

第3章 試料作製及び実験方法

本研究では CdTe および $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ のドット構造を、自己組織化という手法を用いて作製している。本章では自己組織化によるドット形成のメカニズムと、実際の試料作製方法について述べる。

3.1 自己組織化によるドット構造の作製について

通常ヘテロエピタキシーにおいては、基板結晶とエピタキシャル成長させる物質との格子不整合により、図 3.1 のような 3 つの成長モードが考えられる。まず両者の格子定数にほとんど差がない場合、(a) のように成長初期からずっと 2 次元的な layer-by-layer の成長が可能となる。これを Frank-van der Merwe (F-M) モードと呼ぶ。一方、格子不整合値が非常に大きい場合には、(b) のように成長初期段階からアイランド成長による 3 次元成長モードになってしまう。このような 3D 成長のことを Volmer-Weber (V-M) モードという。このモードでは成長初期から転位が入ってしまうため、良い光学特性を示す試料の作製は困難である。これら二つの成長モードに対して、ある適当な格子不整合が存在する場合には、(c) のように成長初期の数単原子層 (monolayer: ML) まで 2 次元的に成長するが、ある膜厚をこえると 3 次元的な成長に変化する。このような成長モードを Stranski-Krastanov (S-K) モードと呼び、自己組織化ドットとはこの S-K モードを利用したドット構造の自然形成のことをいう。S-K モードを利用したドットの作製では、V-M モードとは異なり転位が入る前に 3 次元成長が生じるため、良い光学特性を示すドット構造を作製することができる。また、ドット構造の下に存在する 2 次元層のことを一般的に wetting layer と呼ぶ。

従来、ドット構造はリソグラフィ技術とエッチング技術を組み合わせた手法により作製されてきたが [30]、この手法では結晶品質の劣化が防げないため十分な光学特性を示す試料を得ることができなかった。そういった中、上記の S-K モードを利用した量子ドット構造の作製が注目を浴び、様々な系で自己組織化ドットの作製が試みられてきた。なぜなら自己組織化ドットは自然形成であるため機械的損傷が全くなく、実際に作製した自己組織化ドット

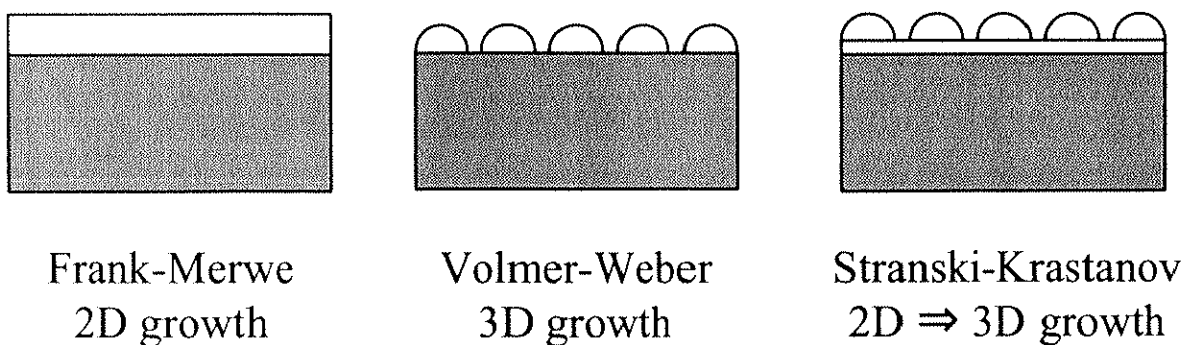


図 3.1: エピタキシャル成長における 3 つの異なる成長モード

第3章 試料作製及び実験方法

トの光学特性も従来の方法で作製したドット構造より改善されているためである。また複雑なプロセス技術を用いることなく作製でき、全空間にしめる量子構造の割合が高いといった利点があげられる。その反面、欠点としてはドットのサイズ及び位置の制御が困難であることがあげられ、デバイスへの応用に用いるためにはこれらの問題を克服することが必要不可欠となる。

これまでに研究報告例が最も多い自己組織化ドットは、GaAs 基板上的 In(Ga)As 自己組織化ドットであり [31, 32]、その他 GaInP 基板上的 InP 自己組織化ドット等 [33]、III-V 族半導体では多彩な組み合わせで自己組織化ドットが作製されている [34, 35]。一方、II-VI 族半導体では ZnSe 上の CdSe 自己組織化ドットがいち早く作製されたが [12]、本研究の開始段階ではその報告例は数例しかなく、また ZnTe 上の CdTe といった Te 系での報告例は CdTe 上の MnTe ドット以外に報告例はなかった [36]。II-VI 族半導体はワイドギャップであることやイオン結合性が強いといった III-V 族半導体とは異なる性質を持つため、その自己組織化ドットにおける研究は III-V 族との比較といった観点だけでなく、新たな物理現象の出現、また青色領域の光デバイスへの応用といった期待からも大変興味を持たれる。

本研究では $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 自己組織化ドットにおける研究の前段階として、現在までに報告されていない ZnTe 上の CdTe 自己組織化ドットの研究を行うと意義づけているが、非磁性の CdTe 自己組織化ドットにおける研究は上記のような観点からも意義をなすものと考えられる。

3.2 ZnSe 上の CdSe 自己組織化ドットについて

ここでは II-VI 族半導体ではじめて作製された、ZnSe 上の CdSe 自己組織化ドットについて述べる。4.1 節で述べるが、本研究では作製した量子ドット試料の評価を大気中の AFM 観察により行っている。ZnSe 上の CdSe 自己組織化ドットの場合も、大気中での AFM 観察によりドット構造の評価が行われているが、CdSe ドットではライブニングプロセスという III-V 族の自己組織化ドットでは観測されない特徴的な振る舞いが観測されている [12, 37, 38]。このような Se 系で観測されているライブニングプロセスが、ZnTe 上の CdTe といった Te 系の場合ではどの様になるか明らかになっておらず、試料の評価方法が適切かどうかという観点からも研究を行う必要がある。本研究で作製した ZnTe 上の CdTe の結果は 4.1 節で述べることにし、ここではこれまで報告されている Se 系でのライブニングプロセスについて紹介する。

図 3.2 は ZnSe 上の CdSe 自己組織化ドットで観測されている、ライブニングプロセスの典型的な結果である [37]。模式図に示したように、試料は ZnSe 上に CdSe を 3 ML 積層し作製された CdSe 自己組織化ドットである。図中には成長後大気中に取り出してから (a) 1 時間、(b) 24 時間、(c) 72 時間、(d) 120 時間後の AFM 像が示してある。図 (a) では比較的サイズの小さいドット構造が高密度に形成されているのに対し、時間が経過していくとドットの密度が減少し、またサイズも大きくなっていくことがわかる。このような形成したドットが凝集する過程のことをライブニングプロセスという。Lee らの解釈 [37] では AFM で観察されているドット構造は CdSe の自己組織化ドットであり、そのドットが Ostwald ripening のプロセスにより凝集していくとしている。

それに対して、Smathers らは AFM で観測されているドット構造はセレンの酸化物 (SeO_2) であるとの報告をしている [38]。図 3.3 は ZnSe 薄膜表面の AFM 像であり、同じく大気中に取り出してから 2, 26, 99, 438 時間後の観察結果が示されている。これを見て分かるように、ZnSe 上にもドット構造が存在し、そのドットのサイズと密度は時間とともに変化するという CdSe ドットの場合と同じ結果が得られている。彼らは観測されたドット構造は SeO_2 のクラスターであり、このクラスターが Ostwald ripening のプロセスにより凝集していくと解釈している。

以上のように、Se 系の試料における大気中の AFM 観察ではライブニングプロセスという特徴ある振る舞いが観測されるが、その解釈については問題が残されている。従って、CdSe 自己組織化ドットの評価として AFM 観察は適しておらず、キャップ層を積層したドット試料での TEM 観察や、光学特性から試料の評価が行われているというのが現状である。しかしながら 4.1 節で詳細に述べるように、本研究で作製した Te 系の試料では Se 系の場合と異なる結果が得られており、大気中での AFM 観察は試料の評価に適することが明らかになっている。

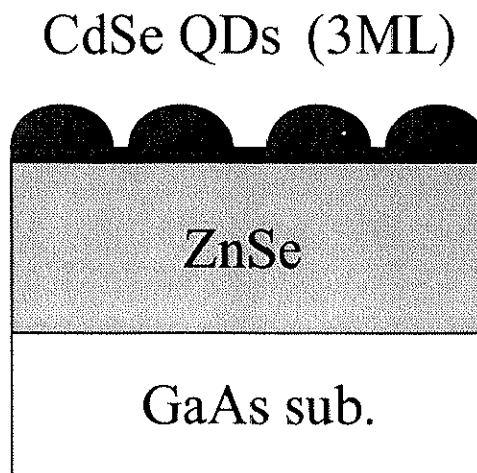
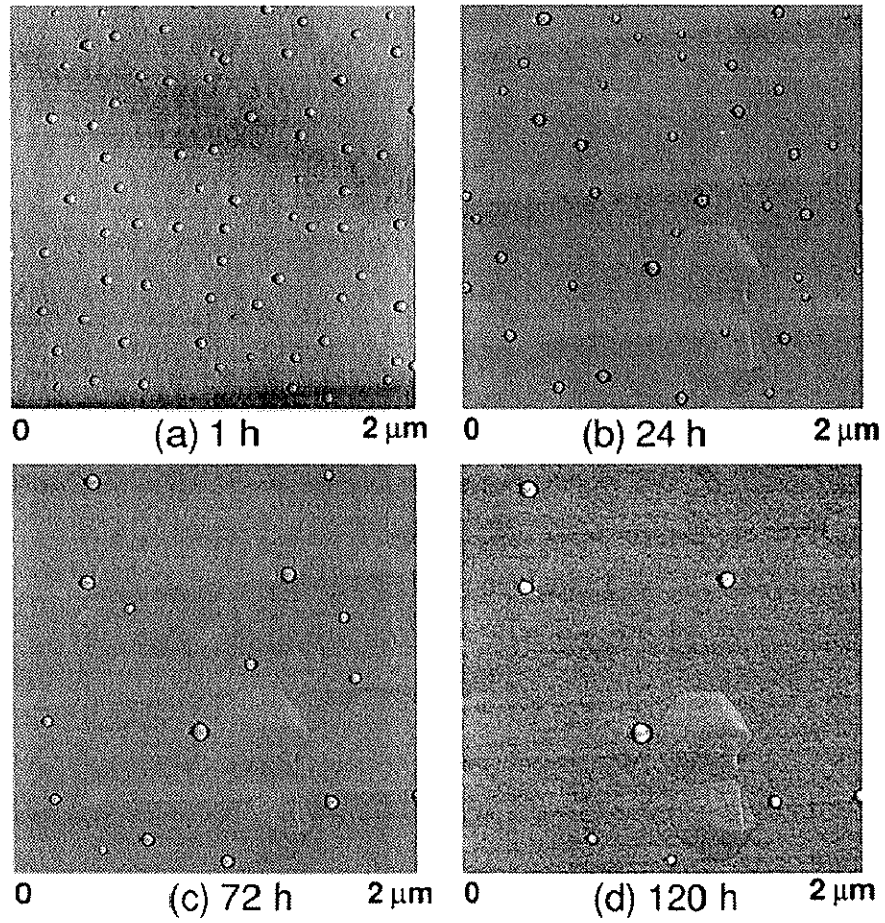


図 3.2: ZnSe 上の CdSe 自己組織化ドットにおけるライブニングプロセス [37]

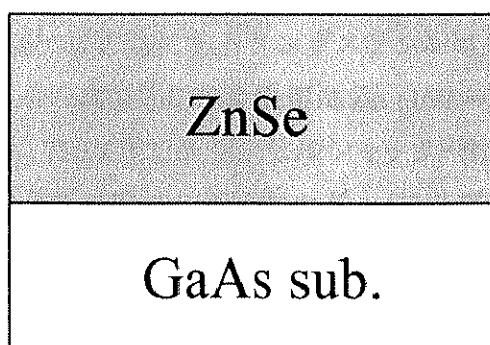
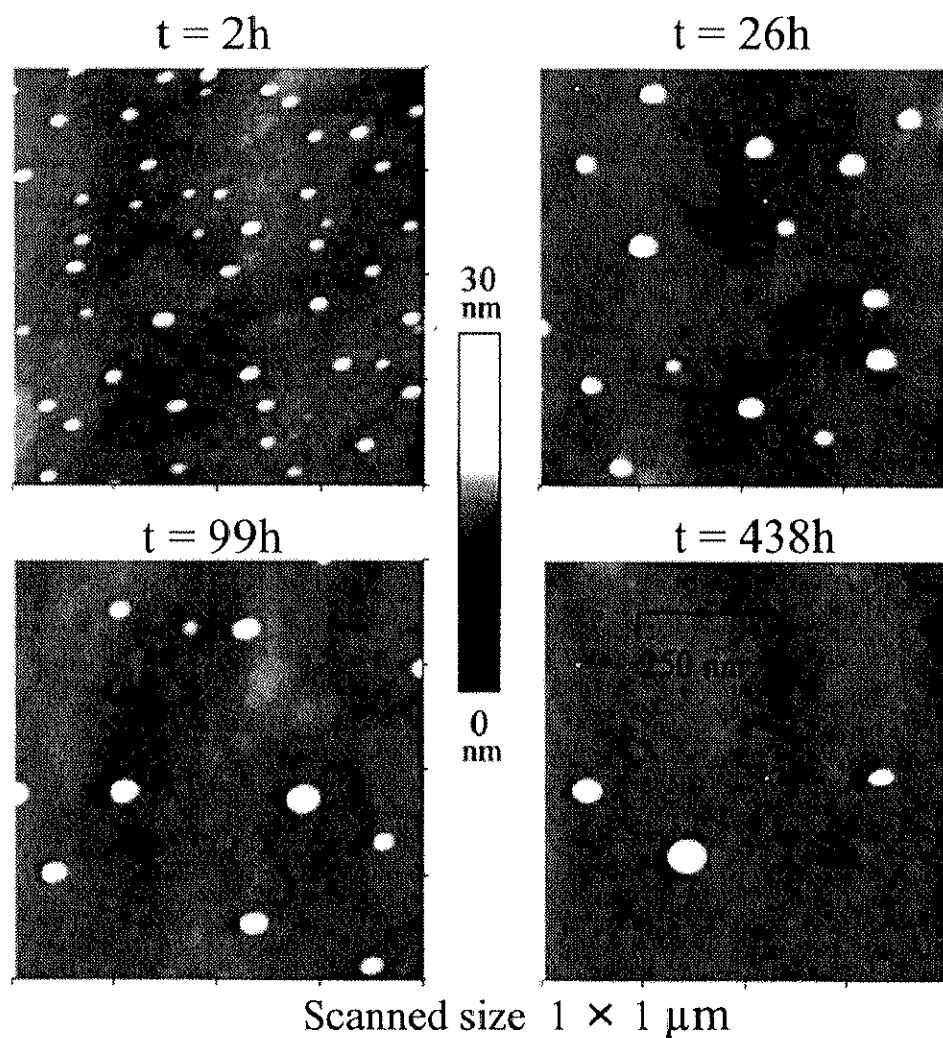


図 3.3: ZnSe 上形成した SeO_2 クラスターのライプニングプロセス [38]

3.3 分子線エピタキシー (MBE) 法による試料作製

MBE法では超高真空中、かつ原子オーダーで制御して結晶成長させることができるため、良質の結晶作製が可能である。1980年代後半から超格子、量子井戸といった自然には存在しなかった人工的な構造の作製を可能にし、その後も新物質の作製には大きな役割を果たしてきた。自己組織化ドットも MBE 法を用いることにより低温でかつ遅い速度で結晶成長ができ、その場観察が可能であるため作製可能となった新物質であるといえる。ここでは本研究で使用した MBE 装置の概略と、実際の試料の作製方法について述べる。

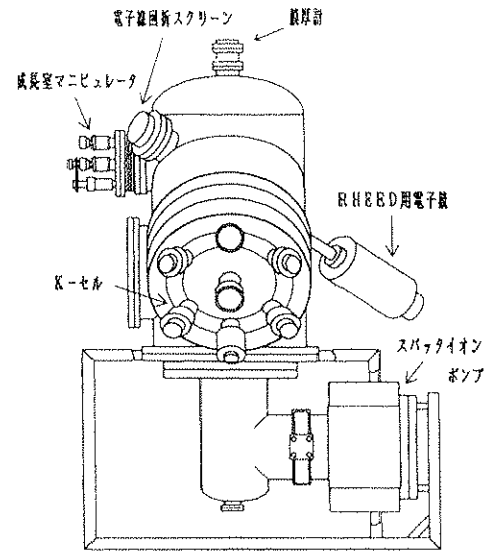
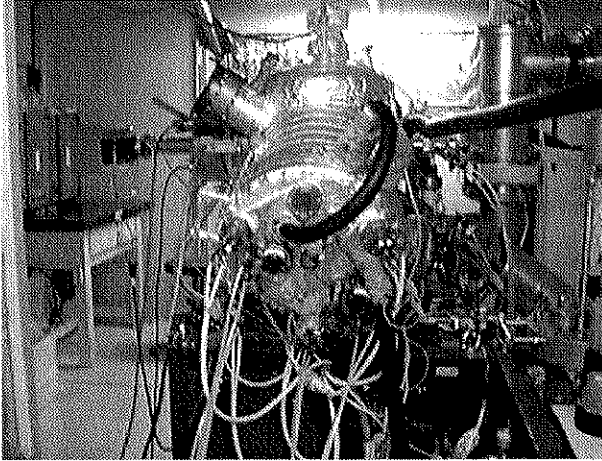
3.3.1 MBE 装置

本研究に用いた MBE 装置は日本真空技術 (株) 製の MBC-300X である。装置の写真と模式図を図 3.4 に示す。装置は主に成長室と試料準備室の 2 つに分かれており、各室はゲートバルブにより分離、独立している。成長室はスパッタイオンポンプ ($N_2:16\text{ l/s} \times 16$ 対) により 10^{-9} Torr 台、準備室はターボ分子ポンプ ($N_2:190\text{ l/s}$) とロータリーポンプで 10^{-7} Torr 台の真空度まで排気される。成長室には 4 つの Knudsen セル (K-セル) があり、それぞれ Zn, Cd, Te, Mn を蒸発源として入れ MBE 成長に用いた。それぞれの原料の規格は以下の通りである。

Material	製造元	形状	純度
Zn	アサヒメタル	ショット	6N-S
Cd	アサヒメタル	ショット	6N-S
Te	アサヒメタル	ショット	6N-S
Mn	ジョンソン マッセイ	パウダー	4N

K-セルの温度制御は PBN るつぼの底にあるタングステンレニウム熱電対の信号を取り込み PID 制御で行っている。各セルの典型的な作動温度は Zn ($160 \sim 190^\circ\text{C}$)、Cd ($120 \sim 160^\circ\text{C}$)、Te ($270 \sim 310^\circ\text{C}$)、Mn ($650 \sim 750^\circ\text{C}$) であり、セルシャッターは圧空システムで開閉できるようになっている。成長中の基板温度は、基板ホルダー (モリブデン製) の裏側に位置する熱電対の温度を取り込み PID 制御したが、熱電対の温度と実際のホルダー表面の温度は若干異なるため赤外放射温度計を用いて校正を行った。また、成長室には 20 kV の反射型高エネルギー電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED) が装備されているため、結晶成長中の表面観察が可能となっている。

(a)



(b)

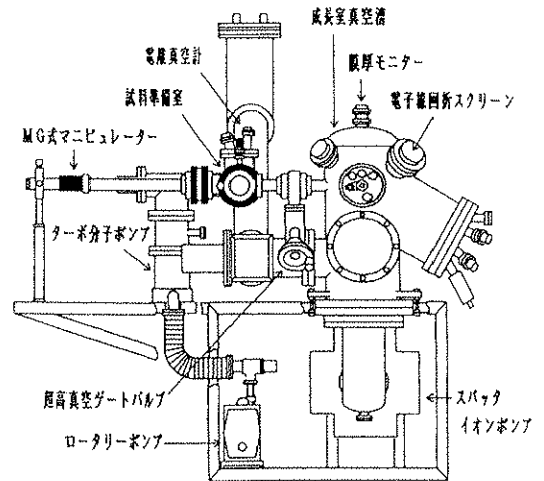
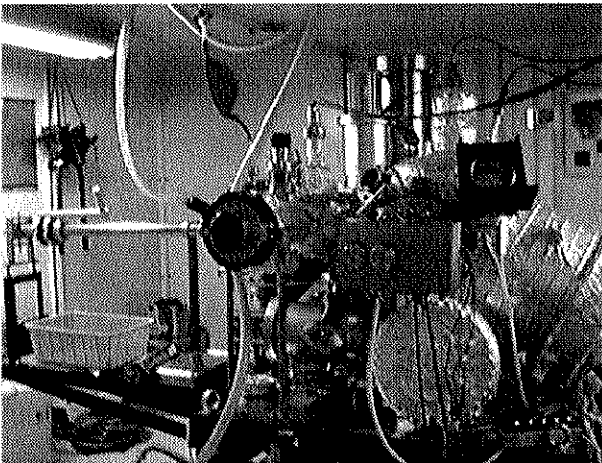


図 3.4: 分子線エピタキシー (MBE) 装置図

3.3.2 試料作製方法

本研究では GaAs(001) 基板上に ZnTe 下地層をエピタキシャル成長させ、その ZnTe 表面上に自己組織化ドットを成長している。基板としては ZnTe、CdTe 基板等の方が ZnTe をエピタキシャルに成長させるのに適しているが、本研究では良質な大面積基板が得られること、成長前の基板処理が容易であること、比較的安価であるといった理由から GaAs(001) 基板を用いている。GaAs 基板は約 10×15 mm 程度の大きさのものをトリクロエチレン、アセトン、エタノールで脱脂した後に、 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 5 : 1 : 1$ の割合で混合したエッチング溶液を用い、約 60°C で数分エッチングを行った。GaAs 基板をモリブデン製の基板ホルダーに取り付けた後、MBE 装置の準備室に搬入して成長をはじめた。

成長前の基板処理としてサーマルクリーニングを行った後、基板温度を $270 \sim 320^\circ\text{C}$ で十分安定させ、ZnTe の成長を開始した。この際、GaAs と ZnTe との間には 8% の格子不整合が存在するため、ZnTe の成長初期段階ではその歪みを緩和するために多くの転位が入り、そして成長表面の平坦性が悪化してしまう。よって、この歪みを十分に緩和させ、成長表面での転位を減少させるために膜厚が $0.6 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 程度の厚い ZnTe を積層している。また、自己組織化ドットを作製するためには十分に平坦な ZnTe 表面を得ることが必要不可欠である。ZnTe 成長表面のモルフォロジーは成長時における基板温度と Zn と Te の分子線強度比に強く依存するため、本研究では成長時の RHEED 観察と成長後の AFM 観察により ZnTe の成長条件の最適化を行った。その結果、基板温度 $300 \sim 310^\circ\text{C}$ 、分子線強度比 $\text{Zn} : \text{Te} = 1 : 2 \sim 3$ といった成長条件で積層した時、最も平坦な ZnTe 表面が得られた。

この ZnTe 表面上に原子層エピタキシー (Atomic Layer Epitaxy : ALE) の方法で、CdTe、および $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ を積層して自己組織化ドットの形成を行っている。それぞれの場合の詳細な成長方法および結果については 4.1 節と 5.1 節で述べることにし、ここでは ALE という成長方法について述べる。MBE 法による CdTe の成長では Cd と Te の分子線を同時に照射するのに対し、ALE 法では Cd と Te の分子線を交互に照射するという違いがある。CdTe の ALE 成長については Hartmann らによって詳細に調べられており、その結果を図 3.5 に示した [39, 40]。図の (a) は Cd の照射後に Te を照射するという 1 サイクル当たりの成長速度を、成長時の基板温度に対しプロットした図である。これを見て分かるように、基板温度が $260 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲では 1 サイクル当たり 0.5 ML (monolayer : ML) の CdTe が成長することが実験的に明らかになっている。その成長モデルとしては図の (b) に示したようなモデルが提唱されており、2 サイクル行うことにより CdTe が単原子層 (CdTe の場合 $1 \text{ ML} \simeq 3.24 \text{ \AA}$) 成長するとされている。

ALE 成長の特徴としては、成長膜厚は照射する Cd と Te の分子線強度にそれほど依存せず、ALE のサイクル数により決まるということである。Hartmann らの実験でも各サイクル当たりに照射する Cd と Te の分子線量は、MBE 法による成長速度からの見積もりでそれぞ

第3章 試料作製及び実験方法

れ 4 ML 相当の分子線が照射されている。それにもかかわらず 1 サイクルあたりに 0.5 ML しか成長しない理由としては、それぞれの分子線照射中に原子終端面の自己停止機能が働いていることがあげられる。すなわち Te 終端面、および Cd 終端面上に吸着できる Cd サイトと Te サイトの数は決まっており、それ以上の原子が表面上に達しても吸着、再蒸発を繰り返すこととなる。したがって ALE による CdTe の成長では、サイクル数によって数 ML の積層膜厚を正確に制御できるだけでなく、成長表面上での原子のマイグレーションを促進するという利点がある。このような ALE 成長の利点は自己組織化ドットの成長に非常に適していると考えられるが [41]、実際これまでにはあまり用いられてこなかった。そこで本研究では ALE 法に着目し CdTe 自己組織化ドットの成長を試みたところ、その成長にはじめて成功し、かつ非常に再現性のよい成長が行えるようになった。

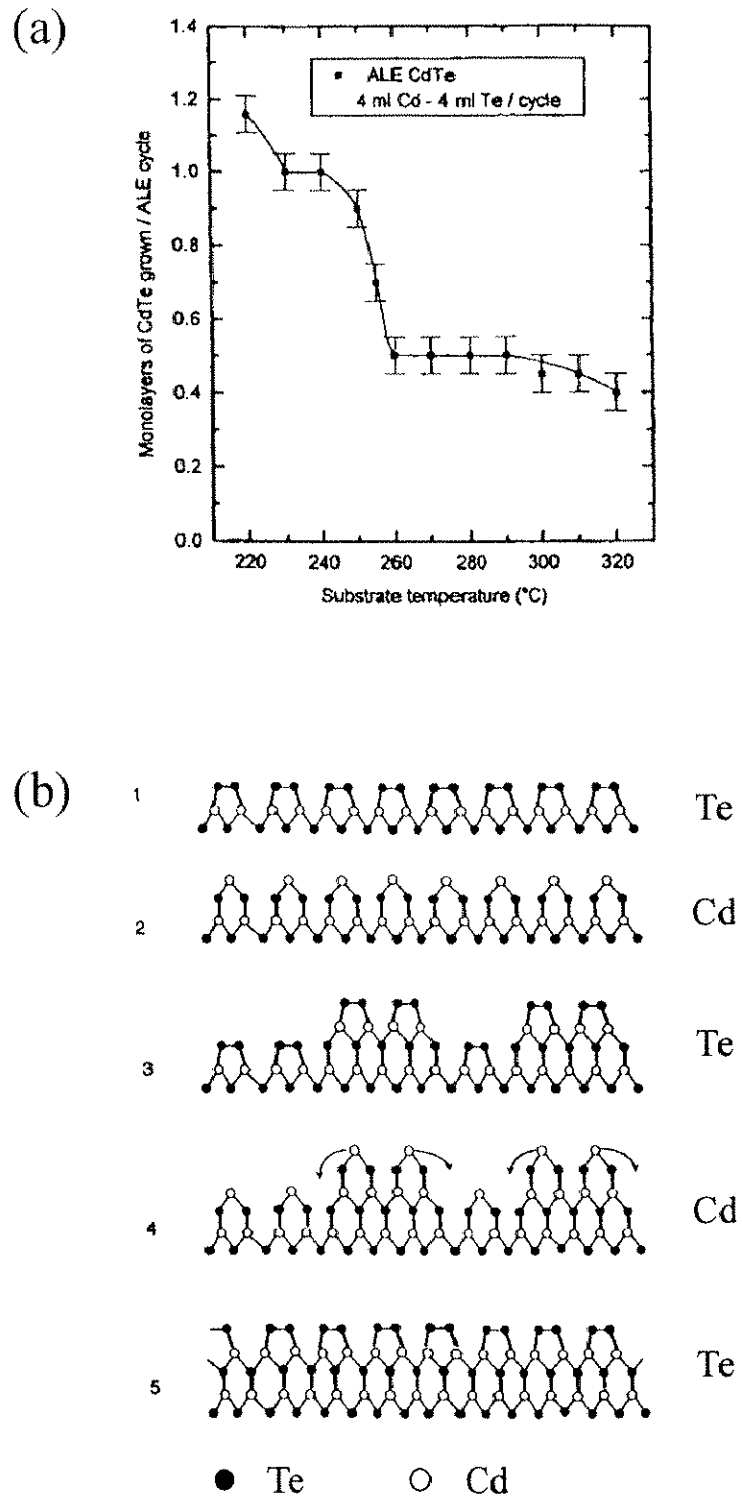


図 3.5: 原子層エピタキシー (ALE) による CdTe の成長 [39]。(a) 1 サイクルあたりに成長する CdTe の基板温度依存性、(b) 0.5 ML/cycle (at 300°C の成長メカニズム)