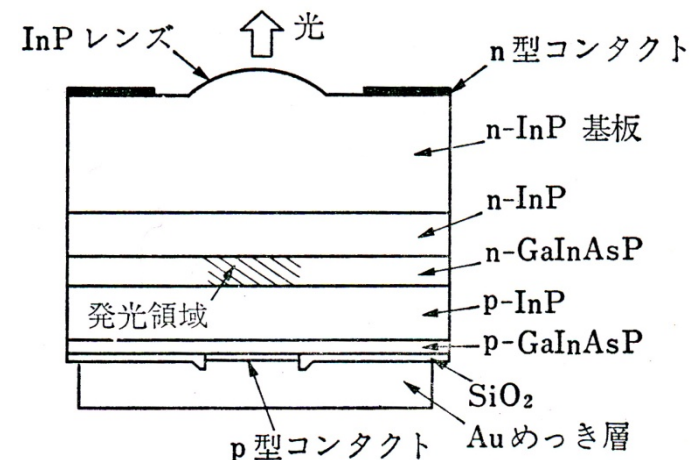
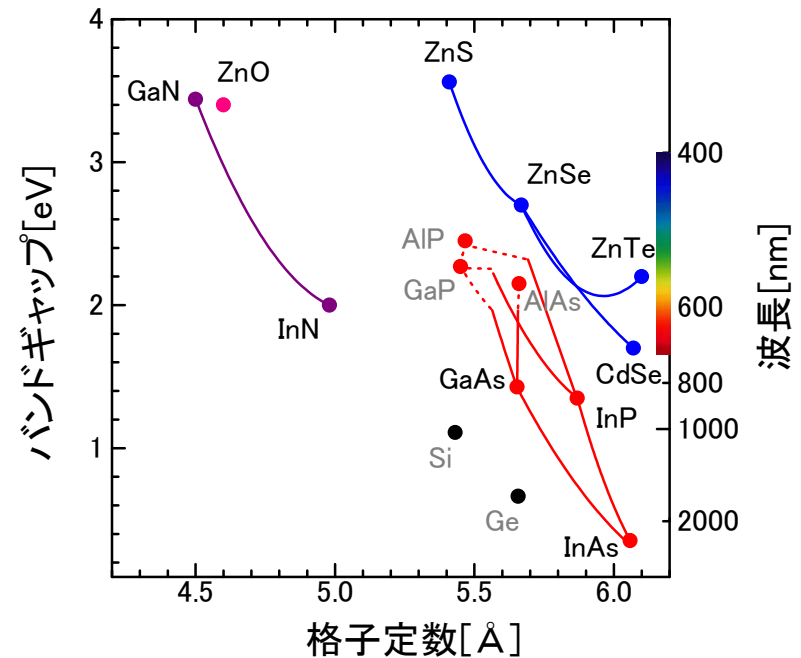


結晶工学特論 第2回目

前回の内容

- ・半導体デバイス
LED, LD, HEMT
- ・半導体デバイスと化合物半導体
種類の豊富さ、直接遷移型、
ヘテロ構造、混晶
- ・半導体デバイスの作製方法
基板上にエピタキシャル成長
- ・エピタキシャル成長法
LPE, HVPE, MOVPE, MBE



今日の内容

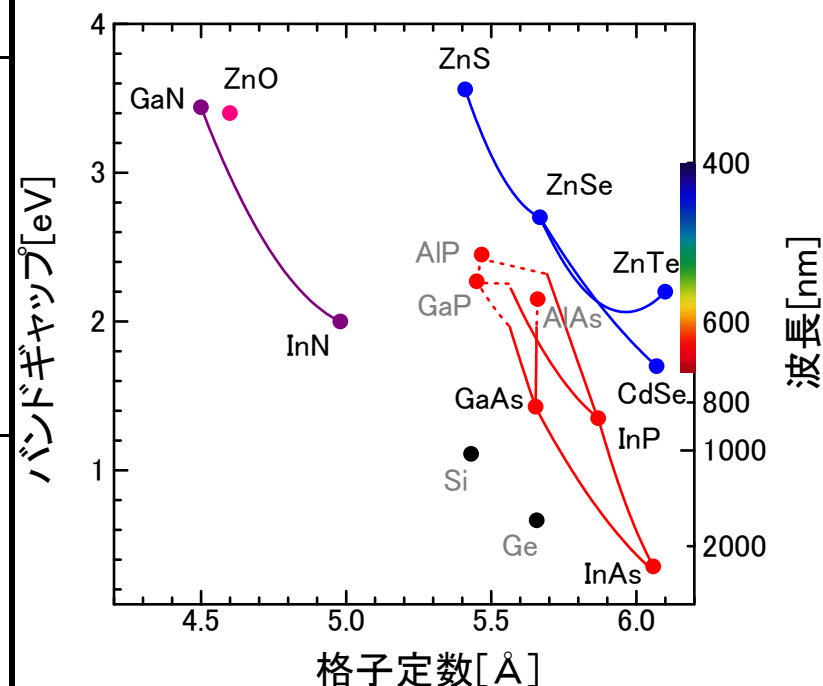


1. 格子歪(結晶構造の変形)

- 結晶と歪
- 変位、歪、応力、歪エネルギー
- 不整合歪と熱歪

半導体エピタキシーにおける基板と成長層

	発光層	色(波長)	基板
LED	GaAs	赤外	GaAs
	AlGaAs	赤外～赤	GaAs
	GaP	赤、緑	GaP
	GaAsP	オレンジ～黄	GaAs, GaP
	AlGaInP	赤～黄緑	GaAs
	GaInN	緑、青緑、青、紫、紫外	Al ₂ O ₃
LD	InGaAsP	赤外	InP
	AlGaAs	赤外(780nm)	GaAs
	AlGaInP	赤(650nm)	GaAs
	GaInN	青緑(405nm)	Al ₂ O ₃



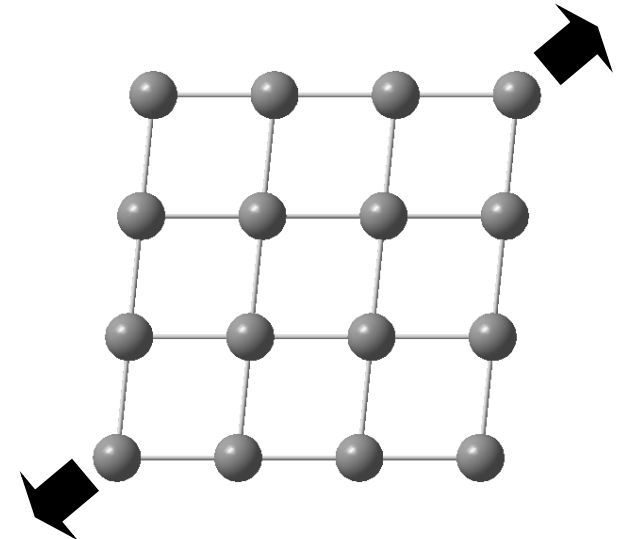
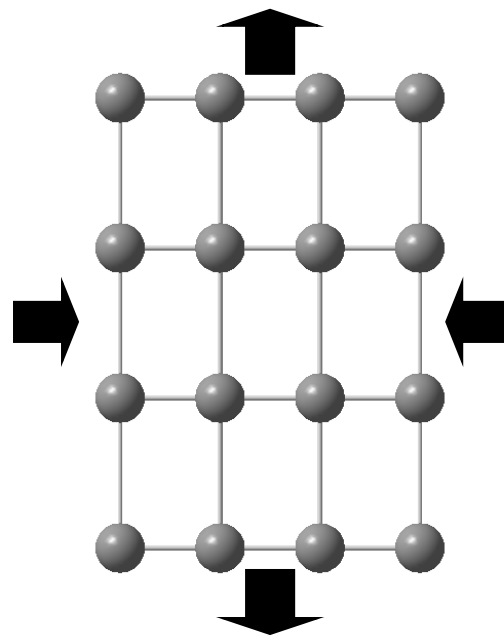
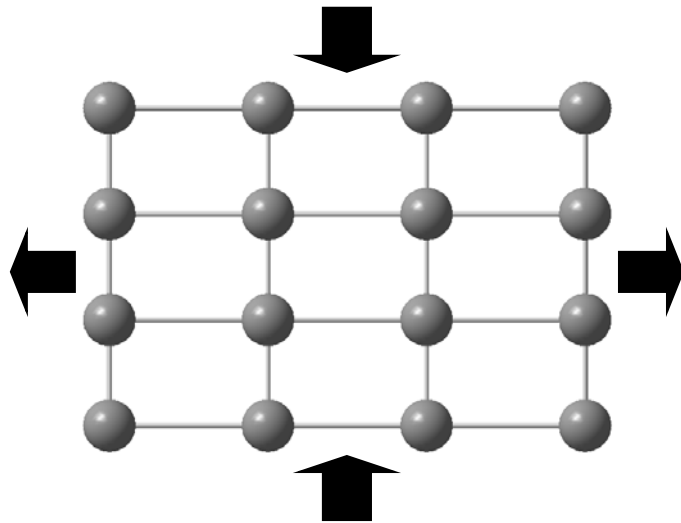
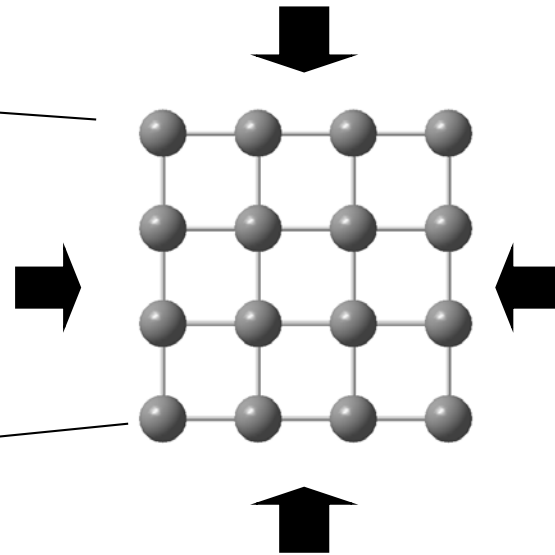
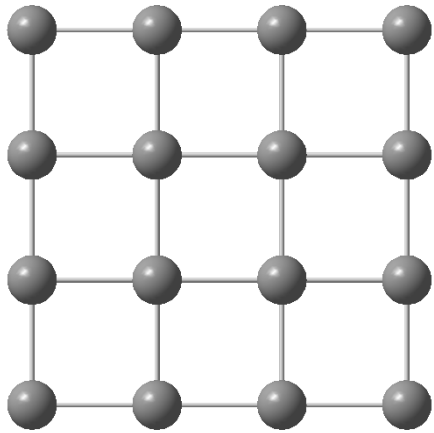
↑
用途に応じたバンドギャップ

- ↑
- バルク(インゴット)が作製可能
 - 市場があること

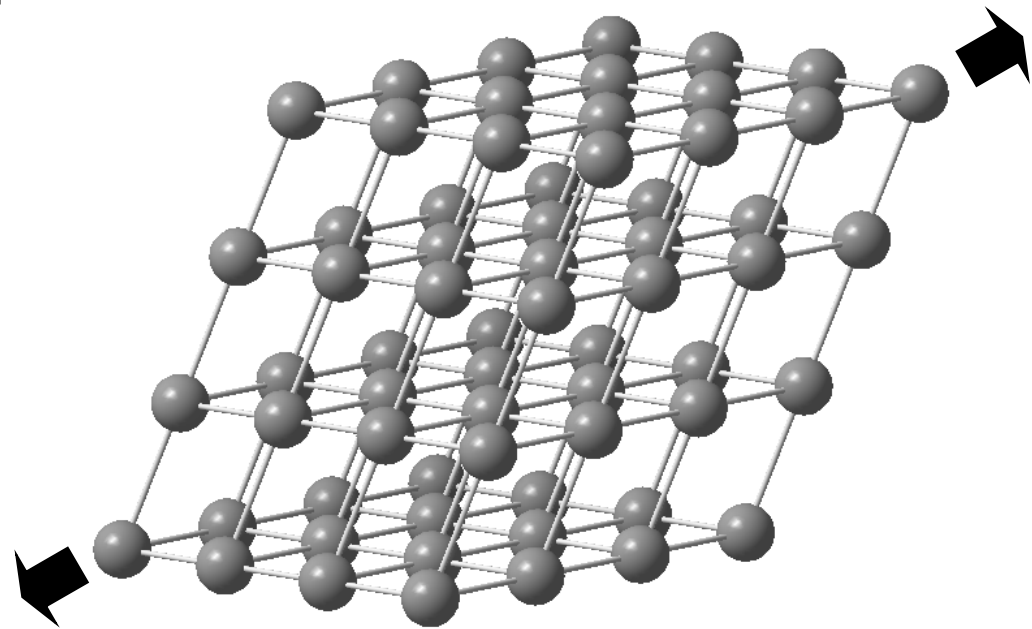
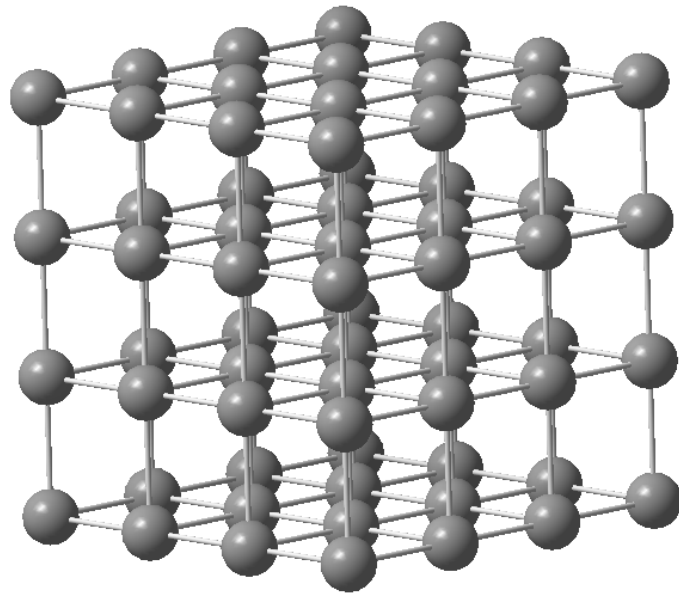
結晶と格子歪



無歪

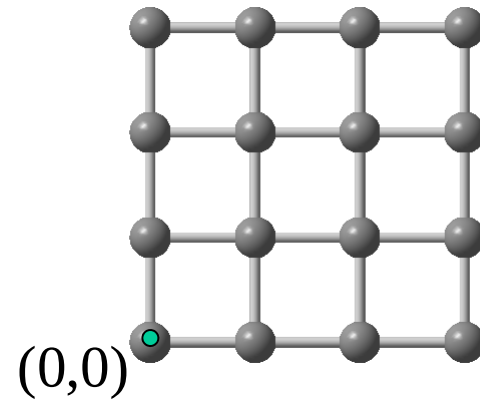


結晶と格子歪(その2)

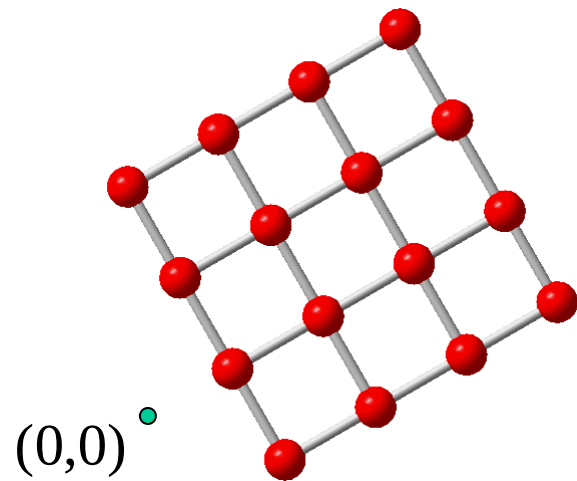


歪ではないもの

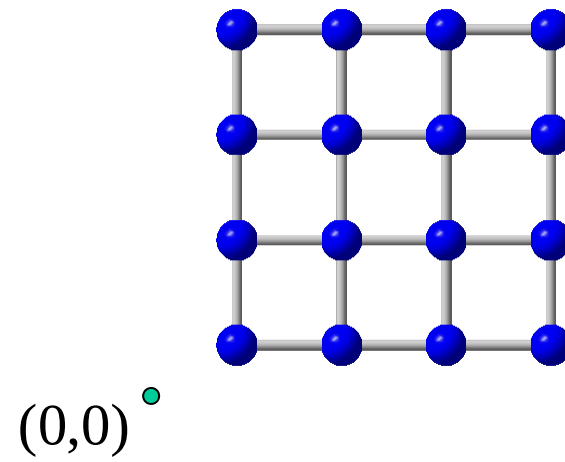
無歪



回転



移動



格子歪による物性の影響



•弾性変形によるもの

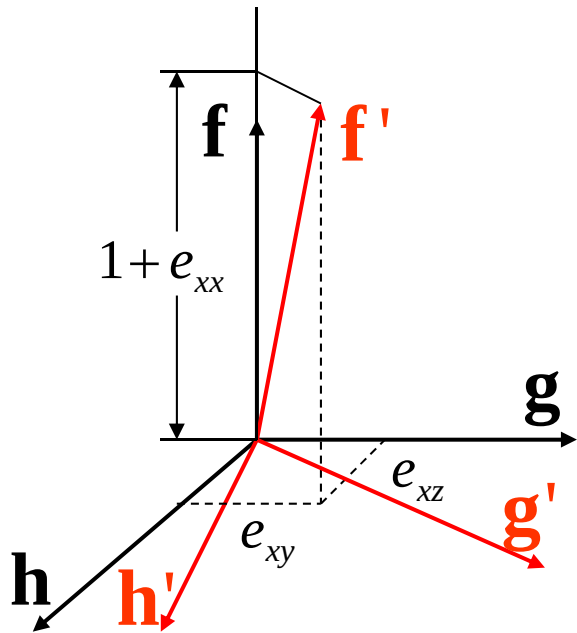
- バンドギャップの変化
- 有効質量の変化、異方性
- 移動度の変化、異方性

•塑性変形によるもの

- バンド構造の不均一
- キャリアトラップ、非発光再結合中心の発生

•成長モードの変化

歪の定義



$$\mathbf{f}' = (1 + e_{xx})\mathbf{f} + e_{xy}\mathbf{g} + e_{xz}\mathbf{h}$$

$$\mathbf{g}' = e_{yx}\mathbf{f} + (1 + e_{yy})\mathbf{g} + e_{yz}\mathbf{h}$$

$$\mathbf{h}' = e_{zx}\mathbf{f} + e_{zy}\mathbf{g} + (1 + e_{zz})\mathbf{h}$$

... (1)

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{xx} &= e_{xx} \\ \varepsilon_{yy} &= e_{yy} \\ \varepsilon_{zz} &= e_{zz} \end{aligned} \right\} \text{圧縮、膨張}$$

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{xy} &= \mathbf{f}' \cdot \mathbf{g}' = e_{xy} + e_{yx} \\ \varepsilon_{yz} &= \mathbf{g}' \cdot \mathbf{h}' = e_{yz} + e_{zy} \\ \varepsilon_{zx} &= \mathbf{h}' \cdot \mathbf{f}' = e_{zx} + e_{xz} \end{aligned} \right\} \text{角度変化}$$

歪の成分

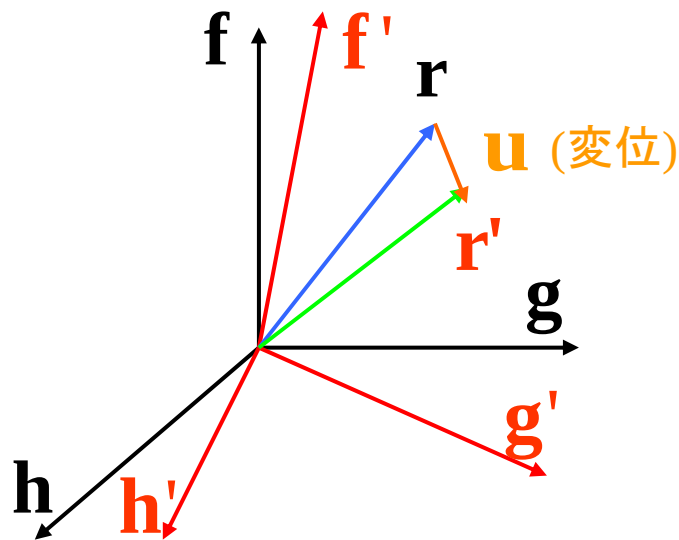
$$\mathbf{f}' - \mathbf{f} = \varepsilon_{xx}\mathbf{f} + \frac{1}{2}\varepsilon_{xy}\mathbf{g} + \frac{1}{2}\varepsilon_{xz}\mathbf{h}$$

$$\mathbf{g}' - \mathbf{g} = \frac{1}{2}\varepsilon_{yx}\mathbf{f} + \varepsilon_{yy}\mathbf{g} + \frac{1}{2}\varepsilon_{yz}\mathbf{h}$$

$$\mathbf{h}' - \mathbf{h} = \frac{1}{2}\varepsilon_{zx}\mathbf{f} + \frac{1}{2}\varepsilon_{zy}\mathbf{g} + \varepsilon_{zz}\mathbf{h}$$

... (2)

変位と歪



$$\mathbf{f}' - \mathbf{f} = \varepsilon_{xx} \mathbf{f} + \frac{1}{2} \varepsilon_{xy} \mathbf{g} + \frac{1}{2} \varepsilon_{zx} \mathbf{h}$$

$$\mathbf{g}' - \mathbf{g} = \frac{1}{2} \varepsilon_{xy} \mathbf{f} + \varepsilon_{yy} \mathbf{g} + \frac{1}{2} \varepsilon_{yz} \mathbf{h} \quad \dots (2')$$

$$\mathbf{h}' - \mathbf{h} = \frac{1}{2} \varepsilon_{zx} \mathbf{f} + \frac{1}{2} \varepsilon_{yz} \mathbf{g} + \varepsilon_{zz} \mathbf{h}$$

$$\mathbf{r} = x\mathbf{f} + y\mathbf{g} + z\mathbf{h}$$

$$\mathbf{r}' = x\mathbf{f}' + y\mathbf{g}' + z\mathbf{h}'$$

$$\mathbf{u} = \mathbf{r}' - \mathbf{r} = x(\mathbf{f}' - \mathbf{f}) + y(\mathbf{g}' - \mathbf{g}) + z(\mathbf{h}' - \mathbf{h}) \quad \dots (3)$$

$$\mathbf{u} \equiv u\mathbf{f} + v\mathbf{g} + w\mathbf{h}$$

式(2'), (3)より

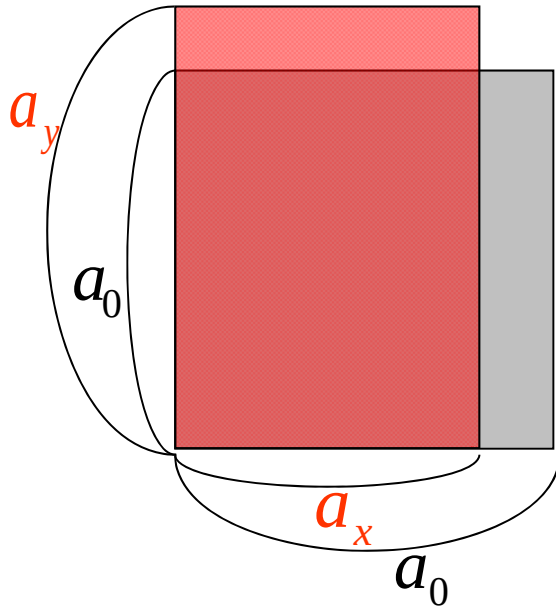
$$\mathbf{u} = \mathbf{f} \left(\varepsilon_{xx}x + \frac{1}{2} \varepsilon_{xy}y + \frac{1}{2} \varepsilon_{zx}z \right) + \mathbf{g} \left(\frac{1}{2} \varepsilon_{xy}x + \varepsilon_{yy}y + \frac{1}{2} \varepsilon_{yz}z \right) + \mathbf{h} \left(\frac{1}{2} \varepsilon_{zx}x + \frac{1}{2} \varepsilon_{yz}y + \varepsilon_{zz}z \right)$$

したがって

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}, \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}, \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z}$$

$$\varepsilon_{yz} = \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}, \varepsilon_{zx} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}, \varepsilon_{xy} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}$$

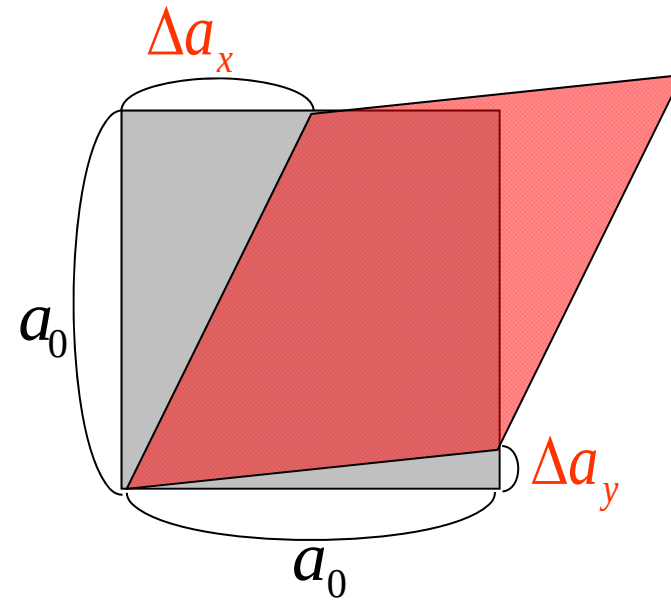
歪 (変位が空間的に一様な場合)



$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{a_x - a_0}{a_0}$$

$$\varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{a_y - a_0}{a_0}$$

$$\varepsilon_{xy} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} = 0$$

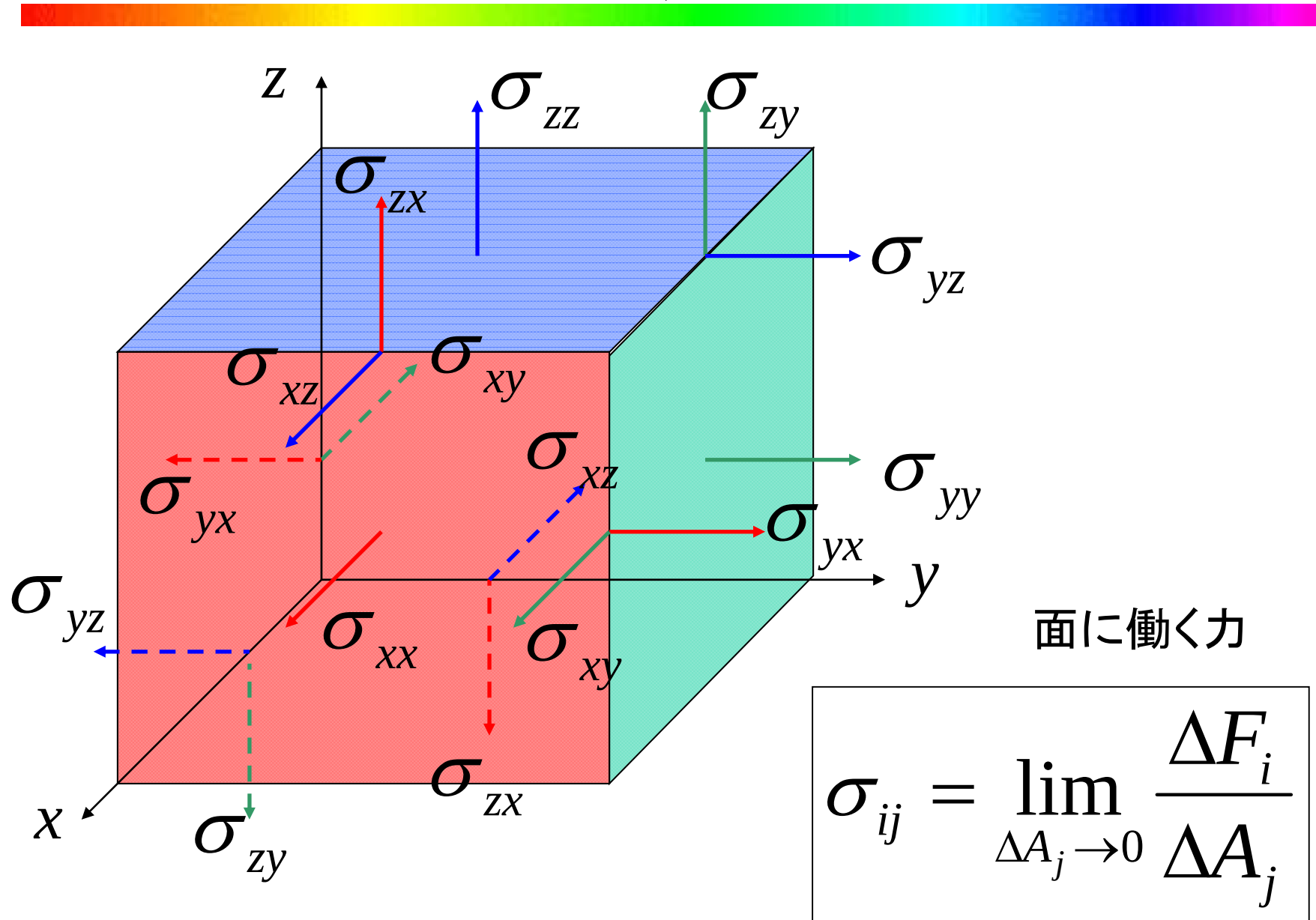


$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x} = 0$$

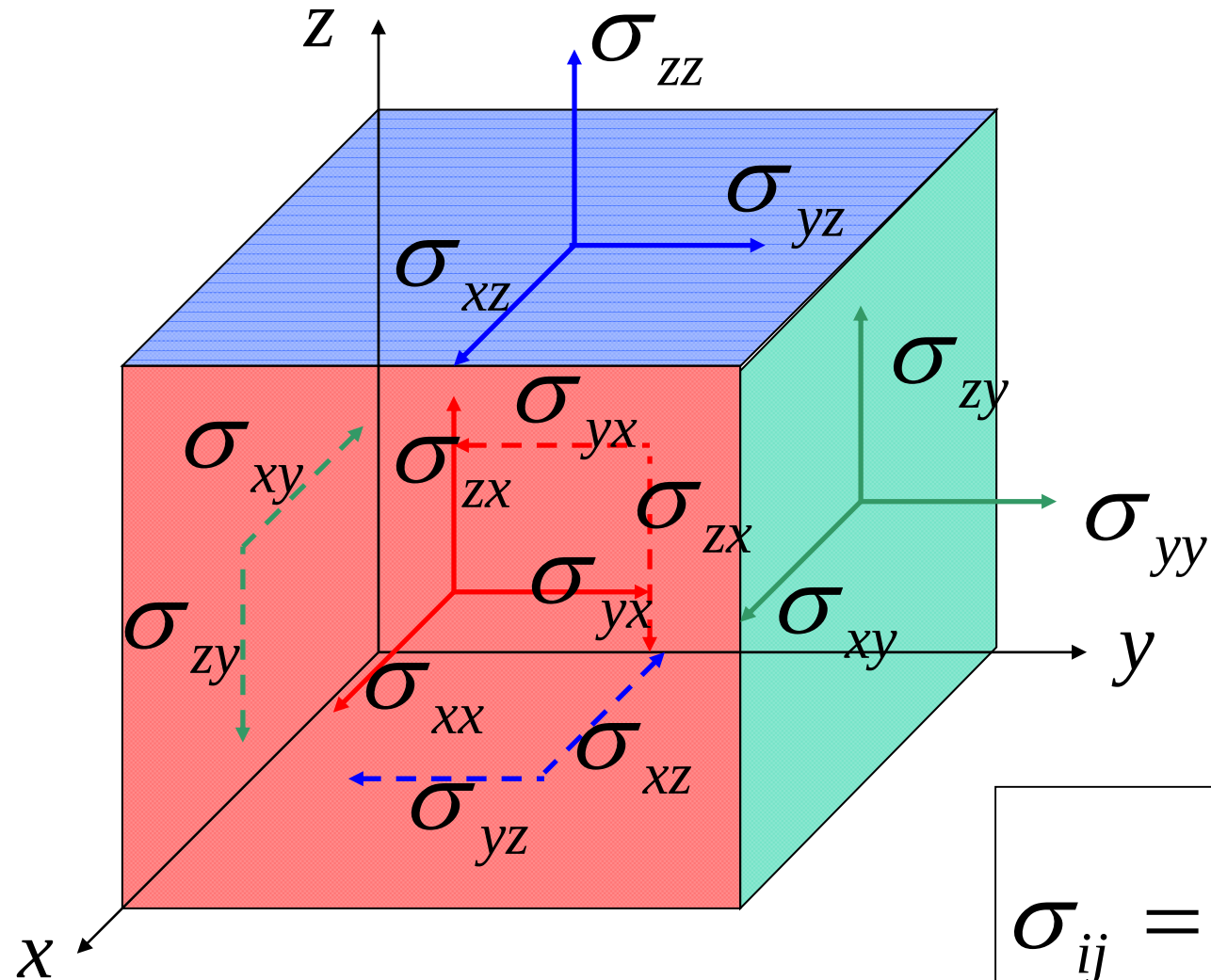
$$\varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} = 0$$

$$\varepsilon_{xy} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\Delta a_y}{a_0} + \frac{\Delta a_x}{a_0}$$

応力



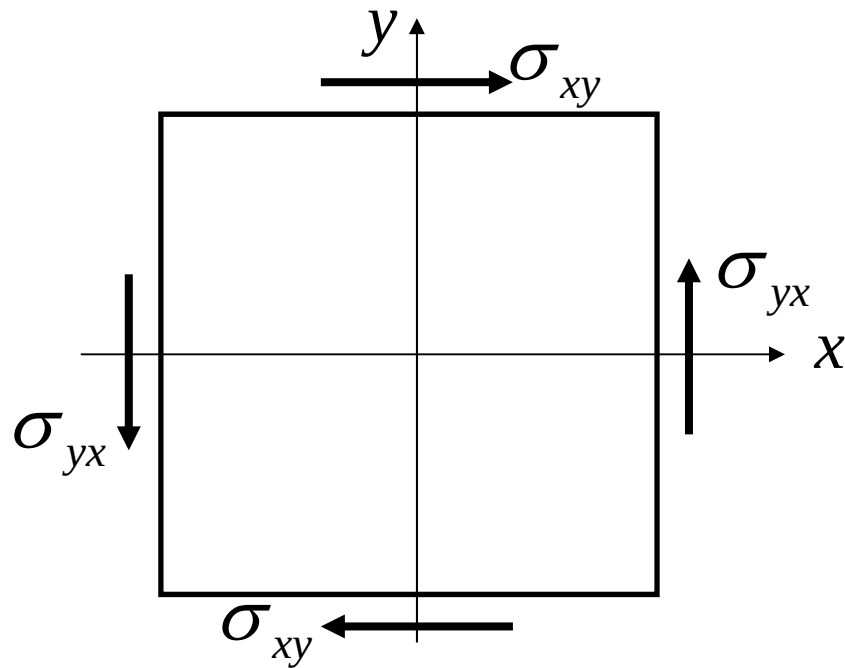
応力



面に働く力

$$\sigma_{ij} = \lim_{\Delta A_j \rightarrow 0} \frac{\Delta F_i}{\Delta A_j}$$

せん断応力



σ_{xy} 時計の回転方向に回す力

σ_{yx} 時計の回転方向と逆向きに回す力



等しくないと回転が加速される

$$\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$$

$$\sigma_{yz} = \sigma_{zy}$$

$$\sigma_{zx} = \sigma_{xz}$$

独立な応力成分は6個

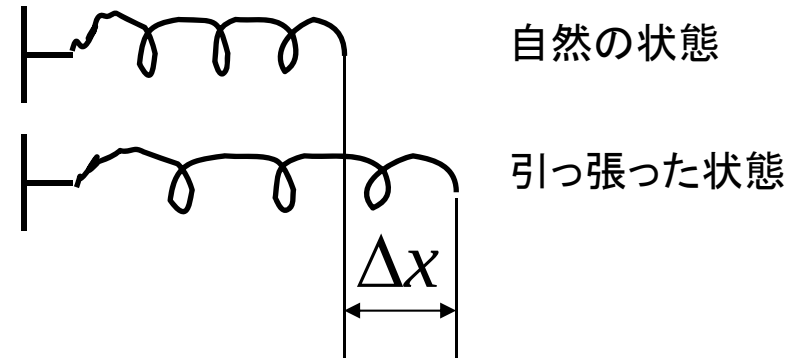
$$\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{xy}, \sigma_{yz}, \sigma_{zx}$$

歪と応力

1次元からの類推

バネに働く力は

$$f = -k\Delta x$$



3次元では

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{yz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{yz} \end{pmatrix}$$

C_{ij} : 弾性定数

単位は Pa
dyn/cm²

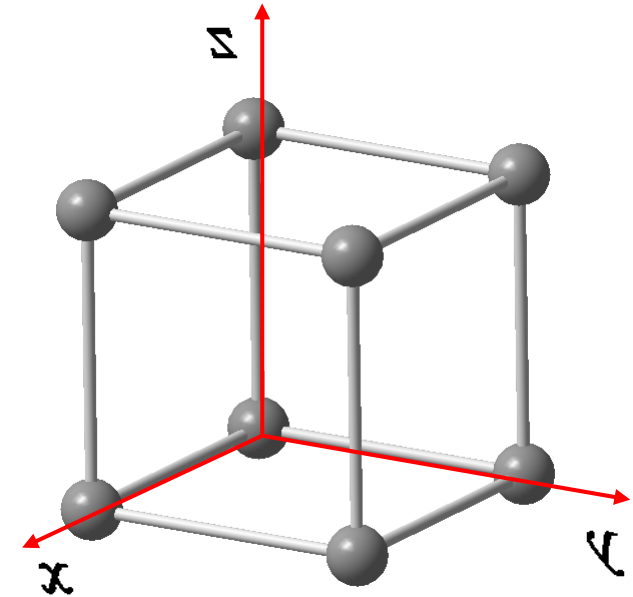
対称性と弾性定数(立方晶の場合)

立方晶で、x,y,z軸を結晶軸に一致させると

$$C_{11} = C_{22} = C_{33} \quad \text{これ以外はゼロ}$$

$$C_{12} = C_{13} = C_{23}$$

$$C_{44} = C_{55} = C_{66}$$



$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{yz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{yz} \end{pmatrix}$$

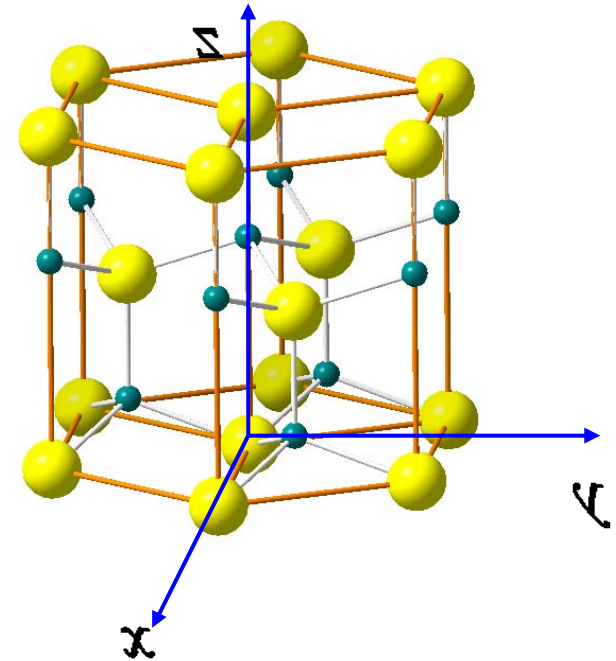
対称性と弾性定数(六方晶の場合)

$$C_{11} = C_{22} \neq C_{33}$$

$$C_{12} \neq C_{13} = C_{23}$$

$$C_{44} \neq C_{55} = C_{66}$$

これ以外はゼロ



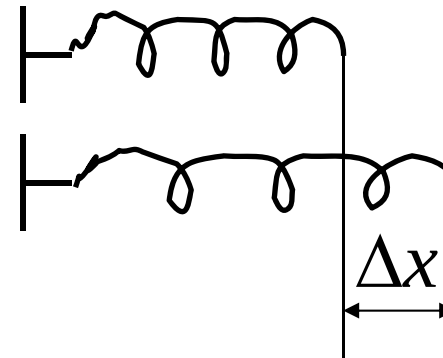
$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{yz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{yz} \end{pmatrix}$$

歪エネルギー

1次元からの類推

バネに蓄えられる弾性エネルギーは

$$U = \frac{1}{2} k \Delta x^2$$



自然の状態

引っ張った状態

3次元では

$$\begin{aligned} U = & \frac{1}{2} c_{11} \varepsilon_{xx}^2 + c_{12} \varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy} + c_{13} \varepsilon_{xx} \varepsilon_{zz} + c_{14} \varepsilon_{xx} \varepsilon_{xy} + c_{15} \varepsilon_{xx} \varepsilon_{zx} + c_{16} \varepsilon_{xx} \varepsilon_{yz} \\ & + \frac{1}{2} c_{22} \varepsilon_{yy}^2 + c_{23} \varepsilon_{yy} \varepsilon_{zz} + c_{24} \varepsilon_{yy} \varepsilon_{xy} + c_{25} \varepsilon_{yy} \varepsilon_{zx} + c_{26} \varepsilon_{yy} \varepsilon_{yz} \\ & + \frac{1}{2} c_{33} \varepsilon_{zz}^2 + c_{34} \varepsilon_{zz} \varepsilon_{xy} + c_{35} \varepsilon_{zz} \varepsilon_{zx} + c_{36} \varepsilon_{zz} \varepsilon_{yz} \\ & + \frac{1}{2} c_{44} \varepsilon_{xy}^2 + c_{45} \varepsilon_{xy} \varepsilon_{zx} + c_{46} \varepsilon_{xy} \varepsilon_{yz} \\ & + \frac{1}{2} c_{55} \varepsilon_{zx}^2 + c_{56} \varepsilon_{zx} \varepsilon_{yz} \\ & + \frac{1}{2} c_{66} \varepsilon_{yz}^2 \end{aligned}$$

対称性によって簡単になる

単位は

dyn/cm²

= dyn·cm / cm³

= erg / cm³



単位体積あたりの
エネルギー

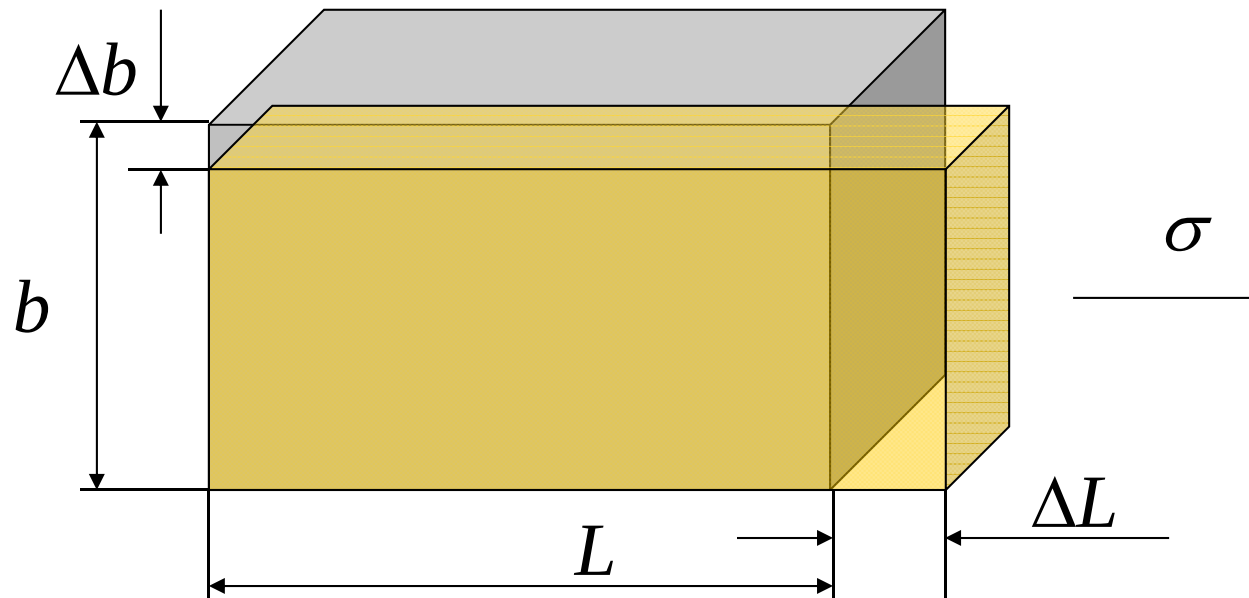
ヤング率とポアソン比

ヤング率・・・ものを引っ張ったときの **歪と応力** の関係

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma}{\Delta L / L}$$

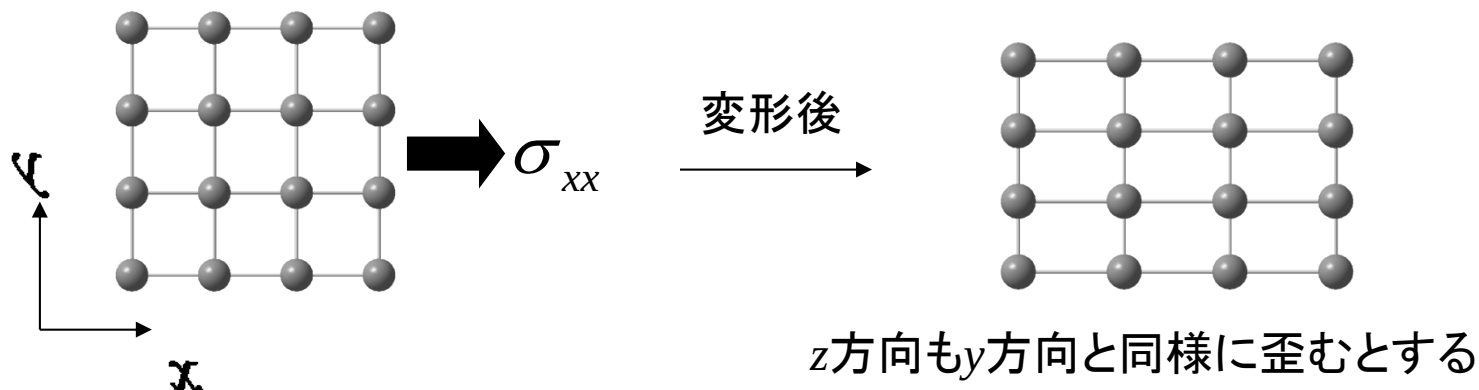
ポアソン比・・・引っ張る方向とそれに垂直な方向の **歪の比**

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon} = \frac{\Delta b / b}{\Delta L / L}$$



ヤング率とポアソン比

対称性の高い軸については、せん断歪が生じない...



$$\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} \equiv \varepsilon_{\perp}$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{\perp} \\ \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

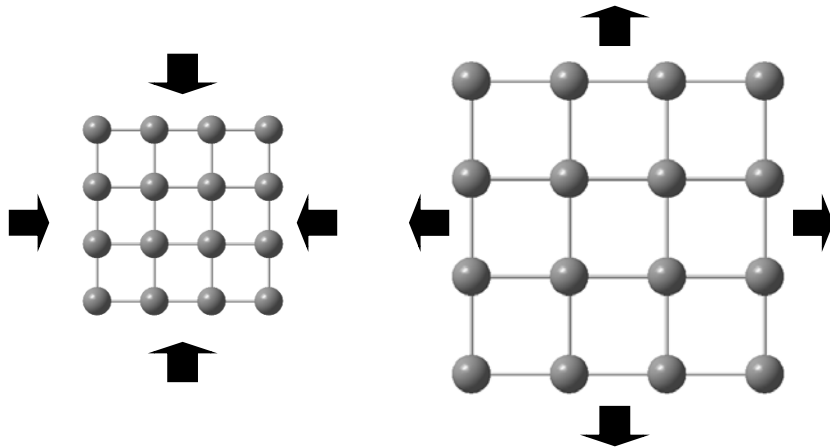
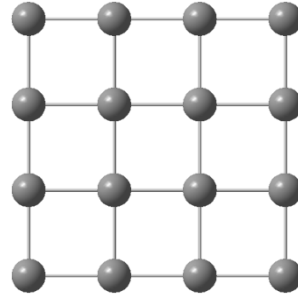
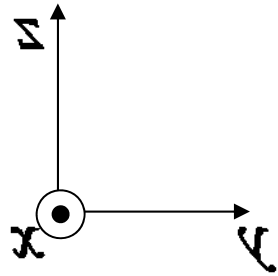
$$c_{12}\varepsilon_{xx} + (c_{11} + c_{12})\varepsilon_{\perp} = 0 \quad \text{より}$$

$$\varepsilon_{\perp} = -\frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}}\varepsilon_{xx} \equiv -\nu\varepsilon_{xx}$$

$$\sigma_{xx} = c_{11}\varepsilon_{xx} + 2c_{12}\varepsilon_{\perp} \quad \text{より、ポアソン比を利用して}$$

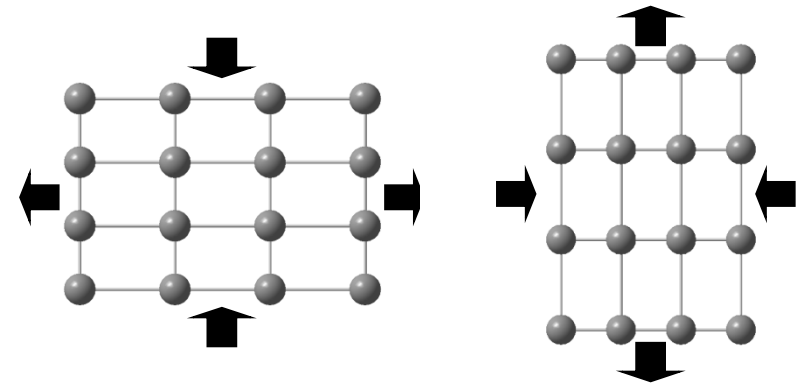
$$\sigma_{xx} = \frac{(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12})}{c_{11} + c_{12}}\varepsilon_{xx} \equiv E\varepsilon_{xx}$$

半導体結晶でよく取り扱う歪



静水圧歪

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz}$$



1軸異方性歪

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \neq \varepsilon_{zz}$$

エピタキシーにおける歪

•成長層(epitaxial layer)と基板(substrate)の組み合わせによって、成長層が歪むかどうかが決まる

•epi とsubが同じ場合 (homo-epitaxy)

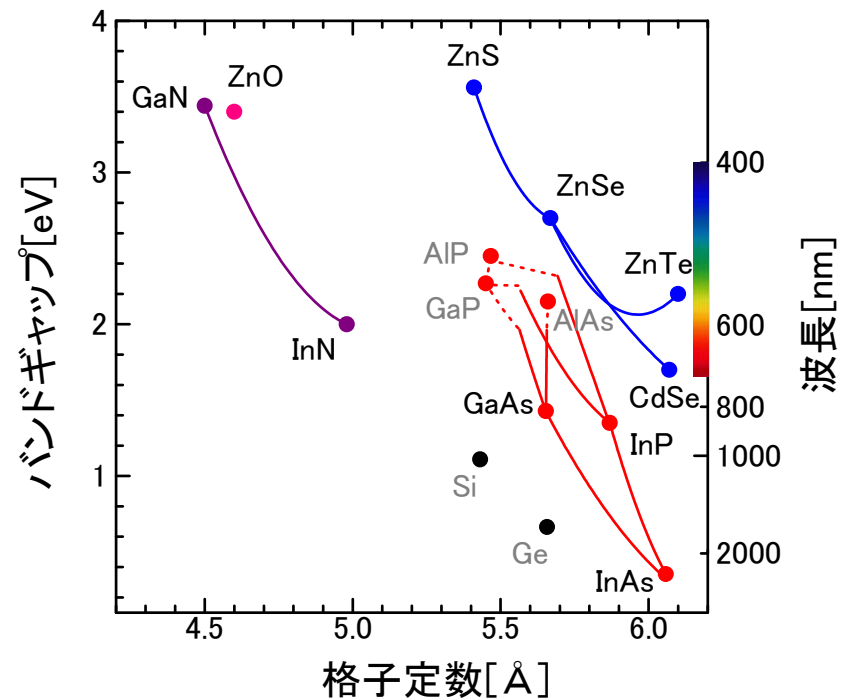
例 : GaAs/GaAs, GaP/GaP, Si/Si

歪は生じない

•epiとsubが違う場合 (hetero-epitaxy)

例 : InGaAs/GaAs, GaN/Al₂O₃, SiGe/Si

歪が発生



ヘテロエピタキシーにおける成長層の歪

成長層
($\sim 10\mu\text{m}$)

基板
($\sim 500\mu\text{m}$)



厚さの違いにより、

成長層	→	歪む
基板	→	歪まない

と考えるのが一般的

成長層が基板と同じくらい薄くなると、
基板も歪む

ヘテロエピタキシーにおける歪の原因

- 格子不整合歪

成長層と基板の**格子定数**が異なる

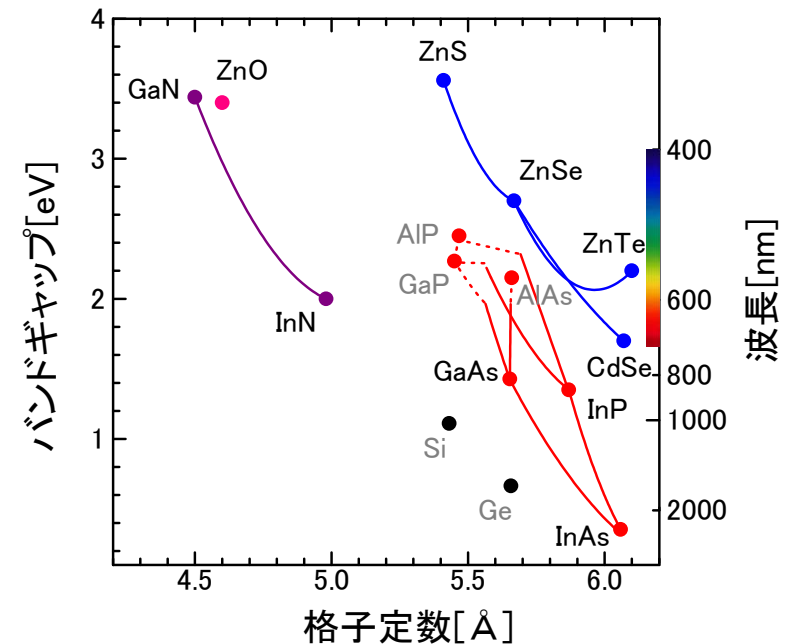
- 熱歪

成長層と基板の**熱膨張係数**が異なる

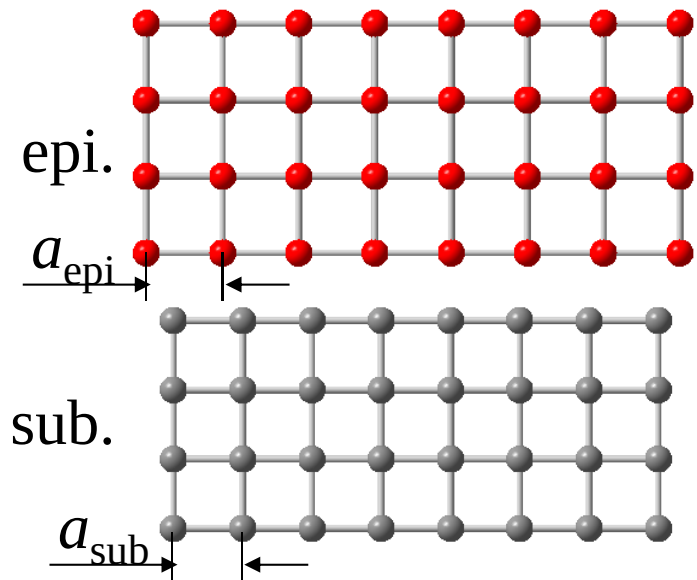


- ヘテロエピタキシーでは基板の選択が重要

- どちらも1軸異方性歪(成長層と基板の**界面**は2次元)



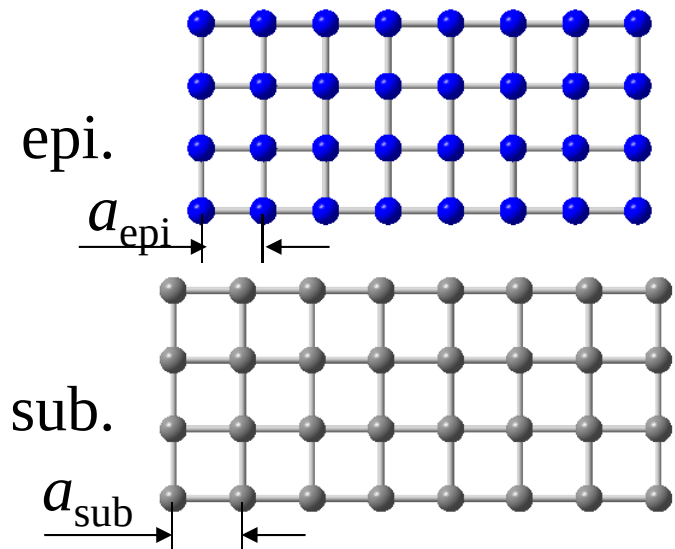
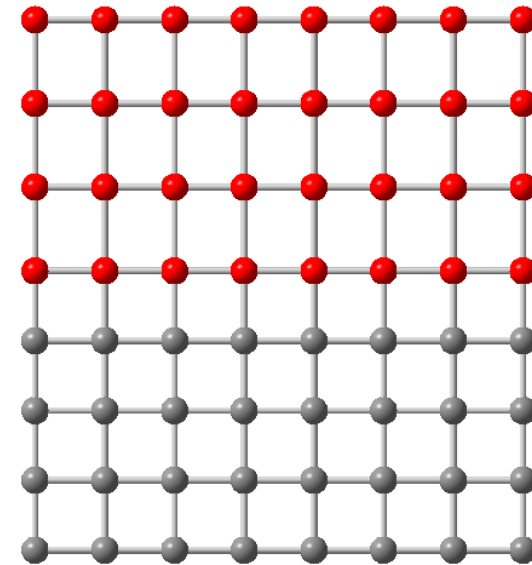
1軸異方性歪



$$a_{\text{epi}} > a_{\text{sub}}$$



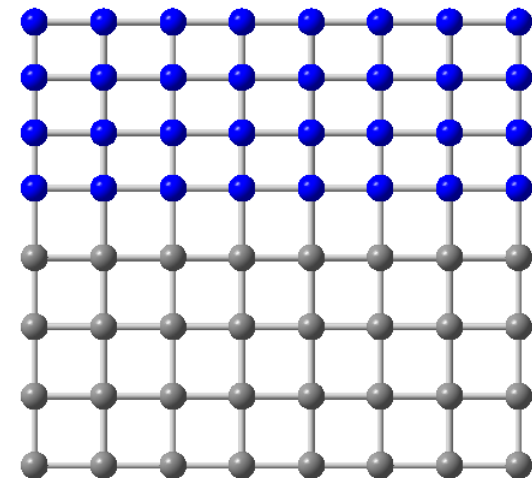
成長面内で圧縮
成長方向に引っ張り



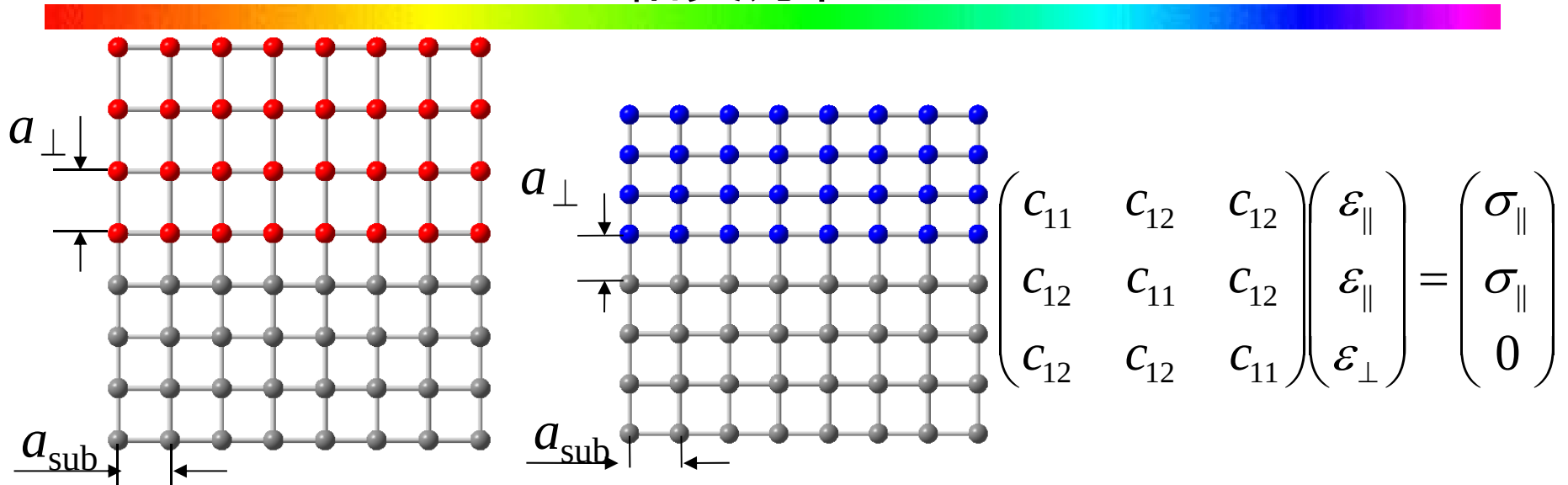
$$a_{\text{epi}} < a_{\text{sub}}$$



成長面内で引っ張り
成長方向に圧縮



1軸異方性歪



歪(格子不整合度)は

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a_{\text{sub}} - a_{\text{epi}}}{a_{\text{epi}}}$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{a_{\perp} - a_{\text{epi}}}{a_{\text{epi}}}$$

$$c_{12}\varepsilon_{\parallel} + c_{12}\varepsilon_{\parallel} + c_{11}\varepsilon_{\perp} = 0 \quad \text{より}$$

$$\varepsilon_{\perp} = -2 \frac{c_{12}}{c_{11}} \varepsilon_{\parallel}$$

$$a_{\perp} = (1 + \varepsilon_{\perp}) a_{\text{epi}} = \left(1 - 2 \frac{c_{12}}{c_{11}} \varepsilon_{\parallel} \right) a_{\text{epi}}$$

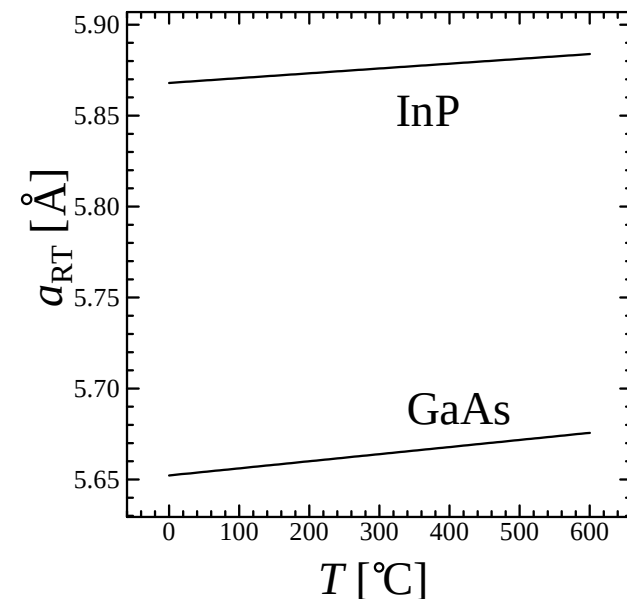
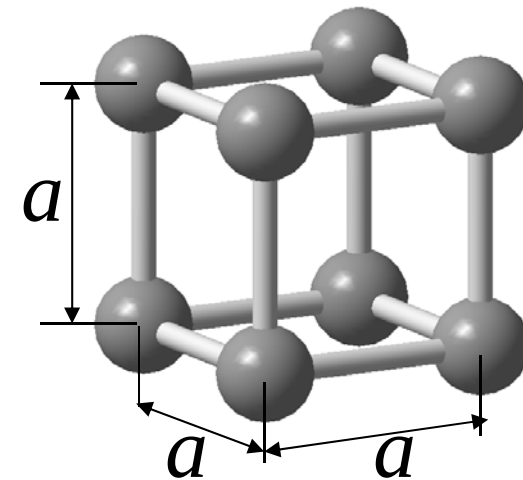
$$= a_{\text{epi}} - 2 \frac{c_{12}}{c_{11}} (a_{\text{sub}} - a_{\text{epi}})$$

熱による格子定数の変化(格子定数の温度依存性)

$$a(T) = a_{\text{RT}} \{1 + \alpha(T - 300)\}$$

$$\alpha = \frac{\frac{a(T) - a_{\text{RT}}}{a_{\text{RT}}}}{T - 300} \quad \text{熱膨張係数}$$

	GaAs	InP
$a_{\text{RT}}[\text{\AA}]$	5.6533	5.8687
$\alpha[\text{K}^{-1}]$	6.9×10^{-6}	4.5×10^{-6}



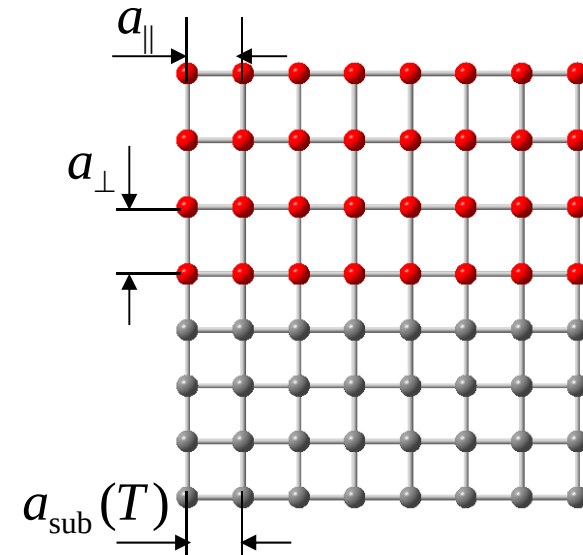
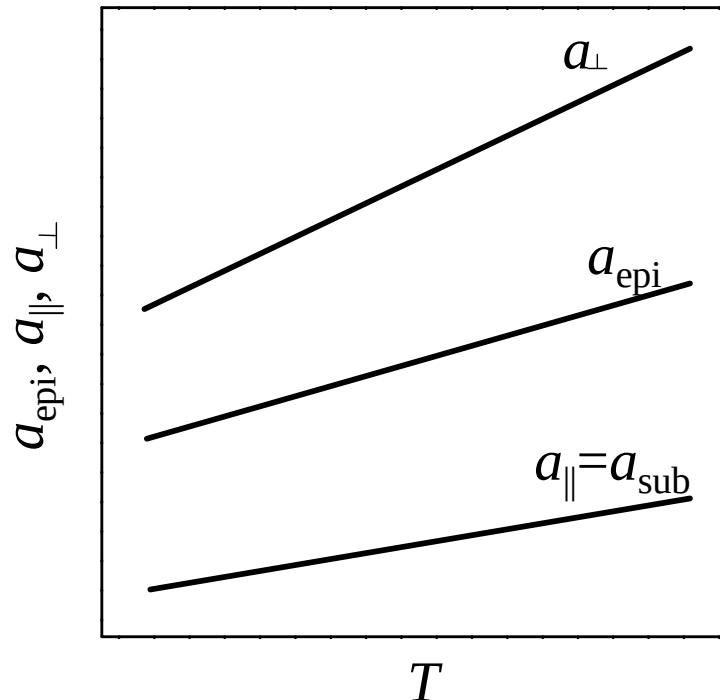
熱による格子間隔の変化(歪成長の場合)

成長面内

$$\begin{aligned} a_{\parallel}(T) &= a_{\text{sub}}(T) \\ &= a_{\text{sub,RT}} \{1 + \alpha_{\text{sub}}(T - 300)\} \end{aligned}$$

成長方向

$$a_{\perp}(T) = a_{\text{epi}}(T) - 2 \frac{c_{12}}{c_{11}} (a_{\text{sub}}(T) - a_{\text{epi}}(T))$$



$$\left. \begin{aligned} a_{\text{epi}} &> a_{\text{sub}} \\ \alpha_{\text{epi}} &> \alpha_{\text{sub}} \end{aligned} \right\} \text{ のとき}$$

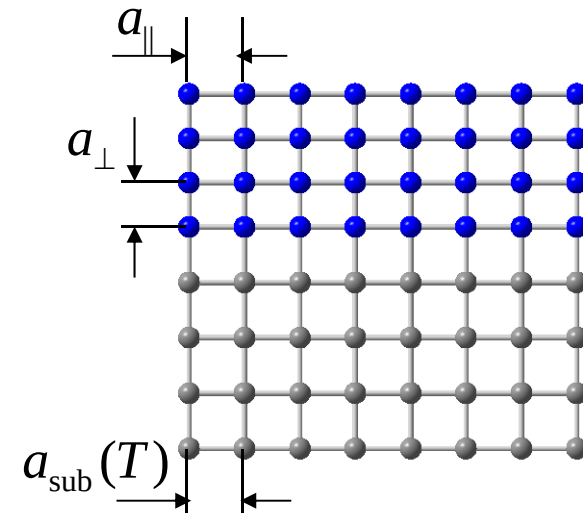
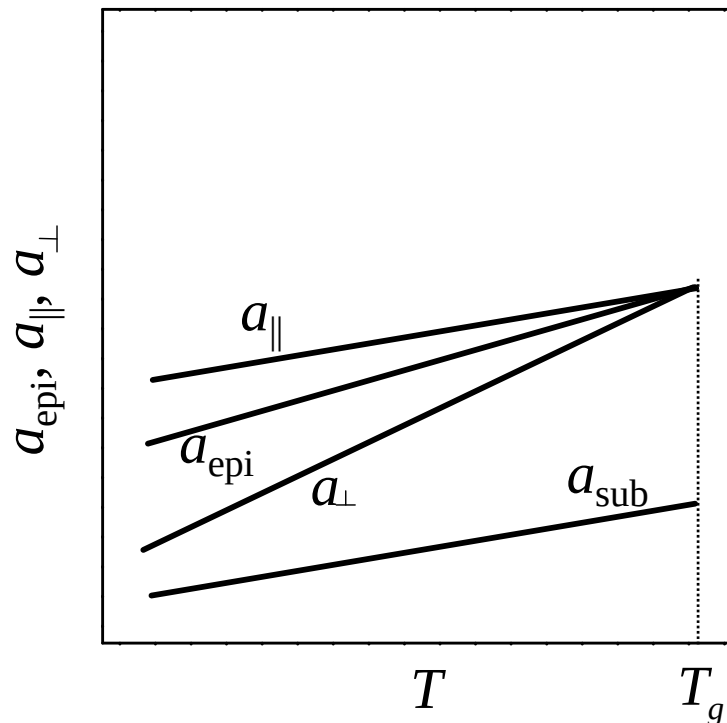
熱による格子間隔の変化 (成長温度で緩和し、降温する場合)

成長面内

$$a_{\parallel}(T) = a_{\text{epi}}(T_g) \{1 + \alpha_{\text{sub}}(T - T_g)\}$$

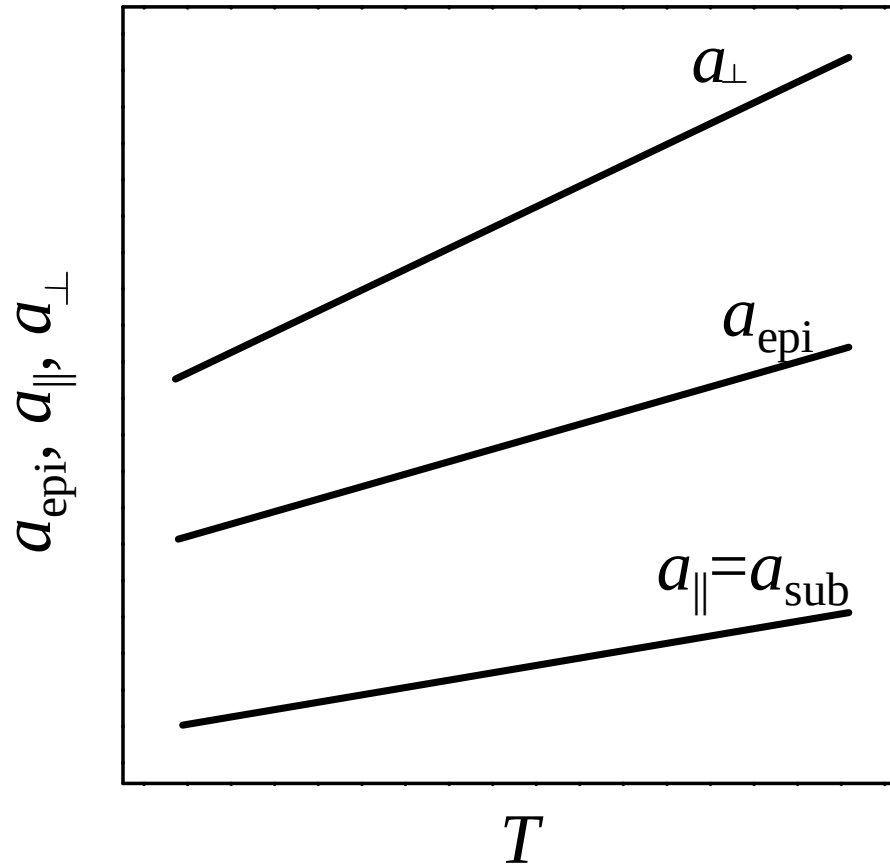
成長方向

$$a_{\perp}(T) = a_{\text{epi}}(T) - 2 \frac{c_{12}}{c_{11}} (a_{\parallel}(T) - a_{\text{epi}}(T))$$

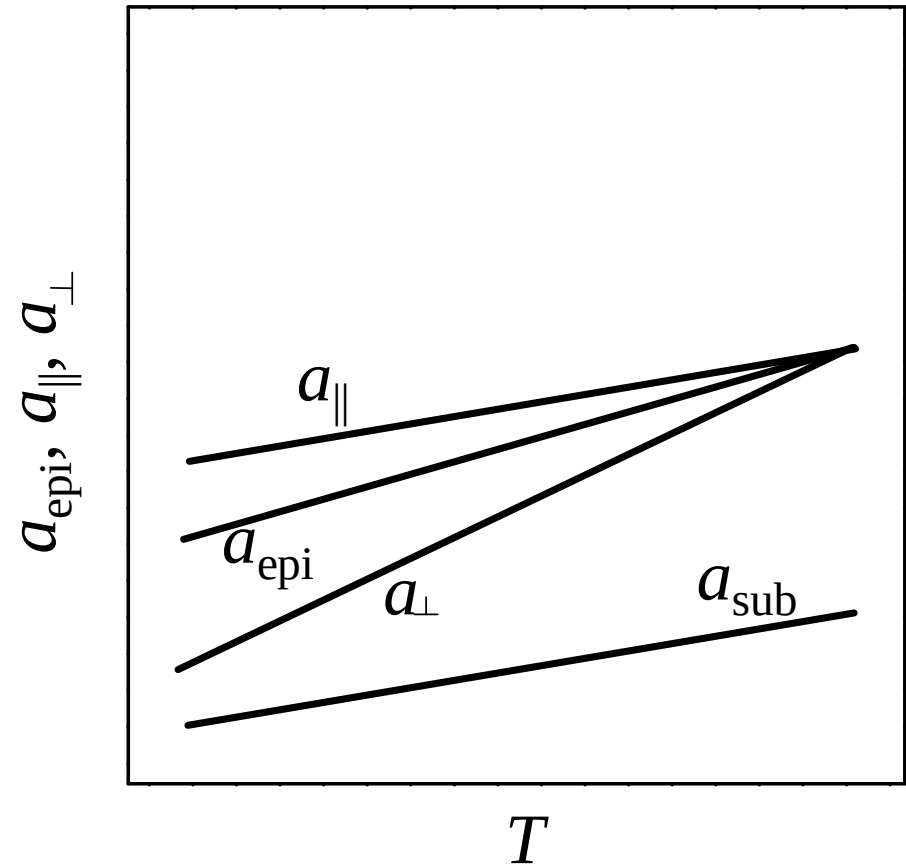


$a_{\text{epi}} > a_{\text{sub}}$
 $\alpha_{\text{epi}} > \alpha_{\text{sub}}$ } のとき

歪成長と緩和成長の比較



歪成長



緩和成長

今日の内容



1. 格子歪

- 結晶の歪
- 歪、応力、歪エネルギーの定義
- 不整合歪(基板と成長層の格子不整合に起因する歪)
- 熱歪(成長温度から室温に下げるとき、基板と成長層の熱膨張係数の差によって発生する歪)