

レーザーラマン分光法による 303  
気相成長半導体のその場観察

指導教官

河東田 隆 助教授

東京大学大学院 工学系研究科

電子工学専攻 27116

杉浦 政幸

# 目次

第1章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	本論文の構成	3
第2章	本研究に用いられた評価手法	4
2.1	はじめに	4
2.2	ラマン分光法	4
2.3	ラマン散乱の基礎理論	7
2.4	ラマン散乱強度	9
2.5	ラマン分光法を用いた歪の評価	11
2.5.1	応力と歪	12
2.5.2	歪とラマンシフト	15
2.6	X線回折法	18
2.7	気相エピタキシー (VPE) 法	19
2.8	まとめ	24
第3章	ラマン分光法を用いたその場観察装置	25
3.1	はじめに	25
3.2	その場観察装置の構成	25
3.3	その場観察における問題点	27
3.3.1	石英からのラマン散乱光	27
3.3.2	高温の炉からの熱の問題	29
3.3.3	測定用窓の確保	31
3.3.4	温度制御の問題	31
3.3.5	反射光の分光器への入射	33
3.4	まとめ	35

第4章	ヘテロ成長層中の歪のその場観察	37
4.1	はじめに	37
4.2	GaP層の成長	37
4.3	その場観察の意義	43
4.4	成長直後のSi基板上のGaPと本来のGaPとの比較	43
4.5	歪量の解析	48
4.6	斜め研磨による歪緩和の膜厚依存性	49
4.7	降温過程における歪の変化	57
4.8	まとめ	62
第5章	変形ポテンシャル定数の温度依存性	65
5.1	はじめに	65
5.2	測定の原理	66
5.3	実験結果	68
5.4	温度依存性の理論的検討	74
5.5	まとめ	77
第6章	変形ポテンシャル定数の温度依存性を考慮した歪の評価	80
6.1	はじめに	80
6.2	GaAs基板上へのGaP層の成長	80
6.3	測定結果	84
6.4	結果の検討	88
6.5	まとめ	97
第7章	総括	98

# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

今日の高度に発達した結晶成長法によって、近年、成長層の品質は格段に向上した。その成果の一つとして大きな格子不整合を持った物質における高品質のヘテロ構造の作成が可能になった事が挙げられる。大きな格子不整合を持った物質のヘテロ構造の作成が可能になった事により、系を構成する物質の選択幅が広がるとともに、格子不整合によって発生する歪によって歪量子井戸レーザを代表とする高機能デバイスが実現されている[1]。さらに、SiとIII-V族化合物半導体によるヘテロ構造はIII-V族半導体による光電子デバイスとSiの高密度集積デバイスとを融合したOptoelectronic Integrated Circuit (OEIC)の実現[2]や、大口径Si基板上にIII-V族半導体をヘテロ成長させる事により、強度の問題で実現が困難なIII-V族半導体の大口径ウエハを実現するといった幅広い応用が期待できる。

しかし、このような格子不整合系には臨界膜厚と呼ばれるものが存在する事が知られている。膜厚が厚くなるにつれて格子不整合によって歪エネルギーが蓄積し、ついには、臨界膜厚において歪を緩和するための転位が成長層中に発生してしまう現象である[3]。このように発生した転位は成長層の品質を劣化させ、ひいては、成長層に形成するデバイスの性能の劣化につながることは容易に想像できる。従って、結晶成長時に成長層中に蓄積する歪を正確に把握し、その動的な挙動を明確にする事は非常に重要である。この意味で、結晶の成長過程の動的な取扱いを含めて、“その場観察”は非常に重要な役割を持っていると言える。

このような中で、今日広く利用されているその場観察技術の代表的なものとしては、Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)がよく知られている。事実、この回折像から得られる情報によって今日のMolecular Beam Epitaxy (MBE)法は成り立っていると言っても過言では無い。しかし、RHEEDの様な電子線を用いた評価法ではその応用範囲が高真空中に限られるという欠点がある。これに対し、工業的な立場からは、MBE法よりも結晶成長技術としては生産性が高く大面積にも応用が容易にできる化学気相堆積(CVD)法の方が有利であるとい

うことも考え合わせると、低真空中、あるいは、大気圧中でも応用が可能なその場観察技術が期待される。

勿論、CVD法におけるその場観察の報告は皆無というわけではなく、X線を用いた方法[4]、成長中断を行った後、炉内を急速に高真空にまで減圧してRHEED観察を行った例[5]、*In-Situ*エッチングを用いた方法[6]など、光以外の手段を用いた報告も見られる。しかし、その多くは設備的に大規模になったり、原理的に狭義のその場観察\*が不可能であるといった問題を内包していることは否定できない。

それに対し、ラマン分光法は光をプローブとして用いているため、装置内への光の導入方法、散乱光の集光方法に若干の工夫が必要であるが、雰囲気に対する制限が殆ど無いのは当然のこと、測定対象も幅広いという特徴を備えている。さらに、原理的にはラマン分光法によってStokes光とanti-Stokes光との比による試料温度の見積もり、成長層からのラマン光の強度による成長層の膜厚測定、半値幅による結晶性の評価といった半導体の多くの特性を知る事ができる事を考えると、CVD法のような低真空あるいは大気圧中における成長法のその場観察の手段として非常に有用であると考えられる。このような光を用いたその場観察の報告としては、他にも光散乱を用いて表面状態を観察した例[7]などがあるがその数は少なく、また、これほど多くの情報を入手することが出来る方法は多くは考えられない。しかし、その一方でラマン分光法が優れているとは言え、半導体プロセスが一般的に高温で行われることを考えると、ラマン光の測定は必ずしも容易ではない。

本研究は、CVD法にも応用が可能なその場観察の手段として、光をプローブとしたレーザラマン分光法に着目し、その実験を行うものである。本論文では、ラマン分光法によるその場観察における主要な問題点とその解決方法を述べると共に、実際にクロライド系 Vapor Phase Epitaxy (VPE)法を用いてSi基板上にGaPを成長させた系に本手法を応用し、ラマン分光法から得られる情報の一つである結

---

\*ここで言う“狭義その場観察”とはRHEEDのように観察する現象を動的にとらえることが出来る観察手法のことを意味している。これに対し“広義その場観察”とは、観察対象を大気などにさらさずに外的な影響を受けることなく観察が出来る観察手法を意味する。

晶中の歪についてその場観察を行った結果を報告する。さらに、歪によるフォノンの波数シフトから歪の値を見積もる際に必要なパラメータである変形ポテンシャル定数の温度依存性について実験、考察した結果についても述べる。

## 1.2 本論文の構成

本論文は以下に述べる7章によって構成される。

第1章である本章では、本研究の背景と目的、内容について簡単に述べた。

第2章では、ラマン分光法、ラマン分光法による歪の評価原理といった本実験で用いた様々な評価手法を挙げその原理について簡単な解説を行う。

第3章では、ラマン分光法によるその場観察装置の開発において問題となる点を明らかにするとともに、その解決法の一例として本実験で用いた方法を紹介する。

第4章では、実際に第3章で述べたラマン分光法を用いたその場観察装置をGaP/Siヘテロ構造に適用し、その結果得られた歪に関する情報を中心に述べる。

第5章では、第4章において議論された歪の見積もりの際に問題となる変形ポテンシャル定数の温度依存性について述べ、それを調べる実験的な手法の原理と結果について述べる。後半では、結晶を構成する原子が感じるポテンシャルの持つ非調和項から、変形ポテンシャル定数の温度依存性について簡単な理論的考察を行った結果について述べる。

第6章では、第5章で得られた知見を基に第4章で扱ったGaP/Siの歪に関する評価についての考察を進める。この際、GaPの変形ポテンシャル定数の温度依存性を見積もる実験的な手法を紹介すると共に、その結果に基づいて実際に変形ポテンシャル定数の温度依存性を見積もっている。

最後に第7章において全体のまとめを行う。

## 第2章 本研究に用いられた評価手法

### 2.1 はじめに

本研究では、ラマン分光法及びX線回折法を用いて歪の評価を行っており、それが大きな役割を担っている。本章では、ラマン分光法の原理について簡単に概観し、歪評価の原理について解説する。また、本研究で用いたX線回折装置には、通常の $\theta$ - $2\theta$ 法による測定装置にSi単結晶を用いた二結晶モノクロフィルタを増設し、高分解能を実現した改造型を用いている。しかし、改造型であるが為に通常の高分解能回折装置とは異なる点が存在しており、その点を中心に $\theta$ - $2\theta$ 法を用いる利点等についても解説する。さらに、本研究で用いられた成長方法であるクロライド系VPEについても最後にふれておく。

### 2.2 ラマン分光法

ラマン分光法とはラマン効果を応用して物質の評価を行う方法である。このラマン効果は1928年にRamanが発見した現象であり、物質に光を入射した場合にその散乱光の中に物質固有の周波数だけずれた成分が含まれる現象を指している。このラマン効果の概念を直感的に示したものをFig. 2.1(文献[8]より)に示す。この図は、物質中のフォノン、プラズモン、ポラリトン及びそれらの結合モード等の励起機構によって、物質に入射した光子が非弾性散乱を受け、その際に生じる散乱光に散乱要因となった励起に対応する変調成分、つまり、入射した光子の周波数以外に様々な周波数成分が含まれることを示している\*。このようにして生じた種々の周波数成分を分光器により分離、測定することによって結晶の対称性、面方位、キャリア密度、不純物、表面及び界面の状態等を実測することができる。それらの情報と対応する励起についてFig.2.2(文献[8]より)にまとめておく。さらに、ラマン分光法は光をプローブとしていることから、測定対象に対して電極をつけるといった加工も必要とせず、非破壊で評価することができる点大きな特徴となっている。

\*直感的には、AM変調において側波帯が発生する現象として理解される。

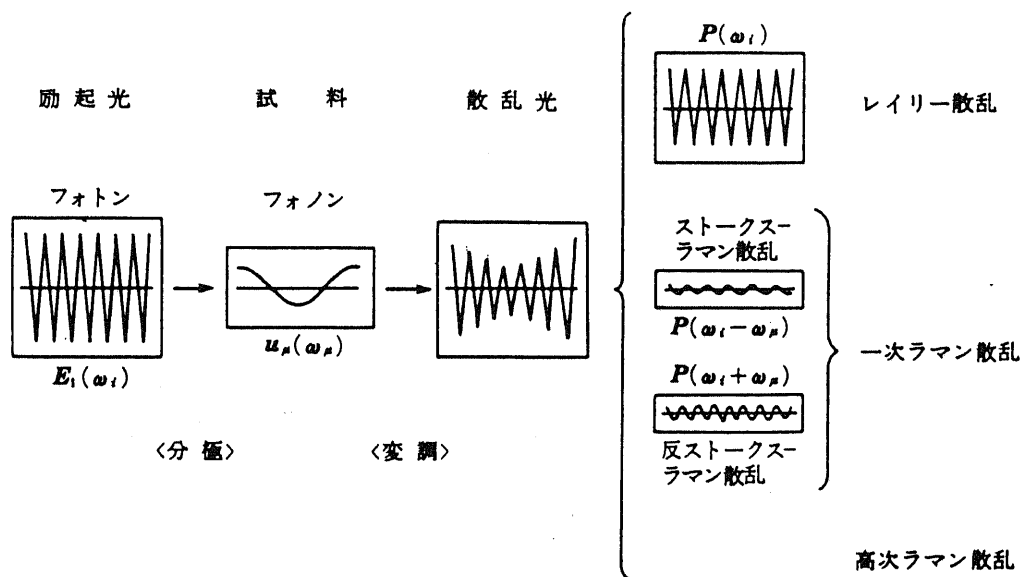


Fig. 2.1 ラマン効果の概念図



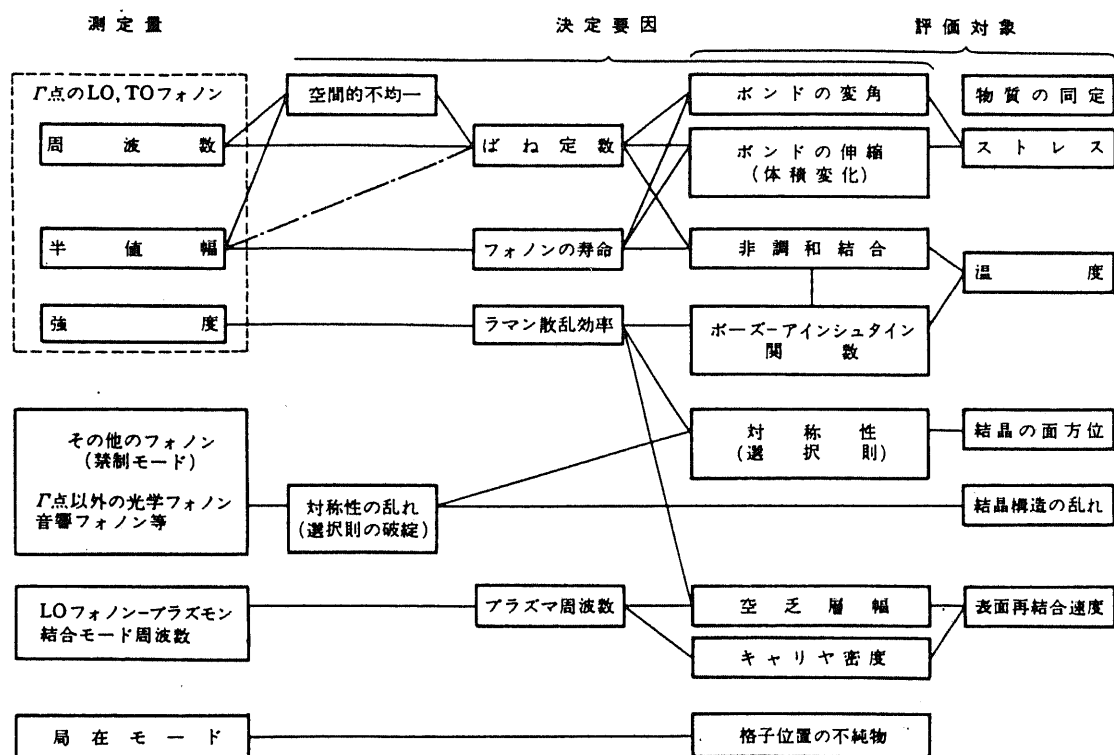


Fig. 2.2 ラマン分光法において測定される量とそれらを決めている要因及び評価対象の例

ラマン分光法による半導体評価や、光散乱についての詳しい理論については書籍 [8][9] や解説記事 [10] を参照して頂くことにして、以下では簡単な基礎理論について述べることにする。

### 2.3 ラマン散乱の基礎理論

ここでは結晶中のラマン散乱を古典的な立場で概観する。

結晶に光を入射した場合、この励起光によって結晶中に誘起された電界  $E_i$  は次のように表すことができる。

$$E_i = E^0 \exp(i(\omega_i t - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})) \quad (2.1)$$

ここにおいて  $E^0$ 、 $\omega_i$ 、 $\mathbf{k}_0$  はそれぞれ偏光方向も含めた電界の強度ベクトル、結晶中における周波数、および、波数ベクトルである。この励起光によって結晶中に誘起される電気双極子  $m$  は、電子分極率テンソル  $[\alpha]$  を用いて、

$$m = [\alpha] E_i \quad (2.2)$$

$$[\alpha] = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

と表すことができる。

一方、この電子分極率テンソルは一般には格子中の原子の瞬間的な位置に依存している。このことより、結晶中の  $\mu$  番目の基準振動(フォノン)による原子の変位を基準座標  $u_\mu$  及び適当な振幅  $A_\mu$  を用いて

$$u_\mu = A_\mu \exp\{\pm i(\omega_\mu t - \mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{r})\} \quad (2.4)$$

と表せば、 $[\alpha]$  の成分は次のように展開される。

$$\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\rho\sigma}^0 + \sum_{\mu} \alpha_{\rho\sigma,\mu}^0 u_\mu + \frac{1}{2} \sum_{\mu\mu'} \alpha_{\rho\sigma,\mu\mu'}^0 u_\mu u_{\mu'} + \dots \quad (2.5)$$

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

$$\alpha_{\rho\sigma,\mu}^0 = \left( \frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial u_{\mu}} \right)_0 \quad (2.6)$$

$$\alpha_{\rho\sigma,\mu\mu'}^0 = \left( \frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial u_{\mu} \partial u_{\mu'}} \right)_0 \quad (2.7)$$

で表される。ここで $(\ )_0$ は平衡位置における値を取ることを意味している。式(2.5)を式(2.2)に代入すれば、電気双極子は次のようになる。

$$m = [\alpha^0] E^0 \exp(i(\omega_i t - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})) + \sum_{\mu} [\alpha_{\mu}^0] A_{\mu} E^0 \exp(i\{(\omega_i \pm \omega_{\mu})t - (\mathbf{k}_0 \pm \mathbf{k}_{\mu}) \cdot \mathbf{r}\}) + \dots \quad (2.8)$$

これにより、ここで表された電気双極子によって放出された光の中には励起光以外の周波数成分( $\omega_s$ )及び波数成分( $\mathbf{k}_s$ )が含まれていることが分かり、それをまとめると以下のようなになる。

第一項からの散乱光 :  $\omega_s = \omega_i, \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i$

第二項からの散乱光 :  $\omega_s = \omega_i \pm \omega_{\mu}, \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}_{\mu}$

第三項からの散乱光 :  $\omega_s = \omega_i \pm \omega_{\mu} \pm \omega_{\mu'}, \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}_{\mu} \pm \mathbf{k}_{\mu'}$

ここで、 $\mu$ が音響フォノンに対応したものであればその散乱をブリリュアン散乱と呼び、光学フォノンに対応したものであればラマン散乱と呼ぶ。ラマン散乱に対応する成分を考えた場合、第一項目の成分はエネルギーの変化がない0次の散乱光を示し、この成分はレーリー散乱と呼ばれる。また、第二項目の成分は励起光に1個のフォノンが相互作用した散乱光を示し、1次ラマン散乱と呼ばれ、同じく第三項目の成分は励起光に2個のフォノンが相互作用した散乱光であり、2次ラマン散乱と呼ばれる。以下同様に高次のラマン散乱が存在することは容易に理解されよう。さらに、1次ラマン散乱のうち低エネルギー側にずれた散乱成分( $\omega_i - \omega_{\mu}$ )をStokes光、逆に光エネルギー側にずれた散乱成分( $\omega_i + \omega_{\mu}$ )をanti-Stokes光と呼ぶ。以上のような定義を用いれば、本研究ではラマン散乱光のうち、GaPのLongitudinal

Optical (LO) フォノン、Transverse Optical (TO) フォノンによる1次のラマン散乱の Stokes 光を観測し、Si 基板上の GaP のもつ結晶情報を評価したと表現することができる。

また、ラマン散乱光の成分には式(2.8)から分かるように $[\alpha^0]$ に相当するテンソル成分が含まれている。各テンソル成分のうち $[\alpha^0]$ は平衡状態における分極率テンソルでラマン散乱には寄与しない。一方、 $[\alpha_\mu^0]$ 、 $[\alpha_{\mu\mu'}^0]$ …が励起光及びフォノンによって誘起された分極率テンソルでそれぞれ1次、2次、…ラマンテンソルと呼ばれる。その成分は、結晶の対称性、基準振動のモードに応じて特定の形をしている。半導体評価の実験的にも重要な立方晶における各モードの1次ラマンテンソルの形を Table 2.1 に挙げておく [11]\*。

## 2.4 ラマン散乱強度

ラマン散乱の強度はラマンテンソルを知ることによって計算が可能である。GaAs、GaP といった  $T_d$  の対称性を持った結晶におけるラマン散乱強度 ( $I$ ) は、1次のラマンテンソルを  $[\alpha]$  と書けば<sup>†</sup>、後方散乱配置の場合次のように与えられる [11]。

$$I = A \left[ \sum_{\rho, \sigma, \tau} e_i^\rho \alpha_{\sigma\rho}^\tau \xi^\tau e_s^\rho \right]^2 \quad (\rho, \sigma, \tau = x, y, z) \quad (2.9)$$

ここにおいて  $e_i^\rho$ 、 $e_s^\rho$  は入射光及び散乱光の単位偏光ベクトルの  $\rho$  成分、 $\xi^\tau$  はフォノンの振動方向単位ベクトルの  $\tau$  成分、 $\alpha_{\sigma\rho}^\tau$  は  $T_2(\tau)$  モード ( $\tau = x, y, z$ ) に対応する1次ラマンテンソルの  $\sigma\rho$  成分をそれぞれ示す。ラマンテンソルの成分は Table 2.1 に示したようにほとんどが零であるので式(2.9)による強度計算はそれほど困難ではない。また、この計算によって結晶面により LO、TO フォノンによる散乱が禁制となるか許容となるかを知ることができる。

ここでは散乱強度の具体的な計算例として、本研究で測定された系についての計算例を挙げておこう。本研究では GaP の (111) 面に対して測定を行っており、さらに後で述べる理由から入射光に対して直角の偏光成分をもつ散乱光成分のみを観察している。このような系の場合、 $z$  軸を  $\langle 111 \rangle$  にとれば、右手系をとるように

\*Table 中の記号については文献 [12] に従った。

<sup>†</sup>2.3 で  $[\alpha_\mu^0]$  と表記されていたものである。

Table 2.1 立方晶系の1次ラマンテンソル

対称性	$\begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & a \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} b & & \\ & b & \\ & & b \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} b & & \\ & b & \\ & & b \end{pmatrix}$
T	$A$	$E$	$E$
$T_h$	$A_g$	$E_g$	$E_g$
$T_d$	$A_1$	$E$	$E$
O	$A_1$	$E$	$E$
$O_h$	$A_{1g}$	$E_g$	$E_g$
対称性	$\begin{pmatrix} & & \\ & d & \\ & & d \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & & d \\ & & \\ & d & \\ & & d \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & & d \\ & & \\ & d & \\ & & d \end{pmatrix}$
T	$T(X)$	$T(Y)$	$T(Z)$
$T_h$	$T_g$	$T_g$	$T_g$
$T_d$	$T_2(X)$	$T_2(Y)$	$T_2(Z)$
O	$T_2$	$T_2$	$T_2$
$O_h$	$T_{2g}$	$T_{2g}$	$T_{2g}$

$x$  軸、 $y$  軸を設定するため、 $x$  軸は  $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ 、 $y$  軸は  $\langle 01\bar{1} \rangle$  となる。このように座標系をとった場合、式(2.9)の各ベクトルは次のようになる。

$$e_i = \left( \frac{2}{\sqrt{6}}, -\frac{1}{\sqrt{6}}, -\frac{1}{\sqrt{6}} \right) \quad (2.10)$$

$$e_s = \left( 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \quad (2.11)$$

$$\xi_{\text{LO}} = \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} \xi_{\text{TO}} &= \left( \frac{2}{\sqrt{6}}, -\frac{1}{\sqrt{6}}, -\frac{1}{\sqrt{6}} \right) \text{ or} \\ &= \left( 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \end{aligned} \quad (2.13)$$

ここでは、 $x$  方向の偏光成分をもった入射光を用いたと仮定している。LO、TO フォノン Table 2.1における  $T_2$  モードに対応する振動であるから、 $[\alpha]$  として各テンソルを使用すれば各フォノンによる散乱強度を得ることができる。その結果、

$$\begin{aligned} \text{LO フォノン} &: I_{\text{LO}} = 0 \\ \text{TO フォノン} &: I_{\text{TO}} = 0 \quad \text{for} \left( \frac{2}{\sqrt{6}}, -\frac{1}{\sqrt{6}}, -\frac{1}{\sqrt{6}} \right) \\ &I_{\text{TO}} \propto \frac{2}{3}d^2 \quad \text{for} \left( 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

が得られる。式(2.14)から、(i) LO フォノンによる散乱は直角偏光をとった場合禁制になること、(ii) TO フォノンによる散乱は  $x$  軸方向に対応するモードに関しては禁制となるが、 $y$  軸方向に対応するモードに関しては許容されていることがわかる。つまり、(111) 面に対して直角偏光をとった1次のラマン散乱測定では TO フォノンによる散乱のみが観測されるという選択則が存在している。このような選択則は面方位の同定のほか、結晶性の評価にも用いることができ、本研究でも重要な役割をしている。

## 2.5 ラマン分光法を用いた歪の評価

2.3で述べたように、1次ラマン散乱において観測される周波数変化はフォノンの持つ周波数に等しい。一方、フォノンの周波数は結晶を構成する原子間を結び

付けているいわゆるバネ定数と密接に関係づけられており\*、そのバネ定数は結晶に加えられている歪によって変化することが知られている。つまり、結晶に歪が発生した場合にはその歪に応じてバネ定数が変化し、フォノンの周波数に変化が生じるのである。その結果、ラマン散乱における周波数シフトには、歪に応じた変化が見られることになり、フォノンの周波数変化から歪を見積もることが可能であることが予想される。このような歪による周波数シフトは、結晶に圧縮性の歪が加えられた場合原子の振動が拘束され、振動により大きなエネルギーが必要になるということからも直感的に理解されよう。このことは、同時に圧縮性歪では周波数が高い方向に、伸張性歪では周波数が低い方向に変化することと矛盾しない。

しかし、実用上の問題としてフォノンの周波数シフトから歪を求めるには、様々な仮定が必要である。このことは、ラマン散乱の周波数シフトという一次元の量から、歪という2階のテンソル量を求めなくてはならないことから当然のことと言えよう。しかし、その仮定が妥当性を持つためには、系にどのような応力が加わっているかを考慮する必要がある。逆に言えばシフト量から見積もることができるのは応力であり、歪を求めるためにも歪と応力の関係も明確にしておく必要がある。

以下では、ラマンのピーク位置のシフトと歪、さらに、応力との関係を概説し、周波数シフトから歪を求める方法を具体的に解説する。

### 2.5.1 応力と歪

一次元量であるラマンのピーク位置のシフトからテンソル量である系の歪を求めるには、先に述べたように仮定が必要である。実際、周波数シフトという一次元量から決定できるのは一次元量である応力の大きさのみである。この応力の大きさと歪状態をどの様に結び付けるかを文献[13]に基づいてここでは扱うことにする。

測定の結果得られる値が一つであることから、当然のことながら決められる変数は一つだけである。そのため、 $x$  軸方向に  $\sigma_x$ 、 $y$  軸方向に  $\sigma_y$  という応力が加

---

\*一次元の原子鎖モデルを用いた計算によりフォノンの周波数はバネ定数の1/2乗に比例することが容易に得られる。

えられている系の  $\sigma_x$  及び  $\sigma_y$  を求めるなどということはできない。結果として、具体的に扱うことのできる応力状態は以下の3状態のみである。

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{bmatrix} & 
 \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & 
 \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
 \text{静水圧、} & \text{二軸性応力、} & \text{一軸性応力}
 \end{array} \tag{2.15}$$

勿論、各  $\sigma$  の前に適当な係数をおいて異方性を持たせることは可能であるが、その係数はあらかじめ決定しておく必要があり、あくまでも測定結果から決めることができるのは  $\sigma$  のみである。

対象となる系の応力状態を仮定した後、次にこれを歪状態に変換する。その変換行列が弾性コンプライアンス (compliance)  $[s_{ij}]$  である。原理的には、応力及び歪が2階のテンソル量であることから、両者を結び付けるには81個の変数が必要となる。しかし、独立な歪及び応力テンソルの成分が6個しか存在しないことから、実際には以下のような36個の変数によって記述される。

$$\begin{bmatrix} \epsilon_x \\ \epsilon_y \\ \epsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} \tag{2.16}$$

ここで、 $\epsilon$ 、 $\gamma$  はそれぞれ主歪とせん断歪を示し、 $\sigma$ 、 $\tau$  はそれぞれ主応力とせん断応力を示す<sup>†</sup>。

さらに、測定対象となる一般の結晶は対称性を持っているため、36個の変数すべてが独立ではない。具体的には、各軸に4回対称性<sup>‡</sup>が存在するならば、以下のようにコンプライアンスを表す行列の独立の変数はわずかに  $s_{11}$ 、 $s_{12}$ 、 $s_{44}$  の3つ

<sup>†</sup>主歪、主応力というのはテンソルの対角成分のことで、せん断歪、せん断応力というのはテンソルの非対角成分のことである。

<sup>‡</sup>GaAs などでは4回対称性が存在しないが、 $S_4$  が存在するため、同様のことが言える。



のみとなる。

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

そのため、変換そのものは非常に簡単に行うことができる。

次に、この操作において使用する可能性のある座標変換について簡単に述べる。これまでの話は、あくまでも座標空間が通常の〈100〉方向を向いた軸で記述されたものである。しかし、本研究のように(111)面に対する歪状態を解析するというように別の座標系を考えなくてはならないことがある。この場合には、応力テンソルの座標変換が必要となる。

その方法は、通常の座標変換と同様、空間の回転行列をテンソルに掛け合わせることで実現される。 $xyz$ 軸系テンソルから $x'y'z'$ 軸系のテンソルへの変換は以下のようにして行われる。

$$\begin{bmatrix} \sigma_{x'} & \tau_{y'x'} & \tau_{z'x'} \\ \tau_{x'y'} & \sigma_{y'} & \tau_{z'y'} \\ \tau_{x'z'} & \tau_{y'z'} & \sigma_{z'} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} l_1 & m_1 & n_1 \\ l_2 & m_2 & n_2 \\ l_3 & m_3 & n_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_x & \tau_{yx} & \tau_{zx} \\ \tau_{xy} & \sigma_y & \tau_{zy} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \sigma_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \\ n_1 & n_2 & n_3 \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

ここで、 $l_i$ 、 $m_i$ 、 $n_i$  ( $i = 1, 2, 3$ )は座標軸間の方向余弦であり、以下のように定義される。

	$x$	$y$	$z$
$x'$	$l_1$	$m_1$	$n_1$
$y'$	$l_2$	$m_2$	$n_2$
$z'$	$l_3$	$m_3$	$n_3$

つまり、変換後の座標軸が変換前の座標軸となす角からそれぞれの $l_i$ 、 $m_i$ 、 $n_i$ を形成すれば良いのである。

この様な座標変換は歪テンソルに対しても利用できるが、その場合数学歪と工学歪の区別の必要がある<sup>§</sup>。

### 2.5.2 歪とラマンシフト

以上の操作より、系に予想される応力状態から系の歪テンソルを求めることができた。次に、この歪テンソルとフォノンの周波数変化の対応を文献[14]に従って説明する。

歪が存在している場合、Siはじめとするダイヤモンド型構造を持つ結晶中の原子の運動方程式は  $\mathbf{k}=0$  において次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \bar{m}\ddot{u}_i &= -\sum_k K_{ik}u_k \\ &= -\left( K_{ii}^{(0)}u_i + \sum_{klm} \frac{\partial K_{ik}}{\partial \eta_{lm}} \eta_{lm}u_k \right) \end{aligned} \quad (2.19)$$

$(i, j, k = x, y, z)$

ここにおいて  $\eta_{ij}$  は数学歪であり、2.5.1で使用した歪の表現 ( $\epsilon, \gamma$ ) とは次のような関係で結び付けられる。

$$\begin{bmatrix} \eta_{xx} \\ \eta_{yy} \\ \eta_{zz} \\ \eta_{yz} \\ \eta_{zx} \\ \eta_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_x \\ \epsilon_y \\ \epsilon_z \\ \frac{1}{2}\gamma_{yz} \\ \frac{1}{2}\gamma_{zx} \\ \frac{1}{2}\gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

また、 $u_i$  はユニットセル内の2つの原子の相対変位の  $i$  成分であり、 $\bar{m}$  は2つの原子の換算質量、 $K_{ii}^{(0)} (= \bar{m}\omega_0^2)$  は歪が無い場合の実効バネ定数である。歪テンソルの持つ対称性から  $\eta_{lm} = \eta_{ml}$  であるから、

$$\frac{\partial K_{ik}}{\partial \eta_{lm}} \eta_{lm} = K_{iklm}^{(1)} \eta_{lm} = K_{iklm}^{(1)} \eta_{ml} \quad (2.21)$$

<sup>§</sup>これまで登場してきた歪は全て工学歪であり、座標変換をする場合には数学歪を使用した歪テンソルを使用しなければならない。両者の相違は数学歪が工学歪の1/2倍であるということだけである。

を定義することができ、 $K_{iklm}^{(1)}\eta_{lm}$ は歪 $\eta_{lm}$ によって変化するバネ定数の変化量を意味している。この $K_{iklm}^{(1)}$ については、熱力学的な考察により

$$K_{iklm}^{(1)} = K_{lmik}^{(1)} = K_{kilm}^{(1)} = K_{lmki}^{(1)} \quad (2.22)$$

であることが言える。また、結晶の対称性からさらに独立な変数が減少し、最終的に $K^{(1)}$ は以下の3つの成分から成ることが分かる。

$$K_{1111}^{(1)} = K_{2222}^{(1)} = K_{3333}^{(1)} = \bar{m}p \quad (2.23)$$

$$K_{1122}^{(1)} = K_{2233}^{(1)} = K_{3311}^{(1)} = \bar{m}q \quad (2.24)$$

$$K_{1212}^{(1)} = K_{2323}^{(1)} = K_{1313}^{(1)} = \bar{m}r \quad (2.25)$$

ここで $p$ 、 $q$ 、 $r$ は変形ポテンシャル定数と呼ばれる定数であり、定義からも分かるように歪によってどれくらいバネ定数が増えるかを示すもの、つまり、フォノンの周波数が増えるかを示す値である。この関係を式(2.20)に代入し運動方程式を解くことによって、歪の加わった系におけるフォノンの周波数を求めることができる。具体的にはフォノンの周波数については次の方程式を与える。

$$\begin{vmatrix} p\eta_{xx} + q(\eta_{yy} + \eta_{zz}) - \lambda & 2r\eta_{xy} & 2r\eta_{xz} \\ 2r\eta_{xy} & p\eta_{yy} + q(\eta_{zz} + \eta_{xx}) - \lambda & 2r\eta_{yz} \\ 2r\eta_{xz} & 2r\eta_{yz} & p\eta_{zz} + q(\eta_{xx} + \eta_{yy}) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (2.26)$$

ここにおいて、 $\lambda$ は次のように定義されている。

$$\lambda = \Omega^2 - \omega_0^2 \quad (2.27)$$

$\omega_0$ は無歪の場合のフォノンの周波数、 $\Omega$ は歪が加わった場合のフォノンの周波数である。この時、両者の差は非常に小さいので次のような近似を用いて $\Omega$ を得るのが一般的である。

$$\Omega \approx \omega_0 + \frac{\lambda}{2\omega_0} \quad (2.28)$$

これより、フォノンの歪による波数のシフト量は  $(1/2\pi c)(\lambda/2\omega_0)(c \text{ は光速})[\text{cm}^{-1}]$  で与えられることになる。

物質、歪具合(一軸性の応力による歪や静水圧による歪等)によってシフト量は変化するが、おおよその目安としては、0.1%の歪によって  $0.5 \sim 1 \text{cm}^{-1}$  程度のシフトが観測されることになる。

次に、解の形をもう少し詳しく考察する。式(2.26)において得られる解 $\lambda$ は、いわゆる固有値であり、式の形から三つの固有値が存在することがわかる。その結果、次のような場合が得られることになる。

1. それぞれ違う値の3つの解が得られる場合。

通常座標系をとる限り、このような場合は滅多に生じない。三つの解はそれぞれ、一つのLOフォノン、二つのTOフォノンに対応しており、式(2.26)から得られる固有ベクトルから、それぞれの解がどのフォノンに対応しているのかを知ることができる。このような例が生じる場合として知られているのは、(110)面に対する一軸性応力、または、二軸性応力が加わっている場合である。

2. 一つの重解と一つの独立解が得られる場合。

重解の方を二重縮退しているということから doublet、もう一方を singlet と呼ぶ。Si の場合には、もともと TO、LO フォノンが三重縮退しているため、ピークの分離として観察されることになるが、III-V 族系では、TO、LO フォノンがそもそも分離しているため、doublet が TO+LO で形成されているのか、TO+TO で形成されているのかを固有ベクトルから判断する必要がある。結果として、doublet であるにも関わらず、別の周波数として観測されることも生じる (TO+LO フォノンの場合)。このことを直感的に得るには、系の歪を考えれば良い。一軸性応力が加わっている場合には、その軸に沿った方向のフォノンが singlet で、軸に垂直な面内のフォノンが doublet になっている。このことは、二軸性応力が加わっている場合にも同様に考えることができる。

### 3. 三重解が得られる場合。

この場合は、静水圧による歪で生じる。TO、LOフォノンについての注意は先の例と同じである。

以上のように、単に解を求めるだけでなく、III-V族系のようにTO、LOフォノンが分離している場合には、得られた解がどのフォノンに対応しているのかを考慮してシフト量を見積もる必要がある。

また、本研究で用いた変形ポテンシャル定数などの物理定数の値については各章で挙げておいたのでそちらを参照して頂きたい。

## 2.6 X線回折法

本研究では、ラマン分光法による歪測定の外にX線回折を用いた歪の評価も行っている。X線回折を用いた歪の評価には多くの報告[15][16][17]があるが、その多くはX線二結晶法を用いた $\omega$ モード(結晶回転角測定)が用いられている。X線二結晶法は基板結晶に相対的な面間隔と面の傾斜角が精度良く測定できるという特徴を持つ。しかし、本研究における測定対象のように結晶の品質があまり高くない場合や面方位分布がある場合、基板結晶と測定結晶の面間隔が極端に異なる場合などにはロッキングカーブの半値幅が大きくなる。その結果精度が悪くなったり、結晶の回転角が測定範囲に入らず測定そのものが不可能な場合が生じるという欠点がある。これはロッキングカーブには原理的に面間隔と面方位の情報が同時に含まれていることに原因がある。

それに対して、 $\theta-2\theta$ 法はブラッグ回折条件\*が基板面に対して常に平行な面に対してのみ成り立つような配置になっているため、得られる情報は面間隔に対応する情報に限られる。そのため歪の測定に対しては非常に有用であることがわか

\*ブラッグ条件とは、

$$2d \sin \theta = n\lambda$$
$$\left( \begin{array}{l} d : \text{面間隔} \left( d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \text{ (} h, k, l \text{) 面に対して} \right) \\ \theta : \text{X線入射方向と基板面がなす角} \\ \lambda : \text{X線波長} \end{array} \right)$$

で表される条件である。

る [18]。また、測定範囲も  $\omega$  モードに比べ幅広く取ることができ、測定物質に対する制限が小さいという利点もある。

このような理由により、本研究では歪について精度良く情報を得るためにも  $\theta - 2\theta$  法を用いている。測定系の構成を Fig. 2.3 に示す。X 線源から発生した X 線は  $1\text{mm}\phi$  のスリットを通過し細い平行ビームになり、試料に入射する。一方、受光器側において回折光は幅  $0.1\text{mm}$  のスリットを通過した後、Si の (110) 面を利用した 2 結晶モノクロメータにより単色化され受光器で受光されるようになっている。ここで用いられているモノクロメータは Si の単結晶に (110) 面が出るように溝状の加工を施して作製されたもので、本研究室において島津製作所製 X 線回折測定装置 XD-3A の受光器ブロックに新たに設置されたものである。このようなモノクロメータの増設は当然装置には考慮されていないため、受光スリットの幅が  $0.1\text{mm}$  とかなり幅広いものとなっている。その結果、低角度における測定時には  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$  線 ( $\lambda = 1.54050\text{\AA}$ ) と  $\text{Cu-K}_{\alpha 2}$  ( $\lambda = 1.54434\text{\AA}$ ) 線を分離することができないという問題が発生してしまい<sup>†</sup>、やむなく強度は落ちるが  $\text{Cu-K}_{\beta}$  線 ( $\lambda = 1.39217\text{\AA}$ ) を用いることで精度の向上をはかっている。

## 2.7 気相エピタキシー (VPE) 法

本研究では GaP を Si 基板上に成長させ、その GaP 層についての評価を行っている。GaP を Si 基板上に成長させる方法は古くから報告があり、蒸着を用いた方法 [19]、 $\text{PH}_3$  を用いたハイドライド系 VPE 法 [20]、有機金属気相エピタキシー法 [21] 等様々な方法が存在する。本研究ではクロライド系 VPE 法を用いており、原料に  $\text{PH}_3$  といった人体に非常に危険なガスを用いないという点で設備的にも安価に構成できるという利点を持っている。ここでは、このクロライド系 VPE について概略する。

クロライド系 VPE 法による GaP 成長にはソースとして Ga と  $\text{PCl}_3$  を用いている。しかし、Ga については炉内において  $\text{PCl}_3$  によって燐化し実質的なソースは

<sup>†</sup>実験上においては、Si および GaP の (111) 面の測定において問題となる。

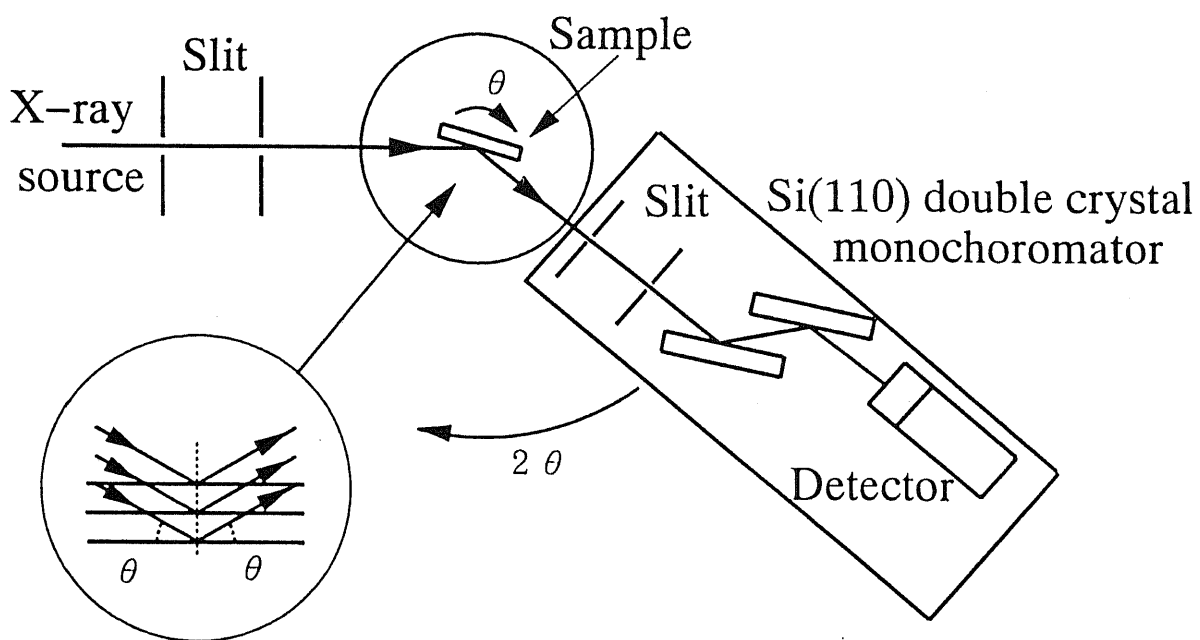
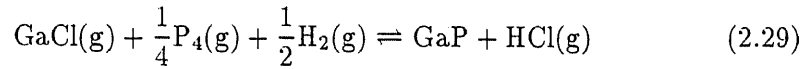
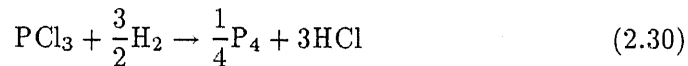


Fig. 2.3 本研究で用いたX線回折装置の構成図

GaP となることから、炉内における反応は次のようなものと考えられている。



ここにおいて、 $\text{P}_4$ 、 $\text{HCl}$ は $\text{PCl}_3$ の熱分解反応



によって生じるものである。また、 $\text{GaCl}$ については実際に安定に分離できないことから、一時的に発生する活性種であると考えられる。同様な化学物質としては $\text{GaCl}_3$ があるが融点が約 $70^\circ\text{C}$ 、沸点が約 $200^\circ\text{C}$ と極めて気化しやすい物質であることから、現実的には $\text{GaCl}$ の原料的な役割を担い反応に寄与しているものと予想される。

式(2.29)に示された反応がどちらに進むのかは、平衡定数から求めることができ、その平衡定数は、

$$K_p = \frac{[\text{P}_{\text{HCl}}]}{[\text{P}_{\text{GaCl}}][\text{P}_{\text{P}_4}]^{1/4}[\text{P}_{\text{H}_2}]^{1/2}} \quad (2.31)$$

で与えられる。この際、 $\text{GaP}$ は固体であるので $[\text{P}_{\text{GaP}}]$ にあたる項は1とした。式(2.31)で与えられる平衡定数の温度依存性についてはH. Sekiらの報告[22]にまとめられており、そこから得られる結果は当然ながら、式(2.29)に示された反応は高温で左側に進み、低温で右側に進むというものである。しかし、平衡定数の温度依存性は他の成長法(MOVPE、MBE等)における平衡定数に比べるとかなり小さいことも報告されている。このことから、ソース側で未飽和のまま成長領域である低温側にガスが流入した場合、成長領域でも反応が左側に進む可能性が生じやすく、この成長法においてはソース側で十分に反応を左側に進めていくことに常に留意する必要があると言える。

また、本研究のように $\text{Si}(111)$ 基板上に $\text{GaP}$ をヘテロ成長させる場合においては、成長前にあらかじめ $20\text{--}50\text{nm}$ 程度の燐を $\text{Si}$ 基板上に蒸着しておく必要がある[23]。さらに、炉の温度を上げる前に炉内を一時的に $\text{PCl}_3$ で満たしておく必要があることも今回確かめられた。本実験では成長前に $20^\circ\text{C}$ に保った $\text{PCl}_3$ を $\text{H}_2$ 100SCCMでバブリングし20分間炉内に導入している。基板に蒸着した燐の役割



および成長前の  $\text{PCl}_3$  処理の働きについては想像の域を脱し得ないが、およそ次のようなものであろうと現時点では考えている。

1. 燐蒸着により基板表面が燐によって安定化され、GaP が成長する下地の役割をする。
2. 昇温前に導入した  $\text{PCl}_3$  はソースである Ga と反応し  $\text{GaCl}$  または  $\text{GaCl}_3$  を生成する。
3.  $\text{GaCl}_x$  は昇温時に気化し、下流に設置してある基板上的燐と反応する。
4. GaP 生成に十分な温度領域において  $\text{P} + \text{GaCl}$  は GaP となり、基板上に数原子層オーダーの GaP 層を形成する。
5. GaP 層は成長時の種の役割をし、エピタキシャル成長をする。

このようなことを考える根拠の一つとして、 $700^\circ\text{C}$  まで基板温度を昇温した際に、 $\text{PCl}_3$  の導入前の時点で既に GaP が基板上に生成していることが確認されたからである。Fig. 2.4 にその試料において観測された GaP のラマンスペクトルを示す。LO、TO フォノンに対応するピークが確認でき、確かに GaP が存在することを示している。しかし、先に述べたような直角偏光で観測した場合に LO フォノンが禁制になるという特性はこの試料においては確認できず、結晶性はよくないことが予想される。この原因としては、GaP の成長温度としては  $700^\circ\text{C}$  という温度が比較的低いことが考えられ、この後さらに温度を上げることによって結晶性の改善が図られるものと予想される。その一方で、単に温度を上げた場合には、GaP は徐々に熱分解反応によって基板上から消失してゆくため高温に長時間さらしておくのは逆効果であることも考えられる。事実、この成長法の初期の報告 [24] において、昇温後 30 分程度基板を高温にさらしておいた場合にはエピタキシャル成長は確認できなかったことが報告されている。

また、このような初期成長が重要な役割を持っていると考えられることから、燐蒸着前の Si 基板の表面処理にも注意する必要があると予想される。本実験では、蒸着の直前に Si 基板を HF (50 vol%) に 30 分以上浸し、自然酸化膜除去を行い表面

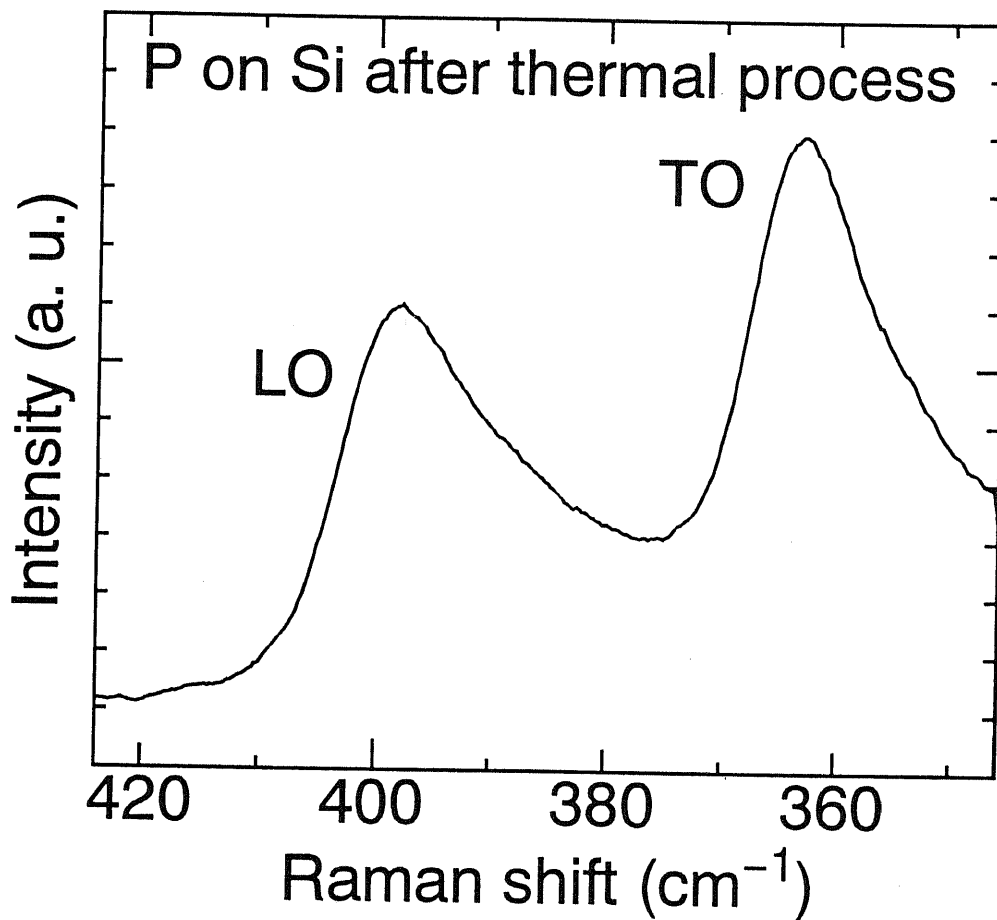


Fig. 2.4  $\text{PCl}_3$ 導入前に生成したGaPからのラマンスペクトル

を水素で終端し安定化させるという処理を行っている。しかし、このような処理では完全に表面を水素終端する事が出来ないという報告[25]もあり、結晶性の改善のためにも今後さらにその効果を検討する必要があるといえよう\*。

## 2.8 まとめ

本章では、ラマン分光法をはじめとする本実験で用いた主な評価手法を紹介すると共に、その原理について簡単な解説を行った。その中で、ラマン分光法を用いた歪の評価方法についてはその原理、実際の計算方法、注意すべき点などについて出来る限り詳しく解説を行い、同様な実験を行う際の参考となるように心がけたつもりである。

さらに、本実験で用いた高分解能のX線回折装置の構造についても簡単に触れ、最後にその場観察において利用した成長方法であるVPE法についても実験を通して気づいた点などを紹介した。

---

\*HF処理以外の表面処理としては $\text{NH}_4\text{F}$ を用いた方法も報告されている[26]が、本実験では残念ながら検討が及ばなかった。

## 第3章 ラマン分光法を用いたその場観察装置

### 3.1 はじめに

第1章でも述べたように、ラマン分光法は半導体の様々な特性を光をプローブとして測定する事ができる方法である。光を用いるため、雰囲気に対する制限がほとんど無く、光の導入、散乱光の集光方法さえ確立できれば高真空から大気圧の広い範囲での応用が可能であり、その場観察の手段として大変有用であると考えられる。しかし、その場観察の対象である試料は一般に高温であり、そこから放射される熱輻射による雑音成分の増加など、実際に応用する際に解決すべき問題が全く無いというわけではない。

本章では、ラマン分光法を用いたその場観察装置の実際の構成を説明すると共に、その場観察における諸問題の主なものを明らかにし、その解決方法について述べる。

### 3.2 その場観察装置の構成

実験装置の概要を Fig. 3.1 に示す。その場観察の対象となる試料は Si(111) 基板上に成長させた GaP である。GaP の成長には原料として金属 Ga と  $\text{PCl}_3$  を用いたクロライド系 VPE 法を用いている。この成長方法については前章でも簡単に述べてあるが、より詳しくは文献 [23] をはじめとする本研究室の研究報告を参照していただきたい。Fig. 3.1 に示したように、試料となる GaP は石英製の炉の中に立てて設置した Si 基板上に成長し、ラマン分光法によってその場観察を行うことができるようになってきている。 $\text{PCl}_3$  は水素によって導入されており、成長後から室温までの冷却中まで炉内は大気圧の水素雰囲気には保たれている。このような雰囲気では当然の事ながら光以外のその場観察手段は考えにくく\*、まさに光による測定だからこそその場観察が可能な条件であると言える。

\*光以外の測定手段として報告例があるものとしては X 線回折を用いた手段がある [4]。歪の測定においてはラマン分光法による本手法に比べると一桁近い精度の向上が見られるが、X 線を用いたこの方法では、X 線の回折角度が測定対象によって決まっており、測定対象の変更は炉に設置する測定窓の変更が必要になるといった汎用性に欠けるという問題がある上、実験者の安全面を考えると X 線の遮蔽も考えなくてはならないという問題がある。

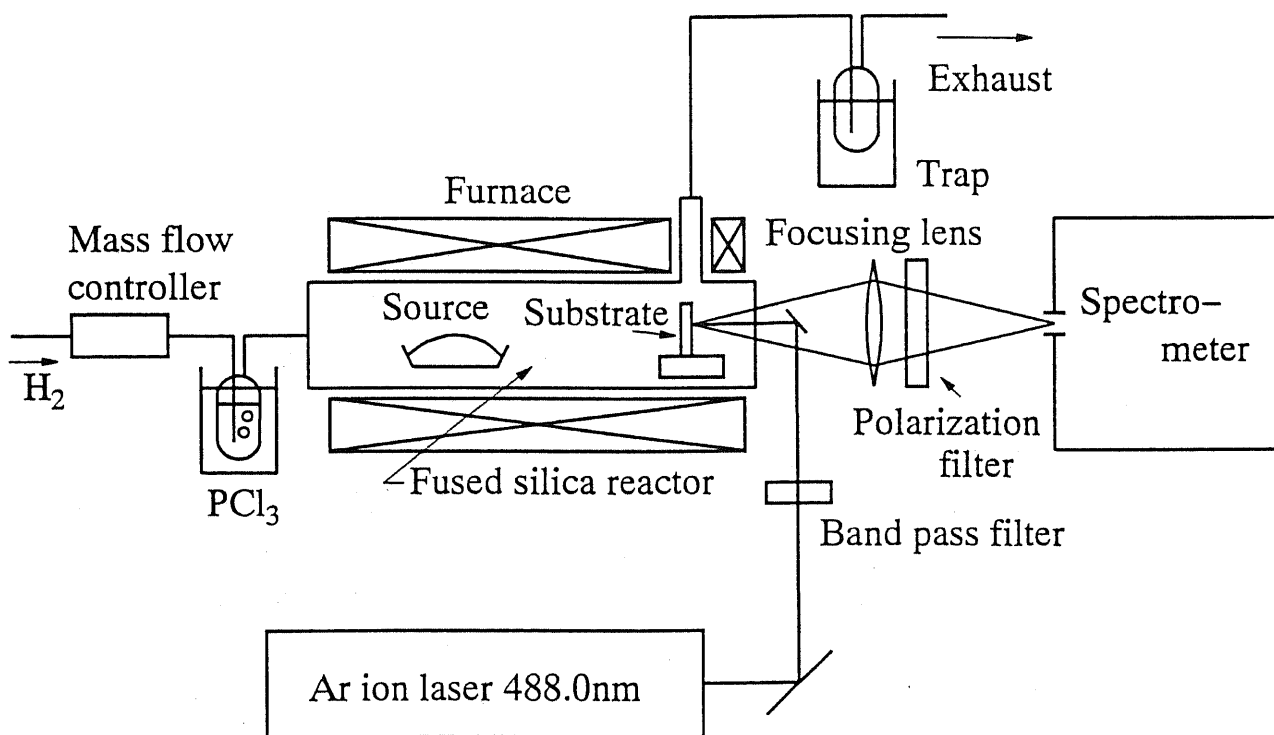


Fig. 3.1 ラマン分光法を用いたその場観察装置の概略図

しかし、先に述べたような高温の試料を測定対象としているが為に生じる問題や装置特有の問題など決して問題が皆無ではない。以下では、本装置において問題となった点を挙げ、その解決方法について述べる。

### 3.3 その場観察における問題点

#### 3.3.1 石英からのラマン散乱光

本装置では石英製の炉を用いているために、レーザの光路上に石英の窓が挿入されるのは避けられない。そのため、分光器に導入される光の中には、試料からの散乱光ばかりでなく、石英窓からの散乱光も同時に入ることになる。石英からの散乱光は石英窓の厚さに比例して大きくなるため、多くの場合、試料からのラマン信号に比べて非常に大きなものとなり、試料のラマン信号が石英の散乱光に埋もれ、測定が不可能となる。

この問題を解決するため、本装置では、石英からの散乱光の中で、GaPのラマン信号と波数が重なる成分( $\text{SiO}_2$ のロッキングモード)が入射光に対して直角の偏光成分を持たないことを利用している[27]。つまり、散乱光の光路上にFig. 3.1に示したように偏光フィルタを挿入し、入射光に対し直角の偏光をかけることによって石英からの信号を除去するのである。石英からの信号と合わせて偏光フィルタの効果をFig. 3.2に示す。偏光フィルタにより、石英からの散乱光成分が無くなり測定の対象となっているSi、GaPのフォノンの信号が得られていることがわかる。しかし、同時にこのような偏光フィルタによってSi、GaPからの信号成分の一部も除去されてしまい、情報量が減少してしまうことは否めない。事実、入射光に対して直角の偏光を散乱光に対してかけることにより、信号そのものの大きさが小さくなり、S/N比が低下するという問題がある。このことは、その場観察においてS/N比が特に低下する高温域での測定において一度の測定に長い時間を必要とし\*、その場観察の実時間性を失う結果となってしまった。さらに、第2章で述べたようにこのような偏光条件では、(111)面からの後方散乱では許容になるはずのLOフォノンが禁制となり観測できなくなる。本実験では大きな問題となっていないが、別な現象を測定する場合には、石英からの散乱光が分光器に入らないよう

\*本研究における代表的な値としては最低でも1時間を必要とした。

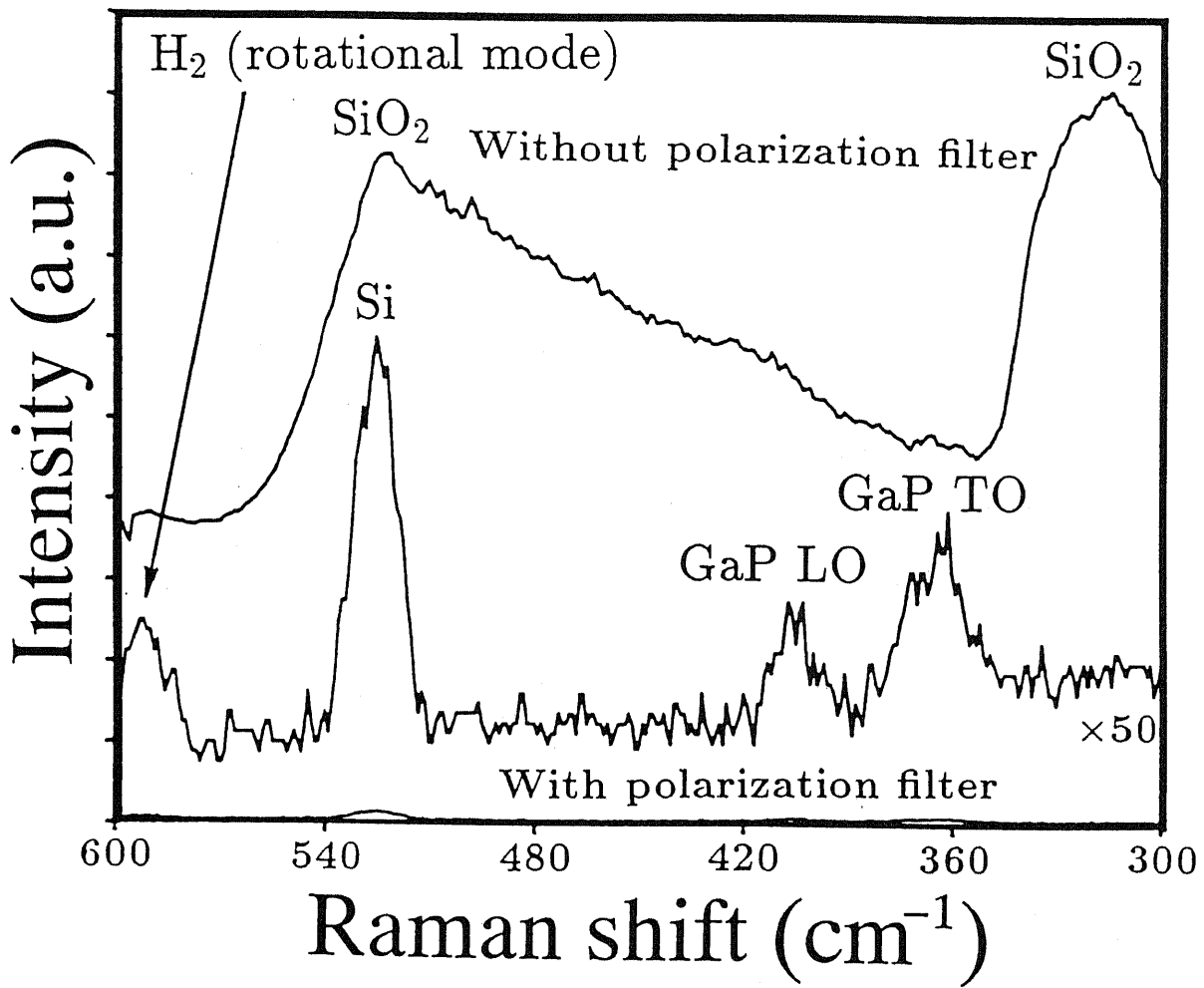


Fig. 3.2 石英からのラマン光と偏光フィルタの効果

な光路の設計から検討する必要があると言える。

### 3.3.2 高温の炉からの熱の問題

今回の実験系では、成長温度として低くとも700°Cの部分が測定の対象となっている。そこから放射される熱輻射も当然のことながら分光器内に導入され、雑音の原因となる。700°Cにおける熱輻射のスペクトルをFig. 3.3に示す。本実験では、Fig. 3.3に示したように熱輻射のエネルギーのほとんどが赤から赤外領域に集中していることを考慮して、通常ラマン分光法に用いられているAr<sup>+</sup>レーザの514.5nm線ではなく、青色の488.0nm線を用いることで熱輻射の影響を軽減させている。実際の効果としては、514.5nm線を用いた場合、Fig. 3.3における1055cm<sup>-1</sup>が0cm<sup>-1</sup>となることを考えると容易に理解される。つまり、測定対象となるGaP、Siのフォノンによるピークはそれぞれ367cm<sup>-1</sup>、520cm<sup>-1</sup>に現れることから、514.5nm線を用いた場合には、両ピークはそれぞれFig. 3.3における1422cm<sup>-1</sup>、1575cm<sup>-1</sup>付近に現れることになる。このことから、700°Cのような温度領域ではそれぞれのピークの測定に困難を生じる可能性があることは否定できない。無論、測定対象の持つ光の侵入長が波長に依存することから、このようにプローブ光の波長が変わることによって、観測される深さに影響があり、一概に解決されたとは言いがたいが、1000°C程度までの測定には入射光を488.0nmとすることで十分な効果が得られている。加えて、本装置に設置されていないがチョップとロックインアンプを組み合わせるとS/N比の向上を計ればより高温に対する測定も可能であると考えられる。事実、ダイヤモンド薄膜合成におけるその場観察では1000°C以上の温度におけるラマンスペクトルの測定が報告されている[28][29][30]。

さらに、高温の炉が分光器のすぐそばにあるという現実には、通常の分光装置には当然考慮されていない状態である。そのため、Fig. 3.1に示したように通常の分光器には見られないような長距離の焦点距離(240mm)を持ったレンズを使用している。その結果、高温の炉と分光器とが分離され、両者の距離をとることが可能となったのであるが、同時に散乱光を集光する立体角が小さくなり、偏光条件とともにS/N比の劣化の大きな原因となっている。この問題に対しては、光ファイバを用いて試料の極近傍で散乱光を集光してしまうなどの方法が考えられるが、



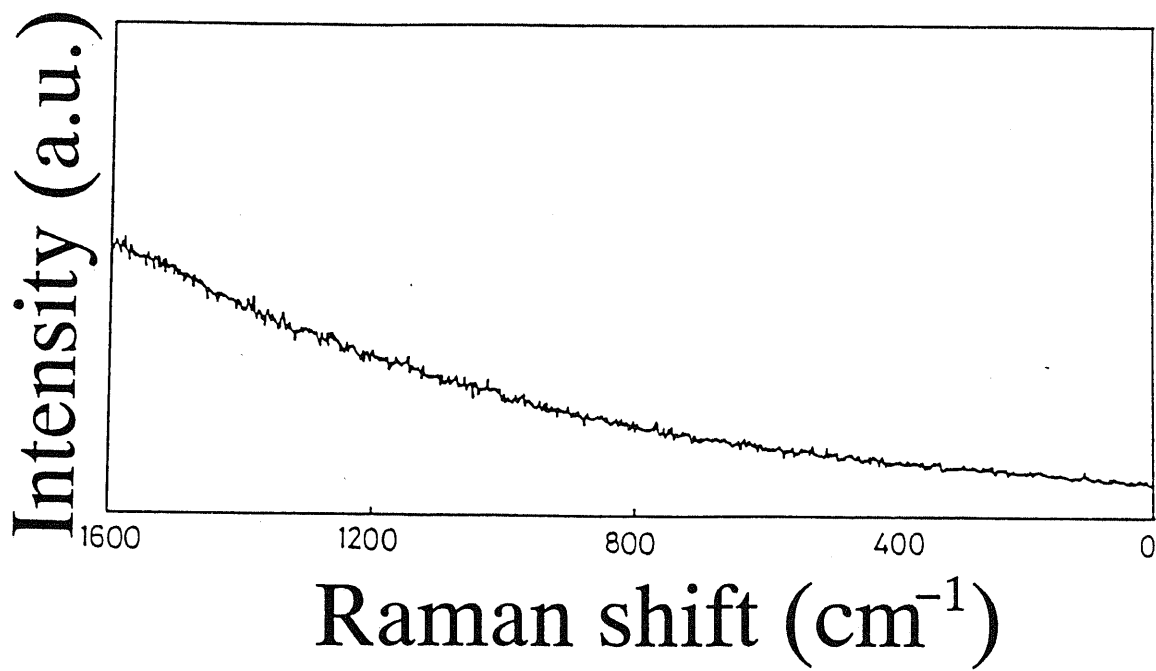


Fig. 3.3 700°Cにおける熱輻射のスペクトル。Ar<sup>+</sup>レーザの488.0nm線を0cm<sup>-1</sup>としている。

次に述べる反応生成物の問題も考え合わせると容易に解決できる問題ではないと考えられる。その意味でも、他の方法によるS/N比の向上を装置側に持つことが実際には最も有効な手段であろう。

### 3.3.3 測定用窓の確保

実験上の問題ではあるが、光路上に存在する測定窓が炉内で生成される反応物質によって曇り、レーザ光の導入、さらには散乱光の集光ができなくなることがある。窓部分に実験系とは別に導入した不活性ガスを吹き付けることにより、曇りを防ぐという方法も考えられるが、本実験装置では、窓部分の温度を適当な温度にする事により、窓部分の温度が高すぎる場合に生じるGaPの多結晶粒の付着や、温度が低すぎる場合に生じる未反応生成物の付着を防いでいる。本実験では、窓部分の温度を550°Cに設定することにより種々の物質の付着を防ぐことができた。

しかし、窓部分の温度を600°C、500°Cに設定した場合には先に述べたような付着物が認められ、適当な温度となる温度領域は極めて限られたものであることも分かっている。そのため、他の物質を成長させる場合には本実験のような温度による測定窓の確保は不適当な場合も考えられ、炉の設計時には決して軽視できない問題の一つである。

### 3.3.4 温度制御の問題

GaPに限らず通常の物質の光学フォノンの周波数は、ポテンシャルに含まれる非調和項の存在から温度依存性を持っている[31]。本実験装置において測定されたGaPのTOフォノンの周波数の持つ温度依存性をFig. 3.4に示す。およそ、100°Cで $1\text{cm}^{-1}$ 程度変化することがわかる。第2章で解説した原理により歪によって生じる光学フォノンの周波数変化を測定する場合には、試料温度を正確に再現性良く制御できなければ、温度による周波数変化によって測定精度が著しく低下することになる。

そこで、本実験装置では、試料の極近傍に熱電対を設置し温度をモニターできるようにすると共に、そのデータを用いて試料付近の加熱帯を独立に制御し、試料温度誤差を低温(100°C程度)でも $\pm 2^\circ\text{C}$ 以下に抑えるようにした。この程度の誤差は、分光器側の測定誤差(Fig. 3.4の測定データの分散から $\pm 0.5\text{cm}^{-1}$ 程度と考

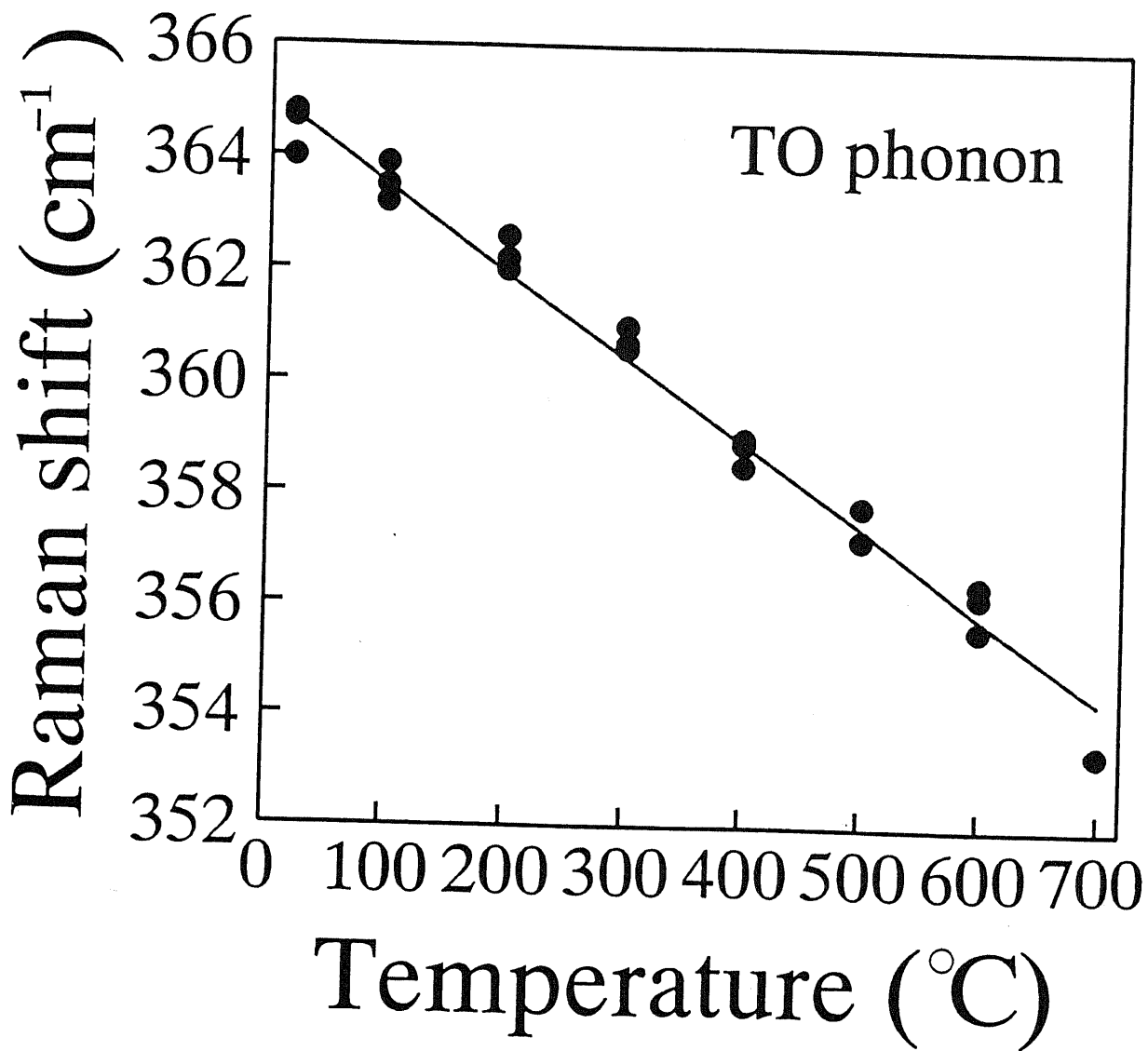


Fig. 3.4 GaP の TO フォノン波数の温度依存性

えられる。)に比べて完全に無視し得る値であり、歪の見積もりには十分に許容できるものとなっている。

### 3.3.5 反射光の分光器への入射

本装置と同様なその場観察を行った例として、当研究室の河田による報告がある[32]。原理的には、本装置とほとんど同様なその場観察装置が実験に用いられているわけだが、本装置では入射光の導入方法において改善がなされており、試料や測定窓からの反射光が分光器に入射することを大幅に軽減させることができている。それについてここで触れておく。

本装置以前のその場観察装置の入射方法(以後、従来方式という)と、本装置の入射方法(以後、新方式という)をFig. 3.5に示す。従来方式では、図からも分かるように測定試料に対して斜め方向からプローブ光を入射させていた。この方式は、通常のラマン分光測定器において用いられている疑似後方散乱配置を基にしている。通常のラマン分光測定器ではこのようにすることによって、試料表面からの反射光が分光器に入射することを防いでいるのである。しかし、本装置のように光の入出力用の窓が非常に小さい場合、散乱光を集光するコーンの中に反射光が入射してしまうことはどうしても避けられない(Fig. 3.5 (a)参照)。そこで、従来方式では測定試料を入射方向に対して垂直に設置せず、傾けて設置することによって試料表面からの反射光が分光器に入射するのを防ぐといった方法を取らざるを得なかった。しかし、それでもなお様々な場所からの反射光(その主なものとしては試料表面から反射した光がさらに反応管で反射するもの)を分光器に入射させないような光軸を決めるのは困難を極めていた。また、たとえそのような光軸を設定できたとしても、測定用窓表面からの反射光の入射を完全に防ぐことは不可能であり、S/N比の悪化の大きな原因となっていた。

このような、反射光を効率よく除去するために、新方式では入射方法を完全な後方散乱配置に設定した(Fig. 3.5 (b)参照)。このような配置にすることにより、原理的には測定用窓からの反射、試料からの反射といった全ての反射を入射に用いた鏡によって再び外部に戻すことができ、反射光が分光器に入射することを完全に防ぐことができる。感覚的には低速電子回折(LEED)像の観察方法に似てい

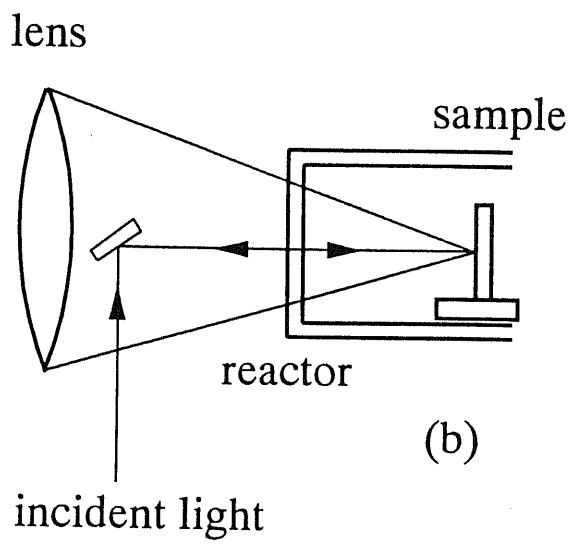
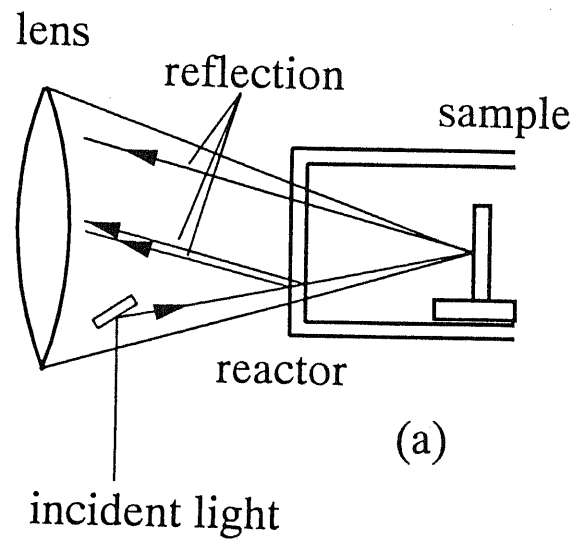


Fig. 3.5 その場観察装置への入射方法の概略図。(a)本装置以前に従来用いられていた入射方式。(b)本装置で用いられた入射方式。

ると言えよう。実際の装置では、全ての面について完全に垂直をだすことができないため集光コーン内に設置された小さな鏡<sup>†</sup>で全ての反射光を防ぐことはできない。そこで、随時、黒色の遮蔽板を集光コーン内に設置して反射光に対応している。当然、遮蔽板によって信号光も除去され、S/N比が悪化するため遮蔽板の設置はできる限り避けるべきであるが、反射光を完全に除去できることでノイズを大幅に低減することができ、従来方式に比べS/N比が大幅に向上させることができています。

### 3.4 まとめ

本章では、本実験で用いたラマン分光法を用いたその場観察装置の具体的な構成について述べるとともに、ラマン分光法を用いてその場観察を行う際の問題点及びその解決方法について述べた。

ラマン分光法を用いてその場観察を行う際の問題点とその解決方法をまとめると以下のようなになる。

- 石英からのラマン散乱光
  - 入射光に対して直角の偏光成分のみを分光し、石英からのラマン散乱光を除去する。
  
- 高温の炉からの熱の問題
  - Ar<sup>+</sup>レーザの488.0nm線を使用する。
  - 長焦点距離のレンズを使用し高温部との距離をとる。
  
- 測定用窓の確保
  - 測定用の窓部分の温度を適当な温度に制御し反応生成物の付着を防ぐ。

そのほかに、後に述べる成長層中の歪の評価において測定精度を向上させるために試料温度のふらつきを±2°C以下に抑え、温度の再現性を高めるといったこと、完全後方散乱配置にし、反射光を入射に用いた鏡によって外部に送り出すことによりノイズの軽減に成功したことについてもふれた。

<sup>†</sup>本装置で用いられている鏡は縦5mm×横7mmの大きさである。

また、本文中では触れなかったがその場観察を行う際のプローブ光を入射する位置についても注意が必要である。つまり、膜中に蓄積している歪を評価する際には、試料の端ではせん断応力が現れることを考慮しなくてはならないということである。有限要素法などによる計算によればこのような端の効果は端から膜厚程度の距離に及ぶことが報告されており [33]、成長層の厚さが数 $\mu\text{m}$ 程度ではそれほど大きな問題とはならないと予想されるが、測定の際には十分に膜の内側にプローブ光を入射するようにすべきである。このことは、後のモデルによる計算においても端の効果が十分に無視できるという仮定の下で成立するものであるから決して無視してはならない点であると言える。

## 第4章 ヘテロ成長層中の歪のその場観察

### 4.1 はじめに

ヘテロ構造中に蓄積する歪には、格子定数が異なるために発生する格子不整合歪と二つの物質の熱膨張係数が異なるために発生する熱歪がある。格子不整合歪においては、歪量子井戸レーザのように積極的に利用されデバイスの性能向上に用いられる場合もあるが、多くの場合、これらヘテロ構造中に残留した歪はデバイスの性能を劣化させる欠陥の原因となっている [34]。

このような残留歪の解析には本研究で用いられているラマン分光法 [35] の他に、X線二結晶法 [15]、基板のたわみ測定 [36] といった方法を用いた報告がある。しかし、これまでのこのような報告の多くは室温において行われており、成長時や成長後の冷却過程における歪の挙動についてはほとんど報告がなく、明確にはなっていない。特に Si と III-V 族系化合物半導体のヘテロ構造のような熱膨張係数差の大きい物質では、成長温度からの冷却過程における熱歪の蓄積やその歪の緩和は室温における測定ではほとんど知ることができない。

本章では、第3章において述べたその場観察装置を用いて GaP/Si ヘテロ構造を観察した結果について、さらに、その結果から GaP 層に蓄積した歪を評価した結果について述べる。

### 4.2 GaP 層の成長

GaP の成長の際には、成長温度を  $700^{\circ}\text{C}$  とし、基板には Si(111) 基板を用いた。2.7 で述べたように、本実験で用いた原料として GaP と  $\text{PCl}_3$  を用いたクロライド系 CVD では、直接 Si 基板上に GaP を成長させることはできず、基板を炉内に設置する前に予め厚さ 20~50nm 程度の燐を基板上に真空蒸着法により蒸着することによってはじめてヘテロ成長が可能となる。この際、GaP は Si 基板上の燐の蒸着された部分にのみ  $\langle 111 \rangle$  方向に選択的に成長することがわかっている [23]。その他の成長時の諸条件を Table 4.1 にまとめておく。

第3章で述べたように、石英からのラマン光を除去する関係上、本実験装置では特定の偏光成分を持った散乱光のスペクトルしか測定されないため、得られる情



Table 4.1 クロライド系 CVD 法による Si 基板上の GaP 層の成長条件

Substrate	Si(111) with P
PCl <sub>3</sub> bubbler temperature	-5 °C
H <sub>2</sub> flow rate	100 SCCM
Source temperature	770 °C
Substrate temperature	700 °C
Growth rate	15 nm/min.

報に制限がある。その結果、2.4でみたように本実験装置のような偏光条件では、(111)面から本来測定されるはずのTO、LOフォノンの内LOフォノンは禁制となっている。しかし、Fig. 3.2では、禁制となるはずのLOフォノンが測定されており、理想的な<111>方向への成長が行われていないことが示唆されている。この原因としては、成長温度が700°CとGaPのVPE法での成長温度としてはかなり低く、成長した膜の結晶性が低下したためであると考えている。事実、Fig. 4.1に示したように成長温度を800°Cにして成長させた試料においてはほとんどLOフォノンによるピークが観察されていない。しかし、先述したように、高温でのその場観察においてはS/N比を良くするために非常に長い測定時間を必要とする。この場合、GaPに対して800°Cという温度は燐の脱離をはじめとする分解反応が進むのに十分な温度であり[37]、成長直後の歪を評価することは不可能であった。そのため、今回の実験では結晶性の劣化は避けられないが、成長直後の成長層の評価を行うという意味で700°Cにおいて成長した試料について測定を行った。

Fig. 4.2にこの試料のX線回折( $\theta$ - $2\theta$ 法)の測定結果を、Fig. 4.3にその表面の光学顕微鏡像をそれぞれ示す。光学顕微鏡像においては比較的平坦な薄膜中に島状の多結晶粒と考えられる粒が確認できる。一方、X線回折の測定においては、Si基板からの回折ピークは基板を僅かに傾けることによって回折条件からはずし、GaPの成分のみが測定できるようにした。その結果を見ると、様々な面からの回折ピークがこの測定から観測されているのがわかる。多結晶粒の存在と合わせて、二つの結果は先に述べた結晶性の低下を裏付けることになっている。また、本来禁制であるLOフォノンが観測されたのはこれらの成分によるものと考えられる。しかし、同時にX線回折の結果からは結晶の配向方向の大部分は<111>方向であることも示されており、完全にエピタキシャル成長したものとは言えないもののGaPはSi基板の影響をかなり大きく受けた成長をしたものと言える。

このことを受けて、本実験ではTOフォノン(禁制では無い成分)に主に着目し、その結果は大部分(111)面の情報を反映しているものとして解析を行った。

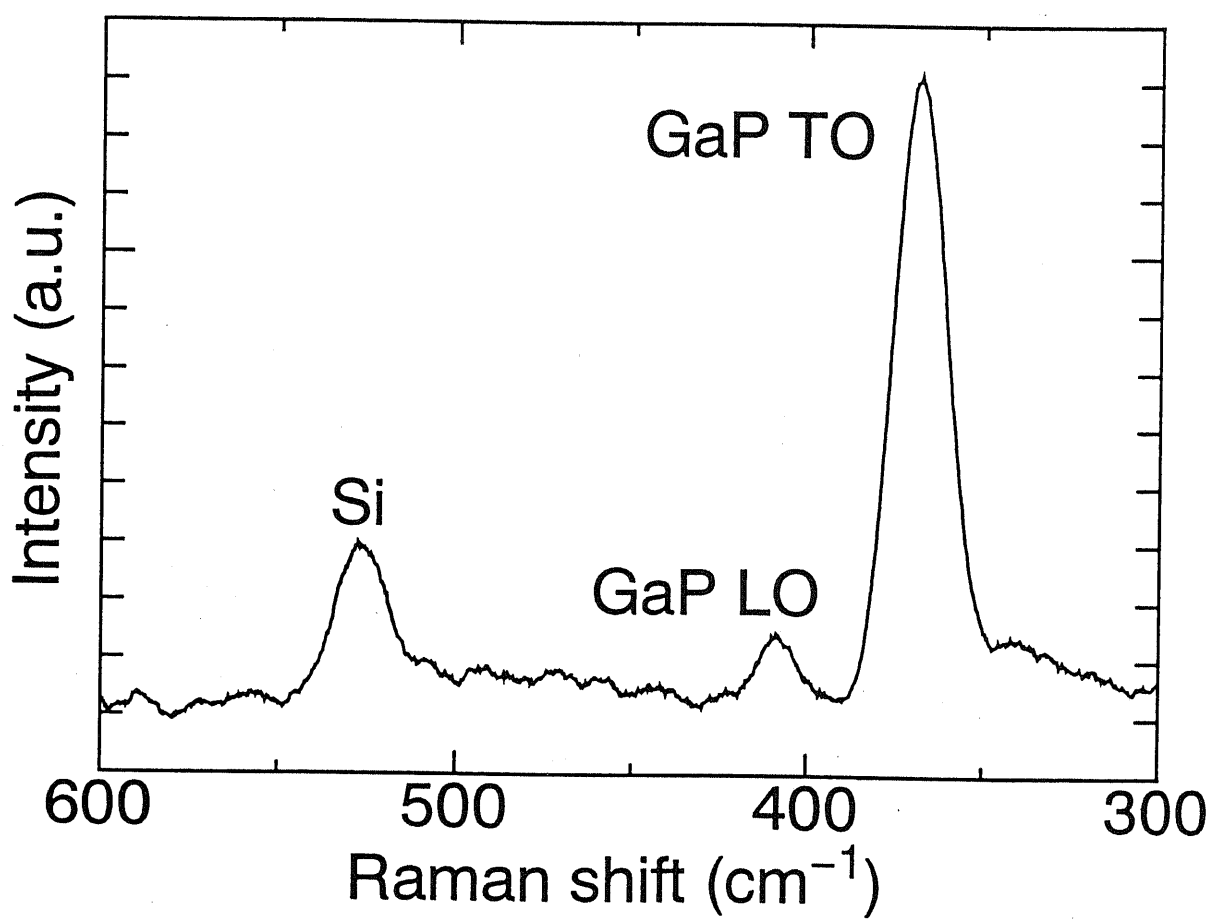


Fig. 4.1 800°Cにおいて成長させたSi基板上のGaP層からの室温におけるラマンスペクトル。

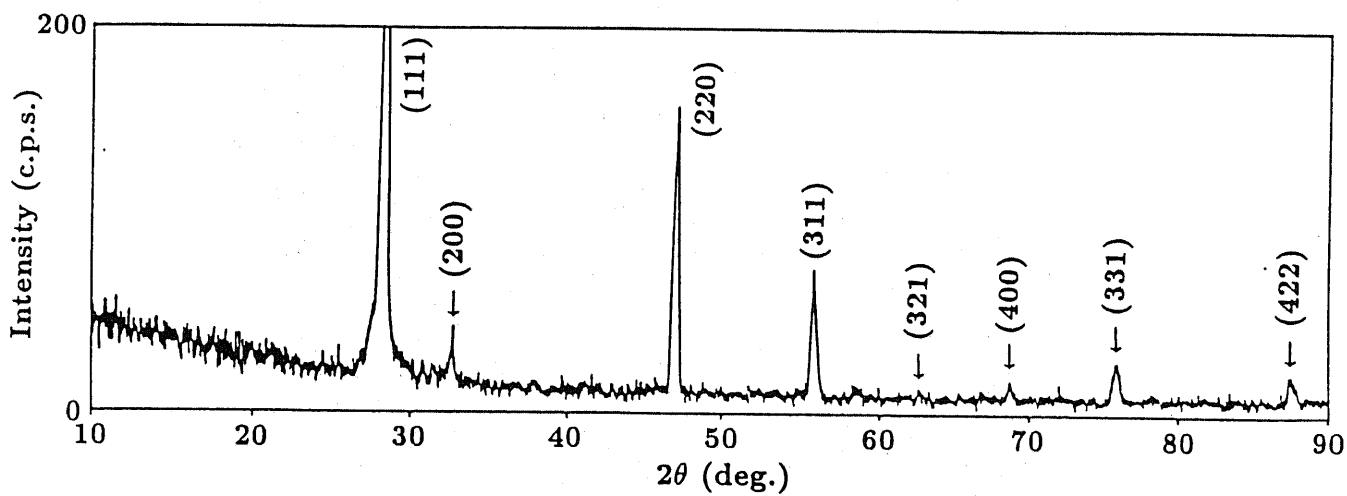


Fig. 4.2 X線回折像 ( $\theta$ - $2\theta$ 法)

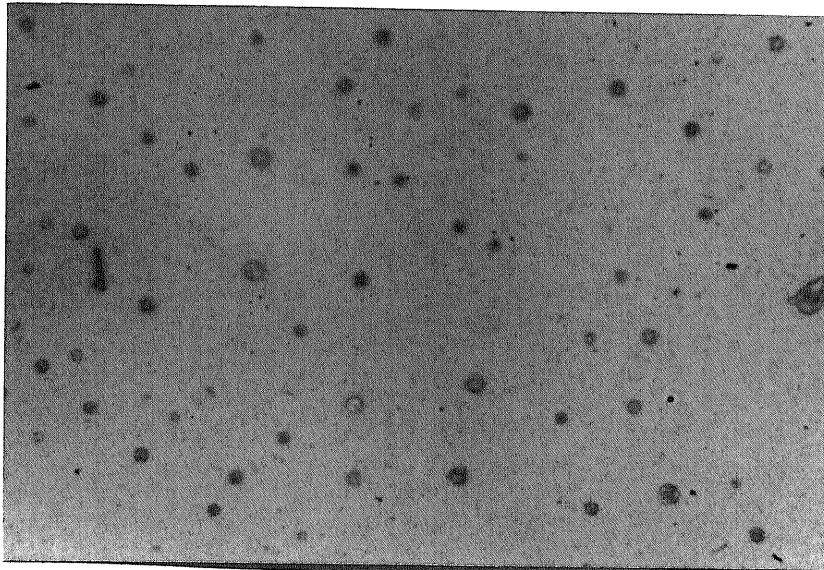


Fig. 4.3 X線回折像測定に用いられた試料の表面光学顕微鏡像。倍率は×35。

### 4.3 その場観察の意義

実際に歪に関して検討を加える前に、本実験で扱った系においてその場観察を行うことに果たして意義があるのかを検証するため、成長直後でかつ温度を成長温度に保持したままで測定した場合と、同じ試料を一旦室温にまで冷却後、再び成長温度まで加熱して同じ測定を行った場合とを比較した。その結果を Fig. 4.4 に示す。Fig. 4.4に現れているピークがTOフォノンによるピークである。明らかに、両者には違いが存在していることがわかる。その原因としては、SiとGaPの熱膨張係数の違いによって、冷却過程において発生する熱歪の緩和、熱サイクルによる膜中の欠陥の移動、アニール効果等によってGaP膜の状態が変化したものであると考えられる。

この様に、一旦冷却した後、再び温度を上昇させた場合、試料の状態はその熱履歴の影響を受け、成長直後の状態を再現することはできない。このことから、本装置のようなその場観察装置は、熱履歴によって状態の変化すると考えられる系において、成長時や成長直後、さらに、冷却時の状態変化における情報を収集できるという点で非常に有効であるといえる。

### 4.4 成長直後のSi基板上的GaPと本来のGaPとの比較

先に示した成長直後の700°CにおけるGaPからのスペクトルと本来のGaPとの比較を行い、波数の変化の原因について検討を行うことにする。

Si基板上的GaP及び、成長温度(700°C)におけるGaP基板からのラマンスペクトルを Fig. 4.5に示す。Si基板上的GaPの膜厚は300nmである。Si基板上に成長したGaPのフォノンの波数がGaPの本来(GaP基板)のフォノンの波数に比べ高波数側にシフトしていることがわかる。同時に、ピークの半値幅も大きくなっていることも大きな変化の一つである。

一般に、結晶性の劣化によってフォノンのピークの半値幅が増大することが知られており、Fig. 4.5における半値幅の増大は、先のX線回折等の結果を裏付けるものであると言える。

一方、波数のシフトも結晶性の劣化によるものと考えられなくもないが、以下に挙げる理由によりその可能性は無いものと考えている。

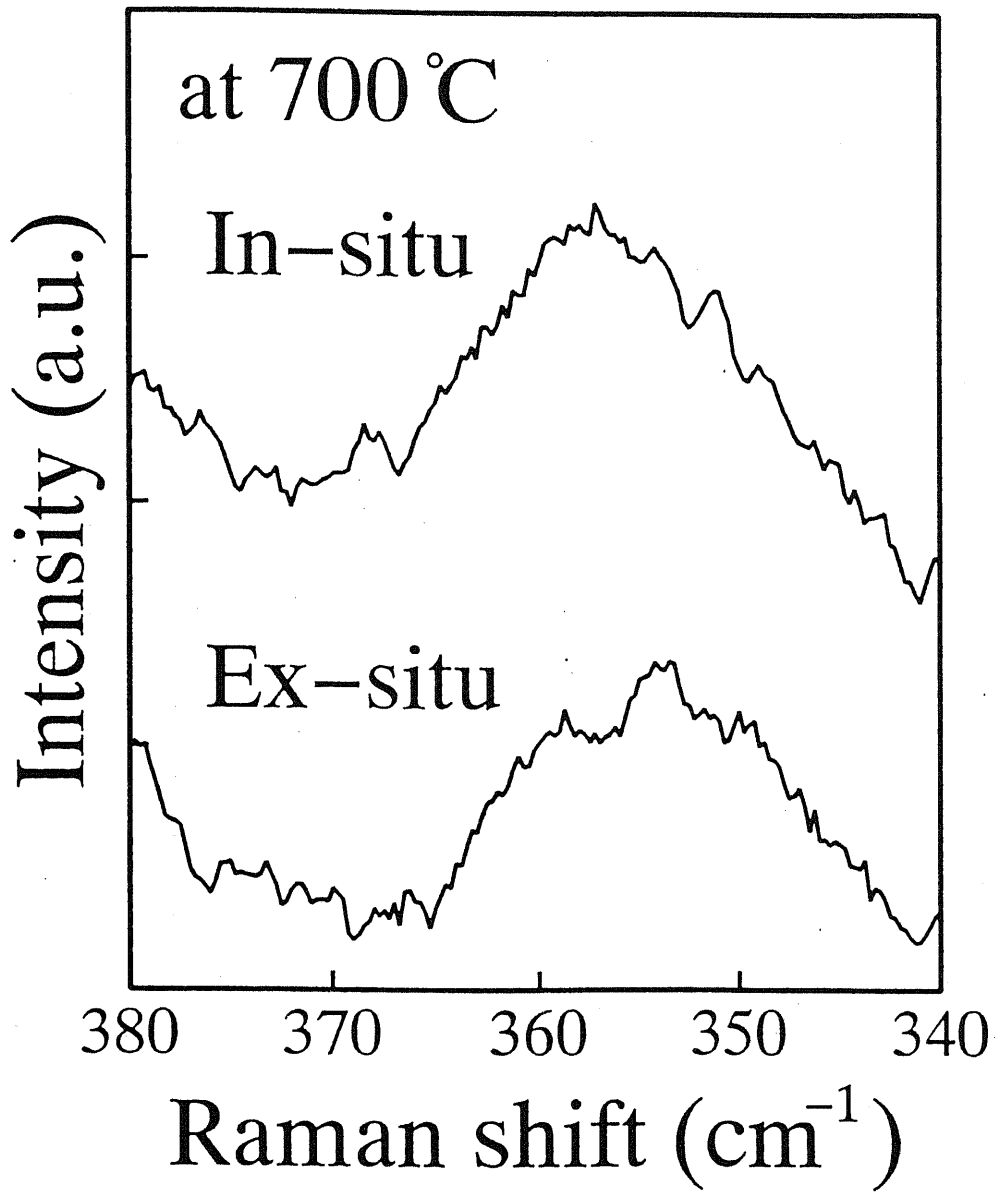


Fig. 4.4 成長直後と再度加熱した場合のラマンスペクトル

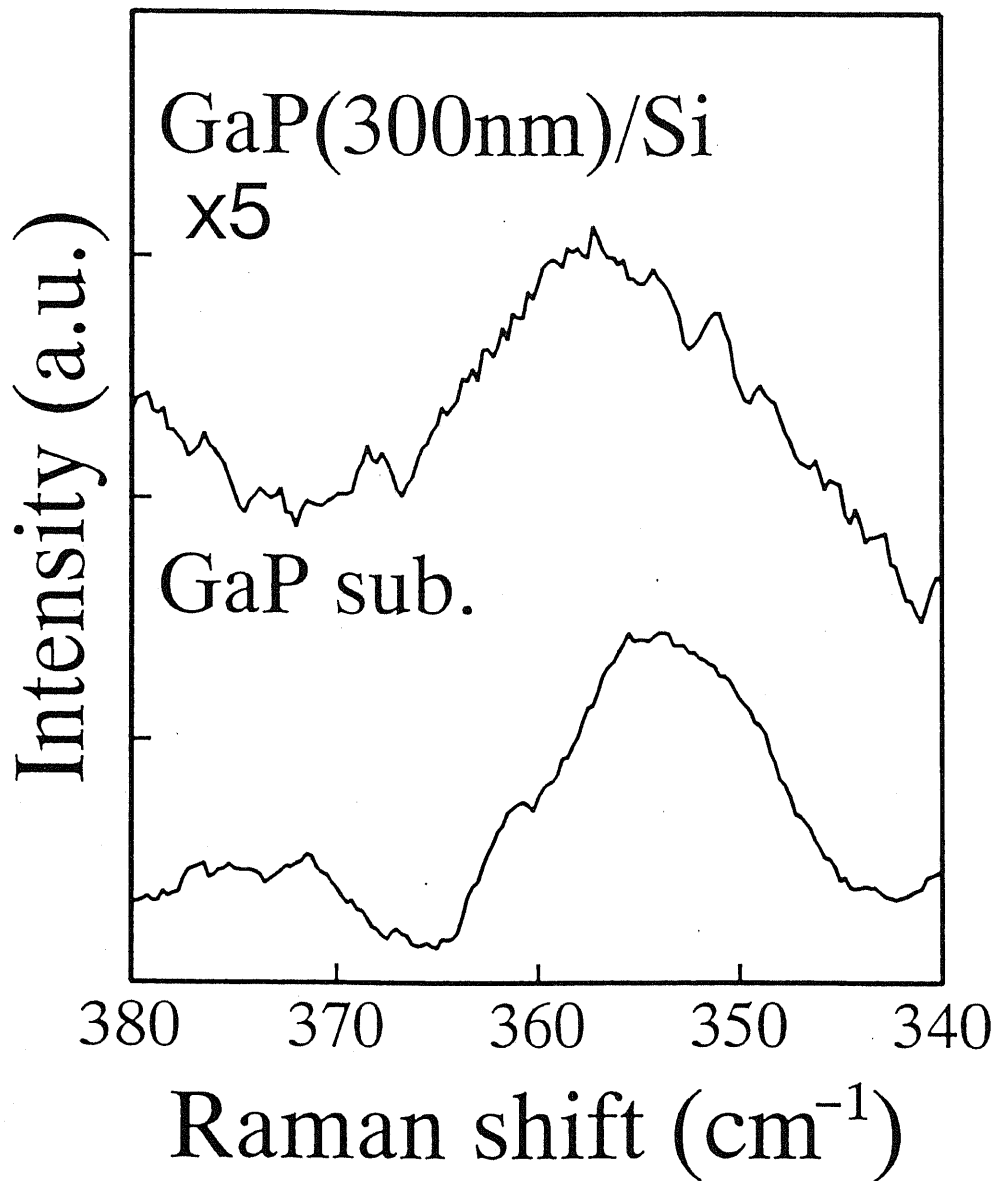


Fig. 4.5 厚さ 300nm の試料の成長直後と GaP 基板の成長温度でのラマン  
スペクトル



- 結晶性の劣化によるフォノンの波数シフトは“spatial correlation model”[38][39]で説明されており、そのモデルによれば波数シフトの方向は必ず低波数側へのシフトとなる。それに対し、今回得られた結果は逆の高波数側へのシフトである。
- “spatial correlation model”によると $k$ 空間での波数の分散がLOフォノンのように大きいモードに関しては波数シフトが顕著に現れ、今回対象としているTOフォノンのように分散が殆ど無いモードに関してはシフトしないという結果が導かれる。事実、イオン打ち込みによって結晶性を劣化させた試料において、ドーズ量が大きくなるにつれてLOフォノンの波数が低波数側にシフトするのに対し、TOフォノンの波数は殆ど変化しないという結果が報告されている[40]。
- 高波数側にシフトするという現象としてはp型不純物を高濃度にドーピングした試料において見られるFano効果が知られている[41][42]が、今回成長した試料には積極的な不純物の導入を行っていない点からみてもその可能性は無い。

以上より、今回測定されたTOフォノンの高波数側へのシフトはSiとGaPの格子定数差に起因するGaP薄膜中に蓄積した格子不整合歪によるものと考えられる。さらに、先に示した熱履歴による変化は歪の変化に対応するものであると考えられるため、その変化は熱履歴による歪の緩和を示しているといえる。

一方、GaPの厚さを $1\mu\text{m}$ とした試料における測定結果を同じくGaP基板の結果と同時に示したのがFig. 4.6である。この場合、厚さ300nmの場合とは異なって両者のピークに大きな違いは存在せず、格子歪は厚さが厚くなるにつれて完全に緩和することを示している。

一般に、格子不整合の存在するヘテロ構造においては、臨界膜厚までは基板の格子定数に薄膜側の物質の格子定数が整合するように、つまり、歪ながら成長し、臨界膜厚を越えると、転位が導入されその歪が緩和するとされている。Matthewsらによる臨界膜厚の理論[43]を用いれば、SiとGaPの場合の臨界膜厚は約100nm程度となる。このことを踏まえると、測定の結果はこの値の3倍程度の厚さにお

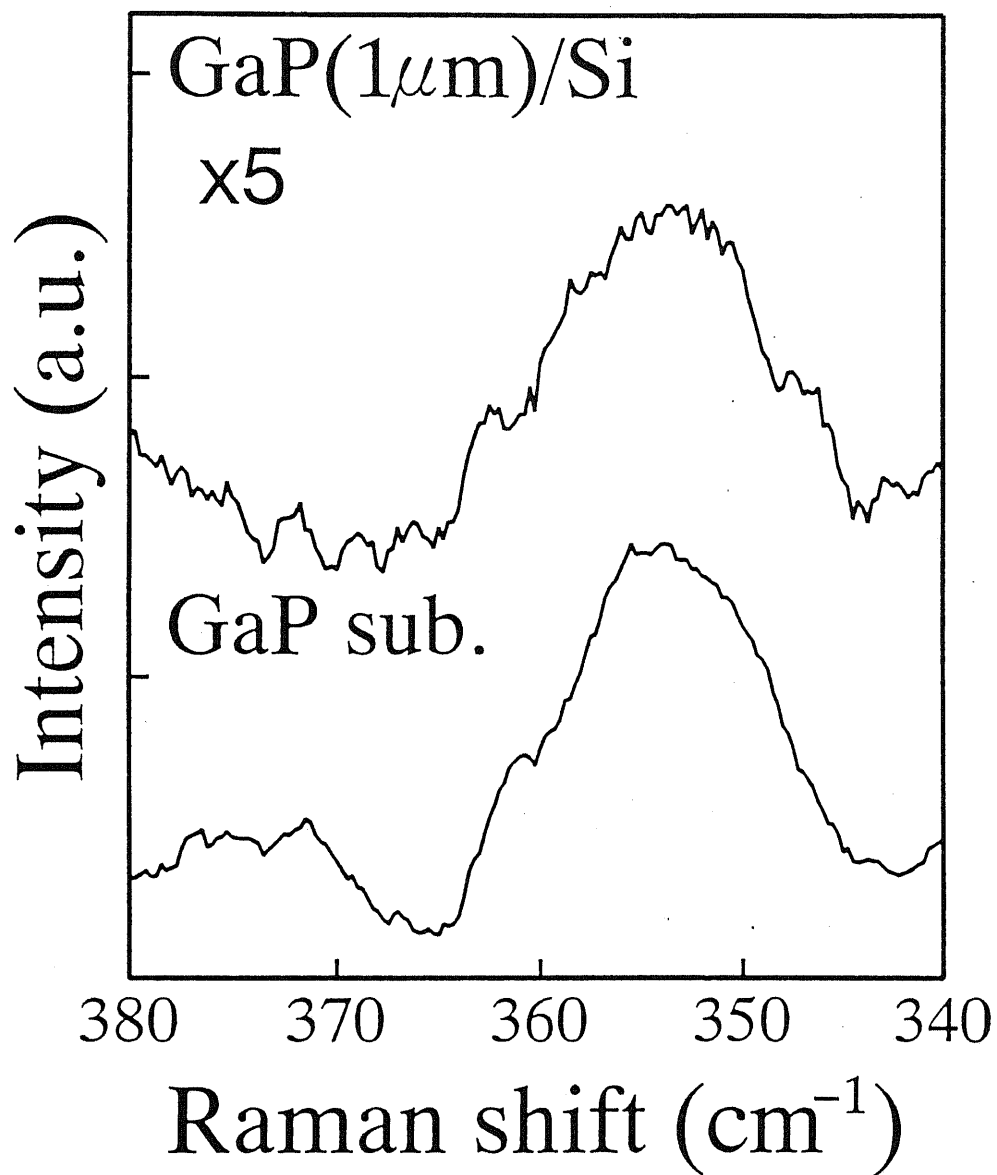


Fig. 4.6 厚さ  $1\mu\text{m}$  の試料の成長直後と GaP 基板の成長温度でのラマンスペクトル

いては格子不整合による歪は完全には緩和していないのに対し、10倍程度まで膜厚を厚くした時点では完全に緩和することを明らかにしたといえる。

#### 4.5 歪量の解析

ここでは、実際に、成長直後の GaP 膜中にどの程度の歪が蓄積していたのかを考察する。

波数のシフト量 ( $\Delta 1/\lambda$ ) と膜中に蓄積している応力  $\tau$  との関係は第2章で述べた理論より次の式で与えられることがわかる [14]。

$$\Delta \left( \frac{1}{\lambda} \right) = \frac{\tau}{2\pi c} \left\{ \frac{(p+2q)(s_{11}+2s_{12})}{3\omega_0} + \frac{rs_{44}}{6\omega_0} \right\}, \quad (4.1)$$

ここにおいて、 $c$ は光速、 $s_{11}$ 、 $s_{12}$ 、 $s_{44}$ は GaP の弾性コンプライアンス、 $\omega_0$ は無歪の場合におけるフォノンの周波数、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は変形ポテンシャル定数である。応力としては  $\langle 111 \rangle$  方向に垂直な平面 (基板面) に平行な二軸性の応力を仮定した。膜中に蓄積した応力の原因が Si 基板との相互作用によるものであることを考えるとこの仮定は妥当なものであるといえる。一方、その応力によって発生する基板面に平行方向の歪 ( $\epsilon_{\parallel}$ ) の大きさは、弾性定数を用いて

$$\epsilon_{\parallel} = \frac{4(s_{11}+2s_{12})+s_{44}}{6} \tau, \quad (4.2)$$

となる。

以上から、(4.1)、(4.2)式を用いれば、波数のシフト量から歪量を求めることができることになる。また、弾性コンプライアンス、フォノンの周波数の温度依存性はそれぞれ測定されており、さらに、デバイモデルのような簡単なモデルでは変形ポテンシャル定数は温度依存性を持たないことが予測されているので、室温における値を今回は用いた\*。先の Fig. 4.5の結果に应用した場合、GaP 薄膜中に蓄積した歪量は約0.3%となった。この値は、700°Cにおける格子定数差0.7%に比べると完全に無転位で成長した場合の歪と比べて歪が小さいということを意味している。このことは、膜厚が臨界膜厚の約3倍であり、すでに転位によって格子不整合歪が緩和していることに対応しているものと考えられる。しかし、膜厚が

\*この点については後の第5章でより詳しく扱う。

臨界膜厚の3倍程度であってもなお全歪のおよそ4割が残留しているということは、歪が臨界膜厚を越えても直ちに緩和してしまうのではなく、徐々に緩和してゆくことを示していると言える。

#### 4.6 斜め研磨による歪緩和の膜厚依存性

前節ではその場観察によって成長直後に蓄積している歪を観察し、その緩和についての考察を行った。ここではその場観察という観点からは離れるが、歪の緩和についてももう少し考察を進めるために斜め研磨による歪緩和の膜厚依存性について考えることにする。

使用した試料は Fig. 4.1 にそのスペクトルを示した試料と同じものを用いている。この試料は、成長温度が  $800^{\circ}\text{C}$  とこれまでの試料の成長温度に比べ  $100^{\circ}\text{C}$  高い温度となっており、Fig. 4.1 から分かるようにほぼ理想的な偏光特性を持った良好な結晶性を持った試料である。試料についての諸条件を Table 4.2 にまとめておく。室温での測定という点で熱歪の影響を受けており、その場観察から得られるほど純粋な歪緩和についての情報は得られないが、ある程度の目安としての意味は十分に持つと考えられる。

測定に際して、試料の表面は  $2^{\circ}$  の傾きで斜めに研磨され、その後 HCl によって表面のダメージ層を除去した。斜めに研磨することにより、Si との界面からの水平方向の距離 ( $l$ ) が膜厚 ( $t$ ) に対し  $t = l \cdot \tan(2^{\circ})$  の関係になる。その結果、 $l$  をわずかずつ変化させてラマンスペクトルを測定し歪の評価を行うことによって歪緩和の膜厚依存性が測定されるのである。無論、この研磨という処理によって歪の状態が変化することも考えられる。このような研磨の影響は GaAs や InP 基板による実験において深さ数十 nm 程度まで及んでいることが報告されており [44]、同じ III-V 族半導体である GaP においても同程度の影響が及んでいると考えられる。しかし、このような影響を除くためにも HCl によるエッチング処理を施しており、特に研磨の影響を受けた層についてはエッチング処理によって除去されていると考えている。また、測定に際しては励起光として  $514.5\text{nm}$  を用い、その入力パワーは  $60\text{mW}$  とし、プローブ光の大きさは直径  $20\mu\text{m}$  とした。

測定したラマンスペクトル (LO phonon) を Fig. 4.7 に示す。ピーク強度が界面

Table 4.2 斜め研磨に用いた GaP/Si 試料についての諸条件

Substrate	Si(111) with P
PCl <sub>3</sub> bubbler temperature	-5 °C
H <sub>2</sub> flow rate	100 SCCM
Source temperature	930 °C
Substrate temperature	800 °C
Growth time	30 min.
GaP layer thickness	3 μm

側から表面側に移動するのに従って徐々に大きくなっていること、また、ピークの位置がわずかではあるが徐々に低波数側にシフトしている様子が分かる。まず、強度が増加するのは次の理由によるものと説明される。ピークの強度( $I$ )は散乱強度に膜厚依存性がほとんど無いと仮定すれば、

$$I(t) = A \int_0^t I_{\text{in}} \exp(-\alpha t') \cdot \exp(-\alpha t') dt' \quad (4.3)$$

で表される。ここで $\alpha$ は測定波長における物質の吸収係数、 $t$ は試料の厚さ、 $A$ は適当な比例係数である。深さ $t'$ の位置において散乱されたラマン光の強度は、励起光強度 $I_{\text{in}} \exp(-\alpha t')$ に比例しているのであるが、再び表面に達するまでに $\exp(-\alpha t')$ の減衰を受けるということから式(4.3)は容易に理解されよう。この結果、 $I(t)$ は

$$I(t) = AI_{\text{in}} \frac{1}{2\alpha} \{1 - \exp(-2\alpha t)\} \quad (4.4)$$

となる。もし、吸収係数が小さく $2\alpha t \ll 1$ ならば $\exp(-2\alpha t) \approx 1 - 2\alpha t$ と近似できるので、式(4.4)は

$$I(t) = AI_{\text{in}} \cdot t \propto t \quad (4.5)$$

となり、膜厚に比例した強度特性が得られることになる。GaPの場合、514.5nmにおける吸収係数は $0.86 \times 10^3 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ である\*[45]ことから、膜厚が $3\mu\text{m}$ の今回の試料においては $2\alpha t = 0.516$ と1に比して十分小さいとは言えない。しかし、強度を膜厚に対してプロットしたFig. 4.8結果を見る限りにおいては、実際に膜厚に対して一次に比例した結果となっており、おおよそ式(4.5)に対応した結果が得られているものと理解できる。

一方、このようにGaPの吸収係数が比較的小さいという特性のため各スペクトルは常に膜厚の薄い部分の情報との重ね合わせとして現れることになる。そのため、Fig. 4.7から直接得られるピークのシフトから見積もられる歪量はその膜厚における歪とは異なってしまふ。そこで、ここでは各スペクトルから一段階薄い部分からのスペクトルとの差分を取ることによって斜め研磨した試料の表面からの散乱成分、つまり、その膜厚におけるGaP層の情報を抽出することにした。ピーク

\*この値は実際には入射光のエネルギーが2.4eVに対応する値であり、514.5nmの光に対する吸収係数とは厳密には一致しない。実際の値はこの値よりも大きい。

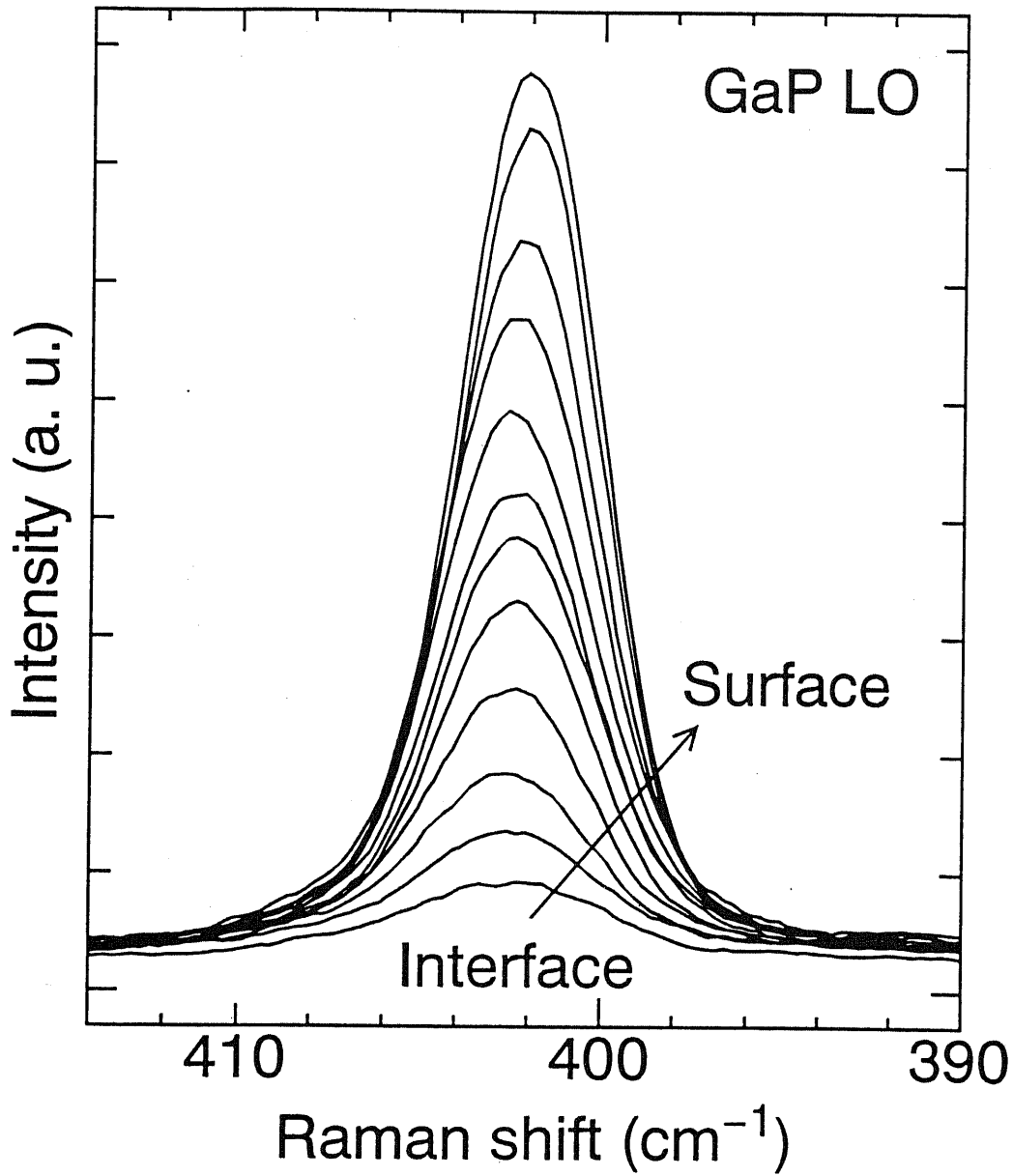


Fig. 4.7 斜め研磨した試料からのラマンスペクトル。下から順に界面から表面におけるラマンスペクトルを示す。

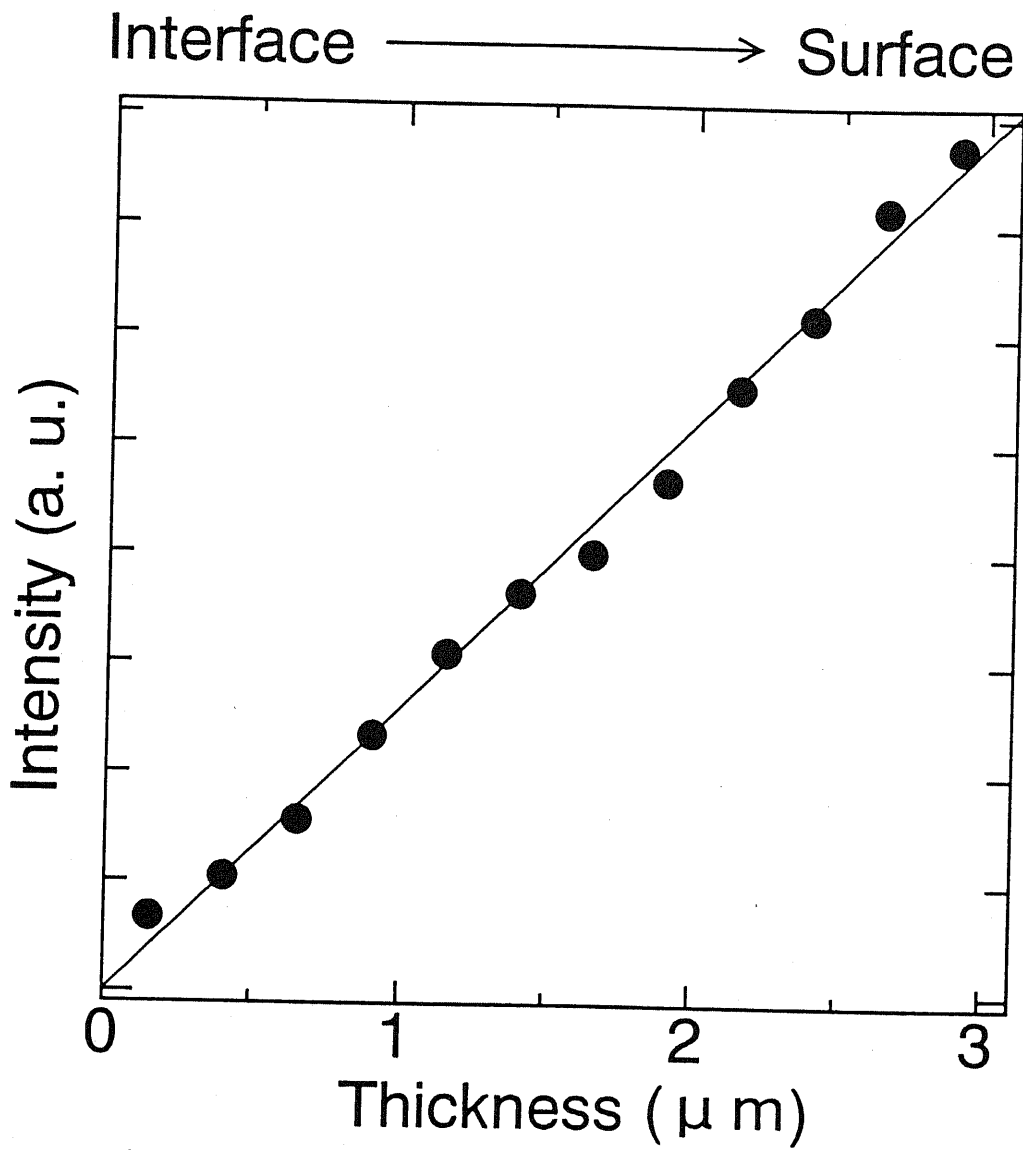


Fig. 4.8 斜め研磨した試料において測定されたLOフォノンピークの強度と膜厚との関係



強度が式(4.5)に従っているという結果を考慮すれば、このことは厳密に正しく、また、このような処理はGaAs/Siの系において斜めにGaAs層をエッチングして評価を行った例[46]においても行われており極めて妥当な処理である。この差分をとった結果をFig. 4.9に、また、これから得られたピーク位置と無歪のGaPのLOフォノンのピーク位置との差をFig. 4.10に示す。差分を取っているためS/N比が低下しピーク位置についての信頼度がかなり低くなっているが、Fig. 4.10を見る限りにおいては、膜厚方向について歪に分布があり、さらに膜厚がおおよそ $2\mu\text{m}$ の部分に大きな歪の変化が存在することが分かる。もしも、前節でみたように成長時に歪が完全に緩和していたなら、降温過程における熱歪によってピークの位置は表面付近で観察されている程度のシフトをすると考えられる<sup>†</sup>。言い替えれば、表面で観測されるシフト量以下のシフト量しか観察されない領域では成長時に歪が完全に緩和していなかったことを意味している。このことを測定結果に適用させると、測定結果は成長時には膜厚が $2\mu\text{m}$ を超えたあたりで転位が導入され歪が緩和したことを示している。この結果はさらに、前節において膜厚が大きい場合に観察されたような成長直後の歪の緩和は、膜全体には及んでいないことを示している<sup>‡</sup>。このような歪の分布はGaP/Si以外の系においても同様な報告が存在しており[46][47]、特異な現象ではないと考えられる。

また、表面付近におけるシフト量が小さいとはいえ、低波数側にシフトしていることは成長時に歪が全く緩和していなかった訳ではなく、ある程度(おおよその見積もりでは65%)緩和していることを示している。このことは前節でみたGaP層の厚さが300nmにおけるその場観察結果によく一致している。また、その後の $2\mu\text{m}$ での急激な緩和現象と同様な現象はInGaAs/GaAs系でも報告されており[48]、格子不整合転位の密度が小さいうちは相互作用が非常に弱いために緩和がなかなか進まないのに対し、ある程度膜厚が大きくなり転位密度も大きくなると転位の増殖作用により急激に緩和が進むものと解釈される。無論、その意味では緩和が急激に進む膜厚は成長条件、降温過程における降温速度といった条

<sup>†</sup>実際の値については次節を参照。

<sup>‡</sup>その場観察においてはプローブ光の波長が488nmと短く、さらに高温では侵入長が短くなるため比較的表面のみの情報を得ていると考えられる。

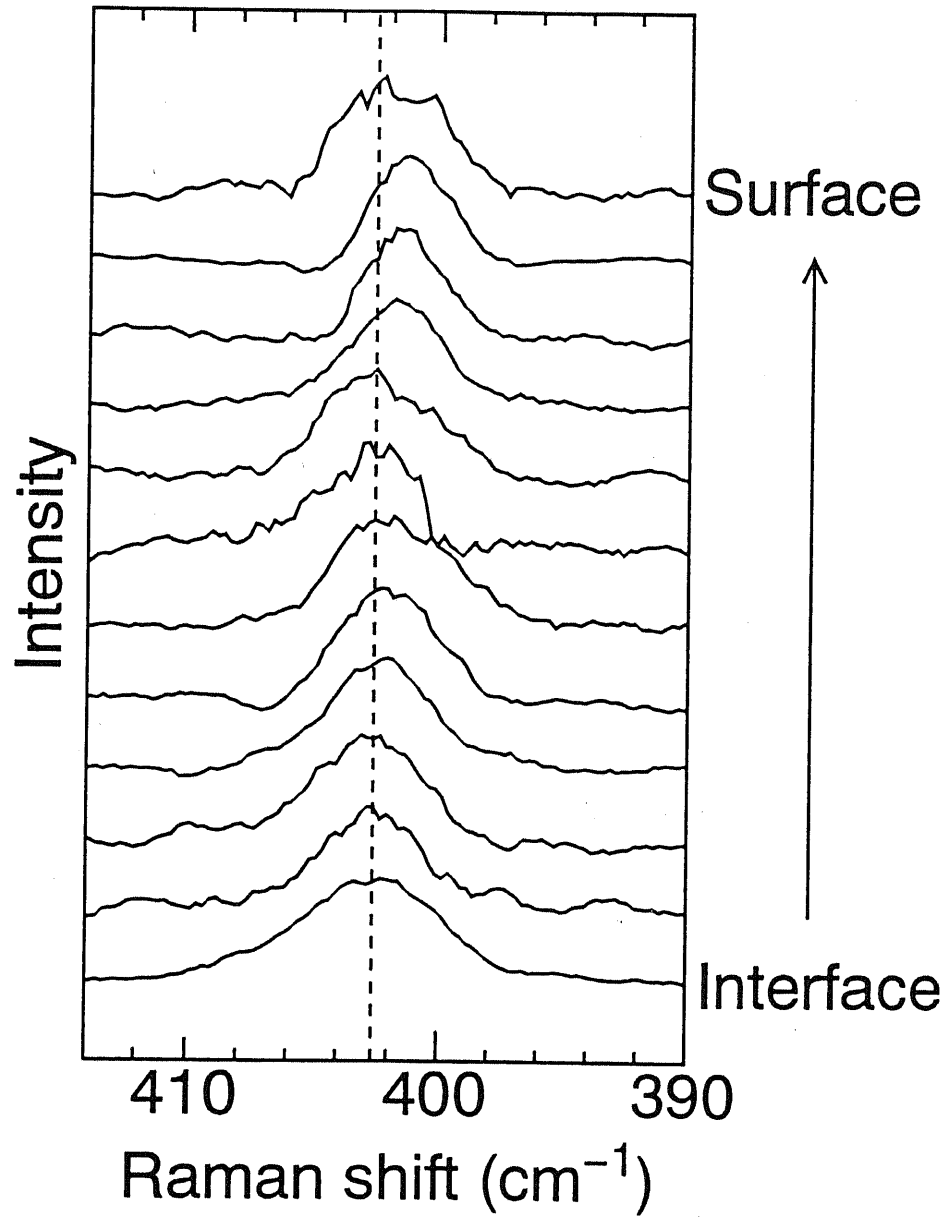


Fig. 4.9 各スペクトルから一段階薄い部分におけるスペクトルを差し引いた結果得られたスペクトル。各スペクトルは下が界面付近、上が表面付近になるように並んでいる。また、強度については全てのスペクトルがほぼ同じになるように調整されている。破線は無歪のGaPから得られるLOフォノンのピーク位置を示す。

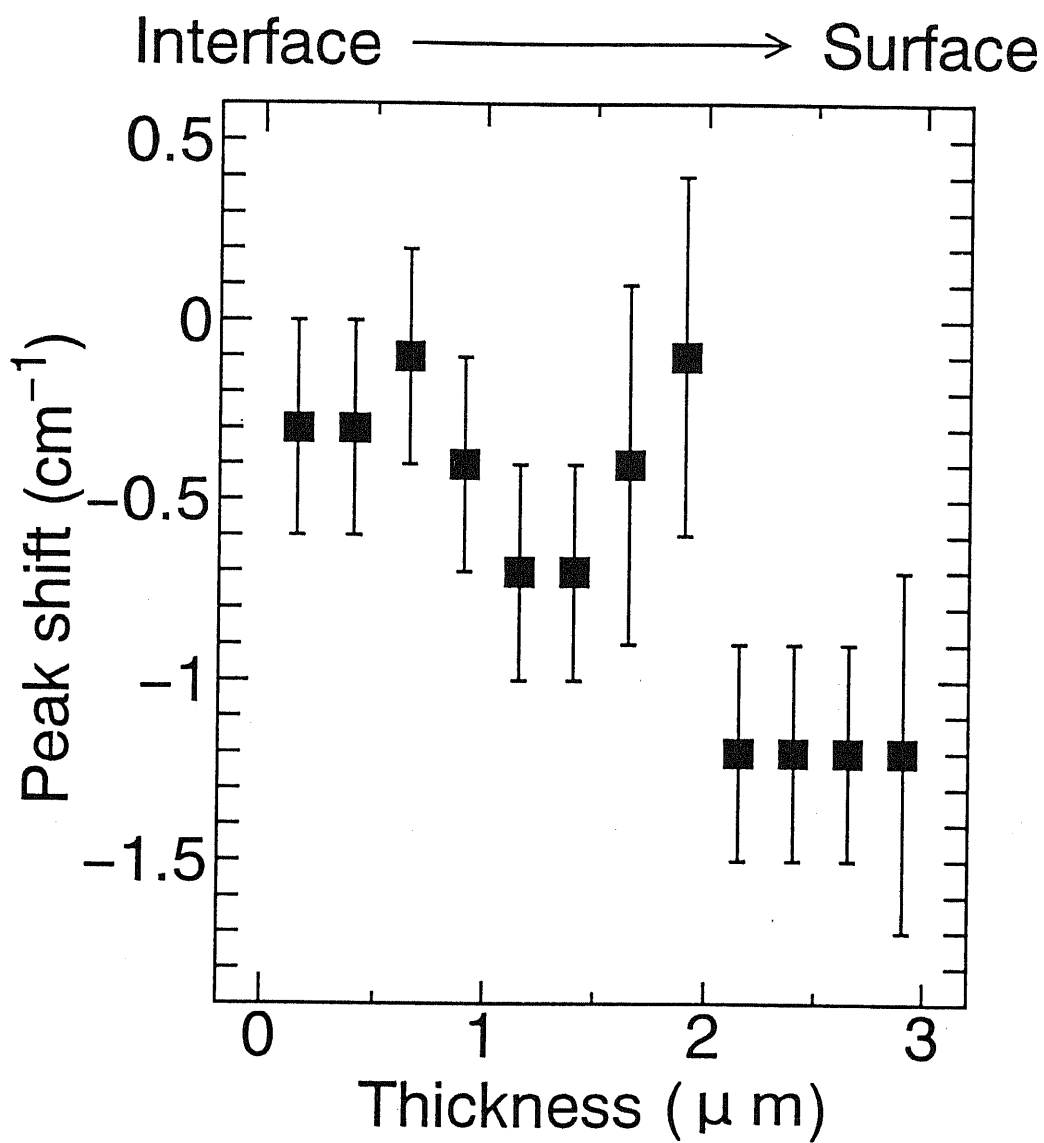


Fig. 4.10 無歪のGaPから得られるLOフォノンピークの位置との差。厚さ $0\mu\text{m}$ が界面、 $3\mu\text{m}$ が表面を意味する。

件によって変化することが予想される。

またその一方で、その場観察においては $1\mu\text{m}$ の時点で既に歪が完全緩和していたのに対し、成長温度が高く欠陥が導入され易いと考えられるのにもかかわらず、斜め研磨による結果は緩和が進んでいないことには矛盾が感じられる。この原因としては、次のようなものが考えられる。

1. 結晶性が $700^\circ\text{C}$ で成長させた場合に比べ大幅に改善され逆に欠陥が導入されにくくなった。
2. その場観察によって長時間高温にさらされたために歪の緩和が進んだ。このような現象は歪を緩和させる欠陥の移動速度といったパラメータを考慮した歪緩和の動的な解析[49][50]から説明される。先の急激な歪の緩和が時間の経過によって引き起こされたものと解釈できる。
3. S/N比の低下からピーク位置に誤差がかなり生じることを考慮して、とりあえず膜厚 $t = 1.7 \sim 2[\mu\text{m}]$ の領域の2点を(この2点については比較的ピーク形状が“汚い”ため、Error barが他よりも大きくなっていることから)無視すれば $0.75\mu\text{m}$ 付近から既に緩和現象が見られるとも解釈できる。

最後のピーク位置の読み違いを除いても、これらの原因は十分にその場観察との結果の食い違いの原因として考えられる。その意味では実際に $800^\circ\text{C}$ において成長させた膜についての実験が必要であると言える。

また注意すべきこととして、以上のような結果はあくまでも降温過程において発生する熱歪によって系が変化しないという過程の下で正しいものであることが挙げられる。このような実験が全く無意味ではないにしろ、少なくとも十分な注意を払った上での検討が必要であるとともに、その場観察とあわせて評価することが重要であると言える。

#### 4.7 降温過程における歪の変化

GaPの熱膨張係数はSiのそれに比べおよそ2.5倍も大きいため、成長温度から室温にまで温度を下げる過程において、熱膨張係数差に起因する熱歪がGaP膜中

に蓄積すると予想される。前節でも述べたように熱歪の影響を考える上ではその蓄積過程についても検討を加える必要があると言える。そこで熱歪の蓄積を検証するため、室温における厚さ  $1\mu\text{m}$  まで成長した GaP 膜からのラマンスペクトルを測定し、GaP 基板のピークとの比較を行った。その結果を Fig. 4.11 に示す。厚さ  $1\mu\text{m}$  の試料においては 4.4 で述べたように成長直後にはほとんど歪は蓄積していなかったのに対し、図に示したように室温で測定されたラマンスペクトルでは、Si 基板上的 GaP の TO フォノンのピークは GaP 基板のそれに比べ低波数側にシフトしており、GaP 膜中に伸張性の歪が蓄積していることがわかる。また、Fig. 4.12 に示す X 線回折から、Si 基板上的 GaP の (111) 面間隔が本来の GaP の面間隔に比べ小さくなっていることが確認された。このことは、基板面に対して平行方向の二軸性応力が加わっていることを意味している。つまり、この結果はラマンスペクトルから得られた結果を裏付けるものであり、確かに GaP 膜中に熱歪が蓄積していると言える。

さらに、この熱歪を定量的に解釈するため、熱膨張係数差によって GaP 膜中に蓄積される応力の温度変化を bi-metal model[56] により求めることにした。bi-metal model に基づいて膜中に蓄積される応力 ( $\tau$ ) を計算すると、 $\tau$  は次の式で与えられる [57]。

$$\tau = \frac{1}{\rho} \left\{ \frac{E_1 t_1^3 + E_2 t_2^3}{6t_1(t_1 + t_2)} + \frac{1}{2} E_1 t_1 \right\}, \quad (4.6)$$

ここにおいて、 $t_1$ 、 $t_2$  は各層の厚さ、 $E_1$ 、 $E_2$  は (111) 面に平行方向の二軸性応力に対する実効ヤング率を表しており、添え字の 1 は GaP を、2 は Si を示している。また、 $\rho$  は基板の曲率半径であり、次式で与えられる。

$$\rho = (t_1 + t_2) \left[ \frac{3(1+m)^2 + (1+mn)\{m^2 + (1/mn)\}}{6(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T(1+m)^2} \right], \quad (4.7)$$

ここで、 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$  はそれぞれの熱膨張係数、 $\Delta T$  は温度の変化量、 $m = t_1/t_2$ 、 $n = E_1/E_2$  である。実効ヤング率については第 2 章で述べた応力と歪の関係を用いることにより容易に求められ、

$$E_i = \frac{6}{4(s_{11} + 2s_{12}) + s_{44}} \quad (4.8)$$

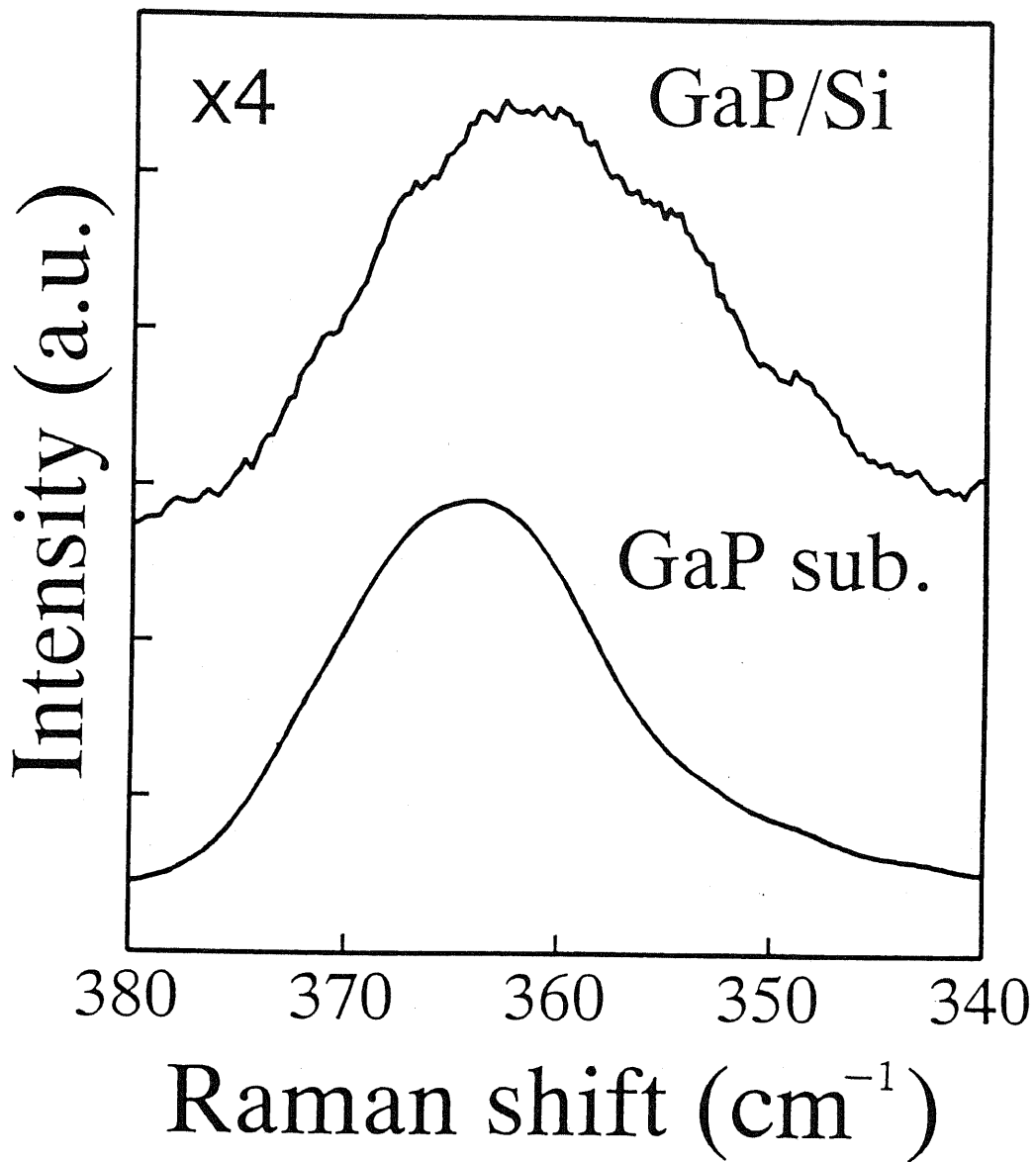


Fig. 4.11 厚さ 1 $\mu$ m の試料と GaP 基板の室温におけるラマンスペクトル

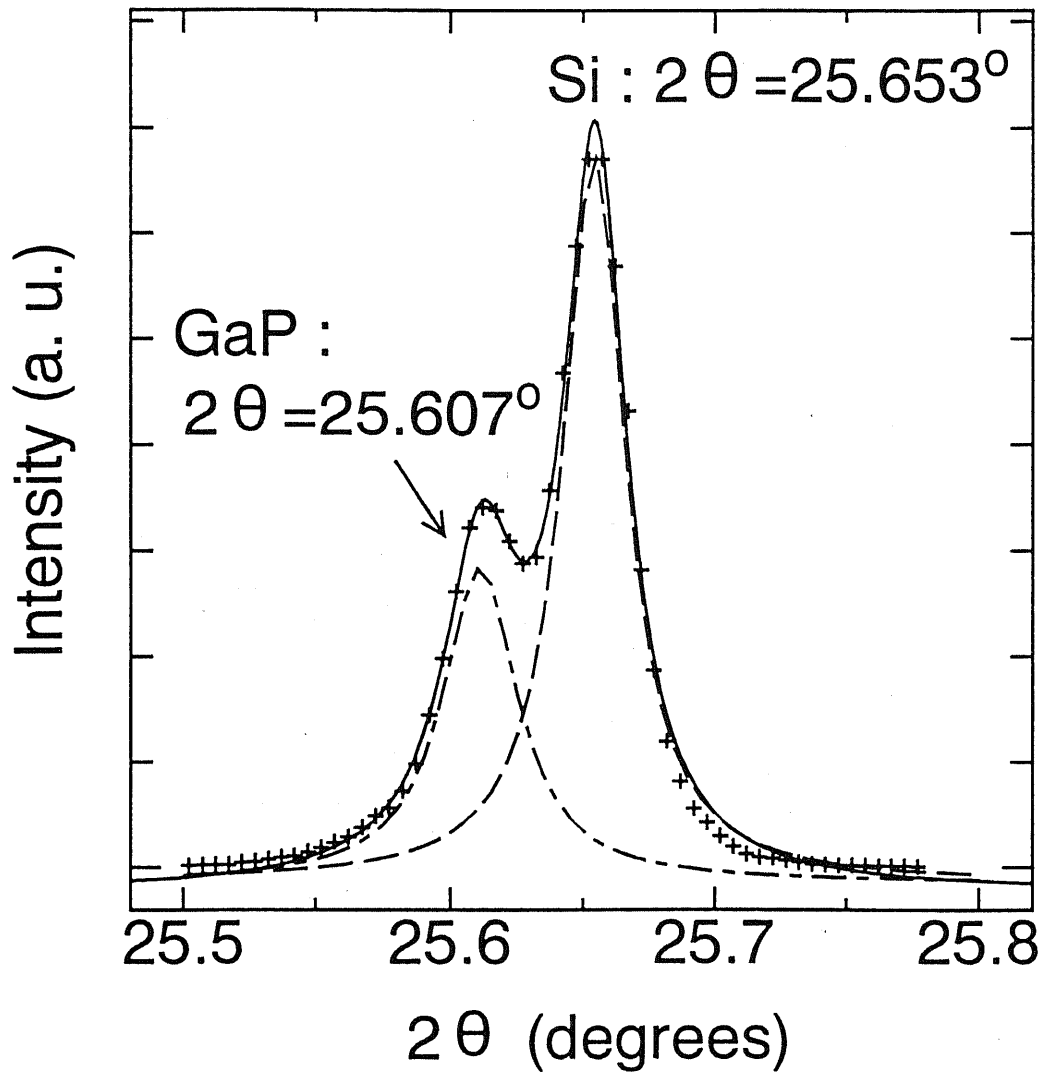


Fig. 4.12 厚さ  $1\mu\text{m}$  の試料の X 線回折像。X 線には  $\text{Cu-K}\beta$  線を使用している。実線は測定値、波線は測定値を基に最小二乗法によって求めた GaP と Si のピークを示す。本来の GaP では  $2\theta = 25.56^\circ$  となり、横方向の二軸性伸張応力により Si 基板上的 GaP の面間隔が小さくなっているのが確認できる。

Table 4.3 bi-metal modelによる熱歪の計算に用いた物性値

		GaP	Si
Elastic moduli ( $\times 10^{-13}$ dyn/cm <sup>2</sup> )	$s_{11} + 2s_{12}$	3.76 [50]	3.62 [51]
	$s_{44}$	14.2 [50]	12.50 [51]
Thermal expansion coefficient ( $\times 10^{-6}$ /deg.)	$\alpha$	5.91 [52]	2.56 [53]
Layer thickness ( $\mu$ m)	$t$	0.3	350
Dependence of phonons on stress ( $\times 10^{27}$ sec <sup>-2</sup> )	$p + 2q$	-31	—
	$r$	-2.6 [54]	—



で与えられる\*。

以上から、(4.6)、(4.7)式を用いて $\tau$ を求め、それを(4.1)式に代入することにより、熱歪によるフォノンのピーク位置のシフト量を見積もることができる。計算に際してはTable 4.3に示した値を用いた<sup>†</sup>。これらの値のうち、変形ポテンシャル定数の $p + 2q$ については

$$\gamma_0 = -\frac{p + 2q}{6\omega_0^2}, \quad (4.9)$$

を用いて値を求めている。ここにおいて、 $\gamma_0$ はTOフォノンの $\Gamma$ 点近傍におけるmode Grüneisen parameterであり、ここでは $\gamma_0 = 1.09$ [60]を用いた。

以上のようにして得られた熱歪によるTOフォノンのピーク位置のシフト量の温度依存性を実験結果とともにFig. 4.13に示す。ラマンスペクトルの測定は成長温度から100°C毎に測定した。成長直後には全く蓄積していなかった歪が温度を下げてゆくのに従って徐々に大きくなっている様子が実験結果から明らかになるとともに、その変化はbi-metal modelによって計算された値に良く一致していることがわかる。さらにこのことは同時に、GaP/Siの系においては熱歪の緩和は高温において顕著に生じず、降温過程において成長直後から徐々に蓄積されていくことを示している。

#### 4.8 まとめ

本章では、これまでほとんど報告のなかったCVD法におけるその場観察をラマン分光法を用いて行った結果について述べた。

まず、700°CでSi基板上に成長させた厚さ300nmのGaP薄膜において薄膜中の格子不整合歪の蓄積を観察した。GaPのTOフォノンのピークシフトから見積もられた歪の大きさは、GaPとSiの格子定数差から予想される大きさのおよそ4割程度であり、格子定数差から発生する歪の多くが成長直後に既に緩和していることを明らかにした。一方、厚さ1 $\mu$ mのGaPにおいては格子不整合歪は完全に緩和していることが観察され、以上のことは、膜中に蓄積する歪は成長中に膜厚が厚くなるのに従って徐々に緩和して行くことを示唆していると言える。

\*式(4.2)からもこの式は得られるが、文献[58]にはより一般的な詳しい記述がある。

<sup>†</sup>本研究で用いた物性値の多くは文献[59]によっている。

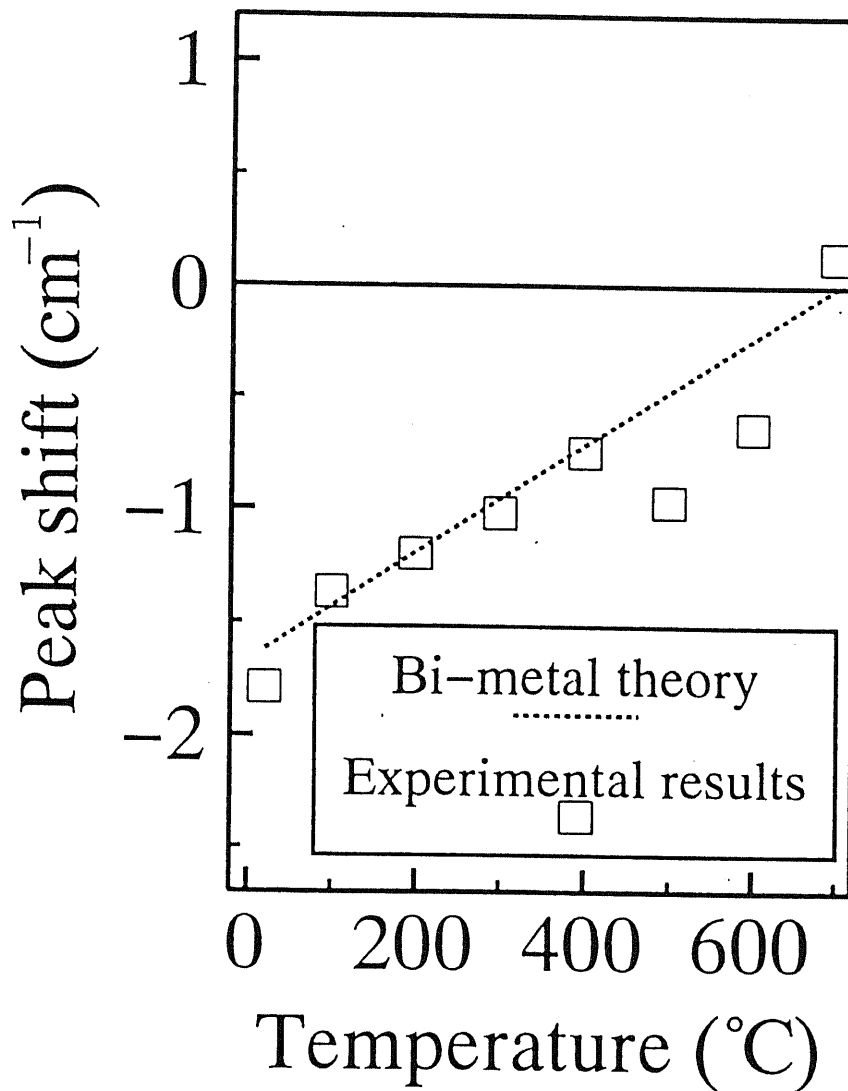


Fig. 4.13 降温過程における TO フォノンのシフト量の温度依存性。波線は bi-metal model から見積もられたシフト量の温度依存性を示す。

また、800°Cで成長させた試料について斜め研磨による膜厚方向についての歪の分布を測定した。その結果、界面付近では成長直後に歪は緩和してはいるが完全に歪は緩和していないことが確認され、その場観察によって得られた結果に一致する結果が得られた。一方、表面付近では歪が完全に緩和しており、熱膨張係数差から生じる熱歪の蓄積が見られた。しかし、その歪は膜厚方向について分布しており、その場観察で観察された歪の緩和は比較的表面のみで生じている現象であることが確認され、また、ある膜厚で歪は急激に緩和する現象であると結論出来た。

さらに、700°Cで成長させた試料のうち厚さ1 $\mu$ mの試料については、熱膨張係数差から発生すると考えられる熱歪の蓄積過程を観察するため、成長後から100°C毎にGaP膜中に蓄積している歪によるフォノンの波数シフトの変化を測定した。その結果、bi-metal modelから予想される歪から見積もられるフォノンの波数シフト量に良く一致したシフトが観測され、成長後の降温過程において、GaP/Siの系では熱歪は高温でもほとんど緩和せず、冷却直後から徐々に蓄積していることが確認された。

## 第5章 変形ポテンシャル定数の温度依存性

### 5.1 はじめに

前章までに扱った歪に関する議論は、変形ポテンシャル定数の温度依存性が無いものとして議論を進めてきた。しかし、元来、変形ポテンシャル定数は結晶のポテンシャルエネルギーの持つ非調和項から生じるものであることから、さらに高次の非調和項の存在によって温度依存性が生じる可能性がある。その一方で、変形ポテンシャル定数に密接に関係している\*mode Grüneisen 定数の各モードの平均的な値である Grüneisen 定数の温度依存性<sup>†</sup>は古くから測定されており、その理論的な検討も行われている [61][62]。しかし、各 mode Grüneisen 定数の温度依存性については筆者の知る限りにおいてはほとんどわかっていない。仮に温度依存性が存在するならば、実際の計算に使用される値は室温における値であるため、温度依存性を完全に無視するのは高温領域において大きな誤差を生む可能性を持っている。このような理由から、本実験のように比較的広い温度領域にわたる歪の評価を行う際には、変形ポテンシャル定数の温度依存性を知る必要性が生じる。

しかし、このような高次の非調和項を扱った実験結果はかなり限られた物質<sup>‡</sup>についてしか存在しておらず、多くの物質についてはほとんど報告がないというのが現状である。さらに、歪の測定においては必ず変形ポテンシャル定数を利用するラマン分光測定においても、高温における測定の例が少ない為、変形ポテンシャル定数の温度依存性に関する報告は皆無である。逆にいえば、本実験で比較的大きな試料を制御良く温度設定できる測定装置ができてはじめて測定が可能となったものであるともいえる。

本章では、実験的に変形ポテンシャル定数の温度依存性を測定する方法を提案するとともに、その実験結果について述べる。さらに、その実験結果について4

\*具体的には Eq. (4.9) 参照

<sup>†</sup>Grüneisen 定数の各モードの平均というのは、単なる平均ではなく各モードの比熱に対する寄与によって重み付けされている。そのため、重み付け関数(例えばアインシュタインの比熱関数： $1/(\exp(h\omega/kT) - 1)$ )の温度依存性及び各 mode Grüneisen 定数の値によって Grüneisen 定数には温度依存性が生じることが知られている。

<sup>‡</sup>例えば Au、Ag、Cu 等の金属

次の非調和項まで考慮した疑似調和 (quasi-harmonic) 近似を用いて簡単な理論的検討を行っている。

## 5.2 測定の実験原理

ここでは、変形ポテンシャル定数の温度依存性を実験的に求める方法について述べる。

前章で示した(4.1)、(4.2)式をみると、フォノンの波数シフトと変形ポテンシャル定数、歪量には、次のような関係があることがわかる。

$$(\text{波数シフト}) \propto (\text{変形ポテンシャル定数}) \times (\text{歪量}) \quad (5.1)$$

ここにおける比例係数は、弾性定数及びフォノンの周波数によって決まるが、この係数の温度依存性は無視し得る程度であることがわかっており\*、ここでは特に言及しないこととする。この関係式から明らかのように、歪量を一定に保った試料を用意すれば、その試料における波数シフトの温度依存性が変形ポテンシャル定数の温度依存性になっていることがわかる。

本実験では、試料に一定の歪量を与える装置として Fig. 5.1 に示した装置を作製した。凹凸の同じ曲率半径を持った石英性のシリンドリカルレンズの間に試料を挟み込むことにより試料を曲げ、歪を発生させている。レンズおよび試料の挟み込みにはステンレスのブロックを用いている。無論この場合、石英製のレンズとそのレンズを挟み込んでいるステンレスとの熱膨張係数の違いから、挟み込んでいるレンズ間の距離が変化し、歪量が温度によって変化してしまうことが心配される。

事実、石英ガラス及びステンレス鋼の熱膨張係数はそれぞれ  $0.4 \times 10^{-6}$ 、 $16.4 \times 10^{-6}$  [1/deg.] [63] であり、かなり大きさに差がある。本実験では室温から  $500^\circ\text{C}$  までの温度領域で測定を行っていること、装置の大きさが縦横長さともおよそ 10mm であることに基づいて、この熱膨張係数差から生じる歪の変化量を計算することを試みた。その結果、 $500^\circ\text{C}$  においてレンズと試料の間に生じる隙間はわずかに  $80\mu\text{m}$

\* おおよそ、室温と  $500^\circ\text{C}$  の間で数パーセントの程度である上、測定可能な値であるので補正も可能である

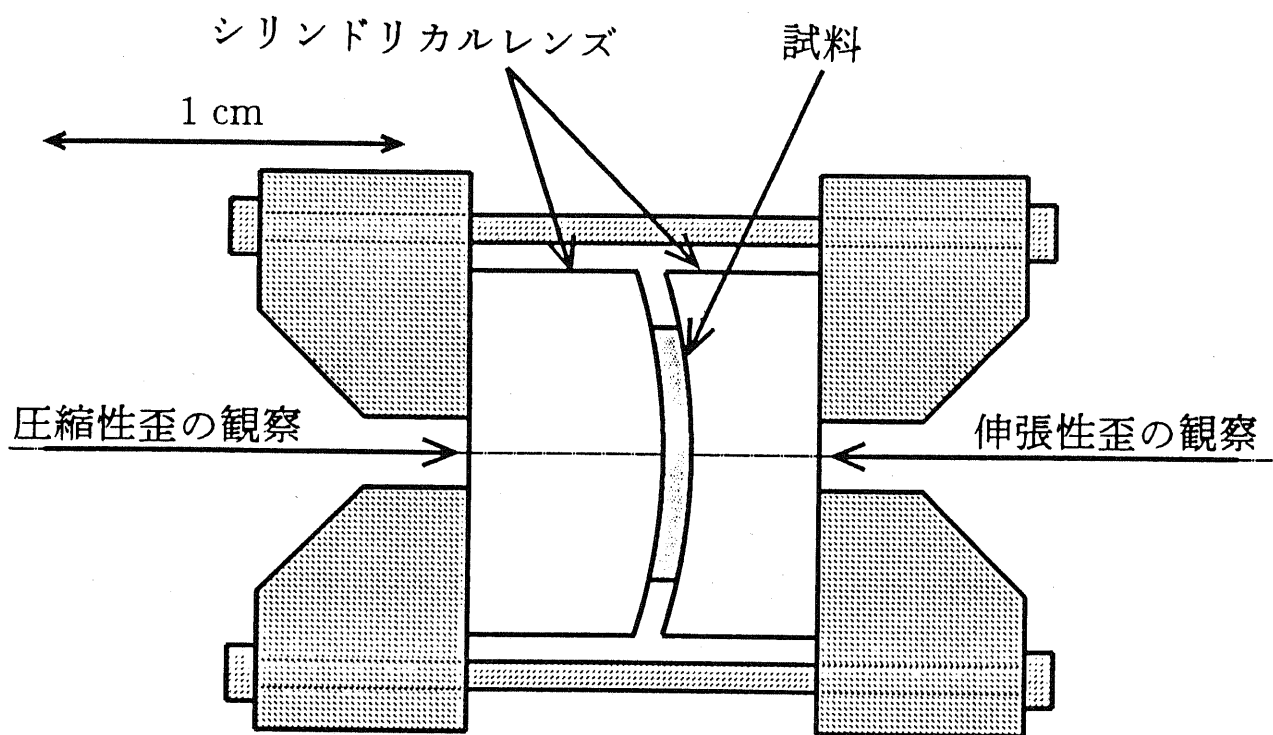


Fig. 5.1 試料に歪を与える装置の構造図

程度と非常に小さいながら、歪量は室温時に比べて約25%程度減少することが分かった。室温時に与えた歪の代表的な値が0.17%であるから、このことは500°Cでは0.13%になることを意味している。温度変化によってこのようにして発生する歪の変化量は今回測定した温度範囲においては、前章で述べた測定器の誤差範囲内に収まる程度ではあるが、今回のようにわずかな変化量を見いだす目的には決して無視できるものではない。

そこで、本実験ではこのように生じる歪の変化をできる限り小さくするために、レンズの締め付け用ネジにスプリングワッシャを挿入した。このスプリングによりレンズと試料に生じる隙間を吸収するのである。吸収すべき隙間はわずかに80 $\mu\text{m}$ 程度であるうえ、500°C程度ではステンレスの弾性は十分に期待できるため、歪の変化の抑制に大きな効果があると考えられる。

さらに、構成材料がすべてこの温度範囲においては熱的に安定な物で構成されているため、この装置そのものが応力によって変形することも考えられず、以上のことから歪量一定の条件を満足しているといえる。

温度依存性の測定には、この装置を直接炉の中に設置し、レンズ越しにレーザー光を入射し試料を観察した。

本来ならば、ヘテロ構造中の歪を評価する上でGaPに対してこの実験を行うべきであるが、まずは、半導体の代表的な物質であり、物性定数が良く測定されており、なおかつ、この様な曲げ応力に耐えられる物質であるSiを用いて測定を行うことにした。また、結果の再現性をみるため歪を加える方向、つまり、曲げ方向を $\langle 100 \rangle$ 方向と $\langle 110 \rangle$ 方向のもの2つについて測定を行った。

実際に測定された試料についての諸条件をTable 5.1にまとめておく。

### 5.3 実験結果

圧縮性の歪が $\langle 110 \rangle$ 方向に加えられている側に対して測定を行った結果をFig. 5.2に示す。このスペクトルから、圧縮性の歪により高波数側にピーク位置がシフトしているのが確認できる。シフト量に関しても理論から得られる値と誤差範囲内で一致している。ラマンシフトの温度依存性をFig. 5.3に、また、無歪の場合からのシフト量の温度依存性をFig. 5.4に示す。温度が高くなるにつれ低波数側に

Table 5.1 変形ポテンシャル定数の温度依存性測定に用いた諸条件

試料	Si(100) 基板
厚さ	$t = 300\mu\text{m}$
曲率半径	$\rho = 85.6\text{mm}$
歪 ( $t/2\rho$ )	0.175%
歪方向	$\langle 100 \rangle$ 方向 · $\langle 110 \rangle$ 方向
測定範囲	室温~500°C



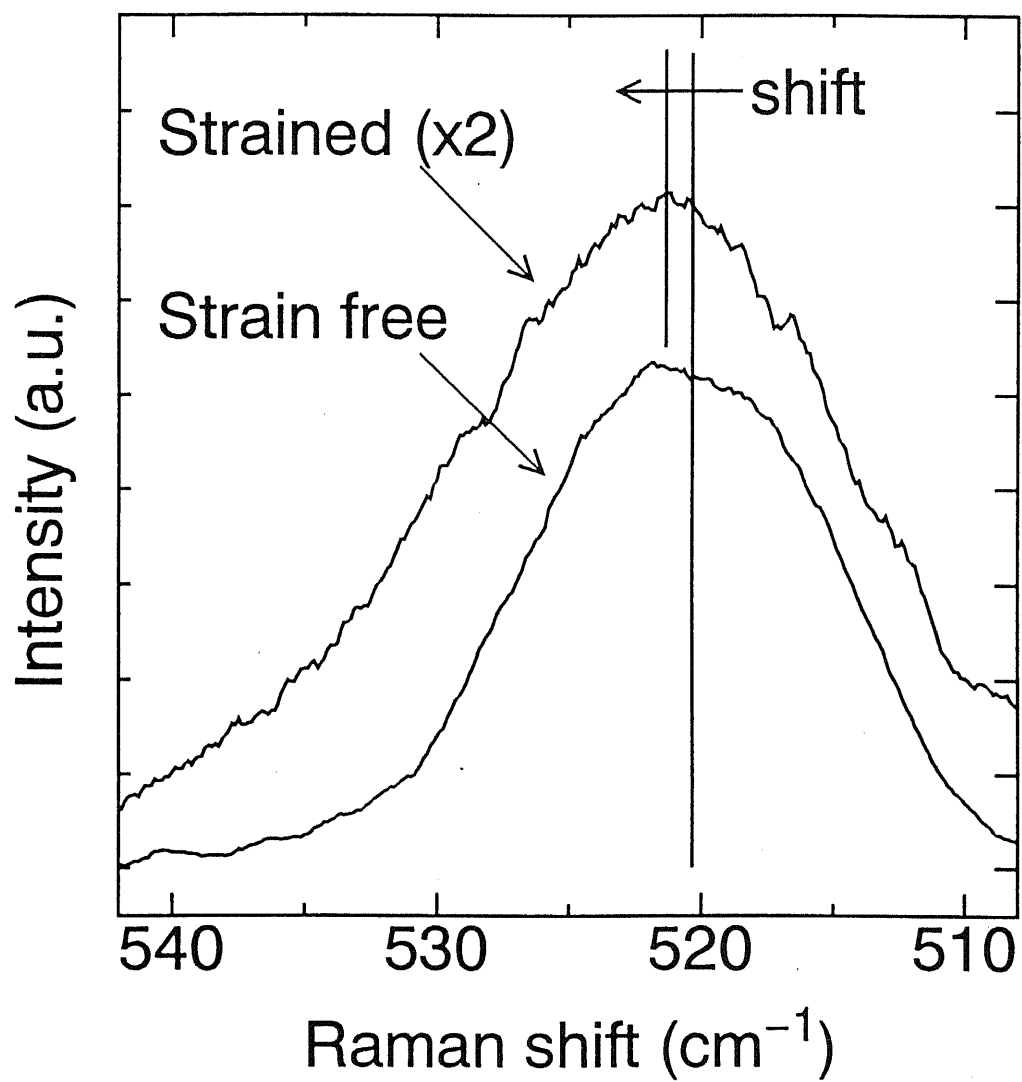


Fig. 5.2 無歪の試料と圧縮性歪を受けた試料のラマンスペクトル。歪は  $\langle 110 \rangle$  方向に加えられている。

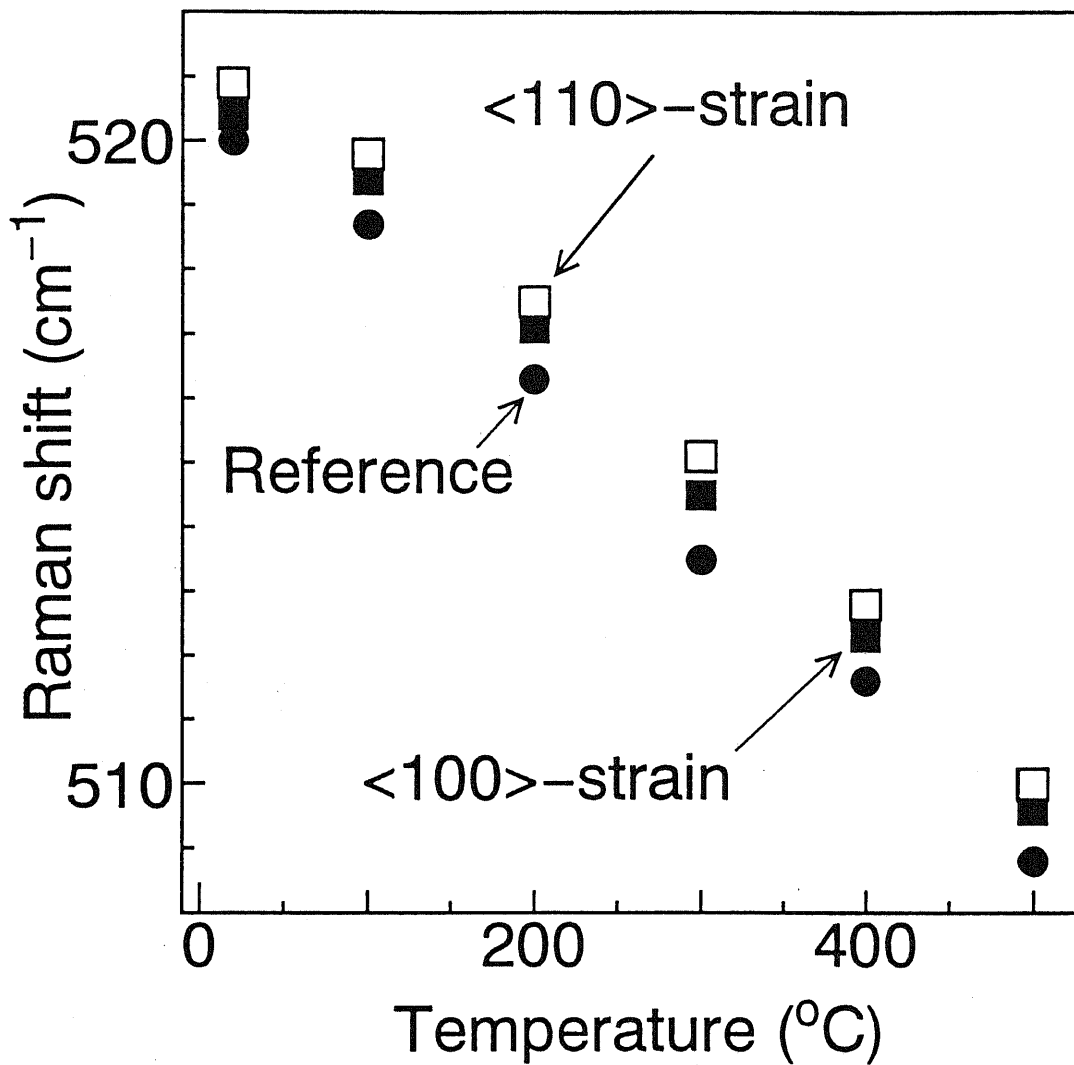


Fig. 5.3 ラマンシフトの温度依存性。黒丸が無歪の場合のラマンシフトの温度依存性を示し、白四角と黒四角はそれぞれ<110>方向と<100>方向の歪を加えた場合を示す。

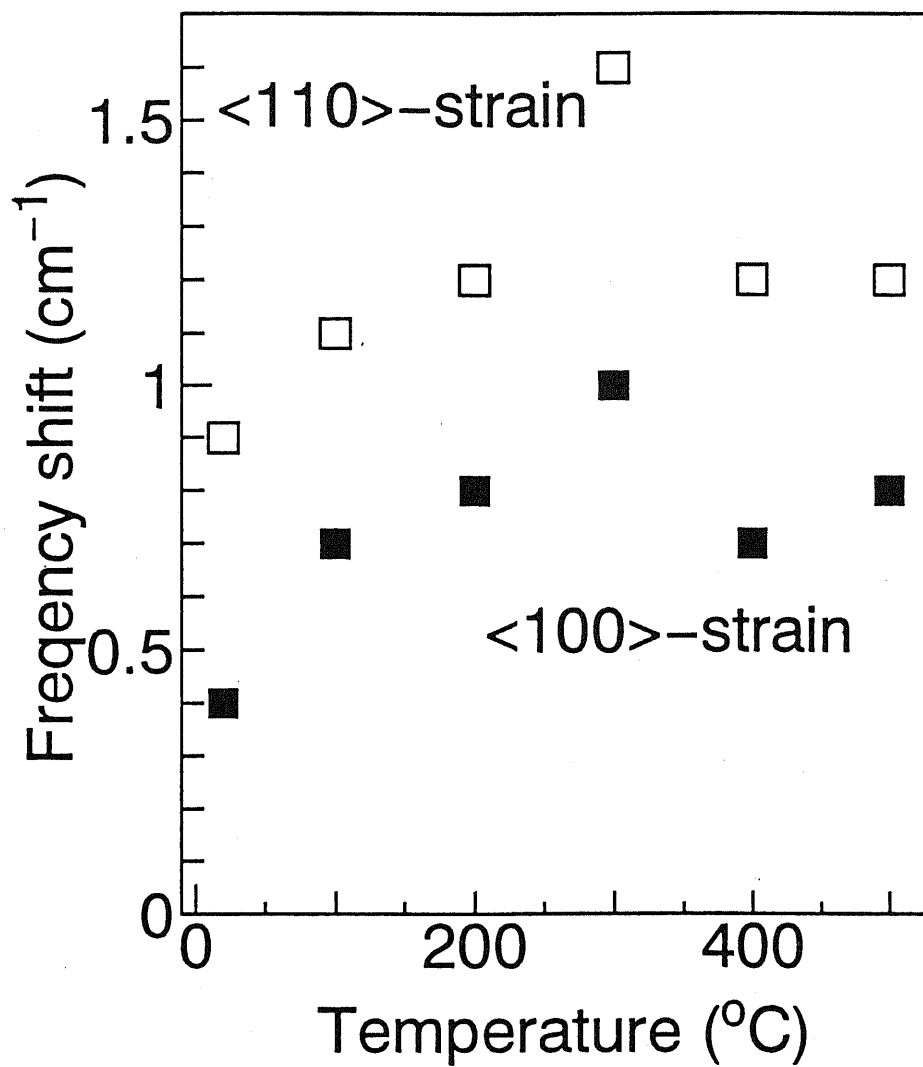


Fig. 5.4 歪による波数シフトの温度依存性。白四角と黒四角はそれぞれ  $\langle 110 \rangle$  方向と  $\langle 100 \rangle$  方向の歪を加えた場合を示す。

ピーク位置はシフトしてゆくにもかかわらず、常に歪を加えられた試料のラマンシフトのピーク位置は無歪の場合に比べて高波数側にシフトしていることが分かるとともに、Fig. 5.4からは曲げ方向によってシフト量そのものの大きさが異なっているが、方向によらずシフト量は温度が上昇するのに従って徐々に増加する傾向にあることがわかる。つまり、変形ポテンシャル定数は温度の上昇に従って増加するものと結論される。

また、シフト量が異なるのは次のように説明される。

今回測定されているSiのLOフォノンについて第2章で述べたのと同様な方法を用いて(4.1)式に対応する式を求めると歪方向にかかわらず、

$$\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \frac{1}{2\pi c} \left\{ \frac{ps_{12} + q(s_{11} + s_{12})}{2\omega_0} \right\} \tau \quad (5.2)$$

となる。ここにおいて $c$ は光速、 $\omega_0$ は無歪時のフォノンの周波数、 $s_{ij}$ は弾性コンプライアンス、 $\tau$ は生じる応力であり、 $p$ 、 $q$ が今回の測定対象である変形ポテンシャル定数である。

一方、(4.2)式に対応する式を求めると歪方向によって異なった結果が得られ、

$$\varepsilon_{110} = \left[ \frac{1}{2}(s_{11} + s_{12}) + \frac{1}{4}s_{44} \right] \tau \equiv \frac{1}{E_{110}} \tau \quad (5.3)$$

$$\varepsilon_{100} = s_{11} \tau \equiv \frac{1}{E_{100}} \tau \quad (5.4)$$

となる。これより、(5.3)、(5.4)式から同じ大きさの歪を与えた場合においても応力の大きさが異なり、シフト量が異なることは容易に理解される。また同時に、(5.2)~(5.4)式から、両者のシフト量の比は $E_{110}/E_{100}$ に等しく0.77程度になること、また $E_{110}$ 、 $E_{100}$ はほとんど同じ温度依存性を有することからシフト量の比は温度によらずほぼ一定であることも予想される。実験結果をみると、シフト量の比は温度によらずほぼ一定の0.6となり、大きさそのものは多少異なるが温度依存性がないという点でこの予想に一致する。大きさが異なったのは試料の挟み込みの際の曲がり具合に両試料間にわずかに差が発生したためであると予想されるが、この程度の差は実験的にも避けられないものと考えている。

以下では、この実験結果から得られた温度依存性の理論的な検討を加えることにする。

#### 5.4 温度依存性の理論的検討

ここでは、実験によって求められた温度依存性に対して簡単な理論的な検討を加えることにする。

3次元的な実際の結晶を扱うのは非常に複雑であるうえ見通しが悪くなるので、Fig. 5.5に示すような最も簡単な一次元原子鎖モデルを考えることにする。このモデルに対し、非調和項を考慮するためには最近接原子との相互作用によるポテンシャルエネルギー $\phi(r)$ を次のように仮定すれば良い。

$$\phi(r) = cr^2 - gr^3 - fr^4 - \dots \quad (5.5)$$

ここで $r$ は0Kにおける平衡点を原点とした位置を示す変数であり、3次以上の部分が非調和項である。

一旦、ポテンシャルエネルギーがこのような形をしていることから離れ、文献[64]の表式に従って、一般的な関数として以下は考察を進めよう。ポテンシャルエネルギーに対して、通常の調和振子のバネ定数に対応するものが $(d^2/dr^2)\phi$ (以下(')は $d/dr$ を意味する)で表されることを用いれば、原子の振動周波数 $\omega$ は、

$$\omega = \sqrt{\frac{2\phi''(r_0)}{M}} \lambda(k) \quad (5.6)$$

で与えられる。ここで $M$ は原子の質量、 $\lambda(k)$ は周波数の波数依存を与える無次元量であり、 $r_0$ は温度 $T$ における平衡点である。有限温度における平衡点は、自由エネルギーが最低になるような位置に決まり、一般の物質では0Kにおける平衡点とは異なった値となる\*。そこで、0Kにおける平衡点を $r_0$ とすれば、 $r_0$ は次のように表すことができる。

$$r_0 = (1 + \delta)r_0 \quad (5.7)$$

ここで $\delta$ は $r_0$ からのずれを表す歪量であり、熱膨張による平衡位置の変化いわゆる熱的歪と、外力による歪の両方を含んだものである。

(5.6)式に(5.7)式を代入し、 $\delta$ の2次まで項について展開すると、

$$\omega = \sqrt{\frac{2\phi''}{M}} \lambda + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\phi''}{M}} \lambda \frac{\phi'''}{\phi''} \delta r_0 + \frac{1}{2!} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\phi''}{M}} \lambda \left\{ \frac{\phi''''}{\phi''} - \frac{1}{2} \left( \frac{\phi'''}{\phi''} \right)^2 \right\} (\delta r_0)^2 \quad (5.8)$$

\*この現象が熱膨張である

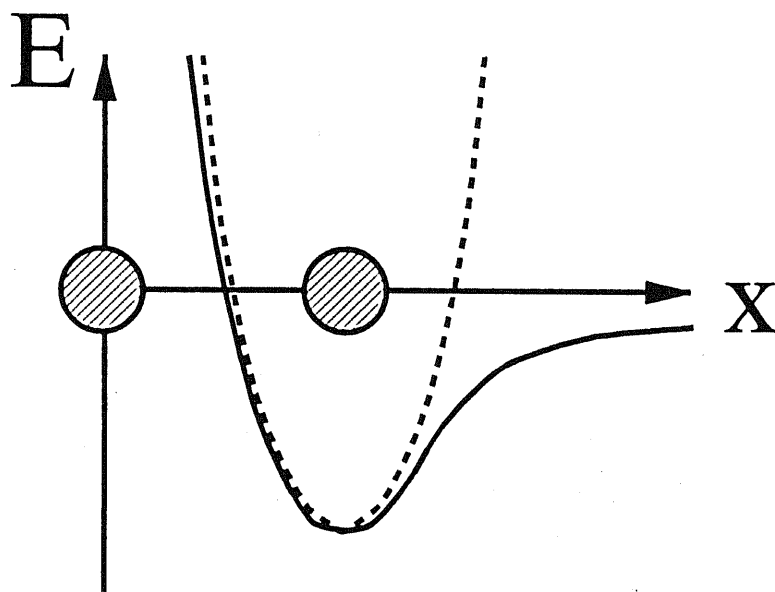
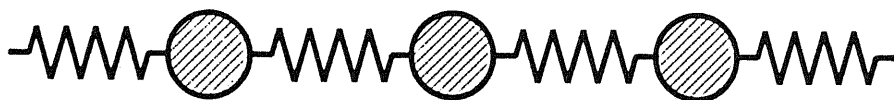


Fig. 5.5 一次元原子鎖モデル。下に示した図は格子を構成する原子が感じるポテンシャルを示している。調和振子モデルでは変位の小さい領域において破線で示したように二次関数で近似されるが、この近似では熱膨張さえ説明できない。

となる。この結果から、周波数の歪依存性 ( $\partial\omega/\partial\delta$ )、つまり変形ポテンシャル定数が計算でき、

$$\frac{\partial\omega}{\partial\delta} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2\phi''}{M}}\lambda\frac{\phi'''}{\phi''}\bar{r}_0 + \frac{1}{4}\sqrt{\frac{2\phi''}{M}}\lambda\left\{\frac{\phi''''}{\phi''} - \frac{1}{2}\left(\frac{\phi'''}{\phi''}\right)^2\right\}\bar{r}_0^2\delta \equiv A + B\delta \quad (5.9)$$

となる。この中で、 $\delta$ のみが温度に依存していることから、第2項目が変形ポテンシャル定数の温度依存性を示していることが分かる。

この部分をより明確にするため $\delta$ を次のように書き表すことにする。外力によって与えた歪を $\varepsilon$ 、温度 $T$ における熱膨張係数を $\alpha(T)$ と表すと、 $\delta$ は

$$\delta = \int_0^T \alpha(T')dT' + \varepsilon \equiv \Delta(T) + \varepsilon \quad (5.10)$$

とできる。(5.10)式を(5.9)式に代入し、外力によって与えた歪 $\varepsilon$ による周波数の変化 $\Delta\omega$ を求めると、 $\Delta\omega$ は、

$$\begin{aligned} \Delta\omega &= \frac{\partial\omega}{\partial\delta}(\delta - \Delta(T)) \\ &= A + B(\Delta(T) + \varepsilon)\varepsilon \\ &= (A + B\Delta(T))\varepsilon + B\varepsilon^2 \end{aligned} \quad (5.11)$$

と表すことができる。これより、歪による周波数変化は熱的歪の温度依存性に比例した温度依存性が存在していることがわかる。熱的歪は一般的に0K付近では温度に依存しない一定値をもち、高温域においては温度 $T$ に比例する。つまり、今回の測定のように比較的高温<sup>†</sup>における測定では温度の一次の関数であることが予想される。

さらに、 $A$ 、 $B$ について考察を進めよう。 $A$ 、 $B$ はそれぞれポテンシャルの3階微分、4階微分に対応する。そこで、簡単なポテンシャルの形態として、最初にあげた(5.5)式を用いることにしよう。この式の2階微分、3階微分、4階微分に $r = \bar{r}_0 (= 0)$ を代入し、 $\phi''$ 、 $\phi'''$ 、 $\phi''''$ を求めるとそれぞれが、 $2c$ 、 $-6g$ 、 $-24f$ に等しいことが知れる。文献[65]によれば、(5.5)式における $c$ 、 $g$ 、 $f$ は正であることから、 $A$ 、 $B$ を定義した(5.9)式から $A$ 、 $B$ はどちらも負の値を持つことがわか

<sup>†</sup>正確にはデバイ温度より高い温度であることが要求される。

る。このことから予想される周波数変化量の温度による変化の様子を Fig. 5.6 に示す。この図からわかるように、歪によって、周波数は圧縮歪 ( $\varepsilon < 0$ ) を与えた場合には大きくなり、伸張歪 ( $\varepsilon > 0$ ) を与えた場合には小さくなるという事実と一致しており、今回の近似が簡単な近似ではあるが事実を定性的に表しているといえる。さらに、 $\Delta(T) > 0$  であることを考えると今回の実験のように圧縮歪を与えた場合には温度が上がるのに従って周波数変化が増加するという事実とも一致している。実験結果において周波数変化が徐々に飽和しているように見えるのは、先述したように高温域では歪がわずかに減少してしまっていることの効果によるものととらえれば、この理論的な検討の結果は実験事実によく一致しており、今回の実験事実を説明する一つの解を示したものと言える。無論、 $c$ 、 $g$ 、 $f$  の大きさを実際に考慮しなければ熱的歪が周波数変化に影響を与えるか否かを断定することはできない。しかし、 $6g$  に比べて  $24f$  の大きさが数十倍程度の大きさを持っているならば温度依存性を無視できないということがわかる。そして、実際に 2 次、3 次、4 次の弾性定数がおよそ一桁ずつ大きくなっていることから [66]、十分にその可能性があると見える。

以上のことから、高温での歪をラマン分光法によって評価する際には、室温における変形ポテンシャル定数を用いた場合、歪を大きめに見積もる可能性があり、逆に低温での歪を評価した場合には、歪を小さく見積もる可能性があることが分かった。その目安となるのは、熱膨張による熱的歪の大きさであり、その値が小さい領域においては変形ポテンシャル定数の温度依存性はないことが予想される。

## 5.5 まとめ

本章では、ラマン分光法による高温での歪の評価の際に問題となる変形ポテンシャル定数の温度依存性について実験的、理論的に検討を行った。

前半では、実験的に変形ポテンシャル定数の温度依存性を求める方法を提案し、その原理と結果について述べた。実験の結果、高温域において歪を一定に保つという点で多少問題があるものの変形ポテンシャル定数は温度の上昇に従って徐々に増加する傾向を有することが示された。

後半では、実験によって得られた変形ポテンシャル定数の温度依存性について



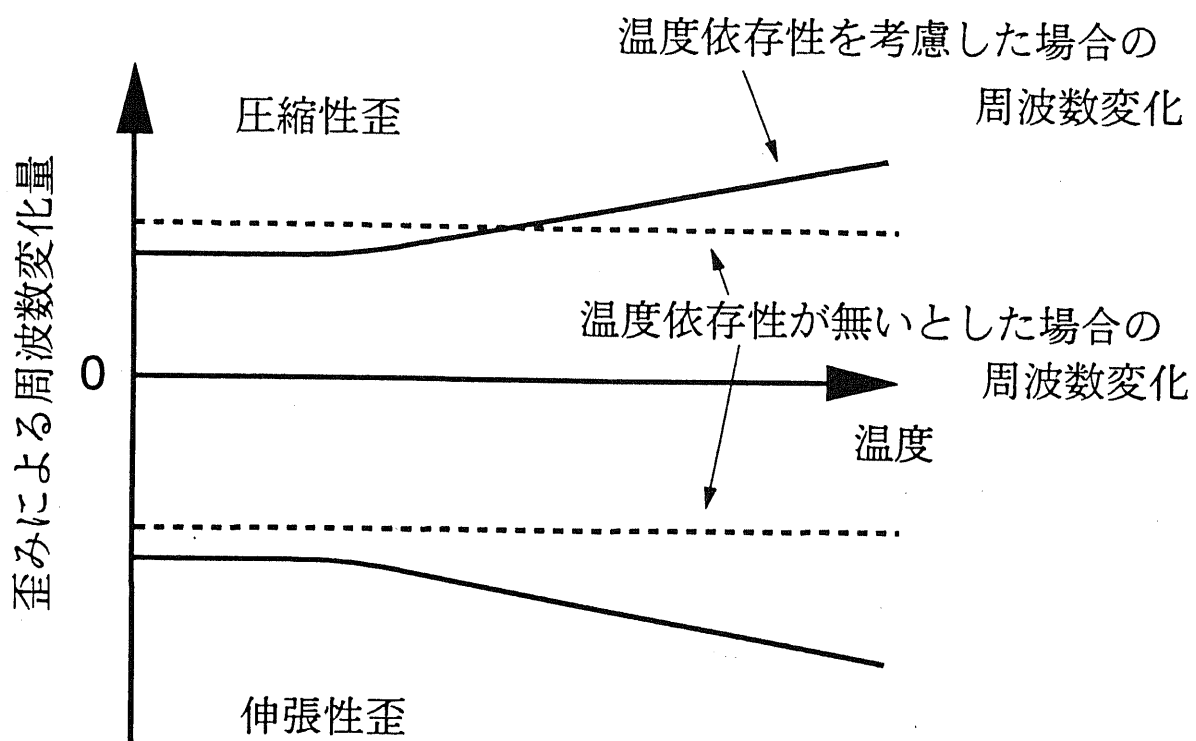


Fig. 5.6 quasi-harmonic 近似から予想される歪による周波数変化量の温度依存性

quasi-harmonic 近似を用いて理論的な検討を行った。その結果、ポテンシャルの4階微分項の大きさが十分なものであったなら、実験結果で得られたような温度依存性をもつことが定性的に示された。また、温度依存性の目安としては熱膨張で表される熱的歪の大きさが一つの重要なパラメータであることが示された。つまり、熱的歪の小さい領域ではほとんど温度依存性は無視できるが、熱的歪の大きい領域つまり高温領域では無視できないことが示された。

## 第6章 変形ポテンシャル定数の温度依存性を考慮した歪の評価

### 6.1 はじめに

前章では変形ポテンシャル定数の温度依存性についての検討を行った。このような変形ポテンシャル定数の温度依存性が存在することはラマン分光法によるその場観察により歪を評価する上で大きな問題となる。しかし、Siのように比較的容易に曲げられる材料であれば、前章で述べたような歪を一定に保ちフォノンのピーク位置のシフトを測定するといった実験によって変形ポテンシャル定数の温度依存性による誤差を補正することができるが、III-V族化合物半導体のように非常にもろい物質の場合には曲げによる歪を材料に発生させることはほとんど不可能であり、前章で述べたような実験による補正は期待できない。

本章ではこのような困難を乗り越えるために可能な一つの実験的手法として、GaP/GaAsヘテロ構造を用いる方法を示す。III-V族半導体の持つ熱膨張係数は物質によらずよく似た値を持っているため\*、GaP/GaAsのようなIII-V族同士のヘテロ構造においては、格子定数の違いによる歪が成長時に導入されれば降温過程において歪はほとんど変化しないと考えられる。ここでは、これを歪を一定に保つという条件として利用するのである。さらに、その結果得られる補正を第4章で示した降温過程における熱歪の蓄積測定の結果に施した結果について述べる。

### 6.2 GaAs基板上へのGaP層の成長

実験にはこれまで用いてきたその場観察装置を用い、成長用基板としてGaAs(100)基板を用いた。GaPの成長温度は700°Cで、成長条件としてはほぼGaP/Si構造の作製の場合と同じものを用いている。ここで用いた成長条件についてはTable 6.1にまとめておく。先に述べたように700°Cという温度はGaPの成長温度としてはかなり低くGaP層の結晶性に当然問題が生じると一見予想される。しかし、これ以上高い温度を成長条件として用いた場合、昇温時にGaAs基板からAsの脱離が

\*おおよそほとんどのIII-V族半導体の熱膨張係数は $4.5\sim 6.7\times 10^{-6}/\text{K}$ の間の値である[67]。

Table 6.1 GaAs 基板上的の GaP 層の成長条件

Substrate	GaAs(100)
PCl <sub>3</sub> bubbler temperature	-5 °C
H <sub>2</sub> flow rate	100 SCCM
Source temperature	930 °C
Substrate temperature	700 °C
Growth time	20 min.
GaP layer thickness	350nm

生じる可能性がある。事実、500°C以上になるとAs抜けが始まることが知られており[37]、成長温度まで温度を上げる際に基板表面が非常に荒れてしまうことが予想される。実際に800°Cで成長させた試料からのラマンスペクトルの測定結果をFig. 6.1に示す。この図において800°Cで成長した試料において特に顕著な現象を挙げる次のような点が挙げられよう。

1. GaPのLOフォノンの位置が本来の値である $403\text{cm}^{-1}$ から $400\text{cm}^{-1}$ 以下にシフトしている。
2. (100)面からの散乱では本来禁制であるはずのTOフォノンによるピークが観測されている\*。

このような現象は、混晶化の際に現れる現象として知られており[68]、800°Cに基板温度を上げる間にGaAs基板から多量のAsが脱離し、成長の際にGaP層との相互拡散が極めて促進された結果であると考えられる。一方、700°Cで成長させた試料からのラマンスペクトル(Fig. 6.1一番下)においてはこのようなLOフォノンのシフト、TOフォノンの出現はみられず混晶化はそれほど顕著ではないことがわかる。また、このことはGaAs基板への成長はSi基板への成長に比べてGaPは成長しやすく、700°Cという成長温度においてもかなり高い品質のGaP層を形成することができることを示している。しかし、500°C程度からAsの脱離が生じるという事実がある限り、700°Cにおいても当然Asの脱離が生じているはずである。実際に、700°Cまで基板温度を昇温後、1時間その温度に保持した後に成長を行った結果をFig 6.1の二番目のスペクトルに示す。このスペクトルではLOフォノンの低波数側にもう一つのピークが現れているのが分かる。このピークは界面付近で混晶化が進んだ結果現れたGaAsPのGaP like LOフォノンによるものと考えられる。このことから、低温であるために、800°Cで成長した試料ほど膜全体に混晶化が進まず、界面付近でのみ混晶化が進んだことが予想でき、GaAsPの存在は700°Cでも確かにAsの脱離は進んでいることを意味している。そのため、GaP層をGaAs基板上に成長させる際には成長温度を必要以上に高く設定しない、

\*2.4で述べた散乱強度の計算方法を用いれば容易に(100)面における散乱においてはTOフォノンによる散乱強度が零になることが分かる。

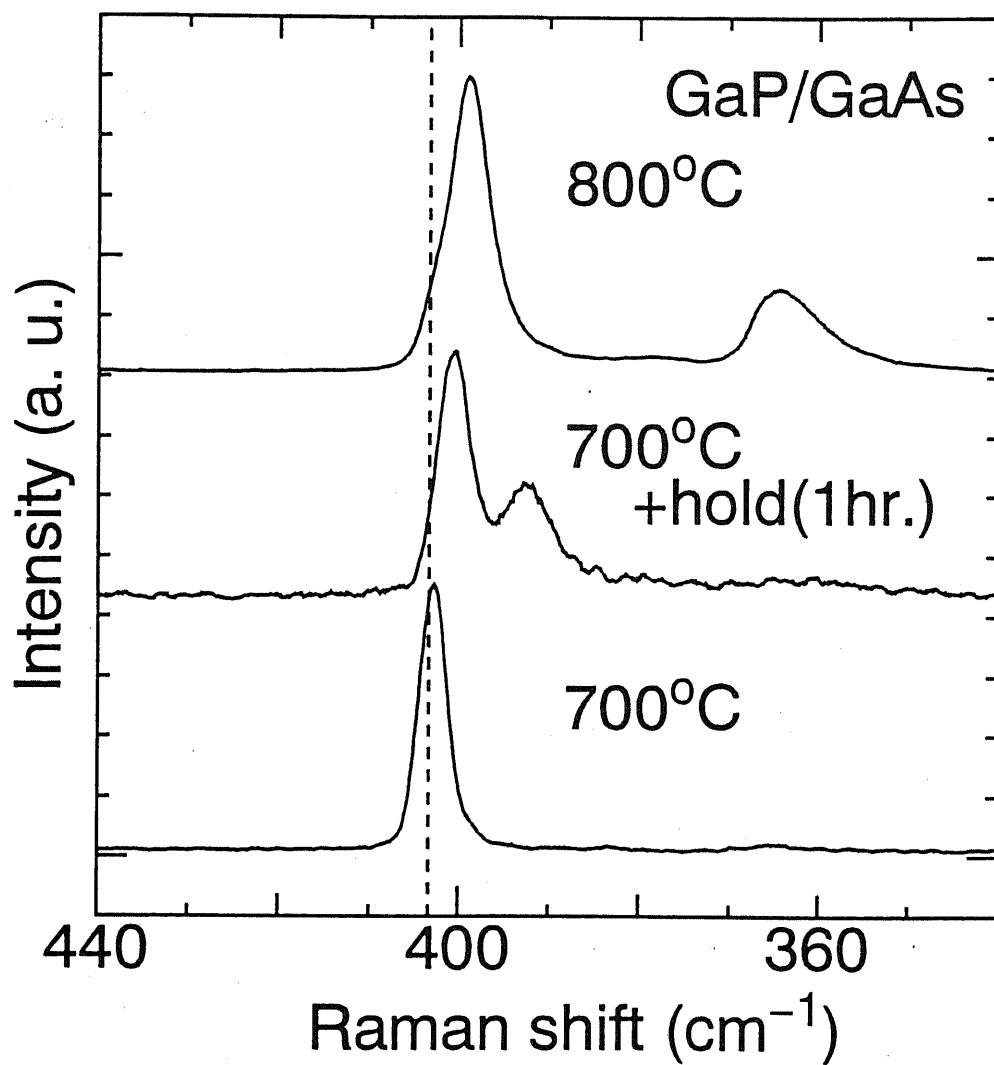


Fig. 6.1 様々な成長条件で成長させたGaAs基板上のGaPからのラマンスペクトル。上から順に成長温度800°Cのもの、成長温度は700°Cであるが700°Cになってから1時間保持した後成長を行ったもの、成長温度700°Cのものからのスペクトルを示す。強度については適当な倍率をかけてあるので相互のピーク強度の比較はできない。また、破線は本来のGaPのLOフォノンのピーク位置を示す。

昇温の終了後速やかに成長を行い、Asの脱離を最小限に止めるといった点に注意する必要があるといえる。

### 6.3 測定結果

前節に述べたAs脱離に注意して成長した後、その場観察を行いLOフォノンのピーク位置の変化を測定した。この際注意したのは、測定にはこれまで述べてきたようにかなりの時間を必要とする点である。これにより成長時と同様、Asの脱離により基板側に大きな変化が生じる可能性があるため、その場観察は基板温度を成長後直ちに400°Cまで下げ、以後100°C毎に測定を行うこととした。各温度におけるラマンスペクトルをFig. 6.2に示す。Fig. 6.1に示したスペクトル同様、400°C以下のすべてのスペクトルにおいてTOフォノンが禁制となる選択則は崩れていないことが確認できる。これにより、GaP層の結晶性が十分に高いことが分かると共に、膜全体にも及ぶような混晶化も生じていないことが分かる。

さらにLOフォノンのピークについて拡大し、GaP(100)基板から得られたLOフォノンのピークと比較した結果をFig. 6.3に示す。GaAs基板上に成長したGaPのLOフォノンのピークがわずかに本来のGaPのピーク位置に比べて低波数側にシフトしているのがわかる。このピークシフトの起源としては先に述べたようにGaPの格子定数が $5.45\text{\AA}$ [69]、GaAsの格子定数が $5.65\text{\AA}$ [70]とGaAsの格子定数がGaPのそれに比べおよそ3.5%も大きいためにエピタキシャル成長の際に生じた格子不整合歪が考えられる。歪によるシフトであることを確認するためX線回折像を測定した結果をFig. 6.4に示す\*。この結果から、GaPに基板面に平行方向の二軸性の伸張応力が蓄積し、(200)面間隔が小さくなっていることが確認できる。さらに、GaP(200)回折のピークを良くみると高角度側にテールを引いていることが分かり、歪に分布があることも予想される。

試料のGaP層の厚さが350nmと臨界膜厚を大幅に超えているにもかかわらず格子不整合歪が残留しているのは一見不思議な現象のようにも思えるが、この

\*ここで通常良く用いられる(400)面による回折ピークを用いなかったのはGaPの回折強度が(400)面に比べ(200)面の方がおよそ4倍大きいからである[71]。その分、GaAs基板からの回折強度が基板の割には小さくなってしまっている。

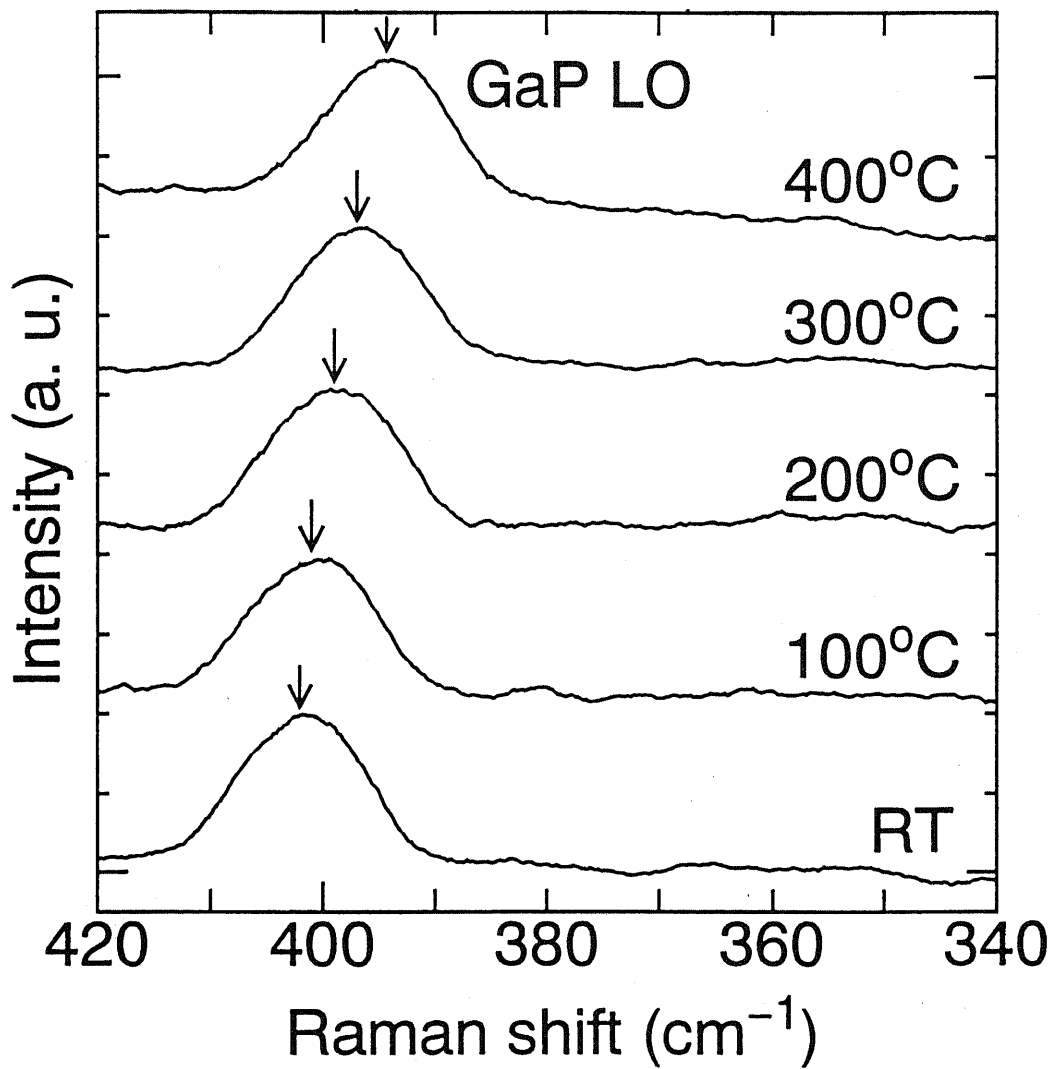


Fig. 6.2 400°C~RTにおけるGaAs基板上のGaPからのラマンスペクトル。上から順に400°Cから100°C毎のスペクトルを示す。矢印は各温度におけるLOフォノンのピーク位置を示す。



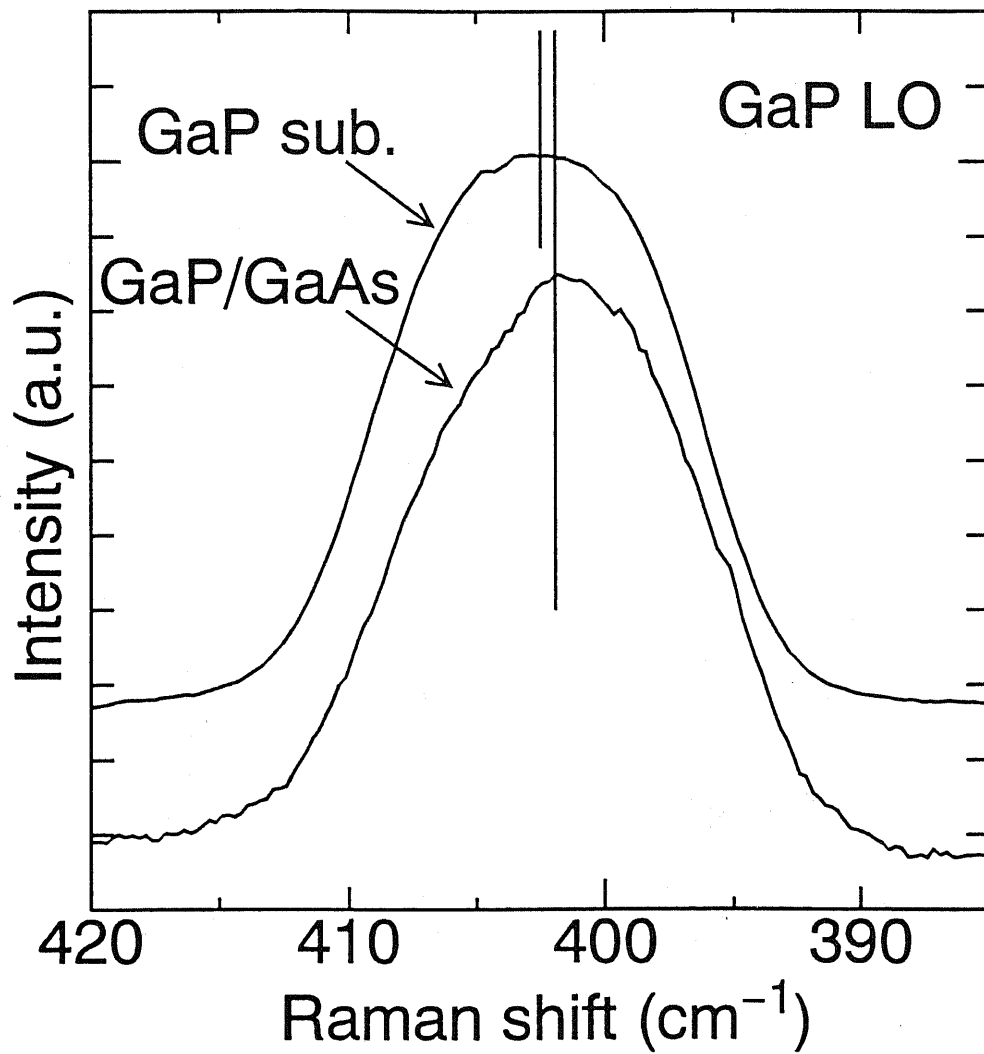


Fig. 6.3 室温におけるGaP基板とGaAs基板上のGaPからのLOフォノンによるラマンスペクトル。格子定数差に起因すると考えられる歪がGaAs基板上のGaPに蓄積していることにより、ピーク位置が低波数側にシフトしている。

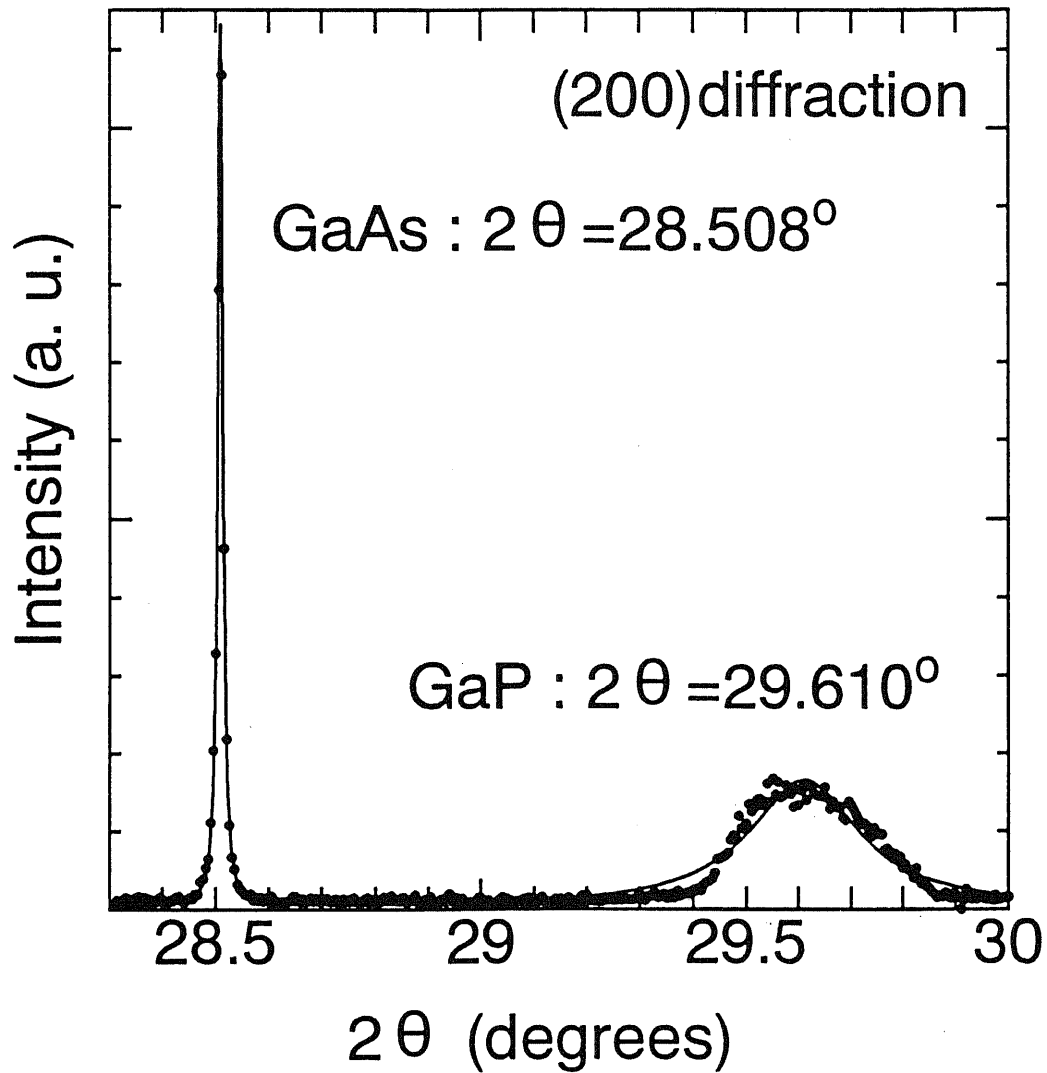


Fig. 6.4 GaP/GaAs構造からのX線回折像。二つのピークはそれぞれGaAs基板とGaP層の(200)回折に対応する。GaPの格子定数 $5.45\text{\AA}$ から求められる回折ピークの位置は $2\theta = 29.600^\circ$ であることからGaPの(200)面間隔が歪により小さくなっていることが分かる。

ピークのシフト量から予想される歪は格子の不整合の量に比べるとわずかに2%程度であり、成長時間も20分と比較的短いこと、成長後直ちに温度を下げたことを考えると歪を完全に緩和させるだけの転位が導入されるに至らなかったことは十分に考えられる。このような臨界膜厚を大幅に超えた成長層中において格子不整合歪が残留している報告は近年多く報告されている。中には膜厚が臨界膜厚を超えた後急激に緩和が進むが、ある程度緩和した後は緩和の速度が極めて遅くなる報告[72]もあり、GaP/GaAs構造においても同様な現象が生じていると解釈できる。

X線の結果も合わせて、ピークのシフト量の温度依存性を測定した結果をFig. 6.5に示す。図中◇印で示された結果が400°Cから室温までの測定結果である。結果に多少のばらつきはあるが、そのシフト量は温度が下がるに連れて小さくなっていることがわかる。一方、■印で示した結果が先に示したX線回折から得られた結果に対応している。その大きさはラマン分光法によって得られた結果に比べれば小さい値となっているが、誤差の範囲内に収まっている。

さらに、ここで測定されたシフト量の減少は歪の緩和過程を示していることも考えられるので、同じ試料を再び400°Cまで昇温し測定した結果を◆印で示した。結果は温度を下げる前に測定した結果と誤差範囲内で一致するシフト量であることが確認できる。これにより、400°C以下ではGaP層中に蓄積した歪は緩和していないことが確認でき、歪量を一定に保ち温度を変化させるという第5章で用いた変形ポテンシャル定数の温度依存性測定の条件が満たされたわけである。

#### 6.4 結果の検討

前節では歪量を一定に保つという条件が満たされた述べたが、厳密な意味でその条件は完全に満たされてはいない。つまり、III-V族化合物半導体の熱膨張係数は確かに非常に良く似た値を示してはいるが、全く一致しているわけではないという点に注意しなくてはならないのである。GaPとGaAsの場合では、GaPが $5.91 \times 10^{-6}/K$ 、GaAsが $6.86 \times 10^{-6}/K$  [73]であり、本実験のように400°Cの温度の変化に対しては約0.04%の熱歪が発生する。当然、その歪の発生が先に示したシフト量の温度依存性を引き起こしていることも考えられるわけである。そこでモデルによる歪の変化を見積もる必要が生じる。しかし、これまで用いてきた歪

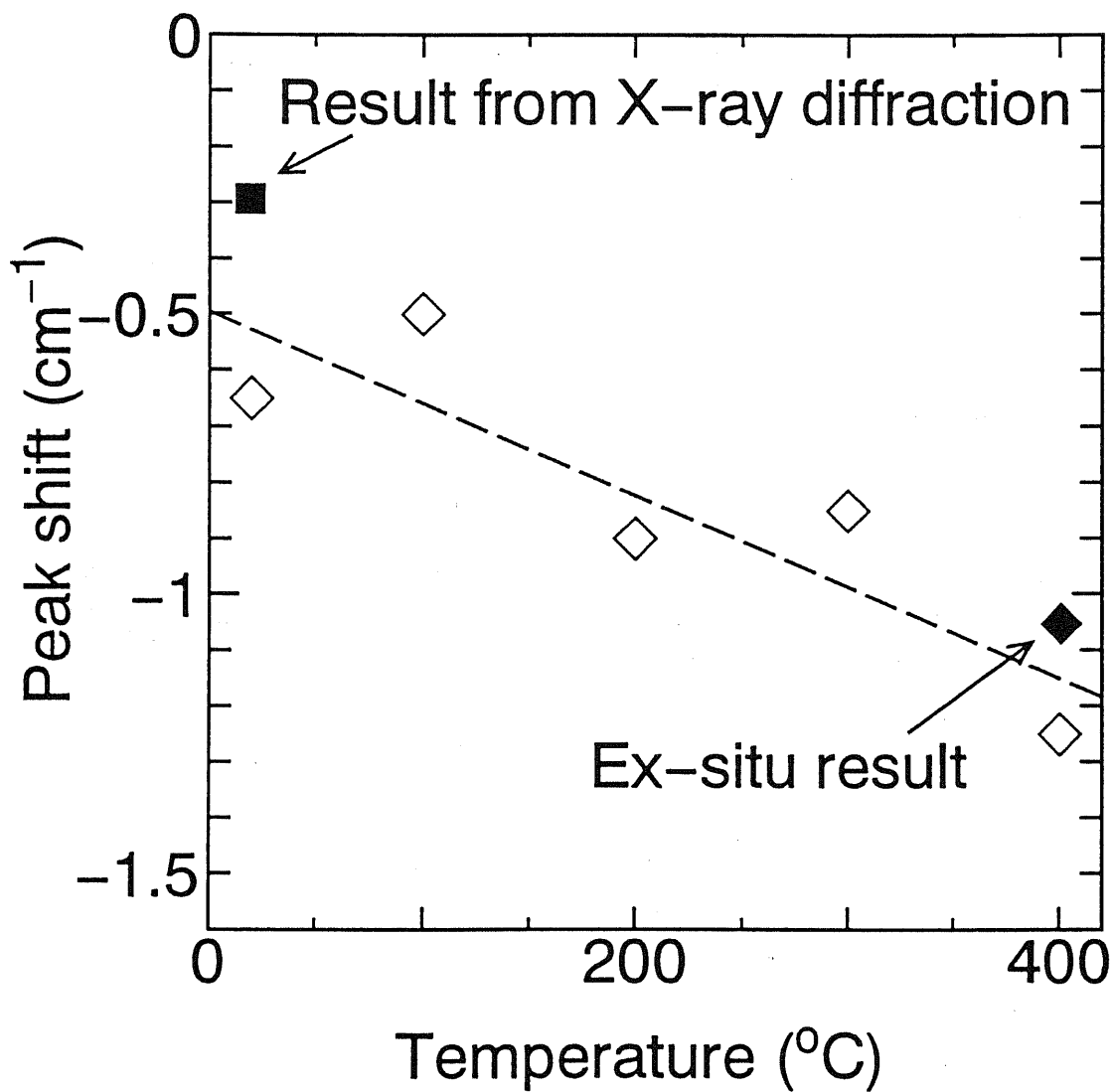


Fig. 6.5 GaAs 基板上的 GaP と GaP 基板の LO フォノンのピーク位置の差と温度との関係。図中■印は X 線回折から得られた歪量から予想されるピーク位置のシフトを示し、◆印は室温まで温度を下げた後再び 400°C まで昇温して測定した結果得られたピーク位置のシフトを示す。破線は降温過程における測定結果 (◇印) から最小二乗法によって得られた温度依存性を示す。

を検討するためのモデルである bi-metal モデルでは温度差によって発生する熱歪しか歪の原因として考慮しておらず、今回のような格子不整合によって発生する歪を考えた状態には対応していない。そのため、格子定数まで考慮したモデルを考える必要がある。

そこで次のようなモデルを考えることにする。まずは簡単化のため、基板に対して成長層の厚さが十分に小さく、発生する応力による基板側の変形は完全に無視できるような状況を考えよう。温度  $T$  における基板及び成長層の格子定数をそれぞれ  $a_0(T)$ 、 $a_1(T)$  とし、GaP/GaAs と同様  $a_0 > a_1$  の状態を仮定する。このような条件の下で、一辺が  $N_0 a_0(T)$  からなる正方形の基板上に、同じく一辺が  $N_1 a_1(T)$  の成長層が成長した場合、界面では長さが一致してはならないことから、

$$N_1 a_1(T)(1 + \epsilon(T)) = N_0 a_0(T) \quad (6.1)$$

が成立するはずである。ここにおいて  $\epsilon(T)$  は成長層側に生じる歪量を示している。この際、基板側に歪が生じていないのは、発生する応力による基板側の変形は完全に無視できるという仮定からである。その結果、歪  $\epsilon$  は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \epsilon(T) &= \frac{N_0 a_0(T)}{N_1 a_1(T)} - 1 \\ &= \frac{N_0}{N_1} \left( \frac{a_0(T) - a_1(T)}{a_1(T)} - \frac{N_1 - N_0}{N_0} \right) \end{aligned} \quad (6.2)$$

ここにおいて、各温度における格子定数は熱膨張係数  $\alpha_0$ 、 $\alpha_1$  を用いて

$$a_0(T) = a_0^0 + \alpha_0 \Delta T \quad (6.3)$$

$$a_1(T) = a_1^0 + \alpha_1 \Delta T \quad (6.4)$$

で与えられるので、熱膨張係数差による歪の変化もこのモデルは扱うことができる。ここにおいて、 $a_0^0$ 、 $a_1^0$  は室温におけるそれぞれの格子定数であり、 $\Delta T$  は室温との温度差を示している。

式(6.2)において、無欠陥で成長した場合つまり  $N_0 = N_1$  を考えれば式(6.2)の第一項のみが残り、格子不整合分が歪量となるという当然の結果が得られる。一方、欠陥が導入された場合には  $N_0 \neq N_1$  となり、第二項が現れ歪の緩和が生じる

ことがわかる。この第二項において  $\rho = (N_1 - N_0)/(N_0 a_0)$  は単位長さあたりの転位の本数となり、このモデルでは、格子不整合転位の密度についてのおおよその見当も与えられることが分かる。しかし、このような簡単なモデルでは、基板側の歪を無視している点、格子不整合転位としては III-V 族化合物半導体では多くは  $60^\circ$  転位が主であるのに対し [74][75]、完全な刃状転位のみしか考慮できない点などの問題があり、十分な検討を行うには単純化しすぎている感は否めない。

その意味で、Chuらのモデルは興味深く、このような格子定数を考慮した歪モデルと bi-metal モデルを組み合わせたモデルを提案し実験結果との一致を見ている [76]。それによれば、膜中の応力 ( $\sigma$ ) は次の式で与えられる。

$$\sigma = \frac{E_1}{1 + (E_1/E_0)(a_0/a_1)(t_1/t_0)} \frac{a_0}{a_1} \left[ \left( \frac{a_0 - a_1}{a_0} \right) - \rho b_I - \left( 1 + \frac{a_1 t_1}{a_0 t_0} \right) \frac{t_0}{2R} \right] + \frac{z_1 - t_1/2}{R} \quad (6.5)$$

ここにおいて、各変数は次の意味を持つ。

- $E_0, E_1$  : 二軸性応力に対する実効ヤング率
- $t_0, t_1$  : 基板及び成長層の厚さ
- $\rho$  : 線転位密度
- $b_I$  : 格子不整合転位の Burgers ベクトルの大きさ
- $z_1$  : 界面からの距離 ( $0 < z_1 < t_1$ )
- $R$  : 基板のたわみの曲率半径

また、曲率半径は次のように与えられる。

$$\frac{1}{R} = \frac{E_1 t_1 t_0 (1 + t_1/t_0)}{A} \left[ \frac{a_0 - a_1}{a_0} - \rho b_I \right] \quad (6.6)$$

ここで

$$A = \frac{E_1 t_1 t_0 (1 + t_1/t_0)}{4} \frac{a_0}{a_1} \left( 1 + \frac{a_1 t_1}{a_0 t_0} \right) - \left( 1 + \frac{E_1 a_0 t_1}{E_0 a_1 t_0} \right) \left( \frac{E_0 I_0}{l_f} + E_1 I_1 l_f \right) \quad (6.7)$$

であり、さらに  $I_0, I_1$  は基板、成長層に働くモーメントを示しており次で与えられる。

$$I_0 = l_f \left( \frac{t_0^3}{12} + t_0 \delta^2 \right) \quad (6.8)$$

$$I_1 = l_f \left[ \frac{t_1^3}{12} + t_1 \left( \delta - \frac{t_1 + t_0}{2} \right)^2 \right] \quad (6.9)$$

$$\delta = \frac{E_0 t_1}{E_1} \frac{1 + t_1/t_0}{2 + (E_0 t_1)/(E_1 t_0)} \quad (6.10)$$

ここにおいて $\delta$ は力の釣合平面の位置を示しており、基板の midpoint を原点としたときの $z$ 軸方向へのずれを表している。また、 $l_f$ は変形後の基板及び成長層の横方向の大きさを示している\*。このモデルでは、基板側の歪も考慮しており、転位の種類についても Burgers ベクトルを考慮することによりモデルの中に組み込むことができる。無論、格子定数の温度依存性を考慮すれば歪の温度依存性についても議論が可能である。また、このモデルにおいて $t_1 \ll t_0$ の極限を考えると先に述べた簡単なモデルと全く一致することも分かる。

このモデルを用いて得られた応力値から波数のシフトを見積もり、室温における結果に転位密度をパラメータにしてフィッティングした結果を Fig. 6.6 に示す。ここでは転位として $60^\circ$ 転位を考えて $b_I(T) = a_1(T)/\sqrt{2}$ とし、転位密度としては $\rho = 8.93 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ としてある。その他の歪及びラマンシフトへの換算に使用した物性値を Table 6.2 に示しておく。この結果から、bi-metal モデルから予想される結果は測定された結果ほど温度依存性を持たないことが分かり、ここで見られる両者の差が、第5章において議論した変形ポテンシャル定数の温度依存性を示していると考えられる。

ここで、この結果を用いて GaP の変形ポテンシャル定数の温度依存性を見積もってみることにする。5.4 で述べたように変形ポテンシャル定数の温度依存性は格子の熱膨張に比例した形で現れ、おおよそ Fig. 5.6 に示した形になると予想される。温度依存性が一次関数的振る舞いを示す温度領域に室温が達しているかどうかについては問題があるが、簡単化のためここでは変形ポテンシャル定数の温度依存性は温度の一次関数で表されると仮定しよう。

一方、Fig. 6.6 から、bi-metal モデルにおける歪の温度依存性は温度 $T[^\circ\text{C}]$ にお

\*実際の計算においては $l_f$ はキャンセルされ応力の値には影響しないことがわかる。そのため、今回の計算では単位長さとして $l_f = 1$ を用いて計算を行っている。

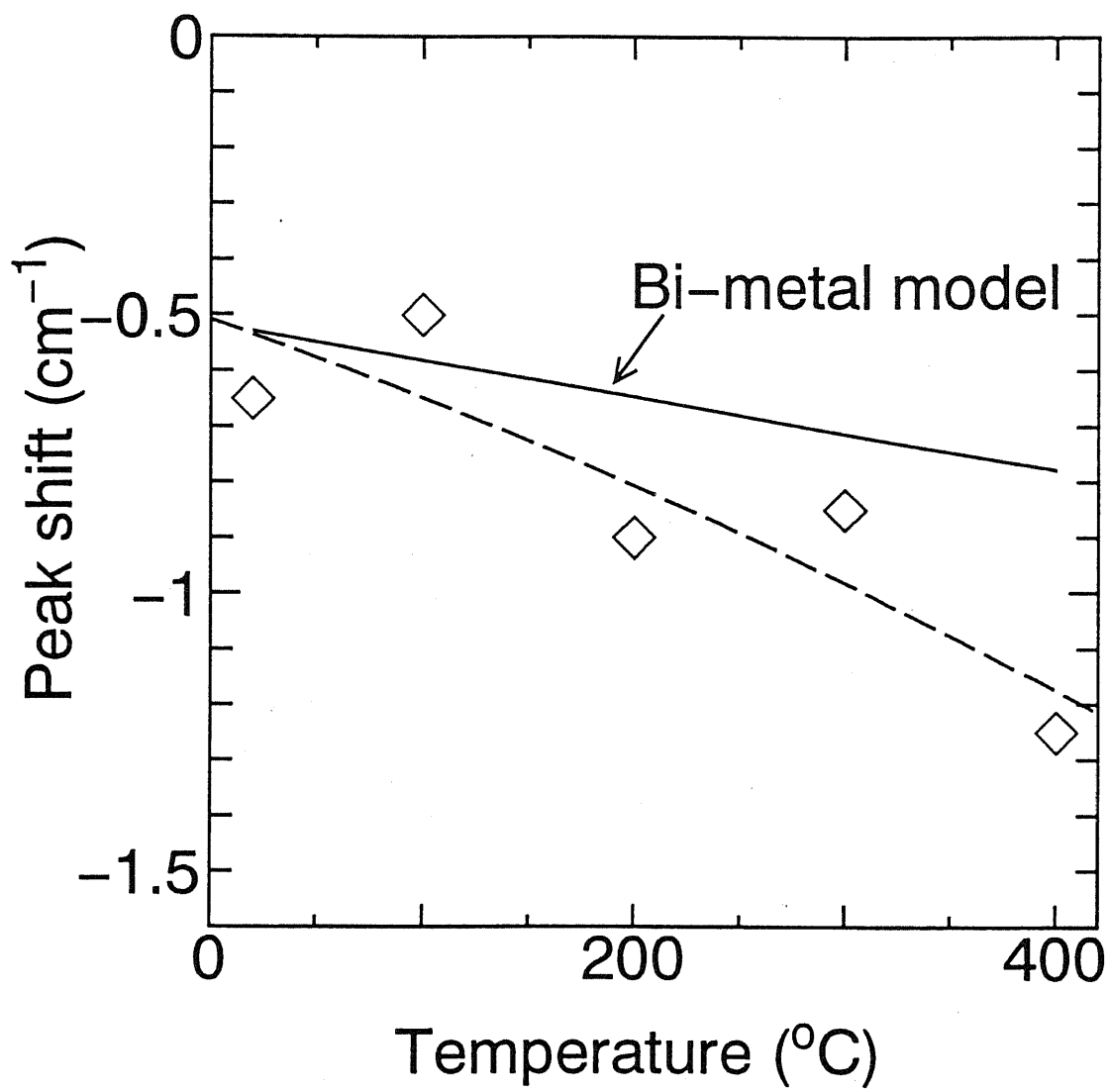


Fig. 6.6 GaAs 基板上的の GaP と GaP 基板の LO フォノンのピーク位置のシフト (◇印) と bi-metal モデルによる計算結果 (実線)。



Table 6.2 bi-metal modelによる熱歪の計算に用いた物性値

		GaP	GaAs
Effective Young's modulus ( $\times 10^{12}$ dyn/cm <sup>2</sup> )	$E_i$	1.48 [50]	1.23 [75]
Elastic moduli ( $\times 10^{-13}$ dyn/cm <sup>2</sup> )	$s_{11}$	9.73 [50]	11.8 [75]
	$s_{12}$	-2.99 [50]	-3.65 [75]
Thermal expansion coefficient ( $\times 10^{-6}$ /deg.)	$\alpha_i$	5.91 [52]	6.86 [71]
Layer thickness ( $\mu$ m)	$t$	0.3	350
Dislocation density (cm <sup>-1</sup> )	$\rho$	$8.9 \times 10^5$	—
Dependence of phonons on stress ( $\times 10^{27}$ sec <sup>-2</sup> )	$p$	-8.32	—
	$q$	-12.26	—

\*  $p$ 、 $q$ については、式(4.9)より  $p + 2q$ が、文献[54]より  $p - q$ が得られるので、その連立方程式よりそれぞれの値を求めている。

いて

$$\Delta \left( \frac{1}{\lambda} \right)_{model} = -0.515 - 0.658 \times 10^{-3}T \quad (6.11)$$

と表される。変形ポテンシャル定数が温度の一次関数という仮定から測定結果は補正項  $f(T)$  を考えて、

$$\begin{aligned} \Delta \left( \frac{1}{\lambda} \right)_{mes.} &= f(T) \Delta \left( \frac{1}{\lambda} \right)_{model} \\ &= (a + bT)(-0.515 - 0.658 \times 10^{-3}T) \end{aligned} \quad (6.12)$$

となる。式(6.12)の未知数  $a$ 、 $b$  を Fig. 6.6 に示した測定結果を用いて最小二乗法を用いて求めると補正項  $f(T)$  は次のように与えられることが分かった。

$$f(T) = 0.9855 + 1.309 \times 10^{-3}T \quad (6.13)$$

こうして、これまでの室温における変形ポテンシャル定数の値を用いて見積もったシフト量に補正項  $f(T)$  を乗じることにより、変形ポテンシャル定数の温度依存性を考慮した波数シフトが得られることになる。無論、厳密にはこの補正項は(100)面に対して平行方向の二軸性応力に対してのみ有効な値なので厳密には全ての状況に応用することはできないのであるが、応力による波数のシフトは本質的に歪と変形ポテンシャル定数の積で表されること、三つの変形ポテンシャル定数  $p$ 、 $q$ 、 $r$  の温度依存性が極端に異なるとは考えにくいことから、近似的にはあるが単純にこれまでの議論で用いられたシフト量を  $f(T)$  倍すれば良いものと考えられる。

実際に、この結果を用いて Fig. 4.13 に示した bi-metal モデルの結果を補正した結果を Fig. 6.7 に示す。補正前の結果では、低温領域においては確かに良い一致が見られているのであるが、高温領域でのデータがモデルから予想されるシフト量からは大きく離れている。それに対し、変形ポテンシャル定数が高温領域では室温における値に対しておよそ 60%~70% 程度大きくなるという今回の補正により、高温領域における大きな食い違いを説明することができている。しかし同時に、この補正によって逆に低温領域の結果に食い違いが生じ、今回の補正が低温領域では大きく見積もられ過ぎていることが予想される。このような結果になっ

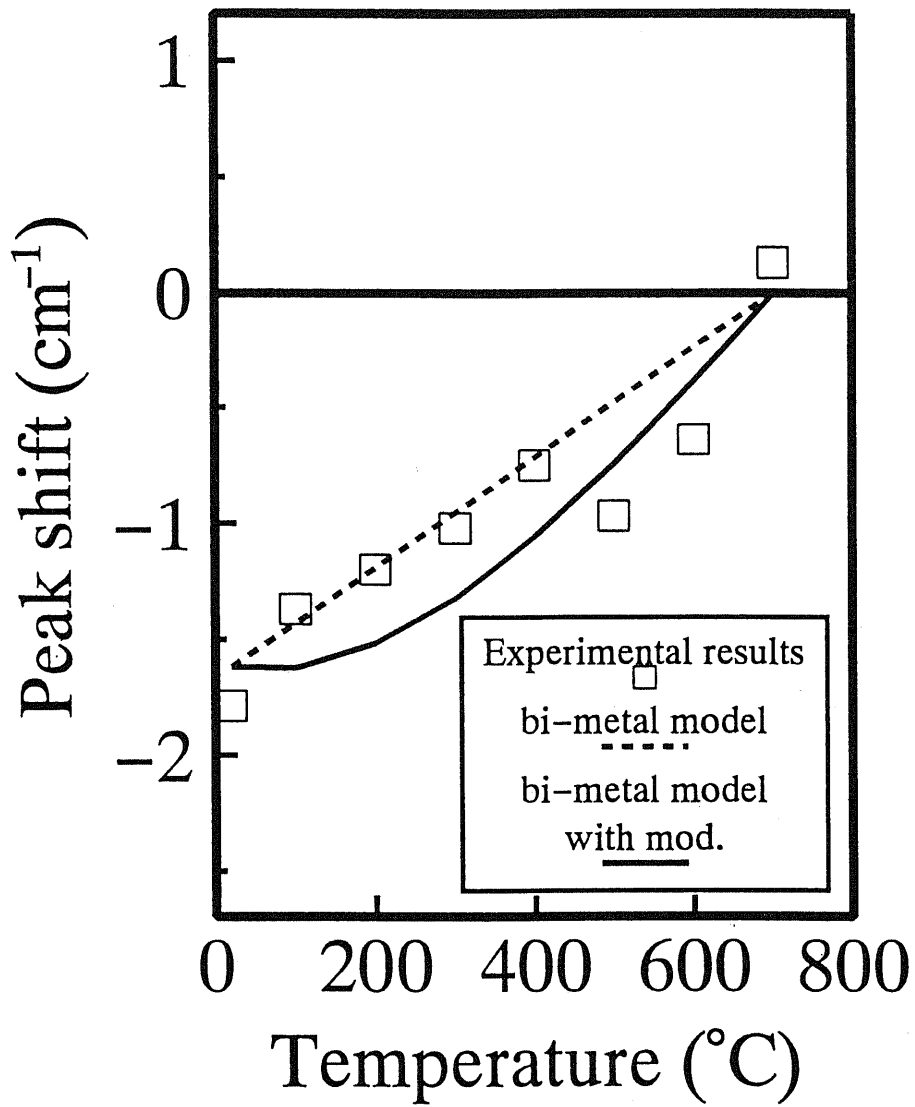


Fig. 6.7 測定結果と得られた変形ポテンシャル定数の温度依存性を補正した結果。破線が補正前の bi-metal モデルから予想される波数のシフトである。

た原因には、補正項が一次関数の形で表される温度領域は十分に高温の領域に限られるにもかかわらず簡単化のために一次関数と仮定したことが挙げられる。この結果、本来は低温領域ではそれほど大きく変化しないはずの変形ポテンシャル定数が低温領域においても大きく変化し異常な振る舞いを示したものと解釈できる。さらに、補正項を見積もるために行った測定が(100)面に対するものであるのに対し、Fig. 4.13に示した測定は(111)面に対するものであるために、多少の誤差が生じた可能性もある。このような問題を解決するにはより高次の温度依存性を考慮した補正項を考え、それに見合うだけの十分な波数シフトの測定が必要であろう。

いずれにせよその場観察によって高温領域の歪を見積もる際には、変形ポテンシャル定数の温度依存性を考慮することは非常に重要であることが結論できる。

## 6.5 まとめ

本章では、その場観察においては変形ポテンシャル定数の温度依存性を考慮することが非常に重要であること、また、その変形ポテンシャル定数の温度依存性を種々の材料で実験的に見積もる方法について述べた。

具体的な応用例として、GaP/GaAs構造を用いて降温過程における波数のシフトを測定し、その結果と格子定数まで考慮したbi-metalモデルから予想される歪量を用いてGaPの変形ポテンシャル定数の温度依存性を求めた。さらに、その温度依存性の妥当性を検討するために第4章で扱った実験結果にその温度依存性を応用した。その結果、これまでの変形ポテンシャル定数の温度依存性を無視したモデルでは説明のつかなかった高温領域での波数シフトの異常な振る舞いを、温度依存性を考慮することによってかなり良く説明できることが示され、その場観察においては温度依存性を考慮する必要性があることが理解された。しかし、それに対して低温領域において、補正項が過大評価されているために生じる誤差も指摘でき、より高次の温度依存性を考慮した正確な温度依存性の測定が今後の課題であり、また必要であることもわかった。

## 第7章 総括

本論文では、CVD法のような低真空、あるいは大気圧のような雰囲気における成長方法に対して適用できるその場観察の手段としてラマン分光法を提案し、その実験について述べてきた。以下にその結論をまとめてみる。

第2章では、ラマン分光法をはじめとする本実験で用いた主な評価手法を紹介すると共に、その原理について簡単な解説を行った。さらに、本実験で用いた高分解能のX線回折装置の構造についても簡単に触れ、その場観察において利用した成長方法であるVPE法についても実験を通して気づいた点などを紹介した。

第3章においては、本実験で用いたラマン分光法を用いたその場観察装置の具体的な構成について述べるとともに、ラマン分光法を用いてその場観察を行う際の問題点及びその解決方法について述べた。

ラマン分光法を用いてその場観察を行う際の問題点には、石英からのラマン散乱光、高温の炉からの熱の問題、測定用窓の確保の問題があげられ、それぞれについての対処方法についても同章で述べた。そのほかに、後に述べる成長層中の歪の評価において測定精度を向上させるために試料温度のふらつきを $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以下に抑え、温度の再現性を高めるといったことにも留意する必要があること、入射光の入射方法の改善についても述べた。

第4章においては、実際にその場観察をラマン分光法を用いて行った結果について述べた。その中で以下のような結論が示された。

- $700^{\circ}\text{C}$ でSi基板上に成長させた厚さ300nmのGaP薄膜において薄膜中の格子不整合歪の蓄積を観察した結果、GaPとSiの格子定数差から予想される大きさのおよそ4割程度の歪しか蓄積しておらず、格子定数差から発生する歪の多くが成長直後に既に緩和していることを明らかにした。一方、厚さ $1\mu\text{m}$ のGaPにおいては格子不整合歪は完全に緩和していることが観察され、膜中に蓄積する歪は成長中に膜厚が厚くなるのに従って徐々に緩和して行くことを示した。このことは、GaPとSiのような熱膨張係数差の大きい物質では室温における観察からは結論しがたい現象であり、それをとらえられるのは本実験装置の大きな特徴である。

- 厚さ  $1\mu\text{m}$  の試料については、熱膨張係数差から発生すると考えられる熱歪の変化を観察するため、成長後から  $100^\circ\text{C}$  毎の歪を測定した。その結果、bi-metal model から予想される歪から見積もられるフォノンの波数シフト量に良く一致したシフトが観測され、成長後の降温過程において、GaP/Si の系では熱歪は高温でもほとんど緩和せず、冷却直後から徐々に蓄積していることが確認された。

第5章においては、ラマン分光法による高温での歪の評価の際に問題となる変形ポテンシャル定数の温度依存性について実験的、理論的に検討を行った。

まず、同章では実験的に変形ポテンシャル定数の温度依存性を求める方法を提案し、その原理と結果について述べた。その結果、変形ポテンシャル定数は温度の上昇に従って徐々に増加する傾向を有することが示された。

またさらに、実験によって得られた変形ポテンシャル定数の温度依存性について quasi-harmonic 近似を用いて理論的な検討を行った。その結果、実験結果で得られたような温度依存性をもつことを定性的に示すことができた。また、温度依存性の目安としては熱膨張で表される熱的歪の大きさが重要な役割を持ち、熱的歪の小さい領域ではほとんど温度依存性は無視できるが、熱的歪の大きい領域つまり高温領域では無視できないことが示された。

第5章の結果に基づけば、第3章で観察された高温における歪量は多少大きく見積もられたことになる。第6章においてはこの点を克服する実験の可能性を述べ、実際に GaP/GaAs 構造を用いて GaP の持つ変形ポテンシャル定数の温度依存性を見積もった。

具体的には、GaP/GaAs 構造における降温過程における波数のシフトを測定し、その結果と格子定数まで考慮した bi-metal モデルから予想される歪量を用いて GaP の変形ポテンシャル定数の温度依存性を求めた。さらに、第4章で扱った実験結果にその温度依存性を応用し、その結果これまでの変形ポテンシャル定数の温度依存性を無視したモデルでは説明のつかなかった高温領域での波数シフトの異常な振る舞いを、温度依存性を考慮することによってかなり良く説明できることを示した。これにより、その場観察においては温度依存性を考慮する必要性があることが理解されたわけであるが、低温領域においては、残念ながら補正項

が過大評価されているために生じる誤差も指摘された。その意味では、より高次の温度依存性を考慮した正確な温度依存性の測定が今後の課題であり、また必要であると結論された。

最後につけ加えると、ラマン分光法は原理的にも半導体の様々な特性を評価することができ、なおかつ、雰囲気ほとんど制限されないその場観察が可能という非常に優れた評価手法であると言える。近年の結晶成長技術の発達によって、ラマン分光法よりも優れた評価手法が登場し、決して万能という訳にはいかないが、本実験のようにラマン分光法ならではの分野の開拓によってその役割はまだまだ重要な位置を占めてゆくものと予想される。その意味で、本研究が今後の評価手法の一つの足がかりとして役立つことを期待したい。

## 謝辞

本研究は東京大学工学部電子工学科河東田隆助教授の指導の下に行われたものである。河東田助教授には、博士課程からの三年間という限られた時間の中で研究の方針、姿勢等多くのことを教わりました。また、私が一見すれば本筋とは離れるような実験を始めても、特に否定することもなく暖かく見守って頂きました。その他、研究における河東田助教授の懇切丁寧なご指導に深く感謝いたします。

河東田研究室の岸真人助手には、実験の当初から実験方法、装置の作製等多くのことを指導して頂きました。氏の指導、助言がなければ本研究は成り立たなかったと言っても過言ではありません。誠にありがとうございました。

河東田研究室の先輩である河田将人氏、花尻達郎氏には博士課程進学当時、全くの無知に近い私を辛抱強くご指導して頂き深く感謝しております。両氏の存在は私にとって大きな拠り所であり、無くてはならない存在でありました。また、濱田基嗣氏、Harun Rashid氏、武田英樹氏、山口大輔氏、木村康男氏、馬場聡氏らとは研究を共にできたことに喜び、心から感謝しております。多くの有意義な議論、意見は何にも変え難いものでした。

河東田研究室の卒論生であった才田隆志氏、須藤信也氏、高杉親知氏、中村洋介氏、魚住宜弘氏、大道昭氏、真尾晶二氏に厚く感謝いたします。測定、実験機器の整備など不慣れでまたわずらわしい仕事にも果敢に向かう姿勢に自らを律する気分になれたと共に、既成の概念にとらわれない新しい発想に目を覚まされる思いでした。

多田研究室の西川剛志氏には公私共ども様々な面でお世話になりました。氏とのかかわりをなくしては私の大学院生活を語ることはできませんし、多くの助力を戴きました。心より感謝いたします。

岡部研の鈴木晃治朗氏、宮崎祐行氏には学部以来、超伝導工学科時代を通して様々な助言を頂いたうえ、多くの相談にのっていただきました。こころより感謝しております。

そのほか、研究室内の様々なことでお世話になった菅沼美枝さん、富永有子さん、安田順和さん、橘川奈名さんら秘書の方々にも心からお礼を申し上げます。



最後に様々な面で励まし、協力を戴きました東京大学工学部電気、電子工学科の先生方、職員、学生の方々に深く感謝し謝辞とさせていただきます。

## 参考文献

- [1] E. P. O'Reilly and A. R. Adams. "Band-structure engineering in strained semiconductor lasers". IEEE J. Quantum Electron, **30**, 366, (1994).
- [2] I. Hayashi. "Optical devices and material technologies for photo-electric integrated systems". Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 266, (1993).
- [3] J. H. van der Merwe. "Crystal interfaces. Part II. Finite overgrowths". J. Appl. Phys., **34**, 123, (1963).
- [4] T. Tsuchiya, T. Taniwatari, K. Kazuhisa, T. Kawano, and Y. Ono. "*In-situ* X-ray monitoring of metalorganic vapor phase epitaxy". Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 4652, (1993).
- [5] K. Kitahara, M. Ozeki, and K. Nakajima. "Reflection high-energy electron diffraction of heteroepitaxy in chemical vapor deposition reactor : atomic-layer epitaxy of GaAs, AlAs and GaP on Si". Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 1051, (1993).
- [6] M. Tachikawa and H. Mori. "Dislocation generation of GaAs on Si in the cooling stage". Appl. Phys. Lett., **56**, 2225, (1990).
- [7] F. G. Celii, L. A. Files-Sesler E. A. Beam III, H.-Y. Liu, and Y. C. Kao. "*In-situ* detection of relaxation in InGaAs/GaAs strained layer superlattices using laser light scattering". Appl. Phys. Lett., **62**, 2705, (1993).
- [8] 河東田 隆. , 「レーザラマン分光法による半導体の評価」, 東京大学出版会, (1988).
- [9] 濱口 宏夫, 平川 暁子. , 日本分光学会測定法シリーズ17 「ラマン分光法」, 学会出版センター, (1988).
- [10] 柴田 文明. 「光散乱の理論」. 固体物理, **20**, (1985).

- [11] R. Loudon. "The Raman effect in crystals". *Adv. in Phys.*, **13**, 423, (1964).
- [12] G. バーンズ. , -物性物理学のための-「群論入門」, 培風館, (1983). 中村輝太郎、澤田昭勝 訳.
- [13] 小林 繁夫, 近藤 恭平. , 工学基礎講座7「弾性力学」, 培風館, (1987).
- [14] E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F. H. Pollack, and M. Cardona. "Effect of static uniaxial stress on the Raman spectrum of silicon". *Solid State Commun.*, **8**, 133, (1970).
- [15] K. Oe, Y. Shinoda, and K. Sugiyama. "Lattice deformations and misfit dislocations in GaInAsP/InP double-heterostructure layers". *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 962, (1978).
- [16] Y. Kawamura and H. Okamoto. "Lattice deformation and misorientation of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  epitaxial layers grown on InP substrates by molecular-beam epitaxy". *J. Appl. Phys.*, **50**, 4457, (1979).
- [17] T. Suzuki, M. Mori, Z. K. Jiang, T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno. "Tilt deformation of metalorganic chemical vapor deposition grown GaP on Si substrate". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2079, (1992).
- [18] 伊藤 進夫, 岡本 啓一. "ヘテロエピタキシャル膜のひずみ測定". *応用物理*, **57**, 353, (1988).
- [19] O. Igarashi. "Heteroepitaxial growth of GaP on Si substrate by evaporation method". *J. Appl. Phys.*, **41**, 3190, (1970).
- [20] H. Mori, M. Ogasawara, M. Yamamoto, and M. Tachikawa. "New hydride vapor phase epitaxy for GaP growth on Si". *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1245, (1987).

- [21] T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno. "Effect of thickness on dislocations in GaP on Si grown by metalorganic chemical vapor deposition". Jpn. J. Appl. Phys., **32**, L767, (1993).
- [22] H. Seki and A. Koukitu. "Solid composition of alloy semiconductors grown by MOVPE, MBE, VPE, and ALE". J. Crystal Growth, **98**, 118, (1989).
- [23] T. Katoda and M. Kishi. "Heteroepitaxial growth of gallium phosphide on silicon". J. Electron. Mater., **9**, 783, (1980).
- [24] 松井 正貴. 「GaP 結晶の Si 基板上への気相成長に関する研究」. 修士論文, 東京大学, (1985).
- [25] S. Watanabe, N. Nakayama, and T. Ito. "Homogeneous hydrogen-terminated Si(111) surface formed using aqueous HF solution and water". Appl. Phys. Lett., **59**, 1458, (1991).
- [26] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, and K. Raghavachari. "Ideal hydrogen termination of the Si(111) surface". Appl. Phys. Lett., **56**, 658, (1990).
- [27] M. Hass. "Raman spectra of vitreous silica, germania and sodium silicate glasses". J. Phys. Chem. Solids., **31**, 415, (1970).
- [28] E. S. Zouboulis and M. Grimsditch. "Raman scattering in diamond up to 1900K". Phys. Rev. B, **43**, 491, (1991).
- [29] H. Herchen and M. A. Cappelli. "First-order Raman spectrum of diamond at high temperature". Phys. Rev. B, **43**, 741, (1991).
- [30] L. Bernardez, K. F. McCarty, and N. Yang. "*In-situ* Raman spectroscopy of diamond during growth in a hot filament reactor". J. Appl. Phys., **72**, 2001, (1992).

- [31] M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro. "Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon". *Phys. Rev. B*, **28**, 1928, (1983).
- [32] 河田 将人. 「レーザラマン分光法による多結晶シリコンの応力と構造の評価」. 博士論文, 東京大学, (1992).
- [33] J. M. Liu, Y. C. Chen, and S. F. Wayne. "Internal thermal stress distribution in InGaAsP/InP lasers". *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 895, (1986).
- [34] H. Shimizu, K. Itoh, M. Wada, T. Sugino, and I. Teramoto. "Improvement in operation lives of GaAlAs visible lasers by introducing GaAlAs buffer layers". *IEEE J. Quantum Electron*, **QE-17**, 763, (1981).
- [35] K. Kakimoto and T. Katoda. "Raman spectra from  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  epitaxial layers grown on GaAs and InP substrates". *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 826, (1982).
- [36] T. Ueda, S. Onozawa, M. Akiyama, and M. Sakuta. "The influence of growth temperature and thermal annealing on the stress in GaAs layers grown on Si substrates". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1815, (1988).
- [37] B. W. Liang and C. W. Tu. "A study of group-V desorption from GaAs and GaP by reflection high-energy electron diffraction in gas-source molecular beam epitaxy". *J. Appl. Phys.*, **72**, 2806, (1992).
- [38] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley. "The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon". *Solid State Commun.*, **39**, 625, (1981).
- [39] K. K. Tiong, P. M. Amirtharaj, and F. H. Pollak. "Effect of  $\text{As}^+$  ion implantation on the Raman spectra of GaAs: "spatial correlation" interpretation". *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 122, (1984).

- [40] D. R. Myers, P. L. Gourley, and P. S. Peercy. "The effect of ion-implantation damage on the first-order Raman spectra of GaP". *J. Appl. Phys.*, **54**, 5032, (1983).
- [41] F. Cerderia, T. A. Fjeldly, and M. Cardona. "Effect of free carriers on zone-center vibrational modes in heavily doped *p*-type Si. II. optical modes". *Phys. Rev. B*, **8**, 4734, (1973).
- [42] N. Nakano, L. Marville, and R. Reif. "Correlation between hole carrier densities and a Raman spectrum in polycrystalline silicon doped with boron". *J. Appl. Phys.*, **72**, 1961, (1992).
- [43] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee. "Defects in epitaxial multilayers". *J. Cryst. Growth*, **27**, 118, (1974).
- [44] H. Shen and F. H. Pollak. "Raman study of polish-induced surface strain in  $\langle 100 \rangle$  GaAs and InP". *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 692, (1984).
- [45] D. E. Aspnes and A. A. Studna. "Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs and In Sb from 1.5 to 6.0 eV". *Phys. Rev. B*, **27**, 985, (1983).
- [46] Y. Huang and P. Y. Yu. "Raman study of an epitaxial GaAs layer on a Si  $[100]$  substrate". *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 192, (1987).
- [47] T. Takeuchi, C. Maezawa, T. Nomura, K. Ishikawa, M. Miyao, and M. Hagino. "Raman study of strain distribution in interface region of GaAs/GaP heteroepitaxial layers grown by mbe". *Appl. Surf. Science*, **41/42**, 530, (1989).
- [48] D. Morris, A. P. Roth, R. A. Masut, C. Lacelle, and J. L. Brebner. "Photoluminescence study of strain relaxation in  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{GaAs}$  single heterostructures". *J. Appl. Phys.*, **64**, 4135, (1988).

- [49] B. W. Dodson and J. Y. Tsao. "Relaxation of strained-layer semiconductor structures via plastic flow". *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1325, (1987).
- [50] D. C. Houghton. "Strain relaxation kinetics in  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  heterostructures". *J. Appl. Phys.*, **70**, 2136, (1991).
- [51] R. Weil and W. O. Groves. *J. Appl. Phys.*, **39**, 4049, (1968).
- [52] H. McSkimin. *J. Appl. Phys.*, **24**, 988, (1953).
- [53] I. Kudman and R. J. Paff. *J. Appl. Phys.*, **43**, 3760, (1972).
- [54] H. Ibach. *Phys. Stat. Solidi*, **31**, 625, (1969).
- [55] I. Balslev. *Phys. Status. Solidi (b)*, **61**, 207, (1974).
- [56] S. Timoshenko. "Analysis of bi-metal thermostats". *J. Opt. Soc. Am.*, **11**, 233, (1925).
- [57] R. K. Tsui and M. Gershenson. "Plastic deformation and fracture resulting from stresses caused by differential thermal contraction in GaP/Si heterostructures". *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 218, (1980).
- [58] D. Baral, J. E. Hilliard, J. B. Ketterson, and K. Miyano. "Determination of the primary elastic constants from thin foils having a strong texture". *J. Appl. Phys.*, **53**, 3552, (1982).
- [59] D. Bimberg, R. Blachnik, M. Cardona, P. J. Dean, Th. Grave, G. Harbeke, K. Hübner, U. Kaufmann, W. Kress, O. Madelung, W. von Münch, U. Rüssler, J. Schneider, M. Schulz, and M. S. Skolnick. "*LANDOLT-BÖRNSTEIN - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*". Volume 17a, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, (1982).
- [60] B. A. Weinstein and G. J. Piermarini. *Phys. Rev., B*, **12**, 1172, (1974).

- [61] G. Dolling and R.A. Cowley. "The thermodynamic and optical properties of germanium, silicon, diamond and gallium arsenide". Proc. Phys. Soc., **88**, 463, (1966).
- [62] Y. Hiki, J. F. Thomas Jr., and A. V. Granato. "Anharmonicity in noble metals : some thermal properties". Phys. Rev., **153**, 764, (1967).
- [63] 東京天文台編. 「理科年表」, 丸善株式会社, (1986).
- [64] A. A. Maradudin and A. E. Fein. "Scattring of neutrons by an anharmonic crystal". Phys. Rev., **128**, 2589, (1962).
- [65] C. Kittel. "フォノン II". 「固体物理学入門」(上) 第6版, page 121, 丸善株式会社, (1988). 宇野 良清、津屋 昇、山下 次郎 共訳.
- [66] 比企 能夫. "格子振動の非調和性". 固体物理, **5**, 427, (1970).
- [67] 生駒 俊明, 権田 俊一 他. 「最新 化合物半導体ハンドブック」. サイエンスフォーラム, (1982).
- [68] K. Kakimoto and T. Katoda. "Raman spectra from  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  epitaxial layers grown on GaAs and InP substrates". Appl. Phys. Lett., **40**, 826, (1982).
- [69] S. Kishino. Adv. X-ray Anal., **16**, 367, (1973).
- [70] J. B. Mullin, B. W. Straughan, C. M. H. Driscoll, and A. F. W. Willoughby. Inst. Phys. Conf. Ser., **24**, 84, (1975).
- [71] "Joint Committee on Powder Diffraction Standards Card". 通称「ASTM(American Society for Testing Material)カード」と呼ばれる。
- [72] V. Krishnamoorthy, Y. W. Lin, L. Calhoun, H. L. Liu, and R. M. Park. "Residual strain analysis of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  heteroepitaxial layers". Appl. Phys. Lett., **61**, 2680, (1992).



- [73] E. D. Pierron, D. L. Parker, and J. B. McNeely. Acta Crystallogr, **21**, 290, (1966).
- [74] R. H. Dixon and P. J. Goodhew. "On the origin of misfit dislocations in InGaAs/GaAs strained layers". J. Appl. Phys., **68**, 3163, (1990).
- [75] P. M. J. Marée, J. C. Barbour, J. F. van der Veen, K. L. Kavanagh, C. W. T. Bulle-Lieuwma, and M. P. A. Vieggers. "Generation of misfit dislocations in semiconductors". J. Appl. Phys., **62**, 4413, (1987).
- [76] S. N. G. Chu, A. T. Macrander, K. E. Strege, and Jr W. D. Johnston. "Misfit stress in InGaAs/InP heteroepitaxial structures grown by vapor-phase epitaxy". J. Appl. Phys., **57**, 249, (1985).
- [77] C. W. Garland and K. C. Park. J. Appl. Phys., **33**, 759, (1962).

#### 本論文に関する公表文献

- M. Kishi, M. Sugiura and T. Katoda, "In-situ Observation system of vapor-phase epitaxy with laser Raman spectroscopy", Proceedings of the Sixth Topical Meeting on Crystal Mechanism, Awara, Jan. 125, (1993)
- 岸、杉浦、河東田, 「レーザラマン分光法による気相エピタキシーのその場観察(I) -その場観察装置-」, 第40回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 30a-SZM-19, (1993)
- 杉浦、岸、河東田, 「レーザラマン分光法による気相エピタキシーのその場観察(II) -GaP/Siの降温過程での歪の挙動-」, 第40回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 30a-SZM-20, (1993)
- 杉浦、岸、河東田, 「シリコンの変形ポテンシャル定数の温度依存性」, 第54回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, 30a-ZL-11, (1993)

- M. Sugiura, M. Kishi and T. Katoda, "A new Raman system for *in-situ* observation of semiconductor crystal growing in flowing gas", Proceedings of the First International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, Karuizawa, Nov. 115, (1993)
- 杉浦、岸、河東田, 「ラマン分光法による成長後の冷却過程における Si 上の GaP 中の歪のその場観察」, 第 41 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 28p-ZB-9, (1994)
- 杉浦、岸、河東田, 「シリコンの変形ポテンシャル定数の温度依存性 (II)」, 第 55 回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, 21p-ZA-8, (1994)
- 河東田、岸、杉浦, 「成長のカイネティクス研究用その場観察レーザラマン分光システムの開発と歪みの評価」, 日本結晶成長学会誌, 21 supplement, S149, (1994)
- 杉浦、岸、河東田, 「半導体気相成長におけるラマン分光を用いたその場観察」, 電気学会電子材料研究会資料, EFM-94-34, 21, (1994)
- M. Sugiura, M. Kishi and T. Katoda, "*In-situ* observation of the strain in GaP on Si during cooling step after growth by Raman spectroscopy", Journal of Applied Physics (to be published)