

GaAsBi 半導体へテロ構造ナノワイヤの
分子線エピタキシャル成長と特性評価

2021 年 6 月

松田 晃賢

目次

第 1 章 序章.....	5
1.1 研究の背景	5
1.2 研究の目的	8
第 1 章参考文献.....	9
第 2 章 分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy: MBE)	10
2.1 MBE とは.....	10
2.2 MBE の原理と特徴.....	11
2.3 MBE 装置の構成.....	12
2.4 結晶成長.....	14
2.4.1 エピタキシャル成長	14
2.4.2 GaAs のエピタキシャル成長.....	15
2.4.3 GaAs ナノワイヤの Ga 自己触媒 VLS 成長.....	16
第 2 章参考文献.....	17
第 3 章 結晶評価方法	18

3.1 X線回折測定	18
3.1.1 XRD 装置の構成.....	18
3.2 マイクロ X線回折.....	19
3.2.1 逆格子ベクトル	19
3.2.2 X線の錯乱強度.....	20
3.2.3 逆格子の測定	21
3.2.4 高分解能 X線回折装置の構成.....	22
3.3 電子顕微鏡	24
3.3.1 走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM).....	24
3.3.2 透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM)	25
3.3.3 走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope : STEM).....	26
3.4 エネルギー分散型 X線分析(EDS)	27
第3章参考文献.....	27
第4章 GaAs / GaAsBi コアシェルナノワイヤヘテロ構造の歪み変形	28
4.1 序論	28

4.2 実験方法.....	28
4.3 実験結果.....	29
4.4 まとめ.....	34
第4章参考文献.....	34
第5章 GaAs / GaAsBi コアシェルナノワイヤにおける Bi 誘起ナノ構造形成	38
5.1 序論	38
5.2 実験方法.....	39
5.3 実験結果.....	40
5.4 まとめ.....	48
第5章参考文献.....	49
第6章 GaAs / GaAsBi コア-マルチシェルナノワイヤにおける双晶欠陥の誘起による 変形と Bi の偏析.....	54
6.1 序論	54
6.2 実験方法.....	54
6.3 実験結果.....	55
6.4 まとめ.....	58

第 6 章参考文献.....	58
第 7 章 総括.....	63
謝辞.....	65
研究業績.....	66
投稿論文.....	66
国際学会.....	66
国内学会発表.....	66

第 1 章 序章

1.1 研究の背景

半導体ナノワイヤは、直径が数 nm から数百 nm の 1 次元構造を有する半導体材料であり、ナノワイヤそのもので動作するレーザやセンサ、細線型トランジスタによる電子デバイスの小型化や高集積化、また構造そのものの低次元化による新たな物性の発現が期待されており、特に、2000 年以降活発に研究・応用が試みられている[1,2]。半導体のナノ構造は、量子閉じ込めの次元によってそれぞれ量子井戸（2 次元）、量子細線（1 次元）、量子ドット（0 次元）などと呼ばれている。図 1.1 に、左から量子井戸、量子細線、量子ドット構造とその状態密度関数を示す。これらの構造によって、図中の状態密度関数のようにエネルギー準位の離散化やキャリア移動度の変化などが生じ、光デバイスや電子デバイスへの応用が期待されている[3]。

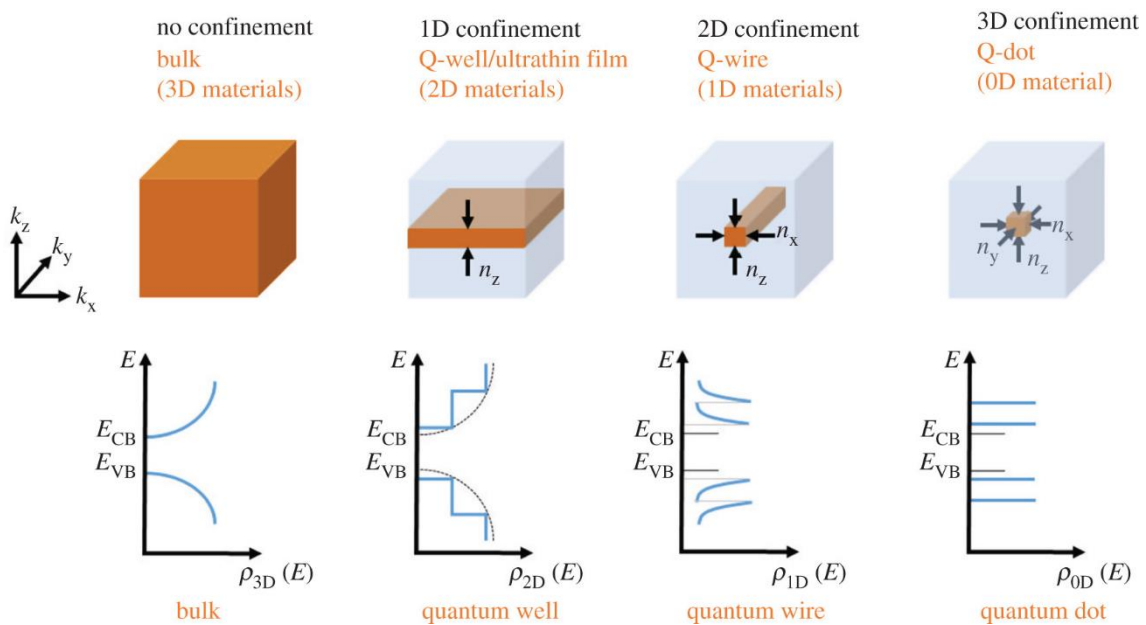


図 1.1 半導体低次元構造とその状態密度関数 [1]

半導体ナノワイヤの作製方法には大きく分けて 2 種類の方法がある。従来の半導体微細化技術に用いられてきたリソグラフィとエッチングを利用するトップダウン的な方法と、基板上に微細なマスクパターンを作製し分子線エピタキシー（MBE）法や有機金属気相成長（MOCVD）法で成長を行う選択成長や、基板上に金などの触媒を堆積して液相の金属に原料が取り込まれ成長が行われる Vapor-Liquid-Solid(VLS)成長などのボトムアップ的な方法がある。特にボトムアップ的な成長方法で作製されたナノワイヤは産業応用が期待されていることから、近年では、選択成長や VLS 成長に関する研究が数多く報告されている。GaAs

や InP などの直接遷移型バンド構造を持つ III-V 族半導体を Si 基板上に成長する技術は、光回路の実現や LED の低コスト化などにつながる重要な技術とされて注目されている。図 1.2 に III-V 族化合物半導体のバンドギャップと格子定数の関係を示す。しかし、このような成長を行う場合、基板である Si と III-V 族半導体材料の格子定数のミスマッチが大きくなり、優れた光学特性を得られないことが課題となっている[4]。半導体ナノワイヤの直径は数 nm から数百 nm となるため、基板との接触面積を減らし、歪みエネルギーを軽減することで転移を減らすことができる。

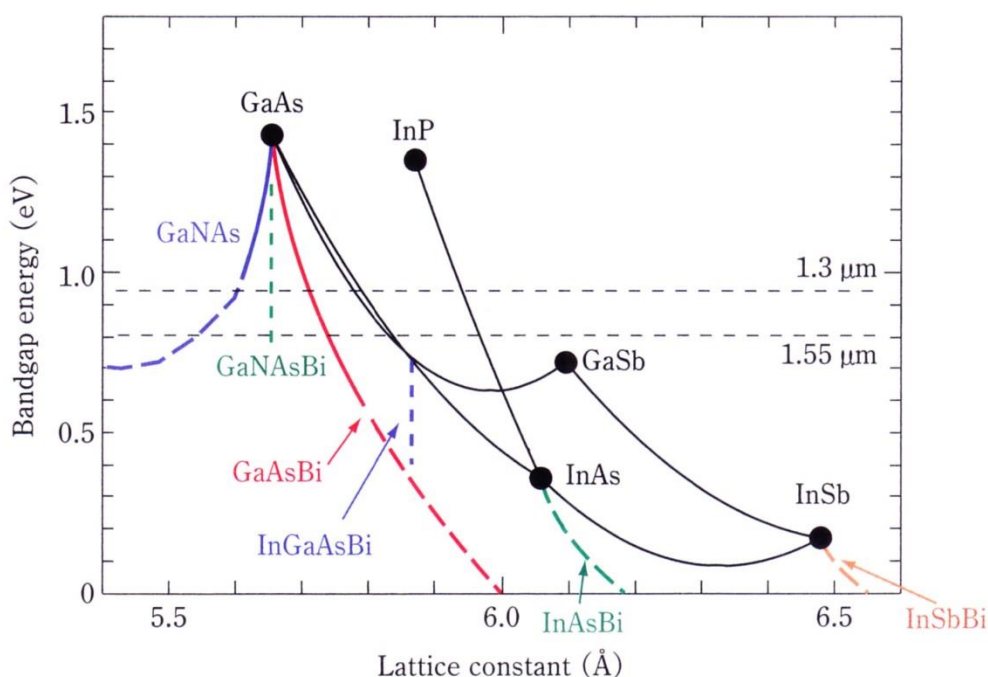


図 1.2 バンドギャップと格子定数の関係

デバイスへの応用を考えるとときに重要になってくるのはヘテロ構造の実現である。ナノワイヤにおいては図 1.3 のように 2 種類のヘテロ構造の形式を考えることができる。(a)はヘテロ構造作製前のナノワイヤであり、そこから(b) 軸方向に異種の半導体材料を接合する 1次元ヘテロ構造と(c) 動径方向に異種の半導体材料を接合するコア-シェル構造が考えられる。特に、コア-シェル構造のナノワイヤは体積に比べて表面積が大きいことから、発光ダイオードや太陽電池への応用が期待され、盛んに研究されている。

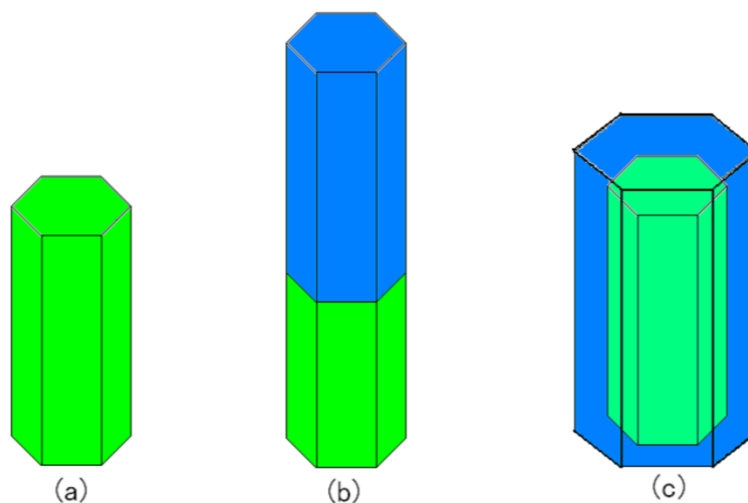


図 1.3 (a)ヘテロ構造作製前のナノワイヤ, (b)1次元ヘテロ構造, (c)コア-シェルヘテロ構造

III-V族化合物半導体である GaAs は直接遷移型のバンド構造を持ち、その高い電子移動度から高速トランジスタや光通信用高性能半導体レーザ、その光検出などに用いられている高機能半導体材料である。ナノワイヤにおいても室温レーザ発振が確認されるなど高速・高効率光デバイス応用へ有望な材料である。しかし、この GaAs を用いた半導体レーザは従来赤外線領域で発生する本質的な発熱の問題を抱えている。この原因の 1 つとしてオージェ再結合による非発光再結合が挙げられるが、薄膜技術においては GaAs にビスマス(Bi)を導入することで、これを抑制して光通信帯域における発光効率の向上や、バンドギャップの温度変化が小さいという温度安定性が劇的に向上することが予測され、その高品質結晶作製やレーザ応用が試みられている[5]。図 1.4 に GaAs と GaBi のエネルギーバンド構造を示す。図中の青線と赤線は p 軌道のバンドで、赤線は特にスプリットオフバンドと呼ばれている。Bi は As に比べてスピン軌道相互作用の影響が大きいことから、価電子帯とスプリットオフバンドのエネルギー差が大きくなる。そしてそのバンドギャップに与える影響は $88\text{meV/Bi}\%$ である。図 1.5 に Bi 導入によるオージェ再結合抑制の概略図を示す。電子が伝導帯から価電子帯に遷移する際に発生したエネルギーが他の電子の遷移に使われることがある。このことをオージェ再結合と呼ぶが、エネルギーギャップよりスプリットオフエネルギーが大きくなることで、オージェ再結合が抑制されると考えられている[6]。

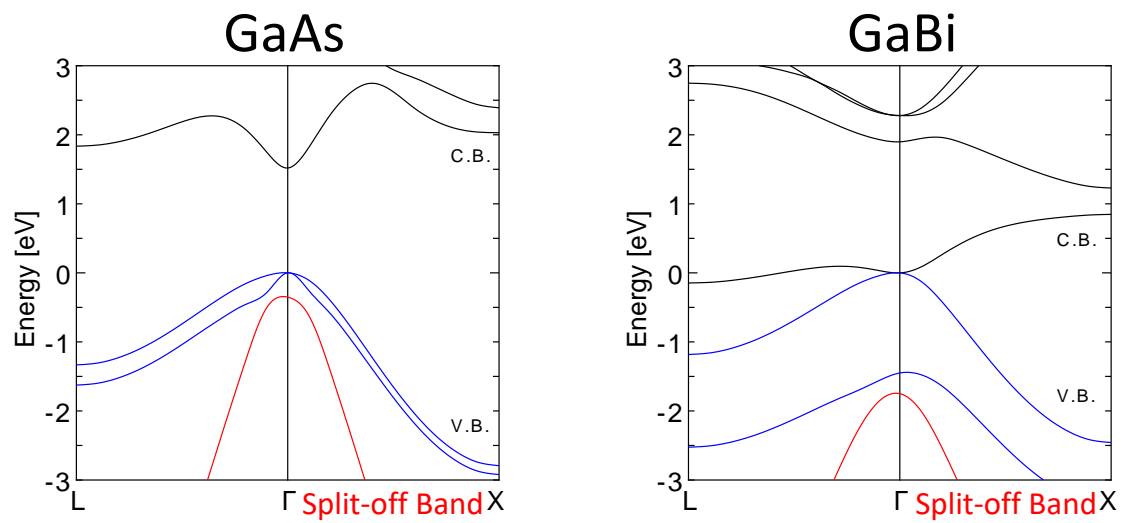


図 1.4 GaAs と GaBi のバンド構造

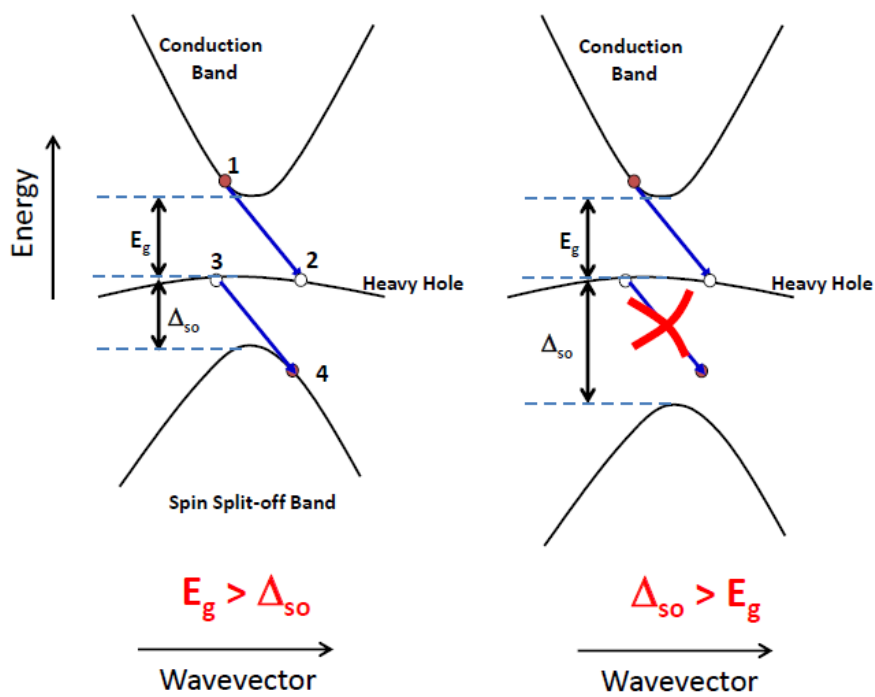


図 1.5 オージェ再結合とその抑制 [5]

1.2 研究の目的

本研究は、分子線エピタキシャル成長を用いた GaAs を基盤とした新規ヘテロ構造ナノワイヤの結晶成長とその構造評価に取り組む。GaAs ナノワイヤのバンドギャップおよび格子定数可変性を拡大する Bi 元素の添加に取り組む、それらの成長技術確立と構造特性について

明らかにする。GaAs/GaAsBi ヘテロ構造ナノワイヤの結晶成長では、Bi 導入量や積層構造を変化させ、それらが成長機構と形成されたナノワイヤの構造特性に与える影響を検討する。構造評価は、走査型および透過型電子顕微鏡観察、エネルギー分散型 X 線分析、SPring-8 でのマイクロビーム X 線回折を駆使してその微細構造を詳細に調べる。

第 1 章参考文献

- 1 T. Edvinsson, Royal Society Open Science, 2018, <https://doi.org/10.1098/rsos.180387>.
- 2 P. Yang, R. Yan, and M. Fardy. Semiconductor Nanowire: What's Next?. *Nano Lett.*, **1529**, 2010.
- 3 赤崎勇編著. III-V 族化合物半導体. 培風館、1998. pp.93-120, 227
- 4 小長井誠. 半導体物性. 培風館、2010.
- 5 <http://www.biancho.org/Technology.html>
- 6 C. A. Broderick M. Usman S. J. Sweeney, and E. P. O'Reilly. Band engineering in dilute nitride and bismide semiconductor lasers. *Semicond. Sci. Technol.*, **27**, 094011. 2012.

第2章 分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy: MBE)

2.1 MBE とは

分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy: MBE) は真空蒸着法の一種で、その原理的な意味での起源は古い。しかし、通常の蒸着法に比べ、制御の自由度を増加させたという意味において、MBE の起源は基板と複数の分子線源の温度をそれぞれ独立に決定した三温度法に求められるべきである。Gunther はこの方法により多結晶ながら化学量論比の二元、三元 III-V 族化合物半導体の成長に成功した。1960 年代になって Davey らにより初めて GaAs のエピタキシャル成長が確認されたが、当時蒸着膜で動作可能な能動デバイスに結び付ける段階には至らなかった。むしろ III-V 族化合物半導体、とくに GaAs 表面上の Ga や As₂ 分子線の熱力学的研究をはじめとした、表面制御や成長機構に関する基礎的研究がすすめられて来た。1960 年代後半以降、超高真空技術の長歩の進歩により、高品質な GaAs 単結晶のエピタキシャル成長が実現し、III-V 族化合物半導体の MBE 成長の研究が本格的におこなわれるようになった。このように MBE の研究は、歴史的にはもっぱら III-V 族化合物半導体を中心にすすめられてきたが、今日ではその対象は III-V 族だけではなく、IV 族、II-VI 族、IV-VI 族など、ほとんどすべての半導体材料にひろがっている。

MBE には他の成長法には見られないいくつかの特徴がある。その中の代表的なものの一つは成長過程のその場観察手段である。MBE は超高真空中における成長技術であるため、電子ビーム回折、イオンビーム回折などによる成長表面のその場観察が可能である。特に反射高エネルギー電子線回折 (Reflection High Energy Diffraction ; RHEED) は MBE において最も一般的に用いられる表面観察手段であり、これによって成長表面における原子配列、超構造、平坦性など原子レベルの描像が明らかにされて来た。もう一つの MBE の重要な特長は成長速度を 0.1 nm /s 以下まで制御性よく低減できること、および成長の開始、終了を瞬時に行えることである。この性質のため原子層レベルの微小な原子層厚制御が可能であり、実際に数原子層の厚さを周期とする GaAs/AlAs 超格子が制作された。しかし、もっと厳密な意味での原子層制御が可能になったのは、GaAs の成長に伴って RHEED 回折ビーム強度に振動が発見されてからである。この振動は当初 GaAs 中に添加した Sn 原子の周期的な表面蓄積によるものと考えられたが、その後の実験的、理論的研究から、この振動が成長表面の一原子レベルの凹凸の周期的な変化によって生じており、周期はちょうど一原子層成長に要する時間に相当することが明らかにされた。RHEED の強度振動の発見によって MBE 成長の動的過程の研究が可能になり、エピタキシャル成長機構に関する理解は著しく進んだ[1]。

2.2 MBE の原理と特徴

MBE とは、真空蒸着法の一つである。超高真空にひかれた成長室に、結晶の構成元素の各々を納めた容器(分子線セル)が四方から基板ホルダーに向かって設置されている。分子線セルを加熱することで各原料を気化させて、基板表面に供給する。

成長室の到達真空度は通常 10^{-5} torr 以上あり、成長時にも 10^{-5} torr 以上の高い真空度を保つため、昇化した原料は噴出した方向に向けてビーム状にとぶ。このビームのことを分子線 (Molecular Beam) と呼んだのが、名前の由来である。[1]

MBE 法の特徴は、大きく分けて次の 2 つの性質に由来している。

- 結晶の原料を供給するソース系と結晶が成長する基板の系が十分に離れていて、それぞれ独立に制御が可能である。
- 結晶成長のための過飽和が高く、低温成長が行える。

これらの事項から具体的に MBE 法の特徴として、次の諸点があげられる。

- a. 超高真空中での蒸着であるため、残留ガスからの不純物の混入が非常に少ない。また基板表面も清潔に保っておくことができる。
- b. 上記より、蒸着速度を遅くでき、したがってエピタキシャル温度を下げるができる。
- c. 均一でかつ原子レベルで平坦な膜を得ることができる。
- d. 蒸着速度を非常に遅くでき、しかも正確に制御できるため、膜厚を数 nm という単原子層オーダーで極めて高精度に制御することができる。
- e. 多成分系の混晶薄膜も蒸発源を増やすだけで容易に得られる。
- f. 同時蒸着によって、各種の不純物の量を制御しながらドーピングすることが可能である。
- g. 不純物濃度分布、混晶の組成分布を自由に、しかも高精度で制御できる。したがって、急峻なヘテロ接合、傾斜形禁止帯構造の混晶も容易に実現できる。
- h. 結晶成長中に成長層表面、あるいは分子線から成長条件についての様々な情報を得ることができ、それを直ちに成長層表面の分析を行うことができる。
- i. 基板表面の状態を工夫しておくことによって、高抵抗のアイソレーション層の成長、選択成長などを活性層の成長を同時に実現することもできる。

MBE 法の問題点としては、超高真空装置であることから、装置の保守に手間がかかることがあげられる。例えば、原料に固体原料を用いている場合、ソースの交換時にチャンバ内を大気にさらしてしまうため、再度真空に戻す操作に時間がかかる。開放後すぐに成長した結晶では混入した不純物により結晶の品質が低い。

これらの特徴を持つ MBE 法は、有機金属気相エピタキシャル法 (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, MOVPE) と並んで、材料探索からデバイス作製までに応用される幅広い結晶成長技術である。

2.3 MBE 装置の構成

MBE 装置の構成の一例の模式図を図 2.1 に示す。

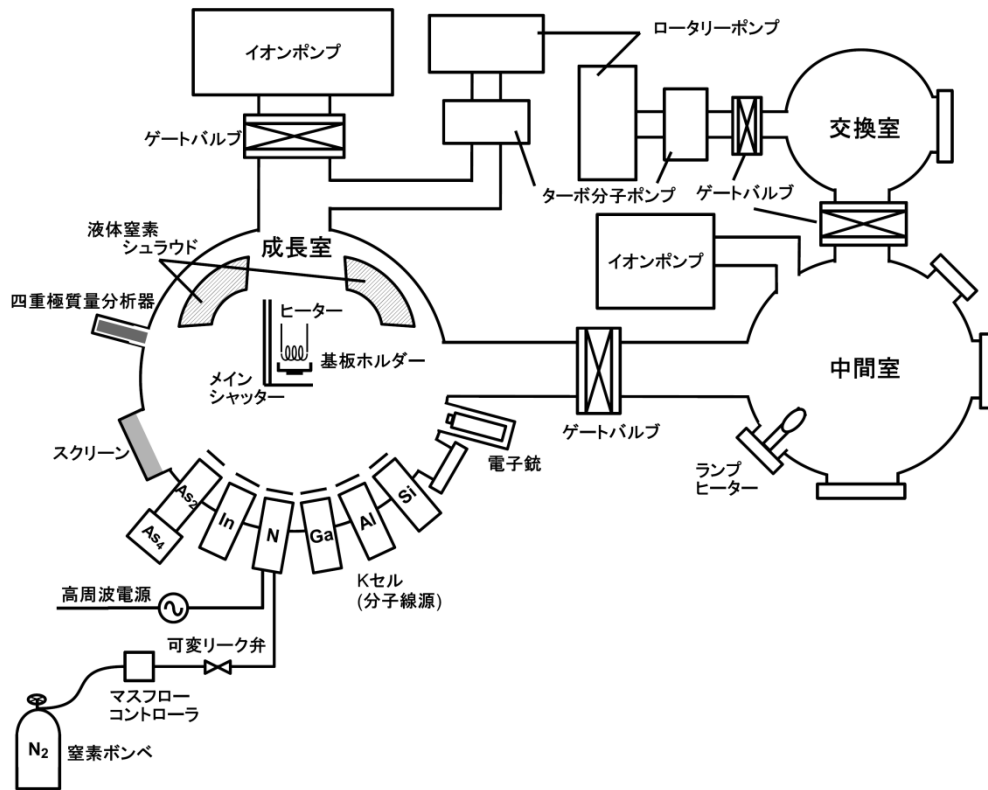


図 2.1 MBE 装置の構成

図に示した通り、装置は成長室と中間室・交換室の三つのチャンバを持っている。それぞれのチャンバはゲートバルブで遮断され、基板交換時に成長室に不純物ができるだけ混入しないようになっている。真空中に引くには、ロータリーポンプ・ターボ分子ポンプ・イオンポンプ・チタンサプレッションポンプが用いられている。分子線セルは計 7 本あり、そのうち 5 本は固体原料用になっており、Al、Ga、In、As、Sb、Si がそれぞれ入っている。N は窒素ラジカルセルで、窒素ガスの供給ラインと高周波電源がつながっている。その他、成長室にはその場観察用に反射電子回折装置(Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED)と四重極室分析計(Quadruple Mass Spectrometer : QMS)が設置されている。

図 2.2 に研究で使用した MBE 装置を示す。本 MBE 装置では、図 2.1 の例とは違い、中間室がなく、成長室と投入室で構成されている。原料については、上述の 5 つの固体原料に

加え、Bi と Be のセルもあり、全部で7つの固体原料を用意している。また、As と Sb セルについては、バルブドクラッカーセルを採用している。多くの場合、MBE 装置は液体窒素を用いて成長室を冷却するが、我々の装置は水を用いての水冷式 MBE 装置として使用していた。そのため、作製した試料はすべて水冷式 MBE 装置のものとなっている。しかし現在では、一部装置を改造し、液体窒素を用いての冷却となっている。

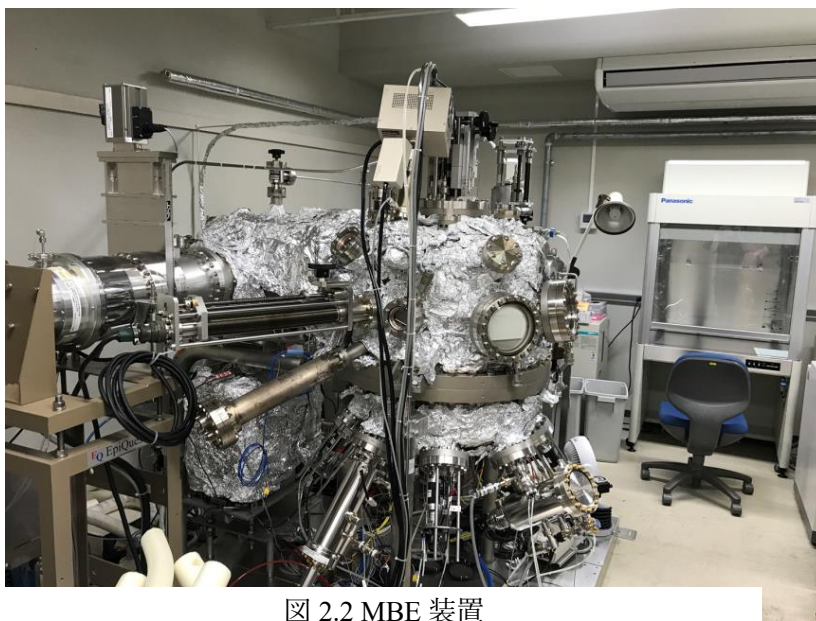


図 2.2 MBE 装置

2.4 結晶成長

分子線エピタキシーは真空蒸着法の一つであり、真空中で結晶の要素となる原料を加熱し蒸発させ、基板に付着させることで薄膜を形成していく。この節では、エピタキシャル成長及び、VLS 成長について述べる。

2.4.1 エピタキシャル成長

エピタキシャル成長とは、単結晶基板上の薄膜成長で、基板の方位に対してある特定の方位に膜が結晶成長することをいう。エピタキシャル成長を得るために関係する因子は、基板と成長膜の組み合わせ（結晶形、格子定数、結晶方位面）、基板の状態（基板温度、表面の清浄さ、吸着など）、蒸着の速度などが考えられる。エピタキシャル成長を同じ格子定数を持った物質の基板結晶上に成長させる場合を、ホモエピタキシャル(homo-epitaxial)成長という。この場合には、両者の格子定数が一致（格子整合）し、最も欠陥の少ない良質の結晶が得られる。一方、エピタキシャル結晶と基板結晶の格子定数が異なったり、結晶方位や材料が異なったりした場合の成長をヘテロエピタキシャル(hetero-epitaxial)成長という。この場合は、両者の格子定数の違い（格子不整合）が小さいとき（一般的に 0.1% 以下）には、欠陥の少ない良質の結晶が得られるが、格子不整合が大きくなると、両者の界面からミスフィット転位と呼ばれる欠陥が入り、良質の結晶が得られなくなる。このため、格子不整合の大きな基板との組み合わせしか得られないエピタキシャル成長では、基板とエピタキシャル層との間に、格子不整合による歪みを緩和したり、ミスフィット転位を入りにくくしたりするために、バッファ層と呼ばれる中間層を入れて格子不整合の影響を減らす工夫がなされる。

2.4.2 GaAs のエピタキシャル成長

MBE による化合物薄膜の形成メカニズムは、III-V 族化合物の GaAs を中心に詳しく調べられている。基板に入射した化合物の構成元素の分子がどのようなメカニズムで化合物を形成してゆくかを GaAs 成長を用いて説明する。図 2.3 に GaAs の成長機構を示す。GaAs 基板上に Ga、As₂、As₄ の分子線を照射したときの振る舞いについて述べる。GaAs 表面への Ga の付着係数は 500°C 程度では、ほぼ 1 である。一方、GaAs を熱分解して得られる As₂ 分子は GaAs 基板上に物理吸着され、As₂ 分子の形のままで基板上を動き回る(表面マイグレーション)。表面を動き回る間に、対となる Ga に出会ったときのみ、As₂ 分子は As に解離して化学吸着され、格子に組み込まれる。自由な Ga がない場合、As₂ はある滞留時間の後に脱離する(図 2.3)。よって、As₂ 分子の付着確率は表面上の Ga 原子の関数であり、表面に Ga の単原子層がある場合、または Ga 分子線強度が As₂ 分子線強度の 1/2 倍以上のときのみ 1 となる。

単体ヒ素の蒸発から得られる As₄ 分子の場合も、As₄ の形で物理吸着され表面を動き回る(マイグレーション)。そして自由な Ga に出会うと化学吸着し、格子に組み込まれる。このため、As₄ の付着確率は Ga 分子線強度とともに増大するが、0.5 を超えない。これは、動き回っている As₄ 同士あるいは、化学吸着された As₄ 分子が結合し、解離して、一方は As 原子となり化学吸着し、他方は As₄ 分子を形成して脱離するためと考えられる(図 2.3 (b))。基板温度が 180°C 以上では、このような解離吸着が起こるので、Ga と As₄ の供給により Ga と As が一対一で結びつき、GaAs の成長が起きる。

このように、III-V 族化合物半導体の場合は、III 族元素の付着確率はほぼ 1 であるのに対し、V 族元素は III 族元素がなければ付着せず、III 族元素があってはじめて付着する。このため、III-V 族化合物の成長速度は III 族元素の分子線強度で決まる(III 族律速)。

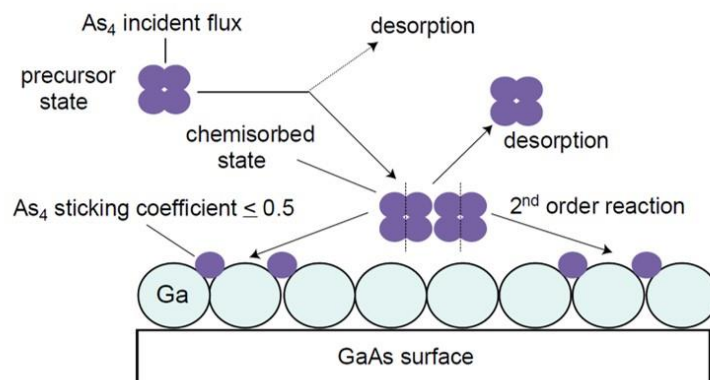


図 2.3 GaAs の成長機構

2.4.3 GaAs ナノワイヤの Ga 自己触媒 VLS 成長

MBE 装置を用いた Si(111)基板上での GaAs ナノワイヤの Ga 自己触媒 VLS 成長についての概念図を図 2.4 に示す。

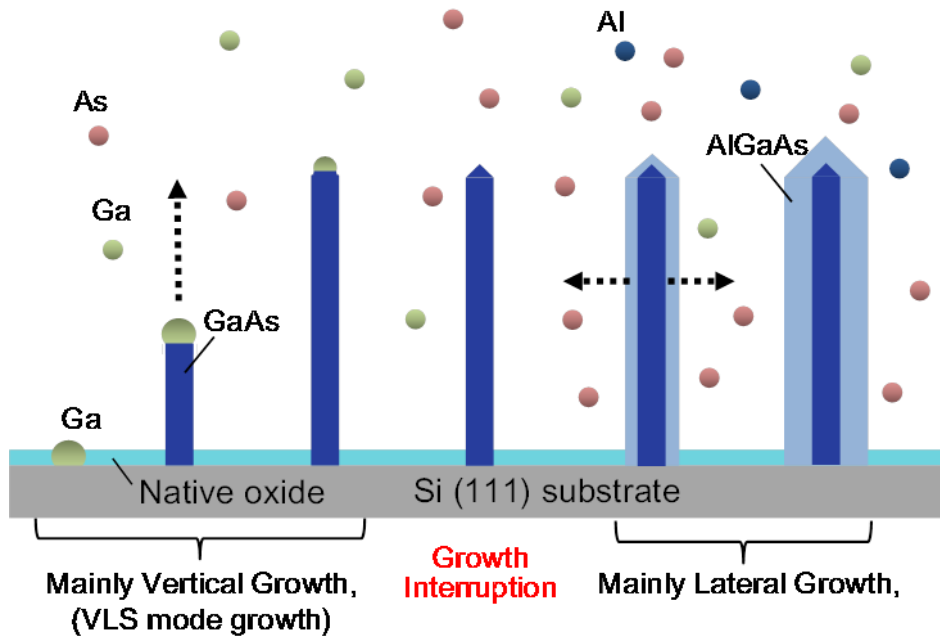


図 2.4 Si(111)基板上での GaAs ナノワイヤの Ga 自己触媒 VLS 成長

MBE-VLS 成長では、前項で述べた単純なⅢ族律速とはならない。Si(111)基板上に自然酸化膜が形成された状態で Ga 分子線を照射すると、酸化膜上の微小なピンホールに捕捉され、Ga ドロプレットが形成される。これに、As 分子線が照射され続けると、やがて過飽和となり基板との間に GaAs のコアが成長される。したがって、GaAs のコアは Ga ドロプレットを上を押し上げるように成長されていき、やがてナノワイヤとなる。このような過程で成長するナノワイヤの動径方向や軸方向への成長速度などは Ga と As の両方の供給量に依存することが知られている。また、成長方向は(111)方向に概ね揃って成長するため、Si(111)基板を用いれば基板に対して垂直なナノワイヤを得ることができる。実用上重要であるのは、ナノワイヤによるヘテロ構造の作製である。ナノワイヤにおいてヘテロ接合を考えたとき、一次元ヘテロ接合とコア-シェルヘテロ接合という二種類のヘテロ接合が存在する。一般に MBE-VLS 成長でこれを実現するときにはナノワイヤ成長中、触媒となるドロプレットがナノワイヤ先端に残っているときに、供給するガスや分子線の変更を行う。VLS 成長においては、軸方向への成長後に、触媒と合金を作る原料の供給を十分な時間中断することで、ナノワイヤ先端のドロプレットが消失し、動径方向への成長が顕著となる。その後、再び成長を行うことでコア-シェルヘテロ構造を実現できる。

第 2 章参考文献

- 1 赤崎勇編著. III-V 族化合物半導体. 培風館、1998. pp.93-120, 227

第3章 結晶評価方法

本章では、構造評価に使用した X 線回折測定、電子顕微鏡、エネルギー分散型 X 線分析、について説明する。

3.1 X 線回折測定

X 線回折(XRD) 測定は、その操作が簡単であり、測定試料の前処理がほとんど不要で、基本的には非破壊で分析可能であること等の理由で、結晶相の同定、結晶構造解析、結晶子径、格子歪み、応力、配向性の評価等、様々な用途で用いられている解析手法である。研究では、成長室へ Si(111)基板と同時に GaAs(001)基板を導入して結晶成長を行った。特定の試料について、成長後、Si(111)基板にはナノワイヤが、GaAs(001)基板には GaAs と GaAsBi が膜状に成長されている。ナノワイヤに導入された Bi 組成を見積もるために、同時に導入した GaAs(001)基板上の GaAsBi の Bi 組成を評価した。

3.1.1 XRD 装置の構成

図 3.1 に XRD 回折装置 スペクトリス X'pert MRD の構成を示す。[1] 図より、X 線発生装置、ゴニオメータ、検出器、分光結晶、スリットから構成される。X 線回折は金属ターゲットに電子線を照射することで、そこから得られる特性 X 線、特に $K\alpha$ 線を使用して測定する。一般的に実験室系の XRD 装置では Cu ターゲットが用いられており、その $CuK\alpha 1$ の波長は $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ である。

この入射 X 線の平行性や単色性を向上させるために分光結晶には Ge (220)の非対称反射を利用した 4 結晶モノクロメータを使用した。角度分解能は 17 arcsec である。X 線回折は試料に X 線を照射することで結晶面による回折干渉によって強い散乱が生じるというブラッグ反射された X 線を検出する。その回折角と強度の関係から結晶構造を評価する。

Bi 組成は、X 線回折測定で得られた GaAs(004)の基板ピークを基準にしてピークとの間隔を求めることで決定した。

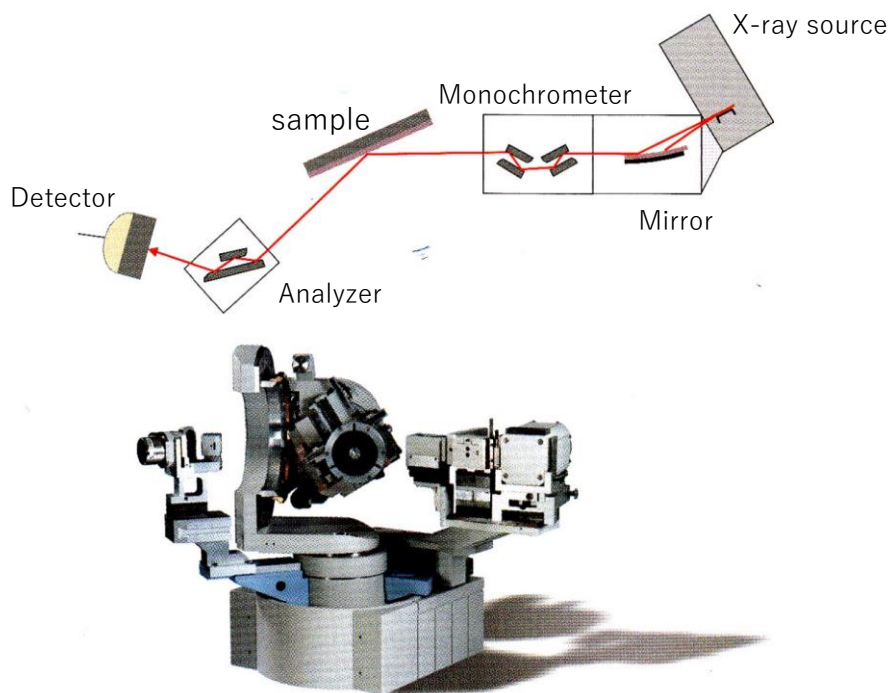


図 3.1 X 線回折装置の構成 [1]

3.2 マイクロ X 線回折

本研究では、第三世代放射光施設 SPring-8 でマイクロビーム X 線回折装置を用いて、試料に対して高分解能 X 線回折測定を行った。これにより、ナノワイヤの局所的な領域に対しての GaAs 及び GaAsBi の組成についての評価を行った。

3.2.1 逆格子ベクトル

回折条件を考えるには格子面の方向と面間隔が必要である。格子面(hkl)の方向を表すには、ある原点からひいた格子面の法線を用いる。面間隔 d_{hkl} はその法線の長さが面間隔の逆数の 2π 倍に等しくなるようにとって表す。このようにして方向と長さを決めた法線の先端点の集合は格子を形成する。その空間は長さの逆数の次元をもつので、逆空間 (reciprocal space)、形成された格子は逆格子(reciprocal lattice)と呼ばれる。各点は逆格子点 (reciprocal lattice point) と呼ばれ、座標は(hkl)である。

いま、結晶格子の基本ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ に対して逆格子の基本ベクトル $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ は次のように定義される。

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{v_c}, \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{v_c}, \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{v_c} \quad (1)$$

ここで、 v_c は単位格子の体積である。(hkl)面に対応する逆格子点 $Q(hkl)$ に至る逆格子ベクトルは

$$\mathbf{Q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (2)$$

ブラッグ条件は逆空間で幾何学的に表すことができる。逆空間でブラッグ条件は、回折波(波数ベクトル \mathbf{k}_f)と入射波(波数ベクトル \mathbf{k}_i)との差、すなわち散乱ベクトル \mathbf{K} が、ある逆格子ベクトル \mathbf{Q} に一致するとき満たされる。このことは、入射波 \mathbf{k}_i と散乱波 \mathbf{k}_f のなす角が $2\theta_B, |\mathbf{Q}|=2\pi/d_{hkl}, |\mathbf{k}_i|=|\mathbf{k}_f|=2\pi/\lambda$ であるから、 $4\pi \sin \theta_B/\lambda = 2\pi/d_{hkl}$ となることから分かる。

3.2.2 X線の錯乱強度

X線の錯乱強度は、

$$\mathbf{I} = |G(\mathbf{K})|^2 |F(\mathbf{K})|^2 \quad (3)$$

と表される。ここで、 $F(\mathbf{K})$ は結晶構造因子と呼ばれ、単位細胞内の電子分布あるいは原子配置により決まる量である。一方、 $|G(\mathbf{K})|^2$ は、単一格子の繰り返しの数を N_a, N_b, N_c とすると、

$$|G(\mathbf{K})|^2 = \frac{\sin^2(\frac{N_a \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}{2})}{\sin^2(\frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}{2})} \frac{\sin^2(\frac{N_b \mathbf{K} \cdot \mathbf{b}}{2})}{\sin^2(\frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{b}}{2})} \frac{\sin^2(\frac{N_c \mathbf{K} \cdot \mathbf{c}}{2})}{\sin^2(\frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{c}}{2})} \quad (4)$$

で表され、これはラウエ関数と呼ばれる。ラウエ関数は、 N_a, N_b, N_c がすべて大きい普通の結晶の場合には、 h, k, l を0または正、負の整数として

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{a} = 2\pi h, \mathbf{K} \cdot \mathbf{b} = 2\pi k, \mathbf{K} \cdot \mathbf{c} = 2\pi l \quad (5)$$

のときだけ鋭い極大をもち、極大値は $N^2 (N = N_a \cdot N_b \cdot N_c$ で単位格子の総数)となる。(5)式はラウエ条件と呼ばれる。

理想的な薄膜結晶からの散乱を考えると、 \mathbf{a}, \mathbf{b} を面内、 \mathbf{c} を表面法線方向にとると、(4)式の N_a, N_b が十分に大きな値で N_c は小さい値なので、散乱強度は各逆格子点において、面内方向に細く、法線方向に伸びた散乱強度を示す。 $L(=\mathbf{K} \cdot \mathbf{c}/2\pi)$ が0または正、負の整数のところでは主極大をもち、主極大から $\pm 1/N_c, \pm 2/N_c$ などのところで0となり、その間に副極大を持

つ。主極大の半値幅は、薄膜結晶の厚さを t とすると、 $2/N_c=2c/t$ と表される。このように、 $|\mathbf{G}(\mathbf{K})|^2$ の広がりから、薄膜結晶や微小結晶や微小結晶の外形や大きさに関する情報が得られる。

3.2.3 逆格子の測定

前述したように、散乱ベクトル \mathbf{K} が、ある逆格子ベクトル \mathbf{Q} に一致するとき、ブラッグ条件が満たされる。この条件を逆格子空間内で図示すると図 3.2 のようになる。ここでは、結晶表面方向と回折波 \mathbf{k}_f と入射波 \mathbf{k}_i が同一平面上にある場合を扱う。そのため、逆格子は 3 次元であるが、ここではその 2 次元の断面を示している。図 3.2 に示すように、ある逆格子点の回折条件を求めるためには、原点と逆格子点を結ぶ線を底辺とし、他の 2 辺の長さが $2\pi/\lambda (= |\mathbf{k}_i|=|\mathbf{k}_f|)$ の二等辺三角形を作成すれば、入射角方向や回折角が求められることが分かる。なお、図 3.5 で大きな半円の外側は、長さが $4\pi/\lambda$ を超えるため $|\mathbf{K}| = 4\pi \sin \theta_B / \lambda$ が $\theta_B = 90^\circ$ でも届かず、測定できない領域である。また、内側の 2 つの半円の領域は、入射角、および、出斜角が負になる領域で、ブラッグ配置では測定が出来ない領域を表している。このような作図をすることで、測定したい逆格子に対してどのような条件で測定を行えば良いかが判断できる。

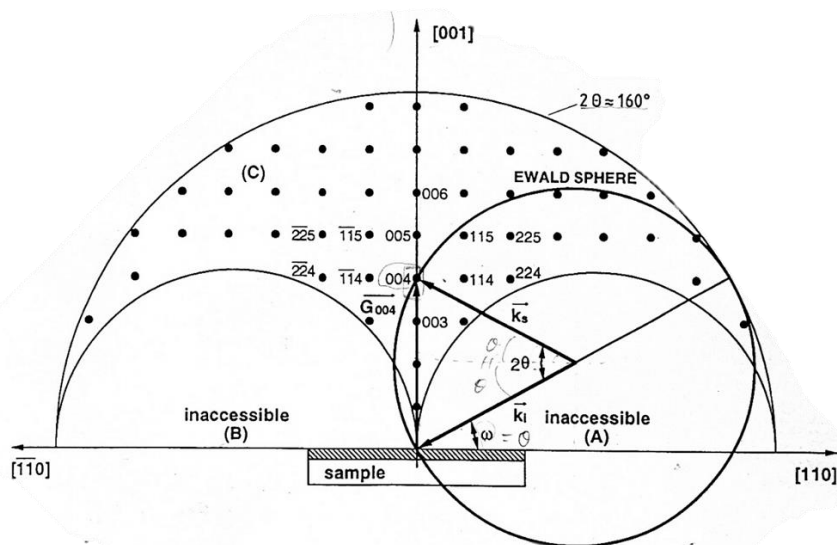


図 3.2 逆空間でのブラッグ条件 [2]

実際に逆格子点を測定する場合、逆格子点近傍を回折計によりスキャンして測定することになる。最もシンプルな回折計である 2 軸回折計(試料回転軸： ω 軸、検出器回転軸： 2θ 軸)の場合、逆空間のスキャン方法には図 3.3 で示されるようなものがある。試料を逆格子点回りで回転するスキャン(ω スキャン)は、逆空間上では、逆空間の原点を中心とした半径 $|\mathbf{K}|$ の円周上を測定することに相当する。また、オフセットスキャン(逆格子点から $\Delta\omega$ と $\Delta 2\theta$ を 1:2 の関係で移動するスキャン)は、逆空間ベクトルの動径方向のスキャンに相当す

る。スキャンは入射波の波数ベクトル \mathbf{k}_i の原点を中心とした半径 $2\pi/\lambda (=|\mathbf{k}_i|)$ の円周上のスキャンを意味する。 2θ スキャンは入射波の波数ベクトル \mathbf{k}_i の原点を中心とした半径 $2\pi/\lambda (=|\mathbf{k}_i|)$ の円周上のスキャンを意味する。ちなみに、入射波の波数ベクトル \mathbf{k}_i の原点を中心とした半径 $2\pi/\lambda$ の球はエwald球と呼ばれ、エwald球上に逆格子点に乗るとき、ラウエ条件が満たされ、回折が起こる。その他、 ω の角度を 2θ のちょうど半分の角度になるようなスキャンは θ - 2θ スキャンと呼ばれ、 Q_z 軸上のスキャンに相当する。上記のようなスキャン方法の他に、逆格子点近傍を Q_z もしくは Q_x 方向にスキャンする方法もある。このようなスキャンを Q スキャンもしくはメッシュスキャンなどと呼ぶ。逆格子マップの測定は、 ω スキャンとオフセットスキャンを組み合わせで行うか、メッシュスキャンによる測定が行われる。

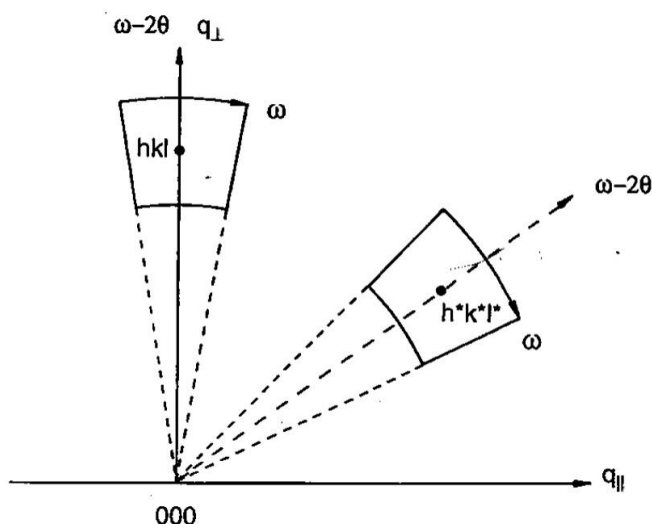


図 3.3 逆格子のスキャン方法 [2]

3.2.4 高分解能 X 線回折装置の構成

SPring-8 のアンジュレータ放射光は光源サイズが小さいため、マイクロビーム形成に有利である。ここでは位相ゾンプレート (Zone Plate : ZP) と呼ばれる X 線集光素子を利用する高分解能マイクロ X 線回折システムについて紹介する。ZP は X 線に対して透明・不透明の輪帯を交互に繰り返した円形の透過型回折格子である。不透明部分を半透明にして入射光に π だけ位相差を加えることにより、回折効率を向上させることができる。これが位相 ZP である。軟 X 線領域では、ニッケルやゲルマニウム等の軽金属が用いられ、硬 X 線ではタンタルや金などの重金属が用いられている。X 線の複素屈折率を $n=1-\delta-i\beta$ とすると、硬 X 線領域では $\delta \gg \beta$ なので、半透明部分の寄与が相対的に大きくなり、結果として軟 X

線 ZP に比べて比較的高い回折効率が期待できる。例えば、硬 X 線用 ZP の例としてタンタルの厚さを $2.4\ \mu\text{m}$ にすれば、X 線のエネルギーが 10keV において最大 26.1% の回折効率が得られ、エネルギーが 30keV に達しても 11% という振幅 ZP とほぼ等しい回折効率が得られる。[3]

図 3.3 に SPring-8 のビームライン BL13XU に設置されている高分解能マイクロ X 線回折装置の写真を示す。X 線は位相 ZP によってサブミクロンに集光される。通常、 $0.5 \times 0.5\ \mu\text{m}^2$ 程度のビームサイズが良く利用され、その場合のフラックスは $2.3 \times 10^8\ \text{photons/sec}$ である。適当な仮想光源を用いると、ビームサイズは 0.15 (水平方向) \times 0.25 (垂直方向) $\ \mu\text{m}^2$ まで小さくすることができる。利用実績のある X 線のエネルギーは $8\sim 15\ \text{keV}$ である。入射 X 線の発散角は、スリットの幅を調整することで、最小 $50\ \mu\text{rad}$ 程度となる。試料の回転には、全周回転で偏心が $0.5\ \mu\text{m}$ という高い精度を持つ精密回転ステージを鉛直軸で使用している。測定できる試料の最大サイズは横幅 $10\ \text{nm}$ 、縦幅 $20\ \text{nm}$ 程度、厚さ $5\ \text{nm}$ 程度である。試料上での X 線の照射位置は長焦点の顕微鏡で観察可能である。

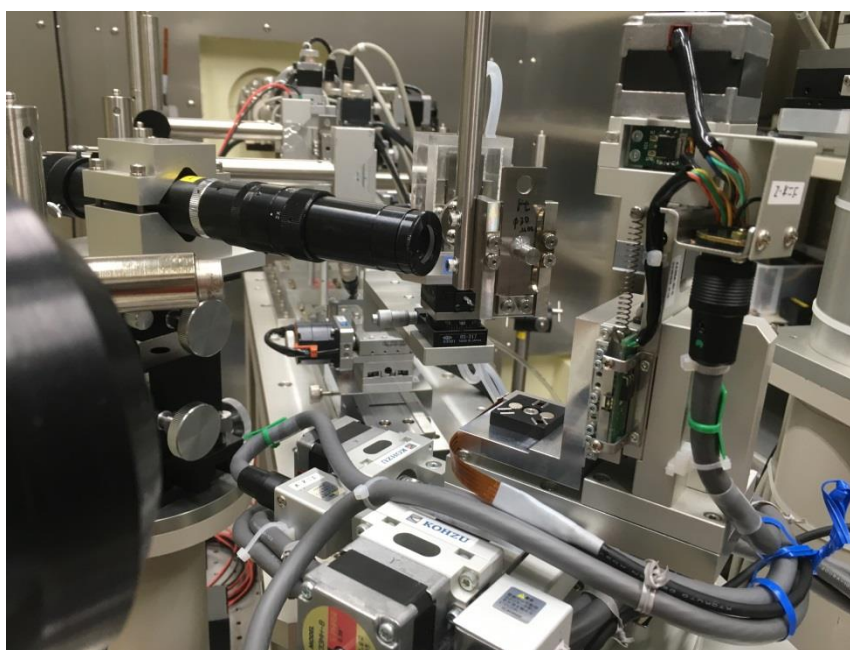


図 3.3 SPring-8 BL13XU におけるマイクロ X 線回折装置の写真

3.3 電子顕微鏡

電子顕微鏡とは、その名の通り、電子を用いて試料を観察する顕微鏡である。これに対し、一般に用いられる、光を用いる顕微鏡は、光学顕微鏡と呼ばれる。電子顕微鏡は、光学顕微鏡に比べ、高分解能の観察が可能であり、ナノスケールの試料の観察等によく用いられる。電子顕微鏡の始まりは、電子の波動性と磁界によるレンズ作用 (電子の収束、電子レンズ) を利用した、透過型電子顕微鏡である。これは光学顕微鏡の光を波長の短い電子で置き換えたもので、薄い試料を透過した(通り抜けた)電子線を蛍光面に衝突させ、その試料の拡大像を観察する。

3.3.1 走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)

本研究では、電子顕微鏡として、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)を用いて試料の観察を行った。走査型電子顕微鏡は主に、基板表面を観察し、成長された表面構造の変化やナノワイヤの直径・長さ、密度などを調べる目的で用いた。

走査型電子顕微鏡は、電子線を試料に照射し、対象物から放出される二次電子、反射電子、透過電子、X線、カソードルミネッセンス、内部起電力などを検出することで、対象物を観察する。図 3.4 に走査型電子顕微鏡の構成模式図を示す。電子銃で作られた電子線束を、電子レンズ(集束レンズ・対物レンズ)を用いて集束し(電子プローブと呼ぶ)、さらに偏向コイルで2次元的に試料表面を走査し、試料面から発生する2次電子検出器で集め、光電子増倍管で電子信号に変えて増幅し、その信号の分解能は0.5~4 nmである。

本研究においては、ナノワイヤの形成された密度が小さく、基板のへき開が困難な試料が多かったため、45°傾斜で観察を行っている。

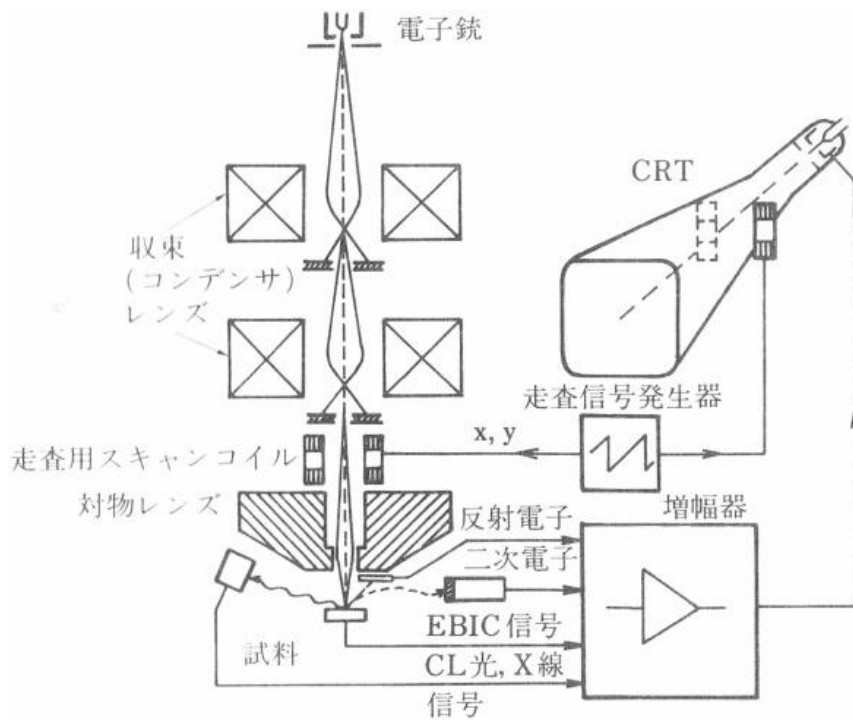


図 3.4 走査型電子顕微鏡の構成模式図 [4]

3.3.2 透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM)

TEM は、検鏡試料に電子線を透過させて像を得る顕微鏡である。図 3.5 に走査型電子顕微鏡の構成模式図を示す。まず、2 段の収束レンズにより試料上に照射される電子ビームの収束角やビームサイズを変えることができる。試料の後方に出た電子ビームは対物レンズ、中間レンズ、投影レンズなどのいくつかのレンズを経て、最終的に蛍光板上に映し出される。像の記録は、蛍光板の下部にセットされた電子顕微鏡専用フィルム上への直接露光により行われる[5]。

電子は原子と弾性散乱及び非弾性散乱すなわち電子の吸収によって強い相互作用を起こす。したがって、試料は非常に薄くならなければならない。本研究では、集束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)によって、試料を薄片化させて TEM 試料を作製し、構造特性の評価を行った。

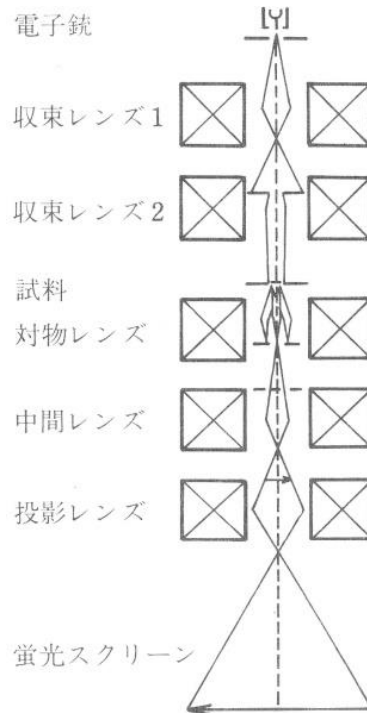


図 3.5 透過型電子顕微鏡の構成模式図 [4]

3.3.3 走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope : STEM)

上述のようなものが TEM であるのに対し、走査型透過電子顕微鏡 (STEM)は電子線を走査しながら試料を透過した電子線を検出して像を得る。特に、実験で用いた、高角度環状暗視野走査型透過顕微鏡(high-angle annular dark-field STEM : HAADF-STEM)と明視野走査型透過顕微鏡(bright-field STEM : BF-STEM)について述べる。

まず、HAADF-STEM とは 1980 年後半になって初めて格子縞や格子像の撮影に成功し、その後電子線の干渉性や輝度、収束性及および装置の安定性の向上によって高分解能電子顕微鏡(HRTEM)像と同等の空間分解能を得た。その結果、局所領域の原子構造の決定だけでなく、電子状態の同時測定までもが可能になった[6]。

BF-STEM は検出器の取り込み角度によって 2 種類の像が報告されている。BF 検出器の取り込み角度を小さくした場合の像は、近似的に相反定理によって HRTEM と同等と考えられる。一方、取り込み角度の大きい BF-STEM 像は HRTEM 像との相反定理は成立しない。これは、BF 検出器の取り込み角度を入射収束ディスクと同程度に広くとることで得られ、弾性散乱された強度の大部分を検出する[7]。

3.4 エネルギー分散型 X 線分析(EDS)

EDS(Energy dispersive X-ray spectrometry)は、電子プローブを試料表面に照射して発生した X 線を直接検出器(プリアンプ)で獲えるしくみで、各元素に対応した後、マルチチャンネルアナライザで電氣的にエネルギー選別を行い (パルス波高別に分ける)、そのエネルギーに対応した各チャンネルにその信号が蓄積されるとともに、CRT 上に逐次エネルギー蓄積量が表示される。EDS で検出可能な分析元素の範囲は、通常 Na₁₁~U₉₂ である。本研究では、SEM 及び STEM の測定とともに測定を行った。

第 3 章参考文献

- 1 P. Kidd, "XRD of gallium nitride and related compounds: strain, composition and layer thickness", Chapter 3, PANalytical, ISBN: 978-90-809086-7-3, 2013.
- 2 A. Krost, G. Bauer, J. Woitok. (1996) High Resolution X-Ray Diffraction. In: G. Bauer, W. Richter (eds) Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers. Springer, Berlin, 1996.
- 3 籠島 靖, Spring-8 2003 Summer School, 応用講座 3 資料.
- 4 阿東田隆編著. 半導体評価技術. 産業図書, 1999.
- 5 山崎貴司, 渡辺和人, STEM 像の解釈 (I)、顕微鏡 Vol.43, No.2、pp.126-129、2008
- 6 山崎貴司, 渡辺和人, STEM 像の解釈 (II)、顕微鏡 Vol.43, No.4、pp.278-282、2008
- 7 平野寛, 宮澤七郎, 「よくわかる電子顕微鏡技術」, 株式会社 朝倉書店, pp.230-232, 1992

第4章 GaAs / GaAsBi コアシェルナノワイヤヘテロ構造の歪み変形

4.1 序論

半導体ナノワイヤ (NW) は、ナノ構造の電子デバイスへの応用の可能性があり、大きな関心を集めている[1,2]。これらは、電荷キャリア、発光体、および導波路として広く期待されており、ナノエレクトロニクスおよびナノフォトニクスの将来の構成要素となる可能性がある[3-7]。III-V 族化合物半導体を NW に導入すると、電子バンド構造を動的に制御できる。近年のエピタキシャル成長技術をベースとして、所望の構成組成を有する混晶として、ヘテロ構造を備えた多層 NW を作製することができ、所望の機能を備えた材料特性の制御を可能にする。NW は、大きな表面对体積比により、III-V 族半導体と Si の格子定数と熱係数の間の大きな不一致を克服でき、III-V NW ベースのオプトエレクトロニクスデバイスを Si 技術に統合できる可能性がある[8,9]。これまでに例えば、近赤外線領域で、Si 上での III-V NW の動作を実証している。これらは、光ファイバー通信、太陽光発電、および医療診断において、それらが重要になる可能性を示した[10-15]。従来の GaAs を用いた光学デバイスは、非輻射オージェ再結合に起因する固有の損失に悩まされている。その中で、少量の Bi を導入すると、大きなスピン軌道分裂による非輻射オージェ関連の再結合を抑制するとともに、バンドギャップを大幅に減少させることが可能になる。したがって、希薄ビスマス混晶は、この問題を克服するための有望な材料となる[16-19]。他方、GaAs と GaAsBi の間の大きな格子不整合は、これらヘテロ構造成長を困難にする[20,21]。GaAsBi NW は、この成長の問題を回避できる可能性がある。薄膜と比較してナノワイヤヘテロ構造の臨界膜厚が大きいので、大きな格子不整合材料間の高品質コヒーレント成長が促進されることが期待できる[22]。現在、Bi 含有 GaAs ナノワイヤの成長に関する報告は非常に少ない[23]。成長、バンド構造、およびデバイス性能に影響を与える Bi の影響は興味深く、ナノワイヤ成長におけるこれらの解明は今後の発展に有用な知見となり得る[24-28]。本報告では、特に歪み状態に焦点を当て、Si (111) 基板上の希薄ビスマス GaAsBi / GaAs ヘテロ構造 NW の構造特性について検討する。

4.2 実験方法

試料は、リンをドーピングした n 型 Si (111) 基板上で Ga 自己触媒を使用した VLS 成長による分子線エピタキシーによって成長させた[23]。最初に、試料は 1×10^{-5} mbar の As₄ ビーム相当圧力下で 580°C に加熱した。

Ga フラックスは、GaAs (001) 上で 1.0 ml/s の平面成長速度になるように設定した。GaAs コアを 15 分間成長させて、縦方向のワイヤコア成長を開始した。次に、成長を 10 分間中断

し、基板温度を 550°C に下げて、Ga 触媒の結晶化を誘導した。これに続いて、横方向の成長が支配的になり、コアシェルナノワイヤの形成につながった。次に、Ga フラックスを 15 分間供給して、厚い GaAs シェルを形成した。

成長を再び中断させ、基板温度を 350°C まで低下させ、GaAsBi の成長を促進させた。次に、Ga および Bi フラックスを 15 分間供給して、GaAsBi を形成させた。Bi のビーム等価圧力は 6×10^{-8} mbar に調整した。このとき、ナノワイヤは、GaAsBi シェルに囲まれた GaAs コアを形成し、コアの直径とシェルの厚さはそれぞれ 90nm と 80nm になると予想した。また、GaAs (001) 基板に薄膜試料を NWs 試料と同時に成長させた。このとき、これらの基板をマウンティングブロック上に並べて配置した。得られた 250nm の GaAsBi 薄膜を X 線回折により調べたところ、GaAsBi 層の Bi 濃度は 1.3% と見積もられた。NW の構造特性は、JSM-7800F プライム装置 (JEOL、日本) を使用した電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) によって調べた。NW の微視的歪み状態は、SPring-8[29,30] の BL13XU でのマイクロビームシンクロトロン X 線回折によって分析した。X 線ビームは $240 \times 180 \text{ nm}^2$ のスポットサイズに集束させた。試料ステージは 50nm の間隔で制御され、それにより、30nm の歪み層を伴う 150nm の厚さのシリコンオン絶縁体における空間分解能が可能である。[29] XRD スキャンを実施し、GaAs (331) 反射まわりの逆格子空間マップを得た。スキャン角度は、Si 基板の Si (331) 回折ピーク位置を使用して校正した。これらは、同一の XRD 逆格子空間マップ測定の中で実施し、これにより、観察された回折ピークを同定した。

4.3 実験結果

図 4.1(a)–4.1(c) は、45°傾斜した GaAs / GaAsBi ナノワイヤ試料の SEM 画像を示している。ナノワイヤの形成は Si 基板上で観察している。ナノワイヤは、特異的な垂直配向を示している。その密度、長さ、および直径は統計的に評価した[31]。ワイヤの密度は $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であった。図 4.2 は、ナノワイヤの長さや直径の分布をプロットしたものである。その長さは 0.5 から 4 μm の間で変化した。ワイヤの直径は均一で、250 nm にピークがあり、半値全幅が 31nm のガウス分布に従った。ナノワイヤは、GaAs 関連の NW で一般的に観察されるものと同様、滑らかで鋭いファセットの {110} 側壁形態を示す[32,33]。ワイヤの断面は六角形で、ワイヤ全体にわたり上から下まで真っ直ぐな側壁である。さらに、Fig. 1(c) に示すように、NW の多くは先端は半球形を示した。これは、Bi 濃度が 2% の GaAsBi ナノワイヤに関する以前のレポートに見られるように、触媒 Ga が原因である可能性がある[23]。注目に値するのは、Bi を含む GaAs 関連ナノワイヤで観察された鋭いファセットの特徴がこれまでに得られたことがないということである。これまでも、GaAsBi ナノワイヤに関する報告はいくつかある[23,34]。本稿の図 4.1 に示されたナノワイヤとは対照的に、以前の報告では、たとえば図 4.3 に示されているように、GaAsBi ヘテロ構造ナノワイヤに関するもので、大きな表面変形(surface modulations)と粗面を備えている[23]。また、明確なファセット

や、制御構造を示さないナノワイヤ構造としては、Essouda らの報告がある[34]。我々は、おそらく歪み変形を誘発する値より小さい約1%でGaAsBiシェル層を適切に制御したため、滑らかな表面形態を有する GaAs/GaAsBi ナノワイヤを得ることができた。したがって、報告したワイヤは、特定の長さ、直径、および鋭いファセットを有する GaAsBi ナノワイヤを 進歩させたもので、将来のアプリケーションに有望である。

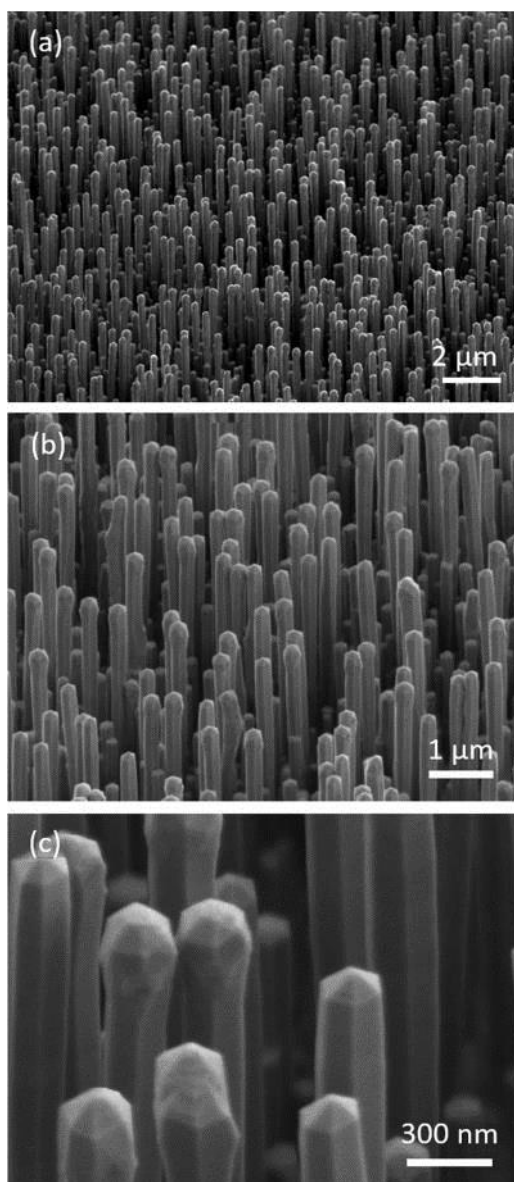


図 4.1 (a) 45°傾斜した GaAs / GaAsBi ナノワイヤの SEM 画像、(b) 個々のナノワイヤを観察するための拡大画像、および (c) NW の先端周辺の画像。

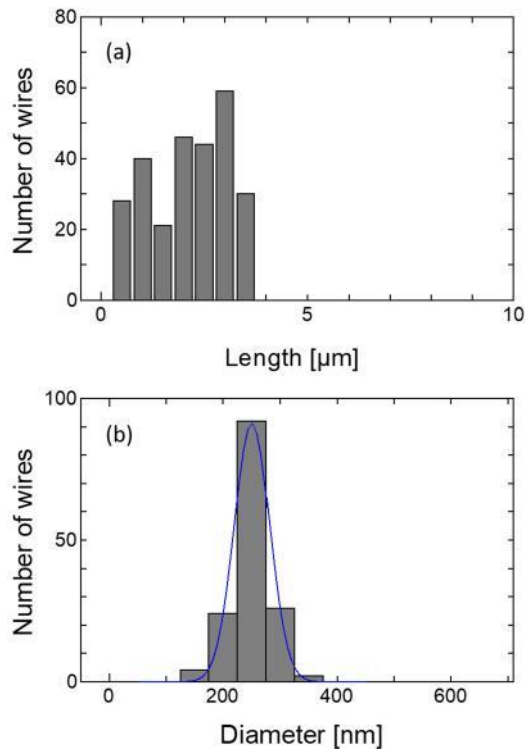


図 4.2 GaAs / GaAsBi ナノワイヤの (a) 長さ と (b) 直径の分布。

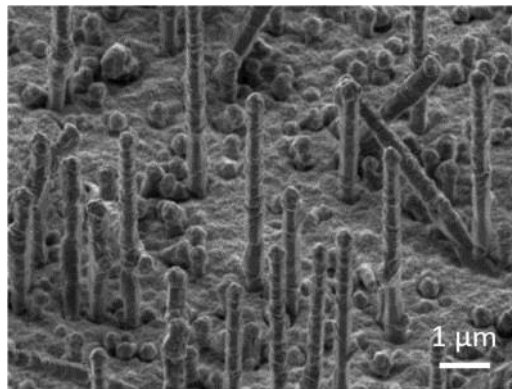


図 4.3 (a) 以前に報告した、Bi 濃度が 2% を超える 45° 傾斜 GaAs / GaAsBi / GaAs ナノワイヤの SEM 画像。Bi の導入により引き起こされた歪み変形により、特徴的な表面変調が観察された。

図 4.4 は、GaAs / GaAsBi コアシェルヘテロ構造ナノワイヤのマイクロビーム XRD 測定の結果を示している。この (422) 反射の逆格子空間マップは、図示されたビームスポット 1、2、および 3 について得られ、得られた回折強度が主に GaAs コアまたは GaAsBi シェルに由来したものであることを明らかにしている。スポット 1 の信号には、主に GaAs コアからの情報が含まれているはずであり、またいくつかのピークからなる水平方向に細長い強度

が観察された。最も強い強度は、 $q_{\perp}=7.141$ および $q_{\parallel}=2.890$ で観察された。スポット 1 のマップでは、 $q_{\perp}=7.141$ の線に沿って、 $q_{\parallel}=2.885$ の弱いピークと、 $q_{\parallel}=2.84$ の弱い強度も観察された。

$q_{\parallel}=2.895$ のピークの起源は、GaAs コアと GaAsBi シェルの間の薄いフィルムの干渉に関連していると考えられる。一方、GaAsBi シェルに由来する情報を含むはずのスポット 2 と 3 は、異なるピーク位置に単一のピークを示した。スポット 2 は、 $q_{\perp}=7.141$ および $q_{\parallel}=2.885$ にピークを示し、また、スポット 3 も、 $q_{\perp}=7.141$ および $q_{\parallel}=2.884$ に単一のピークを示した。これらのピークは、ピーク位置が $q_{\perp}=7.141$ で同じであった。GaAs は GaAsBi よりも格子定数が小さいため、スポット 1 の $q_{\parallel}=2.895$ の強いピークは GaAs に関連していると考えられる。したがって、スポット 2 および 3 の測定値の $q_{\parallel}=2.885$ および 2.884 の強いピークは、それぞれ GaAsBi に由来すると見なされる。これら 3 つのスポット間のピーク位置を比較すると、スポット 1 のマップの $q_{\perp}=7.141$ および $q_{\parallel}=2.884$ の周りには弱い強度は、おそらく GaAsBi シェルに由来する。これは、X 線ビームは周囲の GaAsBi シェルとともに GaAs コアを通過するためである。

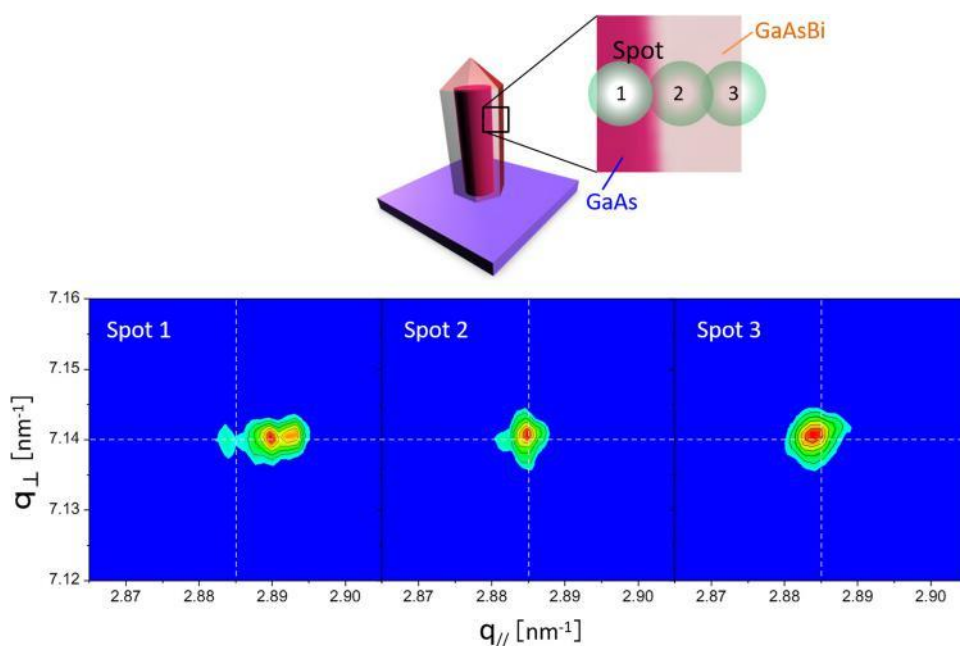


図 4.4 マイクロビーム XRD 測定の結果。上図は測定条件の概略図であり、GaAs コアと GaAsBi シェルの間の界面での 3 つの測定位置を示す。下図は、個々の測定スポットで得られた逆格子空間マップの結果である。暖色はより強い強度を示す。 q_{\perp} と q_{\parallel} は、それぞれ基板表面に垂直および平行な逆格子を表す。破線は各マップの目安であり、 $q_{\perp}=7.14$ および $q_{\parallel}=2.885$ の値を示す。

図 4.5 は、各測定スポットのピーク位置から推定される格子定数を示している。我々の GaAs

ナノワイヤは主に閃亜鉛鉱型のポリタイプ構造を含み、ウルツ鉱相の体積は一般に極わずかなので、回折ピークは閃亜鉛鉱構造に由来すると推測した。35,36 垂直格子定数 a_{\perp} は、測定された3つのスポットすべて、つまり GaAs の層と GaAsBi シェルの間に対して 5.658\AA でほとんど同じである。一方、 a_{\parallel} は、測定されたスポット間で異なる値を示し、スポット 1、2、および 3 でそれぞれ 5.651 、 5.660 、および 5.661\AA であった。 5.653\AA の GaAs の歪みのない格子定数と比較して、GaAs コアの横格子定は引張歪みが掛かった状態ににあった。スポット 2 と 3 から得られた GaAsBi シェルの格子定数は、基板表面に平行と垂直の両方で 5.660\AA とほぼ同じ値を示し、GaAsBi シェルに歪みがないことを示唆している。GaAs 基板上でコヒーレントに成長させたときに GaAsBi の格子定数が 5.660\AA であると仮定すると、伸長した格子定数は 5.666\AA になる。[37,38] ここから、GaAsBi シェルの Bi 濃度は 1.3% であることが示唆され、[25] これは GaAs 基板上に同時に成長させた GaAsBi 薄膜で得られた値と一致している。これは、筆者の測定条件とその後の議論の妥当性を示している。[31] これらの得られた結果に基づいて、調べたナノワイヤ試料の歪み状態を図 4.6 に模式的に示す。シェル層 GaAsBi はほとんど歪みがなく、これはおそらく GaAs コアと比較して GaAsBi 層の表面積と体積が大きいためである。一方、GaAsBi シェルの成長後、GaAs コアは GaAsBi シェルとの垂直方向にコヒーレントな格子状態を維持するために歪んでいる可能性がある。その場合、基板材料上でエピタキシャル層が成長する薄膜とは対照的に、最初に存在していた GaAs コアは、後で形成される GaAs シェルによって歪む。コヒーレント条件は、垂直格子定数に対して保持され、これは、基板表面に平行な格子に対してのみコヒーレント条件が保持される薄膜と垂直・水平方向が異なるナノワイヤ特有の現象と考えられる [37]。

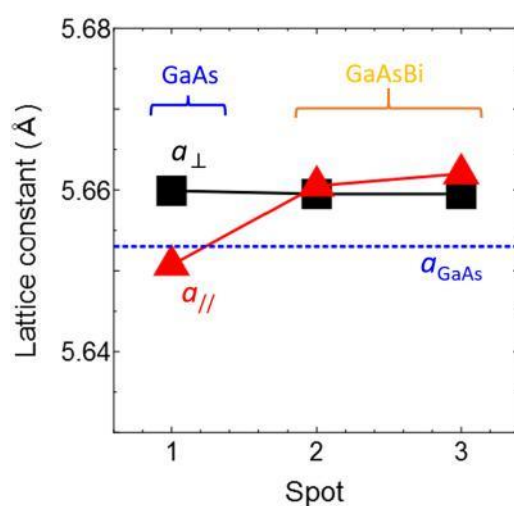


図 4.5 図 4.4 に示すスポットでの XRD 測定から得られた格子定数の比較。 a_{\perp} と a_{\parallel} は、それぞれ基板表面に垂直な格子定数と平行な格子定数を示す。 破線は、 5.653\AA の歪みのない GaAs 格子定数を示す。

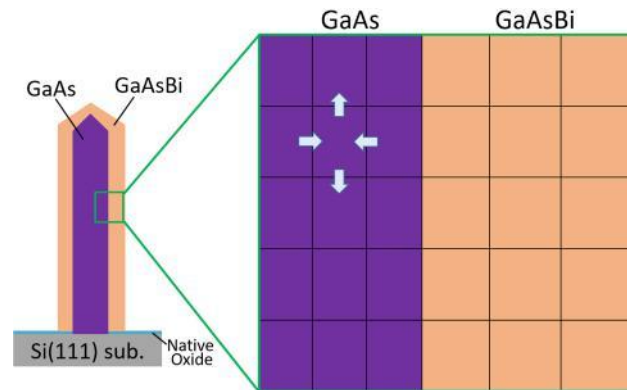


図 4.6 GaAs / GaAsBi コアシェルナノワイヤの歪み状態の概略図。

4.4 まとめ

Si (111) 基板上の鋭いファセットの GaAs / GaAsBi コアシェルヘテロ構造ナノワイヤの成長と歪み変形を報告した。試料は、マイクロビームシンクロトロン X 線回折で分析し、GaAs / GaAsBi ヘテロ界面での局所的な歪み状態が解明された。GaAsBi では、その垂直および横方向の格子面に対して同一の格子定数を示した。GaAsBi の格子定数から、Bi 濃度は約 1.3% であると決定した。対照的に、GaAs コアは二軸歪み変形を示し、GaAsBi シェルと同じ伸長した垂直格子定数を示した。これらの層は、ナノワイヤの側壁でコヒーレントに成長し、これらの構成層間で同一の垂直格子定数を維持している。

第 4 章参考文献

- 1 M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, and C. M. Lieber, *Nature* 415, 617 (2002).
- 2 *Novel Compound Semiconductor Nanowires: Materials, Devices, and Applications*, edited by F. Ishikawa and I. A. Buyanova (Pan Stanford Publishing, Singapore, 2017).
- 3 C. Thelander, P. Agarwal, S. Brongersma, J. Eymery, L. Feiner, A. Forchel, M. Scheffler, W. Riess, B. Ohlsson, U. Gosele, and L. Samuelson, *Mater. Today* 9, 28 (2006).
- 4 D. Dillen, K. Kim, E. S. Liu, and E. Tutuc, *Nat. Nanotech.* 9, 116 (2014).
- 5 J. Yao, H. Yan, and C. M. Lieber, *Nat. Nanotech.* 8, 329 (2013).

- 6 K. Tomioka, M. Yoshimura, and T. Fukui, *Nature* 488, 189 (2012).
- 7 R. Chen, T. T. D. Tran, K. W. Ng, W. S. Ko, L. C. Chuang, F. G. Sedgwick, and C. Chang-Hasnain, *Nat. Photonics* 5, 170 (2011).
- 8 T. Martensson, C. P. T. Svensson, B. A. Wascaser, M. W. Larsson, W. Seifert, K. Deppert, A. Gustafsson, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson, *Nano Lett.* 4, 1987 (2004).
- 9 S. D. Hersee, X. Sun, and X. Wang, *Nano Lett.* 6, 1808 (2006).
- 10 A. J. Mieszawska, R. Jalilian, G. U. Sumanasekera, and F. P. Zamborini, *Small* 3, 722 (2007).
- 11 P. Yang, R. Yan, and M. Fardy, *Nano Lett.* 10, 1529 (2010).
- 12 T. Ozel, G. R. Bourret, A. L. Schmucker, K. A. Brown, and C. A. Mirkin, *Adv. Mater.* 25, 4515 (2013).
- 13 X. Xia, J. Tu, Y. Zhang, X. Wang, C. Gu, X. Bing Zhao, and H. J. Fan, *ACS Nano* 6, 5531 (2012).
- 14 A. Gomathi, S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, *Adv. Mater.* 17, 2757 (2005).
- 15 A. Kolmakov and M. Moskovits, *Annu. Rev. Mater. Res.* 34, 151 (2004).
- 16 S. Francoeur, M. J. Seong, A. Mascarenhas, S. Tixier, M. Adamcyk, and T. Tiedje, *Appl. Phys. Lett.* 82, 3874 (2003).
- 17 M. Yoshimoto, S. Murata, A. Chayahara, Y. Horino, J. Saraie, and K. Oe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, L1235 (2003).
- 18 B. Fluegel, S. Francoeur, A. Mascarenhas, S. Tixier, E. C. Young, and T. Tiedje, *Phys. Rev. Lett.* 97, 067205 (2006).
- 19 R. Kudrawiec, J. Kopaczek, M. P. Polak, P. Scharoch, M. Gladysiewicz, J. Misiewicz, R. D.

- Richards, F. Bastiman, and J. P. R. David, *J. Appl. Phys.* 116, 233508 (2014).
- 20 F. Bastiman, A. R. B. Mohmada, J. S. Ng, J. P. R. David, and S. J. Sweeney, *J. Cryst. Growth* 338, 57 (2012).
- 21 A. J. Ptak, R. France, D. A. Beaton, K. Alberi, J. S. Mascarenhas, and C.-S. Jiang, *J. Cryst. Growth* 338, 107 (2012).
- 22 E. Ertekin, P. A. Greaney, D. C. Chrzan, and T. D. Sands, *J. Appl. Phys.* 97, 114325 (2005).
- 23 F. Ishikawa, Y. Akamatsu, K. Watanabe, F. Uesugi, S. Asahina, U. Jahn, and S. Shimomura, *Nano Lett.* 15, 7265 (2015).
- 24 S. Tixier, M. Adamcyk, T. Tiedje, S. Francoeur, A. Mascarenhas, P. Wei, and F. Schiettekatte, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2245 (2003).
- 25 Y. Takehara, M. Yoshimoto, W. Huang, J. Saraie, K. Oe, A. Chayahara, and Y. Horino, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, 67 (2006).
- 26 J. Hwang and J. D. Phillips, *Phys. Rev. B* 83, 195327 (2011).
- 27 J. Puustinen, M. Wu, E. Luna, A. Schramm, P. Laukkanen, M. Laitinen, T. Sajavaara, and M. Guina, *J. Appl. Phys.* 114, 243504 (2013).
- 28 R. D. Richards, A. Mellor, F. Haruna, J. S. Cheong, N. P. Hylton, T. Wilson, T. Thomas, J. S. Roberts, N. J. Ekins-Daukes, and J. P. R. David, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 172, 238 (2017).
- 29 Y. Imai, S. Kimura, D. Kosemura, and A. Ogura, *J. Phys. Conf. Ser.* 502, 012026 (2014).
- 30 T. Shimura, T. Inoue, D. Shimokawa, T. Hosoi, Y. Imai, O. Sakata, S. Kimura, and H. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 010112 (2011).
- 31 Y. Araki, M. Yamaguchi, and F. Ishikawa, *Nanotechnology* 24, 065601 (2013).
- 32 E. Dimakis, U. Jahn, M. Ramsteiner, A. Tahraoui, J. Grandal, X. Kong, O. Marquardt, A.

Trampert, H. Riechert, and L. Geelhaar, *Nano Lett.* 14, 2604 (2014).

33 M. C. Plante and R. R. LaPierre, *Nanotechnology* 19, 495603 (2008).

34 Y. Essouda, H. Fitouri, R. Boussaha, N. Elayech, A. Rebey, and B. ElJani, *Mater. Lett.* 152, 298 (2015).

35 M. Yukimune, R. Fujiwara, T. Mita, N. Tsuda, J. Natsui, Y. Shimizu, M. Jansson, R. Balagula, W. M. Chen, I. A. Buyanova, and F. Ishikawa, *Nanotechnology* 30, 244002 (2019).

36 U. Jahn, J. Lähnemann, C. Pfüller, O. Brandt, S. Breuer, B. Jenichen, M. Ramsteiner, L. Geelhaar, and H. Riechert, *Phys. Rev. B* 85, 045323 (2012).

37 A. Krost, G. Bauer, and J. Woitok, in *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*, edited by G. Bauer and W. Richter (Springer, Berlin, 1995), Chap. 6, p. 287.

38 Parameter was used from I. Vurgaftman and J. R. Meyer *J. Appl. Phys.* 94 3675 (2003), assuming elastic constants the same with GaAs.

第 5 章 GaAs / GaAsBi コアシェルナノワイヤにおける Bi 誘起ナノ構造形成

5.1 序論

III-V 族半導体ナノワイヤ (NW) の研究は、ナノ構造の電子デバイス、フォトニックデバイス、および量子デバイスへの応用の可能性から、ここ数十年で大きな関心を集めている [1-3]。エピタキシャルヘテロ構造の導入は、キャリア輸送および電子特性の制御を容易にするため、優れた電子的および光学的機能を備えた Si と III-V 族半導体を統合したデバイスを実現すると期待される [4-9]。枝状または樹枝状の NW は、構造を複雑化させ、結果として得られる構造的機能を強化する。つまり、高次元構造や、NW 間の相互接続を実現できる [10-15]。これらは、ナノスケールの量子、フォトニック、電子、エネルギー変換、および生物学的デバイスへ実現の可能性も示す [2,16-21]。枝状 NW を合成するために、従来、金属触媒ナノ粒子、最も一般的には Au が、分岐成長のための核形成触媒として使用された [10,13,22-24]。最近、自己触媒 Ga 液滴を使用した分岐 III-V 族 GaAs NW の歪み駆動気相液相固相 (VLS) 成長が報告されてきている [12,17]。ただし、近赤外領域で動作するレーザーや光増幅器など、III-V 族 GaAs を用いた光デバイスは、オージェ再結合による本質的損失 (intrinsic loss) の影響を受ける。これを回避するために、最近、希薄ビスマス GaAsBi 混晶の使用が注目を集めている。これは、Bi を導入し、重い正孔帯とスプリットオフ帯間の価電子帯のエネルギー準位の分裂を拡大するものである [25-29]。筆者は最近、分子線エピタキシーを使用して、Si 上で GaAs / GaAsBi ヘテロ構造の NW を得た [3,30,31]。Bi 濃度が 2% の GaAsBi NW は、特定の構造的特徴を示し、波形の粗い表面を持っている [30]。これはおそらく、GaAs と GaAsBi 混晶の間の大きな格子不整合とその結果生じる歪みの蓄積によって引き起こされたものである [32-36]。また、Bi は表面サーファクタントとして機能して表面エネルギーを制御し、ナノ構造形成を引き起こす [37]。したがって、希薄ビスマス GaAsBi 混晶をナノワイヤに組み込むことは、バンドエンジニアリングや、GaAs でのオージェ再結合に起因した本質的に損失を低減することから、高性能ナノスケール光デバイスの開発が期待できる。しかしながら、GaAsBi 混晶の成長に対する Bi の導入の影響は、包括的に理解されているとは言えない。本報告では、Bi によって引き起こされる構造変形に焦点を当てて、Si (111) 基板上の GaAs / GaAsBi コアシェル多層 NW の特徴と成長メカニズムを調べた。

5.2 実験方法

試料は、リンをドーピングした n 型 Si (111) 基板上で構成元素 Ga 誘起 VLS 結晶成長法を使用し、分子線エピタキシーによって成長させた[38,39]。試料は、 1.0×10^{-5} mbar の As_4 ビーム当量圧力 (BEP) で $580^\circ C$ に加熱した。Ga 供給は、GaAs (001) 上で 1.0 ML/s の平面成長速度が得られるように設定し、V 族 As に富む成長条件を提供した。まず、GaAs コアを 15 分間成長させた後、成長を 10 分間中断し、基板温度を $550^\circ C$ に下げて Ga 触媒を結晶化させた。触媒の結晶化後は、横方向の成長が支配的になり、コアシェル型の NW が生成すると予想した。次に、Ga フラックスを 15 分間供給して GaAs シェルを形成させ、基板温度を $350^\circ C$ にさらに下げ、成長の中断を導入した。これは、その後の GaAsBi の成長のためのものである。そして、Ga と Bi のフラックスを公称 15 分間供給して、GaAsBi シェルを形成させた。その結果、NW は GaAsBi シェル層に囲まれた GaAs コアで構成されると予想した。GaAs コアと GaAsBi シェルの幅はそれぞれ 100nm と 80nm であると予想した。GaAsBi シェルの成長中に Bi フラックスを変化させることにより、2 つの試料群を準備した。 As_4 の BEP は成長中 1.0×10^{-5} mbar に保たれたが、一方の試料群は 6×10^{-8} mbar に調整された Bi BEP で成長させ、もう一方の試料群は 5.4×10^{-7} mbar の Bi BEP で成長させた。他のすべての成長条件は、試料間で同一にした。最後の試料では、GaAs / GaAsBi コア-シェル構造の成長後 (5.4×10^{-7} mbar の Bi BEP で成長させた試料と同じ成長条件を使用)、成長を中断することなく、最も外側の GaAs シェルを 15 分間成長させて、GaAs / GaAsBi / GaAs コア-マルチシェル構造を形成した。その構造を成長した後、基板温度を As_4 圧力下で $300^\circ C$ に達するまで下げた。続いて、 As 圧力を停止し、基板温度が $100^\circ C$ 以下に下がった後、試料を取り出した。特記することとして、筆者は同時に、成長基板ホルダーに並べて配置した GaAs (001) 基板上で GaAsBi 薄膜を成長させた。X 線回折での特性評価によると、 6×10^{-8} mbar の Bi BEP で成長させた GaAsBi 薄膜の Bi 濃度は 1.3% であった [31]。 5.4×10^{-7} mbar の Bi BEP で成長させた他の薄膜の Bi 濃度は 4.5% で、表面に Bi 液滴が存在していた。ただし、予備実験では、これらの NW 試料で、 6×10^{-8} および 5.4×10^{-7} mbar の Bi BEP で成長させた試料の GaAsBi シェルにはそれぞれ 1.3% および約 2% の Bi が含まれていた。[30,31]。Bi の取り込みは、成長面、温度、加圧などの複数のパラメータに依存するため、モノリシックに制御することはできない[25-29]。

したがって、本稿では、成長条件、微視的特性、構造、および格子面の影響に焦点を当てることにより、NW への Bi の取り込みを調べた。NW は、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を備えた走査型電子顕微鏡法 (SEM、JSM-7610F、JEOL、日本) によって調べた。また、集束イオンビーム処理 (Helios660、FEI、USA) で軸方向および半径方向にスライスした、単一 NW 試料の断面を走査透過電子顕微鏡 (STEM) で調べた。STEM 測定は、 100 mm^2 シリコンドリフト検出器 (JED-2300、JEOL) を用いた EDS を装備し、200 kV で動作する TEM システム (JEM-ARM200F Dual-X、JEOL、日本) で実施した。STEM

画像は、明視野 (BF) モードと高角度環状暗視野 (HAADF) モードの両方で撮像し、また高速フーリエ変換 (FFT) 回折パターンを分析した。

5.3 実験結果

図 5.1(a,b)は、 6×10^{-8} mbar の Bi BEP で成長させた GaAs / GaAsBi コアシェル NW の 45° 傾斜 SEM 画像を示す。基板からほぼ垂直に成長している整列した NW の明確な形成を観察できる。ナノワイヤの数密度は $2 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ である。NW の長さは通常 $1 \sim 4 \mu\text{m}$ で、ナノワイヤの直径の分布はガウス分布に従い、ピークは 250 nm、半値全幅は 6nm^2 である [38,39]。NW は、図 5.1(c)の平面 SEM 画像に示されているように、五角形の断面からなるはっきりとファセットした (sharp-faceted) 側壁を持っている [30]。膨潤した NW の先端は、制御されたシェル層形成の前に導入された、成長中断中の Ga 触媒の結晶化に起因する [38,39]。

図 5.1(d,e)は、 5.4×10^{-7} mbar の Bi BEP で成長させた GaAs / GaAsBi コアシェル NW の 45° 傾斜 SEM 画像を示し、図 5.1(f)は、NW の平面 SEM 画像を示す。 6×10^{-8} mbar の Bi BEP で成長させた NW (図 5.1(a-c)) とは対照的に、 5.4×10^{-7} mbar の Bi BEP で成長させた NW (図 5.1(d-f)) は、大きく異なる表面形態を示し、具体的には、ムラのある表面と枝を持っている。ナノワイヤ枝の先端は丸い半球であり、枝の形成を誘発した触媒に関連している [12]。また、幹の粗い表面とは対照的に、NW の枝は滑らかな表面を示す。ナノワイヤの幹の長さは $1 \sim 6 \mu\text{m}$ の間で変化し、ムラのある NW の幹の幅の統計的分布はかなり広く、385 nm で、半値全幅は 144nm である。ナノワイヤ枝の長さを決定することは困難であった。ただし、滑らかな表面の枝のため、直径を見積もることができ、ガウス分布のピークは 192nm で、半値全幅は 84nm である [38]。図 5.1(e)に示す NW は、鋭いエッジのナノワイヤの側壁から核形成する場合もある分岐を示している。図 5.1(f)の NW の平面 SEM 画像に見られるように、分岐の成長は幹の結晶面で決定され、六角形に放射した構造になる。枝は $\langle 112 \rangle$ 方向を向いている。これについては、TEM に関する次の説明で詳しく議論する。ナノワイヤは、頂点、つまり隣接する $\{110\}$ 側面間の頂点から発生している [30,40]。これらの結果は、Zha et al らが報告している方位角 $\{111\}$ 関連の平面から突き出ている一般的に観察される枝とは異なる [12]。ここで、NW 表面の Ga 液滴によって誘発される分岐核形成は、応力解放される幹の頂点で有利に働く。

図 5.1(g,h)は、 5.4×10^{-7} mbar の Bi BEP で成長させた GaAs / GaAsBi / GaAs コア-マルチシェル NW の 45° 傾斜 SEM 画像を示す。図 5.1 (i) は NW の平面 SEM 画像で、ナノワイヤの数密度は $4 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ である。NW の長さは通常 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ で、線径の分布はガウス分布に従い、ピークは 389 nm、半値全幅は 73 nm である。シェル層の成長時間がより長いため、NW は厚くなっている。38,39NW の表面と先端は波打っている。中間の GaAsBi 層が図 5.1 (d-f) に示すナノワイヤと同一になるまで成長させても、分岐は観察されない。な

お、ここでは、Ga フラックスを供給することによってその後の GaAs 最外殻成長が達成されている。したがって、これらの形態を比較することで、枝の形成に関する重要な情報が得られる。特記することとして、GaAsBi 層が薄いことを除いて、ほぼ同じ成長条件で成長した GaAs / GaAsBi / GaAs コア-マルチシェル NW の特性的表面形態において同様の特徴が観察されている[30]。これらの NW のこれらの再現可能な構造変形の分析は、この材料システムの成長メカニズムの一般的な理解を提供するはずである。

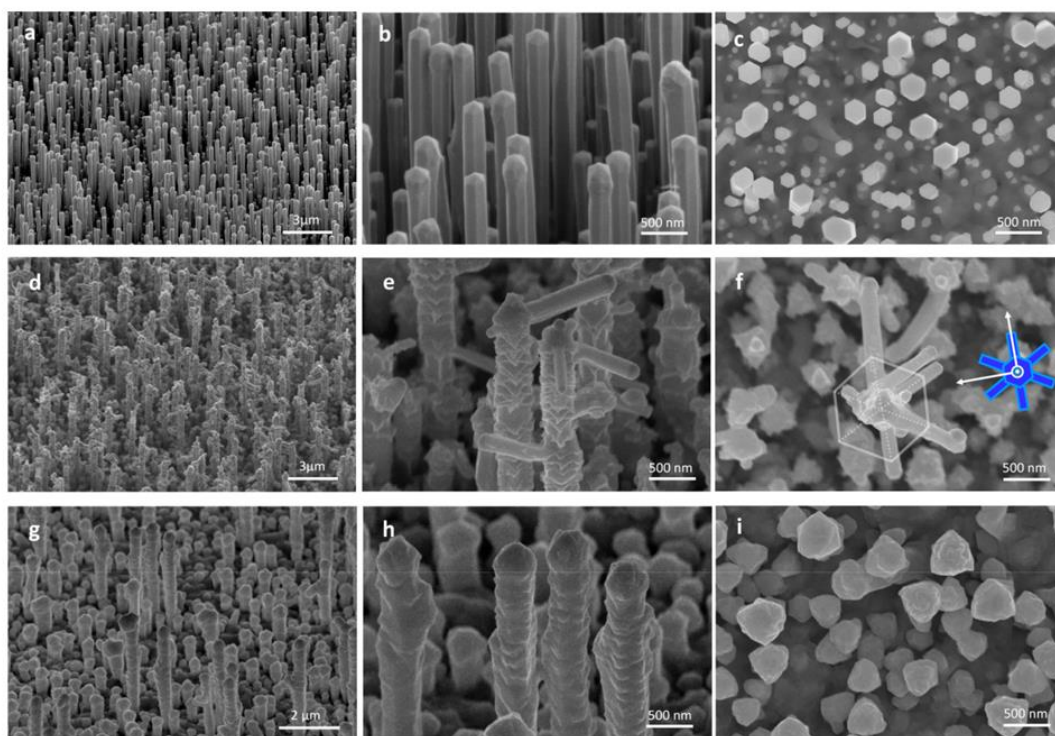


図 5.1 (a, b) 6×10^{-8} mbar の Bi BEP で成長させた GaAs / GaAsBi コアシェル NW の 45° 傾斜 SEM 画像。(b) の高倍率画像は NW の先端を示す。(c) 平面 SEM 画像。(d, e) 5.4×10^{-7} mbar の Bi BEP で成長させた GaAs / GaAsBi コアシェル NW の 45° 傾斜 SEM 画像。(e) の高倍率画像は、NW の先端を示し、(f) の平面画像は、NW の五角形構造を示す。青いオーバーレイの概略図は、幹と枝の配置と方向を示す。枝は頂点から成長している。(g) GaAsBi シェルで 5.4×10^{-7} mbar の Bi BEP で成長させた GaAs / GaAsBi / GaAs コア-マルチシェル NW の 45° 傾斜 SEM 画像と NW 先端を示す高倍率画像。(i) NW の平面 SEM 画像。

図 5.2(a)–(h)は、典型的な枝状 NW である、 5.4×10^{-7} mbar の Bi BEP で成長させた GaAs/GaAsBi コアシェル NW の SEM 画像と EDS マップを示している。図 5.2 (b-d) に見られるように、主幹は Ga および As の含有量が高く、Bi の強度は弱い。この幹は GaAsBi からなる NW であり、予備的研究から予想された 2~3% の Bi 濃度ともよく一致する[30]。ナノワイヤ枝も同様に高い Ga および As 含有量および低い Bi 含有量を示す。したがって、

この結果は、ナノワイヤ枝が GaAsBi で構成されていることを示唆している。幹の凸凹の表面とは対照的に、枝の滑らかな表面を考慮すると、幹と枝の歪みは大幅に異なるはずである。先端の半球形の形態は、主幹と枝の両方で観察される。図 5.2 (d, f, h) の Bi 元素マッピング画像に明確に示されているように、半球は Bi に由来する。図 5.2 (b) に示すように、先端に Ga が観察されないことは注目に値する。Zha et al らによる以前の報告では、Ga 液滴が枝の VLS 成長の触媒として機能している [12]。表面が凸凹になっている NW の Bi BEP (5.4×10^{-7} mbar) が、表面形態が滑らかな NW の Bi BEP (6×10^{-8} mbar、図 5.1 (a, b) 参照) よりもはるかに大きいことを考慮すると、予想される Bi 濃度比でも同様のことが言えるが (凸凹の表面を持つ NW の場合は 2~3%、滑らかな表面の NW の場合は 1.3%) [30,31]、照射された Bi の 70%以上は GaAsBi 層に組み込まれていない。つまり、成長の表面で、過剰な金属 Bi が生じている。おそらく、過剰な Bi はまた、GaAs (001) 基板に見られる液滴を表面に形成する。この Bi は、枝状 NW 試料を成長させる時に同時に堆積したものである。滑らかな GaAs (001) 薄膜上に形成される液滴は、おそらく NW に接する Si (111) 基板の液滴よりも拡散長が長く、そこでは、液滴の合体が促進されると思われる。したがって、GaAs (001) 膜上の液滴は、NW と接する Si (111) 基板の液滴と比較して、直径が大きく、密度は低いと思われる。さらに、成長後の As 過圧下での冷却手順により、表面の液滴の特徴が変化する可能性がある。ただし、言うまでもなく、同一条件下で成長させた GaAs (001) 基板の表面液滴は、NW の成長の表面に関する貴重な情報を提供する。液滴は主に Bi から構成されており、また、Bi 液滴の存在は、NW の枝の形成を促進する可能性が非常に高い。さらに、Bi 液滴と付加的な Ga および As 加圧は、特徴的な過飽和を誘発し、針状のナノ結晶の形成をもたらす。このような現象は、図 5.1(d-f) に示す枝状 NW で観察される凸凹の表面に関連している可能性がある。

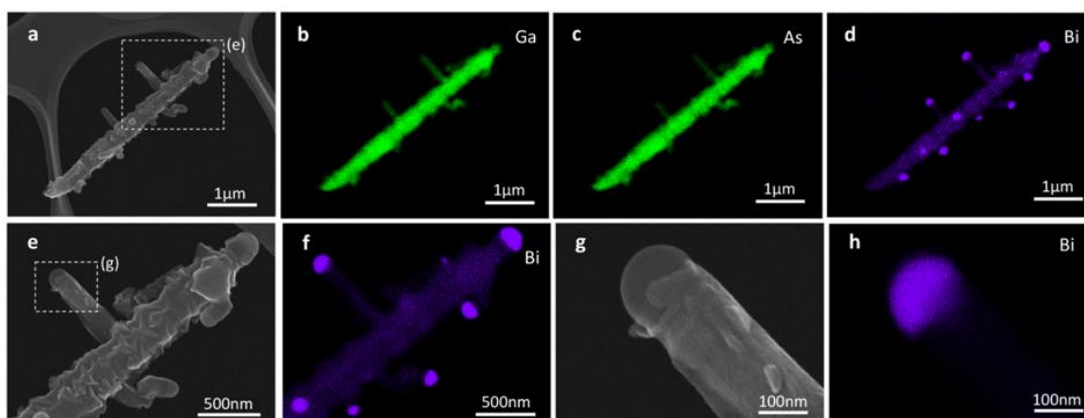


図 5.2 (a) 単一分岐 GaAs/GaAsBi NW の SEM 画像と、(b-d) Ga、As、および Bi のそれぞれの元素の EDS マッピング。NW 先端は画像の右上にある。(e) (a) で破線の長方形で示された領域である NW 先端の SEM 画像、(f) 対応する Bi 元素マッピング。(g, h) (e)

で破線の四角形で示された領域の高倍率 SEM 画像と Bi 元素マッピング。

図 5.3(a-h)は、枝状 GaAs / GaAsBi コアシェル NW の軸方向断面 BF-STEM、HAADF-STEM、EDS 画像、および FFT 回折パターンを示している。測定は[111]方向から行なった。図 5.3 (a) は、枝状 NW の BF-STEM 画像を示している。枝は NW の幹から核形成される。FFT 電子線回折パターンでも、枝の中心と幹では、同一の結晶方位を示している。したがって、このナノワイヤは幹からエピタキシャル成長していると結論付けできる。図 5.3 (b-e) は、HAADF-STEM 画像と、Ga、As、Bi の EDS 元素マッピングをそれぞれ示している。NW は主に GaAs で構成されており、幹と枝の両方に少量の Bi が含まれている。図 5.2 にも見られるように、NW の先端に Bi のクラスターがある。HAADF 画像は、Z コントラスト画像に基づいて元素分布に関する情報を提供する。これは、原子番号が大きい元素ほど明るいコントラストを示す。図 5.3 (b) の HAADF 画像の明るいコントラストは、図 5.3 (e) の Bi 強度に対応している。図 5.3 (f-h) は、高倍率の BF-STEM および HAADF-STEM 画像と、幹の Bi の EDS 元素マッピングを個別に示している。NW 幹の内部には、六角形の頂点を示す GaAs コアが観察される。図 5.3 (a) に示す FFT 回折パターンを見ると、頂点は隣接する{110}側面間で $\langle 112 \rangle$ の方向である。FFT パターンから得られた格子距離は、ナノワイヤの幹の中心での (220) および (022) 回折でそれぞれ 0.194 および 0.201 nm であり、これらは標準の GaAs 格子定数に近い。一方、枝の中心で測定された同一の格子定数は、(220) と (022) の回折でそれぞれ 0.213nm と 0.204nm である。これは、ナノワイヤの枝の中心にある GaAsBi が、Bi の導入によって変形していることを示し、ナノワイヤの幹の中心における NW コアの GaAs よりも大きな格子定数を持つ。分岐は $\langle 112 \rangle$ へ向けて、GaAs コアの頂点から始まっている[30,40]。外シェルの構造は、特徴的な六芒星の構造を持っている。これは、おそらく最外シェルの頂点の Bi の存在によって引き起こされている。図 5.3 (f) の暗いコントラストにより、高密度の積層欠陥が観察され、これは、Bi の蓄積によって引き起こされている可能性がある。このことは、図 5.3 (g) の明るいコントラストと図 5.3 (h) に示す Bi 元素マッピングによって確認できる。図 5.3 (f) の BF-STEM 画像の暗いコントラストからわかるように、分岐のない頂点の外シェルには多くの積層欠陥がある。一方、それから突き出ている枝の頂点では、積層欠陥ははるかに少なく、枝の形成が結晶性欠陥の形成を抑制することを示唆している。図 5.3 (f-h) の BF-STEM および HAADF-STEM 画像と Bi 元素分布を比較すると、それぞれ、積層欠陥、HAADF 画像の明るいコントラスト、および Bi の位置に対応している。これらの結果は、結晶欠陥と Bi の存在との間に相関があることを示唆している。

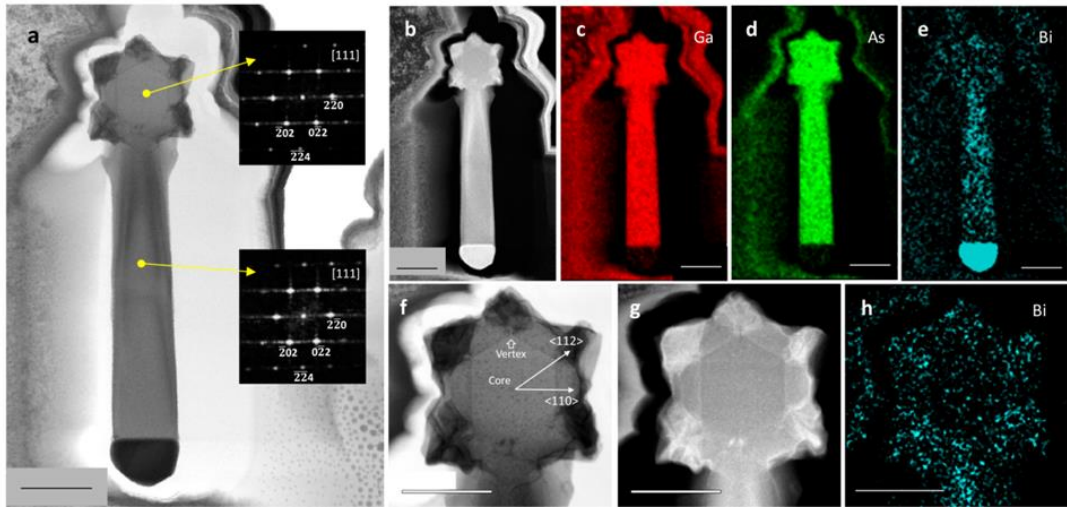


図 5.3 [111]方向から観察した分岐 GaAs / GaAsBi コアシェル NW の軸方向断面 STEM 観察。(a) BF-STEM 画像、また黄色で示された挿入図は、枝の中心と幹で得られた FFT 電子線回折パターンを示している。(b-e) HAADF-STEM 像、また Ga、As、および Bi それぞれの EDS 元素マッピング。(f) 高倍率 BF-STEM および (g) HAADF-STEM 画像 および (h) (f、g) の幹断面の Bi の EDS 元素マッピング。スケールバーは 200nm。

図 5.4(a-f)は、基板から成長した分岐した NW の一連の断面 STEM 画像と EDS を示す (以下、放射状断面 STEM と呼ぶ)。図に見られるように、枝はその方向 ($\langle 112 \rangle$ 方向に向かっている)から予想されるように、NW の幹から垂直に突き出ている。図 5.4(c)の HAADF 画像の明るいコントラストは、図 5.4 (d) の Bi の強い強度に明確に対応している。とりわけ、図 5.4 (c) の HAADF 画像コントラストでは、水平方向の縞模様が枝の中で観察できる。これは、図 5.4 (b) の BF-STEM 画像および図 5.4 (d) の EDS の Bi 強度とも一致する。EDS で定量化された Bi 濃度が幹のコアで 0%であることは注目に値する。一方、V 族元素のうち、Bi は 7%の組成を有し、枝の中心の蓄積領域で観察される。V 族 As リッチとなる条件および基板温度 350°C での成長条件を考えると、その量は薄膜で報告されている値よりもはるかに大きい[41]。この NW の先端には約 5%の Ga と As も含まれているため、先端の金属結晶が主に金属の Bi 結晶であると判断することはできない。図 5.4 (e) に示す枝の縞模様の領域も興味深い。コントラストが切り替わる界面には、閃亜鉛鉱型 GaAs 構造の双晶欠陥(twin defect)があり、これはフィルター処理された原子 HAADF 画像ではっきりと見られる。特記することとして、調べた NW は主に、多くの双晶を持つ閃亜鉛鉱構造で構成され、ウルツ鉱相の存在は NW 部全体でごくわずかであった。特に、図 5.4 (e) に見られる、領域 B を含む下部は、図 5.4 (d) の Bi リッチ領域に対応する明るいコントラストを持っている。領域 B の高解像度 HAADF 画像 (図 4 (e) の中央下のパネルを参照) から、我々は観測された原子の強度によって現れた原子を特定できる。具体的には、強度プロファ

イルに見られるように、画像内のペア元素間の左上の原子は右下の原子よりも強度が高く、したがって V 族の As または Bi に対応する。一方、領域 A では、このようなペア元素間の強度の明確な違いは見られず、したがって、原子番号が近い成分 Ga と As であり、その領域内の V 族のサイトに微量の Bi が含まれている可能性がある。よって、領域 B で観察されるより高い Bi 組成は、成長の表面の表面構成によって引き起こされると考えられる。そこは、より高い表面エネルギーを持つ As リッチな (112) B 表面が露出しており、層内への Bi の導入を促進できるからである。[42-44]領域 A の回折パターンは (111) の場合は 0.283 nm、(200) の場合は 0.259nm の格子距離になる。一方、領域 B の場合、その距離は (111) の場合は 0.288 nm、(002) の場合は 0.267nm である。GaAs の標準格子距離は (111) で 0.326 nm、(200) で 0.283 nm を考慮すると、標準値よりも長い (伸びている) 図 5.3 (a) に示した軸方向断面から得られた結果とは対照的に、測定値は両方向で小さくなっている。したがって、格子は枝で 3 次元的に歪んでいる。つまり、軸方向/水平方向に伸び、半径方向/垂直方向の {111} 面では縮んでいる。観察される大きな歪みは、最低でも 5% を超え、GaAsBi 薄膜[34]および NW[30]の表面に構造変形を形成する構造変形を引き起こすことも報告されている。さらに、表面が粗いため、枝の表面ではさまざまな結晶配向が露出している。その中で、(112) 配向表面が、付加されるナノ結晶の核形成の優先サイトとして機能し、観察される枝の形成を誘発している可能性がある[45]。図 5.4(f)は、幹のシェル層の枝の根元領域の高解像度 HAADF-STEM 画像を示している。観察されたコントラストを見ると、コントラストの切り替わりは枝で発生しているが、双晶欠陥の境界面は、幹から枝まで貫通し保たれている。つまり、双晶欠陥は、ナノワイヤの枝のエピタキシャル核形成でも保存されている。GaAs または GaAsBi は、ナノワイヤの先端にある Bi 触媒により成長する。そこでは、Bi は主に、GaAs の幹のコアから伝搬してきた双晶にとって、好ましい結晶方位をとることになる。つまり、GaAs と GaAsBi の間のヘテロ界面は、結晶性の双晶欠陥によって決まるが、これは、この材料システムの中で Bi が関わる特徴的な成長メカニズムによって実現されている[25,29]。GaAsBi 混晶のバンドギャップエネルギーが小さいことを考えると、この構造は GaAs /GaAsBi /GaAs の量子閉じ込め構造をもたらす可能性がある。また、根元領域における回折パターンは (111) で 0.315 nm、(002) で 0.278 nm の格子定数を示す。これは、枝で観察された領域 A と B の両方の値よりも 10% 以上大きい (図 5.4 (e))。図 5.4(g) の回折パターンからわかるように、コア領域も (111) に対して 0.300nm の格子定数を示す。これらの観測された格子距離は GaAs の格子距離に近い。したがって、格子収縮はナノワイヤの枝でのみ観察されるもので、Bi による分岐によって引き起こされる固有の格子変形である。

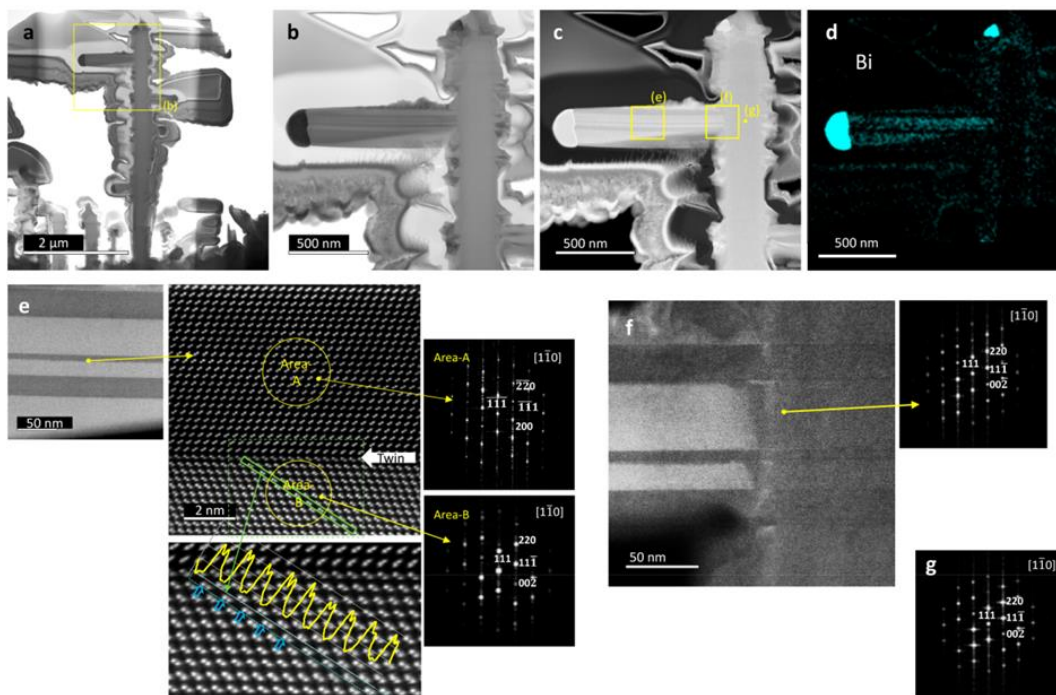


図 5.4 (a) :基板から成長し分岐したナノワイヤの断面 BF-STEM 画像、および (b) : (a) の幹の黄色の四角で区切られた先端周辺の高倍率画像。 [110]方向から観察した、枝状 GaAs / GaAsBi コアシェルナノワイヤの (a) の黄色の四角で区切られた領域の (c) HAADF-STEM 画像および (d) Bi の EDS 元素マッピング。 (e) (c) の領域の黄色の四角で区切って撮影した高倍率 HAADF-STEM 画像。明るいコントラスト領域と暗いコントラスト領域の間の境界面で得られたフィルタリングされた HAADF 画像と領域 A と B の高解像度画像、ここで V 族のサイトに対応する明るい原子は黄色の矢印で示され、また領域 A と B に対して得られた FFT パターンは黄色の円で示されている。 (f) (c) の領域の黄色の四角で区切って撮影した枝の根元の高倍率 HAADF-STEM 画像、および黄色の矢印で示されたスポットに対して得られた FFT パターン。 (g) (c) で黄色の点で示されている、幹の中心のスポットに対して得られた FFT パターン。

図 5.5(a-d) に、GaAs / GaAsBi / GaAs コアマルチシェル NW の SEM および EDS 画像を示す。これは、GaAsBi シェルから 5.4×10^{-7} mbar の Bi BEP で成長させたものである。この成長は、As フラックス下で成長させた後の 15 分間の Ga の添加を除いて、図 5.2~5.4 に示す枝状 NW と同じ成長条件で行った。まず、ナノワイヤに枝が見られない。また、ナノワイヤ表面は平坦ではなく波形であり、おそらく GaAsBi シェルにおける Bi の導入によるものである。図 5.5 (d) に示すように、Bi は NW 全体に存在する。この NW の特徴は、GaAsBi シェルがより薄いことを除いて、ほぼ同じ条件で成長した GaAs / GaAsBi / GaAs コアマルチシェル NW に関する以前の報告と非常に類似している [30]。特徴的な波形表面が発生する傾向は、この材料システムにおいて一般的な傾向であることを証明するもの

である。

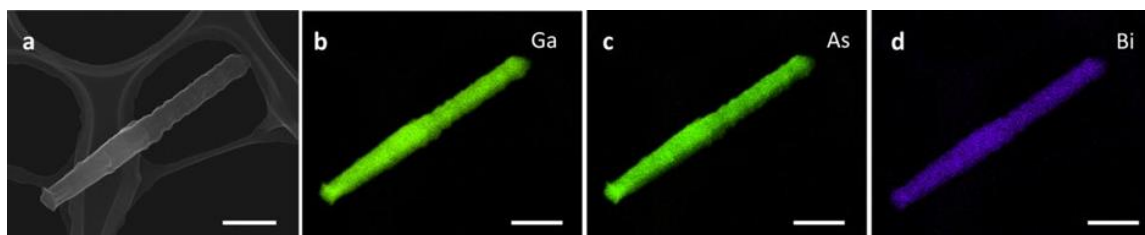


図 5.5 Bi BEP = 5.4×10^{-7} mbar で成長させた単一の GaAs / GaAsBi / GaAs コア-マルチシェル NW の (a) SEM 画像および (b-d) Ga、As、および Bi の元素 EDS マッピング。NW の先端は画像の右上になる。スケールバーは $1 \mu\text{m}$ 。

図 5.6 に、 5.4×10^{-7} mbar の Bi BEP で GaAsBi シェルを持つ NW を成長させた結果に基づく枝状 NW の形成メカニズムを示す。まず、幹となる GaAsBi シェルの成長後、As の過圧を一定期間維持する。このとき、As は成長の表面で残留 Ga および Bi と十分に相互作用できる。さらに、幹で GaAsBi シェルの成長が終了し、GaBEP をオフにした場合、表面に存在する残留 Bi は、表面全体に大きく拡散する。ここで、幹と枝の先端に Bi 半球が存在することを考えると、枝部分の VLS 形成に関わる金属液滴には、触媒として機能するこの Bi とともに、Ga が存在していたとも思われる。枝の形成はこのプロセスによって促進され、表面に存在した残留 Ga と Bi は最終的に雰囲気中の As で結晶化することも考えられる。しかし、GaAsBi を成長させた後、Ga 供給を継続したものでは、Ga は As と相互作用して結晶化し、最も外側に GaAs シェル層を形成する。この結果から、GaAsBi シェル層が成長した後に追加される Ga は、液滴の生成や分岐に関わるわけではないことを示す。したがって我々は、分岐の形成は、Bi の液滴を生成し、分岐形成の触媒として機能する残留 Bi によって誘導されると結論付ける。

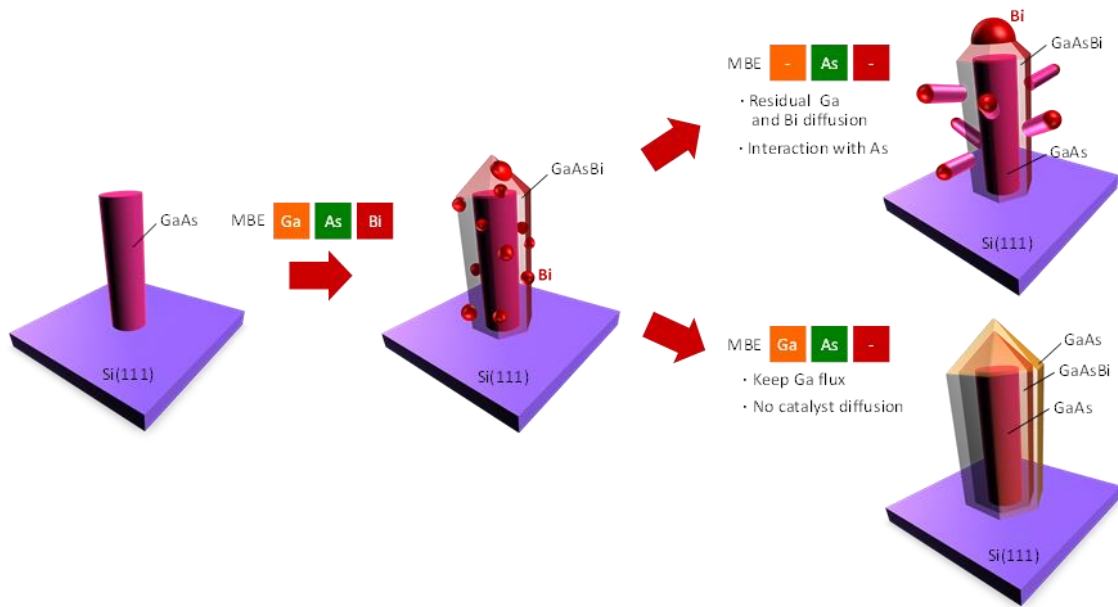


図 5.6 ナノワイヤ成長前線で残留 Bi による成長メカニズムの概略図。

5.4 まとめ

最後にまとめとして、筆者は、Bi 導入による GaAsBi NW の複雑な構造形成の制御を目的とした、GaAs / GaAsBi コアシェル NW の成長に対する Bi の影響を調べた。より多くの Bi を供給すると、成長表面で過剰な Bi が提供され、Bi は NW に劇的な構造変化を引き起こした。ホスト GaAs に Bi が導入されると、格子構造の大きな歪みと 3 次元歪みが生じる。またこの歪みは、NW 表面に積層欠陥と構造変形をもたらす。さらに、NW は六芒星状の断面構造を示す。構造変形のある NW 表面上の Bi 液滴は、枝状 GaAsBi NW において VLS 成長の触媒として機能する。分岐は、 $\langle 112 \rangle$ の方向で、これは NW コアの中心から頂点への方向に対応する。

GaAs ホストへの Bi の導入は、(112) B 表面で促進される。そこでは、Bi 組成の異なる領域が存在し、その間には双晶欠陥が見られる。得られた GaAs / GaAsBi / GaAs ヘテロ構造は、閃亜鉛鉱構造の双晶欠陥によって定義できる界面を持ち、量子閉じ込め構造に応用できる可能性がある。本研究で得られた理解に基づくと、Bi を導入することで、GaAsBi NW の変形、歪み、および分岐を制御できる。これにより、複雑な高次元構造を持つ機能結晶が得られる可能性がある。

第 5 章参考文献

- 1 Gudixsen, M. S.; Lauhon, L. J.; Wang, J.; Smith, D. C.; Lieber, C.M. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. *Nature* 2002, 415, 617 – 620.
- 2 Zhang, H.; Liu, C.-X.; Gazibegovic, S.; Xu, D.; Logan, J. A.; Wang, G.; van Loo, N.; Bommer, J. D. S.; de Moor, M. W. A.; Car, D.; Op het Veld, R. L. M.; van Veldhoven, P. J.; Koelling, S.; Verheijen, M. A.; Pendharkar, M.; Pennachio, D. J.; Shojaei, B.; Lee, J. S.; Palmstrøm, C. J.; Bakkers, E. P. A. M.; Das Sarma, S.; Kouwenhoven, L. P. Quantized Majorana conductance. *Nature* 2018, 556, 74 – 79.
- 3 Novel Compound Semiconductor Nanowires: Materials, Devices, and Applications; Ishikawa, F., Buyanova, I. A., Eds.; Pan Stanford Publishing: Singapore, 2017.
- 4 Mårtensson, T.; Svensson, C. P. T.; Wacaser, B. A.; Larsson, M. W.; Seifert, W.; Deppert, K.; Gustafsson, A.; Wallenberg, L. R.; Samuelson, L. Epitaxial III – V nanowires on silicon. *Nano Lett.* 2004, 4, 1987 – 1990.
- 5 Li, Q.; Ng, K. W.; Lau, K. M. Growing antiphase-domain-free GaAs thin films out of highly ordered planar nanowire arrays on exact (001) silicon. *Appl. Phys. Lett.* 2015, 106, No. 072105.
- 6 Tomioka, K.; Yoshimura, M.; Fukui, T. A III – V nanowire channel on silicon for high-performance vertical transistors. *Nature* 2012, 488, 189 – 192.
- 7 Björk, M. T.; Thelander, C.; Hansen, A. E.; Jensen, L. E.; Larsson, M. W.; Wallenberg, L. R.; Samuelson, L. Few-electron quantum dots in nanowires. *Nano Lett.* 2004, 4, 1621 – 1625.
- 8 Tang, J.; Huo, Z.; Brittman, S.; Gao, H.; Yang, P. Solution-processed core – shell nanowires for efficient photovoltaic cells. *Nat. Nanotechnol.* 2011, 6, 568 – 572.
- 9 Songmuang, R.; Giang, L. T. T.; Bleuse, J.; Den Hertog, M.; Niquet, Y. M.; Dang, L. S.; Mariette, H. Determination of the optimal shell thickness for self-catalyzed GaAs/AlGaAs core – shell nanowires on silicon. *Nano Lett.* 2016, 16, 3426 – 3433.
- 10 Dick, K. A.; Deppert, K.; Larsson, M. W.; Mårtensson, T.; Seifert, W.; Wallenberg, L. R.;

Samuelson, L. Synthesis of branched nanotrees by controlled seeding of multiple branching events. *Nat. Mater.* 2004, 3, 380 – 384.

11 Jiang, X.; Tian, B.; Xiang, J.; Qian, F.; Zheng, G.; Wang, H.; Mai, L.; Lieber, C. M. Rational growth of branched nanowire heterostructures with synthetically encoded properties and function. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2011, 108, 12212 – 12216.

12 Zha, G.; Li, M.; Yu, Y.; Wang, L.; Xu, J.; Shang, X.; Ni, H.; Niu, Z. Strain-driven synthesis of self-catalyzed branched GaAs nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 2013, 102, 163115.

13 Wang, D.; Qian, F.; Yang, C.; Zhong, Z. A.; Lieber, C. M. Rational growth of branched and hyperbranched nanowire structures. *Nano Lett.* 2004, 4, 871 – 874.

14 Dick, K. A.; Deppert, K.; Karlsson, L. S.; Seifert, W.; Wallenberg, L. R.; Samuelson, L. Position-controlled interconnected InAs nanowire networks. *Nano Lett.* 2006, 6, 2842 – 2847.

15 Lugstein, A.; Andrews, A. M.; Steinmair, M.; Hyun, Y.-J.; Bertagnolli, E.; Weil, M.; Pongratz, P.; Schramböck, M.; Roch, T.; Strasser, G. Growth of branched single-crystalline GaAs whiskers on Si nanowire trunks. *Nanotechnology* 2007, 18, 355306.

16 Gazibegovic, S.; Car, D.; Zhang, H.; Balk, S. C.; Logan, J. A.; de Moor, M. W. A.; Cassidy, M. C.; Schmits, R.; Xu, D.; Wang, G.; Krogstrup, P.; Op het Veld, R. L. M.; Zuo, K.; Vos, Y.; Shen, J.; Bouman, D.; Shojaei, B.; Pennachio, D.; Lee, J. S.; van Veldhoven, P. J.; Koelling, S.; Verheijen, M. A.; Kouwenhoven, L. P.; Palmstrøm, C. J.; Bakkers, E. P. A. M. Epitaxy of advanced nanowire quantum devices. *Nature* 2017, 548, 434 – 438.

17 Yu, Y.; Zha, G.-W.; Shang, X.-J.; Yang, S.; Sun, B.-Q.; Ni, H.-Q.; Niu, Z.-C. Self assembled semiconductor quantum dots decorating the facets of GaAs nanowire for single-photon emission. *Nat. Sci. Rev.* 2017, 4, 196 – 209.

18 Yu, Y.; Li, M.-F.; He, J.-F.; He, Y.-M.; Wei, Y.-J.; He, Y.; Zha, G.-W.; Shang, X.-J.; Wang, J.; Wang, L.-J.; Wang, G.-W.; Ni, H.-Q.; Lu, C.-Y.; Niu, Z.-C. Single InAs quantum dot grown at the junction of branched gold-free GaAs nanowire. *Nano Lett.* 2013, 13, 1399 – 1404.

19 Rahong, S.; Yasui, T.; Yanagida, T.; Nagashima, K.; Kanai, M.; Klamchuen, A.; Meng, G.; He, Y.; Zhuge, F.; Kaji, N.; Kawai, T.; Baba, Y. Ultrafast and wide range analysis of DNA

molecules using rigid network structure of solid nanowires. *Sci. Rep.* 2015, 4, 5252.

20 Sun, K.; Jing, Y.; Li, C.; Zhang, X.; Aguinaldo, R.; Kargar, A.; Madsen, K.; Banu, K.; Zhou, Y.; Bando, Y.; Liu, Z.; Wang, D. 3D branched nanowire heterojunction photoelectrodes for high-efficiency solar water splitting and H₂ generation. *Nanoscale* 2012, 4, 1515 – 1521.

21 Bierman, M. J.; Jin, S. Potential applications of hierarchical branching nanowires in solar energy conversion. *Energy Environ. Sci.* 2009, 2, 1050 – 1059.

22 Paladugu, M.; Zou, J.; Auchterlonie, G. J.; Guo, Y. N.; Kim, Y.; Joyce, H. J.; Gao, Q.; Tan, H. H.; Jagadish, C. Evolution of InAs branches in InAs/GaAs nanowire heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 133115.

23 Dick, K. A.; Geretovszky, Z.; Mikkelsen, A.; Karlsson, L. S.; Lundgren, E.; Malm, J.-O.; Andersen, J. N.; Samuelson, L.; Seifert, W.; Wacaser, B. A.; Deppert, K. Improving InAs nanotree growth with composition-controlled Au – In nanoparticles. *Nanotechnology* 2006, 17, 1344.

24 Jung, Y.; Ko, D.-K.; Agarwal, A. R. Synthesis and structural characterization of single-crystalline branched nanowire heterostructures. *Nano Lett.* 2007, 7, 264 – 268.

25 Yoshimoto, M.; Murata, S.; Chayahara, A.; Horino, Y.; Saraie, J.; Oe, K. Metastable GaAsBi Alloy Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003, 42, L1235.

26 Tixier, S.; Adamcyk, M.; Tiedje, T.; Francoeur, S.; Mascarenhas, A.; Wei, P.; Schiettekatte, F. Molecular beam epitaxy growth of GaAs_{1-x}Bi_x. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 2245.

27 Puustinen, J.; Wu, M.; Luna, E.; Schramm, A.; Laukkanen, P.; Laitinen, M.; Sajavaara, T.; Guina, M. Variation of lattice constant and cluster formation in GaAsBi. *J. Appl. Phys.* 2013, 114, 243504.

28 Richards, R. D.; Mellor, A.; Harun, F.; Cheong, J. S.; Hylton, N. P.; Wilson, T.; Thomas, T.; Roberts, J. S.; Ekins-Daukes, N. J.; David, J. P. R. Photovoltaic characterisation of GaAsBi/GaAs multiple quantum well devices. *Solar Energy Mater. Solar Cells* 2017, 172, 238 – 243.

- 29 Wang, L.; Zhang, L.; Yue, L.; Liang, D.; Chen, X.; Li, Y.; Lu, P.; Shao, J.; Wang, S. Novel dilute bismide, epitaxy, physical properties and device application. *Crystals* 2017, 7, 63.
- 30 Ishikawa, F.; Akamatsu, Y.; Watanabe, K.; Uesugi, F.; Asahina, S.; Jahn, U.; Shimomura, S. Metamorphic GaAs/GaAsBi Hetero-structured Nanowires. *Nano Lett.* 2015, 15, 7265–7272.
- 31 Matsuda, T.; Takada, K.; Yano, K.; Shimomura, S.; Ishikawa, F. Strain deformation in GaAs/GaAsBi core-shell nanowire hetero-structures. *J. Appl. Phys.* 2019, 125, 194301.
- 32 Tixier, S.; Adamcyk, M.; Tiedje, T.; Francoeur, S.; Mascarenhas, A.; Wei, P.; Schiettekatte, F. Molecular beam epitaxy growth of GaAs $_{1-x}$ Bi $_x$. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 2245.
- 33 Hwang, J.; Phillips, J. D. Band structure of strain-balanced GaAsBi/GaAsN superlattices on GaAs. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2011, 83, 195327.
- 34 Bastiman, F.; Mohmad, A. R. B.; Ng, J. S.; David, J. P. R.; Sweeney, S. J. Non-stoichiometric GaAsBi/GaAs (100) molecular beam epitaxy growth. *J. Cryst. Growth* 2012, 338, 57–61.
- 35 Fluegel, B.; Francoeur, S.; Mascarenhas, A.; Tixier, S.; Young, E. C.; Tiedje, T. Giant Spin-Orbit Bowing in GaAs $_{1-x}$ Bi $_x$. *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, No. 067205.
- 36 Kudrawiec, R.; Kopaczek, J.; Polak, M. P.; Scharoch, P.; Gladysiewicz, M.; Misiewicz, J.; Richards, R. D.; Bastiman, F.; David, J. P. R. Experimental and theoretical studies of band gap alignment in GaAs $_{1-x}$ Bi $_x$ /GaAs quantum wells. *J. Appl. Phys.* 2014, 116, 233508.
- 37 Lewis, R. B.; Corfdir, P.; Herranz, J.; KüPers, H.; Jahn, U.; Brandt, O.; Geelhaar, L. Self-assembly of InAs nanostructures on the sidewalls of GaAs nanowires directed by a Bi surfactant. *Nano Lett.* 2017, 17, 4255–4260.
- 38 Araki, Y.; Yamaguchi, M.; Ishikawa, F. Growth of dilute nitride GaAsN/GaAs heterostructure nanowires on Si substrates. *Nano-technology* 2013, 24, No. 065601.
- 39 Ahn, N.; Araki, Y.; Kondow, M.; Yamaguchi, M.; Ishikawa, F. Effects of growth

interruption, As and Ga fluxes, and nitrogen plasma irradiation on the molecular beam epitaxial growth of GaAs/GaAsN core – shell nanowires on Si (111). *Jpn. J. Appl. Phys.* 2014, 53, No. 065001.

40 Joyce, H. J.; Wong-Leung, J.; Gao, Q.; Tan, H. H.; Jagadish, C. Phase perfection in zinc blende and wurtzite III – V nanowires using basic growth parameters. *Nano Lett.* 2010, 10, 908 – 915.

41 Lewis, R. B.; Masnadi-Shirazi, M.; Tiedje, T. Growth of high Bi concentration GaAs_{1-x}Bi_x by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 2012, 101, No. 082112.

42 Shu, W.; Zhang, X.; Liu, X.; Huang, H.; Huang, Y.; Ren, X. First-principles investigations of GaAs (112)-(2 × 2) surface reconstruction. *IEEE Advances in Optoelectronics and Micro/nano-optics 2010*, 11824208.

43 Jacobi, K.; Platen, J.; Setzer, C.; Maarquez, J.; Geelhaar, L.; Meyne, C.; Richter, W.; Kley, A.; Ruggerone, P.; Scheffler, M. Morphology, Surface core-level shifts and surface energy of the faceted GaAs(112)A and (112)B surfaces. *Surf. Sci.* 1999, 439, 59 – 72.

44 Jenichen, A.; Engler, C. Reconstructions and surface facets of the GaAs(112)A and (112)B surfaces: First-principles DFT supercell calculations. *Surf. Sci.* 2013, 608, 204 – 211.

45 Steele, J. A.; Lewis, R. A.; Horvat, J.; Nancarrow, M. J. B.; Henini, M.; Fan, D.; Mazur, Y. I.; Schmidbauer, M.; Ware, M. E.; Yu, S.-Q.; Salamo, G. J. Surface effects of vapour-liquid-solid driven Bi surface droplets formed during molecular-beam-epitaxy of GaAsBi. *Sci. Rep.* 2016, 6, 28860.

第 6 章 GaAs / GaAsBi コア-マルチシェルナノワイヤにおける双晶欠

陥の誘起による変形と Bi の偏析

6.1 序論

ここ数十年、III-V 族半導体ナノワイヤ (NW) が大きな関心を集めている [1-3]。NW にエピタキシャルヘテロ構造を導入すると、III-V 族半導体をベースとして、優れた電子的および光学的機能を発揮する Si プラットフォーム上の統合システムを実現できる [1-9]。近赤外領域で動作するレーザーや光増幅器などの III-V GaAs ベースの光デバイスには、オージェ再結合に関連する固有の損失の問題が伴う。これを回避するために、希薄なビスמיד GaAsBi 混晶の使用が最近注目を集めている [11-15]。Bi の導入が、重い正孔バンドとスピン軌道バンドの間の価電子帯エネルギー準位の分離を拡大させる [12-15]。最近、我々は分子線エピタキシーを使用して、Si 上で GaAs / GaAsBi ヘテロ構造 NW を実現した [3,16-18]。GaAsBi NW は、特定の Bi で誘導された構造の特徴を示し、波状の粗い表面を持っており、これが、NW でナノ構造形成を誘導する [16,18,19]。これらの構造変化は、大きな格子不整合と、その結果としての GaAs と GaAsBi 混晶の間の歪みの蓄積によって引き起こされると考えられる [20-24]。GaAs NW については、さらに、双晶欠陥の形成と、そこからの構造的および電子的特性への影響に関する報告がいくつかある [25-29]。具体的には、成長条件とドーピングにより意図して制御した双晶欠陥の形成により、高い光学的および電子機能を備えた超格子構造が得られた [25-29]。

その中で、分子線エピタキシーによる GaAs NW の自己触媒 Ga 誘起気液固 (VLS) 成長に関しては、双晶欠陥の形成とドーピングによるその制御が報告されている [29]。本研究では、GaAs / GaAsBi / GaAs コア-マルチシェルヘテロ構造 NW の構造解析から、双晶欠陥に起因する特定の構造変形と Bi 偏析を示す。

6.2 実験方法

試料は、リンをドーピングした n 型 Si(111)基板上での構成元素の自己触媒 VLS 成長を使用した分子線エピタキシーによって成長させた [16-18,30-32]。試料はまず、 1.0×10^{-5} mbar の As₄ ビーム等価圧力 (BEP) 下で 580 °C に加熱した。Ga 供給は、V 族の As に富む成長条件を提供することにより、GaAs (001) 上で 1.0 ML/s の平面成長速度を得るように設定した。Bi BEP は 5.4×10^{-7} mbar に調整した。最初に、GaAs コアナノワイヤを 15 分間成長させた。次に、成長を 10 分間中断し、基板温度を 550 °C に下げて、Ga 触媒を結晶化させた。触媒の結晶化後は、横方向の成長が支配的になり、コアシェルタイプの NW が生成さ

れると予測された。次に、Ga フラックスを 15 分間供給して GaAs シェルを形成させ、その後の GaAsBi の成長のために基板温度を 350° C にさらに下げ、成長の中断を導入した。次に、Ga および Bi フラックスを 15 分間 (GaAsBi シェルを形成するために) 提供し、続いてここでは成長を中断せずに 15 分間 Ga フラックスを提供した (最外殻の GaAs シェルを形成するため)。つまり、NW は、GaAs / GaAsBi / GaAs コア-マルチシェル構造を伴う GaAs コアで構成される [16–18]。GaAs コア、GaAsBi シェル、および最外殻の GaAs の幅は、それぞれ 100、80、および 80nm であると予測された。GaAsBi シェルの平均 Bi 濃度は、2% であると予測されたが、これは我々が先の報告で示したように、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を使用した微視的要素マッピングや、低温陰極発光を使用した発光波長による [16]。

集束イオンビーム加工 (Helios660、FEI、USA) で径方向にスライスされた単一の NW 試料を使用し、断面走査透過電子顕微鏡 (STEM) で調べた。STEM 測定は、100 mm² シリコンドリフト検出器 (JED-2300、JEOL) を搭載した EDS アタッチメントを備えた透過型電子顕微鏡システム (JEM-ARM200F Dual-X、JEOL、日本) で 200 kV 動作で行った。STEM 画像は、明視野 (BF) モードと高角度環状暗視野 (HAADF) モードの両方で得た [18,32]。

6.3 実験結果

図 6.1(a) は、単一ナノワイヤの径方向断面 BF-STEM 画像を示している。筆者は、Si 基板上でナノワイヤの形成を観察した。この NW は、好ましい垂直方向の配置を示していた [33]。ワイヤの長さは 7 μm、直径は約 400nm であった [16,18]。図に見られるように、ナノワイヤは、Bi 導入効果による波状の表面形態と上部の半球形を示している。これは、我々のグループが以前に報告している [16,18]。図 6.1(b) は、ワイヤの先端付近の高倍率の BF-および HAADF-STEM 画像を示している。これらの BF-STEM 画像に見られるように、NW の内側でさまざまな長さの水平方向に広がる多くの暗線が観察された。この暗線は、HAADF-STEM 画像の明るいコントラストに明らかに対応している。

HAADF 画像の明るいコントラストは、その位置に重元素が存在することを示している。したがって、相分離などの元素分布を高感度で調べることができる [34]。図 6.1(c) は、(b) で赤い四角形で区切られた先端付近の拡大した BF-および HAADF-STEM 画像を示している。(b) と (c) の白い縦向きの破線は、GaAs コア / GaAsBi シェル / GaAs 外殻シェル間の界面を示している。(c) の赤い矢印は、BF-STEM 画像で観察された水平の暗線を示している。

図 6.1(b) と図 6.1(c) で観察される水平線は、ナノワイヤの双晶欠陥に関連している [35,36]。双晶欠陥の密度は、ナノワイヤの上部で明らかに大きくなっている。ワイヤの下部は上部よりも小さい双晶欠陥密度を示し、これは以前の報告と一致している [37–43]。ただし、線幅の変動、および BF 画像と HAADF-STEM 画像間の反転したコントラストの明確な対応も

これまで報告されていない[35–43]。

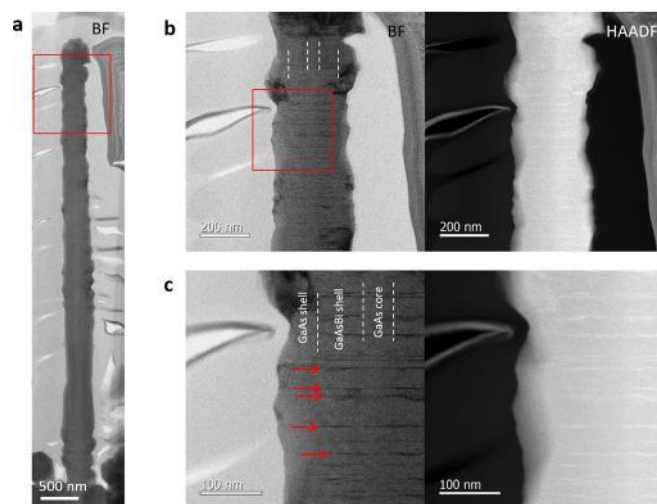


図 6.1 (a) NW の径方向断面 BF-STEM 画像、および (b) 先端付近の拡大した BF-および HAADF-STEM 画像[(a) の赤い四角形でマーク]、(c) 先端付近のさらに拡大した BF-および HAADF-STEM 画像[(b) の赤い四角形でマーク]。画像は[110]方向から観察。(b) と (c) の白い破線は、画像のコントラストの違いから予測される GaAs コア/GaAsBi シェル/ GaAs 外殻間の界面。(c) の赤い矢印は、BF-STEM 画像で観察された水平方向の暗線。

図 6.2(a)は、図 6.1 に示す水平方向に広がったコントラスト変調を伴うナノワイヤ上部の径方向断面 HAADF-STEM 画像と Bi の EDS 元素マッピングを示している。図 6.2(a)の HAADF 画像に見られるように、図 6.1(a)-1(c)の BF 画像における暗線の位置において、水平の輝線は、EDS 元素マッピングの Bi 強度で観察された強い強度と一致する。したがって、この線は間違いなく Bi の存在に由来する。HAADF 画像の明るいコントラストは、大きな原子番号のために得られている。局所的な位置も、HAADF 画像の水平線と EDS 元素マッピングの Bi 強度の水平線との間で明確に一致している。したがって、この線は Bi 偏析を伴う領域で発生している。図 6.2(b)は、高倍率の HAADF-STEM 画像と Ga、As、Bi の EDS 元素マッピング、および(a)の EDS 画像の赤い四角形で区切られた強い Bi 強度の領域でのそれらの重ね合わせを示している。この画像は[110]方向から観察されているので、原子配列から双晶欠陥と結晶ポリタイプの存在を特定できる[41,44]。注目すべきことに、分析された NW は主に閃亜鉛鉱で構成されており、このことは高 As 圧力下での成長条件に関連していると考えられている[44]。図 6.2(b) の HAADF 画像は、この領域の双晶欠陥を示している。双晶欠陥界面では、より明るいコントラストが観察され、界面に重い元素が存在することを示唆している[34]。Ga、As、および Bi の EDS 元素マップは、双晶欠陥界面に Bi が存在することを明確に示している。双晶欠陥界面以外の領域では Bi 強度を観察できない

ので、Biの偏析は特筆すべきことである。したがって、Biは主に双晶欠陥界面に存在する。界面でのBi濃度は約4%で、残りの領域では約1.3%の濃度であった。GaAs混晶とGaAsBi混晶の格子不整合が大きいと、Biは歪みエネルギーを低減するよう、特異的に偏析する[10-15,20-22]。

非常に不整合な系(e.g., InAs/GaAs₄₅ および InN/GaN₄₆)の原子層配列が、高質の量子構造をもたらした。我々の場合、Biが双晶欠陥界面で特異的に偏析し、その結果、Biが凝集された双晶欠陥界面を形成している。GaAsBiシェルからGaAsコアの内部に水平線が大きく貫通しているため[これは、図6.1(b)および(c)に見られるように、外殻のGaAsシェルでは明確ではなかった]、GaAsBiシェルの成長の最終段階までこの構造の形成が継続していた可能性がある。したがって、Biは、GaAsBiシェルの成長中に、双晶欠陥を通してGaAsコアまで貫通している可能性がある。

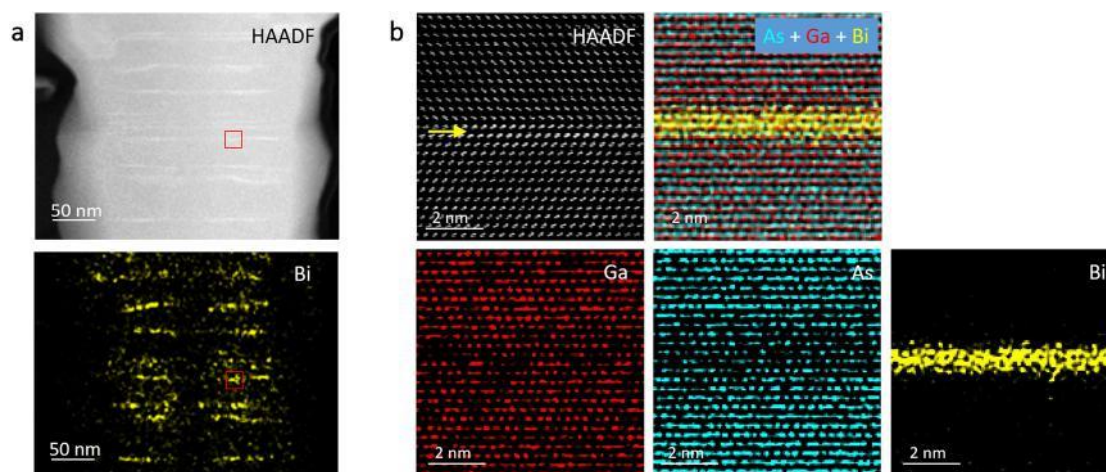


図 6.2(a) 図 6.1 に示した水平方向に広がったコントラスト変調を伴う、ナノワイヤの上部での Bi の径方向断面 HAADF-STEM 画像と EDS 元素マッピング。(b) (a)の赤い四角形で区切られた領域で、[110]方向から観察した、高倍率の HAADF-STEM 画像と Ga、As、Bi の元素マッピング、およびそれらの重ね合わせ。HAADF 画像の矢印は、双晶欠陥界面を示す。

水平に配置された双晶欠陥は、NWの外面形態にも影響を与える。図6.3(a)は、水平方向に広がったコントラスト変調と表面変形を伴うナノワイヤ上部の径方向断面 BF-STEM 画像を示している。これは、図6.1(a)–1(c)で観察されたものである。

ナノワイヤの側壁にねじれた、あるいはジグザグの特徴(*twisted or zig-zag feature*)が観察され、その特徴的なコーナーは図の赤い矢印で示されている。このねじれた表面は、制御された双晶超格子を有する GaAs ナノワイヤで報告されているものほど規則的ではない[25–28]。ただし、{111}面に関連する角度は、本研究で観測された角度と類似している[26]。図6.3(b)と6.3(c)は、それぞれ高倍率での BF-STEM 画像と HAADF-STEM 画像を示し

ている。ジグザグ構造の双晶超格子を誘起する部分転位が、図 6.3(b) と 6.3(c)に示すように、側壁表面に近い構造でも観察された。歪み硬化の効果は、表面の自由エネルギーが解放される部分的な転位のブロックによって得られ、これは、コヒーレントな双晶境界による欠陥で発生する[26]。

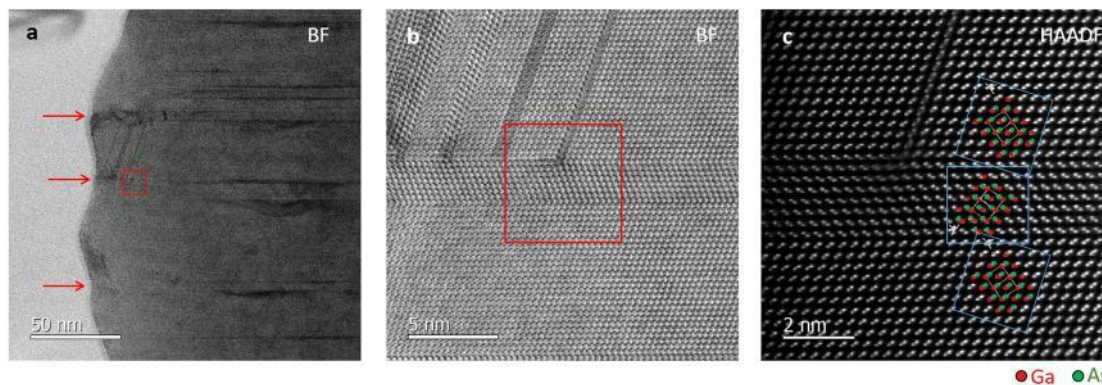


図 6.3 (a) Fig.1 に示した水平方向に広がったコントラスト変調と表面変形を伴うナノワイヤ上部の径方向断面 BF-STEM 画像。(b) (a) の赤い四角形で示された領域の高倍率 BF-STEM 画像。(c) [110]方向から観察した、(b) の赤い四角形で示された領域の高倍率 HAADF-STEM 画像。(a) の赤い矢印は、表面構造の変化位置を示す。(c) の赤と緑で塗りつぶされた円は、それぞれ Ga と As を示す。

6.4 まとめ

本研究では、双晶欠陥の存在によって引き起こされる GaAs / GaAsBi / GaAs コアマルチシェルヘテロ構造の特定の微細構造の特徴を調べた。

GaAsBi シェルの双晶欠陥界面の界面で Bi 偏析が観察された。この現象は、ナノワイヤ内に水平方向に広がった Bi 凝集構造を生成させた。これは、おそらく GaAs と GaAsBi の間の大きな格子不整合によって引き起こされたものである。Bi は双晶欠陥界面を貫通し、その結果、双晶欠陥に沿って GaAs コアの内部に Bi が存在した。双晶欠陥の存在は構造変形を引き起こし、それがナノワイヤ上に波形の複雑な側壁表面を生成させた。

第 6 章参考文献

- 1 M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, and C. M. Lieber, Nature 415, 617 (2002).
- 2 H. Zhang, C.-X. Liu, S. Gazibegovic, D. Xu, J. A. Logan, G. Wang, N. van Loo,

J. D. S. Bommer, M. W. A. de Moor, D. Car, R. L. M. Op het Veld, P. J. van Veldhoven, S. Koelling, M. A. Verheijen, M. Pendharkar, D. J. Pennachio, B. Shojaei, J. S. Lee, C. J. Palmstrøm, E. P. A. M. Bakkers, S. Das Sarma, and L. P. Kouwenhoven, *Nature* 556, 74 (2018).

3 *Novel Compound Semiconductor Nanowires: Materials, Devices, and Applications*, edited by F. Ishikawa and I. A. Buyanova (Pan Stanford Publishing, Singapore, 2017).

4 T. Martensson, C. P. T. Svensson, B. A. Wascaser, M. W. Larsson, W. Seifert, K. Deppert, A. Gustafsson, and L. R. Wallenberg, *Nano Lett.* 4, 1987 (2004).

5 Q. Li, K. W. Ng, and K. M. Lau, *Appl. Phys. Lett.* 106, 072105 (2015).

6 K. Tomioka, M. Yoshimura, and T. A. Fukui, *Nature* 488, 189 (2012).

7 M. T. Björk, C. Thelander, A. E. Hansen, L. E. Jensen, M. W. Larsson, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson, *Nano Lett.* 4, 1621 (2004).

8 X. Miao, K. Chabak, C. Zhang, P. K. Mohseni, D. Walker, Jr., and X. Li, *Nano Lett.* 15, 2780 (2015).

9 B. Zhang, Y. Huang, J. Eric Stehr, P.-P. Chen, X.-J. Wang, W. Lu, W. M. Chen, and I. A. Buyanova, *Nano Lett.* 19, 6454 (2019).

10 *Bismuth-Containing Alloys and Nanostructures*, edited by S. Wang and P. Lu (Springer, Singapore, 2019).

11 M. Yoshimoto, S. Murata, A. Chayahara, Y. Horino, J. Saraie, and K. Oe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2 42, L1235 (2003).

12 S. Tixier, M. Adamcyk, T. Tiedje, S. Francoeur, A. Mascarenhas, P. Wei, and F. Schiettekatte, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2245 (2003).

13 J. Puustinen, M. Wu, E. Luna, A. Schramm, P. Laukkanen, M. Laitinen, T. Sajavaara, and M. Guina, *J. Appl. Phys.* 114, 243504 (2013).

- 14 R. D. Richards, A. Mellor, F. Haruna, J. S. Cheong, N. P. Hylton, T. Wilson, T. Thomas, J. S. Roberts, N. J. Ekins-Daukes, and J. P. R. David, *Mater. Sol. Cells* 172, 238 (2017).
- 15 L. Wang, L. Zhang, L. Yue, D. Liang, X. Chen, Y. Li, P. Lu, J. Shao, and S. Wang, *Crystals* 7, 63 (2017).
- 16 F. Ishikawa, Y. Akamatsu, K. Watanabe, F. Uesugi, S. Asahina, U. Jahn, and S. Shimomura, *Nano Lett.* 15, 7265 (2015).
- 17 T. Matsuda, K. Takada, K. Yano, S. Shimomura, and F. Ishikawa, *J. Appl. Phys.* 125, 194301 (2019).
- 18 T. Matsuda, K. Takada, K. Yano, R. Tsutsumi, K. Yoshikawa, S. Shimomura, Y. Shimizu, K. Nagashima, T. Yanagida, and F. Ishikawa, *Nano Lett.* 19, 8510 (2019).
- 19 R. B. Lewis, P. Corfdir, J. Herranz, H. Kupers, U. Jahn, O. Brandt, and L. € Geelhaar, *Nano Lett.* 17, 4255 (2017).
- 20 Y. Tominaga, Y. Kinoshita, K. Oe, and M. Yoshimoto, *Appl. Phys. Lett.* 93, 131915 (2008).
- 21 J. Hwang and J. D. Phillips, *Phys. Rev. B* 83, 195327 (2011).
- 22 F. Bastiman, A. R. B. Mohmada, J. S. Ng, J. P. R. David, and S. J. Sweeney, *J. Cryst. Growth* 338, 57 (2012).
- 23 B. Fluegel, S. Francoeur, A. Mascarenhas, S. Tixier, E. C. Young, and T. Tiedje, *Phys. Rev. Lett.* 97, 067205 (2006).
- 24 R. Kudrawiec, J. Kopaczek, M. P. Polak, P. Scharoch, M. Gladysiewicz, J. Misiewicz, R. D. Richards, F. Bastiman, and J. P. R. David, *J. Appl. Phys.* 116, 233508 (2014).
- 25 P. Caroff, K. A. Dick, J. Johansson, M. E. Messing, K. Deppert, and L.

- Samuelson, *Nat. Nanotechnol.* 4, 50 (2009).
- 26 E. L. Wood and F. Sansoz, *Nanoscale* 4, 5268 (2012).
- 27 M. Yao, C. Sheng, M. Ge, C.-Y. Chi, S. Cong, A. Nakano, P. D. Dapkus, and C. Zhou, *ACS Nano* 10, 2424 (2016).
- 28 T. Burgess, D. Saxena, S. Mokkaḡpati, Z. Li, C. R. Hall, J. A. Davis, Y. Wang, L. M. Smith, L. Fu, P. Caroff, H. H. Tan, and C. Jagadish, *Nat. Commun.* 7, 11927 (2016).
- 29 N. Isik, A. Sokolovskii, V. G. Dubrovskii, and R. L. Ray, *Nano Lett.* 20, 3344 (2020).
- 30 Y. Araki, M. Yamaguchi, and F. Ishikawa, *Nanotechnology* 24, 065601 (2013).
- 31 N. Ahn, Y. Araki, M. Kondow, M. Yamaguchi, and F. Ishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 53, 065001 (2014).
- 32 M. Yukimune, R. Fujiwara, H. Ikeda, K. Yano, K. Takada, M. Jansson, W. Chen, I. Buyanova, and F. Ishikawa, *Appl. Phys. Lett.* 113, 011901 (2018).
- 33 K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara, and T. Fukui, *Nano Lett.* 8, 3475 (2008).
- 34 N. Sköld, J. B. Wagner, G. Karlsson, T. Hernan, W. Seifert, M.-E. Pistol, and L. Samuelson, *Nano Lett.* 6, 2743 (2006).
- 35 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, 3794 (2008).
- 36 H. J. Joyce, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, Y. Kim, X. Zhang, Y. Guo, and J. Zou, *Nano Lett.* 7, 921 (2007).
- 37 E. Dimakis, U. Jahn, M. Ramsteiner, A. Tahraoui, J. Grandal, X. Kong, O.

Marquardt, A. Trampert, H. Riechert, and L. Geelhaar, *Nano Lett.* 14, 2604 (2014).

38 C. Somaschini, S. Bietti, A. Trampert, U. Jahn, C. Hauswald, H. Riechert, S. Sanguinetti, and L. Geelhaar, *Nano Lett.* 13, 3607 (2013).

39 G. E. Cirlin, V. G. Dubrovskii, Y. B. Samsonenko, A. D. Bouravleuv, K. Durose, Y. Proskuryakov, M. B. Yu, B. Mendes, L. Bowen, M. A. Kaliteevski, R. A. Abram, and D. Zeze, *Phys. Rev. B* 82, 035302 (2010).

40 X. Yu, H. Wang, J. Lu, J. Zhao, J. Misuraca, P. Xiong, and S. von Molnar, *Nano Lett.* 12, 5436 (2012).

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 Morral, *Phys. Rev. B* 80, 245325 (2009).

42 D. Rudolph, S. Hertenberger, S. Bolte, W. Paosangthong, D. Spirkoska, M. Doeblinger, M. Bichler, J. J. Finley, G. Abstreiter, and G. Koblmuller, *€ Nano Lett.* 11, 3848 (2011).

43 S. Plissard, K. A. Dick, G. Larrieu, S. Godey, A. Addad, X. Wallart, and P. Caroff, *Nanotechnology* 21, 385602 (2010).

44 M. Yamaguchi, J. H. Paek, and H. Amano, *Nano. Res. Lett.* 7, 558 (2012).

45 O. Brandt, L. Tapfer, R. Cingolani, K. Ploog, M. Hohenstein, and F. Phillipp, *Phys. Rev. B* 41, 12599 (1990).

46 A. Yoshikawa, S. B. Che, W. Yamaguchi, H. Saito, X. Q. Wang, Y. Ishitani, and E. S. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* 90, 073101 (2007).

第7章 総括

本研究は、分子線エピタキシャル成長を用いた GaAs を基盤とした新規ヘテロ構造ナノワイヤの結晶成長とその構造評価に取り組んだ。GaAs ナノワイヤのバンドギャップおよび格子定数可変性を拡大する Bi 元素の添加に取り組み、それらの成長技術確立と構造特性について以下のように明らかにした。

1. GaAs / GaAsBi コアシェルナノワイヤヘテロ構造の歪み変形

Si (111) 基板上の鋭いファセットの GaAs / GaAsBi コアシェルヘテロ構造ナノワイヤの成長と歪み変形を報告した。試料は、マイクロビームシンクロトロン X 線回折で分析し、GaAs / GaAsBi ヘテロ界面での局所的な歪み状態が解明された。GaAsBi では、その垂直および横方向の格子面に対して同一の格子定数を示した。GaAsBi の格子定数から、Bi 濃度は約 1.3% であると決定した。対照的に、GaAs コアは二軸歪み変形を示し、GaAsBi シェルと同じ伸長した垂直格子定数を示した。これらの層は、ナノワイヤの側壁でコヒーレントに成長し、これらの構成層間で同一の垂直格子定数を維持している。

2. GaAs / GaAsBi コアシェルナノワイヤにおける Bi 誘起ナノ構造形成

Bi 導入による GaAsBi NW の複雑な構造形成の制御を目的とした、GaAs / GaAsBi コアシェル NW の成長に対する Bi の影響を調べた。より多くの Bi を供給すると、成長表面で過剰な Bi が提供され、Bi は NW に劇的な構造変化を引き起こした。ホスト GaAs に Bi が導入されると、格子構造の大きな歪みと 3 次元歪みが生じる。この歪みはまた、NW 表面に積層欠陥と構造変形をもたらす。さらに、NW は六角星状の断面構造を示す。また、構造変形のある NW 表面上の Bi 液滴は、枝状 GaAsBi NW において VLS 成長の触媒として機能する。分岐は、 $\langle 112 \rangle$ の方向で、これは NW コアの中心から頂点への方向に対応する。

GaAs ホストへの Bi の導入は、(112) B 表面で促進される。そこでは、Bi 組成の異なる領域が存在し、その間には双晶欠陥が見られる。得られた GaAs / GaAsBi / GaAs ヘテロ構造は、閃亜鉛鉱構造の双晶欠陥によって定義できる界面を持ち、量子閉じ込め構造に応用できる可能性がある。本研究で得られた理解に基づくと、Bi を導入することで、GaAsBi NW の変形、歪み、および分岐を制御できる。これにより、複雑な高次元構造を持つ機能結晶が得られる可能性がある。

3. GaAs / GaAsBi コア-マルチシェルナノワイヤにおける双晶欠陥の誘起による変形と Bi の偏析

双晶欠陥の存在によって引き起こされる GaAs / GaAsBi / GaAs コアマルチシェルヘテロ構造の特定の微細構造の特徴を調べた。

GaAsBi シェルの双晶欠陥界面の界面で Bi 偏析が観察された。この現象は、ナノワイヤ内に水平方向に広がった Bi 凝集構造を生成させた。これは、おそらく GaAs と GaAsBi の間の大きな格子不整合によって引き起こされたものである。Bi は双晶欠陥界面を貫通し、その結果、双晶欠陥に沿って GaAs コアの内部に Bi が存在した。双晶欠陥の存在は構造変形を引き起こし、それがナノワイヤ上に波形の複雑な側壁表面を生成させた。

謝辞

本研究の遂行及び本論文の作成にあたり、数多くの方々にご指導、ご協力を頂きましたことを、厚く御礼申し上げます。

本研究は、愛媛大学大学院理工学研究科電子情報工学専攻融合電子材料工学研究室にて行ったものです。

本研究を進めるにあたり、素晴らしい研究の機会と環境を与えてくださり、始終厳しく暖かいご指導、ご鞭撻を賜り、また、本論文や雑誌投稿論文の校正などにも多大な時間を割いてくださいました愛媛大学石川史太郎准教授に心より感謝いたします。

また本研究を進めるにあたって、ご助言とご協力くださった愛媛大学下村哲教授に心よりお礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、ご協力とご指導、ご鞭撻を頂きました東京大学柳田剛教授、東京大学長島一樹准教授に感謝申し上げます。

本研究を行うにあたり、ご協力とご指導、ご鞭撻を頂きました株式会社東レリサーチセンター清水夕美子様感謝申し上げます。

また、井上涼子事務補佐には事務手続きのご援助はじめ、日々の研究生活において大変お世話になりました。心より御礼申し上げます。

最後に惜しめない協力をしていただいた同研究室の院生、学部生の皆様に感謝致します。

研究業績

投稿論文

1. T. Matsuda, K. Takada, K. Yano, S. Shimomura, and F. Ishikawa, “Strain deformation in GaAs/GaAsBi core-shell nanowire heterostructures”, *Journal of Applied Physics*, Volume 125, pp. 194301, 2019.
2. Teruyoshi Matsuda, Kyohei Takada, Kohsuke Yano, Rikuo Tsutsumi, Kohei Yoshikawa, Satoshi Shimomura, Yumiko Shimizu, Kazuki Nagashima, Takeshi Yanagida, and Fumitaro Ishikawa, “Controlling Bi-Provoked Nanostructure Formation in GaAs/GaAsBi Core-Shell Nanowires”, *NANO LETTERS*, Volume19, pp. 8510-8518, 2019.
3. Teruyoshi Matsuda, Kyohei Takada, Kohsuke Yano, Satoshi Shimomura, Yumiko Shimizu, and Fumitaro Ishikawa, “Twin defect-triggered deformations and Bi segregation in GaAs/GaAsBi core-multishell nanowires”, *Applied Physics Letters*, Volume117, pp. 113105, 2020.

国際学会

1. Teruyoshi Matsuda, Kosuke Yano, Satoshi Shimomura, Yumiko Shimizu, Fumitaro Ishikawa, “Bi segregation in GaAs/GaAsBi/GaAs core-multishell nanowires”, *The Nanowire Week 2019* P2.15–Pisa (Tuscany), Italy, from September 23 to 27, 2019.
2. Teruyoshi Matsuda, Kosuke Yano, Satoshi Shimomura, Fumitaro Ishikawa, “Bi localization in GaAs/GaAsBi/GaAs heterostructured nanowires”, *The 10th International Workshop on Bismuth-Containing Semiconductors*, Tu-2, Toulouse, France, July 21-24, 2019.
3. Teruyoshi Matsuda, Kosuke Yano, Satoshi Shimomura, Fumitaro Ishikawa, “GaAs/GaAsBi Core-Multishell Nanowires Forming Quantum Confined Structure”, *EDISON 21 – The 21st International Conference on Electron Dynamics in Semiconductors, Optoelectronics and Nanostructures*, TuP-28, July 14-19, 2019, Nara, Japan.

国内学会発表

1. 松田晃賢, 矢野康介, 高田恭兵, 下村哲, 清水夕美子, 石川史太郎, “Si(111)基板上 GaAs/GaAsBi ヘテロ構造ナノワイヤにおける Bi 偏析構造”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 11p-PA4-7, 東京, 3 月, 2019.