

単結晶材料のモデル誘電関数(MDF)理論

安達 定雄

群馬大学工学部電気電子工学科 ㊞ 376 群馬県桐生市天神町 1-5-1

(1997年5月12日受理)

Model Dielectric Function (MDF) Theory for Single Crystalline Materials

Sadao ADACHI

Department of Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Gunma University
1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376

(Received May 12, 1997)

Several analytical, semiempirical models are presented for the complex dielectric function, $\epsilon(E) = \epsilon_1(E) + i\epsilon_2(E)$, of crystalline semiconductors. The harmonic oscillator approximation (HOA) model successfully explains the peculiar experimental ϵ spectra; however, the model cannot be expected *a priori* to provide satisfactory fits to the dependence of ϵ on external perturbations or to the line shape of the derivatives of ϵ . The standard critical point (SCP) model provides satisfactory fits to the derivatives of ϵ , but does not yield good fits to ϵ . The model dielectric function (MDF), on the other hand, results in excellent agreement with experimental data both for ϵ and its derivatives. The MDF is, thus, concluded to be more useful than the HOA or SCP model.

1. ま え が き

分光エリプソメトリー (SE) は、物質の光学的性質を知る上での、極めて有力な手段である。SEで測定される屈折率や光吸収係数などの光学定数は、オプトエレクトロニクス素子の設計や性能評価に重要である。これら光学定数の分散を説明できる理論モデルを構築することは、応用上だけでなく、学問的にも意義がある。

ここでは、半導体のバンド間遷移領域での光学分散モデルについて、まず古典的なものの幾つかを紹介する。次に、我々が最近提唱しているモデル誘電関数 (MDF) 理論について、その概要と解析例について説明する。なお、MDF理論の詳細については、拙書¹⁾を参考にされたし。

2. 光学分散—古典モデル—

2.1 基礎的事項

物質の光学的諸現象は、その物質中に存在する電子の挙動によって説明できる。例えば、光の吸収は電磁波の吸収による電子の励起、光の屈折は電磁波の吸収による

電子の励起とその後の再結合による屈折光の放出のごとくである。したがって、結晶の光学的性質は、その結晶のバンド構造と密接に関係している。Fig. 1 は GaAs のバンド構造²⁾および SE と反射率測定により求めた GaAs の誘電率 (ϵ) データである。図より明らかであるが、 E_0 や E_1 などのバンドギャップ [Fig. 1(a)] が、 ϵ スペクトルにおいては特異点として観測されている [Fig. 1(b)]。したがって、バンド構造がわかれば光学的性質が、逆に、光学的性質がわかればバンド構造が予測できることになる。

結晶のバンド構造と誘電率虚部 ϵ_2 との関係は、以下の式で書くことができる¹⁾。

$$\epsilon_2(E) = \frac{e^2 \hbar^2}{\pi^3 \mu^2 E^2} \int dk |P_v(k)|^2 \delta[E_c(k) - E_v(k) - E] \quad (1)$$

ここで、 μ は電子-正孔の結合状態密度質量、 δ 関数は光エネルギー E での価電子帯 $E_v(k)$ と伝導帯 $E_c(k)$ との結合スペクトル状態密度に対応し、 $P_v(k)$ は価電子帯-伝導帯間遷移の運動量行列要素、積分の範囲はブリルアン領域内である。

ϵ の虚部と実部は、以下のクラマース・クロニツヒの

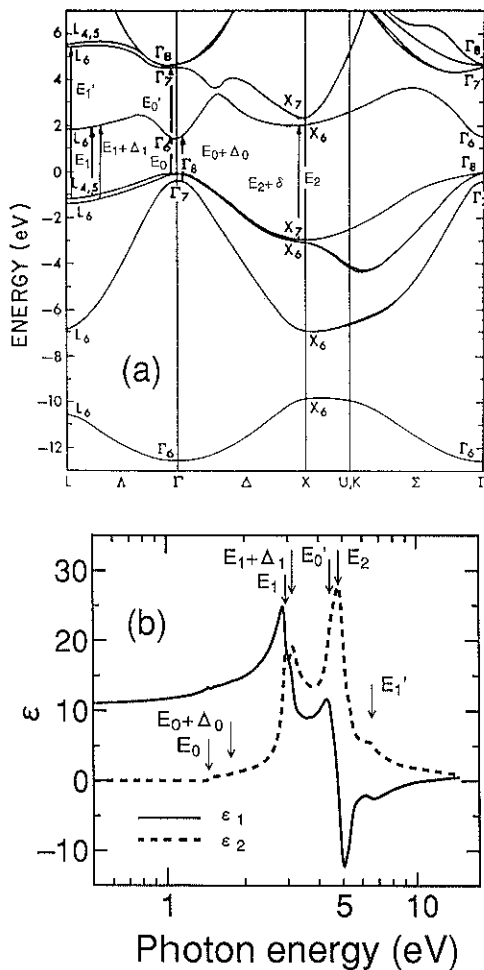


Fig. 1 (a) Electronic energy-band structure and (b) ϵ spectrum (300 K) for GaAs.

関係式で結ばれている。

$$\epsilon_2(E) = -\frac{2E}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(E')}{E'^2 - E^2} dE' \quad (2a)$$

$$\epsilon_1(E) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{E' \epsilon_2(E')}{E'^2 - E^2} dE' \quad (2b)$$

上式の意味するところは、 ϵ_1 あるいは ϵ_2 の一方が既知であれば、他方も計算で求められることにある。これは、 ϵ の実部と虚部が互いに独立ではなく、線形性と因果律に起因した相関関係で結ばれているためである。

2.2 調和振動子近似 (HOA) モデル

調和振動子近似モデルによる複素誘電率は

$$\epsilon(E) = 1 + \sum_{i=1}^N A_i \left(\frac{1}{E + E_{ci} + i\Gamma_i} - \frac{1}{E - E_{ci} + i\Gamma_i} \right) \quad (3)$$

で与えられる³⁾。ここで、 N はローレンツ振動子の総数、

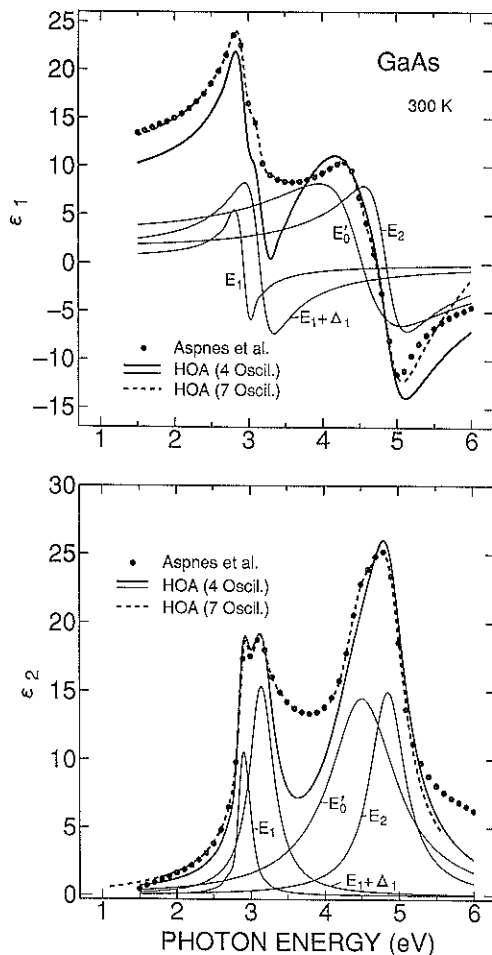


Fig. 2 Fitted results of HOA model to the experimental ϵ spectrum for GaAs. The experimental data are taken from Aspnes *et al.*⁴⁾ Individual contributions to ϵ of the CPs are shown by the light solid lines.

E_{ci} , A_i , Γ_i は振動子エネルギー、強度とブロードニングパラメーターである。上記の振動子モデルは、クラマース・クロニツヒの関係式、すなわち、線形性と因果律を満たす最も簡単な例である。

Fig. 2は、HOAモデルによるGaAsのフィット例である¹⁾。実線および破線は、各々、(3)式による $N=4$ および $N=7$ の計算曲線であり、黒丸はAspnesらによるSEの測定データ(文献4)である。 $N=4$ での振動子エネルギー E_{ci} は、各々、 E_1 , $E_1+\Delta_1$, E_0' および E_2 ギャップエネルギーに対応している。図中の細実線は、これら4個の振動子からのそれぞれの寄与分である。Fig. 2より明らかであるが、実測データを説明するためには4個の調和振動子では不十分であり、最低7個は必要であ

Table 1 Parameters for GaAs determined by fitting with HOA model.

i	E_{ci} (eV)	A_i (eV)	Γ_i (eV)
1	2.921	0.8081	0.0905
2	3.124	1.2899	0.1565
3	3.364	4.2014	0.4753
4	3.930	2.3744	0.4792
5	4.500	4.0758	0.3270
6	4.853	4.7893	0.2873
7	7.145	6.0627	0.2472

る。Table 1 には、7 個の場合 ($N=7$) の調和振動子パラメーターをまとめた。

HOA モデルではローレンツ振動子自体が簡単な関数のため、フィットが比較的簡単という特徴がある。しかし、簡単な関数であるがゆえ、強度およびブロードニングパラメーターが、現実のバンドパラメーターとほとんど対応しない。また、実験とのよい一致を得るためには、Fig. 2 の例のごとく、現実のバンド構造とは関係のない過剰の振動子 ($N=7$ での $i=4, 7$ の振動子) を考慮しなければならないこともある。したがって、HOA モデルでは、温度や静水圧依存性など、物理的な踏み込んだ議論は不可能である。

2.3 標準臨界点 (SCP) モデル

先の (1) 式は、以下のような空間積分に変換できる。

$$\varepsilon_2(E) = \frac{4e^2\hbar^2}{\pi\mu^2E^2} \int_S \frac{dS |P_{cv}(k)|^2}{|V_k(E_c - E_v)|_{E_c - E_v = E}} \quad (4)$$

ここでの積分領域 S は、 k 空間における $E = E_c - E_v$ の等エネルギー差面について行う。一般に $|P_{cv}(k)|^2$ は k あるいは E に関して緩やかな関数である。よって

$$J_{cv}(E) = \int_S \frac{dS}{|V_k(E_c - E_v)|_{E_c - E_v = E}} \quad (5)$$

の結合状態密度関数 J_{cv} が定義される。これより (4) 式の ε_2 は、以下のごとく書ける。

$$\varepsilon_2(E) = \frac{4e^2\hbar^2}{\pi\mu^2E^2} |P_{cv}(k)|^2 J_{cv}(E) \quad (6)$$

(5) 式の分母で

$$\nabla_k[E_c(k) - E_v(k)] = \nabla_k E_c(k) - \nabla_k E_v(k) = 0 \quad (7)$$

となる点が臨界点 (CP) あるいは特異点とよばれる。

CP の性質は、結合状態密度有効質量の大小関係と、その符号によって大きく異なる。結合状態密度有効質量の x, y, z 成分のどちらか一つが他の二つよりも極端に大きければ、その系は 2 次元的と見なせる。同じように、二つの成分が残りに比べて極端に大きければ、その系は 1 次元的と見なせる。これら以外は、通常の 3 次元系である。3 次元系において、 x, y, z 成分の全てが正であれば M_0 型、いずれか一つが負であれば M_1 型、二つが

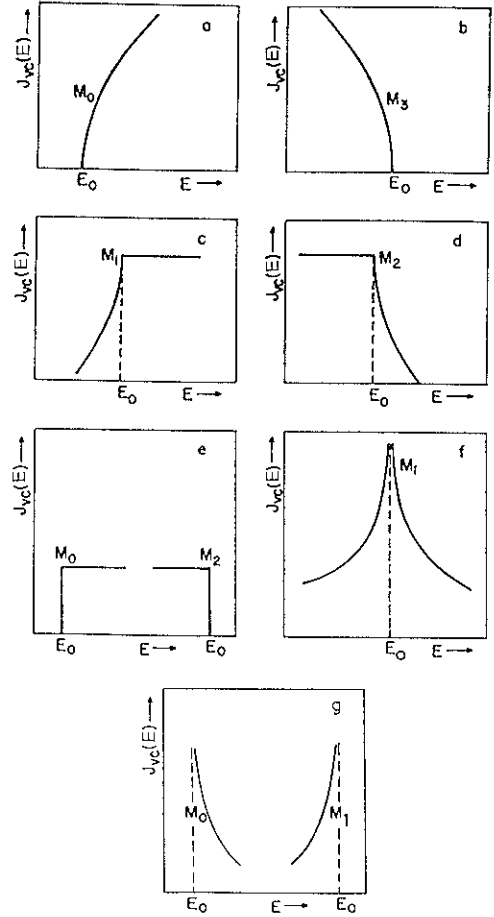


Fig. 3 J_{cv} plotted against photon energy E for the three-dimensional (a to d), two-dimensional (e and f) and one-dimensional CPs (g).

負であれば M_2 型、そして三つ全てが負であれば M_3 型の CP となる。同じく 2 次元系において、 x, y 成分の両方が正であれば M_0 型、いずれか一つが負であれば M_1 型、両方が負であれば M_2 型の CP となる。Fig. 3 には、3 次元から 1 次元までの J_{cv} ($=J_{cv}$) の形状を模式的に示した。

SCP モデルによる ε は、以下で与えられる³⁾。

$$\varepsilon(E) = \sum_{i=1}^N [C_i - A_i e^{i\phi_i} (E - E_{ci} + i\Gamma_i)^n] \quad (8)$$

ここで、 E_{ci} は CP エネルギー、 A_i は強度パラメーター、 Γ_i はブロードニングパラメーター、 ϕ_i は励起子位相角である。また、指数 n が $1/2$ の場合は 3 次元、 $0[\ln(E - E_{ci} + i\Gamma_i)]$ の場合は 2 次元、 $-1/2$ の場合は 1 次元に対応する。離散励起子の場合は $n = -1$ となる。

(8) 式の計算例として、 $n=0$ の 2 次元の場合の ε_2 の

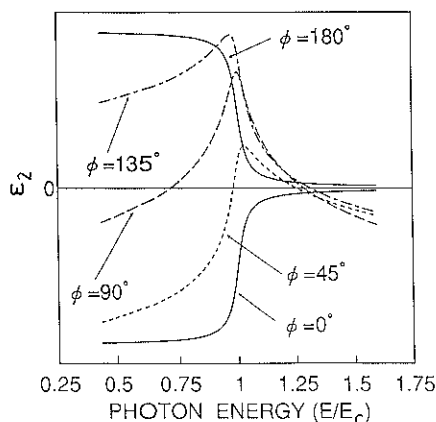


Fig. 4 Line shapes of the two-dimensional CP ($n=0$) with five different phase angles $\phi=0\sim 180^\circ$ (SCP).

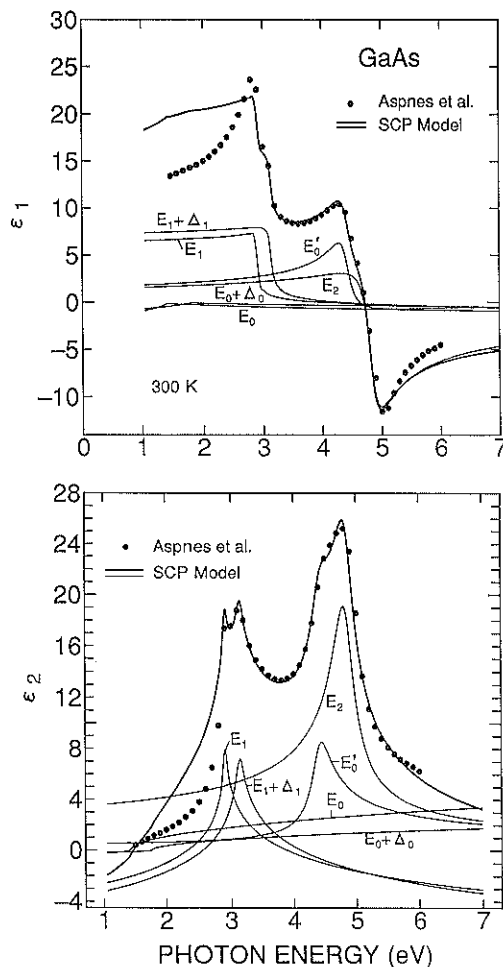


Fig. 5 Fitted results of SCP model to the experimental ϵ spectrum for GaAs. The experimental data are taken from Aspnes *et al.*⁴⁾ Individual contributions to ϵ of the CPs are shown by the light solid lines.

Table 2 Parameters for GaAs determined by fitting with SCP model.

eV (CP)	n	A_i	$\phi_i (^\circ)$	Γ_i (eV)
1.42 (E_0)	1/2	1.5	285	0.01
1.77 ($E_0 + \Delta_0$)	1/2	0.8	285	0.01
2.90 (E_1)	0	2.2	80	0.02
3.13 ($E_1 + \Delta_1$)	0	2.5	80	0.04
4.40 (E_0')	-1/2	3.5	-75	0.14
4.83 (E_2)	-1/2	7.7	335	0.15

ライン形状を Fig. 4 に示す。Fig. 3 と比べることで、 $\phi = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ が各々、 M_0, M_1, M_2 型 CP に対応していることがわかる。 $n=1/2$ の 3 次元の場合、 $\phi=0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ および 270° が各々、 M_0, M_1, M_2 および M_3 型 CP に対応する。

Fig. 5 は、SCP モデルによる GaAs のフィット例である。実線は (8) 式による計算曲線であり、黒丸は Aspnes らの SE データ (文献 4) である。細実線は、それぞれの CP からの寄与分を示す。Table 2 には、SCP パラメーターをまとめた。これより、 $E_0/(E_0 + \Delta_0)$ ギャップは 3 次元 CP、 $E_1/(E_1 + \Delta_1)$ ギャップは 2 次元 CP、そして E_0' と E_2 ギャップは 1 次元 CP と結論される。この例のごとく、SCP モデルは、CP のエネルギーや次元を決定するのに有効な手段として知られている。しかし、Fig. 5 より明らかであるが、 ϵ とのフィットは必ずしもよくない。

3. モデル誘電関数 (MDF) 理論

3.1 表式

筆者らの提唱している MDF 理論によれば、(6) 式は

$$\epsilon_2(E) = \sum_{s=1}^N \frac{4e^2\hbar^2}{\pi(\mu^*)^2 E^2} |P_{cv}^s(E)|^2 J_{cv}^s(E) \quad (9)$$

と書き改められる¹⁾。ここで、 $J_{cv}^s(E)$ は s 番目の CP の結合状態密度関数である。まず、(9) 式に $J_{cv}^s(E)$ を代入し誘電率虚部 $\epsilon_2^s(E)$ を求める。次に、これを (2b) 式に代入して実部 $\epsilon_1^s(E)$ を求め、最後に s についての総和をとる。これが MDF 理論の骨子である。以下、 $E_0/(E_0 + \Delta_0)$ ギャップを例にとって、この理論を少し詳しく説明する。

$E_0/(E_0 + \Delta_0)$ ギャップは 3 次元 M_0 型 CP であり、 $J_{cv}(E) \propto (E - E_0)^{1/2} [\propto (E_0 + \Delta_0)^{1/2}]$ と表せる。したがって、 $E_0/(E_0 + \Delta_0)$ ギャップからの ϵ_2 への寄与分は

$$\epsilon_2(E) = \frac{A}{E^2} \left[(E - E_0)^{1/2} H(E - E_0) + \frac{1}{2} (E - E_0 - \Delta_0)^{1/2} H(E - E_0 - \Delta_0) \right] \quad (10)$$

で与えられる。ここで $H(z)$ は、 $z \geq 0$ では 1、 $z < 0$ で

は0のステップ関数である。(10)式のクラーマス・クロニッヒ変換から、以下が得られる。

$$\varepsilon_1(E) = AE_0^{-3/2} \left[f(\chi_{0,n}) + \frac{1}{2} \left(\frac{E_0}{E_0 + \Delta_0} \right)^{3/2} f(\chi_{so,n}) \right] \quad (11)$$

ここで

$$\chi_{0,n} = E/E_0 \quad (12a)$$

$$\chi_{so,n} = E/(E_0 + \Delta_0) \quad (12b)$$

$$f(\chi) = \chi^{-2} [2 - (1 + \chi)^{1/2} - (1 - \chi)^{1/2}] \quad (12c)$$

である。励起電子系は、ライフタイム・ブロードニングの影響を必ず受ける。しかし、(10)、(11)式にはこれが考慮されていない。そこで、簡単に現象論的な手法でこれを考慮すると

$$\varepsilon(E) = AE_0^{-3/2} \left[f(\chi_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{E_0}{E_0 + \Delta_0} \right)^{3/2} f(\chi_{so}) \right] \quad (13)$$

$$\chi_0 = (E + i\Gamma)/E_0 \quad (14a)$$

$$\chi_{so} = (E + i\Gamma)/(E_0 + \Delta_0) \quad (14b)$$

となる。(11)式と(13)式の違いは $\chi_{0,n}$ と χ_0 あるいは $\chi_{so,n}$ と χ_{so} との違い、すなわち、 $E \rightarrow (E + i\Gamma)$ の置き換えがなされているだけである。この置き換えにより(13)式は複素数となり、実部が ε_1 、虚部が ε_2 を与えることになる。

(13)式の計算例をFig. 6に示す。図より、 Γ の増加とともに $E_0/(E_0 + \Delta_0)$ ギャップのバンドエッジがボケてくることがわかる。また、 $\Gamma \rightarrow 0$ eVでは、(13)式での虚部 ε_2 が(10)式の値と完全に一致する。クラーマス・クロニッヒの因果律ゆえの不思議である。

Fig. 3に示したごとく、CPはその種類によって J_{cv} の形状が異なる。 $E_1/(E_1 + \Delta_1)$ ギャップは3次元 M_1 型であるが、有効質量に大きな異方性が見られるため、 J_{cv} がステップ関数形状の2次元 M_0 型で近似できる。2次元 M_0 型CPの ε への寄与分は、先の $E_0/(E_0 + \Delta_0)$ ギャップの場合と同じ方法で求められ、最終的に

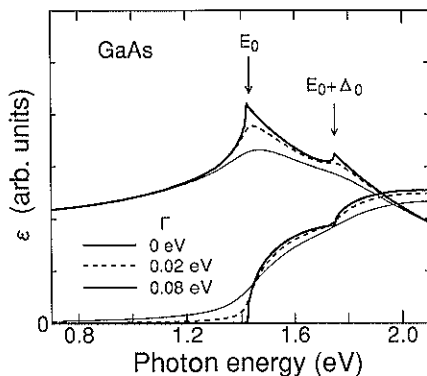


Fig. 6 Line shape of the $E_0/(E_0 + \Delta_0)$ -gap contribution to ε .

$$\varepsilon(E) = -B_1 \chi_1^2 \ln(1 - \chi_1^2) - B_2 \chi_{1s}^2 \ln(1 - \chi_{1s}^2) \quad (15)$$

と与えられる。ここで

$$\chi_1 = (E + i\Gamma)/E_1 \quad (16a)$$

$$\chi_{1s} = (E + i\Gamma)/(E_1 + \Delta_1) \quad (16b)$$

E_0' や E_2 などの高エネルギーギャップは、 J_{cv} がデルタ関数的な2次元 M_1 型CPでよく説明される。2次元 M_1 型CPの ε への寄与分は

$$\varepsilon(E) = \frac{C^2}{(E^2 - E^2) - i\Gamma E} \quad (17)$$

と与えられる。

励起子は、クーロン相互作用で結ばれている電子-正孔対からなる準粒子である。3次元 M_0 型および2次元 M_0 型CPにおける励起子の ε への寄与分は、各々

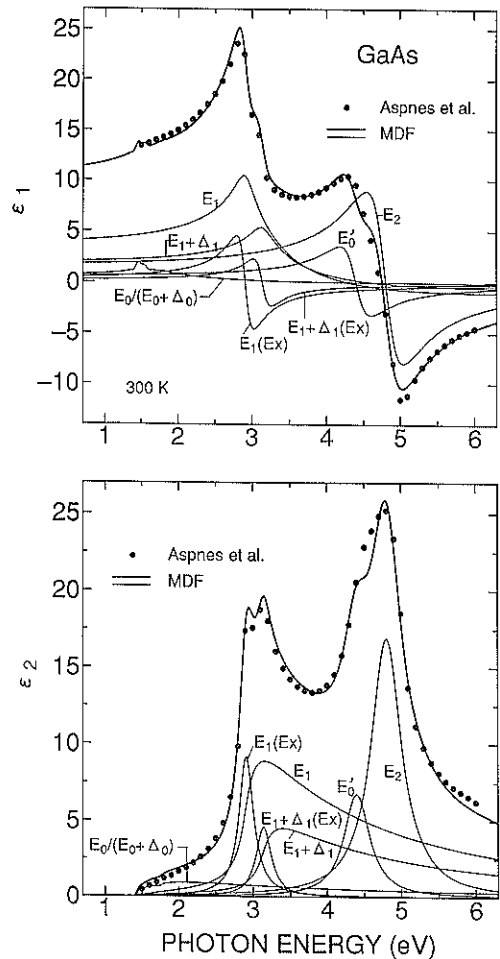
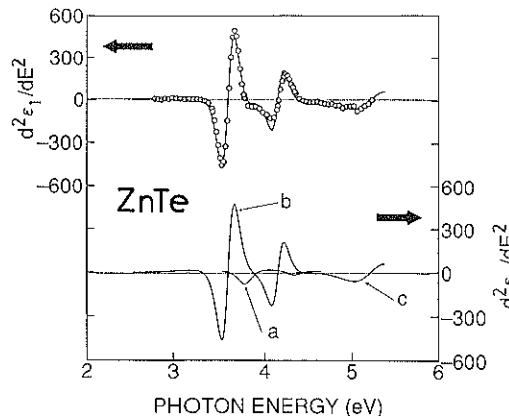


Fig. 7 Fitted results of MDF calculation to the experimental ε spectrum for GaAs. The experimental data are taken from Aspnes *et al.*⁴⁾ Individual contributions to ε of the CPs are shown by the light solid lines.

Table 3 Parameters for GaAs determined by fitting with MDF.

Parameter	Value
$E_0/(E_0+\Delta_0)/\Gamma$ (eV)	1.42/1.75/0.025
A (eV ^{3/2})	3.6
$E_1/(E_1+\Delta_1)/\Gamma$ (eV)	2.91/3.14/0.12
B_1/B_2	4.0/2.0
F_1^{2D}/F_2^{2D} (eV)	1.10/0.55
$E_0'/C/\Gamma$ (eV)	4.40/3.52/0.44
$E_2/C/\Gamma$ (eV)	4.80/6.39/0.53

**Fig. 8** Fitted results of MDF calculation to the experimental $d^2\epsilon_1/dE^2$ spectrum (300 K) in the E_1 - E_2 region of ZnTe. Individual contributions to $d^2\epsilon_1/dE^2$ of the CPs are also shown in the lower part (a to c).

$$\epsilon(E) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{F^{3D}}{n^3} \left(\frac{1}{E_0 - (G^{3D}/n^2) - E - i\Gamma} + \frac{1}{2} \frac{1}{E_0 + \Delta_0 - (G^{3D}/n^2) - E - i\Gamma} \right) \quad (18)$$

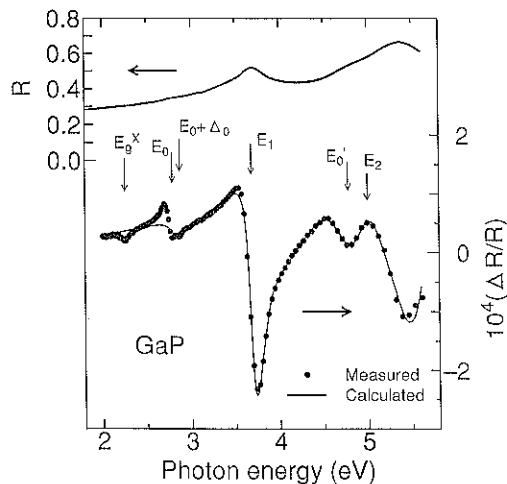
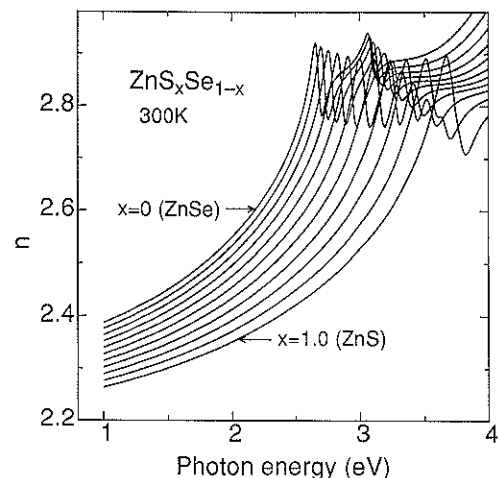
$$\epsilon(E) = 1 + \sum \frac{1}{(2n-1)^3} \times \left(\frac{F_1^{2D}}{E_1 - [G_1^{2D}/(2n-1)^2] - E - i\Gamma} + \frac{F_2^{2D}}{E_1 + \Delta_1 - [G_2^{2D}/(2n-1)^2] - E - i\Gamma} \right) \quad (19)$$

で与えられる。ここで、 G は励起子の束縛エネルギーであり、 F は励起子振動子強度である。なお、(17) 式の E_0' 、 E_2 など 2 次元 M_1 型 CP の表式は、励起子相互作用の有無に関係なく適用できる。

Fig. 7 は、MDF 理論による GaAs のフィット例である⁷⁾。実線は理論曲線であり、黒丸は Aspnes らの SE データ (文献 4) である。細実線は、それぞれの CP からの寄与分である。**Table 3** には、MDF パラメーターをまとめた。

3.2 応用例

MDF 理論は ϵ の実験スペクトルを説明するだけでなく、これの微分スペクトルもよく説明する。**Fig. 8** は、

**Fig. 9** Experimental reflectance (R) thermoreflectance ($\Delta R/R$) spectra for GaP (300 K). The solid line in the lower part represents the fitted result of MDF calculation.**Fig. 10** Calculated refractive-index dispersion near the $E_0/(E_0+\Delta_0)$ region of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ alloys with x increments of 0.1.

ZnTe の SE データの数値微分スペクトル $d^2\epsilon_1/dE^2$ を、MDF 理論でフィットした例である⁶⁾。数値微分スペクトルで CP 構造が鮮明となり、これの解析から求める CP パラメーターも信頼性が増す。MDF 理論による ϵ は純然たる解析関数で与えられ、よって $d^2\epsilon_1/dE^2$ など解析的に導かれる。

Fig. 9 は、GaP の SE による反射率スペクトル R および熱変調分光による反射率変化分スペクトル $\Delta R/R$ である⁷⁾。 $\Delta R/R$ では、 R に比べ CP が明瞭なピークとして観測されている。図中の実線は、MDF 理論による $\Delta R/R$

R の計算曲線である。この例のごとく、MDF 理論は ε だけでなく、 R や $\Delta R/R$ など ε の関係諸量もよく説明する。

CP エネルギーや強度パラメーターなどの MDF パラメーターは、バンド構造と密接に関係している。したがって、MDF 解析を行うことで混晶材料のバンド構造の組成依存性が、逆にバンド構造の組成依存性が既知であれば、この混晶材料の任意組成での光学定数が計算で求められる。Fig. 10 はこの一例であり、MDF 理論から予測した $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 3 元混晶の $E_0/(E_0+\Delta_0)$ ギャップ近傍での屈折率分散である⁸⁾。

4. あ と が き

半導体結晶材料の、バンド間遷移領域での光学定数のモデル化について、MDF 理論を中心に解説した。この理論を最初に報告したのは、今からちょうど 10 年前であった⁹⁾。これが引き金になって、類似のあるいは改良型モデルが今日までいくつか提案されている^{10~15)}。これらモデルは、比較的簡単な計算で、広いスペクトル範囲での光学定数の導出を可能とする。SE は簡便・迅速、非破壊かつその場観察が可能という優れた特長を有している。ここで述べた光学定数のモデリングが、SE と相補いあって、材料科学の進展に一層貢献してくれることを願う次第である。

文 献

- 1) S. Adachi: "GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties" (World Scientific, Singapore, 1994).
- 2) J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen: Phys. Rev. B **14**, 556 (1976).
- 3) M. Erman, J.B. Theeten, P. Chambon, S.M. Kelso and D. E. Aspnes: J. Appl. Phys. **56**, 2664 (1984).
- 4) D.E. Aspnes, S.M. Kelso, R.A. Logan and R. Bhat: J. Appl. Phys. **60**, 754 (1986).
- 5) D.E. Aspnes: "Handbook on Semiconductors", ed. by M. Balkanski (North-Holland, Amsterdam, 1980) Vol. 2.
- 6) S. Adachi and K. Sato: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 3907 (1992).
- 7) H. Yoshikawa and S. Adachi: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 5946 (1996).
- 8) S. Ozaki and S. Adachi: J. Appl. Phys. **75**, 7470 (1994).
- 9) S. Adachi: Phys. Rev. B **35**, 7454 (1987).
- 10) D.W. Jenkins: J. Appl. Phys. **68**, 1848 (1990).
- 11) F.L. Terry, Jr.: J. Appl. Phys. **70**, 409 (1991).
- 12) C.C. Kim, J.W. Garland, H. Abad and P.M. Raccach: Phys. Rev. B **45**, 11749 (1992).
- 13) C.-H. Lin and J.M. Meese: J. Appl. Phys. **74**, 6341 (1993).
- 14) C. Glingener, D. Schulz and E. Voges: IEEE J. Quantum Electron. **31**, 101 (1995).
- 15) A. D. Rakic and M. L. Majewski: J. Appl. Phys. **80**, 5909 (1996).