

目次

第 1 章 序論	3
1.1 はじめに	3
1.2 ナノワイヤ	6
1.3 無触媒ナノワイヤ	16
1.4 本研究の目的および構成	19
第 2 章 GaAs ナノワイヤの MBE 成長と評価方法	26
2.1 はじめに	26
2.2 分子線エピタキシー装置	27
2.3 評価方法	30
2.3.1 電子顕微鏡	30
2.3.2 エネルギー分散型 X 線分析	31
2.3.3 フォトルミネッセンス	31
2.3.4 カソードルミネッセンス	32
2.3.5 ラマン分光	33
2.3.6 超微細加工装置	35
2.3.7 半導体パラメータアナライザー	36
2.4 まとめ	38
第 3 章 無触媒 GaAs ナノワイヤの成長メカニズム	40
3.1 はじめに	40
3.2 GaAs ナノワイヤの初期成長	41
3.3 GaAs ナノワイヤの成長過程	45
3.3.1 Ga 供給量依存性	45
3.3.2 As 供給量依存性	47
3.3.3 成長時間依存性	49
3.4 成長中断の効果	57
3.5 GaAs ナノワイヤの結晶構造	60
3.6 まとめ	69
第 4 章 GaAs ナノワイヤのヘテロ構造	74
4.1 はじめに	74
4.2 コア・シェルヘテロ構造	75
4.2.1 GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ のコア・シェルヘテロ構造	75
4.2.2 GaAs/InAs のコア・シェルヘテロ構造	84

4.3	1次元ヘテロ構造	86
4.3.1	GaAs/In _x Ga _{1-x} As の1次元ヘテロ構造	86
4.3.2	GaAs/Al _x Ga _{1-x} As の1次元ヘテロ構造	91
4.4	まとめ	94
第5章	無触媒 GaAs ナノワイヤの光学的および電気的特性	98
5.1	はじめに	98
5.2	GaAs ナノワイヤの光学的特性	100
5.2.1	フォトルミネッセンス測定	100
5.2.2	ラマン測定	103
5.2.3	ウィスパリング・ギャラリー・モード	106
5.3	GaAs ナノワイヤの電気的特性	111
5.3.1	GaAs ナノワイヤの電気抵抗率	111
5.3.2	GaAs ナノワイヤの熱電変換	117
5.4	まとめ	122
第6章	総括	126
	謝辞	133
	本研究に関する発表	134

第1章 序論

1.1 はじめに

1948 年 6 月 30 日、AT&T ベル研究所の Bardeen、Brattain、Shockley らのグループによりトランジスタが発明されて以来[1]、半導体は産業・技術・生活において様々な進歩をもたらした。これらのきっかけとなったのが、1958 年 Texas Instruments の Kirby が初めて発明したシリコン集積回路(Integrated Circuit : IC)であり、現在超大規模集積回路(Ultra Large Scale Integration : ULSI)では 10 メガを超える素子数を誇っている[2]。集積回路の性能はチップあたりのトランジスタの数で評価され、その数は 18~24 か月ごとに 2 倍に増えるというムーアの法則(Moore's Law)にしたがって変化してきた[3]。このような発展には光リソグラフィ、イオン注入、反応性イオンエッチングなどといった微細加工技術が寄与している[4]。2010 年における国際半導体技術ロードマップ(International Technology Roadmap for Semiconductors : ITRS)によると、微細化最小線幅は 16nm であり、2010 年代後半では 10nm まで実現が見込まれている。しかし、このようなシリコンの微細加工技術だけはナノスケールによる量子ゆらぎやシリコン固有の物理定数などにより、高性能化の限界を迎えつつある。そこでシリコンに代わる II 族-VI 族あるいは III 族-V 族の原子がイオン・共有結合で組み合わせられた砒化ガリウム(GaAs)などの化合物半導体結晶のような新しい半導体材料が注目されるようになった。

表 1.1 に示す通り、幾つかの化合物半導体はシリコン半導体よりも高い電子移動度や飽和速度を示しており、シリコンと比べてより高速で動作するデバイスが期待される[5]。また、一部は直接遷移型バンド構造を有するので、窒化ガリウム(GaN)を用いた青色発光ダイオードやレーザーダイオードなど、シリコンではまずできない光デバイスの実現も可能になる[6]。このように性能面・応用面においては化合物半導体が有利ではあるが、集積技術においてはシリコンに勝ることができなかった。それは化合物半導体は良好な単結晶の基板を作製するのが難しく、コストが高くなる点である。よって、現段階では化合物半導体がシリコンの代わりになることは難しいと思われる。

そこでシリコンと化合物半導体を組み合わせた新しいデバイスを作製することが考えられた。それを可能にしたのが、結晶成長を原子レベルで制御できるエピタキシー成長技術である。この技術を用いれば、生産プロセスの確立されたシリコン電子デバイスと化合物半導体の光デバイスの融合が可能になる。このように光で集積回路の性能の向上を狙う光・電子集積回路(Opto-Electronic Integrated Circuit : OEIC)が 1972 年 Somekh と Yariv によって初めて提唱された[7]。OEIC の狙いは、素子間のデータ通信を電子の代わりに光で行うと

表 1.1 シリコン及び化合物半導体材料の物性[5]

材料	禁制帯幅 (eV)	比誘電率	電子の有効 質量/ m_0	電子移動度 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	最大飽和速度 (10^7cm/s)	遷移型
Si	1.1	11.8	0.19	1500	1.0	Indirect
GaAs	1.4	12.8	0.067	8500	2.0	Direct
GaN	3.4	9.5	0.22	1200	2.5	Direct
InAs	0.36	12.5	0.028	22600	3.5	Direct
InSb	0.18	18	0.013	100000	5.0	Direct
InP	1.35	12.1	0.07	4000	2.5	Direct

いう点である。その概念図を図 1.1 に示す。すなわち、データ処理はシリコン集積回路で行い、素子間のデータ通信は化合物半導体レーザ及び検出器で行う。この実現には集積回路上に電子信号と光信号の相互変換のための発光・受光デバイス及び光通信のための光導波路などが必要である。

OEIC を実現する方法は化合物半導体の光デバイスを別に作製してシリコンの電子デバイスの上に乗せるハイブリッド型とシリコンに直接化合物半導体を乗せてデバイスを作製するモノリシック型の二つに分類される。ハイブリッド型の最近の技術を以下に紹介する。まず、GaAs 基板上に GaAs の近赤外線フォトディテクターあるいは GaAs の太陽電池と砒化アルミニウム(AlAs)の超格子構造を形成させる。そして、フォトリソグラフィで素子分離や電極を形成したあと、フォトレジストで GaAs デバイスを埋める。その後、AlAs のフッ酸に対するエッチング速度が GaAs のそれよりも約 100 万倍速いことを用い、切り離された GaAs デバイスパターンをシリコン基板に移している[8]。しかし、このような方法はプロセスに手間が掛かり、エッチングによる表面のダメージが光デバイスの性能に影響を及ぼす可能性がある。そのためにモノリシック型が考えられる。モノリシック型の実現にはシリコン基板上に化合物半導体の結晶成長、不純物ドーピング、混晶の組成制御、多層膜の形成などが必要不可欠となる。結晶成長技術は様々存在するが、その中でもこれら必要条件を可能にしてくれるのが結晶を原子層レベルで制御するエピタキシャル成長方法である。特に III-V 族化合物半導体のエピタキシャル成長には、有機金属気相成長法(Metal Organic Vapor Phase Epitaxy : MOVPE)と分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy : MBE)が主流となっている。

シリコン基板上に薄膜の化合物半導体のヘテロエピタキシャル成長を行うと、2つの結晶の熱膨張係数の違いや格子不整合による歪みエネルギーと表面の違いによる界面エネルギーによって 2 次元成長が容易ではなくなる。それを克服するためにシリコンと化合物半導体の間に低温緩和層が導入されている。代表的な例として c 面サファイアや(111)シリコン基板に低温窒化アルミニウム(AlN)バッファ層を形成して良質な GaN 薄膜($\sim 2\mu\text{m}$)を得ることが挙げられる[9, 10]。MOVPE による GaAs では最初(001)シリコン基板を水素雰囲気

1000℃まで昇温して表面の自然酸化膜を除去し、400℃で 10nm の低温 GaAs バッファ層を成長させ、600~750℃で GaAs の薄膜を成長する [11]。しかし、このような方法では歪みの緩和によって発生する貫通転位が生じ、非発光中心として働くことによって光デバイスの性能低下を招くことになる。転位密度は GaAs の場合 $10^8 \sim 10^9 \text{cm}^{-2}$ 、GaN の場合 $10^8 \sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 程度であり、発光ダイオード(Light Emitting Diode : LED)やレーザーダイオード(Laser Diode : LD)の上限である $10^4 \sim 10^6 \text{cm}^{-2}$ を超えている。GaAs の場合は結晶成長後に砒素雰囲気中で室温から 700~900℃まで周期的な熱処理を行い、転位の基板端方向への湾曲などで、成長層上部での貫通転位密度を減らすことができるが、それでも 10^7cm^{-2} 程度である。

転位密度のさらなる低減のために横方向成長(Epitaxial Lateral Overgrowth : ELO)が導入された。これは基板にリソグラフィなどを用いてシリコン酸化膜(SiO_2)のマスクパターンを形成し、結晶を選択的に成長させて成長条件を変えることで、その横から再び結晶を成長させる方法である。すなわち、マスクで転位の伝搬を防ぐことができ、横方向に成長した部分は転位のないきれいな結晶になる。実際に(111)シリコン基板に GaAs を成長させ、ウィンドウ幅 $2\mu\text{m}$ の SiO_2 ストライプパターンを形成し、再び GaAs を横方向成長することで転位密度を 10^6cm^{-2} まで低減している[12]。しかし、ストライプを結合させることで生じる新たな結晶欠陥や平坦性の問題が課題となってくる。この他にもチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)などの誘電体をバッファ層として用いてシリコン基板上に膜厚 $2\mu\text{m}$ の GaAs を成長させ、GaAs ホモエピタキシャル層の移動度($2600 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)に近い数値が得られている[13]。また、(100)シリコン基板に Si と GaAs のダブル低温バッファ層を形成し、 $4\mu\text{m}$ の GaAs 薄膜を成長している[14]。しかし、これらの方法でも転位密度は約 $10^5 \sim 10^6 \text{cm}^{-2}$ であり、完全に無くすまでには至らない。このように、シリコン基板上への完全に高品質な化合物半導体薄膜を得ることは難しく、新しい方法や構造の必要性が提起されつつある。

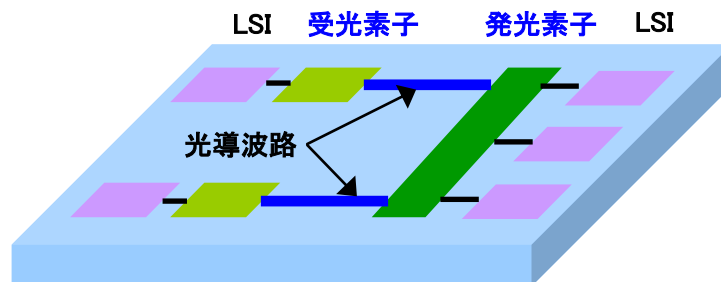


図 1.1 光・電子集積回路の概念図

1.2 ナノワイヤ

転位を減らすためにシリコンと化合物半導体の接触面積を減らし、歪みエネルギーと界面エネルギーを小さくすることが考えられる。それを実現するため、基板の上にナノサイズのドットパターンマスクを形成して成長を行う選択成長法(Selective Area Growth : SAG)が考えられている。まず、(-1-1-1)B GaAs 基板に SiO_2 をスパッタリングして電子線リソグラフィとウェットエッチングを用い、ピッチ 200~400nm と直径 50~150nm のドットパターンマスクを形成する。その後、MOVPE 成長を用いて成長圧力 0.1atm、成長温度 750℃、トリメチルガリウム(TMGa)を 2.7×10^{-6} atm、アルシン(AsH_3)を 5×10^{-4} atm で GaAs を成長すると、40nm で長さ 1.4 μm の均一なピラー状の結晶が得られる[15]。そしてこの結晶は低指数面で囲まれて成長されたことが確認されている[16]。このような方法を(111)シリコン基板上で用いる場合は、基板が無極性であるために前処理が必要となる。すなわち、925℃で自然酸化膜を除去し、一度 400℃まで降温する。このときアルシンと水素を流し、表面を $\text{Si}(111)1 \times 1:\text{As}$ にして (111)B 面を形成し、750℃まで昇温する間に表面の As の再蒸発を防ぐため、GaAs バッファ層を成長して図 1.2 の左下のように GaAs のピラー状の結晶を得ることができる[17]。断面は六角形で側面は{110}ファセットでできており、フォトルミネッセンスとラマン分光を用いて高品質な GaAs 結晶であることが確認されている。図 1.2 の右上は GaAs 結晶とシリコン基板の界面における透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM)の像であり、図 1.2 の右下は GaAs の歪みのマッピングを Peak-Pair Algorithm を用いて行ったものである。 $x=<-1-12>$ 方向では-4.1%の圧縮歪みを受けており、 $y=<110>$ 方向では 7.9%の引っ張り歪みを受けている。よって GaAs の結晶がシリコン基板にコヒーレントで成長し、貫通転

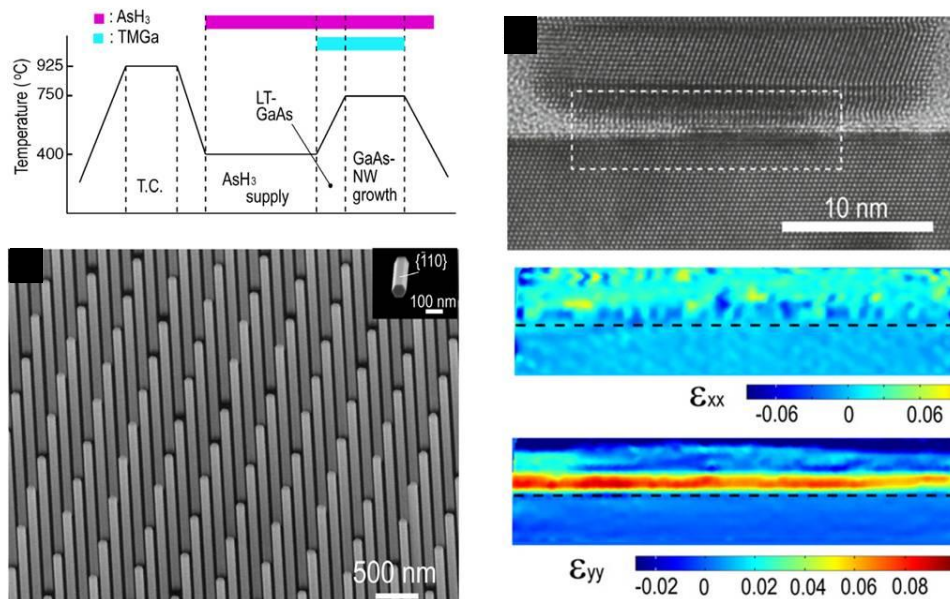


図 1.2 (111)Si 基板上に MOVPE 成長した GaAs のピラー状結晶[17]

位のない結晶が得られていることがわかる。このようなナノ構造では 2 次元構造よりも横方向や基板付近のピラーの表面で歪みが緩和されやすいため、ミスフィット転位が生じないと考えられる[18, 19]。同様に(111)シリコン基板に GaN バッファ層を成長した後、窒化シリコン(SiN_x)のドットマスクパターンを用い、パルス MOVPE 成長で直径 200nm、長さ 1 μm ほどの GaN のピラー状結晶を成長し、断面の TEM 像や回折パターンから転位がない高品質な単結晶であることが確認されている[20]。しかし、この方法はマスクパターン形成のために電子線リソグラフィを用いており、大面積でピラー状結晶を得ることは難しい。

選択成長のほかに考えられるのが VLS(Vapor-Liquid-Solid)成長である。VLS とは、基板の上にナノサイズの金属液滴(触媒ともいう)を形成させて半導体原料を供給すると(気相, Vapor)、液相の金属にその原料が取り込まれ(液相, Liquid)、半導体結晶が成長する(固相, Solid)という過程において、原料の各状態の頭文字を取ったものである。この方法では結晶が触媒の直径を保ったまま、基板とある角度の方向で 1 次元的に成長する。その直径が触媒と同様、ナノサイズであることから、ナノワイヤ(Nanowire : NW)と呼んでいる(本論文では以下特にことわりがなければ、VLS 成長する 1 次元半導体結晶をナノワイヤとする)。図 1.3 にその概念図を示す。

VLS 成長の歴史は 1960 年代に遡る。ナノワイヤは 1964 年 Wagner らによって初めて報告された[21]。(111)シリコン基板に小さい金の粒子をばらまき、950 $^{\circ}\text{C}$ でシリコンと金の合金液滴を形成させ、四塩化ケイ素(SiCl_4)と水素を流してシリコンナノワイヤを成長させている。図 1.4 はその TEM 像である。当時はひげのような形をしていることから、ナノホイスカーあるいはナノウィスカー(Nanowhisker)と呼ばれていたようである。ナノワイヤの成長方向は $\langle 111 \rangle$ で基板と垂直であり、直径は 100nm でナノワイヤ先端に金触媒が乗っている。また、触媒として金だけではなく、銀、銅、白金、ニッケルを用いて同様にシリコンの VLS 成長が報告されている[22]。その後 1975 年には Givargizov が、(001)、(011)、 $(-1-1-1)\text{B}$ 、(111)A といった様々な方位の GaAs 基板上に金触媒を用いて GaAs、磷化ガリウム(GaP)、砒化インジウム(InAs)、砒化インジウムガリウム($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $0 < x < 1$)のマイクロサイズの直径を持つ 1 次元結晶の VLS 成長を報告しており、III-V 化合物半導体ナノワイヤの可能性が示された[23]。VLS 成長は $\langle 111 \rangle$ 方向に進みやすく、基板に対して(001)では 35 $^{\circ}$ 、(011)では 55 $^{\circ}$ 傾いたワイヤが得られている。なお、 $\langle -1-1-1 \rangle\text{B}$ のほうが $\langle 111 \rangle\text{A}$ よりも VLS 成長速度が速いことが分かっている。

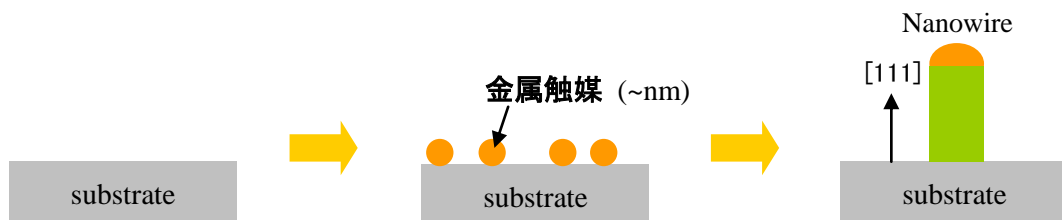


図 1.3 VLS によって成長するナノワイヤ

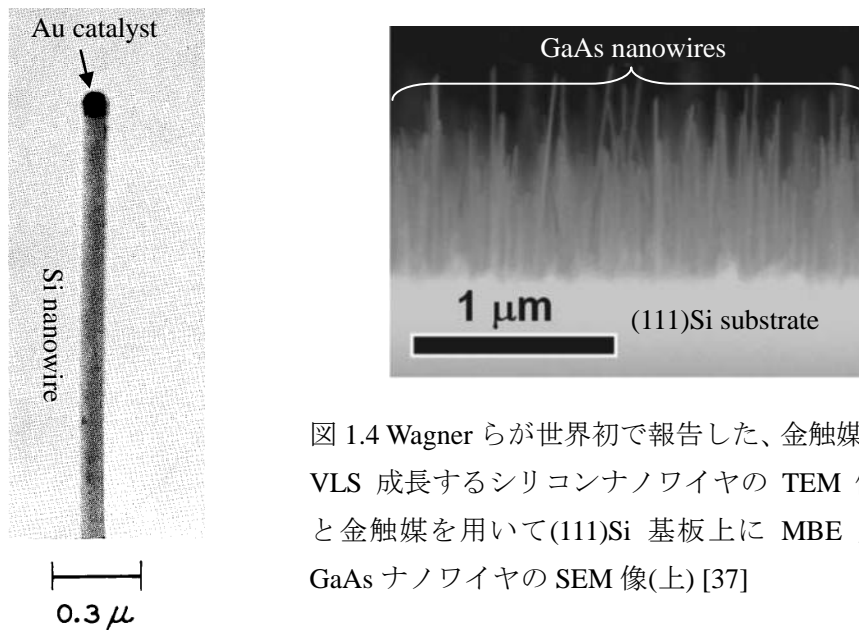


図 1.4 Wagner らが世界初で報告した、金触媒を用いて VLS 成長するシリコンナノワイヤの TEM 像(左)[21] と金触媒を用いて(111)Si 基板上に MBE 成長した GaAs ナノワイヤの SEM 像(上) [37]

1991 年には Yazawa らによって GaAs 基板上の GaAs と InAs ナノワイヤが報告され、それ以降ナノワイヤの研究が活発化した[24]。(-1-1-1)B GaAs 基板をバッファードフッ酸で洗浄して金を 1\AA 程度で真空蒸着し、MOVPE 炉中のアルシン雰囲気の中、 500°C で 10 分アニールを行ったあと、 $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ で GaAs ナノワイヤを成長している。長さは $1\sim 5\mu\text{m}$ で直径は $10\sim 200\text{nm}$ であり、 $\langle 111 \rangle$ 方向で成長している。そして、 n^{+} (-1-1-1)B GaAs 基板の上にシリコンとカーボンをドーピングした GaAs ナノワイヤを成長させ、p-n 接合ナノワイヤを実現した。基板の裏側には Au/Ge/Ni を、表側には Spin on glass(SOG)を塗布して Au/Zn を蒸着して電極を形成している。立ち上がり電圧は 0.6V で、降伏電圧は -2.5V である。また、 77K における Electroluminescence(EL)測定から 835nm で発光が観測でき、III-V 族化合物半導体ナノワイヤの光デバイス応用が提案された。また、金の膜厚を $1\sim 100\text{\AA}$ まで変えることでアニールしたあとの触媒の粒径が変わり、GaAs ナノワイヤの直径を制御できるようになった[25]。2002 年には金触媒を用いて MBE による GaAs ナノワイヤの成長が報告された[26]。最初はドットパターンで穴が空いた Nanochannel alumina (NCA)テンプレートを用いて (-1-1-1)B GaAs 基板上に大きさ 30\AA の金粒の配列を形成させ、 550°C で GaAs ナノワイヤを成長させている。長さは 135nm で直径は $35\sim 45\text{nm}$ であり、比較的に低いアスペクト比となっている。その後、金蒸着とアニールによる GaAs ナノワイヤの MBE 成長も報告された[27,28]。ナノワイヤが成長する温度は GaAs の場合 $370\sim 580^{\circ}\text{C}$ 、InAs の場合 $370\sim 450^{\circ}\text{C}$ と制限されており、これは成長温度が低すぎると吸着原子のマイグレーション長が足りなくなると触媒に原料が届かなく、高すぎると吸着原子の再蒸発することが原因であると考えられている[28,29]。そして、現在に至っては II-VI 族や III-V 族のほとんどの材料を用いたナノワイヤ成長の報告されている[30,31,32,33]。

シリコン基板上でも化合物半導体ナノワイヤが成長されている[34]。(111)シリコン基板に粒径 200\AA の金コロイドをスピンコートし、アルゴン雰囲気に $500\sim 550^{\circ}\text{C}$ で 1 時間アニール

して GaAs ナノワイヤを MOVPE 成長すると、 $\langle 111 \rangle$ のほかに 3 つの斜め方向のナノワイヤが得られる[35]。(111)シリコン基板は無極性であるため、金触媒をアニールする際にシリコンと金の合金が形成され、液滴と基板の界面に(111)と等価な面が現れることで、[111]と等価な方向に成長するからだと考えられている。この問題を解決すべく、Bao らは一度アニール温度を $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ まで上げて合金中のシリコン濃度を 30%まで増やし、 $420\sim 460^{\circ}\text{C}$ まで下げて合金中のシリコン濃度を 20%まで下げ、シリコンのナノ液相エピタキシー成長を行い、きれいな界面を得てから配列性の良い GaAs ナノワイヤ成長をしている[36]。MBE では n 型 (111)シリコン基板に金を 4\AA 蒸着して 540°C で 10 分間アニールを行い、 580°C で成長することで配列性の良い GaAs ナノワイヤが得られている[37]。TEM 像では貫通転位は確認されていない。そして、As grown の基板裏に Pt/Ag ペーストで電極を形成し、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)の針を GaAs ナノワイヤの先端の金に接触して I-V 特性を評価している[38]。アンドープの GaAs ナノワイヤの場合はシリコンとのバンドオフセットがあるにもかかわらず、オーミック特性が得られており、オートドーピングされた不純物によって n 型になると考えられている。このように VLS で成長する GaAs ナノワイヤもシリコン基板上で成長されるようになったのである。

VLS 成長の原理は半導体原料の化学ポテンシャル μ で説明されている[39]。まず、原料の化学種は気相、液相、固相と相転移するにつれ、そのエネルギーを失っていく。化学種の気相での化学ポテンシャルを μ_s 、触媒での化学ポテンシャルを μ_c 、結晶での化学ポテンシャルを μ_k とすると、

$$\mu_s \geq \mu_c \geq \mu_k \quad (1.1)$$

が成り立つ。よって、 i 相と j 相の化学ポテンシャルの差を $\Delta\mu_{ij}$ とすると、

$$\Delta\mu_{sk} \geq \Delta\mu_{sc} \quad (1.2)$$

$$\Delta\mu_{sk} \geq \Delta\mu_{ck} \quad (1.3)$$

が成り立つ。しかし、このままだと触媒から結晶に入るより気相から直接結晶に入るほうがより進むことになり、VLS 成長の説明ができなくなる。そのために化学ポテンシャルの局所的偏差が導入された。すなわち、供給される化学種の化学ポテンシャルを μ_p 、気相と触媒の界面付近の化学ポテンシャルを μ_{s-c} 、気相と結晶の界面付近の化学ポテンシャルを μ_{s-k} 、触媒と結晶の界面付近の化学ポテンシャルを μ_{c-k} とする。気相における化学ポテンシャルは一番高く、気相と触媒の界面での化学種よりも残り 2 つの界面での化学種の方が固相に近いので化学ポテンシャルが低くなる。

$$\mu_p \geq \mu_{s-c} \quad (1.4)$$

$$\mu_{s-c} \geq \mu_{s-k} \quad (1.5)$$

$$\mu_{s-c} \geq \mu_{c-k} \quad (1.6)$$

この際に成長温度、V/III 比、原料の供給量などの成長条件が揃い、触媒と結晶の界面での化学種の化学ポテンシャルが気相と触媒の界面のそれよりも低くなる($\mu_{s-k} > \mu_{c-k}$)と考えると、

$$\Delta\mu_{s-c,s-k} \leq \Delta\mu_{s-c,c-k} \quad (1.7)$$

すなわち、気相と触媒の界面にある化学種が気相と結晶の界面に行くよりも触媒と結晶の界面に行ったほうがエネルギーをもっと失われて安定になれるので、VLS 成長が著しくなることになる。このとき、 $\Delta\mu_{s-c,k} = \Delta\mu$ を過飽和度(supersaturation)と呼び、VLS 成長を説明するための重要な物理値である。 $\Delta\mu > 0$ のときに、触媒の表面に触媒と原料の相図(Phase Diagram)で決まる原料の濃度よりも過剰供給されている状態であり、触媒の表面から触媒と結晶の界面へと原料が拡散し、VLS 成長が起こる。 $\Delta\mu = 0$ のときに、系は平衡状態になり、VLS 成長が止まる。 $\Delta\mu < 0$ のときには結晶からの再蒸発が起こることになる。また、 $\mu_{s-k} > \mu_{c-k}$ から、気相と結晶の界面の原料が触媒と結晶の界面へと拡散することになり、ナノワイヤの側面から触媒への拡散現象が説明される。このように供給された原料は気相、触媒、結晶の3つの境界(Three Phase Boundary : TPB)から成長核を形成して VLS 成長をもたらすと考えられている[40]。以上のことからナノワイヤの成長原理をまとめると、

- 気相の原料が直接触媒表面に供給され、その表面から触媒と結晶の界面まで拡散していき、触媒と結晶の界面で成長核を形成(図 1.5 の過程①)
- 気相の原料がナノワイヤの側面に供給され、その一部が TPB まで拡散していき、触媒と結晶の外側から成長核を形成(図 1.5 の過程②)
- 過程②によってナノワイヤの根元と先端に adatom の濃度勾配が生じ、基板からナノワイヤ先端までの拡散(図 1.5 の過程③)[41]
- 過程②と③で adatom の成長核の形成によるナノワイヤ側面成長

の4つの成長要因が考えられることになる。また、図 1.5 の右は結晶をそれぞれの方向に垂直で切ったときに得られる切られたボンドの面密度から求めた表面エネルギーのポーラープロットである[42]。すなわち(111)面がもっとも表面エネルギーが低く、触媒と結晶の界面

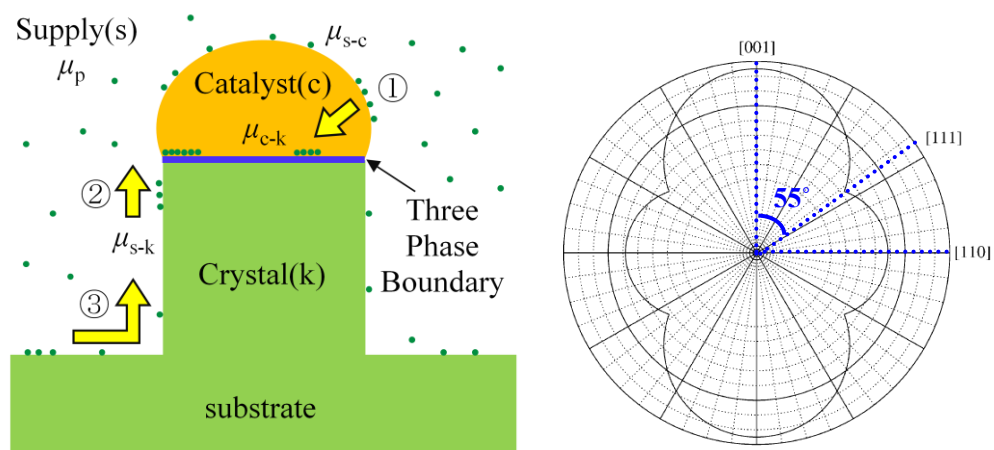


図 1.5 ナノワイヤの成長原理の模式図(左)と面方向に依存する表面エネルギーのポーラープロット[42]

が(111)面の時に原料がもっとも安定な場所に落ち着くことになる。したがって、ナノワイヤは<111>方向に伸びやすくなるのである。なお、III-V 族化合物半導体、特に GaAs は (-1-1-1)B の表面エネルギーが(111)A よりも約半分であるために<-1-1-1>B 方向に成長しやすい[43]。実際に<-1-1-1>B が<111>A よりも VLS 成長が約 5.5 倍速いと報告されている[44]。また、<111>以外にも<112>あるいは<110>方向に成長するナノワイヤも存在する[45,46]。特に成長方向はナノワイヤの直径によって変わると考えられている。金触媒を(-1-1-1)B GaAs 基板に蒸着してセレン化亜鉛(ZnSe)ナノワイヤを成長させると、直径 20nm 以上のナノワイヤは[111]方向で側面は{110}であるのに対し、直径 20nm 以下のナノワイヤは[110]方向で側面は{111}と{001}あるいは[112]方向で側面は{111}と{113}である[47]。これは単位体積あたりの触媒と結晶の界面エネルギーとナノワイヤの側面ファセットの表面エネルギーとの和を用いて説明されている。

このようにナノワイヤが[111]方向に伸びやすいという理由で、双晶(Twin Boundary: TB)や積層欠陥(Stacking Fault : SF)といった欠陥が生じやすい。特に、双晶が起こることによって閃亜鉛鉱型(Zincblende : ZB)である GaAs 結晶でもウルツ鉱(Wurtzite : WZ)が観察されており、この双晶に関わるものとしてはナノワイヤの直径と触媒の過飽和度が考えられている。Sano らはモンテカルロ法を用いて ZB および WZ 構造の磷化インジウム(InP)ナノワイヤの凝集エネルギーを求めた[48]。InP ナノワイヤはその直径が 7nm 以上では ZB 構造、7nm 以下では WZ 構造がエネルギー的に安定である。一方、Glas らは触媒が過飽和状態でないときはナノワイヤが ZB 構造であり、過飽和状態のときは WZ 構造であることを触媒と結晶の系の自由エネルギーの変化 ΔG で説明している[49]。 ΔG というのは触媒とナノワイヤの界面に成長核が形成する前後における系のエネルギー変化量(すなわち、触媒内の液相の原料が固相の成長核になる時失われる内部エネルギーと新たに現れる成長核の表面エネルギーとの和)を示しており、より小さい値になるように成長が進む。図 1.6(a)のように成長核が触媒とナノワイヤの界面に成長したとすると、

$$\Delta G = -Ah\Delta\mu + Ph\gamma_{IL} + A(\gamma_{NL} - \gamma_{SL} + \gamma_{SN}) \quad (1.8)$$

ただし、 $\Delta\mu$ は単位体積あたり過飽和度、 A は成長核の表面積、 h は成長核の高さ(1ML, Monolayer)、 P は成長核の周囲の長さ、 γ_{IL} は触媒と成長核側面の界面エネルギー、 γ_{NL} は触媒と成長核の界面エネルギー、 γ_{SL} は触媒とナノワイヤの界面エネルギー、 γ_{SN} はナノワイヤ

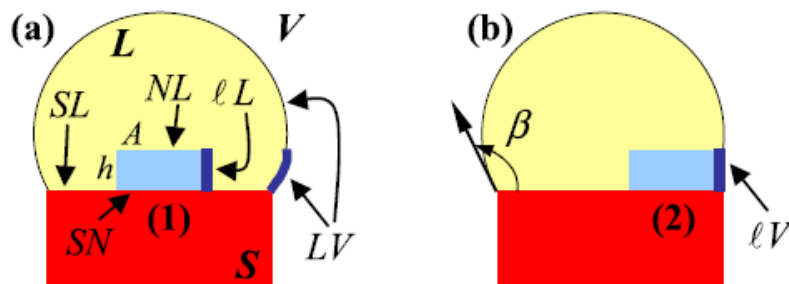


図 1.6 (a) 触媒とナノワイヤの界面にできた成長核 (b) TPB にできた成長核 [49]

と成長核の界面エネルギーである。成長核の位置に関わらず、ナノワイヤと成長核の表面は同じなので、 $\gamma_{NL} = \gamma_{SL}$ が成り立つ。まず、触媒の内部に形成された成長核の場合を考える。成長核が ZB と WZ どの結晶構造であっても γ_{IL} は変わらない。一方、成長核が ZB の位置の場合は $\gamma_{SN,ZB} = 0$ であり、WZ の位置の場合はある程度の界面エネルギーを受けて $\gamma_{SN,WZ} = \gamma_F > 0$ となる。したがって、 $\Delta G_{ZB(WZ)} = -Ah\Delta\mu + Ph\gamma_{IL} + A\gamma_{SN,ZB(WZ)}$ とすると、

$$\Delta G_{WZ} - \Delta G_{ZB} = A\gamma_F > 0 \quad (1.9)$$

が成り立ち、ZB 結晶が成長しやすくなる。しかし、図 1.6(b)のように TPB から形成される成長核の場合は成長核側面の一部が触媒の外に出てくるので、触媒の接触角の影響を受けて必ず(1.9)式が成り立つわけにはいかなくなる。したがって、ナノワイヤの直径が大きいと、触媒中の成長核がしやすいので ZB 結晶が成長するが、直径が小さくなると、TPB からの成長核が著しくなるので、WZ の結晶が現れるようになるのである。実際にサイズの違う金エアゾールを(-1-1-1)B InAs 基板にばらまいて異なる直径の InAs ナノワイヤを MOVPE 成長し、TEM 観察を行うと、420°C で成長したナノワイヤにおいて直径 14nm で WZ 単結晶になっており、直径 75~92nm では多数の積層欠陥がみられ、直径 125nm になると ZB 結晶に WZ が 15% 存在することが見出された[50]。この他に過飽和度が自由エネルギー変化に関わっているので、成長条件(成長温度や V/III 比など)を変えることによってナノワイヤの結晶構造が変わる[51, 52, 53]。ナノワイヤの結晶構造についての詳細な記述は 3 章に譲ることにする。このような双晶面や積層欠陥はナノワイヤの光学のおよび電気的特性に影響を及ぼす。実際、V/III 比を変えて双晶の密度を変えた InP ナノワイヤの PL スペクトル強度を比べると、双晶面が少ない方が 7 倍強い発光がみられるという結果が得られている[54]。なお、III-V 族化合物半導体において、WZ の価電子帯と伝導帯は ZB のそれよりも数十~数百 meV 高いので、WZ の伝導帯の電子と ZB の価電子帯の正孔による再結合や ZB と WZ 結晶の超格子によって形成されるサブバンドからの発光もみられる[55, 56]。このようにナノワイヤの ZB/WZ 超格子構造で電子と正孔が空間的に分離され、再結合確率が減るために発光特性が悪くなる。また、InAs ナノワイヤの直径を変えて ZB/WZ の混在比による抵抗率の変化が調べられており、ZB の InAs ナノワイヤに WZ 構造が 10% ほど混在すると、ZB と WZ のバンドオフセットの違いによって抵抗率が最大で 2 桁大きくなる[57]。

このようなナノワイヤをデバイスとして用いるためには、ヘテロ構造(Heterostructure)や不純物ドーピングを考える必要がある。ナノワイヤへの不純物ドーピングの話は 5 章に譲ることにして、ここではナノワイヤのヘテロ構造について述べることにする。上に説明したように、ナノワイヤの成長モードは軸方向に成長する VLS 成長モードとナノワイヤの側面に成長する側面成長モードの 2 つで分けられるので、ナノワイヤにおいては 2 種類のヘテロ構造が考えられる。1 つ目はナノワイヤの軸方向に成長する際に材料を変える 1 次元ヘテロ構造(1 Dimension Heterostructure)である。例えば、材料 A と金触媒の合金で VLS 成長する材料 A のナノワイヤを成長する際に、供給を切り替えて材料 B と金触媒の合金で VLS 成長することで材料 A/材料 B の軸方向ヘテロ構造が形成できる。図 1.7 の左図は 1 次元ヘテロ

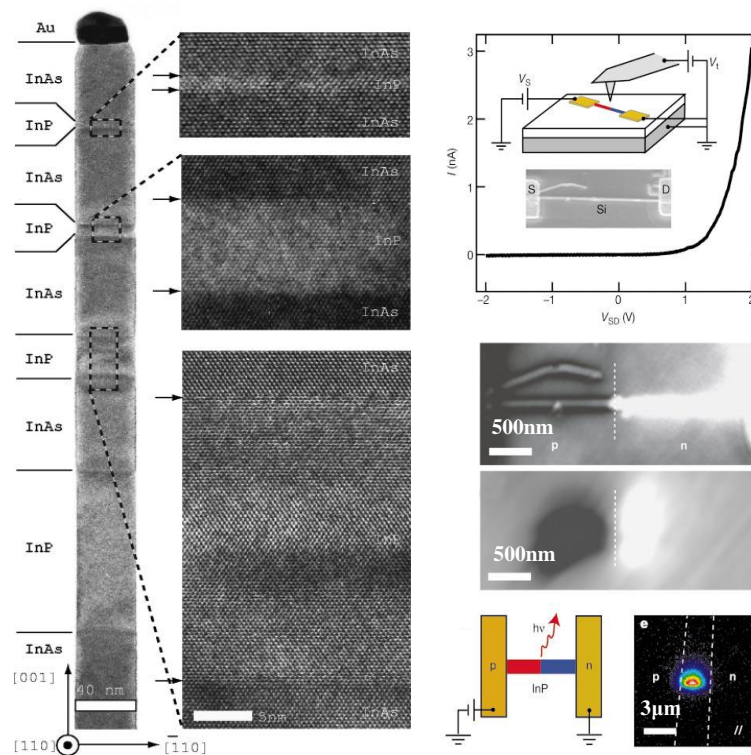


図 1.7 InAs/InP の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤ(左)とナノワイヤ 1 次元 p-n 接合(右) [58, 64]

構造ナノワイヤの例である[58]。(-1-1-1)B GaAs 基板上に金エアゾールをつけ、420℃で InAs と InP を交互に供給して化学ビームエピタキシー(CBE)成長を行ったものである。InP の成長時間を変えることで、InP 層の厚さが制御できることが分かる。Pavev らは GaAs ナノワイヤの中に InAs 量子ドットを形成させ、ドット 1 個のフォトルミネッセンス(Photoluminescence : PL)発光を観測している[59]。この他に 1 次元ヘテロ構造は V 族を変えた GaAs/GaSb 構造や III 族を変えた GaAs/In_xGa_{1-x}As/GaAs、InAs/GaAs 構造など様々な材料系で実現されており[60, 61, 62]、様々なところで応用されている。例えば、InAs ナノワイヤに InP のダブルバリア層を成長させ 100nm の InAs 量子ドットを形成し、100nm SiO₂/Si 基板にナノワイヤを乗せてソース・ドレイン電極を配線し、基板裏にバックゲートを形成させ、4.2K にて単電子トランジスタ(Single Electron Transistor : SET)が実現されている[63]。また、InP/GaAs の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤを成長させ、バンド図が type-II であることを用いたトンネルダイオード(Tunnel Diode)が実現されている[64]。あるいは、ナノワイヤ成長中に不純物の種類を変えることによって、1 次元 p-n 接合が実現できる[65]。図 1.7 の右図 a は化学気相成長(CVD)でシリコンナノワイヤにホウ素とリンをドーピングして 1 次元 p-n 接合にし、電極を形成して針をセットしたものである。I-V 特性からは整流特性がみられる。図 b はシリコンナノワイヤに -2V の逆バイアスを、針に +3V のバイアスをかけ、静電気力顕微鏡(Electrostatic Force Microscopy : EFM)でみたものである。EFM の信号は針とナノワイヤのポテンシャルの差の 2 乗に比例しており、ナノワイヤに沿

って針を動かすと、真ん中のところで急にポテンシャルが変化することが分かる。図 c はナノワイヤに+2V の順バイアスを、針をゲートにして+10V のゲート電圧をかけ、走査型ゲート顕微鏡(Scanned Gate Microscopy : SGM)で観察したものである。ナノワイヤの右の部分にゲート針を近付けると電気伝導度が増えるが、左の部分にゲート針を近付けると空乏領域が形成されて電気伝導度が減少する。したがって、ナノワイヤ 1 次元 p-n 接合ができていることが確認できる。図 d は InP ナノワイヤの 1 次元 p-n 接合から LED 発光を観測しているものであり、内部量子効率(Internal Quantum Efficiency : IQE)は 0.1% という結果が得られている。このような 1 次元ヘテロ構造と p-n 接合を融合したものが、1 次元ヘテロ構造によって形成された量子ドットを活性層とした 1 次元 p-i-n 接合ナノワイヤ LED である[66]。MOVPE を用いて n-InP/50nm InAs_xP_{1-x} 量子ドット/p-InP の 1 次元ヘテロナノワイヤを成長させて電流を注入すると、波長 780nm あたりで発光がみられる。IQE は 0.01% と量子ドットのない場合よりも低い、これは少数キャリアが電極に流れることと Zn をドーピングした p-InP の発光再結合効率が n-InP のそれに比べて約 1/10 倍であるためだと考えられており、改善することでさらなる高効率化が期待できる。なお、InAs_{0.5}P_{0.5} 量子ドットの大きさを 12nm にして PL を測定すると、波長 1 μm で半値幅 1meV の発光がみられており、量子閉じ込め効果が強いことが分かる。このように単一量子ドットを含むナノワイヤキャビティを用いれば、量子暗号通信などに必要な単一光子発光素子への応用が期待できる[67, 68, 69]。

もう 1 つはナノワイヤの側面を異なった材料で覆った構造であるコア・シェルナノワイヤ(Core-Shell Nanowire : CSNW)である。すなわち、触媒を通してヘテロ構造を形成するのではなく、従来のヘテロエピタキシー技術をナノワイヤ側面に適用する方法である。VLS 成長をさせずに側面だけ成長させるために、ナノワイヤの成長途中で成長モードを変えている。MOVPE 成長においては金コロイドを(-1-1-1)B GaAs 基板にばら撒いてアルシン雰囲気、600°C で 10 分アニールしたあと、420°C で GaAs ナノワイヤを 12 分成長し、700°C で V/III 比を上げて Al_{0.9}Ga_{0.1}As を 3 分成長して GaAs/Al_{0.9}Ga_{0.1}As コア・シェルナノワイヤを実現している[70]。図 1.8 の TEM 像から GaAs ナノワイヤの周りに Al_{0.9}Ga_{0.1}As 結晶が成長しているのが分かり、GaAs と AlAs は格子定数が近いために GaAs/Al_{0.9}Ga_{0.1}As の急峻な界面が観察できる。また、金触媒を取り除いて再成長することでコア・シェル構造を得ることもできる[71]。まず、(111)シリコン基板に金コロイドをスピコートし、GaP/GaAs の 1 次元ヘテロナノワイヤを成長する。その後基板を一度取り出し、GaAs を選択ウェットエッチング(H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O = 1 : 10 : 50)して先端の金触媒を取り除き、GaP ナノワイヤだけ残す。その後、再び GaAs/GaP を成長すれば、GaP/GaAs/GaP マルチコア・シェル(Multi Core-Shell)ナノワイヤを得ることができる。このようなナノワイヤ側面ヘテロ構造を用いた様々なデバイス応用が提案されている。まず、GaAs/Al_xGa_{1-x}As コア・シェルナノワイヤの高電子移動度トランジスタ(High Electron Mobility Transistor : HEMT)のための δ ドーピングの研究が行われている[72]。金触媒を用いて GaAs ナノワイヤを成長したあと、シートキャリア密度 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ のシリコン δ ドーピング層を持った Al_xGa_{1-x}As シェル層を成長し、ナノワイヤ

の先端まで 2 次元 GaAs を成長して基板両面に電極を形成する。そして、微分電気伝導度(G)の温度(T)変化を測定すると、 $G \propto T^\alpha$ ($\alpha = 0.02 \sim 0.23$)と 1 次元伝導特性を示しており、さらに高移動度を持つデバイスが期待できる[73]。また、ナノワイヤの側面に p-i-n 接合を形成した LED も報告されている[74]。まず、n 型(111)シリコンに n-GaAs ナノワイヤを成長させ、側面に n-Al_xGa_{1-x}As /p-GaAs 量子井戸/p-Al_xGa_{1-x}As /capping p-GaAs を成長する。そして、SiO₂ をスパッタリングしてポリマーをスピコートし、反応性イオンエッチング(Reactive Ion Etching : RIE)でナノワイヤ先端を出して SiO₂ をウェットエッチングし、Cr(10nm)/Au(130nm) を蒸着して電極を形成している。このような LED は電流注入すると、過剰キャリアによる EL 強度の飽和がみられ、そのピークがシフトしないことから熱的に安定であることが特徴である。その他、図 1.8 の真ん中の図のように p-GaP 基板に i-GaP/i-GaAs ナノワイヤを成長させ、その側面に i-In_xGa_{1-x}P を成長させて SiO₂ を蒸着し、ナノワイヤの先端のみエッチングして n-In_xGa_{1-x}P を再成長することで p-i-n 接合を実現する方法もある[75]。IQE は 5% 程度であり、ナノワイヤの双晶密度を減らすことで効率向上が期待できると考えられている。また、GaAs/GaAs_xP_{1-x}、GaAs/In_xGa_{1-x}As などのコア・シェルナノワイヤに光注入による Fabry-Perot 発振モードが観測されており、将来ナノワイヤ LD への応用が期待されている[76, 77]。また、シリコン上に GaAs/GaP マルチコア・シェルナノワイヤを側面方向に切り、GaAs を選択ウェットエッチングしてエアギャップを有するフォトニック結晶のような働きをするキャビティを形成する方法も提案されている[78]。これらの他にも、ナノワイヤの側面に歪みで形成される Stranski- Krastanov : S-K 成長モード量子ドットが報告されており、1 次元量子ドット列を作製することで量子効果デバイスへの応用が期待される[79, 80]。

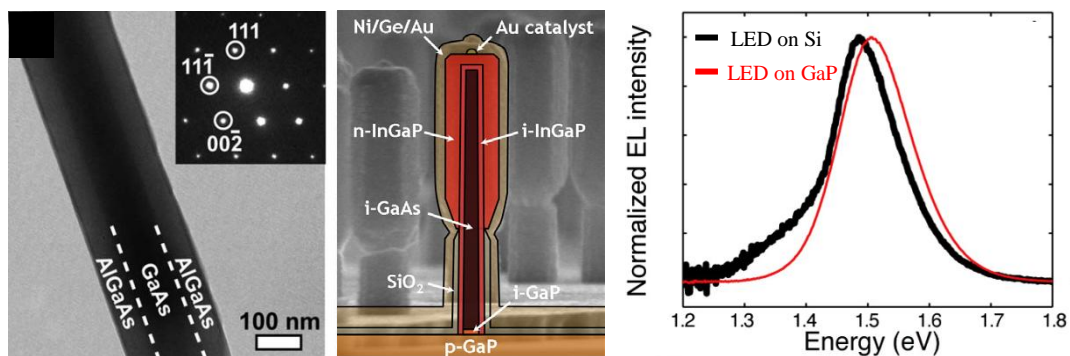


図 1.8 GaAs/Al_{0.9}Ga_{0.1}As コア・シェルナノワイヤの TEM 像(左)とコア・シェルナノワイヤ LED(中)とその EL スペクトル(右) [70, 75]

1.3 無触媒ナノワイヤ

ナノワイヤ成長の触媒として 1.2 節でも述べたが、金、ニッケル、鉄、銀、銅、白金、マンガンなど様々な金属が用いられている。しかし、このような金属触媒は成長後にはナノワイヤの先端に残るものの、僅かな量がナノワイヤの成長の際に結晶の中へと拡散して取り込まれると思われる[81]。実際に金触媒で成長した InAs ナノワイヤの先端を図 1.9 の左のように正イオン化して電界蒸発(Field Evaporation)を引き起こし、局在電極(Local Electrode)に負パルスをかけてイオンを集めることでナノワイヤを構成する原子の 3 次元プロファイル(Local Electrode Atom Probe : LEAP)を行うと、図 1.9 の右のようにナノワイヤに金触媒が取り込まれていることが確認できる[82]。900°Cにおいて、金の GaAs への融解度は約 $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である[83]。このように取り込まれた金属は、結晶の中で不純物準位を形成する。例えば GaAs の中で金は 90 meV、ニッケルは 210 meV のアクセプター準位を、シリコンの中では金は 540 meV の深い準位を形成する[84, 85]。これらの準位は室温の 25 meV に比べて大きく、キャリアがトラップされてしまい、ナノワイヤの光・電気特性に影響を与えると考えられる。

このようなナノワイヤへの金属汚染を回避するために考えられるのが無触媒成長(Catalyst-Free)方法である。無触媒成長法は以下のように 5 種類分けることができる。

- 選択成長法[86]
- pinhole を用いてナノワイヤの構成元素の液滴で VLS 成長させる方法[88]
- 3 次元成長核から歪み緩和によって 1 次元結晶を成長させる方法[89, 90]
- ナノワイヤの構成元素を成長前に供給してから成長させる方法[91]
- SiO_x など誘電体を触媒としてナノワイヤを成長させる方法[92]

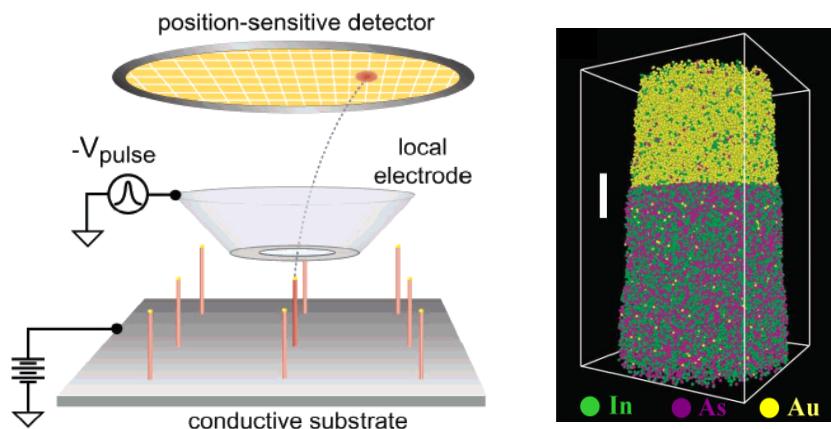


図 1.9 LEAP 装置の概略図(左)と InAs ナノワイヤの 3 次元プロファイルの結果[82]

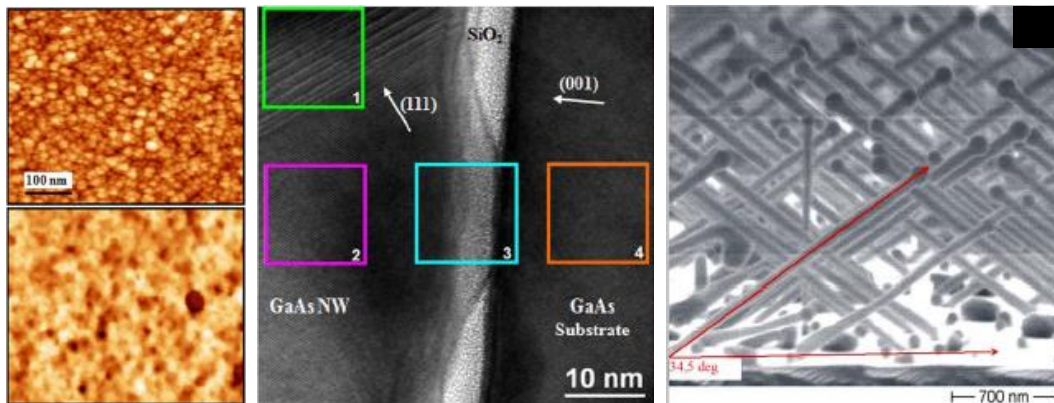
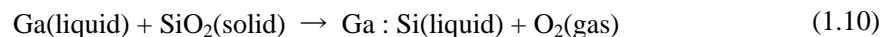


図 1.10 Ga 液滴によって MBE-VLS 成長する(001)GaAs 基板上の GaAs ナノワイヤ[88]

1 番目はシリコン基板の自然酸化膜をエッチングし、InAs を MOVPE 成長することでナノワイヤが形成される方法である。この方法は自然酸化膜のエッチング条件でナノワイヤの成長条件が決まる。すなわち、バッファードフッ酸(Buffered Hydrofluoric acid : BHF)でエッチングすることで、ナノサイズの水素終端領域が形成され、選択成長的にナノワイヤが成長するという考えである[87]。

2 番目の方法は以下の通りである。(001)GaAs 基板に 6 nm の SiO_2 をスパッタリングし、BHF に浸すと図 1.10 の左の AFM 像のように pinhole が形成される(上はフッ酸に浸す前、下はフッ酸に浸した後)。この pinhole が成長初期段階で Ga adatom と相互作用することで Ga 液滴が形成され、化学反応式



によって SiO_2 が分解され、Ga 液滴が GaAs 面と接することでナノワイヤの成長が始まると考えられている。その様子を図 1.10 の真ん中の TEM 像に示す。GaAs ナノワイヤが(001)GaAs 基板上でホモエピタキシャル成長していることが分かる。図 1.10 の右の図は SEM 像であり、(001)面に対して 35° 傾いて成長した $\langle 111 \rangle$ GaAs ナノワイヤの先端に Ga 液滴が形成されているのが確認できる。このようなナノワイヤ成長は主に MBE で行われている。

3 番目はシリコン基板に窒素プラズマ源の MBE(Radio Frequency MBE : RF-MBE)で成長された GaN ナノワイヤのことである。この方法は VLS 成長と異なり、(111)シリコン基板に 5 nm の AlN 薄膜を形成して Ga 律速の条件で GaN を成長させると、初期段階で{1-103}ファセットのピラミッド形状の 3 次元 GaN 成長核が形成される。そして、ピラミッドの大きさが臨界直径を超えると、ミスフィット転位が入ることで歪み緩和が発生し、先端{0001}で側面{1-100}面を持つ GaN ナノワイヤが成長するのである。この他、AlN 薄膜なしでシリコン基板あるいは SiO_2 に成長する GaN ナノワイヤも報告されており、様々な応用が期待される[93, 94]。また、シリコン基板上に緑領域(500~540nm)で発光する窒化インジウムガリウム($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$)ナノワイヤの成長が報告されており、白色ナノワイヤ LED などのデバイス作製まで研究が進んでいる[95, 96]。

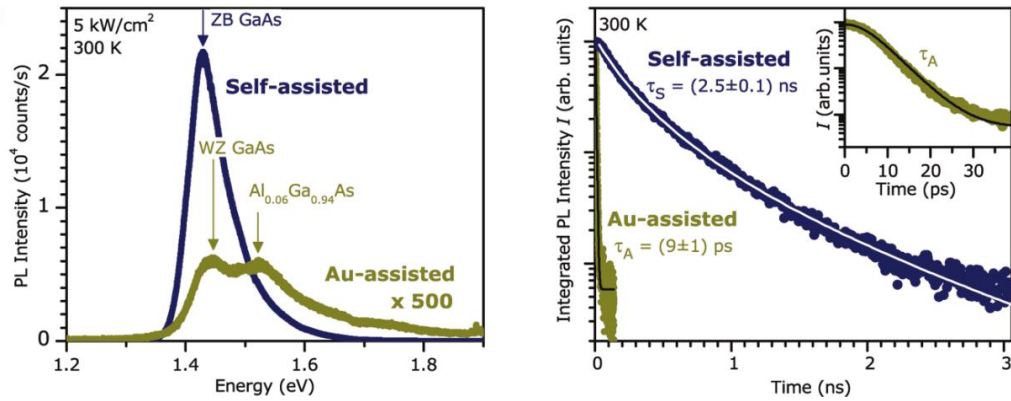


図 1.11 金触媒と無触媒で成長した GaAs GaAs/Al_{0.06}Ga_{0.94}As コア・シェルナノワイヤの μ -PL スペクトル(左)とバンド端発光での時間分解能 PL 測定(右) [97]

4 番目はシリコン基板にトリメチルインジウム(TMI)を供給して In 液滴を形成させてから InP ナノワイヤを成長させる方法であり、主に MOVPE で用いられている。5 番目は(-1-1-1)B InP 基板にナノサイズのドットパターンのレジスト膜を形成し、SiO_xを蒸着してリフトオフの後 InAs を成長すると、SiO_xのところに成長する InAs ナノワイヤのことである。この SiO_xが成長温度でクラスターを形成し、金触媒のような働きで VLS 成長すると考えられている。このように無触媒成長は様々存在するが、本論文では特にことわりがない限り、2 番目の方法を無触媒ナノワイヤとして定義する。

無触媒ナノワイヤの最大の特徴はナノワイヤの金属汚染回避による結晶品質向上である [97]。図 1.11 は MBE を用いて(111)シリコン基板に金触媒を用いて 500°Cで成長した GaAs/Al_{0.06}Ga_{0.94}As コア・シェルナノワイヤと 580°Cで無触媒成長した GaAs/Al_{0.06}Ga_{0.94}As コア・シェルナノワイヤの光学特性を比較しているものである。図 1.11 の左は μ -PL スペクトルであり、無触媒ナノワイヤが金触媒よりも強い発光を示していることが分かる。図 1.11 の右はバンド端発光における時間分解能 PL 測定であり、無触媒ナノワイヤでは少数キャリア寿命 τ_S が 2.5 ns であるのに対し、金触媒ナノワイヤの少数キャリア寿命 τ_A は 9 ps と 3 ケタほど短くなっていることが分かる。これは成長温度の違いとしては大きい差であり、金触媒で成長したナノワイヤに金を取り込まれ、非発光再結合準位が形成されたためにキャリア寿命が短くなったと解釈されている。また、PL 積分強度の温度依存性を調べると、金触媒のナノワイヤのみ 2 種類の指数関数でフィッティング($\propto \text{Exp}[-E_a/kT]$, E_a : 活性化エネルギー、 k : ボルツマン定数、 T : 温度)でき、 E_a は 4.3 meV の励起子束縛エネルギーと 77 meV の金の活性化エネルギーに近い値が得られる。このように無触媒ナノワイヤが光デバイスとして有利であることが分かる。

無触媒ナノワイヤの成長メカニズムは 1.2 節で述べた VLS 成長メカニズムと同様である。ただし、金触媒で成長する GaAs ナノワイヤの場合は Au-Ga-As の相図を用いて考えるが、無触媒の場合は Ga-As の相図を用いる点で異なる。また、無触媒ナノワイヤにおいても双晶やそれによる ZB/WZ の混合領域がみられており、1.2 節で述べた双晶ができるメカニズムが適用できる [98]。また、無触媒ナノワイヤにおいても 1 次元ヘテロ構造やコア・シェル

構造が実現されている。無触媒ナノワイヤのヘテロ構造の詳細は 4 章に譲る。

1.4 本研究の目的および構成

無触媒ナノワイヤは金属汚染を回避できることで最近注目されており、1.3 節で述べたように様々な方法で成長されている。光情報通信でよく用いられる波長帯(850nm~1.55 μ m)では GaAs 系化合物半導体が主流であり、特に MBE 成長では(001)シリコン基板を用いて成長前に Ga を供給しなくても Ga 液滴で GaAs ナノワイヤが成長するといわれている[99]。しかし、このように成長するシリコン基板上の GaAs ナノワイヤの成長メカニズムはまだ明らかにされていない。ナノワイヤを用いたデバイス作製のためには、その成長メカニズムを知る必要がある。本研究では、1.2 節で述べたようにナノワイヤが(111)シリコンに対して垂直に成長しやすいため、ナノワイヤの成長過程や形状の評価が容易である(111)シリコン基板を用い、触媒なしで MBE-VLS 成長する GaAs ナノワイヤの成長過程、ヘテロ構造、光学的及び電気的特性の評価を行う。ちなみに、現在の電子デバイスにおいては(001)シリコン基板が普遍的に用いられているので、実際にナノワイヤの OEIC などのデバイスへの応用のためには SOI(Silicon on Insulator)上の(110)シリコンの(111)トレンチ壁からナノワイヤを成長させるなどの工夫が必要であると思われる[100,101]。図 1.12 は本論文の構成の概略図を示し、以下に本論文の構成を述べる。

第 1 章では OEIC において VLS で成長するナノワイヤが有効であることを説明し、VLS 成長の歴史、VLS 成長メカニズム、積層欠陥、ヘテロ構造について述べた。そして、金触媒を用いずに成長するナノワイヤについて紹介し、このような無触媒ナノワイヤは金属汚染が回避できるために良い発光特性を示すことを述べた。

第 2 章では本研究で用いた MBE 成長装置とナノワイヤのサイズと構造の評価方法や光学のおよび電気的特性の評価に用いた装置について述べる。

第 3 章では無触媒 GaAs ナノワイヤの MBE 成長について述べる。まず、ナノワイヤの初期成長について調べ、Ga と As のフラックスや成長時間を変えてそのサイズ(直径と長さ)を評価し、無触媒ナノワイヤがどのように成長するのかについて議論する。また、成長中断がナノワイヤの成長にどのような影響を及ぼすかについても述べる。なお、ナノワイヤの結晶性について調べ、成長条件によってどのように結晶構造が変わるのかについても詳しく議論を行う。

第 4 章では無触媒ナノワイヤにおけるコア・シェルヘテロ構造と 1 次元ヘテロ構造について述べる。GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ コア・シェルナノワイヤは第 3 章で述べた成長中断を用いて行い、さらに $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ シェル層に GaAs 量子井戸を形成して評価を行う。また、GaAs/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤを成長し、サイズの変化について自由エネルギーを用いて議論を行う。

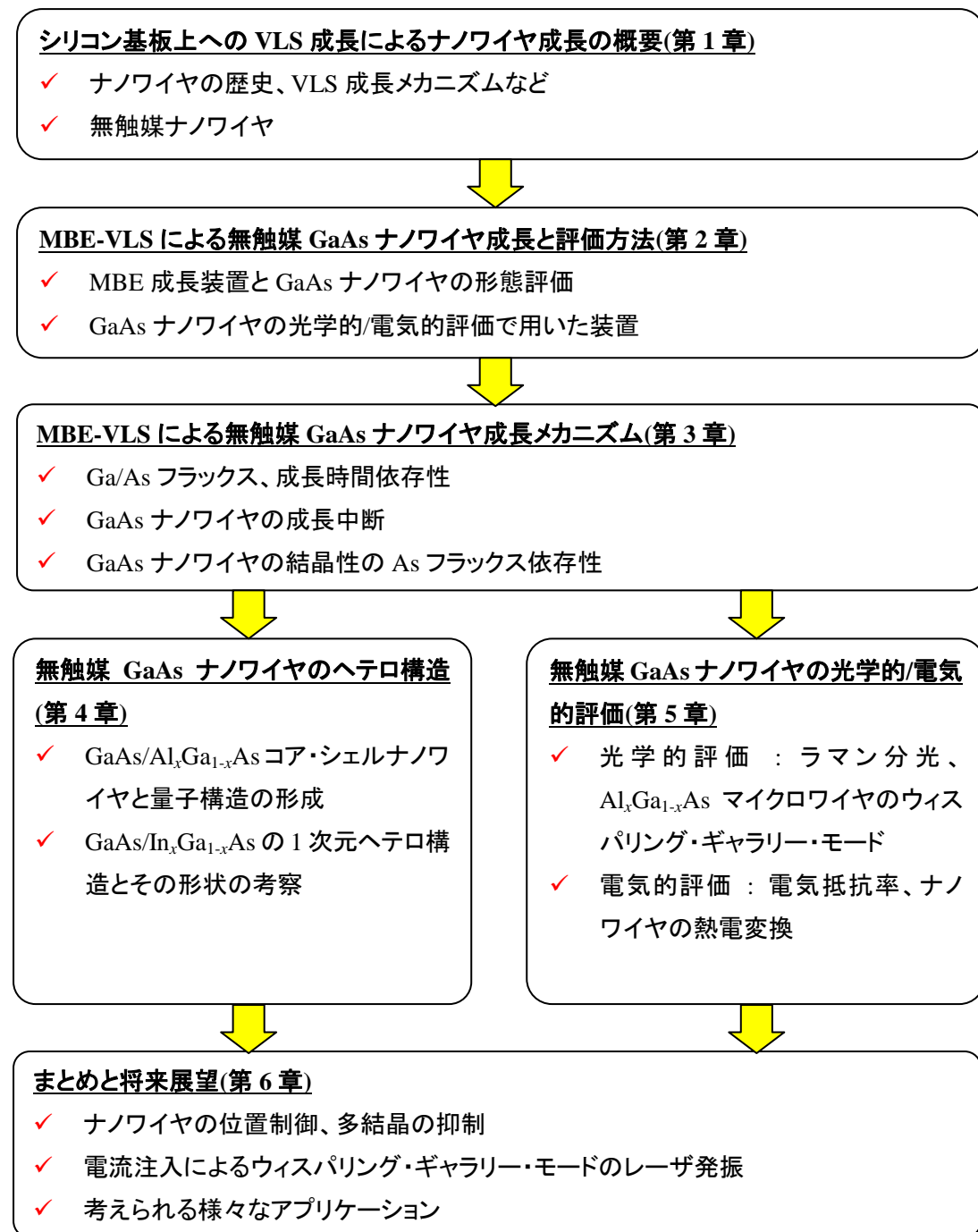


図 1.12 本研究の流れと本論文の構成

第 5 章ではナノワイヤの光学的・電気的特性について述べる。GaAs ナノワイヤの光学的評価にはラマン分光とルミネッセンス測定を用いる。特に PL を用いてウィスパリング・ギャラリー・モードを観察し、共鳴モードとレーザ発振についての議論を行う。GaAs ナノワイヤの電気的評価には電子線描画装置を用いてナノワイヤに電極を形成し、電気抵抗率や熱電変換の測定を用いる。

第 6 章では本研究を総括する。

参考文献

- [1] J. Bardeen, and W. H. Brattain, Phys. Rev. **74**, 230 (1948)
- [2] 田中啓古, 野澤博 : 「集積回路工学」 (共立出版, 2004)
- [3] G.E. Moore, Solid-State Circuits Newsletter, IEEE, **20**, 33 (2006)
- [4] 加藤仁, 日本経済新聞電子版特集 Vol. 14 (2007)
- [5] Marius Grundmann : 「The Physics of Semiconductors」 (Springer, 2006)
- [6] I. Akasaki, H. Amano, N. Sawaki, M. Hashimoto, Y. Ohki, and Y. Toyoda, Jpn. Annu. Rev. Electr., **19**, 295 (1986)
- [7] S. Somekh, A. Yariv, Proc. Conf. International Telemetry, Los Angeles, pp. 407-408
- [8] J. S. Yoon, S. J. Jo, I. S. Chun, I. H. Jung, H. S. Kim, M. Meitl, E. Menard, X. Li, J. J. Coleman, U. Paik, and J. A. Rogers, Nature photonic **465**, 329 (2010)
- [9] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986)
- [10] M.A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Monroy, F.J. Sanchez, F. Calle, E. Muñoz, and R. Beresford, J. Crystal Growth **183**, 23 (1998)
- [11] M. Yamaguchi, J. Mater. Res. **6**, 376 (1991)
- [12] Y. Ujiie and T. Nishinaga, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 337 (1989)
- [13] K. Eisenbeiser, R. Emrick, R. Droopad, Z. Yu, J. Finder, S. Rockwell, J. Holmes, C. Overgaard, and W. Ooms, IEEE Electron Device Lett. **23**, 300 (2002)
- [14] W.Y. Uen, Z.Y. Li, Y.C. Huang, M.C. Chen, T.N. Yang, S.M. Lan, C.H. Wu, H.F. Hong, and G.C. Chi, J. Crystal Growth **295**, 103 (2006)
- [15] J. Motohisa, J. Takeda, M. Inari, J. Noborisaka, and T. Fukui, Physica E **23**, 298 (2004)
- [16] K. Ikejiri, J. Noborisaka, S. Hara, J. Motohisa, and T. Fukui, J. Crystal Growth **298**, 616 (2007)
- [17] K. Tomioka, Y. Kobayashi, J. Motohisa, S. Hara, and T. Fukui, Nanotechnology **20**, 145302 (2009)
- [18] D. Zubia and S.D. Hersee, J. Appl. Phys. **85**, 6492 (1999)
- [19] Y.M. Niquet, Phys. Rev. B **74**, 155304 (2006)
- [20] S.D. Hersee, X. Sun, and X. Wang, Nano Lett. **6**, 1808 (2006)
- [21] R. S. Wagner and W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett. **4**, 89 (1964)
- [22] R.S. Wagner and W.C. Ellis, Tran. Metall. Soc. AIME, **233**, 1053 (1965)
- [23] E.I. Givargizov, Kristall und Technik, **10**, 473 (1975)
- [24] M. Yazawa, M. Koguchi, and K. Hiruma, Appl. Phys. Lett. **58**, 1080 (1991)
- [25] K. Hiruma, K. Haraguchi, M. Yazawa, Y. Madokoro, and T. Katsuyama, Nanotechnology **17**, S369 (2006)
- [26] Z.H. Wu, X.Y. Mei, D. Kim, M. Blumin, and H.E. Ruda, Appl. Phys. Lett. **81**, 5177 (2002)
- [27] M.C. Plante, R.R. Lapierre, J. Crystal Growth **310**, 356 (2008)

- [28] J.C. Harmand, M. Tchernycheva, G. Patriarche, L. Travers, F. Glas, and G. Cirlin, J. Crystal Growth **301-302**, 853 (2007)
- [29] F. Martelli, S. Rubini, F. Jabeen, L. Felisari, and V. Grillo, J. Crystal Growth **323**, 297 (2011)
- [30] V. Gottschalch, G. Wagner, J. Bauer, H. Paetzelt, M. Shirnow, J. Crystal Growth **310**, 5123 (2008)
- [31] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, Science **292**, 1897 (2001)
- [32] H.D. Park, S.M. Prokes, M.E. Twigg, Y. Ding, and Z.L. Wang, J. Crystal Growth **304**, 399 (2007)
- [33] G.Z. Dai, Q.L. Zhang, Z.W. Peng, W.C. Zhou, M.X. Xia, Q. Wan, A.L. Pan, and B.S. Zou, J. Phys. D : Appl. Phys. **41**, 135301 (2008)
- [34] G. Zhang, K. Tateno, T. Sogawa, and H. Nakano, J. Appl. Phys. **103**, 014301 (2008)
- [35] A. L Roest, M. A Verheijen, O. Wunnicke, S. Serafin, H. Wondergem and E. P A M Bakkers, Nanotechnology **17**, S271 (2006)
- [36] X.Y. Bao, C. Soci, D. Susac, J. Bratvold, D. P.R. Aplin, W. Wei, C.Y. Chen, S.A. Dayeh, K.L. Kavanagh, and D. Wang, Nano Lett. **8**, 3755 (2008)
- [37] S.G Ihn, J.I. Song, Y.H. Kim, and J.Y. Lee, Appl. Phys. Lett. **89**, 053106 (2006)
- [38] S.G. Ihn, J.I. Song, T.W. Kim, D.S. Leem, T. Lee, S.G. Lee, E.K. Koh, and K. Song, Nano Lett. **7**, 39 (2007)
- [39] B.A. Wacaser, K.A. Dick, J. Johansson, M.T. Borgstrom, K. Deppert, and L. Samuelson, Adv. Mater. **21**, 153 (2009)
- [40] A.A. Golovin, S.H. Davis, and P.W. Voorhees, J. Appl. Phys. **104**, 074301 (2008)
- [41] V.D. Dubrovskii, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, A.A. Tonkikh, N.V. Sibirev, Y.B. Samsonenko, and V.M. Ustinov, Phys. Rev. B **71**, 205325 (2005)
- [42] W. Braun, V. M. Kaganer, A. Trampert, H. P. Schönherr, Q. Gong, R. Nötzel, L. Däweritz, K. H. Ploog, J. Crystal Growth **227-228**, 51 (2001)
- [43] N. Chetty and R.M. Martin, Phys. Rev. B **45**, 6089 (1992)
- [44] Z.H. Wu, X. Mei, D. Kim, M. Blumin, H.E. Ruda, J.Q. Liu, and K.L. Kavanagh, Appl. Phys. Lett. **83**, 3368 (2003)
- [45] N. Osaki, Y. Ohno, and S. Takeda, Appl. Phys. Lett. **73**, 3700 (1998)
- [46] J.D. Holmes, K.P. Johnston, R.C. Doty, and B.S. Korgel, Science **287**, 1471 (2000)
- [47] Y. Cai, S.K. Chan, I.K. Sou, Y.F. Chan, D.S. Su, and N. Wang, Adv. Mater. **18**, 109 (2006)
- [48] K. Sano, T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, J. Crystal Growth **301-302**, 862 (2007)
- [49] F. Glas, J. C. Harmond, and G. Patriarche, Phys. Rev. Lett. **99**, 146101 (2007)
- [50] J. Johansson, K.A. Dick, P. Caroff, M.E. Messing, J. Bolinsson, K. Deppert, and L. Samuelson, J. Phys. Chem. C **114**, 3837 (2010)

- [51] H.J. Joyce, Q. Gao, H.H. Tan, C. Jagadish, Y. Kim, M.A. Fickenscher, S. Perera, T.B. Hoang, L.M. Smith, H.E. Jackson, J.M. Yarrison-Rice, X. Zhang, and J. Zou, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 1 (2008)
- [52] J. Johansson, L.S. Karlsson, C. Patrik, T. Svensson, T. Mårtensson, B.A. Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson, W. Seifert, *J. Crystal Growth* **298**, 635 (2007)
- [53] A. Mishra, L.V. Titova, T.B. Hoang, H.E. Jackson, L.M. Smith, J.M. Yarrison-Rice, Y. Kim, H.J. Joyce, Q. Gao, H.H. Tan, and C. Jagadish, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 263104 (2007)
- [54] R. L. Woo, R. Xiao, Y. Kobayashi, L. Gao, N. Goel, M. K. Hudait, T. E. Mallouk, and R. F. Hicks, *Nano Lett.* **8**, 4664 (2008)
- [55] D. Spirkoska, J. Arbiol, A. Gustafsson, S. Conesa-Boj, F. Glas, I. Zardo, M. Heigoldt, M.H. Gass, A.L. Bleloch, S. Estrade, M. Kaniber, J. Rossler, F. Peiro, J.R. Morante, G. Abstreiter, L. Samuelson, and A. Fontcuberta i Morral, *Phys. Rev. B* **80**, 245325 (2009)
- [56] J. Bao, D.C. Bell, F. Capasso, J.B. Wagner, T. Mårtensson, J. Trägårdh, and L. Samuelson, *Nano Lett.* **8**, 836 (2008)
- [57] C. Thelander, P. Caroff, S. Plissard, A.W. Dey, and K.A. Dick, *Nano Lett.* **11**, 2424 (2011)
- [58] M. T. Bjork, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg and L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1058 (2002)
- [59] N. Panev, A.I. Persson, N. Sköld, and N. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2238 (2003)
- [60] M. Jeppsson, K. A. Dick, J. B. Wagner, P. Caroff, K. Deppert, L. Samuelson, L. E. Wernersson, *J. Crystal Growth* **310**, 4115 (2008)
- [61] J. Bauer, V. Gottschalch, H. Paetzelt, G. Wagner, *J. Crystal Growth* **310**, 5106 (2008)
- [62] M. Paladugu, J. Zou, Y.N. Guo, X. Zhang, Y. Kim, H.J. Joyce, Q. Gao, H.H. Tan, and C. Jagadish, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 101911 (2008)
- [63] M. T. Bjork, C. Thelander, A. E. Hansen, L. E. Jensen, M. W. Larsson, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson, *Nano Lett.* **4**, 1621 (2004)
- [64] J. Wallentin, J.M. Persson, J.B. Wagner, L. Samuelson, K. Deppert, and M.T. Borgström, *Nano Lett.* **10**, 974 (2010)
- [65] M.S. Gudiksen, L.J. Lauhon, J. Wang, D.C. Smith, and C.M. Lieber, *Nature* **415**, 617 (2002)
- [66] E.D. Minot, F. Kelkensberg, M. van Kouwen, J. A. van Dam, L.P. Kouwenhoven, V. Zwiller, M.T. Borgström, O. Wunnicke, M.A. Verheijen, and E.P.A.M. Bakkers, *Nano Lett.* **7**, 367 (2007)
- [67] K.J. Vahala, *Nature* **424**, 839 (2003)
- [68] J. Heinrich, A. Huggenberger, T. Heindel, S. Reitzenstein, S. Höfling, L. Worschech, and A. Forchel, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 211117 (2010)
- [69] S.N. Dorenbos, H. Sasakura, M.P. van Kouwen, N. Akopian, S. Adachi, N. Namekata, M. Jo, J. Motohisa, Y. Kobayashi, K. Tomioka, T. Fukui, S. Inoue, H. Kumano, C.M. Natarajan, R.H. Hadfield, T. Zijlstra, T.M. Klapwijk, V. Zwiller, and I. Suemune, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 171106 (2010)

- [70] M. J. Tambe, S. K. Lim, M. J. Smith, L. F. Allard, and S. Gradecak, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 151917 (2008)
- [71] G. Zhang, K. Tateno, T. Sogawa, and H. Nakano, *Appl. Phys. Express* **1**, 064003 (2008)
- [72] D. Lucot, F. Jabeen, J.C. Harmand, G. Patriarche, R. Giraud, G. Faini, and D. Maily, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 142114 (2011)
- [73] H. Sakaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, L735 (1980)
- [74] K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara, K. Hiruma, and T. Fukui, *Nano Lett.* **10**, 1639 (2010)
- [75] C. Patrik T. Svensson, T. Mårtensson, J. Trägårdh, C. Larsson, M. Rask, D. Hessman, L. Samuelson, and J. Ohlsson, *Nanotechnology* **19**, 305201 (2008)
- [76] B. Hua, J. Motohisa, Y. Kobayashi, S. Hara, and T. Fukui, *Nano Lett.* **9**, 112 (2009)
- [77] L. Yang, J. Motohisa, T. Fukui, L.X. Jia, L. Zhang, M.M. Geng, P. Chen, and Y.L. Liu, *Opt. Express* **17**, 9337 (2009)
- [78] K. Tateno, G. Zhang, and H. Nakano, *Proc. of SPIE* **7224**, 72240E (2009)
- [79] K. Kawagushi, M.Heurlin, D. Lindgren, M.T. Borgstrom, M. Ek, and L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 131915 (2011)
- [80] 西脇達也 : 名古屋大学大学院工学研究科博士課程 博士学位論文 (2009)
- [81] V.I. Sokolov and F.S. Shilshiyann, *Sov. Phys. Solid State* **6**, 265 (1964)
- [82] D. E. Perea, J. E. Allen, S. J. May, B. W. Wessels, D. N. Seidman, and L. J. Lauhon, *Nano Lett.* **6**, 181 (2006)
- [83] A.G. Milnes, 「Deep Impurities in Semiconductors」 (Wiley-Interscience, New York, 1973)
- [84] S.M. Sze and J.C. Irvin, *Solid-State Electron.* **11**, 599 (1968)
- [85] S.M. Sze, 「Physics of Semiconductor Devices, 2nd edition」 , (John Wiley & Sons, New York, 1981)
- [86] W. Wei, X.Y. Bao, C. Soci, Y. Ding, Z.L. Wang, and D. Wang, *Nano Lett.* **9**, 2926 (2009)
- [87] M. Cantoro, G. Wang, H.C. Lin, A.V. Klekachev, O. Richard, H. Bender, T.G. Kim, F. Clemente, C. Adelmann, M.H. van der Veen, G. Brammertz, S. Degroote, M. Keys, M. Caymax, M.M. Heyns, and S.D. Gendt, *Phys. Stat. Sol. (a)* **208**, 129 (2011)
- [88] A. F. i Morral, C. Colombo, G. Abstreiter, J. Arbiol, J. R. Morante, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 063112 (2008)
- [89] V. Consonni, M. Knelangen, L. Geelhaar, A. Trampert, and H. Riechert, *Phys. Rev. B* **81**, 085310 (2010)
- [90] M. Knelangen, V. Consonni, A. Trampert, and H. Riechert, *Nanotechnology* **21**, 245705 (2010)
- [91] M. Mattila, T. Hakkarainen, H. Lipsanen, H. Jiang, and E.I. Kauppinen, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 063119 (2006)
- [92] B. Mandl, J. Stangl, T. Mårtensson, A. Mikkelsen, J. Eriksson, L.S. Karlsson, G. Bauer, L. Samuelson, and W. Seifert, *Nano Lett.* **6**, 1817 (2006)

- [93] R. Calarco, R.J. Meijers, R.K. Debnath, T. Stoica, E. Sutter, and H. Lüth, *Nano Lett.* **7**, 2248 (2007)
- [94] T. Stoica, E. Sutter, R.J. Meijers, R.K. Debnath, R. Calarco, H. Lüth, and D. Grutzmacher, *Small* **4**, 751 (2008)
- [95] K. D. Goodman, V.V. Protasenko, J.Verma, T.H. Kosel, H.G. Xing, and D. Jena, *J. Appl. Phys.* **109**, 084336 (2011)
- [96] H.P.T. Nguyen, S. Zhang, K. Cui, X. Han, S. Fatholouloumi, M. Couillard, G.A. Botton, and Z. Mi, *Nano Lett.* **11**, 1919 (2011)
- [97] S. Breuer, C. Pfüller, T. Flissikowski, O. Brandt, H.T. Grahn, L. Geelhaar, and H. Riechert, *Nano Lett.* **11**, 1276 (2011)
- [98] D. Spirkoska, G. Abstreiter, and A Fontcuberta i Morral, *Semicond. Sci. Technol.* **24**, 113001 (2009)
- [99] F. Jabeen, V. Grillo, S. Rubini, and F. Martelli, *Nanotechnology* **19**, 275711 (2008)
- [100] 市橋弘英 : 名古屋大学大学院工学研究科博士課程 修士学位論文 (2010)
- [101] C. Kallesøe, K. Mølhave, K.F. Larsen, D. Engstrøm, T.M. Hansen, P. Bøggild, T. Mårtensson, M. Borgström, and L. Samuelson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **28**, 21 (2010)

第2章 GaAs ナノワイヤの MBE 成長と評価方法

2.1 はじめに

MBE はベル研究所の Arthur と Cho が、1970 年に超高真空中の結晶成長法として、GaAs の成長の研究を始め、これを分子線エピタキシーと命名したことから始まった[1]。高真空を保ちながら結晶成長ができるために高純度の原料を用いれば、きわめて高純度、高品質のナノワイヤ結晶成長ができる。また、原料供給は分子線よりなされ、1 分子層ずつ成長するので、分子線をシャッターで制御することで急峻なヘテロ界面をもったものを得ることができる。そして、成長室が高真空であるために電子線を基板に入射し、回折強度や回折パターンを調べることで成長中に結晶表面の状態を知ることができる。特にナノワイヤの場合は基板に対して立体的に成長するため、電子線がナノワイヤの結晶を通りながら回折するので、ナノワイヤの結晶構造の情報が反映される。実際 Breuer らは金触媒による(111)シリコン基板上の GaAs ナノワイヤの MBE 成長中の結晶構造の変化を回折像から評価している[2]。成長初期段階では ZB の回折強度が WZ よりも強いが、成長が進むにつれて WZ の回折強度の方が強くなっていくことが分かる。TEM より ZB GaAs の上に WZ GaAs が形成されていることが確認できており、回折による分析結果と一致している。

ナノワイヤの評価方法はサイズや形状がバルクのそれとは異なるために、様々な工夫が必要となる。ナノワイヤの直径は数十～数百 nm であり、可視光を用いた光学顕微鏡では分解能が足りないため、きちんとした形状評価ができない。よって、波長をさらに小さくできる電子線が用いられている。ナノワイヤ1本の評価には、ナノワイヤをマーキングなどがついた基板にばらまいて場所を特定できるようにする必要がある。その一例として、ナノワイヤの光学特性評価の例を述べる。グリッドに InP ナノワイヤをばらまいて Ti(5nm)/Au(150nm)のホールパターン蒸着で放熱処理をし、CCD(Charge Coupled Device)カメラを用いてナノワイヤの PL 測定と場所特定を行い、TEM 観察をすることで同じナノワイヤの結晶性と光学特性を評価することができる[3]。また、ナノワイヤの電気特性の評価には、ばらまいたナノワイヤにリソグラフィ技術を用いて電極を形成する方法がしばしば用いられている[4]。

以上の背景をもとに、本章では無触媒 GaAs ナノワイヤ成長に用いられた MBE 装置とナノワイヤの成長方法を示し、ナノワイヤの形状評価や光学的・電気的特性の評価に用いられた様々な装置の詳細と原理について述べる。

2.2 分子線エピタキシー装置

無触媒 GaAs 系ナノワイヤの成長に用いた固体ソース MBE 成長装置について述べる。図 2.1 は本研究で用いた MBE 成長装置(エイコー・エンジニアリング、特別仕様)の構成である。成長室(MBE Chamber : MBE CH.)とプリベーク室(Pre-Heat Chamber : PRE. CH.)、基板導入室(Load Lock Chamber : LL. CH.)は、基板移送室(Transfer Chamber : TR. CH.)で接続した構成となっている。各室はゲートバルブで分離され、イオンゲージ(Ion Gauge : IG)で $10^{-2} \sim 10^{-8}$ Pa の真空度が表示され、運転時には常に $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Pa の高真空に保たれている。成長室はイオンポンプ(Ion Pump : IP)により定常運転時に高真空状態に保たれており、チタンサブリメーションポンプ(Titan Sublimation Pump : TSP)、液体窒素シュラウドにより、成長時の実効的な真空度を上げることが可能となっている。また、ドライポンプ(Dry Pump : DP)とターボ分子ポンプ(Turbo Molecular Pump : TMP)がついており、大気圧に戻した成長室を効率よく荒引きできるようになっている。液体窒素シュラウドに液体窒素を充し、イオンポンプ、チタンサブリメーションポンプを運転したとき、成長室の真空度は 10^{-8} Pa に達する。また四重極型質量分析計(Quadrupole Mass Spectrometer : QMS)により、成長室内の不純物原子の測定が可能である。基板導入室はターボ分子ポンプ、ロータリーポンプ(Rotary Pump : RP)を搭載し、装置立ち上げ後における真空槽全体のベーキング時の負荷に耐え、高速性を重視した構成となっている。プリベーク室は基板導入室のポンプ構成に加え、チタンサブリメーションポンプと液体窒素シュラウドが装備され、成長前加熱処理時の真空引きの効率を上げる設備になっている。

MBE 装置の成長室の基本構成は基板結晶と基板表面に対して 65° の角度で対向する 8 本の分子線源からなる。8 本のうち、Ga、In、Al、Be、Si が各 1 本ずつ、As₄ が 2 本、残りの 1 本は水素クラッキングセルである。分子線源は蒸発原料を入れるるつぼとその加熱機構、および分子線を制御するシャッターによって構成されている。この分子線源はクヌードセンセル(Knudsen Cell : K-cell)と呼ばれている[5]。理想的なクヌードセンセルはセル内部が熱平衡状態にあり、開口部の大きさがセル内部の蒸発原料の表面積や、ガス分子の平均自由行程に比べて十分小さく、かつ開口部の厚さが無視できるほど小さくなければならない。この場合、開口部から単位時間あたりに外部に放出される分子数 I_e は

$$I_e = 4.68 \times 10^{24} \frac{Pa}{\sqrt{MT}} (s^{-1}) \quad (2.1)$$

で表される。ここで M はガス分子の分子量、 T はセル温度、 a は開口部の面積、 P はセル内部の平衡蒸気圧(Pa)である。基板結晶が開口部の正面 r (cm) の距離にある場合、基板表面の中心に単位面積あたり毎秒入射する分子数 J は次式で表される。

$$J = 4.68 \times 10^{24} \frac{Pa}{\pi^2 \sqrt{MT}} (s^{-1} \cdot cm^{-2}) \quad (2.2)$$

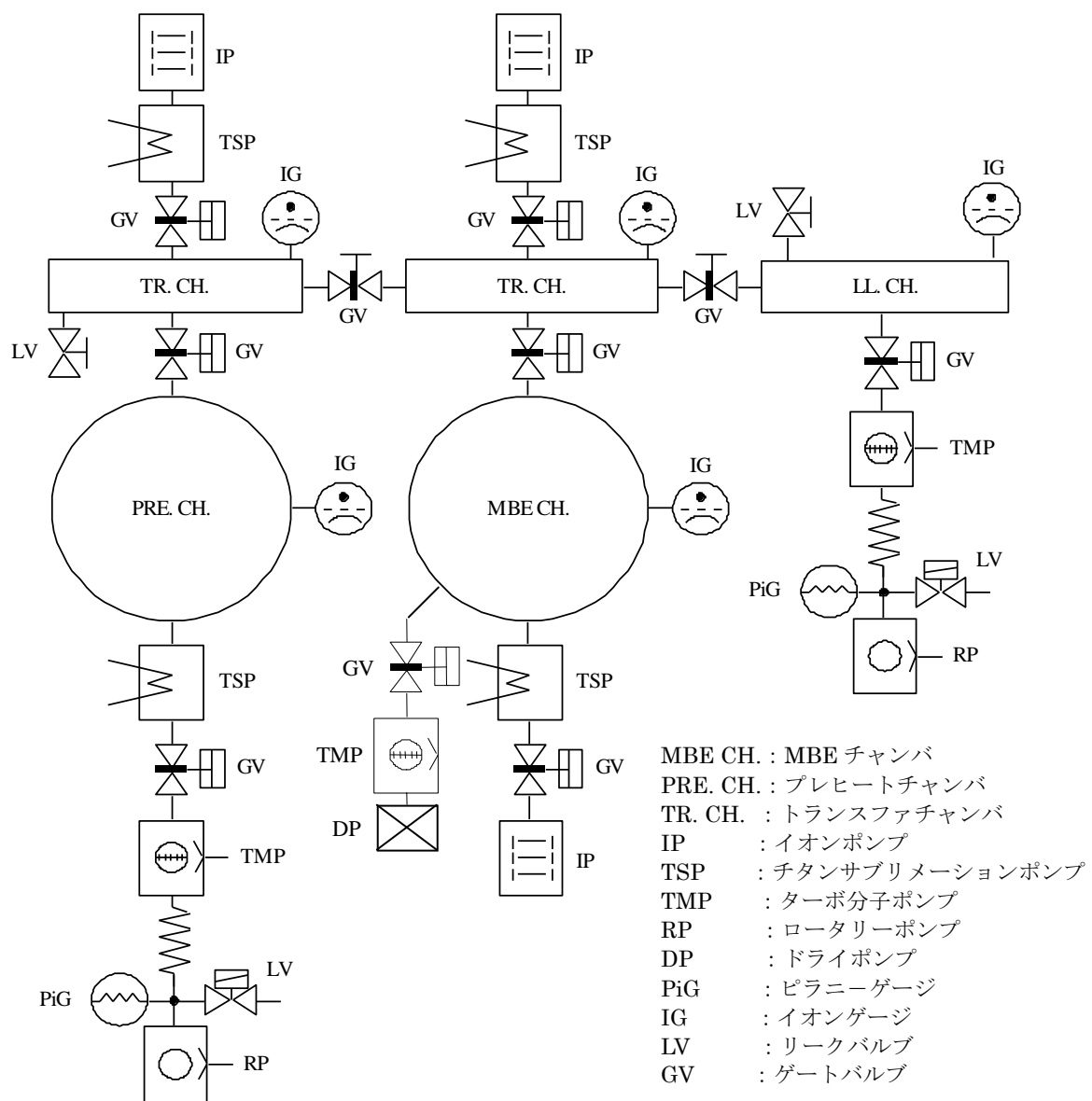


図 2.1 MBE 成長装置(エイコー・エンジニアリング、特別仕様)の構成

これによって温度 T における平衡蒸気圧がわかれば、基板上の分子線強度を決定することができる[6]。つまりセル温度によって分子線強度を制御することができる。

基板ホルダーに固定された成長基板は、成長時に任意の速度で回転させることができ、分子線を試料に対して平均して均一に照射することができる。基板の加熱はヒーターの輻射熱により行っており、基板温度は基板ホルダーの裏側に接した熱電対の指示温度により PID 制御される。この温度はホルダーと熱電対との接触の加減、ホルダーの種類等により基板表面の温度と異なり、補正を行う必要がある。温度の補正は成長時の昇温の際に GaAs 基板表面の酸化膜が昇華する温度によって行った。また、本装置では反射高エネルギー電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED)により、15 kV の加速電子ビームを基板表面に $1\sim 2^\circ$ で入射させ、回折された電子ビームを蛍光スクリーンに投影して RHEED 振動及び RHEED パターンによる成長速度、結晶の表面状態、ナノワイヤ成長を観察しながら成長を行った。

次に無触媒 GaAs ナノワイヤの成長方法について述べる。ナノワイヤ成長に用いた基板はアンチモンでドーピングされた低抵抗の n 型(111)シリコンである。まず、ダイシング装置を用いて図 2.2 のように基板を $4\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ の大きさに切る。このように切ると基板が[1-10]方向に劈開しやすくなるので、断面観察が容易になる。そして、ダイシングを行う際に付着された接着剤を除くためにプロパノールで 5 分、油脂などの不純物を除くためにアセトンで 3 分、アセトンを除去するためにメタノールで 3 分それぞれ超音波洗浄器を用いて行った。シリコン酸化膜をエッチングするためのフッ酸処理は行わないため、シリコン基板の表面には数 nm 程度の化学酸化膜(Chemical Oxide)が形成されていると思われる[7]。

前処理したシリコン基板をホットプレートによって 240°C で温められたホルダー上に In を用いて貼り付けた。なお、成長中におけるホルダーの温度や GaAs レイヤーの成長レートを測るための Semi Insulator (001) GaAs リファレンス基板は、まず、アルカリ性酸化膜除去剤(セミコクリーン)で 1 分間洗浄を行い、脱イオン水洗浄を 1 分間行った後、シリコン基板と同様にホルダーの中心部へ貼り付けた。リファレンス基板と基板が貼り付けられたホル

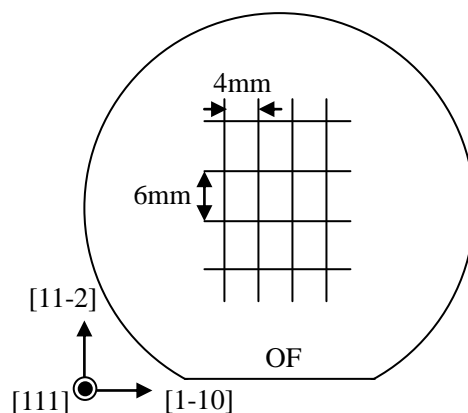


図 2.2 (111)シリコンウェハーのダイシングの例

ダーは、基板導入室で 10^{-6} Pa に達するまで真空引きを行った後、試料表面の付着不純物を除くためにプリベーク室へ移送して 200°C でベーキングを行った。その後成長室で Al、Ga、In、As のフラックスをマニピュレーターについているイオンゲージ(Beam Flux Monitor : BFM)を用いて各々測定し、プリベーク室の真空度が 10^{-7} Pa になってから、試料を成長室に移す。

成長室に移された試料を成長温度まで昇温させる際に、試料の温度が 300°C に達したあとリファレンス基板からの As の脱離を防ぐために、As を供給する。また、面内において均一に成長させるために、ホルダーを 6 rpm の速度で回転させる。RHEED パターンにより GaAs 基板表面の酸化膜の昇華を確認した後、その温度を 520°C と基準にして成長温度を設定し、Al、Ga、In、Si を供給する。決められた成長時間が過ぎた後、Al、Ga、In、Si の供給を中止し、脱離を防ぐために As だけ供給する。なお、必要な時は GaAs リファレンス基板の成長レートを RHEED の振動回数と時間を測定して行う。そして、ホルダーの温度を下げ、 300°C になるまで As を供給し続ける。成長した GaAs ナノワイヤの長さは約 $0.2 \sim 35 \mu\text{m}$ 、直径は約 $10 \sim 200 \text{ nm}$ であり、GaAs ナノワイヤの密度は約 $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ である。

2.3 評価方法

2.3.1 電子顕微鏡

本研究では、GaAs ナノワイヤのサイズや構造を評価するために、日立製の高分解能電界放出型走査電子顕微鏡(S-5200)を用いた。 $0.5 \sim 30 \text{ keV}$ で加速された電子ビームを試料に入射させ、試料を構成する原子の外殻電子から弾き飛ばされた2次電子(Secondary Electron : SE)を検出して試料の表面状態を観察することができる。また、試料の原子と衝突し、弾性散乱した反射電子(Back Scattered Electron : BSE)を検出して試料の組成の違いをみることができる。分解能は加速電圧 30 keV に対し 0.5 nm である。これはサイズの評価に用いる数十ナノメートルの直径を持つナノワイヤに対して十分な分解能である。ナノワイヤの直径および長さを測るためにはSE信号を用いた。また、ナノワイヤの長さ方向における直径の変化を調べるために倍率を10万倍まで拡大し、ナノワイヤの先端から下部までに一定の距離ずつイメージシフトを行い、各々のSEM像を撮った。そしてWindowsのペイントを用いてSEM像をつなぎ合わせ、一定の高さごとのナノワイヤの直径を計測した。このとき倍率が10万倍の場合だと1ピクセル = 1 nm となる。一方、GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ コア・シェルナノワイヤなどのヘテロ構造を評価するにはBSE信号を用いた。反射電子の散乱能は電子が感じる原子の静電ポテンシャルに依存するため、重い元素ほど電子の散乱因子が大きくなり、明るいコントラストが得られる[8]。したがって、GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ コア・シェルナノワイヤの断面のBSE信号を検出すれば、シェルの $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ よりもコアのGaAsの方がより大き

な BSE 信号が得られ、ナノワイヤのヘテロ構造を評価することができる。しかし、BSE 信号を検出しやすくするためには加速電圧を 1~2 keV(分解能 1.8 nm)と低くする必要があるため、サイズを同時に精度よく評価することはできない。よって、ナノワイヤを BSE 信号で評価するには SE 信号による評価も同時に行った。また、S-5200 は 30 keV の電子を透過させることによって走査型透過電子顕微像(Scanning Transmission Electron Microscope : STEM)を観察することができる。Cu グリッドに貼り付けられたカーボンフィルムの上に GaAs ナノワイヤをばら撒いて STEM 観察を行った。STEM は上記のように最高分解能が 30 keV で 0.5 nm であるため、一般の結晶の原子間隔(GaAs では 0.283 nm)までは至らない。しかし、結晶構造や材料によってコントラストが異なるので、ナノワイヤに積層欠陥や双晶面の有無およびヘテロ構造を評価することができる。そして、GaAs ナノワイヤの結晶構造をより明確に評価するために、より高い加速電圧 200 keV、分解能 0.2 nm の透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM)を用いた。

2.3.2 エネルギー分散型 X 線分析

ナノワイヤの成分分析やヘテロ構造の解析を行うために用いたエネルギー分散型 X 線分析(Energy Dispersive X-ray spectroscopy : EDX)装置について説明する。試料に電子線を入射すると、SE や BSE の他に X 線が発生する。この X 線は連続 X 線と特性 X 線の 2 種類存在する。連続 X 線は入射電子が試料の原子核と相互作用によってその運動エネルギーの一部が X 線光量子に変わることによって発生するものであり、試料の材質には無関係である。入射電子の一部は試料の原子の内殻電子(K, L, M...)と相互作用して内殻電子を弾き飛ばすと、その内殻に空位ができ、より高い準位の電子がその空位に遷移する。このとき準位のエネルギー差に相当する波長をもつ電磁波が放出され、これを特性 X 線と呼んでいる[9]。特性 X 線のエネルギーは原子ごとに違うので、この X 線を検出することによって試料の元素成分を分析することができる。L 殻の電子が K 殻に落ちる場合を K_{α} 特性 X 線、M 殻の電子が K 殻に落ちる場合を K_{β} 特性 X 線と呼ぶ。本研究で用いた EDX 装置は S-5200 に取り付けられており、STEM と同時に観察できるようになっている。特性 X 線は液体窒素の温度まで冷却された検出器の先端に装着されているシリコンフォトダイオードに集められる。この素子で 1 個の電子・正孔対を作るのに必要なエネルギーは 3.8 eV となっており、特性 X 線のエネルギーをこの値で割ることで算出される電子・正孔対の数で元素を判別する。ナノワイヤの混晶の組成を分析するために点分析を、ナノワイヤのヘテロ構造を分析するためにラインプロファイルとマッピングを各々用いた。

2.3.3 フォトルミネッセンス

本研究では GaAs ナノワイヤの発光スペクトルと $Al_xGa_{1-x}As$ マイクロワイヤのウィスパリ

ング・ギャラリー・モード測定と光注入による発振を観察するために顕微フォトルミネセンス(Micro Photoluminescence : μ -PL)を行った。測定系を図 2.3 に示す。まず、GaAs 系からのルミネッセンス発光の取り出し効率を上げるために、 SiO_2 をスパッタリングしたシリコン基板にナノワイヤをばら撒いて測定用の試料を用意した。励起光源にはアルゴンイオンレーザ(514.5nm, 2W)を用い、ND フィルターにて励起強度の調節を行った。レーザは波長 514 nm で反射率 6% であるビームスプリッターを通った後、作動距離 17 mm の対物レンズに入り、デュアーの中で液体窒素温度まで冷却されている試料に入射する。ルミネッセンスはこの対物レンズで集光されて平行光になった後、波長 680 nm 以下をカットするローパスフィルターを通り、必要に応じて偏光子を経由してレンズで集光され、分光器に入る。スペクトルは液体窒素冷却の CCD カメラによって測定した。対物レンズによって絞られたビーム径はナイフエッジ測定の結果、約 $50\mu\text{m}$ であることが分かった。したがって、この測定系では $50\mu\text{m}$ の空間分解能を持つ PL 測定が可能であると期待される。

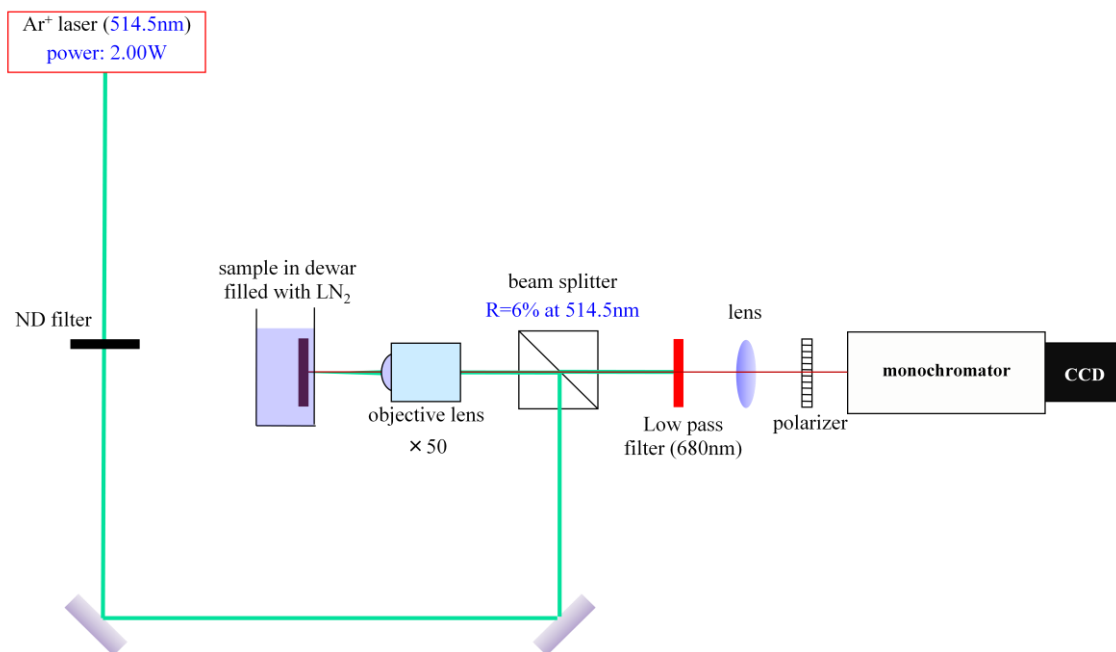


図 2.3 ナノワイヤの光学特性評価に用いられた μ -PL 測定系

2.3.4 カソードルミネッセンス

本研究では $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ コア・シェルナノワイヤの Al 組成およびシェル層の中の量子井戸の幅、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤにおけるウィスパーリング・ギャラリー・モードを測定するために電子線励起による試料からの発光(Cathode Luminescence : CL)を用いて評価を行った。測定の前ではナノワイヤを SiO_2 (100nm)/シリコン基板上にばら撒いた。結晶の熱振動

の影響を避けるため、液体ヘリウム冷却により、温度 4.2K で測定を行った。ナノワイヤの場所の特定には日立製電界放出型走査電子顕微鏡(S-4300)を用いて行った。S-4300 は加速電圧 1 keV で 5 nm、15 keV で 1.5 nm の分解能を持っており、実際に用いた加速電圧 10 keV では太さ約 200 nm 以上のコア・シェルナノワイヤに対して十分な分解能が得られる。CL スペクトル測定には S-4300 に付いている Gatan 製 MonoCL を用いた。砒化アルミニウム (AlAs) の格子定数(5.6605 Å)は GaAs のそれ(5.6533 Å)とほぼ一致しており、歪み効果を考える必要がないので、シェル層の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の Al 組成の算出は、測定したスペクトルからピークの波長 λ (nm)を

$$E(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda} \quad (2.3)$$

式を用いてエネルギー(eV)に換算し、低温における組成 x とエネルギーの関係式

$$E_g(\text{eV}) = 1.519 + 1.247x \quad (2.4)$$

を用いて Al 組成を算出した[10]。ただし、 E_g は $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ のバンドギャップエネルギーである。また、シェル層中の量子井戸の幅は有限ポテンシャルの壁の井戸に閉じ込められた電子のシュレーディンガー方程式を解いて得られる方程式

$$a = \frac{2}{k} \text{Tan}^{-1} \left[\sqrt{\frac{2m^*V_0}{\hbar^2 k^2} - 1} \right] \quad (2.5)$$

を用いて算出した[11]。ただし、 $k = \sqrt{2m^*E}/\hbar$ は電子の波数、 E は電子のエネルギー、 a は井戸幅、 m^* は電子の有効質量、 V_0 はポテンシャル壁の高さである。また、ナノワイヤの位置における Al 組成の分布および量子井戸幅を調べるために、CL 像と電子線を絞って点分析を行った。特に GaAs の点分析は、励起したところから約 500nm 程度キャリアが拡散していくので、約 500nm ごとにナノワイヤを励起させ、スペクトルを測定した。

2.3.5 ラマン分光

この節ではナノワイヤの結晶評価によく用いられているラマン測定について述べる[12]。ある物質に可視光(入射光)を照射すると、光の振動と物質内部の振動が相互作用することによって、物質から出る光(散乱光)の振動が入射光と異なる現象が起こる。この入射光の振動の違いは、物質の種類によって異なる。したがって、振動の違いで物質の種類が分かることになる。この方法をラマン分光と言い、1920 年頃にインドの物理学者ラマン (Chandrasekhara Venkata Raman) によってはじめて実施された。特にある物質がシリコンや GaAs といった半導体結晶の場合、結晶の内部状態によって様々なモードのフォノン (phonon) が表れる。したがって、ラマン分光を行うことで半導体結晶品質、結晶構造、種類

や不純物によるキャリアの濃度などの評価が可能となる。今 2 つの結晶内の電子のエネルギー準位 E_a 、 E_b ($E_a < E_b$) を考える。また、光の量子論において振動数 ν の光はアインシュタイン(Einstein)の関係式 $E = h\nu$ で与えられるエネルギー E を持つ光子と考える。ただし、 h はプランク定数である。ラマン散乱ではストークス散乱とアンチストークス散乱の 2 つの過程が存在している。ストークス散乱は入射光のエネルギーの一部を結晶内に与える過程である。アンチストークス散乱は逆に入射光によって結晶内のエネルギーの一部が奪われる過程である。ストークス散乱においては散乱前後でエネルギー保存則

$$h\Delta\nu = E_b - E_a \quad (2.6)$$

が成り立つ。ここで $h\Delta\nu$ は入射光と散乱光のエネルギーの差であり、ラマンシフトと呼ぶ。ラマンシフトを観測すれば、結晶内の電子のエネルギー準位差が分かるのである。例えば、 E_b を伝導帯エネルギー準位、 E_a を伝導帯よりも 1 個のフォノンエネルギー分だけ低いエネルギー準位だとしよう。ストークス過程では入射光が結晶にエネルギーを与えることになるので、ラマンシフトが $E_b - E_a$ 、すなわちフォノンのエネルギーと一致するときに強い散乱光が得られる。一般的にラマン分光では 横軸をラマンシフト、縦軸を散乱光の強度にしたラマンスペクトルを用いて結晶の評価を行っている。結晶内部の電子はできるだけ低いエネルギーになって安定しようとしているので、外からエネルギーをもらうストークス散乱光がアンチストークス散乱光よりも強度が強い。よって、ラマンスペクトルはほとんどストークス散乱光をみることになる。

ラマン分光を用いれば、半導体結晶内部のキャリア濃度を評価することができる。一般に、半導体結晶のキャリア濃度を得るにはホール測定がよく用いられているが、このような方法では試料が平面である必要がある。しかし、ラマン測定は試料の形に制限がないため、半導体ナノワイヤのような 1 次元構造においてもキャリア濃度の評価が可能だと思われる。ラマン分光によるキャリア濃度の評価の原理はプラズモン-縦光学フォノン結合モード(Plasmon LO-phonon coupling mode)である。導体内の自由電子の集団振動を量子化したも

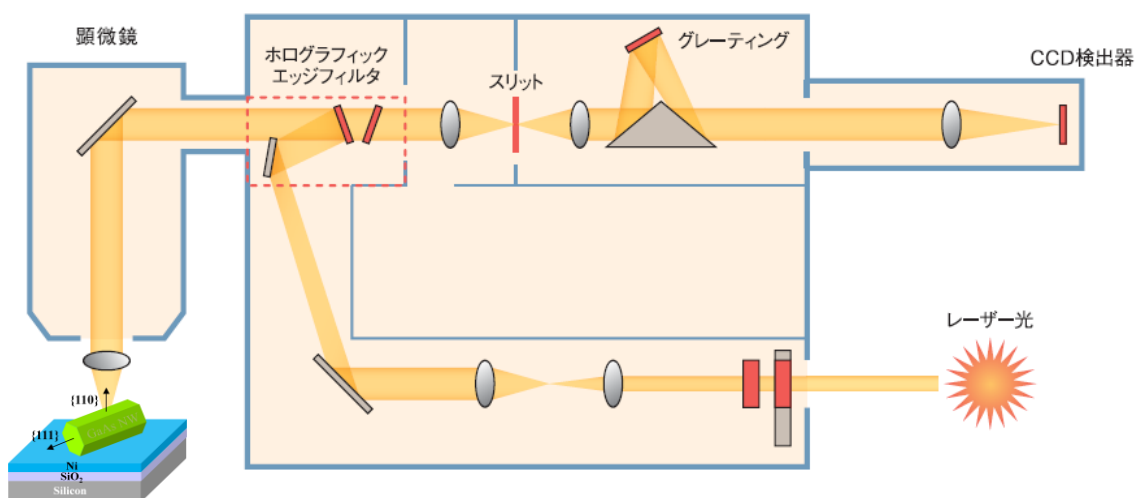


図 2.4 マイクロラマン測定系(inVia raman microscope, RENISHAW) [15]

のをプラズモンという。半導体結晶におけるプラズモンはその振動数が格子振動に近いために、縦光学フォノンと結合して新しい振動をつくる。プラズモンの振動数はキャリア濃度によって変わるので、縦光学フォノンと結合する振動数も変わることになる。この現象を考慮してラマンスペクトルで測定すれば、キャリア濃度によって変わる結合振動数に相当するラマンシフトに強い散乱光の強度が得られるので、フィッティング式でキャリア濃度が評価できる。実際に、n 型と p 型 GaAs を用いてラマン測定を行うことにより、キャリア濃度を評価した例が報告されている[13,14]。

本研究で用いたマイクロラマン(μ -Raman)測定装置は inVia raman microscope(RENISHAW)である。図 2.4 に測定系を示す。ナノワイヤは Ni/SiO₂/シリコン基板上にばら撒いた。励起光源は半導体レーザー(532nm)を用い、ナノワイヤに対して垂直に入射させ、後方散乱された光をエッジフィルタに通し、レイリー散乱をカットしてモノクロメーター(回折格子 1800 本/mm)に入る。ラマンスペクトルは CCD 検出器によって測定される。装置には光学顕微鏡が搭載されており、位置を確認しながら測定できるようになっている。ナノワイヤに当てられるビーム径は約 1 μm であり、空間分解能は 1 μm となる。スペクトル測定可能範囲は 100 ~ 4000 cm^{-1} であり、波数分解能は 1 cm^{-1} である。全ての測定は室温で行った。

2.3.6 超微細加工装置

ナノワイヤの電気特性を評価するための配線を形成するために、超微細加工技術がしばしば用いられている。以下に、本研究で用いた超微細加工装置の概要を説明する。荷電ビームを用いる超微細パターンの形成法の中で、もっとも代表的なものが電子ビーム露光法(Electron Beam Lithography : EBL)である。電子ビーム露光法は、5 nm 程度に集束した電子ビームを用いてポリメタクリル酸メチル樹脂(Poly Methyl Methacrylate : PMMA)等の感光剤を直接描画・露光するものである。本研究ではマイクロメートルオーダーでの加工が可能なフォトリソグラフィ(Photolithography)とナノメートルオーダーまで加工が可能な電子線描画装置を用いてナノワイヤの配線を行う。

本研究で用いた電子線描画装置の概略を図 2.5 に示す。また、性能仕様を表 2.1 に示す。本装置は、超高真空、高輝度熱電放射型酸化ジルコニウム/タンゲステン(ZrO/W)電子源を用いて、加速電圧 100 kV の電子ビーム、ベクタスキャン偏光方式によるステップ&リピート型ステージ移動機構をもつ描画装置である。熱放射型電子源は 1800 K で動作しており、電界型電子源に比べて動作真空度の許容度が広い、電流密度が 1 桁大きい、必要な電界強度が小さい、電子線が長時間安定に維持できるなどの利点がある。装置の構成は走査型電子顕微鏡のそれとほぼ同一である。異なる点は、不要時に電子線を試料に当てないようにするためのブランキング電極があることと、ラスタースキャン以外に外部入力により任意のビーム走査(ベクタスキャン)ができることである。ブランキングに必要な機能は十分速く(1 μsec 以下)ビームの ON/OFF を行えることと、OFF 時の漏れ電流が十分小さいことである。

実際には静電偏光あるいは磁場偏光によってビームをその通路から大きく曲げてしまうことによってブランキングがかけられる[16]。配線を描画する際にはフィールド間をつなぎ合わせる必要があるので、ステージ移動を精巧に行う必要がある。そのために、レーザ干渉計によってステージを動かしている[17]。He-Ne レーザ(633nm)ヘッドから放出されたレーザ光はスプリッタに 50%ずつ分けられ、各々X、Y 軸用の測長光になる。そして、干渉計(Interferometer)でさらに分けられ、1 つはステージについているミラーへ、もう 1 つはリファレンス光として用いられる。干渉計では分解能を上げるために、垂直/水平偏向光の 2 回ドップラーシフトを用いている。

表 2.1 電子線描画装置の仕様

電子銃	ZrO/W
描画方式	ベクタスキャン、ステップ&リピート
加速電圧	100kV
最小ビーム径	3-8nm
試料電流	320pA
最大描画範囲	200 μ m 角
描画単位	4nm
接合精度(2 σ)	0.1 μ m
重ね合わせ精度	0.1 μ m
クロックタイム	0.24 μ sec
試料サイズ	最大 4 インチ
試料室到達圧力(torr)	4×10^{-10}

2.3.7 半導体パラメータアナライザー

ナノワイヤの I-V 特性などを測定するために、半導体パラメーターアナライザー(Agilent Technologies 4155C)を用いた。この装置には 4 つの電流源(Source Monitor Unit : SMU)、2 つの電圧計(Voltage Monitor Unit : VMU)、2 つの電圧源(Voltage Source Unit : VSU)があり、パソコンを用いて制御と測定を行う。電流源の最小分解能は 10 fA であり、ナノサイズの電流測定において十分な分解能を示している。電圧計の分解能は 0.2 μ V である。また、電極に接続するためにはプローバを用いた。液体窒素温度での測定を行う時はクライオスタット(Optistat-DN, Oxford)に試料をセットし、ロータリーポンプとターボ分子ポンプで 10^{-5} Torr まで真空引きした後、コネクターを用いて測定装置につなげた。なお、温度コントローラーにも接続し、77~300 K 間の温度で各々測定を行う。

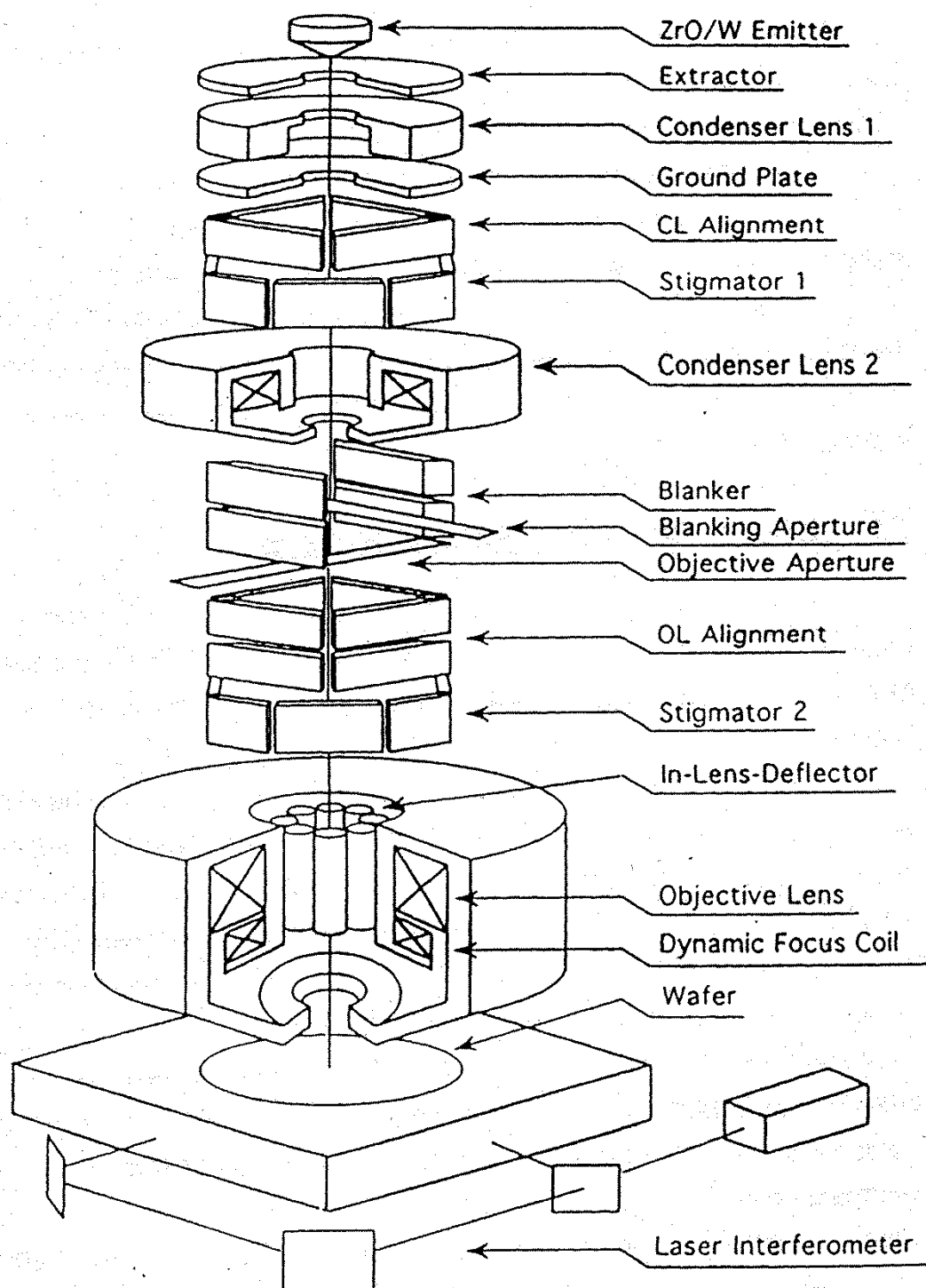


图 2.5 电子线描画装置

2.4 まとめ

本章では、本研究における無触媒 GaAs ナノワイヤの成長方法とその評価方法について述べた。2.2 節では無触媒 GaAs ナノワイヤの成長で用いた MBE 結晶成長装置の構成とナノワイヤの成長方法について詳しく説明した。2.3 節では成長したナノワイヤの評価原理と方法について説明した。本研究では以下のような実験装置を用いることになる。ナノワイヤの形状は SEM、ナノワイヤの結晶性は STEM と TEM を用いる。ナノワイヤの混晶の組成とヘテロ構造の分析のためには EDX 装置を用いる。ナノワイヤの光学特性にはフォトルミネッセンスとカソードルミネッセンスを用いる。フォノンでナノワイヤの結晶情報を簡単に調べられるマイクロラマン装置も用いる。ナノワイヤに配線を施し、電気特性を評価するために電子線描画装置と半導体パラメーターアナライザーを用いる。

参考文献

- [1] A.Y. Cho and J.R. Arthur, Prog. Solid State Chem. **10**, 157 (1975)
- [2] S. Breuer, M. Hilse, A. Trampert, L. Geelhaar, and H. Riechert, Phys. Rev. B **82**, 075406 (2010)
- [3] J. Bao, D.C. Bell, F. Capasso, J.B. Wagner, T. Mårtensson, J. Trägårdh, and L. Samuelson, Nano Lett. **8**, 836 (2008)
- [4] J. Noborisaka, T. Sato, J. Motohisa, S. Hara, K. Tomioka, and T. Fukui, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 7562 (2007)
- [5] M. Knudsen, Ann. Pysik **47**, 697 (1915)
- [6] 堀越佳治「III-V 族化合物半導体」赤崎勇編 p.93, 培風館 (1994)
- [7] M. Chemla, D. Levy, S. Petitdidier, F. Rouelle, and S. Zanna, Electrochemistry **72**, 238 (2004)
- [8] 日本表面科学学会：「ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡」(丸善, 2004)
- [9] 日本表面科学学会：「透過型電子顕微鏡」(丸善, 2004)
- [10] S. Adachi, J. Appl. Phys. **58**, R1 (1985)
- [11] J. H. Davis：「The Physics of Low-Dimensional Semiconductors」(Cambridge Univ. Press, 1998)
- [12] 濱口宏夫, 平川暁子編：日本分光学会測定法シリーズ 17「ラマン分光法」, 学会出版センター (1988)
- [13] A. Mooradian and G.B. Wright, Phys. Rev. Lett. **16**, 999 (1966)
- [14] D. Olego and M. Cardona, Solid State Commun. **32**, 375 (1979)
- [15] <http://www.renishaw.jp/jp/invia-raman-microscope--6260>
- [16] 佐藤明夫：名古屋大学大学院工学研究科博士課程(前期課程) 修士学位論文 (2002)
- [17] R.K. Heilmann, P.T. Konkola, C.G. Chen, and M.L. Schattenburg, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 3278 (2000)

第3章 無触媒 GaAs ナノワイヤの成長メカニズム

3.1 はじめに

1 章では無触媒ナノワイヤの様々な成長法とその特徴について述べた。その中で本研究では Ga 液滴で MBE-VLS 成長する GaAs ナノワイヤについて考える。(-1-1-1)B GaAs 基板に Ga 液滴で成長する GaAs ナノワイヤの成長速度は Ga フラックスによらず、As フラックスによってのみ変化し、ナノワイヤの先端に Ga 液滴が存在するのが特徴である[1]。しかし、このようなナノワイヤをシリコン基板上に成長させると、条件によって 2 種類のナノワイヤが得られる[2]。すなわち、レイヤーの成長レートの飽和を用いた実質的な V/III 比を変えながら GaAs ナノワイヤを成長させると、V/III 比 < 1 ではナノワイヤの成長速度が As フラックスで変化し、Ga 液滴によって VLS 成長する GaAs ナノワイヤが得られる。しかし、V/III 比 > 1 では急激にナノワイヤの成長速度が減り、As フラックスにほとんど変化しなくなる傾向がみられる。後者のタイプのナノワイヤは、RF-MBE 成長において、N リッチで GaN が 3 次元成長しやすいという同じ傾向であり、選択成長によるものだと考えられている[3]。本研究ではこの 2 種類のうち、Ga 液滴によって成長する GaAs ナノワイヤにのみ着目することにする。

シリコン上でナノワイヤを成長することで貫通転位の形成を防ぐことはできた。しかし、1 章で説明したように、ナノワイヤが成長する際に双晶や積層欠陥などの欠陥が現れ、ナノワイヤの光学的(励起強度)・電気的特性(抵抗率)の低下を起こす。シリコン上に高性能の光デバイスを作製するためにも、ナノワイヤの結晶性に関する研究は重要である。

以上の背景から本章では OEIC などの応用のために、シリコン基板上に無触媒で成長する GaAs ナノワイヤの成長メカニズムについて議論する。まず、初期成長はどのように行われ、原料のフラックス及び成長時間によってナノワイヤがどのように形を変化させるのかについて述べる。また、成長中断がナノワイヤ先端にある Ga 液滴に及ぼす影響について議論する。そして、ナノワイヤの成長速度を変え、ナノワイヤの結晶性がどのように変わるのかについて気相、触媒、結晶の 3 つの境界(Three Phase Boundary : TPB)から現れる成長核モデルで議論する。

3.2 GaAs ナノワイヤの初期成長

本節では無触媒で成長する GaAs ナノワイヤの初期成長メカニズムについて議論する。まず、典型的な GaAs ナノワイヤの成長について説明する。GaAs ナノワイヤは成長温度 550 ~ 590°C、Ga フラックス 10^{-7} torr、As フラックス 10^{-5} torr で成長を行う。一般的に成長した GaAs ナノワイヤの SEM 像を図 3.1 に示す。長さは約 10 μm 、直径は約 60 nm である。また、ナノワイヤの断面は六角形であり、(111)シリコン基板の面方向からナノワイヤのサイドファセットが{110}であることを確認した[4]。断面が六角形なので、以下 GaAs ナノワイヤの直径は<11-2>方向からみた直径として定義する。先端に Ga 液滴が残っているのを確かめるために、As フラックスを減らして GaAs ナノワイヤを成長させ、EDX で元素分析を行った。まず、GaAs ナノワイヤの成長温度 580°Cにし、Ga フラックス 3.0×10^{-7} torr、ナノワイヤの直径を大きくして先端の Ga 液滴を見やすくするために通常の GaAs 結晶の成長よりも低い As フラックス 2.0×10^{-6} torr で 830 秒間成長した。成長したナノワイヤの TEM 像、STEM 像と長さ方向にラインプロファイル及び点分析を行ったものが図 3.2 である。TEM 像から GaAs ナノワイヤの長さは約 400 nm、直径は約 100 nm であることが分かる。そして、ナノワイヤの先端に液滴のようなものがみられる。ラインプロファイルと点分析の結果、GaAs ナノワイヤ部分では Ga と As からの特性 X 線が検出されたが、先端の部分は殆ど Ga しか検出されなかった。また、点分析でカーボンや Cu が検出されているのは試料台によるものである。これらの事実から GaAs ナノワイヤの先端には Ga 液滴が形成されていることが確認できた。したがって、無触媒成長においては(111)シリコン基板に形成される Ga 液滴によって GaAs ナノワイヤが VLS 成長するということになる。そして、ナノワイヤの先端には Ga しか検出されなかったので、Ga 液滴に As が取り込まれると直ちに GaAs 結晶化することになり、MBE-VLS 成長は As 律速であることが分かる。

次に無触媒で(111)Si 基板に垂直な GaAs ナノワイヤが成長する原因について考察を行う。ナノワイヤの初期成長についての実験を行った。まず、有機洗浄した(111)シリコン基板表

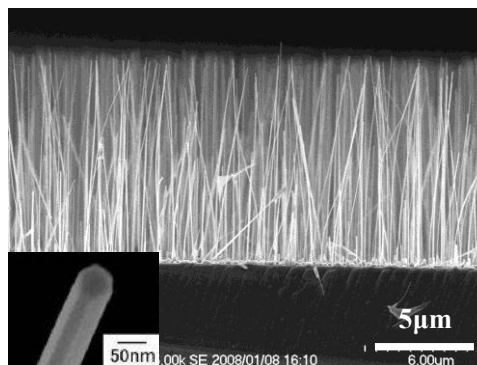


図 3.1 (111)シリコン基板上に無触媒で成長した GaAs ナノワイヤの SEM 像

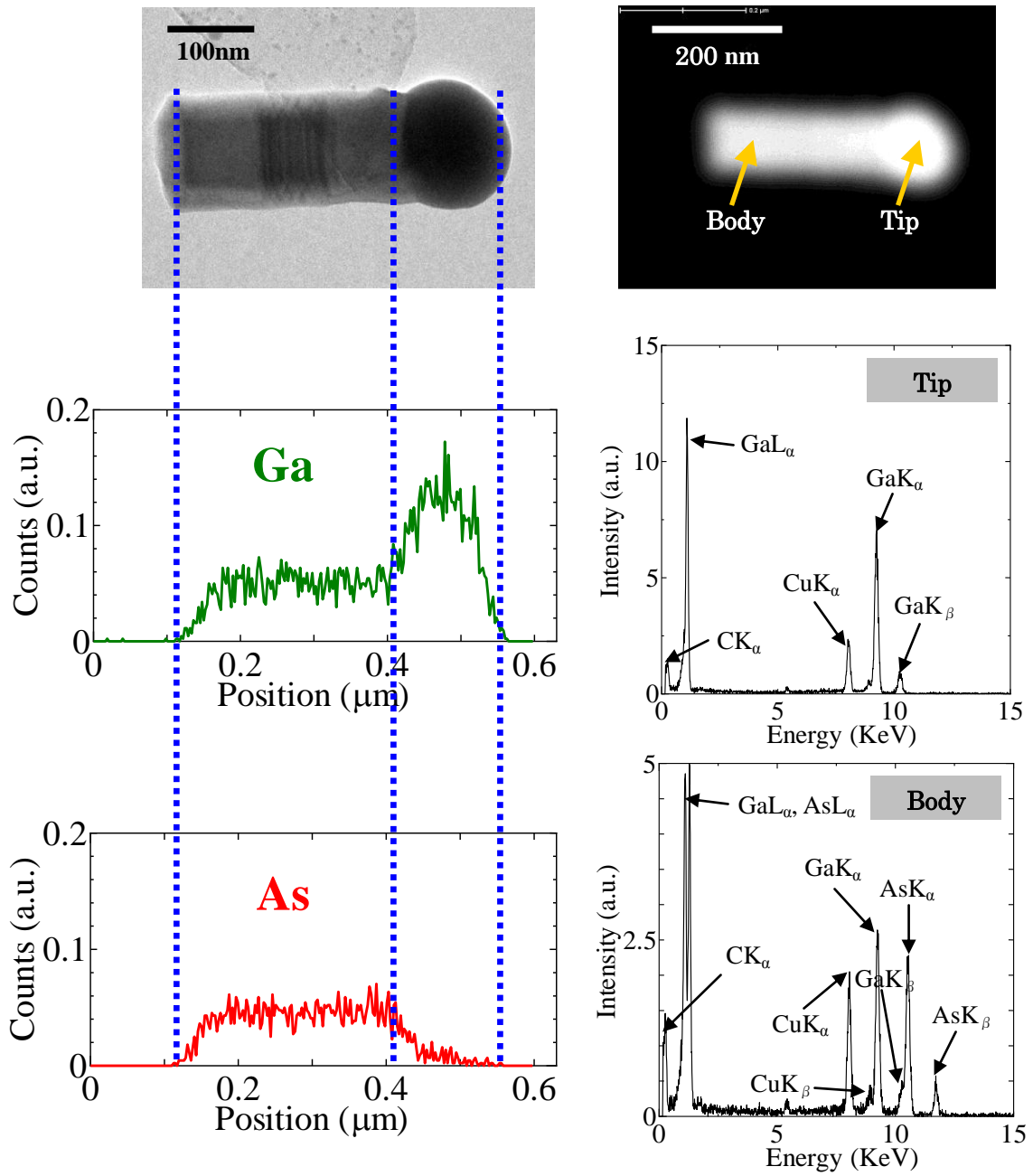
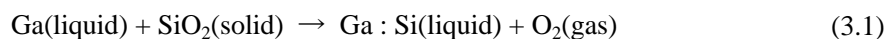


図 3.2 GaAs ナノワイヤの TEM 像とラインプロファイル(左)、STEM 像と点分析(右)

面を AFM で評価した。その結果が図 3.3 である。500 nm×500 nm 以内にいくつかの pinhole がみられる。pinhole の直径は約 10 ~ 20 nm で深さは約 3 nm であり、密度は約 10^9 cm^{-2} である。

そして、このような(111)シリコン基板を 2 つ用意する。1 つは成長温度 580°C で As のみ供給し、もう 1 つは GaAs ナノワイヤを 15 秒間成長させた。そして、GaAs ナノワイヤを成長させた試料はエッチング液 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4 : 10$ を用いて GaAs ナノワイヤをエッチングする。図 3.4 に基板の上からみた SEM 像を示す。GaAs ナノワイヤを 15 秒成長させると、直径約 10 nm、長さ 100 nm 以下の GaAs ナノワイヤが(111)シリコン基板に成長していることが分かる(図 3.4(a))。そして、エッチングしたあとの SEM(図 3.4(b))像から、白い矢印に示した部分に直径約 10 nm のクレーターを観察することができる。これは As のみ供給した試料には見られなかった(図 3.4(c))。よって、これは AFM で観察した pinhole と Ga 吸着原子が相互作用することで、(111)シリコン表面の pinhole の部分に Ga 液滴が形成される。すると、化学反応式



により SiO_2 が分解され、(111)シリコン面と Ga 液滴が接することにより、GaAs ナノワイヤがシリコン基板上に Ga 液滴による VLS 法でヘテロエピタキシャル成長すると思われる[5]。GaAs ナノワイヤの密度が約 10^8 cm^{-2} と pinhole の密度より 1 桁小さいのは、基板上に成長する GaAs 多結晶によって一部の pinhole が覆われたのが原因だと思われる。また、図 3.5 は GaAs ナノワイヤを Cu グリッドにばら撒いて STEM 像で観察したものである。GaAs ナノワイヤの先端にみられる黒い横線は欠陥である。これに関しては 3.5 節で詳しく議論する。そしてナノワイヤの側面成長によって直径が約 30nm まで大きくなった GaAs ナノワイヤの根元には矢印で示したところに、幅数十 nm、高さ数 nm 程度の突起がみられる。この結果から GaAs ナノワイヤが pinhole のところから成長するということが分かる。

以上をまとめると、(111)シリコン基板の表面には pinhole が存在し、Ga 吸着原子と相互作用して表面に Ga 液滴が自己形成され、Ga 液滴を触媒として GaAs ナノワイヤが VLS 成長する。そして成長後、先端には Ga 液滴が残る。As フラックスを増やすと Ga 液滴が残ら

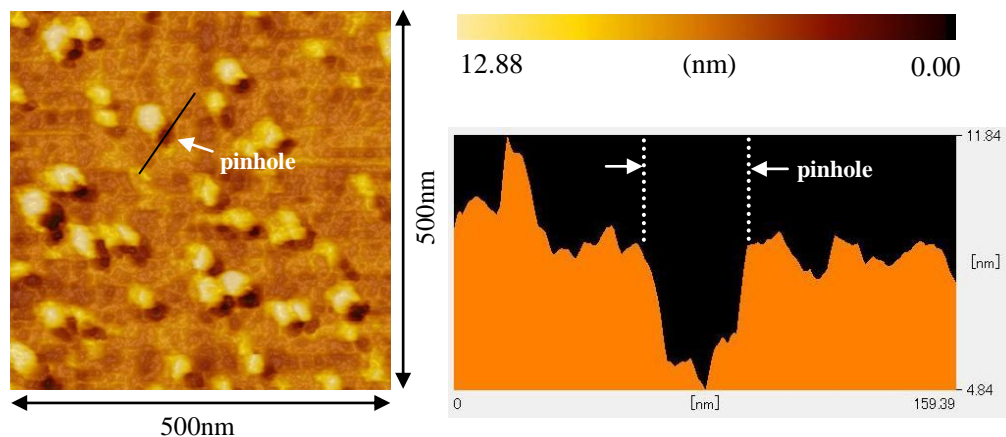


図 3.3 有機洗浄した(111)シリコン基板の AFM 像と断面プロファイル(黒線)

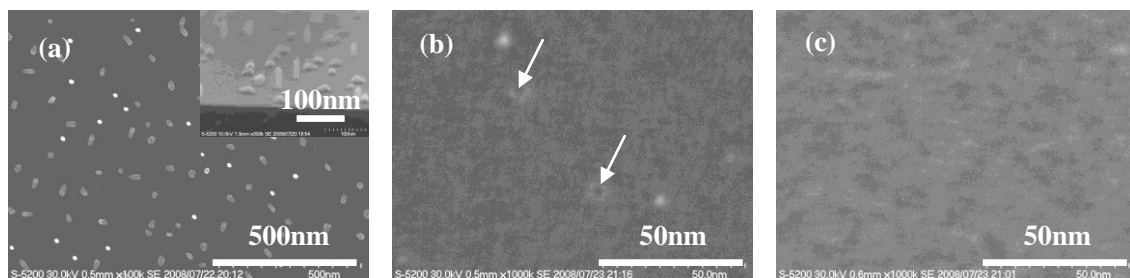


図 3.4 GaAs ナノワイヤの初期成長の SEM 像 (a) エッチング前 (b)エッチング後 (c) As のみ供給した試料

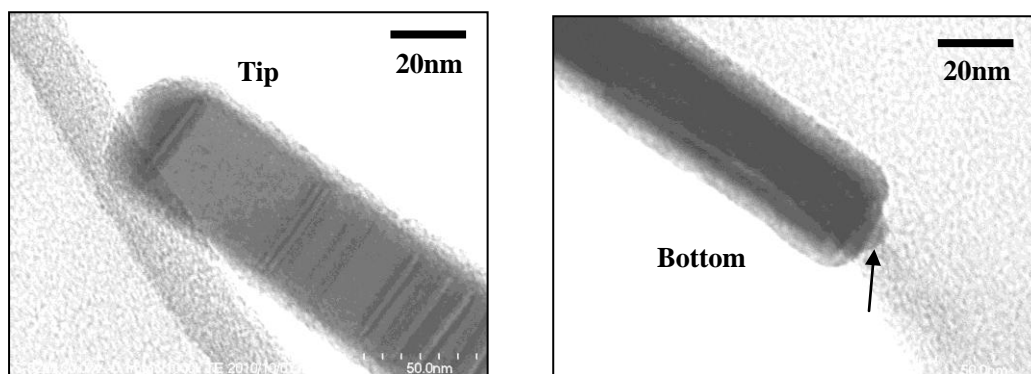


図 3.5 無触媒で成長した GaAs ナノワイヤの先端と根元の STEM 像

なくなるが、これについては 3.3.2 節で説明する。

GaAs 基板を用いて無触媒で VLS 成長する GaAs ナノワイヤを得るには SiO_2 をスパッタリングするプロセスが必要となる。あるいは、(001)GaAs ホモエピタキシャル成長後、シリコン K-cell を用いてシリコンを 4 ML 蒸着し、大気に戻して酸化させた後、Ga 液滴で GaAs ナノワイヤを成長するという報告もある[6]。これらに比べてシリコン基板では表面に自然 SiO_2 膜が形成されているため、スパッタリングが必要なく、GaAs 基板を用いるよりプロセスが簡単になる。

先端に Ga 液滴が残っているので、成長後の降温の際に液相エピタキシーのような成長も考えられる[7]。しかし、GaAs 成長中において、シリコン基板の RHEED パターンがストリークからスポットに変化するのを確認している。すなわち、 580°C で $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ の強度の弱い表面パターンに GaAs を供給すると、強度の強い ZB GaAs の回折図形が現れる[8]。したがって、液相エピタキシャル成長とは違うことになる。しかし、先端に残った Ga 液滴が降温の際に As フラックスによって液相成長し、先端が結晶化するという可能性は考えられる。

3.3 GaAs ナノワイヤの成長過程

3.3.1 Ga 供給量依存性

Ga フラックスが GaAs ナノワイヤの成長においてどのように働くかを調べるために、成長時間 800 秒、成長温度 580°C、As フラックスを 1.2×10^{-5} torr に固定して Ga フラックスを 1.4×10^{-7} torr から 4.1×10^{-7} torr まで変化させ、成長を行った。図 3.6 にその GaAs ナノワイヤの SEM 像を示す。まず、Ga フラックスを変えても GaAs ナノワイヤの長さが約 3 μm のまま変わっていないことがわかる。また、Ga フラックスが高くなるほど、GaAs ナノワイヤの先端の直径は約 20 nm から約 40 nm まで増加するという結果が得られた。GaAs ナノワイヤの平均長さおよび先端直径と Ga フラックスとの関係を図 3.7 に示す。

先端の直径の変化を定性的に説明するために、まず、Ga 液滴の直径が GaAs ナノワイヤの先端直径を決めると仮定する。GaAs ナノワイヤの先端は VLS 成長したばかりであり、先端部分のナノワイヤの側面成長はまだ殆ど起こっていないと考えても良いからである。そして、Ga 液滴の直径と成長途中で Ga 液滴の中に供給された Ga の量との関係式[9]

$$d = \frac{d_0}{\sqrt[3]{1-x}} \quad (3.2)$$

を用いる。ただし、 d は Ga 液滴の直径、すなわち GaAs ナノワイヤの先端直径であり、 d_0 はある成長時間において Ga の供給がないときの Ga 液滴の直径、 x は成長途中で Ga 液滴の中に供給される Ga の量である。このとき、 x は Ga フラックスに比例するので、 $x = a f_{\text{Ga}}$ を (3.2) に代入すれば、

$$d = \frac{d_0}{\sqrt[3]{1-a f_{\text{Ga}}}} \quad (3.3)$$

が得られる。これが Ga フラックスと GaAs ナノワイヤの先端直径との関係式となる。ただし、 a は定数、 f_{Ga} は Ga のフラックスである。この式を用いて GaAs ナノワイヤの先端直径と Ga フラックスの関係のフィッティングを行った。フィッティングパラメーターは $d_0 = 22$ nm、 $a = 2 \times 10^6 \text{ torr}^{-1}$ である。このように Ga フラックスを増やすと、基板からの拡散、ナノワイヤ側面への吸着原子、Ga 液滴への直接供給が増え、Ga 液滴の直径が大きくなり、GaAs ナノワイヤの先端直径が大きくなる(図 3.7 の実線参照)。

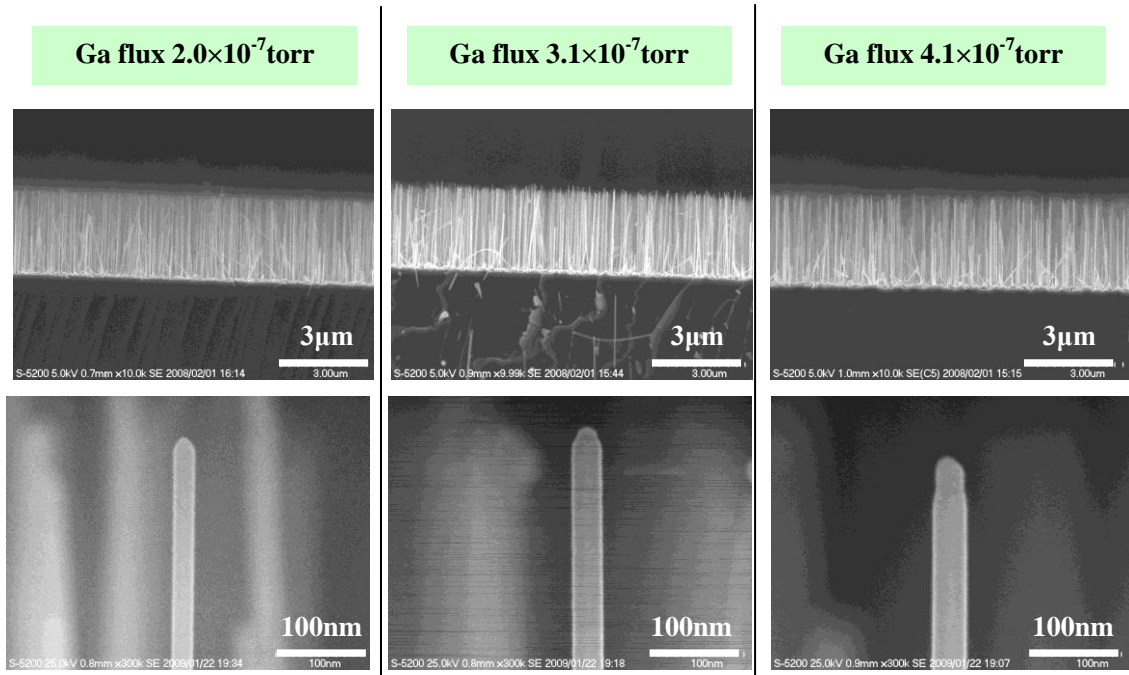


図 3.6 Ga フラックスを変化させた時の GaAs ナノワイヤの SEM 像

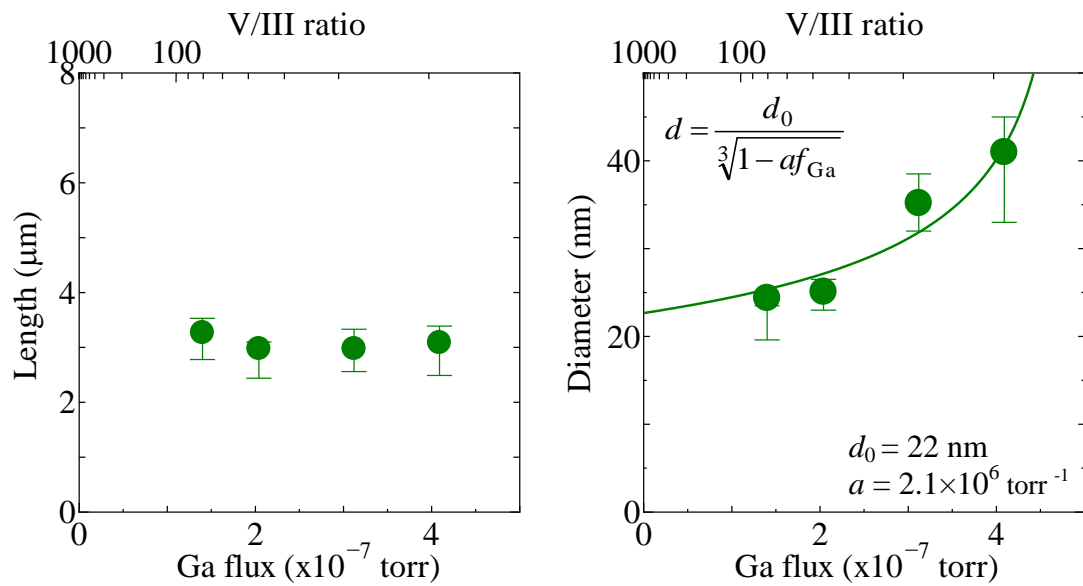


図 3.7 Ga フラックスと GaAs ナノワイヤの平均長さ(左)および先端直径(右)との関係
(点：実験値、実線：計算値)

3.3.2 As 供給量依存性

As フラックスが GaAs ナノワイヤの成長においてどのように働くかを調べるために、成長時間 830 秒、成長温度 580°C、Ga フラックスを 3.5×10^{-7} torr に固定して As フラックスを 2.0×10^{-6} torr から 3.4×10^{-5} torr まで変化させ、成長を行った。図 3.8 にその GaAs ナノワイヤの SEM 像を示す。まず、As フラックスを増やすと、GaAs ナノワイヤの長さは約 0.5 μm から約 3.5 μm まで長くなり、GaAs ナノワイヤの先端の直径は約 140 nm から約 25 nm まで細くなるという結果が得られた。GaAs ナノワイヤの平均長さおよび先端直径と As フラックスとの関係を図 3.9 に示す。シリコン基板上では Ga 液滴による VLS ナノワイヤだけではなく、選択成長によるナノワイヤも成長する[2]。しかし、As フラックスを増やしても、急にナノワイヤの成長速度が遅くなるといった結果はみられなかったので、成長した GaAs ナノワイヤは Ga 液滴によって VLS 成長したものである。

先端の直径の変化は(3.2)を用いることで定性的に説明できる。Ga、As のフラックスと GaAs ナノワイヤの長さとの関係から、GaAs ナノワイヤの VLS 成長は As 律速であることが分かる。すなわち、As フラックスを増やすと、Ga 液滴の中の Ga が GaAs ナノワイヤの成長に線形的に使われやすくなると仮定する。 $x = x_0 - b f_{\text{As}}$ を(3.2)に代入すれば、

$$d = \frac{d_0}{\sqrt[3]{1 - x_0 + b f_{\text{As}}}} \quad (3.4)$$

が得られる。ただし、 x_0 は As の供給がないときの Ga 液滴に供給される Ga の量、 b は定数、 f_{As} は As フラックスである。これが As フラックスと GaAs ナノワイヤの先端直径を与える式となる。

GaAs ナノワイヤの VLS 成長レートは As フラックスによって決まることが分かった。As の Ga 液滴への供給は、液滴への直接供給とナノワイヤの側面からの表面拡散による供給が考えられる。すると、GaAs ナノワイヤの VLS 成長レートは

$$\frac{dL}{dt} = 2R_{\text{top}} + \frac{2\lambda R_{\text{side}}}{r} \quad (3.5)$$

で与えられる[10]。ただし、 L は GaAs ナノワイヤの長さ、 R_{top} は As の Ga 液滴への直接供給レート、 R_{side} は As の GaAs ナノワイヤの側面への供給レート、 $r = d/2$ は GaAs ナノワイヤの半径、 λ は拡散長である。 R_{top} と R_{side} は As フラックスに比例するので、 $R_{\text{top}} = g f_{\text{As}}$ 、 $R_{\text{side}} = h f_{\text{As}}$ が成り立つ。ただし、 g と h は定数である。これを(3.4)に代入すれば、

$$L = 2 \left(g + \frac{2h\lambda}{d_0} \sqrt[3]{1 - x_0 + b f_{\text{As}}} \right) f_{\text{As}} t \quad (3.6)$$

が得られる。すなわち、GaAs ナノワイヤの長さ L (μm) は As フラックス f_{As} 、成長時間 t と共に長くなる。まず、(3.4)を用いて GaAs ナノワイヤの先端直径と As フラックスとの関係のフィッティングを行い、パラメーターを得る。 d_0 は Ga フラックスの時の値 22 nm を用いた。そして、(3.4)と得られたパラメーターを(3.6)に代入し、GaAs ナノワイヤの長さと As

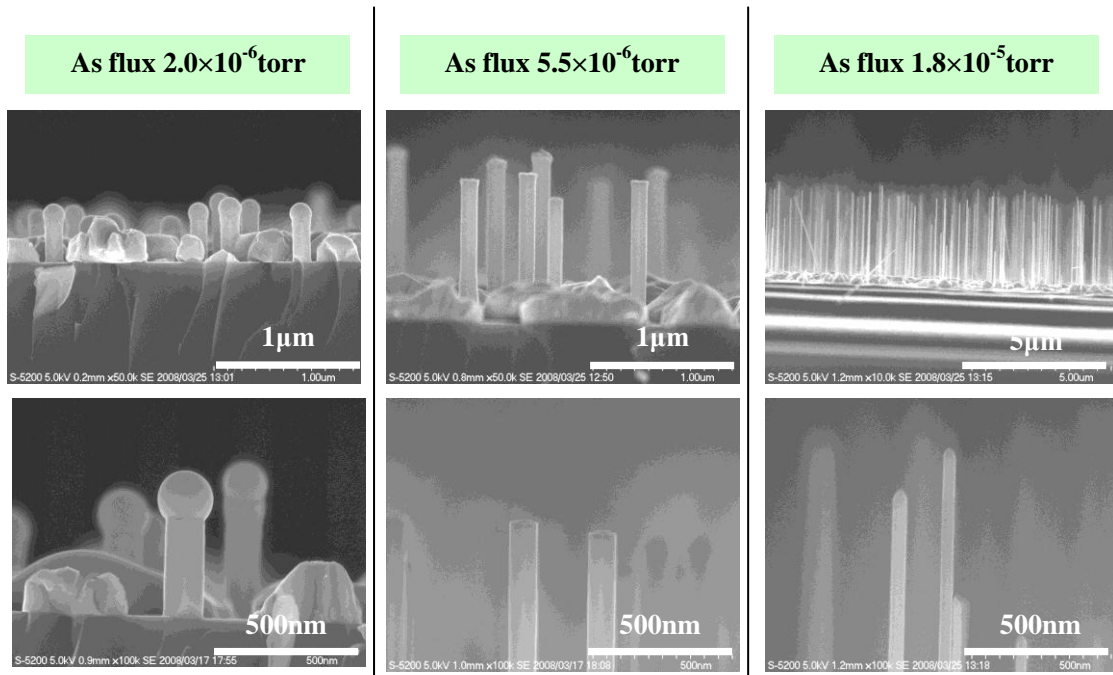


図 3.8 As フラックスを変化させた時の GaAs ナノワイヤの SEM 像

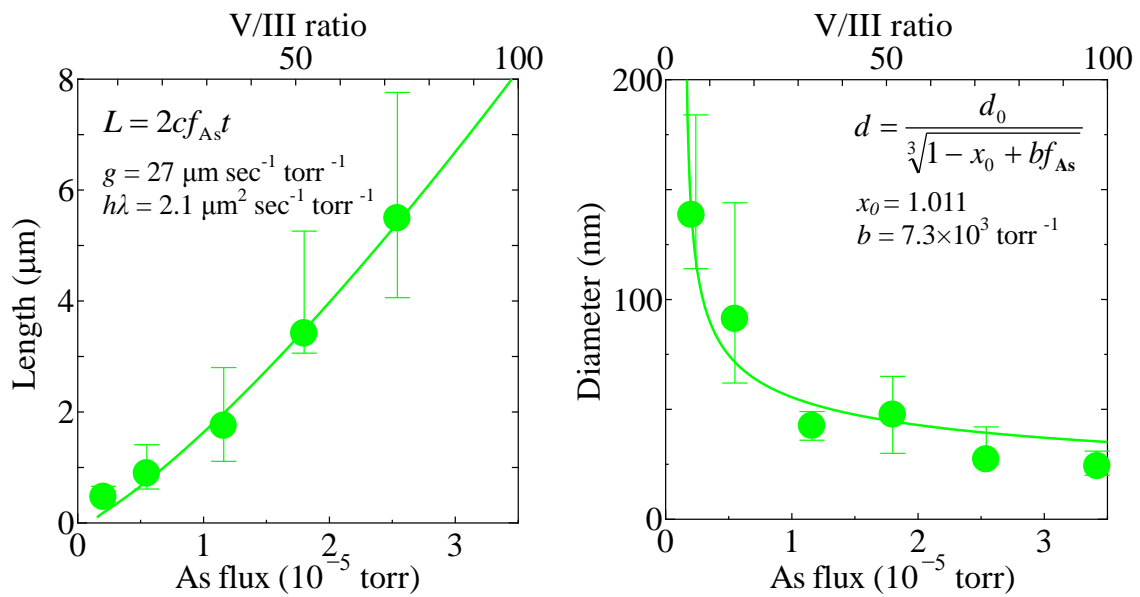


図 3.9 As フラックスと GaAs ナノワイヤの平均長さ(左)および先端直径(右)との関係 (点：実験値、実線：計算値)

フラックスとの関係のフィッティングを行った。得られたフィッティングパラメーターは $b = 7.3 \times 10^3 \text{ torr}^{-1}$ 、 $x_0 = 1.011$ 、 $g = 27 \text{ } \mu\text{m sec}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ 、 $h\lambda = 2.1 \text{ } \mu\text{m}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ である。このように As フラックスを増やすと、As 律速によって GaAs のナノワイヤの長さが長くなる。また、Ga 液滴の Ga 過剰供給量が As フラックスの増加によって減り、GaAs ナノワイヤの直径は小さくなる(図 3.9 の実線参照)。

金触媒を用いて GaAs ナノワイヤを成長させる場合、GaAs ナノワイヤの成長速度は III 族の Ga と V 族の As の供給量に依存する[11,12,13]。これはナノワイヤの先端に Au-Ga-As 合金が形成されており、相図によって決まる Ga あるいは As の濃度よりも過剰な供給 $\Delta\mu_{\text{Ga(As)}}$ 、すなわち Ga と As の過飽和度に成長速度が依存することを意味する[14]。しかし、Ga 液滴で成長する GaAs ナノワイヤの場合、ナノワイヤの先端は Ga-As 合金が形成されており、液相において As は Ga と混ざりにくく(580°C で As の濃度は約 0.1%)、As の過飽和度のみ依存すると考えられる[15]。このように 3.3.1 と 3.3.2 節の結果から、原料のフラックスを調節することによって GaAs ナノワイヤのサイズの制御ができる。

図 3.8 をみると、As フラックスが $2.0 \times 10^{-6} \text{ torr}$ と低いときは、先端に Ga 液滴が観察できる。しかし、As フラックスを増やすと、先端に Ga 液滴はみられなくなる。これは成長した後に As を供給しながら降温しているので、Ga 液滴の液相成長が起こったものだと考えられる。

3.3.3 成長時間依存性

成長時間が経つと GaAs ナノワイヤの形がどのように変化するのかを調べるために、成長時間と Ga/As フラックスを同時に変えて GaAs ナノワイヤを成長した。各々の試料の成長条件を表 3.1 に示す。900 秒成長の試料はリファレンス基板の成長レートを測るために、さらに 10 秒成長した。そして各々の GaAs ナノワイヤ 5 本の長さ方向の直径変化を SEM で調べた結果が図 3.10~3.13 である。

図 3.14(a)は各成長時間における GaAs ナノワイヤの先端直径と Ga フラックスとの関係を示す。そして、図 3.14(b)は成長時間と GaAs ナノワイヤの長さとの関係である。

まず、図 3.10~3.12 の As フラックスを固定し、Ga フラックスと成長時間を変えて成長し

表 3.1 各成長時間における GaAs ナノワイヤの形を調べるための成長条件

	条件 A	条件 B1	条件 C	条件 B2
Ga flux ($\times 10^{-7} \text{ torr}$)	1.7	3.1	4.5	3.1
As flux ($\times 10^{-5} \text{ torr}$)	1.4			2.2
Growth temp. (°C)	580			
Growth time (sec)	60, 300, 600, 900			
Planar growth rate (nm/s)	0.084	0.129	0.181	0.132

① 条件 A [Ga flux : 1.7×10^{-7} torr] [As flux : 1.4×10^{-5} torr]

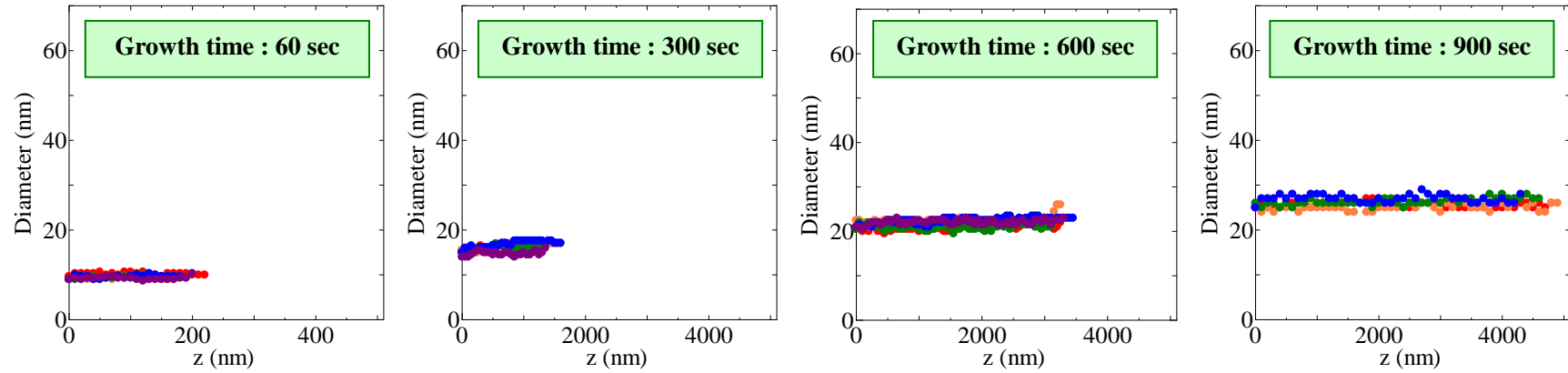


図 3.10 条件 A で成長した各成長時間における GaAs ナノワイヤの長さ方向での直径の変化

② 条件 B1 [Ga flux : 3.1×10^{-7} torr] [As flux : 1.4×10^{-5} torr]

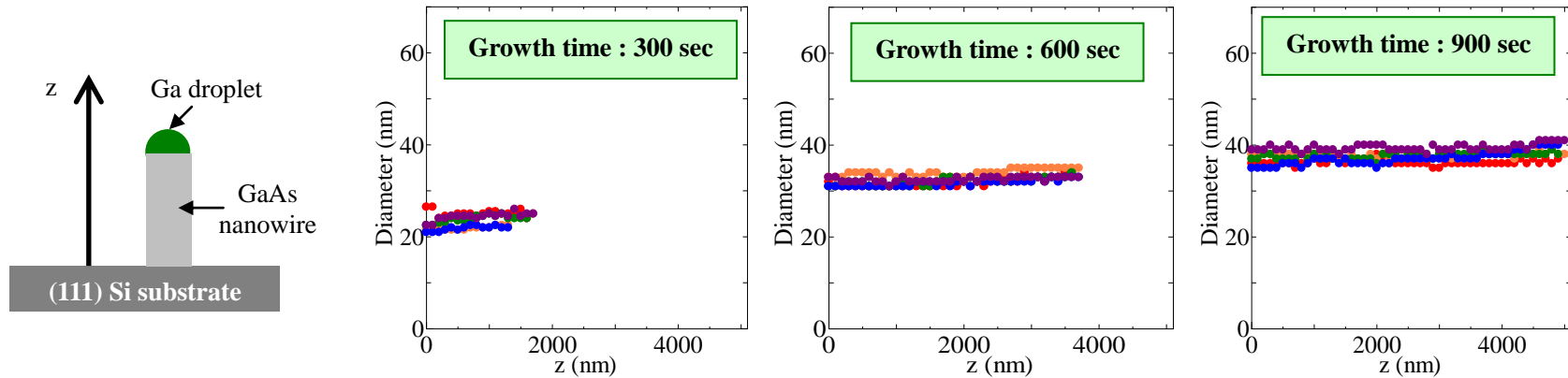


図 3.11 条件 B1 で成長した各成長時間における GaAs ナノワイヤの長さ方向での直径の変化

③ 条件 C [Ga flux : 4.5×10^{-7} torr] [As flux : 1.4×10^{-5} torr]

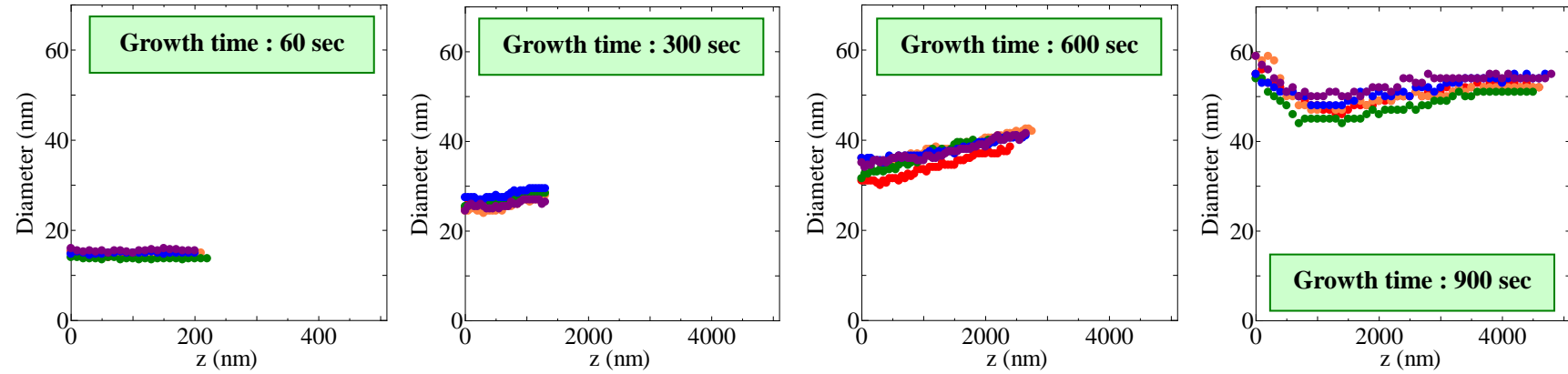


図 3.12 条件 C で成長した各成長時間における GaAs ナノワイヤの長さ方向での直径の変化

④ 条件 B2 [Ga flux : 3.1×10^{-7} torr] [As flux : 2.2×10^{-5} torr]

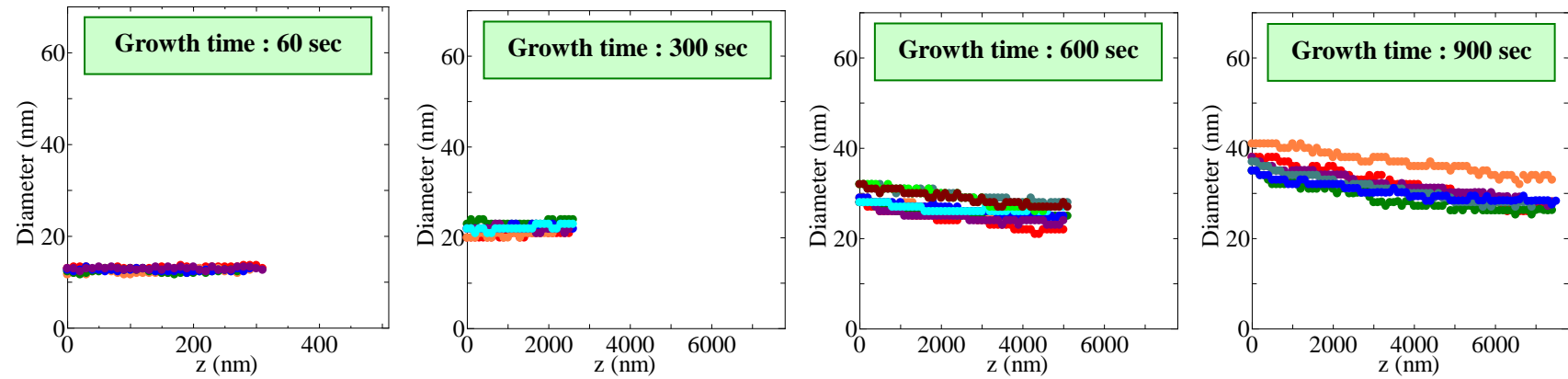


図 3.13 条件 B2 で成長した各成長時間における GaAs ナノワイヤの長さ方向での直径の変化

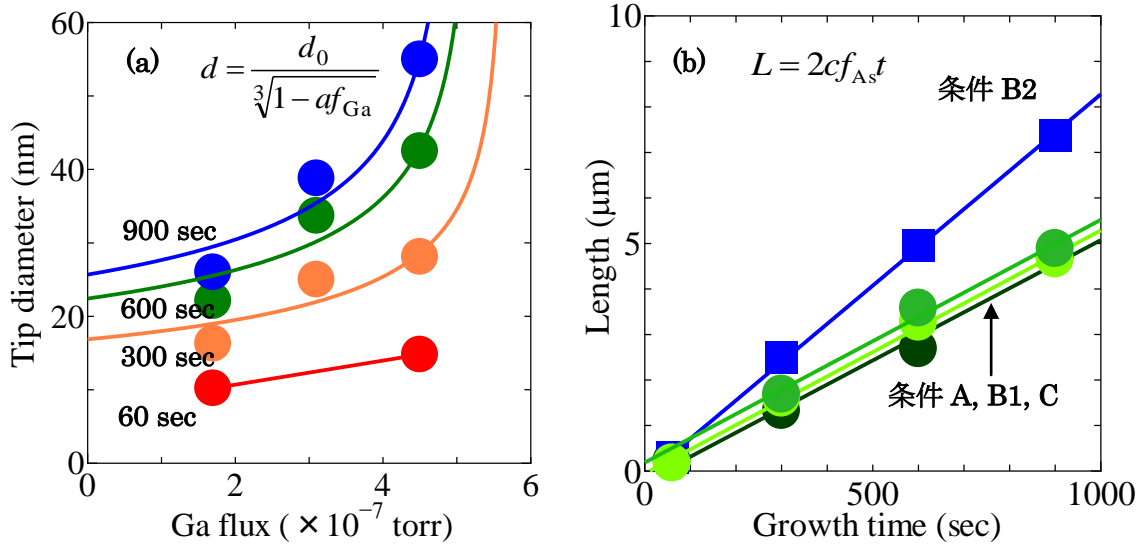


図 3.14 (a) 各成長時間における Ga フラックスと GaAs ナノワイヤの先端の直径との関係
(b) 各 Ga フラックスにおける成長時間と GaAs ナノワイヤの先端の直径との関係(点：実験値、実線：計算値)

た GaAs ナノワイヤの形について考察を行う。成長時間と共に、GaAs ナノワイヤの側面が太くなることが一目で分かる。これはシリコン基板からマイグレーションしてきた Ga 吸着原子とナノワイヤ側面への Ga 吸着原子によるものだと考えられる[16]。すなわち、{110} ファセット上の GaAs ナノワイヤの側面の Ga 吸着原子は拡散方程式、

$$\frac{dn(z,t)}{dt} = G \cos \theta - \frac{n(z,t)}{\tau} + D \frac{d^2}{dz^2} n(z,t) \quad (3.7)$$

のように振る舞うことになる。ここで、 n は Ga 吸着原子の密度であり、時間 t と位置 z の関数である。 G は K-cell からの Ga フラックスであり、 θ は基板と分子線がなす角度である。 τ は Ga 吸着原子の表面での寿命を表し、結晶に取り込まれるまでの時間と表面から再蒸発までの時間とで決まる。 D は拡散係数を表す。そして、吸着原子の寿命と拡散係数の積の平方根が拡散長 L であり、{110} ファセットでは約 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の大きさである[17]。

次に GaAs ナノワイヤの先端直径に注目する。図 3.14(a)のように、同じ成長時間において Ga フラックスが高いほど GaAs ナノワイヤの先端直径が太い。これは 3.3.1 節と同様な結果である。成長時間が 60 s の場合、GaAs ナノワイヤの直径は $10 \sim 20 \text{ nm}$ であり、3.2 節で調べた pinhole の大きさとはほぼ一致していることが分かる。そして、成長時間と共に、GaAs ナノワイヤの先端直径は約 $10 \sim 15 \text{ nm}$ から約 $25 \sim 55 \text{ nm}$ まで太くなっていく。また、(3.3)を用いて Ga フラックスと GaAs ナノワイヤの先端直径との関係のフィッティングを行った。パラメーター $a = 2 \times 10^6 \text{ torr}^{-1}$ を固定すると、各々 $d_0 = 16 \text{ nm}$ (300sec)、 22 nm (600sec)、 28 nm (900sec) が得られ、Ga 供給がない場合の Ga 液滴の直径も時間と比例することがわかる。3.3.1 節で説明したように GaAs ナノワイヤの先端直径は Ga 液滴の直径と比例する。したがって、

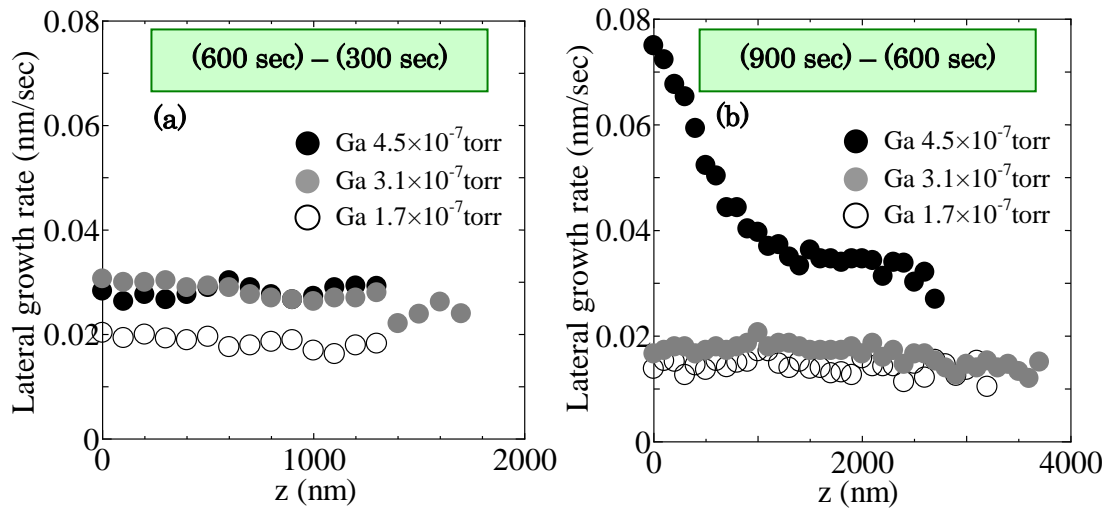


図 3.15 Ga フラックスを変えた場合の $\text{As flux} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ torr}$ における GaAs ナノワイヤの側面成長速度 (a) 成長時間 300~600sec における側面成長速度 (b) 成長時間 600~900sec における側面成長速度

これらの結果は何らかの理由で成長中に Ga 液滴の直径が徐々に大きくなるからではないかと思われる。図 3.14(b) は成長時間と GaAs ナノワイヤの長さとの関係であり、GaAs ナノワイヤの VLS 成長レートは Ga フラックスに殆ど依存しないという 3.3.1 節の結果と一致している。またこれは、GaAs 基板を用いた Ga 液滴による GaAs ナノワイヤの結果と同じ傾向を示している[1,6]。そして、(3.6)において $d_0 = 16 \sim 28 \text{ nm}$ が一定だとみなすと、 $L = 2cf_{\text{As}}t$ (c は定数)と置くことができ、成長時間と GaAs ナノワイヤの長さとの関係のフィッティングを行うことができる。

図 3.15 は図 3.10~3.12 の各々の成長時間で成長した GaAs ナノワイヤの直径の差をとって成長時間の差で割ったものである。こうすることで GaAs ナノワイヤの側面成長速度が分かる。図 3.15 から側面成長速度はナノワイヤの長さ方向に対してほぼ一定であることが分かる。また、Ga フラックスを変化させても側面成長速度は殆ど変わらない。図 3.15(b) の Ga フラックスが $4.5 \times 10^{-7} \text{ torr}$ の場合にナノワイヤの根元の方の側面成長速度が速くなっているのは、GaAs ナノワイヤとシリコン基板上に直接成長する GaAs 多結晶がつながっていたためだと思われる。リファレンス(001)GaAs 基板の成長レートは約 0.1 nm/sec に対し、GaAs ナノワイヤの側面成長速度は約 0.02 nm/sec である。このように、GaAs リファレンス基板と GaAs ナノワイヤの側面成長速度が異なるので、GaAs ナノワイヤの側面に量子構造を作製するにはその成長時間に注意しなければならない。そして、Ga フラックスが $1.7 \sim 3.1 \times 10^{-7} \text{ torr}$ の場合に側面成長速度は(300 秒)-(60 秒)では約 0.035 nm/sec であり、図 3.15 のように(600 秒)-(300 秒)では約 0.026 nm/sec 、(900 秒)-(600 秒)では約 0.015 nm/sec と成長時間と共に減少する傾向がみられる。これはシリコン基板からのマイグレーションによる原料供給量が一定であるなら、成長時間と共に GaAs ナノワイヤが長くなるので、その分だけ側面成長速度が遅くなるのではないかと思われる。

次に Ga 液滴が時間に対して大きくなる現象について考える。簡単のために GaAs ナノワイ

やは円筒の形をしているとみなす。まず考えられるのは、GaAs ナノワイヤに温度分布が存在し、成長するほど先端の温度が下がるので、Ga の再蒸発が減り、液滴が大きくなることである。しかし、基板からの放射熱と GaAs ナノワイヤへの熱伝導を考慮した熱方程式で GaAs ナノワイヤの温度分布を計算すると、550°C で直径 10nm の GaAs ナノワイヤは長さ 10 μ m 以下でほとんど温度が変わらない結果を得ている[18]。よって、この現象は Ga 液滴における Ga 原子数のレート方程式、

$$\frac{dc(t)}{dt} = \frac{dn(l,t)}{dt} + \gamma_{ad} - \gamma_{VLS} - \gamma_{de} \quad (3.8)$$

において $dc(t)/dt > 0$ となる成長条件になっていると考えられる。ただし、 $c(t)$ は Ga 液滴の中の Ga 原子数、 $dn(l,t)/dt$ は側面からの拡散による供給速度、 γ_{ad} は液滴への吸着速度、 γ_{VLS} は Ga 原子が GaAs ナノワイヤの成長に用いられる速度、 γ_{de} は液滴からの再蒸発速度である。GaAs ナノワイヤの密度は約 $7 \sim 8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であるので、GaAs ナノワイヤ 1 本を中心に半径約 0.2 μ m 以内の Ga 吸着原子が GaAs ナノワイヤへの拡散に用いられると考えられる。実際に MBE では GaAs 成長温度において SiO₂ 表面での Ga 吸着原子のマイグレーション長は約 5 μ m であるので、GaAs ナノワイヤへの拡散は十分に考えられる[19]。したがって、 $dn(l,t)/dt$ は GaAs ナノワイヤの密度から 1 本あたりの基板面積 ρ を求め、その面積内の単位時間あたり原子数と GaAs ナノワイヤの側面に入射される単位時間あたり原子数の和と GaAs ナノワイヤ側面に取り込まれる単位時間あたり原子数の差である。これらは GaAs レイヤーの成長レート γ_{GaAs} 、GaAs ナノワイヤ側面成長速度 γ_{side} 、Ga フラックス f_{Ga} 、GaAs ナノワイヤの先端半径と長さ r と l から概算できる。基板からの単位時間あたり原子数は $\rho\gamma_{GaAs}/\Omega$ である。ただし、 Ω は ZB GaAs 結晶内の Ga 原子密度の逆数(43.9\AA^3)である。GaAs ナノワイヤ側面に入射される単位時間あたり原子数は $2\pi rl f_{Ga} \cos\theta (2\pi m_{Ga} kT)^{-1/2}$ である。ここで m_{Ga} は Ga 原子質量、 k はボルツマン定数、 T は成長温度を示す。そして、GaAs ナノワイヤ側面に取り込

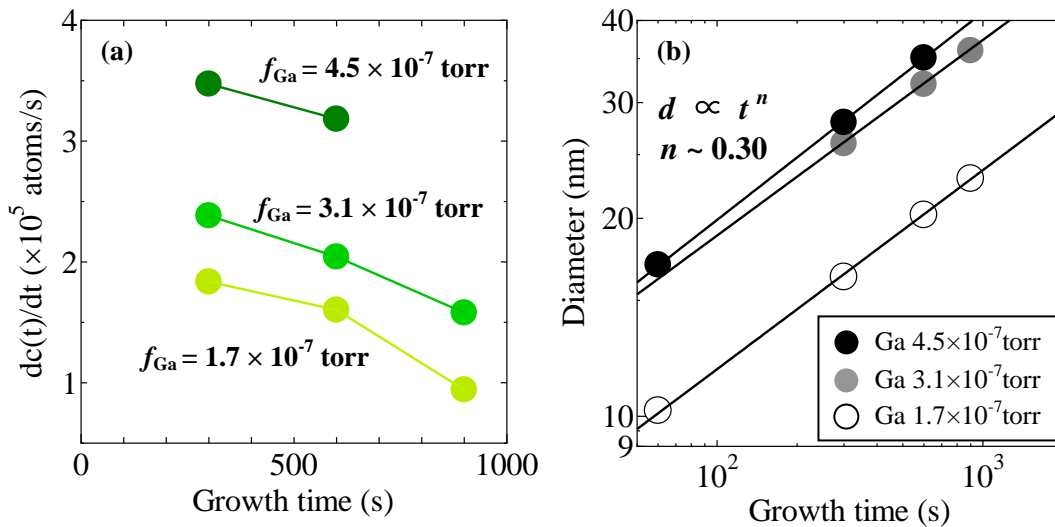


図 3.16 (a)成長時間と Ga フラックスにおける Ga 液滴の Ga 原子数の時間変化($dc(t)/dt$)
(b) 成長時間と Ga フラックスによる GaAs ナノワイヤの先端直径の変化

まれた単位時間あたり原子数は $2\pi r l \gamma_{\text{side}} / \Omega$ である。また、 γ_{ad} は $\pi r^2 f_{\text{Ga}} \cos \theta (2\pi m_{\text{Ga}} kT)^{-1/2}$ と、 γ_{VLS} は $\gamma_{\text{NW}} \pi r^2 / \Omega$ として求まる。ただし、 γ_{NW} は GaAs ナノワイヤの成長速度である。最後に γ_{de} について考える。吸着原子の Frenkel Equation から考えると、Ga 液滴に吸着した原子が再蒸発するまでの寿命 τ_{Gadrop} は

$$\tau_{\text{Gadrop}} = \nu^{-1} \exp\left(\frac{E_{\text{Gadrop}}}{kT}\right) \quad (3.9)$$

である[20]。ただし、 ν は定数 ($1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$)、 E_{Gadrop} は真空中における Ga 液体の気化に必要な活性化エネルギー (2.6 eV) である[21]。すると寿命は約 2400 s として求まり、成長時間よりも十分長いことが分かる。したがって、Ga 液滴からの再蒸発は無視することができる。以上のことを計算してまとめたのが図 3.16(a) である。この値には SiO_2 表面の GaAs 多結晶に単位時間あたり取り込まれる量と GaAs ナノワイヤ側面における単位時間あたりの再蒸発は含まれていないため、少々大きい値が得られていると思われる。しかし、同じ成長条件 (Ga フラックスが一定) の場合、これらの速度はほとんど変化しないと考えられる。したがって、この一定の速度分を引いても Ga フラックスが一定で成長時間と共に $dc(t)/dt$ が減っていくので、これはなんらかの傾向を示しているのが分かる。この傾向が Ga 液滴の Ga 原子数の時間変化であるとする、時間に対する Ga 液滴の体積の増加率が下がっていくということになる。これは GaAs ナノワイヤが成長するほど、基板からの拡散が少なくなるからである。もし時間に対する Ga 液滴の体積の増加率と接触角が一定であるとすれば、GaAs ナノワイヤの先端直径 d と成長時間 t は $d \sim t^n$ ($n = 0.33$) の関係になるはずである。実際には図 3.16(b) で成長時間と GaAs ナノワイヤ先端直径との関係でフィッティングを行うと、 $n \sim 0.30$ とい

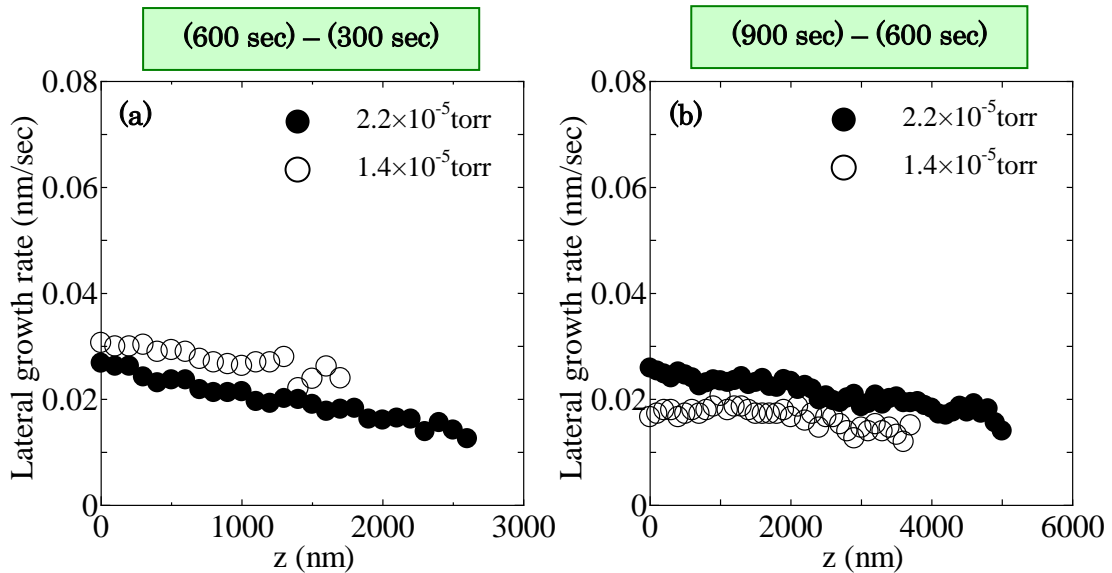


図 3.17 As フラックスを変えた場合の Ga flux = 3.1×10^{-7} torr における GaAs ナノワイヤの側面成長速度 (a) 成長時間 300~600sec における側面成長速度 (b) 成長時間 600~900sec における側面成長速度

う結果が得られる。これは時間に対して $dc(t)/dt$ が減るということを表していると考えられる。したがって、Ga 液滴には常に Ga が過剰供給され、GaAs ナノワイヤの先端直径が時間と共に大きくなることが分かる。

図 3.11, 3.13 では Ga フラックスを固定し、As フラックスと成長時間を変えて成長した GaAs ナノワイヤの形状を示した。低い As フラックス(1.4×10^{-5} torr)で成長した GaAs ナノワイヤの直径は一定であるのに対し、高い As フラックス(2.2×10^{-5} torr)で成長した GaAs ナノワイヤの直径は根元が先端より大きい。これらのナノワイヤを用いて側面成長速度を算出したのが図 3.17 である。高い As フラックスで成長した GaAs ナノワイヤの側面成長速度は、ナノワイヤの下部分が早くなっていることが分かる。これは As 圧が高くなり、 $\{110\}$ GaAs 面上の Ga の表面拡散長が短くなったことに起因すると考えられる[22]。

以上のことから、無触媒で成長する GaAs ナノワイヤは、成長時間と共に直径が大きくなる Ga 液滴による VLS 成長と、シリコン基板から液滴まで拡散と側面への原子線入射による側面成長の 2 つの成長要因があることが確認できた。GaAs ナノワイヤを中心に半径 200nm 以内で入射された Ga 吸着原子は、一部は SiO_2 表面に GaAs 多結晶を形成し、残りは GaAs ナノワイヤ側面へとマイグレーションする。さらに Ga 原子線の側面への供給が加わり、GaAs ナノワイヤ側面に這い上がりながら、一部は側面に取り込まれ、再蒸発し、残りは Ga 液滴に辿り着く。これに Ga 液滴への直接供給が加わって VLS 成長に用いられる。一方、As は MBE 成長において Ga よりも吸着係数が小さい(As_4 の場合 0.5 以下)ために、拡散による供給はほとんどないと思われる。よって、As は As 分子線の Ga 液滴への直接供給だけが考えられる。成長温度 580°C での Ga 液滴中の As 濃度は約 0.1%と低く、As は液相の Ga の中に殆ど溶け込まれない[15]。したがって、Ga 液滴に供給された As は、Ga 液滴から触媒/ナノワイヤ界面へ拡散するよりも、Ga 液滴の表面から TPB への拡散がより起こりやすいと考えられる。そして、TPB に辿り着いた As による律速で VLS 成長が行われる[20,24]。図 3.18 に無触媒で MBE-VLS 成長する GaAs ナノワイヤの成長メカニズムを簡単にまとめる。

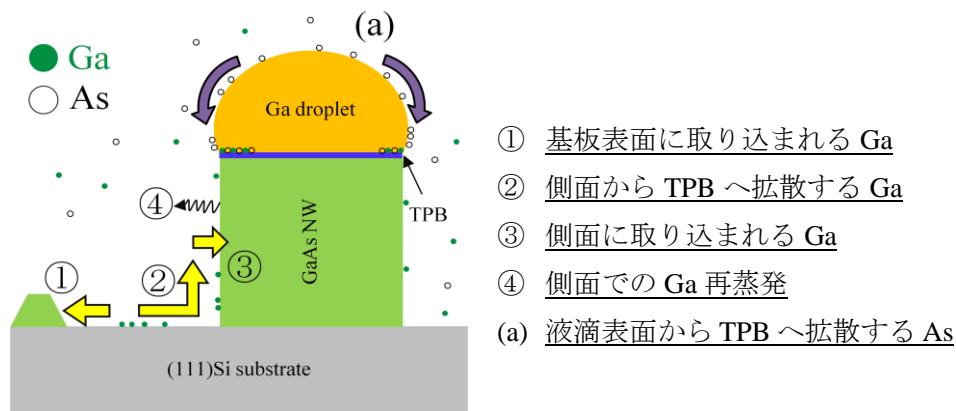


図 3.18 MBE-VLS 法による無触媒 GaAs ナノワイヤの成長メカニズム

3.4 成長中断の効果

MBE 成長においてヘテロ構造の作製の際にはヘテロ界面の平坦性を確保するために、原料を切り替える前に成長中断(Growth Interruption)を行う[25]。そして、金触媒を用いて MBE-VLS 成長した GaAs ナノワイヤにおいて、成長を終えて成長温度を下げる前の As 供給の有無によって金触媒の中の Ga の量が変わるという報告がある[26]。すなわち、成長を終えて As を 2 分間供給したあとに温度を下げた GaAs ナノワイヤ先端の Au-Ga 合金の Ga 濃度は 1%であることにに対し、成長を終える際に Ga と As のセルを同時に閉じて温度を下げた GaAs ナノワイヤの先端の Au-Ga 合金の Ga 濃度は 50%である。これは金触媒の中に Ga が残っているときに As を供給すると、触媒の中の Ga が GaAs の結晶化に使われるからである。したがって、Ga 液滴で成長する GaAs ナノワイヤの場合も同様な結果が得られると考えられる。本節では成長中断が Ga 液滴で成長する GaAs ナノワイヤにどのような影響を及ぼすかについて検討する。まず、先端の Ga 液滴が As 雰囲気中で放置されたときに表れる変化を調べた。成長温度 580°C で Ga フラックスを 3.0×10^{-7} torr、GaAs ナノワイヤの先端の Ga 液滴を大きくして見やすくするために As フラックスを 5.0×10^{-6} torr と低く設定し、GaAs ナノワイヤを成長させる。そして、試料を MBE チャンバーから一度取り出して SEM で観察する。そのときの結果が図 3.19 の再成長前の SEM 像である。Ga 液滴と GaAs 界面は大気に露出されていないため、表面酸化の影響は少ないと思われる。そのあと、同じ試料を再び MBE チャンバーに導入し、As を 1.2×10^{-5} torr で供給しながら成長温度を 580°C にする。580°C になったら、5 分間 As を供給し、成長温度を下げる。この試料を観察した結果が図 3.19 の再成長後の SEM 像である。再成長前には GaAs ナノワイヤの先端に Ga 液滴が存在しているが、再成長後には GaAs 先端に Ga 液滴が確認できず、針状の先端になっていた。これは Ga 液滴に As を供給することで Ga が GaAs の結晶化に消費され、その直径が徐々に小さくなりながら VLS 成長したものだと考えられる。すなわち、(3.8)の Ga 液滴のレート方

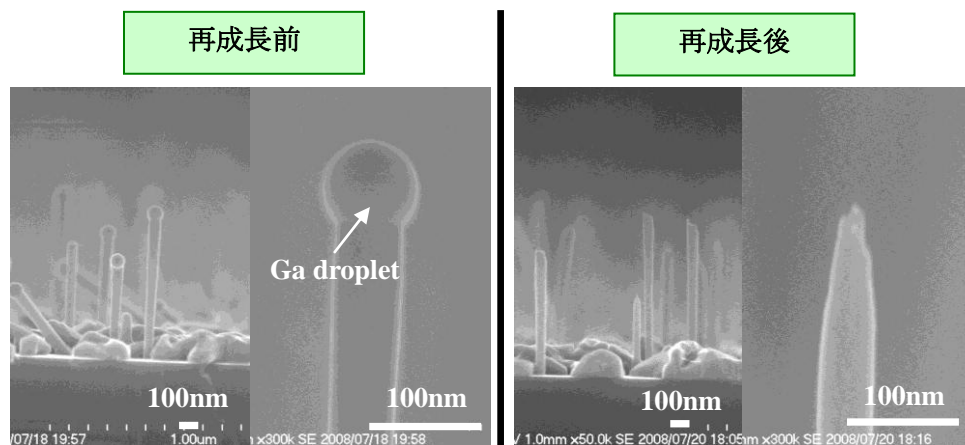


図 3.19 再成長前と再成長後の GaAs ナノワイヤの先端部分の SEM 像

程式から考えると、Ga 供給を止めることで、側面からの拡散と液滴への直接供給が 0 になり、液滴からの再蒸発を無視すると、

$$\frac{dc(t)}{dt} = -\gamma_{VLS} \quad (3.10)$$

が成り立つ。このように、Ga 液滴の Ga 原子数は時間と共に減少し、それが先端の GaAs ナノワイヤ成長に用いられるのである。これを確かめるために、再成長前後の GaAs ナノワイヤの先端の Ga 原子数を見積もってみた。GaAs 結晶と液相 Ga 中の Ga 原子の密度は各々 23 nm^{-3} 、 57 nm^{-3} である。このとき GaAs ナノワイヤの断面は円に近似した。再成長前の Ga 液滴中の Ga 数は約 $7 \times 10^6 \text{ atoms}$ であり、再成長後の針状の GaAs 結晶中の Ga 数は約 $4 \times 10^6 \text{ atoms}$ である。すなわち、Ga の数は殆ど変わっていないことが分かる。

次に、実際に GaAs ナノワイヤの成長の際に成長中断を行った。シリコン基板は 3 枚用意し、そのうち 2 枚は成長温度 580°C で各々 8 分、16 分 GaAs を供給する。残りの 1 枚は成長温度 580°C で 8 分間 GaAs を供給し、As を照射したまま 5 分間成長中断を行ったあと、さらに 8 分間 GaAs を供給した。これらの GaAs ナノワイヤの SEM 像および形状が図 3.20 である。8 分成長させた GaAs ナノワイヤの平均長さは約 $3.5 \mu\text{m}$ であり、16 分成長させたものは約 $7.4 \mu\text{m}$ である。これは GaAs ナノワイヤの長さが成長時間に比例するという結果と一致している。しかし、8 分だけ成長させて成長中断を行ったあと、再び 8 分成長させた GaAs ナノワイヤの平均長さは約 $3.7 \mu\text{m}$ であり、8 分成長させた GaAs ナノワイヤの長さとは殆ど変わらなかった。これは成長中断を行うことによって GaAs ナノワイヤの先端の Ga 液滴のすべての Ga が GaAs 結晶化に消費されてしまい、それ以上 VLS 成長ができなくなったからと考えられる。そして、8 分間成長した GaAs ナノワイヤの直径は一定であり、成長中断を行った GaAs ナノワイヤの直径はそれより約 10 nm 大きくなっている。この結果から GaAs ナノワイヤの側面成長速度を計算すると約 0.02 nm/sec であり、3.3.3 節の結果とほぼ一致する。このように太くなったのはシリコン基板からマイグレーションした原料とナノワイヤ側面に直接入射する原子線によるものだと考えられる。そして、16 分間成長した GaAs ナノワイヤは根元の直径が大きい形をしている。これは成長を行った As 圧において、 $\{110\}$ GaAs 面での Ga 拡散長が $3.7 \sim 7.4 \mu\text{m}$ の間であることを示していると思われる[27]。また、16 分成長した GaAs ナノワイヤの体積が、同じ成長時間で成長中断を導入した GaAs ナノワイヤの体積より大きい。Ga 液滴からの再蒸発時間は 3.3.3 節で述べたように、 10^5 s と成長中断時間である 300 s よりも十分長い。したがって、この体積の差は成長時間 8 ~ 16 分の間における原料の基板からのマイグレーション量の違いだと考えられる。すなわち、成長中断がない場合は 8 ~ 16 分で先端に Ga 液滴が存在するので、基板からのマイグレーション量が多いということである。

このように無触媒によって MBE 成長する GaAs ナノワイヤにおいて As 雰囲気の中で成長中断を行うと、先端の Ga 液滴が GaAs に結晶化することによってそれ以上 VLS 成長が起らないことが分かった。この成長中断を用いれば、ある程度の長さまでにナノワイヤを

VLS 成長させ、その後はナノワイヤの側面のみ成長させることができるようになる。すなわち、MBE 成長においても成長中断を行うことでコア・シェルヘテロ構造のナノワイヤの作製ができると期待される。

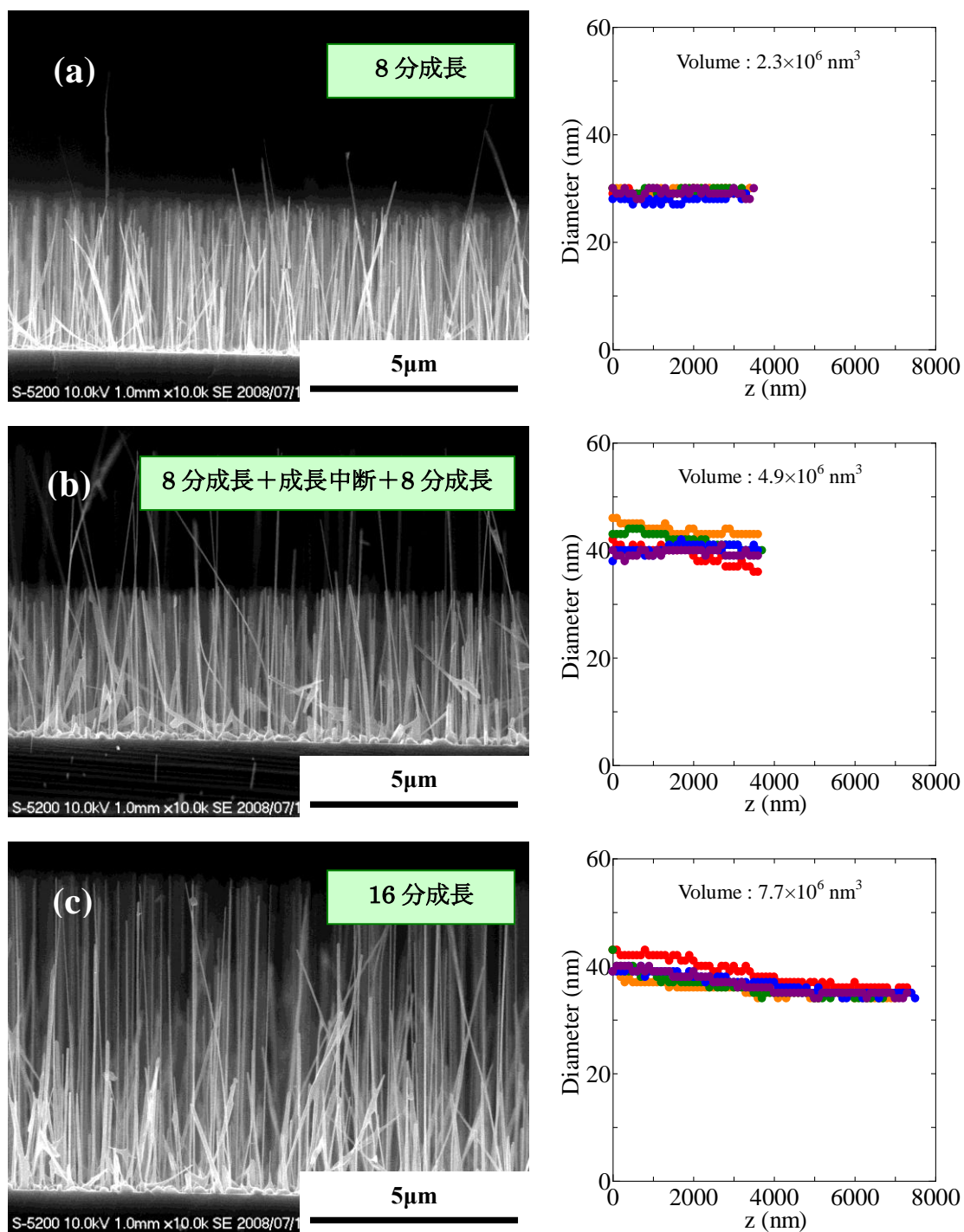


図 3.20 成長中断が無触媒 GaAs ナノワイヤの成長に及ぼす影響

3.5 GaAs ナノワイヤの結晶構造

1.2 節で述べたように、VLS で成長するナノワイヤでは双晶や積層欠陥といった欠陥がよく報告されている[28]。特に ZB 構造に双晶が繰り返して現れると、WZ 構造が形成される。そして、双晶は 1ML の WZ 構造とみなすことができる。双晶が現れるのは触媒と結晶の界面で現れる成長核の位置によって決まるということも述べた。すなわち、成長核が触媒の中で形成されると ZB 構造ができやすく、TPB で形成されると条件によって双晶がエネルギー的に低くなりえる[29]。後者の場合、図 1.6(b)から系の自由エネルギー変化 ΔG は

$$\Delta G = -Ah\Delta\mu + Ph[(1-\alpha)\gamma_{IL} + \alpha(\gamma_{IV} - \gamma_{LV} \sin \beta)] + A\gamma_{SN} \quad (3.11)$$

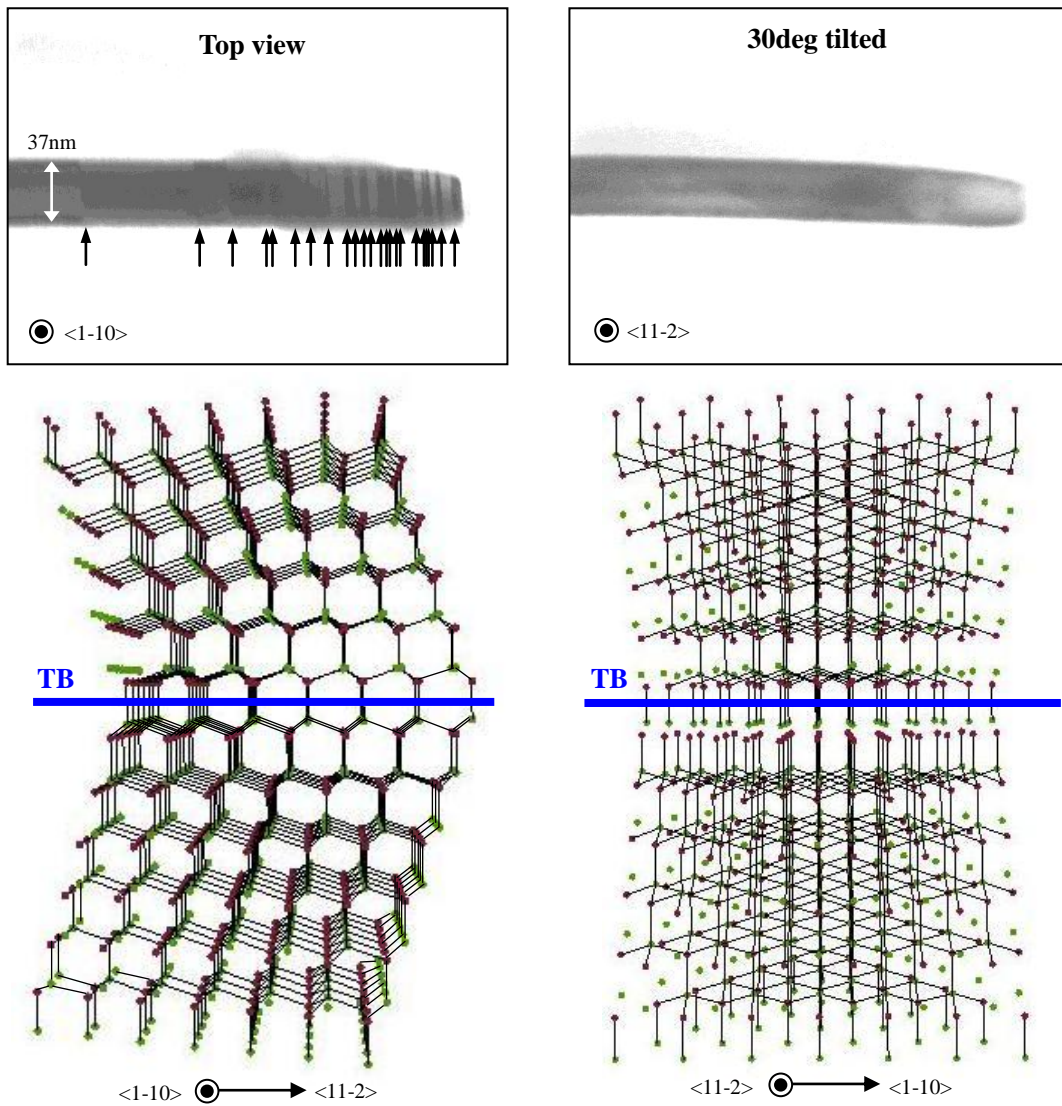


図 3.21 無触媒 GaAs ナノワイヤの STEM 像と結晶モデル

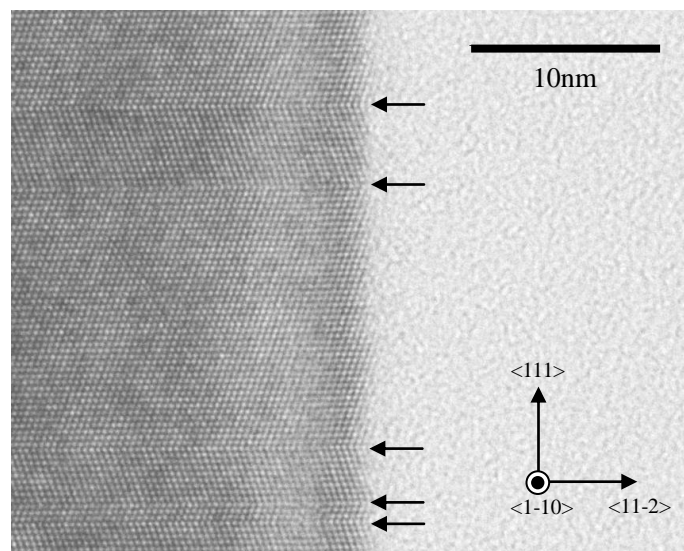


図 3.22 無触媒 GaAs ナノワイヤの TEM 像

となる。ただし、 α は気相と接する成長核周囲の長さの比率、 β は接触角、 γ_{IV} は気相と接する成長核側面の表面エネルギー、 γ_{LV} は触媒の表面エネルギーである。そして γ_{SN} は、ZB 成長核の場合は 0、WZ 成長核の場合は積層欠陥エネルギーの半値となる。これを成長核の大きさ r_n に対しての ZB 構造と WZ 構造の場合の極大値 ΔG^*_{ZB} 、 ΔG^*_{WZ} を各々求めて $\Delta G^*_{WZ} < \Delta G^*_{ZB}$ の条件が成り立てば、双晶が形成されるのである。ここでこの極大値は成長核が形成されるのに消費されるエネルギーが超えなければならないエネルギー障壁を、極大値における臨界核の大きさ r_n^* は成長核がエネルギー的に安定でいられる最低の大きさを各々意味する[30]。そして、これらの値が小さいほど、その成長核が形成されやすいことになる。このように、自由エネルギーを用いれば、ナノワイヤの結晶構造についての考察ができる。本節では無触媒で成長する GaAs ナノワイヤの結晶構造を評価し、自由エネルギー変化を用いて欠陥の考察を行う。

図 3.21 に無触媒で成長した GaAs ナノワイヤの根元部分の STEM 像を示す。GaAs ナノワイヤをカーボンフィルムにばら撒くと、フィルムに対して垂直方向が<1-10>になることを SEM で確認した。そして、GaAs ナノワイヤを<1-10>方向からみると、コントラストが異なる領域が繰り返して表れている。図中に矢印で示したその境界は GaAs ナノワイヤの長さ方向に対して垂直方向であることが分かる。今度はこの GaAs ナノワイヤを 30°傾け、<11-2>方向からみると、コントラストの境界線はみられなくなる。これについて考察するために Mathematica 8 を用いて双晶を有する GaAs ナノワイヤ結晶構造をモデル化した(図 3.21 参照)。このモデルを<1-10>からみると、双晶が ABCABCBA... と結晶の真ん中に表れているのが分かる。しかし、これを<11-2>方向からみると、双晶の判別がつかなくなるのである[31]。したがって、STEM でみられるコントラストの異なる領域の境界線は双晶によることになる。なお、STEM でこのような境界線を観察することで、GaAs ナノワイヤに存在する双晶の評価ができる。

無触媒で成長する GaAs ナノワイヤの双晶を確実に観察するために、TEM 装置を用いた。図 3.22 が<1-10>方向からみた無触媒 GaAs ナノワイヤの明視野 TEM 像である。黒い矢印で示したように、双晶がみられる。GaP、InP ナノワイヤにおいて双晶が入ると、側面が{111} ファセットの zigzag 形をしていることが知られている[31, 32]。しかし、本研究の無触媒 GaAs ナノワイヤでは双晶が入っても側面は{110}になっていることが分かる。また、化合物半導体における双晶には III 族-V 族ボンドでミラー対称面になる Ortho Twin と III 族-III 族あるいは V 族-V 族ボンドでミラー対称面になる Para Twin の 2 つのタイプが存在する[33]。双晶のタイプを判別するためには TEM 観察だけでは難しいが、ナノワイヤの場合は極性の違いによる電気特性を走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy : STM)で判別することができる[31, 34]。このような方法で GaAs ナノワイヤでは Ortho Twin しかみられていないので、本研究での双晶のタイプは Ortho Twin として考えることにする。図 3.21 のモデルも Ortho Twin として書いたものである。

このように無触媒 GaAs ナノワイヤには双晶が入っていることが分かった。次は双晶の制御について考える。双晶をできるだけ抑えるためには $\Delta G^*_{WZ} > \Delta G^*_{ZB}$ の条件を満たさなければならない。同じ材料系で自由エネルギー変化量の条件を変えるためには、過飽和度 $\Delta\mu$ を変える必要がある。すなわち、ナノワイヤの成長温度と原料の供給量と供給比を変えることで双晶を制御することができると思われる。金触媒を用いて GaAs ナノワイヤを成長させるとき、成長温度 350°C では TB が少ない ZB 構造の GaAs ナノワイヤが成長されているが、成長温度 550°C では WZ 構造が支配的な GaAs ナノワイヤが成長されている[35]。また、TMG の流量を変えた金触媒の GaAs ナノワイヤでは、TMG の供給量が多く、GaAs ナノワイヤの成長速度が速いほど、双晶の密度(単位長さあたり)が小さくなることが分かっている[36]。これらを参考に、無触媒で成長する GaAs ナノワイヤの双晶を制御するために、成長温度と原料の供給量を変えることにした。しかし、本研究では無触媒で成長する GaAs ナノワイヤの成長する温度の範囲が狭く(550 ~ 590°C)、温度を変えても GaAs ナノワイヤの成長速度はほとんど変わらなかったもので、成長温度による GaAs ナノワイヤ中の双晶の制御は難しいと思われる[37]。Ga 液滴による成長では 3.3.1 と 3.3.2 節に述べたように、Ga フラックスは $\Delta\mu$ の変化には無関係であり、As フラックスにのみ依存することが分かった。したがって、As フラックスを変化させれば、無触媒 GaAs ナノワイヤの双晶の制御ができると考えられる。これを明らかにするために、成長温度 580°C で As フラックスを $5.0 \times 10^{-6} \sim 1.9 \times 10^{-5}$ torr の間に変えながら GaAs ナノワイヤを成長させた。GaAs ナノワイヤの直径は約 30 ~ 90nm、長さは約 0.5 ~ 3.5 μm で変化していた。

図 3.23 が成長した GaAs ナノワイヤの<1-10>方向からみた TEM 観測結果である。As フラックスが一番低い(5.0×10^{-6} torr)場合の GaAs ナノワイヤは、図 3.23(a)のように ZB と異なる構造がみられる。この GaAs ナノワイヤの回折パターン(Diffraction Pattern)をみたものが図 3.23(b)である。これは他の WZ GaAs ナノワイヤの回折パターン解析結果と一致している[38, 39]。この結果から図 3.23(a)の GaAs ナノワイヤは WZ 構造を有することが分かる。GaAs に

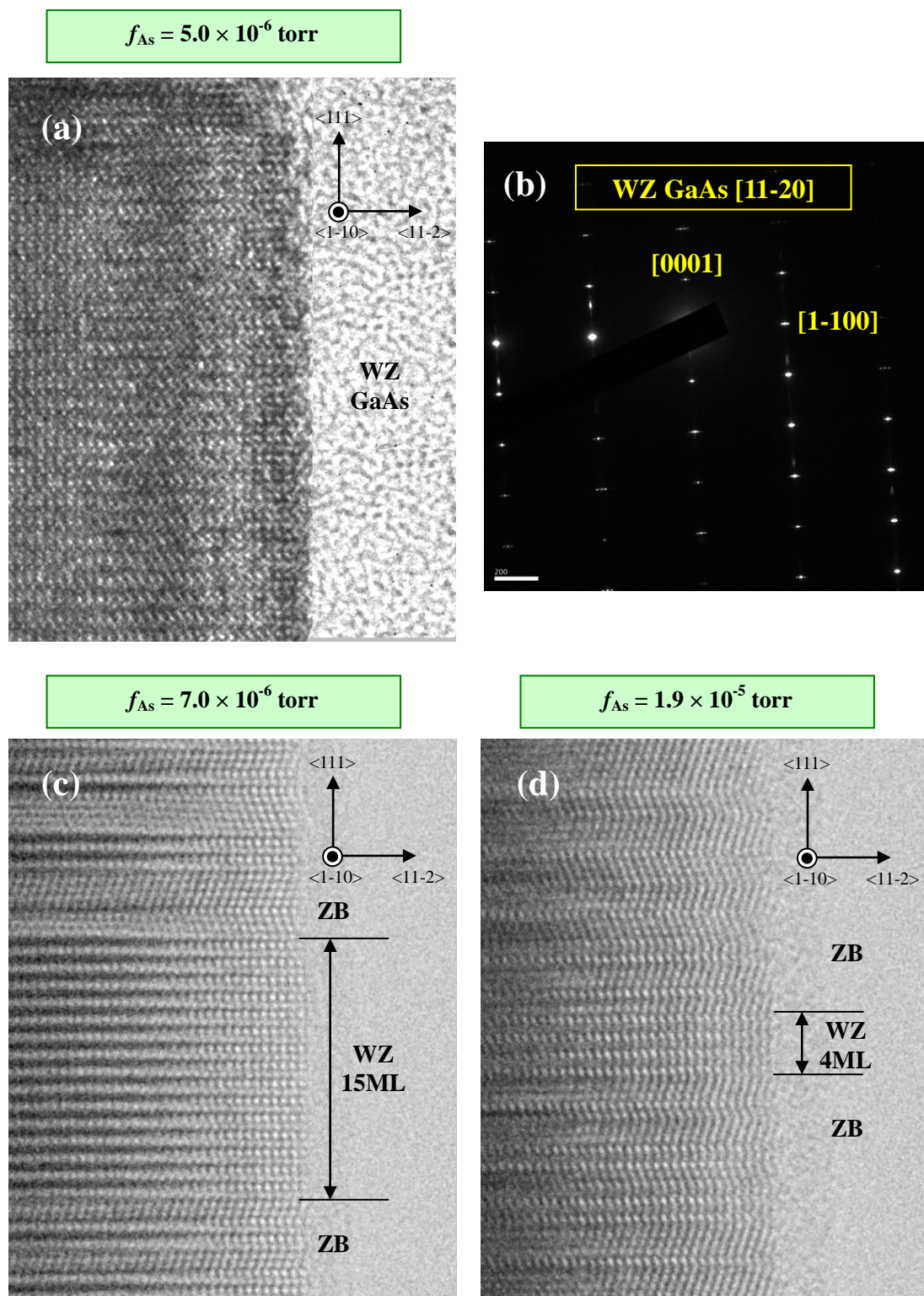


図 3.23 As フラックスを変化して成長させた無触媒 GaAs ナノワイヤの TEM 像 (a) $5.0 \times 10^{-6} \text{ torr}$ (b) ナノワイヤ(a)の回折パターン (c) $7.0 \times 10^{-6} \text{ torr}$ (d) $1.9 \times 10^{-5} \text{ torr}$

において、ZB 構造の(1-10)と等価な面は WZ 構造の(11-20)なので、図 3.23(a)と(b)は<11-20>からみていることになる。そして、As フラックスを 1.9×10^{-5} torr まで増やすと、図 3.23(c)と(d)のように WZ 構造は減ってゆき、TB 間の領域(Segment)が大きくなる傾向を示している。確率論的に TPB で双晶の成長核が形成して単結晶の成長核がしばらく成長した後、再び双晶の成長核が現れる時間間隔、すなわち Segment の大きさは、銀行窓口に客が到着する時間間隔と同じ指数分布(Exponential Distribution)に従うことになる[31,40]。すなわち、ナノワイヤにランダムな Segment の大きさ z の間隔で双晶が入っていると、 dz の領域に双晶が入る確率を dz/λ (λ は定数)とする。 z 間隔ごとで双晶が入る確率(z の間では双晶が入らない確率)を $P(z)$ とすれば、 $z+\Delta z$ に双晶が入らない確率は $P(z+\Delta z) = P(z) (1-dz/\lambda)$ として書ける。テイラー展開で $P(z+\Delta z) = P(z) + \{dP(z)/dz\}\Delta z$ と近似して微分方程式を解けば、 $P(z) = \text{Exp}(-z/\lambda)$ が得られる。図 3.24 は図 3.23(c)と(d)の TEM 像から測定した Segment の大きさのヒストグラムである。これを指数関数 $\text{Exp}[-x/\alpha]$ (x は Segment の大きさ)でフィッティングして Segment の期待値 α を求めると、As フラックス 7.0×10^{-6} torr で 1.1ML、 1.9×10^{-5} torr で 6.5ML といった結果が得られる。そして α^{-1} が双晶の成長核が表れる確率であり、As フラックス 7.0×10^{-6} torr で約 90%、 1.9×10^{-5} torr で約 20%といった結果が得られる。このような傾向は、ナノワイヤの成長速度を速くすることで双晶密度が減るという他の報告の結果とよく一致している[36,41]。

次は過飽和度の式を熱力学的に計算して双晶が表れる関係式を導き、上記で得られた結果を用いて過飽和度がどの程度であるかを計算する。まずは過飽和度 $\Delta\mu$ の式を導く[42]。液相の Ga と As の化学ポテンシャルを μ_{Ga}^L 、 μ_{As}^L とし(ここで Ga 液滴表面の As 吸着原子を液相の As と考える)、GaAs 成長核の中での化学ポテンシャルの半分を μ_{GaAs} とおけば、

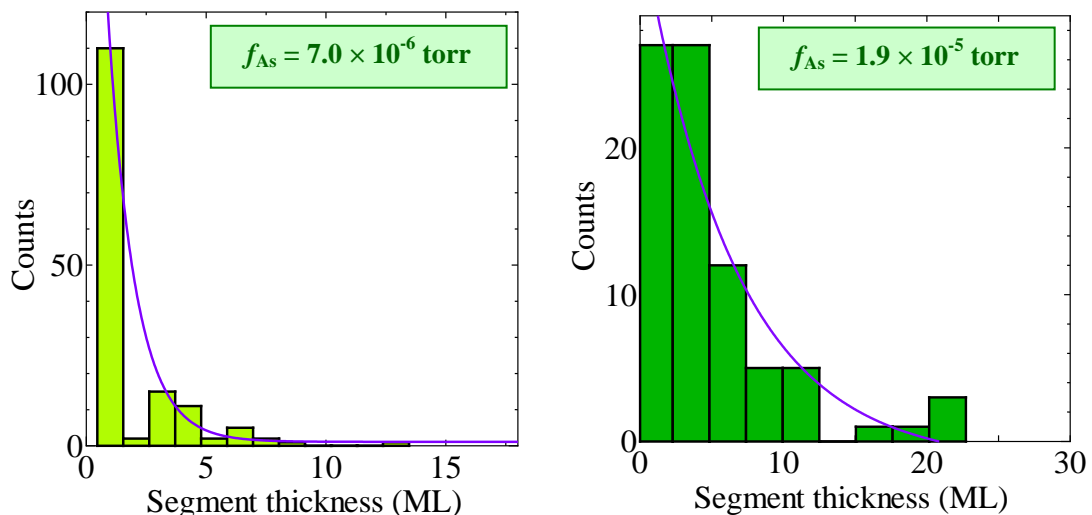


図 3.24 各々の As フラックスで成長した無触媒 GaAs ナノワイヤの TEM 像から測定された Segment の大きさのヒストグラム(実線：計算値)

$$\Delta\mu = \mu_{\text{Ga}}^L + \mu_{\text{As}}^L - 2\mu_{\text{GaAs}} \quad (3.12)$$

が成り立つ。Ga-As 液滴合金の中の各々の化学ポテンシャルは、各々の純粋な液滴に Ga と As の相互作用分が加わる。すなわち、純粋な液相での X (= Ga, As) の化学ポテンシャルを $\mu_{\text{X}}^{\text{PL}}$ とすれば、

$$\mu_{\text{X}}^L = \mu_{\text{X}}^{\text{PL}} + RT \ln(a_{\text{X}}^L) \quad (3.13)$$

となる。ただし、 R は気体定数、 T は成長温度、 a_{X}^L は液相での活量(activity)である。ここで、エネルギーの基準となる固相 X の $T_0 = 295.16\text{K}$ における 1 モルあたりのエンタルピー $h_{\text{X},0}^{\text{PS}}$ を導入して(3.13)を(3.12)に代入すると、

$$\begin{aligned} \Delta\mu = & RT \ln(a_{\text{Ga}}^L) + RT \ln(a_{\text{As}}^L) + (\mu_{\text{Ga}}^{\text{PL}} - h_{\text{Ga},0}^{\text{PS}}) + (\mu_{\text{As}}^{\text{PL}} - h_{\text{As},0}^{\text{PS}}) \\ & - 2(\mu_{\text{GaAs}} - 0.5h_{\text{Ga},0}^{\text{PS}} - 0.5h_{\text{As},0}^{\text{PS}}) \end{aligned} \quad (3.14)$$

が得られる。(3.14)式の第 3、4、5 項は純粋な Ga 液滴、As 液滴、GaAs 結晶での自由エネルギーをエンタルピーで引いているので、温度とエントロピー2つのパラメーターが考えられる。しかし、純粋な金属液滴と GaAs 結晶の場合、成長温度において系の乱雑さはほとんど変わらないため、温度のみ依存することになる。以下に用いた式を書く(単位は J/mol)[43]。

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Ga}}^{\text{PL}} - h_{\text{Ga},0}^{\text{PS}} = & -1389.188 + 114.049T - 26.069T \ln(T) + 1.506 \times 10^{-4}T^2 \\ & - 4.017 \times 10^{-8}T^3 - 118332T^{-1} \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{As}}^{\text{PL}} - h_{\text{As},0}^{\text{PS}} = & 17172.453 + 99.786T - 23.314T \ln(T) - 2.716 \times 10^{-3}T^2 \\ & + 11600T^{-1} \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{GaAs}} - 0.5h_{\text{Ga},0}^{\text{PS}} - 0.5h_{\text{As},0}^{\text{PS}} = & -52176 + 132.716T - 24.340T \ln(T) - 5.579 \times 10^{-4}T^2 \\ & + 63835T^{-1} - 3.569 \times 10^{-7}T^3 \end{aligned} \quad (3.17)$$

第 1、2 項は合金液滴での金属の相互作用に関する項であり、濃度 c_{X} と相互作用パラメーター $\Omega_{\text{Ga,As}}$ に関する式となる。すなわち、

$$\begin{aligned} RT \ln(a_{\text{Ga(As)}}^L) = & RT \ln(c_{\text{Ga(As)}}) + c_{\text{As(Ga)}}^2 \Omega_{\text{Ga,As}} \\ = & RT \ln(c_{\text{Ga(As)}}) + \frac{c_{\text{As(Ga)}}^2 Y_{\text{Ga}} V_{\text{As}}}{c_{\text{Ga}} V_{\text{Ga}} + c_{\text{As}} V_{\text{As}}} \left[(\delta_{\text{Ga}} - \delta_{\text{As}})^2 - \frac{C(\chi_{\text{Ga}} - \chi_{\text{As}})^2}{\sqrt{V_{\text{Ga}} V_{\text{As}}}} \right] \end{aligned} \quad (3.18)$$

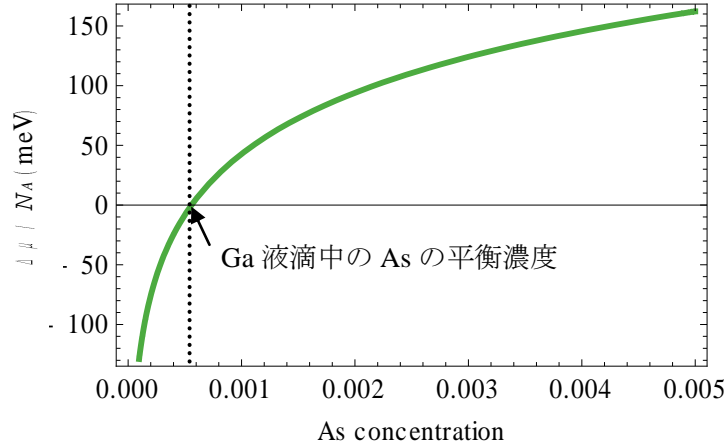


図 3.25 無触媒 GaAs ナノワイヤの単位原子あたり過飽和度 $\Delta\mu/N_A$ の計算値

と変形される。ただし、 V_X は液相での X のモル体積、 χ_X は Pauling 電気陰性度、 δ_X は溶解度パラメーターである[23,42]。また、本計算では Glas と同様に、溶解度パラメーターの温度依存性を考慮した[42]。このように(3.15)～(3.18)式を(3.14)式に代入することで、過飽和度の成長温度と Ga 液滴中の As 濃度に関する式が得られる。成長温度 580°Cにおける単位原子あたりの過飽和度 $\Delta\mu/N_A$ (N_A はアボガドロ定数)の Ga 液滴中の As 濃度 c_{As} に対する関係を Mathematica 8 でプロットしたものが図 3.25 である。ここで化学ポテンシャルは 1 モルあたりの自由エネルギーであるので、アボガドロ定数で割っている。以下、特にことわりがない限り、 $\Delta\mu/N_A$ を過飽和度と呼ぶことにする。過飽和度が 0 になる平衡 As 濃度は約 0.06% であり、580°Cでの Ga 液滴中の As 濃度約 0.1% とほぼ一致している[15]。また、 c_{As} が 0.06% 以上と過剰供給されることで過飽和度が正になり、Ga 液滴によって VLS 成長が起こると予想される。

次に、上記で求めた過飽和度を用いて双晶の成長核が現れる確率を求める。図 3.18 で述べた成長モデル通り、Ga 液滴の表面の As 吸着原子が TPB まで拡散して GaAs 成長核を形成すると考える。そして、成長核はナノワイヤ断面の頂点で、一辺の長さが r のダイヤモンドの形で形成されると仮定する。図 3.26(a)にそのモデルを示す。(3.11)式を参考に ZB、WZ 成長核が形成されるとき、系の自由エネルギー変化量を求めると、

$$\Delta G_{ZB(WZ)} = -\frac{\sqrt{3}r^2h}{2\Omega} \frac{\Delta\mu}{N_A} + 2rh\{\gamma_{SL,ZB(WZ)} + \zeta\gamma_{SV,ZB(WZ)} - \gamma_{LV} \sin \beta\} + \frac{\sqrt{3}r^2}{2} \gamma_{SN} \quad (3.19)$$

が得られる。 Ω は Ga-As 対の固相体積($4.51 \times 10^{-29} \text{ m}^3$)である。 γ_{SV} は GaAs 成長核の側面における表面エネルギーであり、前述の TEM 結果の考察から ZB では(1-10)、WZ では(11-20)の表面エネルギー(第 1 原理法によって計算すると、各々 0.62 J/m^2 、 0.54 J/m^2)として考える[44]。理想の(110)あるいは(11-20)だとナノワイヤ側面は平坦になるが、実際は双晶によって側面の傾きによる若干の凹凸がみられる。そこでパラメーター ζ ($0 < \zeta < 1$)を用いた。パラメ

一ター ζ の物理的意味は双晶によるナノワイヤ側面の荒さを表し、1に近いほど平坦であるという意味を持つ。 h は成長核 1ML の高さ、すなわち $\{111\}$ 面間隔(3.2639\AA)である。 $\gamma_{LV} = 0.708 - 0.66 \times 10^{-4} (T - 303) (\text{J/m}^2)$ は温度に依存する Ga 液滴の表面エネルギー(表面張力)である[45]。 γ_{SL} は Ga 液滴と GaAs ナノワイヤとの界面エネルギーであり、ヤングの法則により $\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos\beta$ と書ける[46]。 β は Ga 液滴の接触角であり、 45° の値を用いた[47]。 γ_{SN} は ZB GaAs 成長核の場合は 0、WZ GaAs 成長核の場合は GaAs 積層欠陥エネルギーの半値(0.023 J/m^2)である[48]。すると、(3.19)は T 、 c_{As} 、 r に関する式となる。そして、 r に対する極大値 $\Delta G^*_{ZB(WZ)}$ と臨界核の大きさ $r^*_{ZB(WZ)}$ を求めると、

$$\Delta G^*_{ZB(WZ)} = \frac{4h^2 \{ \gamma_{SL, ZB(WZ)} + \zeta \gamma_{SV, ZB(WZ)} - \gamma_{LV} \sin \beta \}^2}{2\sqrt{3} \left(\frac{h\Delta\mu}{\Omega N_A} - \gamma_{SN} \right)} \quad (3.20)$$

$$r^*_{ZB(WZ)} = \frac{2h \{ \gamma_{SL, ZB(WZ)} + \zeta \gamma_{SV, ZB(WZ)} - \gamma_{LV} \sin \beta \}}{\sqrt{3} \left(\frac{h\Delta\mu}{\Omega N_A} - \gamma_{SN} \right)} \quad (3.21)$$

として計算される。定常状態において、成長核の現れる頻度 $J_{ZB(WZ)}$ は $J_{ZB(WZ)} \propto Z_{ZB(WZ)} S_{ZB(WZ)} \exp(-\Delta G^*_{ZB(WZ)}/kT)$ に従うことが知られている[30,49]。ただし、 $S_{ZB(WZ)}$ は成長核が形成されうる領域であり、 $S_{ZB(WZ)} = 6 r^*_{ZB(WZ)}{}^2$ となる。 $Z_{ZB(WZ)}$ は Zeldovich 因子と呼ばれ、 $Z_{ZB(WZ)} = \{3^{1/2} (h \Delta\mu \Omega^{-1} N_A^{-1} - \gamma_{SN}) / (2\pi kT)\}^{1/2}$ となる。そうすると、(3.20)式を用いることで、双晶が形成される確率 P は、

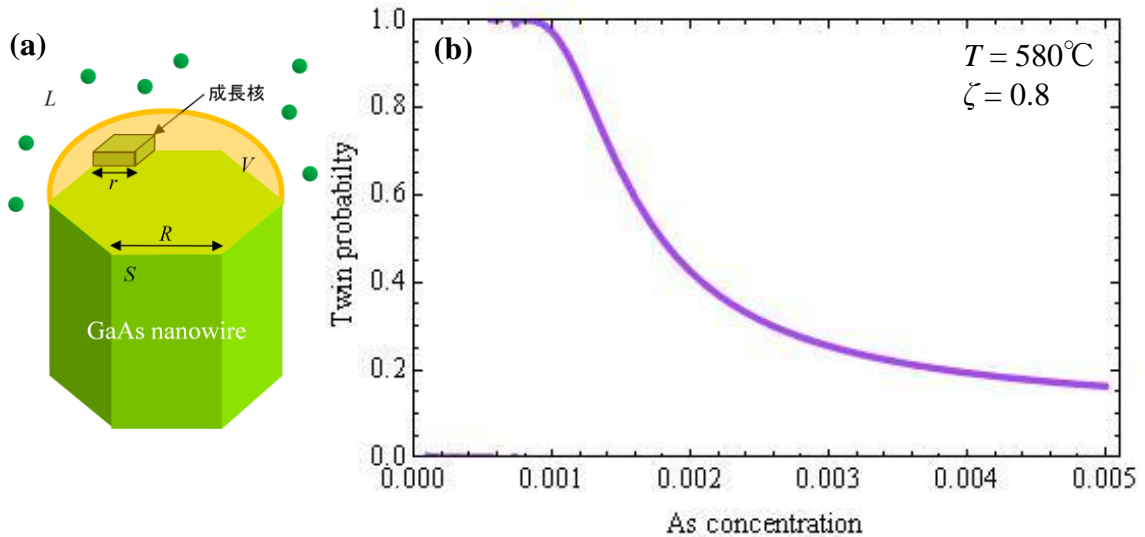


図 3.26 (a) 無触媒 GaAs ナノワイヤの Ga 液滴/ナノワイヤ界面における成長核形成モデル
(b) 無触媒 GaAs ナノワイヤに双晶が入る確率を c_{As} に関してプロットしたもの

$$\begin{aligned}
P &= \frac{J_{\text{WZ}}}{J_{\text{ZB}} + J_{\text{WZ}}} \\
&= \frac{Z_{\text{WZ}} S_{\text{WZ}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{WZ}}^*}{kT}\right)}{Z_{\text{WZ}} S_{\text{WZ}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{WZ}}^*}{kT}\right) + Z_{\text{ZB}} S_{\text{ZB}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ZB}}^*}{kT}\right)} \quad (3.22)
\end{aligned}$$

として得られる。ちなみに Ga 液滴と GaAs ナノワイヤ界面の中に六角形の成長核が形成されている場合についても同様に(1.8)式を用いて

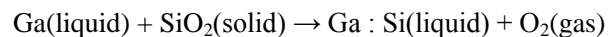
$$\Delta G_{\text{ZB(WZ)}} = -\frac{3\sqrt{3}r^2 h}{2\Omega} \frac{\Delta\mu}{N_A} + 6rh\gamma_{\text{SV,ZB(WZ)}} + \frac{3\sqrt{3}r^2}{2} \gamma_{\text{SN}} \quad (3.23)$$

のように ΔG を計算して J を計算すると、成長核が TPB に現れる場合に比べて数十桁小さい値が得られる。すなわち、Ga 液滴表面から Ga 液滴と GaAs ナノワイヤ界面の中まで拡散して成長核を形成する過程は、双晶の現れる確率を考える場合では無視できるということの意味する。(3.22)の式は T と c_{As} に依存し、これを用いることで双晶が入る確率が成長温度や原料の供給比などで決まるという現象が説明できる。実際に成長温度 580°C 、 $\zeta=0.8$ にして P と c_{As} の関係を Mathematica 8 を用いてプロットしたものが図 3.26(b)である。実験結果と同様に、As フラックスが増えて c_{As} が高くなるほど、双晶の入る確率が減少してゆくことが分かる。そして、 $T=580^\circ\text{C}$ において図 3.24 から得られた双晶の入る確率を用いれば、(3.22)式から c_{As} が計算でき、(3.14)式から $\Delta\mu/N_A$ が得られる。As フラックスが $7.0 \times 10^{-6} \text{ torr}$ の場合は $c_{\text{As}}=0.11\%$ 、 $\Delta\mu/N_A=53 \text{ meV}$ であり、As フラックスが $1.9 \times 10^{-5} \text{ torr}$ の場合は $c_{\text{As}}=0.38\%$ 、 $\Delta\mu/N_A=143 \text{ meV}$ である。すなわち、Ga 液滴によって VLS 成長する GaAs ナノワイヤの過飽和度 $\Delta\mu/N_A$ は $53 \sim 143 \text{ meV}$ ぐらいであることが分かった。この値は金触媒を用いて成長した GaAs ナノワイヤの過飽和度 $230 \sim 1570 \text{ meV}$ よりも小さい [29]。この違いは金触媒の場合に ZB 構造と WZ 構造の側面ファセットを各々 {111}、{1-100} において計算したので、側面の表面エネルギーの違いによるものと As の Au 液滴上での拡散が Ga 液滴上でのそれよりも早いのが原因だと思われる。また、得られた c_{As} と(3.21)式を用いて各々の臨界核の大きさ r^* が計算できる。As フラックスが $7.0 \times 10^{-6} \text{ torr}$ の場合は $r_{\text{ZB}}^*=11 \text{ \AA}$ 、 $r_{\text{WZ}}^*=3 \text{ \AA}$ であり、As フラックスが $1.9 \times 10^{-5} \text{ torr}$ の場合は $r_{\text{ZB}}^*=4 \text{ \AA}$ 、 $r_{\text{WZ}}^*=1 \text{ \AA}$ である。WZ の臨界核は大きさに GaAs の格子定数よりも小さくなっており、定量的に説明するのは難しいと思われる。よって、以下は定性的な考察となる。As フラックスが増えると臨界核が小さくなり、成長核が頻繁に現れるようになることで成長速度が速くなる。また、As フラックスが増えることで、ZB 構造と WZ 構造の臨界核の大きさの差が小さくなるために、ZB 構造の領域が現れるようになる。WZ の臨界核の大きさが小さくなっているのは(11-20)の表面エネルギーの計算値が(110)よりも小さいことからきていると思われる。

3.6 まとめ

本章では MBE-VLS 法を用い、(111)シリコン基板上への GaAs ナノワイヤの無触媒成長について述べた。GaAs ナノワイヤは長さ約 0.2~35 μm 、直径約 10~200 nm で基板に対して垂直に成長し、側面は{110}ファセットでできていた。GaAs ナノワイヤの密度は約 $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であった。そして、このような GaAs ナノワイヤの初期成長メカニズム、成長中のメカニズム、成長中断の効果、結晶性について述べた。以下、各々の実験で得られた知見をまとめる。

- 1) 成長した GaAs ナノワイヤの先端を、EDX を用いて元素分析すると、Ga 原子で形成されていることが分かった。このようなナノワイヤを GaAs ウェットエッチングすると、シリコン基板上に直径約 10 nm のクレーターがみられた。また、GaAs ナノワイヤをカーボンフィルム上にばら撒いて STEM 観測すると、ナノワイヤ根元に直径約 10 nm、深さ数 nm の突起がみられた。そして、成長する前の(111)シリコン基板を AFM 観察すると、直径約 10 nm、深さ数 nm の pinhole が多数みられた。このような事実から、シリコン基板に Ga 液滴で成長する GaAs ナノワイヤの初期成長は、pinhole と基板上の Ga 吸着原子の相互作用により Ga 液滴が自己形成され、



によって(111)シリコン面と Ga 液滴が接し、GaAs ナノワイヤが VLS 成長したものだと考えられる。

- 2) Ga 液滴で VLS 成長する GaAs ナノワイヤの成長メカニズムを調べるために、Ga と As のフラックス、成長時間を変えながらナノワイヤを成長させた。Ga フラックスを増やすと GaAs ナノワイヤの直径のみ大きくなり、As フラックスを増やすと GaAs ナノワイヤの長さは長く、直径は小さくなった。したがって、このように成長する GaAs ナノワイヤは As 律速、すなわち Ga 液滴の中の As の過剰供給(As の過飽和度)で成長することが分かった。そして、成長時間を変化させると、時間と共に GaAs ナノワイヤの長さが線形的に長くなっており、ほぼ一定な成長速度(数 nm/s)であることが分かった。また、GaAs ナノワイヤの側面が徐々に太くなっており、ナノワイヤの成長速度よりも 2 桁小さい速度で側面から成長することも確認できた。なお、成長時間と共に GaAs ナノワイヤ先端直径も大きくなっており、Ga 液滴が大きくなりながら成長していることが分かった。このような結果から Ga 液滴で VLS 成長する GaAs ナノワイヤの成長メカニズムを以下のようにまとめる。まず、Ga 原子の場合、シリコン基板からマイグレーションしてきた Ga 吸着原子は一部 GaAs 多結晶に取り込まれ、残りは GaAs ナノワイヤの側面に到達し、GaAs ナノワイヤ側面で拡散方程式に従い、再蒸発や原子線による側面への直接供給を受けながら、Ga 液滴の TPB まで拡散していく。As 原子の場合は、Ga 液滴

表面から TPB への表面拡散で供給される。そして、到達した Ga と As によって TPB から GaAs 成長核が形成されることが考えられる。

- 3) GaAs ナノワイヤ先端に Ga 液滴を確認して再び MBE チャンバーに導入して As を供給すると、Ga 液滴が GaAs 結晶化していた。このような結果を用いて GaAs ナノワイヤの成長中に成長中断を導入することで、先端の Ga 液滴をなくして GaAs ナノワイヤの VLS 成長を止め、GaAs ナノワイヤの側面成長のみ起こさせることができる。
- 4) GaAs ナノワイヤの STEM 観察で、 $\langle 1-10 \rangle$ 方向ではコントラストの違う境界線がみられ、 $\langle 11-2 \rangle$ 方向では境界線が消えた。これを GaAs ナノワイヤの結晶モデルと比べ、双晶であることが分かった。これを明らかにするために TEM 観察を行った結果、GaAs ナノワイヤに多数の双晶がみられた。GaAs ナノワイヤに入る双晶の密度を制御すべく、As フラックスを変化させて GaAs ナノワイヤを成長して TEM 観察を行った。As フラックスが低い時、GaAs ナノワイヤは WZ 構造であり、As フラックスを高くすることで ZB 構造が現れ、双晶境界間(Segment)の大きさも大きくなる傾向を示した。すなわち、WZ 構造を 1ML の双晶と考え、As フラックスを高くして GaAs ナノワイヤの成長速度を速くすることで双晶が入る確率を約 90% から約 20% まで減らすことができた。このような傾向を考察するために、Ga 液滴表面の As 吸着原子の過飽和度 $\Delta\mu$ と TPB 頂点にダイヤモンド形の成長核が成長する場合の系の自由エネルギー変化 ΔG を計算して双晶が入る確率を計算し、実験結果と比べた。計算においても Ga 液滴表面の過剰 As 濃度が高くなるほど、双晶が入る確率は減少していた。また、 $\Delta\mu$ は約 50 ~ 150 meV であり、金触媒を用いた結果よりも低いことが分かった。

参考文献

- [1] C. Colombo, D. Spirkoska, M. Frimmer, G. Abstreiter, and A. Fontcuberta i Morral, *Phys. Rev. B* **77**, 155326 (2008)
- [2] D. Rudolph, S. Hertenberger, S. Bolte, W. Paosangthong, D. Spirkoska, M. Dobliger, M. Bichler, J.J. Finley, G. Abstreiter, and G. Koblmüller, *Nano Lett.* **11**, 3848 (2011)
- [3] 赤崎勇編著：「III 族窒化物半導体」(培風館, 1999)
- [4] 白 知鉉：名古屋大学学士學位論文(2007)
- [5] A. Fontcuberta i Morral, C. Colombo, G. Abstreiter, J. Arbiol, J. R. Morante, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 063112 (2008)
- [6] S. Ambrosini, M. Fanetti, V. Grillo, A. Franciosi, and S. Rubini, *J. Appl. Phys.* **109**, 094306 (2011)
- [7] H.G.B. Hicks and D.F. Manley, *Solid State Commun.* **7**, 1463 (1969)
- [8] S. Breuer, M. Hilse, A. Trampert, L. Geelhaar, and H. Riechert, *Phys. Rev. B* **82**, 075406 (2010)
- [9] V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, G. E. Cirlin, J. C. Harmand, and V. M. Ustinov, *Phys. Rev. E* **73**, 021603 (2006)
- [10] J. Johansson, B. A. Wacaser, K. A. Dick and W. Seifert, *Nanotechnology* **17**, S355 (2006)
- [11] M. Borgström, K. Deppert, L. Samuelson, W. Seifert, *J. Crystal Growth* **260**, 18 (2004)
- [12] X.Y. Bao, C. Soci, D. Susac, J. Bratvold, D. P.R. Aplin, W. Wei, C.Y. Chen, S.A. Dayeh, K.L. Kavanagh, and D. Wang, *Nano Lett.* **8**, 3755 (2008)
- [13] A.I. Persson, B.J. Ohlsson, S. Jeppesen, L. Samuelson, *J. Crystal Growth* **272**, 167 (2004)
- [14] M.B. Panish, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 516 (1967)
- [15] J.C. DeWinter and M.A. Pollack, *J. Appl. Phys.* **58**, 2410 (1985)
- [16] V. G. Dubrovskii, G. E. Cirlin, I. P. Soshnikov, A. A. Tonkikh, N. V. Sibierv, Y. B. Samsoneko, and V. M. Ustinov, *Phys. Rev. B* **71**, 205325 (2005)
- [17] M. Lopez and Y. Nomura, *J. Crystal Growth* **150**, 68 (1995)
- [18] F. Glas and J.C. harmand, *Phys. Rev. B* **73**, 155320 (2006)
- [19] M. Heiß, e. Riedlberger, D. Spirkoska, M. bichler, G. Abstreiter, A. Fontcuberta I Morral., *J. Crystal Growth* **310**, 1049 (2008)
- [20] E.D. Jong, R.R. LaPierre, and J.Z. Wen, *Nanotechnology* **21**, 045602 (2010)
- [21] J.S. Brown, G. Koblmüller, R. Averbek, H. Reichert, J.S. Speck, *J. Vac. Sci. Technol. A* **24**, 1979 (2006)
- [22] T. Nishinaga, X. Q. Shen, D. Kishimoto, *J. Crystal Growth* **163**, 60 (1996)
- [23] G.B. Stringfellow, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 665 (1972)
- [24] A.A. Golovin, S.H. Davis, and P.W. Voorhees, *J. Appl. Phys.* **104**, 074301 (2008)
- [25] 江崎玲於奈, 榊裕之：「超格子ヘテロ構造デバイス」(工業調査会, 1988)

- [26] J. C. Harmand, G. Patriarche, N. Péré-Laperne, M-N. Mérat-Combes, L. Travers, and F. Glas, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 203101 (2005)
- [27] A. Yamashiki, T. Nishinaga, *J. Crystal Growth* **198/199**, 1125 (1991)
- [28] Q. Xiong, J. Wang, and P.C. Eklund, *Nano Lett.* **6**, 2736 (2006)
- [29] F. Glas, J.C. Harmand, and G. Patriarche, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 146101 (2007)
- [30] I.V. Markov, *Crystal Growth for Beginners*, (World Scientific Singapore, 2003)
- [31] J. Johansson, L.S. Karlsson, C.P.T. Svensson, T. Mårtensson, B.A. Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson, and W. Seifert, *Nature Mater.* **5**, 574 (2006)
- [32] G. Shen, Y. Bando, B. Liu, C. Tang, and D. Golberg, *J. Phys. Chem. B* **110**, 20129 (2006)
- [33] T.P. Chen, F.R. Chen, Y.C. Chuang, Y.D. Guo, J.G. Peng, T.S. Huang, and L.J. Chen, *J. Crystal Growth* **118**, 109 (1992)
- [34] A. Mikkelsen, N. Sköld, L. Ouattara, M. Borgström, J.N. Andersen, L. Samuelson, W. Seifert, and E. Lundgren, *Nature Mater.* **3**, 519 (2004)
- [35] K.A. Dick, P. Caroff, J. Bolinsson, M.E. Messing, J. Johansson, K. Deppert, L.R. Wallenberg, and L. Samuelson, *Semicond. Sci. Technol.* **25**, 024009 (2010)
- [36] H.J. Joyce, Q. Gao, H.H. Tan, C. Jagadish, Y. Kim, M.A. Fickenscher, S. Perera, T.B. Hoang, L.M. Smith, H.E. Jackson, J.M. Yarrison-Rice, X. Zhang, and J. Zou, *Nano Lett.* **9**, 695 (2009)
- [37] G.E. Cirlin, V.G. Dubrovskii, Y.B. Samsonenko, A.D. Bouravleuv, K. Durose, Y.Y. Proskuryakov, B. Mendes, L. Bowen, M.A. Kaliteevski, R.A. Abram, and D. Zeze, *Phys. Rev. B* **82**, 035302 (2010)
- [38] F. Jabeen, V. Grillo, S. Rubini, and F. Martelli, *Nanotechnology* **19**, 275711 (2008)
- [39] S. Crankshaw, L.C. Chuang, M. Moewe, and C. Chang-Hasnain, *Phys. Rev. B* **81**, 233303 (2010)
- [40] 市村浩：基礎物理学選書 10「統計力学」(裳華房, 1999)
- [41] D. Spirkoska, J. Arbiol, A. gustafsson, S. Conesa-Boj, F. Glas, I. Zardo, M. Heigoldt, M.H. Gass, A.L. Bleloch, S. Estrade, M. Kaniber, J. Rossler, F. Peiro, J.R. Morante, G. Abstreiter, L. Samuelson, and A. Fontcuberta i Morral, *Phys. Rev. B* **80**, 245325 (2009)
- [42] F. Glas, *J. Appl. Phys.* **108**, 073506 (2010)
- [43] I. Ansara, C. Chatillon, H.L. Lukas, T. Nishizawa, H. Ohtani, K. Ishida, M. Hillert, B. Sundman, B.B. Argent, A. Watson, T.G. Chart, and T. Anderson, *CALPHAD* **18**, 177 (1994)
- [44] T. Yamashita, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito, *Physica E* **42**, 2727 (2010)
- [45] S.C. Hardy, *J. Crystal Growth* **71**, 602 (1985)
- [46] 中島章：材料学シリーズ「固体表面の濡れ制御」(内田老鶴圃, 2007)
- [47] C. Chatillon and D. Chatain, *J. Crystal Growth* **151**, 91 (1995)
- [48] S. Takeuchi and K. Suzuki, *Phys. Stat. Sol. (a)* **171**, 99 (1999)
- [49] P. Krogstrup, R Popovitz-Biro, E. Johnson, M.H. Madsen, J. Nygård, and H. Shtrikman, *Nano*

Lett. **10**, 4475 (2010)

第4章 GaAs ナノワイヤのヘテロ構造

4.1 はじめに

無触媒 GaAs ナノワイヤの MBE-VLS 成長のメカニズムと結晶性制御について明らかになり、そのデバイス応用へと入る前に解決しなければならない課題としてナノワイヤのヘテロ構造が挙げられる。第 1 章では金触媒を用いて VLS 成長したナノワイヤのヘテロ構造とそのデバイス応用について紹介した。同様に無触媒を用いたナノワイヤのヘテロ構造も多数報告されている。無触媒の場合でもコア・シェル構造と 1 次元ヘテロ構造の 2 種類に分けることができる。

金触媒を用いてコア・シェル構造のナノワイヤを成長させるためには、すでに述べたとおり、コアのナノワイヤの成長を終えて一度取り出して先端の金を強制的になくし、シェル層を再成長させることで実現できる[1]。しかし、無触媒、特に Ga 液滴を用いる場合は 580°C で GaAs ナノワイヤをまず成長させた後、480°C まで降温して As フラックスを増やし、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ を供給することで GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ コア・シェルナノワイヤの実現やナノワイヤ側面に AlAs 層に GaAs 量子井戸を作製し、低温 PL 測定で井戸幅に応じた量子準位の観測が報告されている[2, 3]。特に(001)GaAs 基板上の GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ コア・シェルナノワイヤの場合、GaAs ナノワイヤが基板に対して 35°傾いて成長するので、GaAs ナノワイヤ側面の半分は分子線に照射されにくくなり、(-1-1-1)B GaAs 基板の場合よりもシェルの対称性が悪くなる。すなわち、シェル層の成長において、原子の側面への直接供給が重要になってくることが分かる。このように無触媒ナノワイヤは再成長することなくコア・シェル構造のナノワイヤが成長できる特徴がある。

無触媒ナノワイヤの 1 次元ヘテロ構造に関する報告も多くされている。Plissard らは Ga 液滴で成長する GaAs ナノワイヤの MBE 成長中に Sb 原子を供給し $\text{GaAs}/\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ の 1 次元ヘテロ構造のナノワイヤを得ている[4]。EDX 分析から $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 領域の長さは約 200 nm であり、Sb は約 17%入っている。また、Heiß らは Ga 液滴で成長する GaAs ナノワイヤの MBE 成長中に In 分子線を供給させ、 $\text{GaAs}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤを成長させている[5]。9 K における CL 像から 860 nm あたりで領域からの発光がみられ、約 5%の In が入っていることが確認された。このようにナノワイヤ先端の触媒と原料の相図が金触媒の場合と異なる状態であっても 1 次元ヘテロ構造が実現できることが分かる。

以上のことから無触媒ナノワイヤにおいてもヘテロ構造が実現できることが分かる。そして、第 1 章で紹介したように、金触媒の場合の光デバイスへの応用と同様に行うことができると思われる。そこで本章ではシリコン基板に Ga 液滴で MBE-VLS 成長する GaAs ナ

ノワイヤの光デバイスへの応用のために、InAs、AlAs、GaAs の混晶を用いてコア・シェルヘテロ構造と 1 次元ヘテロ構造の実現とその評価について述べる。コア・シェル構造は 3.3 節で述べた成長中断を用いて実現した。サイズ評価のために SEM を、ヘテロ構造と混晶の組成評価のために REM、CL、EDX を、結晶性を評価するために STEM を各々用いた。

4.2 コア・シェルヘテロ構造

4.2.1 GaAs/Al_xGa_{1-x}As のコア・シェルヘテロ構造

AlAs は GaAs の格子定数にほとんど一致しており、理想的なヘテロ構造が作製できる代表的な材料である[6]。この事実を考慮し、本節では GaAs/Al_xGa_{1-x}As コア・シェルナノワイヤの成長を試みた。成長条件は以下の通りである。まず、成長温度 580°C で 10 分間 GaAs ナノワイヤを成長させる。そのあと Ga セルのシャッターを閉じ、5 分間 As 雰囲気の中に GaAs ナノワイヤを放置する。このようにすれば、3.3 節で説明したように GaAs ナノワイヤの先端の Ga 液滴が GaAs へと結晶化し、それ以上 VLS 成長ができなくなる。そして、Al が表面拡散しやすくするために成長温度を 640°C まで上げ、Al_xGa_{1-x}As を 30 分供給する。Ga セル温度は 920°C、Al セル温度は 1030°C である。試料の SEM 像と GaAs ナノワイヤの直径を調べた結果を図 4.1 に示す。ナノワイヤの長さは約 5 μm であり、GaAs ナノワイヤの直径は約 30 nm、GaAs/Al_xGa_{1-x}As コア・シェルナノワイヤの直径は約 100 nm であることが分かる。よって、AlGaAs シェル層の厚さは約 35 nm と推定される。長さがほぼ同じであるのは成長中断で VLS 成長が抑制されたからである。GaAs/Al_xGa_{1-x}As コア・シェルナノワイヤの構造をより詳しく調べるために、試料の EDX 測定と断面 REM 観察を行った。図 4.2 にその結果を示す。EDX スペクトルからでは Al、Ga、As の特性 X 線ピークがみられており、ナノワイヤに Al が含まれていることが確認できる。ラインスキャンの結果では Al と

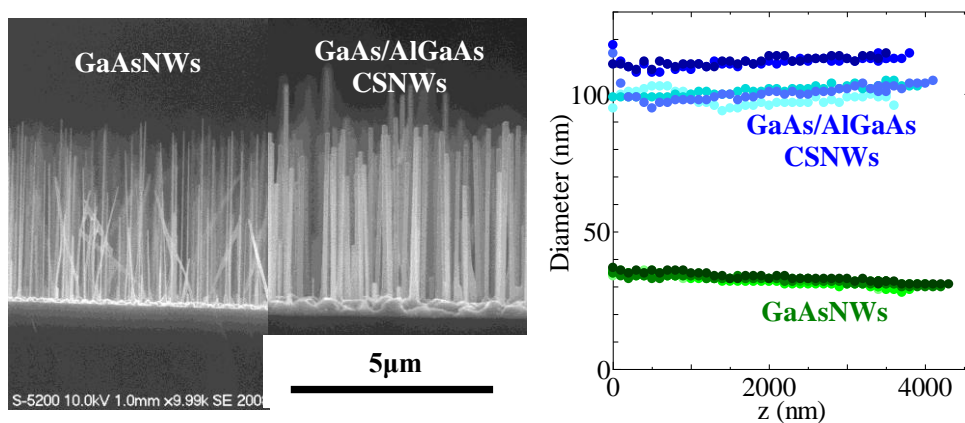


図 4.1 GaAs ナノワイヤと GaAs/Al_xGa_{1-x}As コア・シェルナノワイヤの SEM 像および形状

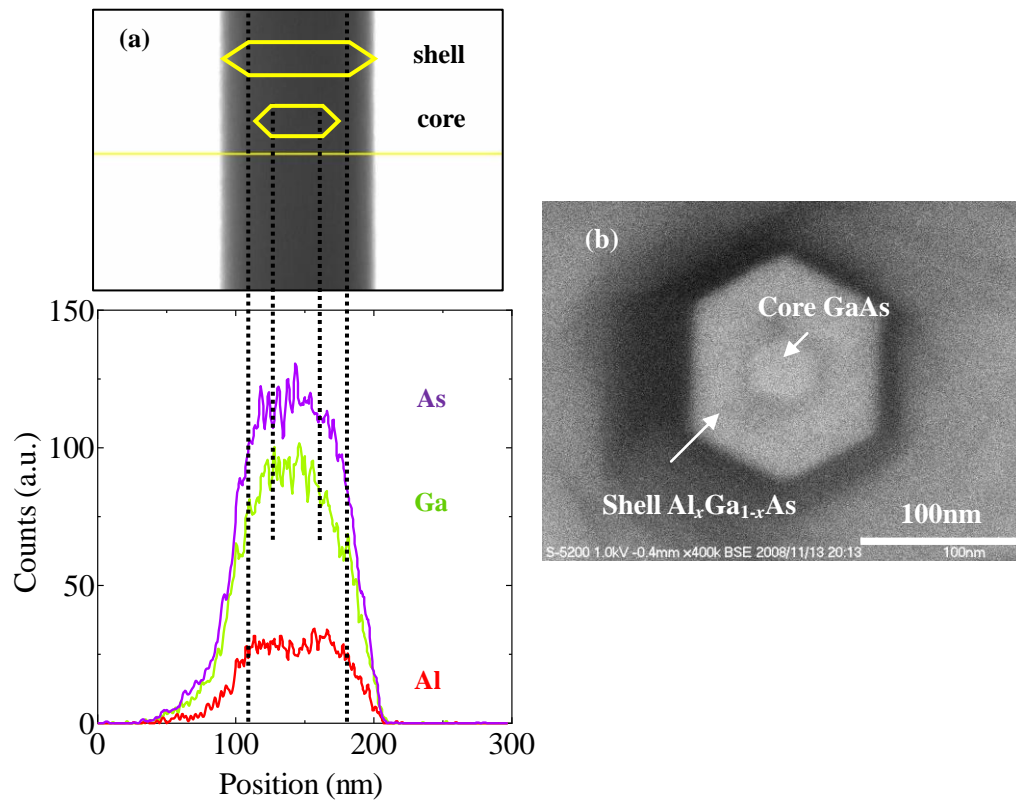


図 4.2 GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ コア・シェルナノワイヤの (a)STEM 像と EDX ラインスキャン (b)断面 REM 像

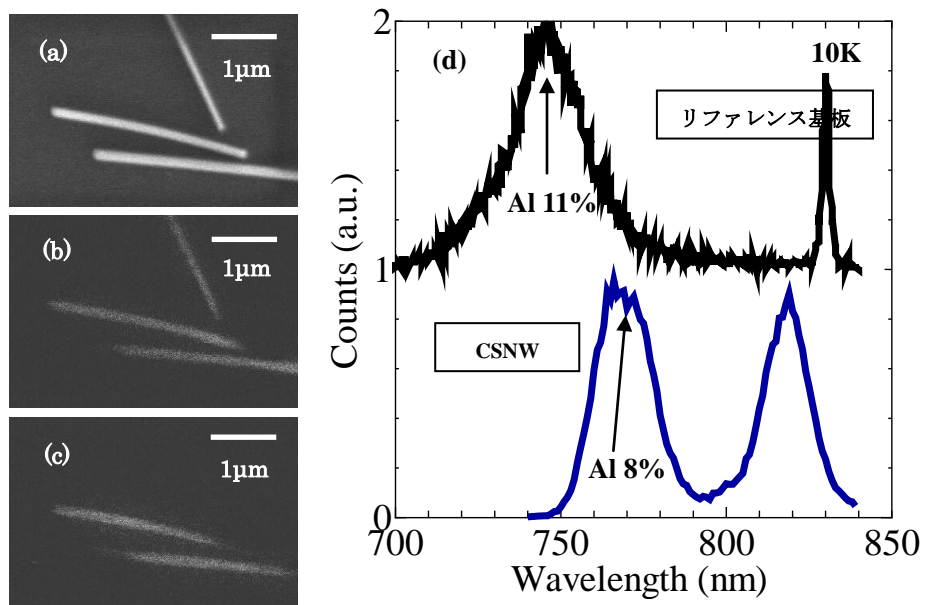


図 4.3 GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ コア・シェルナノワイヤの CL スペクトル測定 (a)SEM 像 (b)818nm の CL 像 (c)770nm の CL 像 (d)CL スペクトル

Ga 信号に平坦な部分がみられる。これは六角形のナノワイヤのファセットと対応している。また、コア GaAs の直径が約 35 nm となっている。これは GaAs ナノワイヤだけを成長した試料の直径とほぼ一致している。そして、REM 像からも六角形のコア GaAs の直径約 30 nm、六角形の均一な $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ シェル層の厚さ約 30 nm のコア・シェル構造になっていることが確認できる。シリコン基板の方向からナノワイヤのサイドファセットが(1-10)であることも確認でき、GaAs ナノワイヤの(1-10)側面に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ がヘテロエピタキシャル成長していることが分かる。

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層の Al 組成を調べるために、低温 CL スペクトルの測定を行った。その結果が図 4.3 である。図 4.3(a)~(c)の GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ コア・シェルナノワイヤの SEM および CL 像からコアの GaAs(波長 818 nm)とシェルの $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (波長 770 nm)からの発光が確認できる。そして、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ がコアの GaAs を全体的に覆っていることが分かる。図 4.3(d)はリファレンス基板と GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ナノワイヤの低温 CL スペクトルである。リファレンス基板の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層の Al 組成が約 11%であることにに対し、GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ コア・シェルナノワイヤの AlGaAs シェル層の Al 組成は約 8%である。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ シェル層の Al 組成がリファレンス基板のそれよりも低いのは、Al 拡散長が Ga の拡散長より短いのと{110}や{100}における拡散長の違いが原因だと思われる。コアの GaAs 層からの 4.2 K におけるピーク波長は約 818 nm である。リファレンスの GaAs 層からの発光は $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層が約 500 nm であったために測定することができず、炭素の不純物準位からのピーク(波長 830 nm)しか得られなかった[7]。しかし、一部の太い(直径約 200 nm 以上)GaAs/ $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{As}$ コア・シェルナノワイヤの CL スペクトルからは GaAs バンドエネルギーよりも短波長のピークが得られた。図 4.4 (a)にガウス関数でフィッティングした CL スペクトルを示す。リファレンス基板の GaAs 層からのピーク波長は励起子発光 818 nm であるのに対し、GaAs/ $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{As}$ コア・シェルナノワイヤでは励起子発光の他に 805 nm で強い発光がみられる。このピークは、点励起による CL スペクトルから $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{As}$ 発光がみられたので、シェル層からの発光ではない。すなわち、コア GaAs からの発光が 20 meV ほどエネルギーシフトしていると考えられる。805 nm における CL 像からも GaAs/ $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{As}$ コア・シェルナノワイヤ全体からの発光がみられる。密度汎関数理論を用い、WZ 構造 GaAs バンドオフセットの計算値から GaAs エネルギーバンドギャップを求めると、約 800 nm が得られる[8]。しかし、WZ 構造の GaAs ナノワイヤの PL 測定の結果では ZB 構造の GaAs バンドギャップよりも若干低い約 826 nm であることが分かっている[9]。以上のことから図 4.4 の結果は GaAs ナノワイヤの結晶構造の違いによるものではなく、1次元量子閉じ込め効果によるものだと考えられる。そして、ナノワイヤの励起場所を変えながら CL スペクトルを測定し、ガウスフィッティングでピーク位置と半値幅(Full Width at Half Maximum : FWHM)をプロットしたものを図 4.4(b)に示す。挿入 SEM 像の原点から右に行くほど、CL ピーク位置が長波長側にシフトしていくことが分かる。これはコア GaAs ナノワイヤの直径が大きくなることによって 1次元量子閉じ込めエネルギーが小さくなっていくことを表すものだと考えられる。半値幅は約 6 ~ 8 nm であり、InP ナ

ノワイヤの1次元量子閉じ込めエネルギーの半値幅 50 nm や V 溝ファセットに形成された GaAs 量子細線の半値幅 7 nm と比較できるような値である[10,11]。原点から約 2.2 μm 離れた場所に半値幅が 13 nm とブロードなピークが得られているのは、直径の変化が急激になっている場所であり、様々な量子準位からの発光がみられているからだと思われる。このような1次元量子閉じ込めエネルギーから GaAs ナノワイヤの直径を以下のように考察する。無限厚さの $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{As}$ 層に囲まれた円筒の GaAs コアの電子のシュレーディンガー方程式は円筒座標(r, θ, z)を用いて

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l^2}{2m^* r^2} + V(r) \right] u(r) = E u(r) \quad (4.1)$$

と書くことができる[12]。ただし、 \hbar は換算プランク定数、 m^* は電子の有効質量、 $l = 1, 2, 3, \dots$ 、 E は電子のエネルギーシフト量である。そして、ポテンシャル $V(r)$ は

$$V(r) = \begin{cases} 0 & (r \leq R, m = m_{\text{GaAs}}^*) \\ \Delta E_c & (r \geq R, m = m_{\text{AlGaAs}}^*) \end{cases} \quad (4.2)$$

となる。 R はコア GaAs の半径であり、 m_{GaAs}^* と m_{AlGaAs}^* は各々の結晶の中の電子の有効質量である。 $l = 1$ とすると、 $u(r)$ は GaAs では第1種ベッセル関数 $J_1(kr)$ であり、 $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{As}$ では第2種変形ベッセル関数 $K_1(\kappa r)$ となる。ここで k と κ は電子の波数である。波動関数が滑らかに連続になるという境界条件を用いると

$$\frac{1}{m_{\text{GaAs}}^*} \frac{1}{J_0(kR)} \frac{dJ_0(kr)}{dr} \bigg|_{r=R} = \frac{1}{m_{\text{AlGaAs}}^*} \frac{1}{K_0(\kappa R)} \frac{dK_0(\kappa r)}{dr} \bigg|_{r=R} \quad (4.3)$$

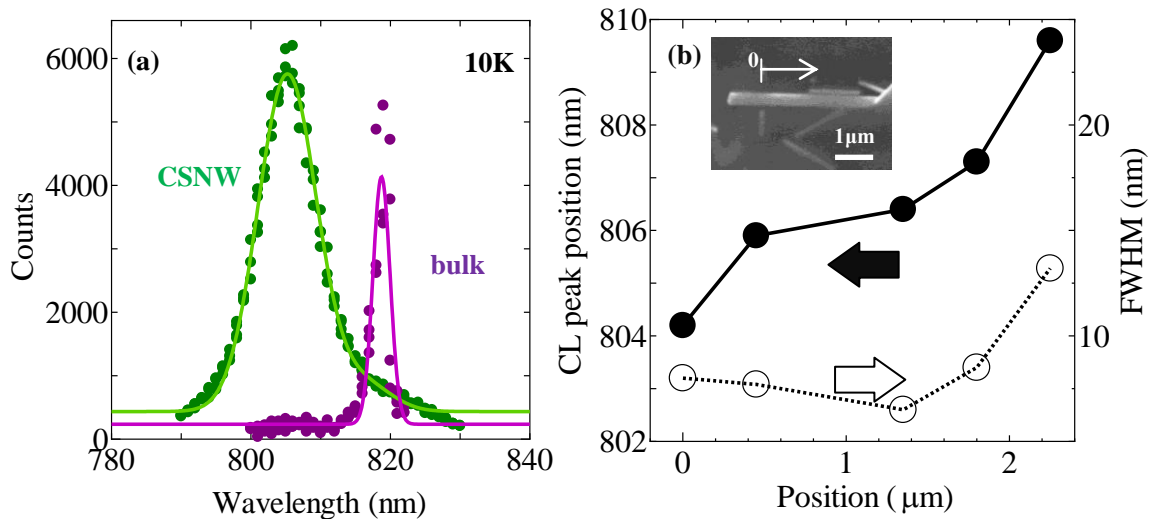


図 4.4 (a) 1次元量子準位がみられる GaAs/ $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{As}$ コア・シェルナノワイヤと GaAs バルクの CL スペクトル測定 (b) CSNW の励起場所による CL ピーク位置とその半値幅の変化

が得られる。この方程式を解き、 k と κ

$$k = \frac{\sqrt{2m_{GaAs}^* E}}{\hbar} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m_{AlGaAs}^* (E_c - E)}}{\hbar} \quad (4.4)$$

を用いれば、コア GaAs の電子のエネルギーシフト量が計算できる。Al 組成は 8% であるので、 $m_{GaAs}^* = 0.067m_0$ 、 $m_{AlGaAs}^* = 0.074m_0$ 、 $\Delta E_c = 0.062$ eV、 $R = 11 \sim 17$ nm として電子のエネルギーシフト量を計算した。重い正孔に対しても同様に計算することができる。そのときは $m_{GaAs}^* = 0.62m_0$ 、 $m_{AlGaAs}^* = 0.63m_0$ 、 $\Delta E_v = 0.038$ eV を用いた。電子と重い正孔のエネルギーシフト量を足すと $E = 9 \sim 18$ meV である。これは実際のシフト量 20 meV に近い値である。したがって、ナノワイヤにおける 1 次元量子閉じ込め効果が観測されていると考えられ、ナノワイヤが GaAs/Al_{0.08}Ga_{0.92}As コア・シェル構造になっていることを支持する[13]。

次に、GaAs/Al_xGa_{1-x}As コア・シェルナノワイヤの Al_xGa_{1-x}As シェル層中に GaAs 量子井戸(Single Quantum Well : SQW)を作製し、その構造の評価を行う。まず、試料の作製のための成長プロセスを表 4.1 にまとめる。最初に GaAs ナノワイヤを成長したあとは 5 分間成長中断を行い、VLS 成長が起こらなくなるようにした。また、側面成長での GaAs 層の成長時間を 0 ~ 600 秒の間で変えながら成長させた。3.3.3 節の GaAs ナノワイヤ側面における GaAs の側面成長速度は約 0.02 nm/sec であるという結果から考えると、幅約 0 ~ 12 nm の量子井戸が得られると期待される。外側の Al_xGa_{1-x}As シェル層の Al 酸化を防ぐために、GaAs キャップ層 5 分間を成長させた。

表 4.1 Al_xGa_{1-x}As シェル層中の GaAs 量子井戸作製のための成長プロセス

	GaAs	成長 中断	Al _x Ga _{1-x} As	GaAs	Al _x Ga _{1-x} As	GaAs
Ga Cell (°C)	940		940			
As Cell (°C)	337		335			
Al Cell (°C)			1080		1080	
Growth temp. (°C)	580		620	580	620	580
Growth time (min)	10		30	0 ~ 600 s	30	5
MBE CH. Pressure (×10 ⁻⁶ torr)	2.3		2.3			

まず、成長したナノワイヤの形について考察する。図 4.5 は成長したナノワイヤの SEM 像を示している。試料の上からみた SEM 像ではナノワイヤの断面が六角形であることが分かる。図 4.5 (a), (b)のようにナノワイヤの先端をみると、ファセットが形成されている[14]。選択成長による GaAs ナノワイヤは(1-10)側面に{111}先端ファセットで形成されている。それに対して本研究でのナノワイヤはファセットの形および角度から考えると、ナノワイヤの先端は{110}ファセットである。そして、図 4.5(a)と(b)は同じ視点から観察したとき、互いに 30°異なる方向に向いている。また、先端が図 4.5(a)と(b)のようなナノワイヤの比率は

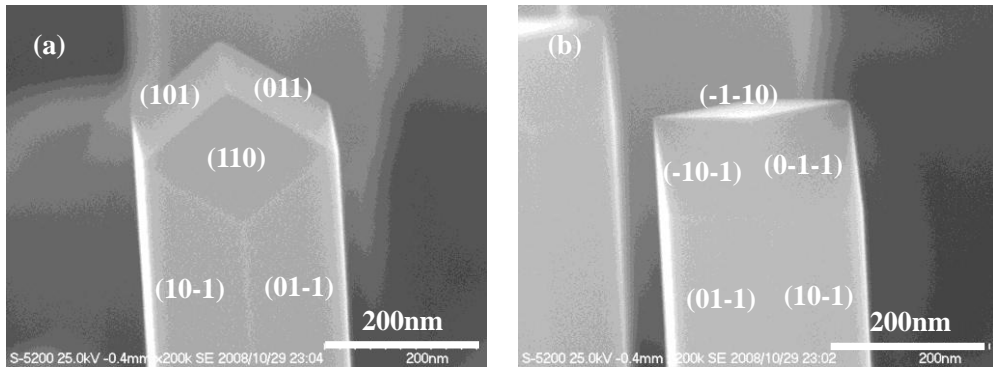


図 4.5 成長したナノワイヤのファセット構造の鳥瞰 SEM 像

各々41%と 59%である。(111)シリコンの表面は無極性であり、B 面だけではなく A 面上でも GaAs ナノワイヤが成長する可能性がある。一般的に、[111]A GaAs ナノワイヤは[-1-1-1]B GaAs ナノワイヤより VLS 成長速度が約 2 倍速い[15]。図 4.5(a)と(b)のナノワイヤは方位的には A 面と B 面で成長したものと考えられるが、2 倍以上の長さの違いはみられなかった。したがって、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ シェル層の成長中に 30° 回転した双晶の影響が反映されていると思われる。

次に、成長したナノワイヤの長さおよび直径について調べた。SQW の成長時間が 0 秒と 100 秒のナノワイヤは長さが約 $5\ \mu\text{m}$ であるのに対し、SQW の成長時間が 300 と 600 秒のナノワイヤの長さは約 $3\ \mu\text{m}$ である。このように長さに大きなばらつきがあるのは、成長のとき As フラックスが不安定だったことが原因と思われる。そして、SQW の成長時間が 100 ~ 600 秒のナノワイヤの直径は約 300 nm で一定であるのに対し、SQW の成長時間が 0 秒のナノワイヤは先端直径約 300 nm で下部直径が 150 nm である。これは $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層の成長温度がずれたことが原因だと思われる。そして、成長したナノワイヤの構造を評価するために、ナノワイヤ断面の REM 像を測定した。図 4.6 がその結果である。すべてのナノワイヤとコアの GaAs の断面は六角形である。SQW の成長時間が 0 秒のナノワイヤは GaAs コアの直径が約 46 nm、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ シェル層の厚さ約 54 nm で均一に形成されている。そして、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ シェル層の中のコントラストの違いはみられなかった。SQW の成長時間が 100 秒のナノワイヤは GaAs コアの直径が約 61 nm であり、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ シェル層の厚さは約 122 nm で均一に形成されている。このナノワイヤの $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ シェル層の中では GaAs 量子井戸と思われる数 nm の厚さの六角形がみられる。SQW の成長時間が 300 秒のナノワイヤは GaAs コアの直径が約 62 nm であり、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ シェル層の厚さは約 113 nm で均一に形成されている。このナノワイヤの $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ シェル層には部分的に幅 10 ~ 15 nm の GaAs 量子井戸がみられた。SQW の成長時間が 600 秒のナノワイヤは GaAs コアの直径が約 65 nm であり、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ シェル層には部分的に幅 20 nm の GaAs 量子井戸がみられる。SQW の成長時間が 300 ~ 600 秒の場合は予想される幅よりも厚かった。これはナノワイヤの長さが他のよりも短くなっている分、厚くなったものと思われる。このように $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ シェル層の中に

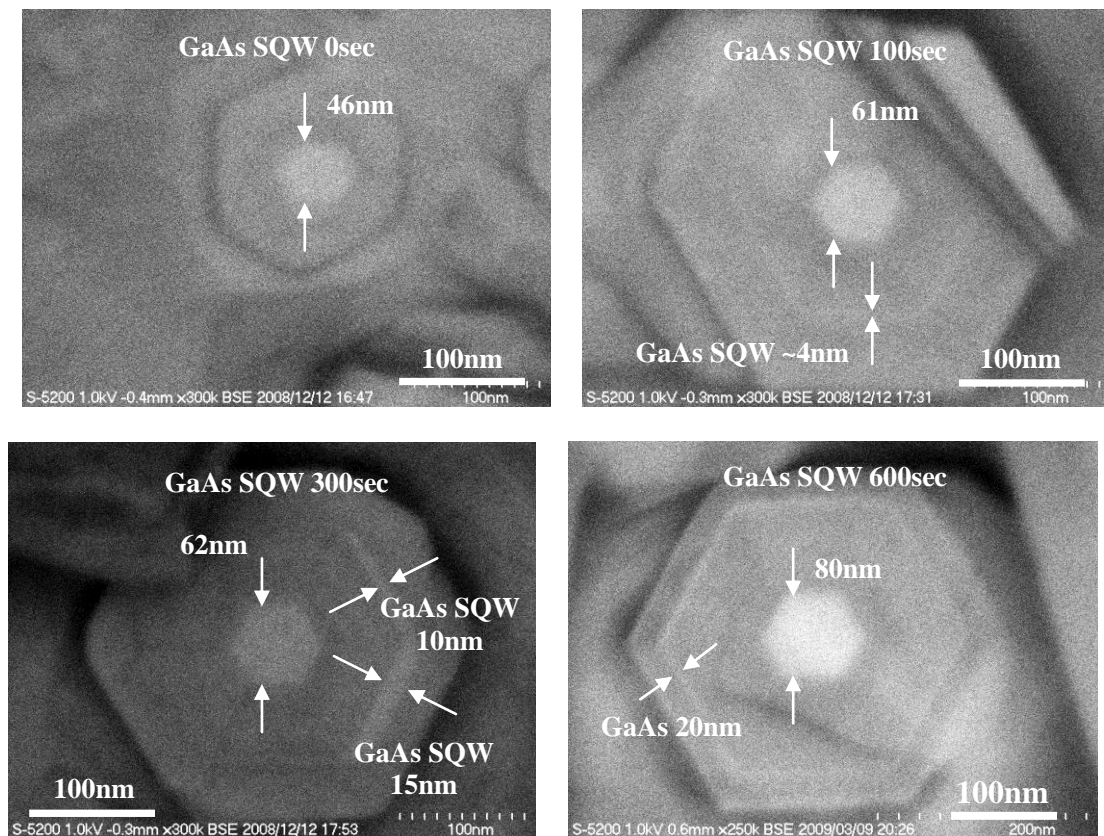


図 4.6 GaAs SQW を 0, 100, 300, 600 秒成長したナノワイヤの断面 SEM/REM 像

GaAs 量子井戸が形成されており、成長時間でその厚さが制御できることが分かる。

次に成長したナノワイヤの CL 測定を行った。図 4.7 がその結果である。リファレンス基板では GaAs 層のバンド端発光ピーク(818 nm)と $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層からの発光ピーク(660 nm)がみられる。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層の Al 組成は約 30%である。成長したナノワイヤの CL スペクトルには、すべて 821 nm でピークが存在する。これはコアの GaAs ナノワイヤからの発光であり、バルクより長波長側にシフトしている。この理由はヘテロ構造によるひずみおよび 1 次元構造の励起子束縛エネルギーなどが考えられる[16]。GaAs SQW を 0 秒成長したナノワイヤは 700 nm 付近にもピークがみられる。これはシェルの $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層からの発光であり、Al 組成は約 18~22%である。GaAs SQW を 100 秒成長したナノワイヤからは 700 nm と 738 nm にピークがみられる。700 nm のピークはシェルの $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層からの発光であり、Al 組成は約 22%である。738 nm のピークは $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As}$ シェル層中の GaAs 量子井戸からの発光である。そして、(2.3)を用いて量子井戸の幅を算出すると、約 2 nm が得られる。GaAs SQW を 100 秒成長したナノワイヤの量子井戸を詳しく調べるためにナノワイヤの場所によって励起させ、スペクトルを測定した。図 4.8 はその結果である。まず、821 nm のコア GaAs の発光と 738 nm の量子井戸からの発光の CL 像をみると、ナノワイヤの先端から 500 nm までの領域では発光していないことが分かる。したがって、この領域には $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の結晶だけ存在していることになる。各場所におけるナノワイヤの CL スペクトルをみると、ナノワイ

ヤの先端の部分のスペクトルは $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ からの発光が強くみられる。そして、先端から下に行くほど、幅 2 nm の量子井戸からの発光が強くみられるようになる。また、そのピーク波長は殆ど変わらないことが分かる。したがって、幅 2 nm の GaAs 量子井戸が $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ コア・シェルナノワイヤの AlGaAs シェル層中で均一に形成されていると思われる。量子井戸からの発光の半値幅は約 27 ~ 58 meV であり、シェルが AlAs 結晶である場合の 3 meV に比べて大きい[2]。これは $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ シェル層の Al 組成ゆらぎからきたものだと考えられる。GaAs SQW の成長時間が 0 ~ 190 sec のナノワイヤの CL スペクトルを測定したものが図 4.9(a)である。GaAs SQW の成長時間が増えるほど、SQW のピーク波長が長波長側にシフトしていく傾向がみられる。すなわち、量子井戸の幅が大きくなり、量子閉じ込めエネルギーが小さくなるからである。(2.5)を用いてピーク波長から井戸幅を算出し、GaAs SQW の成長時間との関係を示したものが図 4.9(b)である。この関係を線形でフィッティングし、その傾きを求めると、GaAs の側面成長レートは約 0.03 nm/sec であることが分かる。これは 3.3.3 節の結果と殆ど一致しており、GaAs レイヤーの成長レート 0.1 nm/sec よりも約 1/3 倍遅い。図 4.9(c)は GaAs SQW の成長時間 190 sec のナノワイヤの PL の励起強度依存性を示している。77K において GaAs バンド端発光は約 821 nm であるのに対し、それよりも長波長側と短波長側に各々ピークが現れている。長波長側はコア GaAs ナノワイヤからの発光であり、830 ~ 840 nm あたりでブロードなピークを示す。このピークについては 5.1 節で詳しく議論する。短波長側の 814 nm に存在するピークは GaAs SQW からの発光である。このピークは励起強度を上げててもシフトが起らないことが分かる。これは{110}面は無極性であり、内部電界が存在しないためと考えられる[17]。GaAs SQW の光学特性についても 5.1 節で議論する。

以上の結果から、ナノワイヤの側面成長モードの際に材料を変えても側面成長が起こり、 $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ コア・シェルナノワイヤの $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ シェル層中に幅約 2 nm の GaAs 量子井戸が形成されていることが確認できた。このような構造を用いれば、GaAs 量子井戸を活性層として内側と外側の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ を p/n ドーピングしたナノワイヤ発光ダイオードなどシリコン基板上に高集積の光デバイスが作製できる [18]。

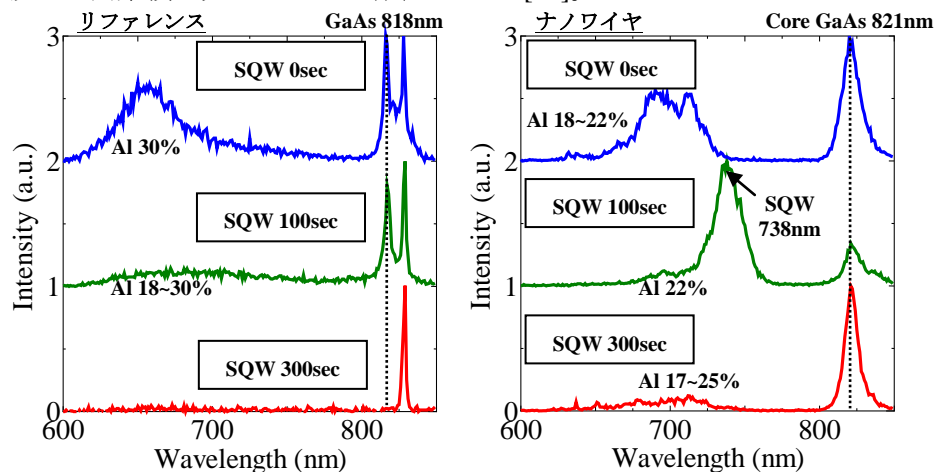


図 4.7 GaAs SQW を 0, 100, 300 秒成長したナノワイヤの CL スペクトル

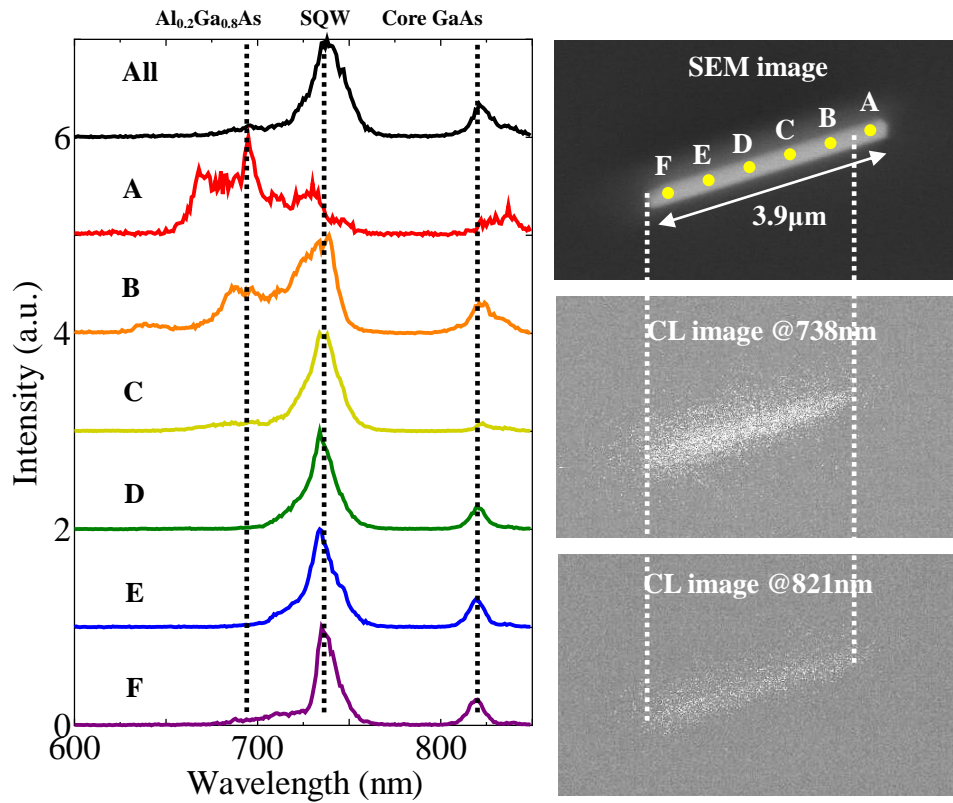


図 4.8 GaAs SQW を 100 秒成長したナノワイヤ CL 像と各場所における CL スペクトル

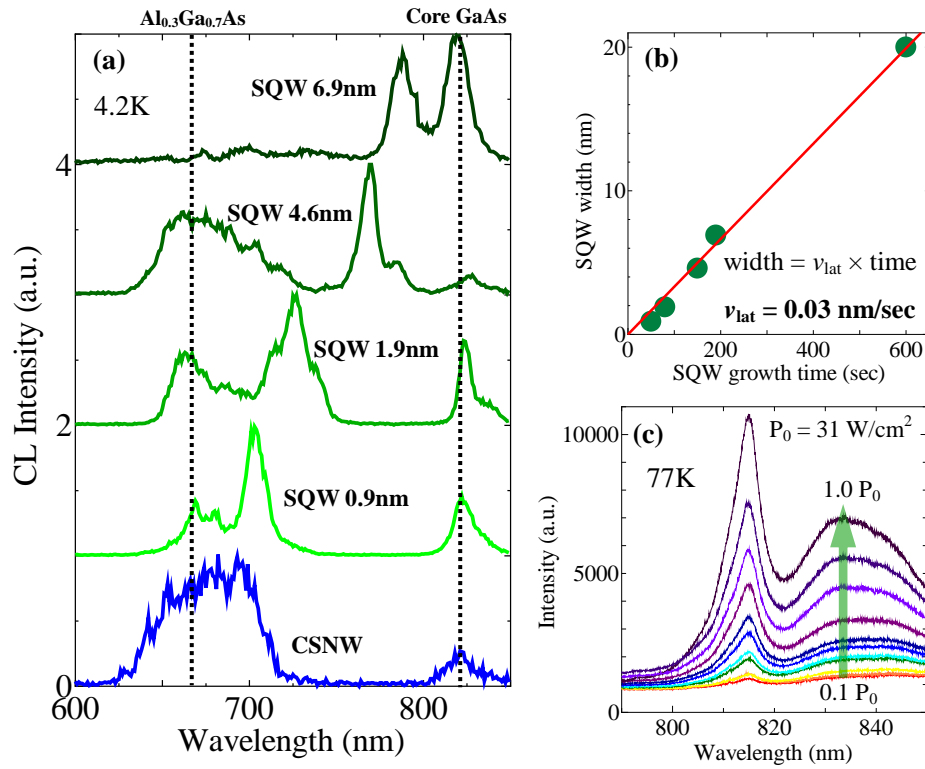


図 4.9 GaAs SQW 成長時間を変えたナノワイヤの光学特性

4.2.2 GaAs/InAs のコア・シェルヘテロ構造

GaAs と InAs は格子不整合が約 7.2%と大きく、歪みエネルギーが発生するため、GaAs 上の InAs は 2 次的に成長する代わりに、3 次的な S-K モードの量子ドットで成長される[19]。しかし、(110)GaAs 基板上に InAs を成長させると、[001]方向に歪みが緩和されてミスフィット転位が発生し、(100)GaAs 基板を用いるよりも InAs 量子ドットの密度が 2 桁減る[20,21]。この現象がナノサイズではどのように現れるかを確かめるために、GaAs ナノワイヤの{110}側面ファセットに InAs 成長を試みた。

InAs は約 450 ~ 500°Cで成長が行われており、本研究における無触媒 GaAs ナノワイヤが成長する温度 550 ~ 590°Cよりも低いいため、成長中断の後に InAs を成長させるために温度を下げる必要がある。一方、無触媒コア・シェルナノワイヤの成長において、本研究で明らかにした成長中断方法の他にも降温するという方法がある[3]。そこで、GaAs ナノワイヤの成長中に温度を下げるとどのように成長が進むかについて調べた。まず、成長条件は GaAs ナノワイヤを 300 sec 成長したあと、①480°Cまで降温して As 雰囲気中で 300 sec 間放置したもの、②480°Cまで降温してさらに GaAs を 300 sec 供給したもの、③480°Cまで降温してさらに GaAs を 300 sec 供給したあと、再び 580°Cで昇温して GaAs を 300 sec 供給したものとなる。成長中断は一切行っていない。図 4.10 に成長したナノワイヤの形状を示す。どの GaAs ナノワイヤも長さは約 1.7 μm と同じである。そして、GaAs の総供給時間に比例してナノワイヤの直径が約 25 nm から 60 nm まで大きくなり、体積 V が大きくなることが分かる。この結果は GaAs ナノワイヤの成長中に一度温度を下げても、それ以上 VLS 成長が起こらないことを示している。そして、再び GaAs ナノワイヤの成長温度まで上げて VLS 成長は進まない。すなわち、降温の際に GaAs ナノワイヤの先端にある Ga 液滴の液相成長が起こり、触媒が消えるため、VLS 成長が進まなくなると思われる。

次にこのような方法を用いて GaAs ナノワイヤの側面に InAs を成長させることを試みた。まず、成長温度 580°Cで GaAs ナノワイヤを 300sec 成長させ、440 ~ 480°Cまで降温して InAs を 300 sec 成長させた。(100)GaAs 基板上の InAs の成長レートは RHEED パターンがストリークからスポットになるまでの時間で約 0.047 ML/sec として測定される。InAs を供給する

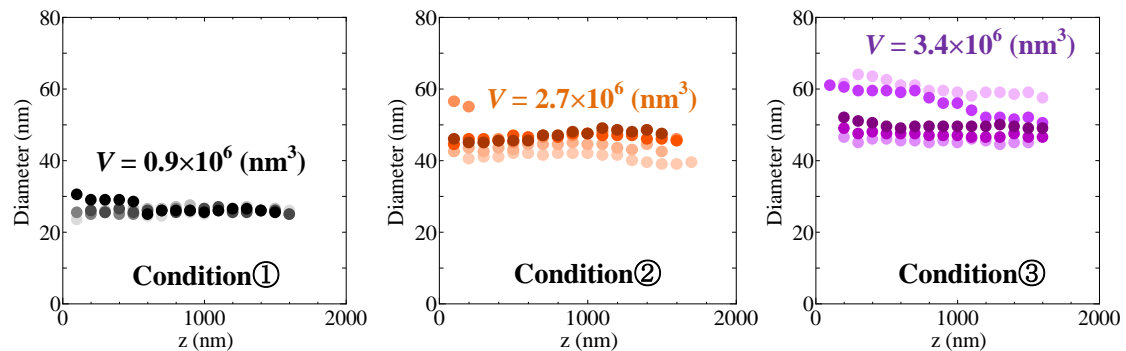


図 4.10 GaAs ナノワイヤ成長中における降温プロセスの影響を調べるために条件①~③で成長した GaAs ナノワイヤの形状評価

ことで GaAs ナノワイヤの RHEED パターンにも変化が現れる。すなわち、ナノワイヤの回折パターンからハロー状へと変化するのである。成長したナノワイヤの SEM 観察を行うと、GaAs ナノワイヤは基板に対して垂直に成長しているのに対し、GaAs/InAs ナノワイヤはランダムな方向に湾曲していることが確認できる。ナノワイヤの RHEED パターンの変化はこのような結果を反映していた。すなわち、GaAs ナノワイヤでは結晶軸が揃った回折パターンがみられていたが、InAs を供給すると何らかの理由で湾曲してランダムな結晶軸になり、多結晶と同様にハロー状のパターンになるのである。図 4.11 (a) ~ (c) は湾曲した GaAs/InAs ナノワイヤの形状を調べたものである。実線は GaAs ナノワイヤの平均的な形状を表しており、長さはどれも約 $1.7\ \mu\text{m}$ で同じであり、根元における GaAs/InAs ナノワイヤの直径は GaAs ナノワイヤの直径よりも太くなっていることが分かる。これはシリコン基板上的 In 吸着原子が GaAs ナノワイヤの側面にマイグレーションしてきたものだと考えられる。そして、InAs の成長温度が高くなると、根元の直径が小さくなることが分かる。これは成長温度が高くなることでマイグレーションしてくる In 吸着原子の減少と再蒸発が激しくなってきたのが原因だと思われる。このように、GaAs ナノワイヤの側面に InAs が成長しており、GaAs/InAs コア・シェルナノワイヤが実現されていることが分かる。図 4.11(d) は湾曲した GaAs/InAs

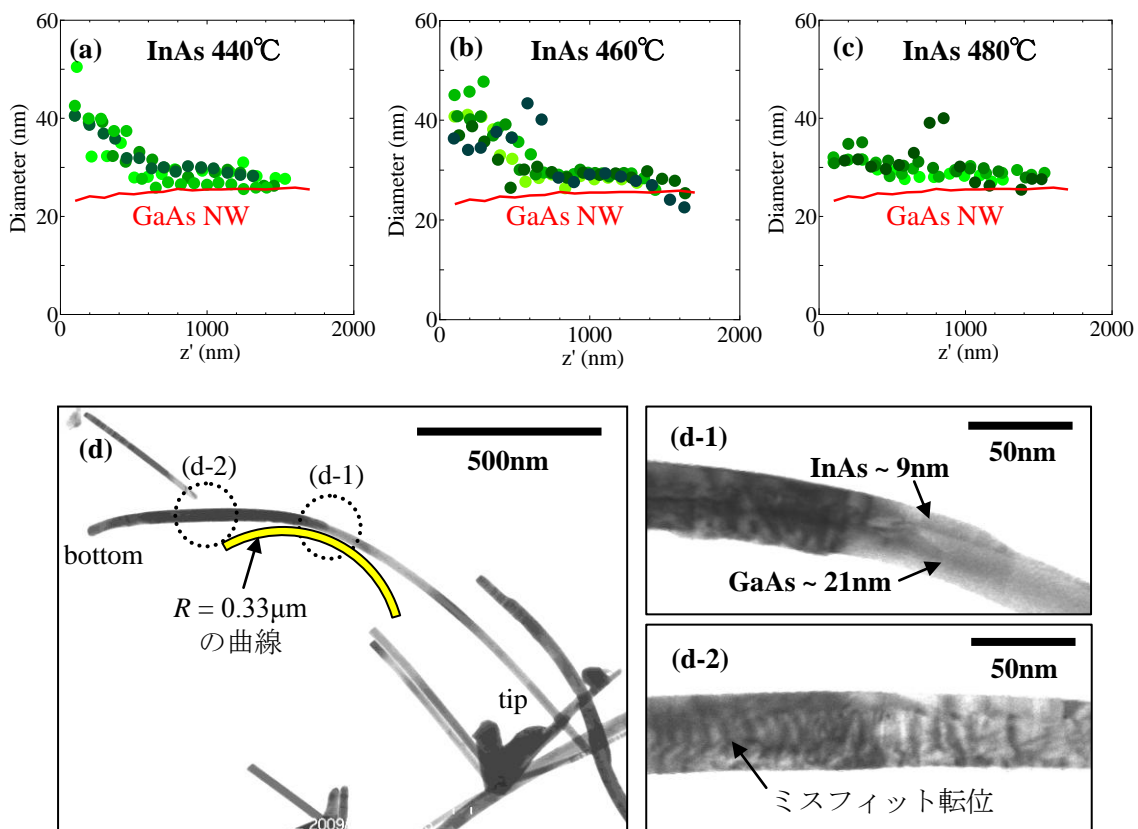


図 4.11 (a)~(c) InAs シェル層の温度による GaAs/InAs CSNW の形状 (d) GaAs/InAs CSNW の STEM 像 (d-1) ナノワイヤ胴体の拡大 STEM 像 (d-2) ナノワイヤ根元の拡大 STEM 像

コア・シェルナノワイヤの STEM 像である。図 4.11(d-2)のようにナノワイヤの根元部分を拡大してみると、多数の転位がみられており、これは根元の InAs シェル層が 10 nm 以上と臨界膜厚よりも厚くなることで歪みが緩和され、ミスフィット転位が発生したものと思われる[22,23]。それに対し、図 4.11(d-1)のようにナノワイヤが湾曲している部分を拡大してみると、急峻で転位のない GaAs/InAs ヘテロ界面が片方だけきれいに形成されている。2 重層異種構造(Bilayer)で格子定数の違いによって湾曲する膜の曲率半径 R は

$$R = \frac{(h_{GaAs} + h_{InAs})^3}{6\varepsilon h_{GaAs} h_{InAs}} \quad (4.5)$$

で表すことができる[23]。ただし、 ε は GaAs-InAs 格子不整合 7.2%、 h_{GaAs} と h_{InAs} は各々 GaAs と InAs の膜厚である。ナノワイヤ胴体の拡大 STEM 像から GaAs ナノワイヤの直径 21 nm と InAs シェル層の厚さ 9 nm を用いて曲率半径を求めると、約 0.33 μm と計算され、実際の曲率半径とほぼ一致することが分かる。InAs を供給することでナノワイヤが湾曲する原因は、成長中に RHEED パターンがハロー状に変化して湾曲しているため、降温プロセスすなわち GaAs と InAs の熱膨張係数の差ではないと考えられる。したがって、In 吸着原子のマイグレーションによる根元と胴体での In 供給量の違いで、根元では InAs が厚く成長して歪みが緩和するが、胴体では片方だけ緩和されていない InAs が成長することがナノワイヤの湾曲の原因だと考えられる。同様な結果が GaAs/砒化マンガン(MnAs)コア・シェルナノワイヤにおいても報告されている[24]。

4.3 1 次元ヘテロ構造

4.3.1 GaAs/In_xGa_{1-x}As の 1 次元ヘテロ構造

コア・シェル構造のナノワイヤは、成長中断あるいは降温することで実現できることが分かった。この節ではナノワイヤにおけるもう 1 つのヘテロ構造である 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤについて述べる。まず、GaAs/In_xGa_{1-x}As の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤについて調べた。In_xGa_{1-x}As は室温で 0.36 ~ 1.43 eV のエネルギーバンドギャップを示しており、光通信分野で最も使われている材料である。特に近年 In_xGa_{1-x}As の量子ドットは、2 準位モデルの単一量子ドットと共鳴器との相互作用を用いた単一光子発光素子(Single Photon Emitter)による量子暗号通信に期待されており、活発に研究されている[25]。理想的に単一光子発光をみるためには、共振器 1 つの中に 1 つの量子ドットを埋める必要があり、課題となっている。そこで、1 次元ヘテロ構造ナノワイヤで量子ドットを形成する方法が注目を浴びており、ナノワイヤ 1 本あたり 1 つの量子ドットが実現できるので、ナノワイヤを共鳴器として用いることで単一光子発光がみられると考えられる[26]。さらにシリコン基板上

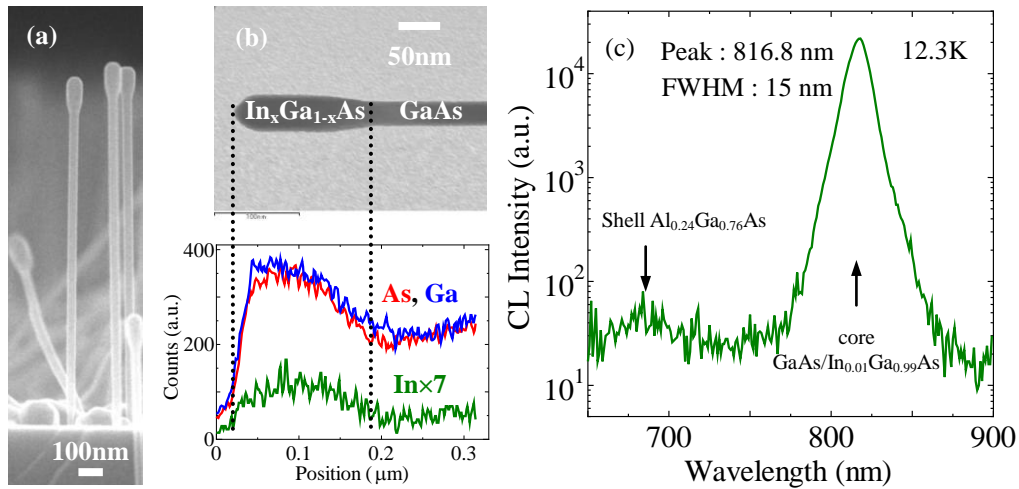


図 4.12 (a) GaAs/In_{0.01}Ga_{0.99}As の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤの SEM 像 (b) STEM 像と EDX ラインスキャン (c) Al_{0.24}Ga_{0.76}As でキャップした GaAs/In_{0.01}Ga_{0.99}As の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤの低温 CL スペクトル

で成長するナノワイヤを用いれば、量子暗号通信に用いられる OEIC が期待できると思われる。このような背景で本節ではシリコン基板上に無触媒で成長する GaAs/In_xGa_{1-x}As の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤの成長を試みた。

まず、成長条件について述べる。GaAs ナノワイヤを 560°C で 5 分成長させ、成長中断と成長温度の変化なしで In 原子線を 10 ~ 120 sec 間導入した。Ga と As フラックスは各々 1.7×10^{-7} Torr、 1.0×10^{-5} Torr であり、In フラックスは $1.2 \times 10^{-7} \sim 4.3 \times 10^{-7}$ Torr で変化させた。In / (In + Ga) 比は 0.41 ~ 0.72 となる。なお、CL による光学測定のために、In_xGa_{1-x}As 成長後は 480°C まで降温し、Al_xGa_{1-x}As を 5 分間成長させた。Al フラックスは 3.8×10^{-8} Torr である。

図 4.12(a) は典型的な (111) シリコン基板上に成長した無触媒 GaAs/In_xGa_{1-x}As の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤの SEM 像である。この像から GaAs ナノワイヤの成長中に In ビームを導入することでナノワイヤの直径が途中で 35 nm から 65 nm まで大きくなっていることが分かる。このようなナノワイヤの STEM 像とその EDX ラインスキャンを行ったものが図 4.12(b) である。STEM 像からではコントラストの差がみられなかったが、EDX 分析から直径が太い領域において In が検出されている。定量分析から In 組成は 1 ~ 2% 程度であることが分かる。したがって、GaAs/In_{0.01}Ga_{0.99}As の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤが形成されていることが確認できる。このようなナノワイヤに Al_xGa_{1-x}As のキャップをして低温 CL 測定したものが図 4.12(c) である。816 nm で半値幅 15 nm の ZB GaAs ナノワイヤの発光がみられているが、In_{0.01}Ga_{0.99}As は In 組成が低すぎたため、GaAs ピークとの判別が難しい。Al_xGa_{1-x}As ピークから Al 組成は約 24% であることが分かる。

In_xGa_{1-x}As の成長の際に In フラックスを増やすと、In_xGa_{1-x}As 領域の直径は大きくなり、VLS 成長速度は遅くなる。3 章で無触媒 GaAs ナノワイヤの VLS 成長速度は As フラックスのみ依存することが明らかになったので、このような結果はナノワイヤ成長中に In フラッ

クスを導入したことで In が Ga 液滴に含まれ、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴が形成されたということを示している。しかし、実際にナノワイヤ先端に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴はみられない。成長が終わった後の降温の際に液相成長で使われるとすると、先端に高組成の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ができているはずであるが、実際 EDX 分析ではそのような領域はみられなかった。したがって、液相での In の再蒸発が主に起こったものと考えられる。液相 In の蒸発の活性化エネルギーは約 2.3 eV であり、成長温度 560°C における再蒸発するまでの寿命 τ_{Indrop} を(3.9)式を用いて計算すると約 80 sec と求まる[27]。すなわち、Ga の再蒸発寿命よりも大分短く、降温の際にほとんど再蒸発するというのが分かる。また、In が導入され、VLS 成長速度が遅くなったにもかかわらず、GaAs と $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 領域での結晶構造はほとんど変わらなかった。これは双晶が入る確率が格段に大きくなるほど過飽和度が変化していないものと思われる。

成長過程を詳しく調べるために、In フラックスを 3.2×10^{-7} Torr に固定して $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の成長時間を変えながらナノワイヤを成長してそのサイズを評価した結果が図 4.13 である。GaAs と $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 領域の VLS 成長速度は各々約 7.5 nm/sec と 4.5 nm/sec である。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 領域の先端直径は成長時間 10sec で急激に約 40 nm で大きくなり、そのあと緩やかに大きくなるのに対し、GaAs 領域の直径は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の側面成長によって顕著に大きくなることが分かる。このことから、In を導入することで $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴における In が平衡濃度まで至る時間は 10 sec 以下であることが予想される。そして、図 4.13 から $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 領域の体積は 1.1×10^5 から $8.7 \times 10^5 \text{ nm}^3$ まで変化することが分かる。また、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 領域の先端直径が $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴の直径に比例すると考えると、接触角を一定にすることで GaAs 直径と $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 直径の比から $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴における In 濃度 $C_{\text{eq,In}}$ が評価できる。GaAs 領域における $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 側面成長の直径に与える影響を最小にするために、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ を 10 sec 成長したナノワイヤで考える。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴は 560°C において液相であるために $C_{\text{eq,In}}$ は

$$C_{\text{eq,In}} = \frac{d_{\text{tip}}^3 - d_{\text{neck}}^3}{d_{\text{tip}}^3} = 0.62, \quad (4.6)$$

として求まる。ただし、 d_{tip} は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 領域の先端直径、 d_{neck} は GaAs の直径である。この値は気相における In / (In + Ga) 比 0.66 とほとんど変わらないが、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 結晶の In 組成 0.01

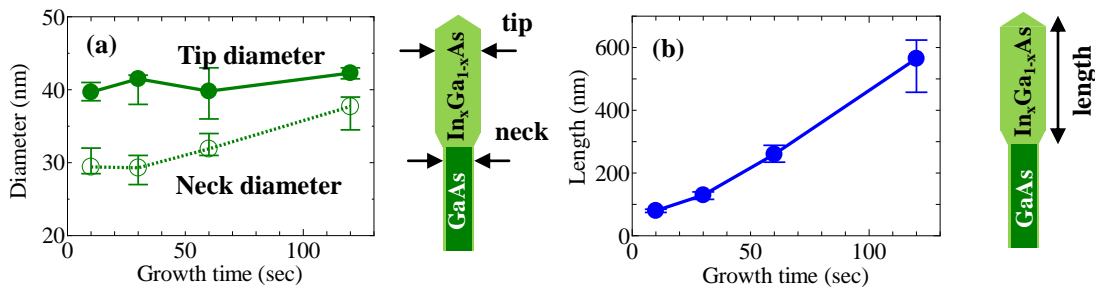


図 4.13 (a) $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ 領域の先端直径および GaAs ナノワイヤの直径と $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ の成長時間との関係 (b) $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ 領域の長さとその成長時間との関係

よりも大きい。熱力学的計算において、成長温度 560°C における $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 結晶の In 組成は 0.1 以下であり、In は結晶の中には取り込まれにくいと思われる[28]。したがって、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴に過剰供給された In がナノワイヤの直径を大きくする原因と考えられる。同様に金触媒を用いた GaAs/GaSb の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤにおいても GaSb を成長させることでナノワイヤの直径が大きくなるという報告がある[29]。このナノワイヤは Vapor - Solid - Solid (VSS)メカニズムで成長すると考えられており、GaAs ナノワイヤの成長の際は Au 中の Ga 濃度が 10 ~ 15% であり、相図では触媒に Au-Ga 固体が形成される。しかし、GaSb ナノワイヤの成長の際は Au 中の Ga 濃度が 40 ~ 60% となり、触媒に AuGa あるいは AuGa_2 の結晶が形成される。 AuGa あるいは AuGa_2 は Au-Ga 固体よりも単位セル体積が 2 ~ 3 倍大きいので、GaSb ナノワイヤを成長するとき直径が大きくなると考えられている。すなわち、相図における Ga 濃度でナノワイヤの直径が変化することになる。それに対して本研究では VLS メカニズムにおいても液滴の In 濃度でナノワイヤの直径が変化することを明らかにした。

直径が大きくなる現象を熱力学的に考える。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴の自由エネルギーを G_{droplet} 、液滴と結晶の界面における自由エネルギーを G_{if} 、 $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ の側面における自由エネルギーを G_{crystal} と置くと、自由エネルギーの和 G は次のように式が成り立つ。

$$G = G_{\text{droplet}} + G_{\text{if}} + G_{\text{crystal}} \quad (4.7)$$

この式はヤングの法則と等価である。EDX 分析から結晶の In 組成が約 1% と低いために GaAs と $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ の界面エネルギーおよび歪みエネルギーは無視することができる。また、 $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ 結晶の表面エネルギーは GaAs のものを用いるとする。すなわち、液滴と結晶の界面は{111}、結晶の側面は{110}の GaAs 表面エネルギーを用いる。金触媒を用いた場合、接触角が 90°以下なら触媒/結晶の界面エネルギーが斜めに働き、ナノワイヤ先端ファセットは{110}で形成される[30]。本研究においても $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ ナノワイヤの先端は{110}であることを確認しているので、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴の接触角は 90°以下とする。六角の断面のナノワイヤの側面、液滴と結晶の界面、液滴の表面の面積と各々の表面エネルギーとの積の和が自由エネルギーとなる。すなわち、

$$G = \gamma_{\text{InGa}} 3V \sqrt{\frac{2\pi(1-\cos\alpha)}{3V}} + 2\sqrt{3}\gamma_{(111)} \sqrt{\left\{\frac{3V \sin^3 \alpha}{2\pi(1-\cos\alpha)}\right\}^2} + 2\Omega\gamma_{(110)} \sqrt{\left\{\frac{3V \sin^3 \alpha}{2\pi(1-\cos\alpha)}\right\}^{-1}} \quad (4.8)$$

$$V = V_{\text{ratio}} \frac{2}{3} \pi \left(\frac{r_0}{\sin \alpha_0} \right)^3 (1 - \cos \alpha_0). \quad (4.9)$$

が成り立つ。ここで α は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴の接触角、 Ω は $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ 領域の体積、 V は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴の体積、 V_{ratio} は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴と Ga 液滴の体積比、 α_0 は Ga 液滴の接触角、 r_0 は $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ 成長前の GaAs ナノワイヤの先端半径である。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴の表面エネ

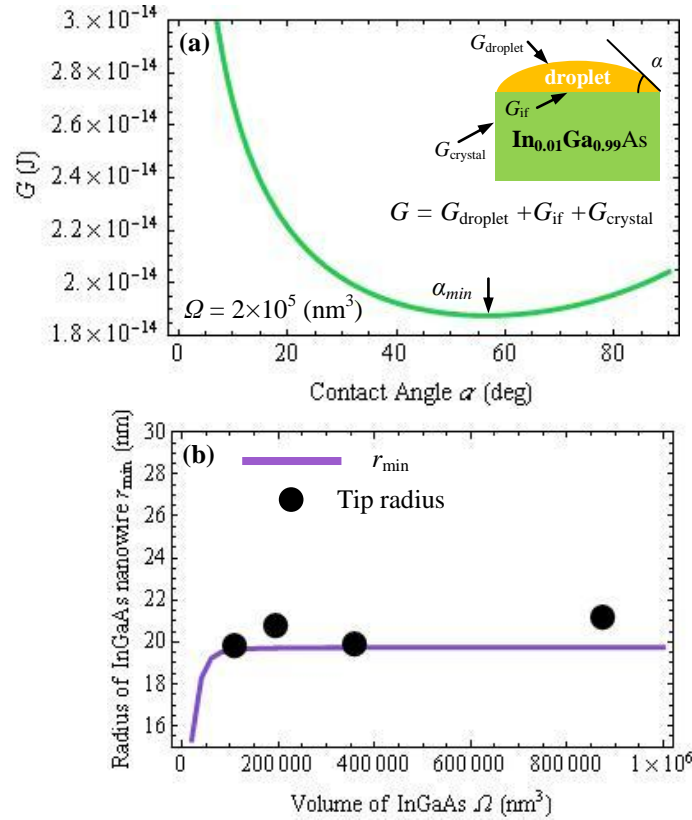


図 4.14 (a) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴の接触角 α と $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ 領域の自由エネルギーの和 G との関係 (b) $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ 領域の体積 Ω と $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ の先端直径 r_{\min} との関係

ルギー γ_{InGa} は $0.55 \sim 0.72 \text{ J/m}^2$ であるが、簡単のために In と Ga の相互作用を無視し、In 濃度に対して線形に変化すると仮定して In 濃度 50% の 0.63 J/m^2 を用いる[31]。GaAs の表面エネルギー $\gamma_{(111)}$ と $\gamma_{(110)}$ は各々 0.69 J/m^2 と 0.83 J/m^2 を用いる[32]。Ga 液滴は成長終了後の降温の際に消えてしまうため、実際の接触角を評価することができないため、(111)A 上の Ga 液滴の接触角 28° を用いる[33]。すると、(4.8)式は Ω と α に関する式となる。まず、 Ω を固定し、 α に関してプロットした結果を図 4.14(a)に示す。ここで G が最小になるような接触角 α_{\min} を求める。3.3.3 節で Ga 液滴の体積は成長時間と共に増加するということが分かったが、今回の $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ の成長時間は最大 2 分と短く、In 供給によって液滴の体積が増えており、液滴における In の再蒸発までの寿命が Ga より十分短いため、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴の体積はほとんど変わらないと考える。すると、 α_{\min} から $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ の先端半径 r_{\min} が求まる。そして、 Ω を図 4.12 で求めた $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ 領域の体積 1.1×10^5 から $8.7 \times 10^5 \text{ nm}^3$ まで変えながら上記のように r_{\min} を計算したのが図 4.14(b)である。 $r_0 = 14.25 \text{ nm}$ であり、計算ではほぼ 20 nm まで半径が大きくなることが分かる。また、図 4.13 の $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ の先端半径と比べるとほとんど一致している。したがって、 $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ の直径が大きくなることで、表面エネルギー的に安定な構造をとることになる。

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴の In 濃度が分かったので、3.5 節で計算された As の過飽和度 $\Delta\mu$ がどの

ように変化するかについて考察できる。Ga 液滴/GaAs ナノワイヤに In が加わり、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴/GaAs ナノワイヤへと変化する、液滴の Ga、As 原子と In 原子との相互作用をさらに考えなければならないため、活量の式(3.18)は

$$RT \ln(a_{\text{Ga}}^L) = RT \ln(c_{\text{Ga}}) + c_{\text{As}}^2 \Omega_{\text{Ga,As}} + c_{\text{In}}^2 \Omega_{\text{In,Ga}} + c_{\text{In}} c_{\text{As}} (\Omega_{\text{Ga,As}} + \Omega_{\text{In,Ga}} - \Omega_{\text{In,As}}) \quad (4.10)$$

$$RT \ln(a_{\text{As}}^L) = RT \ln(c_{\text{As}}) + c_{\text{Ga}}^2 \Omega_{\text{Ga,As}} + c_{\text{In}}^2 \Omega_{\text{In,As}} + c_{\text{In}} c_{\text{Ga}} (\Omega_{\text{Ga,As}} + \Omega_{\text{In,As}} - \Omega_{\text{In,Ga}}) \quad (4.11)$$

のように書くことができる[34]。これを(3.14)式に代入し、成長温度 560°C 、 c_{As} は 0.5% とおいて $\Delta\mu/N_A$ を計算したものが図 4.15 である。液滴の In 濃度が高くなるほど、過飽和度は減少していくことが分かる。これは液相において Ga、As 原子の内部エネルギーの一部が In 原子との相互作用に用いられ、固相における Ga、As 原子のそれとの差が小さくなったことを意味する。そして、成長核が現れる頻度 J が小さくなるので、 $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ ナノワイヤの成長速度が GaAs ナノワイヤよりも遅くなるのである。上記で求めた In 濃度 0.62 から、 $\Delta\mu/N_A$ は約 44 meV であり、In 濃度 0 の場合の約 183 meV よりも約 1/4 小さいことが分かる。

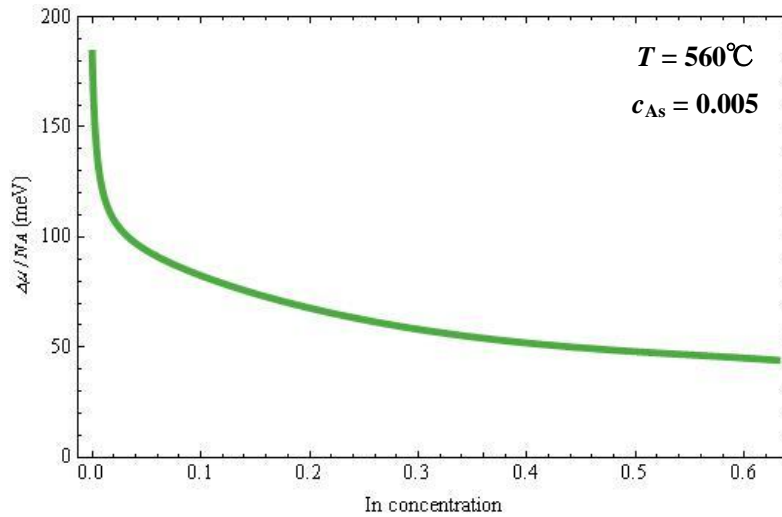


図 4.15 計算された $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴の In 濃度と $\Delta\mu/N_A$ との関係

4.3.2 GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の 1 次元ヘテロ構造

前節においてはシリコン基板上に $\text{GaAs}/\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤの成長が実現できた。しかし、成長温度が 560°C と $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ にとっては高く、In が結晶にあまり取り込まれなかった。なお、成長温度をそれより下げると、今度はシリコン基板からマイグレーションする Ga 吸着原子の量が減り、ナノワイヤが成長しなくなる。成長途中で降温してしまうと、液滴が液相成長で消えてしまうため、VLS 成長しなくなる。このように様々な問題点により、高 In 組成の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の VLS 成長は非常に難しい。そこで、今度は

材料を $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ に変えて同様に $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤを試みた。

まず、成長条件について述べる。 GaAs ナノワイヤを 560°C で 5 分成長させ、成長中断と成長温度の変化なしで Al ビームを 120 sec 導入した。 Ga と As フラックスは各々 1.7×10^{-7} Torr、 1.0×10^{-5} Torr であり、 Al フラックスは $6.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-7}$ Torr で変化させた。 $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Ga})$ 比は 0.26 ~ 0.54 となる。

成長したナノワイヤの SEM 像をみると、 Al フラックスを変えても長さは約 $1.8 \mu\text{m}$ と変わらなかった。ナノワイヤの直径は Al フラックスを高くすると、側面成長速度が速くなるので大きくなっている。また、 $\text{GaAs}/\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤとは違い、直径の大きい領域はみられなかった。しかし、図 4.16 のように STEM で観察すると、単結晶の GaAs ナノワイヤ先端に約 300 nm の双晶が急に現れる領域がみられ、 Al フラックスを高くするほど、領域の長さはほとんど変わらず、双晶の密度が大きくなることが分かる。そして、この領域の EDX 分析を行った結果が図 4.17 である。 Ga 特性 X 線信号はナノワイヤの場所によって変わらないが、 Al 特性 X 線信号はある場所までは一定であるが、その先から先端にいくほど小さくなることが分かる。もし、 Al が VLS メカニズムで GaAs 結晶に取り込まれたのなら、ナノワイヤ先端にいくほど Al 特性 X 線信号が大きくなるはずである。したがって、この結果は $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ が GaAs ナノワイヤの側面にのみ成長し、 Ga 液滴を介して GaAs 結晶には入らないことを示している。分かりやすく考察するために、成長の様子の概略図を図 4.17 に示す。ナノワイヤの先端では側面成長がほとんど起こらないため、先端には Al がほとんど存在しない。また、 GaAs ナノワイヤが成長している状態で Al 原子線を導入すると、 GaAs ナノワイヤが成長した長さまでは均一に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ シェル層が成長するので、一定に Al が分布する。したがって、 Al 信号が減少している間の領域が Al 原子線を導入したときに成長した部分になる。そして、この領域は双晶が存在する領域と一致していることが分かる。すなわち、 Ga 液滴に Al が取り込まれて $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴に変化し、過飽和度が変化して双晶が入る確率が上がったということになる。 $\text{GaAs}/\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤと同様、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴/ GaAs ナノワイヤにおける As の過飽和度 $\Delta\mu$ を計算し、STEM 像から測定された双晶が入る確率と(3.22)を用いれば、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴の Al 濃度をおおよそ見積もることができる。図 4.18(a)は $\Delta\mu/N_A$ の Al 濃度 c_{Al} に対する関係の計算結果である。 c_{Al} が上がると、過飽和度が小さくなる傾向であり、 Al を導入することでナノワイヤの VLS 成長速度が遅くなることになる。実際、上に述べた方法で領域を分けて各々の成長速度を評価すると、 GaAs ナノワイヤ領域の成長速度は 5 nm/sec 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ナノワイヤ領域の成長速度は $2 \sim 3 \text{ nm/sec}$ となっており、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 領域で成長速度が遅くなっていることが確認できる。また、 $\text{GaAs}/\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤの場合とは違い、 c_{Al} が約 0.6 ~ 0.7% 入るだけで過飽和度が 0 meV になる。これは Ga 液滴に Al が入りすぎると、VLS 成長が起こらなくなることを示している。EDX 実験結果で Al が Ga 液滴を介してあまり入らなかった結果とこの計算結果とはつじつまが合っている。実験では Al 原子線を導入しても VLS 成長が進んでいたため、実際に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液

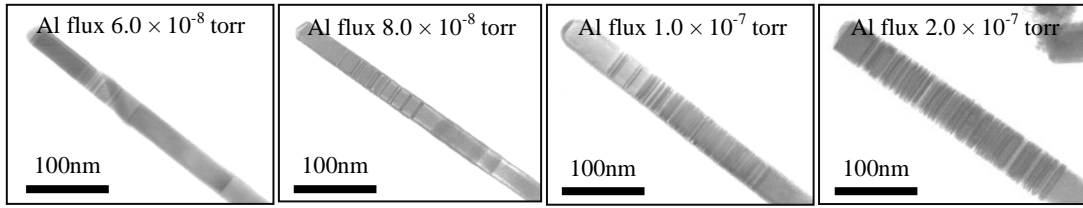


図 4.16 Al フラックスを変えた時の GaAs/Al_xGa_{1-x}As ナノワイヤ先端の STEM 像

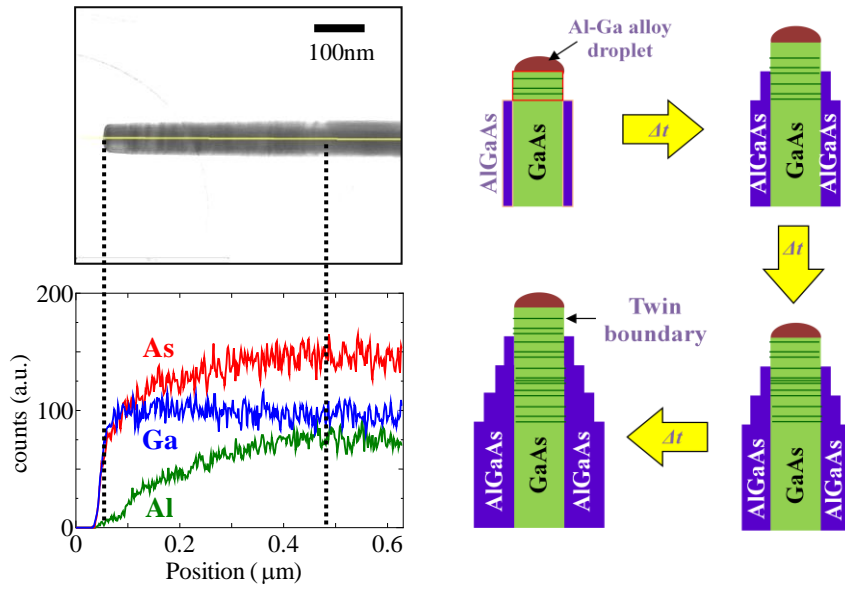


図 4.17 Al フラックス 1.0×10^{-7} torr で成長した GaAs/Al_xGa_{1-x}As ナノワイヤの先端 EDX ラインスキャンと考えられる GaAs/Al_xGa_{1-x}As ナノワイヤ成長の概略図

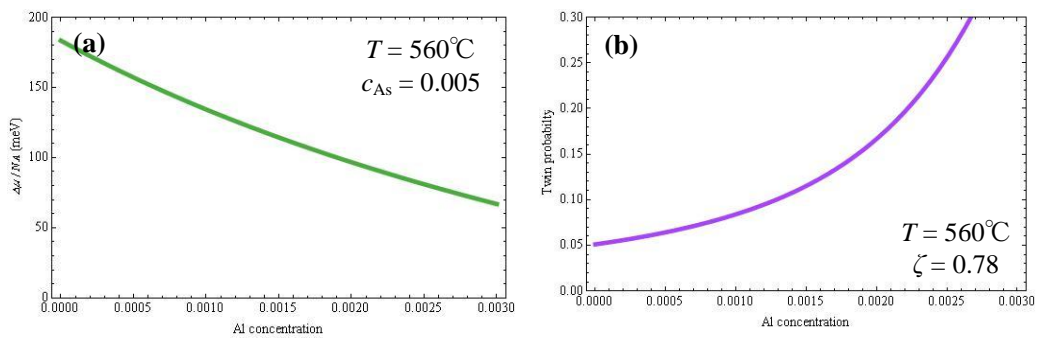


図 4.18 (a) 計算された Al_xGa_{1-x} 合金液滴の Al 濃度と $\Delta\mu/N_A$ との関係 (b) Al_xGa_{1-x}As ナノワイヤ領域に入る双晶確率の Al_xGa_{1-x} 合金液滴の Al 濃度依存性

滴の Al 濃度は約 0.6%以下であると考えられる。Al 濃度が実際の III 族の供給比よりも小さいのは Al の拡散長が短いためと考えられる。よって液滴はほとんど Ga であり、先端付近は側面成長がほとんどされていないので GaAs 表面であると考え、双晶確率の計算では GaAs ナノワイヤの場合をそのまま用いても良い。実際に成長温度 560°C、 c_{As} を 0.5%にして計算したのが図 4.18(b)である。この結果から、Al フラックスを増やして $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴の Al 濃度が大きくなると、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 領域に入る双晶の確率が上がることが分かり、STEM 像でみられた傾向と一致している。そして、3.5 節と同様に STEM 像から Segment の大きさ分布を求め、指数関数でフィッティングし、その期待値から実際に双晶が入る確率を求めると、約 6 ~ 18%の間で変化している。この間で変化する c_{Al} は約 0.03 ~ 0.2%ということになる。また、Al フラックスを上げることで、過飽和度 $\Delta\mu/N_A$ は約 160 meV から 100 meV まで減り、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 領域の成長速度が遅くなると考えられる。しかし、Al フラックスによる $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 領域の長さの違いがほとんどみられなかった。これは、STEM では原子レベルでの Segment 大きさの測定が難しいので誤差が大きいことと、低 Al フラックスの GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ナノワイヤにおいて双晶の密度が少なく、Al 組成が低かったために GaAs と $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 領域をはっきり区別するのが難しかったことが原因と思われる。

以上のことから GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤ成長を試みたが、Al の表面拡散長が短かったために液滴に入る Al の量が少なく、ドーピングレベルで液滴を介して GaAs 結晶に取り込まれたと考えられる。高組成 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の VLS 成長のためには、液滴に入る Al の量を増やす必要があるが、そうすると今度は熱力学的計算の結果によって過飽和度が負になってしまい、VLS 成長が起こらなくなると予想される。よって、Ga 液滴を用いた GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤ成長は難しいと考えられる。しかし、Al がドーピングされることで、GaAs ナノワイヤの双晶密度が変化することが分かった。これは金触媒を用いて成長する InP ナノワイヤに Zn をドーピングすると、ナノワイヤの結晶構造が WZ 構造から ZB 構造に変わるという報告と同様な結果である[35]。すなわち、本研究の結果は、無触媒においても Al をドーピングすることで GaAs ナノワイヤの ZB/WZ 構造の制御ができる可能性を示している。

4.4 まとめ

本章では、無触媒で成長する GaAs ナノワイヤのデバイス応用の前段階として必要なナノワイヤのヘテロ構造について述べた。無触媒ナノワイヤにおいてもヘテロ構造はコア・シェルヘテロ構造ナノワイヤと 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤの 2 種類に分けることができ、GaAs、AlAs、InAs の混晶を用いて両種類の成長を試みた。以下に本章で得られた知見をまとめる。

1) コア・シェル構造ナノワイヤ

3.4 節で得られた成長中断による液滴の結晶化法を用い、 $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.08 \sim 0.30$) コア・シェルナノワイヤの成長に成功した。断面 REM 像、EDX 測定からコア直径とシェル層の厚さの評価を行った。そしてその中で、コア GaAs ナノワイヤの 1 次元量子閉じ込めの現象についても CL で測定できた。また、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ シェル層の中に GaAs SQW を成長させ、断面 REM 像と CL 測定からその厚さを評価した。CL 像から、GaAs SQW が均一にナノワイヤ側面で形成されていることが確認できた。また、GaAs SQW の成長時間を変え、CL スペクトルから SQW の厚さに対して発光ピークがシフトすることも確認できた。よって $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ コア・シェルナノワイヤを用いた光デバイスの実現の下準備ができた。

また、GaAs ナノワイヤの成長中に降温し、InAs を供給することで GaAs/InAs コア・シェルナノワイヤの成長ができた。成長中に InAs を供給することで RHEED パターンが GaAs ナノワイヤの回折パターンから、ランダムな結晶軸の回折パターンであるハロー状へと変わることが確認でき、実際 SEM 像からナノワイヤが湾曲していることが分かった。STEM 像から根元部分は GaAs 側面に緩和した InAs が成長しており、胴体にはミスフィット転位のない InAs 層が GaAs の片方のみ成長していた。このような結果から InAs と GaAs の格子不整合による歪みにより、ナノワイヤが湾曲したということが分かった。

2) 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤ

GaAs ナノワイヤ成長中に成長中断および降温せずに In 原子線を導入すると、ナノワイヤの直径が途中で大きくなることが分かった。EDX 測定から $\text{GaAs}/\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤの成長が確認できた。In フラックスを増やすと、 $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ 領域の成長速度は遅くなり、直径は大きくなることが分かった。よって、In 原子線導入により、Ga 液滴が $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴に変化するということが分かった。GaAs 領域と $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ 領域の直径の比から、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴の In 濃度を求めると約 62% であり、In の過剰供給で $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ の直径が大きくなると思われる。これが熱力学的に結晶と液滴の自由エネルギーの和が最小になるような構造をとることも分かった。また、3.5 節で求めた過飽和度 $\Delta\mu$ と $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴の In 濃度を計算すると、In 濃度が約 60% に増えることで $\Delta\mu$ が小さくなり、In フラックスを増やすことで $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ の成長速度が減る傾向が説明できた。

この他に $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤ成長を試みたが、EDX-STEM 分析から Al が液滴を介して GaAs 結晶にほとんど取り込まれないということが分かった。これは Al の表面拡散長が短かったため、液滴に供給された Al の量が少なかったためだと考えられる。また、Al 原子線を導入することで、GaAs ナノワイヤに双晶が入る確率が増えることが分かった。そして、この現象を、過飽和度 $\Delta\mu$ と $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴の Al 濃度との関係で説明できた。

参考文献

- [1] G. Zhang, K. Tateno, T. Sogawa, and H. Nakano, *Appl. Phys. Express* **1**, 064003 (2008)
- [2] A. Fontcuberta i Morral, D. Spirkoska, J. Arbiol, M. Heigoldt, J. R. Morante, and G. Abstreiter, *Small* **4**, 899 (2008)
- [3] M. Heigoldt, J. Arbiol, D. Spirkoska, J.M. Rebled, S. Conesa-Boj, G. Abstreiter, F. Peiró, J.R. Morante, and A. Fontcuberta i Morral, *J. Mater. Chem.* **19**, 840 (2009)
- [4] S. Plissard, K.A. Dick, X. Wallart, and P. Caroff, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 121901 (2010)
- [5] M. Heiß, A. Gustafsson, S. Conesa-Boj, F. Peiró, J.R. Morante, G. Abstreiter, J. Arbiol, L. Samuelson, and A. Fontcuberta i Morral, *Nanotechnology* **20**, 075603 (2009)
- [6] A.C. Gossard, P.M. Petroff, W. weigmann, R. Dingle, and A. Savage, *Appl. Phys. Lett.* **29**, 323 (1976)
- [7] S.M. Sze and J.C. Irvin, *Solid-State Electron.* **11**, 599 (1968)
- [8] M. Murayama and T. Nakayama, *Phys. Rev. B* **49**, 4710 (1994)
- [9] M. Heiss, S. Conesa-Boj, J. Ren, H.H. Tseng, A. Gali, A. Rudolph, E. Uccelli, F. Peiró, J.R. Morante, D. Schuh, E. Reiger, E. Kaxiras, J. Arbiol, and A. Fontcuberta i Morral, *Phys. Rev. B* **83**, 045303 (2011)
- [10] M.S. Gudiksen, J. Wang, and C.M. Lieber, *J. Phys. Chem. B* **106**, 4036 (2002)
- [11] M. Grundmann, J. Christen, M. Joschko, O. Stier, D. Bimberg, and E. Kapon, *Semicond. Sci. Technol.* **9**, 1939 (1994)
- [12] J. H. Davis: 「The Physics of Low-Dimensional Semiconductors」(Cambridge Univ. Press, 1998)
- [13] G. Zhang, K. Tateno, H. Sanada, T. Tawara, H. Gotoh, and H. Nakano, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 123104 (2009)
- [14] K. Ikejiri, T. Sato, H. Yoshida, K. Hiruma, J. Motohisa, S. Harwa, and T. Fukui, *Nanotechnology* **19**, 265604 (2008)
- [15] B. A. Wacaser, K. Deppert, L. S. Karlsson, L. Samuelson, W. Seifert, *J. Crystal Growth* **287**, 504 (2006)
- [16] J. W. Brown, H. N. Spector, *Phys. Rev. B* **35**, 3009 (1987)
- [17] D. Frohlich, R. Wille, W. Schlapp, and G. Weimann, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1748 (1987)
- [18] K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara, K. Hiruma, and T. Fukui, *Nano Lett.* **10**, 1639 (2010)
- [19] F. Houzay, C. Guile, J.M. Moison, P. Henoc, and f. Barthe, *J. Crystal Growth* **81**, 67 (1987)
- [20] 小山紀久、岡島康、太田英二、武田京三郎、白石賢二、山口浩司、伊藤智徳、大野隆央、*表面化学* **22**, 238 (2001)
- [21] D. Wasserman, S.A. Lyon, M. Hadjipanayi, A. Maciel, and J.F. Ryan, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5050 (2003)
- [22] A. Sasaki, *Thin Solid Films* **267**, 24 (1995)

- [23] M. Paladugu, J. Zou, Y.N. Guo, X. Zhang, H.J. Joyce, Q. Gao, H.H. Tan, C. Jagadish, and Y. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 201908 (2008)
- [24] Y.C. Tsui and T.W. Clyne, *Thin Solid Films* **306**, 23 (1997)
- [25] J.P. Reithmaier, G. Sęk, A. Löffler, C. Hofmann, S. Kuhn, S. Reitzenstein, L.V. Keldysh, V.D. Kulakovskii, T.L. Reinecke, and A. Forchel., *Nature* **432**, 197 (2004)
- [26] J. Heinrich, A. Huggenberger, T. Heindel, S. Reitzenstein, S. Höfling, L. Worschech, and A. Forchel, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 211117 (2010)
- [27] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, (VCH, Weinheim, 1993)
- [28] J.Y. Shen and C. Chatillon, *J. Cryst. Growth* **106**, 543 (1990)
- [29] M. Jeppsson, K.A. Dick, J.B. Wagner, P. Caroff, K. Deppert, L. Samuelson, L.E. Wernersson, *J. Crystal Growth* **310**, 4115 (2008)
- [30] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, G.E. Cirlin, A.A. Tonkikh, Y.B. Samsonenko, N.V. Sibirev and V.M. Ustinov, *Phys. Stat. Sol (b)* **241**, R30 (2004)
- [31] A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988)
- [32] N. Moll, A. Kley, E. Pehlke and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **54**, 8844 (1996)
- [33] U. König and W. Keck, *J. Electrochem. Soc* **130**, 685 (1983)
- [34] F. Glas, *J. Appl. Phys.* **108**, 073506 (2010)
- [35] R.E. Algra, M.A. Verheijen, M.T. Borgstrom, L.F. Feiner, G. Immink, W.J.P. van Enckevort, E. Vlieg, and Erik P.A.M. Bakkers, *Nature* **456**, 369 (2008)

第5章 無触媒 GaAs ナノワイヤの光学的および電気的特性

5.1 はじめに

前章では無触媒 GaAs ナノワイヤのデバイス応用のために、ナノワイヤヘテロ構造について調べた。構造以外に興味があるのは、ナノワイヤが光学的、電氣的にどのような性質を示すのかについてである。半導体結晶の表面においては、バルクにはない末結合手(ダングリングボンド)が存在し、エネルギー的に安定な表面再構成が行われる。表面ではバルクの周期性が崩れ、バンドギャップの間に様々な準位を形成する。こういった表面準位(Surface State)はナノサイズの結晶においてバルクに対する表面積が増えるため、ナノワイヤの諸性質に大きな影響を及ぼすようになる。ナノワイヤを光励起させると、その一部の光は表面準位での励起に用いられるため、最終的には弱い発光がみられる。実際に GaAs ナノワイヤの PL 測定から、約 100 nm 以下の直径ではほとんど発光がみられない[1]。しかし、GaAs/Al_xGa_{1-x}As コア・シェルナノワイヤにおいては、コアの直径が 100 nm 以下でも発光がみられる。すなわち、GaAs 表面に Al_xGa_{1-x}As が成長しているため、GaAs では表面再結合が起こらなくなったためである。また、半導体に不純物ドーピングを行うと、キャリアの一部が表面準位にトラップされ、半導体表面に空乏層が形成される。この空乏層は金属と半導体のオーミックコンタクトにおいて考える必要がある。特にナノワイヤの場合、空乏層が直径よりも大きくなると、キャリアが全く存在しなくなるのでオーミック接合の実現が非常に難しくなる。このようにナノワイヤの光・電氣的評価にあたって表面準位の影響をきちんと考えなければならないことが分かる。

ナノワイヤの光物性は、バルクと同様にルミネッセンス発光やラマン分光などで評価することができる。しかし、一部のナノワイヤにおいては共鳴現象がみられている。これは大きく 2 種類に分けることができる。一つ目はナノワイヤの両端をミラーとして共鳴するファブリーペロー・モード(Fabry Perot Mode : FPM)であり、もう一つ目は六角面内で共鳴するウィスパーリング・ギャラリー・モード(Whispering Gallery Mode : WGM)である。FPM は両端が平らなナノワイヤによくみられており、GaN、GaAs、In_xGa_{1-x}As ナノワイヤなどで報告されている[2-4]。WGM はワイドバンドギャップ材料のナノワイヤでよくみられている。特に酸化亜鉛(ZnO)ナノワイヤでは、欠陥や不純物によるブロードなイエロールミネッセンスの WGM が報告されている[5]。FPM を観測するためには、ナノワイヤを基板の上にばら撒いてみているが、WGM は As grown のままでも観測できる。すなわち、As grown のままだ

とナノワイヤの片方の面が基板と接しているため、分布ブラッグ反射(Distributed Bragg Reflector : DBR)などの工夫が必要である。このためには1次元ヘテロ構造を用いれば実現できると思われるが、実際にはヘテロ構造がナノワイヤの側面にも同時に形成されてしまうために、理想的なDBR構造を実現するには難しい[6]。そのため、WGMの方が実際の半導体ナノワイヤレーザの作製に向いていると考えられる。

一方、半導体の電気的特性を評価するためにもっとも用いられているのがホール測定(Hall Measurement)である[7]。これは4つの電極を設け、2つの電極に電流を流しながら磁場をかけた時、もう2つの電極に生じるホール起電力からキャリア密度などを評価する手法である。しかし、ナノワイヤのようなサイズや構造をもった結晶では、ホール起電力を測定しやすくするように電極を形成するのは非常に難しい。そのために、ナノワイヤの場合はプラズモン・フォノン結合モード(Plasmon-Phonon Coupling)あるいはゼーベック係数(Seebeck Coefficient)の測定などの別の手法での電気的特性評価が考えられる。プラズモン・フォノン結合モードは不純物によるキャリア集団振動に半導体結晶内の光学フォノンが追従し、光学フォノン周波数がノンドープの半導体結晶のそれよりもずれる現象であり、ラマン分光で測定することができる[8]。そして、そのずれる量がキャリア密度に関係しているため、電気的評価が可能になる。ゼーベック係数の測定は、熱励起したキャリアによるフェルミエネルギーの変化からキャリア密度を導き出す手法であり、既にナノワイヤの熱電変換の報告がいくつかなされている[9]。

このような背景から、本章では無触媒 GaAs ナノワイヤの光・電気的特性の評価を行う。まず、光学的特性は4.2.1で作製した GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ コア・マルチシェルナノワイヤを用い、GaAs コアと GaAs SQW の PL 測定について考察を行う。また、3.5 節の GaAs ナノワイヤのラマン測定を行い、ナノワイヤの結晶性について詳しく議論する。そして、GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ コア・シェルナノワイヤから $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層の成長時間をさらに伸ばし、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤにおける WGM の観察と考察を行う。電気的特性は GaAs ナノワイヤに Si をドーピングして評価を行う。まず、GaAs ナノワイヤにいくつかの電極を形成し、4 端子測定で場所による電気抵抗率を測定する。そして、GaAs ナノワイヤの片方にジュール熱を発生させ、ゼーベック係数の測定を行う。

5.2 GaAs ナノワイヤの光学的特性

5.2.1 フォトルミネッセンス測定

本節は4.2.1で作製した GaAs/Al_xGa_{1-x}As コア・マルチシェルナノワイヤの PL 測定を行い、GaAs コアと GaAs SQW の光学的特性の評価を行う。PL 測定に用いたナノワイヤの GaAs SQW の幅は約 7 nm である。図 5.1(a)は 77 K における PL スペクトルの結果である。測定は弱励起で行われたため、熱による影響はほとんど無視することができる。ガウスフィッティングを用いると、このスペクトルの中には 4 つのピークが存在していることが分かる。817 nm あたりのピークを A、829 nm あたりのピークを B、844 nm あたりのピークを C、863 nm あたりのピークを D と各々おく。このピークの詳細を調べるために、励起強度依存性を調べたのが図 5.1(b)である。ピーク A と B は励起強度に対してシフトがみられないが、ピーク C はブルーシフトしていることが分かる。ピーク D は隠れているために分からない。各々のピークの励起強度に対する PL の積分強度の変化が図 5.1(c)である。これを $P \propto I^a$ でフィッティングすると、ピーク B と C は $a \sim 1.2$ でほとんど線形的な変化を示しているが、ピーク A は $a \sim 1.5$ 、ピーク D は $a \sim 0.6$ と非線形的な変化を示している。そして、励起強度に対するピーク位置の変化を図 5.1(d)に示す。ピーク A と B はほとんどシフトがみられないが、ピーク C と D はブルーシフトが確認でき、多準位での再結合であることが分かる。

ピーク A は、その位置が約 817 nm で GaAs バンド端発光よりも高エネルギー側であり、半値幅が約 3~4 nm (8~9 meV)と比較的に狭いため、GaAs SQW からの発光と考えられる。特に、積分強度が励起強度に対して超線形(Superlinear)的に変化しているので、励起子のボーズ粒子的な振る舞いを示していることが分かる[10]。また、励起強度を上げていくと、ピーク位置は変わらずに半値幅が約 3.5 nm から 4.2 nm まで広がっている。これは励起子のキャリアあるいは他の励起子との散乱の影響だと考えられる。ピーク B は、その位置が約 826 nm で半値幅が約 6 nm (11 meV)であり、積分強度が励起強度に対してほぼ線形的であるため、GaAs バンド端発光と考えられる。ピークの位置がバルクのそれよりもレッドシフトしているのは、4.2.1 節の GaAs/Al_xGa_{1-x}As CSNW の CL スペクトルの考察と同様、ヘテロ構造のひずみや 1 次元構造での束縛励起子エネルギーによるものだと考えられる。ピーク C は、励起強度を上げるとピーク位置が約 845 nm から 840 nm へと約 5 nm (9 meV)ほどブルーシフトしている。また、積分強度が励起強度に対してほぼ線形的であり、半値幅が約 10 nm とピーク A、B に比べて若干広い。よって、ピーク C の発光は 2 つの要因が考えられる。まずは不純物準位による発光を考える。ピーク C の位置は、GaAs でアクセプターとして働くカーボンの不純物準位と伝導帯の電子の再結合(e, C_{As})である 830 nm よりも若干低いエネルギーに存在している[11]。一般的に MBE 成長による GaAs の成長の際、チャンバー内のコンタミネーションによってカーボンが非意図的に取り込まれる(正孔濃度は約 10^{14} cm^{-3})と言わ

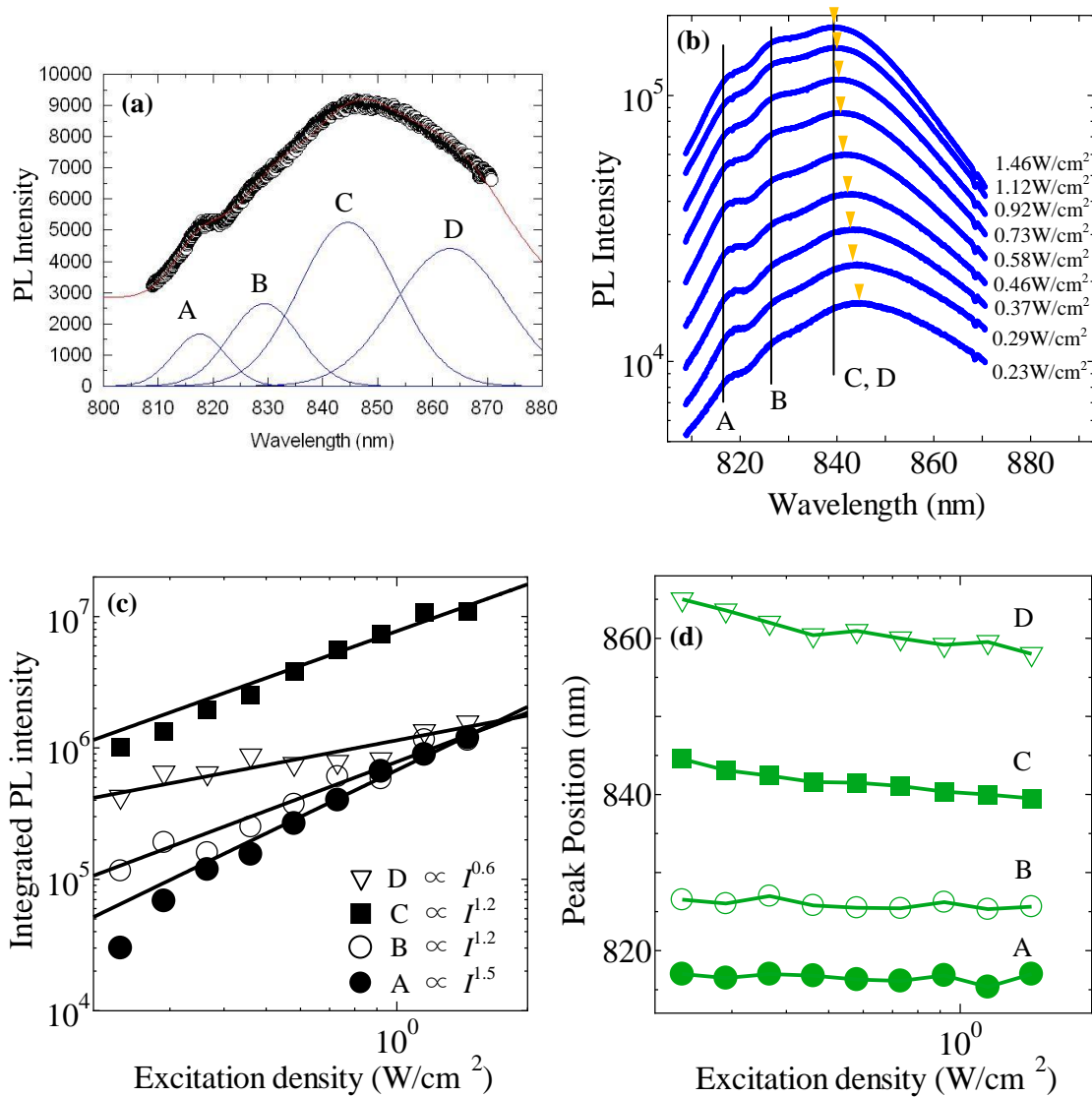


図 5.1 GaAs/Al_xGa_{1-x}As コア・マルチシェルナノワイヤの (a) PL スペクトルのガウスフィッティング結果 (b) PL スペクトルの励起強度依存性 (c) 積分強度の励起強度依存性 (d) ピーク位置の励起強度依存性

れている[12]。したがって、ピーク C は何かのドナーとカーボン準位によるドナーアクセプター対再結合(D_X , C_{As})であると考えられる。もう 1 つの可能性として ZB/WZ 超格子からの発光が考えられる。WZ では ZB よりも価電子帯、伝導帯のエネルギーが約 100 meV ほど高くなるため、type II のヘテロ構造を形成する[13]。すると、ZB では伝導帯に、WZ では価電子帯に量子井戸が形成される。したがって、ZB の伝導帯の電子と WZ の価電子帯の正孔の再結合が考えられる。ZB と WZ 領域の厚さによって様々な量子準位が生じるのでブルーシフトが説明できる。また、積分強度の線形性やピーク位置が 826 ~ 860 nm の間に存在しているのも他の報告と同じ傾向を示している[14, 15]。しかし、MBE-VLS 法で成長した無触媒

GaAs ナノワイヤの PL スペクトルの温度依存性から、ピーク C とほぼ同じ位置のピークの強度が急激に落ち、その活性化エネルギーが 25 meV とカーボンのそれとほぼ一致しているため、不純物準位によるものの可能性が高いと思われる[16]。ピーク D は、半値幅が約 10 nm であり、積分強度が励起強度に対して非線形的(sublinear)に変化しているため、点欠陥などによる非発光再結合準位が関与しているものと考えられる[17, 18]。

GaAs SQW の発光の積分強度の励起強度依存性から、内部量子効率(Internal Quantum Efficiency : IQE)を求めることができる[19]。IQE は

$$IQE = \frac{Bn^2}{An + Bn^2 + Cn^3} \quad (5.1)$$

と書くことができる。ここで、分母は発生率 G に等しく、 An は Shockley-Read-Hall(SRH)非発光再結合、 Bn^2 は発光再結合、 Cn^3 はオージェ(Auger)非発光再結合をしめしている。そして、 A 、 B 、 C が各々再結合係数であり、 n はキャリア濃度となる。オージェ再結合は高電界・強励起においてみられる現象であり、本実験は弱励起で行われたため、ほとんど無視することができる($C = 0$)。以下 IQE の求め方について述べる。まず、発生率を式 $G = P_{\text{laser}}(1-R)\alpha/(A_{\text{spot}}hv)$ で計算する。ただし、 P_{laser} は励起強度、 R は GaAs キャップ層のフレネル反射率(29.2%)、 α は GaAs キャップ層の吸収率($1.0 \mu\text{m}^{-1}$)、 A_{spot} は励起光のスポット面積(ここでは $50 \mu\text{m}$ のスポットサイズが直径約 $0.36 \mu\text{m}$ で長さ約 $2 \mu\text{m}$ のナノワイヤサイズよりも十分大きいので $0.72 \mu\text{m}^2$)、 hv は励起光のエネルギー(2.41 eV)である[20]。そして、積分強度 $I_{\text{PL}} = \eta Bn^2$ を G の式に代入して得られる式

$$G = \frac{A}{\sqrt{B\eta}} \sqrt{I_{\text{PL}}} + \frac{1}{\eta} I_{\text{PL}} \quad (5.2)$$

で I_{PL} と G とのプロットをフィッティングして $A/(B\eta)^{0.5}$ と $1/\eta$ を求める。発光再結合係数 B

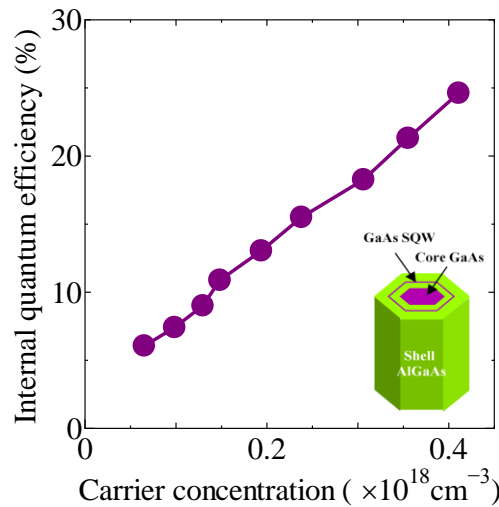


図 5.2 GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ コア・マルチシェルナノワイヤの IQE とキャリア濃度との関係

は約 $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ なので、求まった SRH 非発光再結合係数 A と G を用いて

$$\text{IQE} = \frac{\left(-A/\sqrt{B} + \sqrt{A^2/B + 4G}\right)^2}{4G} \quad (5.3)$$

の式から、IQE の励起キャリア濃度依存性が求まる[21]。実際に計算した結果を図 5.2 に示す。 A は約 $1.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ であり、IQE は最大で約 25% であることが分かる。これは GaAs/Al_xGa_{1-x}As コア・マルチシェルナノワイヤ表面の GaAs キャップ層の表面準位が非発光再結合の中心として働いたため、発光効率が落ちたものと考えられる。

5.2.2 ラマン測定

この節では 3.5 節で As フラックスを変えながら成長した GaAs ナノワイヤのラマン測定について議論する。まず、As フラックス $7.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ で成長した GaAs ナノワイヤの励起場所を変えながらラマンスペクトルを測定したものが図 5.3(a)である。結晶のラマン測定にあたって選択則を考えなければならない。ZB 構造の{110}面の後方散乱でのラマン選択則から、TO フォノン活性であり、LO フォノンは禁制となる[22]。実際に図 5.3(a)の結果では GaAs ナノワイヤの側面が{110}であり、スペクトル 4,5 で 268 cm^{-1} あたりに強い TO フォノンのピークが現れることが分かる。そして、スペクトル 1,2,3 では、TO フォノンが数 cm^{-1} ほどダウシフトしていることが分かる。また、全てのスペクトルにおいて、 287 cm^{-1} あたりに弱いピークが現れている。これはバルク GaAs の LO フォノン 292 cm^{-1} よりも数 cm^{-1} ほどダウシフトしている[23,24]。側面が{110}ファセットであるのにもかかわらず、LO フォノンのピークが現れているのは、入射角がナノワイヤに対して完全に 0° になっていないことと双晶によって側面が平坦になっていないことが原因と思われる。スペクトル 4,5 のように、TO フォノンの波数はバルクと同じであるが、LO フォノンだけダウシフトするのはナノワイヤの形状によるものと考えられる[25]。すなわち、TO、LO フォノン波数は x, y, z 軸各々の方向に対して縮退しているが、結晶が 1 次元になることで縮退が解けたのである。GaAs の形状によるダウシフト量は約 2 cm^{-1} であるが、実際は約 5 cm^{-1} ほどシフトしており、LO フォノンピークよりも低波数側がブロードになっている。これは形状効果の他に、GaAs ナノワイヤの体積に対する表面比がバルクよりも大きくなって表面フォノン(Surface phonon : SO)も同時にみられたものと考えられる[26]。スペクトル 1,2,3 において TO、LO フォノンピークが両方ダウシフトしているのは、GaAs ナノワイヤ内の双晶によるものと考えられる[27,28]。ダウシフト量も TO フォノンが約 2 cm^{-1} で LO フォノンが約 7 cm^{-1} と、他の結果と近い値を示している。 200 cm^{-1} あたりでのピークは As の微結晶からのラマン散乱と考えられる[29]。すなわち、成長が終わった後、降温の際に 300°C よりも低い温度で As セルのシャッターを閉じてしまい、低温で As の結晶ができたと思われる。スペクトル 2 では 250 cm^{-1} あたりで他のスペクトルではみられないピークが確認できる。スペクトル 1,2,3

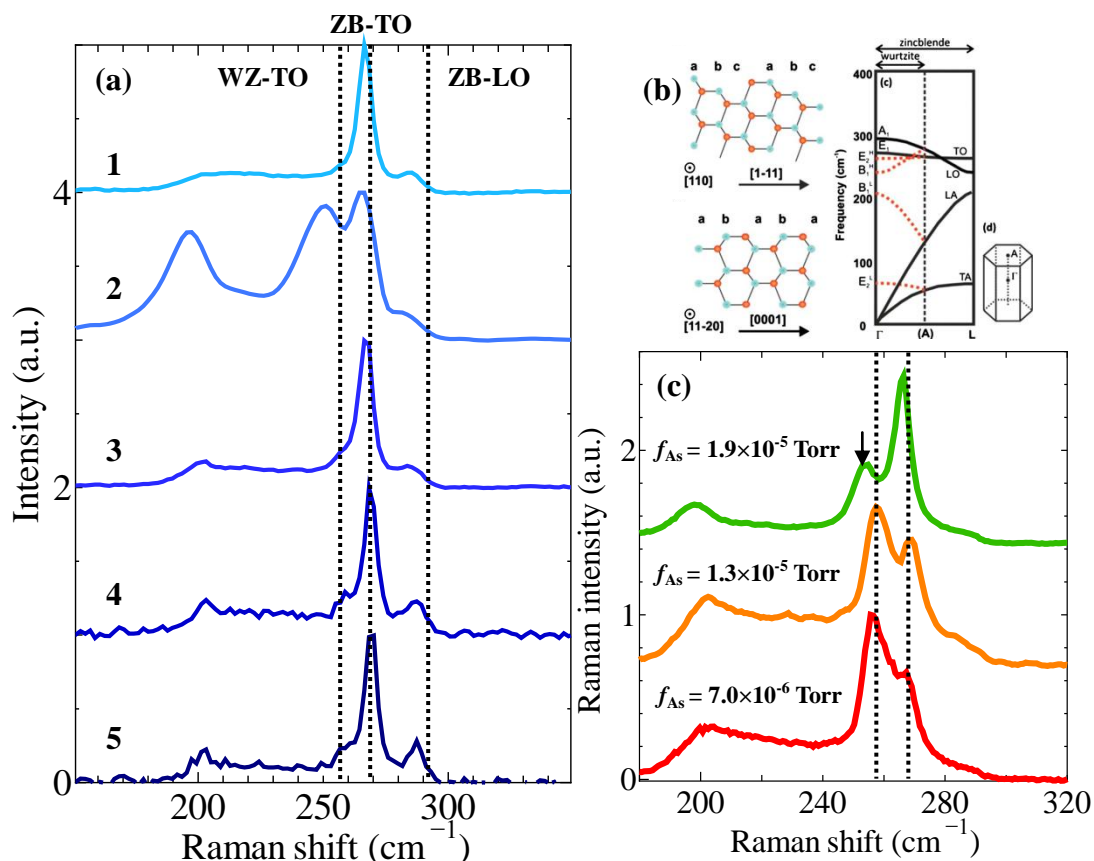


図 5.3 (a) As フラックス 7.0×10^{-6} Torr で成長した GaAs ナノワイヤのラマンスpektrルの励起場所依存性 (b) WZ GaAs のフォノン分散曲線[31] (c) As フラックスを変えながら成長した GaAs ナノワイヤの WZ 領域のスペクトル

の TO、LO フォノンのダウンシフトが双晶によるものということを考慮すると、このピークは WZ GaAs からのラマン散乱であることが予想される。ZB 構造は[111]方向に ABCABC... のような構造であり、WZ 構造は[0001]方向で ABABAB... のような積層構造となる。すると、ZB は(A、B、C)各々1 ML 対称であるのに対し、WZ は(AB)の 2 ML が一つの対になって対称となる。したがって、 Γ 点から L 点までの GaAs のフォノンの分散曲線、WZ 構造は逆格子次元で ZB 構造に対して 1/2 対称となるので、WZ GaAs のフォノン分散曲線は図 5.3(b)のように Γ 点と L 点の中心でフォノン分散曲線を折り曲げるような形となる[30]。そうすると、 Γ 点の 259 cm^{-1} で TO フォノンモードが現れ、これが WZ GaAs の TO フォノン波数となる。実際に WZ GaAs ニードル(直径 $1.4 \mu\text{m}$ 以下、長さ約 $10 \mu\text{m}$)のラマン測定から、 257 cm^{-1} あたりで WZ GaAs の TO フォノンピークが現れる[31]。

WZ GaAs ナノワイヤのラマン散乱について詳しく調べるために、異なる As フラックスで成長した GaAs ナノワイヤの WZ 領域で測定した各々のラマンスpektrルを図 5.3(c)に示す。どの GaAs ナノワイヤにも ZB-TO フォノンの他に WZ-TO フォノンのラマンピークがみられているのが分かる。そして、それらの強度比が As フラックスによって変化していることが

確認できる。ガウスフィッティングを行い、WZ-TO フォノンと ZB-TO フォノンのラマンスペクトル積分強度比 I_{WZ}/I_{ZB} を求めると、As フラックスが 1.9×10^{-5} Torr で 0.90、 1.3×10^{-5} Torr で 2.14、 7.0×10^{-6} Torr で 2.47 と As フラックスが低くなるほど I_{WZ}/I_{ZB} が大きくなることが分かる。すなわち、As フラックスを低くするほど、WZ 領域が大きくなるという 3.5 節の結果とよく一致している。また、ZB-TO フォノンピークは約 267 cm^{-1} で半値幅が約 3 cm^{-1} とほとんど変わらないのに対し、WZ-TO フォノンピークは As フラックスを上げることで、約 $257 \sim 258 \text{ cm}^{-1}$ から約 254 cm^{-1} までダウンシフトし、半値幅も約 9 cm^{-1} から約 11 cm^{-1} へと若干広がっていることが分かる。擬ポテンシャル法を用いて WZ GaAs 結晶の格子定数を計算すると、 a 軸で 3.912 \AA と (111) に換算した ZB GaAs 結晶の格子定数 3.998 \AA よりも小さい[32]。また、実際に TEM 観察で WZ GaAs ナノワイヤの回折図形から求められた (1-100) 面間隔 3.41 \AA から、 a 軸の格子定数が約 3.93 \AA と、(111) に換算した ZB GaAs 結晶の格子定数より小さい[33]。すると、ZB GaAs 結晶の中に WZ GaAs 結晶が存在する場合、WZ 領域は引っ張り歪みを受けることになる。一般的に (111) InP 基板に GaAs の薄膜を成長すると、InP の格子定数が GaAs のそれよりも大きいので、引っ張り歪みを受けて GaAs の TO フォノンがダウンシフトするということが知られている[34]。したがって、このような現象は As フラックスを上げることで WZ 領域が減り、引っ張り歪みを受ける領域の比が増えたため、WZ-TO フォノンピークがダウンシフトし、半値幅が広がったものと考えられる[30]。この歪みがどれくらいであるか調べるために、原子価力場法 (Valence Force Field : VFF) を用いて計算を行った[35]。すなわち、ZB と WZ 結晶の歪みエネルギー $E_{ZB,Strain}$ 、 $E_{WZ,Strain}$ を

$$E_{ZB,Strain} = \sum_{i=1}^N \sum_j^4 \frac{3\alpha_{ij}}{16d_{ij}^2} \left[(R_j - R_i)^2 - d_{ij}^2 \right]^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j,k>j}^4 \frac{3\beta_{ij}}{16d_{ij}d_{jk}} \left[(R_j - R_i)(R_k - R_i) + \frac{d_{ij}d_{jk}}{3} \right]^2 \quad (5.4)$$

$$\begin{aligned} E_{WZ,Strain} = & \sum_{i=1}^N \sum_j^3 \left[\frac{3\alpha_{ij}}{16d_{ij}^2} \left\{ (R_j - R_i)^2 - d_{ij}^2 \right\}^2 + \frac{3\alpha_{i4}}{16d_{i4}^2} \left\{ (R_4 - R_i)^2 - d_{i4}^2 \right\}^2 \right] \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j,k>j}^3 \left[\frac{3\beta_{ijk}}{16d_{ij}^e d_{jk}^e} \left\{ (R_j - R_i)(R_k - R_i) - d_{ij}^e d_{jk}^e \cos \theta_{ijk}^e \right\}^2 \right. \\ & \left. + \frac{3\beta_{ij4}}{16d_{ij}^e d_{j4}^c} \left\{ (R_j - R_i)(R_4 - R_i) - d_{ij}^e d_{j4}^c \cos \theta_{ij4}^c \right\}^2 \right] \end{aligned} \quad (5.5)$$

のように計算し、非線形共役勾配法 (Nonlinear Conjugate Gradient Method) アルゴリズムを用いて歪みエネルギーが最小になるような原子の座標 R_i を求め、カチオン座標から歪みを計算する[36-38]。ただし、 N は総原子数、 d はボンドの長さ、 α はボンドの伸び定数、 β はボンドの曲がり定数、 θ はボンド間がなす角度である。 d^e と θ^e は図 5.4(a) に示す。計算は C 言語を用いて行った。WZ GaAs の格子定数は a 軸 3.912 \AA と c 軸 6.441 \AA を、ZB GaAs 格子

定数は 3.998 \AA を各々用いた。GaAs ナノワイヤ表面のダングリングボンドには水素末端を行った。図 3.22(d) のように As フラックスが $1.9 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ で成長した GaAs ナノワイヤの WZ 領域は 4 ML であったので、図 5.4(b) のように直径 5 nm、長さ 12 nm の ZB GaAs ナノワイヤの真ん中に WZ GaAs が 4 ML 存在している場合の静水圧歪み($\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$)の分布を計算した。その結果を図 5.4(c) に示す。ZB 領域にはほとんど歪みが 0 であるが、WZ 領域と ZB 領域の境界面で歪みが現れていることが分かる。境界面付近で ZB 結晶の静水圧歪みは負で圧縮歪みを受けており、WZ 結晶の静水圧歪みは正で引っ張り歪みを受けている。WZ 領域の静水圧歪みの平均 ϵ をとると、約 0.01 として求まる。これを GaAs の TO フォノンの歪みによるシフトの関係 $\Delta\omega_{\text{TO}} = -625\epsilon$ からシフト量を計算すると、約 6 cm^{-1} ほどダウンシフトするという結果が得られる[34]。この結果は、実際のシフト量 $3 \sim 4 \text{ cm}^{-1}$ に近い値を示している。このように ZB GaAs 結晶中の WZ GaAs 結晶内の歪みをラマン測定で明らかにすることができた。

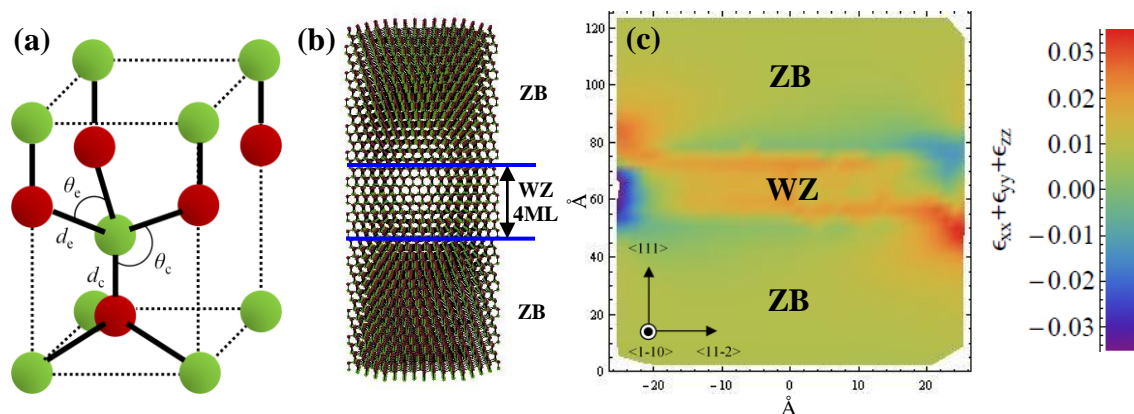


図 5.4 (a) WZ 結晶の d^c と θ^c の定義 (b) VFF 計算で用いられた GaAs ナノワイヤの結晶モデル (c) ZB GaAs 結晶中に 4ML WZ GaAs 結晶が存在する場合の静水圧歪み分布計算結果

5.2.3 ウィスパリング・ギャラリー・モード

1910 年、大聖堂ドームの中で向こう側の会話がドームの壁に沿って反射され、反対側の人にも聞こえてくることが Rayleigh 氏によって初めて発見され、WGM と名付けられた[39]。この WGM は Mie 理論によって詳しく計算され、その現象が説明された[40]。すなわち、電磁場の中に誘電体単球が存在している場合、それらの相互作用によってある条件下で誘電体単球を周回する電磁波モード(WGM)が現れ、入射光を強く散乱させる。このような WGM は球だけではなく、多角形キャビティにおいてもみられることが分かってきた[41]。多角形における WGM は、キャビティ中の光がキャビティと大気の間各境界面において全反射され、キャビティ中を周回するモードを指す。したがって、このような共鳴が起こるためには、キャビティの屈折率 n 、光の入射角を θ_1 とすれば、 $\sin\theta_1 > 1/n$ の不等式を満たさなければならない。また、光の経路がずれてはいけなないので、正多角形である必要がある。全反射によ

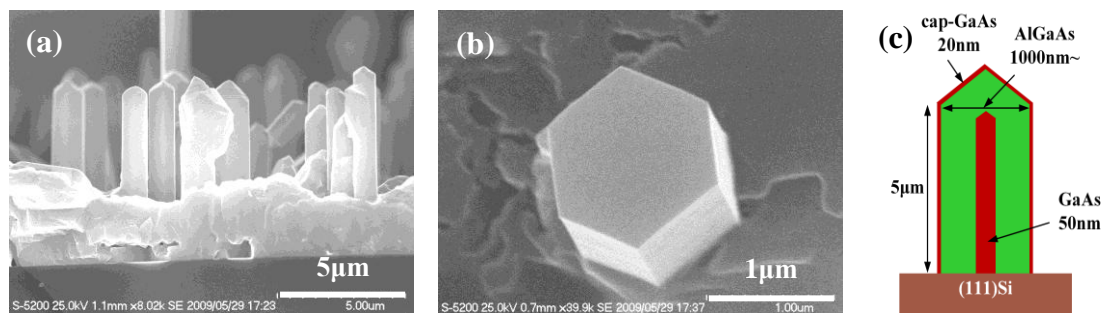


図 5.5 WGM 観測のための $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤの SEM 像 (a) Side view (b) Top view (c) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤ構造の概略図

って共鳴が起こるので、キャビティ/大気の界面に全反射によって染み出るように現れてキャビティ表面方向に伝搬されるエバネッセント光と、入射角のずれによって光の経路が多角形の頂点に到達して出る光などによって、多角形の頂点で共鳴された一部の光がキャビティ外に出ると考えられている[42]。実際に直径約 $10\ \mu\text{m}$ で断面が六角形である Rh BE50/ AlPO_4 -5 ナノポーラス(nanoporous)において、六角形の頂点から共鳴光が観察されている[43]。このような全反射によって現れる WGM を用いれば、高い Q 値で低しきい値を持つレーザが実現できると思われる。本節では多角形内で全反射によって現れる共鳴モードを WGM として定義し、無触媒で MBE-VLS 成長する GaAs ナノワイヤの断面が六角形であることに着目して WGM 観測を目標とする。

WGM をより観察しやすくするために、As 系結晶材料の中でも一番発光波長が短い $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ を用いる。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の発光波長 λ_{AlGaAs} は $700 \sim 800\ \text{nm}$ で屈折率 n_{AlGaAs} が $3 \sim 4$ であるため、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 結晶の中の光の波長 $\lambda_{\text{AlGaAs}}/n_{\text{AlGaAs}}$ は約 $180 \sim 270\ \text{nm}$ となる。よって、ワイヤの直径は $500\ \text{nm}$ 以上にする必要がある。また、六角キャビティにおいて、光の入射角 θ_1 は 60° であるので、 $\sin\theta_1 > 1/n_{\text{AlGaAs}}$ のように全反射の条件が満たされる。ワイヤの成長条件は以下の通りである。まず、コア GaAs ナノワイヤを 580°C で 10 分間成長させる。そして、5 分間 As 雰囲気の中で成長中断を行い、Ga 液滴を結晶化させる。その後、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ を 590°C で 180 分間成長させる。最後に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層の Al の酸化を防ぐための GaAs キャップ層を 550°C で 10 分成長させる。Ga、Al、As フラックスは各々 $2.4 \times 10^{-7}\ \text{Torr}$ 、 $3.3 \times 10^{-8}\ \text{Torr}$ 、 $1.4 \times 10^{-5}\ \text{Torr}$ である。図 5.5(a)と(b)は成長したワイヤの SEM 像である。ワイヤの長さは $5\ \mu\text{m}$ 、直径は $1\ \mu\text{m}$ 以上、側面が $\{110\}$ ファセットで断面が六角形であることが確認できる。よって、以下ワイヤを $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤと呼ぶことにする。コア GaAs ナノワイヤは直径が約 $50\ \text{nm}$ であり、マイクロワイヤの直径に比べて十分小さいため、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ シェル層における WGM が観測されると思われる。GaAs の側面成長レートは 3.4 節から約 $0.03\ \text{nm/sec}$ であることが分かったので、GaAs キャップ層は約 $20\ \text{nm}$ であると考えられる。図 5.5(c)に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤ構造の概略図を示す。

(100)GaAs 基板に同時に成長した $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 薄膜の CL スペクトルから、Al 組成は約 $14 \sim$

22%であると思われる。そして、CL スペクトルの測定温度を変えると、最初 10~50 K では $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 膜のピークエネルギーは約 1.74 eV で 1.6 ~ 1.8 eV に渡ってブロードであるが、100 K で 1.78 eV にブルーシフトして尚且つ半値幅が狭くなり、さらに 250 K まで上げるとレッドシフトする。低温におけるブロードな $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の CL スペクトルは MBE チャンバー内の不純物(CO、O、 H_2O)などによるものと思われる。よって、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤでは 1.6 ~ 1.8 eV の範囲で WGM を観察することができることになる。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤを $\text{SiO}_2(100 \text{ nm})/\text{Si}$ 基板にばら撒き、同じ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤの CL、PL スペクトルを 77 K で測定したものが図 5.6(a)である。点線が CL スペクトルで黒線が PL スペクトルである。どのスペクトルにも複数のピークがみられていることが分かる。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤの CL 像では 1.66 eV、1.74 eV、1.93 eV において各々異なる場所での発光がみられた。また、偏光子を入れて PL スペクトルを測定すると、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤに対して垂直モードと平行モードで PL 強度の違いがみられる。この偏光 PL スペクトルから偏光度 $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$ を求めたものが図 5.6(b)であり、PL スペクトルが偏光していることが分かる。そして図 5.6(c)が測定に用いられた $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤの SEM 像である。もし、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤの六角面の中に WGM 共鳴が起きていると、入射光は[111]方向と垂直な面内から入射されることになり、電磁場の境界条件によって放射される光の電場はワイヤに対して平行方向になる。よって磁場はワイヤに対して垂直方向となり、図 5.6(b)の結果から、PL スペクトルは TM 偏光していることが分かる。これは WGM

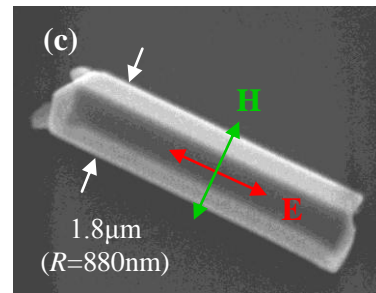
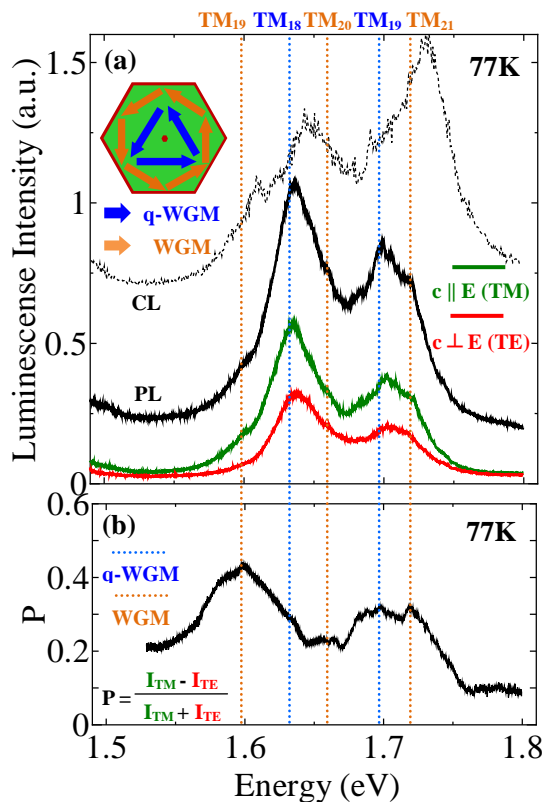


図 5.6 (a) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤの CL 及び PL スペクトル (b) 偏光 PL スペクトルから求められた偏光度 (c) 測定に用いられた $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤの SEM 像

では TE モードより TM モードの方でロスが少なく、発光が強いという結果と一致している[44]。以上のことから、PL スペクトルの複数のピークは WGM によるものだと考えられる。これらのピークが各々どのようなモードであるかを調べるために、WGM のエネルギー依存性の計算を行う[42]。Al_xGa_{1-x}As 内部(高屈折率)を $y > 0$ 、液体窒素領域(低屈折率)を $y < 0$ とし、 $y = 0$ をそれらの境界面とする。入射波、反射波、放射波を各々 Ψ_i 、 Ψ_r 、 Ψ_e とすれば、

$$\Psi_i = A_i \exp[ik n_{Al_xGa_{1-x}As} (x \sin \theta_i + y \cos \theta_i)] \quad (5.6)$$

$$\Psi_r = A_r \exp[ik n_{Al_xGa_{1-x}As} (x \sin \theta_r - y \cos \theta_r)] \quad (5.7)$$

$$\Psi_e = A_e \exp[ik (x \sin \theta_e + y \cos \theta_e)] \quad (5.8)$$

と書ける。 k は波の波数である。ここで入射波の振幅 A_i を 1 にしても一般性を失われない。反射波は x 軸対称なので、 y の代わりに $-y$ となる。波が滑らかに連続という境界条件 $\Psi_i(x,0) + \Psi_r(x,0) = \Psi_e(x,0)$ と $\partial \Psi_i / \partial y (x,0) + \partial \Psi_r / \partial y (x,0) = \partial \Psi_e / \partial y (x,0)$ と $\theta_i = \theta_r = 60^\circ$ を用いれば、スネルの法則 $n_{Al_xGa_{1-x}As} \sin \theta_i = \sin \theta_e$ とフレネル公式 $A_r = (1 - i\alpha)/(1 + i\alpha)$ 、そして $A_i + A_r = A_e$ が得られる。ただし、 $\alpha = (n_{Al_xGa_{1-x}As}^2 \sin^2 \theta_i - 1)^{1/2} / (n_{Al_xGa_{1-x}As} \cos \theta_i)$ である。いま、図 5.6(a)の挿入図のように六角形の反射波の経路を考えると、共鳴が起きる条件は $A_r^6 \exp[n_{Al_xGa_{1-x}As} kL] = A_i = 1$ である。 L は経路の長さであり、ワイヤの半径を R とすれば、 $L = 3\sqrt{3}R$ となる。ここで波数をエネルギー $E_{WGM,TM} = hck/(2\pi)$ に変換して共鳴条件の式にフレネル公式を代入すれば、

$$E_{WGM,TM} = \frac{hc}{3\sqrt{3}n_{Al_xGa_{1-x}As}(E)R} \left[m + \frac{6}{\pi} \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{3n_{Al_xGa_{1-x}As}(E)^2 - 4}}{n_{Al_xGa_{1-x}As}(E)} \right) \right] \quad (5.9)$$

が得られる[44]。(5.9)の第 1 項は六角経路の中に波がいくつ入るかを、第 2 項は 6 回全反射された時にずれた波の位相を各々意味している。 m は WGM のモード数、 h はプランク定数、 c は光速である。同様に図 5.6(a)の挿入図の反射波の三角経路を quasi-WGM(q-WGM)と定義し、モードのエネルギー $E_{q-WGM,TM}$ に関する式は

$$E_{q-WGM,TM} = \frac{2hc}{9n_{Al_xGa_{1-x}As}(E)R} \left[m + \frac{3}{\pi} \tan^{-1} \left(\frac{1}{n_{Al_xGa_{1-x}As}(E)} \sqrt{\frac{n_{Al_xGa_{1-x}As}(E)^2 - 4}{3}} \right) \right] \quad (5.10)$$

となる[45]。 R は約 880 nm であり、Al_xGa_{1-x}As の屈折率は波長と組成依存性のデータを用いた[46]。(5.9)、(5.10)式にモード数 18 ~ 21 を代入して得られたエネルギー値を PL ピークと比較したものが各々図 5.6(a)のオレンジ色点線(六角経路)と青色点線(三角経路)であり、よく一致していることが分かる。よってこれらのピークは WGM、q-WGM の共鳴エネルギーであることになる。

次に WGM のレーザ発振をみるために、別の Al_xGa_{1-x}As マイクロワイヤを用いて PL の励起強度依存性を調べた。図 5.7(a)がその結果である。励起強度が 0.03 kW/cm² の時、ブロー

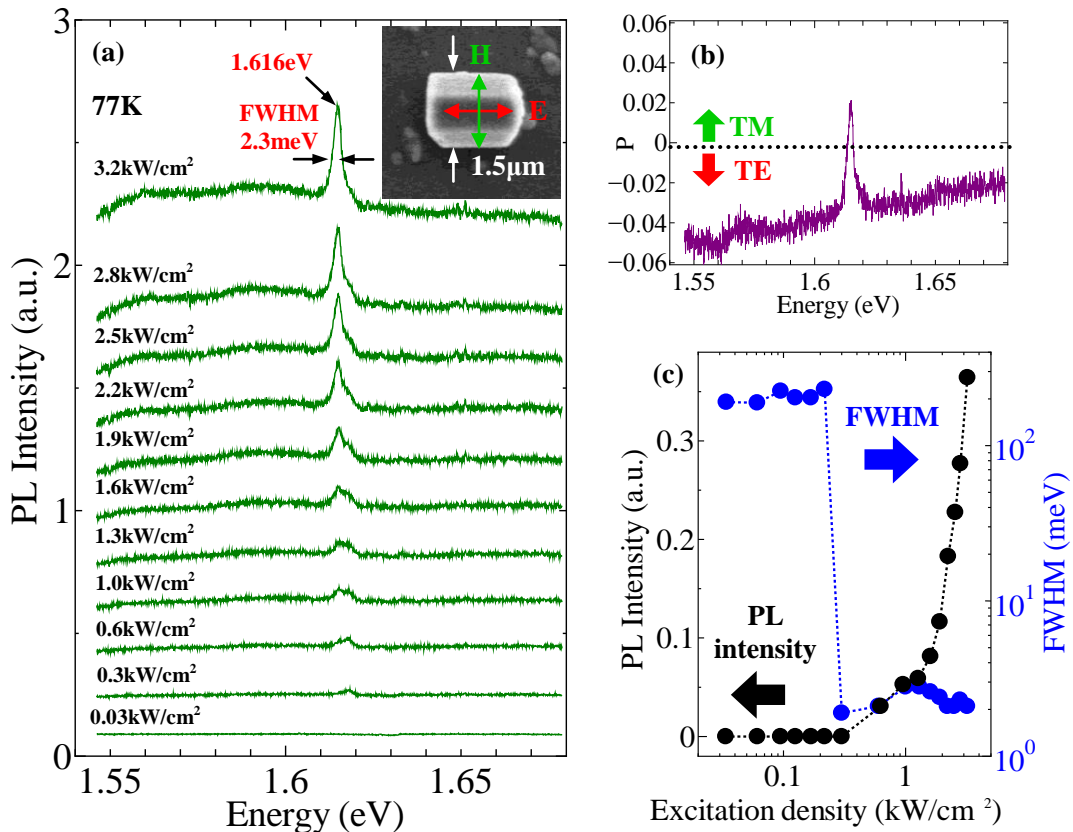


図 5.7 (a) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤ中の WGM の PL 励起強度依存性 (b) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤの PL スペクトルの偏光度 (c) PL 強度と半値幅の PL 励起強度依存性

ドで弱い $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ からの発光がみられる。そして、励起強度を上げていくと、1.616 eV のところで急に鋭いピークが現れ、シフトせずに強度が強くなることが分かる。このピークの偏光度を求めたものが図 5.7(b)であり、図 5.6 の結果と同様に TM 偏光していることが分かる。図 5.7(c)は PL 強度と半値幅の PL 励起強度依存性である。励起強度 0.3 kW/cm^2 以上で超線形的($\propto I^2$, I は PL 強度)に PL スペクトル強度の増加がみられ、半値幅も約 200 meV から数 meV まで小さくなっている。半値幅が励起強度 0.3 kW/cm^2 以上で若干広がってから再び狭くなるのは、1.616 eV より高エネルギー側にもう 1 つのピークが存在しており、その分を含めて測定したからである。よって、1.616 eV におけるピークはレーザ発振していることになる。また、 Q 値は $Q = \nu / \Delta\nu$ のように定義されるので、半値幅 2.3 meV とピークエネルギー 1.616 eV を用いれば、77 K で約 700 として求められる。この他にもマルチモードがみられる $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤもみられ、 Q 値は約 1200 として求まる。これらの値は GaAs ナノワイヤでの FPM の 4.2 K における Q 値 220 よりも大きい[3]。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤで考えられる共鳴モードは WGM の他に、ワイヤ両端をミラーにする FPM と、六角形の対面をミラーにする FPM の 2 種類が考えられる。しかし、ワイヤの片端は SEM 像からみると、 $\{110\}$ ファセットでできており、ミラーとして働くことができないと思われる。

よって、六角形の対面をミラーにする FPM の可能性もある。したがって、このピークが WGM であるかについて考察するために、 Q 値の理論式を用いる。ナノワイヤの両端をミラーとして共鳴する FPM と多角形の中で共鳴する WGM の Q 値を各々 Q_{FPM} 、 Q_{WGM} とすれば、

$$Q_{\text{FPM}} = \frac{2nL_c\pi}{\lambda(1-R_{\text{FPM}})} \quad (5.11)$$

$$Q_{\text{WGM}} = \frac{\pi M D R_{\text{WGM}}^{M/4}}{2\lambda(1-R_{\text{WGM}}^{M/2})} \sin\left(\frac{2\pi}{M}\right) \quad (5.12)$$

が成り立つ[41,47]。ただし、 M は多角形キャビティのファセットの数、 D は多角形の外接円の直径、 λ は共鳴波長、 L_c は FPM キャビティの長さ、 R は結晶と大気の界面における反射率である。よって、(5.11)、(5.12)式で Q の測定値を代入すれば、反射率を求めることができる。計算のために $D = 1500 \text{ nm}$ 、 $L_c = 1500 \sim 2000 \text{ nm}$ 、 $M = 6$ 、 $Q_{\text{FPM(WGM)}} = 700$ 、 $n = 3.52(@767 \text{ nm})$ を用いた。FPM の Q 値から反射率を求めると約 94% が得られる。しかし、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /大気の境界に垂直で入射された時の反射率は約 31% であり、計算結果と差が大きい。WGM の Q 値から反射率を求めると約 97% が得られ、全反射に近い値を示している。したがって、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤにピークエネルギー 1.616 eV の WGM 発振をみることができた。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ マイクロワイヤの表面には GaAs キャップ層が存在しているので、WGM の光の一部がバンド端吸収と GaAs 表面準位による非発光再結合に用いられると考えられる。これらの問題を回避することができれば、さらに高い Q 値を得ることができると思われる。

5.3 GaAs ナノワイヤの電気的特性

5.3.1 GaAs ナノワイヤの電気抵抗率

本節では無触媒で MBE-VLS 成長する GaAs ナノワイヤに不純物として Si をドーピングし、その電気特性について議論する。まず、成長条件について述べる。Si を供給しながら GaAs ナノワイヤを 580°C で 90 分間成長させる。また、Si セル温度は 1015 ~ 1150°C で変化させて GaAs ナノワイヤを成長させた。図 5.8 に Si ドーピングした GaAs ナノワイヤの SEM 像を示す。長さは約 35 μm 、直径は先端で約 60 ~ 70 nm であり、根元で約 200 nm である。Si セルの温度を変えると、GaAs ナノワイヤの長さがわずかに長くなる傾向を示している。Si セル温度が 1150°C で長さが再び短くなるのは、成長温度がずれたことが原因と思われる。また、Si ドーピングした GaAs ナノワイヤの STEM 像において、双晶の Segment を測定し、図 5.9 のようにその分布を指数関数でフィッティングして得られる期待値 α を求めると、Si セル温度を変えても α は約 24 nm として求まり、双晶の密度の変化はほとんどみられない。

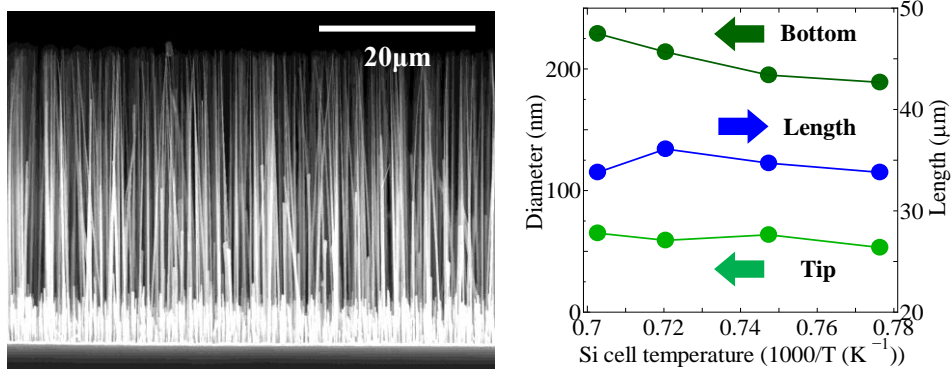


図 5.8 Si ドーピングした無触媒 GaAs ナノワイヤの SEM 像とサイズの Si セル温度依存性

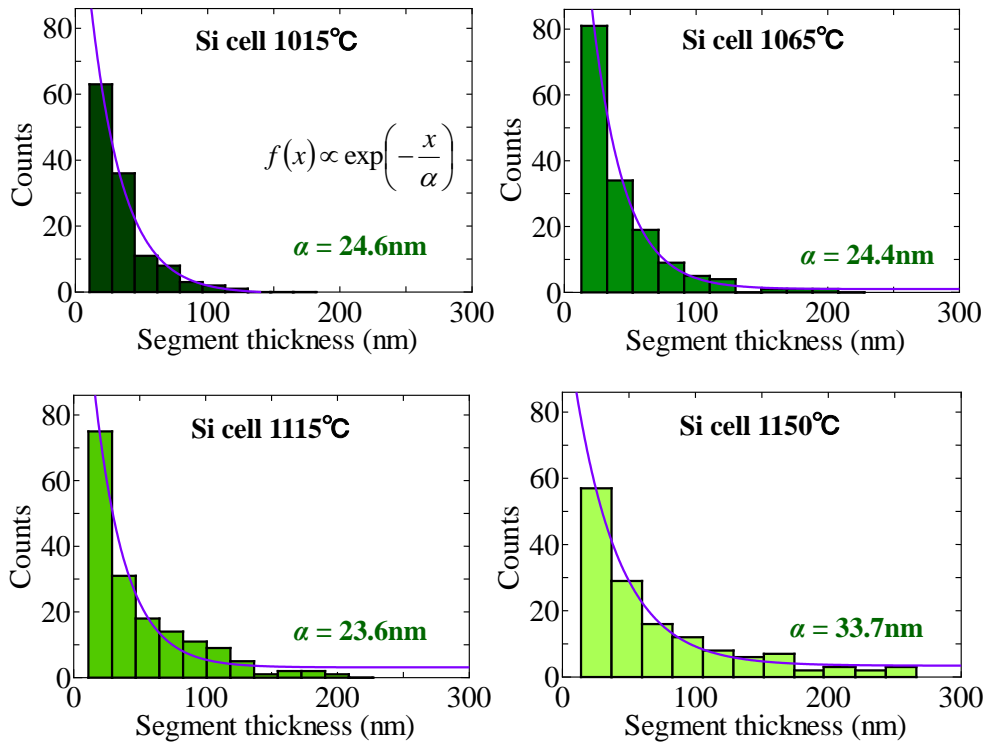


図 5.9 Si ドーピングした無触媒 GaAs ナノワイヤにおける双晶の Segment の分布

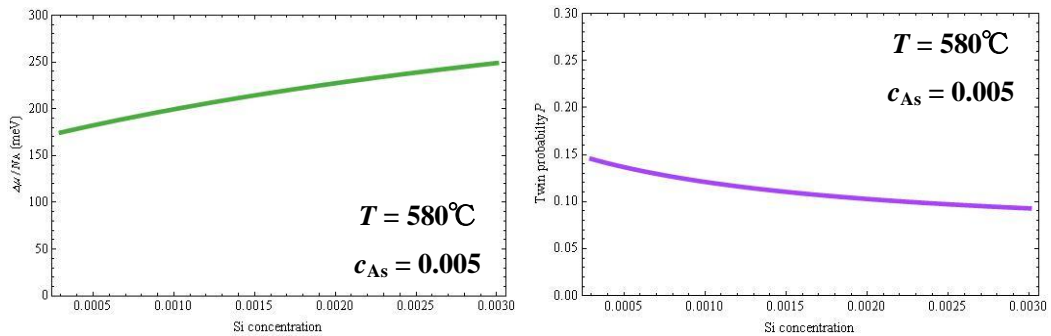


図 5.10 液滴の Si 濃度による $\Delta\mu/N_A$ と P の変化の計算結果

Si セル温度が 1150°C で期待値が 34 nm と大きくなったのは、ナノワイヤの長さの考察と同様に成長温度がずれたことが原因だと思われる。これについて考察を行うために、(4.10)、(4.11)式のように Si-Ga-As の 3 元合金液滴/GaAs ナノワイヤの系における過飽和度 $\Delta\mu/N_A$ と双晶が入る確率 P を求めてみる。この計算のために、液相における Si のモル体積 V_{Si} は 10.9 cm³、電気陰性度 χ_{Si} は 1.90、原子化モル熱 $\Delta H_{Si}^{\text{at}}$ は 456 KJ/mol を用いる[48]。MBE 成長の際に Si のビームフラックスは測定することができなかったため、Ga と Si の蒸気圧の比を用いて液滴の中の Si の濃度を見積もる。Ga は 950°C で約 3×10^{-4} Torr であり、Si は 1050 ~ 1150°C で約 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ Torr である。この蒸気圧の比が液滴と同じだとすると、液滴中の Si の濃度は約 0.03 ~ 0.3% となる。この Si 濃度範囲における $\Delta\mu/N_A$ と P を成長温度 580°C、As 濃度 0.005 にして計算した結果が図 5.10 である。液滴中の Si 濃度が上がると、 $\Delta\mu/N_A$ が約 170 meV から 250 meV まで大きくなり、Si セル温度の増加による GaAs ナノワイヤの成長速度がわずかに速くなるという実験結果と同じ傾向を示している。また、双晶が入る確率が 0.15 から 0.10 まで若干減り、Si セル温度を変えても双晶の Segment の分布はほとんど変わらないという結果と一致している。このように、3 章で提案した GaAs ナノワイヤにおける核成長モデルを用いれば、In、Al、Si を加えてもその実験結果を定性的に説明できるということが分かる。次にドーピング特性について述べる。GaAs ナノワイヤと同時に成長した (001)GaAs 基板のホール測定では n 型でキャリア密度が $5.5 \times 10^{17} \sim 7.9 \times 10^{18}$ cm⁻³、抵抗率が $7.1 \times 10^{-4} \sim 5.3 \times 10^{-3}$ Ω·cm という結果が得られた。そして、ラマン測定で 300 ~ 900 cm⁻¹ でプラズモン・LO フォノン結合モードが測定されており、Si セル温度を高くするほどそのピークの半値幅は広くなり、ピーク位置はアップシフトしている。しかし、Si ドーピングした GaAs ナノワイヤのラマン測定ではプラズモン・LO フォノン結合モードを測定することができなかった。p 型の GaAs のラマン測定でのプラズモン・LO フォノン結合モードはキャリア密度が増えると、LO フォノンがダウンシフトすることが分かっている[49]。しかし、この測定は 80 K で行われており、そのシフト量はキャリア密度が $10^{17} \sim 10^{18}$ cm⁻³ で約 1 ~ 2 cm⁻¹ と非常に変化が小さい。このような変化量は本研究で用いたラマン測定装置の波数分解能では測定することが難しいため、シフトの測定ができなかったのではないと思われる。したがって、Si ドーピングした GaAs ナノワイヤのラマン測定結果は、伝導型が p 型であることを反映していると予想される。

Si ドーピングした GaAs ナノワイヤの電気特性を評価するために、電極形成を行う。ナノワイヤに電極を形成させる方法は 3 つに分けることができる。1 つ目は As grown のままでポリマー、フォトレジストなどの絶縁体を埋め込み、ナノワイヤ先端だけ露出させて基板の裏と表両方に電極を付ける方法である[50]。この方法はプロセスが比較的簡単であり、複数のナノワイヤにおける電気特性を評価することができる。2 つ目は SOI (Silicon On Insulator) 基板をストライプ状で KOH エッチングし、トレンチ壁に GaAs ナノワイヤブリッジを成長させ、トレンチ壁上に電極を形成する方法である[51]。この方法は GaAs ナノワイヤに直接金属を付ける必要がないため、オーミック接合の実現が容易と思われる。3 つ目は

ナノワイヤを基板にばら撒き、リソグラフィ技術でパターンを形成して電極を付ける方法である[52]。この方法は単一ナノワイヤの電気特性の評価が可能である。本研究では単一ナノワイヤの抵抗率の場所依存性や熱電変換現象を評価するために、3 つ目の電極形成方法を用いることにした。以下にナノワイヤの電気特性を評価するためのデバイス作製プロセスについて詳しく述べる。

- 1) 表面に 100 nm の熱酸化膜が形成されている低抵抗 n 型シリコン基板を有機洗浄する。熱電変換用のデバイス作製では RF プラズマスパッタリング装置を用い、放電ガスとして Ar(流量 20 sccm)、入射電力 200 W、反射電力 0W 以下の条件下で n 型シリコン基板の表面に断熱層として SiO₂ を 1.5 μ m 堆積する。
- 2) バックゲートで FET 特性を評価するため、基板裏に Ti/Al(30 nm/200 nm)を EB 蒸着し、N₂ の流量 1.5 l/min の中に 400°C で 5 min 間アニールを行う。
- 3) フォトレジストとの密着性を高めるため、前処理としてスピンコートにより OAP を 5000 rpm の回転数で 30 s 間塗布し、75°C で 15 分間ベーキングを行う。その後、ポジ型フォトレジストとして OFPR(粘性 30 cp)を 7500 rpm で 30 sec 間塗布し、90°C で 30 min 間ベーキングを行い、フォトレジスト中の溶媒を蒸発させる。
- 4) 波長 365 nm の 250 W 超高圧水銀灯により、ガラスマスクを用いたコンタクト露光法で電極パッドとグローバルマークのマスクパターンをフォトレジストに転写する。露光時間は 7 sec 間行う。
- 5) ポジ型レジスト現像液で 60 sec 間露光部の現像を行い、30 sec 間純水でリンスしてフォトレジストパターンを形成した。現像液としてはテトラメチルアンモニウムハイドロオキシイド(NMD-3、含有量 2.38%)を用いた。そして、フォトレジストパターンに Ti/Au(20nm/100nm)を EB 蒸着し、リフトオフを行った後、N₂ の流量 1.5 l/min の中に 400°C で 5 分間アニールを行う。
- 6) Si ドーピングした GaAs ナノワイヤが成長した基板を 2-プロパノールに浸して超音波洗浄を行い、ナノワイヤを基板から切り離す。その後、電極パッドとグローバルマークが形成された基板を溶液に入れ、切り離されたナノワイヤを電極パッドとグローバルマークが形成された基板上にばら撒く。
- 7) ポジ型 EB レジストとしてポリメタクリル酸メチル樹脂(PMMA、分子数 495、溶媒はアニソール、ポリマー濃度は 11%)を 2000rpm で 30 sec 間塗布し、180°C で 10 min 間ベーキングを行う。光学顕微鏡でナノワイヤの位置を特定し、EB パターンエディターで書いた電極パターンを用いて EB 露光を行う。ナノワイヤの配線の部分と電極部分のドーズ量は各々 0.4 ~ 0.8 nC/cm、0.24 nC/cm である。
- 8) メチルイソブチルケトン(MIBK) : 2-プロパノール = 1 : 3 の溶液を用いて 4 min 間露光部の現像を行い、2 min 間 2-プロパノールでリンスして EB レジストパターンを形成した。

- 9) 酸素プラズマ灰化装置を用い、入射電力 50 W、反射電力 0 W、酸素流量 50 ml/min の条件下で 30~60 sec 間 GaAs ナノワイヤに残っている PMMA を取り除く。その後、オーミックコンタクトを取りやすくするために、BHF(NH₄HF₃ 含有量 8.6%)に 5 sec 浸して GaAs ナノワイヤ表面の酸化膜を除去し、15 sec 間純水でリンスした。
- 10) p 型 GaAs のオーミックコンタクトのために Ni/Pd/Au(80 nm/120 nm/200 nm)を EB 蒸着し、ソフトリフトオフを行った後、N₂ の流量 1.5 l/min の中に 300°C で 1 min 間アニールを行う[53]。

ラマン測定で Si ドーピングした GaAs ナノワイヤは p 型であることが予想されたので、p 型電極を用いた。そして、ソフトリフトオフとは、基板をアセトンに入れて超音波洗浄せず、自然剥離させる方法である。

図 5.11(a)に 12 個の電極を形成した GaAs ナノワイヤデバイスの SEM 像を示す。このデバイスで 4 端子測定を用いて I-V 測定を行えば、接触抵抗の影響は考えることもなく、最大で 9 ヶ所の電気抵抗率を評価することができる[54]。Si セル温度 1115°C で Si ドーピングした GaAs ナノワイヤの電気抵抗率と直径の場所依存性をプロットしたものが、図 5.11(b)である。根元の直径は約 200 nm であり、先端へ行く途中で約 270 nm まで大きくなり、再び小さくなるという形である。I-V 測定では、ナノワイヤの根元から約 5 μm までの領域ではオーミック接合が実現されていなかったが、それ以上の領域では図 5.11(b)の挿入図のようにオーミック接合を示していることが分かる。電極間の電気抵抗率を一定だと仮定した両端の直径が異なる六角柱の電気抵抗率 ρ は

$$\rho = \frac{R}{\int_0^l \frac{8}{3\sqrt{3} \left\{ \left(\frac{d_2 - d_1}{l} \right) x + d_1 \right\}^2} dx} \quad (5.13)$$

のように計算できる。ただし、 d_1 、 d_2 はナノワイヤ直径、 l は電極間の距離、 R は電極間の測定された抵抗である。このような電気抵抗率は、ナノワイヤ先端に行くほど小さくなる傾向を示しており、ナノワイヤの場所によって電気抵抗率が変化していることが分かる。また、その大きさが約 0.1 ~ 0.3 Ω·cm であり、同時に成長した n-(001)GaAs の 7.1×10^{-4} Ω·cm よりも 3 桁大きくなっていることが分かる。このように、ナノワイヤの場所によって電気抵抗率が異なる理由として、ナノワイヤの結晶性の場所依存性と Si 不純物の取り込み方の 2 つがあげられる。n 型 InAs ナノワイヤの直径を変えて WZ/ZB 結晶領域比を制御し、その電気抵抗率を調べると、ZB 構造の中に WZ 構造が 10% 入るだけでナノワイヤの電気抵抗率が ZB 単結晶の場合よりも 2 桁大きくなることが報告されている[55]。これは 5.2.1 節にも説明したように、WZ 構造と ZB 構造のバンドオフセットの違いによるものだと考えられている。すなわち、InAs はナローバンドギャップ材料であり、フェルミエネルギーが伝導帯よりも大きく、ZB 構造のナノワイヤの中に数 ML の WZ 構造が存在することで WZ 構造の伝

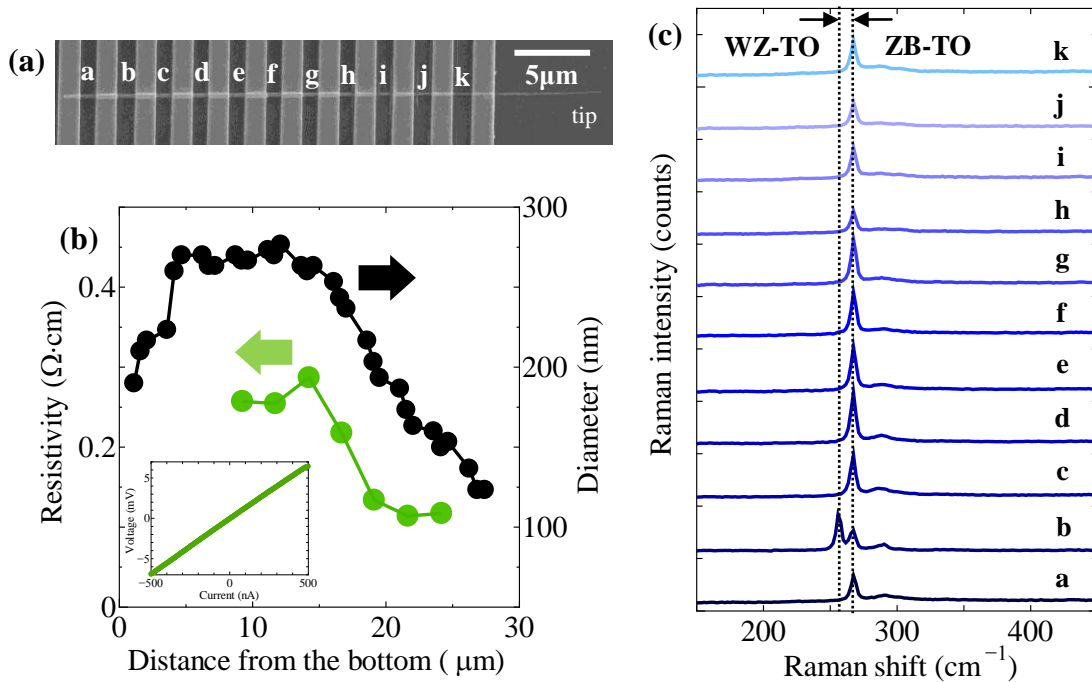


図 5.11 (a) Si ドーピングした GaAs ナノワイヤの電気抵抗率を測定するためのデバイスの SEM 像 (b) Si セル温度 1115°C で Si ドーピングした GaAs ナノワイヤの電気抵抗率と直径の場所依存性 (c) (a) のデバイスのラマン測定

導帯がポテンシャル障壁として働くので、電気抵抗率が大きくなるということである。したがって、Si ドーピングした GaAs ナノワイヤの WZ/ZB 構造領域比を調べるために、図 5.11(a) のデバイスのラマン測定を行った。その結果が図 5.11(c) である。位置 b を除けば、全ての場所において GaAs の ZB-TO フォノンピークが得られている。領域 b では 257 cm^{-1} あたりでもピークがみられており、これは 5.2.2 節で明らかにした GaAs の WZ-TO フォノンピークである。したがって、図 5.11(b) の電気抵抗率が測定された領域は 100% の ZB 構造をしていることが分かり、電気抵抗率の場所依存性は Si 不純物がナノワイヤの場所によって違うということになる。Si ドーピングした GaAs ナノワイヤのラマン測定と電気抵抗率から GaAs ナノワイヤは p 型の可能性が高いので、以下 GaAs ナノワイヤが p 型であると仮定して議論する。{110}、{111}GaAs に Si 不純物が入ると、成長条件によって GaAs は n 型と p 型両方に成り得る[56,57]。3 章でも述べたように GaAs ナノワイヤの成長は[111]方向の VLS 成長モードと側面成長モードの 2 つに分けることができる。ナノワイヤ先端では側面成長はほとんど起きてないため、先端で電気抵抗率が急激に小さくなってないことから、VLS 成長で Si が Ga 液滴から{111}GaAs に入り、p 型を示すということになる。そうすると、GaAs ナノワイヤの根元で電気抵抗率が高くなり、オーミック接合が実現できなかったのは、{110}側面成長が n 型になって VLS 成長モードの p 型との補償効果によるものと{110}側面で Si 不純物が VLS 成長モードよりも取り込まれなかったものの 2 つの場合が考えられる[58]。これを確かめるために、次のような実験を行った。まず、580°C でノンドープのコアの GaAs

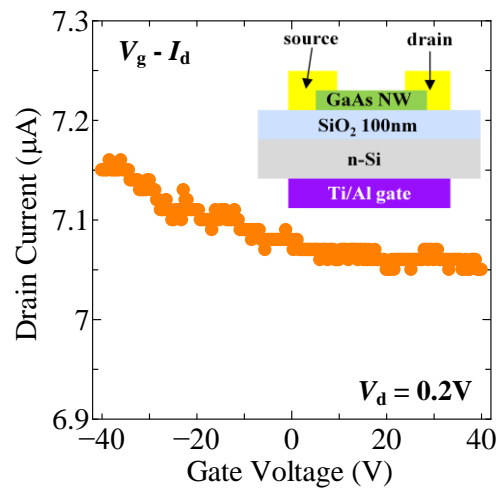


図 5.12 GaAs/GaAs:Si コア・シェルナノワイヤのバックゲート型 FET のゲート電圧とドレイン電流との関係

ナノワイヤを 10 分成長させ、As 雰囲気中で 10 分間成長中断を行い、Si ドーピングしたシェルの GaAs を 60 分成長させた。GaAs シェル層の成長条件は図 5.11(a)のナノワイヤとほとんど一緒である。この GaAs/GaAs:Si コア・シェルナノワイヤを用いて前述した方法で電極を形成させ、バックゲート型 FET を作製してゲート電圧 V_g とドレイン電流 I_d との関係を測定した結果が図 5.12 となる。ドレイン電圧 V_d は 0.2 V である。ゲート電流 I_g は最大で約 10 nA であったので、ドレイン電流よりも十分小さく、ナノワイヤからシリコン基板へのリーク電流はほとんどないと思われる。ゲート電圧を負から正へと上げていくと、ドレイン電流が減ることが分かる。すなわち、{110}GaAs ナノワイヤの側面に Si が入ると p 型になるということになり、Si 補償効果ではなく Si 不純物の取り込まれた数の違いであることが分かる。すなわち、Ga 液滴から {111}GaAs へと取り込まれる Si の数のほうが、{110}GaAs ナノワイヤ側面に取り込まれる Si の数よりも多いということになる。実際に 3 章の結果で GaAs ナノワイヤの直径は初期成長で約 10 nm であることが分かっているので、根元では約 90 nm の側面成長が予想される。図 5.11(b)でナノワイヤの根元よりも小さい直径でもオーミック接合が実現されていることから、このような考察で根元ではキャリア密度が小さくてオーミック接合が実現されなかったという結果が説明できる。

5.3.2 GaAs ナノワイヤの熱電変換

この節では 5.3.1 で Si ドーピングした GaAs ナノワイヤの熱電変換について議論する。デバイスの作製方法は 5.3.1 で述べたものと同じである。図 5.13(a)が完成したデバイスの SEM 像である。デバイスには 12 個の電極が形成されている。H1、H2 はジュール熱を発生させるヒーターである。F1 ~ F4 と B1 ~ B4 はナノワイヤの温度差を測定するためのサーモメーターである。ヒーターに近いものを F、遠いものを B とする。R1、R2 はナノワイヤの電気

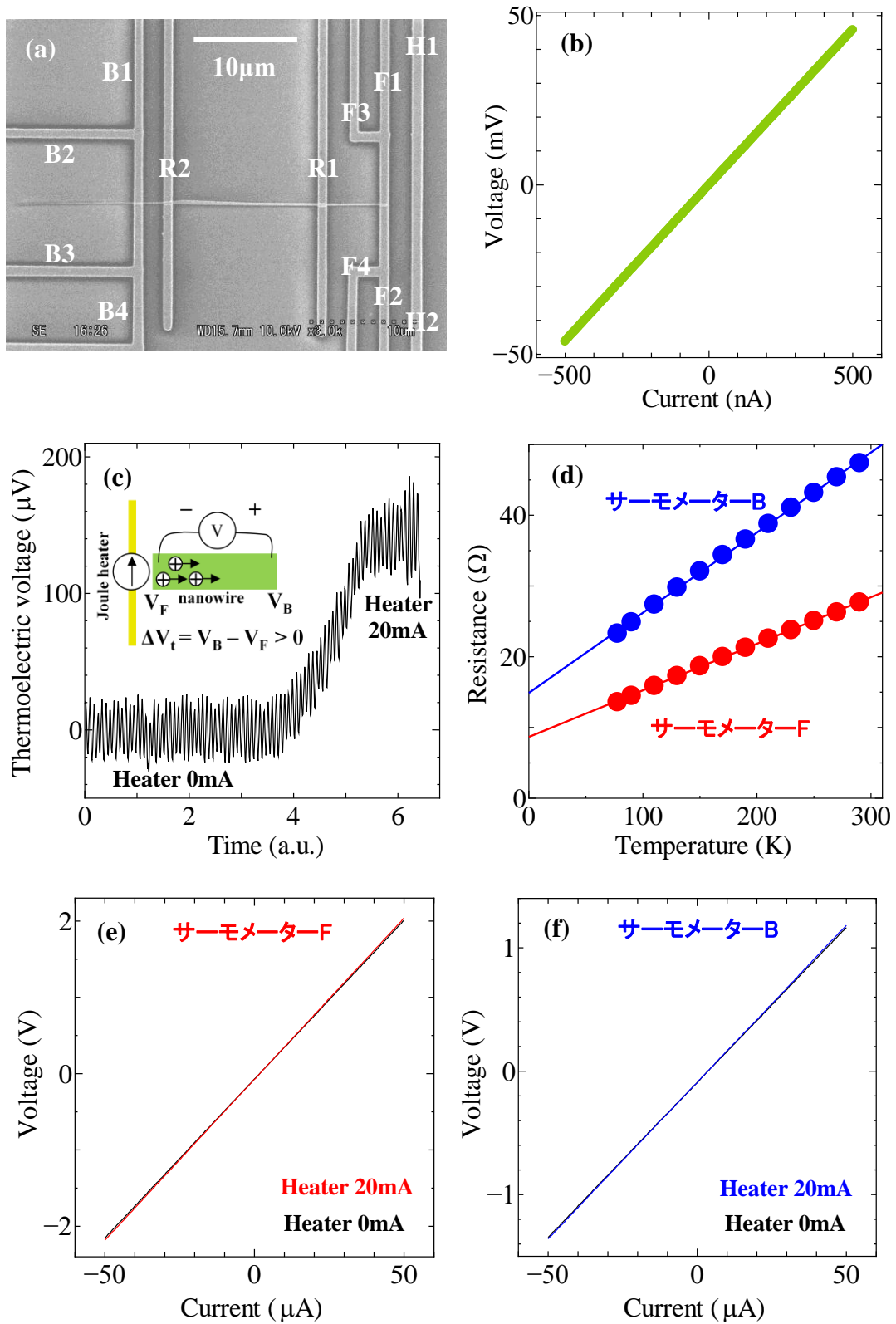


図5.13 (a) GaAs ナノワイヤ熱電変換測定用デバイスのSEM像 (b) 電気抵抗率測定 (c) 熱起電力測定 (d) サーマーター抵抗の温度依存性 (e)(f) ヒーター電流によるサーモメーターの抵抗の変化

抵抗率を測定するための電極である。以下、Si ドーピングした GaAs ナノワイヤの熱電変換指数を表すゼーベック係数(Seebeck coefficient)の測定方法について述べる。ゼーベック係数 S はナノワイヤの片端で熱を発生させた時に、ナノワイヤ両端において生じる熱起電力(Thermoelectric voltage)を温度差で割ったもので定義する。したがって、熱起電力と温度差を測定すれば、ゼーベック係数を測ることができる。まず、これらを測る前に、F1 ~ F4 と B1 ~ B4 の中の電極を各々1 つずつ、R1、R2 の電極で4 端子測定法を用いて図 5.13(b)のように I-V 特性を測定し、ナノワイヤの電気抵抗率を(5.13)式を用いて求めておく。その後、H1 と H2 に電流源をつないで電流を流し、F1 ~ F4 と B1 ~ B4 の中の電極を各々1 つずつ電圧計につないで熱起電力を測定する。F1 ~ F4 に(-)端子を、B1 ~ B4 に(+)端子をつないだ。室温で測定した結果が図 5.13(c)である。ヒーター電流 0 mA では電圧計は 0 μV を示しているが、ヒーター電流を 20 mA 流すことで約 140 μV の電位差が生じ、熱起電力が測定されていることが分かる。また、熱起電力の向きが正になっていることから、Si ドーピングした GaAs ナノワイヤが p 型であることが分かる。すなわち、ナノワイヤの熱源に近い方(V_F)はヒーターによって加熱され、熱放出された正孔が熱源に遠い方(V_B)へと拡散していき、正の電位差 $\Delta V_t = V_B - V_F > 0$ が生じたのである[59]。よって、5.3.1 節の仮定が正しいということになる。次は温度差の測定を行う。まず、F1 ~ F4 と B1 ~ B4 を各々4 端子測定法でナノワイヤと電極がつながっている部分の抵抗 R_{th} の温度依存性を予め測定しておく。図 5.13(d)が 77 ~ 300 K における結果であり、温度が上がることで抵抗が大きくなるという金属抵抗の温度特性が現れていることが分かる。このサーモメーターF、B の抵抗の温度依存性の傾き $dR_{th,F}/dT$ 、 $dR_{th,B}/dT$ を各々求める。次にヒーター電流 0 mA と 20 mA におけるサーモメーターF、B の抵抗 $R_{F,0mA}$ 、 $R_{F,20mA}$ 、 $R_{B,0mA}$ 、 $R_{B,20mA}$ を4 端子測定で各々求める。図 5.13(e)と(f)が4 端子測定による I-V 測定結果である。ヒーターの電流を 0mA から 20 mA にすると、傾きがわずかながら急になっており、サーモメーターの温度上昇によって抵抗が大きくなっていることが分かる。このような抵抗の変化 $\Delta R_{th,F} = R_{F,20mA} - R_{F,0mA}$ と $\Delta R_{th,B} = R_{B,20mA} - R_{B,0mA}$ を求める。したがって、サーモメーターの抵抗の温度依存性 dR/dT とヒーターに電流を流した時のサーモメーターの抵抗の変化 ΔR を用いれば、ヒーターに電流を流した時の温度の変化は $\Delta T = \Delta R / (dR/dT)$ のように計算することができる。したがって、ゼーベック係数は

$$S = \frac{\Delta V_t}{\Delta T} = \frac{\Delta V_t}{\Delta T_F - \Delta T_B} = \frac{\Delta V_t}{\Delta R_{th,F} / \left(\frac{dR_{th,F}}{dT} \right) - \Delta R_{th,B} / \left(\frac{dR_{th,B}}{dT} \right)} \quad (5.14)$$

のように求めることができる。そして、熱起電力と温度差を 77 ~ 300 K の温度の範囲で各々測定すれば、ゼーベック係数の温度依存性を得ることができる。図 5.14 がその結果である。ゼーベック係数は室温で約 400 $\mu\text{V/K}$ であり、温度を 77K まで下げることで線形的に減っていくことが分かる。電極に用いられた Ni、Pd、Au のゼーベック係数は各々 -19.5 $\mu\text{V/K}$ 、-10 $\mu\text{V/K}$ 、1.9 $\mu\text{V/K}$ と得られた GaAs ナノワイヤのゼーベック係数より十分小さいのでここで

は無視することができる。ゼーベック係数には上記で述べたように、熱放出されたキャリアの拡散によるものの他にフォノンとキャリアとの相互作用によるフォノン・ドラッグ (Phonon drag) の影響も含まれている[60]。すなわち、ナノワイヤの熱源近くの部分の熱はフォノンによって熱源から離れたところまで熱を運んでその運動量を失っていくが、このフォノンがキャリアとの相互作用することで熱とついでにキャリアまで熱源から離れたところまで運んで運動量を失うという現象である。この結果が加わると、ゼーベック係数はさらに大きくなるのである。フォノンドラッグ効果は、フォノンとキャリアとの相互作用が顕著な温度領域で現れる。GaAs のデバイ温度 370 K よりも高温ではフォノン同士の相互作用によって運動量を失うので、キャリアを運ぶことができない[61]。20 K 以下の低温ではフォノンそのものが少なくなるので、このような効果は小さい。したがって、今回の温度測定範囲においてフォノンドラッグ現象がみられる可能性がある。しかし、図 5.14 の結果ではゼーベック係数が線形的に小さくなっているので、キャリアの拡散現象による影響のみが現れている。これは、Cu ドーピングした p 型 GaAs ではキャリア密度が約 10^{16} cm^{-3} でフォノンドラッグ現象がみられており、Si ドーピングした GaAs ナノワイヤのキャリア密度がこれよりも大きいことでフォノンドラッグ現象が隠れ、みられなくなったと思われる[62]。ゼーベック係数の温度依存性が線形的に変化しているのも、その傾きから GaAs ナノワイヤの正孔密度 p を求めることができる。(001)GaAs:Si のキャリア密度が約 $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と大きいため、金属的な性質を示すと考えると、キャリア密度とゼーベック係数の温度変化 S / T との関係では

$$p = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{\pi^2 k^2 m_h^*}{\hbar^2 q S / T} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (5.15)$$

が成り立つ[63]。ただし、 k はボルツマン定数、 m_h は正孔の有効質量、 \hbar はプランク定数、 q は電荷量となる。(5.15)式から p を計算すると、室温において約 $5.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ が得られ、(001)GaAs:Si のキャリア密度よりも若干小さくなっている。しかし、GaAs 中の Si アクセプターの活性化エネルギーは約 35 meV であり、室温でこれだけの正孔が活性化されているとは考えにくい。これはおそらく、図 5.13(e)と(f)の抵抗の変化の測定の際に、抵抗の変化が小さすぎたため、温度差の誤差が大きくなったのが原因だと考えられる。よって、サーモメーターの電極をさらに細く (1 μm 以下) し、抵抗を大きくしてその変化をみやすくする必要があると思われる。

p 型 GaAs ナノワイヤの電気抵抗率と正孔密度が得られたので、移動度 μ と熱電変換の性能指数 ZT を求めることができる。表 5.1 に得られた GaAs ナノワイヤの熱電変換測定値と様々な電気特性値をまとめた。表 5.1 では電気抵抗率の代わりに電気伝導度 σ を記しておいた。 μ は $(pqp)^{-1}$ の式を、 ZT は $S^2 \sigma T / \kappa$ 式を各々用いた。ただし、 κ は熱伝導度である。移動度は約 $17 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と小さく、正孔の大きい有効質量の特性が現れていると思われる。熱電変換の性能指数 ZT は約 1.5×10^{-3} が得られた。 ZT の計算において熱伝導度はバルクの GaAs

の値を用いたが、GaAs ナノワイヤでは熱伝導度がバルクよりも小さい値になるという報告がされており、実際の ZT は少し大きい値になると思われる[64]。

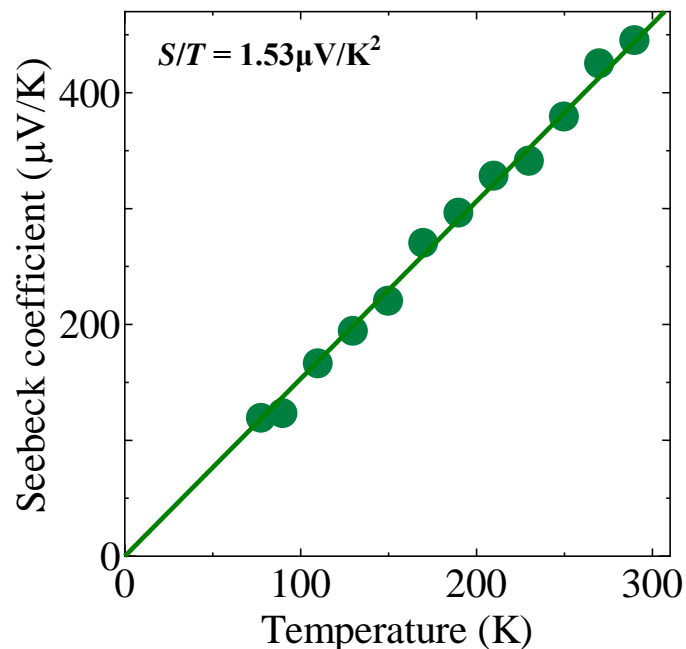


図 5.14 Si ドーピングした GaAs ナノワイヤのゼーベック係数の温度依存性

表 5.1 Si ドーピングした (001)GaAs と GaAs ナノワイヤの電気特性

	bulk GaAs	GaAs nanowire	
type	n	p	
conductivity σ (S/cm)	1.40×10^3	1.47×10^1	
thermoelectric voltage ΔV_t (μ V)	-	121	
$dR_{\text{th(F,B)}} / dT$ (Ω/K)	-	6.58×10^{-2}	1.13×10^{-1}
$\Delta R_{\text{th(F,B)}} (\Omega)$	-	1.24×10^{-1}	1.82×10^{-1}
$\Delta T_{\text{(F,B)}} (\text{K})$	-	1.89	1.61
Seebeck coefficient S ($\mu\text{V/K}$)	-	429	
carrier concentration (cm^{-3})	7.1×10^{18}	5.9×10^{18}	
mobility μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	1240	17	
thermoelectric power factor $S^2 \sigma$ ($\mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$)	-	271	
thermoelectric figure of merit $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$	-	1.5×10^{-3}	

5.4 まとめ

本章ではMBE-VLS法による無触媒 GaAs ナノワイヤの光学的及び電気的特性についての評価と考察を行った。光学的特性は4章で成長した GaAs/Al_xGa_{1-x}As コア・マルチシェルナノワイヤのPL測定、3章でAsフラックスを変えて成長した GaAs ナノワイヤのラマン測定、そして、Al_xGa_{1-x}As マイクロワイヤのWGMについて述べた。電気的特性を調べるために、GaAs ナノワイヤにSi不純物をドーピングし、EBリソグラフィ技術を用いて電極を形成し、その電気抵抗率や熱電変換の測定を行った。以下、本章で得られた知見をまとめる。

1) 無触媒 GaAs ナノワイヤの光学的特性

4章で成長した GaAs/Al_xGa_{1-x}As コア・マルチシェルナノワイヤのPL励起強度依存性を調べた。PLピークは4つ現れており、各々GaAs SQW、GaAs バンド端発光、ドナーとカーボンアクセプターによるDAP発光、空孔と関係あると思われる発光であることが分かった。また、SRH統計によるIQE測定法によってGaAs SQWのIQEを測定した結果、77Kで最大25%であることが分かった。

GaAs ナノワイヤのラマン測定では、波数268cm⁻¹のZB-TOフォノンの他に257cm⁻¹のWZ-TOフォノンがみられ、TEMで観察されたWZ結晶構造を反映していた。そして、Asフラックスを高くし、WZ領域を小さくすることで引っ張り歪みが主に現れるようになり、ZB-TOフォノンの波数のダウンシフトがみられた。

Al_xGa_{1-x}As マイクロワイヤの六角キャビティを用い、WGMをみることができた。なお、PL励起強度依存性からWGMのレーザ発振が観測され、Q値が77Kで約700~1200と測定された。

2) 無触媒 GaAs ナノワイヤの電気的特性

ナノワイヤの電気的特性を調べるために、長さ約35μmで直径約200nmのSiドーピングした無触媒 GaAs ナノワイヤを成長させた。Siセル温度を高くすると、GaAs ナノワイヤの成長速度はわずかに速くなったが、双晶が入る確率は殆ど変わらなかった。3章におけるGaAs ナノワイヤの成長核モデルを用いて過飽和度と双晶が入る確率を計算した結果、実験結果を定性的に説明することができた。

SiドーピングしたGaAs ナノワイヤに複数の電極を設け、4端子測定法を用いて場所による電気抵抗率の変化から、Si不純物はGaAs ナノワイヤの{110}側面よりもGa液滴から{111}面に入る数が多いということが分かった。また、GaAs ナノワイヤのゼーベック係数の符号からp型であることを確認し、温度依存性から正孔密度が約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ という結果が得られた。熱電変換の性能指数は 1.5×10^{-3} とバルクGaAsが示す値とほとんど変わらなかった。

参考文献

- [1] O. Demichel, M. Heiss, J. Bleuse, H. Mariette, and A. Fontcuberta i Morral, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 201907 (2010)
- [2] S. Gradečak, F. Qian, Y. Li, H.G. Park, and C.M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 173111 (2005)
- [3] B. Hua, J. Motohisa, S. Hara, and T. Fukui, *Phys. Stat. Sol. (c)* **5**, 2722 (2008)
- [4] L. Yang, J. Motohisa, T. Fukui, L.X. Jia, L. Zhang, M.M. Geng, P. Chen, and Y.L. Liu, *Opt. Express* **17**, 9337 (2009)
- [5] T. Nobis, E.M. Kaidashev, A. Rahm, M. Lorenz, and M. Grundmann, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 103903 (2004)
- [6] E. Calleja, J. Ristić, S. Fernández-Garrido, L. Cerutti, M.A. Sánchez-García, J. Grandal, A. Trampert, U. Jahn, G. Sánchez, A. Griol, and B. Sánchez, *Phys. Stat. Sol. (b)* **244**, 2816 (2007)
- [7] L.J. van der Pauw, *Philips Tech. Rev.* **20**, 220 (1958)
- [8] A. Mooradian and G.B. Wright, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 999 (1966)
- [9] J.H. Seol, A.L. Moore, S.K. Saha, F. Zhou, L. Shi, Q.L. Ye, R. Scheffler, N. Mingo, and T. Yamada, *J. Appl. Phys.* **101**, 023706 (2007)
- [10] B. Pal, A.V. Gopal, S.S. Prabhu, and A.S. Vengurlekar, *Phys. Rev. B* **65**, 045312 (2002)
- [11] D.J. Ashen, P.J. Dean, D.T.J. Hurle, J.B. Mullin, and A.M. White, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 1041 (1975)
- [12] O. Tejayadi, Y.L. Sun, J. Klem, R. Fischer, M.V. Klein, and H. Morkoç, *Solid State Commun.* **46**, 251 (1983)
- [13] M. Murayama and T. Nakayama, *Phys. Rev. B* **49**, 4710 (1994)
- [14] J. Bao, D.C. Bell, and F. Capasso, *Nano Lett.* **8**, 836 (2008)
- [15] D. Spirkoska, J. Arbiol, A. Gustafsson, S. Conesa-Boj, F. Glas, I. Zardo, M. Heigoldt, M.H. Gass, A.L. Bleloch, S. Estrade, M. Kaniber, J. Rossler, F. Peiro, J.R. Morante, G. Abstreiter, L. Samuelson, and A. Fontcuberta i Morral, *Phys. Rev. B* **80**, 245325 (2009)
- [16] A. Suzuki, T. Mori, A. Fukuyama, T. Ikari, J.H. Paek, and M. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 06GH08 (2011)
- [17] V. Swanminathan, N.E. Schumaker, J.L. Zilko, W.R. Wagner, and C.A. Parsons, *J. Appl. Phys.* **52**, 412 (1981)
- [18] J. van de Ven, W.J.A.M. Hartmann, and L.J. Giling, *J. Appl. Phys.* **60**, 3735 (1986)
- [19] Q. Dai, M.F. Schubert, M.H. Kim, J.K. Kim, E.F. Schubert, D.D. Koleske, M.H. Crawford, S.R. Lee, A.J. Fischer, G. Thaler, and M.A. Banas, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 111109 (2009)
- [20] M.D. Sturge, *Phys. Rev.* **127**, 768 (1962)
- [21] U. Strauss, W.W. Ruhle, and K. Kohler, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 55 (1993)
- [22] 中島信一、三石明善、応用物理 **53**, 558 (1984)

- [23] A. Mooradian and G.B. Wright, Solid State Commun. **4**, 431 (1966)
- [24] D.J. Lockwood, G. Yu, and N.L. Rowell, Solid State Commun. **136**, 404 (2005)
- [25] G.D. Mahan, R. Gupta, Q. Xiong, C.K. Adu, and P.C. Eklund, Phys. Rev. B **68**, 073402 (2003)
- [26] D. Spirkoska, G. Abstreiter, and A. Fontcuberta i Morral, Nanotechnology **19**, 435704 (2008)
- [27] M.F. Bailon-Somintac, J.J. Ibanez, R.B. Jaculbia, R.A. Loberternos, M.J. Defensor, A.A. Salvador, and A.S. Somintac, J. Crystal Growth **314**, 268 (2011)
- [28] N. Begum, A.S. Bhatti, M. Piccin, G. Bias, F. Jabeen, S. Rubini, F. Martelli, and A. Franciosi, Adv. Mat. Res. **31**, 23 (2008)
- [29] R.S. Berg, N. Mavalvala, T. Steinberg, and F.W. Smith, J. Electron. Mater. **19**, 1323 (1990)
- [30] I. Zardo, S. Conesa-Boj, F. Peiro, J.R. Morante, J. Arbiol, E. Uccelli, G. Abstreiter, and A. Fontcuberta i Morral, Phys. Rev. B **80**, 245324 (2009)
- [31] S. Crankshaw, L.C. Chuang, M. Moewe, and C. Chang-Hasnain, Phys. Rev. B **81**, 233303 (2010)
- [32] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, Phys. Rev. B **46**, 10086 (1992)
- [33] I.P. Soshnikov, G.E. Cirlin, A.A. Tonkikh, Y.B. Samsonenko, V.G. Dubovskii, V.M. Ustinov, O.M. Gorbenko, D. Litvinov, and D. Gerthsen, Phys. Solid State **47**, 2213 (2005)
- [34] S. Gennari, P.P. Lottici, G. Attolini, and C. Pelosi, Solid State Commun. **90**, 291 (1994)
- [35] P.N. Keating, Phys. Rev. **145**, 637 (1966)
- [36] C. Pryor, J. Kim, L.W. Wang, A.J. Williamson, and A. Zunger, J. Appl. Phys. **83**, 2548 (1998)
- [37] T. Takayama, M. Yuri, K. Itoh, T. Baba, and J.S. Harris Jr., Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 5057 (2000)
- [38] M.R. Hestenes and E. Stiefel, J. Res. Nat. Bur. Stand. **49**, 409 (1952)
- [39] L. Rayleigh, Philos. Mag. **20**, 1001 (1910)
- [40] G. Mie, Ann. Phys. **330**, 377 (1908)
- [41] A.K. Bhowmik, Appl. Opt. **39**, 3071 (2000)
- [42] J. Wiersig, Phys. Rev. A **67**, 023807 (2003)
- [43] I. Braun, G. Ihlein, F. Laeri, J.U. Nöckel, G. Schulz-Ekloff, F. Schüth, U. Vietze, Ö. Weiß, and D. Wöhrle, Appl. Phys. B **70**, 335 (2000)
- [44] T. Nobis, E.M. Kaidashev, A. Rahm, M. Lorenz, and M. Grundmann, Phys. Rev. Lett. **93**, 103903 (2004)
- [45] J. Liu, S. Lee, Y.H. Ahn, J.Y. Park, K.H. Koh, and K.H. Park, Appl. Phys. Lett. **92**, 263102 (2008)
- [46] S. Adachi, J. Appl. Phys. **58**, R1 (1985)
- [47] P. L. Knight and A. Miller, Vertical –Cavity Surface Emitting Laser, (Berlin : Springer, 1999)
- [48] A. James and M. Lord, VNR Index of Chemical and Physical Data (Van Nostrand Reinhold, New York, 1992)
- [49] D. Olego and M. Cardona, Solid State Commun. **32**, 375 (1979)

- [50] A.L. Roest, M.A. Verheijen, O. Wunnicke, S. Serafin, H. Wondergem, and E. P A M Bakkers, *Nanotechnology* **17**, S271 (2006)
- [51] 市橋弘英：名古屋大学大学院工学研究科博士課程 修士学位論文 (2010)
- [52] F. Hernandez-Ramirez, A. Tarancon, O. Casals, E. Pellicer, J. Rodriguez, A. Romano-Rodriguez, J.R. morante, S. Barth, and S. Mathur, *Phys. Rev. B* **76**, 085429 (2007)
- [53] C.H. Wu, S.M. Liao, and K.C. Chang, *Mater. Sci. Eng. B* **117**, 205 (2005)
- [54] J. Dufouleur, C. Colombo, T. Garma, B. Ketterer, E. Uccelli, M. Nicotra, and A. Fontcuberta i Morral, *Nano Lett.* **10**, 1734 (2010)
- [55] C. Thelander, P. Caroff, S. Plissard, A.W. Dey, and K.A. Dick, *Nano Lett.* **11**, 2424 (2011)
- [56] D. Sun and E. Towe, *J. Crystal Growth* **132**, 166 (1993)
- [57] F. Piazza, L. Pavesi, M. Henini, and D. Johnston, *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 1504 (1992)
- [58] B. Ketterer, E. Mikheev, E. Uccelli, and A. Fontcuberta i Morral, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 223103 (2010)
- [59] (社)日本セラミックス協会・日本熱電学会[編]：環境調和型新材料シリーズ「熱電変換材料」(日刊工業新聞社, 2005)
- [60] A.I. Boukai, T. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.K. Yu, W.A. Goddard, and J.R. Heath, *Nature* **451**, 168 (2007)
- [61] U. Piesbergen, *Z. Naturforsch. Teil. A* **18**, 141 (1963)
- [62] O.V. Emelyanenko, E.E. Klotinsh, D.N. Nasledov, and V.G. Sidorov, *Phys. Stat. Sol.* **12**, K89 (1965)
- [63] C.H. Lee, G.C. Yi, Y.M. Zuev, and P. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 022106 (2009)
- [64] M. Soini, I. Zardo, E. Uccelli, S. Funk, G. Koblmüller, A. Fontcuberta i Morral, and G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 263107 (2010)

第6章 総括

シリコン半導体技術は過去 60 年間飛躍的な発展を成し遂げ、現在では我々の日常生活を便利にしてくれた。しかし、更なる進歩のためには、トップダウンの超微細加工技術とシリコンの物理定数だけでは限界が見えはじめている。そこで考えられたのが、シリコンではみられない性質を示す化合物半導体材料である。これらのおかげでシリコンでは実現できなかった発光ダイオード、レーザーダイオードなど照明や情報通信分野にも及ぶようになり、もはや人類にとって欠かせないものになりつつある。

一般的に我々が利用している半導体デバイスの作製には、2 次元的に成長された結晶が主に用いられている。しかし、半導体材料の種類は有限であり、その物性がほとんど明らかになっている今日、平面的なデバイスを求め続けるといずれ性能的に限界が訪れるのではないだろうか。したがって、これからは 2 次元成長ではなく、基板上に立体的な結晶成長を人工的に制御することでさらなる技術進歩が予測される。

VLS で成長するナノワイヤは、まさにそのような技術の中の一つである。ナノワイヤの位置制御からヘテロ構造まで研究されており、2 次元的では考えられない新しいデバイスが次々と提案されつつある。今後もナノワイヤの研究は盛んに行われ、また新しい立体構造の方法が見つかる日も来るであろう。

本研究ではこのような背景から、MBE-VLS で成長する GaAs ナノワイヤについて調べた。特に VLS 成長でよく用いられている金触媒ではなく、基板上に自己形成する Ga 液滴で VLS 成長する無触媒ナノワイヤの成長メカニズムやヘテロ構造と評価を行った。金触媒は結晶への金属汚染が心配されており、世間の研究対象は無触媒ナノワイヤへと移りつつある。

以下、各章毎に本研究で得られた知見をまとめる。

第 1 章 序論

序論では VLS 成長するナノワイヤの背景について述べ、VLS 成長の歴史、一般的な成長メカニズム、ヘテロ構造とそのデバイス応用について説明した。その中でも、無触媒で VLS 成長するナノワイヤの長所について述べ、無触媒ナノワイヤの成長に関する研究の必要性を示した。

第 2 章 GaAs ナノワイヤの結晶成長と評価方法

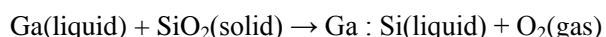
本章では、本研究における無触媒 GaAs ナノワイヤの成長方法とその評価方法について述べた。まず、無触媒 GaAs ナノワイヤの成長で用いた MBE 結晶成長装置の構成とナノワイ

ヤの成長方法について詳しく説明した。そして、成長したナノワイヤの評価原理と方法について説明した。ナノワイヤの形状は SEM、ナノワイヤの結晶性は STEM と TEM を用いた。ナノワイヤの混晶の組成とヘテロ構造の分析のためには EDX 装置を用いた。ナノワイヤの光学特性にはフォトルミネッセンスとカソードルミネッセンスを用いた。また、フォノンでナノワイヤの結晶情報を簡単に調べられるマイクロラマン装置も用いた。一方、ナノワイヤに配線を施し、電気特性を評価するために電子線描画装置と半導体パラメータアナライザーを用いた。

第3章 無触媒 GaAs ナノワイヤの成長メカニズム

本章では MBE-VLS 法を用い、(111)シリコン基板上への GaAs ナノワイヤの無触媒成長について述べた。GaAs ナノワイヤは長さ約 0.2~35 μm 、直径約 10~200 nm で基板に対して垂直に成長し、側面は{110}ファセットであることが分かった。GaAs ナノワイヤの密度は約 $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であった。そして、このような GaAs ナノワイヤの初期成長メカニズム、原料のフラックスと成長時間依存性、成長中断の効果、ナノワイヤの結晶構造について述べた。

- (a) 成長した GaAs ナノワイヤの先端を、EDX を用いて元素分析すると、Ga 原子で形成されていることが分かった。このようナノワイヤを GaAs ウェットエッチングすると、シリコン基板上に直径約 10 nm のクレーターがみられた。また、GaAs ナノワイヤをカーボンフィルム上にばら撒いて STEM 観測すると、ナノワイヤ根元に直径約 10 nm、深さ数 nm の突起がみられた。そして、成長する前の(111)シリコン基板を AFM 観察すると、直径約 10 nm、深さ数 nm の pinhole が多数みられた。このような事実から、シリコン基板に Ga 液滴で成長する GaAs ナノワイヤの初期成長は、pinhole と基板上的 Ga 吸着原子の相互作用により Ga 液滴自己形成され、



によって(111)シリコン面と Ga 液滴が接し、GaAs ナノワイヤが VLS 成長したものだと考えられる。

- (b) Ga フラックスを増やすと GaAs ナノワイヤの直径のみ大きくなり、As フラックスを増やすと GaAs ナノワイヤの長さは長く、直径は小さくなった。したがって、このように成長する GaAs ナノワイヤは As 律速、すなわち Ga 液滴の中の As の過剰供給(As の過飽和度)で成長することが分かった。
- (c) 成長時間を変化させると、時間と共に GaAs ナノワイヤの長さが線形的に長くなっており、ほぼ一定な成長速度(数 nm/s)であることが分かった。また、GaAs ナノワイヤの側面が徐々に太くなっており、ナノワイヤの成長速度よりも 2 桁小さい速度で側面から成長することも確認できた。なお、成長時間と共に GaAs ナノワイヤ先端直径も太くなっており、Ga 液滴が大きくなりながら成長していることが分かった。

- (d) Ga 液滴で VLS 成長する GaAs ナノワイヤの成長メカニズムを以下のようにまとめることができる。まず、Ga 原子の場合、シリコン基板からマイグレーションしてきた Ga 吸着原子は一部 GaAs 多結晶に取り込まれ、残りは GaAs ナノワイヤの側面に到達し、GaAs ナノワイヤ側面で拡散方程式に従い、再蒸発や原子線による側面への直接供給を受けながら、Ga 液滴の TPB まで拡散していく。As 原子の場合は Ga 液滴表面から TPB への表面拡散で供給される。したがって、到達した Ga と As によって TPB から GaAs 成長核が形成されることが考えられる。
- (e) GaAs ナノワイヤ先端に Ga 液滴を確認して再び MBE チャンバーに導入して As を供給すると、Ga 液滴が GaAs 結晶化していた。このような結果を用いて GaAs ナノワイヤの成長中に成長中断を導入することで、先端の Ga 液滴をなくして GaAs ナノワイヤの VLS 成長を止め、GaAs ナノワイヤの側面成長のみ起こさせることができる。
- (f) GaAs ナノワイヤの STEM 観察で、 $\langle 1-10 \rangle$ 方向ではコントラストの違う境界線がみられ、 $\langle 11-2 \rangle$ 方向では境界線が消えた。これを GaAs ナノワイヤの結晶モデルと比べ、双晶であることが分かった。これを明らかにするために TEM 観察を行った結果、GaAs ナノワイヤに多数の双晶がみられた。GaAs ナノワイヤに入る双晶の密度を制御すべく、As フラックスを変化させて GaAs ナノワイヤを成長して TEM 観察した。As フラックスが低い時に GaAs ナノワイヤは WZ 構造で成長され、As フラックスを増やすことで ZB 構造が現れ、双晶境界間(Segment)の大きさも大きくなる傾向を示した。すなわち、WZ 構造を 1 ML の双晶と考え、As フラックスを高くして GaAs ナノワイヤの成長速度を速くすることで双晶が入る確率を約 90% から約 20% まで減らすことができた。このような傾向を考察するために、Ga 液滴表面の As 吸着原子の過飽和度 $\Delta\mu$ と TPB 頂点にダイヤモンド形の成長核が成長する場合の系の自由エネルギー変化 ΔG を計算して双晶が入る確率を計算し、実験結果と比べた。計算においても Ga 液滴表面の過剰 As 濃度が高くなるほど、双晶が入る確率は減少していた。また、 $\Delta\mu/N_A$ は約 50 ~ 150 meV であり、金触媒を用いた結果よりも低いことが分かった。

第 4 章 GaAs ナノワイヤのヘテロ構造

本章では、無触媒で成長する GaAs ナノワイヤのデバイス応用の前段階として必要なナノワイヤのヘテロ構造について述べた。無触媒ナノワイヤにおいてもヘテロ構造はコア・シェルヘテロ構造ナノワイヤと 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤの 2 種類に分けることができ、GaAs、AlAs、InAs の混晶を用いて両種類の成長を試みた。

- (a) 成長中断による液滴の結晶化法を用い、GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.08 \sim 0.30$) コア・シェルナノワイヤの成長に成功した。断面 REM 像、EDX 測定からコア直径とシェル層の厚さの評価を行った。

- (b) コア GaAs ナノワイヤの 1 次元量子閉じ込めの現象について低温 CL で確認することができた。GaAs ナノワイヤの場所によって CL ピークが 805 ~ 810 nm で変化しており、直径による閉じ込めエネルギーの違いが考えられる。
- (c) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ シェル層の中に GaAs SQW を成長させ、断面 REM 像と CL 測定からその厚さを評価した。CL 像から、GaAs SQW が均一にナノワイヤ側面で形成されていることが確認できた。また、GaAs SQW の成長時間を変え、CL スペクトルから SQW の厚さに対して発光ピークがシフトすることも確認できた。
- (d) また、GaAs ナノワイヤの成長中に降温し、InAs を供給することで GaAs/InAs コア・シェルナノワイヤの成長ができた。成長中に InAs を供給することで RHEED パターンが GaAs ナノワイヤの回折パターンから、ランダムな結晶軸の回折パターンであるハロー状へと変わることが確認でき、実際 SEM 像からナノワイヤが湾曲していることが分かった。STEM 像から根元部分は GaAs 側面に緩和した InAs が成長しており、胴体にはミスフィット転位のない InAs 層が GaAs の片方のみ成長していた。このような結果から InAs と GaAs の格子不整合による歪みにより、ナノワイヤが湾曲したということが分かった。
- (e) GaAs ナノワイヤ成長中に成長中断および降温をせずに In 原子線を導入すると、ナノワイヤの直径が途中で大きくなることが分かった。EDX 測定から $\text{GaAs/In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤの成長が確認できた。In フラックスを上げると、 $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ 領域の成長速度は遅くなり、直径は大きくなることが分かった。よって、In 原子線導入により、Ga 液滴が $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴に変化するということになる。GaAs 領域と $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ 領域の直径の比から、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴の In 濃度を求めると約 62% であり、In の過剰供給で $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ の直径が大きくなると思われる。これが熱力学的に結晶と液滴の自由エネルギーの和が最初になるような構造をとることも分かった。また、3.5 節で求めた過飽和度 $\Delta\mu$ と $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴の In 濃度を計算すると、In 濃度が約 60% に増えることで $\Delta\mu$ が小さくなり、In フラックスを上げることで $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ の成長速度が減る傾向がうまく説明できた。
- (f) $\text{GaAs/Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤ成長を試みた結果、EDX-STEM 分析から Al が液滴を介して GaAs 結晶にほとんど取り込まれないということが分かった。これは Al の表面拡散長が短かったため、液滴に供給された Al の量が少なかったためだと考えられる。その代わりに Al 原子線を導入することで、GaAs ナノワイヤに双晶が入る確率が増えることが分かった。そして、この現象を、過飽和度 $\Delta\mu$ と $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ 合金液滴の Al 濃度との関係で説明できた。

第 5 章 無触媒 GaAs ナノワイヤの光学的および電気的特性

本章ではMBE-VLS法による無触媒 GaAs ナノワイヤの光学的及び電気的特性についての評価と考察を行った。光学的特性は4章で成長した GaAs/Al_xGa_{1-x}As コア・マルチシェルナノワイヤのPL測定、3章でAsフラックスを変えて成長した GaAs ナノワイヤのラマン測定、そして、Al_xGa_{1-x}As マイクロワイヤの WGM について述べた。電気的特性を調べるために、GaAs ナノワイヤに Si 不純物をドーピングし、EB リソグラフィ技術を用いて電極を形成し、その電気抵抗率や熱電変換の測定を行った。

- (a) 4章で成長した GaAs/Al_xGa_{1-x}As コア・マルチシェルナノワイヤの PL 励起強度依存性を調べた。PL ピークは4つ現れており、各々 GaAs SQW、GaAs バンド端発光、ドナーとカーボンアクセプターによる DAP 発光、空孔と関係あると思われる発光であることが分かった。また、SRH 統計による IQE 測定法によって GaAs SQW の IQE を測定した結果、77K で最大 25% であることが分かった。
- (b) GaAs ナノワイヤのラマン測定では、波数 268 cm⁻¹ の ZB-TO フォノンの他に 257 cm⁻¹ の WZ-TO フォノンがみられ、TEM で観察された WZ 構造を反映していた。そして、As フラックスを増やし、WZ 構造の領域を小さくすることで引っ張り歪みが主に現れるようになり、ZB-TO フォノンの波数のダウンシフトがみられた。
- (c) Al_xGa_{1-x}As マイクロワイヤの六角キャビティを用い、WGM をみることができた。なお、PL 励起強度依存性から WGM のレーザ発振が観測され、Q 値が 77K で約 700 ~ 1200 と測定された。
- (d) ナノワイヤの電気的特性を調べるために、長さ約 35 μm で直径約 200 nm の Si ドーピングした無触媒 GaAs ナノワイヤを成長させた。Si セル温度を高くすると、GaAs ナノワイヤの成長速度はわずかに速くなったが、双晶が入る確率は殆ど変わらなかった。3章における GaAs ナノワイヤの成長核モデルを用いて過飽和度と双晶が入る確率を計算した結果、実験結果を定性的に説明することができた。
- (e) Si ドーピングした GaAs ナノワイヤに複数の電極を設け、4 端子測定法を用いて場所による電気抵抗率の変化から、Si 不純物は GaAs ナノワイヤの{110}側面よりも Ga 液滴から{111}面に入る数が多いということが分かった。
- (f) GaAs ナノワイヤのゼーベック係数の符号から p 型であることを確認し、温度依存性から正孔密度が約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ という結果が得られた。熱電変換の性能指数は 1.5×10^{-3} と半導体が一般的に示す値とほとんど変わらなかった。

残された課題

以上のことから MBE-VLS 法による無触媒 GaAs ナノワイヤの成長メカニズム、ヘテロ構造、光学のおよび電気的特性について明らかになった。しかし、まだ部分的にも検討しなければならないところやナノワイヤのデバイス作製など、様々な課題が残されている。以

下、それらの課題について列挙する。

- 1) 無触媒 GaAs ナノワイヤの成長過程のシミュレーション
- 2) 無触媒 GaAs ナノワイヤの位置制御
- 3) GaAs/高 In(Al) 組成 $\text{In}(\text{Al})_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の 1 次元ヘテロ構造ナノワイヤの実現
- 4) 電流注入によるナノ/マイクロワイヤの六角キャビティにおける WGM 発振

まず、1)について述べる。無触媒 GaAs が原料のフラックスと成長時間に対してどのように成長するかについて明らかになった以上、GaAs ナノワイヤの側面では(3.6)の拡散方程式を、Ga 液滴の部分は(3.7)のレート方程式を用いることで、それがどのように成長が進むのかについてシミュレーションができると思われる。しかし、成長時間とともに GaAs ナノワイヤの長さが変化することで、Ga 液滴の位置が時間に依存することと、Ga 液滴の接触角が実際にどれくらいであるかについての情報が欠落しているため難しい。接触角については、As フラックスが 10^{-6} Torr と低い場合は、成長後でも残るので測定ができるが、As フラックスが高くなると消えてしまう。よって、GaAs ナノワイヤの成長中に SEM で液滴の観察を行う必要がある。

2)についてはナノワイヤのデバイス応用において必要な課題である。代表的な例として、EB リソグラフィを用いて SiO_2 のドットパターンを形成して GaAs ナノワイヤを成長する方法が挙げられる。しかし、本研究のナノワイヤは選択成長ではなく、自然酸化膜の上に自己形成される Ga 液滴によって VLS 成長するので、露出されたシリコン面を一度大気にさらしておく必要があると思われる。また、一般的に固体ソース MBE 成長では選択成長が難しいために、 SiO_2 マスクにはどうしても GaAs 多結晶が形成されてしまう。しかし、無触媒 InAs ナノワイヤの固体ソース MBE の選択成長においても、成長温度を高くして In 吸着原子の表面マイグレーション長を長くすることで、多結晶のない選択性が良い InAs ナノワイヤの位置制御が実現されている。よって、無触媒 GaAs ナノワイヤの場合でも、成長条件を最適化することで基板上の多結晶の形成を抑えながら GaAs ナノワイヤのみ成長させることができると思われる。

3)については非常に難しい課題である。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の場合、液滴中の In 濃度が約 60%にまでは入るが、成長温度が 560°C と普通の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 成長温度に比べて高いため、高 In 組成ができなかった。しかし、成長温度を下げると、Ga の表面マイグレーション長が短くなるので、GaAs ナノワイヤそのものが成長しなくなるという問題点がある。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の場合は In に比べて再蒸発は起こりにくいが、Al 吸着原子が Ga 吸着原子よりも動きにくいことで液滴まで辿り着く Al 吸着原子そのものが少なかった。また、過飽和度 $\Delta\mu$ の計算で、Al が 1%以上多く入ってしまうと $\Delta\mu < 0$ となり、VLS 成長が進まなくなるとと思われる。1 章で、金触媒を用いて VLS 成長するナノワイヤの場合は、成長速度は III 族と V 族両方依存し、1 次元ヘテロ構造が形成されるということを説明した。しかし、Ga 液滴による GaAs ナノワ

イヤの成長速度は Ga フラックスによらず、As フラックスにのみ依存するということが分かった。すなわち、Ga 液滴の場合は III 族を変えても VLS 成長速度が変わらず、混晶の VLS 成長が起こらないと思われる。したがって、Ga 液滴の場合は相図と GaAs 結晶へのダメージを考慮した上、Ga 液滴の合金化(例えば In-Al-Ga-As 合金液滴など)を行わなければならない。

4)についてはまずやらなければならないことが n 型の実現である。Si 不純物で n 型 GaAs ナノワイヤを成長させるためには、{110}と{111}面の Ga サイトに Si が入りやすいような成長条件を最適化する必要がある。あるいは Te か S をドーピングすれば、必ず n 型になるので、不純物を変えることも選択肢の一つである。WGM の p-n 接合構造については、p-Si 基板に p-GaAs コアナノワイヤを成長させ、その側面に p-Al_xGa_{1-x}As シェル層をまず形成させ、GaAs SQW などの活性層を薄く形成してから n-Al_xGa_{1-x}As シェル層を成長させることで実現できると思われる。電極の形成はまず、電流リークを防ぐための絶縁体として透明で尚且つ基板に付けやすいポリマーを選ぶ。そして電極の材料は、光の取り出しをよくするためにも、酸化インジウム錫(Indium Tin Oxide : ITO)などを用いる必要があると思われる。この他にもナノワイヤを格子パターンに配列したフォトニック結晶の研究が近年行われるようになり、さらなるデバイス応用が期待されている。

以上 MBE-VLS 法による無触媒 GaAs ナノワイヤの成長に関する今後の課題を述べた。このように VLS 成長はその成長メカニズムや双晶の形成など新しい結晶成長法として興味深い点が多いだけでなく、従来とは異なるデバイスへの応用や擬 1 次元電気伝導、量子効果などの新しいアプリケーションとしての魅力もあり、今後も様々な成長に関する報告と省エネや高効率なデバイスへの応用についての活発な研究が行われると考えられ、未来を支える技術の中の一つとして位置づけられる日が来ると予想される。

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、懇切なるご指導とご助言を賜りました名古屋大学大学院 工学研究科 電子情報システム専攻教授 天野浩先生に謹んで感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、貴重な御指示と有益なご意見を賜りました名古屋大学大学院 工学研究科 電子情報システム専攻教授 宮崎誠一先生、三重大学大学院 工学研究科 物理工学専攻教授 伊藤智徳先生、名古屋大学大学院 工学研究科 電子情報システム専攻准教授 山口雅史先生に心より感謝いたします。

本研究を進めるにあたりご助言を頂きました名古屋大学大学院 工学研究科 電子情報システム専攻助教 本田善央先生に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、ご指導とご意見を賜りました愛知工業大学工学部電気学科教授 工学博士 澤木宣彦先生に深く感謝の意を表します。

ラマン測定にあたり、ご指導とご意見を賜りました豊田工業高等学校 電気・電子システム工学科教授 工学博士 杉浦藤虎先生に深く感謝の意を表します。

本研究は名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー(VBL)、並びに赤崎記念研究センターの実験設備を用いて行ったものであり、ここに感謝の意を表します。また VBL の実験設備の整備にご助言、ご協力頂きました名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー准教授 田淵雅夫先生に深く感謝いたします。

また、日頃から温かくご支援下さいました名古屋大学大学院 工学研究科 電子情報システム専攻 天野研究室の諸氏に深く感謝いたします。

本研究に関する発表

I. 発表論文

- (1) J. H. Paek, T. Nishiwaki, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;
“MBE-VLS growth of GaAs nanowires on (111)Si substrate”
Phys. stat. sol. (c) **5**, No. 9, pp.2740-2742 (2008)
- (2) J.H. Paek, T. Nishiwaki, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;
“Catalyst Free MBE-VLS growth of GaAs nanowires on (111)Si substrate”
Phys. stat. sol. (c) **6**, No. 6, pp.1436-1440 (2009)
- (3) J.H. Paek, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;
“Structural and optical properties of a catalyst-free GaAs/AlGaAs core-shell nano/microwire grown on (111)Si substrate”
Physica. E **42**, No. 10, pp.2722-2726 (2010)
- (4) J.H. Paek, M. Yamaguchi, and H. Amano;
“MBE-VLS growth of catalyst-free III-V axial heterostructure nanowires on (111)Si substrate”
J. Crystal Growth **323**, Issue 1, pp.315-318 (2011)

II. 国際会議

- (1) J. H. Paek, T. Nishiwaki, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;
“MBE-VLS growth of GaAs nanowires on (111)Si substrate”
34th International Symposium on Compound Semiconductors, TuC P3, Kyoto, Japan, October (2007)
- (2) J.H. Paek, T. Nishiwaki, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;
“MBE-VLS growth mechanism of GaAs nanowire on (111)Si substrate”
35th International Symposium on Compound Semiconductors, Mo 3.2, Rust, Germany, Sep. 21-24, (2008)
- (3) J.H. Paek, T. Nishiwaki, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;
“MBE-VLS growth of a catalyst-free GaAs/AlGaAs core-shell nanowire grown on (111)Silicon substrate”
14th International Conference on Modulated Semiconductor Structures, Mo-mP31, Kobe, Japan, July 19-24, (2009)
- (4) J.H. Paek, M. Yamaguchi, and H. Amano;
“MBE-VLS growth of catalyst-free III-V axial heterostructure nanowires on (111)Si substrates”
16th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, P1. 36, Berlin, Germany, Aug. 23-27, (2010)

- (5) J.H. Paek, M. Yamaguchi, and H. Amano;
 “Thermoelectric power of catalyst-free GaAs nanowires grown by MBE-VLS method”
 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, P-13-7, Nagoya, Japan,
 Sep. 28-30, (2011)

III. 国内会議

- (1) 白 知鉉, 西脇達也, 山口雅史, 澤木宣彦;
 “MBE-VLS 法による Si 基板上への GaAs ナノワイヤの作製”
 第 54 回応用物理学関係連合講演会, 30p-T-5, 相模原市, 2007 年 3 月 27 日-30 日
- (2) T. Nishiwaki, J. H. Paek, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;
 “MBE-VLS growth of GaAs nanowire on (111)Si substrate”
 第 26 回電子材料シンポジウム (EMS-26), J1, pp.215-216, 滋賀, 2007 年 7 月 4 日-6 日
- (3) 山口雅史, 白 知鉉, 西脇達也, 澤木宣彦;
 “MBE-VLS 法による Si 基板上への GaAs ナノワイヤ成長形態”
 第 68 回応用物理学学会学術講演会, 7a-N-22, 札幌市, 2007 年 9 月 4 日-8 日
- (4) 山口雅史, 白 知鉉, 西脇達也, 澤木宣彦;
 “MBE 法を用いた GaAs ナノワイヤの成長と評価”
 第 11 回 VBL シンポジウム pp.25-26, 名古屋市, 2007 年 11 月 5-6 日
- (5) 山口雅史, 白 知鉉, 西脇達也, 澤木宣彦;
 “MBE-VLS 法を用いた(111)Si 基板上への GaAs ナノワイヤ成長”
 信学会電子デバイス(ED)研究会, Vol.107, No.473, pp.1-4, 札幌市, 2008 年 1 月 30 日-31 日
- (6) 白 知鉉, 山口雅史, 澤木宣彦;
 “MBE-VLS 法による Si 基板上の GaAs ナノワイヤの作製-II: サイズ制御”
 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 28a-E-8, 船橋市, 2008 年 3 月 27 日-30 日
- (7) M. Yamaguchi, J. H. Paek, T. Nishiwaki, and N. Sawaki;
 “Growth mechanism of GaAs nanowire on (111)Si substrate”
 第 27 回電子材料シンポジウム (EMS-27), B3, pp.29-30, 伊豆市, 2008 年 7 月 9 日-11 日
- (8) 市橋弘英, 白 知鉉, 西脇達也, 山口雅史, 澤木宣彦;
 “シリコントレンチ壁への GaAs ナノワイヤブリッジの VLS 成長”
 第 69 回応用物理学学会学術講演会, 3a-CF-5, 春日井市, 2008 年 9 月 2 日-5 日
- (9) 白 知鉉, 西脇達也, 山口雅史, 澤木宣彦;
 “無触媒 MBE-VLS 法による Si 基板上への GaAs/AlGaAs コア・シェルナノワイヤの作製”
 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 30p-ZB-6, 筑波市, 2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日
- (10) 山口雅史, 白 知鉉, 市橋弘英, 西脇達也, 澤木宣彦;
 “Si 基板上化合物半導体ナノワイヤの MBE-VLS 成長”
 電子情報通信学会電子デバイス研究会, ED2009-27, 豊橋市, 2009 年 5 月 14 日-15 日

- (11) M. Yamaguchi, J.H. Paek, T. Nishiwaki, and N. Sawaki;
“Catalyst Free MBE-VLS growth of GaAs/AlGaAs core-shell nanowires on (111)Si substrate”
E-MRS 2009 Spring Meeting, K7-18, Strasbourg, France, June 8-12 (2009)
- (12) 山口雅史, 白 知鉉, 澤木宣彦;
“無触媒 MBE-VLS 法による(111)Si 基板上への GaAs/AlGaAs コアシェルナノワイヤの成長”
第 28 回電子材料シンポジウム, (EMS-28), E-1, 滋賀, 2009 年 7 月 8 日-7 月 10 日
- (13) 白 知鉉, 西脇達也, 山口雅史, 澤木宣彦;
“AlGaAs マイクロワイヤの中のウィスパーリングギャラリーモード”
第 57 回応用物理学関係連合講演会, 17a-TM-30, 平塚市, 2010 年 3 月 17 日-20 日
- (14) 白 知鉉, 山口雅史;
“Si 基板上 GaAs/AlGaAs コアシェル構造における光学特性”
第 29 回電子材料シンポジウム, (EMS-29), Fr2-6, 伊豆市, 2010 年 7 月 14 日-16 日
- (15) 白 知鉉, 山口雅史, 天野浩;
“MBE-VLS 法を用いた無触媒 GaAs/InGaAs 縦方向ヘテロ構造ナノワイヤ”
第 58 回応用物理学関係連合講演会, 24a-BQ-11, 要旨集
- (16) 山口雅史, 白 知鉉, 天野浩;
“Si 基板上 GaAs/AlGaAs コアシェル構造の無触媒 MBE-VLS 成長”
第 30 回電子材料シンポジウム, (EMS-30), Th1-15, 滋賀, 2011 年 6 月 29 日-7 月 1 日