1}}{\omega_{L1}} \right) - \left( \frac{\Delta\omega_{L2}}{\omega_{L2}} \right) \right\}}{1 + 4 \left\{ \left( \frac{\Delta\omega_{T1}}{\omega_{T1}} \right) - \left( \frac{\Delta\omega_{T2}}{\omega_{T2}} \right) \right\}} \quad (3.12)$$

したがって仮に

$$\frac{\Delta\omega_{L1}}{\omega_{L1}} = \frac{\Delta\omega_{T1}}{\omega_{T1}} \quad \text{かつ} \quad \frac{\Delta\omega_{L2}}{\omega_{L2}} = \frac{\Delta\omega_{T2}}{\omega_{T2}} \quad (3.13)$$

の条件が満たされれば

$$I_2 / I_1 = I_2' / I_1' \quad (3.14)$$

となり2つのモードの相補的な応力に対して圧力依存性を示さないことがわかる。

半導体に静水圧が加わった場合のフォノンのふるまいについては最近、精力的に研究が進められている。一般に半導体へ応力が加わった場合、LOフォノンの周波数の変化率とTOフォノンの周波数の変化率はモードグリューナイゼン定数  $\gamma$  で示される。(3.13)式にモードグリューナイゼン定数の定義を示す。

$$\gamma_i = \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} \quad (3.15)$$

ただし  $V$  は体積、 $\omega_i$  は  $i$  振動モードの周波数である。

Buchenauer<sup>1)</sup> は各III-V族化合物に対して、圧力が  $10^{10}$  dyn/cm<sup>2</sup> までの範囲でLO-TO分裂量 ( $\Delta = \omega_{LO} - \omega_{TO}$ ) が圧力依存性を持たないことを実験的に得ている。その結果を表3-1に示す<sup>2)</sup>。

つまり各半導体に対して

$$\Delta\omega_L / \omega_L = \Delta\omega_T / \omega_T \quad (3.16)$$

が成立していることが言える。したがって相補的な応力に対しては(3.14)が成立し、 $I_2/I_1$  は応力依存性を持たないことがわかる。

一方、3-3-2節に示すように  $I_2/I_1$  のクラスタリングパラメータに

	$\gamma_{TO}$ (実験値)	$\gamma_{LO}$ (実験値)	$\gamma_{TO}$ (計算値)	実験値	$\epsilon_T^*$ Pseudo ポテン シヤル	BOM	実験値	$\frac{\partial \epsilon_T^*}{\partial \ln a_0}$ Pseudo ポテンシヤ ル*	BOM
BN <sup>a</sup>	1.5	1.2	—	1.98	2.78 <sup>d</sup>	1.17	1.61	4	3.45
BP <sup>a</sup>	1.3	1.12	1.00	-1.34	-1.38 <sup>d</sup>	0.31	10	2	2.44
AlN <sup>a</sup>	1.6	1.0	—	2.57	2.91 <sup>d</sup>	2.36	5	1	3.06
GaP	1.09 <sup>b</sup>	0.95 <sup>b</sup>	1.05	2.04 <sup>b</sup>	2.11 <sup>d</sup>	2.05	3 <sup>b</sup>	8.8	3.46
GaAs <sup>c</sup>	1.39	1.23	1.09	2.16 <sup>c</sup>	1.71 <sup>d</sup>	1.86	4.4	8.3	3.59
GaSb	1.29	1.21	1.16	1.74	5.11 1.86 <sup>a</sup>	1.73	6.7	12.8 7.0 <sup>d</sup>	3.63
InP <sup>c</sup>	1.44	1.24	1.19	2.55 <sup>a</sup>	1.81	2.35	4.5	8.5	3.06
InAs	1.21	1.06	1.18	2.45	4.49 1.69 <sup>a</sup>	2.26	3.3	14.3 14.6 <sup>d</sup>	3.21
InSb	1.41	1.17	1.19	2.28	5.36 2.16 <sup>a</sup>	2.10	9.7	11.7 7.6 <sup>d</sup>	3.42

表3-1 III-V族半導体のTO, LOフォノンのグリューナイゼン定数とBornの有効電荷の圧力依存性<sup>(2)</sup>

- a 文献(13)
- b 文献(14)
- c 文献(15)
- d 文献(16)
- e 文献(17)

に対する変化は顕著である。

上に示したように、混晶のフォノンスペクトルの強度比 $I_2/I_1$ をとることにより、フォノンのシフト量から応力効果を分離することにより、クラスタ効果のみによるシフト量が得られ、結果としてクラスタリングパラメータを得ることが可能となる。具体的な実験方法は3-3節に示す。

## 3-2-3 クラスタを考慮した混合の過剰自由エネルギーの計算

まず本節で議論する過剰混合自由エネルギーに関して報告した山崎ら<sup>2)</sup>の方法について述べる。

化合物ABとACを混合して混晶  $AB_{1-x}C_x$  とする場合、混合の自由エネルギーは(3.15)式で示される。

$$\Delta_m G = \Delta_m G^{ex} + \Delta_m G^i \quad (3.17)$$

$\Delta_m G^{ex}$  : 混合したことによる過剰自由エネルギー

$\Delta_m G^i$  : 理想溶液における自由エネルギー

$\Delta_m G^i$  は原子配列が完全に random な状態における混合のエントロピーであり

$$\Delta_m G^i = RT \{X \ln X + (1-X) \ln (1-X)\} \quad (3.18)$$

で示される。ただし  $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。

一般に  $\Delta_m G^{ex}$  はエンタルピー項とエントロピー項に分離でき、

$$\Delta_m G^{ex} = \Delta_m H^{ex} + \Delta_m S^{ex} T \quad (3.19)$$

ただし  $\Delta_m H^{ex}$  は過剰エンタルピー、 $\Delta_m S^{ex}$  は過剰エントロピーである。

完全にランダムな場合には過剰エントロピー  $\Delta_m S^{ex}$  は0である。一方

$\Delta_m H^{ex}$  は格子定数差による歪に基づく相互作用パラメータ  $\Omega$  を用いて

(3.20)式のように記述できる。

$$\Delta_m H^{ex} = X(1-X)\Omega \quad (3.20)$$

したが、て過剰自由エネルギー $\Delta_m G^{ex}$  は(3.21)のように示される。

$$\Delta_m G = X(1-X)\Omega + RT\{X \ln X + (1-X) \ln(1-X)\} \quad (3.21)$$

正則溶液における $\Omega$ は上述したように格子定数差による歪エネルギーに起因する効果であると報告されている<sup>17)</sup>。

1モルあたりの平均弾性歪エネルギーはIII-V族化合物半導体に対して

$$W_s = \frac{8}{3} \sqrt{3} \langle C_{44}^+ \rangle e^2 (\Delta a)^2 / \bar{a}^3 \quad (3.22)$$

と表わすことができる<sup>17)</sup>。ここで $e$ は電子の電荷、 $\Delta a$ 、 $\bar{a}$ は母結晶AB、

ACの格子定数差、及び平均、 $\langle C_{44}^+ \rangle$ は規格化された剛性率で

$$\langle C_{44}^+ \rangle \cong 0.871 \text{ となる。}$$

したが、て過剰自由エネルギー $\Delta_m G^{ex}$  (3.21)式は(3.22)式を用い

て記述すると、

$$\Delta_m G = X(1-X)W_s + RT\{X \ln X + (1-X) \ln(1-X)\} \quad (3.23)$$

となる。

これまでには主に弾性歪エネルギーに着目したが、これまでの議論では原子配列のランダムさからのずれに伴う過剰混合エントロピーの変化及びクラスター効果による弾性歪エネルギーの緩和が考慮されていない。

そこで次に混合のエントロピーに及ぼす原子配列の影響をクラスタ効果を考慮して検討する。

まず(3.1)(3.2)式で定義したクラスタリングパラメータを用いて、原子配列の乱れを定量的に取り扱う。疑二元混晶  $AB_{1-x}C_x$  が  $2N$  個の原子から構成されていると考えると、各原子が  $N$  個の格子位置を占有する場合の数により混合のエントロピーを計算することが可能である。ただし B 原子と C 原子は一方の副格子のみに存在すると仮定する。

原子配列が完全にランダムな場合は、同じ原子内での区別は存在しないが、B 原子中で B 原子に隣接する B 原子及び C 原子、C 原子中で C 原子に隣接する C 原子及び B 原子は、(3.1), (3.2) 式で示す確率を考える場合、区別する必要がある。そのそれぞれの原子対を  $N_{BB}$ ,  $N_{BC}$ ,  $N_{CC}$ ,  $N_{CB}$  とすると、

$$\left. \begin{aligned} N_{BB} &= N(1-x)P_{BB} = N(1-x)(1-x+\beta x) \\ N_{BC} &= N(1-x)(1-P_{BB}) = Nx(1-x)(1-\beta) \\ N_{CC} &= NxP_{CC} = Nx(x+\beta(1-x)) \\ N_{CB} &= Nx(1-P_{CC}) = Nx(1-x)(1-\beta) \end{aligned} \right\} (3.24)$$

と表わすことができる。

ここで  $2N$  個の格子位置に原子を配置する場合の数  $N'$  は、

$$\begin{aligned}
 N' &= \frac{N!}{N_{BB}! N_{BC}! N_{CC}! N_{CB}!} \\
 &= \frac{N!}{[NX(X+\beta(1-X))]! [N(1-X)(1-X+\beta X)]! \{[NX(1-X)(1-\beta)]!\}^2}
 \end{aligned}
 \tag{3.25}$$

となる。

ここで  $\beta = 1$  の時の場合の数は 1 であるから (3.25) 式を規格化する必要がある。 (3.25) 式に  $\beta = 1$  を代入すれば

$$N' = \frac{N!}{[NX]! [N(1-X)]!}
 \tag{3.26}$$

したがって場合の数  $M$  は

$$M = \frac{[NX]! [N(1-X)]!}{[NX(X+\beta(1-X))]! [N(1-X)(1-X+\beta X)]! \{[NX(1-X)(1-\beta)]!\}^2}
 \tag{3.27}$$

となる。 (3.25) 式よりボルツマンの式

$$S = k_B \ln M
 \tag{3.28}$$

を用い、スターリングの公式を適用することにより、1モルの混合のエント

ロピー  $-\Delta_m S$  は

$$\Delta_m S = R [X \ln X + (1-X) \ln (1-X)$$

$$- X(X + \beta(1-X)) \ln X(X + \beta(1-X))$$

$$- (1-X)(1-X + \beta X) \ln (1-X)(1-X + \beta X)$$

$$- 2X(1-X)(1-\beta) \ln X(1-X)(1-\beta)] \quad (3.29)$$

となる。

ここで  $\beta = 1$  の場合は  $\Delta_m S = 0$  であり  $\beta = 0$  のときは  $\Delta_m S = \Delta_m S^i$  と

なる。したがって (3.29) 式と  $\Delta_m S^i$  との差が  $\Delta_m S^{ex}$  となり、

$$\begin{aligned} \Delta_m S^{ex} = X(1-X) & \left[ \frac{X + \beta(1-X)}{1-X} \ln \frac{X + \beta(1-X)}{X} \right. \\ & + \frac{1-X + \beta X}{X} \ln \frac{1-X + \beta X}{1-X} \\ & \left. - 2(1-\beta) \ln (1-\beta) \right] \quad (3.30) \end{aligned}$$

となる。

次にクラスタの生成が混合のエントロピーに及ぼす影響について考察する。

まず仮定について2点述べる。

(1) 歪は第2近接原子までに完全に緩和される。つまり AB 中に C 原子

が導入されていく場合を考えると、C の入った効果は最近接の A 原子

を通して B 原子に加わり、CB 原子間の相対位置は変化しない。



(2) 最近接原子  $A$  を通しての第 2 近接原子間の相互作用は第 2 近接原子間の結合で代表させる。

この仮定は面心立方格子を形成する  $B_{1-x}C_x$  なる合金を考え、歪はすべて異種原子が隣接する結合に蓄積される弾性歪エネルギーはすべて等しいことに対応する。つまり  $B-C$  結合の数を計算すればよいことになる。

$B_{1-x}C_x$  における  $B-C$  結合の数  $N_{B-C}$  は

$$N_{B-C} = \frac{1}{2} z N x (1 - P_{cc}) + \frac{1}{2} z N (1-x) (1 - P_{BB}) \quad (3.31)$$

$N$ : 全原子数

$z$ : 配位数

と示される。この (3.31) 式に (3.1) (3.2) を代入すると、

$$N_{B-C} = z N x (1-x) (1-\beta) \quad (3.32)$$

が得られる。1本の結合に蓄積する弾性歪エネルギーを  $W_{SB-C}$  とすると、

$N$  個の原子からなる  $B_{1-x}C_x$ , すなわち  $2N$  個の原子からなる  $AB_{1-x}C_x$  に

おける弾性歪エネルギーの過剰エンタルピーへの寄与は、

$$\Delta_m H^{ex} = z x N (1-x) (1-\beta) W_{SB-C} \quad (3.33)$$

と表わされ、1モルに対して

$$\Delta_m H^{ex} = x(1-x)(1-\beta) W_s \quad (3.34)$$

となる。全自由エネルギー $\Delta_m G$ を考えれば

$$\begin{aligned}\Delta_m G &= \Delta_m G^i + \Delta_m G^{ex} \\ &= \Delta_m G^i + \Delta_m H^{ex} - T\Delta_m S^{ex}\end{aligned}\quad (3.35)$$

となる。したがって

$$\begin{aligned}\Delta_m G &= X(1-X)(1-\beta)W_s \\ &\quad -RT\{X\ln X + (1-X)\ln(1-X) \\ &\quad -X(X+\beta(1-X))\ln X(X+\beta(1-X)) \\ &\quad - (1-X)(1-X+\beta X)\ln(1-X)(1-X+\beta X) \\ &\quad -2X(1-X)(1-\beta)\ln X(1-X)(1-\beta)\end{aligned}\quad (3.36)$$

が得られ、クラスター効果を含んだ最終的な表式として得られる。

次にクラスターリングパラメータの決定方法について述べる。

(3.36) 式をクラスターリングパラメータで偏微分することにより、クラスター

リングパラメータに対して $\Delta_m G$ の変化が得られる。

$$\frac{\partial(\Delta_m G)}{\partial\beta} = -X(1-X)W_s + RTX(1-X)\ln\frac{(X+(1-X)\beta)(1-X+\beta X)}{X(1-X)(1-\beta)^2}\quad (3.37)$$

ここで $\frac{\partial(\Delta_m G)}{\partial\beta} = 0$ とすれば、

$$\frac{(X+(1-X)\beta)(1-X+\beta X)}{X(1-X)(1-\beta)^2} = \exp\left(\frac{W_s}{RT}\right) \quad (3.38)$$

となる。つまりこれを満足する $\beta$ が組成比 $X$ における $\Delta_m G$ の極小値を与え、エネルギー的に安定となる。

以上のようにして得られたクラスタリングパラメータ $\beta$ と、3-2-2節で示した方法で実験的に得られたクラスタリングパラメータとの比較を3-3-3節で行う。

### 3-3 クラスタと混合の自由エネルギーの実験的検証

#### 3-3-1 実験方法

本研究では評価装置として主にレーザラマン分光法を用いた。まずにラマン分光装置の概念図を図3-4に示す。ラマン分光装置は日本電子株式会社製 JRS-400D と JRS-400 T のダブルモノクロメータとトリプルモノクロメータを用いた。励起光源はアルゴンイオンレーザ(全波長発振 2W)を用いた。励起光源はアルゴンイオンレーザ(全波長発振 2W)を用いた。また発振波長は主に  $5145\text{\AA}$  を使用し、 $4579\text{\AA}$ 、 $4880\text{\AA}$  も使用した。レーザ光のパワー密度は、レーザ光照射に伴う温

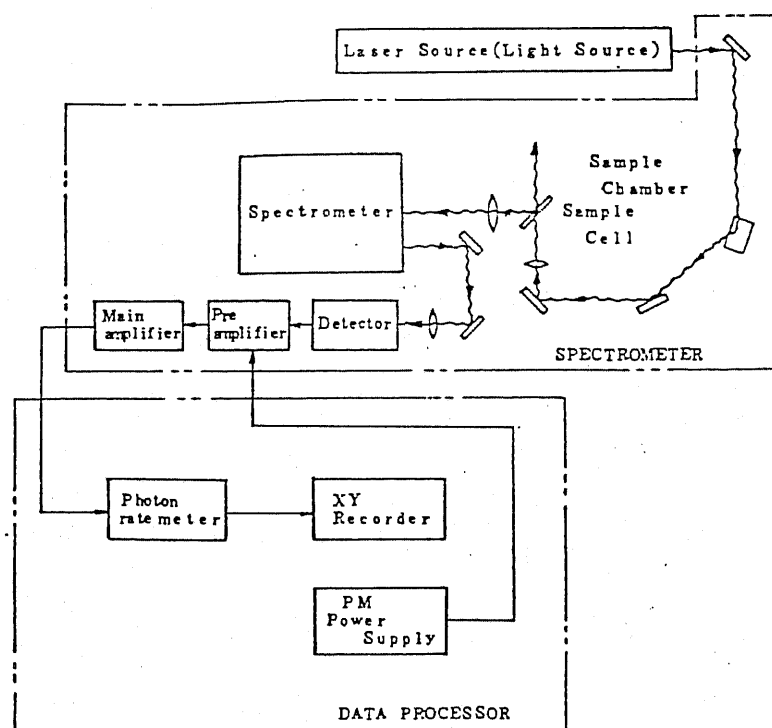


図3-4 レーザラマン分光装置の概念図

度上昇の効果を一定にするために  $600 \text{ W/cm}^2$  に固定して測定を行った。

本実験で用いた試料の中で最も熱伝導率が小さい  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $x=0.53$ ) に

ついて、レーザ光照射による試料の温度の上昇を測定した。その際 Cowley<sup>19)</sup>

によつて報告された Stokes 線と Anti Stokes 線の強度比をとる方法を用

いた。

一般に散乱効率  $S$  は (3.39) に示すようにボーズ・アインシュタイン関数を含む。

$$S_{\text{TO}} = \frac{2\hbar\omega_i^4(n\pm 1)}{\rho C^2\omega_{\text{TO}}} |R_{xy}^z|^2 \quad (3.39)$$

$$S_{\text{LO}} = \frac{\hbar\omega_i^4\omega_{\text{LO}}(n\pm 1)}{4\pi C^4} \left| \frac{2}{\omega_{\text{LO}}}\left(\frac{\pi}{\rho}\right)^{1/2} R_{xy}^z - \frac{\epsilon_{\infty}}{2}\left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0}\right)^{1/2} \chi_{41} \right|^2$$

ただし  $\omega_{\text{TO}}$ ,  $\omega_{\text{LO}}$  は TO, LO フォノン周波数,  $C$  は光速,  $\rho$  は密度

$(n\pm 1)$  はボーズ・アインシュタイン関数,  $R_{xy}^z$  はラマン分極率テンソル,  $\chi_{41}$  は

電気光学定数,  $\epsilon_{\infty}$  と  $\epsilon_0$  は光学的誘電率及び静的誘電率である。一次ラマ

ン散乱の Stokes 線と Anti Stokes 線の強度比は (3.40) で示される。

$$I_{\text{as}} / I_{\text{s}} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_s}{k_B T}\right) \quad (3.40)$$

以上に述べた方法で  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  の温度上昇度を測定すると、パワー密度

$600 \text{ W/cm}^2$  で約 50 度の上昇であった。

図 3-5 にラマン光集光系の光学配置図を示した。

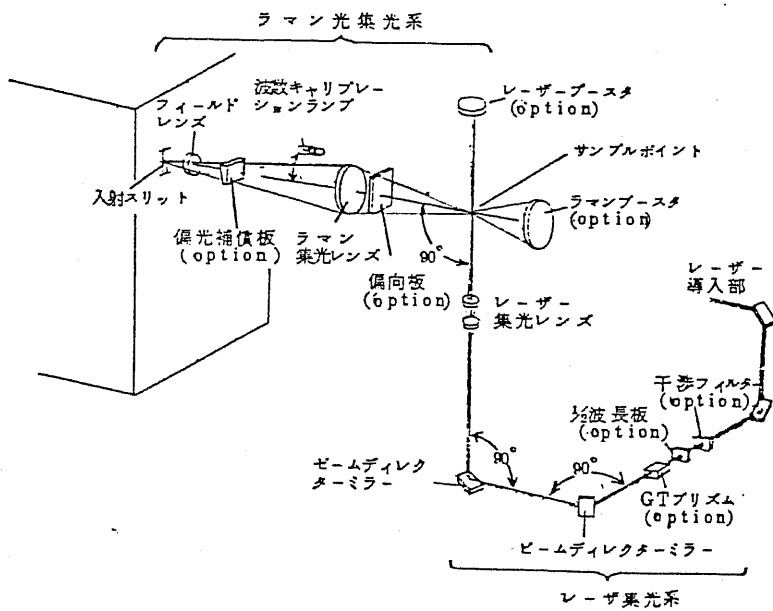


図3-5 ラマン光集光系の光学配置図

レーザー光は集光レンズで試料表面上に集光され、サンプルポイントで焦点を結ぶ。励起されたラマン光は、ラマン集光レンズを通してモノクロメータに集光される。ラマン光の偏向依存性を測定する必要上、偏向板を用いた。

ラマン光の偏向依存性をとる場合、後方散乱配置のほうが選択則の計算に便利であるために、本実験では主に後方散乱配置を用いた。

本研究で主に用いたJRS 400Tは回折格子1800本/mm、焦点距離425mmのツェルニター型トリアルモノクロメータである<sup>21)</sup>。

またJRS 400Tには像モーター(パリスコープ)が付属しており、測定試料上でレーザー光の集光半径を逐次モニターすることが可能となっている。

単色光化されたラマン光は光電子増倍管を用いて電気信号に変換した。

本研究で用いた増倍管の分光感度特性を表3-2に示す。本研究では、

R649 と R943 を用いて測定を行い、その際増倍管は零下25°Cに冷却して使用した。

信号処理は微弱信号の場合、日本電子製フォトンカウンティングシステムを用い、比較的強力な信号の場合はレートメータを使用した。

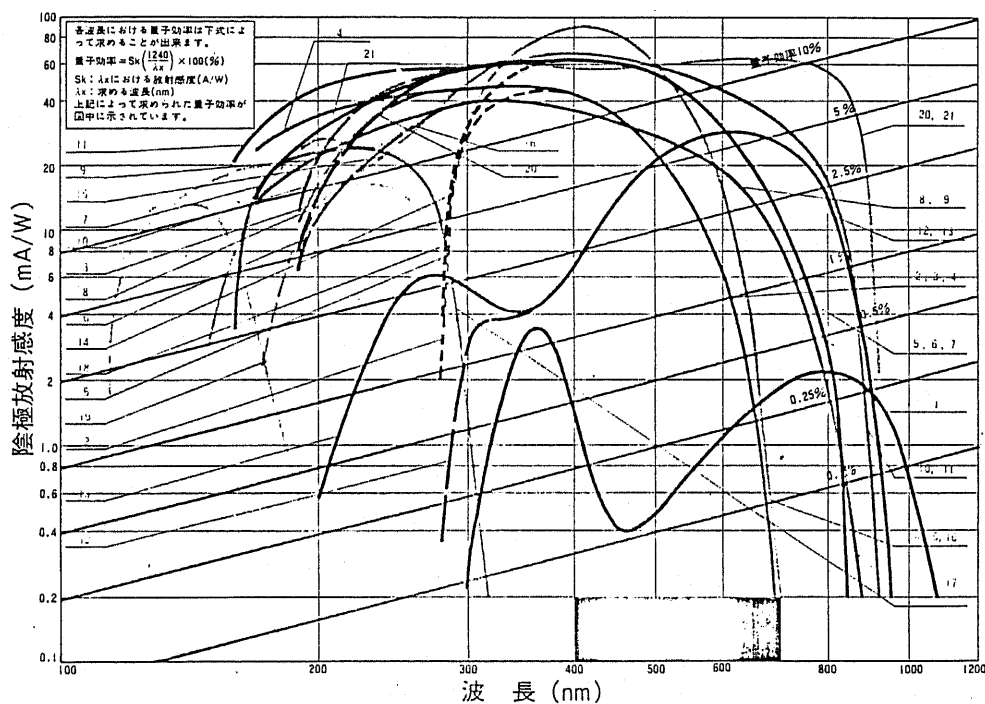


表3-2  
各種光電管の分  
光感度特性

No	光電面	S-ナンバー	分光感度測定波長 (nm)	ガラス窓	形名	増倍率 (V.A./10³)	最高感度波長 (nm)	暗雑電流 (mA/W)	量子効率 (%)
1	Ag-O-Cs	S-1	400-1200	硼珪酸ガラス	*R632 R316-R368 R102 (R406) *PV11 R321 R925 *G12 R557 (R617-D1)	25	800	2.3	780
2	Sb-Cs	S-4	300-650	硼珪酸ガラス	*R648 R649 R650 R314 R103 IP21 R105LUM *PV13 IP16 IP19 R418 R114A 409 WEA1	40	400	42	390
3	"	S-5	185-650	UV透過ガラス	*R649 R641 R320 R444 IP28 R212 R212LUM *R641 R210 R638 R35 R257 R617-D2	40	340	49	320
4	"	S-19	160-650	石英ガラス	*R306 R106 R104LUM	40	340	49	320
5	マルチアルカリ	S-20	300-850	硼珪酸ガラス	*PM55 R556 F-49 R761	150	420	64	410
6	"	"	185-850	UV透過ガラス	*R761 R643 R314 R453 R567 R592 *R314 R641 R210-D2 R641	150	420	64	410
7	"	"	160-850	石英ガラス	*R762 R316 R457 R593 R319 R362	150	420	64	410
8	"	"	185-870	UV透過ガラス	*R520 R628 R444 *R318 R320	80	330	40	300
9	"	"	160-870	石英ガラス	*R436	80	330	40	220
10	"	"	185-930	UV透過ガラス	*R438	200	400	68	270
11	"	"	160-930	石英ガラス	*R436	200	400	68	270
12	"	"	300-900	硼珪酸ガラス	*R649 R1017	200	650	37	580
12	"	"	185-900	UV透過ガラス	*R712	200	650	37	580
13	バイアルカリ	"	300-650	硼珪酸ガラス	*R647 R268 R546 R360 R560 R464 R478 R564 R617	80	420	73	385
13	"	"	185-650	UV透過ガラス	*R454 R780 R268 R592	80	420	73	385
13	"	"	160-650	石英ガラス	*R760 R762 R292 R593 R565	80	420	73	385
14	Cs-Te	"	160-320	石英ガラス	*R759 R621 R316 (R427 R166 R166LUM) *R1013	-	220	23	190
15	"	"	115-320	MgF₂	*R1060 R976 R1019	-	170	18	170
16	Cs-I	"	115-200	MgF₂	*R1081 R972 R973	-	140	14	130
17	Ga-As	"	185-930	UV透過ガラス	*R636 R646 R664-5	500	300-800	62	300
17	"	"	160-930	石英ガラス	*R758 R164 R643-D3 *R667	500	300-800	62	280

\*分光感度測定番号 \*\*光電子増倍管 \*\*\*光電管 ▲最高感度波長における値 ▲▲最高量子効率波長における値

測定試料はレーザ光照射による表面の酸化を抑制する目的で、試料は図3-6<sup>20)</sup>に示す石英箱に入れ、雰囲気は $N_2$ ガスに $H_2$ ガスを6%混合した気体中に置いた。またヒータ加熱により試料温度を室温から $600^\circ C$ まで変化させることが可能である。これは3-2-2節で示すようにラマンスペクトルの温度依存性を測定するために温度を変化させる。

### 3-3-2 クラスタ効果と内部応力効果の分離測定

3-2-2節で示したように疑二元系混晶のフォノンスペクトルの強度比を測定することによりクラスタリングパラメータ $\beta$ を実験的に測定した。

本研究で使用した混晶の諸定数を表3-3に示す。混晶の組成はX-ray

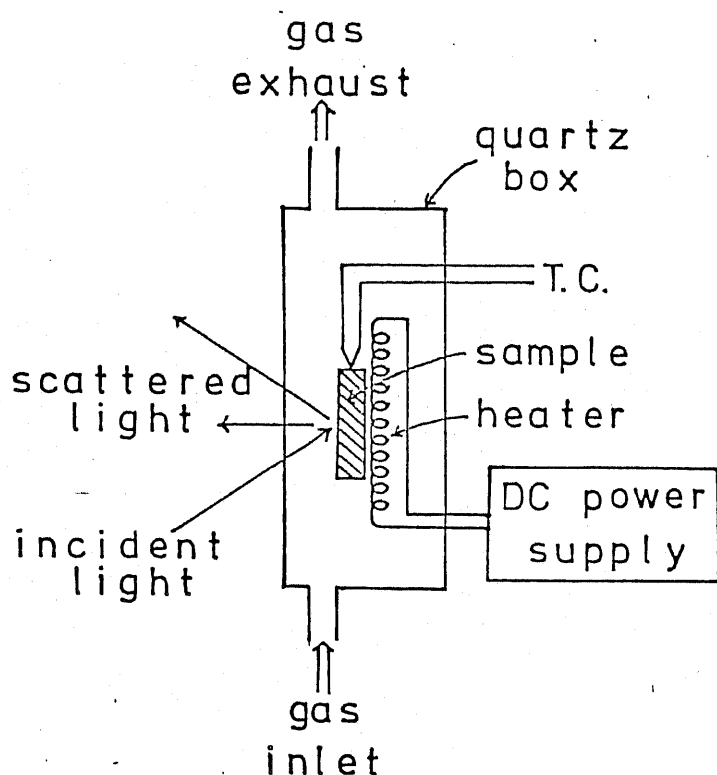


図3-6 試料の雰囲気制御するための石英箱



sample	$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$	$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$	$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$	$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$
composition	x	0~0.53	0.48	0.30
thickness ( $\mu\text{m}$ )	0.5	0.3~90	0.8	0.5
substrate	GaAs	GaAs, InP	GaAs	GaAs
carrier conc. ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.8 \times 10^{16}$	$1.5 \times 10^{16}$	$3 \times 10^{16}$	$2 \times 10^{18}$
growth method	LPE	LPE, VPE	LPE	LPE
orientation	(100)	(100)	(100)	(100)

表3-3 本実験で用いた混晶の諸定数

反射法により決定した。

図3-7に  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $x=0.53$ ) のラマンスペクトルの温度依存性を示す。スペクトルは  $200\text{cm}^{-1}$  から  $325\text{cm}^{-1}$  の範囲を示した。試料温度が  $291\text{K}$  のスペクトルで  $272\text{cm}^{-1}$  と  $237.5\text{cm}^{-1}$  のピークはラマン光の偏向

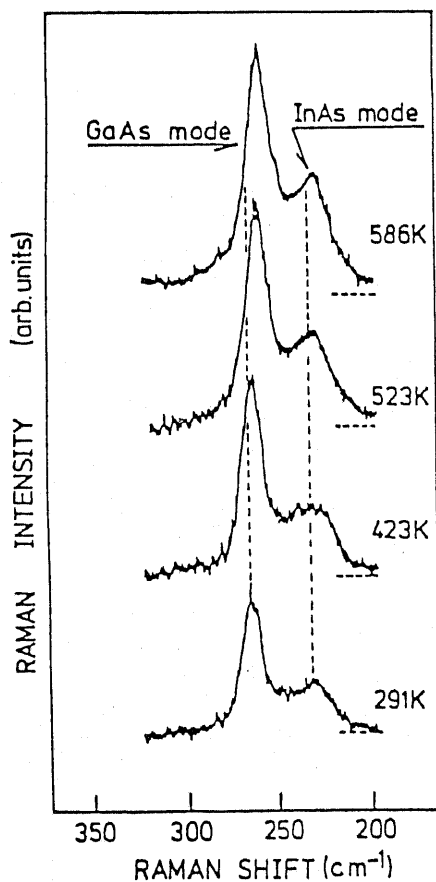


図3-7  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $x=0.53$ ) のラマンスペクトルの温度依存性

特性からそれぞれ GaAs と InAs の LO フォノンと同定した。このピークの同定法について次に述べる。

せん亜鉛鋳構造では面方位 (100) において、ラマンテンソルを計算し、散乱効率を計算すると  $\bar{z}(x, y) \bar{z}$  において、

$$S = A d \cos^2(2\theta) \quad (3.41)$$

となる。ただし  $\theta$  は結晶軸と入射及び出射光の電界方向との角度である。

つまり、せん亜鉛鋳構造で活性である  $\Gamma_5$  の振動モードは光の電界方向に対する結晶軸との角度  $\theta$  を用いれば (3.41) 式に示す依存性を示す。ここで入射、出射光の電界ベクトルの角度は、結晶の主軸に対する角度である。そ

こで実際に  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $x=0.53$ ) の偏向特性を測定した結果を図 3-8 に示す。  $272\text{cm}^{-1}$  と  $237.5\text{cm}^{-1}$  のピークは  $\bar{z}(x, y) \bar{z}$  で活性であり、 $\bar{z}(x, x) \bar{z}$  では不活性であることから、この 2 つのピークは  $\Gamma_5$  の対称性を持つ振動モードであり、過去に報告されている周波数<sup>2)</sup>とも近いことから GaAs と InAs の LO モードであると同定できる。

フォノンスペクトルの温度依存性を測定する理由は、フォノンの強度を決定する力定数にクラスタ効果を導入することによりクラスタリングパラメータを決定しているが、力定数のみクラスタの効果が入っていることを確認す

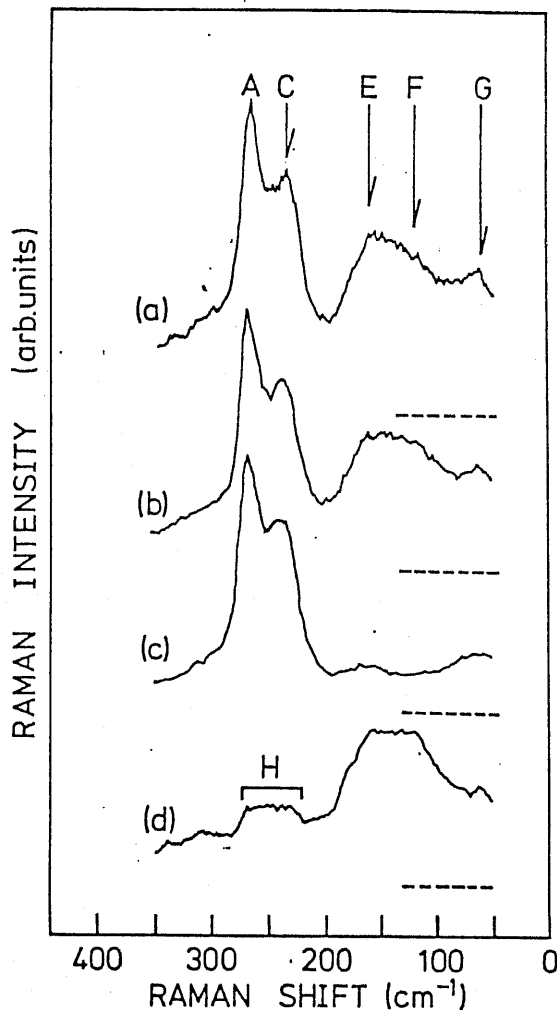


図3-8  $Ga_{1-x}In_xAs$  のラマンスペクトルの偏向特性 (a)  $\Gamma_{15} + \Gamma_1 + \Gamma_2$  (b) 偏向なし (c)  $\Gamma_{15}$  (d)  $\Gamma_2$

るために測定を行った。一般に力定数は格子定数  $a$  と体積弾性  $B$  を用いて (3.42) 式 ように記述でき、温度によって体積弾性率と格子定数の両方が変化する。

$$k_{Ga-As} + \frac{1}{3} k_{In-As} = 4aB \quad (3.42) \quad (22)$$

したがって体積弾性率の温度変化がわかれば、力定数の温度依存性がわかりフォノンの周波数及び強度の温度変化が得られる。各二元化合物半導体の体積弾性率の温度変化は、Garland<sup>23)</sup> 及び Reifenger<sup>24)</sup> によって報告

されている。

$Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $x=0.5$ ) と  $Ga_{1-x}In_xAs$  ( $x=0.53$ ) のフォノンの強度比と温度の関係を図3-9 (a) (b) に示す。 (a) は  $Ga_{1-x}In_xAs$  ( $x=0.53$ ) であり (b) は  $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $x=0.5$ ) である。 図からわかるように  $Ga_{1-x}In_xAs$  ( $x=0.53$ ) では、クラスタリングパラメータ  $\beta$  は 0.3 と決定でき、計算値と実験値の温度依存性は力定数の温度変化のみで説明が可能である。 また  $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $x=0.5$ ) ではクラスタリングパラメータ  $\beta$  は 0.0 と決定できる。

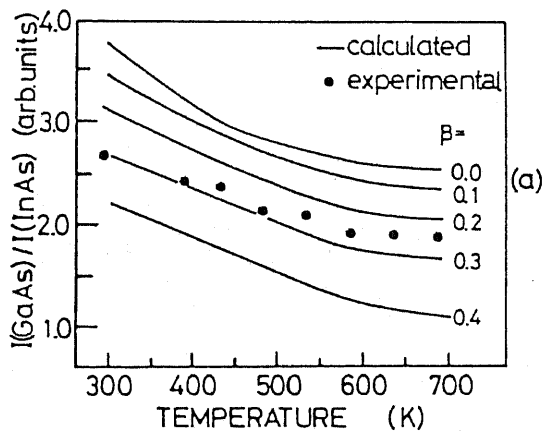
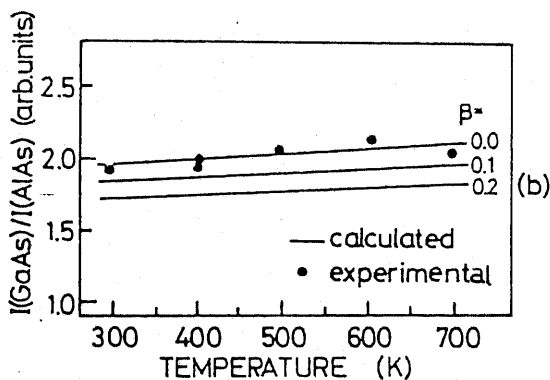


図3-9  $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $x=0.5$ )

と  $Ga_{1-x}In_xAs$  ( $x=0.53$ ) のフォノ

ンの強度比と温度の関係



### 3-3-3 クラスタリングパラメータの導出

3-3-2節で述べた方法により実験的に求めた疑二元系混晶のクラスタリングパラメータ $\beta$ を図3-10に示す。同時に(3.38)式より求めたクラスタリングパラメータと格子定数差 $\Delta a$ の平均格子定数 $\bar{a}$ に対する比との関係を示した。図3-11には種々の混晶に対してクラスタリングパラメータと $\Delta_m G$ との関係を示した。クラスタリングパラメータは図3-10からわかるように $\Delta a/\bar{a}$ が増加するほど定性的には増加していることがわかる。つまり混晶を構成する二元化合物半導体の格子定数差が大きければクラスタ

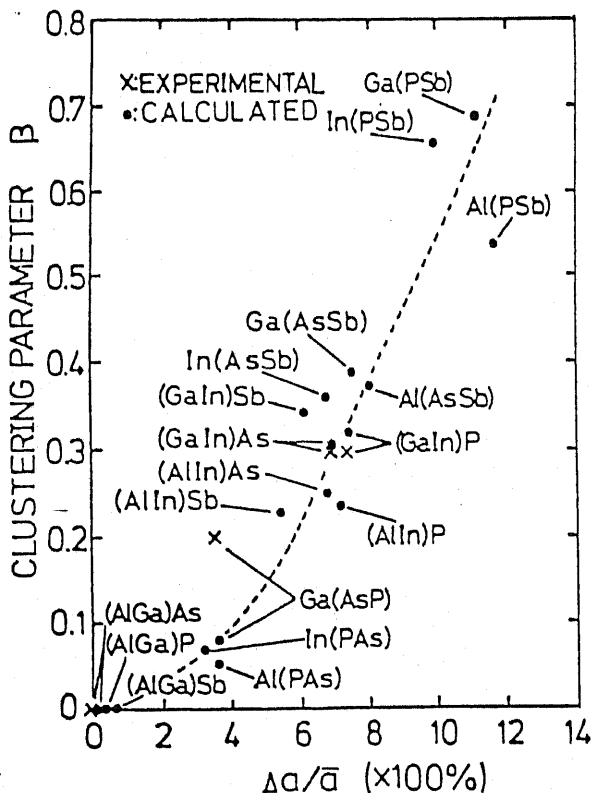


図3-10 疑二元系混晶のクラスタリングパラメータと格子定数差との関係

を形成しやすくなることが定性的にわかる。この現象は3-2-3節で考察したように格子定数差が大きい混晶は、その格子定数差に基づく歪エネルギーをクラスタを形成することにより緩和することを説明しているといえる。実験から求めたクラスタリングパラメータ $\beta$ は(3.38)式から求めた値にほぼ一致していることが図3-10からわかる。

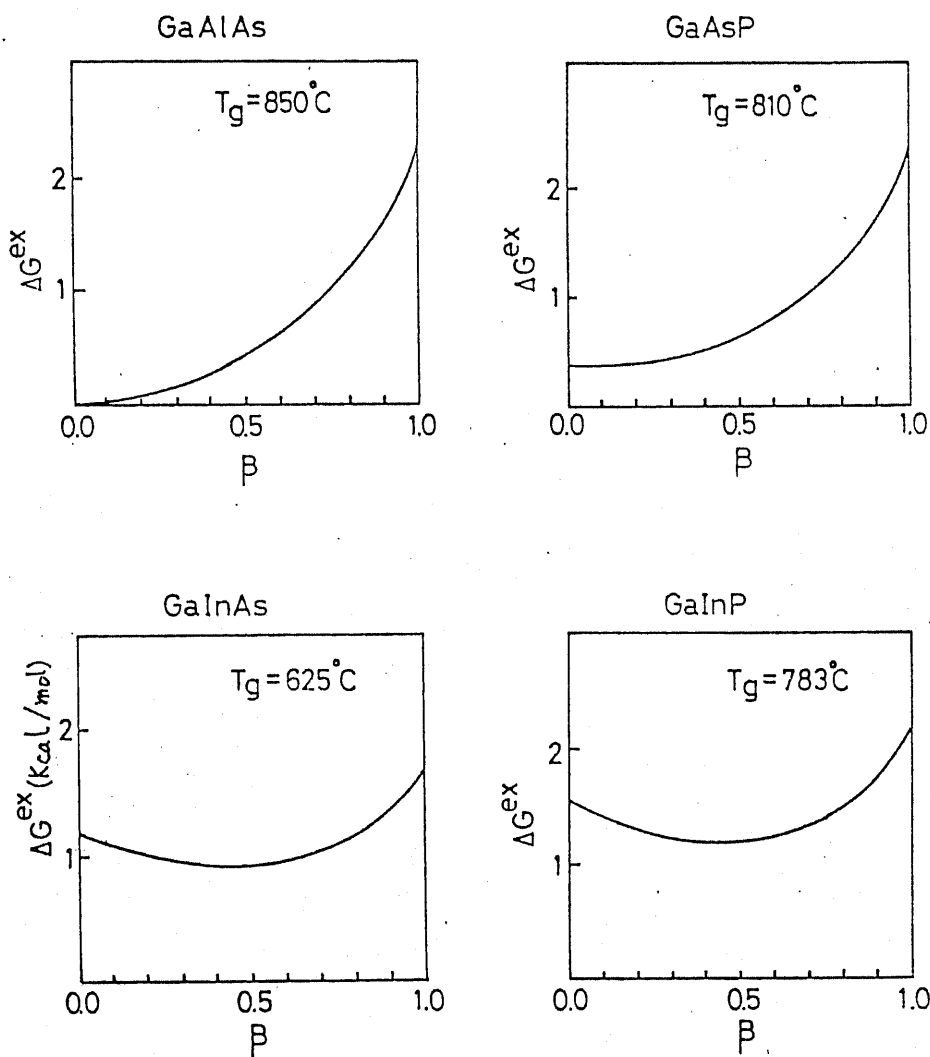


図3-11 各種混晶の  $\Delta G^{ex}$  と  $\beta$  との関係

ただし  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$  の場合では実験結果と計算結果とが一致していない。

この原因は詳細には検討を行ってはいないが、次のような理由が考えられる。

キャリア濃度が  $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  と他の測定試料に比べて高く、LOフォノン強度がキャリア濃度のために変化していることが考えられる。つまり、

一般にキャリア濃度が高い有極性半導体の場合、多数の電子によりスクリーニング効果が働き、励起光が有効にLOフォノンと相互作用しないために強度が弱くなるという実験結果が報告されている<sup>25)</sup>。

以上のことから  $\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x\text{P}$  については強度比に自由電子のスクリーニングの効果が入り、計算値とは異なった結果になったと考えられる。

### 3-4 結 論

本章では混晶の基礎的な問題の1つである原子配列のゆらぎを定量的かつ統計的に示すパラメータであるクラスタリングパラメータ $\beta$ を用いて格子振動の立場から評価を行った。ここでの論点はフォノンスペクトルに影響を及ぼす物理現象は原子配列のランダムさからのずれの効果のみではなく、格子定数差による歪の効果も考える必要があり、その分離測定をいかに行うかということにある。

本章で判明した事項を次に示す。

- (1) 二元混晶の場合、2個の光学フォノンの振動強度を測定することにより、混晶中に蓄積している応力の効果を分離し、クラスタリングによる効果のみを抽出する方法を提案した。
- (2) 混合の自由エネルギーを最小にするような状態でのクラスタリングパラメータは格子定数差が大きいほど大きいことが実験的に求まり、その値は混合のエンタルピーとエントロピーの項を考慮した混合の自由エネルギーを最小にするようなクラスタリングパラメータとほぼ一致する。



## 参考文献

- 1) H. W. Verleur and A. S. Berker Jr., Phys. Rev., 149 (1966) 715.
- 2) S. Yamazaki, A. Ushirokawa, and T. Katoda, J. Appl. Phys., 51 (1980) 3722.
- 3) K. Aoki and M. Cardona, Phys. Stat. Solidi (b), 122 (1984) 441.
- 4) B. Welber, M. Cardona, C. K. Kim, and S. Rodriguez, Phys. Rev., B12 (1975) 5729.
- 5) R. Zallen and W. Paul, Phys. Rev., 155 (1967) 703.
- 6) I. F. Chang and S. S. Mitra, Phys. Rev., 172 (1968) 924.
- 7) M. H. Brodsky and G. Lucovsky, Phys. Rev. Lett., 21 (1968) 990.
- 8) M. H. Brodsky, G. Lucovsky, M. F. Chen, and T. S. Plaskett, Phys. Rev., B2 (1970) 3303.
- 9) G. Lucovsky and M. F. Chen, Solid Stat. Commun., 8 (1970) 1397.
- 10) G. Lucovsky, K. Y. Chang, and G. L. Pearson, Phys. Rev., B12 (1975) 4135.
- 11) C. J. Buchenbauer, F. Cerdeira, and M. Cardona, "Light Scattering in Solids" ed. M. Cardona, (1979) p-280.
- 12) 青木 勝敏, 固体物理 19 (1984) 1.
- 13) J. A. Sanjurjo, E. Lopez-Cruz, P. Vogl, and M. Cardona, Phys. Rev., B28 (1983) 4579.

- 14) M. Cardona, "Light Scattering in Solids", Vol. I-IV, ed. M Cardona and G. Guntherodt 1975-1984.
- 15) R. Trommer, H. Huller, M. Cardona, and P. Vogl, Phys. Rev., B21 (1980) 4869.
- 16) K. Aoki, E. Anastassakis, and M. Cardona, to be published in Phys. Rev. B.
- 17) 長村, 中嶋, 村上, 日本金属学会誌 36 (1972) 744.
- 18) J. D. Eshelby, Solid State Phys., 3 (1956) 79.
- 19) R. A. Cowley, J. Phys. (Paris), 26 (1965) 659.
- 20) 佐藤潤, 東京大学大学院 修士論文
- 21) 日本分光製 JRS-400T 取扱説明書
- 22) M. Born and K. Houng, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", ed. M. Cardona (Clarendon Press Oxford, 1964) p-111.
- 23) C. W. Garland and K. C. Park, J. Appl. Phys., 33 (1962) 759.
- 24) R. Reifenberger, M. J. Meck, and J. Trivisonno, J. Appl. Phys., 40 (1969) 5403.
- 25) T. Yuasa, S. Naritsuka, M. Mannoh, K. Shinozaki, Y. Nomura, M. Mihara, and M. Ishii, Extended Abstract of the 15th Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo 1983, p-173.

## 第4章 混晶半導体の単位胞における格子変形

### 4-1 序

混晶は2種類以上の半導体の固溶体であるから、格子定数の異なる半導体の混合物であると言えよう。混晶の格子定数は組成に比例して変化する Vegard 則<sup>1)</sup>という経験則に従うことは既知の事実である。しかし単位胞における格子変形については必ずしも明らかになっているわけではない。

半導体中の電子のふるまいは構造に敏感であるから、混晶のバンド構造等を理解するためには混晶の格子変形を理解することは有効であると考えられる。結晶に圧力を加えた場合、一般にバンド構造<sup>2)</sup>が変化することが知られている。一方、混晶のバンドギャップ<sup>3)</sup>は組成に対して直線的には変化せず、たれ下り現象<sup>3)</sup>が観測されている。これは Van Vechten<sup>4)</sup>により経験的に求められた bowing parameter により記述されている。しかしこの成因については明らかにはなっていない。

Zunger<sup>5)</sup>はこのたれ下り<sup>3)</sup>の原因を単位胞中の格子の歪により説明している。このように経験的に得られたパラメータを解釈することは混晶の本質を理解する上で非常に重要であると考えられる。

以上の観点から、レーザラマン分光法を用いて格子振動の測定から、混晶内の格子歪を定量的に評価することを目的とした。

まず、半導体に圧力を加えた場合のラマンスペクトルへの応力の影響について考察し、次に実際に混晶中の各結合に蓄積した応力を測定し、その応力に対応したストレインを算出した。次にその結果が妥当であるか否かを、近年報告されているEXAFSの測定結果<sup>6,7)</sup>と比較検討を行った。最後にこの様な格子変形が生じるメカニズムのモデルを提案して、その妥当性について検討を行った。

## 4-2 格子に蓄積した応力とラマン散乱の理論的解釈

### 4-2-1 応力が蓄積した半導体からのラマン散乱

まず従来の報告を整理して述べることにする。III-V族半導体に圧力を加えてラマン散乱の測定を行った実験は多数報告されている。<sup>8,9,10,11(2)</sup> 結晶の格子振動の周波数は材料が決まれば一義的に決まる。結晶に応力を加えた場合、原子の平衡位置は応力が無い場合に比べて移動し、原子間の力定数が変化する。したがって、フォノンの周波数は変化することになる。応力とフォノンの周波数の関係についてはモードグリューナイゼンパラメータ  $\gamma_{k,\mu}^{(A)}$  という量で結びついており、各種のモードグリューナイゼンパラメータは実験的に求められている。

いま、ある結晶に応力が加わった場合、あるモード  $(k, \mu)$  の周波数変化はモードグリューナイゼンパラメータ  $\gamma_{k,\mu}^{(i)}$  を用いて次式で表すことができる。<sup>(3)</sup>

$$\gamma_{k,\mu} = - \frac{V}{\omega_{\mu}(k)} \cdot \frac{\partial \omega_{\mu}(k)}{\partial V} \quad (4-1)$$

ここで、 $\omega_{\mu}(k)$  はフォノンの周波数、 $\frac{\partial V}{\partial V}$  は体積の変化率である。

体積変化率と圧力との関係はMurnaghanの状態方程式<sup>(4)</sup>

$$\begin{aligned}
 P &= (B_0/B_0') [(V_0/V)^{B_0'} - 1] \\
 &= (B_0/B_0') [(a_0/a)^{3B_0'} - 1] \quad (4-2)
 \end{aligned}$$

で示すことができる。ここで  $B_0$  と  $B_0'$  は体積弾性率とその圧力微分係数  $V_0(a_0)$  と  $V(a)$  とはそれぞれ常圧と圧力  $P$  における体積 (格子定数) である。

一方、一軸性及び二軸性応力の場合、バネ定数  $K_{ik}$  の変化が歪  $\epsilon_{ik}$  に比例するという仮定のもとで、実験的に得られたパラメータである  $P, \delta, \gamma$  を用いてフォノン周波数と歪との関係が求められている。

はじめに、応力が加わった場合の運動方程式を次式で示す。<sup>15)</sup>

$$\begin{aligned}
 \bar{m} \ddot{u}_i &= - \sum_k K_{ik} u_k \\
 &= - \left( K_{ik}^{(0)} u_i + \sum_{k, \ell, m} \frac{\partial K_{ik}}{\partial \epsilon_{\ell m}} \epsilon_{\ell m} u_k \right) \quad (4-3)
 \end{aligned}$$

$u_i$  は基本単位格子内にある原子の相対変位であり、 $\bar{m}$  は換算質量である。

$$K_{ik} = \bar{m} \omega_0^2 \quad (4-4)$$

の解  $\omega_0$  は応力が無い場合のフォノンの周波数を示す。

$$\frac{\partial K_{ik}}{\partial \epsilon_{\ell m}} \epsilon_{\ell m} \equiv K_{ik\ell m}^{(1)} \epsilon_{\ell m} \equiv K_{i\ell km}^{(1)} \epsilon_{\ell m} \quad (4-5)$$

ここで  $i, k, \ell$  は空間座標の  $x, y, z$  それぞれに対応する。

$$\left. \begin{aligned}
 K_{1111}^{(1)} &= K_{2222}^{(1)} = K_{3333}^{(1)} = \bar{m}P \\
 K_{1122}^{(1)} &= K_{2233}^{(1)} = K_{3311}^{(1)} = \bar{m}g \\
 K_{1212}^{(1)} &= K_{2323}^{(1)} = \bar{m}r
 \end{aligned} \right\} (4-6)$$

応力が加わった場合のフォノン周波数は次の永年方程式で記述できる。

$$\left| \begin{array}{ccc}
 P\varepsilon_{xx} + g(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) - \lambda & & 2\gamma\varepsilon_{xy} \\
 & & \\
 2\gamma\varepsilon_{xy} & & P\varepsilon_{yy} + g(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) - \lambda \\
 & & \\
 2\gamma\varepsilon_{xz} & & 2\gamma\varepsilon_{yz} \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 2\gamma\varepsilon_{xz} & & \\
 & & \\
 2\gamma\varepsilon_{yz} & & \\
 & & \\
 P\varepsilon_{zz} + g(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) - \lambda & & 
 \end{array} \right| = 0 \quad (4-7)$$

ここで  $\lambda = \Omega^2 - \omega_0^2$  がこの行列の固有値であり、 $\Omega$  は歪により変化したフォノンの周波数である。

$P, g, \gamma$  の値は実験的には  $\frac{P-g}{\omega_0^2}, \frac{\gamma}{\omega_0^2}, -\frac{P+2g}{6\omega_0^2}$  の値と静水圧の実験から得ることができ、各 III-V 族半導体につ

12, 13, 15, 16, 17)

いては種々の報告例がある。

すべてのIII-V族化合物半導体に対する $P$ ,  $\rho$ ,  $\gamma$ を表4-1に示す<sup>17)</sup>

また本章では直接議論を行わないが、第6章でイオン度について考察を行う関係上、有効電荷について本節で取り扱うことにする。一般にイオン性半導体ではLO-TO分裂が観測され、その半導体に静水圧を加えた場合、LO-TO分裂は減少する。これはイオン性が加圧によって減少することは、無極性結晶であるダイヤモンド構造ではTOとLOモードが $\Gamma$ 点で縮退し $\omega_{LO} - \omega_{TO} = 0$ となることから類推することができる。イオン結合性の変化を定量的に議論するためにラマン散乱から実験的に求められるBornの有効電荷<sup>18)</sup>に着目する。

巨視的な有効電荷 $e_T^*$ はTOフォノン、LOフォノンの周波数と次式で関係づけられている<sup>19)</sup>

$$e_T^{*2} = (\Omega M / 4\pi) \epsilon_\infty (\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2) \quad (4-8)$$

ここで $\epsilon_\infty$ は赤外領域での誘電率で、その体積依存性はダイヤモンド型半導体、及びせん亜鉛鋅型半導体に対しては

$$d(\ln \epsilon_\infty) / d(\ln a) \cong 3 \quad (4-9)$$



と近似することができる<sup>9)</sup>。

また、Bond Orbital Model では、化学結合論的な観点から有効電荷  $e_T^*$  をイオン度  $\alpha_p$  で記述し、(4-10) 式で関係づけている<sup>19)</sup>。

$$e_T^* = -\Delta Z + 7.6 \alpha_p - 3.6 \alpha_p^3 \quad (4-10)$$

ここで  $\Delta Z$  は、anion と cation とのコア電荷量差の半分である。

イオン度  $\alpha_p$  は Van Vechten によって提唱されている対称結合軌道ポテンシャル  $V_2$  と反対称結合軌道ポテンシャル  $V_3$  を用いて (4-11) 式で示すことができる。

$$\alpha_p = V_3 / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2} \quad (4-11)$$

図4-11に Bond Orbital Model によるせん亜鉛銻型半導体の軌道工

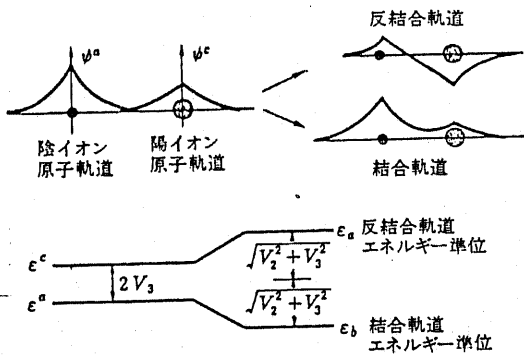


図4-11 せん亜鉛銻型半導体の軌道エネルギー準位図

エネルギー準位図を示す。  $V_3$  は陽イオンと陰イオンの原子軌道エネルギー差  $2V_3 = \varepsilon^c - \varepsilon^a$  であるから、結合軌道距離  $d$  には無関係であると考えられる<sup>9)</sup>。一方  $V_2$  は隣接する原子軌道関数の重なり合いの程度に関係しているために、P軌道に対して  $d^2$ <sup>21)</sup> または  $d^{-25}$ <sup>20)</sup> に比例することが Bond Orbital Model を用いて説明できる。対称結合軌道ポテンシャル  $V_2$  の距離依存性は、 $d^2$  か  $d^{-25}$  か、いずれが正しいかは現在のところ判明していない。

以上を示したように、イオン度  $\alpha_p$  及び有効電荷  $e_p^*$  は結合距離  $d$  に関係していることがわかる。GaAs や InP に圧力を加えて LO フォノンと TO フォノンの周波数を測定し、(4-8) 式に代入して求めた  $e_p^*$  の圧力依存性の実験結果、及び Born の式 (4-10) から得られた計算結果を図 4-2, 図 4-3 に示す。このように Van Vechten の方法は約 10 Kbar ( $= 1 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ) 程度までは良い近似ではあるが、それ以上の圧力に対してはずれが大きくなることを示している。

このようにラマンスペクトルの LO フォノンと TO フォノンの周波数を厳密に測定することにより、有極性半導体に圧力を加えた場合に、有効電荷のかたより、つまり、イオン度が定量的に決定できる。

また、混晶に圧力を加えることによって、 $\omega_{LO}$  と  $\omega_{TO}$  の差から、フォ

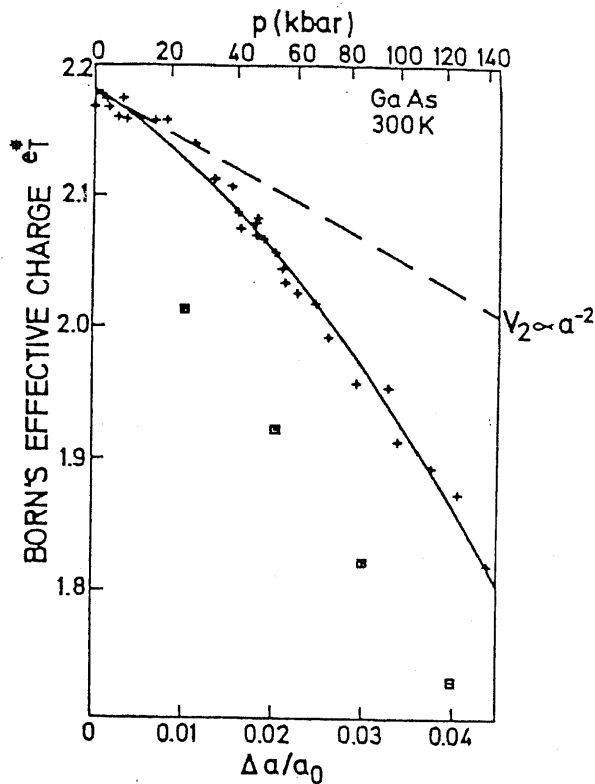


図4-2 GaAsの有効電荷の

圧力依存性 (+ 実験値, □ PPA)

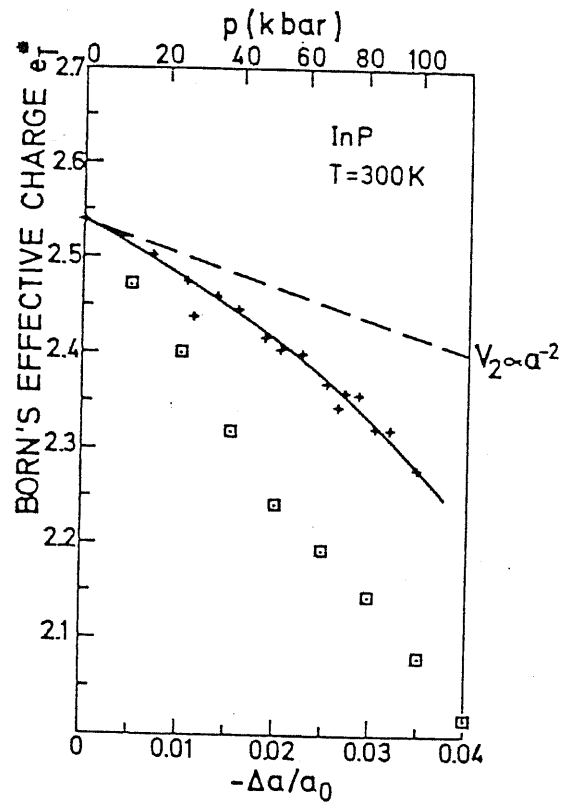


図4-3 InPの有効電荷の

圧力依存性 (+ 実験値, □ PPA)

ノンの分散曲線に基づき、フォノンの伝播距離を議論した報告がある。

Galtierら<sup>22)</sup>は  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.17$ ) と  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) にダイヤモンドアンビルを用いて静水圧を約130 kbar程度まで印加することにより、LOフォノンとTOフォノンの周波数の差を測定し、その圧力依存性を調べた。その測定結果を図4-4と図4-5に示す。 $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  の場合、圧力が加わると、 $\omega_{\text{LO}} - \omega_{\text{TO}}$  の波数が減少する。これはGaとPの結合軌道ポテンシャルを決定する結合距離が圧力と共に減少しているこ

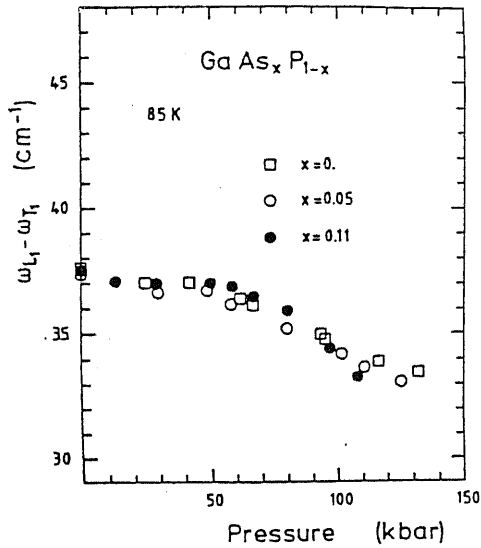


図4-4 GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>のLOとTOフォノンの周波数差の圧力依存性

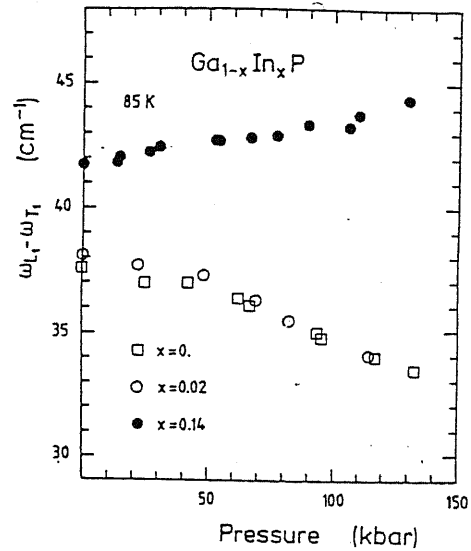


図4-5 Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>PのLOとTOフォノンの周波数差の圧力依存性

とにより理解できる。一方Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Pの場合、 $0 \leq x \leq 0.02$ まではGaPモードの $\omega_{LO} - \omega_{TO}$ は圧力の増加とともに減少するが、 $x = 0.14$ の場合は、圧力の増加とともに増加している。これは圧力の増加とともに結合距離が増加していくことを示唆している。この結果は4-3-3節と4-3-4節に示すように、混晶中の原子間結合距離がすべて均一ではなく、結合ごとに変化しているという結果を示唆している。詳細な議論は4-3-4節に示す。

## 4-2-2 フォノンのエネルギー差の応力への変換

4-2-1節の(4-7)式で示したようにZinc blende構造の半導体に蓄積した応力は $P$ ,  $\delta$ ,  $\nu$ という実験パラメータを用いて定量的に決定されている。

本節では実際に得られるLOとTOの周波数から応力を決定する方法を示す。ただし、引っ張り応力に対しては、加わっている圧力がその結晶の弾性限界内であると仮定する。この仮定により引っ張り応力が加わった場合と、圧縮応力が加わった場合とは、圧力の絶対値は等しく、符号が異なる関係が成立することがわかる。

Martin<sup>23)</sup>のモデルによれば、結合に蓄積されているエネルギーは(4-12)式であらわすことができる。

$$U = \frac{1}{2} \alpha \left( \frac{3}{4r^2} \right) \sum_{i=1}^4 \left[ \Delta (|r_i \cdot |r_i|) \right]^2 + \frac{1}{2} \beta \left( \frac{3}{4r^2} \right) \sum_{i,j=1}^4 \left[ \Delta (|r_i \cdot |r_j|) \right]^2$$

$$= V_{bs} + V_{bb}$$

ただし、 $V_{bs}$ ,  $V_{bb}$  はボンド伸縮力及びボンド偏角力による歪エネルギーである。  $\alpha$ ,  $\beta$  はボンド伸縮力, ボンド偏角力に対応する力定数である。

ここで用いた正四面体配位の概念図を図4-6に示す。

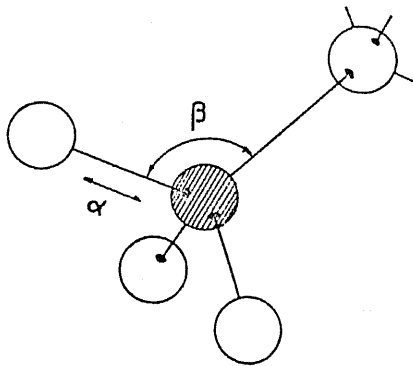


図 4-6 正四面体配位の  
概念図

Martin のモデルを用いる場合、次に示す 2 点が仮定されている。

- (1) 応力が加わって原子の位置が移動しても、その位置にて調和振動子として取り扱うことが可能。
- (2) 応力は単に力定数のみを変化させる。

次に図 4-6 の正四面体配位に静水圧を加えた場合、換言すれば (4-13) 式のような応力を加えた場合の応力とフォノンの周波数との関係を調べる。

$$\vec{\epsilon} = \epsilon \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4-13)$$

ここで  $\epsilon = \frac{1}{3}(S_{11} + 2S_{12})X$  であり、 $S_{11}$ 、 $S_{12}$  はそれぞれ弾性コンプライアンスを示す。

いまフォノンに関与する原子の相対運動を  $x$  方向のみと限定すれば、(4-12) 式は (4-14) 式で示される。

$$U(\epsilon=0, z) = 2(\alpha_0 + \beta_0)z^2 \quad (4-14)$$

格子振動の周波数を決定する有効力定数  $K_{\text{eff}}$  は、

$$K_{\text{eff}}(\epsilon) = \left. \frac{\alpha^2 V(\epsilon, z)}{\alpha z^2} \right|_{z=0} \quad (4-15)$$

ここでボンド伸縮の力定数とボンド偏角の力定数  $\alpha, \beta$  は、

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \alpha_0 [1 + (n/r_0)\Delta r] \\ \beta &= \beta_0 [1 + (m/r_0)\Delta r] \end{aligned} \right\} \quad (4-16)$$

と示される。

ここで

$$\left. \begin{aligned} n &= \left. \frac{r}{\alpha} \frac{d\alpha}{dr} \right|_{r=r_0} = \left. \frac{d(\ln \alpha)}{d(\ln r)} \right|_{r=r_0} \\ m &= \left. \frac{r}{\beta} \frac{d\beta}{dr} \right|_{r=r_0} = \left. \frac{d(\ln \beta)}{d(\ln r)} \right|_{r=r_0} \end{aligned} \right\} \quad (4-17)$$

いま、ストレイン  $\epsilon$  によって力定数が変化すれば

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \alpha_0 (1 + n\epsilon) \\ \beta &= \beta_0 (1 + m\epsilon) \end{aligned} \right\} \quad (4-18)$$

となり、周波数の変化率  $\Delta\omega/\omega_0$  は (4-12) 式で示される。

$$\begin{aligned}\Delta\omega/\omega_0 &= [K_{\text{eff}}(\epsilon)/K_{\text{eff}}(0)]^{1/2} - 1 \\ &\approx \frac{1}{2} [K_{\text{eff}}(\epsilon) - K_{\text{eff}}(0)]/K_{\text{eff}}(0)\end{aligned}\quad (4-19)$$

ここで  $\Delta\omega/\omega_0$  を  $m, n$  で表わすと,

$$\Delta\omega/\omega_0 = (n\alpha_0 + m\beta_0)\epsilon / 2(\alpha_0 + \beta_0) \quad (4-20)$$

となる。

モードグリューナイゼンパラメータ  $\gamma$  と  $m, n$  との関係は,

$$\gamma = -(n + \frac{\beta_0}{\alpha_0} m) / 6(1 + \frac{\beta_0}{\alpha_0}) \quad (4-21)$$

となり、周波数の変化率はモードグリューナイゼン定数を用いて (4-22)

式のように示すことが可能である。

$$\Delta\omega/\omega_0 = -3\epsilon\gamma \quad (4-22)$$

$\epsilon$  と圧力との関係は (4-23) 式で示されるから、

$$\epsilon = \left\{ P \left( \frac{B_0'}{B_0} \right) + 1 \right\}^{-\frac{1}{3B_0}} - 1 \quad (4-23)$$

周波数の変化率と圧力との関係は (4-24) 式で与えられる。

$$\Delta\omega/\omega_0 = -3\gamma \left[ \left\{ P \left( \frac{B_0'}{B_0} \right) + 1 \right\}^{-\frac{1}{3B_0}} - 1 \right] \quad (4-24)$$



4-3-2節では(4-24)式を用いて、擬二元混晶中のそれぞれの結合に対して、周波数のずれから応力を実験的に求め、4-3-3節では(4-23)式を用いてストレインを求める。

### 4-3 応力によるラマンスペクトルの変化と

#### 格子変形の実験による定量化

##### 4-3-1 実験方法

本節に関する実験は3-3-1節に述べた事項とほぼ同一であるが、フォノンの周波数を正確に測定することが本節では重要になってくる。

まず分光器による波数のふらつきの原因について考察する。

1) 分光器のスリット幅に対する分散の変化を図4-7に示す。本研究で主に用いた励起光の波長  $5145\text{\AA}$  では、JRS-400Tの場合、分散は  $80\mu\text{m}/\text{cm}^{-1}$  <sup>24)</sup> である。ここで本節に必要な分解能  $0.5\text{ cm}^{-1}$  を得るためには  $40\mu\text{m}$  のスリット幅で測定する必要がある。分解能を  $0.5\text{ cm}^{-1}$  にした理由

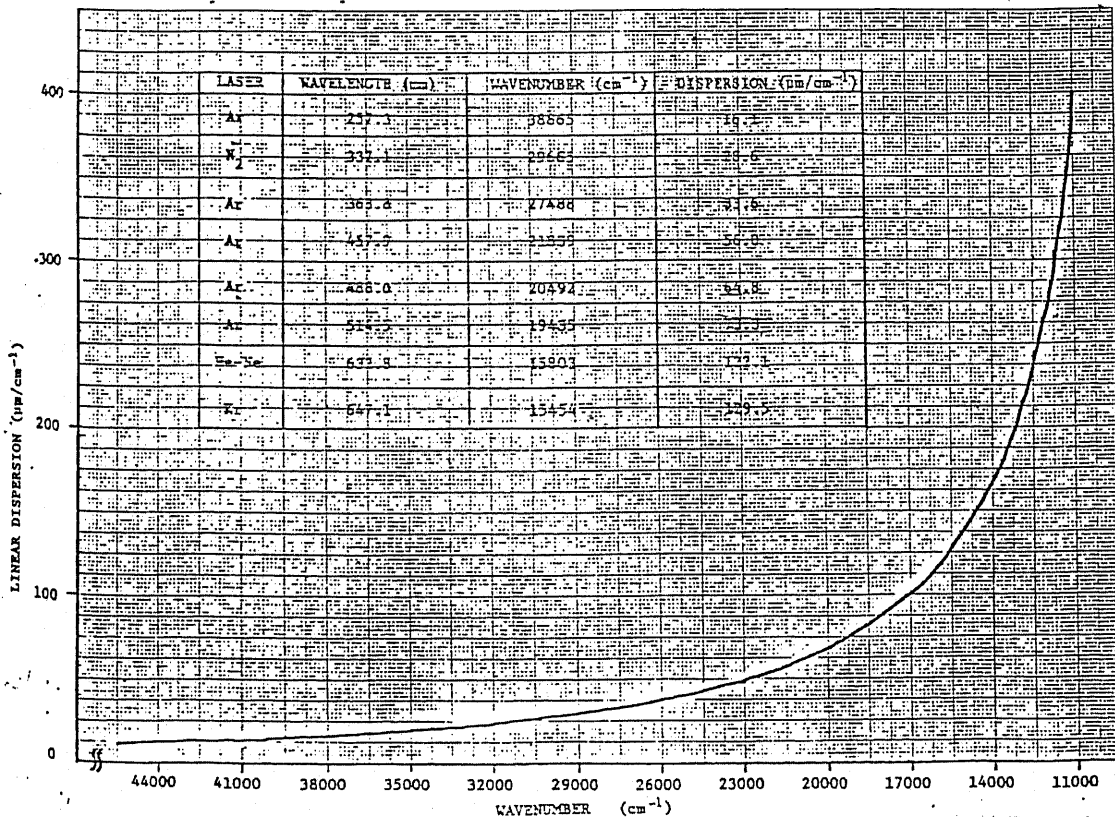


図4-7

JRS 400T

の分散曲線

は、本器 JRS-400T の実験的な分解が  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  であることにある。この分解能で実験を行うことにより、ほとんどの III-V 族化合物半導体では、格子歪が約  $0.1 \text{ \AA}$  程度の誤差内である。この値は本章で議論する格子変形率に等しいかまたは小さいために、 $0.5 \text{ cm}^{-1}$  の分解能で充分であると考えられる。

2) 分光器のバックラッシュは気温  $15^\circ\text{C}$  から  $27^\circ\text{C}$  の範囲で約  $1 \text{ cm}^{-1}$  あり、スペクトルの走引方向により、フォノンの周波数は  $1 \text{ cm}^{-1}$  ずれることになる。このために、スペクトルの走引方向は常に同じ状態で測定を行った。

次にレーザー照射による試料表面温度の上昇によるフォノンの周波数の低波数への移動を防ぐために、レーザー光のパワー密度を  $600 \text{ W/cm}^2$  以下の条件で測定した。最高のパワー密度を  $600 \text{ W/cm}^2$  に決定した理由は、このパワー密度以下では、フォノンの周波数の移動は観測されなかったためである。

試料の温度とフォノン周波数との関係を GaP を例にとって示す。図4-8と図4-9に GaP の LO フォノンと TO フォノンの周波数の温度依存性を示す。図からわかるように、室温付近では  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  フォノンの周波数を移動させるために必要な温度差は約  $50^\circ$  であり、この温度以下に試料の温度上昇をおさえれば分解能は  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  に保つことが可能である。

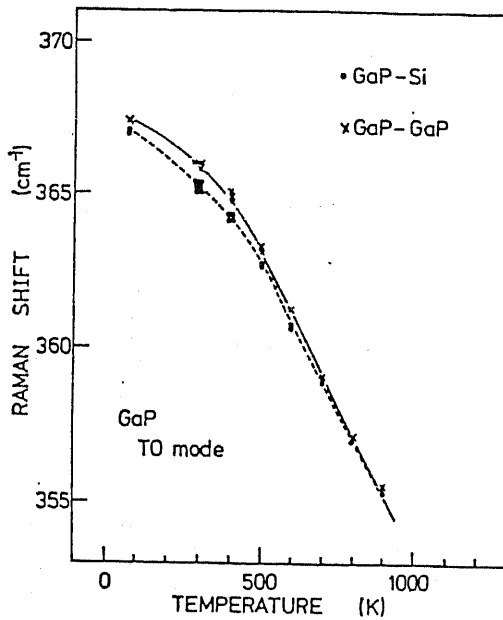


図4-8 GaPのTOフォノン

周波数と温度の関係

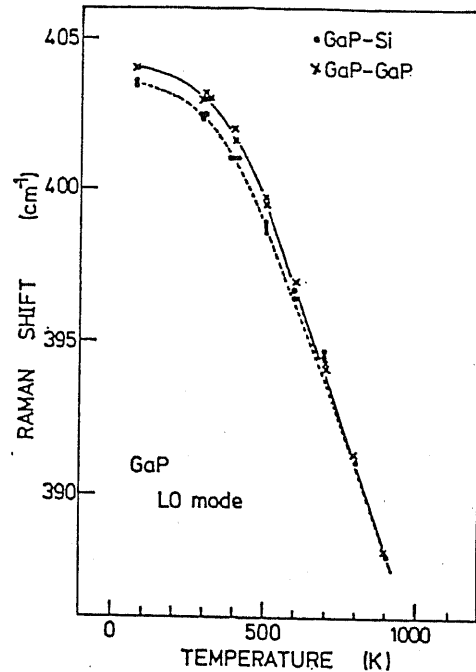


図4-9 GaP LOフォノン

周波数と温度の関係

フォノン周波数の温度変化を測定するために図3-6に示した石英箱を使用し、抵抗加熱により温度制御を行った。雰囲気は窒素94%（体積比）水素6%の混合ガスを箱内に導入し、高温による試料表面の酸化を極力おさえた。試料の温度は、熱電対により直接的に、また、3-3-1節で示したようにラマンスペクトルの Stokes 線と Anti Stokes 線の強度比から間接的に温度をモニターした。

#### 4-3-1 擬二元系混晶半導体の各結合に蓄積した応力

擬二元系混晶  $A_{1-x}B_xC$  の場合、3-2-1節に示したように AC と

BCに基づいた2つのフォノンが依存すると考えられる。混晶中に格子変形が依存すると仮定すれば、フォノンの周波数は変化することが予測される。

$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $x=0.53$ ) のフォノン周波数の温度特性を図4-10に示す。

図中の点は測定値であり、線は(3-4)式から得られた計算値であり、パラメータとしてクラスタリングパラメータ $\beta$ をとっている。高波数側の結果がGa-As結合に基づく結果であり、低波数側がIn-As結合に基づく結果である。3-3-3節で示したようにフォノンスペクトルの強度比から得られた $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $x=0.53$ )のクラスタリングパラメータは0.3で

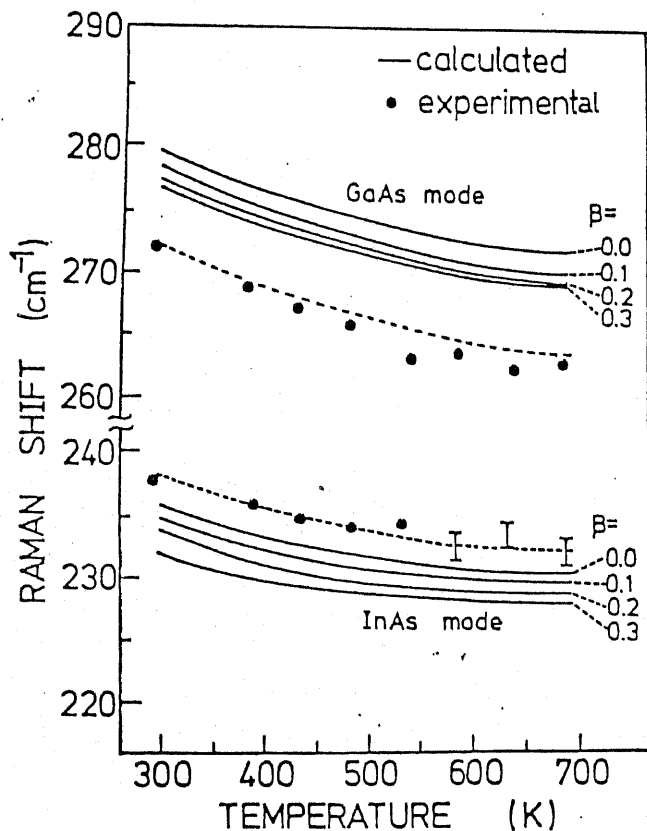


図4-10  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $x=0.53$ )

のフォノンスペクトル周波数の

温度依存性

ある。ところが図4-10に示したように、クラスタリングパラメータ  $\beta=0.3$  の計算値と測定値とは一致せず、GaAsモードは低波数側へ、かつ InAsモードは高波数側へシフトしていることがわかる。

4-2-1節で示したように高波数へのフォノン周波数のシフトは、その結合に圧縮応力が加わっていることを表わし、一方低波数側へのシフトはその結合に引っ張り応力が加わっていることを意味する。

図4-10の結果から、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $x=0.53$ )ではGa-As結合には引っ張り応力が加わり、In-As結合には圧縮応力が加わっていることが定性的に言えよう。これは $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $x=0.53$ )がGaAsとInAsとから成る混晶であり、この2つの化合物半導体の格子定数、換言すれば結合長が異なることにあると考えられる。

一方、2つの化合物半導体の格子定数差が小さい組み合わせの混晶である  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  の場合について調べる。図4-11に  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  ( $x=0.5$ ) の測定結果と計算結果を示す。  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  ( $x=0.5$ ) の場合、フォノンの強度比からクラスタリングパラメータ  $\beta$  は零である。計算結果と実験値との差はほとんど無く、  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $x=0.53$ ) のように結晶内に応力が蓄積しているとは考え難い。つまり、格子定数差が小さい混晶の場合、混

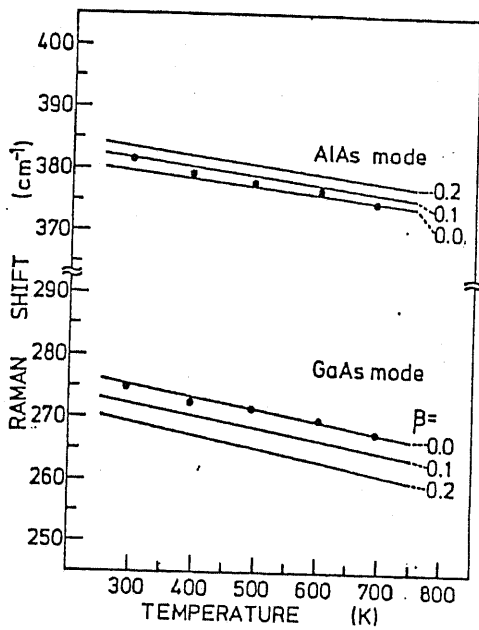


図4-11  $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $x=0.5$ )

のフォノン周波数と温度との関係

晶内には格子歪は少ないと考えられる。

次に混晶内に蓄積されている応力を定量的に求めることにしよう。つまり図3-3のブロック図の③を実行する。4-2-2節に示したように、応力と周波数、及び応力とストレインとは(4-17)式と(4-16)式とで示すことができる。本研究で用いた混晶は、表4-1に示すように  $Ga_{1-x}Al_xAs$ ,  $Ga_{1-x}In_xAs$ ,  $GaAs_{1-x}Px$ ,  $Ga_{1-x}In_xP$  の4種類であり、これらを構成する二元化学物半導体は  $GaAs$ ,  $GaP$ ,  $InAs$ ,  $InP$ ,  $AlAs$  の5種類である。

(4-23)式, (4-24)式を用いて応力の計算を行う場合に必要な物理定数を表4-2に示す。

(4-24)式を用いて、混晶の名結合に蓄積している応力を計算した結果

sample	$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$	$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$	$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$	$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$
composition x	0.50	0~0.53	0.48	0.30
thickness ( $\mu\text{m}$ )	0.5	0.3~90	0.8	0.5
substrate	GaAs	GaAs, InP	GaAs	GaAs
carrier conc. ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.8 \times 10^{16}$	$1.5 \times 10^{16}$	$3 \times 10^{16}$	$2 \times 10^{18}$
growth method	LPE	LPE, VPE	LPE	LPE
orientation	(100)	(100)	(100)	(100)

表4-1 本実験で使用した疑ニえ混晶

と、格子定数差 ( $\Delta a / \bar{a}$ ) との関係を図4-12に示す。ここで  $\bar{a}$  は混晶を構成している二元化合物半導体の格子定数の算術平均である。応力に符号を付記しているが、これは応力が引張りか圧縮かを示すためであり、引張り応力を正としてここでは取り扱った。

図4-12からわかるように、 $\text{GaInP}$  の場合、 $\text{Ga-P}$  結合には引張り応力が、 $\text{In-P}$  結合には圧縮力が蓄積していることがわかる。つまり格子定

binary	elastic compliance $s_{11} + 2s_{12}$ ( $\times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{dyn}$ )	dimensionless splitting parameter $(p+2q)/6\omega_0^2$	bulk modulus B ( $\times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{dyn}$ )
GaAs	0.445	0.90	1.326
InAs	0.575	0.85	1.727
GaP	0.376	0.9	1.127
InP	0.460	0.87	1.808
AlAs	0.435	0.9	1.115

表4-2 化合物半導体

の諸物理定数



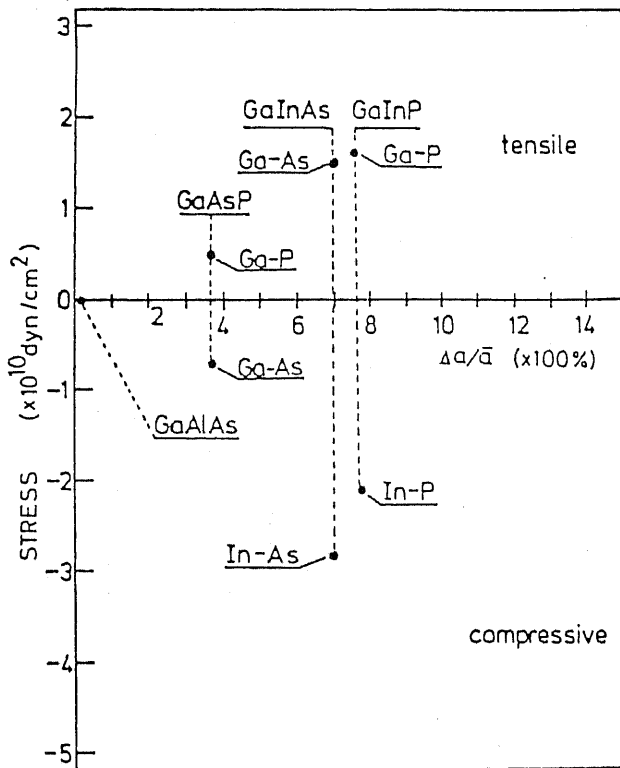


図4-12 格子定数差と応力との関係

数が大きい結合には圧縮応力が、一方小さい結合には引っ張り応力が蓄積していることがわかる。これは他の混晶についても明らかである。また混晶を構成する二元化合物半導体の格子定数差 ( $\Delta a/\bar{a}$ ) が大きいほど、応力の絶対値は大きくなることがわかる。その値は GaAlAs の場合を除いて、約  $10^{10}$  dyn/cm<sup>2</sup> のオーダーである。この値は、すべての III-V 族化合物半導体に静水圧を加えた場合、六配位構造 (rock salt) に相転移する圧力よりも約 2 桁小さく、<sup>25)</sup>  $10^{10}$  dyn/cm<sup>2</sup> 程度の圧力でも正四面体配位をしていることが予想される。

### 4-3-3 応力の原子変位への変換

4-3-2節で格子歪によると考えられる応力を結合ごとに定量的に求めた。しかしこの値が真実かどうかを確かめる必要がある。近年EXAFSにより、GaInAsの単位胞中で結合ごとに結合長が異なるという報告がなされている<sup>6,7)</sup>。そこで、4-3-2節で求めた応力を格子歪に変換し、その格子歪の量とEXAFSによる結合長の変化を比較する。つまり図3-3のブロック図の④を実行する。

4-3-2節で得られた応力を(4-23)式を用いて格子歪、つまりストレインに変換する。変化量の絶対値は(4-25)式で示すことができる。

$$\Delta d = \epsilon d_0 \quad (4-25)$$

ここで $d_0$ は応力が無いときの結合長である。表4-2に示した各二元化合物半導体の諸定数を用いて、各混晶に対するそれぞれの結合長を計算した結果を表4-3に示す。 $x$ は組成であり、表中のかっ弧中には、応力無しの場合の結合長を比較のために示す。また組成で内分した結合長、つまり結合長もVegard則に従うとして得られた結果も同時に示す。

表4-3に示したとおり、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  ( $x=0.5$ )の場合を除いた他の3種類の混晶の結合長はVegard則、つまりVirtual Crystal Approximation

Alloy	x	bond length for ternary (Å)		
		shorter bond	longer bond	Vegard's law
$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$	0.50	[Ga-As] 2.45 (2.45)	[Al-As] 2.45 (2.45)	2.45
$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$	0.30	[Ga-P] 2.37 (2.36)	[Ga-As] 2.44 (2.45)	2.41
$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$	0.53	[Ga-As] 2.47 (2.45)	[In-As] 2.59 (2.62)	2.54
$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$	0.48	[Ga-P] 2.37 (2.36)	[In-P] 2.51 (2.54)	2.44

表4-3 各混晶の結合長の計算結果

の結果とは一致しないで、応力が無い場合の結合長に近いことを示している。換言すれば、応力が無い場合に結合長が短い半導体は、混晶中においても Vegard 則に従うほど格子変形はせず、もとの結合長に近い値を示している。

この結果についての考察は、4-4節にて適当なモデルを考慮することにより、理解することにする。

#### 4-3-4 EXAFS法による実験結果との比較

4-3-2節で求めた格子歪の妥当性を調べるために、他の実験結果と比較する必要がある。 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) と  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) に対しては、EXAFS法による結合長の測定結果が得られている。

ここでEXAFS法について簡単に説明を加える。EXAFSは1960年代に発見された現象<sup>26)</sup>である。図4-13に例としてGeのX線吸収スペクト

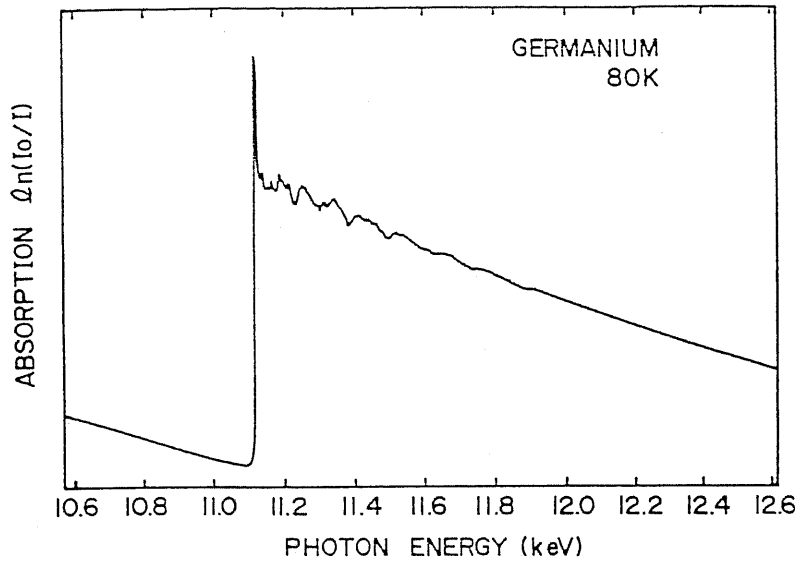


図4-13 GeのX線吸収  
スペクトル例

ル<sup>27)</sup>を示す。EXAFSとはX線の吸収端付近に現われる微細構造であり、この原因はX線によって励起された内殻電子が、図4-14に示すように、隣接電子から出た電子と干渉現象を起こし、電子の定在波が立つことにより、吸収スペクトルに振動現象が生じることにある。この振動成分のみを吸収スペクトルから分離し、フーリエ変換することにより、干渉を受けた原子との距離が求まる。つまり、電子波を平面波の重ね合わせとして取り扱うこ

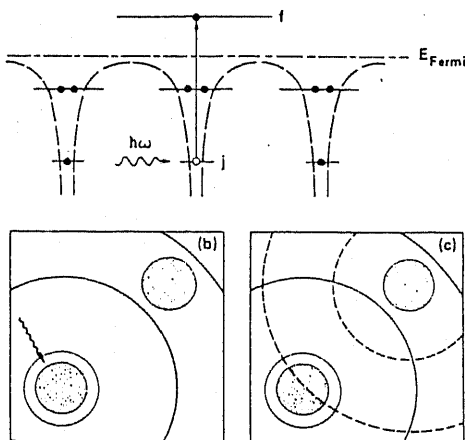


図4-14 励起内殻電子の干渉現象

の概念図

とにより

$$I(r) = \sum_{k_i} a_{k_i} e^{-ik_i r} \quad (4-26)$$

図4-13の波形を表現し、これをフーリエ変換することにより、パワースペクトルを求めることができる。図4-15に示すようにパワースペクトルを求めることにより、最近接原子間距離が求まる。

次に混晶のEXAFSの結果について述べる。図4-15と図4-16に、

$Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $x=0.5$ ) と  $Ga_{1-x}In_xAs$  ( $x=0.53$ ) のEXAFSの振動スペクトル<sup>6)</sup>を示す。これらのスペクトルをフーリエ変換することにより得られた  $Ga_{1-x}Al_xAs$  と  $Ga_{1-x}In_xAs$  のパワースペクトルを図4-17と図4-

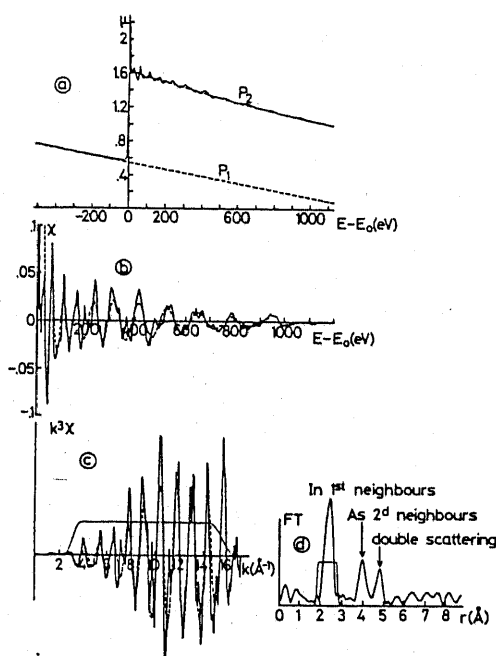


図4-15  $Ga_{1-x}Al_xAs$   
( $x=0.5$ ) の EXAFS

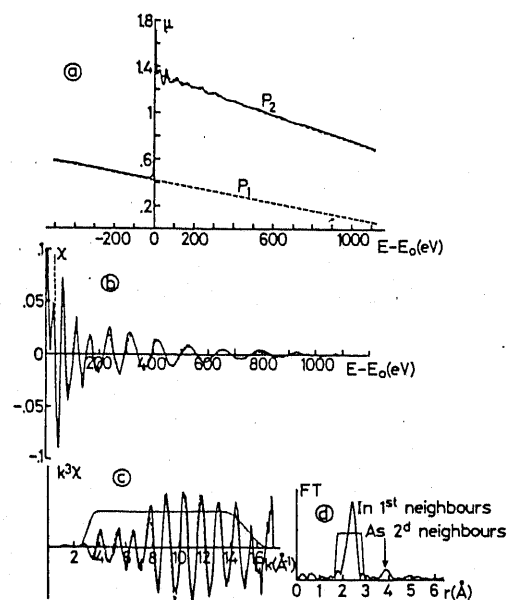


図4-16  $Ga_{1-x}In_xAs$   
( $x=0.53$ ) の EXAFS

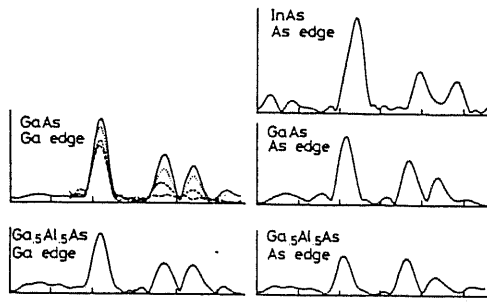


図4-17  $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $x=0.5$ ) の EXAFS から得られたパワー スペクトル

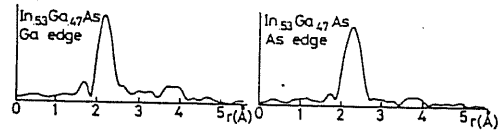


図4-18  $Ga_{1-x}In_xAs$  ( $x=0.53$ ) の EXAFS から得られたパワー スペクトル

-18に示す。図4-17からわかるように  $Ga_{1-x}Al_xAs$  中の Ga-As と Al-As の結合長はともに  $2.45\text{Å}$  であり、ほぼ GaAs と AlAs の結合長に等しく、As原子に対する第2近接原子からのピークも観測され、その値は  $4.00\text{Å}$  である。一方  $Ga_{1-x}In_xAs$  ( $x=0.53$ ) の場合、Ga-As の結合長は、 $2.45\text{Å}$  であり、In-As の結合長は  $2.61\text{Å}$  となる。これは GaAs と InAs の結合長とはそれぞれ異なった値である。また As 原子に対する、第2近接原子からのピークは観測されず、As 原子と As 原子の間の距離にばらつきが生じていることを示唆している。

$Ga_{1-x}In_xAs$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) に対する EXAFS の測定結果を図4-19に示す。この結果により、Ga-As 結合は、二元化合物半導体の値と同一ではないが、Vegard 則に従うほど縮まないことがわかる。

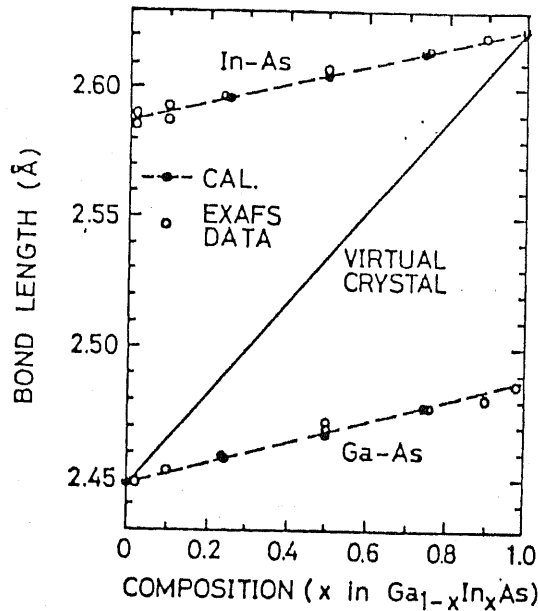


図4-19 EXAFSによる

$Ga_{1-x}In_xAs$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の

結合長

また組成の両端における結合長の変化、つまり  $Ga_{1-x}In_xAs$  の  $x=0$  近傍での  $In-As$  結合の結合長の変化は、どのような要因によって決定されているかを理解することは重要である。近年 GaAs IC 用基板として GaAs 結晶の臨界せん断応力を高くする目的で  $In$  を添加する方法が数多く報告されている。確かに GaAs 基板中の転位の発生は抑制されるか、そのメカニズムは現在のところ明確ではないと言ってよい。このような観点から結晶の構造を再確認すべきである。上記の理由からも、混晶中の結合長を議論することは有意義であると考えられる。

図4-20に GaAs 基板または  $InP$  基板上にエピタキシャル成長させた  $Ga_{1-x}In_xAs$  ( $0 \leq x \leq 0.53$ ) の GaAs モードの周波数と  $In$  の組成との

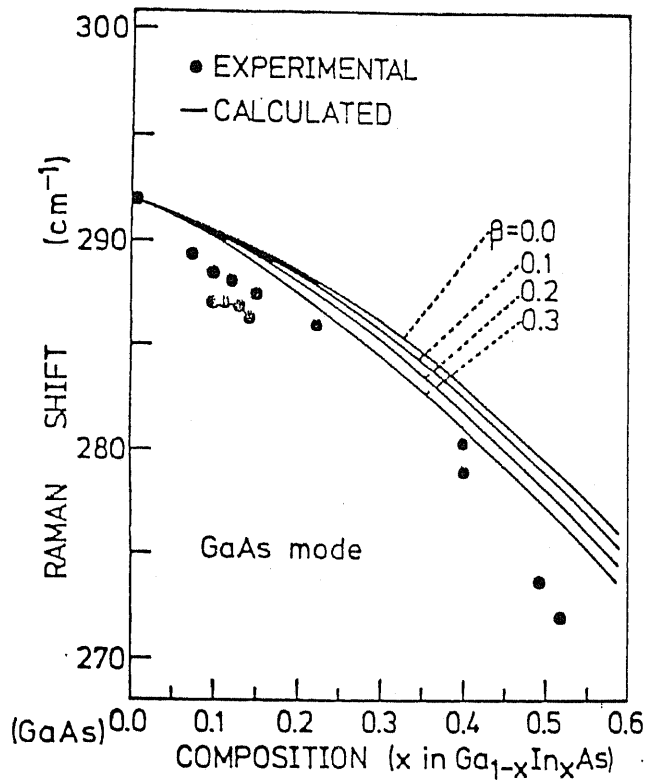


図4-20  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  の  
GaAsモードの周波数とIn  
の組成の関係

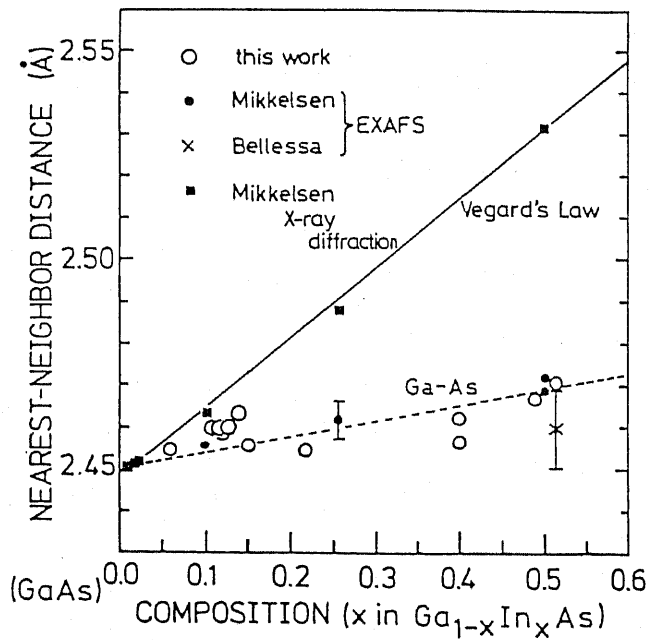


図4-21  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  の  
結合長のIn組成依存性



関係を示した。In の組成は Electron Probe Micro Analysis (E  
PMA) 法を用いて決定した。図中の点が測定点であり、実線がクラスタ  
リングパラメータ  $\beta$  を考慮した計算結果である。

この結果を用いて図3-3のブロック図に示したプロセスを経て得られた  
格子変形量を図4-2に示す。XはInの組成である。○が本研究の結  
果であり、●とXがEXAFSの結果である<sup>6)</sup>。また■はX-ray diffraction<sup>7)</sup>  
による格子定数の結果である。この図からX-ray diffractionによる  
格子定数の結果はVegard則に従っているが、結合距離の変化は必ずしも  
一致していないことがわかる。つまり単位格子の一边の長さはVegard則  
に従うが、単位格子内ではVegard則が適応できないことがわかる。

またEXAFSによる測定結果とラマン散乱による結合長の変化とはほと  
んど一致しており、ラマン散乱によっても格子定数の変化が測定できること  
を示した。

## 4-4 格子変形のモデル化

### 4-4-1 単位胞中の格子変形

前節では、混晶の格子定数は Vegard 則に従い、最近接原子間距離は Vegard 則に従わないという結論を得た。そこで本章はこの2つの条件を満たすモデルを提案し、そのモデルの妥当性を検討することを目的とする。

まず図4-21に示すせん亜鉛鋅型結晶の単位格子を考える。格子定数はこの立方体の1辺であるから、この立方体の1辺の長さは組成に比例する。

次に、単位格子中の単位胞を考えると、図4-22になる。ここでこの立方体の頂点に1つおきにⅢ族原子を配置し、中央の副格子にはAs 原子を配置すれば、単位胞が形成される。

この単位胞の具体的な例として  $Ga_{1-x}In_xAs$  を考える。ここでⅢ族サイトを  $In$  原子が占有する場合、その比率は、0, 0.25, 0.5, 0.75, 1の

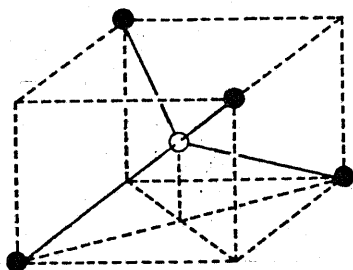


図4-22 せん亜鉛鋅型結晶の単位胞

5通りが考えられる。ここで  $In$  原子の組成が  $0.25, 0.5, 0.75$  の場合をそれぞれタイプ1, タイプ2, タイプ3とする。これらの概念図を図4-23の(a)(b)(c)に示す。4-3節では  $In-As$  と  $Ga-As$  の各結合は、おとの結合長を保持する傾向にあることを示した。したがって、タイプ1, 2, 3の場合、すべて、立方体の中央の  $As$  原子は立方体の重心から“ずれ”ていることが予想でき、図4-23の(a)(b)(c)に示したようになると考えられる。ただしこれにはIII族原子の位置は正四面体の頂点からずれていないことを仮定している。つまり、 $As$  原子のみが移動すると考える。

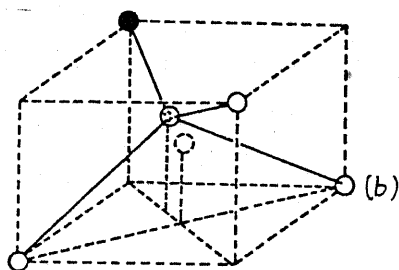
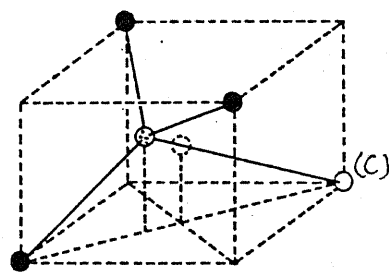
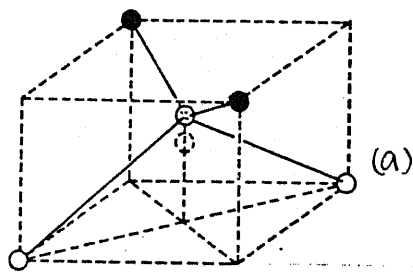


図4-23 せん面鉛鉍構造に異種原子が  
置換された場合の各種の格子歪

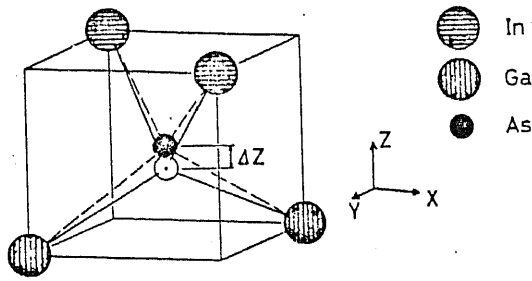


図4-24 正四面体配位の  
格子変形

次に格子変形を定量的に検討してみる。ここではタイプ2の $\text{In}$ の組成が0.5の場合を例にとって考察する。図4-24に示すようにタイプ2のAs原子を原点にとり、空間座標を考える。 $\text{In-As}$ 結合と $\text{Ga-As}$ 結合を考えると、As原子はz軸上のみしか移動しないことがわかる。

そこで、この単位胞内に蓄積する応力について考察する。正四面体配位の原子間結合を考えると、結合伸縮力と結合偏角力の2つの力に基づく、エネルギーを考えなければならない。結合伸縮力に対しては(4-20)式に示すような歪エネルギーを考えればよい。

$$U_{bs} = \frac{1}{2} \alpha \left( \frac{3}{4r_2} \right) \sum_{i=1}^4 \left[ \Delta (|r_i \cdot |r_i) \right]^2 \quad (4-27)$$

ここで $\alpha$ は結合伸縮力を生じさせる力定数、 $\Delta |r_i$ は $i$ 結合の結合長の変化分をベクトルで表示した量である。実際に $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $x=0.5$ )の場合には(4-21)式のようなになる。

$$\left. \begin{aligned} V_{bs}(Ga-As) &= \left\{ \frac{1}{2} \alpha_{GaAs} \left( \frac{3}{4Y_{GaAs}^2} \right) \times (\Delta l_{Y_{GaAs}} \cdot \Delta l_{Y_{GaAs}})^2 \right\} \times 2 \\ V_{bs}(In-As) &= \left\{ \frac{1}{2} \alpha_{InAs} \left( \frac{3}{4Y_{InAs}^2} \right) \times (\Delta l_{Y_{InAs}} \cdot \Delta l_{Y_{InAs}})^2 \right\} \times 2 \end{aligned} \right\} (4-28)$$

ここで中括弧の中は各結合1本に蓄積している応力である。 $\alpha_{GaAs}$ ,  
 $\alpha_{InAs}$  は  $GaAs$  と  $InAs$  の結合伸縮力の力定数であり、 $Y_{GaAs}$ ,  $Y_{InAs}$  は  
それぞれ  $GaAs$  と  $InAs$  の結合長である。

結合偏角力に対しては(4-22)式に示すような歪エネルギーを考えれば  
よい。

$$V_{bb} = \frac{1}{2} \beta \left( \frac{3}{4r^2} \right) \sum_{i,j>i} [\Delta (l_{Y_i} \cdot l_{Y_j})]^2 \quad (4-29)$$

ここで $\beta$ は結合偏角力を生じさせる力定数。 $\Delta l_{Y_i}$ ,  $\Delta l_{Y_j}$  は  $i$  と  $j$  の結  
合の変化量である。

実際に  $Ga_{1-x}In_xAs$  ( $x=0.5$ ) の場合は(4-30)式のようになる。

$$V(Ga-As-Ga) = \frac{1}{2} \beta_{GaAs} \left( \frac{3}{4Y_{GaAs}^2} \right) (\Delta l_{Y_{GaAs}} \cdot \Delta l_{Y_{GaAs}})^2$$

$$V(In-As-In) = \frac{1}{2} \beta_{InAs} \left( \frac{3}{4Y_{InAs}^2} \right) (\Delta l_{Y_{InAs}} \cdot \Delta l_{Y_{InAs}})^2$$

(4-30)

$$V(In-As-Ga) = \left\{ \frac{1}{2} \beta_{GaAs-InAs} \left( \frac{3}{4Y_{GaAs-InAs}^2} \right) \right.$$

$$\left. (\Delta l_{Y_{GaAs}} \cdot \Delta l_{Y_{InAs}})^2 \right\} \times 2$$

ここで中括弧の中は Ga-In-As の結合角に基づく歪エネルギーである。

$\beta_{\text{GaAs-InAs}}$  と  $r_{\text{GaAs-InAs}}$  とはともに GaAs と InAs の値の中間の値を用いた。

以上示したようにタイプ2の結合エネルギー  $U(z)$  は (4-27)式と (4-29)式の和として示される。

ここで空間的に自由度があるのは As 原子のみであるから、As 原子を  $z$  方向へ移動させて結合エネルギーの変化を調べる。これにより As 原子の安定点が得られ、単位胞中のエネルギーが最小になる。

つまり (4-31)式に示した点の  $z$ 座標を求めればよいことになる<sup>28)</sup>。

$$\frac{\partial \{U(z)\}}{\partial z} = 0 \quad (4-31)$$

表4-4に本計算を行うにあたり使用した力定数の値<sup>23)</sup>を示した。

図4-25に As 原子を  $z$ 軸方向に移動させたときの歪エネルギーと GaAs 及び InAs の結合距離との関係を示す。  $U_s$  は結合伸縮力に基づく歪エネルギーであり、  $U_b$  は結合偏角力に基づく歪エネルギーを示す。  $U_{\text{total}}$  は  $U_s$  と  $U_b$  の和を示している。ここで  $U_{\text{total}}$  が最小をとる位置での Ga-As と In-As の結合距離はそれぞれ  $2.47 \text{ \AA}$ 、  $2.60 \text{ \AA}$  であり、4-3

material	short-range force parameters			ionicity $f_i$
	$\alpha$	$\beta$	$\alpha / \beta$	
C	129.33	84.76	0.655	0
Si	48.50	13.81	0.285	0
Ge	38.67	11.35	0.294	0
AlSb	35.35	6.77	0.192	0.426
GaP	47.32	10.44	0.221	0.374
GaAs	41.19	8.95	0.217	0.310
GaSb	33.16	7.22	0.218	0.261
InP	43.04	6.24	0.145	0.421
InAs	35.18	5.50	0.156	0.357
InSb	29.61	4.77	0.161	0.321
ZnS	44.92	4.78	0.107	0.623
ZnSe	35.24	4.23	0.120	0.676
ZnTe	31.35	4.45	0.142	0.546
CdTe	29.02	2.43	0.084	0.675
CuCl	12.60	1.00	0.079	0.746

表4-4 化合物半

導体の諸定数

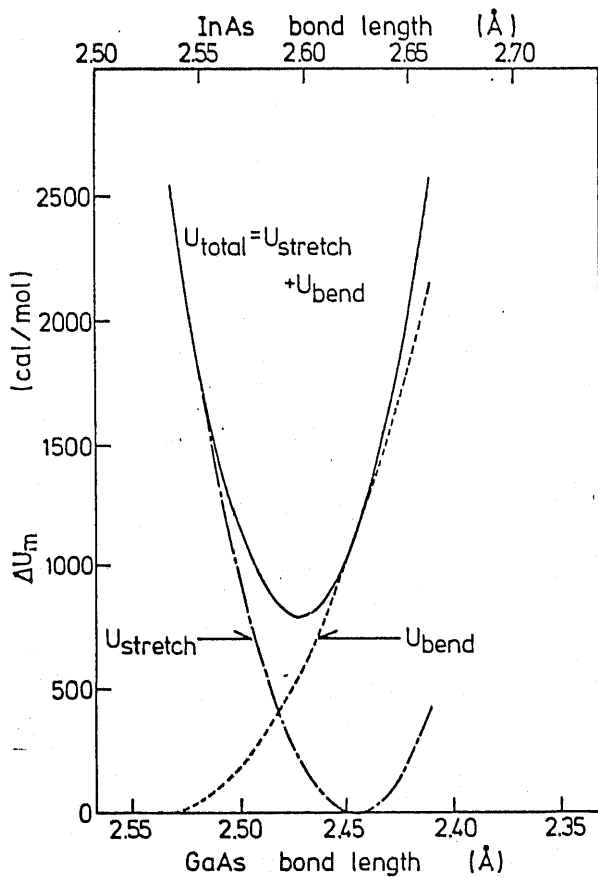


図4-25  $Ga_{1-x}In_xAs$  ( $x=0.5$ )

における結合長と歪エネルギーと

の関係

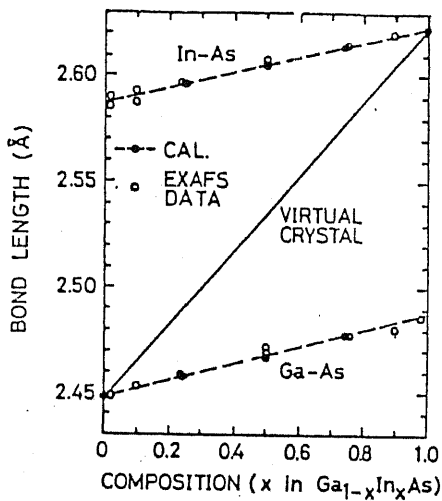


図4-26  $Ga_{1-x}In_xAs$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

の結合長の組成依存性

章で求めた測定結果を説明できる。またタイプ1とタイプ3の場合も同様な計算を行い、歪エネルギーの最低点における各結合長を求めると図4-26のようになり、EXAFSの結果を部分的に説明できる。しかし  $x=0$ ,  $0.25$ ,  $0.5$ ,  $0.75$ ,  $1.0$  以外の点は本モデルでは説明できず空間的にさらに多くの格子点を取りエネルギーが最小になる各格子位置を求める必要がある。

Hassら<sup>29)</sup>は上に示した格子変形を考察に入れて Modified Coherent Potential Approximation (MCPA) 法を用いてバンドギャップの組成依存性を計算したところ、Coherent Potential Approximation (CPA) 法で計算した場合よりも「垂れ下がり現象」をよく説明しているという結果を得ている。 $Ga_{1-x}In_xAs$  ( $x=0.5$ ) に対する計算結果を図4-27に示す。



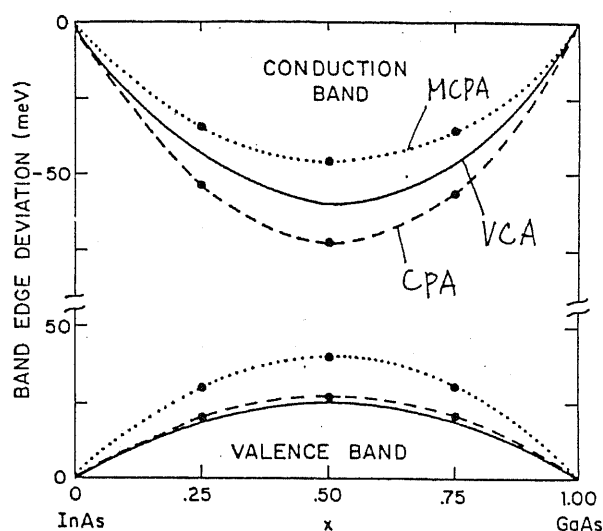


図4-27  $Ga_{1-x}In_xAs$

のバンド端のふらつき

このように垂れ下がりパラメータを単なる経験的なパラメータとしてではなく、ある程度物理現象を説明できるパラメータとして理解することは非常に興味深いことである。

今まではエネルギーについてのみ議論してきたが、歪による力の総和が零という条件も必要である。つまり図4-24に示した原子配置では、力の総和は零ではなくz軸方向に値を持つことになる。ところが単位格子を組んだ場合、対称性から必ず、ある一方向の応力が零にならない。

そこで、歪による力、つまり

$$\sum F_x = \sum F_y = \sum F_z = 0 \quad (4-32)$$

の条件を満たす1つの考え方として、図4-28に示すように混晶をカルコパイライト構造として考える方法を提案する。つまりカルコパイライト構造とは、せん歪鉛鉛型構造を2個連ねた型をしており、応力が零にならない方

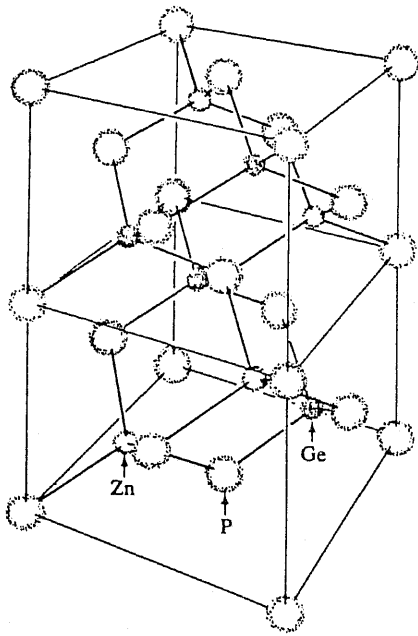


図4-28 カルコパイライト  
構造の原子配置  
(例として  $\text{GeZnP}_2$   
を示す)

向に2個逆向きに重ねた構造を考えれば、 $\sum_{\text{Eg}_2} F = 0$  を満たす構造が得られる。

以上を示したように、混晶はせん断錯位としてのみ取り扱うのではなく、さらに大きな単位格子を考えたほうが理解しやすい現象もある。

#### 4-4-2 結合角の温度依存性

4-4-3節に示した単位胞内の格子変形が現実には生じているかを調べる必要があるが、直接に原子の空間分布を得ることは現在では不可能である。そこで傍証にすぎないが、フォノンスペクトルの半値幅に着目して、各結合角のふらつきを定性的に評価する。

Meeke<sup>30)</sup> はアモルファス Si の場合、フォノンスペクトルの半値幅が主にボンド角のふらつきによると報告している。彼の方法は 256 個の格子点を考え、そのフォノンの状態密度を計算機を用いてシミュレーションし、実際のラマンスペクトルと比較して一致を見ており(図4-29)、結合角のふら

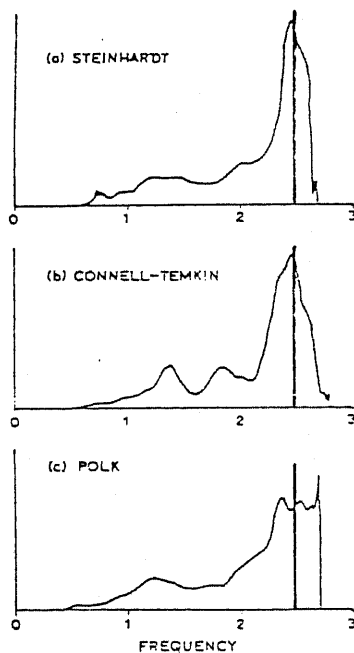
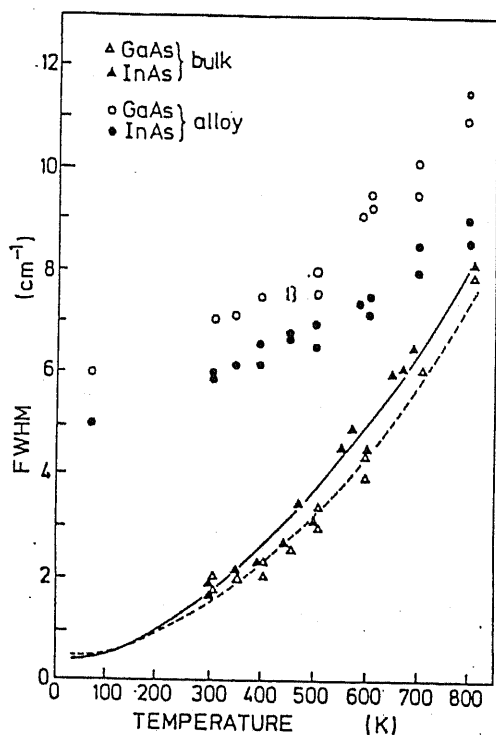


図4-29 アモルファス Si のフォノンの状態密度の計算例

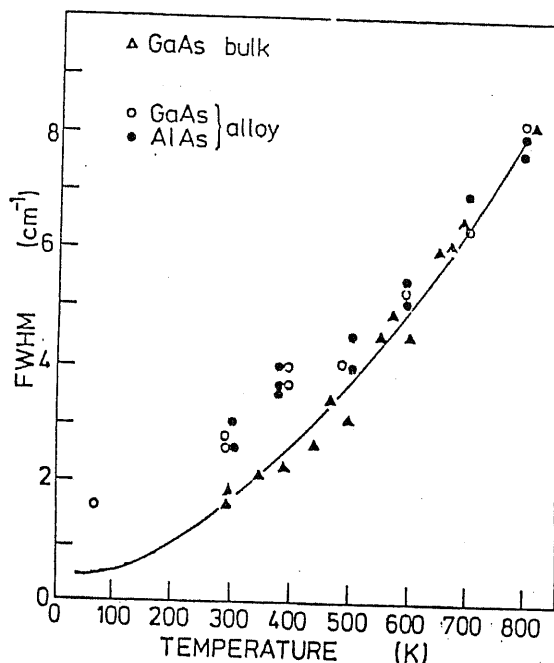
つきとフォノンスペクトルの半値幅は比例関係にあることを結論している。

そこで  $Ga_{1-x}In_xAs$  ( $x=0.53$ ) と  $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $x=0.5$ ) について、半値幅の測定を行った。図4-30にフォノンスペクトルの半値幅の温度特性を示す。

ここで温度特性を測定した理由を述べる。フォノンの半値幅に影響する要因として考えられる現象は主に次の2点であると考ええる。



(a)



(b)

図4-30  $Ga_{1-x}In_xAs$  と  $Ga_{1-x}Al_xAs$  のフォノンの半値幅と温度との関係

1) 結合角のふらつき

2) 結合距離のふらつき

図4-30に示したように  $GaInAs$  の  $GaAs$  モードと  $InAs$  モードの半値幅の温度特性は、温度上昇とともに、二元化合物半導体の値に近づく。もし結合距離のふらつきが主に半値幅に影響を与えているとすれば、 $GaAs$  モードと  $InAs$  モードの温度特性はかなくとも傾きが異なるはずである。つまり、温度とともに  $Ga-As$  結合はストレーンが増加する方向に、かつ

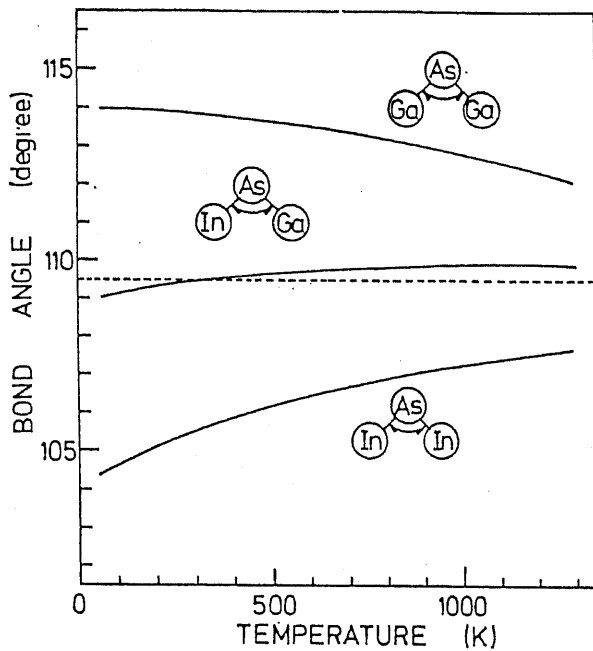


図4-31  $Ga_{1-x}In_xAs$  の各結合角の温度依存性

$In-As$ 結合はストレインが減少する方向に変化するはずである。しかし図4-30からわかるように  $GaAs$  モードと  $InAs$  モードとは同じ温度特性を示している。故にこの現象は結合角のぶらつきを反映していると考えられる。また図4-31には、(4-31)式を用いて  $As$  原子の安定点を求め、その時の各結合角の温度特性を計算した。

この結果から  $Ga-As-Ga$  と  $In-As-In$  の結合角は温度が高くなるほど正四面体配位の結合角  $109.47$  度 に近づくことがわかる。

$Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $x=0.5$ ) についても同様な実験と計算を行った。図4-32にフォンスペクトルの半値幅の温度依存性、及び結合角の温度依存性を示した。 $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $x=0.5$ ) では正四面体配位を保ったまま温度

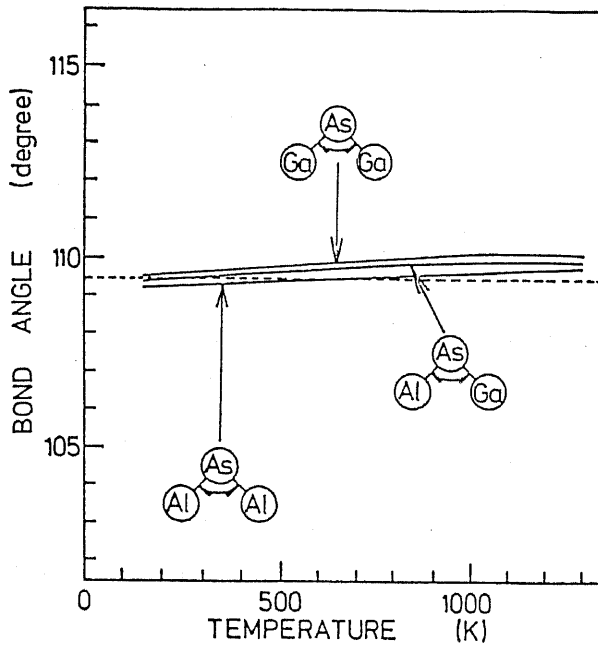


図4-32  $Ga_{1-x}Al_xAs$

の各結合の温度依存性

変化していくことがわかった。

以上のことから  $Ga_{1-x}In_xAs$  のように格子定数が大きく異なる材料から成る混晶では、結合角にふらつきがあることがわかった。

#### 4-4-3 相互作用パラメータの定量的な検討

4-4-1 節で示したように  $Ga_{1-x}In_xAs$  ( $x=0.5$ ) 中の As の安定点を求めることにより、単位胞内の歪を議論した。この単位胞内に蓄積している歪エネルギーを固体の相互作用パラメータ  $\Omega^s$  と比較検討することを本節の目的とする。

液相成長等で用いられる固体の相互作用パラメータ  $\Omega^s$  は固体の結晶中の

歪エネルギーを示す量であるから、4-4-1節で求めた、歪エネルギーとほぼ同一であるべきであろう。

各種の混晶に対して(4-25)式を用いて求めた歪による総エネルギーと、従来実験的に求められている相互作用パラメータとの関係を図4-33に示す。歪エネルギーにより得られた計算結果と実験結果とは相関があると言って良いと考えられる。つまり相互作用パラメータは String fellow が提唱している半経験的な Delta Lattice Parameter (DLP) モデル<sup>31)</sup> で用い

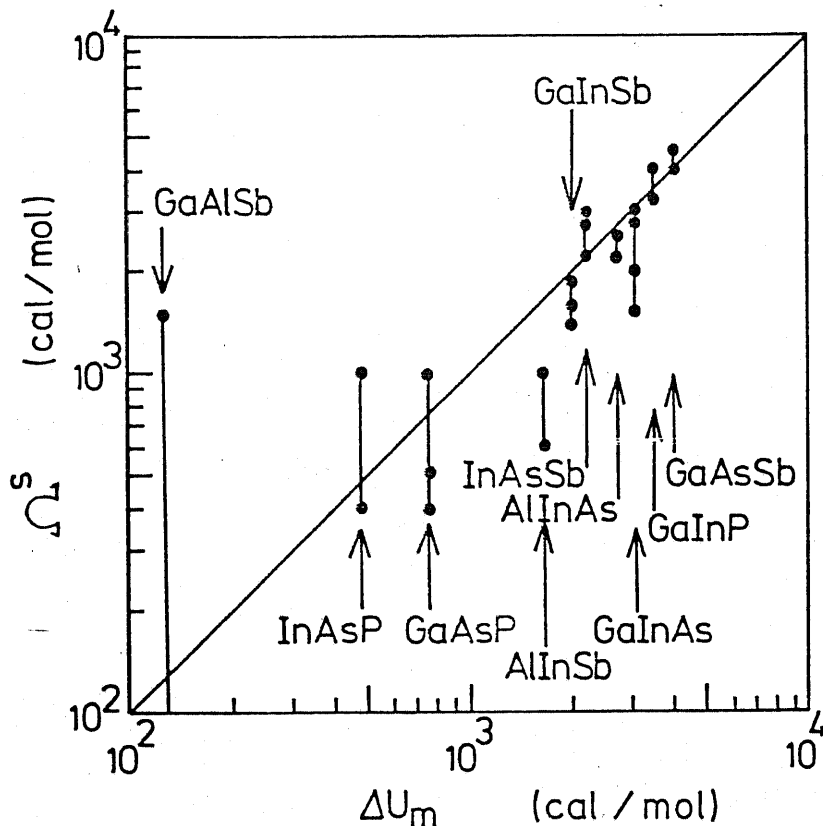


図4-33  $\Delta U_m$  と  $\Omega^s$  との相関関係

ている格子定数の $-2.5$ 乗則によっても説明できるが、結合の伸縮力や偏角力を考慮したモデルでも説明可能であることを示した。

また熱力学において相図を計算する場合、たいていの場合固体の相互作用パラメータには温度依存性を考慮しないで行なわれているが、厳密な議論の場合には温度依存性の項が必要であろう。

最後に固体の相互作用パラメータ $\Omega^s$ の温度依存性について考察する。

ここでは $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ について従来報告されている温度特性と、本研究から得られた温度特性について比較してみる。図4-34に固体の相互作用パ

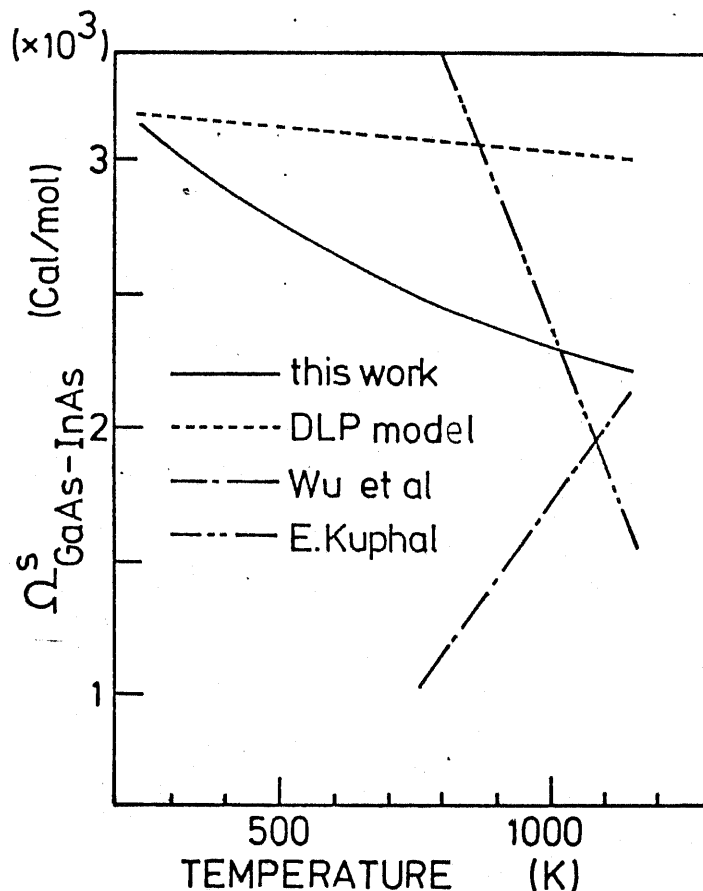


図4-34  $\text{GaInAs}$ の  
固体の相互作用パラメー  
タの温度依存性



ラメータの温度依存性を示す。実線が本研究の計算結果である。これからわかるように成長温度付近においても様々な値が報告されており、諸説粉々の状況にあるのが現状である。

#### 4-5 結論

格子定数が大きく異なる二元化合物半導体から構成されている混晶は、すべてが同じ結合距離を持っているのではなく、二元化合物半導体の時の格子定数に近い値をとっていることがわかった。また結合長の値はEXAFSによる測定結果とも、ほぼ一致している。この現象は、結合の伸縮力及び偏角力による歪エネルギーが最低状態になるために生じると考えられる。

この歪エネルギーは固体の相互作用パラメータと相関があり、このパラメータの成因を追求するのに有効な考え方の1つであると考えられる。

## 参考文献

- 1) L. Vegard, Z. Phys., 5 (1921) 17.
- 2) N. A. Bert, A. T. Gorelenok, A. G. Dzigonov, S. G. Konnikov, V. N. Mdivani, I. S. Tarasov, and A. S. Usikov, Sov. Phys. Semicomd., 45 (1982) 35.
- 3) A. G. Thompson and J. C. Woolley, J. Phys., 45 (1967) 255.
- 4) J. A. Van Vechten and T. K. Bergstresser, Phys. Rev., B1 (1970) 3351.
- 5) A. Zunger and J. E. Jaffe, Phys. Rev. Lett., 51 (1983) 662.
- 6) J. Bellessa, C. Gores, P. Launois, M. Quillec, and H. Launois, "Proceeding of International Symposium on GaAs and Related Compounds, (1982) p-529.
- 7) J. C. Mikkelsen Jr. and J. B. Boyce, Phys. Rev. Lett, 49 (1982) 1412.
- 8) K. Aoki and M. Cardona, Phys. Stat. Solidi (b), 122 (1984) 441.
- 9) R. Trommer, H. Muller, M. Cardona, and P. Vogl, Phys. Rev., B21 (1980) 4869.
- 10) J. A. Sanjurjo, E. Lopez-Cruz, P. Vogl, and M. Cardona, Phys. Rev., B28 (1983). 4579.
- 11) B. Webber, M. Cardona, C. M. Kim, and S. Rodriguez, Phys. Rev., B12 (1975) 5729.
- 12) R. Zallen and W. Paul, Phys. Rev., 155 (1967) 703.
- 13) B. A. Weinstein and M. Cardona, Phys. Rev., B5 (1972) 3120.
- 14) F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci., 30 (1944) 244.

- 15) F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak, and M. Cardona, Phys. Rev., B5 (1972) 580.
- 16) E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F. H. Pollak, and M. Cardona, Solid State Commn. 8 (1970) 133.
- 17) 中村友二, 東京大学大学院工学系研究科 昭和58年度 学位論文
- 18) M. Born and K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattice" (Clarendon, Oxford 1954) Chap. 2.
- 19) W. A. Harrison and S. Ciraci, Phys. Rev., B10 (1974) 1516.
- 20) J. A. Vanvechten, Phys. Rev., 182 (1969) 891.
- 21) W. A. Harrison, Phys. Rev., B14 (1976) 702.
- 22) P. Galtier, J. Chevallier, M. Zigone, and G. Martinez, Phys. Rev., B30 (1984) 726.
- 23) R. M. Martin, Phys. Rev. B1, (1970) 4005.
- 24) 日本電子製 レーザラマン分光装置取扱説明書
- 25) S. Foyen and M. L. Cohen, Solid State Commun., 43 (1982) 447.
- 26) H. Winik and S. Doniach, "Synchrotron Radiation Research" (Plenum, New York, 1980).
- 27) H. Oyanagi, T. Matsushita, M. Ito, and H. Kuroda, "An EXAFS spectrometer on beam line 10B at the phonon factory" (1984) 22.
- 28) T. Fukui, Jpn. J. Appl. Phys., 23 (1984) L208.

- 29) K. C. Hass, R. J. Lempert, and H. Ehrenreich, Phys Rev. Lett., 52 (1984) 77.
- 30) P. E. Meek, Proceeding of the 4th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, p-586.
- 31) G. B. Stringfellow, J. Crystal Growth, 27 (1974) 21.
- 32) M. B. Panish and M. Ilegems, "Progress in Solid State Chemistry" (Pergamon Press, New York, 1972) Vol. 7, p-39.
- 33) T. P. Pearsall and R. W. Hopson Jr., J. Appl. Phys., 48 (1977) 48.
- 34) T. W. Wu and G. L. Pearson, J. Phys. Chem. Solids, 33 (1972) 409.
- 35) M. A. Pollak, R. E. Nahory, L. V. Deas, and D. R. Wonsider, J. Electrochemical Soc., 122 (1975) 1550.
- 36) L. M. Dolginov, P. E. Eliseev, A. N. Lapshin, and M. G. Milvidskii, Kristall Tech., 13 (1978) 631.
- 37) L. M. Foster, Electrochemical Soc. Extended Abstracts, Houston Meeting 1972 p-147.

## 第5章 フォノンスパクトルに基づく超格子構造と 混晶との比較

### 5-1 序

混晶の組成は巨視的には均一であり制御可能な量ではあるが、微視的に見ると不均一であり完全に制御されているわけではない。つまり原子レベルで見ると必ずしも制御されてはいない。このように構造的に不確定な要因を持つ混晶を超格子のような微細構造に用いる場合、統計的には所望の組成であるにもかかわらず原子的に見ればゆらいでいるために、超格子特有の性質が現われな場合もある。したがって構造的に制御された超格子構造の結晶で混晶の役割をさせるという傾向が近年見られる。例として、 $Ga_{1-x}Al_xAs$  混晶の代わりに、 $GaAs$  と  $AlAs$  の超格子を使用するという報告がある<sup>1)</sup>。

図5-1<sup>1)</sup>に  $GaAs$  1層と  $AlAs$  1層 {以後  $(GaAs)_1 - (AlAs)_1$  と示す} のバンド構造と  $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $x=0.5$ ) 混晶のバンド構造を示す。(a)が超格子構造で(b)が混晶である。図からわかるようにほぼ同じバンド構造を示す。図5-2<sup>1)</sup>に  $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $x=0.33$ ) 混晶の  $\Lambda$  方向へのエネルギーバンドと、 $(GaAs)_4 - (AlAs)_2$  と  $(GaAs)_2 - (AlAs)_1$  の超格子構造のエネルギーバンドを示した。ここで  $Al$  の組成  $x=0.33$  は超格子の平均組成に等しくなるようにとってある。

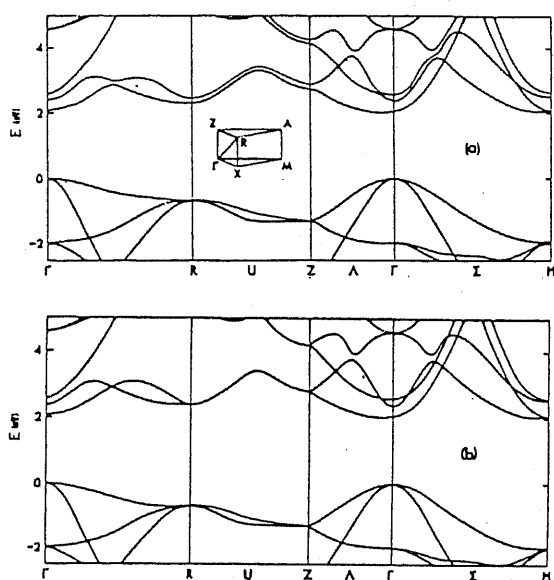


図5-1 (GaAs)<sub>1</sub>-(AlAs)<sub>1</sub> と

Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As (x=0.5) のバンド構造

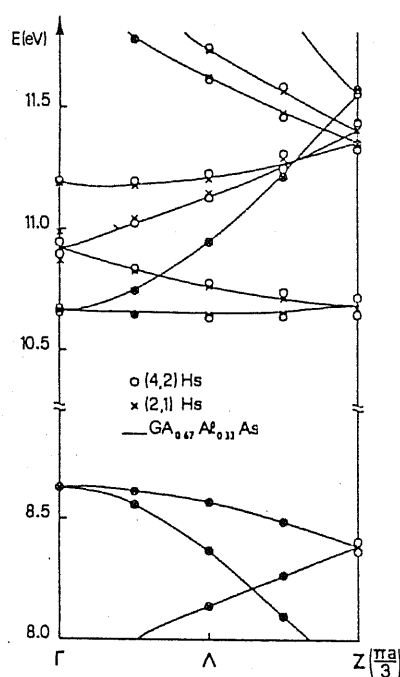


図5-2 (GaAs)<sub>2</sub>-(AlAs)<sub>1</sub> と  
(GaAs)<sub>4</sub>-(AlAs)<sub>2</sub> のバンド図

図からわかるように超格子のバンド図と混晶のバンド図とはほぼ等しい。

このように混晶の代用として、層の厚さが原子層のオーダーの超格子を使用することが可能であると考えられる。

本章の目的は超格子の理解ではなく超格子を通して表晶の極限を予測する、換言すればマクロにみて同じ組成でありながら、ランダムなものと同規則性の高いものとの比較をすることにある。超格子構造ゆえに結晶の対称性が低下し、運動量保存則が緩和されることにより本来不活性なフォノンのモードが活性となる。このモードは Zone folding フォノン<sup>2)</sup>と呼ばれ、そのエネルギーは超格子構造の周期を反映している。したがって超格子構造の層の

厚さを測定することが可能であり、数 $10\text{\AA}$ 以下の厚さに対して特に敏感である。これについては5-2節で議論する。

超格子構造は成長方向に平行な方向と、垂直な方向に対して異なるエントロピーの値を持つと考えられる。そこでエントロピーに方向性があった場合、熱処理に対して安定か不安定かは混合のエントロピーを考える上で重要であると考えられる。

以上に示した観点に基づき、5-2章では超格子構造のふるまいについて5-3章では熱処理による超格子構造の混晶化について検討を加えた。



## 5-2 超格子構造のフォノンのふるまい

### 5-2-1 応力を含まない超格子構造

本節ではGaAsとAlAsのように格子定数がほぼ等しい二元化合物半導体材料から成る超格子、例えばGaAs-AlAs超格子等についてラマン散乱を用いて構造の評価を行った。

超格子構造におけるフォノンの分散曲線には、結晶の成長方向の対称性の低下により図5-3に示すような折り曲げ現象が現われる<sup>2, 3, 4, 5, 6, 7, 8)</sup>。

これをZone folding効果と呼ぶ。Barkerら<sup>2)</sup>は $(\text{GaAs})_m - (\text{AlAs})_m$ 構造で層数 $m$ を変化させることにより、光学フォノンの周波数の変化を調べた。

層数と周波数との関係を図5-4に示す。

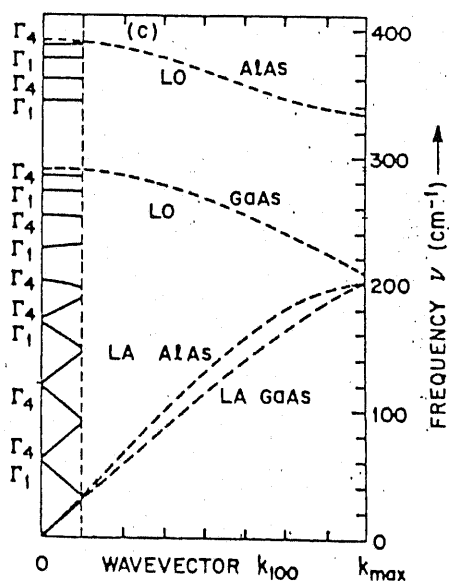


図5-3 GaAsとAlAsの  
フォノンの分散曲線の折り  
曲げ現象。

GaAs と AlAs の 1 原子層の厚さを  $2.83 \text{ \AA}$  とすれば、1 層の厚さが  $11 \text{ \AA}$  程度以下の超格子構造の膜厚の評価にラマン散乱法は有効であると考えられる。

図 5-5 には GaAs 光学フォノンの他に音響フォノンに対する (100) 方向への分散曲線を示す。ここに示すように音響フォノンについても光学フォノンと同様に Zone folding 効果が期待される。音響フォノンの Zone folding 効果については数件の報告がある (9, 10, 11)。

図 5-6 に  $\text{GaAs} - \text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  ( $x=0.23$ ) 超格子構造に対する音響フォノンスペクトルの励起光依存性を示す。図 5-7 には図 5-6 で得られた音響フォノンの周波数と波数との関係を示す。

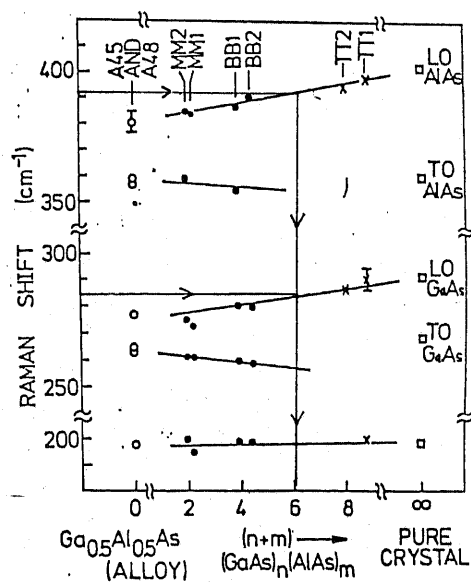


図 5-4  $(\text{GaAs})_n - (\text{AlAs})_n$  のフォノン周波数の膜厚依存性

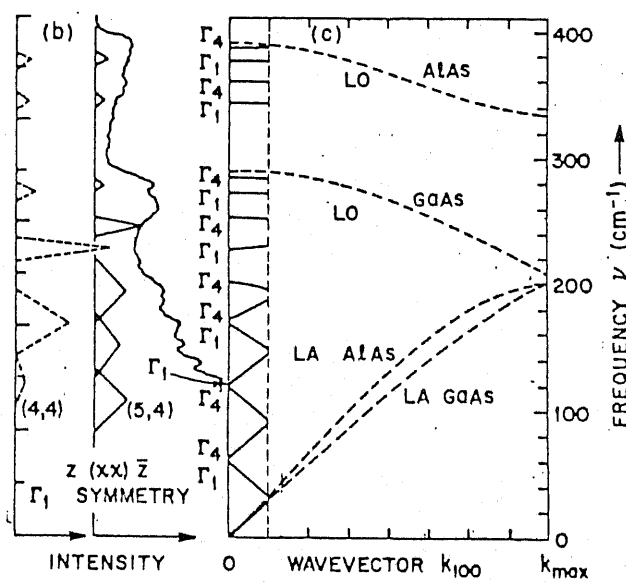


図 5-5 GaAs と AlAs の分散曲線とフォノンの状態密度

光の周波数と波数との関係は一般に(5-1)式により記述される。

$$\omega = c k \quad (5-1)$$

ここで  $c$  は光速である。

励起光の波長を変化させている理由は、フォノンの wave vector を  $1.05 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  から  $0.74 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  まで変化させて、図5-7<sup>(12, 13)</sup> に示したモデルと比較するためである。このモデルは Rytov によって提案された剛体近似モデルである。このように音響フォノンの zone folding 効果は剛体近似モデルで表現できることがわかる。

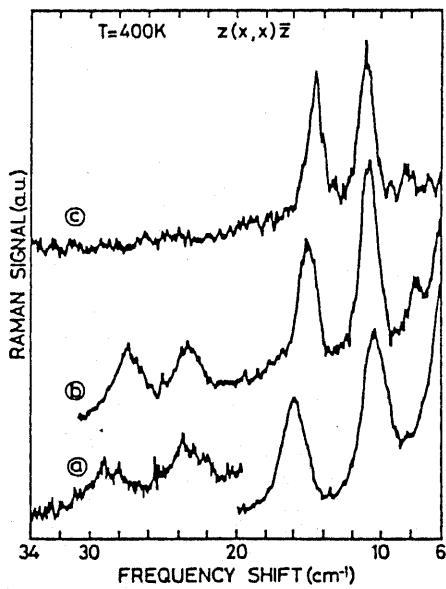


図5-6 音響フォノンの励起光依存性 (a)  $\lambda = 4765 \text{ \AA}$   
(b)  $\lambda = 5682 \text{ \AA}$  (c)  $\lambda = 6764 \text{ \AA}$

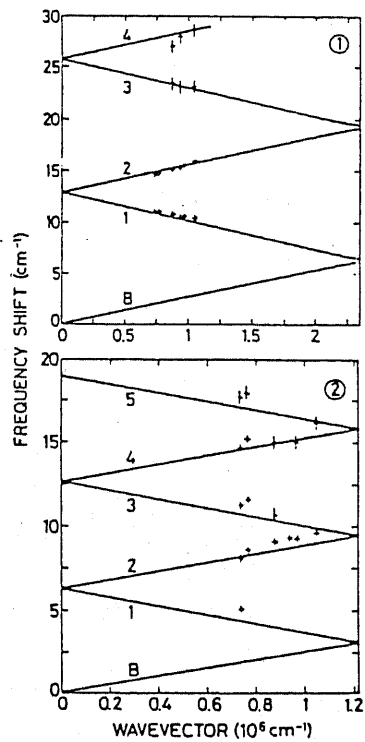


図5-7 音響フォノンスペクトルの実験値と理論値との比較

以上に述べた事項をふまえて次に本研究で行った結果について述べる。

本研究で使用した試料はMBE法によりGaAs基板の上に成長した超格子であり、

構造を図5-8に、諸物理量を表5-1に示す。

$(GaAs)_4-(AlAs)_4$  超格子のラマンスパクトルを図5-9に示す。

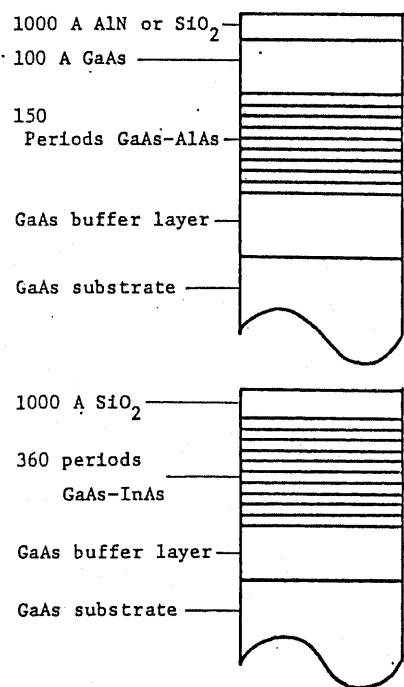
$\vec{z}(\alpha, \alpha)$   $\vec{z}$  及び  $\vec{z}(\alpha, \beta)$   $\vec{z}$  は試料と励起、散乱光との電界の位置関係を示す。

つまり具体的には(5-2)式に示すようになる。

$$\vec{z} \quad (\alpha, \beta) \quad \vec{z} \quad (5-2)$$

↑            ↑            ↑            ↑

励起光のポインティングベクトル方向    励起光の電界方向    散乱光の電界方向    散乱光のポインティングベクトル方向



A. Samples

- (1)  $GaAs_m-AlAs_n$  ( $m = n$ )
  - Period 20, 100, 600 Å
  - Growth temperature 500, 600, 700°C
  - Orientation (100)
  - Growth method MBE

- (2)  $GaAs_m-InAs_n$  ( $m = n$ )
  - Period 20 Å
  - Growth temperature 500°C
  - Orientation (100)
  - Growth method MBE

図5-8 本研究で使用した  $GaAs-AlAs$  及び  $GaAs-InAs$  超格子の構造

表5-1 本実験で使用した試料の諸条件

立方格子では  $Z(X, Y)Z$  の配置では  $\Gamma_5$  の対称性、 $Z(X, X)Z$  の配置では  $\Gamma_2$  の対称性をもつ振動成分がそれぞれ活性である<sup>14)</sup>。図5-9に示した各ピークの同定を表5-2に示す。B、EがそれぞれGaAs, AlAsのLOフォノンのzone foldingモードであり、Gが音響フォノンのzone foldingモードである。AとDは $\Gamma$ 点におけるGaAsモードとAlAsモードである。またFは Disorder Activated Transverse Acoustic (DATA) フォノンモードと同定されている<sup>11)</sup>。

次にピークCの成因について考察する。図5-10にGaAsにおけるフォノンの分散曲線を示す。ただしここでの分散曲線はKunc<sup>15)</sup>の計算結果を用い

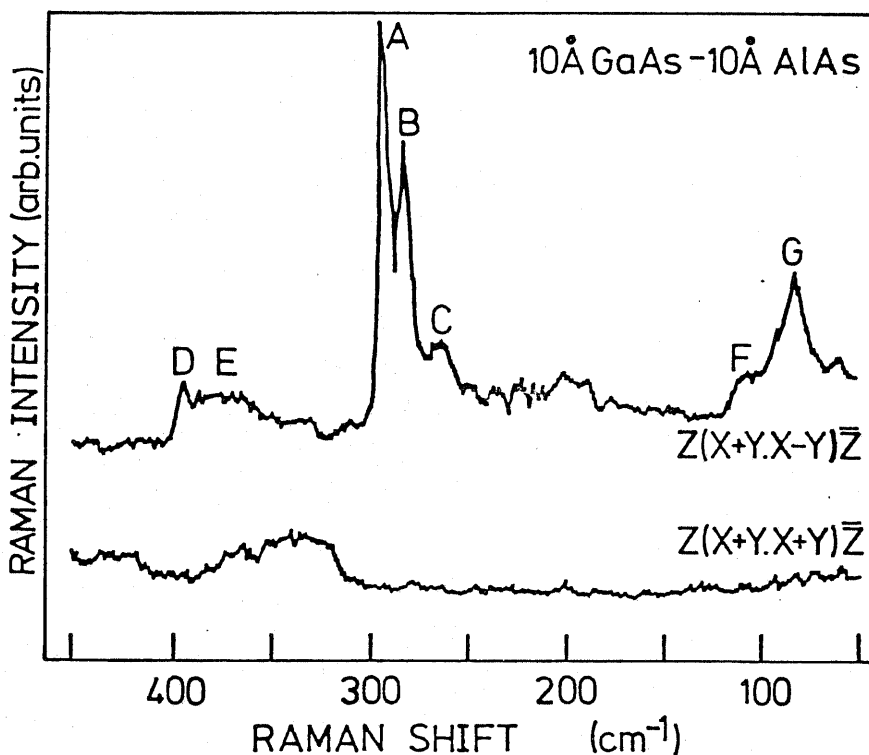


図5-9 10Å GaAs-10Å AlAs超格子から得られたラマンスペクトル

た。ここで分散曲線の方法は(100)、つまり $\Gamma$ 点からX点の方向をとった。理由は試料の表面の面方位は(100)であり、フォノンの伝播方法は(100)に垂直である(010)方向のためである。ピークCの周波数はほぼ $260\text{ cm}^{-1}$ であり、LOフォノンのZone foldingモードとしては考え難い。理由は図5-10に示すようにLOフォノンの周波数はたとえ単原子超格子の場合でも、つまり $a = 0.5$ の場合でさえも $280\text{ cm}^{-1}$ 以下にはならないことがわかる。したがってピークCをLOフォノンに基づくピークとして理解することは困難である。

Peak	Identification
A	GaAs LO
B	GaAs LO ZF
C	GaAs TO ZF
D	AlAs LO
E	AlAs LO ZF
F	DATA
G	LA ZF

表5-2 図5-9の各ピークの同定

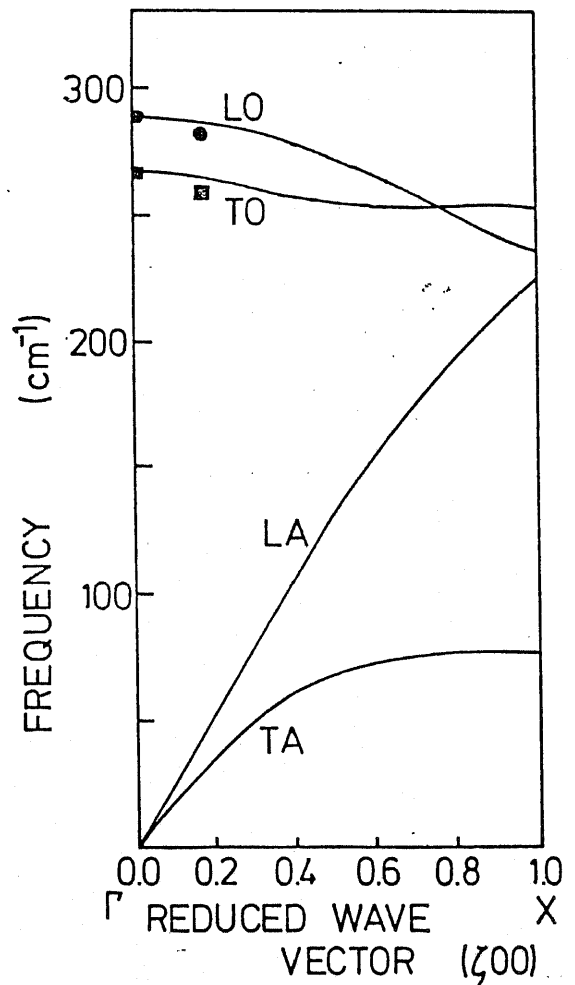


図5-10 GaAsのフォノンの分散曲線

そこでピークCの成因として考えられるモードに、TOフォノンが考えられる。図5-10に示したようにピークCをTOフォノンのZone folding効果によるとすれば、ピークCの周波数はフォノンの分散曲線の計算値とは多少異なるが、ある程度一致することがわかる。以上のことからピークCをTOフォノンのZone folding効果によるものと同定する。

次にLOフォノンのZone folding効果を用いて超格子の周期の測定法について述べる。図5-11にはGossardらの測定結果に加えて本研究で得られた測定結果を示した。試料はGaAs-AlAs超格子構造であり、各層の厚さを

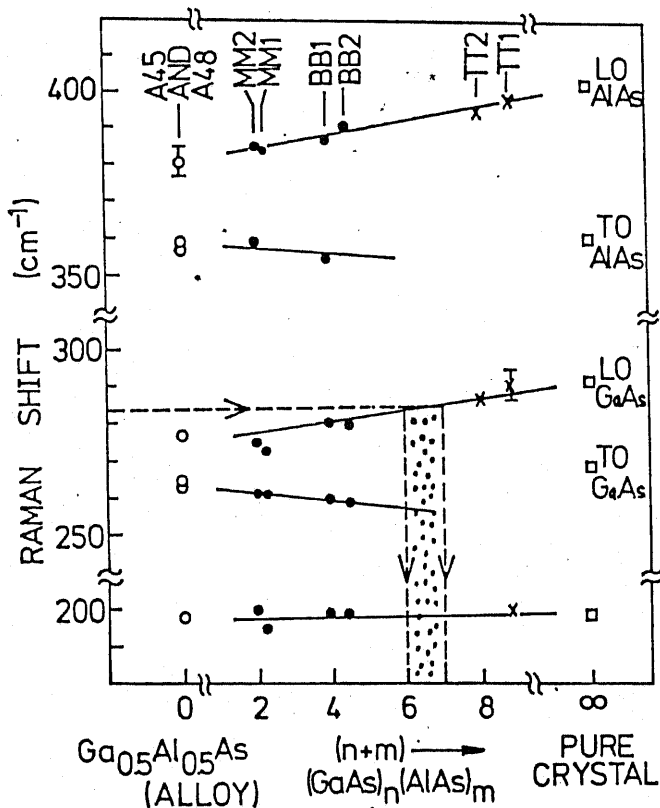


図5-11 GaAs-AlAs  
超格子からのフォノンスペクトルの層厚依存性

設計値として  $10\text{\AA}$  に固定したものである。パラメータは成長温度である。

図からわかるように成長温度が増加するに従って GaAs モードの Zone folding モードの周波数が減少していくことがわかる。参考のために層数を図中に示したが定性的には成長温度が増加するに従って、超格子の膜厚は減少することを示している。膜厚の成長温度依存性については、本節後半の音響フォノンに対する考察のところで検討する。

次に音響フォノンの Zone folding 効果について考察する。5-1 節で述べたように、Rytov の剛体モデルは音響フォノンの Zone folding 効果を定量的に記述することができる。

層状の剛体における波数ベクトルと格子振動の関係は(5-3)式により記述できる<sup>(12, 13)</sup>。

$$\begin{aligned} \cos k = & \cos \left[ \frac{\Omega}{1 + d_2/d_1} \right] \cos \left[ \frac{\Omega}{1 + d_2/d_1} \frac{v_1}{v_2} \right] \\ & - \frac{1 + z^2}{2z} \sin \left[ \frac{\Omega}{1 + d_2/d_1} \right] \sin \left[ \frac{\Omega}{1 + d_1/d_2} \frac{v_1}{v_2} \right] \quad (5-3) \end{aligned}$$

ここで  $\Omega$  及び  $k$  は上に示すように規格化された周波数及び波数である。このように規格化した量を用いた理由は、周期が異っても同じグラフで分散関



係を表示できる。

(5-3)式に実際に表5-1に示す諸量を代入して計算を行い、規格化周波数と規格化ベクトルの関係を示した図が図5-12である。 $k=0$ が $\Gamma$ 点であり、この点で観測されるフォノンの周波数は $\Gamma$ 点における折返し点に相当する。そこで現在までに最も多く報告されている $\Gamma$ 点のフォノン、つまりフォノンの分散曲線に最も近い折り返し点(A点とする)でのフォノンに着目する。図5-12のA点に関して、超格子構造の周期 $D$ とA点の周波数の関係を計算した結果を図5-13に示す。比較のために層数 $n$ も同時に示した。ここで重要な点は $GaAs$ と $AlAs$ のそれぞれの層の厚さは等しいとして計算を行

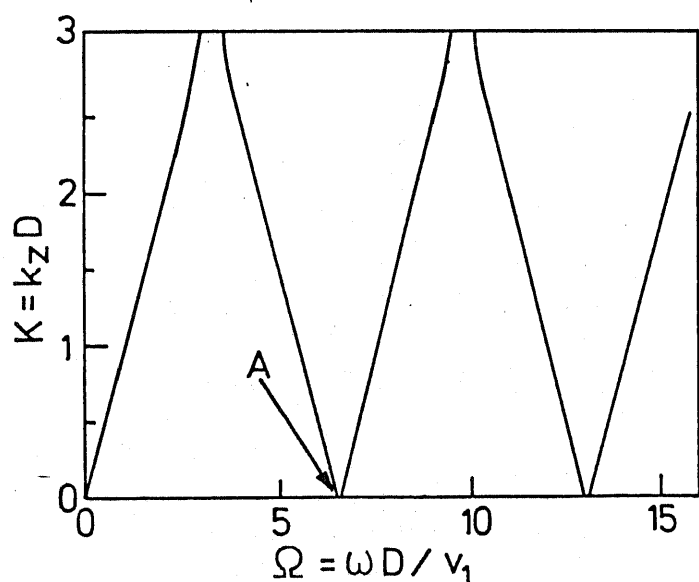


図5-12 層状構造におけるフォノンの分散関係,  
(LAフォノンのみを示す)

ったがGaAsとAlAsの厚さの比率 $\{d(\text{GaAs}) / d(\text{AlAs})\}$ を0から100まで変化させても計算値にはほとんど変化がなかった。つまり Longitudinal Acoustic (LA) フォノンの周波数は、GaAsとAlAsの膜厚の比にはほとんど依存せず、単に周期のみに依存することが判った。

最後に音響フォノンの Zone folding 効果を用いた超格子の周期測定への応用について述べる。

本節の前半に示したようにGaAs-AlAs超格子の膜厚の成長温度依存性を、音響フォノンを用いて評価した。

図5-14に成長温度が異った超格子から得られた音響フォノンスペクトルを示す。(a), (b), (c) はそれぞれ成長温度500°C, 600°C, 700°Cの試

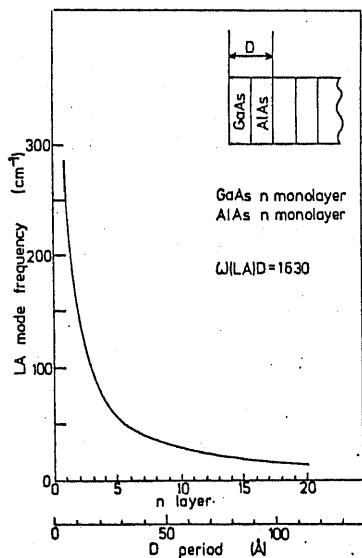


図5-13 GaAs-AlAsの周期とLAフォノンの周波数の関係

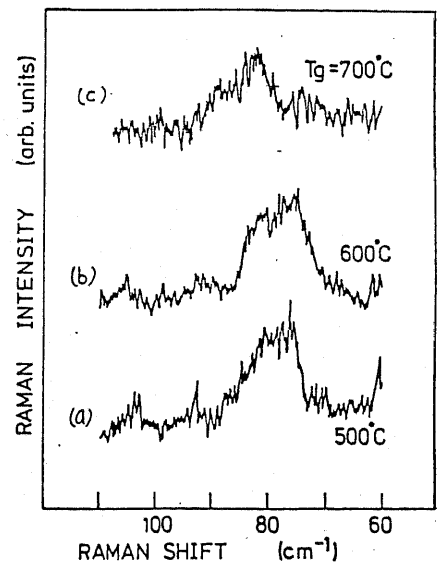


図5-14 GaAs-AlAsのLAフォノン周波数(パラメータ成長温度)

料を示す。図からわかるようにLAフォノンのピークの値は(a)と(b)でほぼ等しく、(c)は高波数側へシフトしていることがわかる。ここで得られたLAフォノンの周波数から図5-13を用いて超格子の周期を求めると、(a)(b)はほぼ等しく  $D = 20.3 \text{ \AA}$ 、(c)は  $D = 18.8 \text{ \AA}$  となる。つまり(a)と(b)とは周期はほぼ等しく、(c)は(a)(b)に比べて約  $1.5 \text{ \AA}$  短いことがわかる。この結果は光学フォノンの zone folding 効果から得られた結果と比較すると、(b)と(c)つまり成長温度が  $600^\circ\text{C}$  と  $700^\circ\text{C}$  の試料を比較すると、 $700^\circ\text{C}$  の試料は  $600^\circ\text{C}$  の試料に比べて約  $7.5\%$  位周期が減少していることが言える。しかし、(a)と(b)との関係、つまり成長温度が  $500^\circ\text{C}$  と  $600^\circ\text{C}$  の試料においては光学フォノンの結果によれば周波数の差があり、

音響フォノンの結果によれば差が無い。この結果は光学フォノンの周波数の変化を単に膜厚にのみに帰することは困難なことを示しており、液晶化等の等価的力定数を変化させる要因をさらに考察する必要があると考えられる。

## 5-2-2 応力を含む超格子構造

従来ハテロエピタキシャル成長で必要な条件に、格子整合がある。Van der Merve<sup>17)</sup>によれば、エピタキシャル成長層の厚さが薄くなれば成長層に不整合転位が入り難いことが弾性論的に明らかにされている。また実験的にも中島ら<sup>18, 19)</sup>によつて  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $x=0.53$ ) -  $\text{InP}$  系で研究されており、Van der Merve の計算と良い一致を得ている。

つまり格子定数差が大きい半導体のハテロ接合においても層の厚さを薄くすれば不整合転位は発生せず、応力を蓄積したままの状態では層状構造を成すことが予想される。実際にMBE法により、二元化合物半導体のみで構成する系、つまり  $\text{InAs}-\text{GaSb}$ <sup>20)</sup>、 $\text{GaSb}-\text{AlSb}$ <sup>21)</sup>、 $\text{GaAs}-\text{InAs}$ <sup>22)</sup> のような系や混晶を含む系、例えば  $\text{GaP}-\text{GaAsP}$ <sup>24)</sup>、 $\text{GaInAs}-\text{GaAs}$ <sup>25)</sup> として  $\text{GaAsP}-\text{GaInAsP}$ <sup>26)</sup> のような構造が報告されている。このように格子不整合により応力が蓄積している薄膜から成る超格子は *Strained Layered Superlattice (SLS)* と呼ばれている。

SLSの特徴を列挙すれば次のようになる。

- 1) 格子不整合条件が緩和され、材料の組み合わせが多くなる。
- 2) 応力を利用して禁制帯幅や移動度を変化させることが可能である。

SLSの場合、応力を積極的に利用することを考えると、応力を定量的に評価することが必要となってくるであろう。

そこで本節ではGaAs-InAs超格子構造に着目し、応力を定量的に測定することを目的とする。

まず本研究で用いた試料の構造を図5-15に示す。図5-16には $(GaAs)_4$ - $(InAs)_4$ 構造から得られたラマンスペクトルである。(b)にはGaAs基板から得られたラマンスペクトルを参考のために示した。図からわかるように

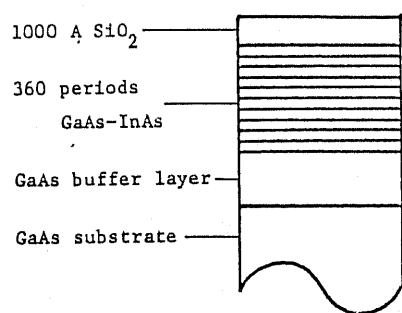


図5-15 GaAs-InAs SLS

超格子の構造

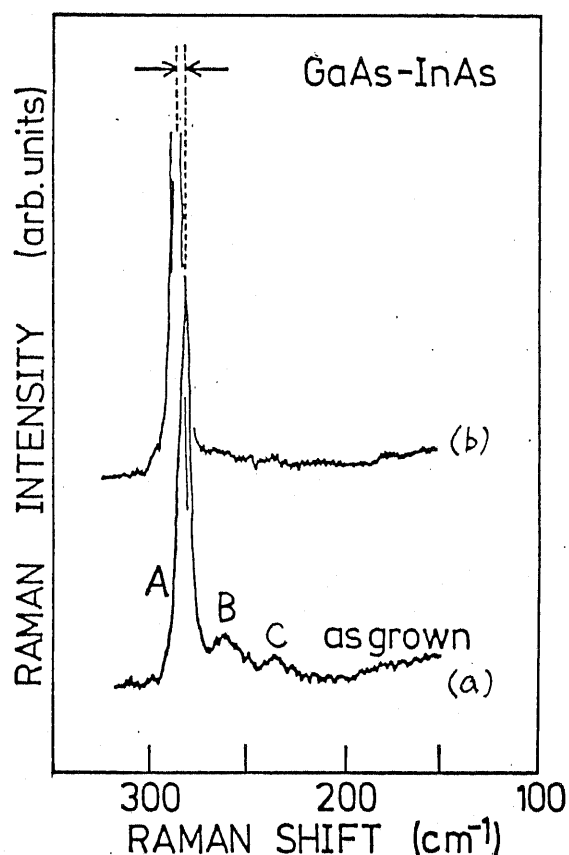


図5-16  $(GaAs)_4$ - $(InAs)_4$  から得られたラマンスペクトル

SLSのピークAはGaAs基板からのピークに対して低波数側に移動していることがわかる。これはGaAs薄膜に引張り応力が蓄積していることを示している。図5-17に $(\text{GaAs})_4 - (\text{InAs})_4$ 超格子構造の概念図を示す。成長方向に垂直な方向の格子間隔はX-ray等で調べられているように<sup>27)</sup> GaAsとInAsの格子間隔の平均をとると仮定した。図5-17に示したようにGaAs層には2次元的に引張り応力が、InAs層には圧縮応力が蓄積していると考えら

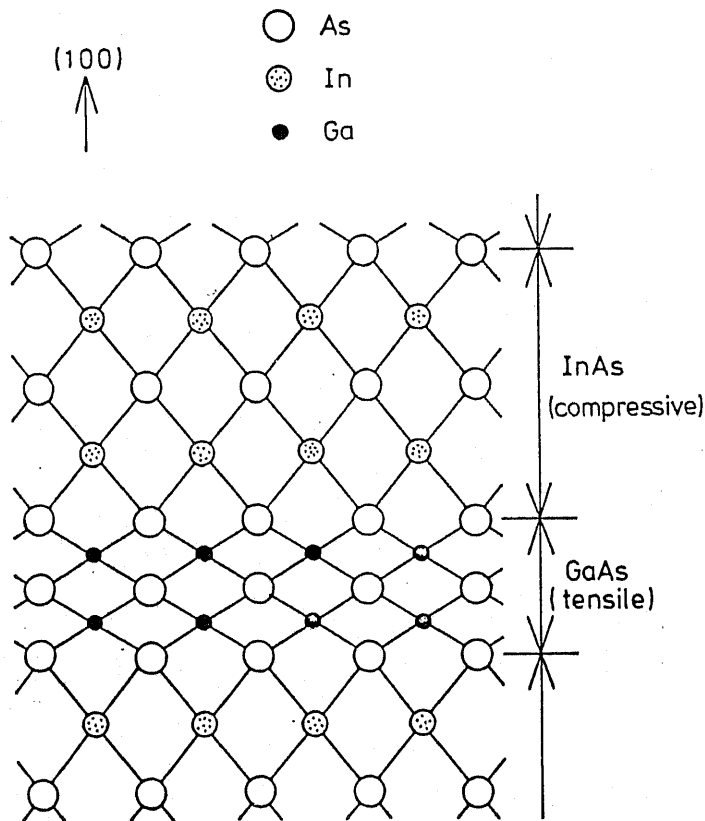


図5-17 GaAs-InAs

SLSの構造の概念図

れる。

薄膜に蓄積している応力は成長方向に対して垂直な方向に2次的<sup>27)</sup>に蓄積していると考えられるので、周波数のずれから応力を定量的に求めるには(5-4)式を使用すればよいことになる。

$$\begin{bmatrix} E_{xx} \\ E_{yy} \\ E_{zz} \\ E_{yz} \\ E_{zx} \\ E_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/2S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2S_{44} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} T_{xx} \\ T_{yy} \\ T_{zz} \\ T_{yz} \\ T_{zx} \\ T_{xy} \end{bmatrix}$$

(5-4)

ここで  $E_{ij}$ ,  $S_{ij}$ ,  $T_{ij}$  はそれぞれストレイン、弾性コンプライアンス、応力である。

(5-4)式 Silicon On Saphia (SOS)構造においてシリコン中に蓄積した応力を測定する場合<sup>28)</sup>に使用されている。

(5-4)式で  $T_{zz} = 0$  かつ  $T_{xx} = T_{yy}$  を仮定すれば(5-5)式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} E_{xx} &= (S_{11} + S_{12}) T \\ E_{yy} &= (S_{11} + S_{12}) T \\ E_{zz} &= 2 S_{12} T \end{aligned} \right\} (5-5)$$

次に表5-2に示した弾性コンプライアンスを(5-5)式に代入してGaAs薄膜中に蓄積した応力 $T$ (GaAs)を求めると、

$$T(\text{GaAs}) = 2.7 \sim 6.4 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$$

という結果が得られる。

一方InAs薄膜に蓄積した応力を求めるためにはInAsのピークが観測されなければならない。ところがInAsに基づくピークは観測されなかった。このようにInAsに対して散乱断面積が小さくなった理由については現在のところ不明である。

binary	elastic compliance $S_{11} + 2S_{12}$ ( $\times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ )
GaAs	0.445
InAs	0.575
GaP	0.376
InP	0.460
AlAs	0.435

表5-2 各種III-V族化合物半導体の弾性コンプライアンス



次にフォノンの分散曲線の立場からSLSのフォノンについて考察する。

一般に半導体に応力が蓄積している場合、 $\Gamma$ 点のフォノンの周波数が増加することは実験的にも多数報告がある。ところが $\Gamma$ 点以外のX点やL点等、

運動量 $k=0$ 以外の点ではどのようなふるまいをするのであろうか。図5

-18に、半導体に静水圧を加えた場合の $\Gamma$ 点以外のフォノンの分散曲線を示した。これは概念図のみであり、実験や計算を行った結果ではない。<sup>29)</sup>

図5-19には、GaAs-InAs超格子から得られたデータを示す。比較のために格子定数差が小さいGaAs-AlAs超格子のデータも示した。GaAs-

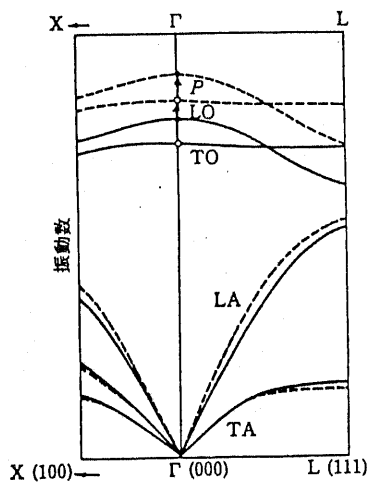


図5-18 セン亜鉛銻型半導体の  
フォノンの分散曲線 (破線が静  
水圧を加えた場合)

InAs の場合、GaAs 層には引張応力が加わっており、光学フォノンの周波数は低波数へシフトしている。また図5-16中のピークB、Cは、Zone folding 効果によるものであり、それぞれGaAs のLO、TO フォノンに対応しており、このデータを図5-19に示した。

図5-19から明らかのように引張り応力が加わった場合、 $\Gamma$ 点以外の点で

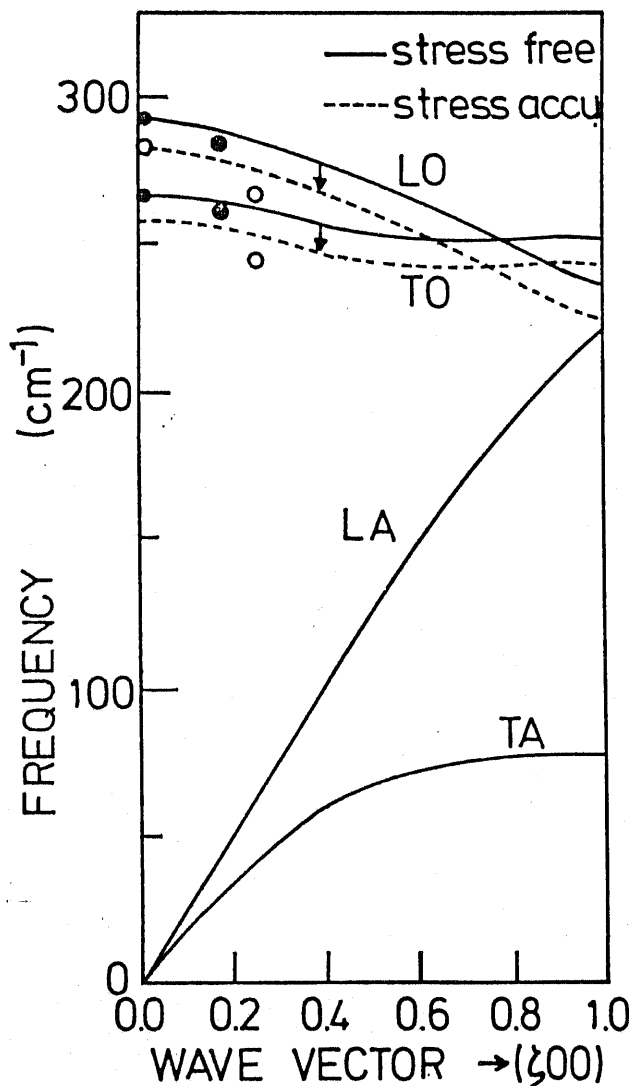


図5-19 GaAs-InAs SLS  
のフォノンの分散曲線

も低波数側にシフトしている。これは定性質には力定数が小さくなったことが原因であると考えられる。

以上に示すように、SLSのフォノンを調べる場合、結晶に直接圧力を加えることなく、圧力下の分散曲線を離散的にはあるが定量的に求めることも可能である。

### 5-3 熱処理による超格子構造の混晶化の検討

#### 5-3-1 熱処理によるラマンスペクトルの変化

超格子構造は層状構造であるために、エントロピーを考慮すると層間の相互拡散が生じることが予測される。近年超格子に不純物を拡散したり、イオン注入することによって超格子構造が混晶化することが報告されている<sup>30)</sup>。また不純物の拡散やイオン注入が無い場合の相互拡散係数に関する報告が数件ある<sup>32, 33, 34)</sup>。不純物拡散の場合は、GaAs中のZnのように複雑なふるまいをする場合もある。したがって本節では超格子構造自身が持つ熱的不安定性を議論するために、不純物を含まない熱処理のみを取り上げる。

まず測定試料について説明する。本実験に用いた試料の構造は図5-8に示したとおりである。試料の最上層にGaAs層キャップ層と絶縁膜を形成しているが、これは熱処理に伴う表面の酸化及び成長層の分解を可能な限り抑制するためである。また熱処理時に用いたガスは試料表面の酸化を抑制する目的で $N_2$  (94%)と $H_2$  (6%)の混合気体を用いた。

次に熱処理を行った超格子から得られたラマンスペクトルについて検討を行う。

まずGaAs-AlAs構造の場合について述べる。

図5-20に熱処理したGaAs-AlAs超格子構造から得られたスペクトルを示す。光学フォノンと音響フォノンをGaAs層とAlAs層の厚さをパラメータに示した。ピークAはGaAsからの信号であり、ピークBはZone foldingにより生じた光学フォノンである。またピークCはZone folding効果に伴う音響フォノンである。

10ÅのGaAs層と10ÅのAlAs層(以後10ÅGaAs-10ÅAlAsと表わす)の場合、700°C1時間のアニールでZone folding効果によるフォノンは消滅し

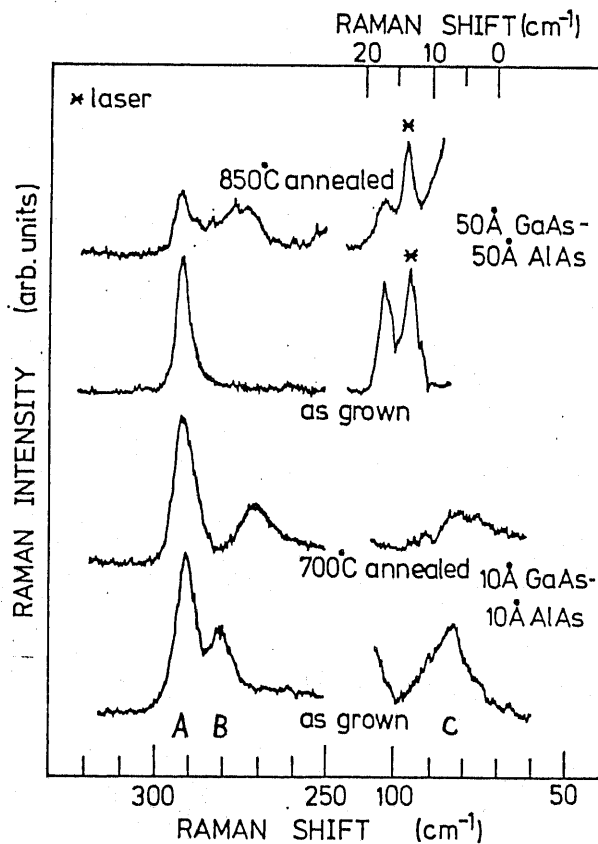


図5-20 熱処理したGaAs-AlAs超格子からのラマンスペクトル。

低波数側に新しいピークが観測された。また音響フォノンのピークも弱くなっていることがわかる。

新しく生じた  $272\text{ cm}^{-1}$  のピークは、GaAs と AlAs とが等量ずつ混合した混晶の波数に一致し、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  ( $x=0.5$ ) の領域が形成されていることがわかる。

一方  $50\text{ \AA}$  GaAs -  $50\text{ \AA}$  AlAs の場合は、 $10\text{ \AA}$  GaAs -  $10\text{ \AA}$  AlAs とは異って、 $700^\circ\text{C}$  1時間のアニールではスペクトルに変化は無く、 $850^\circ\text{C}$  になってはじめて  $272\text{ cm}^{-1}$  のピークが生じた。この現象は  $10\text{ \AA}$  GaAs -  $10\text{ \AA}$  AlAs の場合に比べて高温のアニールで混晶化が進んでいることを示唆している。

$272\text{ cm}^{-1}$  に現われたスペクトルを同定するために偏向特性を測定した。その結果を図5-21に示す。式(3-41)に示すようにせん垂鉛鉦構造の場合、 $\Gamma_{15}$ 成分のフォノンの強度は  $\cos^2(2\theta)$  に比例する。ただし  $\theta$  は  $(010)$  と励起、散乱光の電界との角度である。これより、 $272\text{ cm}^{-1}$  のピークは  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  ( $x=0.5$ ) に起因することがわかる。

以上のことから、 $10\text{ \AA}$  GaAs -  $10\text{ \AA}$  AlAs の試料が  $50\text{ \AA}$  GaAs -  $50\text{ \AA}$  AlAs の試料よりも混晶化する温度が低いことがわかった。また熱処理後のスペクトルに GaAs のスペクトルが残存していることから、混晶化した領域は部分的

に生じていることがわかった。

次にGaAs-InAs SLSの場合について考察する。図5-22にアニール温度をパラメータにしたフォノンスペクトルを示す。Zone folding効果によって生じたピークは500°Cのアニールですでに消滅していることがわかる。これよりGaAs-InAs SLSは周期が20Å程度の領域でGaAs-AlAsと比較すると、熱的に不安定であると言える。

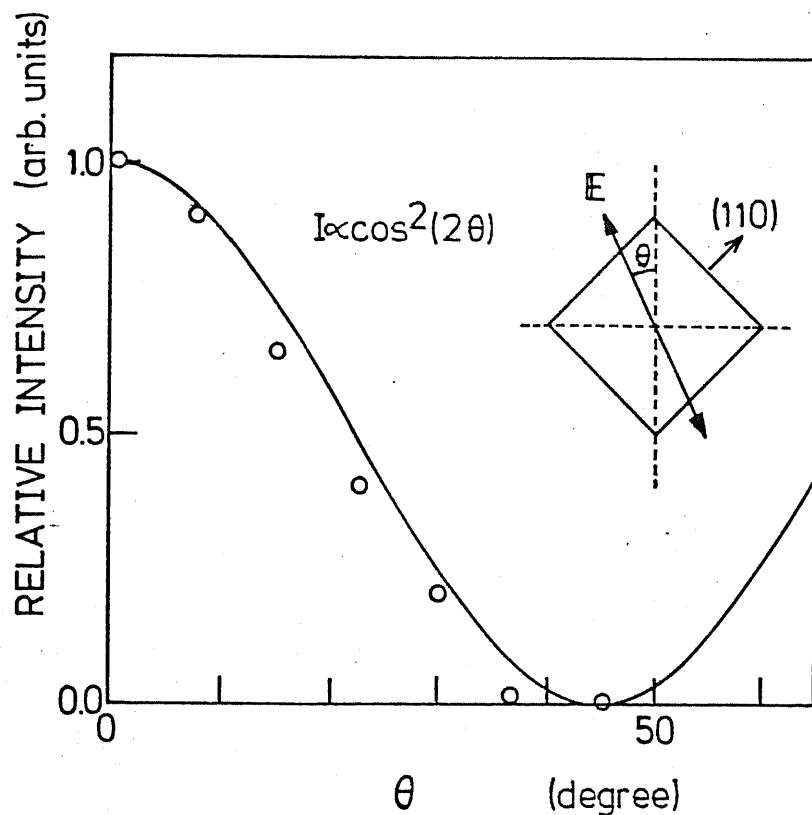


図5-22 熱処理により新しく生じたスペクトルの偏向特性

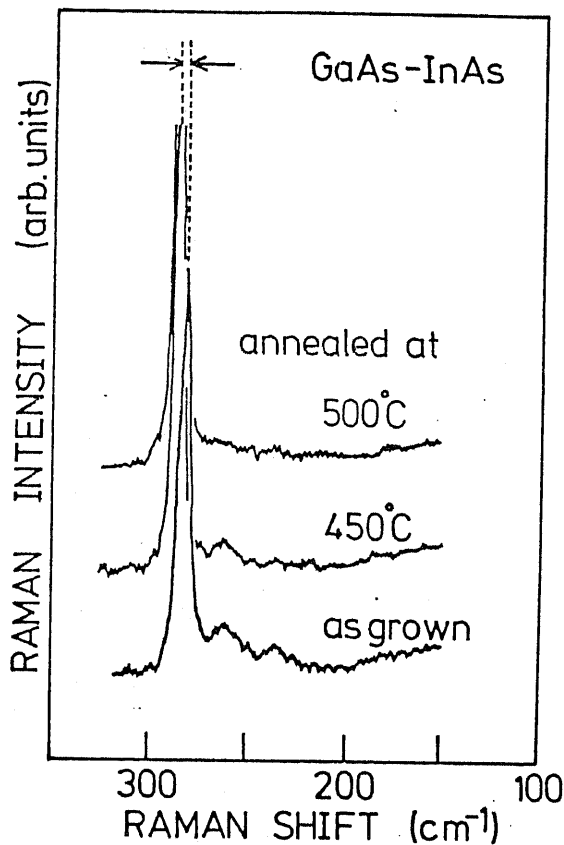


図5・22 熱処理したGaAs-InAs SLSからのラマンスペクトル

### 5-3-2 熱処理による混晶化の定量的評価

超格子を熱処理することによって混晶化する現象は相互拡散として取り扱うことが可能である。ラマンスペクトルの強度の変化から、アモルファスシリコンの再結晶化時の活性化エネルギーを求める報告が数件ある<sup>35, 36)</sup>。

図5-23と図5-24にアモルファスシリコンの再結晶化の時のラマンスペクトル及び結晶シリコンの強度とアニール温度との比率を示す。

ここでラマンスペクトルの強度比の変化から、相の変化に対する活性化エ



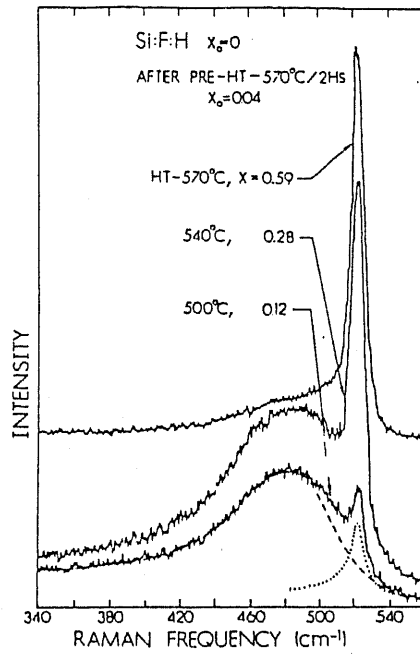


図5-23 アモルファスシリコンの  
ラマンスペクトル (アニールによる再結晶化も示す)

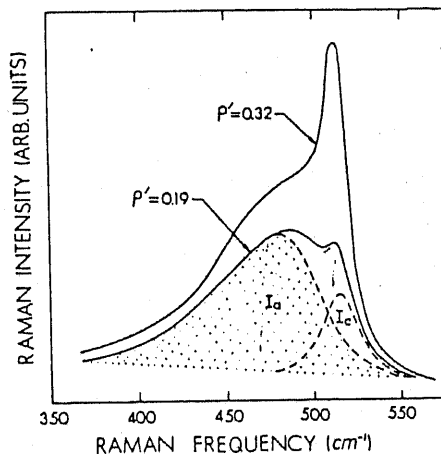


図5-24 アモルファスシリコンの  
ラマンスペクトルの分離

エネルギーを導く方法について実際にGaAs-AlAsの場合を考慮して述べる。

まず(5-6)式に示すAvramiの式<sup>30)</sup>を考える。

$$\left. \begin{aligned} X_a &= X_g \exp(-B \cdot t) \\ B &= \nu \exp(-E_a/k_b T) \end{aligned} \right\} (5-6)$$

ここで $t$ は時間、 $E_a$ は活性化エネルギー、 $\nu$ は単位時間当りに混合物に変化する原子の個数である。 $X_a$ 、 $X_g$ はそれぞれ混合物及びGaAsの体積である。 $X_g$ をGaAsの体積ととった理由はGaAs-AlAs超格子の場合、GaAsモードのピークのほうがAlAsのピークよりも強度が大で、定量的な議論に有効であることによる。

ここで体積 $X_a$ 、 $X_g$ とピークの強度 $I_a$ 、 $I_g$ が比例すると仮定すれば、

(5-6)式は(5-7)式に変換可能である。

$$\ln(I_a/I_g)^{-1} = \nu \cdot t \cdot \exp(-E_a/k_b T) \quad (5-7)$$

(5-7)式において、 $\ln(I_a/I_g)^{-1}$ と $1/T$ の関係が求めれば、GaAsとGa<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As<sup>1-x</sup>の変化の活性化エネルギーが求められる。

図5-25にアニール温度と $\ln(I_a/I_g)^{-1}$ の関係を示す。パラメータとしてGaAsとAlAsの層の厚さをとっている。この直線の傾きから活性化エネルギー $E_a$ が求まる。図5-25から求めた活性化エネルギーと超

格子の周期との関係を図5-26に示す。

以上のことから超格子の周期が小さくなるにしたがって、混合の活性化エネルギーは小さくなる傾向にあるとわかる。

GaAs-AlAs超格子構造において、熱処理による相互拡散係数、及び活性化エネルギーの値は Auger 法<sup>32)</sup> や X線回折法<sup>38, 39)</sup> や TEM法<sup>40)</sup> により報告されている。

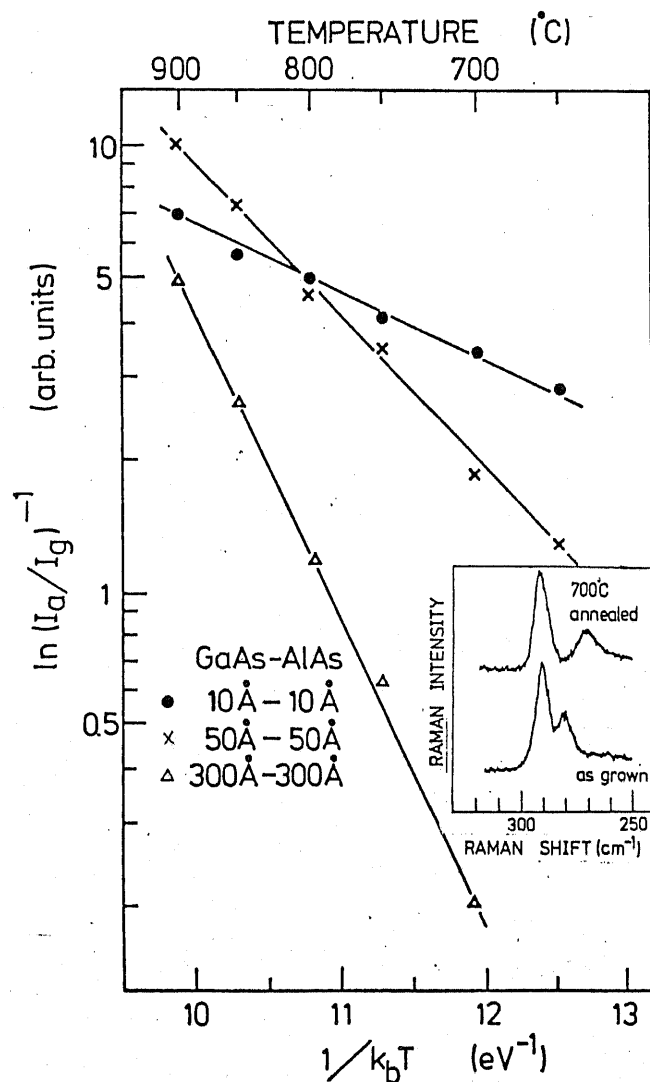


図5-25 GaAsと混晶化物に対するフォノンの強度比の温度変化

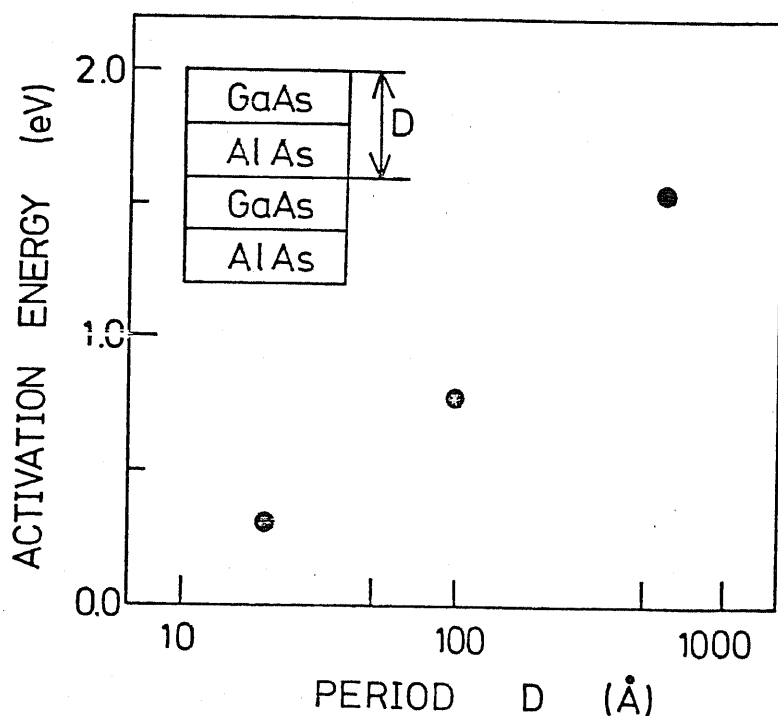


図5-26 混合の活性化エネルギーと周期との関係

Flemingら<sup>38)</sup>によればGaAsとAlAsの相互拡散の活性化エネルギー $E_a$ は $0.20\text{ eV}$ であり、J. A. Van Vechten<sup>41)</sup>の $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 中のGaとAlの置換の活性化エネルギー $E_a$ は $0.25\text{ eV}$ である。Van Vechtenの場合As空孔が拡散に関係しているという考え方で議論を進めている。

本研究では活性化エネルギーが周期依存性をもつことを報告したが、その原因は明確ではない。

次に成長温度が成長層に及ぼす影響について考察する。

Petroffらは $(\text{GaAs})_4-(\text{AlAs})_4$ 構造において成長温度が $610^\circ\text{C}$ の場合、成長方向に disorder 領域つまり混晶領域が存在し、成長温度が $580^\circ\text{C}$ では

disorder 領域は存在せず、すべて超格子の領域になっていることが報告されている。つまり成長時における混晶化の臨界温度  $T_c$  は  $580^\circ\text{C}$  から  $610^\circ\text{C}$  の間にあることがわかる。  $(\text{GaAs})_1 - (\text{AlAs})_1$  構造では  $T_c$  は  $602^\circ\text{C}$  から  $610^\circ\text{C}$  の間にあると報告している。以上のことから周期の短いほうが  $T_c$  は低いことがわかる。

図5-27にア=ール温度と、フォノンの周波数との関係を示す。パラメータとして成長温度を  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  と変化させた。この図からわかるように as grown の場合、成長温度が高くなるに従って、フォノンの周波数は低波数側へシフトしている。これは周期の減少及び混晶化に起因することは5-2-1で示した。熱処理をするに伴い、 $10\text{\AA} \text{ GaAs} - 10\text{\AA} \text{ AlAs}$  構造は  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  ( $x=0.5$ ) に変化する。図5-27から成長温度が低いほど混晶化は低温で生じることがわかる。

この現象の原因については明確ではない。しかし Pettruf の結果を考慮すると成長温度が  $700^\circ\text{C}$  の場合は成長時にすでに一部が混晶化していると考えられ、この部分的な混晶が超格子の混晶化を抑制しているとも考えられる。理由として次のようなことが考えられる。  $\text{AlAs}$  と  $\text{GaAs}$  とは約0.3%の格子定数差があり、これによる歪エネルギーは4-4-3で述べた方法を用

いて計算すると、約3Kcal/molである。超格子の場合はこの歪エネルギーに方向性が存在するために応力に方向性が存在しないと考えられる混晶が存在すると応力の緩和が生じ、混晶化が進行しにくいとも考えられる。

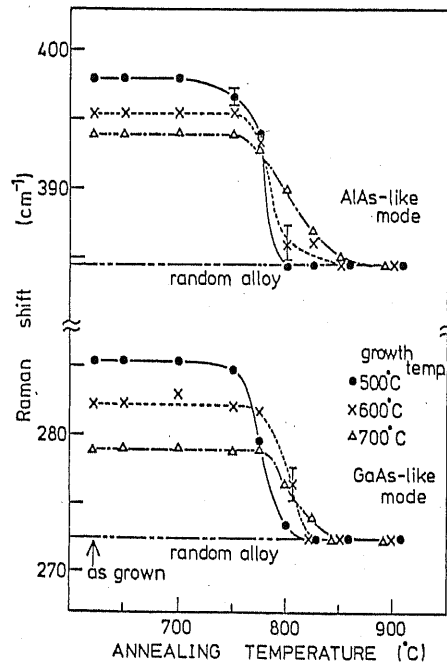


図5-27

熱処理による混晶化の温度依存性

	GaAs	AlAs
$C_{11}$ ( $\times 10^{11}$ dyn/cm <sup>2</sup> )	11.841	12.2
$C_{44}$ ( $\times 10^{11}$ dyn/cm <sup>2</sup> )	5.912	5.42
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5.3161	3.598

表1 GaAsとAlAsの諸元

## 5-4 結論

本章では  $\text{GaAs-AlAs}$  と  $\text{GaAs-InAs}$  の超格子構造をラマン散乱法を用いて評価した。結果として得られたことを次に列挙する。

- (1)  $\text{GaAs-InAs}$  SLS では  $\text{GaAs}$  に引張り応力、 $\text{InAs}$  に圧縮応力が加わっている。
- (2)  $\text{GaAs-AlAs}$  構造では成長温度が  $700^\circ\text{C}$  の試料は、 $600^\circ\text{C}$  の試料に比べて約  $7.5\%$  程度周期が減少している。
- (3) アニールにより同じ周期であれば、 $\text{GaAs-InAs}$  SLS のほうが  $\text{GaAs-AlAs}$  よりも低温のアニールで周期構造を失う。
- (4)  $\text{GaAs-AlAs}$  においては、周期が短いほど混晶化の活性化エネルギーは小さくなる。

## 参考文献

- 1) W. Andoreoni and R. Car, Phys. Rev. B15 (1980) 3334.
- 2) A. S. Barker, Jr., J. L. Merz, and A. C. Gossard, Phys. Rev. B15, (1978) 3181.
- 3) R. Merlin, C. Colvard, M. V. Klein, H. Morkoc, A. Y. Cho, and A. C. Gossard, Appl. Phys. Lett., 36 (1980) 43.
- 4) J. L. Merz, A. S. Barker, Jr., and A. C. Gossard, Appl. Phys. Lett., 31 (1977) 117.
- 5) G. A. Sai-Halasz, A. Pinczuk, P. K. Yu, and L. Esaki, Surf. Science, 73 (1978) 232.
- 6) R. Tsu and S. S. Jha, Appl. Phys. Lett., 20 (1972) 16.
- 7) W. L. Bloss, Solid State Commun., 48 (1983) 927.
- 8) W. S. Bloss, Solid State Commun., 44 (1982) 363.
- 9) J. Sapriel, J. C. Michel, J. C. Toledano, R. Vacher, J. Kervarec, and A. Regeny, Phys. Rev., B28 (1983) 2007.
- 10) B. Jusserand, D. Paquet, A. Regreny, and J. Kervarec, Solid State Commun., 48 (1983) 499.
- 11) C. Colvard, R. Merlin, and M. V. Klain, Phys. Rev. Lett., 28 (1980) 298.
- 12) S. M. Rytov, Sov. Phys. Acoust., 2 (1956) 68.
- 13) S. M. Rytov, Akust. Zh., 2 (1956) 71.



- 14) D. N. Talwar, M. Vandevyver, and M. Zigone, Phys. Rev., 14 (1981) 1743.
- 15) K. Kunc, Ann. Phys. (Paris) 8 (1973) 319.
- 16) H. J. McSkimin, A. Jayaraman, and P. Andreatch, Jr., J. Appl. Phys. 28  
(1967) 2362.
- 17) J. H. van der Merve, J. Appl. Phys., 34 (1963) 117.
- 18) K. Nakajima, S. Komiya, K. Akita, T. Yamaoka, and O. Ryuzan, J. Electro-  
chem. Soc. 127 (1980) 1568.
- 19) K. Osamura, S. Ochiai, and Y. Murakami, 2nd record of III-V Alloy  
Semiconductor Physics and Electronics Seminar, (1983) 1.
- 20) G. A. Sai-Halasz, L. Esaki, and W. A. Harrison, Phys. Rev. B18 (1978) 2812.
- 21) W. K. Chu, C. K. Pan, and C. A. Chang, Phys. Rev. B28 (1983) 4033.
- 22) K. Kakimoto, H. Ohno, R. Katsumi, Y. Abe, H. Hasegawa, and T. Katoda,  
to be published in Proceeding in 11th International Symposium on GaAs and  
Related Compounds
- 23) M. Quillec, L. Goldstein, G. Le Roux, J. Burgeat, and J. Primot, J. Appl.  
Phys. 55 (1984) 2904.
- 24) W. K. Chu, J. A. Ellison, S. T. Picraux, R. M. Biehled, and G. C. Osbourn,  
Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 125.
- 25) I. J. Fritz, L. R. Dawson, and T. E. Zipperian, Appl. Phys. Lett. 43 (1983)  
846.

- 26) J. M. Brown and N. Holonyak, Jr., Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 863.
- 27) M. Feng, L. W. Cook, M. M. Tashima, and G. E. Stillman, J. Electronic Materials, 9 (1980) 241.
- 28) S. Nakashima, M. Miyauchi, Y. Inoue, A. Mitsuishi, J. Appl. Phys. 54 (1983) 2611.
- 29) 青木 勝敏, 固体物理, 19 (1984) 499.
- 30) W. D. Laidig and N. Holonyak, Jr., J. Electronic Materials, 11 (1982) 1.
- 31) N. Holonyak, Jr., W. D. Laidig, M. D. Caramas, J. J. Coleman, and P. D. Dapkas, Appl. Phys. Lett., 39 (1981) 102.
- 32) L. L. Chang and A. Koma, Appl. Phys. Lett., 29 (1976) 138.
- 33) R. L. Fleming, D. B. McWhan, A. C. Gossard, W. Wiegmann, and R. A. Logan, J. Appl. Phys., 51 (1980) 357.
- 34) W. D. Laidig, N. Holonyak, Jr., M. D. Caramas, B. A. Vojak, K. Hess, J. J. Coleman, and P. D. Dapkus, Solid State Commun., 38 (1981) 301.
- 35) R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S. S. Chao, S. C. Lee, and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 534.
- 36) J. Gonzalez-Hernandez and R. Tsu, Appl. Phys. Lett., 42 (1983) 90.
- 37) J. E. Burke and D. Turnbull, Prog. Metal Phys. 3 (1952) 220.
- 38) R. L. Fleming, D. B. McWhan, A. C. Gossard, W. Wiegmann, and R. A. Logan, J. Appl. Phys. 51 (1980) 357.

- 39) H. Terauchi, S. Sekimoto, N. Sato, H. Kato, and M. Nakayama, Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 971.
- 40) P. M. Petroff, J. Vac. Science Technology, 14 (1977) 4.
- 41) J. A. Van Vechten, North Holland Semiconductor Handbook ed. S. P. Keller (north-Holland, Amsterdam).
- 42) P. M. Petroff, A. C. Gossard, W. Wiegmann, and A. Savage, J. Crystal Growth, 44 (1978) 5.
- 43) P. M. Petroff, J. Vac. Science Technology, 14 (1977) 973.

## 第6章 イオン注入層のラマンスペクトルに基づく

### 原子間結合力の定性的評価

#### 6-1 序

混晶は半導体の混合物であるから、各結合の結合エネルギーは必ずしも等しくは無く異っている可能性が考えられる。ラマン散乱法は混晶中のそれぞれの振動モードを観測できるために各結合別の評価が可能であると考えられる。

混晶で結合別の結合エネルギーの大きさを評価するために本章ではイオン注入によって結合を破壊し、結合ごとの結合エネルギーの大きさを比較した。またアニールによって母結晶の回復及び不純物が格子位置を占有する程度の違いについて検討を行った。混晶にイオン注入して構造的または電気的評価を行った報告は少ない<sup>1,2)</sup>。しかし今後、2次元電子伝導を使うデバイス<sup>3)</sup>や、InドーパのGaAs基板<sup>4)</sup>を使用したICを実用化するためには、イオン注入のプロセスが不可欠となると考えられる。このように混晶が走行デバイスに使用されるようになると、不純物の活性化が問題になってくる。Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Asにシリコンをドーパする場合、 $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度をこえると、

結晶中に存在するシリコンとキャリア濃度とは対応せず、飽和する傾向にある<sup>5)</sup>。このGaAsの場合と現象的には似ている<sup>6)</sup>が、はたして同一メカニズムでキャリア濃度の飽和現象が生じているかどうかは不明である。

このようにイオン注入によって生じる現象は二元化合物半導体の場合とは異なる可能性がある。

本章の目的は  $Ga_{1-x}In_xAs$  ( $x=0.53$ ) と  $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) にイオン注入することにより、次の2点に着目して検討を加えることである。

- 1) イオン注入及びアニールにおける母結晶の構造破壊及び回復
- 2) イオン注入された不純物が格子位置を占有するときの各結合ごとの

評価

## 6-2 母結晶の原子対ごとの結合力の検討

### 6-2-1 イオン注入による構造破壊

混晶は元素半導体や化合物半導体の混合物であるために、各結合はそれぞれ異なる結合エネルギーを持つと考えられる。図6-11に各種半導体の結合力を示す凝集エネルギーとイオン度との関係を示す。図6-1からわかるように、*iso electric* 半導体内ではイオン度が小さいほど凝集エネルギーの絶対値は大きくなる。これは反対称結合軌道が  $SP^3$  混成軌道を解く作用をし、そのために全体のエネルギーが小さくなると理解されている。混晶内の結合で、各結合がそれぞれ異なる凝集エネルギーを持つと仮定すると、イオン注入により結合の破壊の程度が異なることが予想される。

そこで混晶に対する実験結果を検討する前に  $GaAs$  にイオン注入した実験

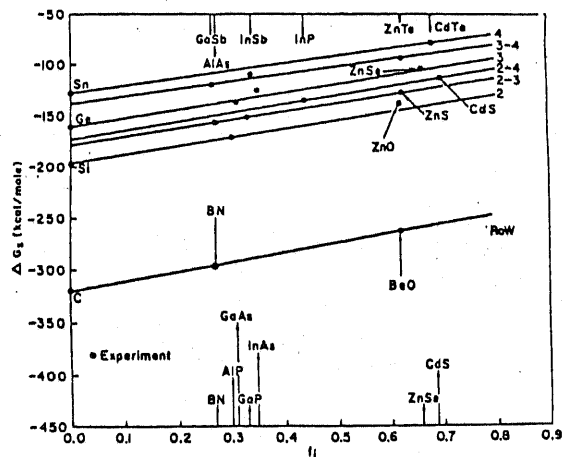


図6-1 各種半導体の凝集エネルギーとイオン度との関係

の報告の概観をする。

図6-2に中村らによって報告された<sup>8)</sup> Siをイオン注入したGaAsからのラマンスペクトルを示す。ここでイオンの加速エネルギーが150 KeVの場合、 $10^{16} \text{cm}^{-2}$ の注入量においても $\Gamma$ 点付近のLOフォノンが観測され、また音響フォノンも観測された。 $\Gamma$ 点付近のLOフォノンが観測されることは注入層の一部に結晶性を示す領域が存在することを示唆しており、音響フォノンが観測されることは、結晶の周期性が乱れ定性的に長距離秩序が無くなったことを示している。つまりフォノンの立場からは運動量保存則が緩和され $\Gamma$ 点以外の点、例えばZone端のフォノンが観測されたために音響フォノンが観測されたと考えられる。

次に $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $x=0.53$ )にSiをイオン注入した場合について考える。本実験に使用した試料は面方位(100)及び $\omega$ (111)Bの $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $x=0.53$ )である。キャリア濃度及び $\omega$ 厚さはそれぞれ室温で $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ と4 $\mu\text{m}$ である。イオン注入条件はSiを加速電圧300 KeVで注入量を $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ として行った。アニールは窒素雰囲気中で500°Cから700°Cまでそれぞれ20分間行った。ラマン分光測定は図6-3に示すように入射光と散乱光の電界方向を指定することにより、せん歪鉛鉾構造で活性な既約表現である $\Gamma_5$ 成分と

不活性な成分  $\Gamma_5$  及び  $\Gamma_2$  を分離することが可能である<sup>9)</sup>。

図6-4にSiをイオン注入した  $Ga_{1-x}In_xAs$  から得られたラマンスペクトルを示す。スペクトルAとBは(111)B面の試料からのスペクトルCとDは(100)面の試料から得られたものであり、AとCはイオン注入を行わない場合であり、BとDはイオン注入後のスペクトルである。各ピークの同定を図内に示す。せん亜鉛鉱構造の(100)面及び(111)面からは選択則によってそれぞれLO及びLOとTOが活性になり、スペクトルAとCはこの条件を満足していることがわかる。イオン注入前とイオン注入後のスペクトルを

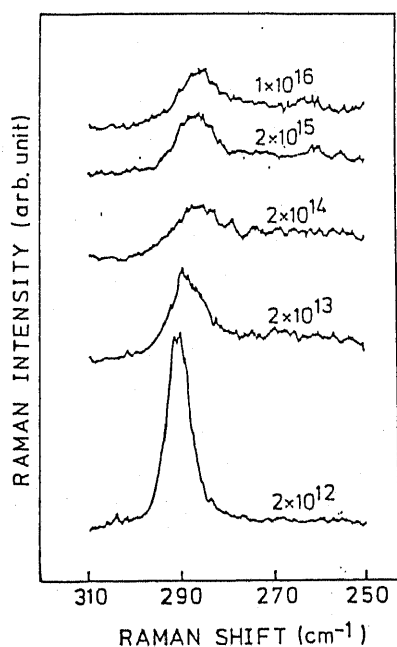


図6-2 イオン注入された GaAs からのラマンスペクトル

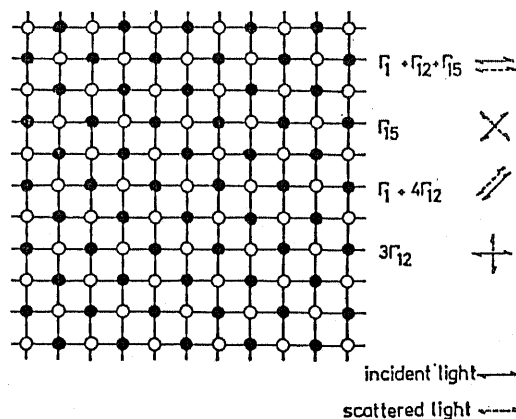


図6-3 せん亜鉛鉱型結晶と入射光及び散乱光の幾何的關係



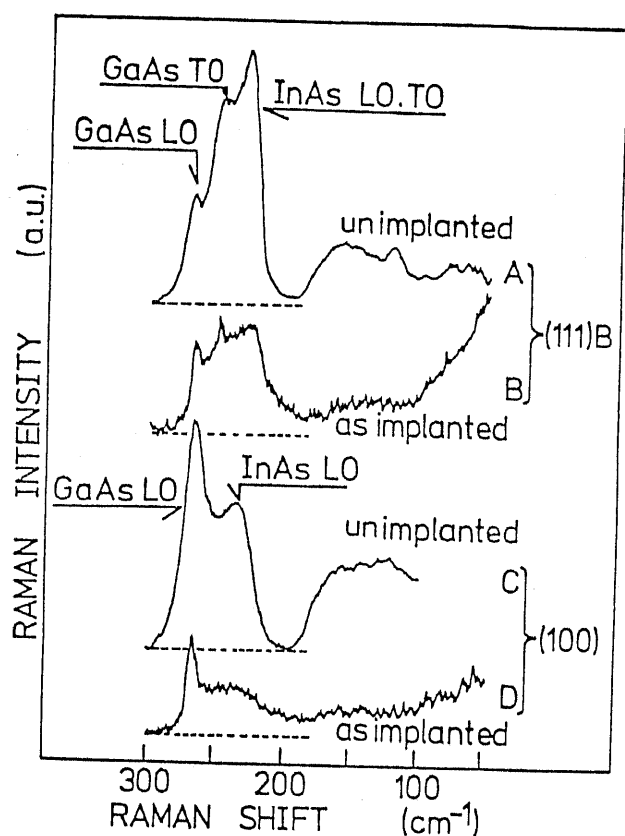


図6-4 Siイオン注入した  $Ga_{1-x}In_xAs$  ( $x=0.53$ ) から得られたラマンスペクトル

比較してみるとイオン注入後のスペクトルでは(100)面及び(111)B面の試料ともInAsモードが消滅し、GaAsモードのみが観測される。またイオン注入後のスペクトルでは  $200\text{ cm}^{-1}$  から  $240\text{ cm}^{-1}$  の領域でスペクトル強度の増加が観測される。GaAsのような正四面体配位をした半導体がアモルファスになると、Zone 中心のみのフォノンだけではなく運動量保存則が破れて Zone 端のスペクトルも観測されるようになる<sup>10)</sup>。つまりフォノンの状態密度のみがスペクトルの形状を決定するようになり、フォノンの分散曲線のすべての点からラマン活性となるからである。

したがって図6-4中のイオン注入後のスペクトルで  $200\text{cm}^{-1}$  から  $240\text{cm}^{-1}$  の領域のピークはイオン注入によって生じた結晶のアモルファス化が原因と考えられる。一方光学フォノンに基づくピークの有無は  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $x=0.53$ ) に  $\text{Si}$  をイオン注入した場合、 $\text{GaAs}$  結合よりも  $\text{InAs}$  結合のほうがイオン注入による構造の不規則性が生じ易いことを示している。また  $\text{GaAs}$  結合と  $\text{InAs}$  結合の不規則性の生じ易さの違いは図6-4からわかるように結晶方位にはあまり依存しないことがわかった。

次に  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) にイオン注入した場合について検討する。この実験を行う目的は図6-1に示すようにイオン注入により結晶内に導入される不規則性が凝集エネルギーの大小のみで議論できるか否かを明らかにするためである。

図6-5に  $\text{Si}$  をイオン注入した  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  ( $x=0.3$ ) から得られたラマンスペクトルを示す。 $\text{GaAs}$  モードと  $\text{AlAs}$  モードのそれぞれの  $\Pi_5$  成分と  $\Pi_1$  成分を示した。これからわかるように  $\text{GaAs}$  モードよりも  $\text{AlAs}$  モードのほうが  $\Pi_5$  と  $\Pi_1$  の比の値は大きいことがわかる。つまり  $\text{AlAs}$  のほうが不規則性が入り難いことを示している。この結果は図6-1に示した凝集エネルギーの大小関係から定性的に説明できる。

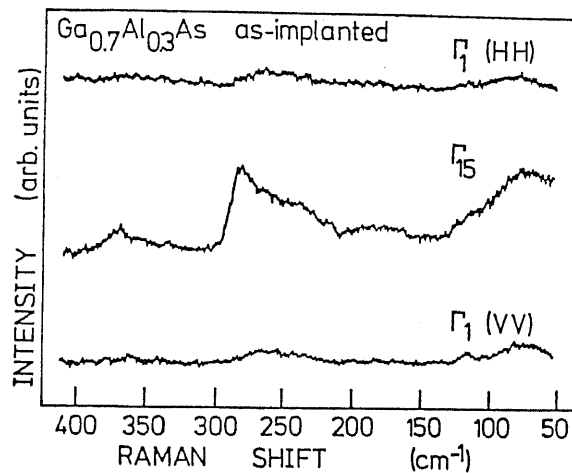


図6-5 Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As (x=0.3)のイオン注入後の  
ラマンスペクトル

以上に示したようにイオン注入により生じる結晶構造の不規則性は凝集エネルギーの絶対値が大きいほど生じ難いことが定性的に明らかになった。

### 6-2-2 アニールによる構造回復

イオン注入により破壊された構造をアニールによって回復させる場合、混晶を構成する原子対の種類によって構造回復の温度が異なることが予想される。理由は従来から結合力が強い半導体では構造回復に必要な温度は高くなる傾向にあることが報告されているからである。

そこで本節ではSiをイオン注入したGa<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Asをアニールすることによ

りその結晶構造の回復の程度が組成によって異なるか否かについて検討を加えた。結晶構造の不規則性の程度を定量的に評価する手段としてラマンスペクトルから得られるフォノンの周波数 $\Gamma_5$ と $\Gamma_1$ 成分の強度比を用いた(以後 $I(\Gamma_5)/I(\Gamma_1)$ と示す)。図6-6にはSiを表6-1に示した条件でイオン注入した試料の $I(\Gamma_5)/I(\Gamma_1)$ とアニール温度との関係を示す。

Implantation	Energy (KeV)	175
	Species	Si
	Dose ( $\text{cm}^{-2}$ )	$10^{15}$
Annealing	time (min)	20
	temperature	150~700
	cap	$\text{SiO}_2$

表6-1  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  のイオン注入及びアニール条件

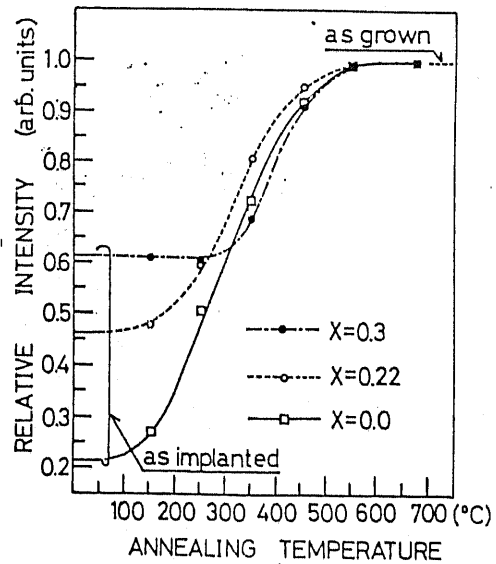
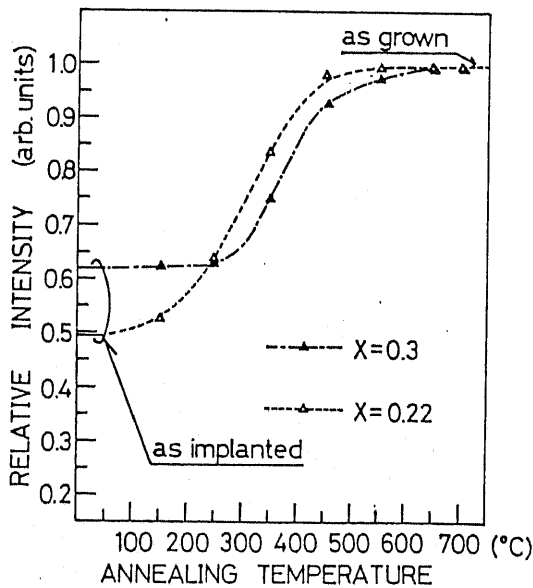


図6-6  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) のフォノンスペクトルの $\Gamma_5$ と $\Gamma_1$ の強度比とアニール温度との関係

(a)がAlAsモードで(b)がGaAsモードである。イオン注入後ではGaAsモードとAlAsモードの両方ともAlの組成が大きいほど $I(\nu_2)/I(\nu_1)$ は大きいことがわかる。アニール温度が増加するにつれて $I(\nu_2)/I(\nu_1)$ は増加し、結晶構造が回復していることがわかる。またAlの組成が大きいほど回復を開始する温度は高くなることがわかる。図6-7にはSiをイオン注入した $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) から得られたラマンスペクトルのGaAsモードの周波数とアニール温度との関係を示した。パラメータとしてAlの組成をとっている。これよりAlの組成が大きくなるに従って成長後のフォノンの周波数に回復する温度は高くなっていくことがわかる。

イオン注入された不純物は深さ方向に対して不均一に分布しているために

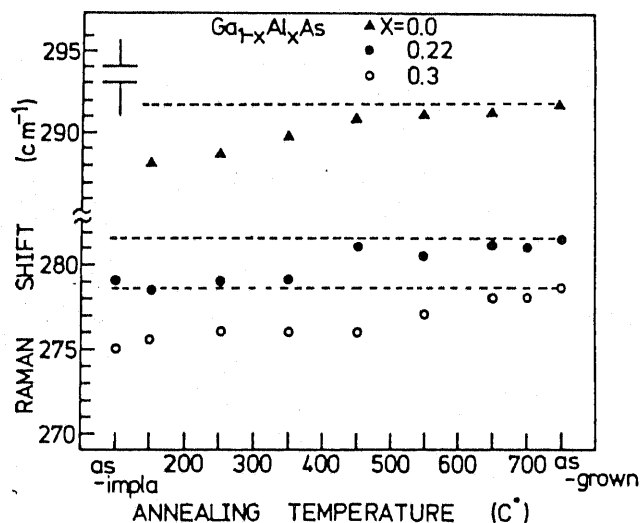


図6-7  $Ga_{1-x}Al_xAs$  から得られたGaAsモードの周波数のアニール温度依存性

結晶構造の乱れもまた深さ方向に対して不均一であると考えられる。そこで次にフォノン周波数のずれの程度から結晶構造の乱れや不規則性の深さ方向の分布を測定する。

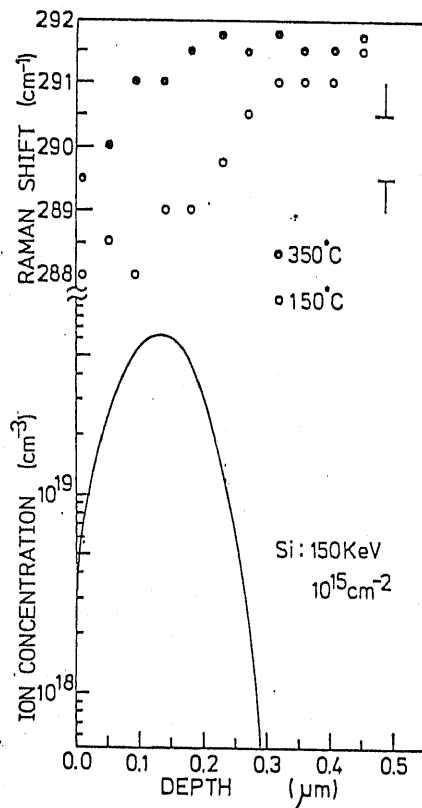
一般にアモルファスや微結晶から得られる光学フォノンの周波数は結晶に比べて低波数側に現われる。現在のところ次の3点が原因として考えられている。

- (1) 格子定数が粒径とともに変化し、アモルファスになると格子定数は膨張する方向に変化し、等価的に力定数が低下するため<sup>1)</sup>
- (2) 粒子のサイズが小さくなるための効果<sup>2)</sup>
- (3) 運動量保存則が緩和され、 $\Gamma$ 点以外の点が観測されるため<sup>3)</sup>

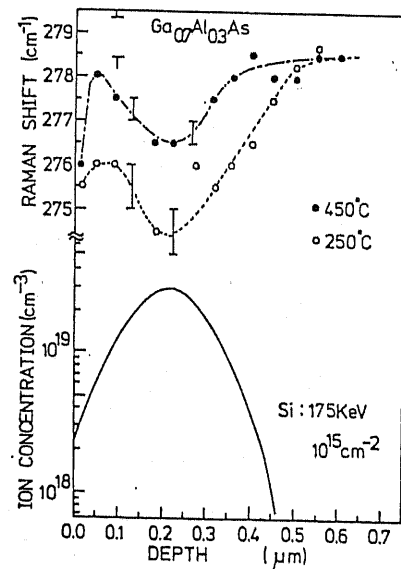
そこでこのすべての現象がラマンスペクトルに反映されていることを仮定して、フォノンの周波数のずれの深さ方向の分布を測定した。図6-8にはGaAs (a)と $Ga_{1-x}Al_xAs$  (b)のGaAsモードの周波数を示している。パラメータはアニール温度であり参考のためにイオン注入直後のSi不純物の深さ方向の分布を示す。なお、Siの不純物の分布はLSS理論により計算したものである。

まずGaAsの場合、フォノンの周波数は表面に近づくとつれて単調に減少し

ていることがわかる。これは上に示した3点の効果により周波数が変わったためと考えられ、表面ほど結晶性が悪いことを示唆している。一方、 $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $x=0.3$ ) の場合は  $GaAs$  の場合とは異なっており、表面付近でフォノンの周波数が成長直後の周波数に近づいており、表面からの深さが約  $0.25\mu m$  付近の領域に最も結晶構造の不規則性が生じているとわかる。またアニールにより結晶構造の回復は基板側からのみではなく、表面層近傍からも生じていることがわかる。



(a)



(b)

図6-8 イオン注入した  $GaAs$  (a) と  $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $x=0.3$ ) のフォノンスペクトル周波数の深さ分布。

以上示したように、イオン注入された  $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) は、Al  
の 成によ、てアニールによる構造回復のふるまいが異なることがわかった。



### 6-3 局在モードに基づく不純物と母結晶の結合力の評価

#### 6-3-1 混晶半導体における不純物モード

元素半導体や化合物半導体中の不純物の振動モードについては実験的にも理論的にもある程度明らかになっている<sup>14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21)</sup>。これらの結果は主に赤外吸収によるものであり、薄膜に対する測定結果はほとんど無い。混晶に対しては、混晶がほとんど二元化合物半導体等の基板の上にのみしか形成されず、薄膜の形態としてのみ存在しているので、赤外吸収による測定は不可能であり、今までに報告例は無い。

そこで本節では可視光レーザを使用することにより、光とフォノンが相互作用する領域を表面近傍約1000Å以内に限定し、 $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) 薄膜でも不純物モードに基づく振動モードを用いて不純物の母結晶内でのアニールに対する回復過程を明らかにすることを目的とした。

図6-9にSiをイオン注入した後、アニールした $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $x=0.3$ )のランスパクトルを示した。265 $cm^{-1}$ から380 $cm^{-1}$ のピークは $Ga_{1-x}Al_xAs$ 母結晶のGaAs LOモードとAlAs LOモードである。また図6-9の左上にはイオン注入前と後のスペクトルで周波数370 $cm^{-1}$ から490 $cm^{-1}$ の領域を示した。450 $cm^{-1}$ 付近にピークを持つブロードなピークは2次ラ

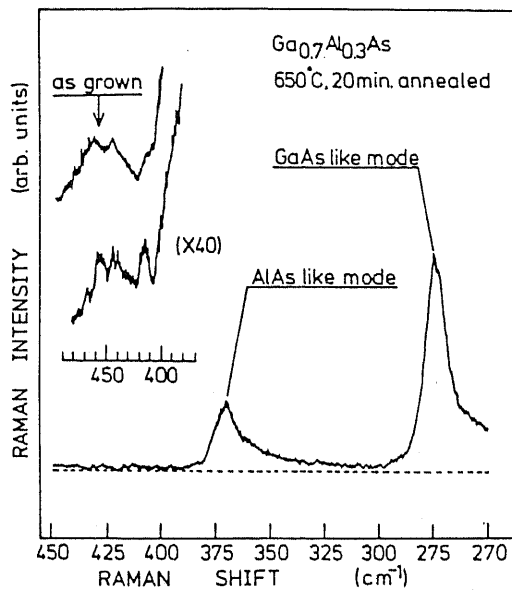


図6-9 イオン注入後アニールした  $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $x=0.3$ ) のラマンスペクトル

ラマンスペクトルである。また  $415\text{ cm}^{-1}$  のピークがイオン注入した試料にのみ観測される。

まず  $415\text{ cm}^{-1}$  のピークの同定を行う必要がある。GaAs 中や GaP 中の不純物の振動周波数はスケール則により推則され、実験値とほぼ良い結果を得ている<sup>22)</sup>。そこで  $Ga_{1-x}Al_xAs$  中の Si の振動モードもスケール則を用いて Mass Defect Model (MDM) を用いて推則した。MDM は半導体中に不純物が入って格子振動をする場合、その周波数は原子の質量の変化のみを考えて、力定数は不変となるモデルである。MDM を用いて実際に不純物の局在モードの振動数を GaP を例として計算すると (6-1) 式のようになる。

$$\omega_{loc} = K^{1/2} \{ [1/M(\text{imp})] + [1/M(\text{P})] \}^{1/2}$$

$$\bar{\omega} = (2\omega_{TO} + \omega_{LO}) = K^{1/2} \{ [1/M(\text{Ga})] + [1/M(\text{P})] \}^{1/2}$$

(6.1)

ここで  $K$  は実効力定数、 $\omega_{LO}$ 、 $\omega_{TO}$  はそれぞれ GaP の LO、TO フォノン周波数、 $M(\text{Ga})$ 、 $M(\text{imp.})$ 、 $M(\text{P})$  はそれぞれ Ga 原子、不純物原子及び P 原子の質量である。図 6-10 には (6.1) 式を用いて計算した  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  における Si 原子の振動周波数と Al の組成の関係を示す。ただし III 族原子の質量は Ga 原子と Al 原子の質量の組成平均とした。図 6-10 には  $x=0.0$  の組成における As 位置の Si (以後  $\text{Si}_{As}$  と書く) と Ga 位置の Si (以後  $\text{Si}_{Ga}$  と書く) と両方の Si の混合振動モード (以後  $\text{Si}_{Ga}-\text{Si}_{As}$  と書く) の実験値を示した。また  $x=0.22$ 、 $x=0.3$  の試料から得られた Si の不純物に基づくと考えられるピークの周波数も同時に示した。6-3-2 で述べたように  $x=0.3$  の試料の  $415\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度とキャリア濃度とは負の相関にあり、少なくとも III 族位置に単独で存在する Si に基づくピークではないことは明らかである。

以上のことから  $415\text{ cm}^{-1}$  のピークは  $\text{Si}_{As}$  かまたは  $\text{Si}_{III}-\text{Si}_{As}$  のペアリングモードと考えられる。

次にこのピークの原因となる原子が格子位置に入っていることを確認する

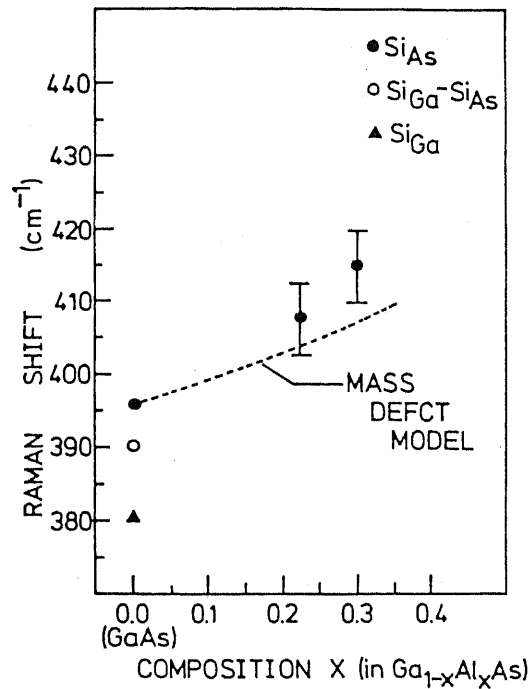


図6-10 Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As中のSiの局在モード周波数とAl組成との関係

ために偏向測定を行った。図6-11にGaAsとGa<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As (x=0.3)中の局在モードの偏向測定結果を示す。一般に正四面体配位の場合では、5-3-1に示したようにε(X, Y)εで活性でありε(X, X)εでは不活性で

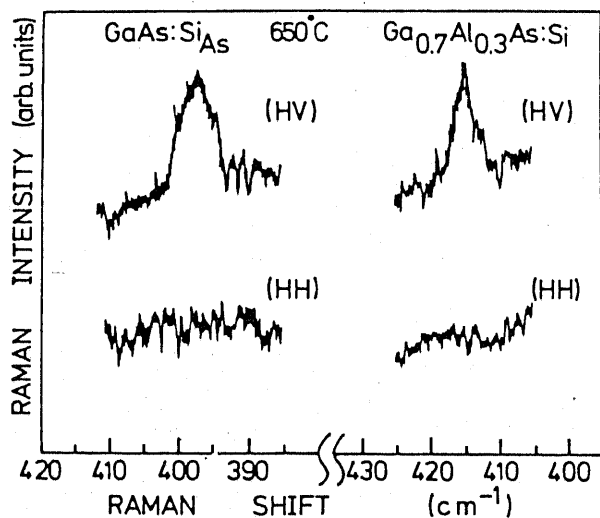


図6-11 Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As (x=0.0, x=0.3)中のSiの局在モードの偏向依存性

ある。図中には偏向配置をHVと、 $\Sigma(XX)\bar{\Sigma}$ をHHと示した。したが、て図6-11からわかるように不純物モードのスペクトルがHVで活性でありHHで不活性であるから、この不純物原子は格子位置に入っていることがわかる。

以上のことから  $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $x=0.3$ )の試料から得られる  $415\text{cm}^{-1}$ のピークは  $As_{Si}$  か  $Si_{Ga}-Si_{As}$  のいずれかに起因すると考えられる。

### 6-3-2 不純物の母結晶中での活性化

本節では6-3-1で同定したピークを用いてSiイオンを注入した  $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ )中における不純物Siの量とキャリア濃度との関係について検討した。まず図6-12にSiの局在モードの強度とアニール温度との関係を示した。ここで相対強度0.4未満は測定限界以下であるために測定不可能であった。パラメータとしてはAlの組成をとった。この図からわかるようにAl組成が小さいほどピークが観測されるアニール温度は低くなっていくことがわかる。これは6-2-2で述べたようにAlの組成が大きいほど母結晶である  $Ga_{1-x}Al_xAs$ 中に生じた構造的不規則性の回復に必要な温度は高くなることに相関があると考えられる。つまり不純物が母結晶の格

子位置に入る場合、周辺の結晶の規則性が影響を与えることを示唆している。次に深さ方向、局在モードの分布について考察する。図6-13に局在モードの相対強度と相対深さの関係を示した。ここで横軸はLSS理論により計算したSiの不純物濃度のピーク値の位置 $\bar{R}_p$ で規格化した深さを用いた。理由はAlの組成が変化すると、イオンの結晶中での深さ分布が異なり、シリコン濃度の最高点を一致させるためである。

図からわかるようにGaAsの場合は、 $\bar{R}_p$ の2倍の深さまで局在モードは測定されているが、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  ( $x=0.3$ )の場合、 $\bar{R}_p$ の深さではすでに観測されな

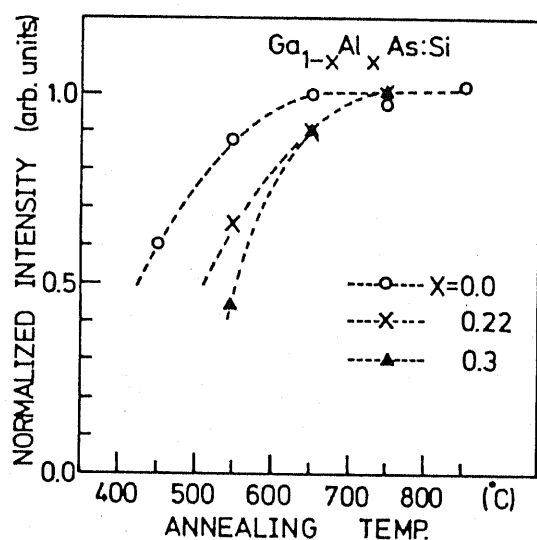


図6-12 Siの局在モードの強度と

アニール温度との関係

11. この理由として6-2-2の図6-8に示したように $\bar{R}_p$ 付近で結晶の乱れが著しいことが原因として考えられるが明らかではない。また差分 Van der Pauw 法に求めたキャリア濃度との相関が無いことがわかる。

最後に不純物原子と母結晶との結合力について考察する。Pauling<sup>24)</sup>は原子の軌道半径から半経験的に結合エネルギーを計算し、実験と比較した。ここでは同じ方法、つまり式(6-2)に示すような方法で結合エネルギーを求めた。

$$D(A-B) = (1/2) (D(A-A) + D(B-B)) + 23 (X_A - X_B)^2 \quad (6.2)$$

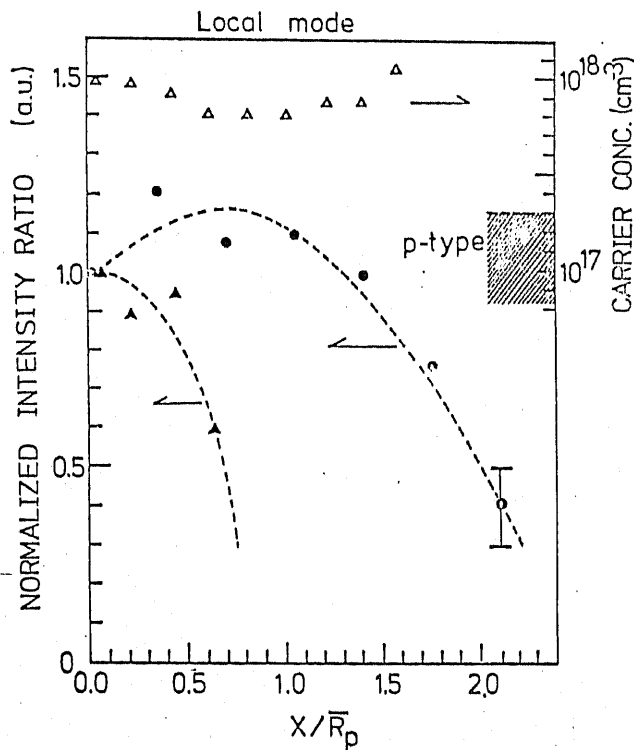


図6-13 局在モードの相対強度の深さ方向分布

ここで  $D(A-A)$  と  $D(B-B)$  は  $A-A$  結合 または  $B-B$  結合であり,  $X_A$  と  $X_B$  はそれぞれ電気陰性度である。(6-2)式によって得られた結果を表6-2に示す。これからわかるように  $Si$  と  $Al$  の結合エネルギーは  $Ga$  と  $Si$  や  $As$  と  $Si$  の結合エネルギーに比べて大きい。つまりイオン注入した不純物が格子位置に入るときは6-2-2に示したような結合エネルギーの大小のみでは説明できないことがわかった。

Bond (Ga site)-(As site)	Bond energy (Kcal/mol)
Ga-As	47.7
Zn-As	84.4
Cd-As	52.0
Hg-As	38.8
B-As	72.9
Al-As	62.0
In-As	36.0
Si-As	38.1
Ge-As	35.8
Sn-As	34.1
Ga-Si	49.0
Ga-Ge	46.7
Ga-Sn	45.0
Ga-N	96.8
Ga-P	58.4
Ga-Sb	58.2

表6-2 Pauling の  
モデルによる結合エネ  
ルギーの計算値



## 6-4 結 論

本節では混晶にイオン注入することにより、不規則性を結晶中に発生させ、かつアニールして構造回復を行い、混晶中の各結合の不規則性の生成消滅の程度の違いを定性的に評価した。ここで明らかになったことを次に示す。

- (1) 凝集エネルギーが大きいほどイオン注入による不規則性は生じにくい。
- (2) 凝集エネルギーが大きいほどアニールによる不規則性の回復開始温度は高くなる。

また混晶中における注入された $\text{Si}$ イオンの局在モードの同定を偏向特性、 $M$   $DM$ 及びキャリア濃度の測定により行った。

またこの局在モードを用いて $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の $\text{Si}$ が格子位置を占有する割合とアニール温度との関係及び深さ方向との関係についても考察した。

ここで明らかになったことを次に示す。

- (1)  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の表面近傍では $\text{Al}$ の組成が大きいほど $\text{Si}$ を格子位置に回復させるのに高い温度が必要である。
- (2)  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ では $\text{Al}$ の組成が大きいほど、 $\text{Si}$ の格子位置への回復が表面のみで生じている。

## 参考文献

- 1) H. Nishi, T. Inada, J. Saito, and S. Hiyamizu, The 14th Conference on Solid State Devices, Tokyo (1982) 213.
- 2) H. Kawabe, H. Nishi, Y. Bamba, T. Sakurai, and H. Hashimoto, Jpn. J. Appl. Phys., 21 (1982) L431.
- 3) S. Hiyamizu, T. Mimura, T. Fujii, and K. Nanbu, Appl. Phys. Lett., 37 (1980) 805.
- 4) G. M. Martin, Appl. Phys. Lett., 39 (1981) 747.
- 5) J. Kasahara, and N. Watanabe, Semi-Insulating III-V Materials, Evian Shiva Publishing, 1982) 238.
- 6) J. L. Tandon, M. A. Nicolet, and F. H. Eisen, Appl. Phys. Lett., 34 (1979) 165,
- 7) J. C. Phillips, "Bonds and Bands in Semiconductors", Academic Press, New York and London, p-60.
- 8) T. Nakamura and T. Katoda, J. Appl. Phys., 53 (1982) 5870.
- 9) D. N. Talwar, M. Vandevyer, and M. Zigone, Phys. Rev. B23 (1981) 1743.
- 10) A. S. Barker Jr. and A. J. Sievers, Rev. Mod. Phys., 49 (1975) S164.
- 11) S. Veprek, Z. Iqbal, H. R. Oswald, F. A. Sarott, J. J. Wagner, and A. P. Webb, Solid State Commun., 39 (1981) 509.
- 12) G. Kavellis, J. F. Morhange, and M. Balkanski, Phys. Rev. B21 (1980) 1543.

## 第7章 結 論

以上本論文をまとめると次のようになる。

まずレーザラマン分光法を用いて実験的に混晶中の原子配列のランダムさを評価した。すなわち混晶中の原子配列のランダムさを示すパラメータであるクラスタリングパラメータを考慮して、ラマンスペクトルを解析することによりクラスタリングパラメータの定量的評価が可能なることが明らかになり、いくつかの混晶について評価を行った。

その結果、混晶を構成する組成の両端の格子定数の差が大きい混晶ほど、クラスタが生成しやすいことが明らかになった。またクラスタ効果を考察した混合の過剰自由エネルギーが最小になるような状態でのクラスタリングパラメータは、レーザラマン分光法を用いて実験的に得られたクラスタリングパラメータとほぼ一致した。

次に混晶中の各結合にそれぞれ蓄積している応力を定量的に求めた。評価した試料は  $Ga_{1-x}Al_xAs$  と  $GaAs_{1-x}Px$  と  $Ga_{1-x}In_xAs$  と  $Ga_{1-x}In_xP$  の4種類である。その結果  $Ga_{1-x}Al_xAs$  を除外した他の3種類の混晶では、組成の両端での格子定数差が大きいほど結合に蓄積した応力の絶対値は大きい。その値は約  $10^{10} \text{ dyn/cm}^2$  のオーダーであり、組成の両端の格子定数の大きい結

- 13) H. Richter, Z. P. Wang, and L. Leg, Solid State Commun. 39 (1981) 625.
- 14) W. G. Spitzer and M. J. Waldner, Appl. Phys. Lett., 36 (1965) 2450.
- 15) J. F. Angress, A. R. Goodwin, and S. D. Smith, Proc. R. Soc. Lond. A308  
(1968) 111.
- 16) R. C. Newman, Advances in Physics, 18 (1969) 545.
- 17) O. G. Lorimer and W. G. Spitzer, J. Appl. Phys., 37 (1966) 3687.
- 18) W. G. Spitzer and W. Allred, Appl. Phys. Lett., 12 (1968) 5.
- 19) W. G. Spitzer and W. Allred, J. Appl. Phys. 39 (1968) 4999.
- 20) W. G. Spitzer, A. Kahan, and L. Bouthillette, J. Appl. Phys. 40 (1969)  
3398.
- 21) A. S. Barker Jr., R. Berman, H. W. Verleur, J. Phys. Chem. Solids, 34  
(1972) 123.
- 22) W. G. Spitzer and W. Allred, J. Appl. Phys., 37 (1968) 4999.
- 23) D. G. Thomas and J. J. Hopfield, Phys. Rev. 150 (1964) 680.
- 24) L. Pauling, "The Nature of Chemical Bonds" p-572.

合には圧縮応力が、小さい結合には引張応力が蓄積していることが明らかになった。

ここで得られた応力の妥当性を検証する手段として応力相当の格子変形に変換し、EXAFSの実験結果から得られたデータと比較した。この結果混晶中の各結合距離はVegard則には従わず、本来の結合距離に近い値を得た。またこの格子変形により生じた歪エネルギーは固体の相互作用パラメータと正の相関を持っていることが明らかになった。また実験的に得られた単位胞中の格子歪の量は結合の偏角力及び伸縮力に対して総歪エネルギーが最低になるように配置したモデルと定量的に一致を見た。

次に混晶の極限として考えられる状態である超格子についても検討を加えた。超格子中での応力の大きさに関してまず検討を加えた。応力の絶対値は混晶中の値とほぼ等しく方向性については超格子の場合は異方性があることがわかった。また超格子の熱的安定性については混晶ほど安定ではなくエントロピーに異方性があるために不安定であることがわかった。

熱的安定性に関連して、超格子の成長温度が低い場合はその後のアニールにより混晶化する温度が低いことがわかった。

次に混晶の各結合の結合力の大きさを調べるために混晶にイオン注入をして

結合を破壊し、アモルファス化させ、結合の安定性について検討を加えた。

その結果~~結果~~結合エネルギーが小さい結合ほどアモルファスになり易い傾向にあることがわかった。またアニールによる構造回復も低温で開始することがわかった。注入されたイオンは  $Ga_{1-x}Al_xAs$  の中では  $Al$  の組成が増加するほど格子位置には入り難いことがわかった。

以上本論文で主張した事は第3章から第6章に示したように混晶の結晶構造を議論する場合、すべて組成の両端の量で内分した物理量で考察するよりも結合ごとで理解したほうが現象を無理無く説明できる場合が多いということである。つまりすべての物理量がすべて組成で内分されているわけではなく、組成の両端と同じ値を持つ物理量が存在することを示した。

またレーザラマン分光法が上に示したような混晶の微視的な構造を理解する上で有効な評価装置であることを示した。

今後このような結果が電気的特性や欠陥及び結晶成長機構に対して及ぼす影響について考察を加えることは混晶を広い範囲で実用化するのに必要となってくるであろう。また混晶は結晶的には単結晶ではあるが、種々の成分から見ればランダムな要素を持ったために、アモルファス的な取り扱いも今後必要にな、てくるであろう。

## 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。半導体材料の研究を行う場合、常に基礎的な問題に立ちもどり根本を理解することが必要である。この点について認識できるようになったのはひとえに河東田助教授の御指導のお陰である。また御多忙中であつても問題点の確認について御指導、御助言をいただきました。

先生の御指導が単に5年間の研究の指針のみならず今後の研究生活に重要な問題意識の動向をさぐる大きな指針になることは疑う余地はない。

ここに心から感謝を申し上げます。

また本研究に関しては多くの方々の御協力をいただいた。

日本電気基盤研究所の渡辺久恒氏、水谷隆氏、碓井彰氏、井下猛氏には貴重な混晶の試料を提供していただき、クラスタ等の問題について御議論いただいた。

また富士通厚木研究所の冷水佐寿氏、武藤俊一氏、山崎進氏、秋田健三氏、西彦敏氏には超格子の試料を提供していただき、イオン注入等について御討

討いただいた。

東芝の中西隆敏氏には混晶の試料を提供していただいた。

京都大学の竹田美和氏と長村光造氏にはクラスター格子歪について御討論  
いただいた。

ここに深く感謝するものである。

研究を進めるにあたり、研究室の方々に御協力いただいた岸真人氏、中村  
友二氏（現富士通研究所）、江口和弘氏、佐藤潤氏（現日立製作所）、松井  
正貴氏、米谷治雄氏に深く感謝する。

最後に本論文を清書するにあたり協力いただいた柿本亮子氏に心から感謝  
する次第である。