

# 偏光ラマン測定による GaAsN 薄膜の 結晶性に及ぼすアニール処理の影響

和田 季己<sup>a)</sup>, 橋本 英明<sup>b)</sup>, 横山 祐貴<sup>c)</sup>, 前田 幸治<sup>d)</sup>, 鈴木 秀俊<sup>e)</sup>

## Effects of annealing in GaAsN Films measured by Polarized Raman Spectroscopy

Univ. of Miyazaki, Toshiki WADA, Hideaki HASHIMOTO,  
Yuki YOKOYAMA, Kouji MAEDA, Hidetoshi SUZUKI

### Abstract

We investigated the influence of annealing treatment of GaAsN thin film fabricated by atomic layer epitaxy (ALE) method using polarized Raman measurement. Raman spectrum was fitted with LO, TO and disorder-activated TO (DATO) mode using Lorentzian function. Disorder on orientation of the crystal in the film was not improved by the annealing at 700°C for 1 min. LO-phonon plasmon coupling (LOPC) mode appeared after the annealing due to increasing hole concentration. The full width at half maximum of the LO mode peak decreased because of improvement of the crystallinity. Polarized Raman measurements are effective for analysis of the crystallinity because they can quench the LOPC mode which depended on the carrier concentration.

**Keywords:** ALE, Polarised Raman, GaAsN, Crystallinity, Raman selection rule.

### 1. はじめに

GaAsN は閃亜鉛構造を持つIII-V-N 半導体である。III-V-N 半導体のバンド構造は、巨大バンドギャップボウイングという特異的な性質をもち、N 低濃度領域において、N 組成増加に伴いバンドギャップが減少する。そのため、GaAs に N を添加することで GaAs 基板に格子整合した長波長の光デバイスの作製が可能になり、半導体レーザーや、高効率な多重接合型の太陽電池などへの応用が期待されている。しかし、より N 濃度が高い組成域を利用しようとすれば、強い非混和性により結晶性が悪化する。

そこで我々は原子層エピタキシー(ALE)法[1]によって GaAsN 薄膜を作製し、結晶性の改善のために 700°C で 1 分間アニール処理を行った。その結果、ホール効果測定によりキャリア濃度の増加や比抵抗の減少による結晶性の改善が確認された。しかし XRD 測定によりフリンジを評価したところ、膜の平坦性に関して、結晶性の改善は見られなかった。本研究では結晶性の変化に関する知見を得るために、偏光ラマン測定を用いて、この GaAsN 薄膜のアニール処理の影響を調査した。

### 2. 実験方法

試料は ALE 法により GaAs(100)面に成長させた GaAsN 薄膜を用いており、詳細は表 1 に記載する[2]。本研究で用いた偏光ラマン測定装置の概略図を図 1 に示す。分光器は SPEX 社製 Raman Spectrometer 1877 Triple-Spectrometer を用い、回折格子は 1800 本、検出器に Roper Scientific 社製 1340×400 背面照射型 CCD を液体窒素で -115 °C に冷却して用いた。励起光源として、He-Cd レーザー(波長 441.6 nm)を用いて、室温で後方散乱配置により測定した。ラマン分光法における評価深さは、GaAs において、He-Cd レーザーの侵入長は約 33 nm と計算されている。Xe ランプによる波長校正により、ラマンシフトの誤差は±1 cm<sup>-1</sup> 以内とした。図 2 に本論文で用いた偏光方位と結晶方位の関係を示す。各フォノンモードの偏光配置と選択則の関係を表 2 に示す。TO モード禁制、LO モード許容の  $x(z)\bar{x}$ 、 $x(z\bar{y})\bar{x}$ 、 $x(ZZ)\bar{x}$  配置と TO、LO モード共に禁制の  $x(zz)\bar{x}$ 、 $x(ZY)\bar{x}$  配置で偏光測定を行った[3]。

表 1 試料詳細

基板		半絶縁性 GaAs(100)
成長温度		500°C
シーケンス		Ga-N-As
原料ガス 供給時間	Ga	6s
	As	10s
	N	10s
ホール濃度アニール前		$p=6.7 \times 10^{18}$ [1/cm <sup>3</sup> ]
ホール濃度アニール後		$p=3.8 \times 10^{19}$ [1/cm <sup>3</sup> ]
N 組成		1.9%

a) 工学専攻エネルギー系コース大学院生

b) 電気電子工学専攻大学院生

c) 農学工学総合博士課程学生

d) 電子物理工学科教授

e) 電子物理工学科准教授

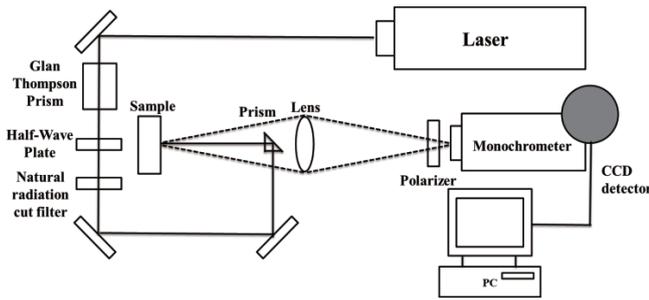


図1 偏光ラマン測定装置

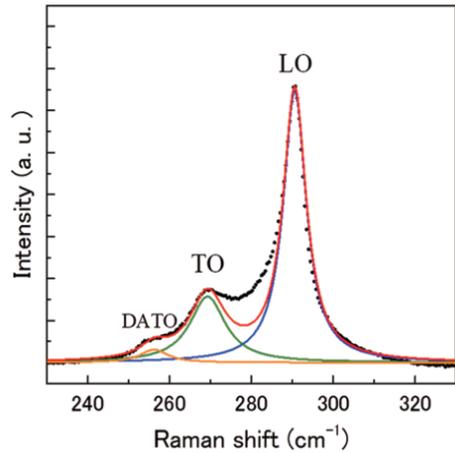


図3 GaAsN(100)のラマンスペクトルの一例

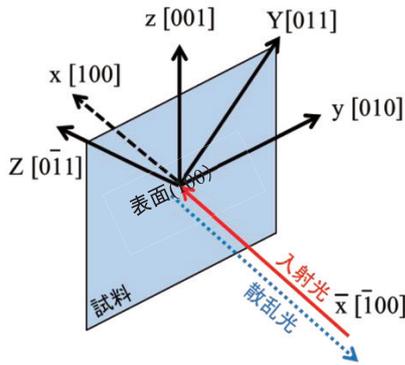


図2 偏光方位と結晶方位の関係

表2 偏光配置と選択則の関係

	TO	LO	LOPC
$x(z\bar{y})\bar{x}$	禁制	許容	許容
$x(ZZ)\bar{x}$			
$x(zz)\bar{x}$	禁制	禁制	禁制
$x(ZY)\bar{x}$			

### 3. 解析

図3にGaAsNのラマンスペクトルの一例を示す。ローレンツ関数を用いてLOモード( $\sim 292\text{ cm}^{-1}$ )とTOモード( $\sim 268\text{ cm}^{-1}$ )、disorder-activated TO(DATO)モード( $\sim 255\text{ cm}^{-1}$ )に対してピークフィッティングし、LOモードの半値幅を求めた。DATOモードは原子配列の乱れによって出現するといわれている[4]。LOピークの半値幅は様々な原因で変化するが、ここではGa-AsおよびGa-N距離のばらつきを表していると考えられる。

図4にp型半導体のキャリア濃度とLOフォノン-プラズモン結合(LOPC)モードのラマンシフトの関係を示す。破線はプラズモンのエネルギーを表す。図4から、高キャリア濃度試料のラマンスペクトルでは、LOフォノンとプラズモンの縦分極相互作用により結合モードが形成され、LOPCモード(L)がTOモードの位置に出現する[5][6]。図4にはDamped LOPCモード( $L_d$ )の挙動も示した。このように、キャリア濃度が高い場合、TO位置にLOPCモードが出現することが考えられるため、LOPCモードが消光する偏光配置の測定より、解析を行った。

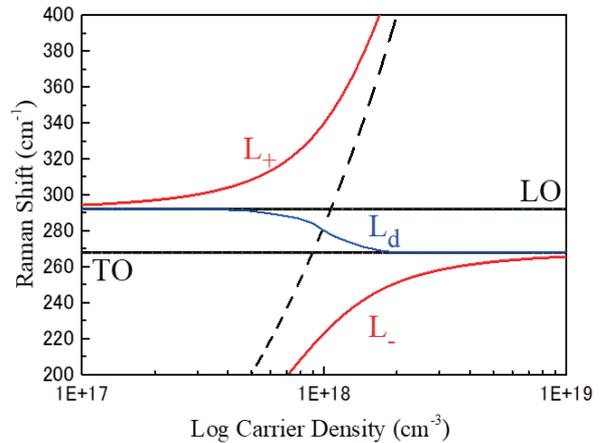


図4 p型半導体のキャリア濃度とLOPCモード( $L_+$ ,  $L_-$ ,  $L_d$ )のラマンシフトの関係の一例

### 4. 結果と考察

#### 4.1 偏光ラマンスペクトル

図5にas-grownのGaAsNの偏光ラマンスペクトルを示す。 $x(zz)\bar{x}$ 配置では、LO、TOモードの位置にピークが確認された。この偏光配置ではどちらも禁制モードのため、ピークは出現しないはずである。これらのことから、 $x(zz)\bar{x}$ から $x(ZY)\bar{x}$ の成分を差し引いた量が結晶方位の乱れが原因で出現したと考えられる。また、LOモードの位置のピークが他の偏光配置より低波数側にシフトした。 $x(ZY)\bar{x}$ 配置では、すべてのピークがほぼ消失した。これは集光系による偏光の乱れを表している。 $x(ZZ)\bar{x}$ 配置ではLOモード位置に強いピーク、TOモード位置に弱いピークが確認された。この偏光配置ではTOモードのみ禁制モードのため、このTOモードの位置のピークは結晶方位の乱れが原因で出現したと考えられる。 $x(z\bar{y})\bar{x}$ 配置では $x(ZZ)\bar{x}$ 配置に比べてTO位置のピーク強度が減少した。 $x(ZY)\bar{x}$ を除き、すべての偏光配置でDATOモードが確認された。

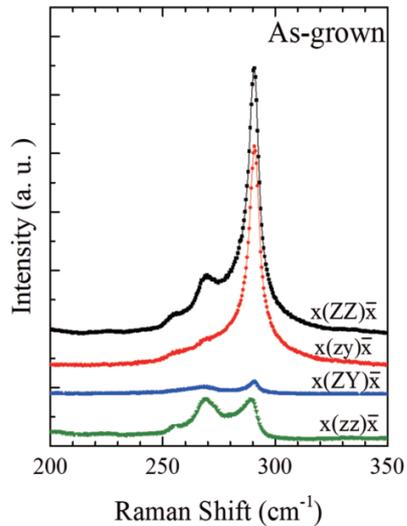


図5 GaAsNの偏光ラマンスペクトル

## 4.2 アニール前後の比較

図6にアニール後のGaAsNの偏光ラマンスペクトルを示す。これと、アニール前の同じ方位のラマンスペクトル(図5)を比較する。x(zz)x̄配置ではTO、LOモードの形状が一致した。これはアニールによって、エピ層中の方位の異なるモザイク結晶などの乱れは改善されないことを表している。またこれは、XRDで結晶性が変化しないという測定結果と一致した。

x(ZZ)x̄配置ではアニール前に比べて、TOモード位置のピークが増大した。これは先に述べたアニールによって結晶の方位などの乱れは改善されない結果と含めて考察すると、TOモードが出現したのではなく、LOPCモードのピークが出現したと考えるのが適当と思われる。LOPCモードのピークは図4に示したように、ホール密度が大きい場合にTOピーク付近に出現するので、アニールによってホール密度が増加したと考えられる。この結果はホール効果測定の結果を支持している。

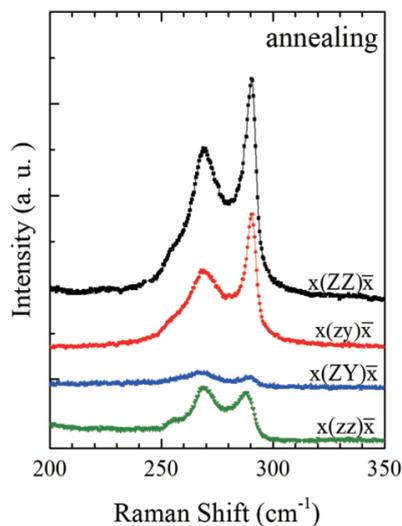


図6 アニール後のGaAsNの偏光ラマンスペクトル

## 4.3 LOモードの半値幅

LOモードの半値幅のアニール前後の比較の精度を上げるために、x(ZZ)x̄配置のラマンピーク強度からx(zz)x̄配置のラマンピーク強度を引き、LOピーク位置のラマン選択則を満足する成分のみを残すことを考えた。その処理をした結果のアニール前後のスペクトルを図7,8に示す。各図のスペクトルをピークフィッティングしてLOモードの半値幅を求めた。その結果アニール前では $6.7\text{cm}^{-1}$ 、アニール後では $5.7\text{cm}^{-1}$ となり、LOモードの半値幅が減少した。これはアニールによってGa-AsおよびGa-Nの距離のばらつきが減少したためと考えられ、原子間距離の乱れが小さくなるという結晶性の向上が観測された。

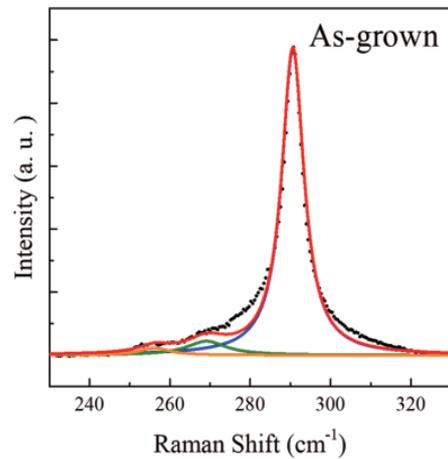


図7 アニール前のx(ZZ)x̄配置のラマンピーク強度からx(zz)x̄配置のラマンピーク強度を引いたスペクトル。及びそのローレンツ関数によるフィッティング結果

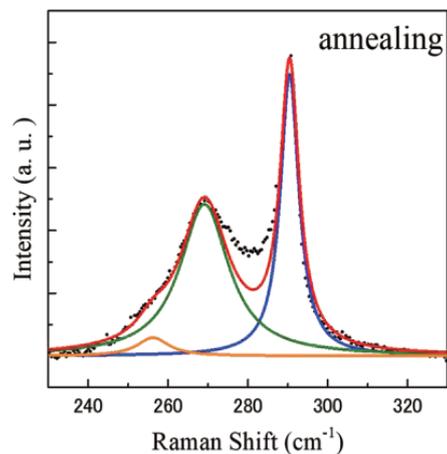


図8 アニール後のx(ZZ)x̄配置のラマンピーク強度からx(zz)x̄配置のラマンピーク強度を引いたスペクトル。及びそのローレンツ関数によるフィッティング結果

## 5. 結論

本研究では、偏光ラマン測定を用いて ALE 法で作製された GaAsN 薄膜のアニール処理の影響を調査した。その結果、結晶性の変化に関する 2 つの知見が得られた。(1) 薄膜のモザイク状の結晶方位などの乱れは改善されなかった。これは XRD の測定結果に対応した。(2) LO モードの半値幅が減少し、Ga-V 族結合の距離に関する乱れが減少し、結晶性が向上した。一方、TO 位置のピークは LOPC モードの出現と考えられ、ホール密度の増加が示唆された。これはホール測定の結果に対応した結果となった。

このように偏光ラマン測定を用いて、ラマン選択則を利用することにより、その選択則に関する結晶性を分けて評価することができた。その結果、XRD やホール測定の結果を全体として理解することができた。

## 参考文献

- [1] H. Suzuki, H. Sadato, T. Haraguchi, T. Yamauchi, M. Ozeki, and T. Ikari: "Effects of gas-flow sequences on the self-limiting mechanisms of GaAsN films grown by atomic layer epitaxy" *Thin Solid Films*, Vol.540, pp.79-83, 2013.
- [2] Y. Yokoyama, M. Horikiri, T. Haraguchi, T. Yamauchi, H. Suzuki, T. Ikari, and A. Fukuyama: 2016 年応物学会秋季学術講演会, 15a-P11-12.
- [3] M. J. Seong, A. Mascarenhas and Hyeonsik M. Cheong: "Determination of Carrier Concentration in Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As Using Raman Spectroscopy" *J. KOREAN PHYS. SOC.* 42, pp. S124-128, 2003.
- [4] J. A. Steele, R. A. Lewis, M. Henini, O. M. Lemine, and A. Alkaoud: "Raman scattering studies of strain effects in (100) and (311)B GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> epitaxial layers" *J. Appl. Phys.* 114, 193516, 2013.
- [5] 中山 正昭: 半導体の光物性, コロナ社, p197-216, 2013.
- [6] J. A. Steele, R. A. Lewis, M. Henini, O. M. Lemine, D. Fan, Yu. I. Mazur, V. G. Dorogan, P. C. Grant, S.-Q. Yu, and G. J. Salamo: "Raman scattering reveals strong LO-phonon-hole-plasmon coupling in nominally undoped GaAsBi: optical determination of carrier concentration" *OPTICS EXPRESS*, Vol. 22, No. 10, pp.11680-11689, 2014.