

圧電素子光熱分光法による半導体薄膜の評価

碓 哲 雄・福山 敦彦*

Investigation of Semiconductor Thin Films by Means of a Piezoelectric Photothermal Spectroscopy

Tetsuo IKARI and Atsuhiko FUKUYAMA

Although the electron nonradiative transition is a dominant and an important optical process in semiconductors, it is usually difficult to detect this process by using conventional techniques. Considerable advantage of the newly developed piezoelectric photothermal spectroscopy (PPTS) is that it enables to monitor directly the nonradiative pathways of photoexcited electrons. Another advantage of the PPTS technique is its high sensitivity for the transparent sample with very thin or very low absorption coefficient. Thanks to this ability, we have succeeded in studying electron nonradiative transitions in the epitaxial thin films, such as AlGaAs/GaAs heterostucture and GaInNAs single-quantum-well structure samples. Present experimental results show that the PPTS technique is a unique and powerful tool for investigating the optical properties of semiconductor thin films.

Key words: piezoelectric photothermal spectroscopy, nonradiative electron transitions, semiconductor thin layers

近年の半導体電子デバイスの高機能化・高効率化の背景には、ナノテクノロジーを駆使した半導体量子構造作製技術の急速な発展によるところが大きい。したがって、これら素子の製造プロセス中に、あるいはデバイスとして作製された後も、その物性および性能を適切に評価する方法の開発が必要である。現在、半導体薄膜材料評価に用いられている電気的および光学的物性評価法は、従来のバルク材料に対する評価法をそのまま流用した手法が主であり、ナノメートルオーダーの超薄膜など材料が量子力学的構造になればなるほど、より精度の高い新たな観点からの評価技術が必要になっている。

半導体薄膜材料の物性を評価するための重要な実験手法に、光吸収の波長依存性（光吸収スペクトル）の測定がある（図1）。入射光と透過光の比を測定する従来の方法では、その対象薄膜の薄さのため入射光のほぼすべてが透過してしまい、事実上の測定が困難である。これにかわる評

価法として、図1に示すような、光吸収によって励起された電子の発光を伴う（輻射）電子再結合を測定するフォトルミネセンス（photoluminescence: PL）法や、表面光反射の変調成分を測定するフォトリフレクタンス（photo-reflectance: PR）法が用いられている。しかしながら、いずれも光吸収の閾値はわかるものの、光吸収スペクトルの形状、すなわちバンドの電子状態密度はわからなかった。加えて、PLおよびPR法は最表面あるいは試料表面から数層までしか測定対象にできず、深さ方向の分解能はない。そのため、半導体薄膜材料のPLおよびPR評価では1層ごとに成長と測定が繰り返行われているが、今後次々と登場してくるであろう量子構造半導体デバイスでは、各層すべてを成長させてはじめてそのデバイス特性が具現化するものであり、当然ながらPLやPR法では測定できなくなる。さらに、これら光そのものを検出する評価法では、検出器の波長依存性にも大きく左右される。

宮崎大学工学部電気電子工学科（〒889-2192 宮崎市学園木花台西 1-1） *E-mail: a-fukuyama@cc.miyazaki-u.ac.jp

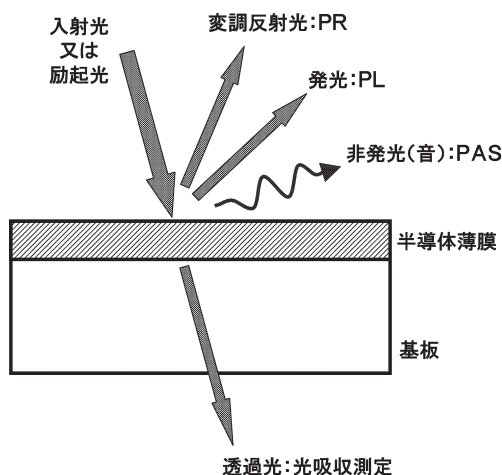


図1 各種光学的評価法の関係。

これらの問題を解決するために、筆者らは従来の測定法では測定困難な、発光を伴わない（非輻射）電子遷移に注目した。非輻射電子遷移は半導体における支配的な遷移過程であるため、これを半導体薄膜材料の光学的特性評価に応用できる。非輻射電子遷移の測定は、そのときに試料内に放出された格子振動、つまりフォノン（熱）を検出することで行う。この熱の検出を利用する方法は、光吸収測定法や PL 法など従来の光を直接検出する光学的評価法と異なり、散乱光の影響や光検出器の波長特性の影響を受けないため、高感度の物性評価法としての利用が期待できる。また、半導体電子デバイスにおけるデバイス特性の劣化を大きく支配するものは電子の非輻射再結合であるため、これを測定し、そのメカニズムを解明することはデバイス性能のさらなる向上には不可欠である。

非輻射電子遷移過程の検出を利用した評価法として、光音響分光（photoacoustic spectroscopy: PAS）法が知られていた¹⁾。これは、非輻射電子遷移によって結晶中に発生した熱を、試料周辺気体に伝わる音響波としてマイクロフォンで検出する手法である。このマイクロフォン PAS 法を半導体材料に適用した例としては、GaP, ZnS, および CdS の基礎吸収端測定²⁾ や、研磨および化学エッチングによる GaAs 表面状態の変化測定³⁾ がある。しかしながら、これまで PAS 法による半導体薄膜の光学的特性を評価した報告はない。この大きな理由は、PAS 法の測定感度不足にある。さらに、信号伝達媒体として周辺気体が不可欠なため、低温測定に必要な真空中での測定ができないことは、半導体評価手法としては大きな欠点であった。

筆者らは、新たな観点から、圧電素子光熱変換分光（piezoelectric photothermal spectroscopy: PPTS）法を開発し⁴⁾、PPTS 法が非輻射電子遷移検出による高感度な光学

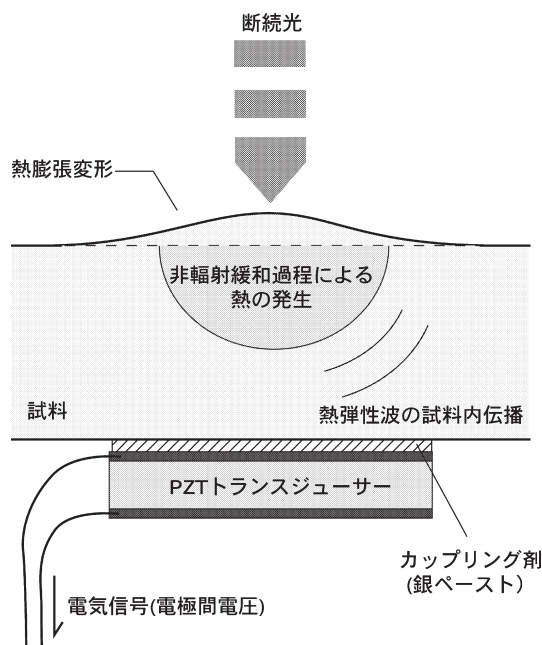


図2 PPTS法による非輻射電子遷移の検出原理。

的特性評価法として高い可能性をもつことを実証してきた。この解説では、筆者らが現在取り組んでいる、PPTS法を用いた半導体薄膜材料の光学的特性評価について紹介する。

1. PPTS法の測定原理と測定手順

図2に、PPTS法による非輻射電子遷移信号の検出原理を示す。サンプルに断続光を照射すると、非輻射電子遷移によって発生した熱が、断続光周波数と同期した熱弾性波としてサンプル内部を伝播する。PPTS法は、この熱弾性波をサンプル裏面に直接取り付け付けたPZT（ジルコン酸チタン酸鉛系圧電セラミック）トランスジューサーで検出する非破壊評価法である。また、真空中での測定が行えるため、低温（～液体ヘリウム温度）でも測定できる特徴を有する。

図3に、PPTS測定装置概略図を示す。まずはじめに、適度な大きさに切り出したサンプルの裏面にカップリング剤（銀ペーストなど）を用いてPZTを直接接着させ、クライオスタット内部に設置する。その後、分光器を介して得られた任意波長の光（検出光）をサンプル表面に照射し、PPTS信号の検出光波長依存性（PPTSスペクトル）を取得する。PZTの検出感度に波長依存性がないことから、PPTS信号は光源ならびに分光器の波長依存性のみに依存し、検出光300～5000 nmの幅広い波長範囲でのスペクトル測定が可能である。低温測定の場合には、液体窒素などの寒剤をクライオスタット内に注入することでサンプル

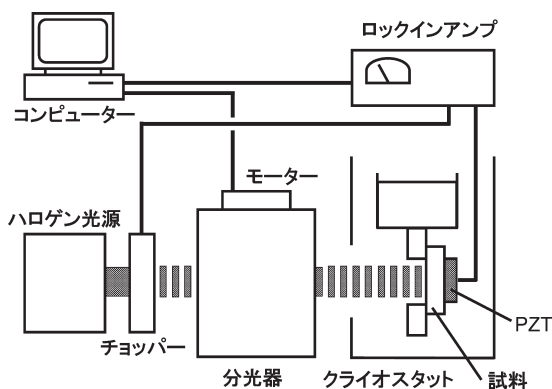


図3 PPTS 測定装置の概略図。

を冷却し、室温と同様の手順で PPTS スペクトルを測定できる。

2. 測定結果

2.1 化合物半導体ヘテロ構造 AlGaAs/GaAs の評価⁵⁾

三元化合物半導体 AlGaAs と GaAs の格子不整合は最大でも 0.12% とわめて小さく、それゆえ GaAs 基板上に AlGaAs をエピタキシャル成長させたヘテロ構造では、基板と薄膜の界面でほとんど結晶欠陥が発生せず、非常に品質のよい界面が形成される。格子整合を保ったまま、自由に Al 組成比を変えることができることから、電界効果トランジスタ (MESFET) や高電子移動度トランジスタ (HEMT)、ヘテロバイポーラトランジスタ (HBT) など実用レベルの電子デバイスはもとより、新しいヘテロ構造や先端的な半導体デバイスが、この AlGaAs/GaAs を使って実現されることが多い。AlGaAs/GaAs ヘテロ構造で問題となるのは、GaAs 基板中の EL2⁶⁾ や AlGaAs 薄膜中の DX センター⁷⁾ といった固有欠陥準位の存在である。EL2 はバンドギャップほぼ中央に深いドナー準位を形成している As 起因の欠陥準位で、一方の DX センターはドナー性不純物と結晶欠陥の複合体からなる欠陥準位である。これら欠陥準位は電子捕獲中心として働き、デバイス動作の不安定性を引き起こすため、適切な密度制御が不可欠である。欠陥準位を介した電子遷移では、非輻射遷移が支配的に起こることから、筆者らは PPTS 法による AlGaAs/GaAs ヘテロ構造試料の評価を行った。

測定に用いたサンプルは、半絶縁性 GaAs 基板上に有機金属気相エピタキシャル (MOVPE) 法で成長させた、膜厚 $1\ \mu\text{m}$ の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ エピタキシャル薄膜で、Al 組成比 x は 0.22, 0.28, 0.5 の 3 つを用意した。サンプルと検出器の測定配置は図 4 の挿入図に示した。検出光はバンドギャップエネルギー (E_g) の大きな AlGaAs 薄膜側から入射

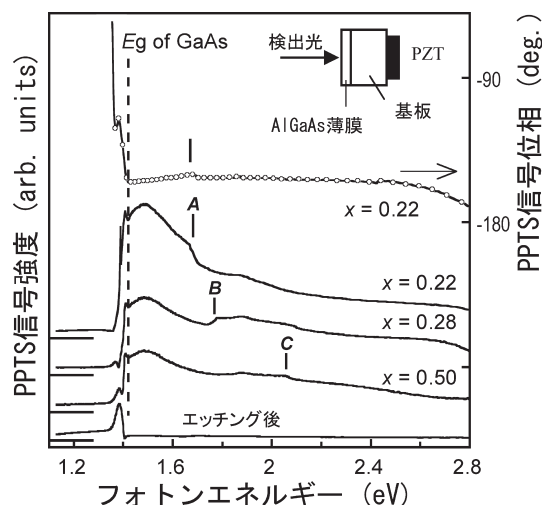


図4 室温における $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ヘテロ構造サンプル ($x=0.22, 0.28, 0.5$) の PPTS 強度スペクトル (文献 5)。図にはまた、化学エッチングによって基板のみとなったサンプルの PPTS スペクトルと、Al 組成比 $x=0.22$ の場合の PPTS 位相スペクトルも示した。

し、GaAs 基板側に PZT を取り付けた。

図 4 に、室温における $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ヘテロ構造サンプル ($x=0.22, 0.28, 0.5$) の PPTS 強度スペクトルを示す。検出光の光子エネルギー ($h\nu$) が増加すると、PPTS 信号強度はすべての試料において、GaAs 基板の E_g に相当する約 1.4 eV で急激な増加を示した。 $h\nu$ がさらに増加すると、Al 組成比が異なる試料に対してそれぞれ 1.68 (A 点)、1.76 (B 点) および 2.05 eV (C 点) において、PPTS 信号強度の顕著な変化が観測された。これらは、Al 組成比 x の増加によって高エネルギー側へシフトしていることがわかる。

図 4 にはまた、AlGaAs 薄膜を化学エッチングによって除去し、GaAs 基板のみとなったサンプルの PPTS スペクトルも示した。このスペクトル形状は以前筆者らが報告した GaAs バルクサンプルの PPTS スペクトル形状⁸⁾ と一致していることから、今回の化学エッチングによって、AlGaAs 薄膜が完全に除去されたことがわかる。したがって、GaAs の E_g 以上の領域 ($h\nu > 1.4\ \text{eV}$) で観測された 3 つの変化点を含む PPTS 信号は、AlGaAs 薄膜に起因する非輻射電子遷移による信号と結論づけられる。AlGaAs の E_g の Al 組成比依存性の式⁹⁾ から E_g を見積もったところ、 $x=0.22, 0.28, 0.5$ に対してそれぞれ $E_g=1.68, 1.76, 2.07\ \text{eV}$ となり、これらは PPTS スペクトルに観測された変化点と非常に一致を示している。

Al 組成比が $x=0.22$ の場合の PPTS 位相スペクトル (図 4, 白丸) においても、GaAs 基板の E_g 付近で大きな位

相遅れが観測され、さらに高エネルギー側において、PPTS 強度スペクトルにみられた変化点 (A 点) と同じ位置でさらなる位相遅れが観測された。PPTS 位相信号は、信号源である熱の発生位置と、それが試料裏面に直接取り付けられた PZT に伝わるまでの伝播を反映する。検出光 $h\nu$ が GaAs の E_g 以下の場合、検出光のほとんどがサンプルを透過し、信号源はサンプル全体である。検出光のエネルギー $h\nu$ が増加して GaAs の E_g 付近になると、光吸収係数の急激な増加によって、入射した検出光のほとんどが GaAs 基板の光照射面数 μm 内で吸収される。これによって信号源が試料全体から基板光照射面側へ急激に移動し (検出器から遠ざかる)、これを反映して PPTS 位相信号が大きく遅れる。このとき、検出光 $h\nu$ が AlGaAs の E_g よりも小さいため、AlGaAs 薄膜は透明な窓として振る舞う。検出光 $h\nu$ がさらに増加し、AlGaAs 薄膜の E_g 付近になると、AlGaAs 薄膜内で光吸収が始まる。つまり、信号源が再び検出器から遠ざかる方向へ移動することになり、これは PPTS 位相信号のさらなる遅れ (A 点) として観測される。このように、PPTS 法を用いることで、半導体薄膜材料の E_g を非破壊かつ簡便に見積もることができる。

AlGaAs/GaAs の PPTS スペクトルにおける GaAs 基板中 EL2 の影響を明らかにするために、EL2 フォトクエンチ効果を利用した測定を行った。EL2 フォトクエンチ効果とは、100 K 以下の低温において波長 $\sim 1\mu\text{m}$ の光 (クエンチ光) を照射すると EL2 の電気的・光学的特性が消失する効果であり、PPTS 法でも同効果が観測されている¹⁰⁾。試料を 80 K まで冷却し、クエンチ光照射前後の PPTS スペクトルを測定したところ、AlGaAs の E_g 以上の領域で PPTS 信号強度が大きく減少した。これは図 5 のバンド図を用いて、以下のように説明できる。AlGaAs の E_g 以上の光照射で AlGaAs 薄膜内には電子-正孔ペアが形成され、ヘテロ接合界面に存在する拡散電位によって、発生した自由電子は基板側へ、正孔は反対方向へドリフトされる。基板側へドリフトした自由電子はイオン化した EL2⁺ と再結合し、これによって PPTS 信号が発生する。もし EL2 フォトクエンチ効果によって EL2 が消失すれば、基板側へドリフトしてきた自由電子は EL2 と再結合することはなく、結果として PPTS 信号強度の減少を引き起こす。本研究により、AlGaAs/GaAs の光学電子遷移に GaAs 基板中 EL2 が大きく関与していることがわかった。また、EL2 濃度が 10^{16} cm^{-3} 程度と低濃度にもかかわらず非常に大きな PPTS 信号が観測されたことから、拡散電位や界面準位の影響も考慮すべきことが示唆された。より詳細な解析は現在進行中である。

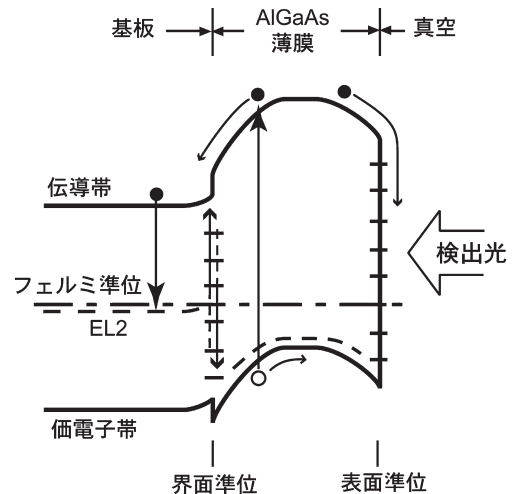


図 5 AlGaAs/GaAs ヘテロ構造試料のバンド図。

2.2 化合物半導体量子井戸構造 GaInNAs-SQW の評価^{11,12)}

近年の情報通信技術の飛躍的發展を担っているものに、光ファイバーがある。光ファイバーの伝送損失は 1.3 あるいは $1.5\mu\text{m}$ の波長領域で最も小さくなることから、この波長領域における高輝度発光デバイスの開発が盛んに行われており、微量の窒素を導入した希薄窒化物 III-V 化合物半導体 GaInNAs が注目されている。最近では、単一あるいは多重量子井戸構造をもつ発光ダイオード (LED) やレーザーダイオード (LD) が開発され、さらなる発光効率向上を目指している。このような量子効果を利用したデバイスにおいては、膜厚がナノメートル以下の良質な超薄膜を製膜することが重要で、同時に評価技術の向上も不可欠である。そこで筆者らは、PPTS 法を GaInNAs 単一量子井戸 (single quantum well: SQW) に適用し、その光吸収スペクトルの測定を行った。

測定に用いたサンプルは、GaAs 基板上に固体ソース分子線エピタキシー (SS-MBE) 法で作製した GaInNAs-SQW である。検出光は、前節の AlGaAs/GaAs ヘテロ構造サンプルの場合と同様に、 E_g の大きな GaAs 基板側から入射し、PZT は GaInNAs-SQW 側に直接取り付け、クライオスタット内に設置した。

図 6 に、井戸幅 3~10 nm の超薄膜 GaInNAs-SQW の室温での PPTS スペクトルを示す。すべての試料の PPTS スペクトルにおいて、低エネルギー側に顕著なピーク (例えば井戸幅 10 nm では 0.98 eV) と、それに続く階段状の PPTS 信号が観測された。GaAs ならびに GaInNAs の有効質量を用いて井戸内で量子化されたエネルギー準位 (サブバンド) を計算し、実験結果と比較したところ、最も低

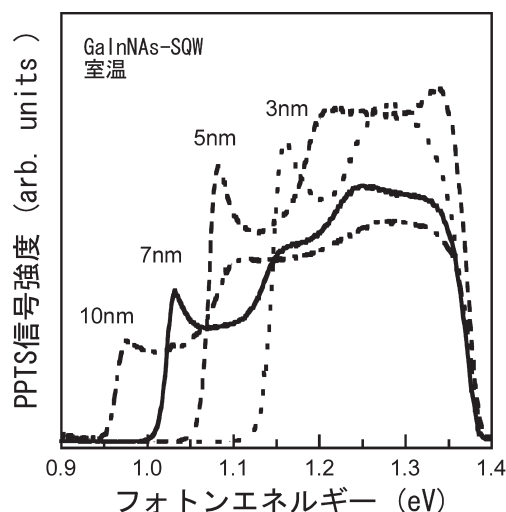


図6 室温における各井戸幅 (3, 5, 7, 10 nm) の超薄膜 GaInNAs-SQW の PPTS スペクトル (文献 11)。

エネルギー側の顕著なピークは、伝導帯および価電子帯それぞれの第1サブバンド間の励起子吸収による PPTS 信号であることがわかった。さらに、それに続く階段状の PPTS 信号は、第1および第2サブバンドの階段状の状態密度を反映していることが明らかとなった。このように量子力学の教科書でしかみられないような状態密度を反映した光吸収スペクトルを測定することに成功したため、励起子吸収成分の明確な分離が可能になり、これまでできなかった励起子結合エネルギーの議論を詳しく行うことができた。このような超薄膜で光吸収スペクトルを測定できたのは世界ではじめてであり、PPTS 法がきわめて有効な実験手法となることが示された。

非輻射電子遷移過程は、半導体における支配的な電子遷移過程である。そのため、同過程を半導体材料の物性評価に応用できる可能性がある。筆者らは、新たな観点から、材料中の非輻射電子遷移過程を高感度に測定できる PPTS 法を開発し、従来困難であった低温測定および非破壊測定を可能とする半導体薄膜材料評価手法を確立した。その有用性は、半絶縁性 GaAs 材料中欠陥準位の高感度検出¹⁰⁾や、今回紹介した数 nm の超薄膜 GaInNAs-SQW の

光吸収スペクトル測定^{11,12)}をもって示されており、今後次々と登場してくるであろう量子構造半導体材料の高感度評価手法として大変期待できる。

文 献

- 1) 澤田嗣郎編：光音響分光法とその応用—PAS（学会出版センター，1982）。
- 2) A. Rosencwaig: "Photoacoustic spectroscopy," *Anal. Chem.*, **47** (1975) 592-602.
- 3) 徳本洋志，石黒武彦：“マイクロフォン検出による半導体の光音響信号”，*応用物理*，**50** (1981) 1093-1097.
- 4) T. Ikari and A. Fukuyama: "Nonradiative investigation of impurity and defect levels in Si and GaAs by piezoelectric photoacoustic spectroscopy (PPAS)," *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology, Volume IV: Semiconductors and Electronic Materials*, ed. A. Mandelis and P. Hess (SPIE Press, Washington, 2000) pp. 145-174.
- 5) A. Fukuyama, H. Fukuhara, S. Tanaka, A. A. Memon, K. Sakai, Y. Akashi and T. Ikari: "Piezoelectric photothermal study of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ epitaxial layer ($x=0.22, 0.28$, and 0.5) grown on semi-insulating GaAs substrate," *J. Appl. Phys.*, **90** (2001) 4385-4391.
- 6) J. C. Bourgoin, H. J. von Bardeleben and D. Stiévenard: "Native defects in gallium arsenide," *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) R65-R91.
- 7) P. M. Mooney: "Deep donor levels (DX centers) in III-V semiconductors," *J. Appl. Phys.*, **67** (1990) R1-R26.
- 8) T. Ikari, K. Miyazaki, A. Fukuyama, H. Yokoyama, K. Maeda and K. Futagami: "Piezoelectric detection of the photoacoustic signals of n-type GaAs single crystals," *J. Appl. Phys.*, **71** (1992) 2408-2413.
- 9) A. K. Saxena: "Non-G deep levels and the conduction band structure of gallium aluminum arsenide ($\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$) alloys," *Phys. Stat. Solidi B*, **105** (1981) 777-787.
- 10) A. Fukuyama, Y. Morooka, Y. Akashi, K. Yoshino, K. Maeda and T. Ikari: "Effect of the carbon acceptor concentration on the photoquenching and following enhancement of the photoacoustic signals of semi-insulating GaAs," *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 7567-7574.
- 11) T. Ikari, K. Imai, A. Ito and M. Kondow: "Optical absorption spectra of thin GaInNAs single quantum wells investigated by means of piezoelectric photothermal spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 3302-3303.
- 12) K. Imai, S. Fukushima, T. Ikari and M. Kondow: "Investigation of the electron nonradiative transition in extremely thin GaInNAs/GaAs single quantum well by using a piezoelectric photothermal spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** (2004) 2942-2945.

(2004年9月6日受理)