

GaS/GaSe ヘテロ構造ナノベルトの成長

Growth technique of GaS/GaSe heterostructure nanobelt

NTT 物性基礎研, °遠藤 由大, 関根 佳明, 谷保 芳孝

NTT Basic Research Lab., °Yukihiro Endo, Yoshiaki Sekine, Yoshitaka Taniyasu

E-mail: yukihiro.endo@ntt.com

III-VI族原子層半導体(GaS, GaSe, InS, InSe)は赤外～可視光領域にバンドギャップを有する[1-3]。光デバイス応用にはヘテロ構造作製技術の確立が重要であるが、III-VI族原子層半導体の研究例は少ない[4]。最近、我々はIII-VI族原子層半導体の結晶相制御技術を有機金属気相成長(MOCVD)法により確立し、さらにIII-VI族原子層半導体ナノベルトを自己触媒 Vapor-Liquid-Solid (VLS)成長により合成できることを報告してきた[5-7]。本研究では、Ga 触媒に供給する S と Se 原料の切り替えによる GaS/GaSe ヘテロ構造のナノベルト成長を試み、そのヘテロ界面の組成制御性を調べた。

GaS/GaSe ナノベルトはサファイア基板上に MOCVD 法により成長した。原料にはトリエチルガリウム(TEG)とジエチルスルフィド(DES)およびジエチルセレン(DESe)を用いた。キャリアガスには Ar を用いた。成長温度 690°Cにおいて、GaS の原料(DES + TEG)を 30 分供給(step 1)、次に GaSe の原料(DESe + TEG)を 1 分供給(step 2)、最後に GaS の原料(DES + TEG)を 30 分供給した(step 3)。step1 から step2 への切り替えでは GaS から GaSe に、step2 から step3 への切り替えでは GaSe から GaS に組成を変化させている。

ナノベルトの光学顕微鏡像を図 1(a)に示す。Ga 触媒は成長の進行方向に位置することから、ナノベルトの成長方向は黄色矢印方向である。ナノベルトの組成変化を調べるため、各十字マーカーで示す位置でラマン分光測定を行った[図 1(b)]。Region 1 では、Ga-S 由来の A_1 モードのピークが観測された。Region 2 では、Ga-S および Ga-Se 由来の A_1 モードに加え、 GaS_xSe_{1-x} 混晶形成時に生じる Ga-X (X: S, Se)由来の A_1 モードのピークが観測された。Region 3 では、Ga-S 由来の A_1 モードのピークのみ観測されているが、そのピーク位置は Region 2 との界面付近でレッドシフトしている。これはヘテロ界面での格子歪みの影響と考えられる。このことから、Region 1 と Region 3 では GaS が成長、Region 2 では GaS_xSe_{1-x} 混晶が成長した GaS/ GaS_xSe_{1-x} /GaS ヘテロ構造が形成していることが分かる。Region 2 に注目すると、step 2 では S 原料を供給していないにもかかわらず、ナノベルトには S が取り込まれて混晶を形成している。この原因は、DES 供給停止後も Ga 触媒内に残存している S がナノベルト形成に寄与する、すなわちリザーバー効果によるものと考えられる。一方、Region 3 のラマンピークは GaS 由来の A_1 ピークのみであり、Se の混在は観測されなかった。

以上より、自己触媒 VLS 成長による GaS/GaSe ナノベルトの成長において、Se 組成は Se 原料供給量により制御可能である一方、S 組成の制御には S 原料供給量に加えて Ga 触媒内にリザーバー効果で残存する S 含有量も考慮する必要があることが分かった。また、Se ではリザーバー効果の影響が観測されなかった理由は、本成長温度において液相 Ga への Se の溶解度が低いこと[8]から説明される。

- [1] Z. Zhang *et al.*, ACS Nano **13**, 13486 (2019).
- [2] C. S. Jung *et al.*, ACS Nano **9**, 9585 (2015).
- [3] S. Demirci *et al.*, PRB. **95**, 115409 (2017).
- [4] M. S. Claro *et al.*, Adv. Funct. Mater. **33**, 2211871 (2023).
- [5] Y. Endo *et al.*, J. Cryst. Growth **631**, 127612 (2024).
- [6] 遠藤他、第 83 回応物秋季学術講演会、21a-C202-5.
- [7] 遠藤他、第 70 回応物春季学術講演会、16a-B414-5.
- [8] H. Suzuki *et al.*, JJAP. **13**, 417 (1974).

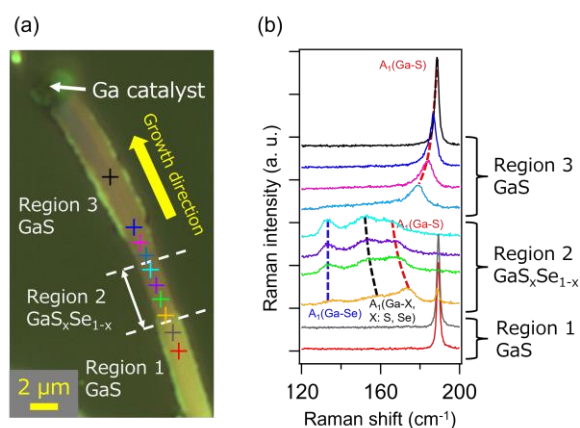


Fig. 1 (a) Optical microscope image and (b) Raman spectra of GaS/ GaS_xSe_{1-x} /GaS heterostructure nanobelt.