

報告番号 乙第 5569 号

ラマン散乱による四元混晶半導体
InGaAsP の組成ゆらぎに関する研究

杉浦藤虎

図・本館

ラマン散乱による四元混晶半導体
InGaAsP の組成ゆらぎに関する研究

名古屋大学図書	
和	1300073

杉浦藤虎

目次

第 1 章 序論	1
1.1. 緒言	1
1.2. ラマン効果.....	3
1.3. ラマン分光法の特徴	4
1.4. 本研究で扱う試料について.....	6
1.4.1. 四元混晶半導体 InGaAsP の特徴	6
1.4.2. InGaAsP の非混和性.....	8
1.5. 本研究で使用したラマン分光測定システム.....	14
1.5.1. 測定機器の構成	14
1.5.2. 分解能.....	15
1.6. 本研究の目的および本論文の構成	17
1.7. 結言	19
参考文献.....	20
第 2 章 ラマン分光法と固体評価への応用	23
2.1. 緒言	23
2.2. ラマン分光の基礎	23
2.2.1. レイリ散乱とラマン散乱.....	23
2.2.2. ラマンスペクトル	25
2.2.3. ラマン散乱に対する古典論.....	26
2.3. 固体の格子振動（フォノン）	30
2.3.1. フォノンの分散関係	31
2.3.2. 縦波光学振動モードの存在.....	35
2.3.3. ラマン散乱の選択則	36
a) 偏光選択則.....	36
b) k 保存則の破れと結晶性	39
2.3.4. 混晶のフォノンの振舞い.....	40

2.3.5.	共鳴ラマン散乱	42
2.4.	ラマン分光法による固体の評価	43
2.4.1.	半導体の光学的評価方法	44
2.4.2.	不純物および欠陥の評価	45
2.4.3.	固体の歪みの評価	46
2.4.4.	表面および界面の評価	46
2.4.5.	混晶の評価	47
2.5.	結言	50
	参考文献	51
第3章 非混和領域における InGaAsP/GaAs の光学フォノン		54
3.1.	緒言	54
3.2.	試料および測定条件	55
3.3.	cell-isodisplacement theory	57
3.4.	光学フォノンの組成依存性	61
3.5.	結言	68
	参考文献	70
第4章 InGaAsP/GaAs の TO フォノン		72
4.1.	緒言	72
4.2.	偏光解析による実験	73
4.3.	InGaAsP/GaAs のラマンスペクトル	73
4.4.	振動子強度の解析	78
4.5.	結言	86
	参考文献	87
第5章 InGaAsP/GaAs の微細構造の評価		88
5.1.	緒言	88
5.2.	スペクトル形状の組成依存性	89
5.3.	ローレンツ形スペクトル	93

5.4.	Spatial Correlation model	94
5.5.	基板による安定化の効果.....	98
5.6.	結言	100
	参考文献.....	102
第 6 章	非混和領域における InGaAsP/InP の微細構造の評価	104
6.1.	緒言	104
6.2.	試料および実験方法	105
6.3.	ラマンスペクトル	107
6.4.	非混和領域における非対称なブロードニングの解析	111
6.5.	結言	115
	参考文献.....	116
第 7 章	InGaAsP/InP のラマン線強度の評価	118
7.1.	緒言	118
7.2.	試料および P L 特性	118
7.3.	ブロードニング現象とラマン線強度	120
7.4.	結言	127
	参考文献.....	129
第 8 章	総括	130
	謝辞	137
	本研究に関する発表.....	139
	関連する発表	142

第1章 序論

1.1. 緒言

我々の生活はすでに様々な半導体製品で満たされている。シリコン(Si)を中心としたIV族半導体は電気的にはもちろんのこと、化学的、機械的にも優れた特性を有するため集積回路として電化製品の中核を担っている。一方、ガリウム砒素(GaAs)やインジウム燐(InP)系などのIIIb-Vb族を中心とした化合物半導体は、可視光あるいは赤外光の発光および受光デバイスとして今日の情報通信分野の発展を支えるべく重要な役割を担っている。Siと比べて高電子移動度と高発光効率が期待できるIII-V族混晶半導体の最も大きな特長は、その組成を変化させることによってそれを構成する化合物半導体を取り得る値の範囲において格子定数やバンドギャップを変化させることができる点である[1]。すなわち、基本的な波長特性を利用する光デバイスの作製を考えた場合、発光および受光波長の範囲は使用される半導体材料のバンドギャップで決まるため、その制御に2種類以上の結晶間の混合物(混合結晶、混晶:mixed crystal)を形成することで、その組成に応じたバンドギャップを利用できることである。この特長は混晶半導体の代表的なデバイスとして、発光ダイオード(LED)やレーザダイオード(LD)などの発光素子、あるいはフォトダイオード(PIN-PDやAPD)などの受光素子に利用されている。例えば、AlGaAsやAlGaInP系可視光半導体レーザは、コンパクトディスク(CD)、デジタルビデオディスク(DVD)、光磁気(MO)ディスク、レーザプリンタなどの情報通信関係の装置として、さらに会議や講演などではレーザポインタとして我々に身近なところで応用されている。また、InGaAsPを活性層に用いた赤外光レーザは光伝送用ガラスファイバの最低損失とゼロ分散が得られる波長帯域に相当することからネットワーク用の光源として欠かすことができない存在である。最近では青色発光素子も実用化され、化合物半導体の果たす役割は今後もますます増大するであろうことは疑う余地がない。しかし、化合物半導体のデバイスへの応用を考えた場合、光学素子以外となると十分に利用されているという段階ではなく、また光デバイスに使われている材料も限られている。

混晶半導体の積極的な応用を妨げている原因の一つは混晶組成の均質性（原子配列や非混和性の影響による組成ゆらぎなど）、ヘテロ界面や原子間結合におけるマクロあるいはミクロ構造に起因した応力分布や歪みなどの理解がまだ十分に解明されていないことにある。すなわち、混晶半導体の性質がミクロのレベルで十分に評価されていないことにある。

本研究で扱う InGaAsP は成長基板として GaAs あるいは InP を用いることにより 0.65~1.67 μm までの可視光から赤外光波長に対応するバンドギャップが得られることから、特に光学素子として利用価値が高い。多くの研究者がこの興味深い材料の物性を広範囲にわたり調査した結果、この材料には広い組成範囲で非混和領域と呼ばれる、混合不安定領域が存在することがわかってきた。非混和性に関しては、組成評価、表面観察、X線回折、フォトルミネッセンス(photo luminescence:PL)スペクトルなどから研究されてきたが、非混和領域内における格子振動モードの振る舞いや組成ゆらぎあるいは格子変形などが起きているのかどうかなど、結晶構造の微視的な性質にはまだ解明されていない点が多く残されている。

一般に物質の構造を評価するにはX線回折法、電子線回折法、オージェ電子分光法などの回折現象を用いた方法とレーザラマン分光法などのように格子振動（フォノン:phonon）を測定、解析する方法とがある。前者は回折像による巨視的および“静的”な性質を調べるために有効であり、後者はフォノンを測定するためボンド(bond)という概念が入り、ボーア半径程度の微視的および“動的”な情報を得ることができる。ラマン分光法は古くから化学、物理学、医学、薬学の分野で幅広く利用され、組成や構造の解析に大きな役割を果たしてきた。工学の分野でも、固体、特に結晶の評価解析に多く利用されてきた[2]。ラマン散乱スペクトルを測定すると、物質中の素励起の状態を調べることができる。また、温度や圧力を加えて散乱を測定すれば散乱強度の変化に対する物質内の状態の変化を知ることができるため、散乱スペクトルを測定することは非常に重要な意味がある。その測定には、強いばかりではなくコヒーレントな励起光源が要求される。水銀灯を用いた時代にはその強さも単色性も悪く、分光技術も未発達であったため、現象自体の研究もラマン効果を用いた分子構造の研究も困難を極めた。しかし、指向性・偏光性が極めてよく、さらにコヒーレント性をもつレーザ光の出現、ダブルあるいはトリプルモノクロメータ、高感度の検出器の開発など、その測定系が格段に向上したことによって、ラ

マン散乱光の高精度な分光測定が可能になり、物性物理学の研究に大きく貢献するようになった。本章ではラマン効果と本研究で扱う InGaAsP の特徴について述べる。

1.2. ラマン効果

インドの物理学者ラマン(Chandrasekhara Venkata Raman)[3]は1920年頃より光を種々の物質に投射してその散乱光について調べていた。実験当初は光源に適当なものがなく太陽光を望遠鏡で集光し、フィルタを通して試料に入射し、二次散乱光を直接あるいは別のフィルタを通して視認するという極めて単純な方法が採られていた。そのため、散乱光が余りにも弱くてどんな波長の光を含んでいるのかを識別できなかった。1928年、強い水銀灯からの光および分光写真機を用いることによって、散乱光には入射光以外のいくつかの新しい光が含まれていること、および新しい光は散乱物質によって異なり、その振動数と強度は結晶構造に依存することを発見した。ラマンはこの現象がX線領域でのコンプトン(Compton)効果と類似したものであることを早い時期に見抜いていた。ラマンと共同研究者のクリシュナン(K. S. Krishnan)によって発見されたこの効果はラマン効果と呼ばれている。ラマンはこの業績により1930年ノーベル物理学賞を受けた[3,4]。

一般に、可視光を透明物質に入射すると光の一部が非弾性的に散乱され、散乱光をある方向から観測すると、その中には入射光(励起光)と同じ波長(振動数)の光、および励起光よりも長波長または短波長側のいくつかの新しい光が含まれている。このような現象を一般にラマン効果と呼ぶ。その概念図を図1.1に示す[5]。そのとき散乱される新しい光が分子振動や固体の光学的格子振動(光学フォノン)またはその他の素励起すなわち、不純物、プラズマ(plasma)、ポラリトン(polariton)などと励起光との相互作用によって生じた場合には、ラマン散乱という。これに対し散乱光が液体や固体の音響的振動(音響フォノン)と励起光との相互作用によって生じる場合にはブリュアン(Brillouin)散乱という。また、自由電子による光の弾性散乱はトムソン(Thomson)散乱、非弾性散乱はコンプトン散乱と呼ばれる[6]。

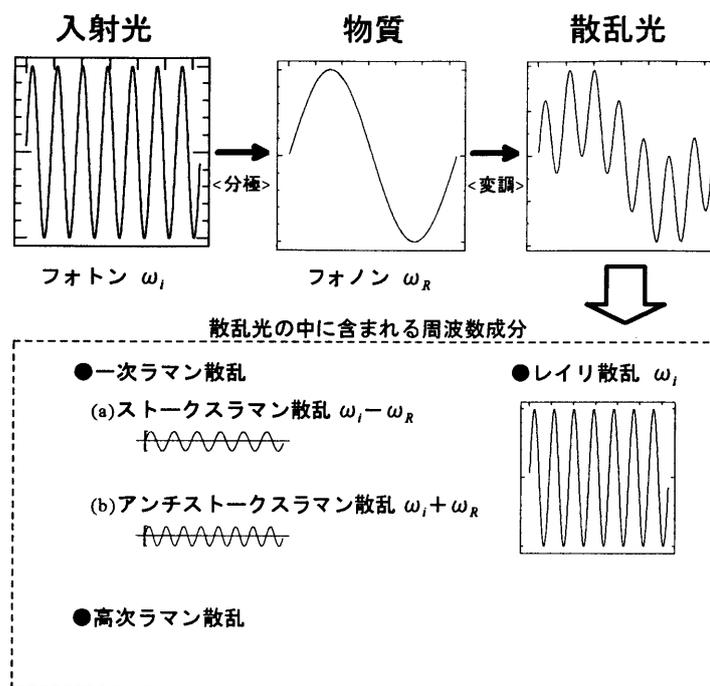


図 1.1 ラマン効果の概念図[5]。

1.3. ラマン分光法の特徴

近年、混晶半導体のラマンスペクトルに関する報告は非常に多い。これは半導体デバイスのサイズが小さくなり、無秩序性に支配される可能性のある混晶半導体やアモルファス（非晶質）半導体のように長距離的な周期が必ずしも保たれていない結晶の評価に対して、ラマン分光法が有効であると期待されているからである。

先に述べたように X 線回折法、電子線回折法などの方法は、回折すなわち、原子の平衡位置での“静的”現象を用いた方法で、振動という概念は入っていない。しかし、ラマン分光法はフォノンを測定する方法で、結晶内部の構造を直接反映した数原子層オーダーの”動的”な情報を得ることができる。PL 法や X 線回折(XRD)法などは巨視的あるいは平均的な情報を示す測定評価であるため、それらを組み合わせることによって、結晶内部を考察することが可能である。以下にラマン分光法の特長を挙げる[5]。

(1) 試料にプローブなどを接触する必要がなく、非接触、非破壊で測定できる。

- (2) 一般に励起光源として可視レーザを用いるために、ガラスや石英ガラスなどの光学素子が使え、また種々の光学調整を肉眼で行うことができる。
- (3) 試料の形状や状態にほぼ無関係に測定できるため試料を加工する必要がない。一般にラマン分光法で扱う試料の大きさは薄膜の場合、 5mm^2 もあれば十分である。
- (4) 非破壊で測定できるため、ラマン分光の測定を行ったあと、他の評価法による結果との比較が可能である。
- (5) 特別な準備は必要とせず、一般に室温かつ大気中での評価で十分である。
- (6) ラマンスペクトルは原子レベルでの挙動をそのまま表す微視的な情報を数多く与えてくれる。

これまで、フォノンのスペクトルはラマン分光法の他に赤外吸収あるいは赤外反射といった方法がよく用いられてきたが、測定系の性能がよくなかったためその精度は十分でなかった。特に、半導体に多い閃亜鉛鉱(zinc blende)型構造をもつ結晶では赤外吸収における光学フォノンのうち縦光学(LO)フォノン是不活性であるため直接観測できず、クラマース・クローニッヒ(Kramars-Kronig)の関係式などを用いて横光学(TO)フォノンのエネルギーから間接的に求めることしかできなかつた。一方、ラマン散乱においてはLOとTOの両フォノンが活性であるため、直接観測できるメリットがある。ただし、赤外吸収または赤外反射の機構はフォノンと光子(光子:photon)との直接の相互作用でありラマン散乱とは異なる。したがって、結晶構造によっては赤外活性な振動モードとラマン活性な振動モードとは一致せず、相補的な関係になることもあるので赤外分光法とラマン分光法の両方を測定することが望ましい場合もある。

ラマン散乱は入射光と散乱光との2つの光波(光子)が関係する2光子過程であり、2つの光波のパラメータを独立に変えて実験を行うことが可能である。すなわち、入射光と散乱光のエネルギーや偏り(偏光)を調節することによって、他の測定方法では得にくい有益な情報が得られる。例えば、入射光のエネルギーを試料の電子遷移エネルギーに一致するように選ぶと、ラマン散乱の共鳴効果によって散乱断面積が 10^4 倍以上もの著しい増大を示す共鳴ラマン散乱(第2章参照)が観測できる。また、入射光と散乱光との偏りを種々の組み合わせで変えて測定すると、分子や結晶の対称性に関する間接的な情報が得られる。一方、2光子過程であるためにラマン散乱の起こる確率は1光子過程である吸収や発光に比べて著しく低く、散乱光の

検出が容易でないことはラマン分光法の短所の1つである。

従来、励起光に可視レーザを使用するラマン分光法の最大の短所は蛍光など強い発光の存在する系に対して適用できないことであった。特に生体関連試料や工業用分析試料などでは蛍光やりん光などによるバックグラウンドが微弱なラマン散乱光を覆い隠し、測定が全く不可能になることがしばしばあった。しかし、最近ではYAGレーザなどの低エネルギーレーザを励起光に用いることで試料からの蛍光を大幅に押さえることができるようにしたフーリエ変換ラマン分光計も登場し、ほとんどの試料物質で蛍光フリーの測定が実現されるようになってきた。非常に高いS/N比と高分解能が実現されており、その成果が期待されている。

1.4. 本研究で扱う試料について

混晶半導体は元素半導体または二元化合物半導体を用いたヘテロ接合とは異なり、1種類の物質で用途に応じて材料の物性を人為的に変えたものを作製できる利点があり、デバイス設計が可能な材料として期待されている。本節では本研究で対象とした四元混晶半導体 InGaAsP の特徴と、混晶半導体で生じる可能性がある混合不安定性について述べる。

1.4.1. 四元混晶半導体 InGaAsP の特徴

四元混晶半導体 InGaAsP は4種類のIIIb-Vb族化合物半導体、すなわち、InAs、InP、GaAs、GaP が固溶した半導体ということが出来る[7]。InGaAsP の結晶構造は閃亜鉛鉱構造(zinc blende structure)と呼ばれ、Schönflies の記号 (または国際記号) で $T_d^2 (F_{43m})$ と表記される[6]。 T_d^2 は4本の3回回転軸をもち正四面体の対称と一致し、さらに2本の回転軸のなす角を二等分する対称面をもつものという意味である。国際記号は最初にブラベー格子の種類(P、I、F など)、次に回転軸または回転反転軸を表す $n(=1,2,3,4,5,6)$ または、 $\bar{n}(=\bar{1},\bar{2},\bar{3},\bar{4},\bar{5},\bar{6})$ と対称面 (ミラー面) m とを併記する。したがって、 F_{43m} は3回軸とそれに平行な対称面をもち、さらに[100]方向に平行な4回軸をもつ面心格子ということが出来る。

ダイヤモンド構造が4つの最近接原子の各格子点を同一種類の原子で構成され

るのに対し、閃亜鉛鉱構造は2つの最近接原子の格子点が異なる原子で構成される。原子の混合はⅢ族はⅢ族の格子点で、V族はV族の格子点でそれぞれ行われる。一般に、この副格子上での混合は無秩序であるとされる。混晶半導体の組成は副格子上にどのような割合でそれぞれの原子が混ざっているのかを示す変数として原子分率またはモル分率を用いる。InGaAsPの場合には $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ と表し、 x 、 $1-x$ 、 y 、 $1-y$ で混晶の組成を表す。

混晶半導体の最も大きな特長は、その組成を変化することによりそれを構成する化合物半導体がとり得る値の範囲内で格子定数やバンドギャップを変化させることができることである。混晶半導体の格子定数は構成成分の原子分率に比例して直線的に変化するという、ベガード(Vegard)の法則に従うとされている[8]。例えば、GaAs基板に格子整合する四元混晶半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の組成パラメータ x と y の間には次のような関係が成立する[9]。

$$x = \frac{0.2021(1-y)}{0.4176 - 0.0125y} \quad (1.1)$$

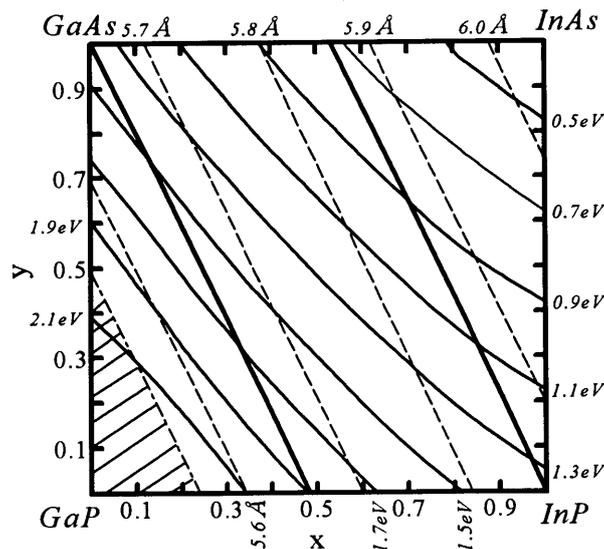


図 1.2 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 四元混晶の組成と格子定数およびバンドギャップとの関係[10]。GaP 近傍の斜線部分は間接遷移形であることを示す。実線は等バンドギャップを与える組成を示す。太い実線は InP および GaAs に格子整合する組成を、また波線は 5.6~6.0 Å までの各格子定数に整合する組成をそれぞれ示す。

他方、バンドギャップはほとんどのⅢ－Ⅴ族混晶半導体において原子分率に比例した直線をわずかに補正することにより表すことができる。図 1. 2に四元混晶半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の組成と格子定数およびバンドギャップとの関係を示す。この混晶は GaP の近傍を除き広い範囲で直接遷移形であり、半導体レーザなど光学素子としての応用が期待できる。図中に示すように GaAs 基板に格子整合する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ はその組成を変えることによりバンドギャップを三元混晶 $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ の 1.9eV から GaAs の 1.4eV まで変えることができる。これは波長にして $0.65\ \mu\text{m}\sim 0.88\ \mu\text{m}$ までの赤色光から近赤外光に対応する。他方、InP 基板に格子整合する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ はバンドギャップが InP の 1.35eV から三元混晶 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ の 0.74eV まで変化させることができる。これは波長にして $0.9\ \mu\text{m}\sim 1.67\ \mu\text{m}$ までの、光ファイバの損失と分散が最低となり得る近赤外から赤外光に対応する。

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ を活性層に用いた赤外光半導体レーザはその発光波長が光伝送用ガラスファイバの性能を最大限に引き出せる波長帯域に相当することから光ネットワーク用の光源としてすでに実用化されている。AlGaAs 系レーザと比べ結晶欠陥に鈍感で、また、アルミニウム(Al)などの酸化しやすい材料を含まないため端面の酸化による特性劣化が生じにくいなどの特徴がある。光ファイバを用いた光通信分野は光の波長 $1\ \mu\text{m}$ 付近を境界として短波長、長波長に分けられるが、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /InP は発光波長を $0.9\sim 1.67\ \mu\text{m}$ まで変えられるため、光通信では長波長ということになる。この長波長帯光通信で主に使用されるのはガラスファイバでの低損失、零分散が実現できる $1.3\ \mu\text{m}$ 帯と、最低損失が得られる $1.55\ \mu\text{m}$ 帯の2つの波長である[11,12]。それぞれ、構内ネットワーク(LAN)やCATVなどのデータ通信に用途がある。以上のように $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ は $1.3\ \mu\text{m}$ 帯や $1.55\ \mu\text{m}$ 帯の光通信に使用する発光および受光素子に欠かせない大変重要な材料である。

1.4.2. InGaAsP の非混和性

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ は以上のような有望な性質をもつ一方、非混和領域と呼ばれる組成領域の存在が熱力学的な理論解析から予測されており、その領域では成長層の混和性が不安定になることが知られている[13,14,15,16]。実際に、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の液相成長(Liquid Phase Epitaxy:LPE)などにおいては組成や成長温度などの成長条件により、厚く、良質な結晶を成長させることの困難さが多数指摘されている[17,18,19,20]。一

般に LPE 法は他のエピタキシャル成長法と比べて最も熱平衡に近い状態で結晶成長が行われるため、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のように熱平衡状態で非混和性を有する材料には不向きと思われるが、熱平衡状態から大きくはずれた状態で成長が行われると考えられる有機金属気相成長(Metalorganic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE)法による GaAs 基板上に成長した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ [21] (これを以下では $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P} / \text{GaAs}$ と表記する) やガスソース分子線エピタキシ(Gas Source Molecular Beam Epitaxy: GSMBE)法による $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{InP}$ [22]の成長でも非混和性が現れることが知られている。この事実は品質の良いエピタキシャル層を得るためには結晶成長法の選択のみならず、結晶成長そのものの理解を深めることが重要であることを示している。

非混和領域の組成では、例えば GaAs 基板に格子整合する条件の下で $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のエピタキシャル成長を行っても、厚く、平坦な成長表面が得られないなどの表面モフォロジの悪化が走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)像から頻繁に観測されている[20,23]。透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM)像からは液相と固相界面で生じたスピノーダル分解による $0.1 \mu\text{m}$ 程度の周期的な構造(組成変調)が現れる[24]といったことが報告されている。また、非混和領域内の試料の PL スペクトルは非混和領域外のそれと比較して半値幅が広くなり、ミスフィット転位などの欠陥によって低エネルギー側に発光帯が現れるなどの報告[17,19,23]がある。さらに、Tanaka et al.[19]は非混和領域内での結晶成長速度の減少や X 線ロックアップカーブの(422)反射ピークに顕著なブロードニングが生じることなどを指摘している。これは、非混和領域内においては基板による安定化[25]が均一なエピタキシャル層を得る上で有効に働かなくなり、その結果、PL スペクトルや X 線回折スペクトルにおけるピークのブロードニングを引き起こすためと考えられている[20]。

同様に、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} / \text{InP}$ に関しても非混和領域内の組成では均質で、厚い成長層が得られにくいことや組成変調構造が頻繁に観測されることなどが報告されている[22,26,27,28]。また、Greene et al.[29]や Kuphal and Pocker[30]らは Hall 測定から非混和領域内での電子移動度の低下などを観測している。上記のことは熱力学的に予想される理論結果と比較的よく一致している。しかし、その一方で実験的な解析から基板の差異により非混和性の影響が消えるという報告[31]がある。また、理論的な解析から 400°C 程度の低温成長でさえも非混和領域は生じないという報告[32]もあ

る。それ故、非混和領域における結晶性が規則正しく配列しているのか、”相分離”あるいは”2種類の結晶の共存”のような状態を形成しているのかどうかなど、結晶内部でどのようなボンド状態になっているのか詳細はいまだに不明であり、高品質な試料を作製し、デバイス開発および設計上の自由度を広げる上で非混和領域の微細構造を把握することは重要である。

非混和領域を熱力学的に取り扱う場合、自由エネルギーを用いて考察できる[13,14]。簡単のため A、B 二つの原子を混ぜ合わせることを考えてみる。A、B 両原子は原子半径をはじめとし全ての性質において等しいと考えると、A-A、B-B、A-B 原子対の結合エネルギーは全て等しくなり、この場合はいかなる温度であろうと全組成域において完全に固溶し合うことになる。これを理想固溶体という。AB 混晶が理想固溶体であると仮定し、AB 両原子の化学ポテンシャルを各々 μ_A^i 、 μ_B^i とおくと次式が成立する。

$$\begin{aligned}\mu_A^i &= \mu_A^0 + RT \ln x_A \\ \mu_B^i &= \mu_B^0 + RT \ln x_B\end{aligned}\tag{1. 2}$$

ここで μ_A^0 、 μ_B^0 は純粋に A 原子または B 原子のみでできている結晶中の A 原子または B 原子の化学ポテンシャルである。R は気体定数、T は絶対温度、 x_A 、 x_B はそれぞれ A または B のモル分率である。理想固溶体 Ax_A 、 Bx_B の自由エネルギー G_S^i は式(1. 2)を用いて

$$G_S^i = \mu_A^i x_A + \mu_B^i x_B\tag{1. 3}$$

で与えられる。現実の固溶体は理想的ではないので理想固溶体からのずれ ΔG_{sm}^{ex} をを導入する。すなわち、

$$\Delta G_{sm}^{ex} = G_S - G_S^i\tag{1. 4}$$

で定義する。この ΔG_{sm}^{ex} は過剰混合ギブスの自由エネルギーと呼ばれ、一般に温度と組成の関数で表される。

$$\Delta G_{sm}^{ex} = f(T)x_A x_B\tag{1. 5}$$

$f(T)$ はさらに $f(T) = \alpha - \beta T$ と書ける場合が多い。化合物半導体混晶では多くの場合

$f(T)=\alpha$ と近似できる。このような近似を正則溶体近似という。理想固溶体の自由エネルギーは式(1.3)で表され、これを図示すると図1.3(a)のようになる。下に凸の形になるのは式(1.2)の第2項、すなわち、混合エントロピ項のためである。

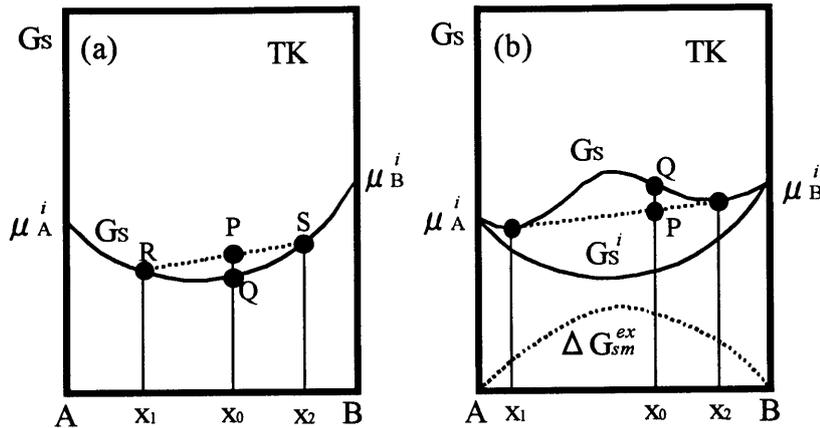


図 1.3 組成に対する固溶体の自由エネルギー[13]。

図1.3(a)に示すように固相の平均組成を x_0 とする。もしこれが x_1 、 x_2 の組成の固溶体に分離したとすると、この固溶体の平均自由エネルギーは P 点で示すものとなり、一様に混ざり合った組成 x_0 の固溶体の自由エネルギー (Q 点) よりも高くなる。したがって、このように下に凸の自由エネルギー曲線の場合には二相分離は起こらず一様な固溶体を得られる。しかし、化合物半導体混晶は一般に理想固溶体ではなく、 α が正の正則溶体近似で与えられるような ΔG_{sm}^{ex} をもつ。このとき自由エネルギーは図1.3(b)で示される。この場合、大きな ΔG_{sm}^{ex} のために G_s は組成の両わきで極小を、中央部で極大値をとる。上と同様な議論により、今度は均一な組成 x_0 となるよりも x_1 、 x_2 の二つの組成域に分離した方がエネルギー的に安定であり二相分離が起こる。同じ固溶体でも温度が変われば自由エネルギー曲線の形は大きく変わる。例えば、温度が高い場合には混合エントロピの寄与が大きくなり、 G_s^i は下に大きな凸の形をとる。正則溶体近似では ΔG_{sm}^{ex} は温度によらないのでこれによる上に凸の傾向が打ち消されて全体として G_s も下に凸となる。このようになれば二相分離が起こらない。すなわち、低温では混合不安定領域があっても高温ではなくなることになる。

本研究で扱う 4 元半導体混晶 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の場合にもまったく同じことがいえる。すなわち、図1.4に示すように、組成 xy 平面上に自由エネルギーをプロットして

できる自由エネルギー曲面が至るところで下に凸であれば固溶体はすべての組成で混合安定であるが、自由エネルギー曲面の一部に上に凸となる部分が生じたときにはその部分で混合の不安定性が生じることになる。そのときの自由エネルギー曲面の変曲点の軌跡あるいは、 xy 平面への射影はスピノーダル(Spinodal)曲線と呼ばれ、不安定領域と準安定領域との境界線を表す。すでに述べたように温度が高いほど混合エントロピの寄与が大きくなるので混ざりやすくなり、混晶はできやすい。すなわち、非混和領域となる xy 平面の組成範囲は狭くなる。図 1. 5に成長温度とスピノーダル曲線との関係を示す。

自由エネルギー曲面に上に凸な部分が見られた場合、曲面に2点で接する接平面を想定することができる。この2接点はタイライン(Tie line)と呼ばれる、それらを結ぶ直線上の組成が混合不安定となって二相分離を起こし平衡状態に達したときのそれぞれの相の組成に相当する。この接平面の2接点の軌跡はバイノーダル(Binodal)曲線と呼ばれ、混晶組成における自由エネルギー曲面の安定領域と準安定領域との境界を表す。ここで、準安定領域とはバイノーダル曲線とスピノーダル曲線との間の領域をいう[14]。一般にバイノーダル曲線で囲まれた組成域を非混和領域 (immiscible region あるいは miscibility gap:MG) と呼ぶ[33]。図 1. 6に Onabe[34]のパラメータと計算式から求めた $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の 785°C における非混和領域を示す。

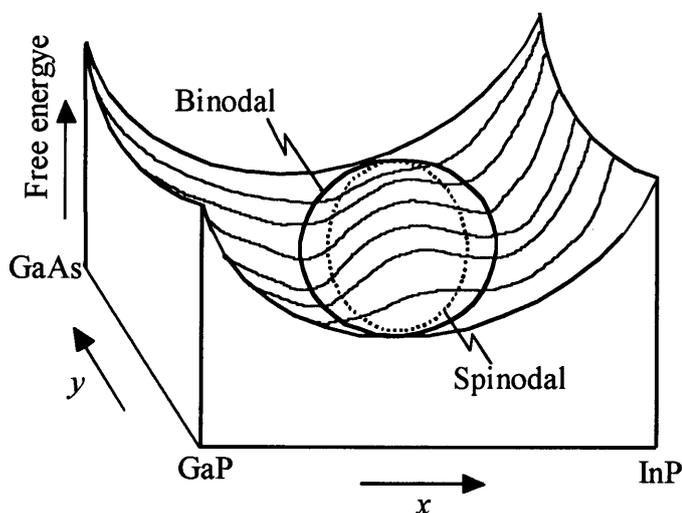


図 1. 4 混合不安定性（非混和領域）が生ずる場合の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 四元混晶の自由エネルギー曲面の形状（概念図）とスピノーダル曲線（点線）およびバイノーダル曲線（実線） [14]。

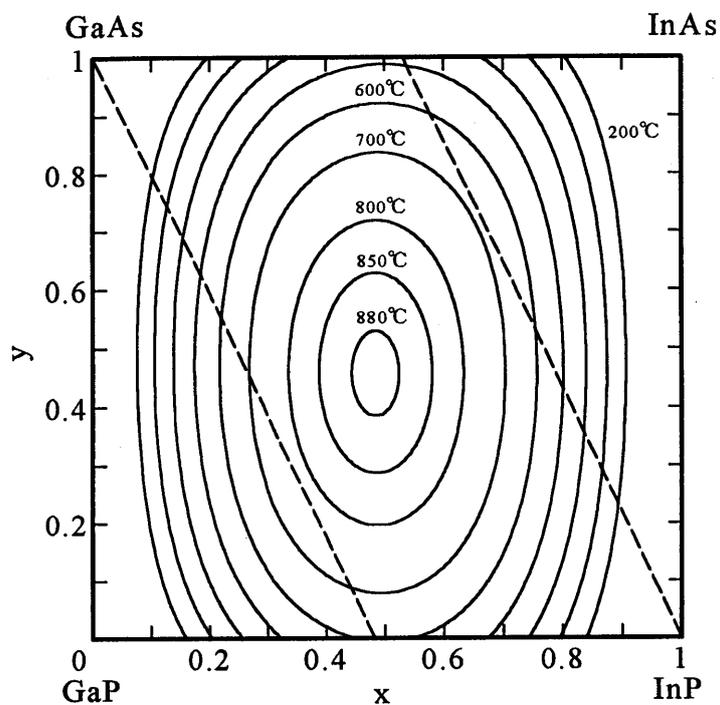


図 1.5 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ における成長温度と非混和領域（スピノーダル曲線）との関係[16]。破線はそれぞれ、GaAsまたはInPに格子整合する固相組成を示す。

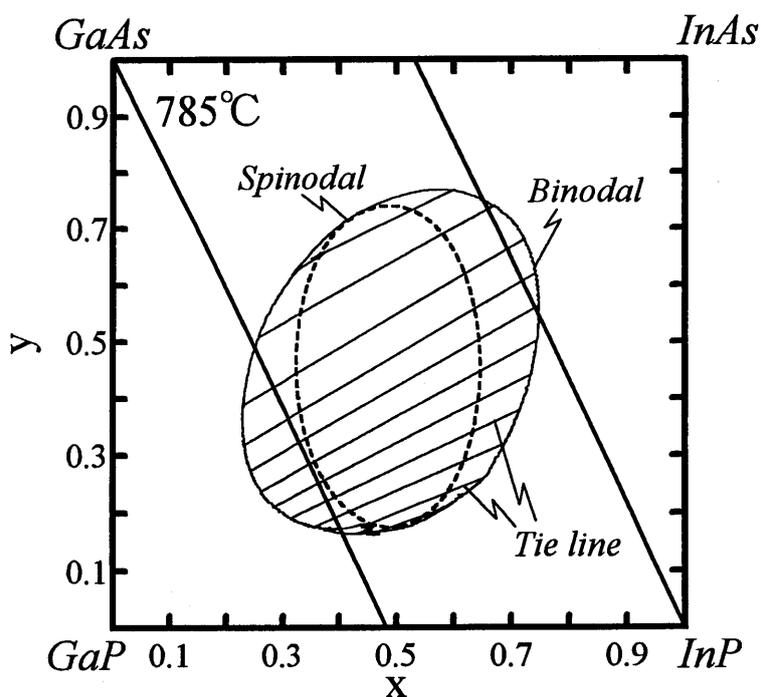


図 1.6 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 四元混晶の 785°Cにおける非混和領域[34]。

1.5. 本研究で使用したラマン分光測定システム

ラマン分光システムは大きく分けて光源部、分光部、検出部の3つの部分から構成される。ラマン分光は強力なレイリ光（波長の変化しない散乱光）の極近い波長領域にある著しく弱い光の分光を行うため、レイリ光を除去しラマン光を積算することが必要である[35]。以下では本研究で使用した分光システムについて述べる。

1.5.1. 測定機器の構成

本研究で使用したラマン分光の測定システムは励起光源にアルゴンイオンレーザー(NEC GLG3200 E-vector 垂直)の488.0および514.5nm、分光部には回折格子型分光器として1mのダブルモノクロメータ(JASCO CT-1000D 回折格子 1800本/mm)を使用した。また、検出部はマルチチャンネル検出器(JASCO IMD-1000 1024CH)とフォトンカウンティング用フォトマル(HAMAMATSU R943-02 感度波長 160-930nm)とで構成されている[36]。励起光源には極力良質の光が要求されるため、本研究ではレーザー管からの放射光を一旦、回折格子（前置分光器と呼ぶ）に当たった後、アパーチャ(3mmφ)を通した光を用いた。マルチチャンネル検出器は1024チャンネルのダイオードアレイで構成されており、回折格子の角度を固定しておき一定波数範囲を一挙に検出する。フォトマルを用いて測定する場合は回折格子の角度を走査することによりフォトンカウンタ(STANFORD RESEARCH SR400)で読みとる。前者は受光面が半導体素子のため感度は良くないが、短時間で測定できる。後者はS/N比を上げるために測定時間は長くかかるが、微弱な光を検出し易いという特徴がある。

本研究で扱う試料の中には成長層の厚みが $1\mu\text{m}$ 以下と非常に薄く、また表面が荒く、平坦でない試料も含まれるため、スペクトル強度が非常に微弱となることが予想される。予備実験でマルチチャンネル検出器を使用して測定を行ったが、十分な強度と精度のデータが得られなかったため本研究では全てフォトマルおよびフォトンカウンタを用いて実験を行った。信号の大きさに対するノイズの大きさは積分時間の $1/2$ 乗に比例することが知られている。したがって、例えばノイズの相対強度を半分にするには4倍の測定時間をかける必要がある。本実験では全て 1cm^{-1} 当たり4secで走査し、積算回数は40以上とした。

1.5.2. 分解能

分解能は定義によりその値が異なる。ラマン分光法のように発光スペクトルを観測する分光法では、ある一定のスリット幅で無限に鋭いスペクトルをもつ入射光を観測したときに得られるであろうスペクトル形状（スリット関数）の半値全幅 (FWHM) が、そのスリット幅での分解能の実用的な目安となる。スリット幅の表し方として、機械的スリット幅 S_m と光学的スリット幅 S_p の2通りの方法がある。両者の間には次の関係がある[2]。

$$S_p[\text{cm}^{-1}] = d_q \left[\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{mm}} \right] \cdot S_m[\text{mm}] \quad (1.6)$$

d_q は出射スリット上で 1 mm の距離当たり分散されるスペクトル線の波数差を $[\text{cm}^{-1}]$ 単位で表したもので、分光器の線分散と呼ばれる。線分散はまた、波長を単位とした波長線分散 d_λ で表されることもある。 d_q と d_λ との間には次の関係がある。

$$d_q = q^2 d_\lambda \times 10^{-7} \quad (1.7)$$

ここで q はスペクトル線の中心波数で d_λ の単位は $[\text{nm}/\text{mm}]$ である。ラマン分光で最も普通に用いられるツェルニ・ターナ型回折格子分光器では、波長線分散 d_λ はカメラ鏡の焦点距離 f 、回折格子の刻線数 N および使用する回折光の次数 m により近似的に

$$d_\lambda \approx \frac{10^6}{fNm} [\text{nm}/\text{mm}] \quad (1.8)$$

のように与えられる[2]。ここで f と N の単位はそれぞれ $[\text{mm}]$ と $[\text{mm}^{-1}]$ であり、 m は無次元である。いま簡単のために光学的歪みのない理想的な分光器を考えると、この分光器のスリット関数は図 2. 7 で示すように光学的スリット幅 S_p を半値全幅とする三角形となる。このとき、分解能は光学的スリット幅に等しい。したがって、 f 、 N および m の値から式(1.6)～(1.8)によって分解能を推定することができる。

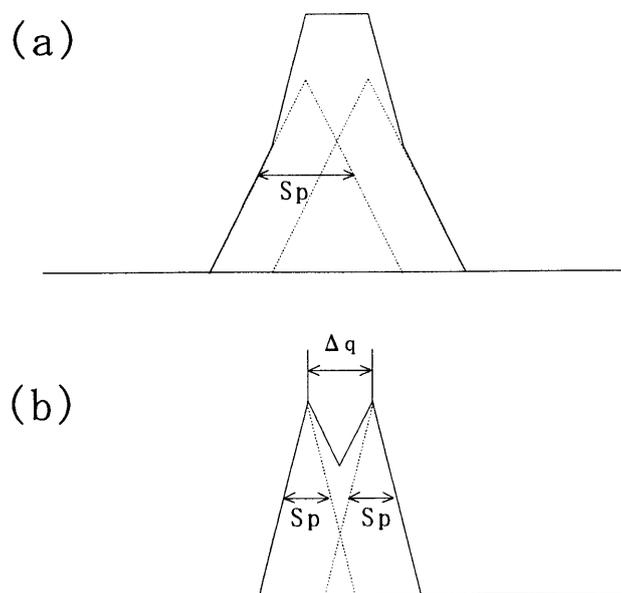


図 2.7 三角形スリット関数とバンドの分離[2]。(a) $\Delta q=0.5S_p$ 、(b) $\Delta q=1.5S_p$ 。(a)では二つのバンドが重なり単一のバンドに見えるが、(b)では二つのバンドが明らかに分離されている。ただし、 Δq は二つのバンドの中心波数差、 S_p は光学的スリット幅である。

本実験で使用した日本分光製ツェルニ・ターナ型回折格子ダブルモノクロメータ CT-1000D では $f=1000\text{mm}$ 、 $N=1800\text{mm}^{-1}$ 、 $m=2$ (∵ ダブルモノクロメータ) として d_λ を計算すると、 $d_\lambda=0.27[\text{nm}/\text{mm}]$ となる。この大きさのダブルモノクロメータでは例えば、波長 $\lambda=514.5\text{nm}$ ($q=(514.5 \times 10^{-9} \times 10^2)^{-1} = 1.94 \times 10^4\text{mm}$) とすれば、線分散 d_q は $10.5[\text{cm}^{-1}/\text{mm}]$ 程度となり、機械的スリット幅 $S_m=0.1\text{mm}$ のときの光学的スリット幅は $S_p=1.049\text{ cm}^{-1}$ である。以上の見積もりは入射側と出射側で等しい機械的スリット幅に設定したモノクロメータについて成立する。市販の分光器では線分散 d_q または d_λ が必ず明示されている。本研究で使用した分光器のカタログ上の最高分解能は 0.145 cm^{-1} 、線分散 $d_q=9.8[\text{cm}^{-1}/\text{mm}]$ で、上述の計算とよく一致している。すなわち、光学的スリット幅 (分解能) は機械的スリット幅 0.1mm で約 1cm^{-1} である。したがって、実際の測定時のスリット分解能はラマンスペクトルの測定配置や強度にもよるが $2\sim 4\text{cm}^{-1}$ であり、次章以降の測定結果の上部には、 \perp の印でその幅が示してある。

1.6. 本研究の目的および本論文の構成

混晶のフォノンに関する研究はラマン分光・赤外分光法により国内外の大学および民間の研究室において精力的に行われており、多くの成果が得られている。三元混晶半導体に関する報告には及ばないが、四元混晶半導体に関する報告も増えてきており、中には五元混晶半導体に関する報告もある[37]。従来は混晶におけるフォノンエネルギーや振動強度などの組成依存性、あるいは格子振動の振舞いのタイプの分類（例えば one-mode behavior あるいは two-mode behavior などの同定）に興味注がれてきた。また、混晶のラマンスペクトルの各振動モードの相対強度は、混晶を構成する成分比あるいは結合の密度比に比例すると考えられるため、組成の導出などにも利用されている。四元混晶半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のフォノンの組成依存性に関しては、Zinger et al.[38]、Amirtharaj et al.[39]、Pickering[40]らが赤外分光法により調べている。同様に、Pinczuk et al.[41]、Soni et al.[42]、Inoshita[43]、Kubo et al.[44]、Jusserand and Slempek[45]らはラマン分光法により解析している。また、最近では結晶の無秩序性とラマンスペクトルの形状（非対称性）との関係が議論されるようになってきており、例えば、GaAs や InP など二元化合物半導体へのイオン注入による損傷あるいはアニールによる結晶回復の度合いなどが評価されている[46,47,48,49,50]。三元混晶に関しては $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [51]、 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ [52]、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ および $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [53]などのラマンスペクトルの非対称性から結晶中での LO フォノンの寿命などが理論的に解析されている。しかし、四元混晶半導体に関してスペクトルの非対称性に注目した解析はわずかであり、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のラマン分光法による組成ゆらぎに関する解析、特に非混和領域内に組成を持つ試料の微視的解析は見当たらない。

本研究は四元混晶半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の非混和性の影響をラマン分光法を用いて解析評価する。すなわち、ラマンスペクトルからフォノンが非混和性によって受ける影響、特に組成ゆらぎについて詳細に調べ、非混和領域内の微視的構造を理解することを主目的とする。混晶を形成する上で非混和性が問題となるのは、マイクロンオーダーの膜厚を持ったバルク結晶であり、実用化されているレーザの活性層（数百 nm 以下）、あるいは量子細線や量子井戸構造を持った薄膜ではほとんど問題にはならない。しかし、物性的には大変興味深い現象であり、非混和領域内の結晶内部

の構造を詳細に研究することは良質な結晶を作製する上で意義深い。このような基礎的な物性評価の研究はデバイスの高性能化あるいは応用上の自由度を広げるためにも重要であり、良質の混晶半導体を成長させるための手がかりが得られる可能性があるため有益であると考えられる。さらに高品質なデバイスを作成する上での指針を与えることが期待される。

本研究の目的は次の4点である。四元混晶半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ について

- (1)非混和領域内に組成をもつ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のフォノン（格子振動）をラマン分光法を用いて測定し、光学フォノンエネルギーの組成依存性を明らかにする。
- (2)偏光解析により光学フォノンモードの同定を行う。
- (3)非混和性が結晶に及ぼす影響をラマンスペクトルの線形状および線強度などから考察する。
- (4)基板の種類や成長条件の違いによる非混和性の度合いを考察する。

以上の目的を達成して得られた知見をもとに、結晶の成長機構を推定、把握し、非混和領域内における原子配列あるいはボンド状態を考察する。

第2章では結晶構造を評価する手段としてラマン分光法を用いた理由を明示するため、ラマン分光法の特徴、理論とその評価方法などについて詳しく述べる。

第3章ではまず、非混和領域内の組成にある $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /GaAs の表面形状および膜厚を測定し、マクロな視点からの非混和性の影響を示す。次に全組成域における光学フォノンモードを測定し、フォノンの振動エネルギーが非混和性によって受ける影響を解析する。また光学フォノンの組成依存性を理論モデルによって考察する。

第4章では $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /GaAs の TO フォノンに注目し、偏光解析や異なる基板上の試料などを用いて測定する。特に GaP-like TO フォノンの存在を理論計算と照らし合わせて解析、議論する。

第5章では $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /GaAs のラマンスペクトルの形状に着目し、半値幅の組成依存性を理論モデルによって定量的に解析、評価検討する。また基板の影響についても考察する。

第6章では非混和領域内の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /InP のラマンスペクトルを測定し、成長温度の違いが結晶構造に及ぼす影響について考察する。また第5章と同様の理論解析を行い、非混和性の影響を評価する。

第7章では $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /InP のラマンスペクトルにおける各フォノンモードの積分強度の組成依存性を評価し、ブロードニングの原因と相分離の発生の有無について考察する。

第8章では本研究を総括する。

1.7. 結言

本章ではまず、結晶構造を評価する手段として用いたラマン分光法の特長について述べた。次に、本研究の対象材料で、可視光および赤外光半導体素子の材料である四元混晶半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ についてその物理的な性質と特徴を述べた。以上の点を踏まえて本研究の目的を述べた。

参考文献

- [1] 永井治男、安達定雄、福井孝志；「Ⅲ－Ⅴ族半導体混晶」、(コロナ社、1988).
- [2] 濱口宏夫・平川暁子編；日本分光学会測定法シリーズ「ラマン分光法」、(学会出版センター、1988).
- [3] R. S. Krishnan; J. Scient. Ind. Res. **30** (1971) 2.
- [4] C. V. Raman and K. S. Krishnan; Nature **121** (1928) 501.
- [5] 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).
- [6] 工藤恵栄；「光物性の基礎 (改訂2版)」、(オーム社、1990).
- [7] 佐々木昭夫；応用物理、**53** (1984) 579.
- [8] R. E. Nahory, M. A. Pollack, W. D. Johnston, Jr. and R. L. Barns, Appl. Phys. Lett. **33** (1978) 659.
- [9] N. S. Takahashi, A. Fukushima, T. Sasaki, J. Ishikawa, K. Ninomiya, H. Narui and S. Kurita; J. Appl. Phys. **59** (1986) 761.
- [10] T. H. Glisson, J. R. Hauser, M. A. Littlejohn and C. K. Williams; J. Electron. Mater. **7** (1978) 1.
- [11] M. Horiguchi; Electron. Lett. **12** (1976) 310.
- [12] T. Moriyama, O. Fukuda, K. Sanada, K. Inada, T. Edahiro, K. Chida; Electron. Lett. **16** (1980) 698.
- [13] 西永頌・平松和政；応用物理、**50** (1981) 1065.
- [14] 尾鍋研太郎；応用物理、**53** (1984) 802.
- [15] G. B. Stringfellow; J. Cryst. Growth **58** (1982) 194.
- [16] K. Onabe; Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) 797, L323.
- [17] S. Mukai, M. Matsuzaki and J. Shimada; Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) L505.
- [18] S. Mukai; J. Appl. Phys. **54** (1983) 2635.
- [19] S. Tanaka, K. Hiramatsu, Y. Habu, N. Sawaki and I. Akasaki; J. Cryst. Growth **79** (1986) 978.
- [20] S. Tanaka, K. Hiramatsu, Y. Habu and I. Akasaki; J. Cryst. Growth **87** (1988) 446.
- [21] K. Ozasa, M. Yuri, S. Nishino and H. Matsunami; J. Cryst. Growth **93** (1988) 177.
- [22] R. R. Lapierre, T. Okada, B. J. Robinson, D. A. Thompson and G. C. Weatherly; J. Cryst.

Growth **158** (1996) 6.

[23] M. Kondo, S. Shirakata, T. Nishino and Y. Hamakawa; J. Appl. Phys. **60** (1986) 3539.

[24] O. Ueda, S. Isozumi and S. Komiya; Jpn. J. Appl. Phys. **23** (1984) L241.

[25] 平松和政 ; 名古屋大学博士論文(1985 年度).

[26] K. Takahei and H. Nagai; *Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Japan, 1981* (IOP Publishing, Bristol, 1982) Inst. Phys. Conf. Ser. No.63 p.53.

[27] K. Takahei and H. Nagai; Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) L313.

[28] S. N. G. Chu, S. Nakahara, K. E. Strege and W. D. Johnston Jr.; J. Appl. Phys. **57** (1985) 4610.

[29] P. D. Greene, S. A. Wheeler, A. R. Adams, A. N. El-Sabbahy and C. N. Ahmad; Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 78.

[30] E. Kuphal, and A. Pocker; J. Cryst. Growth **58** (1982) 133.

[31] T. Kato, T. Matsumoto and T. Ishida; Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) L667.

[32] M. Ishikawa and R. Ito; Jpn. J. Appl. Phys. **23** (1984) L21.

[33] 田中成泰 ; 名古屋大学博士論文(1989 年度).

[34] K. Onabe; NEC Res. Develop. No.72 (1984) 1.

[35] 河東田隆 ; 「半導体評価技術」、(産業図書、1989).

[36] 林浩司 ; 名古屋大学博士論文(1991 年度).

[37] S. Emura, S. Gonda and S. Mukai; J. Appl. Phys. **63** (1988) 2160.

[38] G. M. Zinger, M. A. Il'in, E. P. Rashevskaya and A. I. Ryskin; Sov. Phys. Solid state **21** (1979) 1522.

[39] P. M. Amirtharaj, G. D. Holah and S. Perkowitz; Phys. Rev. **B21** (1980) 5656.

[40] C. Pickering; J. Electron. Mater. **10** (1981) 901.

[41] A. Pinczuk, J. M. Worlock, R. E. Nahory and M. A. Pollack; Appl. Phys. Lett. **33** (1978) 461.

[42] R. K. Soni, S. C. Abbi, K. P. Jain, M. Balkanski, S. Slempek and J. L. Benchimol; J. Appl. Phys. **59** (1986) 2184.

[43] T. Inoshita; J. Appl. Phys. **56** (1984) 2056.

[44] M. Kubo, M. Mannoh, Y. Takahashi and M. Ogura; Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 715.

- [45] B. Jusserand and S. Slempek; Solid State Commun. **49** (1984) 95.
- [46] K. Kakimoto and T. Katoda; Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 826.
- [47] K. Kakimoto and T. Katoda; Appl. Phys. Lett. **42** (1983) 811.
- [48] K. K. Tiong, P. M. Amirtharaj, F. H. Pollak and D. E. Aspnes; Appl Phys. Lett. **44** (1984) 122.
- [49] O. Brafman and R. Manor; Phys. Rev. **B51** (1995) 6940.
- [50] K. Ishioka, K.G. Nakamura and M. Kitajima; Phys. Rev. **B52** (1995) 2539.
- [51] P. Parayanthal and F. H. Pollak; Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 1822.
- [52] K. Hayashi, N. Sawaki and I. Akasaki; Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 501.
- [53] C. Ramkumar, K. P. Jain and S. C. Abbi; Phys. Rev. **B53** (1996) 13672.

第2章 ラマン分光法と固体評価への応用

2.1. 緒言

第1章ではラマン分光法の特長と本研究の対象材料である四元混晶半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の性質について述べた。半導体では価電子帯から伝導帯への電子遷移に対応する吸収帯が可視光から赤外光域にわたっており、半導体内部には種々のエネルギーの電子遷移が存在し、フォノンのエネルギーに近い値を持つ遷移が少なくない。このため、可視光あるいは赤外光レーザを用いた分光法は半導体に特有で興味ある現象が見られることから重要な評価手段となっている。また、デバイスに用いられる半導体は高品質の単結晶が得られることから非常に精密な測定が行われ、これらの基礎データを基にした結晶評価への応用も盛んである。本章では結晶構造を評価する手段としてラマン分光法を用いた理由を明示するため、ラマン散乱に関する基礎的な散乱理論、および固体の解析評価の方法などについて述べる。

2.2. ラマン分光の基礎

本節では光散乱におけるラマン散乱の定義、ラマンスペクトルの強度および単位について述べ、ラマン散乱の基礎理論を古典論的に説明する。

2.2.1. レイリ散乱とラマン散乱

単一の振動数 ν_i を持つレーザ光を物質に入射し、入射方向と異なる方向に散乱されてくる微弱な光を分光器を通して観測すると、スペクトルの振動数は ν_i 、 $\nu_i \pm \nu_1$ 、 $\nu_i \pm \nu_2 \cdots$ の関係を持つことが知られている。入射光と同じ振動数を与える光散乱をレイリ散乱(Rayleigh scattering)、 $\nu_i \pm \nu_R$ ($\nu_R > 0$) を与える光散乱をラマン散乱(Raman scattering)と呼ぶ。ラマン散乱のうち、 $\nu_i - \nu_R$ の振動数をもつ成分をストークス(Stokes)散乱、 $\nu_i + \nu_R$ の成分をアンチストークス(anti-Stokes)散乱と呼んで区別す

る。入射光とラマン散乱光との振動数差 $\pm\nu_R$ をラマンシフト(Raman shift)という。ラマンシフトは物質に固有であり、物質の種々の素励起の運動状態に対応するエネルギー準位に関係づけられる量である [1]。

光の量子論では振動数 ν をもつ光はアインシュタイン(Einstein)の関係式

$$E = h\nu \tag{2.1}$$

で与えられるエネルギー E をもつ光子の集合とみなされる。ここで h はプランク(Planck)の定数である。このような見方をすると、光散乱は入射した光子と物質との衝突過程と考えることができる。入射光子と物質の弾性衝突による散乱がレイリ散乱、非弾性衝突による散乱がラマン散乱である。ストークス散乱では入射光子のエネルギー $h\nu_1$ と散乱光子のエネルギー $h(\nu_1 - \nu_R)$ の差、すなわち、 $h\nu_R$ だけのエネルギーが衝突の際に物質に与えられる。アンチストークス散乱では逆に、 $h\nu_R$ だけのエネルギーが物質から奪われる。ラマン散乱の過程で授受されるエネルギーは物質を散乱の起こる前の状態(始状態)から後の状態(終状態)へ遷移させるのに必要なエネルギー(遷移エネルギー)に等しい。

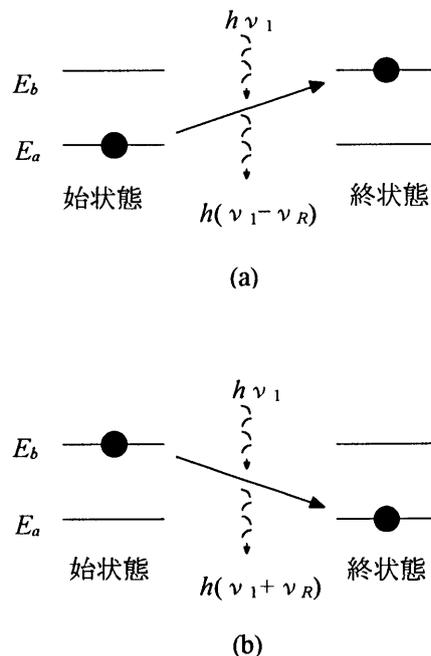


図 2.1 物質の2準位モデルとラマン散乱[1]。(a)ストークスラマン散乱、(b)アンチストークスラマン散乱。

図 2. 1の物質の2準位モデル[1]を使って考える。ここでは物質はエネルギー E_a および E_b ($E_a < E_b$) をもつ2つのエネルギー準位としてモデル化してある。ストークス散乱では最初、準位 E_a にあった物質が、 $h\nu_1$ の入射光子が $h(\nu_1 - \nu_R)$ の光子に変換されるのに伴って準位 E_b へ遷移する。散乱の前後でのエネルギー保存から

$$h\nu_R = E_b - E_a \quad (2.2)$$

の関係が成立しなければならない。これがラマンシフトを物質のエネルギー準位と関係づける基本式となる。アンチストークス散乱では物質は始め E_b の準位にあり、入射光子との衝突により E_a の準位へ遷移する。ラマンシフトは式(2. 2)で E_a と E_b とを入れ替えた式で与えられ、したがって負の値をとることがわかる。

2.2.2. ラマンスペクトル

ラマンスペクトルは通常、横軸にラマンシフト、縦軸に散乱光の強度を目盛ったグラフとして表示することが多い。縦軸の強度は特殊な場合を除いては任意スケールで目盛る。これはラマン散乱光の絶対強度を高い精度で測ることが事実上不可能だからである。横軸のラマンシフトの目盛りには種々の物理量を用いることができる。最も普通に用いられるのは振動数 ν を光速 c で割った波数 q である。波数 q はまた波長 λ の逆数であり、1 cm の長さの中に入る波の数に等しい。その単位はしたがって $[\text{cm}^{-1}]$ である。

$$q = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.3)$$

電子分光スペクトルなどとの比較の場合、 $[\text{meV}]$ の単位が用いられることがあるが、 1 cm^{-1} は $1.2399 \times 10^{-4} \text{ eV}$ に等しい ($\because E = h\nu = hcq$)。

波数 q はそれ自身光のもつ運動量に対応する物理量であるが、便宜的に振動数 ν やエネルギー E の単位とみなされることもある。この場合、振動数やエネルギーが例えば 1000 cm^{-1} であるという記述をするが、これは ν や E を式(2. 1)および(2. 3)によって q に換算すると 1000 cm^{-1} になることを意味している。またラマン散乱で観測される波数シフトはほぼ $10 \sim 5000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲におさまる。これを振動数で表示すると $3 \times 10^{11} \sim 1.5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 、エネルギーで表示すると $2 \times 10^{-15} \sim 10^{-12} \text{ erg}$ となり、大変扱いにく

い数値となってしまふ。

一般にアンチストークス散乱の強度はストークス散乱に比べて弱く、その傾向はラマンシフトの絶対値が大きくなるにつれて著しくなる。また観測されるラマン散乱強度は始状態にある物質が終状態へ遷移してラマン散乱を起こす確率と物質がその始状態にある確率の積に比例する。多くの場合、前者の確率はストークス散乱とアンチストークス散乱に対して同一であると近似することができる。したがって、図 2. 1の2準位モデルによれば、アンチストークス対ストークス強度比(I_{as}/I_s)は物質が準位 E_b にある確率と E_a にある確率の比に等しい。熱平衡状態では、 k_B をボルツマン(Boltzmann)定数、 T を物質の絶対温度とすれば、この比はボルツマン分布によって与えられる[1]。

$$\frac{I_{as}}{I_s} = \exp\left\{-\frac{E_b - E_a}{k_B T}\right\} = \exp\left(-\frac{h\nu_R}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

すなわち、ラマンシフトと温度 T の関数として与えられる。したがって、アンチストークス対ストークス強度比を測定すれば物質の温度を式(2. 4)によって決めることができる。常温 ($\sim 300\text{K}$) の測定では -1000 cm^{-1} 以下のラマンシフトをもつアンチストークス散乱の強度は極めて小さく、事実上検出が不可能である。特殊な例外を除いてラマンスペクトルはストークス散乱のみを表示すれば十分であり、事実、そのような表示法が用いられる。なぜなら、上述した温度測定に関する点を除けばアンチストークス散乱の与える情報はストークス散乱の与える情報と質的には同一であるからである。

2.2.3. ラマン散乱に対する古典論

ラマン散乱の理論には量子論によるものと古典論に基づくものと2通りのアプローチの仕方がある[1,2]。共鳴効果をも含めてラマン散乱の強度を定量的に論じるためには量子論の導入が必要である。一方、古典論的アプローチはラマン散乱強度がテンソル量によって記述されることや、結晶中での波数ベクトルの関係式などについての直感的な理解には極めて有用である。本論文では定性的な理解に重点を置き、古典論的アプローチをとる。量子論に関しては必要の都度その性質を記述する。

結晶に光を照射したときそれがフォノンによって散乱される場合を考える。電

磁気学では光はマクスウェル(Maxwell)方程式の周期解として得られる電磁場の波動として表される。任意の電磁波は次の形の平面波の重ね合わせとして表すことができる。

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \quad (2.6)$$

ここで \mathbf{E} と \mathbf{H} は観測時刻 t に観測場所 \mathbf{r} に電磁波が作る電場と磁場、 \mathbf{E}_0 と \mathbf{H}_0 はそれらの振幅と偏りを表すベクトル、 $\omega (= 2\pi\nu)$ は角振動数(ν は振動数)、 \mathbf{k} は波数ベクトルである。ベクトル \mathbf{k} は平面波の進行方向を向き、その大きさ k は ω と

$$k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi\nu}{c} \quad (2.7)$$

の関係にある。図 2. 2 に示されるように、電場 \mathbf{E} と磁場 \mathbf{H} は互いに直交し、かつ両方とも \mathbf{k} と直交している。真空中では式 (2. 5) と (2. 6) とで表される電磁波 \mathbf{E} と \mathbf{H} は、独立ではなく、2つのベクトル \mathbf{k} と \mathbf{E}_0 を与えれば一意的に決まってしまう。ベクトル \mathbf{E}_0 は振幅 E_0 と単位ベクトル \mathbf{e} の積で表される。

$$\mathbf{E}_0 = E_0 \mathbf{e} \quad (2.8)$$

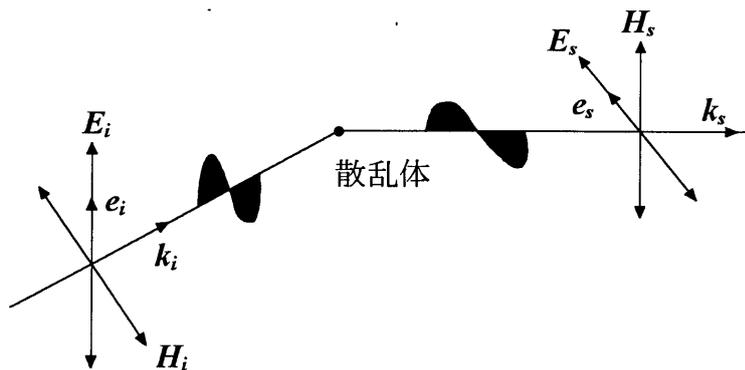


図 2. 2 入射光と散乱光の電気および磁気ベクトル。

ここでベクトル e は偏光ベクトルと呼ばれる。電磁波の強度 I は振幅 E_0 によって

$$I = \frac{c}{8\pi} E_0^2 \quad (2.9)$$

と表される。強度 I は単位時間に単位面積を通過して流れる電磁エネルギー [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} = 10^3 \text{erg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$] に等しい。

電磁気学では電磁波の種別 (モード) は k と e で示され、その強度 I は式(2.9)で与えられる。光の散乱はモード k_i と e_i で強度 I_i の電磁波が結晶との相互作用によってモード k_s と e_s で強度 I_s の電磁波に変換される過程である (図 2.2)。結晶中では原子、分子、イオンなどの構成要素 (以下単に要素と呼ぶ) が光の波長程度の距離で秩序性を保っているため、それらの各々からの二次放射を位相を考慮して加え合わせる必要がある。モデルとして図 2.3 に示すような n で番号付けられる要素の配列からなる系を考える。そうすると、位置 r_n にある要素の感じる入射電磁波の電場 E_i は式(2.5)より

$$E_i = e_i E_{i0} e^{i(\omega_i t - k_i \cdot r_n)} \quad (2.10)$$

と与えられる。ここで E_{i0} は式(2.9)によって I_i と、 ω_i は式(2.7)によって k_i と関係づけられる。

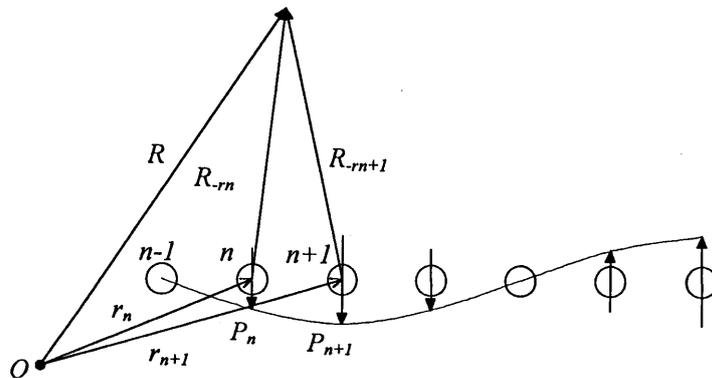


図 2.3 結晶中の各要素の分極とラマン散乱。結晶内の原点 O から観測位置へのベクトル R は m (メートル) のオーダーであるのに対して、結晶内での位相関係を考慮すべき格子ベクトル r_n は $10^{-6}m$ (ミクロン) のオーダーである。

励起光は結晶中の原子を分極し、電子双極子を誘起するので電子分極 \mathbf{P} と呼ばれる一種の双極子能率が生じる。すなわち、結晶に電場がかかると結晶内の電子分布がごくわずかに変化し、双極子モーメント \mathbf{P} が誘起される。電場が十分に弱いときには、誘起双極子モーメント（分極） \mathbf{P} は電場に比例する。その成分は、

$$P_\rho = \sum_\sigma \alpha_{\rho\sigma} E_{i\sigma} \quad , \quad (\rho, \sigma = x, y, z) \quad (2.11)$$

である。ここで \mathbf{P} と \mathbf{E}_i はともにベクトルであるから、 α は $3 \times 3 = 9$ 個の独立成分をもつ2階のテンソルである。 α を分極率テンソルという。式(2.11)は各成分を用いて表すと次のように書ける。

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (E_i)_x \\ (E_i)_y \\ (E_i)_z \end{bmatrix} \quad (2.11')$$

原子は一般に格子振動をしているため、分極率 α は格子振動とともに揺らいでいる。すなわち、各要素は振動数 ω_R の種々の周期運動（回転、摂動、電子の運動）を行い、その結果分極率も周期的に変化する。結晶全体として考えると、任意の周期運動は各要素間の位相関係が一定であるいくつかの基本的な周期運動の重ね合わせとして表すことができる。すると、この基本的周期運動に対応して各要素の分極率 α_n も振動数 ω_R で周期的に変化する成分をもつことになり、次式の形で表すことができる。

$$\alpha_n = \alpha_0 + \alpha_1 e^{i(\omega_R t - \mathbf{k}_R \cdot \mathbf{r}_n)} \quad (2.12)$$

ここで α_0 は分極率の時間に依存しない成分の振幅、 α_1 は振動数 ω_R で時間的に変化する成分の振幅である。また \mathbf{k}_R は各要素間の周期運動の位相を決めるベクトルである。式(2.12)の第2項と平面電磁波の式(2.5)は同じ形をしており、 \mathbf{k}_R が電磁波の波数ベクトルに対応するものであることがわかる。入射電磁波の作る電場の中に置かれた n 番目の要素に誘起される双極子モーメント \mathbf{P}_n は、式(2.12)を(2.11)に代入することにより得られる。

$$P_n = e_i E_{i0} \alpha_0 e^{i(\omega_i t - k_i r_n)} + \frac{1}{2} e_i E_{i0} \alpha_1 e^{i[(\omega_i \pm \omega_R)t - (k_i \pm k_R)r_n]} \quad (2.13)$$

この式は P_n が振動数 ω_i で周期的に変化する成分に加えて、 $\omega_i \pm \omega_R$ で変化する成分を含むことを示している。周期的に変化するモーメントをもつ電気双極子は自身と同じ振動数をもった電磁波を放射する（電気双極子放射）。入射電磁波によって誘起された双極子からの放射を特に二次放射と呼び、要素に誘起された電気双極子からの二次放射電磁波が、散乱された光の電磁気学的表現である。すなわち、式(2.13)の第1項がレイリ散乱、第2項がラマン散乱を表している。

結晶のストークスラマン散乱では入射光の波数ベクトル k_i と散乱光の波数ベクトル k_s との間に

$$k_i = k_s + k_R \quad (2.14)$$

の関係が成立する。アンチストークスラマン散乱では

$$k_i = k_s - k_R \quad (2.15)$$

の関係が成立する。式(2.14)と(2.15)は光と相互作用する結晶の周期運動の位相に関する保存則（これを選択則という）を与えるものであり、結晶に存在する長距離的な秩序に由来している。量子論ではこれらの選択則はフォトンと結晶中の準粒子の衝突前後での運動量の保存則と見なすことができる。

2.3. 固体の格子振動（フォノン）

本節では固体の格子振動（フォノン）についてその性質と特徴を述べる。まず、フォノンの分散関係を示し、極性結晶における縦波光学振動モードについて述べる。次いで、ラマン散乱の運動量保存則（ k 選択則）などを説明し、観測されるスペクトル形状のもつ意味を k 選択則の破れおよび結晶性と照らし合わせて述べる。また、混晶におけるフォノンの振舞いと共鳴ラマン散乱についても述べる。

2.3.1. フォノンの分散関係

原子または分子が周期的に配列している結晶では、原子の振動は一般に局在せずに結晶中を伝搬する波になる。この振動波（フォノン）の振動数は一定ではなく、波の波長 λ 、または波数ベクトル q に依存して変わる。これをフォノンの分散という。このことを簡単な一次元の2原子鎖モデル[3,4]で考えてみる。

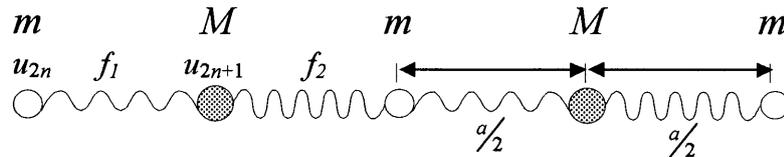


図 2.4 一次元2原子鎖モデル。

図 2.4のように質量の異なる二種類の原子が $a/2$ の原子間隔で並び、力定数 f_1 、 f_2 で結びつけられているとする。2n、2n+1番目の原子変位を各々 u_{2n} 、 u_{2n+1} とすると、運動方程式は次のようになる。

$$m \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = f_1(u_{2n+1} - u_{2n}) + f_2(u_{2n-1} - u_{2n}) \quad (2.16)$$

$$M \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = f_1(u_{2n} - u_{2n+1}) + f_2(u_{2n+2} - u_{2n+1})$$

原子の振動を伝搬波と見なすと式(2.16)の解は次式のように表される。

$$u_{2n} = A e^{i(\omega t - q x_{2n})} \quad (2.17)$$

$$u_{2n+1} = B e^{i(\omega t - q x_{2n+1})}$$

ここで、 ω は角振動数、 $x_{2n} = na$ 、 $x_{2n+1} = (2n+1)a/2$ である。式(2.17)を式(2.16)に代入し、零でない解が存在するための条件を求めると、 ω と q の関係（分散関係）が次式のように得られる。

$$\omega^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) (f_1 + f_2) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right)^2 (f_1 + f_2)^2 - \frac{2f_1 f_2}{mM} (1 - \cos qa)} \quad (2.18)$$

この解が次のような特殊な条件の下でどのように表されるかを調べてみる。

(i) 二つの力定数が等しい場合($f_1=f_2=f$)

この場合、式(2.18)は

$$\omega^2 = \frac{f(M+m)}{mM} \left[1 \pm \left\{ 1 - \frac{4mM}{(M+m)^2} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.19)$$

となる。ここで $\frac{qa}{2} \ll 1$ 、すなわち、 $q \ll \frac{2}{a}$ のとき、式(2.19)に $\sin\left(\frac{qa}{2}\right) \approx \frac{qa}{2}$ を代入すれば、光学モード(optical mode) ω_+ は

$$\omega_+ = \left(\frac{2f(M+m)}{mM} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 - \frac{mM}{8(M+m)^2} (qa)^2 \right] \quad (2.20)$$

となり、 $q=0$ の値から q^2 に比例して減少する。また、音響モード(acoustic mode) ω_- は

$$\omega_- = \left(\frac{f}{2(M+m)} \right)^{\frac{1}{2}} qa \quad (2.21)$$

となって、 $q=0$ の値から q に比例して増加する。この様子を振動数 ω 、波数ベクトル $q(q=2\pi/\lambda)$ の関数としてプロットすると図 2.5 のようになる。

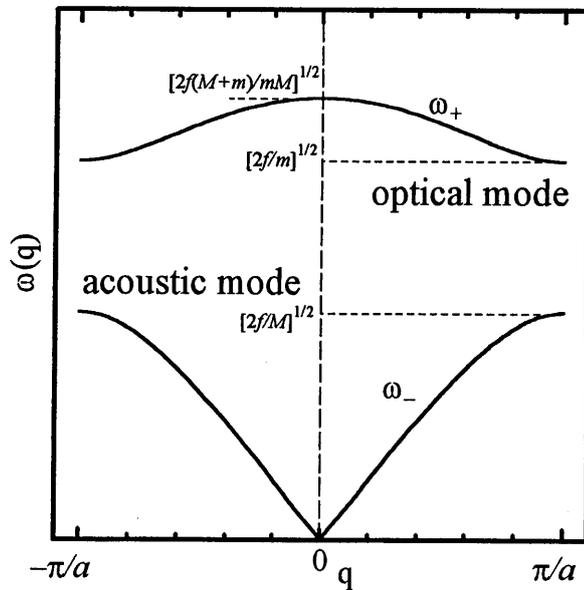


図 2.5 一次元2原子鎖モデルによるフォノンの分散関係($f_1=f_2=f$)。

図 2. 5に示されるように、フォノンの振動数 ω は q 、言い換えると光の波長 λ に依存して変化する。このことは弦の振動を連想すれば容易に理解できる。赤外吸収では入射光のベクトル k_i と入射光によって励起されるフォノンの波数ベクトル q との間に運動量保存則が成立する。

$$k_i = q \quad (2. 22)$$

ラマン散乱ではすでに式(2. 14)と(2. 15)に示したように、 $k_R = q$ とおいた次式が成立する。

$$k_i = k_s \pm q \quad (2. 23)$$

通常、我々がラマン分光法に用いる可視光レーザの波長、あるいは赤外分光に用いる赤外線波長に対応する k_i ベクトルの値はそれぞれ、 $k \sim 10^5 \text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 10^3 \text{cm}^{-1}$ のオーダーであり、図 2. 5のブリュアンゾーンの大きさ π/a (a は格子定数) $\sim 10^8 \text{cm}^{-1}$ に比べると遥かに小さい。そこで、もし $k_i = 0$ と見なせば、式(2. 22)および(2. 23)の保存則から赤外吸収や一次のラマン散乱で観測されるフォノンには、 $q \sim 0$ (すなわち長波長)のものに限られることがわかる。結晶の中には種々の振動数のフォノンが存在するにもかかわらず、ある特定の振動数のフォノンのみが観測されるのは以上のような理由によっている。なお、 $k_i = 0$ とせずに分散関係を議論した例もある。

(ii) 二つの力定数が大きく異なる場合($f_1 \gg f_2$)

この条件は $M > m$ の質量をもつ二原子から構成される分子 $[\overset{m}{\text{O}} \overset{f_1}{\text{---}} \overset{M}{\text{O}}]$ が非常に弱い分子間力 f_2 で結びつけられている結晶 (分子性結晶) に対応する。この条件下で二つの振動モードは次のようなモードとみなせる。

(a) 結合力 f_1 で結びつけられた二原子分子が独立に振動しているモード

$$\omega_1 = \sqrt{\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right)} f_1 \quad (2. 24)$$

(b) この二原子が一つの剛体として振動しているモード、すなわちこの振動の復元力は分子間力に対応する f_2 である。

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{2f_1}{M+m}(1 - \cos qa)} \quad (2.25)$$

それぞれ、(a)のモードは結晶における分子内振動(internal mode)に対応し、(b)のモードが格子振動(lattice mode or external mode)に対応する。分子間力 f_2 が f_1 に比べ十分小さい場合には、振動数 ω_1 は波数ベクトル q にはほとんど依存しなくなる。この極限が孤立分子の場合に対応する。

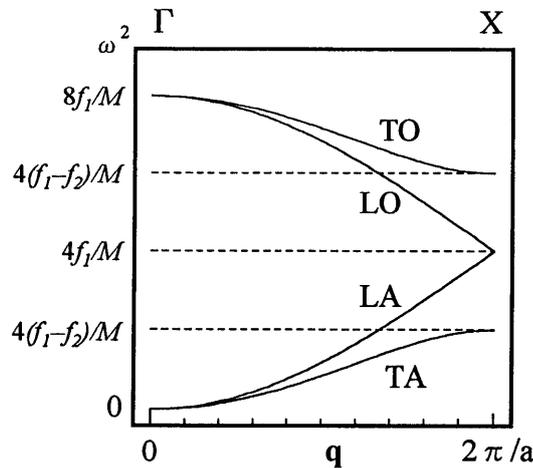


図 2.6 理論モデルによるダイヤモンドの分散曲線($q//\Delta$ 線)[2]。

3次元の格子を考えた場合、原子変位に対する運動方程式はポテンシャルエネルギーをテンソルとして扱うためやや複雑になるが、結晶の周期性を考慮すれば簡単化される。例えば、ダイヤモンド構造の理論的な分散曲線は、質量 M の原子からなる格子定数 a のダイヤモンド構造格子の第1最近接格子までを考えると、 Δ 線に沿った波の $q(q,0,0)$ に関して次式で与えられる[2,5]。

$$\begin{aligned} \omega_L^2 &= \frac{4f_1}{M} \left\{ 1 \pm \cos\left(\frac{qa}{4}\right) \right\} \\ \omega_T^2 &= \frac{4f_1}{M} \pm \frac{4}{M} \sqrt{f_1^2 \cos^2\left(\frac{qa}{4}\right) + f_2^2 \sin^2\left(\frac{qa}{4}\right)} \end{aligned} \quad (2.26)$$

ここで ω_L 、 ω_T はそれぞれ、縦波、横波振動を表す。 f_1 、 f_2 はそれぞれ、4個の最近接、12個の第2近接原子との間の力定数を表す。また、 ω_T^2 は二重縮退しており、式(2.26)の複号のうち+は光学モードに、-は音響モードに対応する。それぞれの分

散曲線は図 2. 6 のようになるが、 Γ 点では光学モード（1つの LO フォノンモードと2つの TO フォノンモード）が3つとも縮退し、ゾーン端 X 点では LO モードと縦波音響振動(LA フォノン)モードとが縮退している。中性子散乱測定による実測値と図 2. 6 との差違は、ゾーン端において LO モードと TO モードの大小関係が逆になっている程度のことである。最近接原子を異種原子で置き換えて計算を行うと閃亜鉛鉱型結晶に関する分散曲線が求まる。詳細は § 2.3.3 で述べる。

2.3.2. 縦波光学振動モードの存在

結晶は非極性結晶と極性結晶とに分けられる。非極性結晶、例えばダイヤモンド型では前項で述べたとおり、LO フォノンモードと TO フォノンモードが $q=0$ で縮退しているため、一次ラマン線は一本観測されるのみである。一方、極性結晶、例えば閃亜鉛鉱型、ウルツ鉱型などでは LO フォノンモードは原子変位によって生じる分極に付随した巨視的振動電場を伴うため、振動数が TO フォノンモードに比べ高くなる。これを TO-LO 分裂(TO-LO splitting)という。また、極性結晶では LO フォノンはその分極電場を通じて電子と強い相互作用をする。半導体ではドナーあるいはアクセプタ不純物のドーピングにより自由キャリア（電子あるいは正孔）の濃度 n を $10^{14} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ と広範囲にわたり変化させることができる。自由キャリアのこの集団励起状態はプラズモンと呼ばれ、その振動数（プラズマ振動数） ω_p は

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{\epsilon_\infty m^*}} \quad (2.27)$$

で与えられる。ここで m^* は自由キャリアの有効質量である。 $\omega_p \propto \sqrt{n}$ であるので n が適当な範囲にあって自由キャリアのプラズマ振動数が同じ縦波振動である LO フォノンの振動数に近いとき、自由キャリアのプラズモンと LO フォノンは連成波を作る。この波は LO フォノン-プラズモン結合モード(LO-plasmon coupling mode)と呼ばれており、閃亜鉛鉱型結晶のように反転中心を持たない半導体ではラマン散乱において LO フォノンが活性となるため観測できる。この結合モードの振動数はプラズマ振動によって変化し、自由キャリア濃度に関係しているので、この結合モードのラマンバンドの形状、振動数からキャリア濃度が推定できる[6]。

2.3.3. ラマン散乱の選択則

a) 偏光選択則

前節で述べた通りラマン散乱の強度は振動による電子分極率の変化量に関係している。この物理量はボーズ因子 $n(\omega)$ を用いて量子論的に表現すれば、ラマンテンソル R に比例し、その形は結晶の対称性によって決まる。ラマンテンソルは古典論での分極率テンソル α に相当するものである。例えば、ストークスラマン散乱の強度は、

$$S \propto \frac{n(\omega)+1}{\omega} \sum_j \{e_i R(j) e_s\}^2 \quad (2.28)$$

ただし、 $n(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$

と表される。アンチストークス散乱の場合は $n(\omega)$ に比例するため、ストークス散乱よりも弱くなる。ここで ω はフォノンの振動数、 e_i 、 e_s は入射光および散乱光の偏光ベクトルである。上式はラマン散乱強度が入射光および散乱光の偏光方向に依存していることを示している。

Damen et al.[7]はウルツ鉱型結晶 ZnO に対していくつかの偏光配置で測定したラマンスペクトルを観測した。ZnO は C_{6v}^4 の空間群に属し、基本単位胞(unit cell)に4つの原子を含む。因子群解析を行うと $q=0$ における振動モードは光学モードに関して次のような既約表現に分解される[7,8]。

$$G_o = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1 \quad (2.29)$$

音響モードに対しては次のように分解される。

$$G_a = A_1 + E_1 \quad (2.30)$$

ここで、モード A は D_n 群の対称要素 C_n による操作(D_n と同形の群では対応する操作)に対して対称なモードを、 B は反対称なモードを表す。モード E は二重縮退モード、 F は三重縮退モードを表す。また、 A_1 や E_1 などのように添え字 1 と 2 をつけて、 D_n 群では主対称軸に垂直な二回軸の周りの回転操作に対して対称ならば添え字 1 を、反対称ならば添え字 2 をつけて区別する。上記の場合、光学モードは赤外活性・ラ

マン活性の A_1 、 E_1 モードが各 1 本、ラマン活性のみの E_2 モードが 2 本、赤外活性のみの B_1 モードの 2 本が観測される。 A_1 、 E_1 モードは TO-LO 分裂を起こす。 A_1 、 E_1 、 E_2 モードに対するラマンテンソルは

$$A_1(z): \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \quad E_1(-x): \begin{bmatrix} 0 & 0 & -c \\ 0 & 0 & 0 \\ -c & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad E_1(y): \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{bmatrix}$$

$$E_2: \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad E_2: \begin{bmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

で与えられる。ここで、既約表現の記号に付いている(z)や(y)のような添え字は z や y 方向の分極をもつ赤外活性モードであることを意味する。すなわち、 A_1 モードは z 軸に平行に分極し、 E_1 モードは xy 平面で分極する。このテンソルの形からラマン散乱スペクトルは例えば、 Z 軸方向で観測するような測定法では、 A_1 モードは $Z(XX)Z$ 、 $Z(YY)Z$ 、 $Y(XX)Z$ 、 $X(YY)Z$ 配置で、また E_1 モードは $X(ZX)Z$ 、 $Y(ZX)Z$ 、 $X(ZY)Z$ 、 $Y(ZY)Z$ 配置で観測されることがわかる。ここで配置の表記法にはラマン散乱測定における慣習として次のような意味がある。一般にラマン散乱光は入射光と散乱光の偏光方向に依存するので入射側と観測側に偏光板を置き、それらの向きを適当に変えて測定を行うが、そのときの偏光状態を含めた測定配置として、

入射光の進行方向（入射光の偏光方向、散乱光の偏光方向） 散乱光の進行方向

$$= k_i(\pi_i \pi_s) k_s$$

で示される。例えば、図 2.7 に示すような反射配置（後方散乱配置という）の場合、試料表面に垂直な軸を Z 方向として X 方向に偏光された入射光 k_i の進行方向が Z 方向で、 Y 方向に偏光された散乱光 k_s を \bar{Z} 方向から観測するものとすれば、この測定配置は $Z(XY)\bar{Z}$ と表すことができる。この偏光選択則は単結晶に対し厳密に成立しているので、構造が既知の固体試料に対し偏光ラマン散乱測定を行うことによって結晶軸を決定することができる。また、偏光選択則の破れから単結晶か多結晶かの判定ができ、結晶欠陥の存在などの情報が得られる。

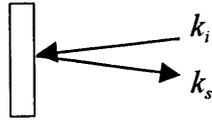


図 2.7 後方散乱配置。

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ などの閃亜鉛鉱型結晶におけるラマン活性な光学振動モードの既約表現は、 $q=0$ で次のように表される[2,6,8]。

$$G_o = A_1 + 2E + F_2 \quad (2.31)$$

A_1 、 E 、 F_2 モードに対するラマンテンソルは

$$A_1: \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix} \quad E: \begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{bmatrix} \quad E: \begin{bmatrix} -\sqrt{3}b & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$F_2(x): \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} \quad F_2(y): \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad F_2(z): \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

で与えられる。因子群解析を行うと、ラマンスペクトルからは LO フォノンと二重に縮退した TO フォノンとが観測可能であるが、面方位との関係から例えば $Z(XY)\bar{Z}$ 配置では(100)面からは LO モードのみが、(111)面からは TO モードのみが観測される。閃亜鉛鉱型結晶における測定可能な後方散乱配置の例を表 2.1に示す[2,4,6]。一般に、試料がレーザ光に対して透明である場合には前方散乱配置、あるいは直角散乱配置で測定を行うことができるが、透明でなくなると後方散乱配置にして試料表面からの散乱光を分光する。

表 2.1 閃亜鉛鉱型結晶の後方散乱に対するラマン選択則および実験配置例[4]。

入射光 k_i と散乱光 k_s の方向	LO	TO
$k_i, k_s \parallel [100]$ 、 $X \parallel [010]$	$Z(XY)\bar{Z}$	禁制
$k_i, k_s \parallel [110]$ 、 $X \parallel [001]$	禁制	$Z(XY)\bar{Z}$
$k_i, k_s \parallel [111]$ 、 $X \parallel [1\bar{1}0]$	$Z(XX)\bar{Z}$	$Z(XX)\bar{Z}$

b) k 保存則の破れと結晶性

結晶のラマン散乱では式(2. 22)および式(2. 23)に示した運動量保存則 (k 選択則) が成立している。しかし、結晶欠陥や粒界など周期性を乱すものがあるとこの保存則が破れ、ブリュアンゾーンの $q \sim 0$ 以外の波数ベクトルに対応するフォノンがラマン活性となりスペクトル上で観測されるようになる。その様子を模式図で説明する。

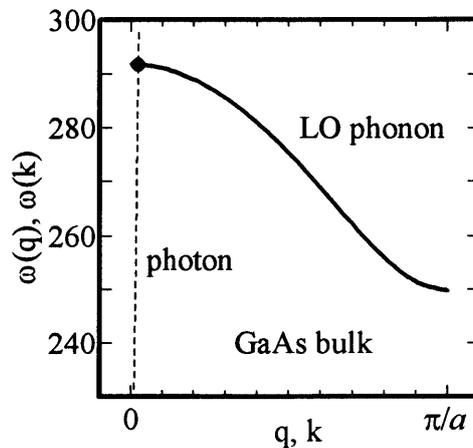


図 2. 8 一次元2原子鎖モデルに基づく GaAs バルクの LO フォノン分散関係。破線は光の分散関係を表す。

閃亜鉛鉱型結晶などのように単位格子が2種類の原子(イオン)からなる結晶構造の場合にはその分散曲線は3個の音響分枝 LA、TA₁、TA₂と3個の光学分枝 LO、TO₁、TO₂とからなるが[3]、ここでは簡単のため図 2. 4のような一次元2原子鎖モデルに基づく GaAs バルクの LO フォノンの分散曲線を考える(図 2. 8)。このような分散曲線に光(電磁波)の分散関係 $\omega = ck = c|k|$ をその波動ベクトル k がフォノンの q に平行になるように書き入れてみると、光学フォノンの振動数は両分散曲線の交点として観測されることになる。電磁波は横波でその速さ c は格子波の速さ v に比べて非常に大きい。TO モードや LO モードの ω_{\max} は約 10^{13}sec^{-1} (波長 $10 \mu\text{m}$ 程度の赤外線に相当) であるから、TO モードや LO モードと $\omega = ck$ との交点の波動ベクトルの大きさは $q = k = \omega/c = 10^{13}/(3 \times 10^{10}) \approx 330 \text{cm}^{-1}$ となる。これはゾーン端 π/a ($\sim 10^8 \text{cm}^{-1}$) に比べればほとんど 0 に等しい。したがって、図 2. 8には模式的に光の分散曲線を破線で斜めに記入したが、実際には縦軸とほとんど平行な直線である。それ故、前

項で述べたようにフォノンと光の分散曲線の交点は $q=k\sim 0$ で光学分枝のみである。音響フォノンは基本的にフォノンの分散曲線とは交わらないため、観測されない。ところが、もし、 $k\sim 0$ の選択則が破れると GaAs の LO フォノンの振動数(292cm^{-1})よりも低い振動数成分が現れ、スペクトルのブロードニングが起きたり、音響フォノンが観測されたりすることが考えられる。イオン注入などで多くの欠陥を導入した半導体や微結晶ではラマンスペクトルの半値幅の広がり非対称になることが確認されている[9,10]。

2.3.4. 混晶のフォノンの振舞い

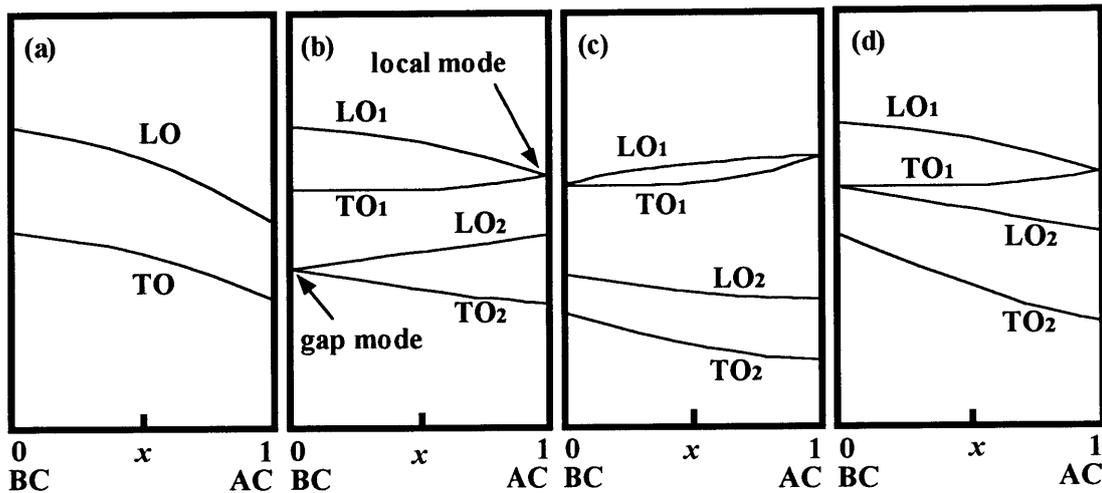


図 2.9 $A_xB_{1-x}C$ 型混晶の格子振動の振舞いの分類[11]。

$A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ 型の II-VI、III-V 族半導体の多くは、 AB_xC_{1-x} 、 $A_xB_{1-x}C$ または $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ などで表される三元系または四元系の固溶体(混晶)を作る。三元系混晶の長波長($q\sim 0$)光学フォノンの振舞いは大きく分けて 2 つの型に分類される[11,12,13]。第一のタイプは $Zn_xCd_{1-x}S$ に代表される”one-mode” type と呼ばれるもので図 2.9(a)に示すように任意の x に対して TO と LO フォノンの各 1 本のラマン線が観測されるだけで、これらのフォノンの振動数は AC($x=1$)母体から BC($x=0$)母体のフォノン振動数へと x と共に連続的に変化していく。これに対して第二のタイプの混晶は $Al_xGa_{1-x}As$ に代表される”two-mode” type と呼ばれるもので、各母体のフォノンを反映した 2 組の TO、LO フォノンバンドが観測される。図 2.9(b)に示すように混晶比が各母体結

晶に近づくにしたがって、相手方の母体フォノンに対応したモードの振動数は互いに近づき $x=0$ または $x=1$ の極限では局在モード(local mode)あるいはギャップモード(gap mode)となる。"two-mode" type の振舞いのある領域で示す混晶の中でも図 2. 9(c)、(d)に示すように複雑な振舞いを示す場合もある。図 2. 9(c)は $x=0$ および $x=1$ の極限で高い振動数の局在モードをもつ混晶系の場合である。このタイプの振舞いは $\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ などに見られ、全組成に関して"one-mode" type と考えられているが、もし、 LO_1 と TO_1 で示されるモードの強度が大きければ $y=0.5$ の付近では"two-mode"特性を示すといえる。Barker and Sievers[11]によれば、"two-mode" type の振舞いはいくつかの組成をもつ試料でのスペクトル研究によってのみ確認されている程度で、その定義はいくらかあいまいである。多くの研究者は図 2. 9(a)を"two-mode" type とした Barker and Verleur[14]によって与えられた定義を仮定している。図 2. 9(d)の場合は $x=1$ の極限で高い振動数の局在モードがあるが、 $x=0$ の極限で TO_1 - LO_2 ペアが母体結晶の LO と TO フォノンとの間で一つのモードになっている。このタイプの振舞いは $\text{Rb}_x\text{K}_{1-x}\text{I}$ などに見られ、"one-two-mode"として記述されている。より複雑な混晶系、例えば AB と CD という構造の似た二元化合物同士を混ぜて4元混晶系 $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}_y\text{D}_{1-y}$ を成長させた場合を考えると、図 2. 9に描かれたモードの振舞いのタイプよりもさらに多くのタイプができることは明らかである。もし、CD が非常に軽い要素から成っている場合には $x=1$ の極限で C と D はそれぞれ局在モードに、一方、AB が両方とも重い要素であると仮定すれば、 $x=0$ の極限で A と B はそれぞれギャップモードになる[11]。

実際の四元以上の混晶系に関するフォノンモードの振舞いは一部の試料で調べられているのみで、どのようなモードの振舞いのタイプが生ずるかはよく知られていない。本研究で扱う4元混晶半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の場合、InP 基板上に成長した試料では Pinczuk et al.[15]が"pseudo-two-mode"、Pickering[16]が"two-four-mode"、Soni et al.[17]が"four-mode"というように異なった結論を報告している。また、GaAs 基板の上のそれは Inoshita[18]が"pseudo-two-mode"と報告しているが、データ数が少なく非混和領域内のデータも含まれていないため議論の余地がある。それ故、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ におけるフォノンの組成依存性の詳細はまだ解明すべき課題として残されている。

2.3.5. 共鳴ラマン散乱

励起光（レーザー光）のエネルギー $\hbar\omega_i$ が固体のバンドギャップのエネルギー E_g にほぼ等しい領域に入ると共鳴ラマン散乱が生じる。波長可変の色素レーザーや Ti-Sapphire レーザはその可変波長領域が主要な半導体のエネルギーギャップの近傍にくるため、それらのレーザーを用いて種々の興味深い現象が観測されている。フォノンに対する一次のラマン散乱は量子力学的には3次の摂動で取り扱われ、その散乱強度は次式で与えられる[19]。

$$\begin{aligned}
 & S(\omega_i, \omega_s, \omega) \\
 & \approx \sum_{a,b} \left\{ \frac{\langle f | H_{ER}^{(s)} | b \rangle \langle b | H_{EL} | a \rangle \langle a | H_{ER}^{(i)} | i \rangle}{(\omega_b - \omega_s)(\omega_a - \omega_i)} + \frac{\langle f | H_{ER}^{(i)} | b \rangle \langle b | H_{EL} | a \rangle \langle a | H_{ER}^{(s)} | i \rangle}{(\omega_b + \omega_i)(\omega_a + \omega_s)} \right. \\
 & + \frac{\langle f | H_{ER}^{(s)} | b \rangle \langle b | H_{ER}^{(i)} | a \rangle \langle a | H_{EL} | i \rangle}{(\omega_b - \omega_s)(\omega_a + \omega_i)} + \frac{\langle f | H_{ER}^{(i)} | b \rangle \langle b | H_{ER}^{(s)} | a \rangle \langle a | H_{EL} | i \rangle}{(\omega_b + \omega_s)(\omega_a + \omega_i)} \\
 & \left. + \frac{\langle f | H_{EL} | b \rangle \langle b | H_{ER}^{(i)} | a \rangle \langle a | H_{ER}^{(s)} | i \rangle}{(\omega_b - \omega_s)(\omega_a - \omega_i)} + \frac{\langle f | H_{EL} | b \rangle \langle b | H_{ER}^{(i)} | a \rangle \langle a | H_{ER}^{(s)} | i \rangle}{(\omega_b - \omega_i)(\omega_a - \omega_s)} \right\}^2 \\
 & \times \delta(\omega_i - \omega_s - \omega)
 \end{aligned} \tag{2.32}$$

ここで $|i\rangle$ 、 $|f\rangle$ はそれぞれ、始状態と終状態、 $|a\rangle$ 、 $|b\rangle$ は中間状態である。中間状態としてエキシトン（励起子）準位を取れば、ハミルトニアン H_{EL} 、 H_{ER} はそれぞれエキシトン-フォノンおよびエキシトン-フォトン相互作用を与え、 H_{ER} と ω について i と s の指標はそれぞれ、励起光および散乱光を表わす。 $\hbar\omega$ は散乱に関与するフォノンのエネルギーである。式(2.32)の右辺の第1項は励起レーザー光 $\hbar\omega_i$ によって電子が $|i\rangle$ 状態からエネルギー $\hbar\omega_a$ の中間状態 $|a\rangle$ に仮想的に励起され、ついでフォノンによる散乱でエネルギー $\hbar\omega_b$ の中間状態 $|b\rangle$ に移り、ついで $\hbar\omega_s$ の散乱光を放出して終状態 $|f\rangle$ に戻る過程を示す。量子力学的にはこの3つの過程はどの順序で起ってもよいので6つの項が生じることになる。入射光または散乱光の振動数 ω_i 、 ω_s がそれぞれ、 ω_a または ω_b に近づくと、第1項、第3項、第4項は分母が小さくなり大きな散乱強度を与えるが、一般にフォノンエネルギー $\hbar\omega$ は中間状態のエネルギー $\hbar\omega_a$ 、 $\hbar\omega_b$ と比較してはるかに小さいため共鳴条件では第1項が最も大きな寄与を与えることになる。共鳴条件で生じる現象は多彩で物質によっても異なっている[20]。

式(2.32)の中間状態は実際、エキシトンが関与する場合が多い。中村[21]は

CdTe の LO フォノンを伴ったポラリトン発光線("1-LO"フォノン)に対するラマン散乱効率の励起光エネルギー依存性を測定した。励起光 $\hbar\omega_i$ がエキシトンの $n=1, 2, 3$ の準位に一致した場合、および散乱光が同様にそれらの準位に一致した場合にラマン散乱効率が共鳴的に増大することを示した。Ralston et al.[22]は励起光の振動数 ω_i を E_g から十分離れた低振動数から E_g に近づけたとき、CdS の LO モードのラマン散乱強度は共鳴に近づくと共に単調に増大したが、TO モードの散乱強度は始め減少して零になりそれから再び増大することを見出した。これは式(2.32)を共鳴項の第1項と残りの非共鳴項に分けたとき、両者の寄与がある ω_i で打消し合って零になるということで説明されている。この現象は反共鳴と呼ばれ、共鳴ブリュアン散乱でも観測されている[23]。一方、CdS などの II-VI 族半導体の実験では $\hbar\omega_i > E_g$ となると、共鳴ラマンスペクトルは LO 線の鋭い多重線の系列($\hbar\omega_i = \hbar\omega_s + n\hbar\omega_L$)のみが観測される。CdS では $n=9$ まで観測される。その他の II-VI 族半導体では CdSe($n=4$)、ZnS($n=5$)、ZnSe($n=5$)、ZnTe($n=5$)、ZnO($n=8$)まで、III-V 族半導体では GaP で 3 本、InAs で 2, 3 本見られるのみである[23]。その機構については種々の理論が出されているが詳細は不明である。IV 族の Ge や III-V 族半導体の InP、InAs については $\hbar\omega_i \geq E_g$ 領域で電子のエネルギーバンドの特異点と密接に関係した共鳴ラマン散乱が観測され[24,25]、Schmidt et al.[26]によってラマン散乱テンソルの誘電率理論を用いて詳しく解析されている。通常フォノンによる一次のラマン散乱の選択則は式(2.32)で H_{ER} が電気双極子遷移でフォノンの波数ベクトル q は零であるとして導かれたもので、共鳴ラマン散乱ではこの選択則では禁止されているラマン線が見出される。

2.4. ラマン分光による固体の評価

固体の評価、特に光学的評価はその範囲が広く、評価目的に応じて様々な測定手法がある。光吸収や光反射の測定から電子のエネルギー構造に関する知識を得ることは半導体に限らず古くから固体物理の研究に用いられてきた。例えば、半導体の伝導帯および価電子帯のエネルギー運動量依存性にはいくつかの極小点、極大点、鞍部点などがあるが、このような点に対応するエネルギー付近で光学スペクトルは特徴的な振舞いをする。禁制帯幅をはじめ、特異点の情報は吸収、反射スペクトルの測

定により得ることができる。本節では、半導体における光学的評価方法を述べ、その中でラマン分光法の利点と固体評価への実際の応用例を述べる。

2.4.1. 半導体の光学的評価方法

半導体中の不純物の作るエネルギー準位に関する詳細な情報は、光吸収法、PL法、光伝導法などから得ることができる。バルク試料の場合には光吸収測定により不純物によるスペクトルが測られ、そのエネルギー準位や濃度を正確に求めることができる。しかし、エピタキシャル薄膜のような薄膜結晶の場合には、光吸収測定は吸収長が小さいことや基板による光吸収などのために用いることが難しい。また光反射測定も感度が低いことから PL 測定が最も多く用いられる。光伝導測定は感度の良い光検器がないような赤外領域での不純物分析に使用されている。

結晶中の不純物や欠陥は母体結晶と質量やボンドの強度が異なるため、特有な局在格子振動を持つ。特に II-IV 族、III-V 族半導体などの極性半導体は格子振動に伴う分極電場が発生するため、赤外領域で光と強く相互作用する。この格子振動は赤外吸収、反射測定、ラマン散乱測定により測定することができ、フォノンエネルギー、有効電荷、誘電率などに関する詳細な情報を得ることができる。半導体結晶中にはエキシトン、プラズモン、ポラリトンなどのいくつかの素励起が存在する。これら素励起に関する情報も光反射、PL、ラマン分光などの精密測定から求めることができる。さらに、結晶格子の乱れは種々の光学スペクトルに大きな影響を及ぼすため、スペクトルの形状変化や強度変化から逆に格子の乱れに関する情報を得ることは有益である。アモルファス半導体の場合、スペクトル形状の分析は欠かすことができないが、混晶半導体においても近年重要な解析対象となってきている。以上のような各種光学スペクトルの測定、解析によって半導体の諸物性について多くの情報を得ることができる。

本研究で用いたレーザラマン分光法は非接触、非破壊で特別な準備は必要とせず、可視光源のレーザを用いるため扱いやすい。また、レーザのスポットサイズを絞り込むことにより数 μm 径程度の領域情報を得ることが可能である。さらに、半導体に多い閃亜鉛鉱型構造を持つ結晶では LO フォノンが赤外不活性、ラマン活性となるため、ラマン分光法は有効な手法である。デバイスとして用いられている高品質の元素半導体、二元化合物半導体などの単結晶のフォノンの性質はかなり明ら

かになっており、これらの研究を土台にすればフォノンスペクトルから混晶や結晶内部の性質を調査し、評価することが可能となる。ラマンスペクトルから得られるパラメータとしては次のようなものがある[27,28]。

1. ラマン線の振動数
2. ラマン線の強度
3. ラマン線の偏光特性
4. ラマン線の幅および形状

次項以下ではこれまで行われているラマン分光法での固体の様々な評価解析の代表的な例を述べる。

2.4.2. 不純物および欠陥の評価

結晶中に存在する不純物の質量が母体原子に比べて軽ければ、この不純物原子の振動数は母体のフォノンの振動数よりも高くなる。この振動は不純物の極近傍だけに限られているので局在モードあるいは局在振動モードと呼ばれ、赤外およびラマンスペクトルで観測される (§2.3.4参照)。例えば、GaAs 中の Si や Sn の局在モードがラマンスペクトルから観測され、LO フォノン強度の不純物濃度やアニール温度依存性などの定量評価が行われている[29]。

前節で述べたように、結晶の一次ラマン散乱に対する選択則は $k_i=k_s \pm q$ および $\omega_i=\omega_s \pm \omega_j$ などの運動量とエネルギー保存則で与えられる。この条件のために結晶では限られた振動モードのフォノンだけがラマンスペクトル上に現れる。ところが、結晶中に含まれる不純物原子や欠陥などが多くなってくるとそれらとの相互作用により母体フォノンが有限の寿命になるため、寿命時間に反比例するラマン線の幅は広がってくる。また、結晶の寸法が極めて小さくなったり、欠陥が増大したりすると結晶の周期性が失われ、選択則の緩和が生じ種々の q に対応する異なる振動数のフォノンが励起される。その結果、ラマンバンドが幅広く非対称になったり、これまで禁制であったラマンバンドが出現したりする。例えば、Carles et al.[30]は表面研磨によって高濃度の欠陥が導入された InAs と積層欠陥を多く含む SiC のラマンスペクトルにおいてブロードなバンドを観測している。この欠陥が多くなった極限がアモルファス（非晶質）状態で、非常にブロードなラマンバンドが観測される。

2.4.3. 固体の歪みの評価

フォノンの振動数は原子間および分子間結合力に依存している。したがって、応力が加わり原子間あるいは分子間距離が変われば、結合力、言い換えるとフォノンの振動数が変わる。これまでにいくつかの結晶で静水圧や一軸性応力によってフォノン線がどのようにシフトするかが調べられている。例えば、Anastassakis et al.[31]はSiについて、Wickboldt et al.[32]はGaAsについてそれぞれ一軸性応力を加えたときのラマン線のシフトを報告している。特に、一軸性応力下では結晶の対称性が低下するのでダイヤモンド構造を持つSiやGeでは Γ 点で三重に縮退していた F_{2g} 光学モードの縮退が解け、例えば $\langle 111 \rangle$ 方向の一軸性圧力で一重と二重に縮退したラマン線の分裂が観測される (§ 2.3 参照) [33]。また、閃亜鉛鉱型構造を持つII-IV族、III-V族半導体では Γ 点で二重縮退したTOフォノンが圧力によって分裂し、縮退していないLOフォノンは圧力とともにシフトすることが報告されている[34]。それらのデータを用いれば測定データから試料にどのような歪みが加わっているのかを調べることができる。これまで半導体素子の局所的な歪み、ヘテロエピタキシャル膜、格子定数の異なる二種類の物質から作られる歪み超格子膜や酸化膜上の半導体膜の歪みなどがラマン散乱から解析されている[35,36,37,38]。

2.4.4. 表面および界面の評価

半導体の分野では基板と異なる格子定数を持つ結晶膜を基板結晶上にエピタキシャル成長することが行われる。基板とエピタキシャル膜との格子定数の違い、すなわち格子不整合は膜の特性に大きな影響を及ぼす。格子不整合度が小さく、エピタキシャル膜が薄い場合、膜は歪んで基板と格子整合を取るが、格子不整合度が大きい場合には界面付近に転位が発生して歪みを部分的に緩和する。したがって、エピタキシャル膜のラマン測定から膜の歪みの見積もりができ、またラマンバンドの形状、幅などから欠陥の存在に関する情報が得られる。マルチチャンネル検出器を用いたラマン測定ではラマンバンドの波数を $\pm 0.05 \text{cm}^{-1}$ 程度の精度で測ることができるため、歪みを評価するには有効である。さらに電荷結合素子(CCD)のような高感度検出器を用いると数原子層レベルの薄膜の測定も可能である。Schwartz et al.[39]は6原子層のSi(Ge)膜をGe(Si)上に成長させた試料のラマンスペクトルを報告している。これらのエピタキシャル膜のラマンバンドの振動数はバルクの値とは異なっている

が、薄い膜にフォノンが閉じこめられる効果と格子不整合による歪み効果の両方を取り入れることによって、振動数の違いを説明できることが示されている。

ヘテロエピタキシャル膜の界面では成長時や成長後に界面反応が起きる場合がある。ラマン散乱はこのような界面の生成物や固体表面の析出物の同定にも用いられている[40]。また表面層に研磨、イオン注入など加工を行ったときの損傷、歪みなどがラマン測定から調べられている[41,42,43]。さらに、超格子構造の各層の界面の急峻さや膜厚の評価が行われている[44]。

2.4.5. 混晶の評価

混晶半導体に関して評価しなければならない性質の多くは元素半導体や二元化合物半導体と共通であるが、混晶半導体に特有な性質もある。その代表としてクラスタと原子間結合に存在する応力が挙げられる[27]。また、混晶組成とイオン度、表面再結合速度や表面準位など表面の電気的特性と混晶組成との関係など、より高度な材料設計を行うために必要な基本データを明らかにしていくことも混晶半導体評価の重要な課題である。

混晶半導体、例えば $AB_{1-x}C_x$ において従来、同族の原子 B、C は混晶半導体中でランダムに配置されていると考えられていたが、近年では混晶半導体の種類によっては同種の原子、例えば B がかたまって並んでいることがあると考えられている。このような同種原子のかたまりはクラスタ(cluster)とよばれる[45]。クラスタの存在はキャリアの移動度の解析[46]や、組成に対する禁制帯幅の変化をはじめ、さまざまな物理的特性を解釈する上で考えられてきた。そのため、クラスタを評価することの必要性は強く指摘されてきた。一方、混晶半導体中の原子間結合においては格子定数差に基づく応力が蓄積されていると推測されており、応力の程度を評価する有効な手段の開発も求められてきた。このような評価は原子間結合を種類ごとに評価できる技術により可能となるもので、有力な評価技術としては現在 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) がある。しかし、非常に大がかりな装置を必要とし、また得られる情報の種類も限られている。そこで、混晶半導体を評価する簡便かつ有効な方法として、元素半導体や二元化合物半導体でその威力を発揮してきたラマン分光法が注目されるようになってきた。ラマン分光法を用いた混晶半導体評価の報告を大別すると、つぎの4点になる[27]。

- 1)成長層の組成の同定
- 2)フォノンの振動数の組成依存性に関する各モデル
- 3)フォノンの有効寿命に基づく相関長（相互作用長）の測定
- 4)原子配列の不規則性の評価

Abstreiter et al.[47]は混晶半導体の組成を決定するのにラマン分光法を用いた。ラマンバンドの振動数の組成依存性にに基づき、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ エピキシャル成長層における深さ方向の組成の変化を角度研磨した面での測定から求めた。また、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 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を観測し、その強度から各ボンド密度の比率も求めている。

擬二元系（三元）混晶 $\text{AB}_x\text{C}_{1-x}$ の Γ 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[11,12]。Chen et al.[48]は二つの原子からなる結晶の長波長光学フォノンが同じ大きさの振幅を持ち、同位相で振動する同種類のイオンからなっていることに注目し、それは混晶においても成り立つと仮定した。混晶 $\text{AB}_x\text{C}_{1-x}$ の場合には統計的に x と $1-x$ で平均化された化合物 AB と AC の副格子を考え、この副格子が別々に振動することを仮定し、各原子に対する運動方程式を解くことによって振動数を求めることができる。

Teicher et al.[49]はフォノンの運動量保存則が成立するゾーン端における二次ラマン光の強度を測定することにより、 $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ および $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ のフォノンの有効走行距離（相関長）を推定した。例えば $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ の場合、As の組成が増加するに従って $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ の GaP-like フォノンの二次ラマン線の半値幅はアモルファス GaP の半値幅に漸近している。二次ラマン光の強度 I はフォノンの相関長を Γ とすれば $I \propto \Gamma^3$ で与えられる[49]ことから、アモルファス GaP の強度 ($\Gamma=20 \text{ \AA}$) よりも二桁ほど強い強度の $\text{GaAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}$ の場合は約 90 \AA という値が推定されている。半値幅が増大する原因として P や As 原子の局所的なクラスタリング、およびボンド長やボンド角のふらつきなどが考えられている[49]。Parayanthal and Pollak[50]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、MBE、LPE、MOVPE で作製した三元混晶 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ および $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ の各モードの相関長を比較検討した。その結果、成長方法や成長条件などの違いにより同一組成の試料であっても相関長は異なることが示された。例えば、LPE で作製した $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}$ の GaAs-like モードの相関長(約 56 \AA)は AlAs-like モードのそれ(約 85 \AA)よりも短い、一方、MBE で作製した

$\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{As}$ の GaAs-like モードの相関長(70 Å)は AlAs-like モードのそれ(約 57 Å)よりも長くなることを示した。この違いの詳細は不明であるが、微視的な混晶の disorder の度合いの差を示すものであり、成長機構あるいは成長パラメータの差違によるものと考えられている。

混晶半導体のフォノンスペクトルを測定することは近接原子のクラスタ効果を評価するのに有効であると考えられ、混晶半導体において興味深い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[51,52,53]。原子配列が均一でなくなると力定数に影響を及ぼし、その結果、フォノンスペクトルの波数はシフトする。Verleur and Barker[51]は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、 $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ フォノンの原子配列の乱れをフォノンの波数の変化から定量的に評価した。クラスタリングパラメータは、0~1 の指標を原子配列が完全にランダムである状態からミクロな範囲内で完全に相分離した状態に対応させたもので、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ や $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ [52]などの原子配列の不規則性の評価にも使われている。フォノンの波数の変化により混晶半導体における原子配列の乱れを定量的に評価するという方法はキャリア移動度の解析といった電子の振舞いを介した原子配列の議論[46,53]よりも直接的であるため有効と考えられる[27]。しかし、クラスタリングパラメータによる解析は波数のシフトのみによる解析のため応力が加わった場合などその他の影響による力定数の変化によるシフトなどは考慮されておらず、精度良く波数の変化を解析評価する必要がある。

その他に、ラマン散乱法を用いて混晶の電子状態を測定した報告がある。Abstreiter et al.[47]は約 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の密度をもつ GaAs 基板と $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}$ エピキシャル成長層との界面状態をラマンスペクトルから解析した。その結果、接合形成前には高キャリア密度のため禁制であるはずの LO フォノンが GaAs から測定されたのに対し、エピキシャル成長後は観測されなかった。この現象は GaAs のエネルギーバンドの曲がりではなく、GaAs から $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}$ へ不純物が拡散したためであると解釈されている。また、混晶半導体を含む超格子中のバンド間遷移に関して、Pinczuk [54,55,56]らが $\text{GaAs}-\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 超格子構造における 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観測している。そして、サブバンドによるラマン散乱光の強度と入射光の波長との関係を実験的および理論的に求め、スペーサ層の幅を変化させたときにはサブバンドからのピークの半値幅に変化が現れることを示し

た。この現象は電子の移動度と関係があり、クーロン相互作用を介して半値幅に影響を及ぼしていると考えられているが、現在のところ不明である。

以上述べたように、レーザラマン分光法は混晶半導体および超格子の結晶構造を微視的に評価する場合に、ボンドとして取り扱うため有効であると考えられる。特にボンドごとのスペクトルが活性となり、ボンド別の評価が可能であるため、三元以上の混晶に適用した場合、興味深い価値ある情報が得られると期待される。しかし、これまで紹介してきたように三元系混晶半導体のラマン分光法による微視的な解析評価はいくつか行われているが、四元系以上の多元混晶半導体となるとわずかである。本研究で扱う $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の場合には LO フォノンモードの組成依存性が報告されている程度で、TO フォノンの同定やフォノンの伝搬距離の推定あるいは組成ゆらぎなどの微視的な解析評価を行った報告は見当たらない。さらに非混和領域でのフォノンの振舞いに関する解析も行われておらず不明のまま残されている。

2.5. 結言

本章ではラマン分光法の理論および固体の振動スペクトルの特徴について、非常に巨大な分子とも考えられる固体の振動と分子の振動とを対比させながら述べた。また、固体の光学的評価手法を紹介し、ラマン散乱以外の測定、解析方法と得られる物性パラメータについて述べた。その上でラマンスペクトルから固体の性質がどのようにして解析あるいは評価されるか、いくつかの事例を挙げて議論した。以上を踏まえて、本研究で対象とした四元混晶半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の評価法としてラマン分光法を採用した理由、過去の成果と残された問題点を明示し、本論文の主旨を述べた。

参考文献

- [1] 濱口宏夫・平川暁子編；日本分光学会測定法シリーズ「ラマン分光法」、(学会出版センター、1988).
- [2] 工藤恵栄；「光物性の基礎（改訂第2版）」、(オーム社、1990).
- [3] C. Kittel; *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, 1986, 6th ed., Chap. 4 pp. 88-91.
- [4] 中島信一・三石明善；応用物理 **53** (1984) 558.
- [5] J. de Launary; *Sol. Stat. Phys.* **2** (1956) 220.
- [6] R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals*, eds. W. Hayes and R. Loudon; John Wiley & Sons, 1978, Chap. 7 pp. 310-315.
- [7] T. C. Damen, S. P. S. Porto and B. Tell; *Phys. Rev.* **142** (1966) 570.
- [8] R. Loudon; *Adv. Phys.* **13** (1964) 423, **14** (1965) 621.
- [9] O. Brafman and R. Manor; *Phys. Rev. Lett.* **51** (1995) 6940.
- [10] S. Nakashima, Y. Inoue, M. Miyauchi, A. Mitsuishi, T. Nishimura, T. Fukumoto and Y. Akasaka; *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 2611.
- [11] A. S. Barker, Jr., A. J. Sievers; *Rev. Mod. Phys.* **47** Suppl. NO.2 (1975) S1.
- [12] I. F. Chang and S. S. Mitra; *Adv. Phys.* **20** (1971) 359.
- [13] M. H. Brodsky, G. Lucovsky, M. F. Chen and T. S. Plaskett; *Phys. Rev.* **B2** (1970) 3303.
- [14] A. S. Barker, Jr. and H. W. Verleur; *Solid State Commun.* **5** (1967) 695.
- [15] A. Pinczuk, J. M. Worlock, R. E. Nahory and M. A. Pollack; *Appl. Phys. Lett.* **33** (1978) 461.
- [16] C. Pickering; *J. Electron. Mater.* **10** (1981) 901.
- [17] R. K. Soni, S. C. Abbi, K. P. Jain, M. Balkanski, S. Slempek and J. L. Benchimol; *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 2184.
- [18] T. Inoshita; *J. Appl. Phys.* **56** (1984) 2056.
- [19] R. Loudon; *Adv. Phys.* **13** (1964) 423.
- [20] 大成誠之助；分光研究 **27** (1978) 3.
- [21] 中村新男；固体物理 **14** (1979) 665.
- [22] J. M. Ralston, R. L. Wadsack, R. K. Chang; *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 814.

- [23] 中島信一・三石明善 ; 「化学の領域増刊」 139 (南江堂、1983) 59.
- [24] M. Sinyukov, R. Trommer and M. Cardona; *Phys. Stat. Sol.* **B86** (1978) 563.
- [25] R. Carles, N. Saint-Cricq, J. B. Renucci, A. Zwick and M. A. Renucci; *Phys. Rev.* **B22** (1980) 6120.
- [26] R. L. Schmidt, B. D. McCombe and M. Cardona; *Phys. Rev.* **B11** (1975) 746.
- [27] 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).
- [28] S. Nakashima and M. Hangyo; *IEEE J. Quan. Electron.* **25** (1989) 965.
- [29] T. Nakamura and T. Katoda; *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 5870.
- [30] R. Carles, N. Saint-Cricq, J. B. Renucci, M. A. Renucci and A. Zwick; *Phys. Rev.* **B22** (1980) 4804.
- [31] E. Anastassakis, A. Cantarero and M. Cardona; *Phys. Rev.* **B41** (1990) 7529.
- [32] P. Wickboldt, E. Anastaskis, R. Sauer and M. Cardona; *Phys. Rev.* **B35** (1987) 1362.
- [33] E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F. H. Pollak, M. Cardona; *Solid State Commun.* **8** (1970) 133.
- [34] F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak, M. Cardona; *Phys. Rev.* **B5** (1972) 580.
- [35] O. Brafman, D. Fekete and R. Sarfaty; *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 400.
- [36] G. Burns, C. R. Wie, F. H. Dacol, G. D. Pettit and J. M. Woodall; *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 1919.
- [37] D. J. Olego, K. shahzad, D. A. Cammack and H. Cornelissen; *Phys. Rev.* **B38** (1988) 5554.
- [38] P. Molinas-Mata, A. J. Shields and M. Cardona; *Phys. Rev.* **B47** (1993) 1866.
- [39] G. P. Schwartz, M. S. Hybertsem, J. Bevk, R. G. Nuzzo, J. P. Mannaerts and G. J. Gualtieri; *Phys. Rev.* **B39** (1989) 1235.
- [40] G. P. Schwartz; *Appl. Phys. Lett.* **34** (1979) 205.
- [41] K. K. Tiong, P. M. Amirtharaj, F. H. Pollak and D. E. Aspnes; *Appl. Phys. Lett.* **44** (1984) 122.
- [42] O. Brafman and R. Manor; *Phys. Rev.* **B51** (1995) 6940.
- [43] K. Ishioka, K. G. Nakamura and M. Kitajima; *Phys. Rev.* **B52** (1995) 2539.

- [44] S. T. Davey, P. C. Spurdens, B. Wakefield and A. W. Nelson; *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 758.
- [45] 小長井誠 ; 「半導体超格子入門」、(培風館、1987).
- [46] T. Katoda, F. Osaka and T. Sugano; *Jpn. J. Appl. Phys.* **13** (1974) 561.
- [47] G. Abstreiter, E. Bauer, A. Fisher and K. Ploog; *Appl. Phys. Lett.* **16** (1978) 345.
- [48] Y. S. Chen, W. Shockley and G. L. Pearson; *Phys. Rev.* **151** (1966) 648.
- [49] M. Teicher, R. Beserman, M.V. Klein and H. Morkoc; *Phys. Rev.* **B29** (1984) 4652.
- [50] P. Parayanthal and F. H. Pollak; *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 1822.
- [51] H. W. Verleur and A. S. Barker, Jr.; *Phys. Rev.* **149** (1966) 715.
- [52] S. Yamazaki, A. Ushirokawa and T. Katoda; *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 3722.
- [53] F. Osaka, T. Sugano, Y. Okabe and Y. Osaka; *Jpn. J. Appl. Phys.* **15** (1976) 2371.
- [54] A. Pinczuk; *Solid State Commun.* **32** (1979) 1001.
- [55] A. Pinczuk; *Surface Sci.* **98** (1980) 126.
- [56] A. Pinczuk; *J. Vac. Sci. Technol.* **19** (1981) 561.

第3章 非混和領域におけるInGaAsP/GaAsの光学フォノン

3.1. 緒言

GaAs 基板上にエピタキシャル成長した四元混晶半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ はバンドギャップが $0.65\sim 0.88\ \mu\text{m}$ の波長域に相当するため、可視光領域の光電子デバイスの材料として利用可能である。しかし、第1章で述べたような非混和領域の存在がデバイス設計上の自由度を制約している。特に、GaAs 基板に格子整合する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ は図 1.5 あるいは図 1.6 に示した理論的に予想される非混和領域からも明らかのように InP 基板上への成長に比べて非混和領域内となる組成範囲が広い。そのため、非混和性の問題は重要である。ラマン分光法は隣接原子間力の性質や隣接原子の配置などの考察を行うことが可能であり、非混和領域における材料について有益な情報を得ることができると期待される。

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の格子振動スペクトルに関する研究はすでいくつかの論文として報告がある[1,2,3,4]。しかし、その研究の多くは InP 基板に格子整合した試料に関するものであり、GaAs 基板に格子整合する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ に関する研究は Inoshita[5] と Inoshita and Usui[6]が報告している程度でほとんど行われていない。Inoshita[5]は Zinger et al.[7]の random-element isodisplacement (REI) model に基づき、GaAs 基板に格子整合する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ について広く理論解析を行い、観測したラマンスペクトルの結果を説明することに成功した。また長波長($k\sim 0$)格子振動モード、すなわち、一次の LO および TO フォノンモードの振舞いは”pseudo-two-mode” type であることを示した。しかし、その研究は非混和領域外となる組成範囲の試料に限られており、非混和領域内の格子振動の性質に関する報告は見当たらない。

本章ではまず、非混和領域内の組成を含む $0 < y < 1.0$ の全組成範囲における $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ のラマンスペクトルを調べ、特に非混和性が光学フォノンの振動エネルギーに与える影響について考察する。

3.2. 試料および測定条件

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のエピタキシャル膜はLPE法により成長温度785°Cで(100) GaAs基板上に成長させた。成長方法の詳細は文献[8]に述べられている。格子定数と組成パラメータ(x, y)はX線回折とPL測定によって決定した。xとyの関係は式(1.1)で与えられる。基板とエピタキシャル膜との格子不整合度は0.4%以下と推定される[8]。実験に使用した6つの典型的な混晶試料の組成(x, y)はa:(0.49, 0); b:(0.45, 0.06); c:(0.42, 0.14); d:(0.33, 0.31); e:(0.29, 0.41); f:(0.20, 0.55)である。また比較のため、GaAs基板g:(0, 1.0)も測定した。なお、本研究で扱うすべての試料は不純物をドーピングしておらず、キャリア濃度は $10^{16}[\text{cm}^{-3}]$ 以下である。一般に、キャリア濃度が $10^{16}[\text{cm}^{-3}]$ 以下であればプラズモンの影響はほとんどなく[9]、プラズモンによる結合モードなどは観測されない。

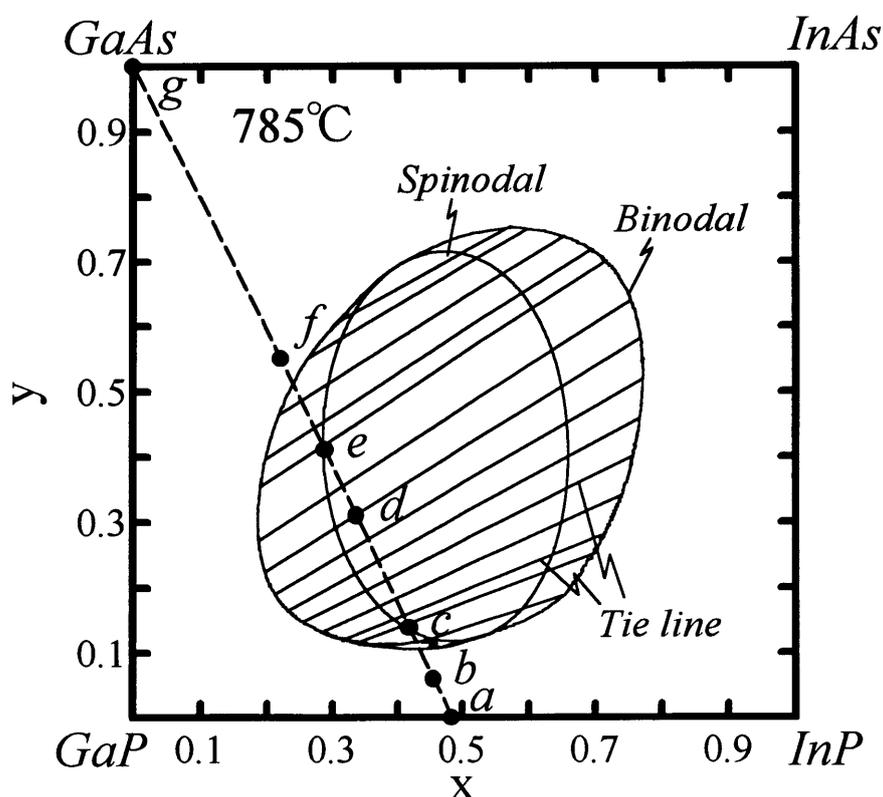


図 3.1 実験に使用した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /GaAs 試料の固相組成。785°Cにおけるスピノーダル曲線およびバイノーダル曲線とタイライン[10]。

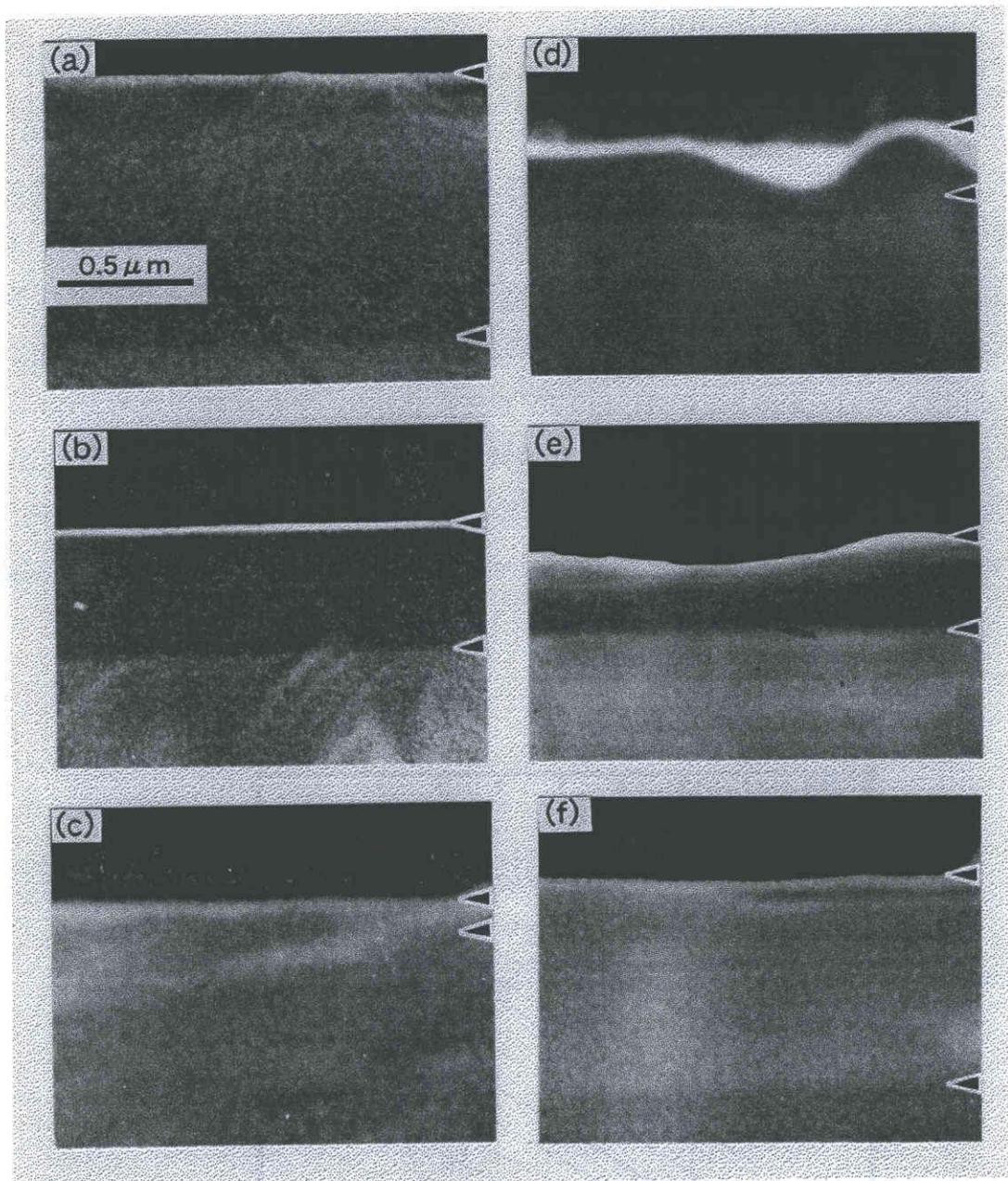


図 3.2 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ の劈開断面における SEM 像。各組成(x, y)は、a:(0.49, 0); b:(0.45, 0.06); c:(0.42, 0.14); d:(0.33, 0.31); e:(0.29, 0.41); f:(0.20, 0.55)。

図 3. 1に測定試料の組成を示す。非混和領域は 785℃で理論的に計算して得られるバイノーダル曲線（楕円）の内側領域で示される[10]。明らかに試料(c、d、e)は非混和領域の中にあると推定される。また図 3. 2はエピタキシャル層の劈開断面の SEM 写真である。非混和領域外の成長層(a、b、f)の表面 ((100)面) は滑らかな鏡面で均一であるのに対し、非混和領域内の試料(c、d、e)については白濁しており不均

一である。試料の厚さは $0.19 \sim 0.84 \mu\text{m}$ である。図 3.2より実際に後者の3つの試料は非混和領域内にあることが確認できる。

ラマンスペクトルの測定はアルゴンイオンレーザの波長 488.0nm と 514.5nm とを励起光源に用い、室温にて後方散乱配置で行った。散乱光はダブルモノクロメータで分光し、フォトンカウンタで解析した。但し、散乱光の偏光解析は行っていないため、縦モードか横モードかを区別することはできない。

3.3. cell-isodisplacement theory

これまでに調べられた混晶の光学フォノンスペクトルは Chen et al. [11] によって初めて提案された Random element isodisplacement (REI) model と呼ばれる線形鎖モデル(linear chain model)でほとんど説明されている。彼らは二つの原子からなる結晶の長波長光学フォノンが同じ大きさの振幅を持ち、同位相で振動する同種類のイオンからなっていること(cell isodisplacement)に注目し、それは混晶においても成り立つと仮定した。彼ら以降、次々と改良されたモデル[12,13,14,15,16]が提案されたが、中でも Zinger et al.[7]による cell variant model は最も洗練された表現の一つである。

Zinger et al. [7]は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の格子力学に自らの理論を適用したが、力定数の取り扱いに不十分な点があった。Inoshita[5]はこの点を解消するために必要な改良を加え、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の長波長格子力学に基づいたモデルを構築した。以下にその概要を述べる。

出発点は混晶の線形鎖格子における調和ハミルトニアンである。それは運動エネルギー T とポテンシャルエネルギー V との和として書ける。

$$\begin{aligned}
 H &= T + V, \\
 T &= \frac{1}{2} \sum_l \sum_s M_{ls} \dot{\mathbf{u}}^2(ls), \\
 V &= \frac{1}{2} \sum_{l,l'} \sum_{s,s'} \Phi^{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} ls \\ l' s' \end{matrix} \right) u_\alpha(ls) u_\beta(l' s').
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

ここで、 $u_\alpha(ls)$ と M_{ls} はそれぞれ、 α 番目のユニットセル l 中の 1 個のイオン s の変位

と質量を表す。 $\Phi^{\alpha\beta} \begin{pmatrix} ls \\ l's' \end{pmatrix}$ は力定数である。Ⅲ族の元素 (Ga と In) に対して $s=1$ 、V族の元素 (As と P) に対しては $s=2$ とする。Ⅲ族 (またはV族) の元素は離れた位置にあるものとは相関がなく、無秩序に $s=1$ (または $s=2$) の副格子を構成していると仮定する。また、ユニットセル l は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の場合には 4 種類を考える必要がある。すなわち、GaP、InP、GaAs、InAs という 4 つのセルで、これ以降は順に $i=1, 2, 3, 4$ という値でラベル付けをする。さらに新しい変数 z_i と $Z_i (i=1\sim 4)$ を導入する。それらはそれぞれ、セル中のイオンの相対変位と質量中心を表す。

$$\begin{aligned} u(l1) &= \sum_{i=1}^4 P_i(l) \left[Z_i(l) + \frac{M_{i2}}{M_{i1} + M_{i2}} z_i(l) \right], \\ u(l2) &= \sum_{i=1}^4 P_i(l) \left[Z_i(l) + \frac{M_{i1}}{M_{i1} + M_{i2}} z_i(l) \right]. \end{aligned} \quad (3.2)$$

ただし、 i は格子点 l を構成するセルのタイプであり、 M_{is} はタイプ i のセル中の位置 s での原子の質量である。 $P_i(l)$ は以下で定義するセルの射影操作である。

$$P_i(l) = \begin{cases} 1, & \text{格子点} l \text{ がタイプ} i \text{ のセルで占められる場合} \\ 0, & \text{それ以外} \end{cases} \quad (3.3)$$

ここで、Zinger et al.[7]は z_i と Z_i に対して cell-isodisplacement の仮定を適用した。すなわち、

$$\begin{aligned} z_i(l) &= \frac{z_i}{\sqrt{N}}, \\ Z_i(l) &= \frac{Z_i}{\sqrt{N}}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

ここで、 N は結晶内のユニットセルの数である。cell-isodisplacement の仮定をした式 (3.4) は Chen et al.[11]の考えを拡張したもので、Chen et al.は各イオンの変位 $u(ls)$ に対して iso-displacement を適用した。式(3.1)に式(3.2)～(3.4)を代入して、各副格子上のイオンが無秩序に分布していると仮定すると、空間的に平均化されたハミルトニアンを得る。さらに、もし力定数が等方的、すなわち

$$\Phi^{a\beta} \begin{pmatrix} l s \\ l' s' \end{pmatrix} = \Phi \begin{pmatrix} l s \\ l' s' \end{pmatrix} \delta_{a\beta} \quad (3.5)$$

であるならば、 z_i に対して次のような運動方程式を得る。

$$\mu_i \ddot{z}_i = -F_i z_i - \sum_j f_j F_{ij} z_j + \sum_{m \neq i} f_m G_{im} z_i - \sum_j f_j H_{ij} Z_i + \sum_j f_j H_{ij} Z_j + e_i^* \mathbf{E}_{loc} \quad (3.6)$$

ただし、

$$f_i = \begin{cases} (1-x)(1-y), & i = 1(\text{GaP}) \\ x(1-y), & i = 2(\text{InP}) \\ (1-x)y, & i = 3(\text{GaAs}) \\ xy, & i = 4(\text{InAs}) \end{cases} \quad (3.7)$$

μ_i はタイプ i のユニットセル中のイオンの還元質量である。また F_i , F_{ij} , G_{ij} および H_{ij} はそれぞれ、力定数で次のような式で定義される[5]。

$$F_i = \sum_{s,s'} \Phi_i^i \begin{pmatrix} 0 & s \\ 0 & s' \end{pmatrix} A_{is} (A_{is'} - A_{is})$$

$$F_{ij} = \sum_{l \neq 0} \sum_{s,s'} \Phi_j^i \begin{pmatrix} l & s \\ 0 & s' \end{pmatrix} A_{is} A_{js'}$$

$$G_{ij} = \sum_{l \neq 0} \sum_{s,s'} \Phi_j^i \begin{pmatrix} l & s \\ 0 & s' \end{pmatrix} A_{is}^2$$

$$H_{ij} = \sum_{l \neq 0} \sum_{s,s'} \Phi_j^j \begin{pmatrix} l & s \\ 0 & s' \end{pmatrix} A_{is}$$

ただし、

$$A_{is} = \frac{(-1)^s}{M_{is}} \frac{M_{i1} M_{i2}}{M_{i1} + M_{i2}}$$

また $\Phi_j^i \begin{pmatrix} l & s \\ l' & s' \end{pmatrix}$ の添え字 i と j は格子点 l と l' がそれぞれ、タイプ i と j のセルによっ

て占められることを意味する。 F_i は内部力定数、 F_{ij} はイオン間力定数、 G_{ij} はタイプ i のセルの周囲の状況による F_i の再正規化、 H_{ij} は z_k と Z_k の結合を表す。式(3.6)の右辺最終項は Inoshita が付け加えた格子振動による長距離クーロン力を表す項である。それは TO-LO 分裂を生じさせる。 e_i^* はタイプ i のユニットセル中のイオンのシグマ

イ(Szigeti)の有効電荷、 \mathbf{E}_{loc} は局所電場である。

式(3.6)は z_k と Z_k の結合、すなわち、 H_{ij} を z_k と Z_k の振動数差に基づき、断熱近似によって無視すれば簡単化できる[5,17]。局所場 \mathbf{E}_{loc} は相対変位 z_i を用いて以下のように表される。

$$\mathbf{E}_{loc} = r \sum_j f_j e_j^* z_j \quad (3.8)$$

$$r = \begin{cases} -\frac{8\pi(\varepsilon_\infty + 2)}{9\varepsilon_\infty \nu}, & \text{TOフォノン} \\ \frac{4\pi(\varepsilon_\infty + 2)}{9\nu}, & \text{LOフォノン} \end{cases} \quad (3.9)$$

ここで ε_∞ は四元半導体混晶 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ における平均誘電率で、以下のような関係で与えられる。

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \sum_i f_i \frac{\varepsilon_{\infty i} - 1}{\varepsilon_{\infty i} + 2} \frac{\nu_i}{\nu} \quad (3.10)$$

ただし、 $\nu = \nu(x, y)$ と ν_i はそれぞれ、組成 (x, y) での $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のユニットセルの体積とタイプ i の二元化合物ユニットセルの体積である。 $\varepsilon_{\infty i}$ は光学的誘電率である。式(3.8)~(3.10)を得るために、ローレンツ(Lorentz)の関係式

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E} + \frac{1}{3\varepsilon_0} \mathbf{P} \quad (3.11)$$

とクラジウス-モソッティ(Clausius-Mossotti)の関係式

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_j N_j \alpha_j \quad (3.12)$$

を使用した。また巨視的な分極は各格子間に生ずる分極の総和と仮定した。これらを全て結合し $z_i \propto e^{i\omega t}$ とおくと、最終的に次のような永年方程式が得られる。

$$\sum_j \left[(F_i - \sum_{m \neq i} f_m G_{im} - \omega^2 \mu_i) \delta_{ij} + f_j (F_{ij} - e_i^* e_j^* r) \right] z_j = 0. \quad (3.13)$$

Genzel et al.[16]によって示されたようにその解は、

$$\omega_{LO1} \cong \omega_{TO1} \cong \omega_{LO2} \cong \omega_{TO2} \cong \omega_{LO3} \cong \omega_{TO3} \cong \omega_{LO4} \cong \omega_{TO4}$$

の関係を満たす。

式(3.13)のバイナリリミットをとると純粋な二元化合物のモード振動数と、不純物モードの振動数、すなわち、二元化合物内に埋もれた不純物セルの内部振動数とが求められる。純粋な二元化合物については、

$$\omega^2 = \frac{F_i + F_{ii} - re_i^{*2}}{\mu_i} \quad (3.14)$$

二元化合物 i 中の不純物セル m については、

$$\omega^2 = \frac{F_m - G_{mi}}{\mu_m} \quad (3.15)$$

となる。

Zinger et al.[7]は再正規化の項 G_{ij} を F_{ij} の項の中に入れて表現していた。しかし、その正当性は疑わしい。事実、 F_{ij} と G_{ij} の定義式から明らかなように文献[7]で明言されているような F_{ij} と G_{ij} との間に相互依存性はない。Inoshita[5]は G_{ij} の取り扱いの不十分さが理論計算によるフォノンエネルギーと実験値との不一致を引き起こしているとして指摘した。そして、力定数 F_{ij} と G_{ij} は最近接の寄与のみならず、任意に離れたイオンからの寄与の和も含むべきであると考え、 F_{ij} と G_{ij} とを独立なパラメータとして取り扱った。

3.4. 光学フォノンの組成依存性

図 3.3 に本実験で測定したラマン散乱スペクトルを示す。図 3.3 (a) と (b) はそれぞれ、励起光源の波長を 514.5nm および 488.0nm とした場合である。図 3.3(a) $y=0.41$ のスペクトルの 292cm^{-1} に見られるピークは GaAs 基板による LO フォノンである。これは非混和性の影響により成長層の厚みが薄く不均一となったために生じた結果である。図 3.3(b) ではスペクトル評価の便宜を図るため、 $y=0.41$ の GaAs 基

板によるLOフォノンモードはローレンツ形状を仮定して取り除いてある。

スペクトルは大きく分けて2つのバンドからなっている。すなわち、3つのピークを含む高エネルギー側と2つのピークからなる低エネルギー側のバンドから構成されている。y=0のスペクトルは典型的なIn_{0.49}Ga_{0.51}Pのスペクトルで、3つのピークから成っている。最も高い振動数にあるピークはGaP-likeのLOフォノン、中間の振動数におけるピークはInP-likeのLOフォノン、そして最も低い振動数のピークはInGaPのTOフォノンである[18,19,20,21]。第2章で述べたとおり、原子間結合は電気陰性度の異なる異種原子の存在のためイオン性を帯びており、縦格子振動では巨視的な分極電場の発生を伴ってLOフォノンモードの振動数はTOフォノンモードのそれに比べ高くなっている。

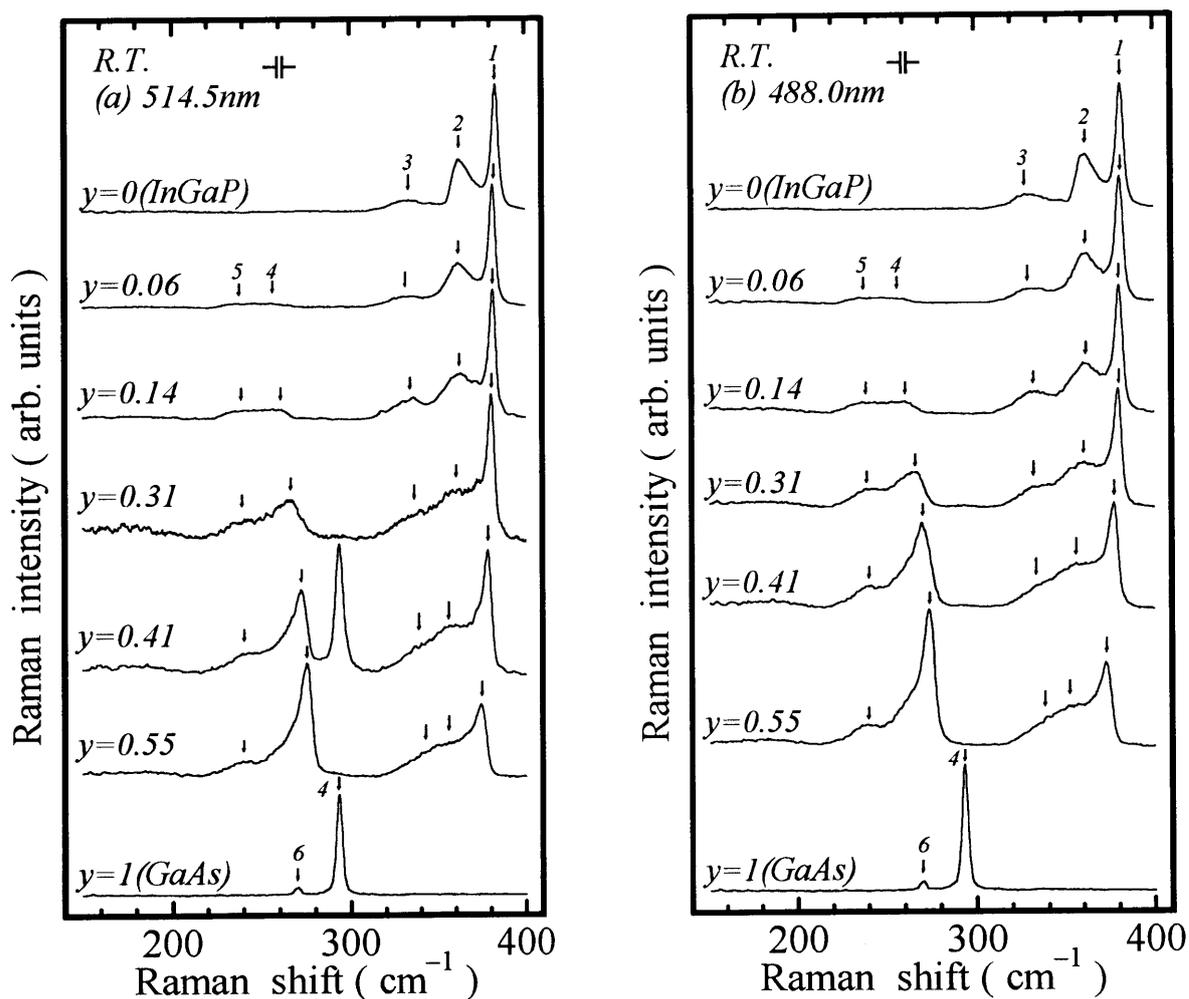


図 3.3 In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs のラマンスペクトル。(a)と(b)はそれぞれ、励起光源の波長を514.5nm と 488.0nm とした場合。

以下に述べる議論の便宜を図るため、各ピークに高エネルギー側から 1、2、3、… 6 の順に番号を付ける。これを踏まえてスペクトルの特性をまとめると、以下のことが示唆される。

- (1)ピーク 1、2、3 は GaAs のスペクトル中には見られない。したがって、それらは InP-like あるいは GaP-like の振動に関係している。
- (2)ピーク 4 の強度は y の増加とともに増加し、GaAs の LO フォノンにつながっていく。したがって、それは GaAs-like のモードに関係している。
- (3)ピーク 5 は $y=0$ または $y=1$ では観測されない。したがって、それは InAs に関係している。

Inoshita[5]によれば、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のラマンスペクトルの各ピークの相対強度は対応するボンドあるいは組成の密度に比例する。以上に述べたように、ピーク 1 は GaP-like の LO フォノン、ピーク 4 は GaAs-like の LO フォノンに起因すると考えられるため、例えばピーク 1 とピーク 4 の積分強度をそれぞれ $I_1(\text{GaP})$ 、 $I_4(\text{GaAs})$ と表せば、 $I_1(\text{GaP})/I_4(\text{GaAs})$ の比は $(1-x)(1-y)/(1-x)y=(1-y)/y$ に比例することになる。相対強度の評価として Inoshita が適用したピーク強度ではなく、積分強度を用いた理由は非混和領域におけるラマンスペクトルが PL スペクトルなどと同様にブロードニングに支配される可能性があり、ピーク強度では不十分と判断したためである。各スペクトルについて求めた結果を表 3. 1 にまとめて示す。表 3. 1 に示した積分強度比の値は理想的には“1”となるように組成比と関連付けてある。

表 3.1 組成 x, y に対する主なラマンピークの積分強度比（理想値を 1 となるように正規化）。

Composition		$\frac{I_1(\text{GaP})}{I_4(\text{GaAs})} \times \frac{y}{1-y}$	$\frac{I_4(\text{GaAs})}{I_5(\text{InAs})} \times \frac{x}{1-x}$	$\frac{I_1(\text{GaP})}{I_2(\text{InP})} \times \frac{x}{1-x}$
x	y			
0.49	0.0	—	—	0.98
0.45	0.06	—	—	0.91
0.42	0.14	0.86	0.88	1.00
0.33	0.31	0.88	0.92	1.06
0.29	0.41	0.74	0.93	1.01
0.20	0.55	0.91	0.99	1.07

表 3. 1の第1列は GaP と GaAs に関する結果である。ラマン強度とボンド密度との比はほぼ一致することが示されている。わずかなずれはスペクトルの分解過程における誤差、あるいは非混和性の影響によるものと考えられる。同様に、ピーク 2 とピーク 5 の強度をそれぞれ、 $I_2(\text{InP})$ 、 $I_5(\text{InAs})$ と表せば、 $I_4(\text{GaAs})/I_5(\text{InAs})$ と $I_1(\text{GaP})/I_2(\text{InP})$ は $(1-x)/x$ に比例することが予想される。表 3. 1の第2列と第3列に示すようにその結果はよく一致し、ピーク 4 とピーク 5 がそれぞれ、GaAs-like と InAs-like の振動に関係し、ピーク 2 は InP-like の振動に関係しているという先の仮定を支持している。以上に述べた議論をまとめると、図 3. 3の 6 つのピークは次のように同定できる。

- ピーク 1 : GaP-like LO_1
- ピーク 2 : InP-like LO_2
- ピーク 3 : GaP-like および InP-like TO_2
- ピーク 4 : GaAs-like LO_3
- ピーク 5 : InAs-like LO_4
- ピーク 6 : GaAs TO

図 3. 4(a)と(b)にピークエネルギーを組成 y の関数としてプロットしたものを示す。比較のため、Inoshita[5]による実験結果も併せて示した。Inoshita[5]はスペクトルの組成依存性を説明するために前節で述べた cell-isodisplacement linear chain model を適用した。そして、InP 基板上に成長した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のスペクトルに関して、適当なパラメータを用いることによって理論値を実験値に十分にフィットできることを示した。他方、GaAs 基板上に成長した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の場合にはいくらかのずれがあった。これは y の全組成範囲におけるデータの欠如によるものと考えられる。本実験でも Inoshita のモデルを用いて理論曲線を実験値にフィットすることを試みた。計算には実験から得た母体結晶内の不純物の振動モード（局在モード）振動数などを用いて推定した 26 個の力定数の行列要素を使用した。その値を表 3. 2～表 3. 4に示す。

表 3.2 計算に使用したバイナリ成分のパラメータ。

二元化合物	$\omega_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{LO}(\text{cm}^{-1})$	ϵ_0	ϵ_∞	$\alpha(\text{\AA})$	e^*
GaP	367	403	10.18	8.44	5.451	2.81
InP	304	345	12.61	9.79	5.869	3.12
GaAs	268	292	12.90	10.95	5.654	2.41
InAs	219	243	15.15	12.31	6.058	2.66

表 3.3 力定数を決める際に使用した不純物モードの振動数。

Host: impurity	Frequency(cm^{-1})	Reference
GaAs:P	353	Lorimor et al.[22]
GaAs:In	230	Brodsky and Lucovsky[23]
GaAs:InP	342	*a
GaP:As	273	Verleur and Barker[24]
GaP:In	390	Jahne et al.[25]
GaP:InAs	234	Inoshita[5]
InAs:Ga	240	Brodsky and Lucovsky[23]
InAs:P	303	Kekelidze et al.[26]
InAs:GaP	342	Inoshita[5]
InP:Ga	330	Brodsky et al.[27]
InP:As	223	Kekelidze et al.[26]
InP:GaAs	248	Pickering[3]

表 3.4 計算に使用した力定数(10^3dyn/cm)。

F_{33}	F_{11}	F_{44}	F_{22}	F_{31}	F_{34}	F_{42}	F_{12}	F_{32}	F_{14}	F_3	F_1	F_4	F_2
60	-10	0	110	50	30	0	-20* ^b	40	-30	117	209	154	55
G_{13}	G_{43}	G_{23}	G_{31}	G_{41}	G_{21}	G_{34}	G_{14}	G_{24}	G_{32}	G_{12}	G_{42}		
51	12	-113	-40	7	-164	-5	61	-77	-14	71	21		

*a この値はInoshita[5]が与えた値とは異なるが、仮の値である。この値を用いると理論曲線が実験値に、よりフィットすることがわかった。

*b この値はInoshita[5]が与えた値とは符号が異なる。この変更により実験値(LOフォノン)と理論曲線との対応を説明することができた (本文参照)。

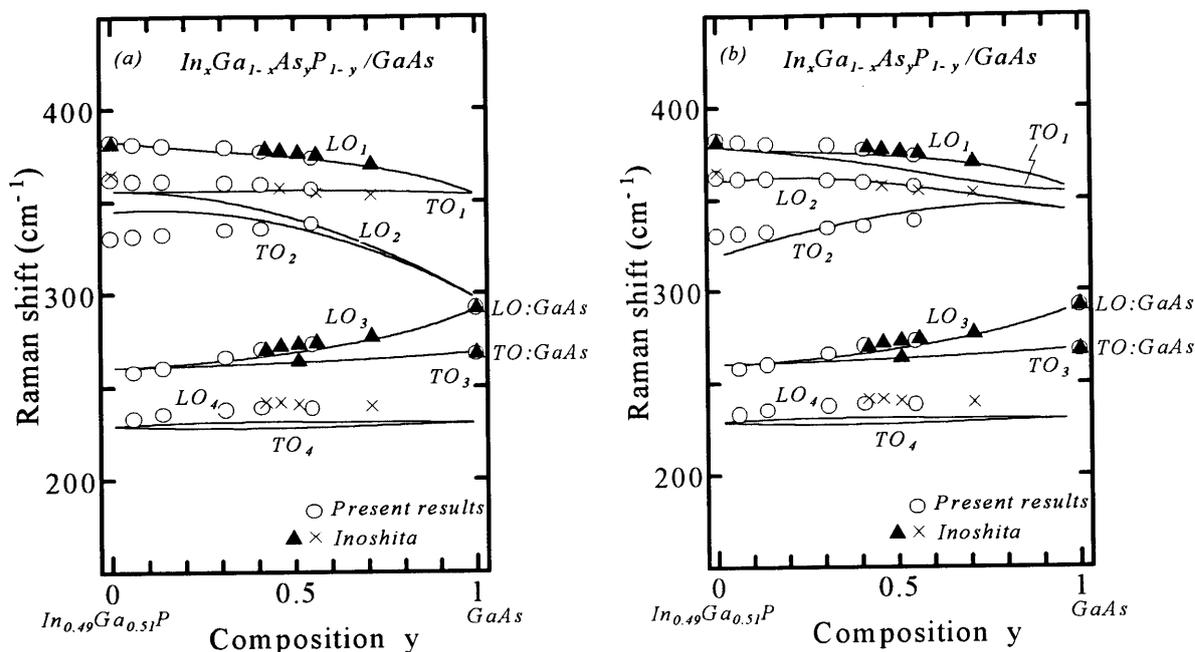


図 3.4 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ラマンスペクトルのピーク振動数の組成依存性。本実験で得られた結果を白丸(○)、Inoshita によって確認されたピークと未確認のピークを黒三角(▲)と罰印(×)で示す。実線は(a) $\omega_{\text{LO(InP)}}=297\text{cm}^{-1}$ 、(b) $\omega_{\text{LO(InP)}}=342\text{cm}^{-1}$ として improved cell-isodisplacement linear chain model によって得られた理論結果を示す。

もし、Inoshita[5]が与えたパラメータをそのまま使ったとすれば、図 3.4(a)に示されるようなフィッティングになることがわかった。図 3.4(a)では明らかに LO_2/TO_2 の実験点と理論曲線との不一致が確認できる。また、先に同定したピーク 2 の InP-like LO_2 の実験点が理論曲線においては GaP-like TO_1 として示されている。図 3.4(a)の理論曲線が示す重要なポイントは InP-like の LO_2 と GaP-like および InP-like の TO_2 のピークが GaAs の LO_3 ピークにつながることを示した点である。しかし、Inoshita はその広範囲な研究によって、この場合は InP 基板上に成長した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の場合とは異なることを見出していた。すなわち、GaP-like と InP-like の長波長モードは GaAs-like と InAs-like モードとは独立であるということである。この考えに沿って、我々は GaAs 母体結晶内の不純物 InP (これを GaAs:InP と記述する) の振動数($\omega_{\text{LO(InP)}}$)を 297cm^{-1} から 342cm^{-1} に変更して計算し直した。この 342cm^{-1} という値は InP-like LO フォノンの実測値にフィットするように決めた。また、

GaP と InP のイオン間力定数 F_{12} の符号を負にすることにより、 $y=0(\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P})$ における TO_1 と LO_2 フォノンとの振動エネルギーを分離した。その結果が図 3. 4(b)である。実験結果と理論曲線との一致は図 3. 4(a)よりいくらか良いように見える。特に、図 3. 4(a)で示されているピーク 3(TO_2)とのずれは図 3. 4(b)の中では明らかに解消されている。また、表 3. 1で与えられる相対的なモードの強度比からピーク 2 がただ一つのピークと関係付けられるべきであり、図 3. 4(a)の場合は適切ではない。さらに、強度比 I_1/I_2 が $(1-x)/x$ に比例しているという事実は両ピークとも LO フォノンモードによるものであることを示唆している。なぜなら、この測定が(100)面からの後方散乱配置(TO フォノン禁制配置)で行っているからである。

図 3. 4(a)の理論曲線で使用した GaAs:InP の振動数(297cm^{-1})は Inoshita[5]が InP 基板上に成長した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の Pickering[3]による実験値を外挿して得た推定値であった。しかし、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ の $y \rightarrow 1$ は GaAs ではなく $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ であり、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ の場合にのみ $y \rightarrow 1$ で GaAs になる。それ故、GaAs:InP の不純物モード振動数は $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}:\text{InP}$ のそれとは異なると考えられる。図 3. 4 (b)で使用した GaAs:InP の振動数 (342cm^{-1})はまだ実験データがなく仮の値であるが、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ における InP-like と GaP-like の長波長($q \sim 0$)光学フォノンの振動数は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ における GaAs-like と InAs-like のそれとは異なると結論づけられる。また、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ に関するフィッティング過程において Inoshita はいくつかのピーク (図 3. 4(a)と図 3. 4(b)中の×印で示されるピーク) を同定しなかった。しかし、本実験において全組成域のデータを得たことからピーク 2 が InP-like の LO_2 ピーク、ピーク 5 が InAs-like の LO_4 あるいは TO_4 ピークであると結論付けることができた。

さらに、注目すべきことは 3 つの試料(c、d、e)は非混和領域にあり粗い表面となっているにもかかわらず、長波長格子振動の振動数は非混和領域においても Inoshita[5]による単純なモデルで与えられる値と良く一致することである。例えば、図 3. 3のピーク 1、すなわち、GaP-like LO_1 の半値全幅(FWHM)は組成の変化にほとんど依存しない。しかし、その他のピークは明らかにブロードニングに支配されている。実験結果の範囲内ではそのブロードニングが非混和領域で高まるのかどうかは明らかではない。

Tanaka et al.[8]が早くから指摘したように、非混和領域内でさえも GaAs に格子

整合する均質な $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ エピタキシャル膜を得ることは可能であり、それはヘテロエピタキシにおける内部弾性エネルギーによってバイノーダルラインが緩和されることによるものと考えられている。それ故、非混和領域では表面モフォロジは悪いが微視的な結晶性は均質性を保っており、長距離力である格子振動エネルギーの組成依存性は非混和領域外の組成で得られたエネルギーを内挿した値で与えることができると考えられる。結晶の欠陥または歪は図 3. 3の中に示されるブロードニングに影響を及ぼしているものと考えられる。

3.5. 結言

本章では液相成長(LPE)法により(100) GaAs 基板上にエピタキシャル成長させた四元混晶半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のラマンスペクトルを、非混和領域の組成を含む $0 < y < 1.0$ の全組成範囲において測定し、特に非混和性が光学フォノンの振動エネルギーに与える影響について解析した。その結果、以下のことが示された。

- (1)試料の表面状態を SEM 観察により評価した。その結果、成長層は熱力学的解析から予想される非混和領域と一致して、薄く、不均一になることを確認し、実際に非混和性の影響を強く受けていることを示した。
- (2)非混和領域の組成を含む全組成域にわたる $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のラマンスペクトルを測定し、スペクトルに現れるフォノンモードの積分強度を評価した。その結果、ラマンスペクトルには4種類のIII-V族二元化合物半導体に起因した振動モード、すなわち、GaP-like、InP-like、GaAs-like、InAs-like のフォノンモードが現れることを示し、各 LO フォノンモードに関与するバイナリボンドを特定した。
- (3)フォノンのピークエネルギーは非混和領域内の組成において顕著な変化は示さず、滑らかに非混和領域外のそれへとつながることを示した。そして $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のフォノンのピークエネルギーの組成依存性を Inoshita[J. Appl. Phys. 56 (1984) 2056]が提案した非混和性の影響を考慮しない modified cell-isodisplacement model で十分に説明できることを示した。
- (4)理論モデルを実験値に適用した結果、そのフィッティングパラメータに不適

切な値があることを見出し、適切なパラメータに変更することにより、理論曲線と実験値とをより適切にフィットできることを明示した。しかし、計算に使用した GaAs:InP の不純物モード振動数(342cm^{-1})は実験データがなく仮の値である。また、理論的に予想される GaP-like TO_1 の存在はまだ確認されておらず、それらは今後の課題として残された。

参考文献

- [1] A. Pinczuk, J. M. Worlock, R. E. Nahory and M. A. Pollack; *Appl. Phys. Lett.* **33** (1978) 461.
- [2] P. M. Amirtharaj, G. D. Holah and S. Perkowitz; *Phys. Rev.* **B21** (1980) 5656.
- [3] C. Pickering; *J. Electron. Mater.* **10** (1981) 901.
- [4] R. K. Soni, S. C. Abbi, K. P. Jain, M. Balkanski, S. Slempek and J. L. Benchimol; *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 2184.
- [5] T. Inoshita; *J. Appl. Phys.* **56** (1984) 2056.
- [6] T. Inoshita and A. Usui; in *Proceedings of the 17th International Conference on Physics of Semiconductors, San Francisco*, edited by James D. Chadi and Walter A. Harrison (Springer, New York, 1985)
- [7] G. M. Zinger, M. A. Il'in, E. P. Rashevskaya and A. I. Ryskin; *Sov. Phys. Solid state*, **21** (1979) 1522.
- [8] S. Tanaka, K. Hiramatsu, Y. Habu, N. Sawaki and I. Akasaki; *J. Cryst. Growth* **79** (1986) 978.
- [9] A. Mooradian and G. B. Wright; *Phys. Rev. Lett.* **16** (1966) 999.
- [10] 田中成泰 ; 名古屋大学博士論文(1989 年度).
- [11] Y. S. Chen, W. Shockley and G. L. Pearson; *Phys. Rev.* **151** (1966) 648.
- [12] I. F. Chan and S. S. Mitra; *Phys. Rev.* **172** (1968) 924.
- [13] H.W. Verleur and A. S. Barker; *Phys. Rev.* **155** (1967) 750.
- [14] H.W. Verleur and A. S. Barker; *Phys. Rev.* **164** (1967) 1169.
- [15] M. Ilegems and G. L. Pearson; *Phys. Rev.* **B1** (1970) 1576.
- [16] L. Genzel, T. P. Martin and C. H. Perry; *Phys. Status Solidi* **B62** (1974) 83.
- [17] Löwdin; *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 1396.
- [18] R. Beserman, C. Hirlimann, M. Balkanski and J. Chevallier, *Solid State Commun.* **20** (1976) 485.
- [19] B. Jusserand and S. Slempek; *Solid State Commun.* **49** (1984) 95.
- [20] M. Kubo, M. Mannoh, Y. Takahashi and M. Ogura; *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 715.
- [21] S. Emura, S. Gonda and S. Mukai; *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 2160.

- [22] O. G. Lorimor, W. G. Spitzer and M. Waldner; J. Appl. Phys. **37** (1966) 2509.
- [23] M. H. Brodsky and G. Lucovsky; Phys. Rev. Lett. **21** (1968) 990.
- [24] H. W. Verleur and A. S. Barker, Jr.; Phys. Rev. **149** (1966) 715.
- [25] E. Jahne, W. Pilz, M. Giehler and L. Hildisch; Phys. Status Solidi **B91** (1979) 155.
- [26] N. P. Kekelidze, G. P. Kekelidze and Z. D. Makharadze; J. Phys. Chem. Solids **34** (1973) 2117.
- [27] G. Lucovsky, M. H. Brodsky and E. Burstein; Phys. Rev. **B2** (1970) 3295.

第4章 InGaAsP/GaAsのTOフォノン

4.1. 緒言

第3章では GaAs 基板上的薄く、不均質な $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ エピタキシャル層の長波長格子振動スペクトルを測定し、光学フォノンの組成依存性に関する議論を行った。すなわち、Inoshita[1]が提案した cell-isodisplacement linear chain model を用いて計算した理論曲線を、実験スペクトルと照らし合わせることによって考察した。その結果、非混和領域におけるフォノンのピークエネルギーの組成依存性は非混和性を考慮しなくても均質なエピタキシャル層に対して与えられる理論曲線で説明できることを示した[2]。その解析過程では実験結果に理論曲線をフィットするためにいくつかのパラメータが必要であった。多くのパラメータの中で GaAs:InP の不純物モード振動数はデータが見当たらないため、その値については不明のまま残されていた。

Pickering[3]は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /InP の赤外反射の研究から $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 中の燐(P)の不純物モード振動数を 297cm^{-1} と報告した。その報告に基づき、Inoshita[1]は理論曲線と $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /InP の実験結果とのフィッティングにおいて GaAs:InP の不純物モード振動数を 297cm^{-1} と仮定した。しかし、第3章において $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /GaAs に関してはそれを 297cm^{-1} よりむしろ 342cm^{-1} にすることで最も良いフィットができることを明らかにした。さらに、GaAs に格子整合する全組成域でのラマンスペクトルには、理論曲線で LO_1 、 LO_2 、 TO_2 、 LO_3 、および LO_4/TO_4 と示される5つのピークが現れており、もし、GaAs:InP のモード振動数が 342cm^{-1} になるものとするれば、ラマンスペクトルの LO_1 と LO_2 とのピークの間には TO_1 によるピークを見つけれられるはずである。本章ではこの点を明らかにするために、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /GaAs のラマンスペクトルを詳細に研究する。特に TO フォノンと GaAs:InP の不純物モード振動数を決めるための各振動数に焦点を絞って議論する。§4.2では試料と実験方法について述べる。§4.3では $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /GaAs のラマンスペクトルを選択則と照らし合わせて考察する。§4.4では振動子強度のモデル計算を行い、実験値と比較考察する。

4.2. 偏光解析による実験

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ エピタキシャル膜は LPE 法により 785°C で (100) および (111)A GaAs 基板上に成長させた。(111)A GaAs 面とはカチオン(Ga 原子)が表面に現れている(111)面方位を意味する。エピタキシャル膜の厚みは $0.79\sim 0.84\ \mu\text{m}$ である。エピタキシャル層は全組成域において単結晶で、非混和領域においても同様である。このうち (100) GaAs 基板上の試料は第3章で用いたものと同じである。成長方法の詳細は文献[4]に記されている。格子定数と成長層の組成(x, y)は X 線回折と PL 測定によって決定した。また基板に対する四元混晶層の格子不整合度は 0.4%以下であると推定される[4]。

第2章で述べたように、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のラマンスペクトルは入射光の偏光方向と散乱光の偏光方向に依存し、例えば、試料表面に垂直方向(Z 方向)に入射光を当て $Z(XY)\bar{Z}$ の後方散乱配置から観測するものとすれば、(100)面からは LO モードのみが観測され、TO モードは禁制となる。他方、(111)面からは TO モードのみが観測され、LO モードは禁制となる。この偏光方向依存性を利用し、入射光側と散乱光側の偏光方向を調節して測定すれば、第3章で不明であった TO フォノンモードを強く観測することができると思われる。

ラマンスペクトルの測定はアルゴンイオンレーザの 514.5nm を励起光源に使用し、室温かつ大気中にて後方散乱配置で行った。偏光解析を行うため励起光源と試料、試料と分光器との間にそれぞれ偏光素子を置いて測定を行った。

4.3. InGaAsP/GaAsのラマンスペクトル

図 4. 1と図 4. 2は(100) GaAs 基板上に成長した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の典型的なラマンスペクトルである。組成(x, y)はそれぞれ(0.49, 0)と(0.20, 0.55)である。これらの図中で(a)と(b)はそれぞれ、 $Z(XY)\bar{Z}$ と $Z(XX)\bar{Z}$ 配置 (Z 軸は試料表面に対して垂直方向)でのスペクトルを表している。 $Z(XY)\bar{Z}$ 配置では閃亜鉛鋅構造を持つ結晶は LO フォノンモードのみが観測される。他方、 $Z(XX)\bar{Z}$ 配置では LO および TO フォノンモードは両方とも禁制となり、観測されない。図 4. 1(c)と図 4. 2(c)は後方散乱配置にお

ける試料の劈開面、すなわち、(110)面からのラマンスペクトルで、GaAs 基板による TO フォノンが最も強く現れている。スペクトルには 5 つのピークが確認できる。第 3 章で明らかにしたように、それらのピークは 1:LO₁、2:LO₂、3:TO₂、4:LO₃、5:LO₄ と割り付けられる。Inoshita[1]は全組成域でのデータの不足からピーク 2 の振動モードを同定することができず、それを暗黙のうちに TO₁ と割り付けた。しかし、第 3 章において理論を再検討し、全組成域に対する測定結果と照らし合わせることでピーク 2 を LO₂ と同定することができた。もし、これが正しいとすれば、測定実験から LO₁ と LO₂ の間に TO₁ によるもう一つのピークが現れることが示唆される。これが本章の重要な論点である。

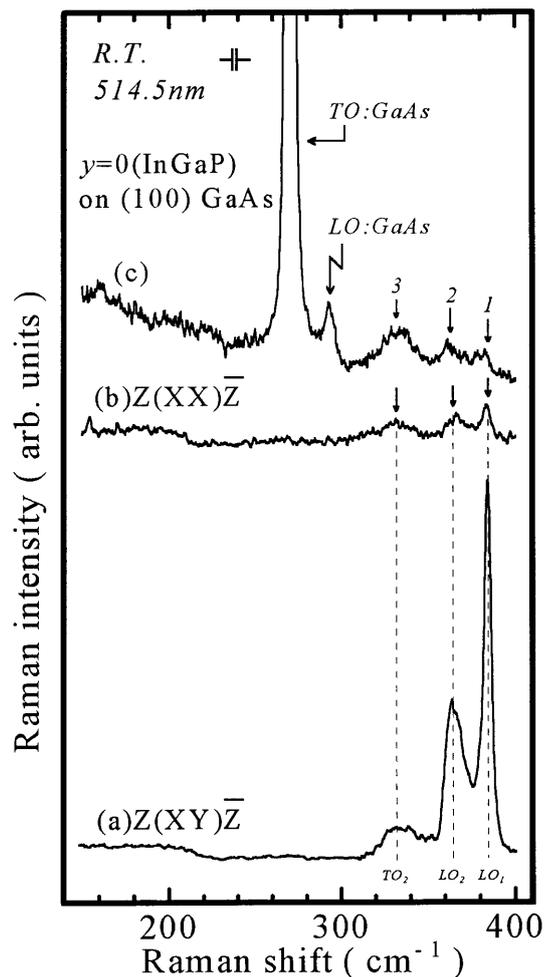


図 4.1 (100) GaAs 基板上に成長した In_{0.49}Ga_{0.51}P のラマンスペクトル。(a)Z(XY)Z̄配置、(b)Z(XX)Z̄配置、(c)劈開断面(110)面からの観測 (Z 軸は試料表面に対して垂直方向)。

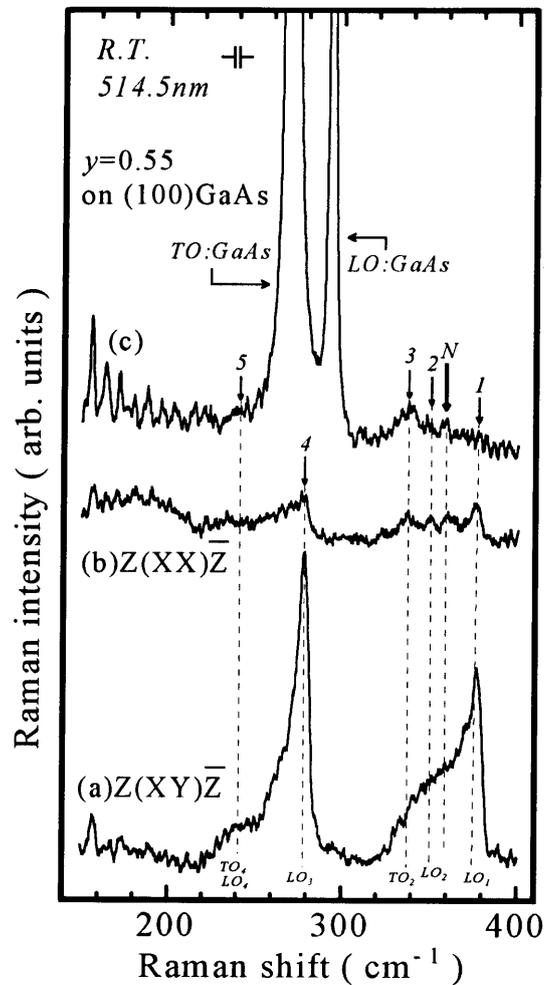


図 4.2 (100) GaAs 基板上に成長した $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}_{0.55}\text{P}_{0.45}$ のラマンスペクトル。(a) $Z(XY)\bar{Z}$ 配置、(b) $Z(XX)\bar{Z}$ 配置、(c) 劈開断面(110)面からの観測 (Z 軸は試料表面に対して垂直方向)。

図 4. 1ではピーク 1 とピーク 2 の間に TO_1 の存在を示す証拠は見当たらない。しかし、図 4. 2ではピーク 1 と 2 の間に N とラベル付けした新しいピークを見つけることができる。このピークは図 4. 2(b)と(c)の中で強調されている。図 4. 2(b)の配置では LO フォノンと TO フォノンモードはともに禁制である。それにも関わらずピークが完全に消えていないのは、その測定が有限の検出角度を持つために厳密な後方散乱配置となっていないためである。また、エピタキシャル膜の欠陥なども選択則を破っている原因の一つと考えられる。これらの要因によって、図 4. 2(b)では

340~370 cm^{-1} 辺りのバンドの中に 4 つのピークを見つけることができる。図 4. 2(a) ではバンドの中に埋もれて確認はできない。図 4. 2(c)の配置ではスペクトルは TO フォノンモードに強く支配される。ピーク 3 と N の相対強度はピーク 1 と 2 のそれと比較して明らかにこの配置において増大している。したがって、ピーク 3 と N は TO フォノンモードによるものであるといえる。この点を再度確認するために(111)面上に成長した試料についても同様の測定を行った。(111)面に対する後方散乱配置の場合には、図 4. 3の(111)A GaAs 基板のラマンスペクトルに示されるように、Z 軸を [111]軸に平行にとった場合、Z(XY) \bar{Z} 配置で TO フォノンモードのみが現われ、Z(XX) \bar{Z} 配置の場合には LO と TO の両フォノンモードが観測される。

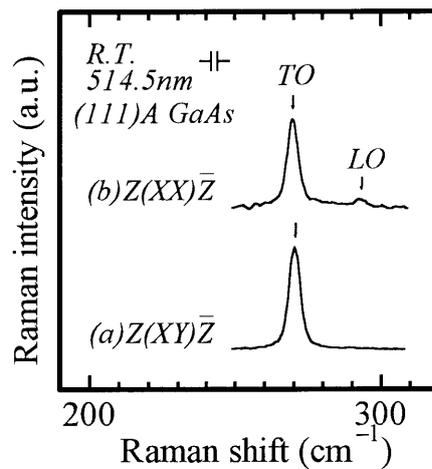


図 4. 3 (111)A GaAs 基板のZ(XY) \bar{Z} 配置およびZ(XX) \bar{Z} 配置におけるラマンスペクトル (Z 軸//[111])。

図 4. 4と図 4. 5は(111)A GaAs 基板に格子整合した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のラマンスペクトルを示す。試料の組成(x, y)はそれぞれ、(0.49, 0)と(0.32, 0.34)である。図 4. 4(c)と図 4. 5(c)は偏光解析していないスペクトルを示しており、LO と TO の両フォノンが観測される。図 4. 4では、図 4. 1に現れているモードと同じエネルギーに 3 つのピーク 1、2、3 が観測できる。したがって、選択則によりピーク 1 と 2 は LO フォノン、ピーク 3 は TO フォノンモードと判定できる。さらに図 4. 5で示されるスペクトルを注意深く観察すると、N、6、7 と番号付けた 3 つのピークが認められる。選択則によれば、ピーク 3、6、7 は TO フォノンモード、ピーク 1、2、4、5 は LO フ

フォノンモードに起因する。ピーク 6 と 7 は、第 3 章で示したようにピーク 4 と 5 が GaAs-like LO と InAs-like LO に起因すること、および ω_{LO3} (ピーク 4) $>$ ω_{TO3} $>$ ω_{LO4} (ピーク 5) $>$ ω_{TO4} の関係から、ピーク 6 が GaAs-like TO(ω_{TO3})、ピーク 7 が InAs-like TO(ω_{TO4})フォノンピークであると判定できる。図 4. 5はピーク 1 と 2 の間に明らかなピークを示しており、N の強度は図 4. 5(a)の配置において強調されている。この事実は N が TO フォノンモードに因るものであることを示す証拠である。本節におけるラマン散乱の詳細な実験により、 $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ の TO フォノンモードの全て ($TO_1 \sim TO_4$)を同定できた。

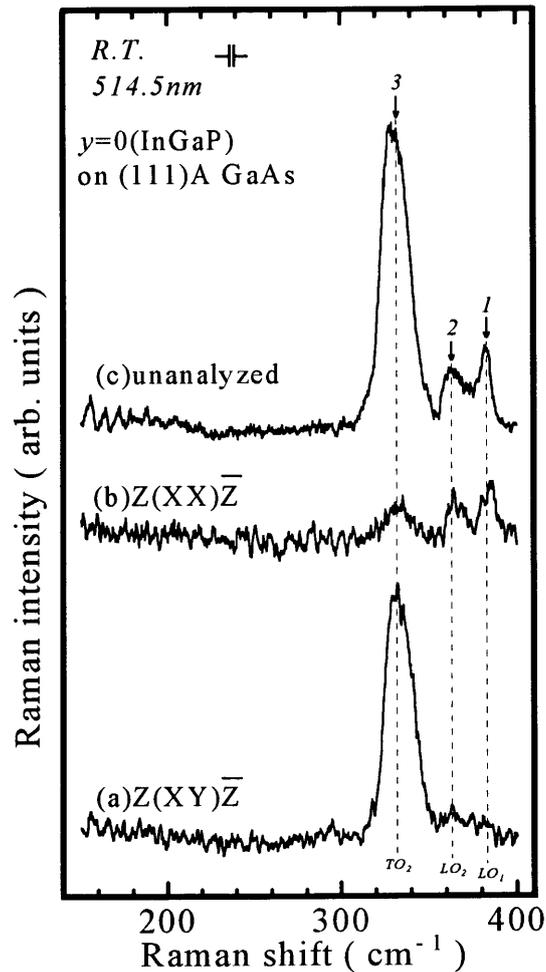


図 4. 4 (111)A GaAs 基板上に成長した $In_{0.49}Ga_{0.51}P$ のラマンスペクトル。(a) $Z(XY)\bar{Z}$ 配置、(b) $Z(XX)\bar{Z}$ 配置、(c)未偏光解析からの観測 (Z 軸は試料表面に対して垂直方向)。

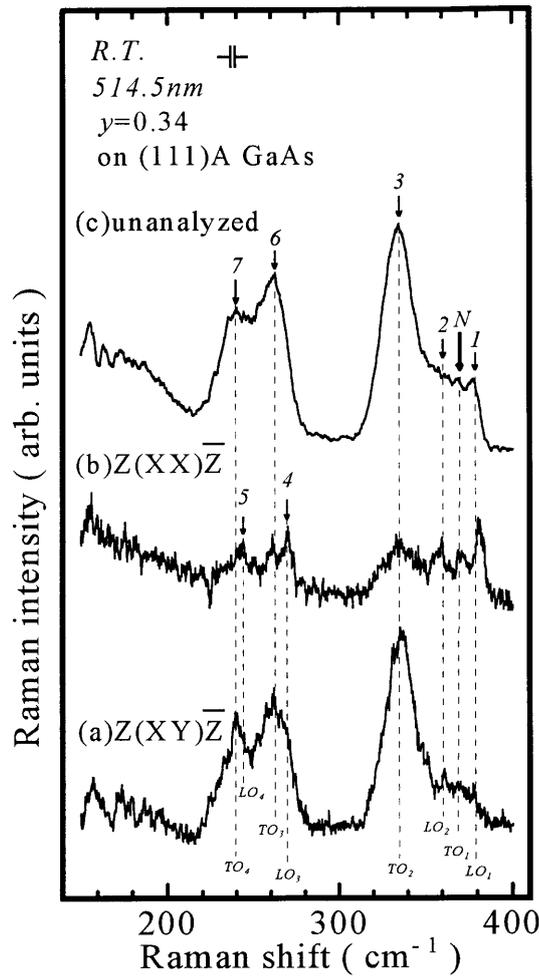


図 4.5 (111)A GaAs 基板上に成長した $\text{In}_{0.32}\text{Ga}_{0.68}\text{As}_{0.34}\text{P}_{0.66}$ のラマンスペクトル。(a)Z(XY) \bar{Z} 配置、(b)Z(XX) \bar{Z} 配置、(c)未偏光解析からの観測 (Z 軸は試料表面に対して垂直方向)。

4.4. 振動子強度の解析

前節において、 LO_1 と LO_2 との間に TO_1 のピークを見つけることができた。しかし、実験におけるその強度は非常に弱く、組成 $y=0$ の試料では観測できなかった。この点をさらに議論するために、Inoshita[1]が示したような各モードの振動子強度を調べてみる。表 4. 1に計算に使用した不純物モードの振動数を示す。パラメータのうち、GaAs:InP の不純物モードの振動数は仮の値である。ここでは理論曲線を実験値に最もよくフィットさせるため、その値として Amirtharaj et al.[5]による

In_{0.53}Ga_{0.47}As:P の実験結果(329cm⁻¹)を採用した。これは第3章で採用した 342cm⁻¹ の値にほぼ等しい。これらのパラメータを用いて表 4.2に示す 26 個の力定数を決定した。その方法の詳細はすでに第3章で述べた通りである。ここではその結果のみを示し、議論する。振動子強度 ρ_i の計算には式(4.1)を用いた[6]。

$$\rho_i = \varepsilon_\infty \frac{\prod_{j=1}^4 (\omega_{LO,j}^2 - \omega_{TO,i}^2)}{\omega_{TO,i}^2 \prod_{j=1, j \neq i}^4 (\omega_{TO,j}^2 - \omega_{TO,i}^2)}, \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (4.1)$$

式(4.1)は次のようにして導かれる。横格子振動による双極子分散からの寄与を考慮した結晶の誘電関数は、単位セルが k 種の双極子からなる多原子の場合には

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^k \rho_j \omega_j^2 A_j(\omega) \quad (4.2)$$

$$A_j(\omega) \equiv \frac{\omega_j^2 - \omega^2}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_j^2 \omega^2}, \quad j = 1, 2, 3, \dots, k$$

で与えられる[7]。 Γ_j は結晶内における減衰因子である。もし、 $\omega_j \sim \omega_{j+1}$ の間で $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_a$ になる振動数を $\omega_{a\mu}$ とすると、式(4.2)は

$$\varepsilon_a = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^k \rho_j \omega_j^2 A_j(\omega_{a\mu}), \quad \mu = 1, 2, 3, \dots, k \quad (4.3)$$

と書ける。ただし、 $A_j(\omega_{a\mu})$ は式(4.2)の ω を $\omega_{a\mu}$ で置き換えた式である。式(4.3)は k 個の $\omega_{a\mu}$ に対して書き並べることができるから、 ρ_j が次のように表される。

$$\rho_j \omega_j^2 = \frac{-(\varepsilon_\infty - \varepsilon_a) D_j}{D} \quad (4.4)$$

$$D \equiv \begin{vmatrix} A_1(\omega_{a1}) & A_2(\omega_{a1}) & \cdots & A_k(\omega_{a1}) \\ A_1(\omega_{a2}) & A_2(\omega_{a2}) & \cdots & A_k(\omega_{a2}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_1(\omega_{ak}) & A_2(\omega_{ak}) & \cdots & A_k(\omega_{ak}) \end{vmatrix}$$

ただし、 D_j は D の j 列の全ての成分を 1 としたものを表す。この $\rho_j \omega_j^2$ を式(4.2)に

入れると

$$\varepsilon(\omega) - \varepsilon_a = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_a) \frac{D - \sum_{j=1}^k D_j A_j(\omega)}{D} \quad (4.5)$$

となる。式(4.5)は ω_j と $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_a$ となる ω_{a1} 、 ω_{a2} 、 \dots などが既知であるとき、 Γ_j が無視できない波長領域における $\varepsilon(\omega)$ を求めるのに利用できる。もし、 ω_{aj} が Γ_j と Γ_{j+1} の影響を無視できる程度に ω_j および ω_{j+1} から離れていれば $A_j(\omega_{a\mu}) = (\omega_j^2 - \omega_{a\mu}^2)^{-1}$ としてよい。 $\omega_{a\mu}$ 近傍の波長領域に対しても $A_j(\omega) = (\omega_j^2 - \omega^2)^{-1}$ としてよいからこのような近似で計算すると式(4.5)は

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_a}{\varepsilon_\infty - \varepsilon_a} = \prod_{j=1}^k \left(\frac{\omega_{aj}^2 - \omega^2}{\omega_j^2 - \omega^2} \right) \quad (4.6)$$

となる。式(4.6)は減衰因子 Γ_j を無視して得たもので、 $\Gamma_j \approx 0$ であれば ω_j 近傍を除いた全ての波長域で成り立つ。もし、 $\varepsilon_a = 0$ なる $\omega_{aj} = \omega_{Lj}$ を用いると

$$\frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_\infty} = \prod_{j=1}^k \left(\frac{\omega_{Lj}^2 - \omega^2}{\omega_j^2 - \omega^2} \right) \quad (4.7)$$

となる。式(4.7)は振動子強度 ρ_i を用いて次のように書き表すこともできる。

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^k \left(\frac{\omega_{Lj}^2 - \omega^2}{\omega_j^2 - \omega^2} \right) = \varepsilon_\infty \frac{\omega_{L1}^2 - \omega^2}{\omega_1^2 - \omega^2} \cdot \frac{\omega_{L2}^2 - \omega^2}{\omega_2^2 - \omega^2} \cdots \frac{\omega_{Lk}^2 - \omega^2}{\omega_k^2 - \omega^2} \\ &= \varepsilon_\infty + \frac{\rho_1 \omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{\rho_2 \omega_2^2}{\omega_2^2 - \omega^2} + \cdots + \frac{\rho_k \omega_k^2}{\omega_k^2 - \omega^2} \end{aligned} \quad (4.8)$$

$$\text{ただし、} \rho_i = \varepsilon_\infty \frac{\prod_{j=1}^k (\omega_{Lj}^2 - \omega_i^2)}{\omega_i^2 \prod_{j=1, j \neq i}^k (\omega_j^2 - \omega_i^2)}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, k$$

したがって、四元混晶の場合には式(4.8)で $k=4$ を代入し、 ω_{Lj} を ω_{LOj} 、 ω_j を ω_{TOj} と書き直して整理すると式(4.1)が得られる。

表 4.1 力定数を決める際に使用した不純物モードの振動数。

Host: impurity	Frequency(cm ⁻¹)	Reference
GaAs:P	353	Lorimor et al.[8]
GaAs:In	230	Brodsky andLucovsky[9]
GaAs:InP	329* ^a	* ^b
GaP:As	273	Verleur and Barker[10]
GaP:In	393* ^a	Jahne et al.[11]
GaP:InAs	234	Inoshita[1]
InAs:Ga	240	Brodsky and Lucovsky[9]
InAs:P	303	Kekelidze et al.[12]
InAs:GaP	342	Inoshita[1]
InP:Ga	341* ^a	Jahne et al.[11]
InP:As	223	Kekelidze et al.[12]
InP:GaAs	248	Pickering[3]

*^a これらは第3章および文献[2]で与えた値とは少し異なる。これらの値を用いると理論曲線が実験値にもっともフィットすることがわかった。

*^b この値はAmirtharaj et al.[5]により与えられたIn_{0.53}Ga_{0.47}As:Pの振動数である。

表 4.2 計算に使用した力定数(10³dyn/cm)。

F ₃₃	F ₁₁	F ₄₄	F ₂₂	F ₃₁	F ₃₄	F ₄₂	F ₁₂	F ₃₂	F ₁₄	F ₃	F ₁	F ₄	F ₂
60	-10	0	110	50	30	0	-20	40	-30	117	209	154	55
G ₁₃	G ₄₃	G ₂₃	G ₃₁	G ₄₁	G ₂₁	G ₃₄	G ₁₄	G ₂₄	G ₃₂	G ₁₂	G ₄₂		
51	12	-101	-40	7	-167	-5	61	-77	-14	62	21		

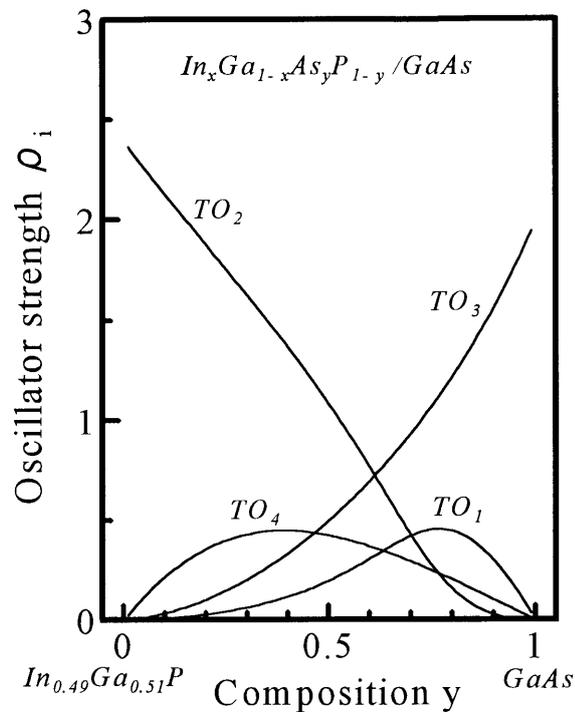


図 4.6 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ における各 TO フォノンモードの理論振動子強度。

図 4. 6は GaAs に格子整合する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の 4 つの TO フォノンモードの振動子強度 $\rho_i (i=1\sim 4)$ をモル分率 y の関数として示したものである。図 4. 6で示されるように、 TO_2 の振動子強度は $0 < y < 0.7$ の範囲で TO_1 のそれよりも大きく、 $y \rightarrow 0$ 、すなわち、 $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ では TO_1 の振動子強度は零になる。つまり、ラマンスペクトルにおける TO_1 の強度は $y=0$ で弱くなることを意味し、 $y \neq 0$ のときのみ観測できる。それは実験結果と一致している。また、 TO_3 と TO_4 についてもその傾向は同様である。以上のことから(111)A GaAs 基板上に成長した試料で観測された明白なピーク(図 4. 5のピーク 3、6、7)は選択則を考慮した配置によって TO フォノンモードが強調されたものと考えてよい。

Inoshita[1]によれば、各モードの振幅は GaP、InP、GaAs、InAs の振動成分の線形結合によって表される。すなわち、各フォノンモードを組成 x と y で表した二元化合物のボンド密度を考慮した振幅成分によって特徴付けることができる。前節および第 3 章に示したフォノンエネルギーの組成依存性の理論曲線との対応から明らかのように TO_3 と TO_4 の場合はそれぞれ、GaAs-like と InAs-like のモードとして特徴付けられる。一方、 TO_1 と TO_2 についてはその特徴が計算に使うモードの振動数に強く

依存している。各モードがどのバイナリボンドの振動に支配されているのかを調べるため、各固有値（モードの振動数）に対する固有ベクトル成分 EVC_i から振幅を計算した。その振幅 A_i は式(3. 7)で表した重み因子 f_i を考慮すれば、式(3. 13)の永年方程式を解く過程において得られる固有ベクトル（バイナリボンド成分の寄与の大きさ）を用いて解析できる[1]。

$$(f_i a_i)^2 = \left(\frac{EVC_i}{\sqrt{EVC_1^2 + EVC_2^2 + EVC_3^2 + EVC_4^2}} \right)^2 \quad (4. 9)$$

すなわち、式(4. 9)はあるフォノンモードの振動数に寄与するバイナリボンド成分（ベクトル成分）の大きさを全てのバイナリボンド成分の大きさに対する割合で示したもので、各振幅 $|f_i a_i|^2 = |A_i|^2$ が $\sum_i |A_i|^2 = 1$ になるように正規化してある。ここで $i(1\sim 4)$ は各モードの成分（1:GaP、2:InP、3:GaAs、4:InAs）を表す。

図 4. 7(a)TO₁～(d)TO₄ の実線はそれぞれ本研究における解析結果である。計算には表 4. 1に挙げたモードの振動数を使用した。比較のため、Inoshita[1]のパラメータによる計算結果（点線:GaP、破線:InP、一点鎖線:GaAs、二点鎖線:InAs）も併せて示す。TO₁ と TO₂ の結果を比較してみると、TO₁ については明らかに y の全域において GaP の特性が支配的である。そして、InP の特性は $y \rightarrow 0$ になるにつれて顕著になってくる。一方、TO₂ の場合には図 4. 7(b)で示されるように $y < 0.6$ で GaP と InP の強い混成があるが、 $y > 0.7$ で InP の特性に支配される。この TO₂ の結果は Inoshita[1]の結果と比較して $0.1 < y < 0.7$ の組成範囲で支配的な振動成分が異なっており興味深い。第3章で述べたようなフィッティングの妥当性から本実験結果は有効な結論を与えていると見てよい。また、TO₃ と TO₄ の場合にはすでに述べたとおりそれぞれ、 y の全域で GaAs および InAs の特性に強く支配されていることがわかる。以上に述べた結果をまとめると、GaP-like の LO₁ と InP-like の LO₂ との間に観測された TO₁ は GaP-like モードであり、また TO₂ は GaP-like と InP-like モードの混成を示すことがわかった。TO₃ と TO₄ はそれぞれ、GaAs-like および InAs-like モードである。さらに、LO フォノンモードに関して同様の解析を行った結果を図 4. 8に示す。これらの結果は LO₁～LO₄ のフォノンモードがそれぞれ、GaP、InP、GaAs、InAs の特性に強く支配されていることを示しており、第3章で得た結論を裏付けている。

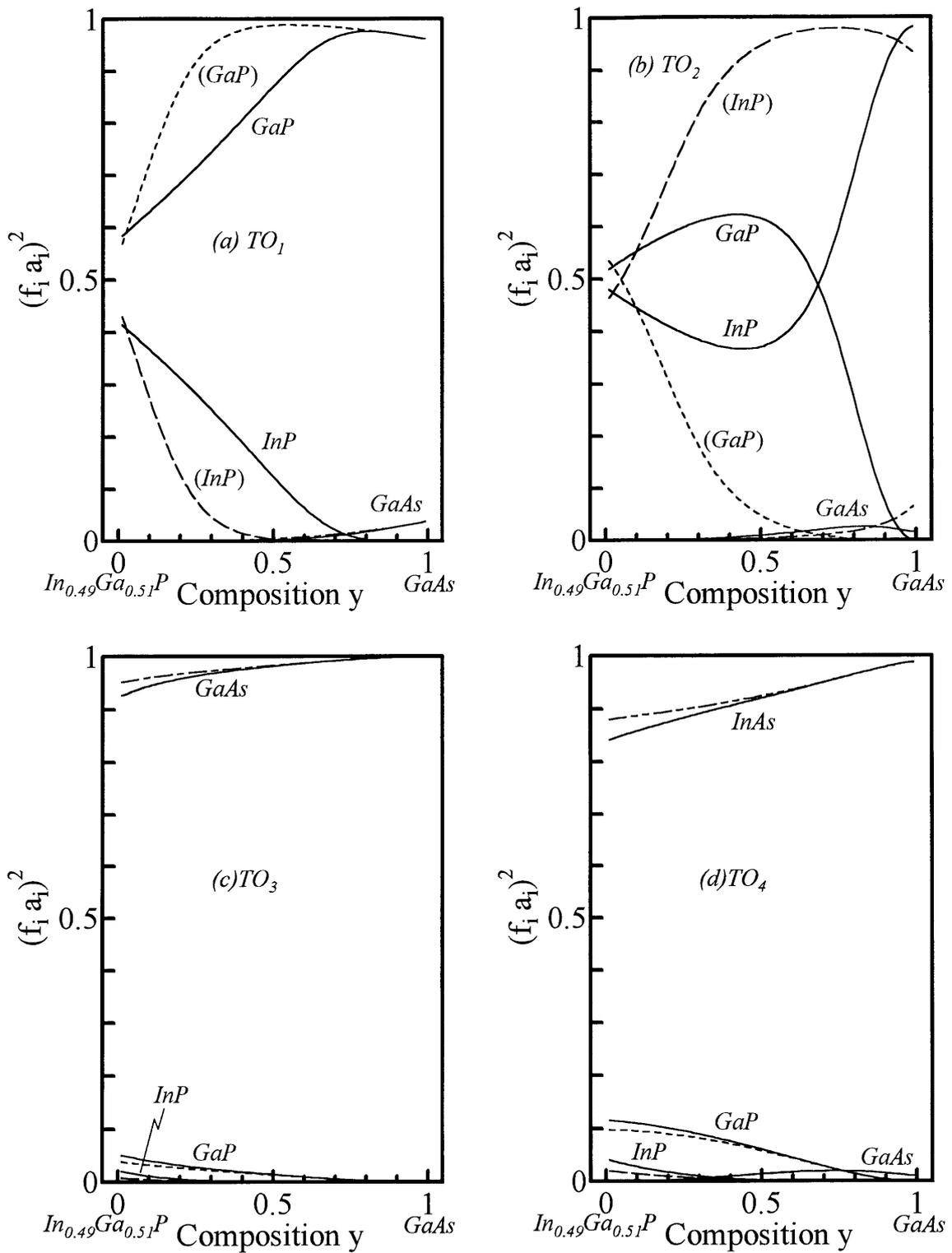


図 4.7 $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$ の(a) TO_1 ~(d) TO_4 に寄与する各バイナリモードの振動成分 (実線)。Inoshita のパラメータによる計算結果(点線:GaP、破線:InP、一点鎖線:GaAs、二点鎖線:InAs)も併せて示す。

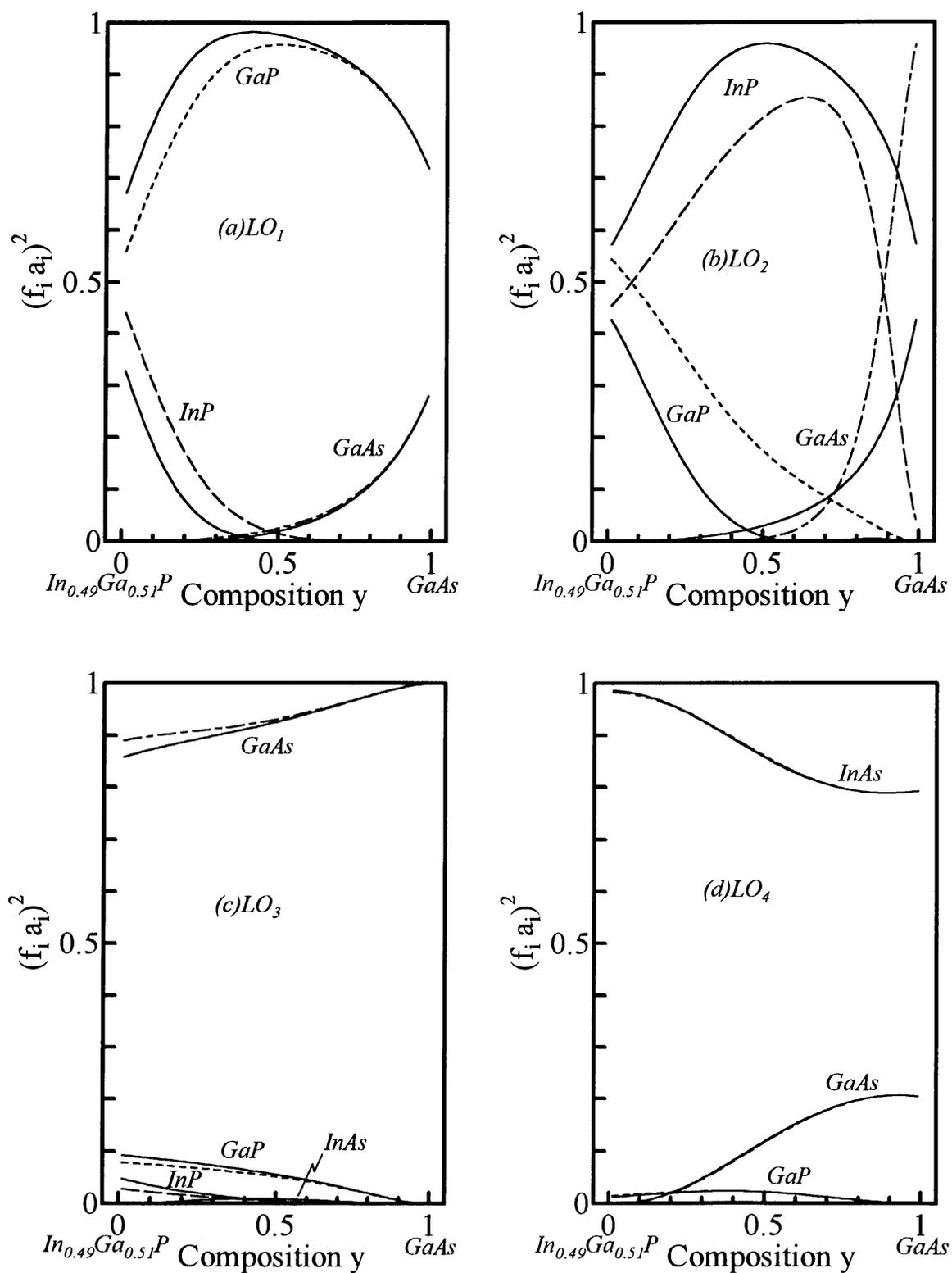


図 4.8 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ の(a)LO₁~(d)LO₄ に寄与する各バイナリモードの振動成分 (実線)。Inoshita のパラメータによる計算結果(点線:GaP、破線:InP、一点鎖線:GaAs、二点鎖線:InAs)も併せて示す。

4.5. 結言

本章では第3章において不明であった $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ の TO フォノンの振舞いを明らかにするため、(100)GaAs と (111)A GaAs 基板の上に LPE 成長した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ エピタキシャル膜のラマンスペクトルを偏光解析によって測定した。その結果、以下のことが示された。

- (1) 第3章では不明であった $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ における全ての TO フォノンの存在を偏光解析による測定実験によって明示した。
- (2) GaP-like LO_1 と InP-like LO_2 フォノンとの間に現れた微弱なピークは GaP-like の TO_1 フォノンによるものであることを示した。
- (3) GaP-like TO_1 フォノンのスペクトル強度は組成によって異なり、混晶中の GaP のボンド密度がほぼ 50%となる $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ でさえも観測することが困難であることを理論計算から求めた振動子強度によって明らかにした。
- (4) 各光学フォノンモードの強度がどのバイナリボンド成分からの寄与に支配的であるかを理論的に求め、その構成成分を明らかにした。特に TO_2 フォノンは GaP-like と InP-like モードとの強い混成を示すことを明らかにした。

参考文献

- [1] T. Inoshita; J. Appl. Phys. **56** (1984) 2056.
- [2] T. Sugiura, N. Hase, H. Goto, S. Tanaka, K. Hiramatsu, N. Sawaki and I. Akasaki; Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 2718.
- [3] C. Pickering; J. Electron. Mater. **10** (1981) 901.
- [4] S. Tanaka, K. Hiramatsu, Y. Habu, N. Sawaki and I. Akasaki; J. Cryst. Growth **79** (1986) 978.
- [5] P. M. Amirtharaj, G. D. Holah and S. Perkowitz; Phys. Rev. **B21** (1980) 5656.
- [6] G. M. Zinger, M. A. Il'in, E. P. Rashevskaya and A. I. Ryskin; Sov. Phys. Solid State **21** (1979) 1522.
- [7] 工藤恵栄 ; 「光物性の基礎」改訂2版、(オーム社、1990)
- [8] O. G. Lorimor, W. G. Spitzer and M. Waldner; J. Appl. Phys. **37** (1966) 2509.
- [9] M. H. Brodsky and G. Lucovsky; Phys. Rev. Lett. **21**(1968) 990.
- [10] H. W. Verleur and A. S. Barker, Jr.; Phys. Rev. **149**(1966)715.
- [11] E. Jahne, W. Pilz, M. Giehler and L. Hildisch; Phys. Status Solidi **B91**(1979)155.
- [12] N. P. Kekelidze, G. P. Kekelidze and Z. D. Makharadze; J. Phys. Chem. Solids **34** (1973) 2117.

第5章 InGaAsP/GaAsの微細構造の評価

5.1. 緒言

前章までに $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ に関するフォノンのピークエネルギーの組成依存性あるいは TO フォノンの同定などに関して、観測したラマンスペクトルを理論結果と照らし合わせることにより解析評価してきた。第2章でも述べたようにラマンスペクトルの評価には 1.ラマン線振動数、2.ラマン線強度、3.ラマン線偏光特性、4.ラマン線幅および形状によるものが挙げられるが、これまで 1.~3.までの特性を利用して評価、解析を行ってきた。本章では 4.ラマン線幅および形状の評価パラメータに基づき、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ の微細構造の評価を行う。

Mukai et al.[1,2]と Tanaka et al.[3,4]らは LPE 法において 1.7~1.8eV までのエネルギーギャップをもつ、厚く均質な $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ エピタキシャル膜を GaAs 基板上に作製することの困難さを指摘している。特に、非混和領域内の(100)GaAs 基板上の試料は X 線回折ピークの結果と同様に PL スペクトルにおいても組成ゆらぎに起因するブロードニングを示すことが報告されている。組成ゆらぎは以下のように起こると考えられている。すなわち、液相組成は LPE 成長が進むにつれて変化し、対応する固相組成も変化する。その結果、組成の変化が格子変形と同様にミスフィット転位などを引き起こすと考えられている[3,4]。

Ishikawa and Ito[5]は低い成長温度（例えば 400°C）でさえも基板に格子整合する組成に関しては、基板による弾性エネルギーを考慮することによって不安定領域は完全に消えることを理論的に示した。Kato et al.[6]と Kaneiwa et al.[7]は(100)GaAs を基板に用いると非混和性が現れる成長条件において、(111)A あるいは(111)B GaAs 基板上にエピタキシャル成長を行うと非混和性が消えることを実験的に示した。Kondo et al.[8]は(100)GaAs に格子整合する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の非混和性の影響を研究した。その結果、全組成域においてエピタキシャル層を得ることに成功したが、この混晶系における非混和領域と密接に関係した PL スペクトルのブロードニングを観測した。すなわち、非混和領域の存在が高い性能の光学デバイスの作製を困難にすることを

示した。したがって、良質なデバイスを作製する上で結晶構造の微視的な性質を理解することは重要であり、その解明が強く望まれている。

本章ではラマンスペクトルの形状と組成依存性との関係を調べることにより、結晶内部の無秩序性を微視的な観点から議論する。また、無秩序性とラマンスペクトルの非対称性との関係を Spatial Correlation (SC)モデルを用いて定量的に説明することを試みる。

5.2. スペクトル形状の組成依存性

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ における光学フォノンのピークエネルギーの組成依存性は理論曲線と照らし合わせ解析した結果、非混和性を無視した単純な理論で十分に説明することができた[9,10]。しかし、そのスペクトルは単純なローレンツ形の重ね合わせでは表現できず、非対称なブロードニングに支配されることがわかった。ラマンスペクトルは固体の性質に関する数~数十原子層オーダー (10nm 以下) のスケールでの価値ある情報を含んでいると考えられ、構造的あるいは局所的な無秩序性に関する微視的な性質を研究するために利用できる。特に、LO フォノンスペクトルあるいは局在化されたフォノンモードは局所的な性質を強く反映するため、その解析を詳細に行うことにより第2章で述べたような結晶内部の微視的クラスタを評価できる。このことは、電子がボーア半径 (10nm 以上) 程度の領域における結晶の性質しか反映し得ないこととは対照的である。本節ではラマンスペクトルの非対称なブロードニングを SC モデルを用いて調べ、非混和領域内のブロードニング効果に焦点を絞って議論する。

図 5. 1はすでに第3章で示した GaAs(100)基板上に成長した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の代表的なラマンスペクトルである。そのスペクトルは GaP、InP、GaAs、InAs モードによる LO および TO フォノンのピークをもつ。約 380cm^{-1} に見られる急峻なピークは GaP-like の LO フォノン、 270cm^{-1} のピークは GaAs-like の LO フォノンに起因している[9]。これらのスペクトルは明らかに単純なローレンツ形では表せず、非対称なブロードニングに支配されていることがわかる。二元化合物半導体において原子は規則的に配列すると仮定すれば、フォノンの伝搬は結晶全体に拡がると見なすこと

ができる。しかし、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のような混晶では例えば、GaAs-like のフォノンの伝搬は GaP、InP、InAs のようなその他のバイナリボンドの存在によって妨げられる。したがって、GaAs 格子振動の振幅、あるいは GaAs-like フォノンの包絡線関数は GaAs 領域に“局在”することになる。これはフォノンの広がる領域が有限なることを意味する。ここで、“GaAs 領域”とは母体における GaAs クラスタのように格子点がガリウム原子と砒素原子とによってのみ占められる領域を意味する。同じことは他の 3 つのバイナリボンドに関してもいえる。以下では、上に述べた微視的な領域に関して“クラスタ”という言葉を使うことにする。ただし、ここでいう“クラスタ”とは §2.4 で述べた実際のクラスタ（微結晶）を指すのではない。しかし、LO フォノンモードに関してはモードがその領域内に局在されるためクラスタのように働くと考えられる。

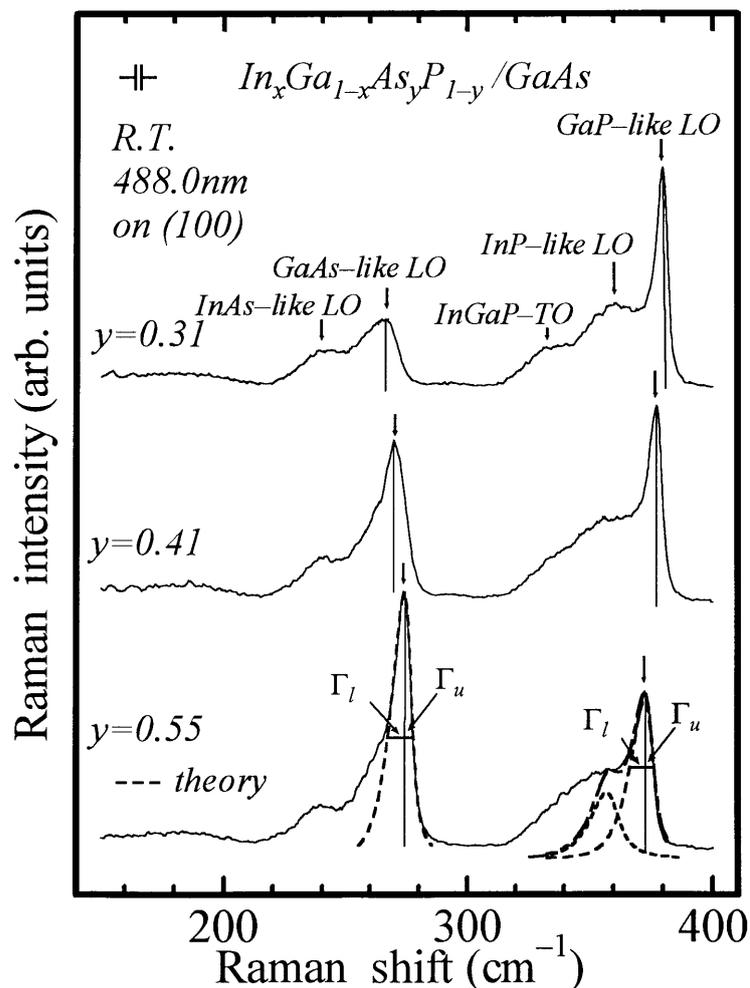


図 5.1 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ のラマンスペクトル。

第2章で述べたように、微結晶のラマン散乱スペクトルは結晶の大きさに依存する。そのため、スペクトル解析はクラスタの平均サイズを表す空間的な相関長 (spatial correlation length) を用いた SC モデルに照らし合わせて行われる。このことは上述した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 混晶の GaAs-like フォノンモードに関する状況と非常によく似ている。すなわち、フォノンの空間的な相関長によって与えられる領域が有限になるとラマン散乱における $q \sim 0$ での選択則の緩和を引き起こす。それは言い換えると、ラマンスペクトルの幅あるいは形状に何らかの変化を生じさせることを意味する。それ故、図 5. 1 に示される非対称なブロードニングは組成の”クラスタリング“を考慮することによって説明することが可能となり、ブロードニング現象を理解する一つのアプローチとなることが示唆される。特に、非混和領域内の混晶ではクラスタリング現象が非混和領域外の混晶と比較して変化することが予想され、その差を解析することは微視的結晶サイズや構造的なダメージを受けた領域の平均サイズなど、非混和性の影響を評価する上で有効なパラメータを知ることができると期待される。

非混和性の影響を明らかにするため、以下では二つの半値半幅(HWHM)、すなわち、低エネルギー側における半値半幅 Γ_l と高エネルギー側における半値半幅 Γ_h とを用いて非対称なブロードニングを解析する。非対称なブロードニングについての詳細な説明は § 5.4 で述べる。ここで Γ_l とはスペクトルピークの最大値から垂線を下ろし、半値全幅 Γ に交わった点から低エネルギー側成分の半値半幅を示す。同様に Γ_h とは半値全幅 Γ に交わった点から高エネルギー側成分の半値半幅を示すもので、半値全幅 $\Gamma = \Gamma_l + \Gamma_h$ の関係がある。全てのスペクトルは適当なブロードニング因子 Γ を用いて、第4章で述べた8つのモードに分解することができる。ただし、実際には測定配置(後方散乱配置)と試料の面方位から導かれる選択則により LO フォノンの強度が強く観測されているため、TO フォノンは考慮せず4つの LO フォノンのみとして分解した。図 5. 1 から明らかなように、GaAs-like の LO フォノンと GaP-like の LO フォノンモードによる散乱強度が最も顕著であり、スペクトル解析における曖昧さが少ないと考えられるため、以下ではこれらの2つのモードに絞って議論する。

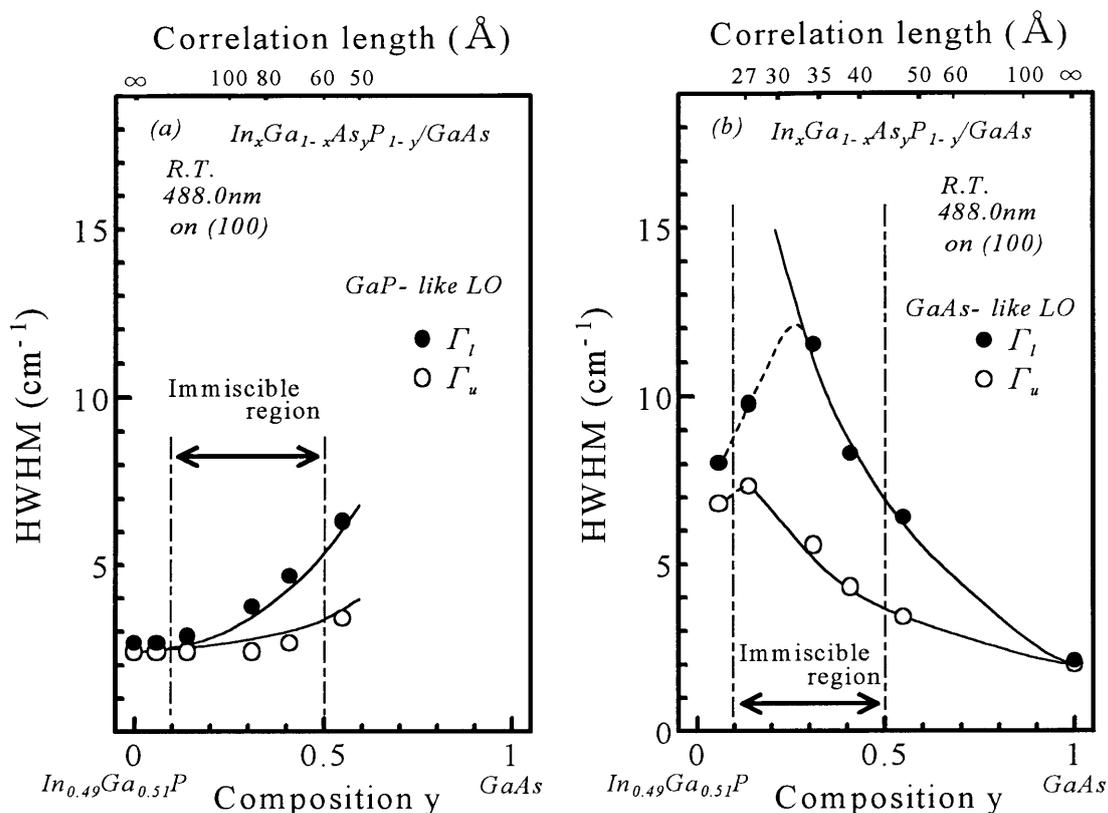


図 5. 2 組成 y に対する(a)GaAs-likeおよび(b)GaP-like LOフォノンの半値半幅(HWHM)と相関長との関係。

図 5. 2(a)、(b)は GaAs(100)基板上に成長した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の、上述した 2 つの LO フォノンの半値半幅を組成 y の関数として示したものである。図 5. 2(a)に示した GaP-like モードのスペクトルに関しては、InP-like LO フォノンとの重なりがあるため、適切なパラメータを用いた SC モデル (§ 5.4で詳述) を考慮に入れてスペクトルを分解した。スペクトルの分解過程から InP-like モードに関するパラメータの曖昧さは GaP-like モードの Γ の減少にはほとんど影響を及ぼさないことがわかった。図 5. 2(a)で示されるように、GaP-like モードは $y=0$ ではほとんど対称で、 $\Gamma_l = \Gamma_u \approx 2.5\text{cm}^{-1}$ である。しかし、非対称なブロードニングは y の増加に伴い顕著となっている。

GaAs-like の LO フォノンモードについて同様の解析を行った結果が図 5. 2(b)である。 $y=1$ 、すなわち、純粋な GaAs の LO フォノンモードのスペクトルはローレンツ形を示し、 $\Gamma_l = \Gamma_u \approx 2\text{cm}^{-1}$ である。非対称なブロードニングは y が減少するにつれ

で顕著となる。しかし、この場合ブロードニングの度合いが $y < 0.14$ 、すなわち、非混和領域外の試料において低下するという事は注目すべきである。明らかに、両方の場合ともそのブロードニングは低エネルギー側の半値半幅においてより顕著であり、 $\Gamma_l > \Gamma_u$ である。第2章で述べたように、図 5. 2(a)と(b)に示されるようなラマンスペクトルの非対称なブロードニングは結晶内の構成原子の無秩序な分布あるいは混晶のクラスタリング効果に対して生じる特有な現象である。以下では SC モデルを用いてこの結果を説明することを試みる。このモデルはイオン注入によって損傷を受けた微結晶シリコンのラマンスペクトルのブロードニングを説明するために Richter et al.[11]によって提案された。詳細は § 5.4で述べるが、 q ベクトルの緩和という見方をすることで微結晶の場合と同様に混晶材料におけるラマンスペクトルの非対称なブロードニングにも適用され、ラマンスペクトルの非対称なブロードニングを十分に説明できることが報告されている[12,13,14]。

5.3. ローレンツ形スペクトル

SC モデルを説明する前に、ラマンスペクトルの形状をフィッティングする際によく用いられるローレンツ形関数を説明する。この関数で表される形状は SC モデルにおいてフォノンの伝搬が抑制されない場合のスペクトル形状に相当する。§ 1.1 および § 2.3 で述べたように、ラマンスペクトルはフォノンによる励起光の変調を観測したものである。一次元2原子鎖モデルによればフォノン（格子振動）による原子変位 u は式(2. 17)で与えられるが、固定位置で観測すれば初期変位 u_0 、固有振動数 $\omega(q)$ を用いて時刻 t のみの関数として与えられる。

$$u(t) = u_0 e^{(i\omega(q) - \gamma)t} \quad (5. 1)$$

ただし、 γ はフォノンが試料内を伝搬するときある程度の減衰を伴うことを考慮した減衰寄与項である。したがって、振動スペクトル $i(\omega)$ は式(5. 1)をフーリエ変換することにより次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 i(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} u_0 e^{(i\omega(q)-\gamma)t} e^{-i\omega t} dt \\
 &= \frac{u_0}{2\pi\{i(\omega - \omega(q)) + \gamma\}}
 \end{aligned}
 \tag{5. 2}$$

振動子のエネルギースペクトル $I(\omega)$ は式(5. 2)の大きさをとって2乗すれば求まり、

$$I(\omega) = \frac{I_0}{(\omega - \omega(q))^2 + \gamma^2}
 \tag{5. 3}$$

と表される。ただし、 I_0 は定数である。この式(5. 3)の形をした関数をローレンツ形関数といい、この形で表されるスペクトルをローレンツ形スペクトルと呼ぶ。また、式(5. 3)において $\omega_+ = \omega(q) + \gamma$ や $\omega_- = \omega(q) - \gamma$ を代入すればそれぞれ、 $I(\omega(q))/2$ となることが分かる。ここで、 $\omega_+ - \omega_- = 2\gamma \equiv \Gamma_0$ がすでに述べた半値全幅(Full-Width at Half Maximum: FWHM)あるいは、単に半値幅(half width)と呼ばれるもので、スペクトルの鋭さを示すのに使われる。式(5. 3)を Γ_0 を使って表せば、

$$I(\omega) = \frac{I_0}{(\omega - \omega(q))^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2}
 \tag{5. 4}$$

と書ける[15]。

5.4. Spatial Correlation model

本節では spatial correlation (SC) model を使って前節までに得られた結果を説明することを試みる。上述したように、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 四元混晶においては各原子が無秩序な分布をしていることによって例えば、GaAs のボンドは GaAs の” クラスタ” 領域を形成する。SC モデルを適用するにあたり混晶中の” クラスタ” のサイズと分布は一様ではないと考えられるので、ここではそれをガウス分布形関数 $\exp(-2r^2/L^2)$ で表す。ここで L は” クラスタ” の平均サイズを表す相関長 (相互作用長) である。このとき振動数 ω でのラマンスペクトルの強度 $I(\omega)$ はガウス分布形関数をフーリエ変換した重み因子 $\exp(-q^2L^2/4)$ をつけたローレンツ形関数の積分値として与えられる

[12,13]。

$$I(\omega) \propto \int \frac{\exp\left(-\frac{q^2 L^2}{4}\right)}{(\omega - \omega(q))^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} d^3 q \quad (5. 5)$$

ここで、 Γ_0 はバイナリモードのスペクトル幅であり、本実験では $y=0$ (GaP モード) あるいは $y=1$ (GaAs モード) の半値幅を用いた。すなわち、GaP に関して 4.8cm^{-1} 、GaAs に関して 4cm^{-1} という実験値を用いた。また、[100]軸に沿った LO フォノンの分散 $\omega(q)$ に関しては一次元2原子鎖モデルを仮定した (§ 2.3.1 参照) [16]。すなわち、

$$\omega^2(q) = A + \sqrt{A^2 - B\{1 - \cos(aq)\}} \quad (5. 6)$$

ここで、 a は GaP および GaAs の格子定数である。A と B はそれぞれ、GaAs モードに対して $A=4.26 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ と $B=7.11 \times 10^8 \text{cm}^{-4}$ [17]、GaP に対して $A=8.12 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ と $B=2.19 \times 10^9 \text{cm}^{-4}$ [18] を用いた。同様に InP モードに対しては、 $A=5.95 \times 10^4 \text{m}^{-2}$ と $B=1.09 \times 10^9 \text{cm}^{-4}$ [19] と与えた。これらの値は純粋なバルクの単結晶で得られた実験結果をフィッティングすることで得た。実際には $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 中の GaAs、GaP および InP モードの分散関係は純粋なバルク材料とは異なるかも知れない。さらに、固有エネルギーの近くにある多くのモードの存在が分散曲線を変化させることも考えられる。したがって、式(5. 6)のパラメータの取り扱いには十分注意しなければいけない。しかし、それらのパラメータに関して考慮すべき知識と式(5. 6)の確からしさを証明する手段が見当たらない。この点については本節の終わりでふれる。式(5. 5)、(5. 6)は L が十分大きくないと k 空間での Γ 点におけるフォノンの波数ベクトル q の選択則が破れ、 $q \neq 0$ でのフォノンの遷移が大きき Γ_1 のラマンスペクトルのブロードニングとなって現れることを意味する。すなわち、フォノンの選択則が緩和されると $q \sim 0$ のフォノンエネルギーよりも低いエネルギーを持つ成分がスペクトル上に現れ、スペクトルのブロードニングを引き起こすことが予想される (§ 2.3 図 2. 8 参照)。実際に GaAs モードに関して式(5. 5)、(5. 6)を計算した結果が図 5. 3である。相関長 L が無

限大のときにはローレンツ形スペクトルとなり、 L が有限長になると低エネルギー側にテールを引く。このことは実験で得られたスペクトルに見られる低エネルギー側の広がり大きく関係していることが理解できる。以上のことを基礎として以下では選択則の緩和がラマンスペクトルに及ぼす影響を定量的に議論する。

Γ_l と Γ_u は相関長 L を関数とする式(5. 5)、(5. 6)を実験結果にフィットすることにより評価できる。すなわち、もし、ラマンスペクトル形状の組成に対する変化がフォノンの”局在”によるものであると仮定すれば、フォノンの相関長と半値半幅とを組成の関数として表すことが可能となる。まず、SCモデルによる理論スペクトルの半値全幅($\Gamma_l + \Gamma_u$)と半値半幅の比(Γ_l / Γ_u)とを相関長 L の関数として計算し、実験結果にフィットさせる。図 5. 4は GaAs-like の LO フォノンに SCモデルを適用した結果である。半値半幅の比(Γ_l / Γ_u)に対して半値全幅(FWHM)をプロットしてある。●印は実測値、実線は理論曲線を示す。理論曲線については対応する相関長も併せて示した。理論曲線は実験値と良く一致していることがわかる。

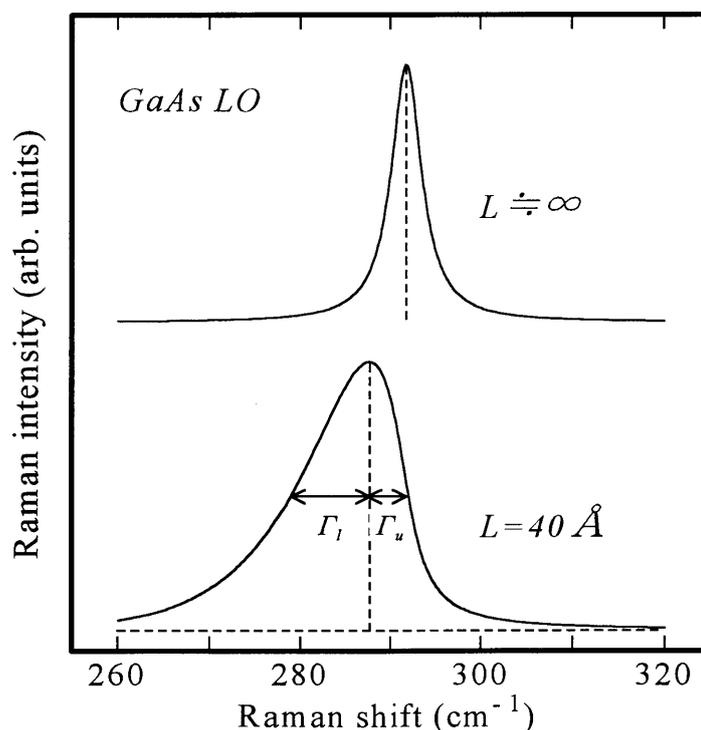


図 5. 3 SCモデルによる相関長 L とスペクトル形状との関係。

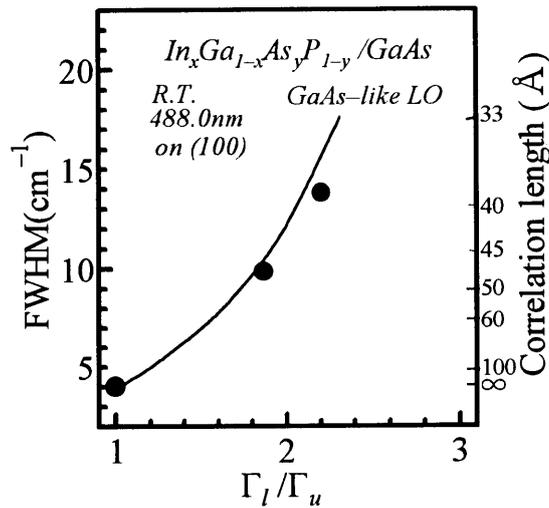


図 5.4 GaAs-like LOフォノンの半値全幅($\Gamma_l + \Gamma_u$)と半値半幅の比(Γ_l/Γ_u)との関係。●印は実験点を示す。また実線はSCモデルによる理論曲線で、対応する相関長 L の値も併せて示す。

図 5. 1の $y=0.55$ のスペクトル中に示した破線は SC モデルによるフィッティング曲線である。GaAs-like、GaP-like および InP-like の LO フォノンとともに相関長として 49\AA を用いた。一点鎖線は 2 つの重なりを示している。実験結果と理論曲線との一致は良い。図 5. 1および図 5. 4の結果に基づき図 5. 2(a)、(b)の実験値、すなわち、非対称なブロードニングに支配される混晶のラマンスペクトルの組成依存性を考察する。フィッティングによりフォノンの相関長と各組成におけるラマンスペクトルの半値幅との関係に対応付けることができれば、相関長と混晶組成とを関連付けることができる。したがって、各組成におけるモードの半値半幅 Γ_l は Γ_u と同様に式(5. 5)と(5. 6)によって L の関数として計算できる。以下の解析では計算を簡単にするために、球状のブリュアンゾーンとウィグナーザイツセルを仮定した。また、フォノンの分散関係はクラスタのサイズが変化しても変わらないものとした。図 5. 2(a)、(b)に示した実験値は以上の方法によって得られた結果であり、同様に理論曲線は相関長 L と Γ との関係を示している。実験値と理論曲線との一致は極めて良い。図 5. 2(a)の GaP-like についてのわずかなずれは、GaP-like LO フォノンと InP-like LO フォノン分枝との重なりを分解する過程での誤差によるものと考えられる。

Barker and Sievers[20]によれば、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ における GaP-like モードは局在モードとなり、GaAs-like モードはギャップモードとなる。すなわち、GaAs-like モード

のフォノンのバンド幅は GaP-like モードのそれよりも広くなる。したがって、もしも“クラスタ”の大きさが同じであるならば、クラスタリング効果によるブロードニングは、図 5. 2(a)、(b)の実験結果に一致して GaAs モードでより顕著になると予想できる。図 5. 2(a)、(b)の解析結果を比較すると、対応する組成域($y \approx 0.5$)において GaP-like モードの相関長は GaAs-like モードのそれよりも長いことがわかる。すなわち、前者はより広範囲のオーダリングの性質を反映し、後者はより狭い領域のオーダリングを反映することになる。以上のことから、ブロードニングは GaAs モードでより顕著になると考えられるが、それを実際に確かめる手段は見当たらないため、この点についての詳細な議論は避ける。以上によって Γ_1 と Γ_u との組成依存性は SC モデルでほぼ説明できることが明らかになった。

ここで、混晶に対して SC モデルを適用する場合、式(5. 6)の二元化合物半導体に対する分散曲線をそのまま使用することの妥当性を議論する。混晶における分散関係は固有エネルギーがほぼ等しいような多くのモードが存在するために複雑である。しかし、一般的に閃亜鉛鉱型構造をもつ混晶の LO モードの固有エネルギーはブリュアンゾーンの中心付近($q \sim 0$)において TO フォノンには依存せず、波数 q の二次関数的な変化を示す (§ 2.3.1 参照)。フィッティングの結果によれば、相関長 L の大きさは格子定数よりも 1 桁大きい程度であるが、これは非対称なブロードニングに寄与する分散関係がブリュアンゾーンの中心辺りの狭い領域のみであることを意味する。したがって、多くのモードの混成は無視してよいと考えられる。この議論によりブロードニングの解析における式(5. 6)の妥当性が必ずしも証明されるわけではない。しかし、定性的な議論をするためにはそれを使用しても差し支えないと考えられる。すなわち、式(5. 6)の曖昧さは本章における結論に対して重要な影響を与えない。

5.5. 基板による安定化の効果

Tanaka et al.[4]は基板の面方位が $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ の結晶性に及ぼす影響を PL 半値幅と X 線回折の測定から評価した。その結果、(100)面上に成長したエピタキシャル膜における非混和性の影響は PL および XRD スペクトルの半値幅の増大と

いう形で顕著に現れることを示した。一方、(111)A 面上のそれは非混和領域においてほとんど変化せず、非混和性の影響が抑制されていると考えられている。本節では非混和領域（混合不安定領域）に組成を持つ試料の基板による安定化の効果についてラマンスペクトルの解析から議論する。

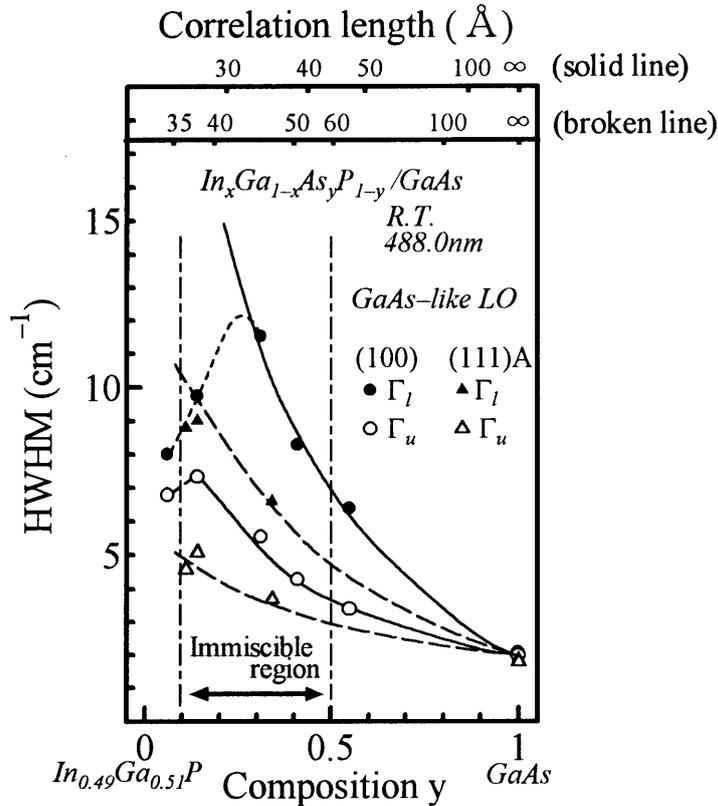


図 5.5 GaAs(100)および(111)A基板上の $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ におけるGaAs-like LOフォノンモードの半値半幅 (HWHM)。丸印(○、●)および三角印(△、▲)はそれぞれ、(100)面および(111)A面上の実験値を示す。実線と波線はそれぞれ、SCモデルから得られた(100)面および(111)A面上の試料に対する相関長 L と半値半幅 Γ_l 、 Γ_u との関係を示す。

図 5.5は(111)A 基板上に成長した $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ の GaAs-like LO フォノンモードに対する結果である。比較のため、(100)基板上の試料の結果も示す。実線と破線はそれぞれ、SC モデルから得られた相関長 L と半値半幅 Γ_l 、 Γ_u との関係を示している。図 5.5より(111)A 基板上の成長層の HWHM (破線) は、(100)面上に成長した試料の HWHM (実線) も狭いことがわかる。その差は非混和領域、すなわち、 $0.1 < y < 0.5$ で

顕著である。(100)面上の同じ組成における試料の相関長が、(111)A 面上のそれよりも短いということは注目すべきである。Tanaka et al.[4]は PL 半値全幅の解析から(111)基板による歪が、(111)面上の成長層の不安定性を抑制する効果、すなわち、(111)面上の試料の非混和性の影響を減少させるという効果を示した。もし、図 5.5 に示すラマン散乱の結果がその効果に起因しているのであれば、基板の差違によるラマンスペクトルの半値全幅の差は(100)面上の試料で増大する非混和性に因るものと考えられる。非混和領域にある(100) GaAs 基板上の成長層は格子変形あるいはミスフィット転位のような、構造的な変化が生じていると考えられる。また、“二種類の混晶の存在”あるいは“相分離”など[21,22]による組成変調が起きている可能性もある。これらの様々な現象がフォノンの伝搬を妨げ、結果として(100) GaAs 基板上に成長した結晶の相関長の減少を引き起こしたものと考えられる。

5.6. 結言

本章では観測した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ のラマンスペクトルの非対称なブロードニングに着目し、その形状と結晶内部の微視的構造を LO フォノンの半値半幅を解析することにより評価した。また、基板の差違によるフォノンの空間的な広がり(相関長)の相違を比較考察した。その結果、以下のことが示された。

- (1) GaAs-like LO および GaP-like LO フォノンのブロードニング現象は PL 測定の結果と一致し、非混和領域において顕著となることを示した。
- (2) 微視的クラスタのサイズ(領域)をガウス分布形関数として与え、選択則の緩和を考慮した Spatial Correlation(SC)モデルを適用することにより、GaP-like LO と GaAs-like LO フォノンの相関長を推定した。その結果、成分割合がほぼ等しい組成域($y \approx 0.5$)において、GaAs-like LO モードの相関長は GaP-like LO モードのそれよりも短くなることを示した。すなわち、ブロードニングは GaAs モードでより顕著になることを示した。
- (3) 基板の差違による混晶の安定化の効果を考察した。その結果、(111)A GaAs 基板上の成長層の半値半幅は(100)GaAs 面上に成長した試料のそれよりも狭く、その差は非混和領域、すなわち、 $0.1 < y < 0.5$ で顕著となることを示した。

これは PL、X 線回折測定などの実験結果から報告されているように「成長層と基板との間のわずかな格子不整合による歪エネルギーが、(111)面上の成長層の非混和性を抑制させる」ことを示す結果と一致する。

(4)混晶における分散曲線に関して、バルク状態における二元化合物半導体の分散曲線を SC モデルに適用することの妥当性を議論し、定性的な議論をするためにはそれを十分に使用してもよいことを示した。

参考文献

- [1] S. Mukai, M. Matsuzaki and J. Shimada; Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) L505.
- [2] S. Mukai; J. Appl. Phys. **54** (1983) 2635.
- [3] S. Tanaka, K. Hiramatsu, Y. Habu, N. Sawaki and I. Akasaki; J. Cryst. Growth **79** (1986) 978.
- [4] S. Tanaka, K. Hiramatsu, Y. Habu, N. Sawaki and I. Akasaki; J. Cryst. Growth **87** (1988) 446.
- [5] M. Ishikawa and R. Ito; Jpn. J. Appl. Phys. **23** (1984) L21.
- [6] T. Kato, T. Matsumoto and T. Ishida; Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) L667.
- [7] S. Kaneiwa, T. Takenaka, S. Yano and T. Hijikata; J. Cryst. Growth **62** (1983) 498.
- [8] M. Kondo, S. Shirakata, T. Nishino and Y. Hamakawa; J. Appl. Phys. **60** (1986) 3539.
- [9] T. Sugiura, N. Hase, H. Goto, S. Tanaka, K. Hiramatsu, N. Sawaki and I. Akasaki; Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 2718.
- [10] T. Sugiura, N. Hase, H. Goto, K. Hiramatsu and N. Sawaki; Semicond. Sci. Technol. **9** (1994) 1800.
- [11] H. Richter, Z. P. Wang and L. Ley; Solid State Commun. **39** (1981) 625.
- [12] K. K. Tiong, P. M. Amirtharaj, F. H. Pollak and D. E. Aspnes; Appl. Phys. Lett. **44** (1983) 122.
- [13] P. Parayanthal and F. H. Pollak; Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 1822.
- [14] K. Hayashi, N. Sawaki and I. Akasaki; Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 501.
- [15] 詫間宏 ; 「量子エレクトロニクス入門」 培風館 pp.60-61.
- [16] C. Kittel; *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley Sons, 1986, 6th ed., Chap. 4 pp. 88-91. New York.
- [17] J. L. T. Waugh and G. Dolling; Phys. Rev. **132** (1963) 2410.
- [18] A. S. Barker, Jr.; Phys. Rev. **165** (1967) 917.
- [19] Y. S. Chen, W. Shockley and G. L. Pearson; Phys. Rev. **151** (1966) 648.
- [20] A. S. Barker, Jr. and A. J. Sievers; Rev. Mod. Phys. **47** Suppl. No.2 (1975) S1.
- [21] O. Ueda, S. Isozumi and S. Komiya; Jpn. J. Appl. Phys. **23** (1984) L241.

[22] T. L. McDevitt, S. Mahajan, D. E. Laughlin, W. A. Bonner and V. G. Keramidas; Phys. Rev. **B45** (1992) 6614.

第6章 非混和領域におけるInGaAsP/InPの微細構造の評価

6.1. 緒言

光デバイスとしての応用を考えた場合、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ は波長 650~880nm の赤色光から近赤外光までに対応する発光および受光素子の材料となる[1,2]。一方、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ はバンドギャップに相当する波長域が 920~1670nm にあるため、光通信システム用の伝送媒体であるシリカファイバ中の分散と損失が最小となる波長帯(1330~1550nm)に対応する貴重な材料としてすでに実用化されている[3,4,5]。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ はレーザダイオードやフォトダイオードとして今日のネットワークの発展を支えるべく重要な役割を担っており、物性的にも技術的にも大変興味深い材料である。この材料の物理的および化学的な性質は広範囲に研究されてはいるものの、フォノンモードの性質はまだ研究されるべきテーマのうちの一つである。特に非混和性あるいは微視的な組成ゆらぎに支配されやすいラマン線形状のブロードニング現象の詳細な研究はわずかしかなされていない。

これまで $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ の光学フォノンに関する多くの研究成果が報告されている。フォノンエネルギーの組成依存性、光学モードの振舞いおよび不純物モードの振動数などに関する評価は、Dolginov et al.[6]、Amirtharaj et al.[7]、Pickering[8]、Zinger et al.[9]が IR 測定により、また、Pinczuk et al.[10]、Jusserand and Slempek[11]がラマン分光測定により行っている。Soni et al.[12]はラマンスペクトルの組成依存性を評価するとともに、LO フォノンモードの線形状の非対称性について考察した。Kubo et al.[13]は熱酸化前後の界面の固相反応をラマンスペクトルから評価した。しかし、微視的な構造をラマンスペクトルの形状に着目して評価した報告はほとんど見当たらない。これは、レーザなどのデバイス性能が非常に薄い活性層に依存しており、最近の結晶成長が量子細線や量子井戸構造といった非常に薄い膜の成長を主としているため、非混和性あるいは微視的な結晶構造に関する興味にほとんど関心が向けられないためである。非混和性が問題となるのはミクロンオーダーの厚さを持

つバルク結晶であり、その場合には微視的な結晶構造に強く依存することが予想される。結晶中の格子振動を反映するラマンスペクトルの形状は結晶性の度合いに非常に敏感である。特に LO フォノンあるいはローカルフォノンモードは局所的な性質を強く反映する。それ故、ラマンスペクトルの詳細な解析は微細構造を把握するための強力な武器となる。

前章までに、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /GaAs のラマンスペクトルを測定し、その解析評価を行ってきた[14,15,16]。本章では非混和領域の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /InP のラマンスペクトルを測定し、微視的な結晶構造を第5章と同様に”spatial correlation(SC)”モデル[17,18,19,20,21,22]を用いて評価する。§6.2では試料と実験方法について述べる。§6.3ではラマンスペクトルのピークエネルギーの組成依存性および非対称なブロードニングについて考察する。§6.4では非混和領域におけるラマンスペクトル形状の非対称性とブロードニングとを SC モデルによる理論結果と照らし合わせて解析する。

6.2. 試料および実験方法

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ エピタキシャル層は、二つの異なる成長温度 636°Cおよび 655°Cで(100)InP 基板上に LPE 法で作製した。典型的な試料パラメータを表 6. 1に示す。格子定数と組成パラメータ(x, y)は X 線回折と PL の測定により決定した。基板と四元層との格子不整合度は 0.2%以下であった。成長層の厚さは 0.8~4.7 μm であった。組成 x と y は InP 基板に格子整合する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ エピタキシャル層に関して式(6. 1)のような関係を満たしている[23]。

$$x = \frac{0.4176 - 0.2021y}{0.4176 - 0.0125y} \quad (6. 1)$$

第1章で述べたとおり、熱力学的な解析により非混和領域は少なくとも図 6. 1に示すような混晶のスピノーダル分解の結果として生ずるものと考えられる[24]。図 6. 1は §1.4 の図 1. 5 を、InP 基板に格子整合する組成 y を横軸、成長温度を縦軸にとつて書き直したものである。

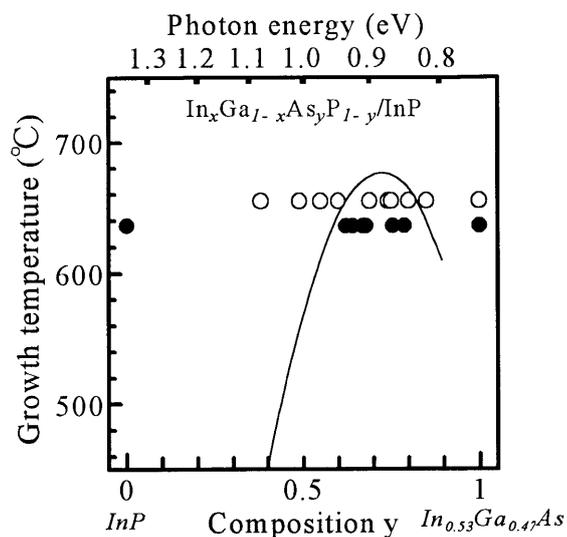


図 6. 1 Onabe[24]による理論モデルから求めたスピノーダル曲線、および実験に用いた(100)InP 基板上の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 試料の固相組成 (●:Tg=636°C、○:Tg=655°C)。

表 6. 1 (100)InP 基板に成長した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 試料の特性。

Sample No.	Tg(°C)	x	y	Thickness(μm)	$\Delta a/a(\%)$	Surface morphologies
A00	636	1	0	4.7	0	mirror-like
A02	636	0.71	0.62	1.1	-0.03	mirror-like
A03	636	0.7	0.64	2	0	mirror-like
A04	636	0.69	0.67	1.4	0	mirror-like
A05	636	0.68	0.68	2.1	0	partly rough
A06	636	0.64	0.75	2.2	-0.03	rough
A07	636	0.62	0.79	3	-0.08	rough
A08	636	0.53	1	3.3	-0.05	mirror-like
B01	655	0.82	0.38	0.8	-0.02	mirror-like
B02	655	0.77	0.49	1.6	0	mirror-like
B03	655	0.74	0.55	0.8	0	mirror-like
B04	655	0.72	0.6	0.8	0	mirror-like
B05	655	0.67	0.69	2.4	-0.02	mirror-like
B06	655	0.64	0.74	2	-0.09	partly rough
B07	655	0.64	0.75	2.7	-0.05	mirror-like
B08	655	0.62	0.8	3.4	-0.17	mirror-like
B09	655	0.59	0.84	2.9	-0.11	mirror-like
B10	655	0.53	1	3.3	0	mirror-like

図 6. 1の曲線の内側（低温側）は混合不安定領域、外側は混合安定領域を示しており、より低温において非混和性の影響が強く現れることが予想される。この結果より $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ の $T_g=636\sim 655^\circ\text{C}$ における非混和領域は $0.6 < y < 0.8$ の組成範囲にあることが示唆される。

Takahei and Nagai[25,26]は 640°C において全組成域で薄いエピタキシャル膜を作製できることを実験的に示したが、非混和領域、すなわち、 $0.6 < y < 0.8$ において結晶の成長速度が非常に遅くなることを見つけた。これは 640°C において何らかの非混和性の影響があることを示している。さらに、非混和領域で成長した試料の表面は鏡面とはならず凹凸を呈していた。表 6. 1に示すように本実験で使用する成長温度 636°C のいくつかの試料は表面モフォロジの観察から非混和領域の中にあることを示唆する粗く白濁した表面になっていた。一方、成長温度 655°C の試料においては、その表面はほとんど滑らかで鏡面であった。それ故、 655°C から 636°C へ成長温度を下げるにより生ずる結晶構造の微視的な性質の変化を研究することは興味深く、また意義深い。これが本章の主目的である。

ラマンスペクトルの測定はアルゴンイオンレーザの 514.5nm を励起光源に使用し、室温かつ大気中にて後方散乱配置で行った。

6.3. ラマンスペクトル

図 6. 2(a)と(b)はそれぞれ、 $T_g=636^\circ\text{C}$ と 655°C で成長した試料の典型的なラマンスペクトルを示す。スペクトルは2つのメインバンドから成っている。すなわち、磷(P)に関係する高エネルギーバンドと砒素(As)に関係する低エネルギーバンドである。矢印 1~4 によって示された4つのピークは前章までに述べてきた GaAs 基板上的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のスペクトルで現れていたモードと同様に、高エネルギー順から GaP-like、InP-like、GaAs-like、InAs-like LO フォノンモードに因るものである[13,14]。 $y=1$ 、すなわち、 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ のスペクトルにおいて約 270cm^{-1} と 234cm^{-1} とに見られる2つのバンドはそれぞれ、GaAs-like と InAs-like による LO フォノンモードに対応している。ピーク 1~4 のエネルギーはすでに報告されている結果と良い一致を示す[6-13]。

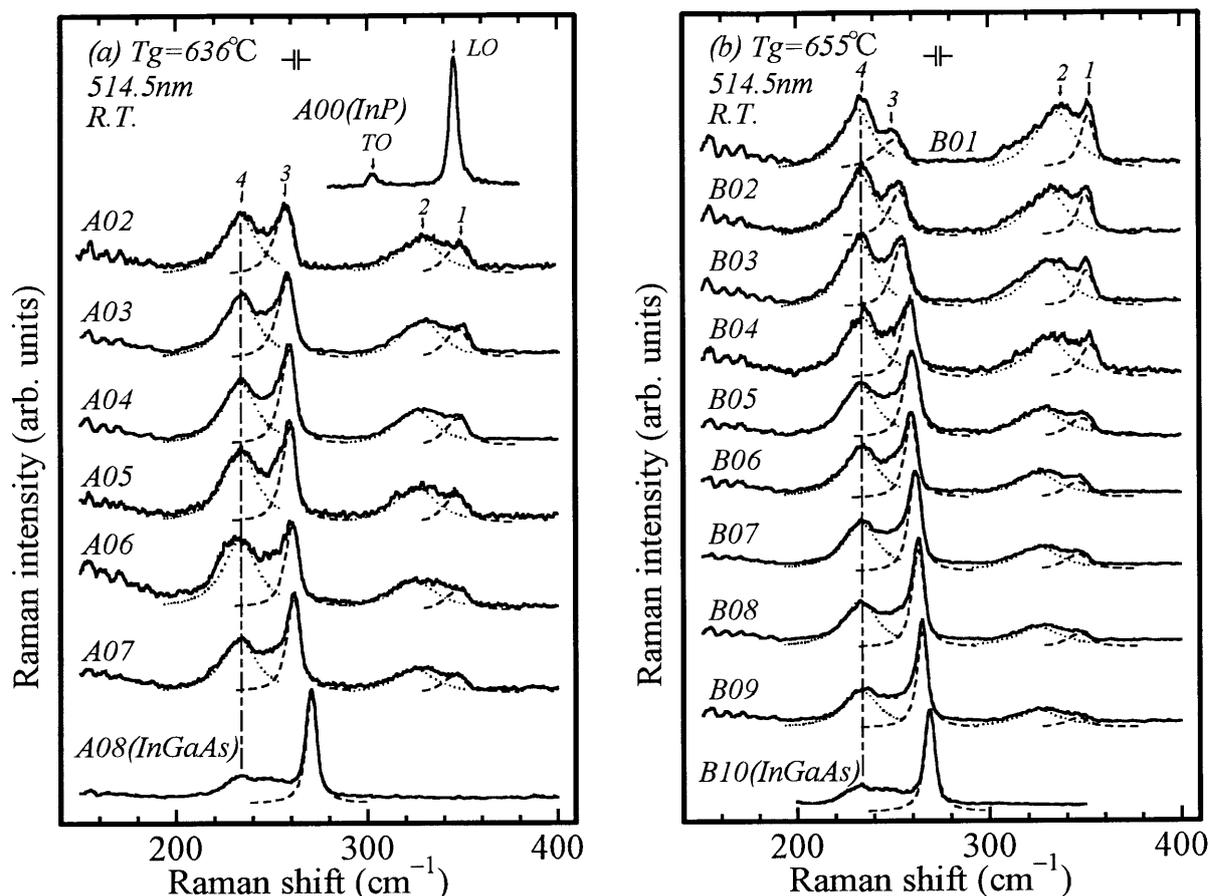


図 6. 2 成長温度(a)636°Cと(b)655°Cで LPE 成長法により作製した InP に格子整合した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の典型的なラマンスペクトル。破線と点線は SC モデルによって得られた理論的なフィットを示す。4つの番号付けられたピークは高エネルギー順にそれぞれ、GaP-like、InP-like、GaAs-like、InAs-like フォノンモードに起因するモードを表す。一点鎖線は 234cm^{-1} における InAs-like LO フォノンのピークエネルギーを示す。InP-like と GaP-like に関するフィッティングの詳細は § 7.3 参照。

図 6. 3は各フォノンモードのピークエネルギーを組成 y の関数としてプロットしたものである。比較のため、文献に報告された Raman および IR 測定の結果も示す。図中の曲線は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /InP の理論計算による長波長光学フォノンの振動数を示す。曲線の計算には Inoshita[27]が提案し、第3章でも述べた”modified cell-isodisplacement linear chain”モデルを用いた。なお、その解析に使用した力定数などのパラメータは第4章の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /GaAs の場合に使用したものと全く同じ値を用いた。その値は第3章および第4章で述べたように Inoshita が用いた値とは異なる

り、実験から得られた母体結晶中の不純物振動モード（ローカルモード）の振動数にベストフィットするように変更したものである。計算方法の詳細は第3章に述べてあるが、要点は次の3点である。第1に、Inoshita[27]はInP-like LO_2 と TO_2 モードを $y=1$ で GaAs LO_3 モードにつながると仮定した。一方、本研究におけるこれまでの実験結果から GaP-like と InP-like の長波長モードが GaAs-like と InAs-like モードとは独立であることが明らかになった。したがって、Inoshita[27]が与えた GaAs:InP の振動数を 297cm^{-1} から Amirtharaj et al.[7]が与えた $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As:P}$ の振動数に一致させて 329cm^{-1} と仮定した。第2に、GaP:In のローカルモード振動数を Jahne et al.[28]が与えた結果に従い 390cm^{-1} から 393cm^{-1} に増加させた。この変更により理論曲線を実験結果に最もよくフィットさせることができた。第3に、GaP-like TO_1 と InP-like LO_2 とを分離させるため、GaP と InP とのイオン間力定数 F_{12} を $20 \times 10^3[\text{dyn/cm}]$ から $-20 \times 10^3[\text{dyn/cm}]$ に変更した。

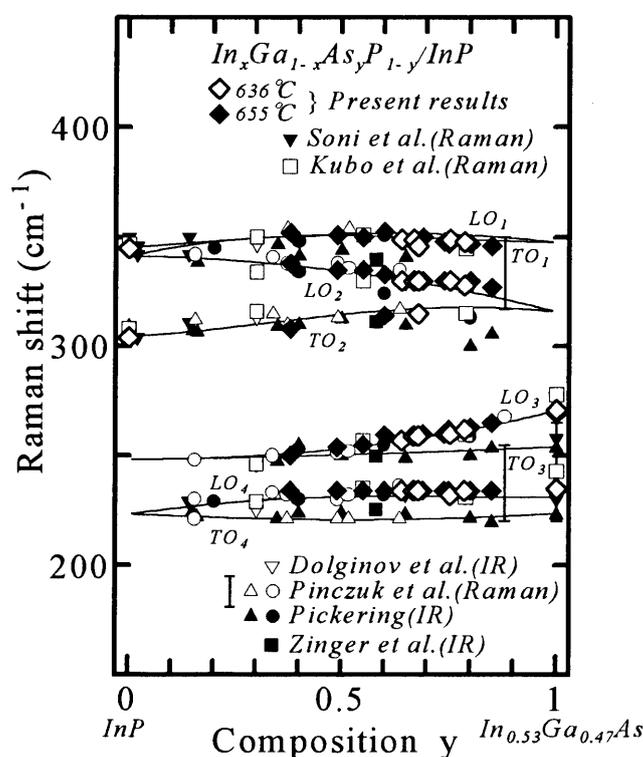


図 6.3 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ のフォノンピークエネルギーの組成依存性 ($\diamond 636^\circ\text{C}$ 、 $\blacklozenge 655^\circ\text{C}$)。他の研究者により報告されたラマンおよび IR 測定による結果も示す。実線は理論計算による $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ の長波長光学フォノンの振動数。

図 6. 3に示されるように、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ のラマンスペクトルにおける LO フォノンピークエネルギーが非混和領域でさえも modified cell-isodisplacement linear chain モデルによって説明されることは注目すべきである。次に、各ラマンピークの線形状について議論する。

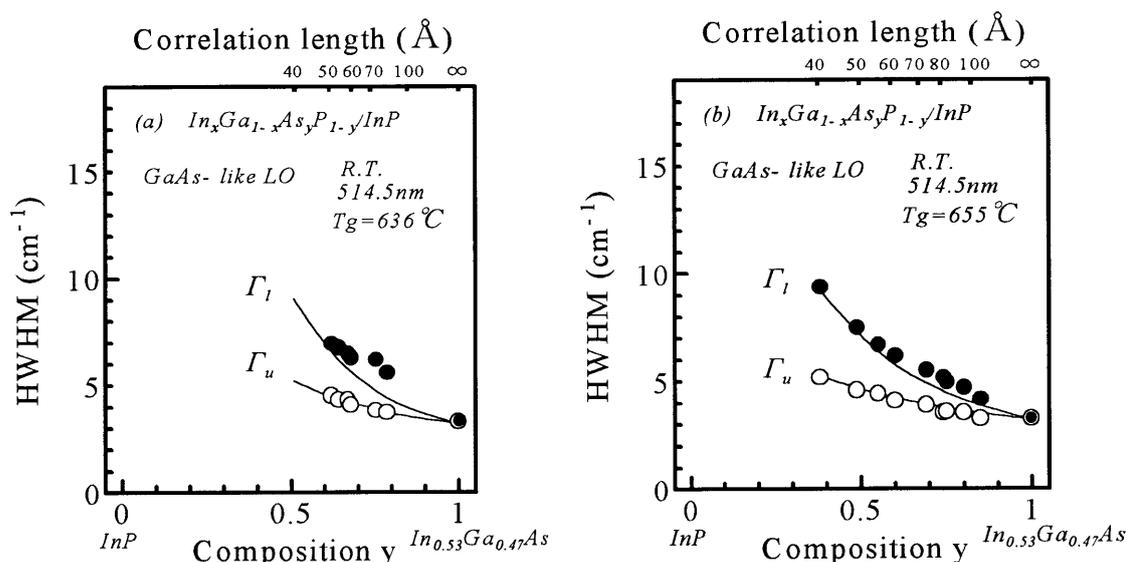


図 6. 4 成長温度(a) $T_g=636^\circ\text{C}$ および(b) 655°C での GaAs-like LO フォノンモードの半値半幅 Γ_l (●)と Γ_u (○)の変化。実線は相関長 L と SC モデルから得られた半値半幅との関係を示す。

図 6. 2に示すように、混晶におけるラマンピークは単純なローレンツ形では表されず、非対称なブロードニングに支配されている。それは混晶における原子の不均一な分布に起因していると考えられる。非混和性の影響を明らかにするために、前章と同様に非対称なブロードニングを2つの半値半幅(HWHM)、すなわち、低エネルギー側の半値半幅 Γ_l と高エネルギー側の半値半幅 Γ_u を用いて解析する。すべてのラマンスペクトルは上述した適切なブロードニング因子 Γ で図 6. 3に示した4つの LO モードに分解することができる。中でも As に起因した LO (GaAs-like および InAs-like LO) モードはスペクトル解析において最も顕著で曖昧さを含まない。したがって、以下では GaAs-like および InAs-like LO モードに絞って議論する。GaAs-like LO フォノンモードの HWHM の値を組成 y の関数として図 6. 4(a)、(b)に示す。GaAs-like スペクトルは低エネルギー側にある InAs-like モードの高エネルギー側と重なり合っているため、§6.4で述べるような適切なパラメータ、および SC モデルを適用

することによりスペクトルの分解を行った。GaAs-like モードに対する InAs-like モードの分解過程による曖昧さの影響は Γ の大きさの決定には無視できる程度である。図 6. 4から明らかなように、ラマン線形状は $y=1(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})$ でほとんど対称、すなわち、 $\Gamma_l = \Gamma_u \approx 3.3\text{cm}^{-1}$ であるが、非対称なブロードニングは y が増加するにつれて顕著になることがわかる。

6.4. 非混和領域における非対称なブロードニングの解析

図 6. 4に示した非対称なブロードニングは結晶内の構成原子の無秩序な分布あるいはクラスタリング効果に特有な現象である。この節では前章と同様、SC モデルに基づいて LO フォノンのスペクトル線形状の変化を評価する。SC モデルに関しては前章で説明したとおりである。本章では GaAs および InAs モードに関してのみ評価し、GaP と InP モードに関する解析は次章で行う。 Γ_0 に関しては GaAs-like モードは $y=1(\text{A08}$ と $\text{B10})$ でほぼ対称であり、 $\Gamma_0=2\times 3.3\text{cm}^{-1}=6.6\text{cm}^{-1}$ とした。同様に、InAs モードに関しても $y=1(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})$ における InAs-like モード(234cm^{-1})の半値全幅 $\Gamma_0=20\text{cm}^{-1}$ を使用した。また A と B はそれぞれ、GaAs モードに対して $A=4.26\times 10^4\text{cm}^{-2}$ と $B=7.11\times 10^8\text{cm}^{-4}$ [29]、InAs モードについては $A=2.93\times 10^4\text{cm}^{-2}$ と $B=3.58\times 10^8\text{cm}^{-4}$ [30]を用いる。これらのパラメータは中性子散乱およびラマン散乱による純粋なバルク結晶の結果から得たものである。§ 5.4 でも述べたように実際には $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 中の GaAs や InAs モードなどの分散関係は純粋なバルク材料とは異なるかも知れないが、定性的な議論をするためにはそれを使用して差し支えない。

半値半幅 Γ_l と Γ_u は式(5. 2)と(5. 3)によって相関長 L の関数として解析した。図 6. 2(a)と(b)の中に示した GaAs-like LO フォノンに対する破線は適切な相関長 L を用いて求めたフィッティング曲線である。GaAs-like フォノンのフィッティング過程では理論曲線がスペクトルの高エネルギー側にフィットするように、また InAs-like モードに関しては点線で示したように、測定した組成の範囲において $L=70\sim 90\text{Å}$ として低エネルギー側にフィットするよう心掛けた。ただし、GaAs モードに関する低エネルギー側のフィッティングは InAs モードとの重なりによって大きな誤差の含まれる場合もあった。

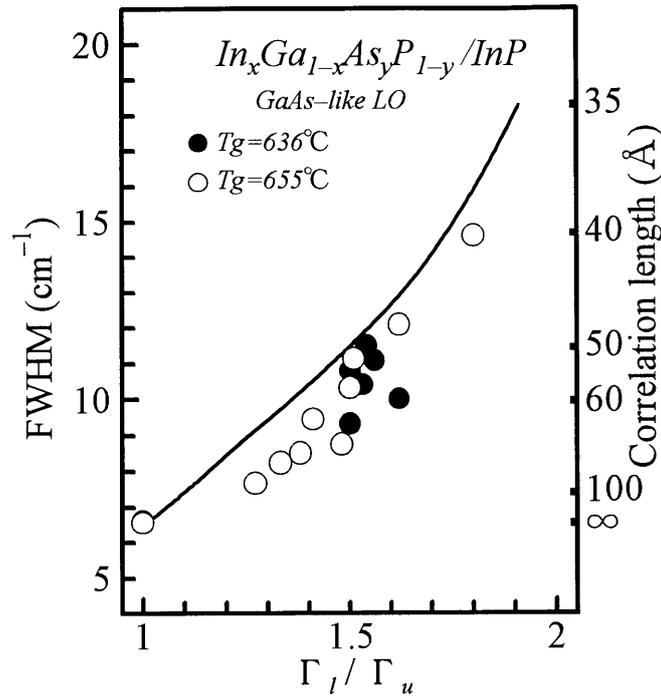


図 6.5 GaAs-like LO フォノンにおける半値全幅($\Gamma_l + \Gamma_u$)と非対称性(Γ_l / Γ_u)との関係。丸印 (●、○) は実験点を示す。実線は SC モデルによる理論曲線で、対応する相関長も併せて示す。

図 6.5は GaAs モードに関して以上の結果をまとめたものである。丸印 (●、○) は実験点を示す。実線はフィッティングによって得られた $FWHM(\Gamma_l + \Gamma_u)$ 、および半値半幅の比率(Γ_l / Γ_u)を相関長 L の関数として表したものである。図 6.5に示されるように実験点は理論曲線にかなりよく一致している。わずかな不一致はスペクトルの分解過程における誤差によるものと考えられる。以上から実験的に組成の関数として FWHM を知ることができる。すなわち、半値半幅 Γ_l 、 Γ_u および相関長 L の組成依存性を推定することが可能となる。図 6.5に示される一致を基礎として得られた Γ_l と Γ_u の組成依存性が図 6.4(a)と(b)に示される実線で、実験値によく一致している。なお、フィッティングによって得られた全ての LO モードの相関長は § 7.3 表 7.1 にまとめてある。

図 6.4(a)と(b)の結果を比較すると、成長温度 $T_g=636^\circ C$ の試料(a)の方が $T_g=655^\circ C$ の試料(b)よりも対応する組成において HWHM が大きいことがわかる。さらに、 $T_g=636^\circ C$ の試料の相関長は $T_g=655^\circ C$ におけるそれよりも多少短い。それ故、より低温成長($T_g=636^\circ C$)の試料では非混和性の影響をより強く反映していると考えられる。また、図 6.4の結果からフォノンのピークエネルギーの組成依存性に関する

結果と同様に、表面モフォロジが悪い試料、すなわち、非混和領域が示唆される領域 $0.6 < y < 0.8$ の試料でさえも非混和性を考慮しない SC モデルを仮定できるということは重要である。しかし、図 6. 4(b)ではわずかなずれしか観測されないのに対し、図 6. 4(a)の $y=0.7\sim 0.8$ では異常な不一致が生じていることは注目すべきである。これは非混和領域で成長した試料が何らかの付加的な不均質性を与えられることを示唆するものと考えられる。

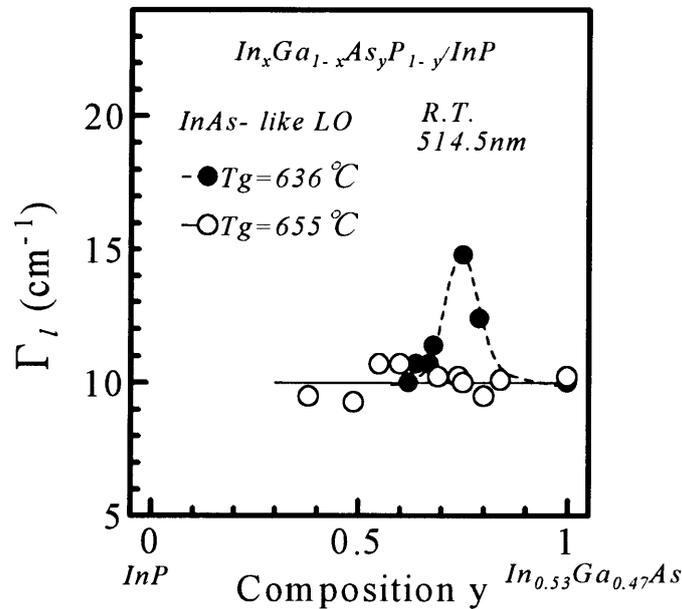


図 6.6 組成 y に対する InAs-like LO フォノンの低エネルギー側の半値半幅 Γ_l の変化。

次に InAs-like LO フォノンに関して議論する。非混和領域では格子変形あるいはミスフィット転位などの構造的な変化[31,32]が予想されることはすでに述べた。構造的な変化を調べるために LO フォノンの低エネルギー側の半値半幅 Γ_l の変化に注目する。図 6. 2と図 6. 3に示すように、InAs-like LO フォノンのエネルギーは約 234cm^{-1} であり、組成 y にはほとんど依存しない。したがって、InAs-like LO フォノンのピークエネルギーを 234cm^{-1} と仮定すれば、低エネルギー側の半値半幅 Γ_l を見積もることができる。その結果を図 6. 6に示す。明らかに非混和領域、すなわち、 $0.6 < y < 0.8$ において $T_g=636^\circ\text{C}$ で成長した試料に顕著なブロードニングが見られる。一方、より高温成長($T_g=655^\circ\text{C}$)の試料では特徴ある影響は見られない。この原因として以下のことが考えられる。すなわち、本実験の幾何学的な測定配置は(100)面から

の後方散乱配置であるため、TO フォノンは禁制モードである。しかし、非混和性によって引き起こされた構造的な変化が TO フォノンモードによる重なるの寄与を増大させたのかもしれない。このことは図 6. 4(a)に示される GaAs-like LO フォノンモードについての Γ_1 の異常な増加と一致している。

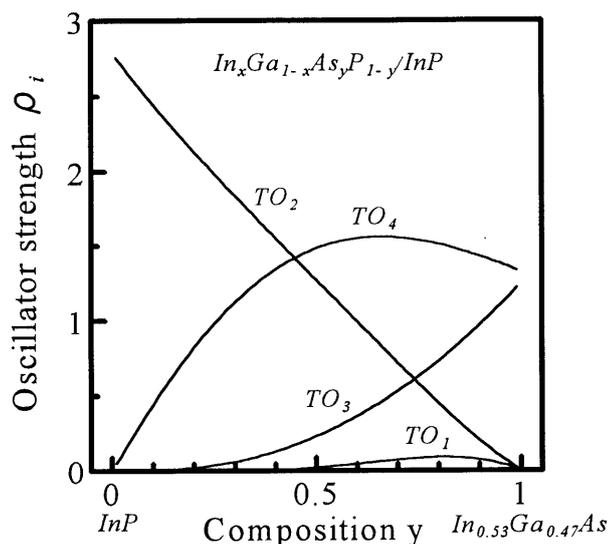


図 6. 7 理論計算による組成 y に対する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ の TO モードの振動子強度。

GaAs-like LO フォノンの Γ_1 の異常な増大の原因を解明するために、§ 4.4 で示した方法[27]と同様に、TO モードの振動子強度 ρ_i を理論的に解析した。その結果を組成 y の関数として図 6. 7に示す。図 6. 7に示されるように TO_4 (InAs-like TO) フォノンの振動子強度は $0.5 < y < 1$ の範囲で最も大きい。 TO_3 (GaAs-like TO) フォノンに関する強度は $0.74 < y < 1$ の範囲で TO_1 または TO_2 フォノンのそれよりも大きい。それ故、GaAs-like LO (図 6. 4(a)) と InAs-like LO フォノンモード (図 6. 6) の $y \approx 0.75$ 付近で観察された異常なブロードニングは TO フォノンの寄与に起因していると考えられる。図 6. 7の理論的な予想によれば、GaP-like LO フォノンピークのブロードニングに対する TO_1 フォノンの寄与は無視できる程小さい。以上をまとめると、実験で示されたブロードニングは成長温度を 655°C からほんの 19°C だけ減少させることによって引き起こされた格子変形などの結晶内の構造的な変化によるものと結論できる。

6.5. 結言

本章では(100)InP 基板上で非混和領域となる組成に異なる2つの温度でLPE成長させた $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ エピタキシャル膜のラマンスペクトルを測定し、第5章と同様にSCモデルを適用してGaAs-like LOフォノンの半値半幅および相関長を推定評価した。また、GaAs-like および InAs-like LOフォノンの非対称なブロードニングの組成依存性を成長温度の差違に照らして解析した。その結果、以下のことが示された。

- (1)成長温度 $T_g=636^\circ\text{C}$ の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ における GaAs-like LO フォノンの半値半幅は、 $T_g=655^\circ\text{C}$ の場合のそれと比較して同一組成においてより広く、フォノンの相関長もわずかに短くなることを示した。すなわち、より低温の試料において非混和性の影響が強くなり、フォノンの寿命が短くなることを示した。
- (2)より低温($T_g=636^\circ\text{C}$)で成長した試料の一部について、InAs-like LO フォノンの低エネルギー側に顕著なブロードニングが観測され、それら試料の組成は理論的に予想される非混和領域とよく一致することを示した。一方、成長温度がわずかに 19°C 高い試料では、特異な変化は見られなかった。
- (3)TO モードの振動子強度 ρ_i を第4章で述べた方法と同様に理論的に解析、評価した。その結果、InAs-like LO フォノンの低エネルギー側に現れたブロードニングは非混和性によって引き起こされた結晶の構造変化が原因で観測された、InAs-like TO フォノンによるものであることを示した。

参考文献

- [1] A. Usui, Y. Matsumoto, T. Inoshita, T. Mizutani and H. Watanabe; *Gallium Arsenide and Related Compounds, Japan, 1981, Inst. Phys. Conf. Ser. No.63*, (IOP Publishing, Bristol, 1982) p.137.
- [2] N. S. Takahashi, A. Fukushima, T. Sasaki, J. Ishikawa, K. Ninomiya, H. Narui and S. Kurita; *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 761.
- [3] J. J. Hsieh; *Appl. Phys. Lett.* **28** (1976) 283.
- [4] J. J. Hsieh, J. A. Rossi and J. P. Donnelly; *Appl. Phys. Lett.* **28** (1976) 709.
- [5] G. E. Stillman, L.W. Cook, G. E. Bulman, N. Tabatabaie, R. Chin and P. D. Dapkus; *IEEE Trans. Electron. Devices* **29**(1982) 1355.
- [6] L. M. Dolginov, M. A. Il'in, M. G. Mil'vidskii, N. G. Mikhailova, E. P. Rashvskaya, E. V. Solov'eva and V. M. Chupakhina; *Sov. Phys. Semicond.* **12** (1978) 199.
- [7] P. M. Amirtharaj, G. D. Holah and S. Perkowitz; *Phys. Rev.* **B21**(1980) 5656.
- [8] C. Pickering; *J. Electron. Mater.* **10** (1981) 901.
- [9] G. M. Zinger, M. A. Il'in, E. P. Rashevskaya and A. I. Ryskin, *Sov. Phys. Solid State* **21** (1979) 1522.
- [10] A. Pinczuk, L. M. Worlock, R. E. Nahory and M. A. Pollack; *Appl. Phys. Lett.* **33** (1978) 461.
- [11] B. Jusserand and S. Slempek; *Solid State Commun.* **49** (1984) 95.
- [12] R. K. Soni, S. C. Abbi, K. P. Jain, M. Balkanski, S. Slempek and J. L. Benchimol; *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 2184.
- [13] M. Kubo, Y. Sasai and M. Ogura; *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 184.
- [14] T. Sugiura, N. Hase, H. Goto, S. Tanaka, K. Hiramatsu, N. Sawaki and I. Akasaki; *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 2718.
- [15] T. Sugiura, N. Hase, H. Goto, K. Hiramatsu and N. Sawaki; *Semicond. Sci. Technol.* **9** (1994) 1800.
- [16] T. Sugiura, N. Hase, K. Hiramatsu and N. Sawaki; *J. Electron. Mater.* **25** (1996) 695.
- [17] H. Richter, Z. P. Wang and L. Ley; *Solid State Commun.* **39** (1981) 625.
- [18] M. Kubo, M. Mannoh and T. Narusawa; *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 3767.

- [19] K. K. Tiong, P. M. Amirtharaj, F. H. Pollak and D. E. Aspnes; *Appl. Phys. Lett.* **44** (1983) 122.
- [20] R. Ashokan, K. P. Jain, and H. S. Mavi and M. Balkanski; *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 1985.
- [21] K. Ishikawa, K. G. Nakamura and M. Kitajima; *Phys. Rev.* **B52** (1995) 2539.
- [22] P. Verma, K. P. Jain and S. C. Abbi; *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 3921.
- [23] 永井治男、安達定雄、福井孝志 ; 「III V族混晶半導体」(コロナ社、1988) p.40.
- [24] K. Onabe; *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** (1982) 797.
- [25] K. Takahei and H. Nagai; *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** (1981) L313.
- [26] K. Takahei, H. Nagai and S. Kondo; *Gallium Arsenide and Related Compounds, Japan, 1981, Inst. Phys. Conf. Ser. No.63*, (IOP Publishing, Bristol, 1982) p.53.
- [27] T. Inoshita; *J. Appl. Phys.* **56** (1984) 2056.
- [28] E. Jahne, W. Piltz, M. Giehler and L. Hildisch; *Phys. Status Solidi* **B 91** (1979) 155.
- [29] J. L. T. Waugh and G. Dolling; *Phys. Rev.* **132** (1963) 2410.
- [30] R. Carles, N. Saint-Cricq, J. B. Renucci, M. A. Renucci and A. Zwick; *Phys. Rev.* **B22** (1980) 4804.
- [31] S. Mukai; *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 2635.
- [32] S. Tanaka, K. Hiramatsu, Y. Habu, N. Sawaki and I. Akasaki; *J. Cryst. Growth* **79** (1986) 978.

第7章 InGaAsP/InPのラマン線強度の評価

7.1. 緒言

前章では非混和領域の試料を含む $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /InP のラマンスペクトルを測定し、LO フォノンモードのピークエネルギーおよびブロードニングに関する解析を行った。その結果、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /InP の LO フォノンのピークエネルギーは第3章の結果 [1]とまったく同様に、非混和性を無視した単純な理論によって全組成域において十分に説明できることを示した。一方、ブロードニングに関しては InAs-like LO フォノンモードの低エネルギー側の半値半幅が非混和領域において増大することを示した [2]。その原因として振動子強度の理論計算から InAs-like TO フォノンモードの寄与によるものであると結論づけたが、実験的に確かめるまでには至らなかった。また、もしそのブロードニング現象が TO フォノンモードの寄与によるものであるならばラマン線の積分強度などにも影響が現れるものと考えられ、より詳細な解析を行う必要がある。本章では第6章で観測した InAs-like LO フォノンモードのブロードニングの原因を明らかにするため、非混和領域の試料を含む全組成域における各フォノンモードのピーク強度と積分強度とを解析し、主に構成原子の相対密度とブロードニング効果との関係を議論する。§7.2では試料の特性と実験方法とについて述べる。§7.3では LO フォノンモードのブロードニングとラマン線強度との関係を議論する。また、非混和領域の相分離の可能性も組成ゆらぎに照らし合わせて議論する。

7.2. 試料および PL 特性

実験に使用した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ は前章で扱ったものと同一である。成長条件および試料特性の詳細は前章の表 6.1 にまとめてある。図 7.1 に測定試料の組成と共に 636°C で計算したバイノーダル曲線を示す。熱力学的解析は Onabe[3,4]によって与えられたパラメータと計算式に基づいて行った。T_g=636°C の試料のうち A04~A07 は

0.6<y<0.8 の非混和領域内の組成と白濁した凹凸表面を持っているため、非混和性の影響を受けていることが予想される。77K でのフォトルミネッセンス(PL)スペクトルは全ての試料においてバンド端近傍の鋭い発光ピークを示した。図 7. 2はスペクトルの半値全幅(FWHM)を組成 y の関数として示したものである。明らかに非混和領域において FWHM が増大している。この結果は前章の表面観察結果と同様に、巨視的な結晶性が非混和性によってミスフィット転位などの欠陥の影響[5]を受けたことを示している。

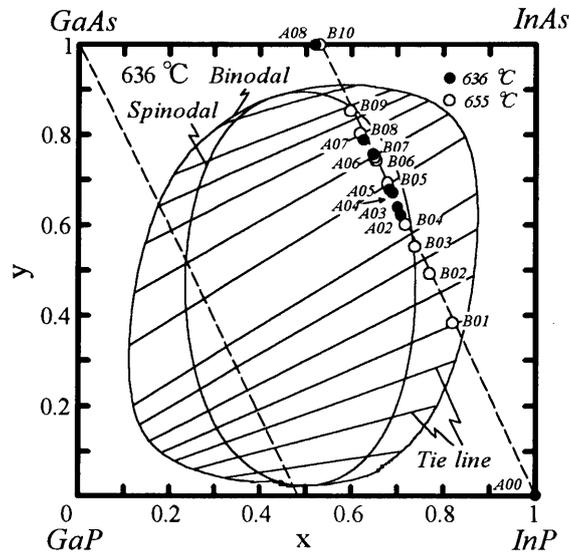


図 7. 1 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 試料の組成と成長温度 636°Cで計算したスピノーダル曲線、バイノーダル曲線およびタイライン (実線)。破線は GaAs または InP にそれぞれ格子整合する組成。

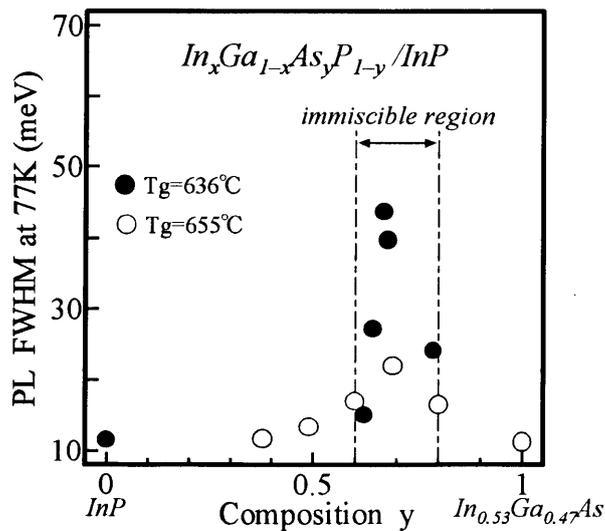


図 7. 2 (100)InP 基板上の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の 77K における PL 半値全幅。

7.3. ブロードニング現象とラマン線強度

ラマンスペクトルにおける各フォノンピークの積分強度は対応するボンドの密度あるいは組成に比例することがわかっている。例えば、GaAs-like と InAs-like のフォノンの場合には四元混晶 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 中の GaAs 密度は $(1-x)y$ 、InAs のそれは xy と表されるため、それらの強度比は次式で与えられる。

$$R_{\text{GaAs/InAs}} \equiv k \frac{(1-x)y}{xy} = k \frac{(1-x)}{x} \quad (7.1)$$

ここで k は対応するモードのラマン係数によって決まる因子である。一方、相対的なピーク強度はブロードニング現象に支配される可能性があるため、式(7.1)では表せない場合もある。すなわち、式(7.1)からの相対的なピーク強度のずれはブロードニング現象を直接反映することを意味する。図 7.3は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ における対応するボンドの相対的な密度を示す。InAs-like モードに関しては、対応するボンドの理論的な密度は y が増えるにつれて増加する。それは第6章図 6.2 に示される実験結果のピーク強度とは矛盾する。この点について詳しく議論する。

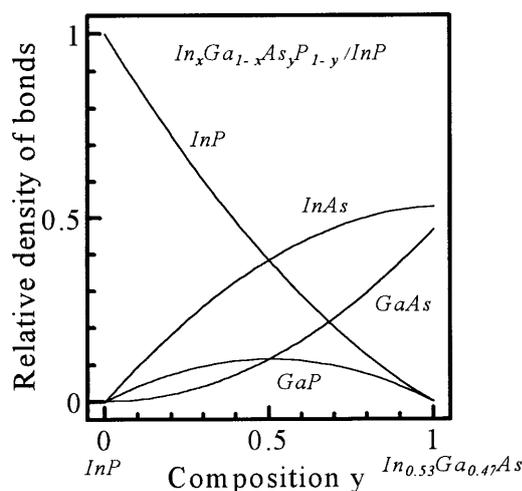


図 7.3 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ の組成 y に対する各バイナリボンドの相対密度。

Jusserand and Slempek[6]は InP-rich な $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ のラマン散乱に関する研究を行い、InP の LO フォノンの splitting は In の多い組成域($x=0.99$)でさえも起こり、それは試料中の Ga の存在によるものであることを示した。この結果は InP-like

モードのブロードニングがわずかに高い振動エネルギーを持つ GaP-like モードとの混成によって引き起こされることを示している。Soni et al.[7]は disorder 相における LO フォノンバンドの強度は混晶中の disorder の度合いをそのまま反映することを示した。それは組成 $y=0.65$ において最大であった。彼らは Ga の位置に In が入ると、イオン半径の差のためにボンド長に歪みが生じ、結果的にラマン線のブロードニングを引き起こすと仮定した。しかし、その研究は非混和性の影響を受けていない材料に限られており、もし非混和領域内の試料のブロードニング現象に支配されたラマンスペクトルに対しても説明しようとするのであれば、それは自明ではない。

ブロードニングの原因としてまず、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ を構成する各バイナリボンドのボンド長の差が考えられる。例えば、正四面体の重心位置に III 族元素を固定し、頂点の位置に V 族元素を配置するものとすればユニットセル中には 2 種類のボンドが存在することになる。したがって、もし 2 つのボンド長に大きな差が生じたとすれば、ユニットセルが歪みラマンスペクトルのブロードニングを引き起こすことが予想される。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 中の各バイナリボンド長を比較すると、それらはそれぞれ異なっている[8]。すなわち、In-As: 2.60 Å、Ga-As: 2.47 Å、In-P: 2.54 Å、Ga-P: 2.41 Å である。もし、In を Ga で置き換えたとすれば、ボンド長の差は As を P で置き換えたときのそれよりも大きいことがわかる。したがって、Ga を In で置き換えるにつれて、すなわち、 x が減少あるいは y が増加するにつれてボンド長に歪みが生じ、ブロードニングがより増大することが予想される。以上のことは、Ga と In がほぼ半ずつのとき、すなわち、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /InP の場合 $y=1$ ($\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$) のときブロードニングが最も顕著になることを示唆している。これは実験結果とも一致し、ピーク強度の異常な変化の原因の一つと考えられる。

この点をさらに明らかにするためにラマン線の積分強度を評価した。ラマンスペクトルにおける各モードは重なっているため、前章で述べたような適切なパラメータを用いた SC モデル[9]を考慮することにより、理論的にスペクトルを分解した。ただし、前章では GaAs-like と InAs-like LO モードに絞って解析したため、GaP-like と InP-like LO モードについては分解していなかった。GaP-like と InP-like LO モードについて SC モデルを適用するために使用したパラメータは以下の通りである。 Γ_0 に関しては GaP-like モードは B01($y=0.38$)の半値全幅 $\Gamma_0=8.6\text{cm}^{-1}$ を用いた。同様に InP モードに関しても B01 の半値全幅 $\Gamma_0=27\text{cm}^{-1}$ を使用した。また、A と B はそれぞれ

れ、GaP モードに対して $A=8.12 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ と $B=9.99 \times 10^8 \text{cm}^{-4}$ [10]、InP モードに対して $A=5.95 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ と $B=3.45 \times 10^8 \text{cm}^{-4}$ [10]を用いた。これらのパラメータはラマン散乱による純粋なバルク結晶の結果から求めたものである。以上のパラメータを用いてフィットした結果は § 6.3 図 6.2 に示してある。また、表 7. 1にフィッティングによって得られた各モードの相関長をまとめた。相関長については後で考察を行う。

表 7.1 SCモデルのフィッティングにより得られた $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ の各モードの相関長。

Sample No.	Tg(°C)	x	y	InAs(Å)	GaAs(Å)	InP(Å)	GaP(Å)
A02	636	0.71	0.62	70	50	60	30
A03	636	0.7	0.64	70	53	60	30
A04	636	0.69	0.67	70	62	60	30
A05	636	0.68	0.68	70	65	60	30
A06	636	0.64	0.75	70	70	60	30
A07	636	0.62	0.79	70	75	60	30
A08	636	0.53	1	70	∞	—	—
B01	655	0.82	0.38	90	40	70	70
B02	655	0.77	0.49	90	53	60	60
B03	655	0.74	0.55	80	58	60	50
B04	655	0.72	0.6	70	65	60	40
B05	655	0.67	0.69	70	68	60	30
B06	655	0.64	0.74	70	85	60	30
B07	655	0.64	0.75	70	85	60	30
B08	655	0.62	0.8	70	90	60	30
B09	655	0.59	0.84	70	150	60	30
B10	655	0.53	1	70	∞	—	—

図 7. 4(a)に GaAs-like と InAs-like LO フォノンとの積分強度比およびピーク強度比を示す。積分強度比を丸印(●:636°C、○:655°C)、ピーク強度比を四角印(■:636°C、□:655°C)で表す。図 7. 4(a)の実線は式(7. 1)で $k=1$ として得た。積分強度比の実験点と理論曲線との一致は非常によい。他方、ピーク強度比のそれは非常に悪いことがわかる。このことは GaAs-like と InAs-like モードに関してラマン効率はほとんど等しいが、ブロードニング因子が互いに異なっていることを示唆する。また、積分強度比の実験値が非混和領域でさえも式(7. 1)の単純な関係式でよく説明されることは注目すべき点である。この事実は、均質でない凹凸表面となったり、PL

半値全幅が広がるなどのマクロな影響が現れた非混和領域内の試料でさえも、結晶のミクロな構造あるいは固相組成が保たれることを意味する。この点については本節の最後でさらに考察する。

同様に、GaP-like と GaAs-like、InP-like と InAs-like、GaP-like と InP-like、InP-like と GaAs-like、GaP-like と InAs-like LO フォノンの強度比の関係もまた調べた。GaP-like と InP-like LO フォノンの比は式(7. 1)で解析した。GaP-like と GaAs-like、InP-like と InAs-like LO フォノンの場合にはそれぞれ、次式を用いた。

$$R_{\text{GaP/GaAs}} = R_{\text{InP/InAs}} \equiv k \frac{(1-y)}{y} \quad (7. 2)$$

同様に InP-like と GaAs-like LO フォノンに関して

$$R_{\text{InP/GaAs}} \equiv k \frac{x(1-y)}{(1-x)y} \quad (7. 3)$$

GaP-like と InAs-like LO フォノンに関して

$$R_{\text{GaP/InAs}} \equiv k \frac{(1-x)(1-y)}{xy} \quad (7. 4)$$

の関係を用いた。得られた結果を図 7. 4にまとめて示す。丸印(●:636°C、○:655°C) および四角印(■:636°C、□:655°C) はそれぞれ、積分強度比およびピーク強度比を表す。理論曲線に対する積分強度比の実験値はどのグラフにおいても $k=1$ で非常によい一致を示すことがわかった。しかし、図 7. 4 (a)、(d)、(e)および(f)ではピーク強度比の理論曲線に対する一致は悪い。すなわち、積分強度比とピーク強度比とが異なるということは2つの対応するフォノンピークのブロードニングの度合いが異なっていることを示している。一方、図 7. 4 (b)と(c)では2つの比は互いにほぼ等しく、ブロードニングの度合いは等しいという特徴をもつことがわかる。図 7. 4 (a)GaAs と InAs、(d)GaP と InP、(e)InP と GaAs、(f)GaP と InAs の強度比はIII族元素の置き換えに関与しており、図 7. 4 (b)GaP/GaAs、(c) InP-InAs の強度比はV族元素の置換にそれぞれ関係している。なお、非混和領域におけるラマン線のブロードニングの度合いに関しては非混和領域外で観測されるものと同様に、各ボンドの密度を用いて十分に説明される。また、組成ゆらぎはブロードニング現象に対して第二の影響を及ぼしている可能性がある。

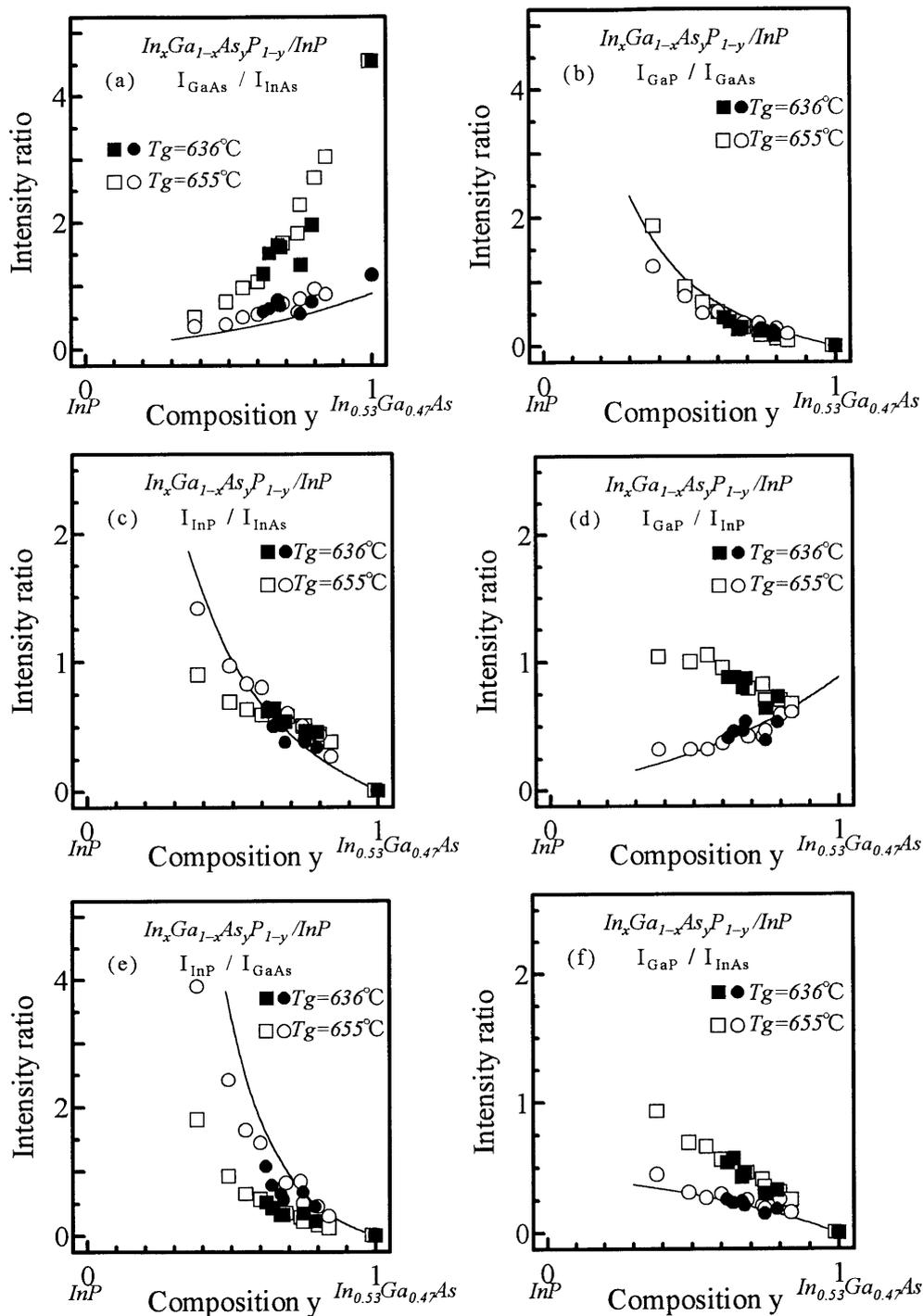


図 7.4 組成 y に対する LO モードの各積分強度比 (a) GaAs-like と InAs-like、(b) GaP-like と GaAs-like、(c) InP-like と InAs-like、(d) GaP-like と InP-like、(e) InP-like と GaAs-like、(f) GaP-like と InAs-like LO フォノン。積分強度比は丸印(●:636°C、○:655°C)、ピーク強度比は四角印(■:636°C、□:655°C)で表す。図中(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)の実線はそれぞれ、式(7.1)、(7.2)、(7.2)、(7.1)、(7.3)、(7.4)で $k=1$ として求めた。

なぜ、燐(P)原子に対する砒素(As)原子の置き換えは LO フォノンモードのブロードニングにそれほど重要な効果を与えないのであろうか？これはスペクトルのブロードニングが、ガリウム(Ga)に対するインジウム(In)の置換によって増大することとは対照的である。その差の理由の一つとして先に述べたボンド長の変化による歪みの増加量の相違が挙げられる。ブロードニングの増大に関するもう一つの理由として考えられる振動エネルギーの関係について議論する。

P が As によって置き換わると LO フォノンエネルギー (局在モード) は大きな差を生ずることがわかっている。それらは図 6. 2 において二つのバンドモードを形成している。例えば、As に関係するバンドモードエネルギー($220\sim 280\text{cm}^{-1}$)に関しては、より重い InAs のボンドが支配的となり、バルクにおける InAs の LO フォノンエネルギー(243cm^{-1})はバンドエネルギーの中央付近に存在する。このことは In に関係するモードはスペクトルのブロードニングを増大させやすいといえる。同様の理由で P に関係するバンドモードに関しても InP の方がブロードニングを起こし易い。もし、これが事実であれば InAs あるいは InP で満たされる領域の定義は、GaAs あるいは GaP のそれよりももっとあいまいになり、広くなると考えられる。SC モデルによる解析によれば、 $0.4 < y < 0.7$ の組成領域において In に関与する LO フォノンモード (InAs-like あるいは InP-like モード) の相関長 (伝搬距離) は表 7. 1に示したように Ga に関与する LO フォノンモード (GaAs-like あるいは GaP-like モード) のそれよりも長くなることが示されている[2]。

最後に、ラマンスペクトルから結晶の相分離の影響を考察する。相分離による組成の飛びに関しては Quillec et al.[11,12]が LPE 法により様々な温度で(100)GaP と (100)InP に成長させた $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 層に対して、電子プローブ微小分析 (Electron Probe Micro Analysis: EPMA) 法によって調査した。その結果、基板の影響を消すために格子定数差の大きい GaP 基板上に成長した試料ではタイラインに沿った二相分離が起こることを示した。一方、InP 基板上に成長した試料では非混和領域内でむしろ格子整合する組成に沿って相分離が観測されることを示した。このことは相分離が InP 基板上ではタイラインよりもむしろ基板による歪みエネルギーに寄与することを示している。しかし、その説明にはまだ議論の余地があり、また格子振動の研究はほとんどなされていない。

図 7. 1に示されたように、タイラインの方向はほぼ InAs と GaP の対角線には

ば並行である。このことはこの系が非混和性を生じたときには InAs-like と GaP-like の二相に分離する可能性があることを意味する。Onabe[3,4]によれば、この一般的な振る舞いは $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ に関して四元相互パラメータ ω_Q が正であるために起こる。Quillec et al.[11]と Tanaka et al.[13]は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ を GaP 基板上に成長すると、広い範囲で固相組成の得られない領域が存在することを実験的に示した。一方、InP あるいは GaAs 基板上へのエピタキシャル成長では基板による有効な安定化の効果[14]によって非混和領域でさえも固相組成を得ることが可能であることを示した。本研究の結果では、各フォノンモードのピークエネルギーは第6章図 6.3 に示すように、観測した組成範囲においては滑らかに変化しており、相分離の証拠は見つからない。しかし、前章では InAs-like LO フォノンモードの低エネルギー側のブロードニングは非混和領域において増大することを示した。前章では振動子強度の理論計算からこのブロードニングは非混和性によって生じた TO フォノンモードの寄与の増大によるものと予想したが、実際に確かめるまでには至らなかった。この点を実験的に確認するために $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 層の TO フォノンモードを調べた。

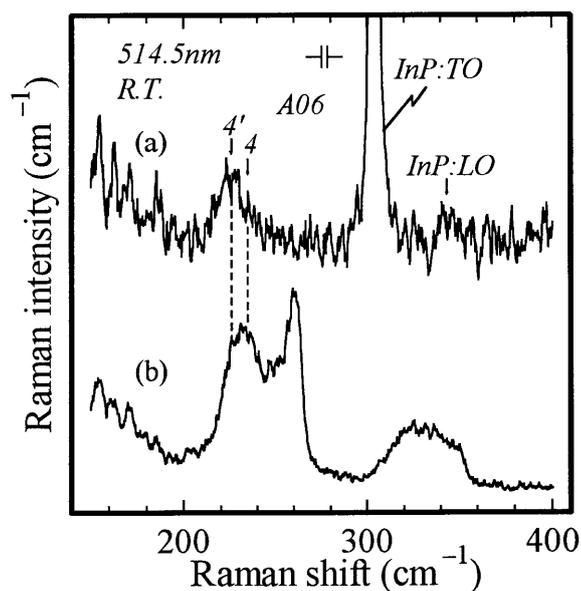


図 7.5 成長温度 $T_g=636^\circ\text{C}$ で作製した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /InP の A06 試料の(a)劈開した(110)面、および(b)(100)面から観測したラマンスペクトル。矢印 4 と 4'はそれぞれ、InAs-like LO と InAs-like TO フォノンモードのピークエネルギーを示す。

図 7. 5は後方散乱配置において A06 試料の(a)劈開した(110)面と、(b)(100)面とから得られたラマンスペクトルを示す。図 7. 5(a)の配置からは TO フォノンモードによる強い線が観測されることがわかっている (第4章参照)。したがって、矢印 4 と 4'で示したピークはそれぞれ、InAs-like LO と InAs-like TO フォノンモードである。明らかに、InAs-like LO フォノンモードのブロードニングは InAs-like TO フォノンモードによるものであることがわかる。これらの結果から非混和性は結晶構造に確かに影響を及ぼすが、”pulling effect”[11]あるいは”latching effect”[15]などと呼ばれる、基板が作用する歪みの効果が非混和領域内の(100) InP に格子整合する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のエピタキシャル膜の微視的な結晶性を安定化するために非常に有効に働いているということが結論できる。

7.4. 結言

本章では第6章で観測した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /InP の InAs-like LO フォノンモードのブロードニングの原因を明らかにするため、非混和領域の試料を含む全組成域における全 LO フォノンモードのピーク強度と積分強度とを解析し、主に構成原子の相対密度とブロードニング効果との関係を議論した。その結果、以下のことが示された。

- (1) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /InP における全ての LO フォノンモードの積分強度をピーク強度と同様に、対応するバイナリボンドの相対密度に照らし合わせて評価した。その結果、積分強度は混晶中のボンド密度 (二元化合物成分の割合) で十分に説明できることを示した。他方、ピーク強度はスペクトルのブロードニングに支配され、必ずしもボンド密度を反映し得ないことを示した。
- (2) また、燐原子が砒素原子で置き換わっても、LO フォノンモードのブロードニングにはわずかしき影響を及ぼさないのに対して、ガリウムがインジウムで置き換わると、ピーク強度は顕著な影響を受けることを示した。
- (3) その原因として、対応する光学フォノンエネルギーの差、およびバイナリボンドのボンド長の差が関係することを示した。
- (4) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /InP の PL スペクトルでブロードニングが増大した試料でさえ

も、ラマンスペクトルには相分離などの証拠となるような顕著な変化は観測されないことを示した。すなわち、GaAs あるいは InP 基板上へのエピタキシャル成長を行う限り、非混和領域であっても相分離までは生じにくく、非混和性は巨視的な影響を及ぼす程度にとどまり、微視的な結晶性は保たれることを示した。

参考文献

- [1] T. Sugiura, N. Hase, H. Goto, S. Tanaka, K. Hiramatsu, N. Sawaki and I. Akasaki; Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 2718.
- [2] T. Sugiura, N. Hase, Y. Iguchi and N. Sawaki; Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 544.
- [3] K. Onabe; Jpn. J. Appl. Phys. **21**(1982) 797.
- [4] K. Onabe; NEC Res. & Develop., No.72 (1984) 1.
- [5] S. Tanaka, K. Hiramatsu Y. Habu and I. Akasaki; J. Cryst. Growth **87** (1988) 446.
- [6] B. Jusserand and S. Slempek; Solid State Commun. **49** (1984) 95.
- [7] R. K. Soni, S. C. Abbi, K. P. Jain, M. Balkanski, S. Slempek and J. L. Benchimol; J. Appl. Phys. **56** (1986) 2184.
- [8] Y. Takeda, H. Oyanagi and A. Sasaki; J. Appl. Phys. **68** (1990) 4513.
- [9] H. Richter, Z. P. Wang and L. Ley; Solid State Commun. **39** (1981) 625.
- [10] B. Ulrici and E. Jahne; Phys. Status Solidi B86 (1978) 517.
- [11] M. Quillec, C. Daguet, J. L. Benchimol and H. Launois; Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 325.
- [12] M. Quillec, H. Launois and M. C. Joncour; J. Vac. Sci. Technol. **B1** (1983) 238.
- [13] S. Tanaka, N. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki; J. Cryst. Growth **92** (1988) 311.
- [14] 田中成泰 ; 名古屋大学博士論文(1989 年度).
- [15] T. Inoshita and A. Usui; in Proceedings of the 17th International Conference on Physics of Semiconductors, San Francisco, 1985, edited by James D. Chadi and Walter A. Harrison (Springer, New York, 1985), pp.1211-1214.

第8章 総括

近年の半導体素子あるいは新機能材料に関する研究開発は、結晶成長技術と材料評価技術の著しい進歩に支えられ、よりミクロな物理現象の解明あるいは応用に向けて精力的に行われている。例えば、混晶半導体による可視光並びに高性能青色発光デバイスの開発、あるいは量子サイズ効果のある超格子構造をはじめとする量子細線、量子ドットの研究、また原子層成長法、デルタドーピング法など原子層レベルでの人工的な制御技術や諸物性の理解など、新しい物性物理分野の開拓と次世代を担う新しいデバイス技術の確立に向けて半導体関連材料の研究開発は急進展している。これら極微デバイスや新機能材料の開発の必要性は今後ますます高くなると同時にこれらの物性を原子層オーダーで評価することも重要となってくる。本研究で使用したレーザラマン分光法は隣接原子間力や隣接原子の配置などの微視的構造を反映したフォノンを測定する方法で、他の評価手段では得にくい有益な情報を与えてくれる。

本研究では、可視光および赤外光半導体素子の材料として利用される一方、厚く、均質な成長層が得られない組成域（非混和領域）が広い範囲に存在することでも知られる四元混晶半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の分光学的特性、特に光学フォノンが非混和性によってどのような影響を受けるのかを明らかにするためにレーザラマン分光法を用いて解析を行った。ラマンスペクトルの評価は、光学モードの振動数、線強度、偏光特性、線形状および線幅に照らして行った。以下に本研究で得られた結果をまとめる。

第1章 序論

まず、結晶構造を評価する手段として用いたラマン分光法の特長について述べた。次に、本研究の対象材料である四元混晶半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ についてその物理的な性質と特徴を述べた。以上の点を踏まえて本研究の目的を述べた。

第2章 ラマン分光法と固体評価への応用

ラマン分光法の理論および固体の振動スペクトルの特徴について、非常に巨大

な分子とも考えられる固体の振動と分子の振動とを対比させながら述べた。また、固体の光学的評価手法を紹介し、ラマン散乱以外の測定、解析方法と得られる物性パラメータについて述べた。その上でラマンスペクトルから固体の性質がどのようにして解析あるいは評価されるか、いくつかの事例を挙げて説明した。以上を踏まえて本研究で対象とした四元混晶半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の評価法としてラマン分光法を採用した理由、過去の成果と残された問題点を明示し、本論文の主旨を述べた。

第3章 非混和領域における InGaAsP/GaAs の光学フォノン

液相成長(LPE)法により(100) GaAs 基板上にエピタキシャル成長させた四元混晶半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のラマンスペクトルを、非混和領域の組成を含む $0 < y < 1.0$ の全組成範囲において測定し、特に非混和性が光学フォノンの振動エネルギーに与える影響について解析した。その結果、以下のことが示された。

- (1)試料の表面状態を SEM 観察により評価した。その結果、成長層は熱力学的解析から予想される非混和領域と一致して、薄く、不均一になることを確認し、実際に非混和性の影響を強く受けていることを示した。
- (2)非混和領域の組成を含む全組成域にわたる $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のラマンスペクトルを測定し、スペクトルに現れるフォノンモードの積分強度を評価した。その結果、ラマンスペクトルには4種類のIII-V族二元化合物半導体に起因した振動モード、すなわち、GaP-like、InP-like、GaAs-like、InAs-like のフォノンモードが現れることを示し、各 LO フォノンモードに関与するバイナリボンドを特定した。
- (3)フォノンのピークエネルギーは非混和領域内の組成において顕著な変化は示さず、滑らかに非混和領域外のそれへとつながることを示した。そして $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ のフォノンのピークエネルギーの組成依存性を Inoshita[J. Appl. Phys. **56** (1984) 2056]が提案した非混和性の影響を考慮しない modified cell-isodisplacement model で十分に説明できることを示した。
- (4)理論モデルを実験値に適用した結果、そのフィッティングパラメータに不適当な値があることを見出し、適切なパラメータに変更することにより、理論曲線と実験値とをより適切にフィットできることを明らかにした。しかし、計算に使用した GaAs:InP の不純物モード振動数(342cm^{-1})は実験データがな

く仮の値である。また、理論的に予想される GaP-like TO_1 の存在はまだ確認されておらず、それらは今後の課題として残された。

第4章 InGaAsP/GaAs の TO フォノン

第3章において不明であった $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$ の TO フォノンの振舞いを明らかにするため、(100)GaAs と(111)A GaAs 基板上に LPE 成長した $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ エピタキシャル膜のラマンスペクトルを偏光解析によって測定した。その結果、以下のことが示された。

- (1) 第3章では不明であった $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$ における全ての TO フォノンの存在を偏光解析による測定実験によって明示した。
- (2) GaP-like LO_1 と InP-like LO_2 フォノンとの間に現れた微弱なピークは GaP-like の TO_1 フォノンによるものであることを示した。
- (3) GaP-like TO_1 フォノンのスペクトル強度は組成によって異なり、混晶中の GaP のボンド密度がほぼ 50%となる $In_{0.49}Ga_{0.51}P$ でさえも観測することが困難であることを理論計算から求めた振動子強度によって明らかにした。
- (4) 各光学フォノンモードの強度がどのバイナリボンド成分からの寄与に支配的であるかを理論的に求め、その構成成分を明らかにした。特に TO_2 フォノンは GaP-like と InP-like モードとの強い混成を示すことを明らかにした。

第5章 InGaAsP/GaAs の微細構造の評価

観測した $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$ のラマンスペクトルの非対称なブロードニングに着目し、その形状と結晶内部の微視的構造を LO フォノンの半値半幅を解析することにより評価した。また、基板の差違によるフォノンの空間的な広がり（相関長）の相違を比較考察した。その結果、以下のことが示された。

- (1) GaAs-like LO および GaP-like LO フォノンのブロードニング現象は PL 測定の結果と一致し、非混和領域において顕著となることを示した。
- (2) 微視的クラスタのサイズ（領域）をガウス分布として与え、選択則の緩和を考慮した Spatial Correlation(SC)モデルを適用することにより、GaP-like LO と GaAs-like LO フォノンの相関長を推定した。その結果、成分割合がほぼ等しい組成域($y \doteq 0.5$)において、GaAs-like モードの相関長は GaP-like モードのそ

れよりも短くなることを示した。すなわち、ブロードニングは GaAs モードでより顕著になることを示した。

- (3)基板の差違による混晶の安定化の効果を考察した。その結果、(111)A GaAs 基板上の成長層の半値半幅は(100)GaAs 面上に成長した試料のそれよりも狭く、その差は非混和領域、すなわち、 $0.1 < y < 0.5$ で顕著となることを示した。これは PL、X 線回折測定などの実験結果から報告されているように「成長層と基板との間の格子不整合による歪エネルギーが、(111)面上の成長層の非混和性を抑制させる」ことを示す結果と一致する。
- (4)混晶における分散曲線に関して、バルク状態における 2 元化合物半導体の分散曲線を SC モデルに適用することの妥当性を議論し、定性的な議論をするためには、それを十分に使用してもよいことを示した。

第6章 非混和領域における InGaAsP/InP の微細構造の評価

(100)InP 基板上で非混和領域となる組成に異なる 2 つの温度で LPE 成長させた $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ エピタキシャル膜のラマンスペクトルを測定し、第5章と同様に SC モデルを適用して GaAs-like LO フォノンの半値半幅および相関長を推定評価した。また、GaAs-like および InAs-like LO フォノンの非対称なブロードニングの組成依存性を成長温度の差違に照らして解析した。その結果、以下のことが示された。

- (1)成長温度 $T_g=636^\circ\text{C}$ の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ における GaAs-like LO フォノンの半値半幅は、 $T_g=655^\circ\text{C}$ の場合のそれと比較して、同一組成においてより広く、フォノンの相関長もわずかに短くなることを示した。すなわち、より低温の試料において非混和性の影響が強くなり、フォノンの寿命が短くなることを示した。
- (2)より低温($T_g=636^\circ\text{C}$)で成長した試料の一部について、InAs-like LO フォノンの低エネルギー側に顕著なブロードニングが観測され、それら試料の組成は理論的に予想される非混和領域とよく一致することを示した。一方、成長温度がわずか 19°C 高い試料では、特異な変化は見られなかった。
- (3)TO モードの振動子強度 ρ_i を第4章と同様の方法で理論的に解析、評価した。その結果、InAs-like LO フォノンの低エネルギー側に現れたブロードニングは非混和性によって引き起こされた結晶の構造変化が原因で観測された、InAs-like TO フォノンによるものであることを示した。

第7章 InGaAsP/InP のラマン線強度の評価

第6章で観測した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /InP の InAs-like LO フォノンモードのブロードニングの原因を明らかにするため、非混和領域の試料を含む全組成域における全 LO フォノンモードのピーク強度と積分強度とを解析し、主に構成原子の相対密度とブロードニング効果との関係を議論した。その結果、以下のことが示された。

- (1) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /InP における全ての LO フォノンモードの積分強度をピーク強度と同様に、対応するバイナリボンドの相対密度に照らし合わせて評価した。その結果、積分強度は混晶中のボンド密度（二元化合物成分の割合）で十分に説明できることを示した。他方、ピーク強度はスペクトルのブロードニングに支配され、必ずしもボンド密度を反映し得ないことを示した。
- (2) また、隣原子が砒素原子で置き換わっても、LO フォノンモードのブロードニングにはわずかしかな影響を及ぼさないのに対して、ガリウムがインジウムで置き換わると、ピーク強度は顕著な影響を受けることを示した。
- (3) その原因として、対応する光学フォノンエネルギーの差、およびバイナリボンドのボンド長の差が関係することを示した。
- (4) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ /InP の PL スペクトルでブロードニングが増大した試料でさえも、ラマンスペクトルには相分離などの証拠となるような顕著な変化は観測されないことを示した。すなわち、GaAs あるいは InP 基板上へのエピタキシャル成長を行う限り、非混和領域であっても相分離までは生じにくく、非混和性は巨視的な影響を及ぼす程度にとどまり、微視的な結晶性は保たれることを示した。

最後に、本研究において残された問題点と今後の展望について述べる。

1) 成長条件および成長方法の違いがフォノンモードに及ぼす影響

本研究で使用した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ は、全て LPE 成長法により作製した。今後、LPE 法とは成長機構が異なる MOVPE、MBE 法などで作製した試料との結晶性の比較をフォノンスペクトルの形状あるいは強度などと照らし合わせて評価したい。また、理論モデルを適用して各成長法における混晶の微視的クラスタの平均サイズについて評価し、その差異を研究することも興味深い。

2) 他の評価手段での微視的な非混和性の評価

一部の試料は EPMA 測定などを行い、固相組成を評価した。それらは PL および XRD 測定から決定した組成とほぼ一致した。より高分解能、微視的な測定手段で評価ができれば、本研究で得られたラマン散乱による結果と比較検討し、考察することが可能になると思われる。

3) 電場、温度、圧力など外部環境の変化による解析評価

これまで単原子結晶 Si や三元混晶 InGaP、InGaAs などについて熱処理や圧力などを印加した場合のラマンスペクトルが調べられており、フォノンモードのシフトやブロードニングなどが観測されている。しかし、四元混晶となるとわずかであり、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ に関してはほとんど見当たらない。どのモードが外力の影響を受けやすいのかを調べるだけでなく、格子変形による対称性の緩和によって観測される可能性のある縮退モードの分裂などを評価することは興味深い。

4) 他の混晶材料への理論モデルの適用

本研究で用いた理論モデルは、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 混晶に関して実験値とよく一致し、十分に説明できた。このモデルを適用し、例えば、AlGaIn や InGaIn などの青色系窒化物混晶半導体の光学フォノンの組成依存性を実験データと照らし合わせながら理論的に解析評価を行いたい。これまでこれらの材料に関して、理論的に示唆されるフォノンの存在は基板のスペクトルに埋もれていると考えられ、実験データに関してはまだ不明な点が多い。さらにウルツ鉱型および閃亜鉛鉱型による結晶構造の違い、あるいは基板材料がフォノンに及ぼす影響なども評価してみたい。特に InGaIn などのラマン散乱に関する研究は少なく、その詳細な研究は意義深く、興味深い。

最近の InGaAsP / InP 系に関する研究は、MOVPE 法などによる量子井戸構造をもつ高効率 LD の作製、特に歪量子井戸 LD の開発を中心にさらに量子化を高次に進めた量子細線 LD、量子ドット LD などの実用化、あるいは APD、PIN フォトダイオードなどの受光素子の高性能化に向けて精力的に進められている。すでに述べたように半導体の諸物性は微細構造にきわめて敏感であり、今後より詳細な結晶構造評価の要求は高まるであろう。本研究で得られた知見が、それら量子効果デバイスの性能

評価などに有効な指針を与えることを期待したい。

以上、四元混晶半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の性質と評価について主にラマンスペクトルを測定、解析することにより行い、その結果をまとめた。また残された課題と今後の展望を述べた。ラマンスペクトルにはフォノン以外に、自由キャリアが関係するプラズモン-LO フォノンカップリングモードやドナー、アクセプタに束縛された電子の電子遷移に関する電子ラマン散乱など物質中のほぼ全ての素励起を反映した散乱が観測される。これらのスペクトル測定は半導体の電気的特性を評価する上でも重要である。最近は感度の非常に高いマルチチャンネル検出器が普及してきており、これまで信号が微弱で検出が難しかった表面吸着物や数原子層オーダーの超薄膜の測定が可能となってきた。今後は、ラマン散乱も電子ビーム、イオンビームを用いた解析と並んで、数原子層オーダーの表面の常用評価手段になると考えられる。また、CCD のような二次元検出器とそれに適した分光システムが急速に開発されてきており、二次元ラマン像の測定が短時間で行えるようになってきた。このラマンイメージングが容易に行えるようになれば、ラマン測定による材料評価解析はさらに新しい発展を遂げるに違いない。

謝辞

本研究の遂行並びに本論文の作成にあたり、一つ一つ終始御親切なご指導とご鞭撻を賜りました名古屋大学工学部教授工学博士澤木宣彦先生に心から感謝の意を表します。澤木宣彦先生には本研究テーマに関するきっかけを直接与えて頂いたばかりでなく、平成3年5月から平成4年2月にかけて筆者が文部省派遣内地研究員として名古屋大学工学部旧赤崎・澤木研究室でお世話になったときからこれまで研究に関する手ほどき、取り組み姿勢、研究の面白さ、奥深さなど御体験を交えての興味深い貴重なお話としてご教授頂きました。

本論文をまとめるにあたり、数々の有益なご教示を頂きました名古屋大学工学部教授工学博士早川尚夫先生並びに同教授工学博士水谷孝先生に心より感謝の意を表します。並びにこのような機会を与えて頂きご尽力賜りました豊田工業高等専門学校校長工学博士鬼頭幸生先生に深甚なる感謝の意を表す次第です。

本研究を進めるにあたり、研究開始当初より熱心なご指導とご教示をして頂き励まして下さった名城大学理工学部教授工学博士赤崎勇先生、三重大学工学部教授工学博士平松和政先生、中部大学工学部助教授工学博士後藤英雄先生、並びに名古屋大学工学部助手工学博士田中成泰先生に深く感謝致します。特に本研究で使用した試料の多くは田中成泰先生が作製されたものであり、ここに記すとともにあらためて御礼申し上げます。

また、本研究で使用した試料の一部は共同研究者の住友電気工業株式会社オプトエレクトロニクス研究所半導体光デバイス研究部主査猪口康博氏からご提供頂いたものであり、ここに記すとともに厚く御礼申し上げます。

内地研究員として名古屋大学工学部旧赤崎・澤木研究室でお世話になっていたとき、有益なご教示とご指導を頂いた名城大学理工学部助教授工学博士天野浩先生並びに豊田中央研究所工学博士伊藤健治氏に深く感謝致します。

研究上の質問、相談、あるいは私的な悩みなどを快く聞き入れて下さり、さらに EPMA 測定や SEM 像の撮影などに関して便宜を図って頂いた名古屋大学工学部助手工学博士山口雅史先生、同助手工学博士安亨洙先生並びに名古屋大学工学部技官田村茂氏に深く感謝致します。有益なご討論、ご助言、並びにご協力を頂きまし

た名古屋大学工学部歴代の澤木研究室諸氏に深謝致します。特に元名古屋大学大学院博士課程杉本亮氏（現(株)フジクラ）と現同博士課程3年勝野元成氏、現同博士課程2年川口靖利氏には実験に関するご協力のみならず、精神面で大きな安らぎを与えて頂きました。

日頃から惜しみないご援助とご協力を頂き励まして下さった豊田工業高等専門学校電気工学科教授学術博士長谷亘康先生、同工学博士梶田省吾先生、同工学博士後田澄夫先生、同助教授工学博士塚本武彦先生、同情報工学科講師工学博士安藤浩哉先生、並びに電気工学科、情報工学科、一般学科教職員各位に対して心から感謝の意を表します。また、実験並びに論文作成にご協力頂いた歴代の豊田工業高等専門学校長谷研究室の諸氏に深く感謝致します。

最後に、研究生活を温かく見守り、援助してくれた家族、父昇三、母妙子、弟尊紀、幸宏、また、義父鈴男、義母和久子、義弟泰寛、義妹知子、義祖母ふゆと生前励ましてくれた祖父母藤次郎ととよ乃に感謝します。そして研究生活を理解し、いつも励まし支えてくれた妻知津と息子雅大に感謝します。

本研究に関する発表

【1】発表論文

	論文題目	発表雑誌等の名称 巻号、発表年及び頁	著者
1	Raman Scattering of InGaAsP Lattice-Matched to GaAs in the Region of Immiscibility	Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) pp. 2718-2721.	T.Sugiura N.Hase H.Goto S.Tanaka K.Hiramatsu N.Sawaki I.Akasaki
2	Raman Scattering Study of TO Phonon Modes in InGaAsP/GaAs	Semicond. Sci. Technol. 9 (1994) pp. 1800-1804.	T.Sugiura N.Hase H.Goto K.Hiramatsu N.Sawaki
3	Raman Scattering Study of the Immiscible Region in InGaAsP Grown by LPE on (100) and (111) GaAs	J. Electronic. Materials. 25 (1996) pp. 695-699.	T.Sugiura N.Hase K.Hiramatsu N.Sawaki
4	Raman Scattering Study of InGaAsP Quaternary Alloys Grown on InP in the Immiscible Region	Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) pp. 544-549.	T.Sugiura N.Hase Y.Iguchi N.Sawaki
5	Raman Intensity of Phonon Modes in InGaAsP Quaternary Alloys Grown on (100) InP in the Region of Immiscibility	Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) No.2B (in press)	T.Sugiura N.Hase Y.Iguchi N.Sawaki

【2】学会講演

国際会議

	論文題目	発表雑誌等の名称 巻号、発表年及び頁	著者
1	Raman Scattering Study of the Clustering Phenomena in InGaAsP Grown by LPE on (100) and (111) GaAs	Proc. 7th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (1995) pp.115-118.	T.Sugiura N.Hase K.Hiramatsu N.Sawaki
2	Study of Raman Intensities of TO Phonon Modes of InGaAsP Quaternary Alloys Grown on InP in the Immiscible Region	Proc. 10th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (1998) pp. 529-532.	T.Sugiura N.Hase Y.Iguchi N.Sawaki

研究会報告

	題目	発表年	著者
1	InGaAsP 四元混晶のラマン散乱測定	第 34 回半導体エレクトロニクス研究会 34-1 (1992.7.22)	杉浦藤虎 長谷亘康 後藤英雄 田中成康 澤木宣彦 赤崎 勇

応用物理学会

	題目	発表年	著者
1	InGaAsP/GaAs のラマン散乱	第 39 回応用物理学関係 連合講演会 31a-S-8 (1992.3.31)	杉浦藤虎 後藤英雄 田中成康 澤木宣彦 赤崎 勇
2	InGaAsP/GaAs のラマン散乱(II)	第 40 回応用物理学関係 連合講演会 29p-G-11 (1993.3.29)	杉浦藤虎 長谷亘康 後藤英雄 田中成康 澤木宣彦

3	InGaAsP/GaAs のラマン散乱(III)	第 64 回応用物理学関係 連合講演会 28a-SZM-7 (1993.9.28)	杉浦藤虎 長谷亘康 後藤英雄 田中成康 澤木宣彦
---	--------------------------	---	--------------------------------------

電気関係学会

	題目	発表年	著者
1	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ のラマン散乱	平成四年度電気関係学会 東海支部連合大会 271 (1992.10.16)	杉浦藤虎 鈴木智博 長谷亘康 後藤英雄 田中成康 澤木宣彦 赤崎 勇
2	InGaAsP における GaP-及び InP-like フォノンモードの振舞い	平成五年度電気関係学会 東海支部連合大会 297 (1993.10.1)	杉浦藤虎 佐藤栄一 長谷亘康 後藤英雄 田中成康 澤木宣彦
3	ラマン分光法による InGaAsP/GaAs の TO フォノンモードに関する研究	平成六年度電気関係学会 東海支部連合大会 301 (1994.10.17)	杉浦藤虎 中條 誠 長谷亘康 後藤英雄 田中成康 澤木宣彦
4	InGaAsP の微細構造の評価	平成七年度電気関係学会 東海支部連合大会 296 (1995.9.21)	杉浦藤虎 天池武司 長谷亘康 田中成康 澤木宣彦
5	InGaAsP/InP の微細構造の評価に関 する研究	平成八年度電気関係学会 東海支部連合大会 288 (1996.10.15)	杉浦藤虎 下川 毅 長谷亘康 澤木宣彦

6	InGaAsP/InP のラマン散乱に関する研究	平成九年度電気関係学会 東海支部連合大会 302 (1997.9.30)	杉浦藤虎 下川 毅 長谷亘康 澤木宣彦
7	非混和領域における InGaAsP/InP のラマン線強度の評価	平成十年度電気関係学会 東海支部連合大会 295 (1998.9.21)	杉浦藤虎 三輪竜郎 長谷亘康 澤木宣彦

関連する発表

【1】研究紀要

	論文題目	発表雑誌等の名称 巻号、発表年及び頁	著者
1	半導体デバイスの熱抵抗評価手法に関する検討	豊田工業高等専門学校 第 25 号 (1992) pp.33-38	杉浦藤虎 安藤浩哉 塚本武彦 長谷亘康
2	エリプソメトリによる薄膜定数測定の一考察	豊田工業高等専門学校 第 26 号 (1993) pp.23-30	杉浦藤虎 安藤浩哉 塚本武彦 長谷亘康

【2】学会講演

研究会報告

	題目	発表年	著者
1	特徴と標本のサイズに関する考察	電子通信学会パターン認識・理解研究会技術報告 PRU86-14 (1986.6.20)	竹下鉄夫 杉浦藤虎 木村文隆 三宅康二
2	サンプル数と識別関数の識別率との関係	電子情報通信学会パターン認識・理解研究会技術報告 PRU88-24 (1988.6.17)	杉浦藤虎 木村文隆 鶴岡信治 三宅康二

電気関係学会

	題目	発表年	著者
1	マハラノビス距離の主軸成分の推定誤差に関する考察	昭和六十一年度電気関係学会東海支部連合大会 566 (1986.9.20)	杉浦藤虎 竹下鉄夫 木村文隆 三宅康二
2	識別関数の識別率とサンプル数との関係	昭和六十二年度電気関係学会東海支部連合大会 548(1987.9.20)	杉浦藤虎 木村文隆 鶴岡信治 三宅康二
3	サンプル数と識別関数の識別率との関係 (2)	昭和六十三年度電子情報通信学会春季全国大会 D-445 (1988.3)	杉浦藤虎 木村文隆 鶴岡信治 三宅康二
4	母集団の固有値構造が識別関数の識別率に与える影響について	昭和六十三年度電気関係学会東海支部連合大会 882(1988.9.21)	杉浦藤虎 木村文隆 鶴岡信治 三宅康二
5	PN接合デバイスの熱抵抗評価に関する考察	平成元年度電気関係学会東海支部連合大会 326 (1989.10.3)	杉浦藤虎 藤原竜一 中條 誠 長谷亘康
6	PN接合デバイスの熱抵抗測定システムの構築	平成二年度電気関係学会東海支部連合大会 335 (1990.10.20)	杉浦藤虎 中條 誠 春原照弘 長谷亘康
7	エリプソメトリによる薄膜定数測定の一検討	平成三年度電気関係学会東海支部連合大会 665(1991.11.29)	杉浦藤虎 長谷亘康