

ラマン散乱を用いて SiC の物性をどのように評価するか (連載 その3 : 前半)

中島信一 大阪大学 名誉教授

三谷武志 産業技術総合研究所

3. SiC の伝導性をどのようにして評価するか

3.1 半導体における自由キャリアのプラズモンの振る舞い

気体では正、負の電荷を持つ電子、イオンが同数あり全体として中性を保っていて、プラズマ振動(集団運動)が形成されます。一方、半導体の中では(1)負の電荷を持つ電子と、正の電荷を持つ正孔の動きうる粒子からプラズマが形成される場合と、(2)n型、又はp型半導体のようにプラズマ(量子化された場合プラズモンと呼ばれます)が電子(正孔)とイオン化したドナー(アクセプター)とから形成される場合があります。

閃亜鉛鉱型、ウルツ鉱型構造を持つ GaAs、SiC のような極性半導体内では、プラズマ振動は縦波振動であって巨視的電場を伴い、同じく縦波である縦波光学(LO)モードと互いの分極電場を通じて結合し、結合(連成)波を形成します。この LO フォノン-プラズモン結合モード(LOPC モードと呼ばれます)のピーク波数、形状はキャリアの濃度に依存して変化するので、この結合モードのスペクトル解析から自由キャリア濃度とキャリアの移動度を推定できます。これに対して等極性半導体である Si や Ge では、LO モードによる巨視的電場は誘起されないため、LOPC モードを作ることはありません。これまで半導体の自由キャリア濃度の推定にはホール測定、C-V 測定など電気的測定法が多く用いられてきましたが、ラマン測定から半導体の局所領域の伝導度(自由キャリア濃度、移動度)を評価することが広く行われるようになってきました。

3.2 n型 SiC におけるキャリア濃度の簡易推定

半導体内の自由キャリアがプラズモンを形成する事は以前から理論的に予想されていましたが、Mooradianら[1]は半導体内に自由キャリアによるプラズマ振動が存在し、極性半導体である GaAs 内に LOフォノンとプラズモンが結合したLOPCモードが存在することをラマン散乱によって初めて実証しました。

種々のキャリア濃度を持つ n 型 4H-SiC 結晶に対するラマンスペクトルを図 1 に示します。ここでは LOPC モードの上の分枝だけを示しています。ラマンスペクトルで LOPC モードが示す振る舞いはフォノン系の誘電関数と電子系の誘電関数を用いて記述されます。プラズモン電子系の誘電関数として広く用いられるのはいわゆるドルーデ(Drude)の式で、この式にはパラメーターとしてキャリア濃度 n に依存するプラズマ振動数とキャリアの減衰がパラメーターとして含まれています。フォノン

系に対する誘電関数は、TO、LO フォノンの振動数、 ω_{TO} 、 ω_{LO} とそれぞれの減衰定数 Γ_{T} 、 Γ_{L} に関係しています[実際の誘電関数の表式は文献2, 3, 4を参照して下さい]。LOPC モードのラマン強度は電子、フォノン系全体の誘電関数 $\epsilon(\omega)$ の逆数 $[-1/\epsilon(\omega)]$ に比例します[4]から、LOPC モードのピーク振動数は $\epsilon(\omega)=0$ の根として式(1)で与えられます。ここでは減衰項は無視しています。

$$\omega_{\text{LOPC}}^2 = \frac{1}{2} \{ (\omega_{\text{L}}^2 + \omega_{\text{p}}^2) \pm [(\omega_{\text{L}}^2 + \omega_{\text{p}}^2)^2 - 4\omega_{\text{p}}^2\omega_{\text{T}}^2]^{1/2} \} \quad (1)$$

ω_{p} はいわゆるプラズマ振動数で m^* を電子の有効質量としたとき、 $\omega_{\text{p}}^2 = \frac{4\pi n e^2}{\epsilon_{\infty} m^*}$ で与えられます。

LOPC モードは2つの分枝を持っていますが、SiC ではキャリアの減衰が大きいいため、図(1)に示すように振動数の大きい上の分枝 ω_+ のモードしか観測されず、下の分枝 ω_- モードは見いだされません。

私達は4H-SiC でキャリア濃度がそれ程大きくなく、またキャリアの減衰が強くない場合で、 $n < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の場合、キャリア濃度 n が LOPC モードのピーク振動数から簡単に求まることを見いだしました[2,7]。SiC ではLO フォノンの振動数は $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$ とかなり高く、上記のキャリア濃度領域で

$\omega_{\text{p}}^2 \ll \omega_{\text{L}}^2$ となる関係が成り立ちます。従って次のような関係式

$$n \approx \frac{\epsilon_{\infty} m^*}{4\pi e^2} \frac{2\omega_{\text{L}}}{(1 - \epsilon_{\infty} / \epsilon_0)} \Delta\omega \quad (2)$$

が式(1)から得られます。[2, 6] ここで $\Delta\omega$ は $\Delta\omega = \omega_{\text{LOPC}} - \omega_{\text{L}}$ で、LOPC モードの振動数とLOモードの振動数の差です。 $m^* = 0.29m_0$ [5]の値を採用し、上式の各定数は分かっていますから、それらの値を式(2)に代入すると次式

$$n = 1.25 \times 10^{17} \Delta\omega \quad (3)$$

が得られます[2,6]。この式はキャリア濃度 n と振動数の差 $\Delta\omega$ の間に線形な関係があることを示しています。ちなみにn-GaNの場合には

$$n = 1.1 \times 10^{17} \Delta\omega^{0.764} \quad (4)$$

となる関係があることが報告されています[7]。SiCの場合に n と $\Delta\omega$ の間に直線関係が成り立っているのはLO フォノンの振動数が非常に高く、 $\omega_{\text{L}}^2 \gg \omega_{\text{p}}^2$ の近似が適用できるためです。GaNの場合には A_1 LOモードに対して $\omega_{\text{LO}} = 734 \text{ cm}^{-1}$ で、広いキャリア濃度領域で $\omega_{\text{L}}^2 \gg \omega_{\text{p}}^2$ の近似(式(2))が適用できません。

幾つかのn型SiC結晶でLOPCモードの解析がおこなわれました。結果は図2に示したようにキャリア濃度の関数としての $\Delta\omega$ は式(2)または(3)で与えられ、一次曲線上に乗っていることが分かります(図2は片対数のグラフです)。ここで注意しておきたいのは式(2)及び(3)の導出で、フォノン、及びキャリアの減衰が十分に小さい事を仮定しましたが、全ての結晶でこの仮定が成立しているかどうかを吟味する必要があります。

LOPC モードノラマンスペクトル解析から得られるキャリア濃度がホール測定、C-V 測定などの電気測定から得られた濃度と一致していることはSiC以外にも多くの半導体で確かめられています[9-12]。図3に例として3C-SiCとGaN結晶に対して、ホール測定から得られたキャリア濃度 n_H とラマン測定で得られたキャリア濃度 n_R の比較を示します。これら以外の多くの半導体に対しても異なる二つの測定法で得られたキャリア濃度が一致していることが見られています。これらの実験結果は、LOPC モードを用いたラマン解析からn型SiCの自由キャリア濃度が推定できることを示しています。ラマン測定の大きな利点は電氣的測定では難しいミクロンサイズの微小領域のキャリア濃度の推定が非接触で、容易にできることにあります。

文献(3.前半部と4.後半部共に記載)

- [1] A. Mooradian and A. L. McWhorter, Phys. Rev. Lett. 19, 849 (1967).
- [2] S. Nakashima, T. Kitamura, T. Mitani, H. Okumura, M. Katsuno and N. Ohtani, Phys. Rev. B 76, 245208 (2007).
- [3] S. Nakashima and H. Harima, J. Appl. Phys. 95, 3541 (2004).
- [4] A. J. Sievers and J. P. Page, Phys. Rev. B 41, 3455 (1990).
- [5] N. T. Son, W. N. Chen, O. Kordina, A. O. Konstantinov, B. Monemar, E. Janzén, D. M. Hofman, D. Volm, M. Drechsler, and B. Meyer, Appl. Phys. Lett. 66, 1074 (1995).
- [6] S. Nakashima, T. Kitamura, T. Kato, K. Kojima, R. Kosugi, H. Okumura, H. Tsuchida, and M. Ito, Appl. Phys. Lett. 93, 121913 (2008).
- [7] C. Wetzal, W. Walukiewicz, E. E. Haller, J. Ager III, I. Grzegory, S. Porowski, and T. Suski, Phys. Rev. B 53, 1322 (1996).
- [8] H. Yugami, S. Nakashima, A. Mitsuishi, A. Uemoto, M. Shigeta, K. Furukawa, A. Suzuki, and S. Nakajima, J. Appl. Phys. 61, 364 (1987).
- [9] T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, Y. Taga, M. Hashimoto, N. Koide, K. Manabe, J. Appl. Phys. 75, 1098 (1994).
- [10] G. Irmer, M. Wenzel, and J. Monecke, Phys. Rev. B 56, 9524 (1997), G. Irmer, W. Siegel, G. Kühnel, J. Monecke, F. M. M. Yasuoka, and V. V. Toporov, Semicond. Sci. Technol. 6, 1072 (1991).
- [11] Y. C. Lin, C. H. Chiu, C. Fan, C. H. Chia, S. L. Yang, D. S. Chuu, M. C. Lee, W. K. Chen, W. H. Chang, and W. C. Chou, J. Appl. Phys. 102, 123510 (2007).
- [12] R. Fukasawa, Phys. Rev. B 50, 14119 (1994).
- [13] G. Ng, D. Vasileska, and D. K. Schroder, J. Appl. Phys. 106, 053719 (2009).
- [14] G. Irmer, W. Siegel, G. Kühnel, J. Monecke, M. M. Masuoka, B. H. Bairamov, and V. V. Toporov, Semicond. Sci. Technol. 6, 1072 (1991).

- [15] R.Müller, U. Künecke, A. Thuai, M. Mermoux, M. Pons, and P. Wellmann, *phys. stat. sol. (c)* 3, 558, (2006).
- [16] T. Mitani, S. Nakashima, M. Tomobe, J. Shi-yang, K. Kojima, H. Okumura, *Mater. Sci. Forum*, 778-780, 475 (2014).
- [17] T. Mitani, S. Nakashima, K. Kojima, T. Kato and H. Okumura, *J. Appl. Phys.* 112, 043514 (2012).
- [18] F. Cerdeira, T. A. Fjeldly, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 8, (1973) 4734.

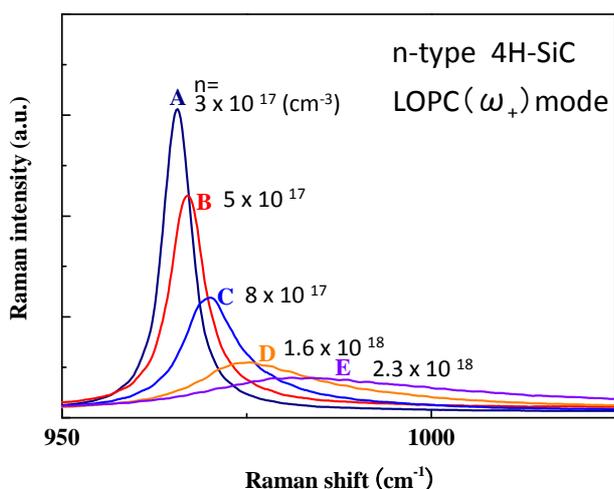


図1 種々の濃度のキャリアを持つ n-SiC における LOPC(LO phonon plasmon coupled)モードのラマンスペクトル[2]。

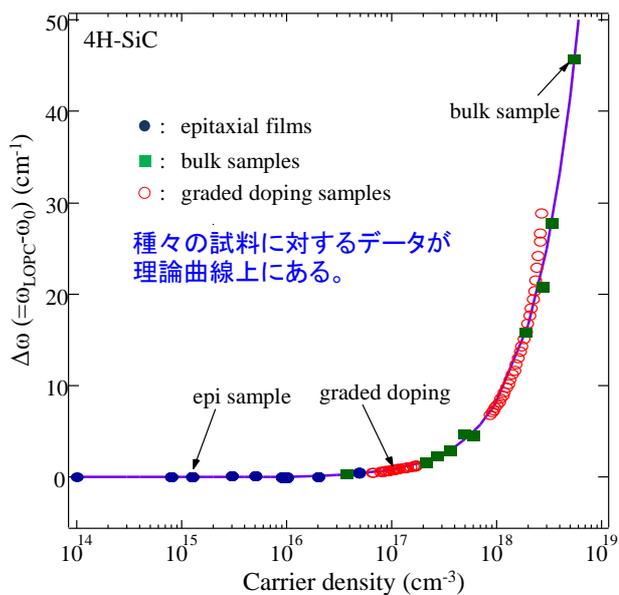
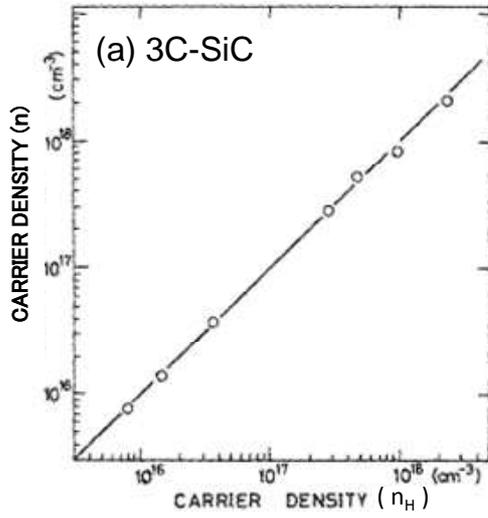


図2 種々の 4H-SiC 試料における $\Delta\omega (= \omega_{\text{LOPC}} - \omega_{\text{LO}})$ のキャリア濃度依存性。試料としてエピタキシャル膜、バルク結晶、キャリア濃度勾配を持つ n 型 4H-SiC を用いた[6]。

Yugami et al. J. Appl. Phys. 61 354 (1987).



Kozawa et al. J.Appl.Phys.75, 1098 (1998).

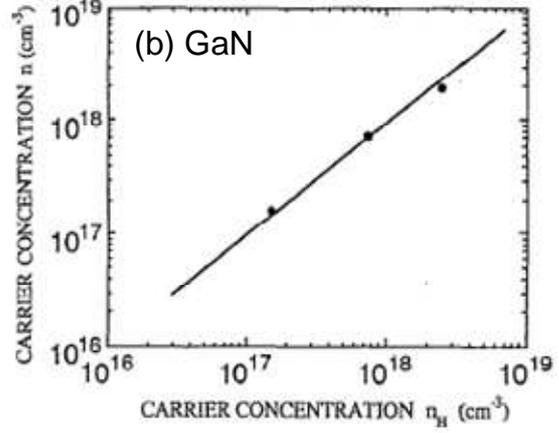


図3 ラマン散乱とHall測定から求めたキャリア(電子)濃度を比較した。(a) 3C-SiC[8]、(b) GaN[9]。