



### ラマン散乱法を用いた有機金属気相成長法で作製したInAs/GaSb超格子の層厚依存性の評価

メタデータ	言語: jpn 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2020-10-30 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 浅生, 大輝, 大石, 優貴, 今村, 優希, 荒井, 昌和, 前田, 幸治, Aso, Taiki, Ohishi, Yuki, Imamura, Yuki メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10458/00010075">http://hdl.handle.net/10458/00010075</a>

# ラマン散乱法を用いた有機金属気相成長法で作製した InAs/GaSb 超格子の層厚依存性の評価

浅生 大輝<sup>a)</sup>・大石 優貴<sup>a)</sup>・今村 優希<sup>a)</sup>・荒井 昌和<sup>b)</sup>・前田 幸治<sup>c)</sup>

## The layer thickness dependence of InAs/GaSb superlattices grown by metalorganic chemical vapor deposition evaluated by Raman scattering method

Taiki ASO, Yuki OHISHI, Yuki IMAMURA, Masakazu ARAI, Koji MAEDA

### Abstract

InAs/GaSb superlattices (SL) with systematic change of layer thickness grown by metalorganic chemical vapor deposition analyzed by Raman scattering method. As a result, a change in the peak shape of the Raman spectrum was observed in the superlattices having different film thicknesses. In the InAs/GaSb superlattices, a peak due to Ga-As atomic bonds that does not exist as a composition of SL was confirmed. When the layer thickness was smaller, the degree of mixing of As into the GaSb layer increased due to the influence of the residual gas.

**Keywords:** MOVPE, InAs/GaSb, Superlattice, Raman, phonon, mixed crystal

### 1. はじめに

波長 2~10 $\mu\text{m}$ 近傍の中赤外領域を利用した光センシングとしてサーモグラフィなどがある。半導体材料として InSb 検出器が一般的に使われているが、液体窒素で低温状態を維持しなければならないなどの問題点があげられる。そこで新材料として InAs/GaSb 超格子 (SL) が注目をされている。これは、超格子構造に由来するミニバンド形成することにより、層厚の変化で吸収する波長を選ぶことができる。そのため、室温で測定可能な高性能な検出器として期待されている。また、InAs/GaSb 超格子の作製では分子線エピタキシー法 (MBE) の研究が多いが<sup>2)</sup>、MBE は成長炉内を超高真空中で維持する必要があり、作製コストが高いなどの問題点があげられる。そこで、高真空を必要とせず、作製コストが低い有機金属気相成長法 (MOVPE) に注目した。しかし、MOVPE 法を用いて SL を作製すると、有機金属ガスの切り替えを必要とするので急峻な界面の作製は難しい。また、超格子の組成は通常 X 線回折 (XRD) を用いて決定するが、膜内の平均値しか求まらない。そこで、我々はラマン分光法に注目した。 $\mu\text{m}$  程度の微小な部分の組成や、2 原子間の結合のみを選択的に調べることができる。そのため、ラマン分光法と XRD を組み合わせることで、さらなる情報を得ることができるのではないかと考えた。

本研究では、MOVPE 法で作製した超格子の膜厚を変

化させた試料を用いて、その中の各層の超格子の組成などに膜厚の変化がどのような影響があるのかを XRD とラマン測定を用いて評価した。

### 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 InAs と GaSb を 30 層または 15 層積層した試料の 3 系列の超格子を用いた。1 つ目は GaSb の層厚を 4.5 nm または 5.4 nm に固定し、InAs を異なる厚さ 0.262~13.8 nm で成長した 7 試料、InAs 層厚を 2.8 nm に固定し、GaSb を異なる厚さ 2.2~13.4 nm で成長した 3 試料、および InAs と GaSb 層厚比が InAs:GaSb=2:3 になるように成長した 3 試料、計 13 種の試料を用いた<sup>3)</sup>。Fig.1 に InAs/GaSb 超格子試料の構造図を示す。

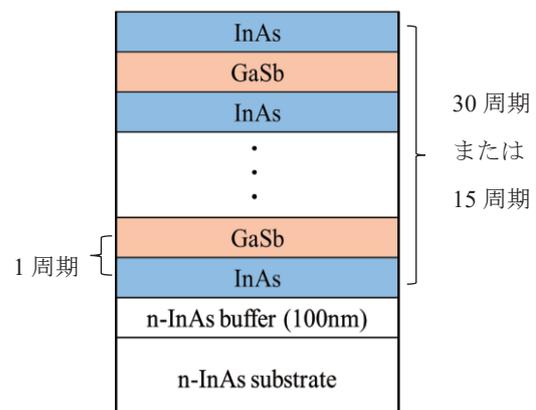


Fig. 1. InAs/GaSb 超格子の積層構造

a) 工学専攻大学院生

b) 電子物理工学科准教授

c) 電子物理工学科教授

すべての試料の組成はXRDより求めた<sup>3)</sup>。また、InAs層やGaSb層が薄くなると層の中へ異種V族成分を含む割合が増えると考え、XRD測定によって求められた超格子の平均歪量から格子定数を求め、ベガード則よりAsの量を求めている。そのためGaSb層厚が一定である場合、GaSb層内のAsの割合は変化しないと仮定した。

## 2.2 実験方法

今回ラマン測定において無偏光ラマン測定と偏光ラマン測定を行った。無偏光測定のみでは混晶化や応力の影響によりピーク位置のシフトが知られているのでピーク同定が難しい。そこで無偏光ラマン測定と偏光ラマン測定の比較によりピーク同定を行った。無偏光顕微鏡ラマン測定は、光源としてレーザー 波長 532nm を用いて後方散乱配置で行った。顕微鏡の対物レンズ倍率 100 倍とし、レーザーのスポットサイズを約 1 $\mu$ mまで絞り測定を行った。偏光測定は励起光源としてHe-Cdレーザー(波長 441.6 nm)を用い、Xeランプにより、波数は $\pm 0.5$  cm<sup>-1</sup>以内にあわせた。

超格子の表面である(100)面に対して、x(z $\bar{y}$ )x配置の偏光測定と無偏光測定を行った。ここで方位は、x=[100]、y=[010]、z=[001]とする。この偏光測定ではTOモード(横型光学)禁制で、LOモード(縦型光学)許容である<sup>4)</sup>。また、無偏光測定ではTOモード禁制、LOモード許容配置であるが、結晶の乱れや混晶化の影響でTOモードの出現が知られている。また、ラマンスペクトルはローレンツ関数を使いピーク分離して解析を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 無偏光測定と偏光測定との比較

Fig.2 に2.8/2.2試料の偏光および無偏光ラマンスペクトルの比較図を示す。偏光測定では、230cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度が238cm<sup>-1</sup>付近のピークに比べて減少した。このことより230cm<sup>-1</sup>付近のピークはTOモードのピークと

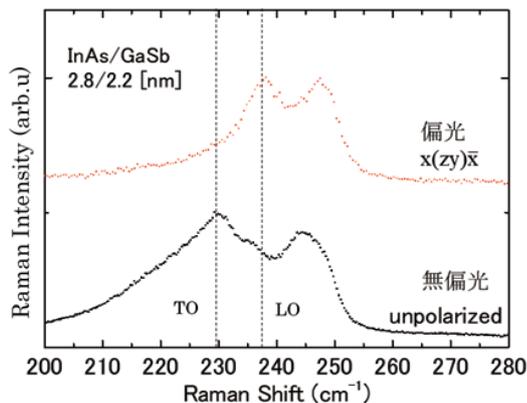


Fig. 2. InAs/GaSb 超格子ラマンスペクトル

同定した。238cm<sup>-1</sup>付近のピークは無偏光測定ではほとんどピークの形状が確認できなかったが、偏光測定では230cm<sup>-1</sup>ピークが消えたため、ピークの形状を正確に確認することができた。同様のことをすべての試料で行い、LOモード、TOモードのピーク確認と同定を行った。

### 3.2 ラマンスペクトル比較

Fig. 3 にGaSb層厚一定でInAs層の厚さの異なるSL試料の無偏光ラマンスペクトルを示す。これよりまず全体的な変化を見ると、InAs層厚が薄くなるに従ってピークの形状が大きな3つピークから2つのピークに変化しているのが分かる。また、InAs層厚が薄いサンプルにおいて245cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度の増加を確認することができた。また、矢印で示しているように、255cm<sup>-1</sup>付近に微小なピークを確認した。

次にFig. 4 に0.262/5.4試料のローレンツ関数を用いたピーク分離結果の例を示す。すべてのサンプルで同様に5~6つの成分に分離して解析した。GaSb一定系SLのピーク位置変化とピーク同定結果をFig. 5 に示す。ここで点線は、InAs基板とGaSb基板の測定結果から得られたピーク位置を示す。これより、220~215cm<sup>-1</sup>にあるピークをInAs-like TO、227cm<sup>-1</sup>付近のピークをGaSb-like TO、234cm<sup>-1</sup>付近のピークをGaSb-like LO、238cm<sup>-1</sup>付近のピークをInAs-like LOと同定した。また、ここでの-likeと記したのは混晶化の影響で純粋な結晶の振動モードとピーク位置が異なることを意味している。

また2.8/4.5の試料よりInAs層厚が薄い試料でGaSb-like LOピーク位置がGaSb基板のLOに漸近していることが確認できた。この理由は、GaSb層厚に比べInAs層厚が非常に薄いため応力の影響が減少したため基板のGaSb LOに漸近したと考えられる。

また、245cm<sup>-1</sup>付近のピークと255cm<sup>-1</sup>付近のピークはそのラマンシフトよりInAs/GaSb超格子では層としては存在していないGa-As原子結合によるピークだと考えた。これはToda<sup>5)</sup>らの研究でも見られている。Ga-Asの結合が発生した理由は2つ考えられる。第1に、界面に最低一層は生じるGa-Asの結合による界面(IF)モードによる発生可能性がある。しかし、L.Li-gong<sup>6)</sup>らやB.Aslan<sup>7)</sup>らにより示されている250cm<sup>-1</sup>付近のIFモードは作製時に界面にGaAs界面を挿入しInAs/GaSb SLを作製しているためIFモードのピークが確認されている。これに対して、今回使用したサンプルは界面に何も挿入していないため、IFモードによるピークだとは考えられない。第2に、MOVPE法で作製する際に生じる残留ガスなどの影響で界面状態が急峻な界面でなく、混晶化が生じたことによるGa-Asの結合だと考えた。これよりGaSb層にAsが混入するとGaAsSb混晶が生じ、Ga-As結合ができたと考えた。

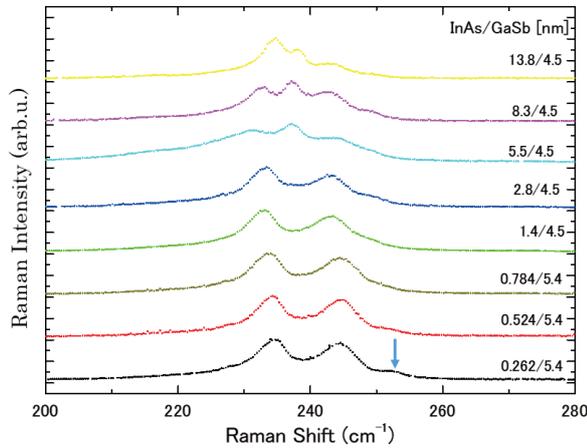


Fig. 3. GaSb 層厚一定 SL の無偏光ラマンスペクトル

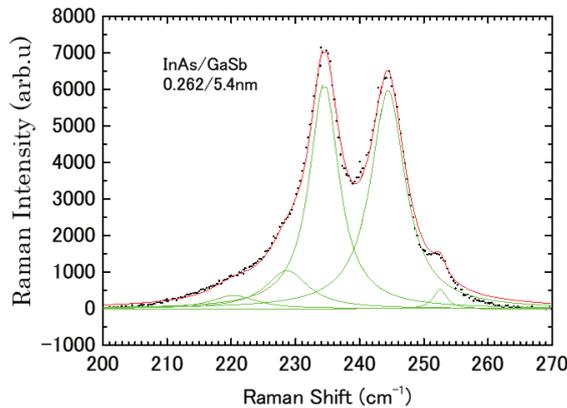


Fig. 4. GaSb 層厚一定 SL のピーク分離例

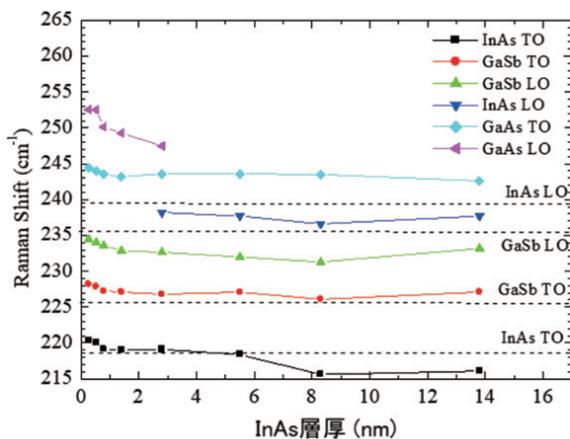


Fig. 5. GaSb 層厚一定(4.5nm)SL のピーク位置の変化

### 3.3 GaAsSb混晶の生成

SLの界面を観察するために、2.4/4.5の透過型電子顕微鏡(TEM)の測定結果をFig. 6に示す<sup>8)</sup>。Fig. 6よりInAs層からGaSb層が成長する界面では界面がはっきりせずぼやけてしまっている。このことより、GaSb層作製時にAs残留ガスなどの影響でGaAsSb混晶が生じたと可能性が考えられる。GaAsSb混晶において、GaAs-like LOピークはAsが増加するにつれて240~290cm<sup>-1</sup>にピークがシフトすることが知られている<sup>9-11)</sup>。これを利用してGaSb層の混晶比GaAs<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub>を求めることができる。また、応力の影響でピーク位置がシフトしている可能性を考え、3つの論文を用いて混晶比GaAs<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub>を求めた。InAs層厚一定系試料の結果をFig. 7示す。Fig. 7の、混晶比の値とエラーバーは3つの論文<sup>9-11)</sup>からそれぞれ計算したデータの平均とばらつきを表している。XRDで得られた計算結果とラマン測定により得られた結果を比較にすると、どちらの結果ともGaSb層厚が薄くなるにつれ混晶比が増加傾向にあった。また、同じ作製法で残留ガスの影響を減らすためにInAs層作製後H<sub>2</sub>ガスを流し作製したサンプルではGaAs<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub>混晶比の減少が確認されている<sup>12)</sup>。

次に、GaSb層厚一定のSLの混晶比をFig. 8に示す。Fig. 8より、XRDの結果から計算で求めた混晶比はx=0.062で一定だった。しかし、ラマン測定においては、InAs層厚が薄くなるにしたがって、x=0.05から0.22と混晶のAsの割合が増加した。これはラマン測定ではGaに対するAsとSbの比を見ているためである。これらの結果はInAs層厚が薄い時GaSb層内のAsの分布に大きな偏りがあり、GaSb内にAsの濃度の高い層が存在していると考えられる。これは残留ガスや成長中の拡散などで生じたと考えられるが原因はまだよくわからない。

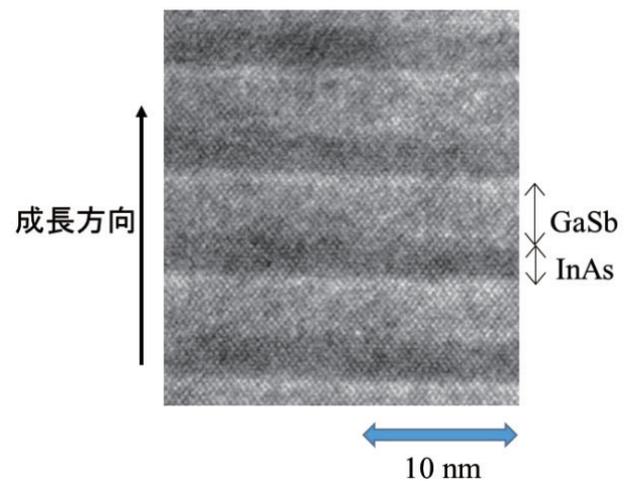


Fig. 6 2.8/4.5 SL の TEM 像

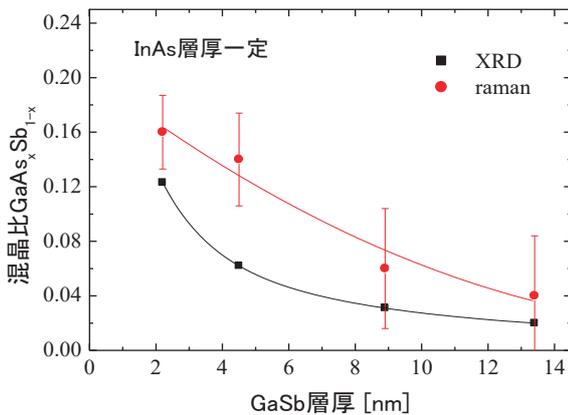


Fig.7. InAs 層厚一定の SL 中の  $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  濃度変化

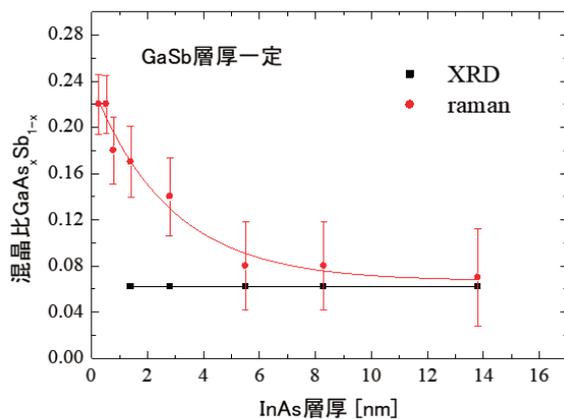


Fig. 8. GaSb 層厚一定の SL 中の  $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  濃度変化

#### 4. 結論

MOVPE法で作製したInAs基板上的InAs/GaSb超格子構造における各層厚の違いによる各層の組成の特徴を知ること为目标として、ラマン分光法で評価を行った。ラマン測定においてGaとAsの結合から生じるピークが、全ての試料において観測された。これは残留ガスなどの影響でGaSb層内にGaAsSb混晶が形成したためだと考えられる。その混晶の組成はInAs層厚またはGaSb層厚が薄くなるにしたがって、GaSb層にAsの混入の割合が増加する傾向にあった。この理由はまだよくわからないが、Asの多い部分が偏在しているものと思われる。ラマン分光法を用いることにより、XRDで求まる平均組成とは異なる側面から膜の評価を行うことができた。

#### 参考文献

[1] 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 第44巻第2号, p49 (2015).

- [2] H. Mohseni, M. Razeghi, J. G. Brown, and S. Y. Park, Appl. Phys. Lett. 78 2107, (2001).
- [3] Y. Imamura, Y. Yamagata, Y. Nakayama, R. Wakaki, K. Maeda, M. Arai, 第66回応用物理学会春季学術講演会 11a-S422-9.
- [4] 河東田 隆:「レーザラマン分光法による半導体の評価」(東京大学出版会 1988), p21.
- [5]. T. Toda, F. Nishino, A. Kato, T. Kamabayashi, Y. Jinbo, and N. Uchitomi, Phys. Rev. B, 376, 602, (2006).
- [6]. L. Li-gong, L. Shu-man, L. Shuai, Y. Tao, W. Li-jun, L. Feng-qi, Y. Xiao-ling, X. Bo, and W. Zhan-guo, Chin. Phys. Lett. 28, 11, 116802, (2011).
- [7]. B. Aslan, and M. Kerkmaz, Appl. Phys. Lett. 362, 224, (2016).
- [8] 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, レーザー研究, 第45巻12号, (2017).
- [9] T. C. McGlenn, T. N. Krabach, M. V. Klein, G. Bajor, J. E. Greene, B. Kramer, S. A. Barnett, A. Lastras, and S. Gorbatkin, Phys. Rev. B, 33, 8399, (1986).
- [10] D. Serries, M. Peter, N. Herres, K. W. Winkler, and J. Wager, Appl. Phys. Lett. 87, 8522, (2000).
- [11] R. M. Cohen, M. J. Cherng, R. E. Benner, and G. B. Stringfellow, J. Appl. Phys. 57, 4817, (1985).
- [12] Y. Ooishi, T. Aso, T. Ohama, Y. Imamura, M. Arai, K. Maeda, T. Fujisawa, 2019年度応物九州支部学術講演会 23Cp-8.