

MOVPE 法で作製した層厚の異なる InAs/GaSb 超格子の光学特性評価

若城 玲亮^{a)}・大濱 寛士^{b)}・山形 勇也^{a)}・荒井 昌和^{c)}・前田 幸治^{d)}

Optical Properties Thickness Dependence of InAs / GaSb Superlattices Grown by MOVPE Method

Ryosuke WAKAKI, Hiroshi OHAMA, Yuya YAMAGATA,
Masakazu ARAI, Koji MAEDA

Abstract

The optical properties of the InAs / GaSb superlattice grown by the MOVPE method were investigated. The optical properties of the InAs / GaSb superlattice were evaluated from the viewpoint of temperature dependence and excitation intensity dependence in mid-infrared using photoluminescence (PL). In temperature dependence of PL emission energy, the S shape due to potential fluctuation in interface layer was observed. As the layer thickness of the superlattice increased from 5 to 9 nm, the emission wavelength increased from 3.3 to 5.1 μm at 20K.

Keywords: MOVPE, InAs/GaSb, Superlattice, Mid-Infrared, Photoluminescence

1. はじめに

近年、半導体製造技術の進化で赤外線発光・受光素子を安価に作製できることにより産業、医療、IoTでのセンシングに期待されている。その中でも波長 2-10 μm の中赤外帯域には CO、CO₂などの分子振動の吸収線が存在する。これを利用してガスの選択的な検出や励起が可能となるため、半導体レーザーや受光素子が期待されている。この領域の発光・検出素子として InAs/GaSb 超格子(SL)が注目されている。SLはミニバンドを形成し、発光(吸収)波長は層厚を変えることにより制御することができる。これにより 3 μm から 32 μm の広い波長範囲をカバーすることができる¹⁾。

これまでの研究では分子線エピタキシー法(MBE)を用いて、InAs 基板への格子整合を目指した InAs/GaSb 超格子の報告が非常に多くされている。しかし MBEは超高真空状態の維持が難しいことや成長速度が遅いため量産に向かない。

本研究の最終目標としては、量産性に優れた有機金属気相成長法(MOVPE)を用い、中赤外領域で高効率な発光又は受光できるレーザーや検出器の実現である。

本研究では、MOVPE 法で作製した InAs 基板上の InAs/ GaSb 超格子構造における発光の特徴を知り、発光波長や強度といった発光特性を理解することを目的とする。発光特性は、試料温度、試料の構造の違いをフォトルミネッセンス(PL)により評価した。

2. 実験

2.1 試料作製条件

試料は、MOVPE 法を用いて、n-InAs 基板上に AlGaAsSb クラッド層 500 nm を成長後に InAs と GaAs_xSb_{1-x} を 30 組積層した試料とクラッド層の無い 2 種類を用いた。超格子の層厚は 2.0/3.2~3.5/5.7 nm で作製した^{2,3)}。Fig.1 にクラッド層ありの InAs/GaAs_xSb_{1-x} 超格子試料の構造図を示す。GaSb 層は AsH₃ を 0.2 sccm 加えて供給することで成膜した。As 組成は X 線回折法(XRD)より $x=0.061$ と見積もった。

2.2 実験方法

光学特性評価は PL 測定にて行った。本研究で用いた PL 測定装置の概略図を Fig.2 に示す。光源は Nd:YAG レーザ(波長 532 nm)で出力 25mW と 256mW の 2 種類を用いた。測定条件は以前の報告³⁾と同じである。また、分光器の回折格子は、基本的にグレーティング 150 本/ブレイズ波長 3 μm のものを使用し、発光波長が 3 μm 付近の場合は、高分解能で強度が得られるグレーティング数

a) 工学専攻エネルギー系コース大学院生

b) 電子物理工学科学生

c) 電子物理工学科准教授

d) 電子物理工学科教授

300本を使用した。また、検出器のノイズや高次数カットフィルタの反射や吸収による強度の補正をするために、疑似黒体輻射光源を用いて補正した。

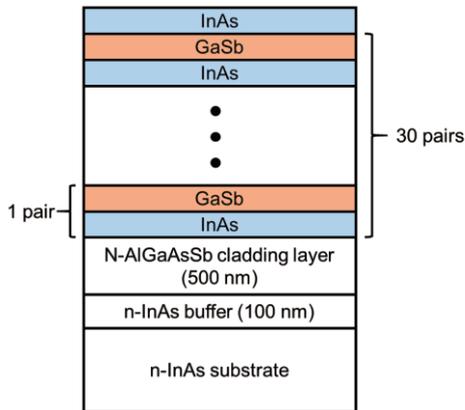


Fig.1 Structure of the superlattice sample with cladlayer

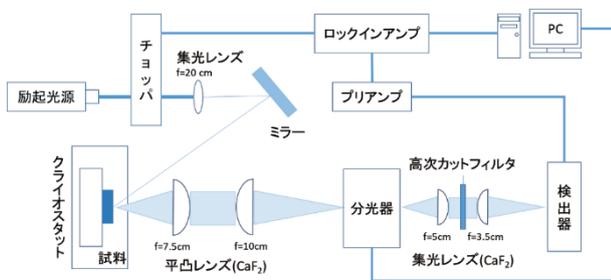


Fig.2 Schematic diagram of mid-infrared PL experimental apparatus.

3. 結果と考察

3.1 TEMによる評価

Fig.3 に層厚 2.8/4.5nm のクラッド層ありの InAs/GaSb 超格子試料の TEM の測定結果を示す。InAs 層、GaSb 層が周期的に成長していることが確認できた。この図より界面に転位は見られず原子像が連続しているのが確認できた。MOVPE で作製したために界面のコントラストは急峻ではなく、非対称にぼやけているように見えた。

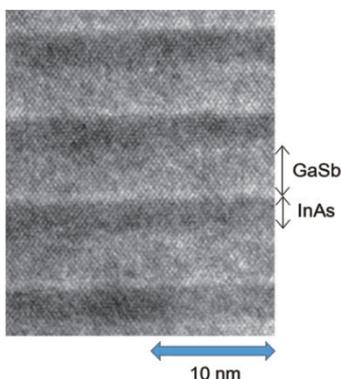


Fig.3 TEM image in layer thickness 2.8 / 4.5.

3.2 クラッド層あり超格子試料の周期厚依存性

Fig.4 に 20K における層厚 2.0/3.2~3.5/5.7 nm のクラッド層ありの InAs/GaSb 超格子試料の PL スペクトルを示す。0.25~0.38 eV(3.3~5.0 μm)の間で PL ピークが見られた。また、周期厚が厚くなるにつれてピークが低エネルギー側へ移動する傾向が見られた。

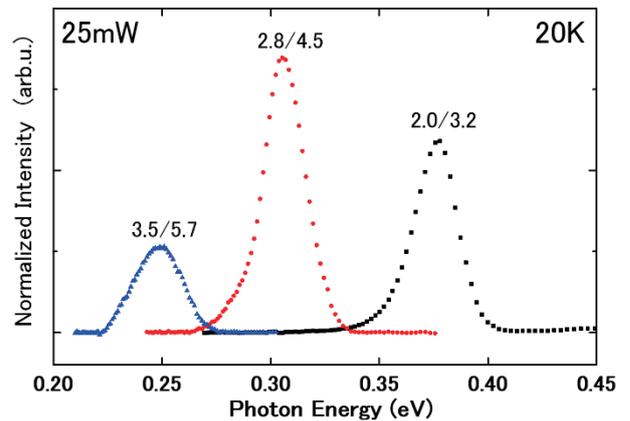


Fig.4 PL spectra (20K) of the superlattice samples with periodic thickness of 5.2 to 9.2 nm with cladlayer .

Fig.5 に各周期厚の PL 測定によるピークエネルギーと経験的擬ポテンシャル法を用いた 77K における計算値⁵⁾の比較結果を示す。両者の層厚依存性が類似していることから試料の PL は超格子由来の発光だと考えられる。

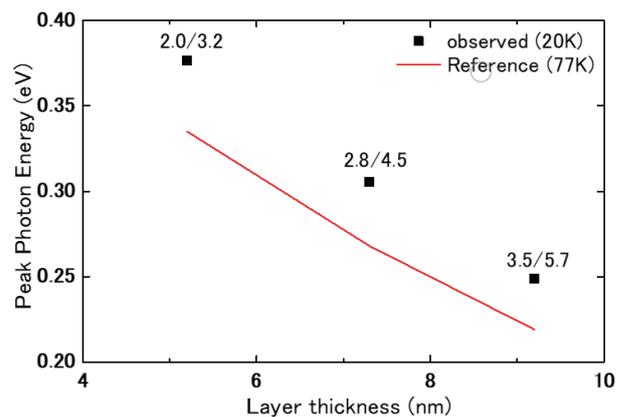


Fig.5 Comparison of PL peak energy between observed value and calculated empirical pseudopotential method.

3.3 クラッド層あり超格子試料の温度依存性

Fig.6 に層厚 2.8/4.5 nm のクラッド層ありの InAs/GaSb 超格子試料の PL スペクトルの 20~300 K における PL 温度依存性を示す。各 PL スペクトルは規格化しており 20K を基準として倍率をかけており、倍率が大きいほど本来の強度は小さいことを示している。約 0.29 eV(4.2

μm)に見られる凹みは、 CO_2 の吸収が $4.1\sim 4.4\ \mu\text{m}$ であるので CO_2 の吸収と判断した。ピーク強度は 40K まで温度上昇に伴い減少し、 50K から 90K まで強度が増加し 100K 以上で単調に減少した。また、発光は 300K まで見られた。室温での発光が見られたので、常温で動作する発光・受光素子への実現に前進したといえる。

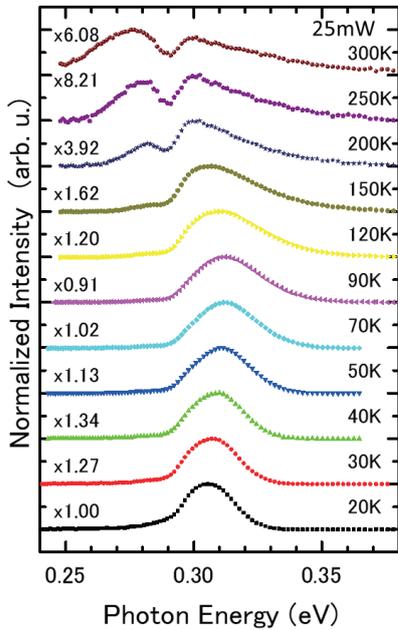


Fig.6 PL spectra at 20 to 300 K observed from the superlattice with thickness of 2.8/4.5 nm with clad layer.

3.4 PL 強度の温度依存性

Fig. 7 に層厚 $2.0/3.2\sim 3.5/5.7\text{ nm}$ のクラッド層あり InAs/GaSb 超格子試料の PL 強度の温度依存性を示す。積分強度は、 $11\text{K}\sim 40\text{K}$ にかけて減少、 $50\text{K}\sim 90\text{K}$ まで上昇し、 $120\text{K}\sim 300\text{K}$ まで減少という複雑な変化を示した。 50K 以上の傾向は類似しており、 $120\text{K}\sim 300\text{K}$ の傾きは $3.7\sim 8.6\text{meV}$ であった。

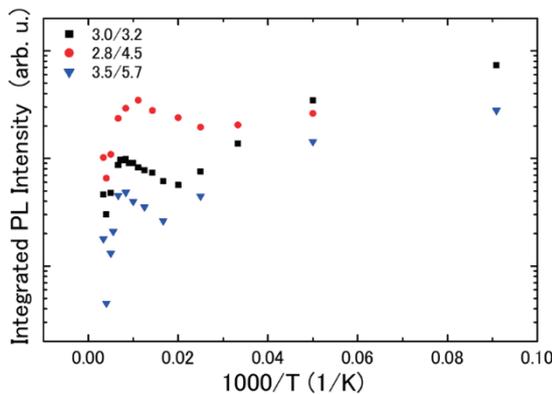


Fig.7 Temperature dependence of PL intensity of superlattice sample with cladding layer.

3.5 PL ピークエネルギーの温度依存性

Fig.8 に層厚 $2.0/3.2\sim 3.5/5.7\text{ nm}$ のクラッド層あり InAs/GaSb 超格子試料の PL ピークエネルギーの $22\sim 300\text{K}$ における温度依存性と、層厚 $2.8/4.5$ を Varshni の経験式(1)でフィッティングした計算値を示す。Table 1 にフィッティングパラメータを示す。

$$E_g = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(T + \beta)} \quad (1)$$

Table 1 Varshni's fitting parameters.

$E_0(\text{eV})$	$\alpha(\text{meV})$	$\beta(\text{k})$
0.319	0.17	208

ピークエネルギーは層厚 $2.0/3.2$ 以外 $11\text{K}\sim 90\text{K}$ にかけて増加し、その後減少した。層厚 $2.0/3.2$ は、 $11\text{K}\sim 30\text{K}$ はレッドシフト、 $40\text{K}\sim 70\text{K}$ の間はブルーシフト、 80K 以降はレッドシフトする S シェイプと呼ばれている挙動⁶⁻⁸⁾を示した。S シェイプは膜厚や組成の不均一が原因で起きる。組成の不均一などによりポテンシャルが揺らぎ、キャリアや励起子が局在化する。そこから発光すると本来のバンドよりエネルギーが小さくなると考えられる。よって層厚 $2.8/4.5$ の低温部分は Varshni の経験式よりエネルギーが小さくなったと考えられ、 90K 以上ではバンドテールからの熱励起により局在化したキャリアの発光が見られなくなり、Varshni の経験式に従った温度変化が見られたと考えられる。

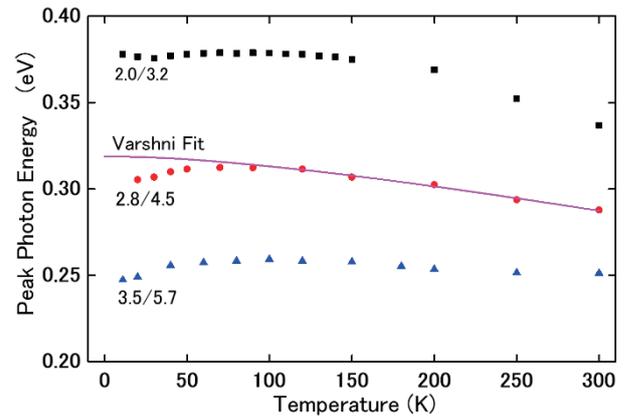


Fig.8 Temperature dependence of PL peak energy of superlattice sample with clad layer.

3.6 クラッド層あり超格子の励起強度依存性

Fig. 9 に S シェイプの影響を調べるため、層厚 $2.8/4.5$ の試料で、励起強度を変化させた場合のピークエネルギーの温度依存性を示す。励起強度の低い場合はこの試料でも上で述べたように S シェイプが明らかである。しかし、励起強度を 256mW に上げた場合は、温度の上昇に

伴いピークエネルギーがほぼ単調に減少した。これは、励起強度を大きくすると、低温で光励起されたキャリアによりバンドテールの状態をキャリアが占有し、さらにバンドまでキャリアが存在するようになった。そのため局在化とその後の熱励起の効果が相対的に小さくなったからと考えられる⁹⁾。その結果バンド由来の発光が見られ、Varshniの経験式と一致した。この励起強度依存性より低温部分のピークエネルギーの挙動がポテンシャルのゆらぎによることが確認できた。

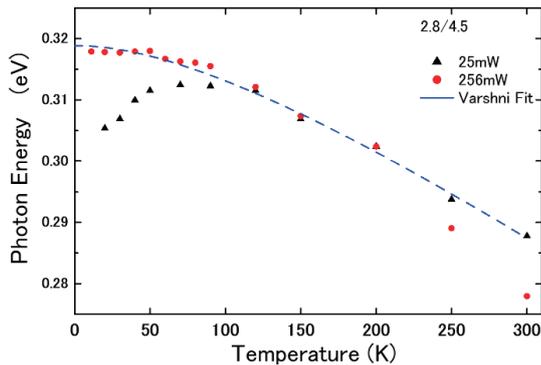


Fig.9 Excitation intensity dependence of the area intensity thickness 2.8/4.5 nm is changed.

3.7 超格子試料のクラッド層有無の比較

Fig.10 に層厚 2.8/4.5 のクラッド層ありとなしの 25mW 励起での超格子の PL ピークエネルギーの 11~300 K における温度依存性の比較を示す。ピークエネルギーの温度依存はどちらも S シェイプを示しており、両試料で類似した挙動が見られた。クラッド層ありの試料の方がわずかに(約 0.004 eV)高エネルギー側で発光が見られた。クラッド層なしの試料の方が 11K~90K で大きなピークエネルギーの低下が見られた。これは、局在化したポテンシャルの極小が深い(大きい)ことを意味していると思われる、クラッド層の有無によって界面の状態が異なることが示唆された。

Fig.11 に層厚 2.8/4.5 のクラッド層有り無し PL 強度の温度依存性を示す。面積強度は、クラッド層なしの試料は、温度が高くなるに従って単調に減少した。クラッド層ありは Fig. 7 に示したように、11K~40K にかけて減少、50K~90K まで上昇し、120K~250K まで減少という複雑な変化を示した。原因は不明ではあるが、クラッド層を挿入したことに起因する傾向だと考えられる。この 90K 付近での発光強度の増加した効果が室温での発光が確認された要因と言える。Table 2 に高温側の活性化エネルギーを示す。活性化エネルギーは 4.9meV と 4.8meV と、クラッド層ありなしでは大きな変化は見られなかった。従って消光の基本的なメカニズムに違いはないと考えられる。

4. 結論

MOVPEで作製されたSL構造の層厚を変化させることで発光波長がSLから予想されるものと傾向が一致し、量子構造からの発光が得られた。PLピークエネルギーの温度依存性は、低温ではSシェイプの挙動を示し、その後室温まで発光した。極低温での発光は膜厚や組成などの揺らぎにより引き起こされるキャリアの局在化の影響が大きく出ることが原因であると考えられる。面積強度の温度依存性は、クラッド層のない試料は温度の上昇に伴い面積強度が指数関数的に減少した。しかし、クラッド層のある試料は温度の上昇に伴い強度が減少、上昇、減少するという複雑な傾向を取った。原因は不明ではあるが、クラッド層を挿入したことに起因する傾向だと考えられる。従って、室温での発光を得るにはクラッド層が必須である。

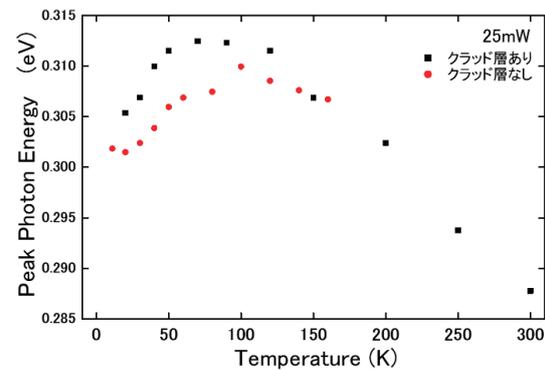


Fig.10 Temperature dependence of PL peak energy observed from thickness 2.0/4.5 nm superlattice sample with and without clad layer.

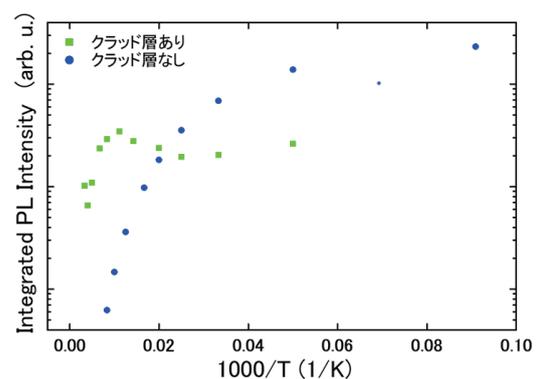


Fig.11 Temperature dependence of PL intensity observed from thickness 2.8/4.5 nm superlattice sample with and without clad layer.

Table 2 Comparison of activation energy.

	層厚 (nm)	高温側(meV)
クラッド層なし	2.8/4.5	4.90
クラッド層あり	2.8/4.5	4.8

参考文献

- 1) 山口滋、佐藤淳一、和家功一, 光学/応用物理学会
科会日本光学会 光学, 36, 5 号, p264 (2007).
- 2) 荒井昌和、吉田圭太、山形勇也、藤原由生、高橋
翔、藤澤剛、前田幸治, 電子情報通信会,p25(2017).
- 3) 荒井昌和、高橋翔、井上裕貴、藤原由生、吉元圭
太、山形勇也、西岡賢祐、前田幸治, レーザー学会,
p768 (2017).
- 4) 井上裕貴、若城玲亮、永濱龍也、高橋翔、荒井昌
和、前田幸治, 宮崎大学工学部紀要, p83(2018).
- 5) Robert Rehm, Michael Masur, Johannes Schmitz, Volker
Daumer, Jasmin Niemasz, Thomas Vandervelde,
Dante DeMeo, Wolfgang Luppold, Matthias Wauro,
Andreas Wörl, Frank Rutz, Ralf Scheibner, Johann
Ziegler, Martin Walther, Infrared Physics & Technology
59, p6-11 (2013).
- 6) E.H. Steenbergen, J.A. Massengale, G. Ariyawansa, Y.
H. Zhang, Journal of Luminescence, 178, 451-456
(2016). 7) V. K. Dixit S. Porwal, T. K. Sharma, S.
Ghosh, S. M. Oak, J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 065103
(14pp) (2014).
- 8) F. Saidi, F. Hassen, H. Maaref, L. Auvray, H. Dumont, Y.
Monteil, Materials Science and Engineering C 21, 245–
249 (2002).
- 9) G. C. Dante, M. L. Tilton, Journal of Applied Physics 86,
1420 (1999).