

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26790020

研究課題名(和文)放射光X線によるヘテロ構造ナノワイヤの格子ひずみ解析と界面特性制御

研究課題名(英文) Analysis of lattice strain and controlling of interfacial characteristics in heterostructured-nanowires by synchrotron X-rays

研究代表者

佐々木 拓生 (Sasaki, Takuo)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究員

研究者番号：90586190

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：その場放射光X線回折により、Au触媒InGaAsナノワイヤ(NW)成長におけるIn/Ga供給比の影響を検討した。その結果、In/Ga供給比が大きいほど、NWが下地の二次元層に埋没してしまうことがわかった。この問題を克服するため、成長温度を低くすることで、NWの成長を促進させ、二次元層への埋没を抑制することに成功した。InGaAs-NWのIn組成を調べたところ、In/Gaの供給比よりもIn組成は低くなることがわかった。この原因として、InはGaよりも結晶に取り込まれにくく、Au触媒中に残留しやすい可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Influence of indium supply on growth dynamics of Au-catalysed InGaAs nanowires was studied by in situ X-ray diffraction. We found that supplying indium along with gallium results in an interruption of nanowire growth, and that the nanowires are gradually buried in the layer part of InGaAs. Low temperature growth is effective to avoid this interruption and maintain the nanowire growth. Moreover, we found that the indium composition in nanowires was lower than the supplying ratio.

研究分野：半導体結晶成長、放射光利用研究

キーワード：分子線エピタキシー ナノワイヤ 放射光X線回折 その場測定 インジウムガリウム砒素

1. 研究開始当初の背景

半導体ナノワイヤ (NW) は特徴的な一次元微細構造を有しており、将来の光・電子デバイスへの応用が期待されている。金 (Au) などの金属触媒を用いた VLS (Vapor-Liquid-Solid) 法は簡便かつ、比較的制御性が高いことから NW の成長技術として広く用いられている。しかし、未だ解明されていない事象も多く、その一つが混晶半導体 NW の成長技術である。これまで GaAs-NW の成長過程は、実験的および理論的アプローチから詳細に検討されているものの、混晶であるインジウムガリウム砒素 (InGaAs) NW についての報告例は極めて少ないのが現状である。InGaAs は In と Ga の組成比によって、バンドギャップエネルギーを広範囲に制御できる特徴があり、さらに GaAs や他の混晶材料とヘテロ構造を形成することで、デバイス設計の幅が格段に広がるのが期待される。

2. 研究の目的

本研究は Au 触媒を用いた混晶 InGaAs-NW の成長技術を確認することを目的とする。Ga, As に加え、原料に In を供給することによる NW 成長への影響を明らかにするため、その場放射光 X 線回折による結晶成長のダイナミクスを検討する。結晶成長後の試料は走査型透過電子顕微鏡 (STEM) によって組成分析し、Au 触媒中の Ga と In の挙動の違いを検討する。これらの知見をもとに、InGaAs-NW の成長を阻害する要因を明らかにし、混晶 NW に適した成長条件を新たに見いだす。

3. 研究の方法

放射光その場 X 線回折は放射光施設 SPring-8 (BL11XU) に設置の分子線エピタキシー (MBE) 装置と X 線回折計 (XRD) が一体化した MBE-XRD システムを利用した。同システムによって、InGaAs-NW を結晶成長しながら同時に X 線回折を測定することができる。GaAs (111)B 基板上に触媒となる Au を蒸着した後、アニールをすることで Au 液滴を形成した。そして、基板温度 450°C で、原料となる In, Ga, As を供給することで、InGaAs-NW を成長した。In と Ga の供給比における NW 成長への影響を明らかにするため、In/Ga 供給比を 0, 0.09, 0.28 と変化させた。InGaAs-NW の結晶構造は、ジンクブレンド (ZB) 構造とウルツ鉱構造 (WZ) が混在する、いわゆる構造多形である一方、基板上に直接成長する InGaAs 二次元膜は ZB である。したがって、逆格子空間上で、InGaAs の ZB と WZ の両方が含まれる範囲に、2 次元 X 線検出器を固定することで、原料供給中の NW および二次元膜の成長ダイナミクスを検討した。

4. 研究成果

図 1 は InGaAs-NW 成長中の回折ピーク強度の成長時間依存性で、In/Ga 供給比は (a) 0、

(b) 0.09、(c) 0.28 である。構造多形の観点から、InGaAs-NW の成長が進むときには、ZB と WZ の両方の回折強度が増加し、InGaAs 二次元膜の成長が進むときには ZB のみの回折強度が増加する。In を供給しない GaAs-NW では成長初期から、ZB と WZ の回折強度が増加し続けるため、NW の成長が継続していることがわかる。一方、原料に In を追加すると、成長途中から WZ の回折強度が減少することがわかった。さらに、In の供給量が多いほうが、より早い時間で WZ の回折強度が減少することがわかった。その時の ZB の回折強度は増加傾向を示していることから、原料に In を追加することによって、NW の成長が停止し、ZB である二次元膜に埋没してしまうことが示唆された。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察からも、NW が二次元膜に埋没しているように見える。さらに、NW の直径が大きく、密度が著しく低下したように見える。Au 液滴は Ga に加えて In を含むと、基板表面の拡散速度が増加するため、Au 液滴の凝集が促進された可能性が示唆される。凝集の結果、Au 液滴の直径が大きくなり、密度が低下することで、NW 成長よりも、二次元膜の成長が支配的になったと考えられる。

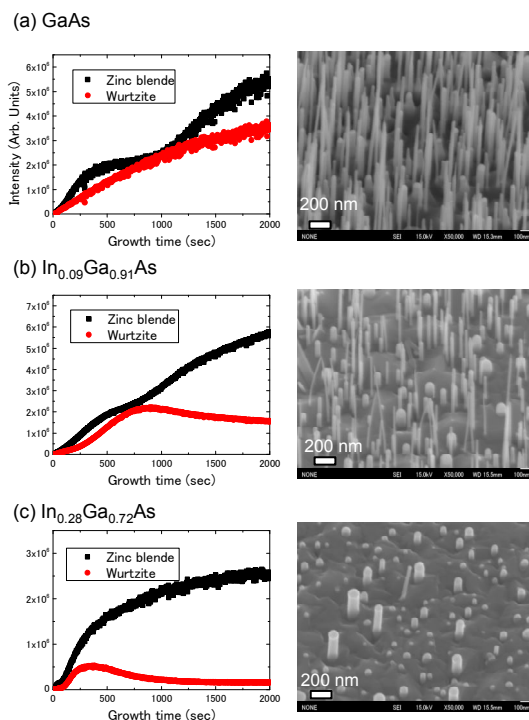


図 1 回折ピーク強度 (閃亜鉛鉱型とウルツ鉱型) の成長時間依存性と成長時間 60 分の表面 SEM 像。In/Ga 供給比は (a) 0、(b) 0.09、(c) 0.28。成長温度は全て 450°C である。

図 2 は成長温度を 420°C に下げた WZ の回折強度の時間依存性で、450°C の場合と比較してある。In/Ga 供給比は 0.28 と同じである。矢印で示すように、WZ の回折強度は成長温度が 420°C の方が、より長い時間増加傾向を示すことが分かった。このことから、成長温度を低くすることで、NW の成長がより長く継続できる可能性を示唆した。成長後の

SEM 像から、420°C では NW の直径が小さく、密度が高いことが確認された。成長温度を低くすることで、Au 液滴の凝集が抑えられたことが考えられる。

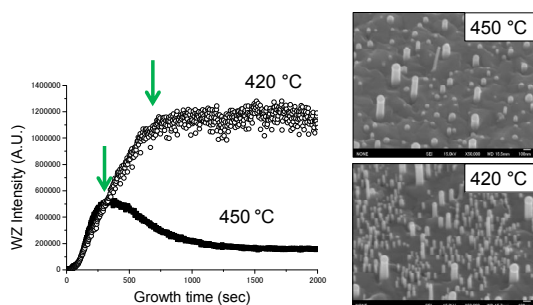


図 2 InGaAs ナノワイヤの成長温度の違いによる回折ピーク強度（ウルツ鉱型）および SEM 像の比較。In/Ga 供給比は 0.28 で同じ条件である。

成長後の InGaAs-NW の In 組成を評価するため、STEM による組成分析を実施した(図 3)。In と Ga の供給比から In 組成は 8%程度になるところ、NW 結晶の In 組成は 4%と半分程度に低くなることが分かった。また、Au 触媒中の In は Ga に比べて多く含まれており、In は Au 触媒中に残留することが分かった。熱力学的アプローチから、液体である触媒からの結晶化のしやすさを見積もる。 $A_{III}-B_V$ -Au 液滴から $A_{III}-B_V$ 化合物が形成されるときにケミカルポテンシャルの差は、

$$\Delta\mu = \mu_A^I + \mu_B^I - 2g^{AB} \quad (1)$$

で表される。 μ_A^I 、 μ_B^I はそれぞれ A_{III} 元素と B_V 元素の液体でのケミカルポテンシャルで、 $2g^{AB}$ は結晶中における $A_{III}-B_V$ 対のギブスの自由エネルギーである。(1)式を用いた計算結果(図 4) から、Au 触媒中に Ga または In が存在 (25%以上) するとき、GaAs の方が InAs よりも結晶化しやすいことが示され、計算からも In は Ga よりも結晶に取り込まれにくく、Au 触媒中に残留しやすいことが分かった。

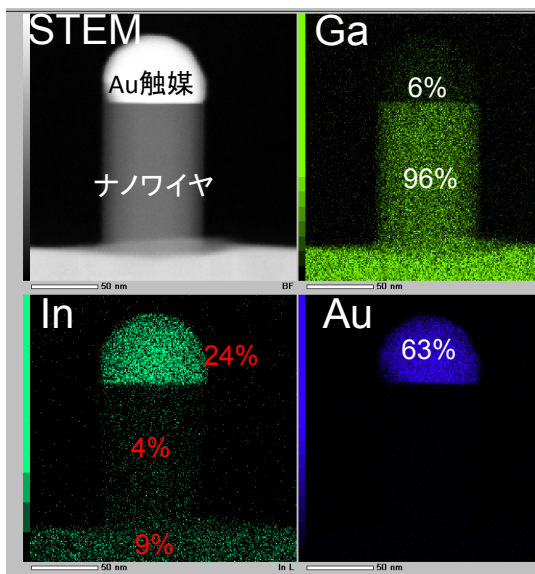


図 3 $In_{0.04}Ga_{0.96}As$ ナノワイヤの STEM 像と Ga、In、Au の組成分析結果。

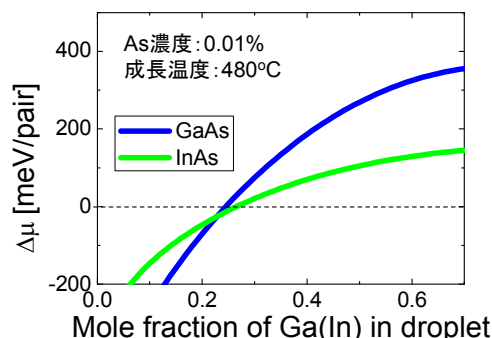


図 4 Ga(In)-As-Au 液滴から Ga(In)As 化合物ができるときのケミカルポテンシャルの差。液滴中に Ga(In)が 25%以上存在するときには GaAs の方が InAs よりも結晶化しやすいことがわかる。

まとめとして、その場放射光 X 線回折により、GaAs への In 添加が NW 成長に与える影響を検討した。その結果、In/Ga の供給比が多いほど、NW が下地の二次元層に埋没してしまうことがわかった。この問題を克服するため、成長温度を低くすることで、NW の成長を促進させ、二次元層への埋没を抑制することに成功した。InGaAs-NW の In 組成を調べたところ、In/Ga の供給比よりも In 組成は低くなることがわかった。この原因として、In は Ga よりも結晶に取り込まれにくく、Au 触媒中に残留しやすい可能性が示唆された。本研究の実施により、InGaAs-NW の成長技術を確認できたため、将来的にはデバイス応用を視野に入れたヘテロ構造の形成に繋がることを期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① T. Sasaki, F. Ishikawa, T. Yamaguchi, and M. Takahasi, "Nitride-MBE system for in situ synchrotron X-ray measurements", Jpn J. Appl. Phys., **55** (2016) pp. 05FB051-05FB056. 査読有 10.7567/JJAP.55.05FB05
- ② M. Takahasi, M. Kozu, and T. Sasaki, "In situ X-ray diffraction study on the influence of growth conditions on polytypes in gold-catalyzed GaAs nanowires", Jpn J. Appl. Phys., **55** (2016) pp. 04EJ041- 04EJ044. 査読有 10.7567/JJAP.55.04EJ0
- ③ M. Takahasi, M. Kozu, T. Sasaki, and W. Hu, "Mechanisms determining the structure of gold-catalyzed GaAs nanowires studied by in situ X-ray diffraction", Cryst. Growth Des., **15** (2015) pp. 4979-4985. 査読有 10.1021/acs.cgd.5b00915
- ④ 佐々木 拓生、高橋 正光 "その場放射光 X 線回折による III-V エピ成長のひずみ

解析 “、日本結晶成長学会誌 15 (2015)、
pp. 210-217. 査読無

[学会発表] (計 7 件)

- ① 佐々木 拓生、出来 亮太、石川 史太郎、山口 智広、高橋 正光、『その場放射光 X 線回折による MBE 成長窒化物半導体のひずみ緩和観測』、第 63 回応用物理学会秋季学術講演会 東京工業大学大岡山キャンパス (東京都目黒区) 2016 年 3 月 20 日
- ② 佐々木 拓生、高橋 正光、『窒化物半導体結晶成長の放射光その場 X 線回折』、第 29 回日本放射光学会 東京大学柏の葉キャンパス駅前サテライト (千葉県柏市)、2016 年 1 月 11 日
- ③ Takuo Sasaki, Ryota Deki and Masamitsu Takahashi, In situ synchrotron X-ray diffraction during GaN/SiC(0001) heteroepitaxy, 第 6 回窒化物半導体結晶成長国際会議 (ISGN-6)、アクトシティ浜松 (静岡県浜松市) 2015 年 9 月 14 日
- ④ Takuo Sasaki and Masamitsu Takahashi, In situ studies of strain evolution in molecular beam epitaxial growth of GaN using synchrotron X-ray diffraction, 第 34 回電子材料シンポジウム、ラフォーレ琵琶湖 (滋賀県守山市) 2015 年 7 月 15 日
- ⑤ 佐々木 拓生、高橋 正光、『窒化物半導体結晶成長の放射光その場 X 線回折』、第 7 回窒化物半導体結晶成長講演会、東北大学 (宮城県仙台市)、2015 年 5 月 8 日
- ⑥ 佐々木 拓生、出来 亮太、高橋 正光、『Au 触媒 GaAs ナノワイヤの構造多形メカニズム』第 58 回応用物理関係連合講演会、東海大学 (神奈川県平塚市)、2015 年 3 月 12 日
- ⑦ 佐々木 拓生、出来 亮太、高橋 正光、『X 線小角散乱によるナノワイヤ成長中の Au 触媒形状観測』第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学、2014 年 9 月 18 日

[その他]

ホームページ等

<http://www.jaea.go.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 拓生 (SASAKI, Takuo)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター 研究員

研究者番号 : 90586190