

Si(111)表面への III 族供給による GaAs 薄膜中の回転双晶軽減

伊東 大樹^{a)}・太刀掛 弘晃^{b)}・鈴木 秀俊^{c)}・福山 敦彦^{d)}・碓 哲雄^{e)}

Reduction of Rotational Twin Formation in GaAs by Irradiation of Group III Atoms to Si (111) Substrate

Daiki ITO, Hiroaki TACHIKAKE, Hidetoshi SUZUKI, Atsuhiko FUKUYAMA, Tetsuo IKARI

Abstract

We tried to reduce the domain of rotational twin in GaAs layer grown on Si (111) substrate by pre-evaporation of group III atoms before the layer growth. Ga and In atoms were used as pre-evaporating materials. GaAs layers were grown by conventional molecular beam method under various V/III ratios. By Ga pre-evaporation method, the domain of rotational twin increased. In contrast, the twin domain decreased by In pre-evaporation method. We found that the In pre-evaporation method was effective at V/III ratios between 30 and 100.

Keywords: Rotational twin formation in GaAs, GaAs on Si, molecular beam epitaxy, hetero-epitaxy

1. はじめに

GaAs を始めとする III-V 族化合物半導体を用いた高効率な多接合型太陽電池が注目されている。しかし、一般の多接合型太陽電池はコストが高いという点で問題である。そこで多接合型太陽電池の材料としてコストが低い Si を基板として用いた Si 基板上的 GaAs (GaAs/Si) が注目されている¹⁾。GaAs を Si 基板上に成長させる時の問題として、Si 基板表面の汚染層や格子不整合度、結晶構造の違い²⁾、回転双晶の存在³⁾などのために、GaAs 薄膜の品質が低下する事が挙げられる。本研究では、これらの GaAs 薄膜品質低下をもたらす要因の中で回転双晶の軽減に着目した。一般に双晶とは、ある結晶面に関して 2 つの結晶が鏡面对称の関係にあるものを指す。原子が結合軸中心に回転した構造が部分的に挿入されることで積層欠陥となり、挿入前後で双晶の関係になったものを回転双晶と言う。Fig. 1 に GaAs/Si 構造において回転双晶が混在する場合の断面模式図を示す。図中右側が Si 基板と同じ結晶方位を保持して GaAs が成長した領域であり、左側が GaAs/Si 界面の実線部分で積層欠陥が混入し基板と双晶の関係をもって成長した領域である。本研究では図中左側のように回転した結晶粒を回転双晶部分と表記し、右側の基板と同じ方位を持つ部分を通常成長部分と表記する。

a) 応用物理専攻大学院生

b) 材料物理工学科学部生

c) IR 推進機構助教

d) 電子物理工学科准教授

e) 電子物理工学科教授

Figure 1 のように回転双晶部分と通常成長部分が混在すると、その境界でミスフィットの部分が発生し電気特性を悪化させる。そのため、回転双晶発生を抑制する必要がある。回転双晶の軽減手法としては、GaAs を成長させる際の III 族の原料供給量に対する V 族の供給量比(V/III 比)を大きくすることが有効⁴⁾であるが、V/III 比の増加は As アンチサイト形成や As の過剰消費の点で問題になるため現実的には有効ではない。最近、他の手法として Si 表面に数原子層程度の In を供給する事で、その後 GaAs 成長した際の回転双晶が軽減可能である事が報告されている⁵⁾。本手法を用いれば、回転双晶軽減を目的とした成長中の過剰な V/III 比増加は必要なくなる。しかし、全ての成長条件で In 供給が回転双晶軽減に有効かどうかは明らかではなく、そのメカニズムも不明である。

そこで本研究では、Si 基板に成長前に III 族元素供給をした後に GaAs を成長させ、III 族元素種及び成長条件が回転双晶軽減に与える影響を解明し、そのメカニズムの知見を得ることを目的とした。GaAs の成長条件として V/III 比を変化させ、供給する III 族として In と Ga を用いた。

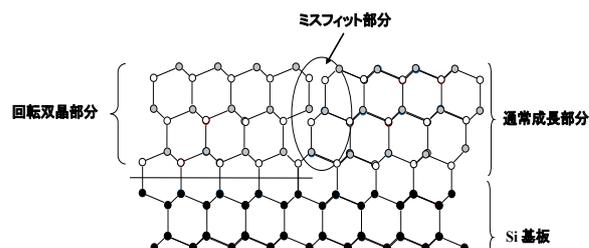


Fig. 1 A schematic model of rotational twin in GaAs on Si (111) substrate.

2. 実験方法

本研究に用いた試料は、分子線エピタキシー(MBE)法を用いて以下の手順で作製した。まず Si(111)基板を MBE 成長室に導入し基板温度 300°C に加熱した状態で As 供給を行った。この時基板前面のシャッターは閉じており、Si 表面に直接 As フラックスは供給されず、成長室装置全体がやや As 雰囲気となるように調整している。その後に As 供給を停止し、In あるいは Ga をそれぞれ基板表面に供給した。最後に基板温度を 400°C まで上昇させ GaAs を成長させた。また比較のため、300°C で III 族元素を供給せずに Si 基板上に直接 GaAs を成長させた試料も作製した。この時の In と Ga の供給量はそれぞれ InAs もしくは GaAs に換算して 1~2 原子層(monolayer)とした。GaAs 成長中の V/III 比を変化させるために、それぞれの原料セルの温度を Ga は 856 ~ 890°C、As は 280 ~ 330°C の範囲で制御した。ここで、V/III 比は Ga と As セルの各温度から平衡蒸気圧曲線を用いてそれぞれのフラックスを見積もり、その比を算出した。

成長初期に基板に何が成膜されているかは、作製中の試料表面を、反射高速エネルギー電子線回折(RHEED)によりその場観察を行うことで評価した。試料中の回転双晶の割合の見積もりには、成膜後に X 線回折(XRD)法を適用し、以下の手順で見積もった。回転双晶起因の 022 回折強度(I_T)と通常成長部分の 022 回折強度(I_N)を測定し、その比を回転双晶比(I_T/I_N)と定義した。回転双晶比を確認するための試料の GaAs 膜厚は 100nm とした。また、III 族元素供給が結晶形状に与える影響を調べるために、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。成長初期あるいは In 及び Ga 供給時後の表面観察用の試料として、膜厚数 monolayer の試料も作製した。

3. 結果

Figure 2 は、供給無し GaAs 成長初期(1monolayer 成長後)、GaAs 成長前の Ga もしくは In 供給後の 3 つの RHEED パターンである。いずれもスポット状の透過パターンを示しており、Si 表面に 3 次元島状に結晶が存在する事を示している。それぞれのスポット間距離の逆数が島状結晶の格子定数に対応するため、スポット間距離を比較するため各 RHEED パターン点線状の強度プロファイルを測定した。結果を Fig. 3 に示す。中央部分のスポットは強度が飽和しているためピーク位置を明確に決められないため、両側の 2 つのスポット間距離を比較した。Fig. 2(a)の供給無しの場合 GaAs が成長しており、スポット間距離 L_{no} は GaAs の格子定数に対応する。Ga 供給時のスポット間隔 L_{Ga} は L_{no} と一致したことから、GaAs が成長していることがわかった。一方、In 供給のスポット間隔 L_{In} は L_{no} や L_{Ga} と比較して狭く、格子定数が大きいことを示している。スポット間隔の比(L_{In}/L_{Ga})は約 0.93 であった。これは GaAs と InAs の格子定数の比($a_{GaAs}/a_{InAs} = 5.6533/6.0585 = 0.933$)とほぼ

等しく、In 供給後の表面(Fig. 2(b))では InAs が成長していると考えられる。また、スポットの広がりや 3 次元島のサイズの逆数に対応する。スポットの広がりや In 供給後、III 族供給無し GaAs 成長後、Ga 供給後の順番で小さくなり、この順で 3 次元島の平均サイズが大きくなる事が示された。

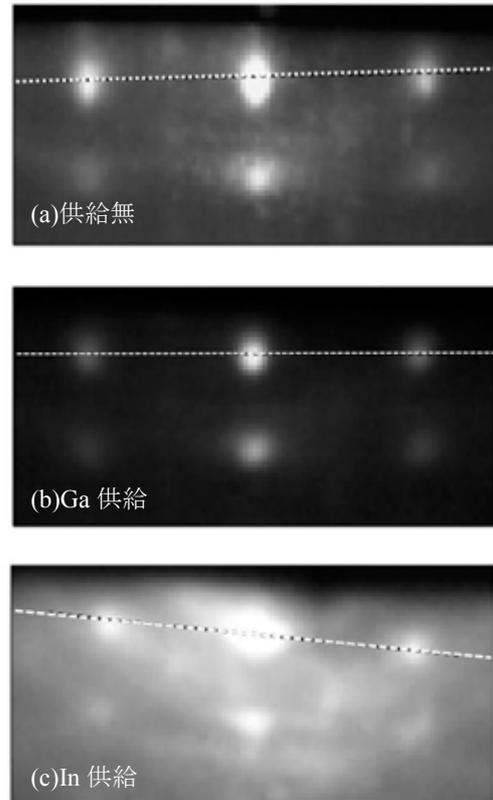


Fig. 2 RHEED patterns of Si (111) surfaces prepared by (a) 1 monolayer of GaAs growth, (b) 2 monolayers of In evaporation, (c) 2 monolayers of Ga evaporation.

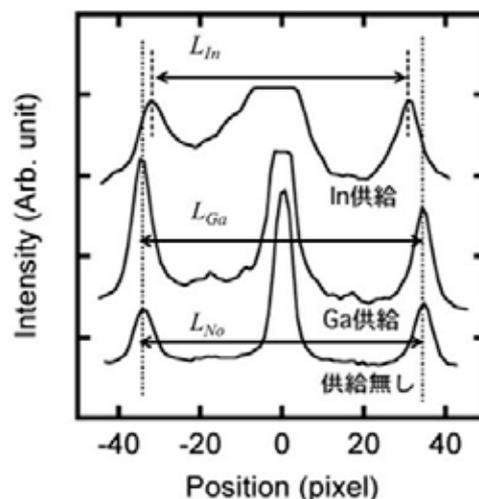


Fig. 3 Lineprofiles along dashed lines on RHEED patterns shown in Fig. 2.

Figure 4 に各条件で作製した試料の表面写真を示す。(a) と(c)はそれぞれ In と Ga を 2 monolayer 供給した表面、(e) は III 族供給を行わず直接 GaAs を 1 monolayer 成長させた表面である。右列の(b),(d),(f)はそれぞれ In 供給後、Ga 供給後、III 族供給無し Si 表面に GaAs を 100nm 成長した後の試料表面である。ここで示した試料は全て V/III 比 67 の条件で作製したものである。左列に示した III 族供給直後あるいは GaAs 成長開始直後の表面には 3 次元島が観察される。In 供給直後の図(Fig. 4(a))では島が小さく周りの島とはほとんど結合していない。一方、Ga 供給直後(Fig. 4(c))や直接 GaAs を成長した表面(Fig. 4(e))では島が結合し大きくなる傾向があった。この結果は RHEED パターンのスポット広がりから見積もった島サイズの変化と対応する。100 nm の GaAs 成長後の表面に関しては、In 供給した試料 (Fig. 4(b))では表面に三角形の形状をもつ構造が現れ、その向きがそろっている事がわかる。一方、Ga 供給直後(Fig. 4(d))の場合、同様の三角形は観察されるが、60°回転したものも含まれている。III 族供給無し(Fig. 4(f))では表面が鮮明に見えず、一定の方向を向いた三角形は現れていない。以上から In 供給試料での回転双晶減少と Ga 供給および III 族供給無し試料での回転双晶発生が予想される。

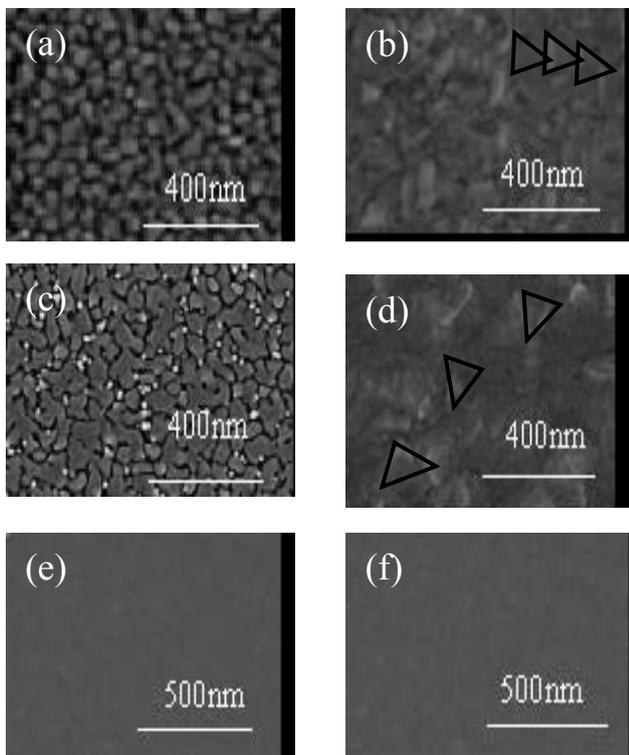


Fig. 4 Surface SEM images of grown samples on Si (111): (a) 1 monolayer of In evaporation, (c) 1 monolayer of Ga evaporation, (e) 1 monolayer of GaAs grown. (b), (d), and (f) 100 nm of GaAs layer grown on the samples shown in respective left images.

V/III 比及び成長前の III 族供給有無しに対する回転双晶比の変化を Fig. 5 に示す。成長前の III 族供給の有無に関わらず V/III 比が大きくなると双晶比は減少した。V/III 比 100 以上では供給無でも回転双晶比が小さく、III 族供給による回転双晶軽減効果は見込めない事がわかった。図から明らかな様に In 供給(図中、黒丸)を行うと III 族供給無と比較して回転双晶比は減少した。一方で Ga 供給(図中、白黒四角)を行うと、In 供給や供給無しの試料より回転双晶比が大きくなる傾向にあり、回転双晶軽減には有効でないことが分かった。以上より In 供給が回転双晶軽減に有効であり、効果が期待できるのは V/III 比が 30~100 の範囲である事が示された。

以上の結果から回転双晶減少のメカニズムに関して考察する。RHEED および SEM 観察から、In 供給時つまり回転双晶比が小さい条件では、初期にできる 3 次元島が小さく、III 族供給無し試料から Ga 供給試料と回転双晶比の値が大きくなるに従って初期の 3 次元島が大きくなる傾向があることが見いだされた。ここから結晶成長初期の 3 次元島のサイズ小型化が回転双晶軽減に必要である事が推測される。GaAs 成長において V/III 比が島サイズに大きく影響し、Ga 供給は成長初期のみ V/III 比を極端に小さくする事に相当するため、回転双晶比が増加したと考えられる。一方、In 供給後は InAs が形成されている事が確認できた。今後、より詳細な検討が必要であるが、InAs/Si は GaAs/Si と比べて格子定数差が大きいこと格子歪みが大きくなることから、InAs 形成が初期の 3 次元島の小型化に寄与し、双晶を低減させた可能性が考えられる。今後、より詳細な検討が必要である。

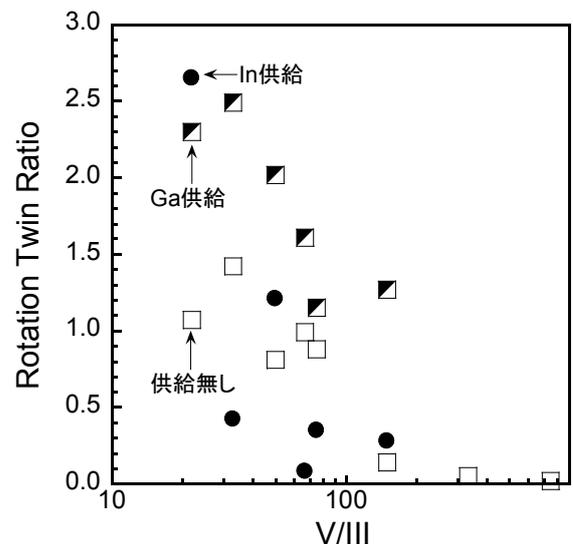


Fig. 5 Rotational twin ratios in GaAs/Si (111) grown with Ga evaporation (half filled squares), In evaporation (filled circles) and without III group evaporation (open squares) as a function of V/III ratio.

4. 結言

本研究では、Si(111)基板上に GaAs 薄膜を成長させる際に、基板表面に Ga もしくは In の III 族元素を供給し、回転双晶軽減に有効な条件を明らかにすると共に、そのメカニズムに関する知見を得る事を目的として実験を行った。成長前の III 族供給に関わらず、V/III 比が大きくなると回転双晶比は減少し V/III 比 100 以上では III 族供給の効果は見込めない事が分かった。In 供給を行うと供給無しの時より回転双晶比は減少する一方、Ga 供給ではその比が大きくなった。以上の結果から、V/III 比 30 以上 100 以下の範囲で、Si 基板表面への In 供給が回転双晶軽減に有効であることが見いだされた。

Ga もしくは In 供給によりそれぞれ GaAs と InAs の 3 次元島の形成が確認された。更に、III 族供給直後あるいは GaAs 成長初期にできる 3 次元島のサイズは、結晶成長後に回転双晶比が小さい条件ほど小さく、回転双晶比が大きくなるにつれて大きくなる傾向にあった。以上の実験結果より、初期の 3 次元島のサイズが回転双晶発生に大きく影響を及ぼしており、In 供給による InAs 形成が島サイズを減少させることで、GaAs 薄膜中の回転双晶を軽減させた可能性が示唆された。

参考文献

- 1) G. Wang, T. Ogawa, T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno: "A detailed study of H₂ plasma passivation effects on GaAs/Si solar cell", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 66, pp. 599-605, 2001.
- 2) 赤崎勇 編著: III-V 族化合物半導体, 培風館, 1994.
- 3) R.E. Algra, M.A. Verheijen, M. T. Borgstrom, L. Feiner, G. Immink, W. J.P. van Enckevort, E. Vlieg, and E.P.A.M. Bakkers: " Crystal Structure Transfer in Core/Shell Nanowires" , Nature 456(2008)369
- 4) Y. Kitauchi, Z. Motohisa, Y. Kobayashi, T. Fukui: "Structural transition of InP nanowires grown by selective-area metalorganic vapor phase epitaxy", 電子情報通信学会技術研究報告, SDM. Vol. 108, pp.19-22, 2009.
- 5) Y. Moriyasu: "In 供給による Si(111) 表面への GaAs 成長時の回転双晶軽減", private communication