

A95-32

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博 士 論 文 概 要

## 論 文 題 目

Ⅲ－Ⅴ族およびⅠ－Ⅲ－Ⅵ<sub>2</sub>族化合物半導体の  
フォノン分散に関する研究

申 請 者

小豆畑 敬

Takashi Azuhata

電気工学専攻・光物性工学研究

1995 年 12 月

半導体における電気伝導や電子の非輻射緩和過程を考えると、フォノン分散の情報は重要である。非弾性中性子散乱法はブリルアン域全域にわたるフォノン分散を調べるのに大変有効な手段であり、これまでに多くの半導体に対して測定が行われてきた。しかしながら、その測定には良質で十分大きな単結晶が必要であり、小さな結晶しか成長できない物質では精密な測定が難しい。このような物質のフォノン分散を予測する手段の一つとして、近年めざましい発展を遂げている第一原理計算が挙げられるが、その計算には莫大な時間を要するため、簡便な手段を見つける意義は大きい。

2次ラマン散乱スペクトルや2フォノン吸収スペクトルといった2フォノンスペクトルは、2フォノン状態密度の形状と密接な関係をもつことが知られている。特に閃亜鉛鉱構造をもつ半導体においては、2フォノンスペクトルが2フォノン状態密度の形状とよく似ていることが指摘されている。この類似性を利用して2フォノン状態密度で2フォノンスペクトルが再現されるように格子力学計算を行えば、非弾性中性子散乱の測定が行えない物質に対してもフォノン分散を得ることができるものと期待される。さらに、弾性定数から計算される音速は $\Gamma$ 点における音響フォノン分枝の傾きであるから、系統的に弾性定数を予測することができれば、それから得られた音速が再現されるようにフォノン分散を計算することによって、よりもっともらしい分散を得ることができる。

本論文では、フォノン分散の実験データが存在しない物質の格子力学計算を行う際に、一般に用いられている $\Gamma$ 点のフォノン振動数だけでなく、2フォノンスペクトルをもフィッティングの対象として用いることを提案している。近年、分子線エピタキシーや有機金属気相成長法等の単結晶薄膜成長技術の発展は著しく、大きな単結晶の作製は困難でも、薄膜であれば良質のものが成長可能な物質も多い。基板のシグナルが除去できれば、比較的容易に薄膜の2フォノンスペクトルを測定することが可能である。閃亜鉛鉱構造のIII-V族化合物半導体については、 $\Gamma$ 点のフォノン振動数と2フォノンスペクトルがあれば、格子力学計算でフォノン分散を推定できることを示した。ウルツ鉱型およびカルコパイライト型半導体については、現在利用可能なデータを用いてフォノン分散の計算を行った。また、III-V族化合物の弾性定数と格子定数の間に成立している経験則を見出し、実験で決定されていない弾性定数を計算した。

本論文は以下の7章で構成される。

第1章は序論であり、本研究の目的・研究の背景・従来の研究について概説している。

第2、3章では2フォノンスペクトルを利用して閃亜鉛鉱構造のIII-V族化合物半導体におけるフォノン分散を計算する手法について論じている。

第2章では、GaAsに対する格子力学計算を行っている。GaAsのフォノン分散は非

弾性中性子散乱によって非常に詳しく調べられており、2次ラマン散乱と2フォノン吸収の実験データも存在しているため、2フォノンスペクトルと2フォノン状態密度の関係を調べるには最適である。最初に、格子力学モデルとしてadiabatic bond-chargeモデルの改良版を提案し、その評価を行った。非弾性中性子散乱のデータが再現されるようにフォノン分散を計算した結果、固有値・固有ベクトルともに原版よりも実験データをよく再現できることが示された。次に、計算で得られた2フォノン状態密度を2フォノンスペクトルと比較した。既に指摘されているように、2次ラマンスペクトルの $\Gamma_1$ 、 $\Gamma_{15}$ 成分は、それぞれ主に倍音、和音の状態密度の形状を反映しており、また、2フォノン吸収スペクトルは、倍音の状態密度と和音の状態密度の単純な和とよく似ていることが確認された。これらの類似性を利用し、2フォノン状態密度で2フォノンスペクトルが再現されるように格子力学計算を行うことによってフォノン分散を推定することを提案した。状態密度の形状には、 $\Delta$ 、 $\Lambda$ 、 $\Sigma$ の3主軸近傍のフォノンに加え、Q、L-Xライン近傍のフォノンも大きく寄与している。本手法を用いればこれらの点におけるフォノン振動数を比較的簡単に調べることも可能である。

第3章では、非弾性中性子散乱の実験が行われていないAlAsについて2次ラマンスペクトルを測定し、第2章で提案した手法でフォノン分散を計算している。AlAsは大きな単結晶を成長するのが困難な物質であるため、実験にはGaAs基板上に分子線エピタキシー法で成長された厚さ1.2 $\mu$ mのAlAs膜を用いた。2次ラマンスペクトルの $\Gamma_1$ 成分と、計算で得られた倍音状態密度、フォノン分散曲線の関係を詳しく解析することにより、スペクトルの特徴的な構造に寄与するフォノンを同定し、2次ラマンスペクトルをよく再現するフォノン分散曲線を得た。その結果は*ab initio*法による計算結果とよく似ている。非弾性中性子散乱のデータが存在するAlSbについても同様の計算手法でフォノン分散を計算し、実験データとのよい一致を得た。また、GaPに対して2フォノン吸収スペクトルと2次ラマンスペクトル( $\Gamma_1$ 成分)を測定し、これらが再現されるようにフォノン分散の計算を行った。得られた分散曲線は、非弾性中性子散乱のデータとよく一致している。これらの結果から、本手法の妥当性が示された。

第4章には、III-V族化合物の弾性定数と格子定数との間に成立している経験則についてまとめた。閃亜鉛鉱構造をもつほとんどのIII-V族化合物に対して、弾性定数 $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{44}$ は最近接原子間距離の $-4$ 乗で規格化するとそれぞれほぼ定数になる、という経験則が成立している。この経験則はBNやBPに対して成り立っていないため、これらの物質の実験データも説明できるように改良を加えた。新しい経験則が実験データとよく一致していることを示し、実験データの無いAlP、BAs、AlN、GaN、InNに対して弾性定数を計算した。ウルツ鉱構造の相をもつBN、AlN、GaN、InNについては、閃亜鉛鉱構造の弾性定数をウルツ鉱構造のそれに変換し、実験

データとの比較を行った。計算結果は、ブリルアン散乱で決定されたAlNの弾性定数とは比較的よい一致を示したが、X線回折法で測定されたBN、GaN、InNの弾性定数とは大きく異なっており、これらの3物質に対しては弾性定数を再測定する必要があることを指摘した。

第5章では、ウルツ鉱構造GaNのフォノン分散を計算している。GaNは大きな単結晶の成長が難しいため、非弾性中性子散乱の測定は行われていない。Γ点のフォノン振動数も完全には決定されていなかったため、sapphire基板上に有機金属気相成長法で作製された厚さ2 μmの高品質GaN膜を用いて、ラマン分光法および赤外分光法により全ての光学活性なフォノンを同定した。これらの光学活性フォノン振動数と、第一原理計算によるサイレントモードの振動数、および第4章で得られた弾性定数から計算された主軸方向の音速を再現するようにフォノン分散曲線を計算した。格子力学モデルには剛体イオンモデルを用い、短距離力として一般化力定数を、長距離力としてクーロン力を考慮した。計算で得られた倍音および和音状態密度と、つい最近報告された2次ラマンスペクトルとの比較・検討を行っている。

第6章ではカルコパイライト型半導体CuAlS<sub>2</sub>およびCuAlSe<sub>2</sub>のフォノン分散を計算している。CuAlS<sub>2</sub>とCuAlSe<sub>2</sub>はともに青色から紫外域における発光デバイスへの応用が期待されている物質であるが、これまでフォノン分散に関する情報はほとんど無かった。CuAlSe<sub>2</sub>に対しては特に実験データが少ないため、GaAs等の基板上に有機金属気相成長法で成長された薄膜を用いて1次および2次ラマンスペクトルを測定した。1次スペクトルからは光学活性フォノン振動数の一部が得られた。格子力学計算には、短距離ポテンシャルとしてイオン間の中心力ポテンシャルとキータイングのボンドベンディングポテンシャルを、長距離ポテンシャルとしてクーロンポテンシャルを考慮した剛体イオンモデルを用いた。両物質に対して、利用可能な実験データが再現されるように格子力学計算を行い、現時点では最も信頼できるフォノン分散曲線を与えた。

第7章は結論である。本研究で得られた知見をまとめ、将来の展望について述べている。