

第二次高調波発生による GeO₂ 多結晶の イメージング解析

河村息吹、今北健二、北尾明大、藤井稔

神戸大学院 電気電子工学専攻

Ibuki kawamura, Kenji Imakita^{1,a)}, Akihiro Kitao, and Minoru Fujii

¹Department of Electrical and Electronic Engineering, Graduate School of Engineering,
Kobe University, Rokkodai, Nada, Kobe, 657-8501, Japan

The usefulness of polarized second harmonic generation (SHG) microscopy to determine crystallographic orientations of domains in polycrystalline films was demonstrated. Orientation of α -quartz like GeO₂ (α -GeO₂) domains in polycrystalline films were investigated by using polarized SHG and Raman microscopy. It was found that the SHG intensity of an α -GeO₂ polycrystalline film depends strongly on measurement points and excitation and detection polarizations, while the Raman intensity was almost uniform in the whole mapping area. The analyses of the SHG mappings in different polarization conditions allowed us to determine not only the size and shape of crystalline domains, but also the crystallographic orientations.

1、序論

二酸化ゲルマニウム(GeO₂)は、SiO₂と比較して高い比誘電率を有する事から、Ge-MOSFETのゲート絶縁膜としての応用が期待されている。また、電圧の印加により電気抵抗が変化する特性を示すため、抵抗変化型メモリ(RRAM)の有望な材料ともされている[1,2]。

GeO₂は、rutile型(r-GeO₂)または α -quartz型(α -GeO₂)の2種類の結晶構造を取る事が知られており、その機械的・光学的特性は結晶構造に大きく依存する。例えば、r-GeO₂は水に不溶であるが、 α -GeO₂は可溶である。また、 α -GeO₂は、圧電効果、電気光学効果、2次非線形光学効果など、r-GeO₂には無い光学特性を示す事が近年解明されつつある[3,4]。GeO₂単結晶の構造決定は、X線回折(XRD)、ラマン散乱分光などの実験的手法により広く研究され、また理論的にも裏付けられてきた。一方、その多結晶体の解析は、単結晶と比べて困難である。特に、 α -GeO₂多結晶中の個々の結晶粒の配向方向に関して議論した報告は存在しない。

本研究では、第二次高調波発生(SHG)に着目し、 α -GeO₂多結晶中の結晶粒の形状・配向方向の解析を試みた。その結果、SHGを用いた分析法は、顕微ラマン分光法と比較して、結晶粒の配向方向に対し、高感度である事が明らかになった。また、SHGイメージングにおいて、任意の場所のSHGの偏光依存性を解析する事により、結晶粒の配向方向を定量的に決定する事に成功した。

2、試料作成・実験方法

試料は反応性RFマグネトロンスパッタリングにより作製した。シリカ基板にGeO₂薄膜を製膜し、その後、アニール処理する事により多結晶化させた。スパッタリング時の流量は

O₂ : 40sccm、Ar : 10sccm とし、アニールは1000°C、N₂雰囲気下で4時間行った。XPS測定にはAlK α 線(1486.7eV)を用いXRD測定にはCuK α 線(8.048keV)を用いて測定した。ラマン散乱及びSHGイメージングは、図1に示す光学系において測定した。

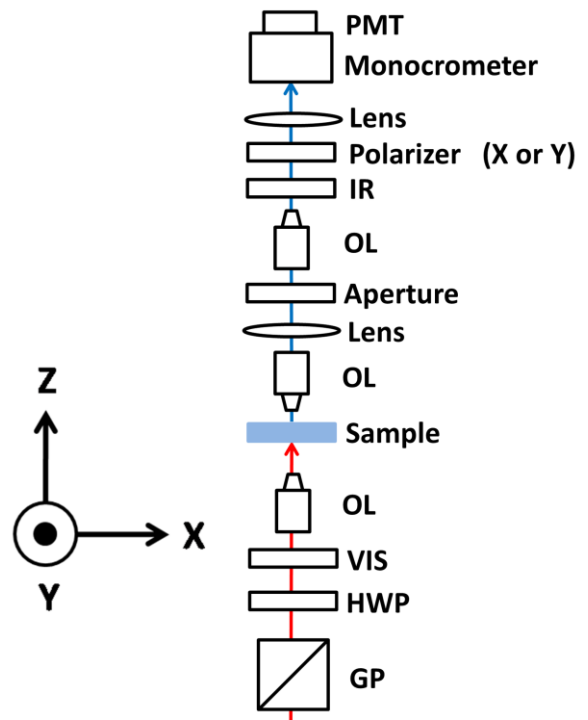


図1：ラマン散乱及びSHGイメージング測定の光学系

^{a)}Electronic mail: imakita@eedept.kobe-u.ac.jp

測定には共焦点光学顕微鏡(倍率 : $\times 50$ 、 $NA=0.42$)を用いた。励起光源として、SHG 測定には Mode-locked Ti sapphire femtosecond laser を用いた。励起波長は 800nm 、パルス幅は約 70fs 、繰り返し周波数は約 82MHz である。ラマン散乱測定には、励起波長 488nm の Ar^+ レーザーを用いた。イメージングは、図 1 において、XY ステージをモーターにより制御する事により測定した。分解能はラマン散乱イメージングでは $4\mu\text{m}$ 、SHG イメージングでは $2\mu\text{m}$ である。また、励起光及び検出光の偏光方向を $\lambda/2$ 板を用いる事により制御した。以下では、試料平面に対して平行方向を X 及び Y、垂直方向を Z と定義し、測定条件を Porto notation に従って $Z[\text{XX}]Z$ 、 $Z[\text{XY}]Z$ 、 $Z[\text{YX}]Z$ 、 $Z[\text{YY}]Z$ と表記する。[]の内側がそれぞれ入射光・検出光の偏光方向を、外側がそれぞれ入射光・検出光の進行方向を示す。

3、実験結果と考察

図 2(a)に、アニール前後における試料の Ge 3d 軌道の XPS スペクトルを示す。アニール前後とも、 32eV に明瞭なピークが観測され、それ以外の結合状態に由来するピークは観測されなかった。この結果は、 GeO_2 の組成がストイキオメトリーであり、アニール前後において組成の変化が無い事を示している。図 2(b)に、アニール前後の試料及びシリカ基板の XRD スペクトルをそれぞれ示す。アニール後の試料において、全てのピークは $\alpha\text{-GeO}_2$ と一致していた。また、アニール前の試料においても、 26.4° に小さなピークが観測されており、製膜時に部分的に結晶化している事を示している。図 2(c)に、アニール前後の試料の透過率をそれぞれ示す。アニール後の試料は、As-deposited の試料と比べて透過率が約 20%減少している。図 2(c)の SEM 写真に示すように、アニール後の試料には表面に微細なクラックが存在することがわかっており、クラックによる散乱が透過率減少の原因であると考えている。

図 3(a)に、アニール前後の試料及びシリカ基板のラマン散乱スペクトルをそれぞれ示す。アニール後の試料でのみ、 444cm^{-1} に $\alpha\text{-GeO}_2$ の A_1 モードに起因するピークが観測された。図 3(b)-(e)に、 444cm^{-1} における、 $Z[\text{XX}]Z$ 、 $Z[\text{XY}]Z$ 、 $Z[\text{YX}]Z$ 、 $Z[\text{YY}]Z$ の偏光配置でのラマン散乱イメージングの結果をそれぞれ示す。基板から観測されるバックグラウンドは引いて導出している。ラマン散乱シグナルは、入射光・検出光の偏光配置が平行となる $[\text{XX}]$ および $[\text{YY}]$ (図 3(b)及び 3(e))でのみ観測された。

偏光配置が垂直となる $[\text{XY}]$ 及び $[\text{YX}]$ においては、シグナルは検出されなかった(図 3(c)及び 3(d))。この結果は、 $\alpha\text{-GeO}_2$ の A_1 モードのラマ

ンテンソルが対角成分のみを有する事に起因している[5]。非対角成分を有する E モードは検出限界以下であった。従って、これらの結果から、結晶粒の配向方向を導出する事は出来ない。また、シグナルの強度は測定範囲内においてほぼ一様であり、 $\alpha\text{-GeO}_2$ の結晶粒が測定範囲内に均一に分布している事を示している。

図 4(a)、(b)に、アニール後の試料の SHG スペクトル及び、その励起強度依存性を示す。図 4(a)において、励起光の半波長である 400nm に明瞭なピークを持つシグナルが観測された。また、4(b)より、シグナルの強度は励起光の強度の 2 乗に比例した。この結果は、観測されたシグナルが励起光の SHG である事を示している。図 4(c)-(f)に、 400nm における、 $Z[\text{XX}]Z$ 、 $Z[\text{XY}]Z$ 、 $Z[\text{YX}]Z$ 、 $Z[\text{YY}]Z$ の偏光配置での SHG イメージングの結果をそれぞれ示す。測定範囲は図 3(b)-(e)と同一である。ラマン散乱イメージングの結果とは異なり、SHG 強度は測定場所及び偏光配置に大きく依存し、数百 μm 程度の大きさのドメインが観測された。例えば、 $(X,Y)=(40,180)\mu\text{m}$ の周辺の領域においては、 $Z[\text{XX}]Z$ の場合のみ、他の 3 つの配置よりも高強度のシグナルが検出された。また、 $(X,Y)=(125,175)\mu\text{m}$ の周辺の領域においては、 $Z[\text{XY}]Z$ の場合のみ

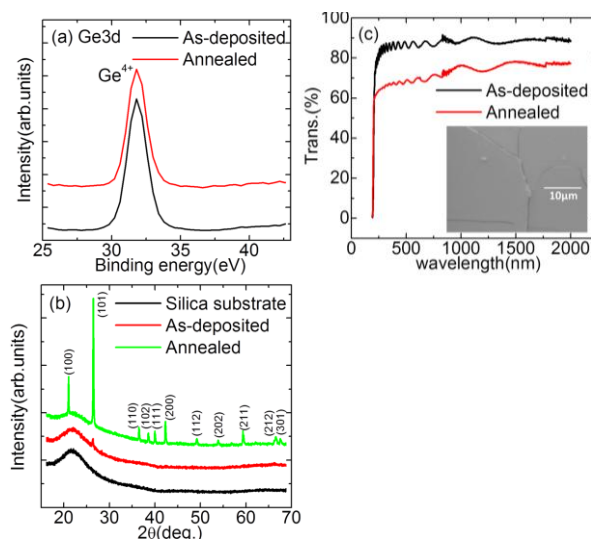


図 2 : (a)アニール前後の試料の Ge 3d 軌道における XPS スペクトル。(b)アニール前後の試料及びシリカ基板の XRD スペクトル。(c)アニール前後の試料の透過スペクトル。内部にアニール後の試料表面の SEM 像を示す。

^{a)}Electronic mail: imakita@eedept.kobe-u.ac.jp

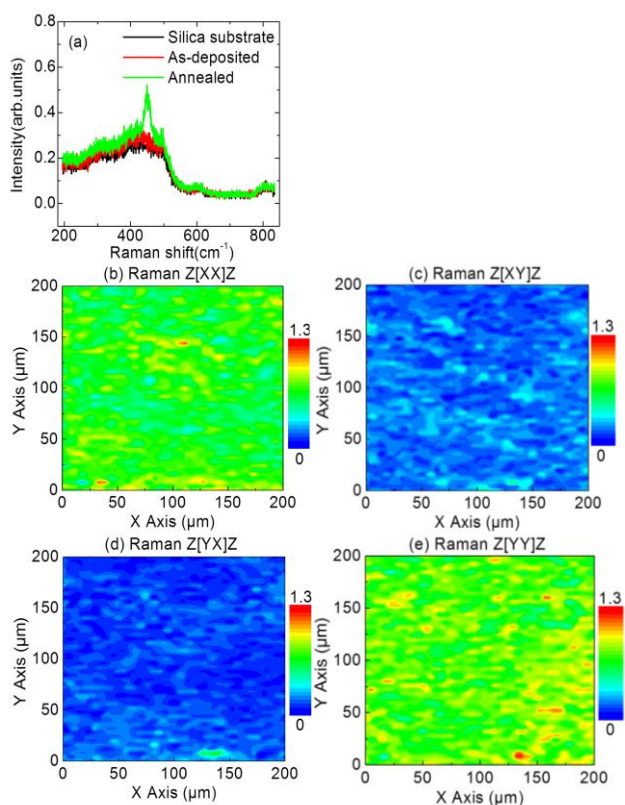


図 3 : (a)アニール前後の試料及びシリカ基板のラマン散乱スペクトル。(b)-(e) : それぞれ偏光配置 Z[XX]Z、Z[XY]Z、Z[YX]Z、Z[YY]Z におけるラマン散乱イメージング。

高強度のシグナルが検出された。対称的に、Y座標が $50\mu\text{m}$ 以下の領域では、偏光配置に関わらず SHG 強度は弱かった。

図 5(a)、(b) に、 $(X,Y)=(0,0)\mu\text{m}$ 及び $(100,100)\mu\text{m}$ における、SHG シグナルの入射光偏光方向依存性をそれぞれ示す。検出側の偏光方向は X とした。なお、図中横軸の α は入射光の偏光方位角を表す(図 6(a))。5(a)においては、同じ強度の 2 つのピークが観測され、5(b)においては、強度の異なる 4 つのピークが、それぞれ異なったピーク位置に観測された。このように、SHG の偏光依存性が場所によって異なった形状を示すという結果は、それぞれの場所における結晶粒の配向方向の違いを反映していると考えられる。

この結果をより詳細に解析するために、図 6(a)に示すように、結晶の配向方向を (θ, ϕ) と定義し、 (θ, ϕ) をパラメータとして SHG シグナルの偏光依存性をフィッティングすることを試みた。6(a)において、入射光・検出光の偏光方位角を α, β と定義している。なお、詳細な解析手法は[6]に記載する。

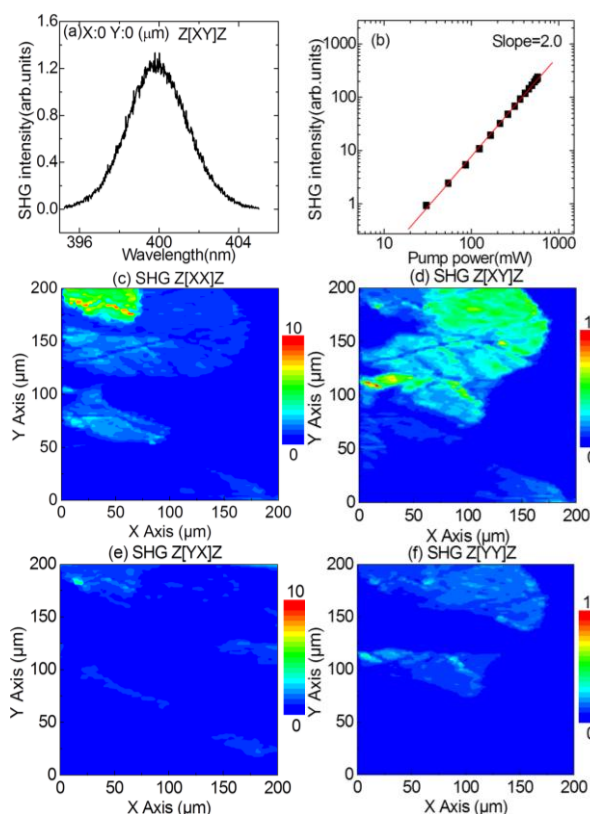


図 4 : (a)アニール後の試料の SHG スペクトル。(b)SHG シグナルの励起光強度依存性。(c)-(f) : それぞれ偏光配置 Z[XX]Z、Z[XY]Z、Z[YX]Z、Z[YY]Z における SHG イメージング。

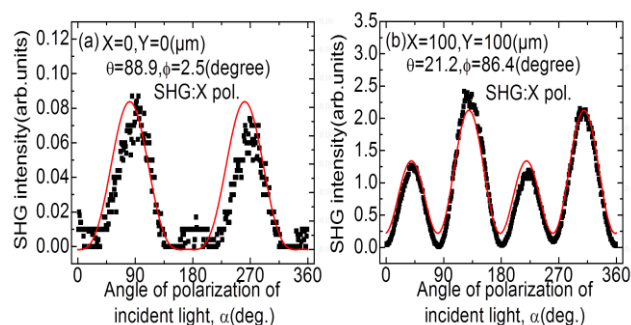


図 5 : (a) $(X,Y)=(0,0)\mu\text{m}$ 、(b) $(X,Y)=(100,100)\mu\text{m}$ における SHG シグナルの入射光偏光強度依存性。検出側の偏光方向は X とした。図中の実線はフィッティング結果を表す。また、横軸 α は、図 6(a)において定義する入射光の偏光方位角を表す。

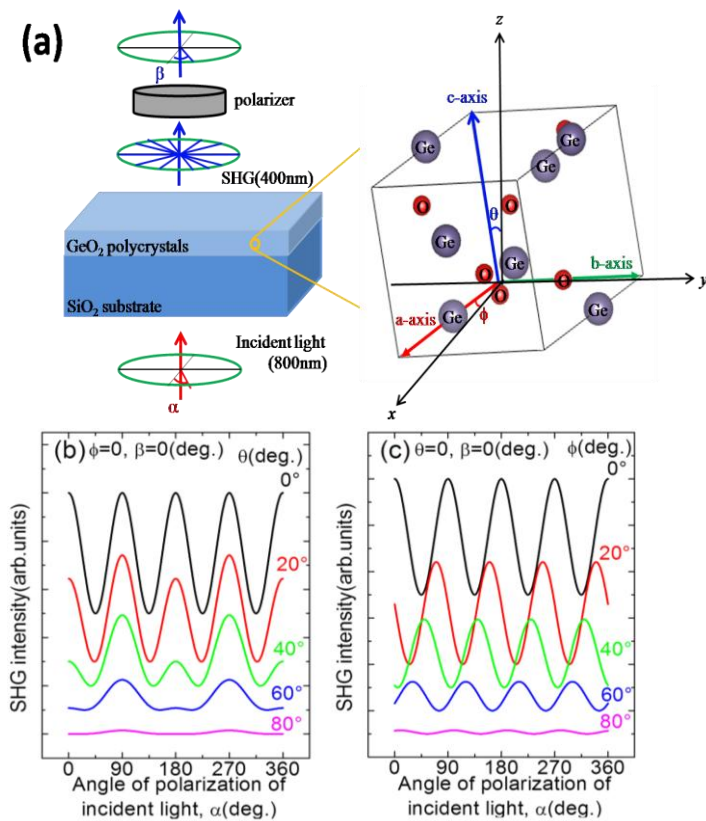


図 6 : (a)結晶粒の配向方向の定義。図中の (α, β) は入射光・検出光の偏光方位角を、(a,b,c)は結晶軸をそれぞれ表す。 (θ, ϕ) は結晶軸 (α, c) と光軸 (Z, X) のなす角をそれぞれ表す。また、 (α, β) は 0° の時に X 軸に対応し、 90° の時に Y 軸にそれぞれ対応する。(b),(c) : SHG シグナルの偏光依存性の(b) θ 依存性、(c) ϕ 依存性。

図6(b)、(c)に、SHG シグナルの θ, ϕ に対する依存性をそれぞれ示す。なお、もう一方の角はそれぞれ 0° に固定した。6(b)においては、明瞭な4つのピークが観測され、その後 θ の増加に伴って SHG 強度が減少した。また、 $\alpha = (90^\circ, 270^\circ)$ におけるピーク強度に対する、 $\alpha = (0^\circ, 180^\circ, 360^\circ)$ におけるピーク強度の比率は、 θ の増加に伴って減少した。また、6(c)において、ピーク比率及びシグナルの形状は ϕ の値に関わらず一定であったが、ピーク位置は ϕ の増加に従ってシフトした。これらの結果は、SHG シグナルの入射光偏光依存性が、結晶粒の配向角 (θ, ϕ) に敏感に変化する事を示している。

最後に、 (θ, ϕ) をフィッティングパラメータとして、SHG の偏光依存性をフィッティングした結果を図 5(a)、(b)中の実線で示す。双方とも、実験結果との良好な一致が得られた。 (θ, ϕ) は 5(a)においては $(88.9^\circ, 2.5^\circ)$ となり、5(b)においては $(21.2^\circ, 86.4^\circ)$ となった。これらの結果は、任意の場所における SHG シグナルの入射光偏光依存性を解析する事により、その点

における結晶粒の配向方向を決定する事が可能である事を示している。

4、結論

本論では、SHG イメージング及び SHG の入射光偏光依存性を解析する事により、 α -GeO₂ 多結晶中の結晶粒の形状・配向方向を決定する事に成功した。ラマン散乱イメージングの結果とは対照的に、SHG イメージングは、測定場所及び偏光方向に対し敏感に変化した。また、任意の場所における SHG シグナルの入射光偏光方向依存性が、その場所における結晶粒の配向方向により変化する事を確かめ、結晶粒の配向方向を導出した。

5、参考文献

- [1]A. Delabie, F. Bellenger, M. Houssa, T. Conard, S.V. Elshocht, M. Aymax, M. Heyns, and M. Meuris, 2007, *Appl. Phys. Lett.* 91, 082904
- [2]C.H. Hsu, J.S. Lin, Y.D. He, S.F. Yang, P.C. Yang and W.S. Chen, 2011, *Thin Solid Films*, 519, 5033–5037
- [3]P. Hermet, G. Frayssé, A. Lignie, P. Armand, and Ph. Papet, 2012, *J. Phys. Chem. C*, 116, 8692–8698
- [4]C.V. Ramana, G. Carbajal-Franco, R.S. Vemuri, I.B. Troitskaia, S.A. Gromilov, V.V. Atuchinc, 2010, *Mater. Sci. Eng. B* 174, 279–284
- [5]T.P. Mernagh, L.G. Liu, 1997, *Phys. Chem. Miner.*, 24, 7-16
- [6]Ibuki Kawamura, Kenji Imakita, Akihiro Kitao, and Minoru Fujii, 2014, *J. Phys. D : Appl. Phys.* Accepted.