Si 基板上にヘテロエピタキシャル成長した GaP 層のひずみ評価†

中 村 和 広* 冬 木 隆** 松 波 弘 之***

Strain in GaP Films Heteroepitaxially Grown on Si

by

Kazuhiro NAKAMURA*, Takashi FUYUKI** and Hiroyuki MATSUNAMI***

The residual stress and strain in GaP layers have been studied using X-ray diffraction and Raman scattering techniques. Samples used in this study were GaP films grown on Si substrates by atmospheric-pressure metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD), using trimethylgallium (TMGa) and tertiarybutylphosphine (TBP) as source gases. Lattice constants of the epitaxial layer were obtained from the results of X-ray (004) and (115) diffractions. The lattice constant parallel to the growth surface ($a_{\parallel}$) was longer than the one perpendicular to it ($a_{\perp}$). The GaP epilayer was two-dimensionally strained in the growth plane. This is explained by the difference in thermal expansion coefficients. The degree of strain was also verified by the results of Raman scattering measurements.

Key words: GaP, Si, Heteroepitaxy, Strain, Raman spectroscopy, X-ray diffraction

1 は じ め に

Si 基板上にⅢ-V 族半導体をヘテロエピタキシャル成長させる技術は、高効率タンデム型太陽電池や OEIC (optoelectronic integrated circuits) など幅広い分野への応用が考えられる。特に、Ⅲ-V 族半導体を用いたタンデム型太陽電池は、30% 以上の高効率を得られるために、精力的に研究が行われている。基板、つまりボトムセルの材料には、現在 GaAs が一般に用いられている。これは、Ⅲ-V 族半導体の結晶成長が Si 上よりも GaAs 上のほうが容易であり、高品質な成長層が得られるからである。AlGaAs/GaAs と InGaP/GaAs で、それぞれ変換効率 27%¹⁾ と 30%²⁾ のタンデム型太陽電池が作製されている。しかし、基板には次のような長所を持つ Si を用いるのが望ましい；Si 基板は GaAs 基板と比べて低価格であり機械的な強度も強く、また大面積基板も入手可能である。

Si をボトムセルに用いる場合には、1.75 ~ 1.80 eV のバンドギャップを持つ半導体をトップセル材料に用いると、タンデム型太陽電池として最高効率を得られることが知られている。³⁾ GaAs_{1-x}P_x と In_{1-x}Ga_xP はトップセル材料として有力な候補である。これらは組成比 x を変化させることによってバンドギャップを上記の値に合わせることが可能であるからである。さらに、Si 基板と格子不整の小さい GaP バッファ層（不整合度 0.4%）を用いることによって、結晶性の良い成長層が得られることが期待できるからである。InGaP/Si のタンデム型太陽電池では 34.4%，GaAsP/Si では 33.1% の変換効率を得られることが理論的に示されている。⁴⁾ これらの構造を持つタンデム

型太陽電池を作製するにあたって、高品質の GaP ヘテロエピタキシャル層を Si 上に成長させることは非常に重要である。したがって、GaP 成長層のひずみを評価することは GaP 層の品質を知る上で重要なことである。

ラマン分光法を用いたヘテロエピタキシャル層の熱ひずみの評価に関する報告がいくつかある。^{5), 6)} MBE (molecular beam epitaxy) 法を用いて Si(001) 基板上にヘテロエピタキシャル成長させた GaAs 層の成長後のひずみの温度特性について述べた論文では、-0.1 ~ 0.2% 程度のひずみの大きさが報告されている。⁵⁾ また、CVD 法を用いて Si(111) 基板上に成長させた GaP 層で 2 cm⁻¹ 程度のラマンピークシフトが報告されている。⁶⁾ しかし、Si(001) 基板上に成長した GaP 層のひずみに関する報告はこれまではなかった。

本稿では、常圧 MOCVD 法を用いて Si(001) 基板上にヘテロエピタキシャル成長させた GaP 層の残留応力とひずみを、X 線回折法とラマン分光法を用いて調べた結果について述べる。

2 実 験

GaP のエピタキシャル成長には、水平型の常圧 MOCVD 装置を用いた。加熱方式は、グラファイトサセプタを RF 加熱して行うコールドウォール式である。成長装置の概略図を Fig. 1 に示す。原料ガスには、トリメチルガリウム (trimethylgallium; TMGa) とターシャリブチルフォスフィン (tertiarybutylphosphine; TBP) を用いた。これらの有機金属原料は、恒温槽を用いて一定の温度 (TMGa は -12°C, TBP は 10°C) に保った。TBP と TMGa はそれぞれ異なるラインで反応管に導入した。

† 原稿受理 平成 12 年 7 月 5 日 Received July 5, 2000

* 関西大学工学部電子工学科 〒564-8680 吹田市山手町, Dept. of Electronics, Kansai Univ., Yamate-cho, Suita, 564-8680

** 正 会 員 奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 〒630-0101 生駒市高山町, Graduate School of Material Sci., Nara Inst. of Sci. and Tech., Takayama-cho, Ikoma, 630-0101

*** 正 会 員 京都大学大学院工学研究科電子物性工学専攻 〒606-8501 京都市左京区吉田本町, Dept. of Electronics Sci. and Eng., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501

Fig. 1. Schematic diagram of the MOCVD apparatus.

GaP 層を成長させる基板には、[110] 方向に 4° オフした p 型 Si(001) を使用した。基板は反応管にセットする前には 5%HF に浸しておき、GaP 成長の直前に自然酸化膜除去のために H_2 雰囲気中で 960°C 、15 分間の熱処理を行った。GaP の成長には 2 段階成長法を用いた。低温成長は、Si 上への III-V 族半導体結晶成長において 2 次元成長層を得るために効果的であることが知られている。第 1 層目の GaP は、 450°C 、[TBP]/[TMGa] 流量比 = 40 で成長した。第 2 層目の GaP は、 700°C 、[TBP]/[TMGa] 流量比 = 20 で成長した。Si 上への GaP 成長条件を Table I に示す。GaP 層のトータル膜厚は約 $2\mu\text{m}$ であった。成長後、熱サイクルアニーリング (thermal cycle annealing; TCA) を行った。TCA は、TBP と H_2 の混合ガス雰囲気中で、 930°C に 3 分間保持した後 300°C まで急冷する、という過程を 3 回繰り返した。基板とヘテロエピタキシャル層の熱膨張係数が異なる場合に、TCA は成長層の結晶性改善に効果的であると言われている。^{7), 8)} なお、本装置で成長した Si 基板上的 GaP ヘテロエピタキシャル層においても、X 線回折法およびラザフォード後方散乱法を用いた評価の結果、TCA 処理を施したもののほうが未処理のものよりも結晶性が良いことが確認されている。⁹⁾ したがって、本研究では、我々の装置で最適化された GaP 成長条件を用いた。成長時の温度プログラムを Fig. 2 に示す。

成長層の格子定数の測定には、高分解能 4 結晶 X 線回折装置 (X 線源は $\text{Cu K}\alpha_1$) を用いた。GaP 層中の残留応力の測定には、顕微ラマン分光装置を用いた。使用した光源は 488nm の Ar^+ レーザであり、出力は約 100mW で測定を行った。試料表面でのレーザービーム径は約 $1\mu\text{m}$ であり、室温で測定を行った。

3 実験結果および考察

3.1 X 線回折測定

最初に、GaP 層が基板表面と平行に成長しているかどうかを調べた。X 線回折装置の基板ホルダの傾きや回転機構を利用して、Si 基板のピークと GaP 成長層のピーク

Table I. Growth conditions for GaP on Si.

TBP flow rate ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	100, 200
TMGa flow rate ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	2.5, 10.0
V/III ratio	40, 20
growth temperature ($^\circ\text{C}$)	450, 700
H_2 flow rate (slm)	8
reactor pressure (Torr)	760

Fig. 2. Temperature and gas-flow program for the GaP growth.

のそれぞれを特定した。各材料の格子定数で決まる値 (ω と 2θ) 以外に差はなく、GaP 成長層は Si 基板表面と平行であることがわかった。

Fig. 3 (a), (b) はそれぞれ (004) 面と (115) 面の ω - 2θ 測定の結果を示す。GaP 成長層の回折角は、 $2\theta_{(004)} = 68.940^\circ$ と $2\theta_{(115)} = 94.630^\circ$ であった。GaP 成長層のピークの半値幅 (Full-width at half maximum; FWHM) は $0.10 \sim 0.19^\circ$ であり、Si 基板のそれは $0.017 \sim 0.036^\circ$ であった。測定系の精度は $\leq 0.001^\circ$ である。 $a_\perp$ と $a_\parallel$ の値は、(004) 面と (115) 面の X 線回折測定の結果から計算することができる。これらの格子定数は以下のようにして求められる。

$$a_\perp = 4d_{(004)}, \quad (1)$$

Fig. 3. Results of ω - 2θ measurements for (a) (004) and (b) (115) planes.

$$a_{//} = \sqrt{\frac{2d_{(115)}^2}{a_{\perp}^2 - 25d_{(115)}^2}} \quad (2)$$

ここで, $d_{(004)}$ と $d_{(115)}$ は ω - 2θ 測定 of X 線回折ピーク位置から計算した面間隔である. 測定は, Fig. 4 に示すように X 線を異なる 2 方向 (基板のオフ方向とそれに垂直な方向) から入射して行った. X 線の入射方向に関係なく, $a_{\perp} = 5.444\text{\AA}$ と $a_{//} = 5.458\text{\AA}$ が得られた. GaP パルクの格子定数は $5.451\text{\AA}$ であるので, 成長面と平行な方向の格子定数 ($a_{//}$) は, 垂直方向の格子定数 ($a_{\perp}$) よりも長かった. これは, GaP 成長層が 2 次元の引っ張り応力を受けていることを意味している. 上の結果から求められるひずみの大きさは, $\varepsilon_{//} \equiv (a_{//} - a_{\text{GaP}})/a_{\text{GaP}} = 0.128\%$ および $\varepsilon_{\perp} \equiv (a_{\perp} - a_{\text{GaP}})/a_{\text{GaP}} = -0.128\%$ である.

ヘテロエピタキシャル成長における臨界膜厚を求める際に Matthews と Blakeslee のモデルを仮定すると,¹⁰⁾ Si 上の GaP では約 $0.16\mu\text{m}$ である. 今回の GaP 成長層の膜厚は約 $2\mu\text{m}$ であるので, 成長温度では成長層の格子ひずみは緩和されている. しかしながら, 成長温度の 700°C から室温までの冷却過程において, Si ($\sim 2.6 \times 10^{-6}/\text{K}$) と GaP ($\sim 5.3 \times 10^{-6}/\text{K}$) の熱膨張係数の差によって GaP 層は歪む. 熱によるひずみのみが存在すると仮定した場合, 上記の熱膨張係数を用いて GaP 成長層の格子定数を計算すると, $a_{\perp} = 5.448\text{\AA}$ および $a_{//} = 5.461\text{\AA}$ となる. この計算では, 成長面内での 2 次元応力のみを仮定し, また, GaP のポアソン比として, 多くの半導体材料において典型的な値である 0.3 を仮定した. 測定データから計算した格子定数と熱膨張係数の差から見積もった格子定数との間には若干の違いが見られる. これは, X 線回折測定で得られるのは GaP 成長層全体の平均のデータであるためと考えられる. 膜厚の影響あるいは成長層の深さ方向のひずみ分布を調べるためには, さまざまな厚さの GaP 試料について測定と解析を行う必要がある.

3・2 ラマン分光測定

Fig. 5 は, GaP(001) 基板と Si 上の GaP 成長層のラマンスペクトルである. GaP 成長層中のひずみは LO フォノンピークのシフト量から求めた. (001) 面では TO フォノンは理論的には禁制であり観測されないからである. Si 上にヘテロエピタキシャル成長した GaP 層の LO フォン

Fig. 4. Two incident X-ray directions.

Fig. 5. Raman spectra from a GaP (001) wafer and GaP on Si.

ンピークは, GaP 基板の LO フォノンピーク位置よりも約 1cm^{-1} だけ低波数側にシフトしている. 同じ測定を複数回行ってもこのピークシフトは観測され, また, 測定装置の分解能は 0.1cm^{-1} であるので, 約 1cm^{-1} というピークのシフト量は本質的な差であると考えられる. LO フォノンピークの位置は自由電子濃度によっても変化するが, 今回の場合には高キャリア濃度の影響は無視できると考えられる. なぜならば, 測定に使用した GaP 基板は半絶縁性であり, アンダーの GaP 成長層は高い抵抗値を示したからである. 低波数側へのピークシフトは, 成長層に引っ張り応力がかかっていることを示している.

Cerdeira らによると,¹¹⁾ zinc-blende 構造を持つ膜の (001) 面の応力による LO フォノンピークのシフト量は以下の式で与えられる.

$$\Delta\omega = \frac{p+2q}{3\omega_0}(S_{11}+2S_{12})X - \frac{p-q}{3\omega_0}(S_{11}-S_{12})X \quad (3)$$

ここで, p と q は弾性定数に関するパラメータであり, S_{11} と S_{12} は弾性コンプライアンス, X は応力である. また, ω_0 は応力が存在しない時の波数であり, GaP パルクの波数に等しい. (本計算では 394.94cm^{-1} を用いた) 計算に用いた値は; $(p+2q)/6\omega_0^2 = -1.07$, $(p-q)/2\omega_0^2 = 0.53$,¹²⁾ $S_{11} = 0.967 \times 10^{-12}\text{dyn}^{-1}\text{cm}^2$, $S_{12} = -0.295 \times 10^{-12}\text{dyn}^{-1}\text{cm}^2$ ¹³⁾ である. 応力 (X) はピークシフト量 ($\Delta\omega$) から求められる. また, ひずみ量 ($\varepsilon_{//}$, $\varepsilon_{\perp}$) は次のように計算できる.

$$\varepsilon_{//} = (S_{11} + S_{12})X, \quad \varepsilon_{\perp} = 2S_{12}X \quad (4)$$

成長層中のひずみの均一性を調べるために, $6 \times 6\text{mm}^2$ の 1 つの試料について約 2mm 間隔の 9 ヶ所でラマン測定を行った. つまり, ラマンピーク位置の試料面内分布を測定した. Fig. 6 は, GaP (001) 基板と Si 上 GaP 成長層の LO フォノンピーク位置のヒストグラムである. Si 上 GaP 成長層のピーク位置は GaP パルクでのピーク

Fig. 6. Histogram of the LO-phonon peak positions for a GaP (001) wafer and GaP on Si.

位置と比べると明確に分離している。GaP 成長層のピーク位置に大きなばらつきは見られず、成長面内におけるひずみの大きさはほぼ均一であることがわかる。

式 (3), (4) を用いると, GaP 成長層中のひずみ量が計算できる。Fig. 7(a), (b) は, 各測定点でのひずみの大きさのヒストグラムである。ε_∥ と ε_⊥ の正号と負号は, 成長面内において格子が引っ張り応力を受けていることを示している。ε_∥ と ε_⊥ の絶対値は同程度であり, 0.1% のオーダーであった。これは X 線回折測定から求めたひずみの大きさと一致する。今回得られたラマンピークシフ

Fig. 7. Histograms of the calculated strain for each measured point.

(a) ε_∥, (b) ε_⊥

トの測定値 (約 1cm⁻¹) とひずみ量 (0.1 ~ 0.15%) は, Si (001) 上 GaAs⁵⁾ や Si (111) 上 GaP⁶⁾ における報告値と同程度であった。

4 結 論

常圧 MOCVD 法を用いて Si (001) 基板上にヘテロエピタキシャル成長した GaP 層の残留応力と格子ひずみを, X 線回折法とラマン分光法によって評価した。エピタキシャル層の格子定数は, (004) 面および (115) 面の X 線回折測定により求めた。成長面に平行な格子定数 (a_∥) は, 垂直方向の格子定数 (a_⊥) よりも大きかった。このひずみは, Si 基板と GaP 成長層の熱膨張係数の違いによって説明することができた。ラマン分光測定でのピークシフト量から求めた格子ひずみの大きさは, X 線回折法から求めたものとほぼ一致した。GaP 成長層は成長温度ではひずみを受けていないが, 成長後の冷却過程において, Si 基板との熱膨張係数の違いにより 2 次元引っ張り応力を受けると考えられる。ラマン分光測定におけるピーク位置の面内分布の結果から, GaP 成長層中のひずみはほぼ一様であることがわかった。

参 考 文 献

- 1) B. -C. Chung, G. F. Virshup, S. Hikido and N. R. Kaminar, Appl. Phys. Lett., **55**, 1741 (1989).
- 2) T. Takamoto, E. Ikeda, H. Kurita, M. Ohmori, M. Yamaguchi and M. -J. Yang, Jpn. J. Appl. Phys., **36**, 6215 (1997).
- 3) John C. C. Fan, B.-Y. Tsaur and B. J. Palm, Proc.16th IEEE Photovoltaic Spec. Conf., 692 (1982).
- 4) Y. Komatsu, T. Fuyuki and H. Matsunami, J. J. Appl. Phys., **35**, 4389 (1996).
- 5) G. Landa and R. Carles, J. Appl. Phys., **66**, 196 (1989).
- 6) M. Sugiura, M. Kishi and T. Katoda, J. Appl. Phys., **77**, 4009 (1995).
- 7) T. Nishimura, K. Kadoiwa, N. Hayafuji, T. Murotonai and S. Ibuki, Jpn. J. Appl. Phys., **28**, 1696 (1989).
- 8) T. Soga, S. Nozaki, N. Noto, H. Nishikawa, T. Jimbo and M. Umeno, J. J. Appl. Phys., **28**, 2441 (1989).
- 9) Y. Komatsu, K. Hosotani, T. Fuyuki and H. Matsunami, Solar Energy Materials and Solar Cells, **35**, 33 (1994).
- 10) J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, J. Cryst. Growth, **27**, 118 (1974).
- 11) F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak and M. Cardona, Phys. Rev., **B5**, 580 (1972).
- 12) I. Balslev, Phys. Stat. Sol., **B61**, 207 (1974).
- 13) W. A. Brantley, J. Appl. Phys., **44**, 534 (1973).