

MOVPE 法で作製した GaAsSb 層厚の異なる InAs/GaAsSb 超格子のラマン測定による各層の評価について

大石 優貴^{a)}・浅生 大輝^{b)}・荒井 昌和^{c)}・前田 幸治^{d)}

InAs / GaSb superlattice grown with different thickness GaSb layer by MOVPE method by Raman measurement

Yuki OISHI, Taiki ASO, Masakazu ARAI, Koji MAEDA

Abstract

The composition of each layer in InAs/GaSb superlattices with different thickness GaSb layer grown by MOVPE were investigated by raman scattering method. It was found that when the GaSb layer was thin, the As ratio in GaAsSb was high, and when the GaSb layer was thick, almost no As was incorporated. Regarding the GaSb layer, the result of mixed crystal ratio from raman measurement almost agreed with the result from X-ray diffraction method.

Keywords: MOVPE, InAs/GaAsSb, Raman, Superlattice

1. はじめに

波長 2~10 μm の中赤外波長領域は分子特有の吸収遷移を持ち、赤外吸収分光法による分子構造の解析などに利用されてきた。特定の物質のみに選択的に光を吸収させることによって大気分析やサーモグラフィなど受光、発光両分野での応用が期待されている¹⁾。

しかし、中赤外域での受光素子の種類が限られている。例えば現在使用されている水銀カドミウムテルルでは求める波長での狭帯域化は難しい。さらに水銀など人体への悪影響のある物質を使用している²⁾。そこで中赤外の受光素子として、InAs/GaSb 超格子が注目されている。この構造は暗電流が低いことや³⁾、超格子の周期厚を 10 nm 程度まで薄くすることでミニバンドを形成し、母材よりも狭いバンドギャップを得ることで検出可能波長の制御ができるといった利点を持つ。一方、ラマン分光法は非接触、非破壊で原子の結合状態を調べられる評価法である。

本研究では、量産性に優れているが残留ガスの影響もある有機金属気相成長(MOVPE)法を用いて、中赤外領域の高性能な受光素子の実現を目標としている。n-InAs 基板上に InAs の膜厚一定で GaAsSb 層厚を変化させて成長させたいくつかの InAs/GaAsSb 超格子の残留ガスの影響についてラマン分光法で調べた。

2. 実験

2.1 試料作製条件

試料は、MOVPE 法で (001) 面の n-InAs 基板上に InAs と $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ を 30 組積層した試料を用いた。詳しい作製方法は、前の報告で記した⁴⁾。GaSb 層には XRD 測定で As が混入していることが推測(3.3 節)されるので GaAsSb と記す。GaAsSb と超格子周期は InAs の厚さを 2.8nm 一定とし、表 1.1 のとおりである。図 1 に InAs/GaSb 超格子試料の構造図を示す。また、解析に当たり断続成長試料も利用した。断続成長とは、InAs 層または GaSb の成長後に水素を導入し、GaSb、InAs 層への残留ガスの影響を変化させた試料である。今回は、それぞれ一方成長後に 7.5s, 30s 導入し、後に次の層を成長させた。その組み合わせを表 1.2 に示す。

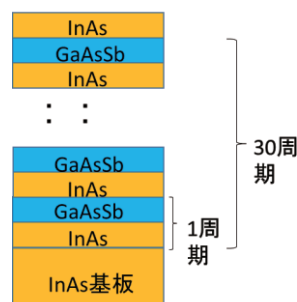


図 1. 超格子の構造模式図.

- a) 電子物理工学科学生
- b) 工学専攻大学院生
- c) 電子物理工学科准教授
- d) 電子物理工学科教授

表 1.1 InAs 層厚 2.8nm 一定の超格子試料

層厚	InAs 層厚 (nm)	GaAsSb 層厚 (nm)
2.8/2.2	2.8	2.2
2.8/4.5		4.5
2.8/8.9		8.9
2.8/13.4		13.4

表 1.2 断続成長した超格子試料

層厚	InAs 後水素時間	GaAsSb 後水素時間
1.2/1.9	7.5s	0s
1.2/1.9	30s	0s
1.2/1.9	0s	7.5s
1.2/1.9	0s	30s

2.2 実験方法

ラマン分光測定は偏光と無偏光の2種類行った。まずは LO モードと TO モードの同定のために偏光測定を行った。偏光測定の測定条件として、X(YZ)-X 配向とし、(001)面に垂直入射方向を X 方向とした。分光器は SPEX 社の 1877 を利用し、グレーティングは 1800 本、レーザーは 441.6nm、測定時間は 30 分行った。次に、無偏光測定は堀場製作所の LabRAM HR evolution vis-nir を用いた。光源は Nd:YAG レーザ(波長 532 nm)を用い、測定時間は 10 分間でグレーティングは 1800 本で行った。輝線としてネオンランプを入れて波数を補正した。またラマンシフトの基準として InAs、GaSb それぞれの基板の LO、TO ピークと比較した。今回使用した混晶系のラマンシフトの組成依存性として、GaSb-GaAs 系を図 2、InAs-InSb 系を図 3 に示す。図 2 と図 3 は混晶比の異なる組成におけるラマンシフトの変化を表している。

3. 結果と考察

3.1 偏向・無偏光ラマン測定

まず、図 4 に無偏光測定と偏光測定の結果の比較を示す。偏光測定は LO モードのみ現れるためそのピークは LO モードであると考えられる。図 5 に今回測定した無偏光ラマンスペクトルのピーク分離例を示す。ピーク分離はローレンツ関数を用いて行った。図 6 に InAs 層厚一定試料の無偏光測定の結果を示す。この図より膜厚の変化でピークが大きく変化することがわかった。これらのスペクトルについても、ピーク分離を行った。解析は次節で述べる。

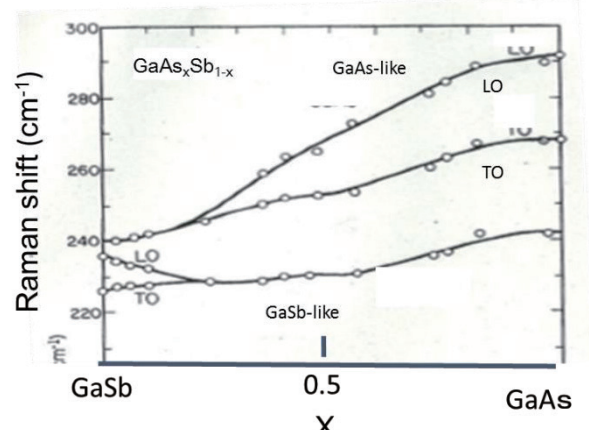


図 2. ラマン測定による GaAsSb の混晶組成による各ピークの変化⁶⁾.

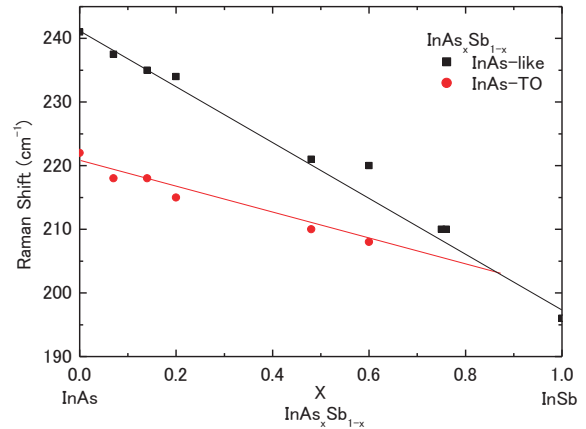


図 3. ラマン測定による InAsSb の混晶組成による各ピークの変化⁶⁾.

次に、図 7 に InAs 層成長後の断続成長試料のラマン測定の結果、図 8 に GaSb 層成長後の断続成長試料の無偏光ラマン測定の結果をそれぞれ示す。図 7 より 240 cm⁻¹ 付近のピークが GaAsSb への残留ガスの影響だと考えられる。また、図 8 より InAs へは残留ガスの影響はほとんどなかった。また、図 9 にピーク分離したピーク位置を各 GaSb 層厚についてまとめたグラフを示す。なお図 9 中の LO、TO は偏光測定の結果推測されたモードで点線は GaSb と InAs 基板の測定値である。

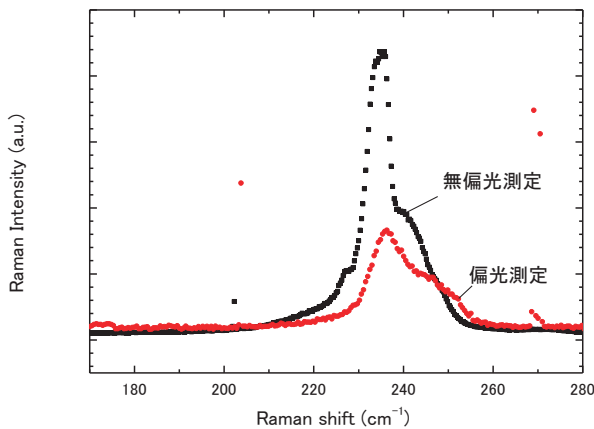


図 4. 偏光測定と無偏光測定との比較.

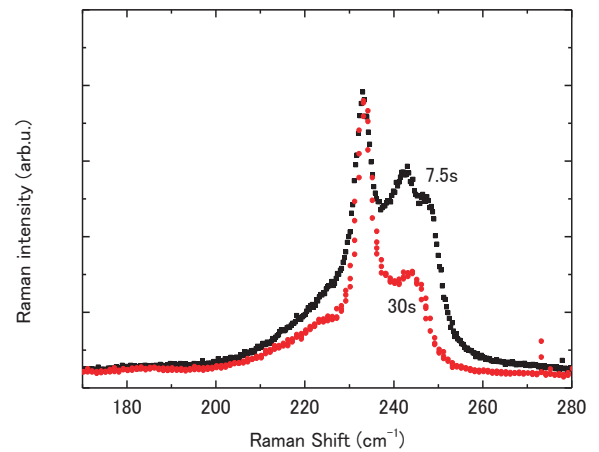


図 7. GaSb 成長後に水素導入.

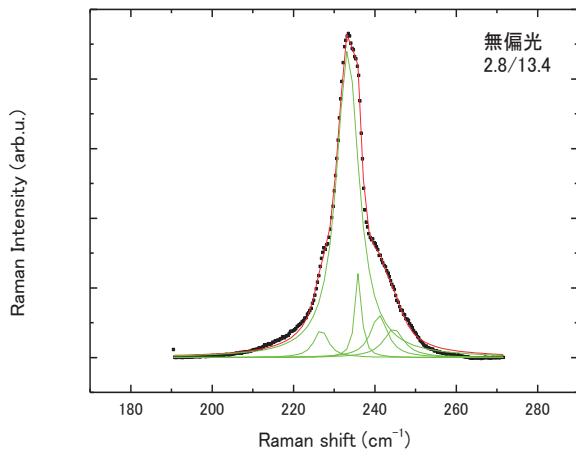


図 5. InAs 一定試料のピーク分離例.

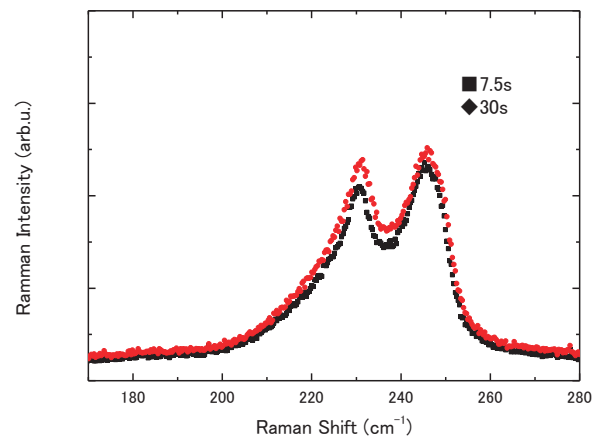


図 8. GaSb 成長後に水素導入.

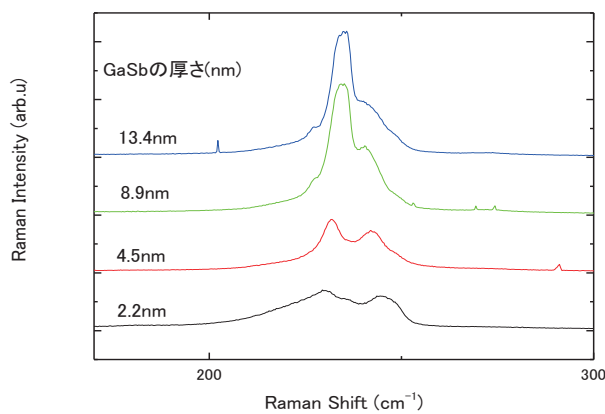


図 6. InAs 一定試料の無偏光ラマン測定結果.

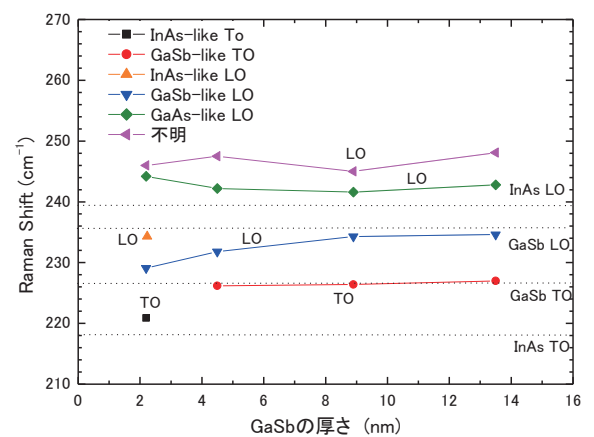


図 9. ピーク分離結果のまとめ.

3.3 ピークの同定と混晶化

まず、図 9 の $230\text{--}235\text{cm}^{-1}$ 付近のピーク (▼) から考察する。このピークは、偏光測定より LO モードである。また、GaSb 層厚が増加するとともに GaSb 基板の LO モードに漸近していった。このことから GaSb-like の LO モードであると推測した。そこで、図 3 の GaSb-like

LO モードを見ると GaSb に As が混入することで 230 cm^{-1} 付近に出現することから可能性は高い。ピーク位置から GaSb 層厚 2.2 nm の時は Sb が $15\text{--}20\%$ ほど混入していると推測される。GaSb 層厚が厚くなると、残留ガスの影響が小さくなっていき、 13.4 nm の時には 5% 以下と影響が小さくなったと考えられる。

次に、 235cm^{-1} 付近のピーク (▲) については GaSb 層厚が 2.2nm 時のみ出現し、層厚が厚くなると消滅し、L0 モードであった。このことから、InAs 層と関係のある L0 モードピークだと考えた。そこで、図4の InAsSb 混晶系のグラフを見ると InAs-like L0 モードにおいて Sb が 15-20%混入すると 235cm^{-1} 付近に現れている。よって InAsSb L0 モードだと同定した。

次に、 $242-244\text{cm}^{-1}$ 付近のピーク (◆) について考察する。このピークは偏光測定で L0 ピークであった。このピークは InAs L0 モードに近いが図4より InAs のピークは混晶化しても高波数側へ移動しないため異なるピークであると推測した。そこで断続成長の水素を流した時間依存性の結果と合わせて GaAsSb 系のピークだと推測した。図3からこの付近に出現するピークは GaAs-like L0 モードである。As が 10%ほど混入した値と一致するためこのモードだと考えた。GaAsSb 層厚が 4.5nm 以上となると残留ガスによる混晶化の影響はあまり見られなくなった。

$245-247\text{cm}^{-1}$ 付近のピーク (◀) は L0 モードであり、図2より GaAsSb に関係のあるピークであると思われるが同定できていない。

228cm^{-1} 付近のピークは T0 ピークであった。また、GaSb の層厚が厚くなると出現したため、GaSb-like T0 モードピークだと同定した。図3から混晶率は 5%以下だと推測される。

最後に、 220cm^{-1} 付近のピークを考える。偏光測定より T0 ピークであった。また、GaSb 層の増加とともに現れなくなった。このため InAs-like T0 モードだと推測した。図4を参照するとほとんど混晶化していないときの InAs-like T0 モードが 220cm^{-1} 付近に表れているためこのモードだと同定した。

3.4 XRD 測定による混晶比との比較

本実験で測定した混晶化の影響と XRD 測定で求められた混晶化の影響を比較した⁷⁾。表3.1に XRD 測定で求められた混晶比を示す。表から GaAsSb は膜厚の増加とともに残留ガスの影響が減少した。これはラマン測定の結果と共通していた。ラマン測定では今回、GaAsSb 層が 2.2nm の時に As が 15-20%混入していると推測された。これは XRD 測定と大きく異なっておらず、膜厚が厚くなっても、As は 10%以下となり大きい差は見られなかった。しかし、InAs 層への残留ガスの影響はラマン測定では L0 モードから Sb が 20%ほど混入していると推測されるが、XRD 測定では 2%以下と大きく異なった。この差は、今回考慮していない層間の応力によるものではないかと推測される。

表 3.1 XRD による超格子の混晶率

層厚	InAs _{1-x} Sb _x (X)	GaAs _x Sb _{1-x} (X)
2.2/2.8	0.017	0.123
2.2/4.5		0.062
2.2/8.9		0.031
2.2/13.4		0.002

4. まとめ

本研究より、MOVPE 法で作製した InAs-GaAsSb 超格子のラマン測定による各ピークの波数変化より各層の混晶比を推定した。GaAsSb への As の混入量はほぼ XRD の結果と一致したが、InAs 層への InAs 層への Sb の混入に関してはあまり一致しなかった。また、GaSb の膜厚が薄いと混晶化の影響が大きくなった。これは、今回考慮していない各層間の応力によるラマンシフトの影響が関係していると推測される。

参考文献

- 1) 山口滋、佐藤淳一、和家功一：分極反転デバイスによる中赤外光源を用いたガスモニタリング, 光学/応用物理学会分科会日本光学会 光学, 36, 5号, p264 (2007).
- 2) 栗津邦男:中赤外フォトニクス発展により拓かれる産業・医療応用, 日本光学会, 44, 2, p49 (2015).
- 3) 有方卓、京野考史、秋田勝史、町長賢一、稲田博史、猪口康博, SEI テクニカルレビュー・189, p84 (2016).
- 4) 井上裕貴.: MOVPE 法で作製した InAs /GaAsSb 超格子の中赤外域の光学特性の周期厚依存性, 宮崎大学工学部紀要, (2018).
- 5) T. C. McGlenn., T. N. Krabach, M. V. Klein: Raman scattering and optical-absorption studies of the metastable alloy system GaAs_xSb_{1-x}, Phy. Rev. B, 33, 0 (1986), p8396-8400.
- 6) T. Cherng., K. Y. Ma, G. B. Stringfellow: raman scattering in InAs_{1-x}Sb_x grown by organometallic vapor phase epitaxy, Appl. phys. Lett. 53, p886-888, (1988).
- 7) 山形 勇也.: 中赤外波長帯デバイスのための超格子、クラッド層結晶成長技術の研究, 修士論文. p38-39. (2019)