



ラマン分光法における励起光の侵入長を考慮した薄膜の評価方法

メタデータ	言語: jpn 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2020-06-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 橋本, 英明, 山本, 大貴, 吉留, 寛貴, 横山, 祐貴, 前田, 幸治, 鈴木, 秀俊, Hashimoto, Hideaki, Yamamoto, Hiroki, Yoshidome, Hiroki, Yokoyama, Yuuki メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/5877

ラマン分光法における励起光の侵入長を考慮した薄膜の評価方法

橋本 英明^{a)}・山本 大貴^{b)}・吉留 寛貴^{a)}・横山 祐貴^{c)}・
前田 幸治^{d)}・鈴木 秀俊^{e)}

Evaluation Method of Thin Films in Consideration of Penetration Depth of Excitation Light by Raman Spectroscopy

Hideaki HASHIMOTO, Hiroki YAMAMOTO, Hiroki YOSHIDOME, Yuuki YOKOYAMA
Kouji MAEDA, Hidetoshi SUZUKI

Abstract

Raman measurements was performed using two different wavelengths lasers for three different kinds of thickness GaAsN / GaAs thin film. We have compared two methods of fitting. One was fitted with TO and LO peak of sample and another was fitted with 3 peaks, TO, LO and the substrate GaAs LO peak. It was found that the signal from the substrate was superimposed on the signal from the upper layer. In the care of thin film Raman measurement, it is necessary either using the excitation light having the shorter penetration depth than the film thickness or analyzing process to eliminate the influence of the substrate.

Keywords: Raman, Evaluation method, Penetration depth, GaAsN

1. はじめに

現在実用化されている格子整合系多接合太陽電池に、InGaP/(In)GaAs/Ge の 3 接合セルがあるが、(In)GaAs と Ge 間のバンドギャップエネルギー差が大きいため、Ge セルでの過剰エネルギー損失が大きい。そこで、(In)GaAs と Ge 間に格子整合し、1 eV 程度のバンドギャップエネルギーである InGaAsN を導入することで、熱損失が減少しさらなる高効率化が期待できる。しかし、GaAs に N を添加すると、非混和性により N の分布が不均一となり、結晶性が悪くなることが知られている。

そこで作製条件を調整することにより結晶性のよい膜を作る必要がある。結晶性の評価の方法の一つにラマン分光法がある。ラマン分光法とは、試料に光を照射して、発生したラマン散乱光から物質の種類や結晶の状態を調べる実験方法である。¹⁾ 非接触、非破壊で、分子構造解析、結晶性評価、残留応力解析などが可能で、レーザを絞ることにより微小領域を狙い、その情報を得ることができる。また、光の侵入長程度の深さ方向の領域の情報を得ること

ができる。そのため X 線回折法と異なり、多層膜の最上部の層の情報を得られる。

最近、薄膜の研究が進み励起用レーザの侵入長よりも薄い膜の試料を評価する必要が出てきた。しかし、それらについての測定および解析方法が確立されていなかった。測定には基板からのラマン信号が混入する恐れがあった。そこで、同じ条件で作製された厚さの異なる薄膜に対して、2 種類の波長の異なるレーザを用いてラマン測定を行い、それらの結果を比較することにより解析方法の検討を行った。

2. 実験方法

本研究で測定した試料は、原子層エピタキシー(Atomic Layer Epitaxy : ALE)法により作製されたもので GaAs(001)面に同じ条件で成長させた厚さ 52.5 nm~147.0 nm の 3 枚の GaAsN 薄膜を用いた。窒素濃度は 2.2~2.3 %で、膜厚と窒素濃度は XRD の測定結果である。

ラマン測定配置を図 1 に示す。励起光源として、Ar⁺レーザ(488.0 nm, 19 mW)と He-Cd レーザ(442.0 nm, 110 mW)を用いた。分光器は SPEX 社 1877、焦点距離 60 cm の Triple-Spectrometer を用い、検出器には EEV 社の 400×1340 背面照射型 CCD を-110 °C程度に冷却して用いた。分光器の回折格子は 1800 本で測定した。レーザ光は反射ミラー

a)電気電子工学専攻大学院生

b)電子物理工学科学生 (執筆者)

c)農学工学総合研究科学生

d)電子物理工学科教授

e)電子物理工学科准教授

を介し、自然光を極力除去しながら後方散乱配置で試料に当て、試料からの散乱光をカメラ用レンズで集光し分光器に入射し測定した。測定前には光軸調整を行い、波長の校正には Ne ランプを用い、誤差が $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 以内に収まるように調整を行った。

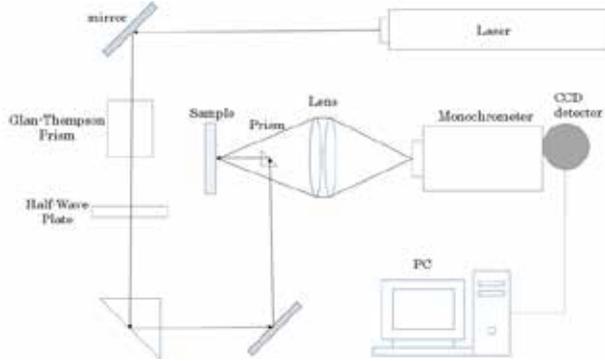


図1 ラマン測定配置図

3. 解析

測定によって得られたラマンスペクトルの $200 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ の一例を図2に示す。 290 cm^{-1} 付近の LO ピークと 270 cm^{-1} 付近の TO ピークの2つのピークが観測された。本来 GaAs (001) 面では TO ピークは禁制モードとなり出現しない²⁾。これは、Nを添加することにより結晶の周期性が乱れたため出現したと考えられる。LO ピークと TO ピークの2つのピークを考え $200 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ にかけてベースラインを引いて規格化し、ローレンツ関数を用いてピークフィッティングを行いパラメータを求めた。

次に、得られた LO ピークのラマンスペクトルが GaAs 基板の影響を受けていると仮定し、GaAsN 薄膜からの信号を求めため、GaAs 基板の LO ピークを含めた3つのピークでピークフィッティングを行い、パラメータを求めた。このとき、TO ピークと GaAs 基板ピークのピーク位置と半値幅を固定しピークフィッティングを行った。 $200 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で3つのピークでピークフィッティングした一例を図3に示す。 290 cm^{-1} 付近の LO ピークの肩の部分を見ると図2より良く一致していることがわかる。

禁制である TO ピークが出現したことにより、TO ピークと LO ピークの面積比 (TO/LO) をとり、結晶性の目安として考えた³⁾。この比が小さいほど結晶性が良いことを表す指標となる。

4. 結果と考察

4.1 2 ピークフィッティングの結果

2 ピークフィッティングした TO/LO 面積比の膜厚依存性を図4に示す。GaAsN の吸収係数は GaAs のものを用いて

侵入長を計算した⁴⁾。Ar⁺レーザと He-Cd レーザの侵入長

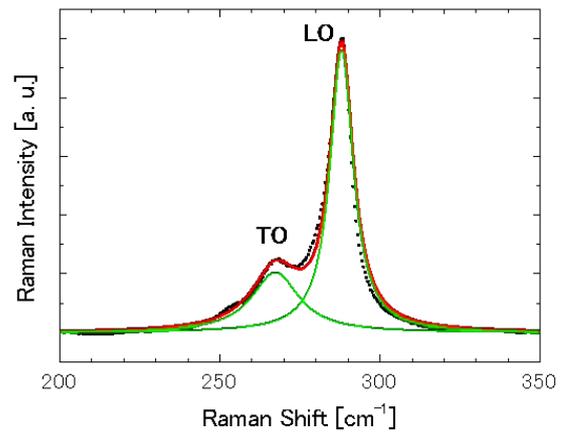


図2 2 ピークフィッティングの一例

(試料：膜厚 101.6 nm He-Cd レーザによる測定)

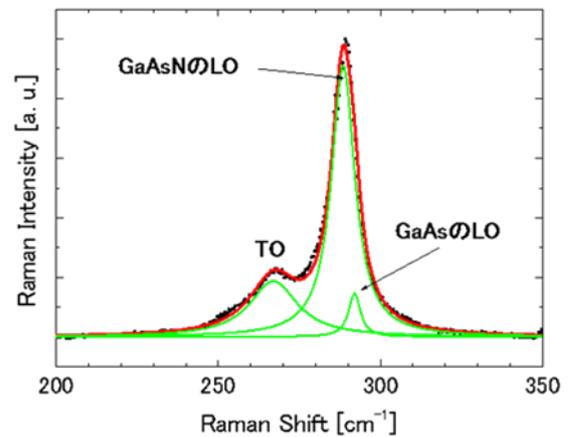


図3 3 ピークフィッティングの一例

(試料：膜厚 101.6 nm He-Cd レーザによる測定)

はそれぞれ約 91 nm 、 33 nm である。各レーザの侵入長を図中に点線で示した。GaAs 基板は TO が出現しないので TO/LO 面積比は 0 である。どちらのレーザでも膜厚が増えると TO/LO が増大した。Ar⁺レーザの結果は、He-Cd レーザの結果に比べ薄い膜ほど GaAs 基板の 0 に近づいていることから、GaAs 基板の影響を強く受けていることがわかった。よって、2 ピークフィッティングでは薄い膜ほど基板の影響を受けているように思われる。

4.2 3 ピークフィッティングの結果

3 ピークフィッティングした TO/LO 面積比の膜厚依存性を図5に示す。どちらのレーザでも膜厚によらず TO/LO 面積比はほぼ一定となった。このことから3 ピークフィッ

ティングは2ピークフィッティングより基板の影響が少ないと言える。

4.3 2ピークと3ピークの比較

図6に各試料の膜厚と侵入長の差に対する TO/LO ピークの面積比の関係を示す。この図は図3と図4におけるそれぞれのレーザーの侵入長を横軸0としたものに相当する。この図6より同じレーザーでの2ピーク分離と3ピーク分離の結果を比較すると、薄い膜で侵入長の長いレーザーでの測定ほど TO/LO 面積比の差が大きいことがわかった。このことから、薄い膜ほど基板の影響を受けていることが再度確認できた。また、2ピークでは横軸の値が小さくなるに従って TO/LO 面積比は減少する傾向が見られたが、3ピークでは TO/LO 面積比はほぼ一定となった。

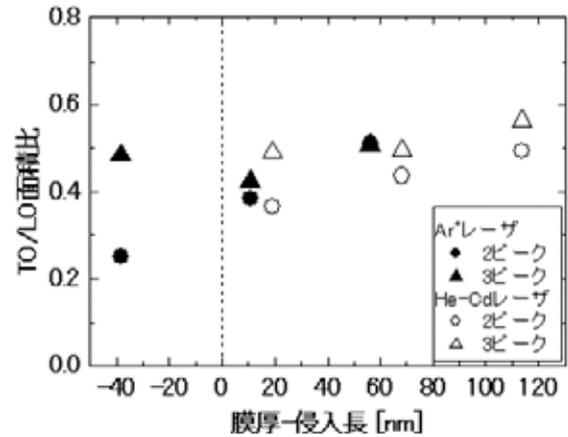


図6 膜厚と侵入長の差に対する TO/LO 面積比の関係

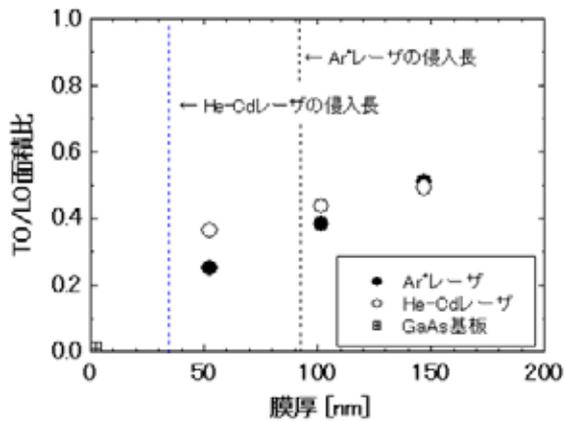


図4 2ピークフィッティングした TO/LO 面積比の膜厚依存性

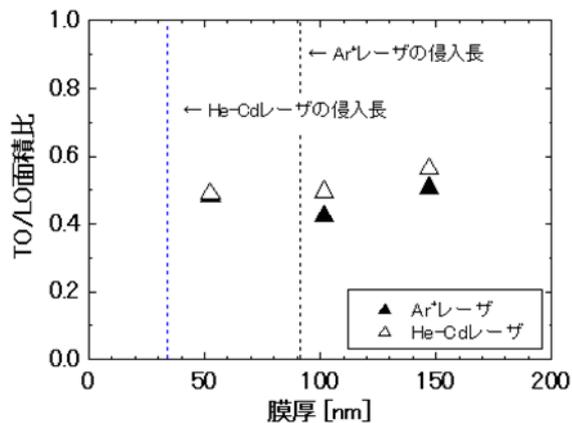


図5 3ピークフィッティングした TO/LO 面積比の膜厚依存性

5. 結論

本研究ではラマン測定において励起用レーザーの侵入長よりも薄い膜の試料の評価の方法を調べるため、同じ条件で作製された厚さの異なる GaAsN/GaAs 薄膜に対して、2種類のレーザー波長を用いてラマン測定し、ラマン分光法の評価方法の検討を行った。GaAs 基板のピークを含めた3ピークのピークフィッティングを行い解析した。その結果、薄い膜厚の試料では薄膜からの信号に基板の信号が重なって現れ、膜が薄いほど基板の影響が大きいことがわかった。侵入長より薄い膜でも基板のラマン信号を測定し差し引くことにより、評価は可能だと思われる。以上より、薄い試料の測定には、膜厚より短い侵入長の励起レーザーを用いるか、基板の影響を除く解析処理が必要であることがわかった。

参考文献

- 1) 北川 禎三：ラマン分光学入門 (化学同人：1988), p5.
- 2) 河東田 隆：レーザーラマン分光法による半導体の評価 (東京大学出版：1988), p15.
- 3) 橋本 英明：原子層エピタキシー法により作製した Si ドープ GaAsN 薄膜のラマン分光法による結晶性の評価, 宮崎大学工学部電子電気工学科卒業論文(2015)
- 4) 池上 徹彦：半導体フォトンクス工学 (コロナ社:1995), p82.