

高分解能 X 線回折法による GaAs (001) 上のフッ化物混晶膜の結晶評価

筒井 康吉¹⁾・正木 宏和²⁾・前田 幸治³⁾・境 健太郎⁴⁾・尾関 雅志⁵⁾

X-ray Reciprocal Space Mapping in MBE Growth of CaSrF₂ on GaAs(001)

Yasuyoshi TSUTSUI, Hirokazu MASAKI, Kouji MAEDA, Kentaro SAKAI, Masashi OZEKI

Abstract

The strain of the Ca_{1-x}Sr_xF₂ layers on GaAs grown by molecular beam epitaxy (MBE) has been investigated. The layers are analyzed using the high resolution X-ray diffraction (HRXRD). The in-plane and out-of-plane lattice parameters using reciprocal lattice mapping for the symmetric (004) and asymmetric (224) reciprocal lattice points. The reciprocal lattice points was broaden in all Ca_{1-x}Sr_xF₂ films despite the lattice matched film to the substrate. The lattice spacings of the film increased as the SrF₂ cell temperature increased. The correlation between the difference of the lattice constant in films and that in substrate and the degree of relaxation of the lattice in the films are found.

Keywords: HRXRD, Reciprocal Lattice Map, MBE, CaSrF₂ Lattice constant

1. はじめに

現代のエレクトロニクスを代表するデバイスは、シリコンの大規模集積回路(LSI)であり、半導体素子の大部分は、LSIを中心とするシリコンベースの半導体素子である。この理由は、シリコン結晶の優れた物性による。その中でも特にシリコン結晶上に形成される SiO₂ 膜との界面の優れた物性が本質的な役割を果たしていると考えられる。金属/絶縁膜(酸化膜)/半導体構造である MIS(MOS)構造は、半導体メモリなどの基本であり、この MOS 構造においてシリコン絶縁膜をはじめとするシリコン上に形成された絶縁膜の多くは、極めて優れた性質を示すことが知られている。

しかし、シリコンではできないこと、困難なことも多くあり、そのための素子製作用材料として、GaAs に代表される III-V 族化合物半導体の重要性が注目されている。

シリコンに比べて III-V 族化合物半導体の特徴は、高い電子移動度と高い発光効率にある。その特徴を極限にまで生かすために、ヘテロ接合が利用されている。その結果、光デバイス関連では、高性能なレーザダイオードと受光素子が実用化され、光通信を支えている¹⁾。しかし、GaAs LSI

の開発に多くの研究が行われたのにも関わらず、GaAs LSI の開発は成功していない。これにはいくつかの理由が考えられるが、GaAs に対して実用化に耐える金属/絶縁膜(酸化膜)/半導体構造ができていないことが大きいと考えられる。実際、GaAs 表面上に形成された酸化膜と GaAs 界面には多量の界面準位が存在し、フェルミレベルがその準位にピンニングされるため、金属ゲートに電圧を印加しても反転層が形成されない。GaAs 酸化膜だけでなく表面上に形成された各種絶縁膜においても同様に、良好な反転層の形成はこれまで報告されておらず、依然として MIS 構造ができないという大きな問題がある。

本研究では、GaAs 上の絶縁膜として Ca_{1-x}Sr_xF₂ を選び、MBE 法により試料を作製した。SrF₂ セル温度を変化させることにより組成比 x を変化させ、基板との格子定数の差を変えることにより、絶縁膜の結晶構造の変化を解明するというものである。高分解能 X 線回折装置(HRXRD)を用いて $\omega-2\theta$ 測定、逆格子マッピング測定を行うことにより、結晶表面に垂直方向と面内方向の解析を行う。それにより、それぞれの格子定数の差や膜の歪みや配向性などの結晶構造について詳しく評価することを目的とし研究を行った。

2. 実験方法

本研究では、MBE 法により、Si をドーブした n 型の GaAs(001)基板上に、CaF₂ セル温度を 1200°C 一定、SrF₂ セ

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学専攻大学院生

3) 電気電子工学科准教授

4) 産学・地域連携センター助教

5) 電気電子工学科教授

ル温度を 1100°C~1130°Cまで変化させることにより組成比を変えた $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ の混晶試料を用いた。

X線回折測定には、高分解能X線装置である PANalytical X'Pert MRD を使用した。測定には、Ge4 結晶モノクロメータを入射光学系に設置し、受光光学系にもモノクロメータが設置可能なディフラクトメータを用いた。線源には加速電子の制動放射によりターゲット金属(Cu)から発生する特性X線を利用した。X線の波長は $\lambda=1.54056[\text{\AA}]$ である。X線球管は、電圧45kV、電流40mAを印加した。今回の実験では、まず、試料をステージに貼り付け、装置に装填した後、試料の高さを調整してからPhi(ϕ)軸、Psi(ψ)軸の軸立てを行った。その後 $\omega-2\theta$ 測定、逆格子マッピング測定を行った。 $\omega-2\theta$ 測定は、step size:0.005°、time per step:2°で測定を行った。GaAs(004)の非常にピークの強度が強い部分を測定する際は、入射光学系に1/2スリットを入れることにより強度を低減した。それでもX線の強度が大きい場合にはアッテネータが自動で入り強度を軽減している。また、逆格子マッピング測定は、 $\omega-2\theta$ スキャンも ω スキャンも同様に、step size:0.03~0.05°、time per step:2~3°の範囲で、2~13h測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 $\omega-2\theta$ 測定結果

Fig.1にSrF₂セル温度が1125°Cの $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2/\text{GaAs}$ の $\omega-2\theta$ 測定結果を示す。66.04°のピークはGaAs(004)で、65.51°にみられる肩は $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ 薄膜(004)からのものである。 $\omega-2\theta$ 測定の結果より、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ 混晶膜は基板と同様に<001>方向に配向しており、そのピーク位置はSrF₂セル温度を高くしていくにつれ高角側から低角側に移動した。

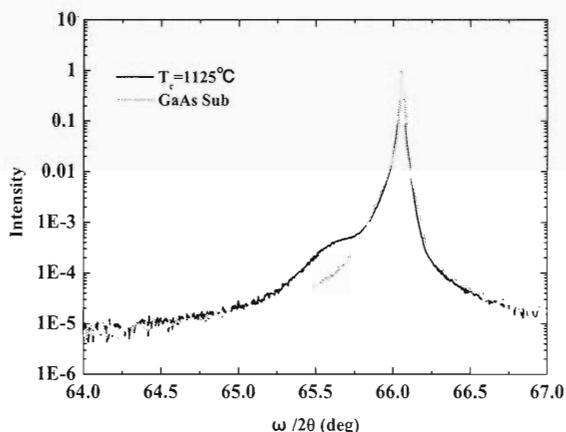


Fig.1 SrF₂セル温度 1125°C試料の $\omega-2\theta$ 測定結果

また、SrF₂セル温度が1110°C~1120°Cの試料では、薄膜の信号が基板のピークと重なり薄膜のピークだけを判別

することができなかった。

3.2 (004)対称反射逆格子マッピング測定評価

Fig.2にSrF₂セル温度が1125°Cの $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2/\text{GaAs}$ の(004)対称反射逆格子マッピング測定結果を示す。縦軸と横軸は、 Q_y と Q_x で、単位はReciprocal Lattice Unit(rlu)である。

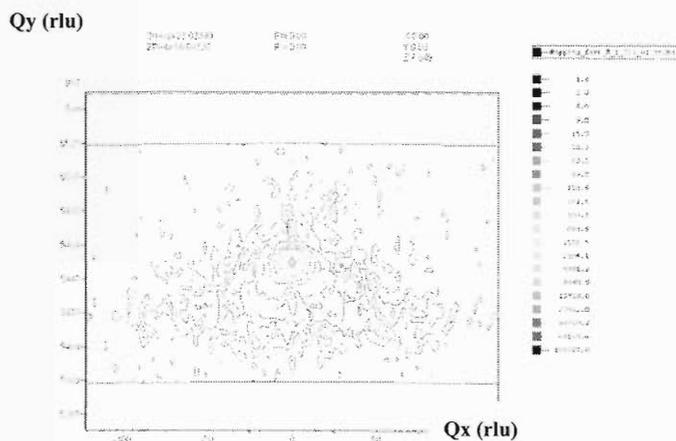


Fig.2 SrF₂セル温度 1125°C試料の(004)逆格子マッピング測定結果

Fig.2の中央にある強度の強いピークは基板の(004)ピークであり、基板のピークの下側に広く分布している強度の弱い信号が混晶膜の逆格子点である。混晶膜のピークは大きく広がって観測されており、これは、混晶膜の面間隔や面方位に揺らぎが生じ、GaAs基板より膜の結晶性が低下していることが考えられる²⁾。

測定した逆格子マップより求めたc軸方向の格子定数をFig.3に示す。格子定数は、逆格子マップに変換する前の測定結果より $\omega-2\theta$ と ω の強度分布の中心の値をそれぞれ読み取り、Eq.1とEq.2を用いることで、格子面間隔を算出することにより求めた³⁾。

$$Q_y = \frac{2}{\lambda} \sin \frac{2\theta}{2} \cos \left(\frac{2\theta}{2} - \omega \right) = \frac{1}{\lambda} \{ \sin \omega + \sin(2\theta - \omega) \} \quad (1)$$

$$Q_x = \frac{2}{\lambda} \sin \frac{2\theta}{2} \sin \left(\frac{2\theta}{2} - \omega \right) = \frac{1}{\lambda} \{ \cos \omega - \cos(2\theta - \omega) \}$$

$$d_{hk0} = \frac{1}{Q_x} \quad (2)$$

$$d_{00l} = \frac{1}{Q_y}$$

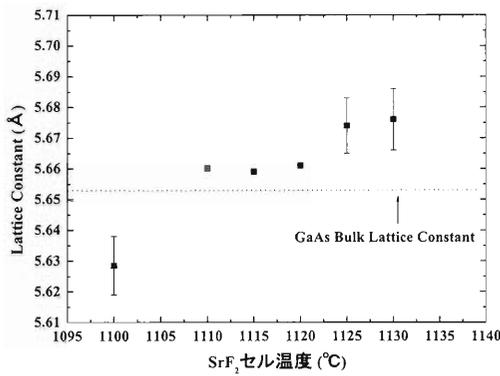


Fig.3 (004)逆格子マップより求めた SrF₂ セル温度と格子定数の関係

ここで、Qx および Qy は格子面間隔の逆数であり、Qx は結晶方位軸[hk0]と平行、Qy は[00l]と平行になっている。

(004)対称反射逆格子マッピング測定により、 $\omega - 2\theta$ 測定では判別することのできなかつた SrF₂ セル温度が 1110°C~1120°C の試料の薄膜の信号を読み取り格子定数を求めることができた。しかし、全ての試料で膜のピークが大きく広がっているため(004)対称反射逆格子マップより求めた c 軸の格子定数は 0.1~0.4%程度の誤差があると見積もった。

3.3 (224) 非対称反射逆格子マッピング測定

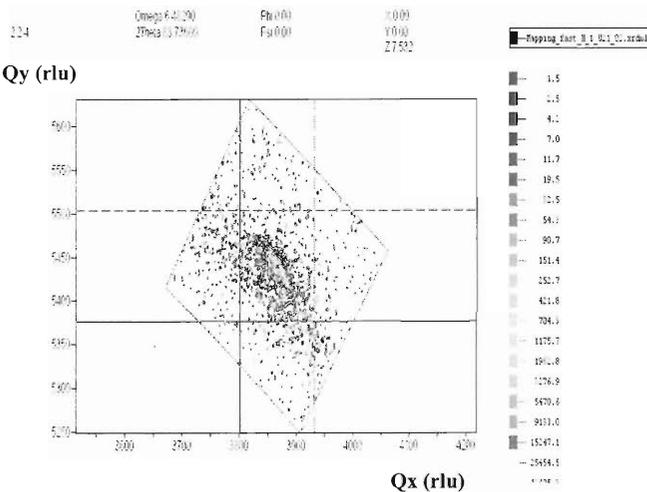


Fig.4 SrF₂ セル温度 1125°C 試料の(224)逆格子マッピング測定結果

Fig.4に SrF₂セル温度が 1125°C の Ca_{1-x}Sr_xF₂/GaAs の(224)非対称反射逆格子マッピング測定結果を示す。縦軸と横軸は Qy と Qx である。

最も強度の強いピークは基板の(224)ピークであり、その下側に分布している強度の弱いピークは混晶膜からのものである。混晶膜のピークの広がりは結晶品質を表しており、膜の面方位にばらつきが生じており結晶性が低下していることが (004) 対称反射と同様に見られる。

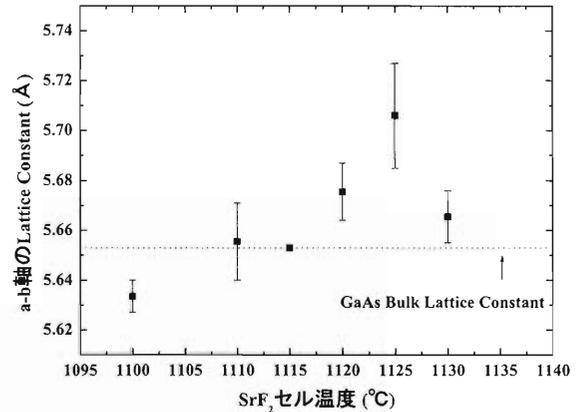


Fig.5 (224)逆格子マップより求めた SrF₂セル温度と格子定数の関係

(224)逆格子マップより求めた面内方向 (以下 a 軸と呼ぶ) の格子定数 a 軸方向の格子定数を Fig.5 に示す。(224)非対称反射逆格子マップから求めた a 軸の格子定数も試料によって 0.1~0.3%程度の誤差が含まれる可能性があるが、Fig.3 と Fig.5 をみると、c 軸と a 軸の格子定数は、SrF₂セル温度が上昇するにつれ大きくなっていく傾向がみられる。これは、SrF₂セル温度が上昇するほど Sr の割合が増加して、格子定数が大きくなるためである。また、SrF₂セル温度が 1115°C の試料では、a 軸の格子定数が基板の格子定数(5.653 Å)と誤差内で一致しており、格子整合して成長している可能性が考えられる⁴⁾。

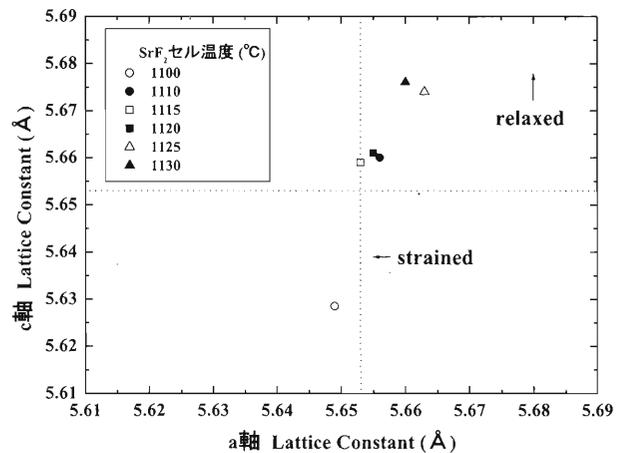


Fig.6 逆格子マップ測定より推測される膜の状態

Fig.6に逆格子マップ測定より推測される膜の状態について示す。横軸はa軸の格子定数を、縦軸はc軸の格子定数で、点線はGaAsの格子定数である。図中のstrainedの線上に点が位置していれば、a軸の膜と基板の格子定数が一致しており膜が歪んでいることを意味する。また、relaxedの線上に位置している場合は、膜が完全に緩和していることを意味する⁵⁾。従って、SrF₂セル温度が1115°Cの試料をみると、a軸の格子定数が、基板の格子定数であるstrainedの線上に位置しており、c軸の格子定数が基板の格子定数よりも大きくなっているため、a軸方向の格子定数が縮み、c軸方向の格子定数が伸びることにより、基板と膜が整合して成長していると考えられる。また、その他の試料は、strainedとrelaxedの線の間に値が位置しているため転位などの欠陥が導入され緩和を起こしていることが考えられる。しかし、a軸の格子定数=c軸の格子定数となっておらず、立方晶にはなっていないため、完全に緩和しておらず、歪みが部分的に存在していると考えられる。

また、本研究のように、c軸とa軸の格子定数が異なる場合、c軸の格子定数だけからVegard則などで組成を決めることはできず、弾性定数や面内の格子定数まで考えなければならない。しかし、実験結果を見るとa軸の格子定数からは、緩和していると考えられる試料にもかかわらず、c軸の格子定数では緩和していないなど矛盾が生じる試料もあった。これは、今回の膜の逆格子点が大きく広がったために、その平均値としてa軸、c軸の格子定数だけでは格子の歪みをうまく表していないと考えられ、今後の検討課題である。

4. 結論

本研究では、MBE法で作製したCa_{1-x}Sr_xF₂/GaAsの結晶構造の評価するためにHRXRDにより $\omega-2\theta$ 測定、(004)対称反射および、(224)非対称反射逆格子マッピング測定を行い詳細な結晶状態の評価を行うことができた。その結果を以下に記す。

GaAs(001)基板上においてCa_{1-x}Sr_xF₂混晶膜は、基板と同様<001>方向に配向して成長し、試料中のSrの割合が大きくなるほどc軸とa軸の格子定数も大きくなる傾向があることが分かった。また、膜のa軸の格子定数が基板の格子定数と0.1%以下で一致している試料では、a軸の格子定数が縮み、c軸の格子定数が伸びて成長していることが分かった。膜と基板の格子面間隔の差が大きい試料では部分的に緩和しているが、完全にa=cの立方晶にはなっておらず、格子面間隔の差が増加するほどa軸とc軸の差も減少した。

参考文献

- 1) 赤崎 勇, III-V族化合物半導体 倍風館 (1994)
- 2) L.Gelczuk, J.Serafinczuk, M.Dabrowska, P.Dluzewski, Journal of Crystal Growth 310 (2008) 3014-3018.
- 3) 紺谷 貴之, リガクジャーナル(2) (2008) 10-17
- 4) V.M.Kaganer, R.Kohler, M.Schmidbauer, PHYSICAL REVIEW B 55(1997) 1793-1810.
- 5) M.W.Dashiell, H.Ehsani, P.C.Sander, F.D.Newman, C.A.Wang, Z.A.Shellenbarger, D.Donetski, N.Gu, S.Anikeev Solar Energy Materials & Solar Cells ,92 (2008) 1003-1010