

Si(111) 面上 GaSb ヘテロエピタキシャル薄膜の構造評価

Structural study of high quality heteroepitaxial growth of
GaSb thin film on Si(111) substrate

長岡技術科学大学 工学部 電気系
豊田英之、神保良夫、内富直隆

Hideyuki Toyota, Yoshio Jinbo, Naotaka Uchitomi

Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

Abstract GaSb thin films have been grown on Si(111) substrates by molecular beam epitaxy (MBE), using an Sb template as an initiation layer. The film's crystal properties were investigated by *in-situ* reflection high energy electron diffraction (RHEED), atomic force microscope (AFM), X-ray reciprocal space mapping (RSM) and ϕ -scan X-ray diffraction (XRD). RSMs around Si and GaSb 224 reciprocal lattice points indicated that the GaSb thin film grown on the Sb template is nearly unstrained, in contrast to that grown on an AlSb initiation layer which is under tensile strain. The extra peaks on the ϕ -scan XRD profiles can be assigned to {224} diffraction originating from a sub-domain region, that corresponds to the region rotated by 180 degrees with respect to the fundamental domain of epitaxial film. The very weak intensity of the extra peaks suggests that using the Sb template is an effective way to suppress sub-domain generation in the epitaxial film, resulting in a higher quality GaSb thin film on Si(111) substrates. The spotty RHEED patterns observed were analyzed as a superposition of zinc-blende type diffraction spots on the [111]-[$\bar{2}11$] plane and [111]-[$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$] plane, indicating that the GaSb quantum dots at the initial growth stage are not randomly orientated polycrystalline structures but a two-domain structure with zinc-blende type crystals.

1. 本研究の背景・目的

近年注目を集めているシリコンフォトニクス実現のために求められる技術のうち、Si 上赤外発光素子は最も実現が難しいとされており、現在のところ化合物半導体ウェハ上に作製した LD を Si 上に貼り合わせる方法やフリップチップ実装を行なう方法を採用した試作が行なわれている。しかしながらこれらの方法では化合物半導体ウェハが必要となる他、製造プロセスも複雑となる。従って、赤外領域の化合物半導体を直接シリコン上にヘテロエピタキシャル成長することにより発光素子を構成する技術が求められる。

本研究対象である Sb 系化合物半導体 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ は光情報通信に必要とされる $1.30\sim 1.55\mu\text{m}$ 帯をカバーし、赤外発光・受光素子への応用が期待されている材料である。この材料と Si 結晶との間の約 12% の格子不整合のため、高品質 GaSb/Si ヘテロエピタキシャルは極めて困難であり、現在のところこの材料による発光素子作製は今のところ報告されていない。この問題を解決するための手段として、Si(001) 面上 AlSb 緩衝層を使用する方法が報告されている¹⁾。一方、我々のグループでは新しい試みとしてアンチフェーズドメイン低減の効果が期待される Si(111) 面上への成膜実験を行ない、Si(111) 面上においても AlSb 緩衝層は GaSb 層の結晶性改善に効果を示すこと

が明らかになった^{2,3)}。

本研究ではさらに新しい試みとして、Sb 原料のみを Si(111) 面に照射することにより構成されるアンチモンテンプレートを導入した Si(111) 面上 GaSb 薄膜の作製を行ない、その結晶構造評価、及び AlSb 緩衝層を使用した薄膜試料との比較を通して、Sb テンプレートの効果を明らかにすることを目的とする。

2. 成膜・評価方法

GaSb 薄膜作製は分子線エピタキシー (MBE) により行なった。前処理として、有機溶剤 (アセトン、エタノール)、純水による各 5 分間の基板洗浄、及び希フッ酸による酸化膜除去を行ない、基板温度 300°C で 30 分間ホルダーデガスを、フッ酸処理により水素終端された基板表面から水素を取り除き、さらに基板表面の酸化膜を完全に除去するための熱クリーニング (基板温度 730°C、15 分間) を行なった。その後基板温度を成長温度まで下げ、Sb-template、AlSb 緩衝層、及び GaSb 膜の成長を行なった。成長温度は、AlSb 緩衝層を使用した試料については Si(001) 面成長と同じ 500°C とした。一方、Sb-template を使用した試料については、500°C 以上の基板温度では Sb 原子が Si(111) 面に付着しないため、420°C に設定した⁴⁾。

作製した薄膜試料は、AFM による表面モホロジー観察、Rigaku SmartLab を使用した HR-XRD(ϕ -scan, 逆格子マップ)、成長中の RHEED パターン解析により評価を行なった。

3. 実験結果・考察

図 1 に、成長の各段階における表面モホロジーを示す。Sb-template のみを成長した状態 (a) は、Si 基板からの変化が見られなかった。同様に Sb-template 成長中の RHEED パターンにも変化が無かったことから、この成長条件では Sb 層は Si(111) 面上に成長していないことが分かった。しかし Sb-template を使用せず直接成長した GaSb 薄膜は、表面が鏡面ではなく、明らかに表面モホロジーが劣化していた (RMS=65.4nm)。従って、420°C

の Si(111) 面上に Sb 照射を行なうことにより、1 原子層のみの Sb 層 (Sb 吸着表面) が形成されており、この層がテンプレートとして働くことによりその後の GaSb 成長に影響を与えていると考えられる。このような 1 原子層の Si(111) 面上 Sb については、例えば $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の再構成表面等いくつかのパターンが確認されている⁵⁾。本試料においても Sb-template の段階ではこのような Sb 再構成表面で安定しており、そのためにさらなる Sb 原子が付着しない (Sb 層は堆積しない) と思われる。

図 2 に、各 GaSb 薄膜試料の GaSb 224 逆格子点周辺の逆格子マップを示す。逆格子点の広がりには Sb テンプレート試料の方が大きくなっている。特に円周方向の広がりの差が顕著であり、Sb テンプレート試料では結晶面のゆらぎがやや大きくなる傾向が見られた。一方 224 ピークの中心

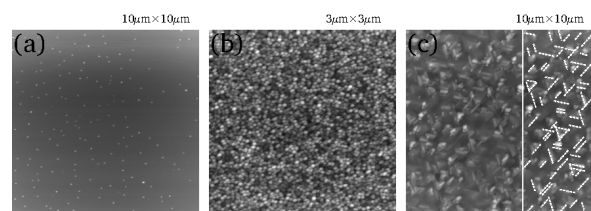


Fig.1 AFM images of the surfaces of (a) Sb template, (b) GaSb thin film after 2 min of growth time and (c) GaSb thin film after 110 min of growth time.

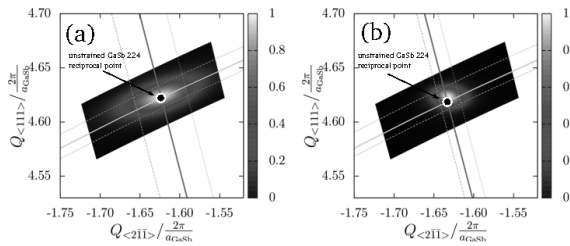


Fig.2 X-ray reciprocal space map around the 224 reciprocal point of the GaSb thin films applying (a) an Sb template and (b) an AlSb initiation layer.

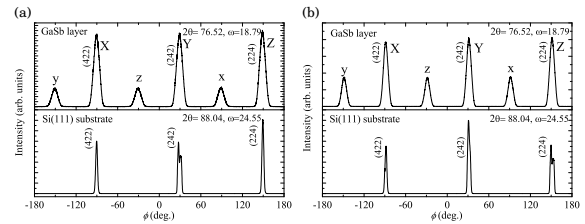


Fig.3 ϕ -scan XRD patterns with respect to GaSb {224} and Si {224} diffraction of the GaSb thin films grown on a Si(111) substrate grown using (a) an Sb template and (b) an AlSb initiation layer.

位置に着目すると、AlSb 緩衝層では図中の無歪みの 224 逆格子点から右上方向にずれており、これは薄膜の横方向への引張歪みを示している。それに対して Sb テンプレート試料ではピーク中心と無歪みの 224 逆格子点が良く一致しており、ほぼ無歪みであることが分かる。

図 3 に Si,GaSb{224} ピークに関する ϕ -scan XRD パターンを示す。GaSb{224} ピークは Si{224} ピークと同じ角度で検出されており、GaSb 膜が Si 基板に対して 30 度回転することによる格子整合⁴⁾ が起こっている領域は存在しないことが明らかとなった。そして、GaSb 膜については Si 基板と同じ位置に現われる回折ピーク (図中 X,Y,Z) の他に、それぞれのピークから 180 度回転した位置にも回折ピークが見られた (図中 x,y,z)。このことから、いずれの試料でも GaSb 膜は単結晶ではなく、2つのドメイン (X,Y,Z に対応する主ドメイン、x,y,z に対応する副ドメイン) から形成されている多結晶であることが明らかとなった。同様な 2 ドメイン構造は Si(111) 面上 InSb 薄膜成長でも報告されている⁶⁾。これらの回折ピーク強度が各ドメインの体積に比例すると仮定すると、副ドメインの比率は Sb-template 試料、AlSb 緩衝層試料でそれぞれ 21%、31% となり、前者の方が副ドメインが少なく単結晶に近いことが分かる。

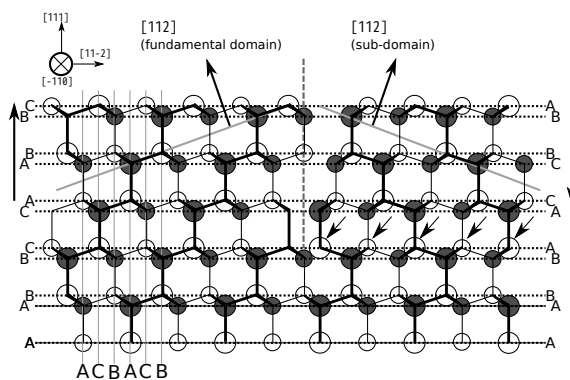


Fig.4 Cross section structure model of zinc-blende GaSb crystal. Open and closed circles represent Sb and Ga atoms respectively. The arrows that point to the Sb atoms indicate a stacking fault.

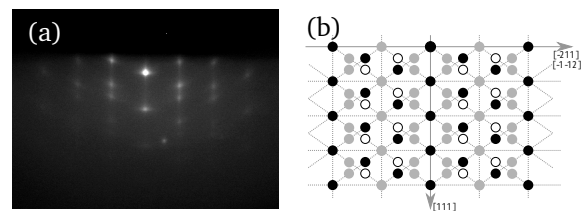


Fig.5 (a) RHEED pattern observed during the initial stage of GaSb thin film growth. (b) Schematic drawing of reciprocal lattice points on the [111]- $[\bar{2}11]$ plane (closed circles) and the [111]- $[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]$ plane (open circles). The gray circles represent unobservable reciprocal points due to rule of absent reflection.

この 2 ドメイン構造について考察するため、GaSb 薄膜を $[\bar{1}10]$ から見た時の断面図 (図 4) を

考える。単結晶の GaSb 膜は閃亜鉛鉱構造であるので、-Sb(C)Ga(A)-Sb(A)Ga(B)-Sb(B)Ga(C)-Sb(C)Ga(A)-の順序で各原子層が積層している (図 4 左側)。この図の上部の斜線は表面に対して、[111] と [112] のなす角である 19.47 度傾斜した面を表しており、この面が図 3 で観測された主ドメインの {224} 回折ピーク (X,Y,Z) に対応している。この断面は左右非対称であるため、{224} 面を左右反転させた原子面は存在しない。つまり ϕ -scan において X,Y,Z ピーク角度から 180 度回転した位置には回折ピークは現われない。しかし、GaSb 成長中にある領域で 1 回積層欠陥が発生し (図中の矢印で示す Ga 原子)、その後再び閃亜鉛鉱構造の順序で積層したとすると、積層順序が-Sb(A)Ga(C)-Sb(C)Ga(B)-Sb(B)Ga(A)-Sb(A)Ga(C)-の様に順序を逆転した状態になり、この領域は欠陥の無い領域と左右対称になる。そのため {224} ピークから 180 度回転した角度にも回折ピークが現れるようになり、これが副ドメインの x,y,z ピークに対応していることが分かる。したがって、副ドメインの比率はこの積層欠陥の起こり易さを反映していると考えられ、Sb テンプレートには積層欠陥の発生を抑える効果があることが明らかとなった。

図 5(a) に成長初期の 3 次元成長 (図 1(b)) に対応する RHEED パターン、及び (b) 閃亜鉛鉱構造を仮定した場合の電子線回折パターンを示す。実際に観測されたパターン (a) は単結晶の閃亜鉛鉱構造 (●)、及びそれを反転したもの (○) の重ね合わせと良く一致している。従って成長初期のエピタキシャル膜はランダムな配向の多結晶ではなく、2 ドメインの閃亜鉛鉱構造であることが明らかとなった。

4. まとめ

MBE 法により、Sb テンプレートを使用した Si(111) 面上 GaSb 薄膜ヘテロエピタキシャル成長を行ない、その構造評価を行なった。各 XRD 測定、RHEED パターン解析より、Sb テンプレート使用の GaSb 薄膜はほぼ無歪みであり、2 ドメイン構造となっていること、及び成長初期の 3 次元成長の段階から閃亜鉛鉱構造となっていることが明らかとなった。さらに AlSb 緩衝層試料との比較から、Sb テンプレートを用いることにより薄膜内の積層欠陥を低減できることが明らかとなった。

- 1) K. Akahane, N. Yamamoto, S. Gozu and N. Ohtani: J. Cryst. Growth **264** (2004) 21.
- 2) H. Toyota, T. Yasuda, T. Endoh, Y. Jinbo and N. Uchitomi: Phys. Stat. Sol. (c) **5** (2008) 2769.
- 3) H. Toyota, T. Yasuda, T. Endoh, S. Nakamura, Y. Jinbo and N. Uchitomi: J. Cryst. Growth **311** (2009) 802.
- 4) T. Nguyen, W. Varhue, M. Cross, R. Pino, E. Adams, M. Lavoie and J. Lee: J. Appl. Phys. **101** (2007) 073707.
- 5) N. Kishi and K. Morita: Curr. Appl. Phys. **3** (2003) 57.
- 6) K. Murata, N. Ahmad, Y. Tamura, M. Mori, C. Tatsuyama and T. Tambo: J. Cryst. Growth **301-302** (2007) 203.