

原料ガス断続供給法を用いて異なる成長温度で作製した GaAs ナノワイヤの発光特性

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

Growth Temperature Dependence of Optical Properties in GaAs Nanowires Grown by Pulsed-jet Gas Epitaxy

Goushi NAKAGAWA, Kouji MAEDA, Hidetoshi SUZUKI, Kentaro SAKAI

Abstract

GaAs nanowires (NWs) were grown on Si (111) substrate by Au assisted pulsed-jet gas epitaxy. The shapes and luminescent properties of NWs were investigated by scanning electron microscope and photoluminescence. The diameter and length of NWs decreased with increasing growth temperature (T_g). NWs shape was tapering up to 550°C. The dispersion of the growth angle of NWs decreased with the increasing in T_g . The emission from the NWs grown at 530~550°C was detected at room temperature. While that from grown at 480°C and 500°C could not be detected. The luminescence from free exciton in NWs could be observed in NWs grown at T_g 530 °C, and the crystallinity of the NWs was the best. These results were seemed due to increase of impurities or As desorption.

Keywords: nanowire, NWs, GaAs, Au-assisted, pulsed-jet gas epitaxy, photoluminescence

1. はじめに

半導体デバイスは、シリコン(Si)の微細化加工技術の発展に伴い、高性能・高集積化を実現してきた。しかし、近年ではその微細化技術に限界を迎えつつあるため、新たな加工技術や半導体材料が研究されている。III-V族半導体である GaAs は、Si を凌ぐ高いキャリア移動度と発光効率を有するため、発光デバイスや高速デバイスへの応用が期待されている。しかし、Si と比べ高価であり、熱伝導も悪いという欠点がある。そのため我々は、原料ガス断続供給法を用いた気相-液相-固相(VLS)成長で、安価な Si (111)基板上に GaAs -ナノワイヤ(NWs)の作製を試みた。

NWs とは 1 次元細線構造の材料のことで、異種材料間の接触面積を減らし格子不整合や熱的な問題を低減することができる。また、作製に用いた原料ガス断続供給法は有機金属の原料ガスを交互に供給する成長法で、原料の拡散長が増加し、原料供給を時間的に細かく制御できる特徴を持ち、高品質な結晶成長が期待できる。しかし、その研究報告はほとんどない。これまで我々は、最適な作製条件を検討するために成長温度、Au 膜厚を変化させ NWs 形状への影響を調べた¹⁾。本研究では成長温度を変化させ作製した NWs の発光特性から結晶性を評価し、最適な作製条件を検討した。

2. 実験

2.1 原料ガス断続供給法

原料ガス断続供給法は、ALE(Atomic Layer Epitaxy)法に使用されるパルスジェットエピタキシー装置を用いて行った²⁾。ALE 法は有機金属である原料ガスを交互に反応室に供給し、自己停止機構を利用して原子層レベルで結晶成長させる技術である。しかし、NWs 成長では、触媒界面下で結晶成長が進行するため原子層制御ができない。そのため、本研究では ALE 法ではなく原料ガス断続供給法と表現する。原料ガスを交互に供給することで、異種原料間の衝突による拡散長の低下を抑制する特徴を持つため、同時供給する成長法と比べ高品質な NWs 作製が期待される。さらに、供給量を細かく時間的に制御することができ、成長初期と成長後期で異なる供給量や供給比に変えることが容易にできる。そのため原料を同時に供給する MOVPE 法以上に NWs のサイズ制御やコアシェル構造 NWs 作製の応用が期待できる。

2.2 試料作製

GaAs - NWs は、Si (111)基板上に触媒として Au をスパッタにより膜状に 10 nm 堆積し、装置内でアニール処理を 550 °C で 5 分間行ない、Ga、As の原料ガスを TMGa ((CH₃)₃Ga)、TDMAAs [(CH₃)₂N]₃As)の順に供給し、間にパージガスとして H₂ を挟んだ。このガスフローシーケンスを 140 cycle 行い VLS 成長させた。成長温度(T_g)はそれぞれ 480~550 °C とした¹⁾。

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

2.3 評価方法

作製した GaAs-NWs の走査型電子顕微鏡(SEM)断面写真を図1に示した。断面写真より NWs の直径、長さ、成長方向を測定した結果、直径は成長温度の増加により若干の減少傾向にあった。長さは、530 °C以上で減少し、550 °Cでは先細りが顕著であることから、As 脱離の影響が考えられる。成長方向に関しては、Tg 530 °Cから基板と 90~100 °の角度に集中して成長し、Si (111)基板における理想的な成長方向である垂直方向に優勢となる結果となった。500 °C以下では拡散長が短いため、原料が触媒へ届かず NWs 側壁での結晶化が促進し横方向成長したと考えられる¹⁾。

これら NWs の発光特性を調べるためにフォトルミネッセンス(PL)法を用いた。励起光には波長 532 nm、強度 14 mW の YAG レーザーを用いた。測定温度は 17~290 K の範囲とし、励起光強度依存も測定した。

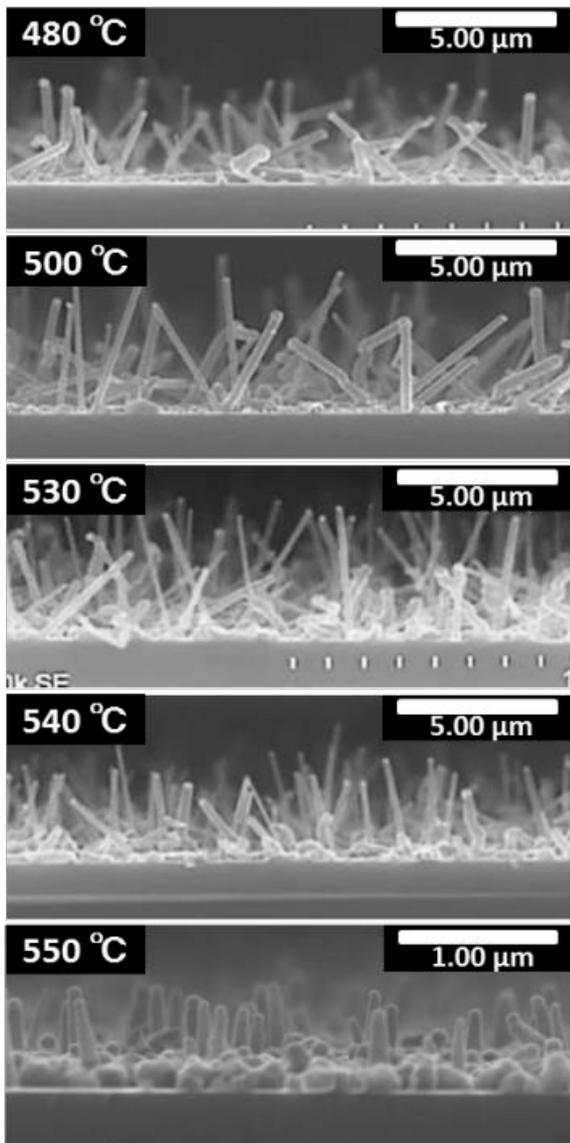


図1 成長温度 480~550 °Cで成長させた GaAs-NWs の SEM 断面写真。

3. 実験結果及び考察

3.1 低温 PL スペクトル

図2に作製した NWs の 17 Kにおける PL 測定結果を示した。Tg で PL スペクトル形状、発光エネルギーが異なり、480~550 °Cにおいてそれぞれ 1.473、1.482、1.499、1.494、1.498 eV 付近にピークが観測された。

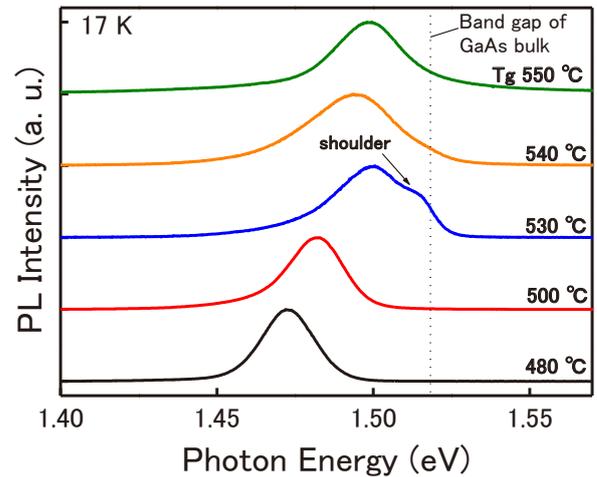


図2 成長温度 480~550 °Cで作製した GaAs-NWs の測定温度 17 Kにおける PL スペクトル。点線は 17 Kにおける GaAs バルクのバンドギャップ(1.518 eV)を表している。

GaAs バルクでは、1.493 eV 付近で伝導帯からカーボンアクセプタへの発光遷移が報告されている^{3,4)}。従って Tg 530 ~ 550 °Cで観測されるピークは、原料に含まれるカーボンが不純物として結晶中に取り込まれたことに起因していると思われる。Tg 530 °Cの NWs で観測される 1.515 eV 付近のショルダーは GaAs の自由励起子発光と同定できた^{4,5,6)}。

図3に Au 膜厚 5.0 nm、10 nm で作製した GaAs-NWs の測定温度 20 Kにおける PL スペクトル結果を示した。

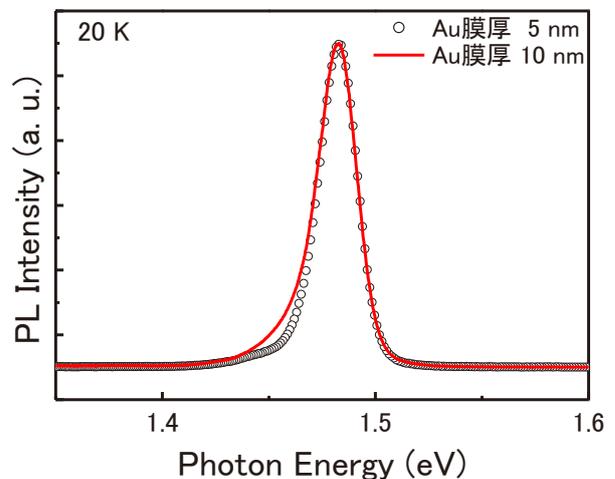


図3 成長温度 500 °C、Au 膜厚 5.0、10 nm で作製した GaAs-NWs の測定温度 20 Kにおける PL スペクトル。

NWs の直径と長さは Au 膜厚に依存することが以前の研究で分かっており、Au 膜厚 5.0 nm で直径 115 nm、長さ 1.6 μm 、Au 膜厚 10 nm で直径 226 nm、3.1 μm を有する NWs が成長したり。これら NWs の PL スペクトルには差がほとんど見られない。従って、Tg による PL スペクトルの違いは、As 脱離や不純物による影響が考えられる。そのため、観測された発光ピークの詳細を調べるために、PL 温度依存性を測定した。

3.2 PL 温度・励起光強度依存性

図 4 に例として Tg530 $^{\circ}\text{C}$ で作製した NWs の PL スペクトル温度依存性を示した。Shoulder は 80 K 付近で観測されなくなり、PL スペクトルは温度により発光エネルギーが変化することが確認できた。従って、各 Tg で作製した NWs の PL スペクトルのピークエネルギーを比較し、発光特性を調べた。

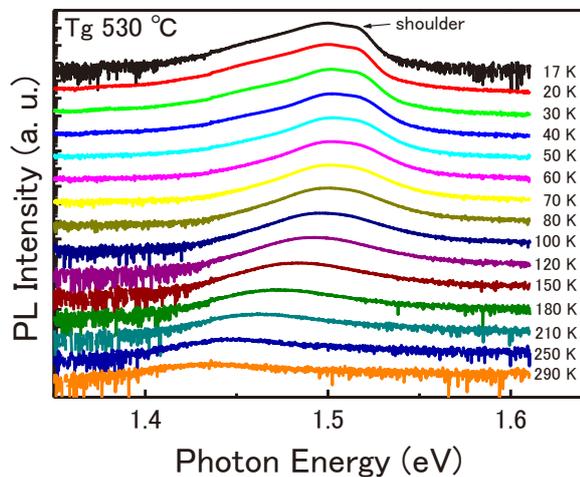


図 4 成長温度 530 $^{\circ}\text{C}$ で作製した GaAs-NWs の PL スペクトル温度依存性(17~290 K).

図 5 に GaAs バルクのバンドギャップと、各 Tg で作製した NWs のピークエネルギーの温度依存性を比較したグラフを示した。Tg 530~550 $^{\circ}\text{C}$ の NWs のピークは 17~30 K 間の高エネルギー側へのシフトを示した。これは、スペクトルが複数のエネルギー準位で構成され、キャリアが浅い準位へ熱励起されたことによる遷移であると考えられる。30 K 以上になるとピークは温度上昇に伴い低エネルギー側へシフトし、200 K 以上になるとバンドギャップと同様の温度依存性を示した。これらのピークは、室温まで観測されることから結晶性が良いと言える。しかし、Tg540、550 $^{\circ}\text{C}$ の NWs は自由励起子発光が観測されないことから、As 脱離の影響で結晶性が低下していると考えられる。Tg480、500 $^{\circ}\text{C}$ のピークは 80 K まで高エネルギー側へシフトし、それ以上では低エネルギー側へシフトし 150 K で消滅した。

図 6 に各ピークの 17 K における励起光強度依存性の結果を示した。Tg530~550 $^{\circ}\text{C}$ での NWs は依存性を示さないのが確認できた。480、500 $^{\circ}\text{C}$ の NWs は、励起光強度の増

加に伴い発光エネルギーが増加した。従って、ドナー・アクセプター対(DAP)による発光が考えられ、不純物や欠陥の増加により結晶性が低下していると考えられる。

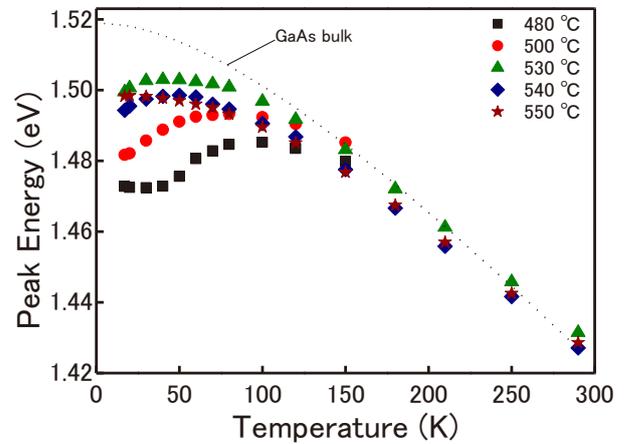


図 5 GaAs バルクのバンドギャップと、成長温度 480~550 $^{\circ}\text{C}$ で作製した GaAs-NWs のピークエネルギーの PL 温度依存性の比較。

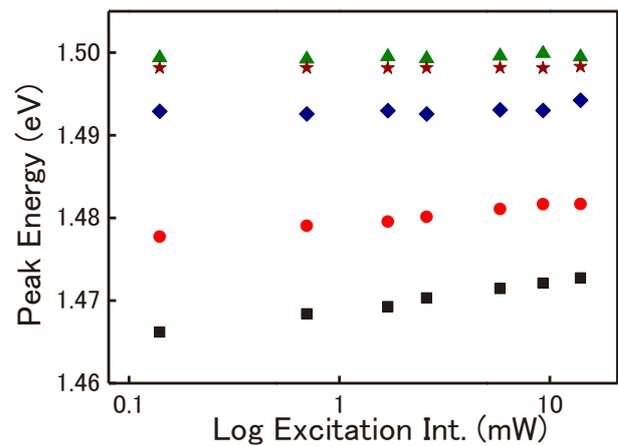


図 6 成長温度 480~550 $^{\circ}\text{C}$ で作製した GaAs-NWs のピークエネルギーの励起光強度依存性。

4. 結論

原料ガス断続供給法により、異なる Tg で作製した GaAs-NWs は 530 $^{\circ}\text{C}$ を境に NWs 形状と光学的特性が異なった。530 $^{\circ}\text{C}$ より低い Tg では、原料の拡散長が短いため NWs の成長方向のバラつきが大きい。さらに、その発光特性は DAP による発光が支配的であり、結晶中に不純物や欠陥が多く含まれることが考えられる。Tg 530 $^{\circ}\text{C}$ 以上で作製した試料の NWs の成長方向は基板に対し垂直方向に優先的に成長し、PL 発光も室温まで観測された。530 $^{\circ}\text{C}$ の試料でのみ励起子に関する発光がはっきりと確認できた。540、550 $^{\circ}\text{C}$ の NWs は励起子による発光が確認されないことから、As 脱離の影響で結晶性が低下した。従って Tg 530 $^{\circ}\text{C}$ で作製した NWs が最も結晶性が良いと判断した。

参考文献

- 1) K. Kamimura, G. Nakagawa, K. Maeda, H. Suzuki, K. Sakai, Synthesis of Au-assisted GaAs Nanowires on Si Substrate by Pulsed-jet Epitaxy Method, *Memoirs of Faculty of Engineering, University of Miyazaki.*, Vol.45, pp.75-77, 2016.
- 2) H. Suzuki, K. Sakai, T. Haraguchi, T. Yamauchi, M. Hijii, K. Maeda, T. Ikari: Effects of nitrogen precursor on the Au-assisted vapor-liquid-solid growth of GaAs(N) nanostructures, *J. Crystal Growth.*, Vol.386, pp.100-106, 2014.
- 3) 西澤潤一: 化合物半導体の結晶成長と完全性, 工業調査会, 1985.
- 4) A. A. Bernussi, C. L. Barreto, M. M. G. Carvalho, P. Motisuke: Photoluminescence of GaAs films grown by vacuum chemical epitaxy, *J. Appl. Phys.*, Vol.64, pp.1358-1362, 1988.
- 5) P. W. Yu, D. C. Look, W. Ford: Photoluminescence in electrically reversible (semiconducting to semi-insulating) bulk GaAs, *J. Appl. Phys.*, Vol.62, pp.2960-2964, 1987.
- 6) T. B. Hoang, A. F. Moses, H. L. Dheeraj, B. O. Fimland, H. Weman: Observation of free exciton photoluminescence emission from single wurtzite GaAs nanowires, *Appl. Phys. Letters.*, Vol.94, p.133105, 2009.