



原料ガス断続供給法による Au を触媒とした
GaAsナノワイヤの作製

メタデータ	言語: jpn 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2020-06-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 上村, 健二, 仲川, 豪志, 前田, 幸治, 鈴木, 秀俊, 境, 健太郎, Kamimura, Kenji, Nakagawa, Goushi メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/5874

原料ガス断続供給法による Au を触媒とした GaAs ナノワイヤの作製

上村 健二^{a)}・仲川 豪志^{a)}・前田 幸治^{b)}・鈴木 秀俊^{c)}・境 健太郎^{d)}

Synthesis of Au-assisted GaAs Nanowires on Si Substrate by Pulsed-jet Epitaxy Method

Kenji KAMIMURA, Goushi NAKAGAWA, Kouji MAEDA, Hidetoshi SUZUKI, Kentaro SAKAI

Abstract

GaAs nanowires (NWs) assisted Au catalyst on the Si (111) substrate have been synthesized by employing the pulsed-jet epitaxy method. The effect of growth conditions was evaluated by changing the formation and the growth direction of the NWs. Increasing the Au droplet diameter, the number density of NWs reduced and the length of NWs became longer. In the higher growth temperature, the distribution of the growth direction on the nanowire axis was small, and the NWs grow to perpendicular direction to a substrate. However, the desorption of As restrain the growth of NWs more than 550 °C.

Keywords: nanowire, GaAs, Si(111)-Sub., Au-assisted

1. はじめに

ナノ構造を持つ高品質の半導体は、物理的な興味と工学的応用の観点から注目されている。金属の触媒を用いた気相-液相-固相成長による III-V 族ナノワイヤ(NWs)半導体は、直径に対する長さの比であるアスペクト比が高く、量子効果や表面積効果によって、次世代の高感度センサーや発光素子などへの応用が期待されている^{1,2)}。

これまで我々は、サイズや成長方向を制御した高品質な GaAs-NWs の作製を目的に、格子不整合の少ない GaAs 基板上に Au を触媒として作製を試みてきた。しかし、これはホモエピタキシャル成長であるため、GaAs 基板のコスト面やデバイスへの応用面に問題がある。そのため、格子不整合の影響を受けるが、安価な Si 基板上に Au を触媒とした GaAs-NWs などのヘテロエピタキシャル成長の研究が課題となっている。この Si 基板上での NWs 成長では、GaAs 基板上と異なり Au 触媒と基板界面が不安定で、極性を持たないため、Au 触媒や成長温度の条件によって、NWs の形状や成長方向が変化すると報告^{3,4)}されている。

そこで本研究では、有機金属原料ガスを交互に供給することで、原料間の衝突による結晶化を抑制する特徴を持っていることから、高品質な NWs 作製を期待して原料ガス

断続供給法を用いた。そして、Si(111)基板上に Au を触媒として GaAs-NWs の形状や成長方向を制御して作製することを目的とし、Au 触媒や成長温度などの成長条件の影響に注目して評価を行った。

2. 実験

2.1 実験方法

NWs 成長に用いた Si(111)基板の自然酸化膜除去と平坦面化は、ウェットエッチング(WE)処理⁵⁾によって行った。GaAs-NWs は、Si(111)基板上に触媒として Au をスパッタにより堆積し、パルスジェットエピタキシー装置⁶⁾を用い、Ga、As の原料として断続的にトリメチルガリウム((CH₃)₃Ga)、トリスジメチルアミノヒ素([N(CH₃)₂]₃As)の順に水素ガスパージを挟んで交互に供給した。このガスフローシーケンスを 1 サイクルとして、140 サイクル繰り返す事で試料を作製した。

成長温度は 480、500、530、540、550 °C と変化させ、基板上的 NWs 形状や成長方向に及ぼす影響を調べた。NWs 成長に最適な触媒としての Au 液滴状態を調べるために Au のスパッタ膜厚を 0.5、5、10 nm と変化させ、その後膜状の Au を液滴状にするために 550 °C で真空アニールを 5 分間行い NWs 成長に移行した。

2.2 評価方法

各種成長条件における Au 液滴や NWs の表面及び断面

a) 電気電子工学専攻大学院生

b) 電子物理工学科教授

c) 電子物理工学科准教授

d) 産学・地域連携センター機器分析部門准教授

状態は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。画像解析ソフトを用いて、各試料のSEM像から200個前後のAu液滴とNWsの直径、長さ、成長方向を計測し、統計処理を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 NWsのAu膜厚依存性

アニール前のAuスパッタした膜の厚さがNWs成長に与える影響を調べるために0.5、5.0、10.0 nmの3つのAuスパッタ膜厚設定値の試料を用意し550°Cで5分間真空アニールを行いNWs成長させた。アニール後とNWs成長後の各試料の表面及び断面SEM像から計測した結果を、各Auスパッタ膜厚におけるAu粒子の直径と、NWs直径と長さを図1に示す。同様に各スパッタ膜厚における単位面積あたりのAu粒子とNWsの密度を図2に示す。図1、2はSEM像より200個前後のAu粒子とNWsから計測した平均値である。

図1より、Auスパッタ膜厚の増加に比例してAu粒子、

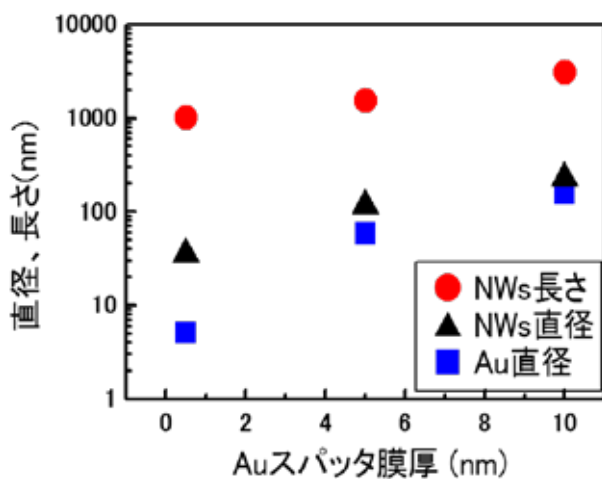


図1. AuとNWs直径及びNWs長さのAu膜厚依存性.

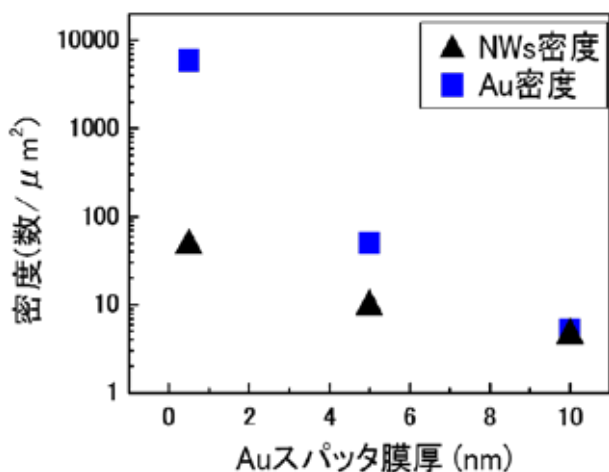


図2. Au液滴とNWs数密度のAu膜厚依存性.

NWsの直径、NWsの長さは共に増加する結果となった。NWsがAu粒子の直径よりも大きくなった原因は、成長時のAu液滴にGa原料ガスが供給されAu-Ga合金液滴となり、合金液滴中のGaが全て消費されず直径が大きくなったと考えられる。

図2より、スパッタ膜厚の増加にともないAu粒子、NWs共に単位面積あたりの密度が減少する結果となった。これはAuスパッタ膜厚が大きいほどアニール後のAu粒子が大きくなり単位面積あたりの密度が減少したと考えられる。またAuスパッタ膜厚を増加するとNWsとAu粒子の密度の差が減少する結果となった。これはAu液滴密度が減少したため、1つのAu液滴に対して均等に多く原料が供給されたと考えられる。そのため、図1のNWs長さの増加は、図2の結果より、Au液滴の数密度が減少したことで、1つの液滴により多くの原料が供給されてNWs軸方向成長が促進されたと考えられる。

3.2 NWs長さの成長温度依存性

NWs長さの成長温度依存性を調べるため、Si(111)基板上にAuスパッタ膜厚を10 nmに固定し真空アニール550°Cで処理後、成長温度480°C、500°C、530°C、540°C、550°CでGaAs-NWsの作製を行った。この温度範囲はGa、As原料ガスの供給圧力で成長が可能な範囲である。各成長温度のGaAs-NWsの断面SEM像から、各成長温度におけるNWs長さのグラフを図3に示す。各グラフのエラーバーはSEM像中のNWs 200個前後を計測した値の標準偏差である。

SEM像より480°Cから540°Cの範囲ではNWs成長していることが確認できたが、550°Cでは三角錐状に成長していた。図3より、NWs長さは成長温度によって530°Cまで増加し、530°C以上は減少する結果となった。550°CではGaAs-NWsの成長に必要なAs原料がAu-Ga合金液滴中に十分に供給されなかったことが考えられる。そのため本実験のAs原料供給圧力条件では、成長温度が550°Cを超え

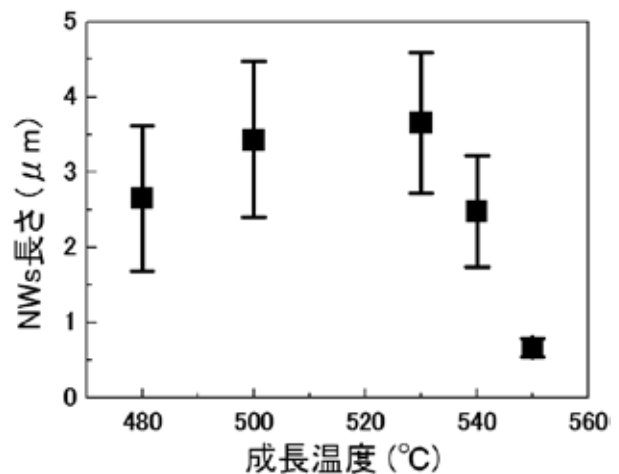


図3. NWs長さの成長温度依存性.

ると As 脱離の影響が強く GaAs は NWs 状に成長しないことがわかった。これは MBE 法における NWs 成長でも高い基板温度では同様の傾向がみられる^{7,8)}。

3.3 NWs 成長方向の成長温度依存性

NWs 成長の成長温度依存性を調べるため、3.2 節で作製した GaAs-NWs の断面 SEM 像より、基板からの NWs 成長方向の分布を計測した。分布の例として成長温度 530°C で作製した GaAs-NWs の成長方向分布を図 4 に示す。横軸は基板と成長方向との角度、縦軸は NWs の本数である。NWs 状に成長していた 480 ~ 540°C の範囲で NWs の成長方向のばらつきを調べるため、ガウス関数で成長方向分布をピークフィッティングし、その曲線の半値幅を取り、図 5 にまとめた。図 5 中のエラーバーは SEM 像中の NWs 200 本前後を計測した値の標準偏差である。

Si(111)基板上では、基板に対して垂直な<111>方向に NWs 成長するのが理想的である。しかし、今回作製した GaAs-NWs は、図 4 に示すように成長方向にばらつきが生じる結果となった。図 5 より、成長温度が上昇すると NWs

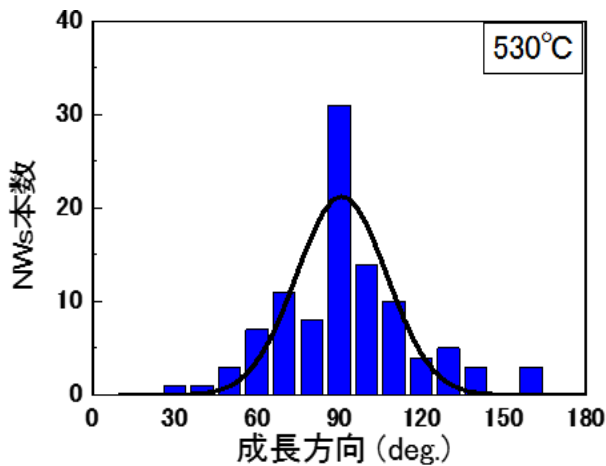


図 4. 成長温度 530°Cにおける NWs 成長方向分布。

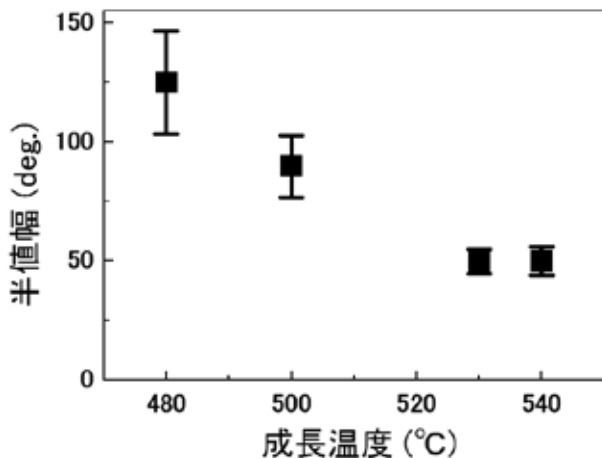


図 5. 各成長温度における成長方向のばらつき。

の成長方向のばらつきが小さくなっていき、530 °Cと 540 °Cで同程度の値になった。これらは成長温度の上昇によって、NWs 成長に必要な吸着原子の拡散長が増加した影響によるものと考えられる。基板表面や NWs 側壁に到達した吸着原子は、拡散長が短いと、NWs 頂上の Au 液滴まで達せず、NWs 側壁で結晶化または脱離するからである。

4. 結論

原料ガス断続供給法を用いて Si(111)基板上に Au を触媒とした GaAs-NWs の作製を行った。GaAs-NWs の Au スパッタ膜厚依存性については、Au 液滴の直径が大きい程、NWs の密度が減少し、NWs に原料がより多く供給され、NWs 軸方向成長が促進される結果となった。GaAs-NWs の成長温度依存性については、As 脱離が弱い条件では成長温度の高い方が NWs の成長方向のばらつきが小さくなる結果となった。

しかし、完全に NWs の成長方向やサイズを制御できていないことから、原料ガス断続供給法による GaAs-NWs 作製において、As 供給圧力を増加させて As 脱離の影響が強い 550°C以上での高温成長などが今後の課題である。

参考文献

- 1) S-G. Ihn, J-I. Song, Y-H. Kim, and J-Y. Lee, Appl. Phys. Lett. Vol.89, pp.106-108, 2006.
- 2) W. Braun, V. M. Kaganer, A. Trampert, H. P. Schonherr, Q. Gong, R. Notzel, L. Doweritz, and K. H. Ploog, J. Crystal Growth, Vol. 227, pp.51-55, 2001.
- 3) L. Thuy, T. Giang, H. Mariette, R. Songmuang, J. Crystal Growth, Vol.364, pp. 118-122, 2013.
- 4) S. Breuer, C. Pfuller, T. Flissikowski, O. Brandt, H.T. Grahn, L. Geelhaar, and H. Riechert, Nano Lett. Vol.11, pp. 1276-1279, 2011.
- 5) H. Angerman, W. Henrion, A. Roseler, and M. Rebien, Mater. Sci. Eng. C. B, Vol. 73, pp. 178-183, 2000.
- 6) H. Suzuki, K. Sakai, T. Haraguchi, T. Yamauchi, M. Hijii, K. Maeda, T. Ikari, J. Crystal Growth, Vol.386, pp. 100-106, 2014.
- 7) Michelle F. B-Somintac, J-J. Ibanze, R-B.Jaculbia, R-A. Loberternos, M-J. Defensor, A-A. Salvador, A-S. Somintac, J. Crystal Growth, Vol. 314, pp. 268-273, 2011.
- 8) S.Breuer, M.Hilse, L.Geelhaar, H.Riechert, J. Crystal Growth, Vol. 323, pp. 311-314, 2011.