

## 第4章 CdTe自己組織化量子ドットの作製 とその光学特性

第1章で述べたように、本研究では自己組織化により DMS である  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  の量子ドット構造を作製し、その光物性研究を行うことを目的とした。しかしながら 3.2 節で紹介したように II-VI 族半導体における自己組織化ドットの報告例は少なく、Mn が混入していない CdTe の自己組織化ドットについても本研究の開始段階ではその作製報告例は一例もなかった。そのため本研究ではまずはじめに非磁性の、二元系化合物半導体 CdTe の自己組織化ドットの作製を試み、その光物性研究を行った。本章では 4.1 節で CdTe 自己組織化量子ドットの作製方法、AFM 観察による試料の評価を述べた後、4.2 節で光学特性の結果について述べる。

## 4.1 CdTe 量子ドットの作製

図 4.1 は各物質における格子定数とバンドギャップの関係をプロットしたものである。3.1 節で述べたように自己組織化ドットは歪みを利用したドット形成であるため、下地物質とドットを構成する物質との格子不整合値が成長する際の最も重要なパラメーターとなる。本研究では CdTe 自己組織化ドットの下地物質として ZnTe を用いており、この組み合わせでの格子不整合値は約 6.2% となっている。この値は最もよく研究されている GaAs 上の InAs 自己組織化ドットでの格子不整合 7.2% と近い値であり、格子定数の大小関係も下地物質の方が格子定数が小さいといった点で共通している。また、II-VI 族半導体で初めて作製された ZnSe 上の CdSe 自己組織化ドットでも、格子不整合値はおおよそ 7.2% となっている。よって格子不整合値の比較から、ZnTe 上の CdTe は S-K モードで成長し、自己組織化による量子ドットの形成が可能であると期待される。

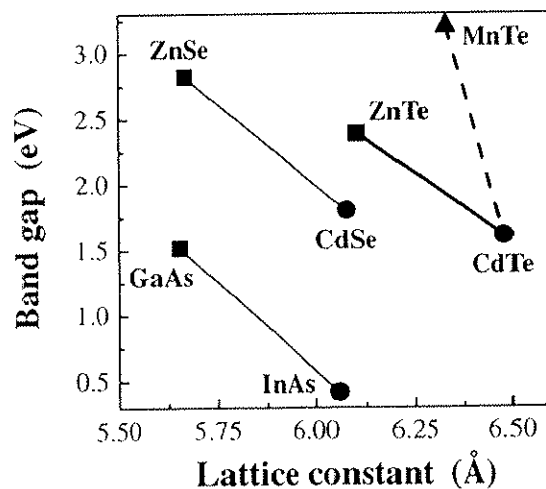


図 4.1: 各物質での格子定数とバンドギャップの関係

## 4.1.1 CdTe 自己組織化ドットの成長

試料の作製方法については3.3節でも述べたが、ここではCdTe 自己組織化ドットの作製について詳細に述べる。図4.2は作製したCdTe ドット試料の断面構造を模式的に表した図である。まずはじめにZnとTeの分子線を同時に供給する通常のMBE法により、膜厚0.6～1.0  $\mu\text{m}$  程度のZnTe下地層をGaAs(001)基板上へ積層した。ZnTe積層後のRHEEDパターンは十分な平坦性を示すストリークパターンであり、またTe過剰雰囲気中で成長したため、そのパターンはTe終端面を反映した(2×1)構造のパターンであった。

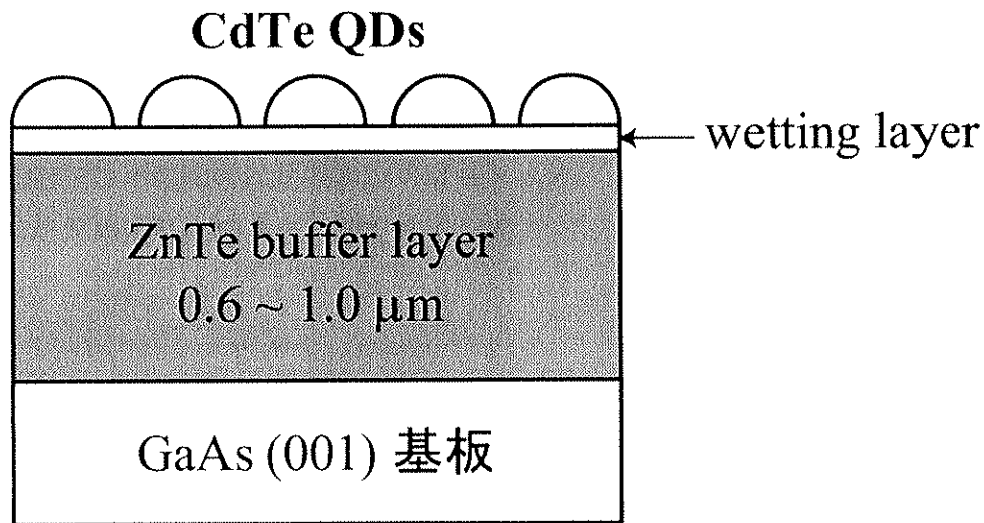


図4.2: CdTe量子ドット試料の断面構造の模式図

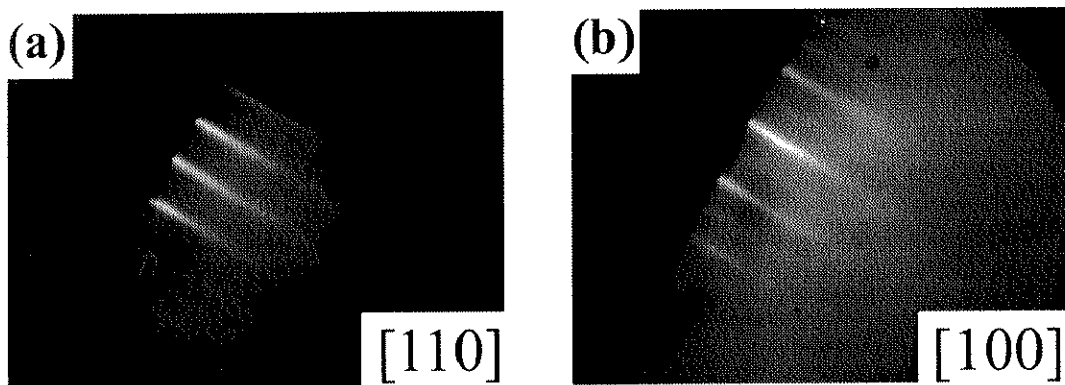
このZnTe表面上へのCdTeの成長は、CdとTeの分子線を交互に照射する原子層エピタキシー (Atomic Layer Epitaxy : ALE) 法により基板温度 270～320  $^{\circ}\text{C}$  において行った。図3.5のように、この条件ではCd照射後にTeを照射するという1サイクルごとに0.5 MLのCdTeが成長することが明らかになっているため、CdTeの積層膜厚はALEサイクル数により制御している。図4.3はCdTe積層時のRHEED観察の結果である。まずZnTe上にCdの分子線だけを照射した場合、電子線の入射方向が $[110]$  (図(a)) 及び $[\bar{1}\bar{1}0]$ の時は1倍構造が観測されているのに対し、 $[100]$ (図(b))と $[\bar{1}00]$ 方向では2倍構造が観測されていることがわかる(図には $[110]$ と $[100]$ 方向の結果のみ表示した)。この $c(2 \times 2)$ 構造はCd終端面を反映したパターンである[42, 43]。

次にCdの照射を止めてから約1秒のデッドタイムをおいた後、Teの分子線を照射した。Te照射中のパターンは $[110]$ (図(c))方向では2倍構造、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向では1倍構造であり、Cd雰囲気の際観測されていた $[100]$ と $[\bar{1}00]$ 方向での2倍構造は消えていることがわかる(図(d))。この(2×1)パターンがTe終端面を反映したパターンであり、これらのパターンの変化よりそれぞれの原子の終端面において自己停止機能が働き、ALE成長していることが確認され

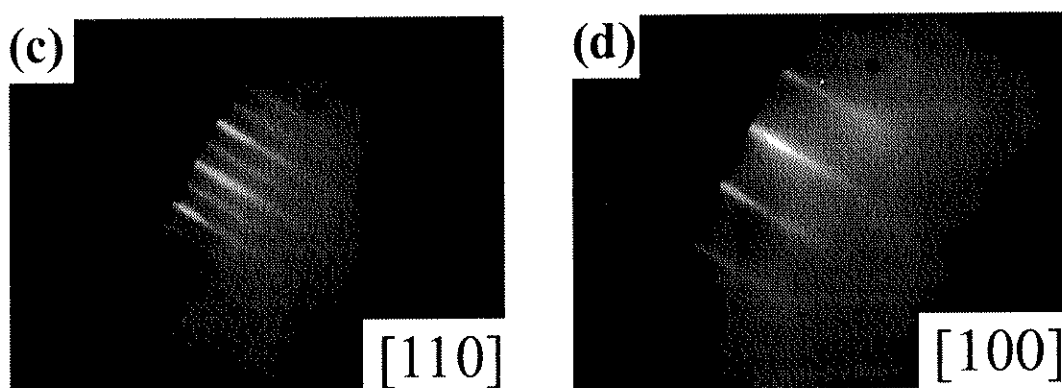
る。また、本研究ではこの自己停止機能を利用し成長表面での原子のマイグレーションを促進させるために、CdとTeの分子線はそれぞれ4.5～18 MLと8～32 ML相当の過剰の分子線を各サイクルで照射している。

図(c)からわかるようにCdTeを1サイクルすなわち0.5 ML積層した時のRHEEDパターンは、ZnTe表面と同じ平坦性を反映したストリークパターンであった。更にALEサイクルを繰り返しCdTeを積層していくとRHEEDパターンの強度が減少し、5サイクル後にストリークパターン中にスポット的なパターンが出現することが確認された。この結果はCdTeは約2 MLまでは2次元的な成長をし、それ以上の膜厚では3次元的に成長していることを示している。よって、ZnTe上のCdTeの成長は期待した通りS-Kモードであり、wetting layerはおおよそ2 ML程度であると考えられる。図(e)はCdTeを3.5 ML積層した後のパターンであるが、3.5 MLまで達するとスポットパターンが明確に観測されていることがわかる。このようなRHEEDで観測された明確なスポットパターンは、ZnTe上にCdTe自己組織化ドットが成長したため生じた結果と解釈できる [44]。

Cd 照射中(1サイクル目)



Te 照射中(1サイクル目)



7サイクル(3.5 ML)後

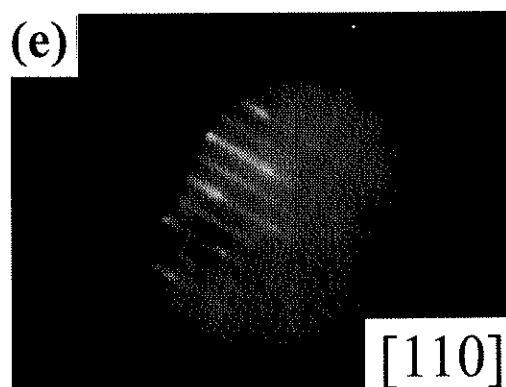


図 4.3: CdTe 量子ドット試料の作製時における RHEED イメージ

### 4.1.2 AFM 観察による試料表面の評価

作製した試料表面の評価は大気中での原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) 観察により行った。図 4.4 に示した AFM 像は、(a) — GaAs 基板上に約  $1 \mu\text{m}$  の ZnTe 層のみ積層させた試料、及びこの ZnTe 表面上に CdTe を (b) — 1.5 ML、(c) — 3.5 ML 積層した試料表面の AFM 像である。これらの試料における CdTe の成長条件は基板温度  $300^\circ\text{C}$ 、ALE 1 サイクルあたりの Cd と Te の照射量は 9 ML と 16 ML に固定して行っている。まず (a) より ZnTe 表面は 2 次元的な平坦な表面であることがわかり、平均的な ZnTe 表面の平坦さ (成長方向の高さの標準偏差) は約 1.6 nm 程度であった。このような ZnTe 表面に CdTe を 1.5 ML 積層させた試料の表面 (b) も、3 次元的な構造が若干出来始めてはいるが、おおよそ 2 次元的な平坦な表面であった。

これらの表面に対し、CdTe を 3.5 ML 積層させた試料表面 (c) には円形のドット構造が高密度に形成されていることがわかる。このように ZnTe 上の CdTe 自己組織化ドットの作製にはじめて成功した。図 (c) で形成されていた CdTe ドットの平均的なサイズは直径 20 nm、高さ 2.7 nm である。ドット密度は  $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  と III-V 族で報告されている InAs/GaAs 系と同程度であった。図 4.4 で観測された試料表面の変化は、成長中の RHEED 観察の結果 (図 4.3) とよい一致を示しており、CdTe の積層膜厚がおよそ 2 ML までは 2 次元的な成長をし、それ以上の膜厚では 3 次元的な成長に変化していることを裏付ける結果である。以上の結果より ZnTe 上の CdTe の成長は S-K モードであり、3 次元成長へ変化する臨界膜厚 (wetting layer) はおよそ 2 ML であると考えられる。

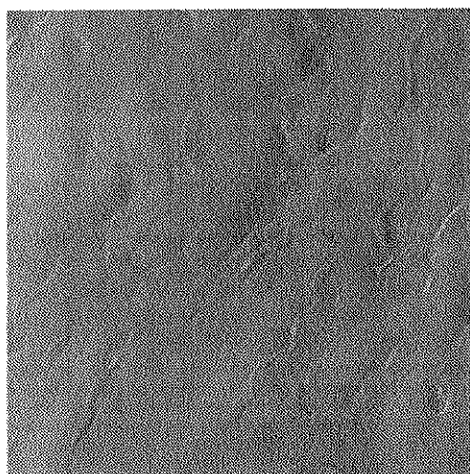
図 4.4 (c) で形成されている CdTe 量子ドットの直径と高さの標準偏差はそれぞれ 2 nm と 0.3 nm とドットサイズの分布も小さく、均一なサイズの CdTe 量子ドットが形成されていた。図には示していないが 3.5 ML 以上の CdTe を積層した場合、量子ドットのサイズが若干大きくなると共に、サイズ分布が大きくなってしまいう結果が得られている。また ZnTe 上の CdTe の成長では、積層膜厚が 5 ML をこえると転位が入ることが知られている [45]。よって、光学測定を行うには 3.5 ML の積層で作製された CdTe 量子ドットが最も適していると考えられる。

次に、積層膜厚以外の成長条件として基板温度と ALE 1 サイクルあたりに照射する Cd と Te の分子線量に着目し、これらのパラメーターが CdTe ドットの形成に与える影響を調べた。まず図 4.5 は ALE サイクルを 7 サイクル (CdTe - 3.5 ML)、また Cd と Te の 1 サイクルあたりの照射量を図 4.4 と同じ 9 ML と 16 ML に固定し、基板温度のみ変化させた場合の結果である。基板温度が  $270^\circ\text{C}$  と  $300^\circ\text{C}$  で積層した場合、CdTe 量子ドットは形成されているが  $300^\circ\text{C}$  で作製した試料に比べ  $270^\circ\text{C}$  で作製した試料では表面の平坦性が悪化し、かつドットのサイズ分布も大きくなっていることがわかる。一方、 $320^\circ\text{C}$  で作製した試料ではドット構造は形成されておらず、数個の大きなアイランド構造が観測されるだけであった。よって、

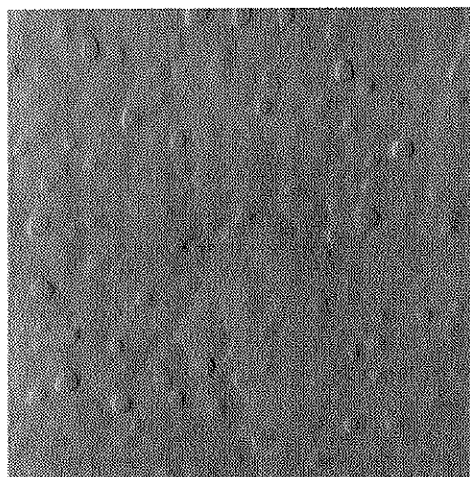
CdTe 自己組織化ドットを作製する際の最適な基板温度は 300 °C であると考えられる。

次に積層膜厚を 3.5 ML、基板温度を 300 °C に固定し、1 サイクルあたりに照射する Cd と Te の分子線量を変化させてみた (図 4.6)。分子線量はこれまでの条件 (Cd ~ 9 ML, Te ~ 16 ML) — (b) を基準に、その半分の分子線量 (Cd ~ 4.5 ML, Te ~ 8 ML) — (a) と、2 倍の場合 (Cd ~ 18 ML, Te ~ 32 ML) — (c) で行ってみたが、図からわかるようにどの場合も CdTe 自己組織化ドットがされていた。よって 1 ML 以上の過剰な分子線を照射している場合、CdTe ドットの形成は ALE サイクル中の分子線量にそれほど影響を受けないものと考えられる。

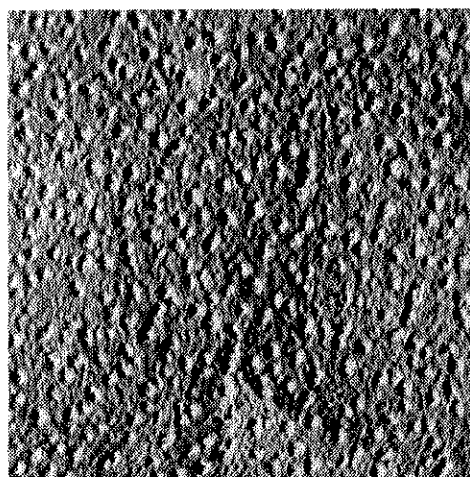
以上の結果より、蒸気圧の高い Cd の分子線強度が成長ごとに多少異なっていたとしても、基板温度を厳密に制御することにより、CdTe の積層膜厚が正確に制御でき、ドット構造も再現性よく形成されることが明らかになった。これは ALE 法を用いる最大の利点であり、この手法により積層膜厚や後に述べる Mn ドープ時の組成なども系統的に変化させることが可能となった。



(a) ZnTe surface



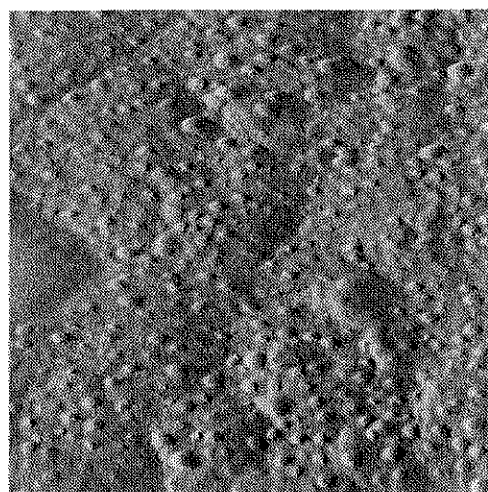
(b) 1.5ML-thick CdTe  
on ZnTe surface



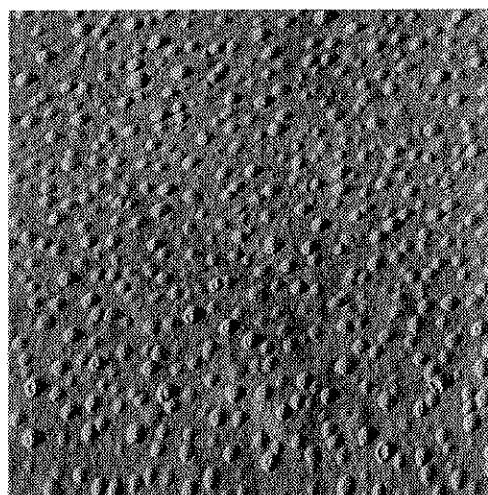
(c) 3.5ML-thick CdTe  
on ZnTe surface

図 4.4: (a) ZnTe、及び ZnTe 上に CdTe を (b) 1.5 ML、(c) 3.5 ML 積層した試料表面の AFM 像。スキャンレンジは全て  $500 \times 500$  nm。





(a)  $T_s = 270\text{ }^\circ\text{C}$

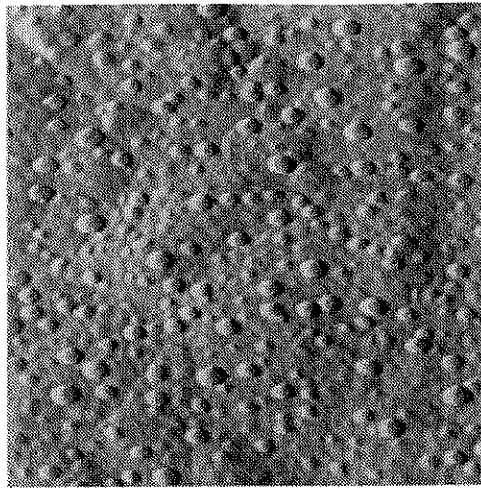


(b)  $T_s = 300\text{ }^\circ\text{C}$

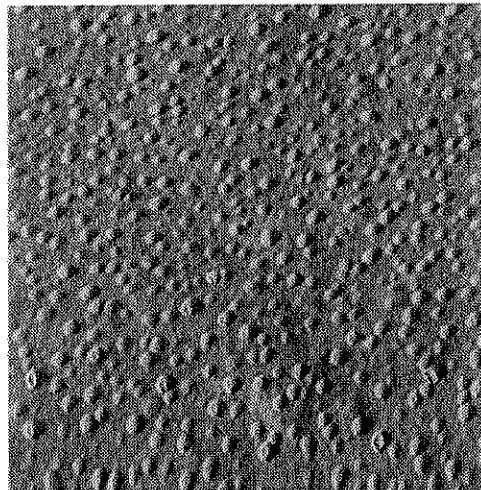


(c)  $T_s = 320\text{ }^\circ\text{C}$

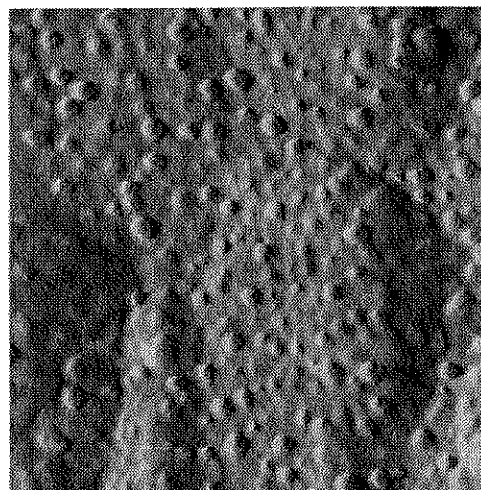
図 4.5: 異なる基板温度 (a)  $270\text{ }^\circ\text{C}$ 、(b)  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、(c)  $320\text{ }^\circ\text{C}$  で ZnTe に CdTe を 3.5 ML 積層した試料表面の AFM 像。スキャンレンジは全て  $500 \times 500\text{ nm}$ 。



(a) Cd ~ 4.5 ML  
Te ~ 8 ML



(b) Cd ~ 9 ML  
Te ~ 16 ML



(c) Cd ~ 18 ML  
Te ~ 32 ML

図 4.6: 照射する Cd と Te の分子線量を変化させ、基板温度 300 °C で ZnTe 上に CdTe を 3.5 ML 積層させた試料表面の AFM 像。スキャンレンジは全て 500 × 500 nm。

### 4.1.3 CdSe 系との比較

3.2 節で詳細に述べたように、II-VI 族半導体でいち早く作製された ZnSe 上の CdSe 自己組織化ドットの場合、AFM で観察されるドット構造とその経時変化に関して以下のような二通りの異なる解釈がなされている。

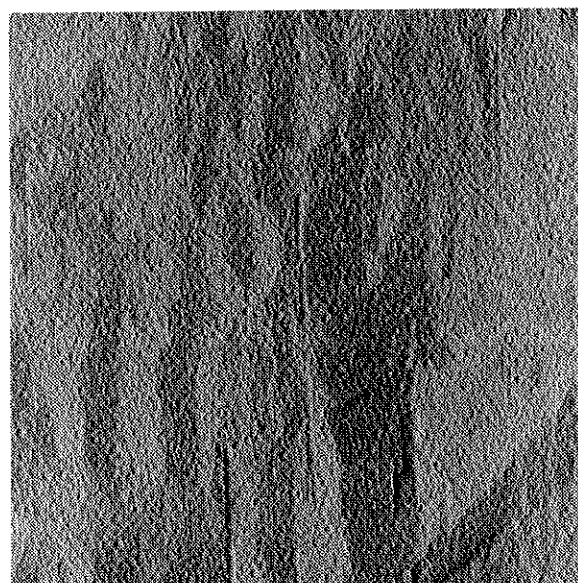
(1) AFM で観測されたドット構造は CdSe の自己組織化ドットであり、その CdSe ドットが Ostwald ripening process により凝集していくためドットサイズが増大し、密度が減少するという解釈。[37]

(2) AFM で観測されたドット構造は、大気中に取り出した後に形成した Se の酸化物 ( $\text{SeO}_2$ ) であり、サイズと密度の変化は  $\text{SeO}_2$  クラスターの Ostwald ripening process によるものという解釈。[38]

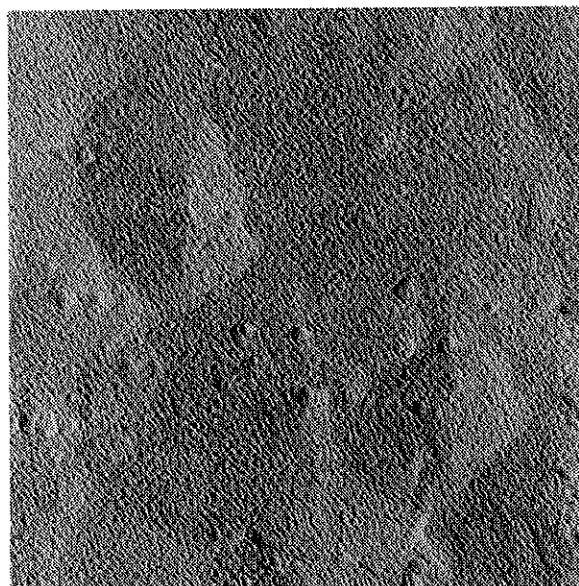
本研究ではこのような CdSe ドットで報告されている酸化物の可能性とライブニングプロセスが、CdTe ドットの場合に当てはまるかどうか調べたので、その結果を本節で述べる。

まずはじめに酸化物の可能性について述べる。ZnSe 上に作製したドット構造が CdSe ドットではなく酸化物であると解釈される理由としては、CdSe を積層していない ZnSe 薄膜表面上でも島状の構造が観測されていることがあげられる。一方、Te 系においても島状構造の酸化物 ( $\text{TeO}_2$ ) が CdTe 表面上に観測されるとの報告が一例だけある [46, 47]。しかしながら既に述べたように、本研究で作製した ZnTe 下地層の表面上には島状の構造は観測されていない (図 4.4 (a))。更に CdTe 薄膜上でも島状の酸化物が形成されていないことを確認するため、CdTe 薄膜の表面観察を行った。図 4.7 の (a) は GaAs 基板上に CdTe を約 3000 Å 積層させた試料、(b) は CdTe 薄膜表面上に CdTe を ALE により 3.5 ML 積層させた試料である。どちらの場合も図 4.4 (c) のようなドット構造は観測されておらず、2次元的な表面であることがわかる。よって以上の結果より、CdSe で報告されているような酸化物の可能性は CdTe の場合には当てはまらず、AFM で観測されているドット構造は CdTe の自己組織化ドットであると考えられる。

次に CdTe ドットにおけるライブニングの有無を調べるため、大気中での放置時間を変化させて AFM 観察を行った。その結果を図 4.8 に示した。(a) は大気中に取り出した直後の AFM 像、(b) と (c) は同一試料の 2 週間後と 28 週間後に測定した結果である。ただし、同一試料ではあるが異なる場所で測定を行っている。場所及び測定に用いたカンチレバーが異なるため、観測されている CdTe ドットの形状が若干変化しているように見えるが、平均的なサイズと密度はほとんど変化しない結果が得られた。よって、CdSe ドットのようなライブニングプロセスは CdTe ドットでは生じないことが明らかになり、この結果は Te 系に特徴的な結果であると考えられる。

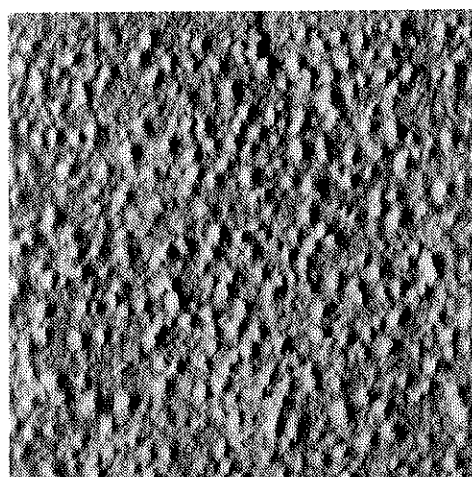


(a) CdTe thin film

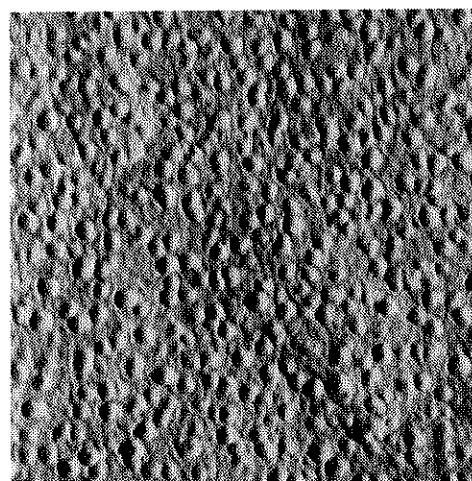


(b) 3.5 ML-thick  
CdTe on CdTe

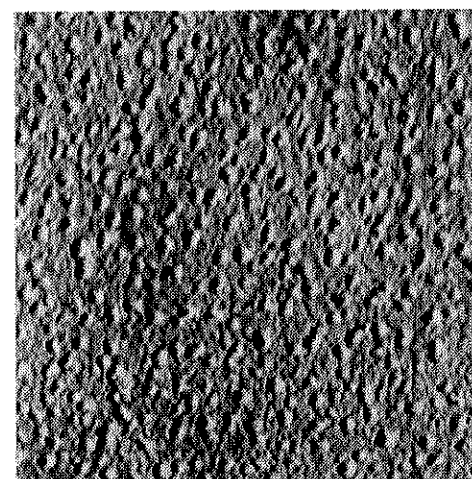
図 4.7: CdTe 薄膜表面上の AFM 像。(a) CdTe 薄膜 ( $\sim 3000 \text{ \AA}$ ) 表面、(b) CdTe 薄膜上に ALE により CdTe を 3.5 ML 積層された試料表面。スキャンレンジは  $1 \times 1 \mu\text{m}$ 。



(a)  $t = 0$



(b)  $t = 2 \text{ week}$



(c)  $t = 28 \text{ week}$

図 4.8: 大気中に試料を取り出し、(a) 直後、(b) 2 週間後、(c) 28 週間後に測定した CdTe 自己組織化ドットの AFM 像。但し同一試料の異なる場所を測定している。スキャンレンジは全て  $500 \times 500 \text{ nm}$ 。

#### 4.1.4 CdTe ドット試料の断面 TEM 観察

次節で述べる光学測定は、CdTe 自己組織化ドット上に ZnTe キャップ層を積層した試料で行っている。ZnTe キャップ層を積層した後に、AFM で観測されたようなドット構造が保持されているかどうかは、光学測定の結果を解釈する上で重要な問題となる。そこで ZnTe キャップ層を積層した CdTe ドット試料の、断面 TEM 観察を行ったのでその結果を本節で述べる。

図 4.9 は ZnTe 上に 3.5 ML の CdTe を積層し作製した CdTe 量子ドットに、約 30 nm の ZnTe キャップ層を積層した試料の断面 TEM 像である。まず広域の TEM 像 (a) から、ZnTe 中に CdTe の層が存在することが確認できる。そして点線で囲まれた領域を拡大した像が (b) であるが、図の中央付近の CdTe 層が両端より厚くなっていることがわかる。層が厚くなっている部分の横方向の長さはおおよそ 20 nm と、AFM で観測したドットの直径方向と近い値であるため、(b) の像の中央部に一つの CdTe ドットが観測されているものと考えられる。しかしながら AFM で求めたドットサイズからもわかるように、直径が 20 nm であるのに対し高さ方向は 2.7 nm と非常に薄いため、明瞭なドット構造の観測が困難であった。

従って、AFM で観測されたドットとよく似た構造が ZnTe 中に存在すると推測されるが、その正確なサイズを述べるに至らないのが TEM 観察の結果である。

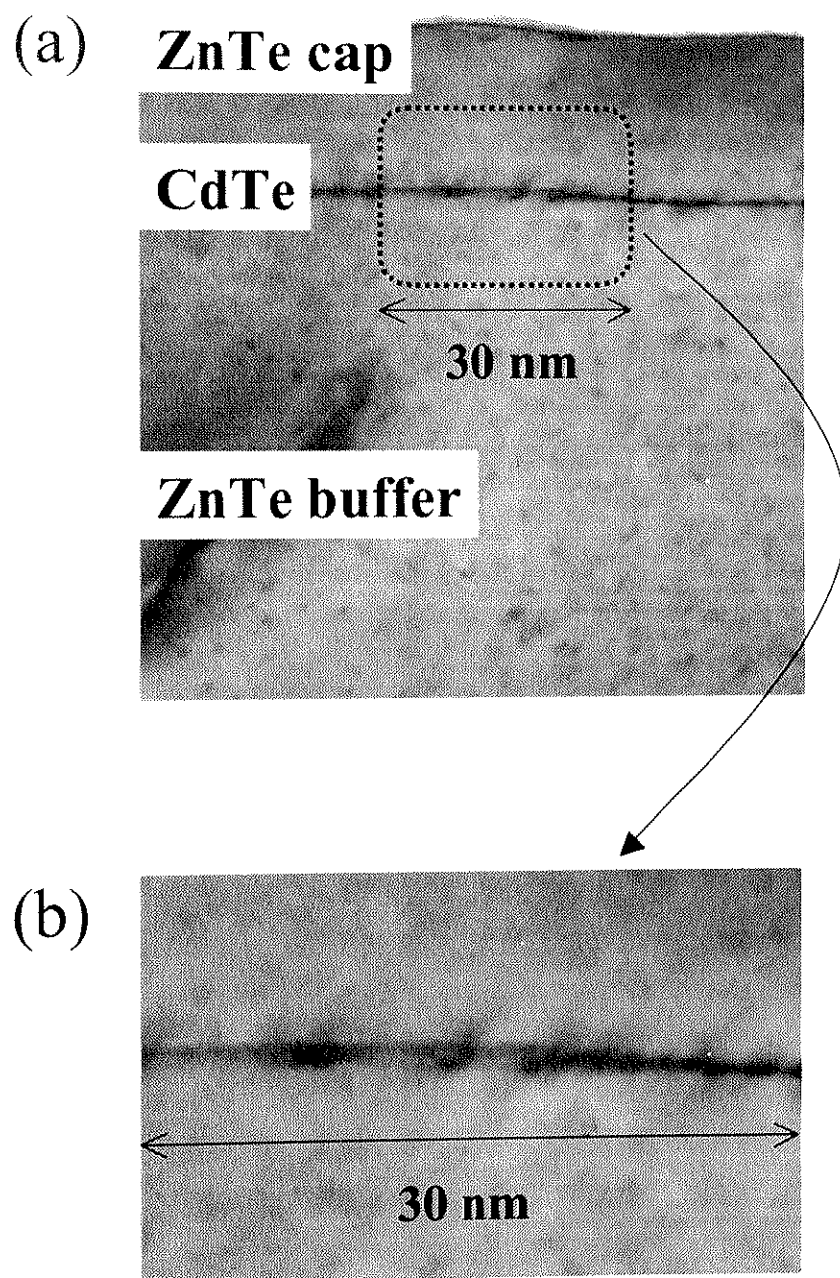


図 4.9: CdTe 自己組織化ドット形成後、約 30 nm のキャップ層を積層させた試料の断面 TEM 像

#### 4.1.5 まとめ

以下、CdTe 自己組織化量子ドットの作製で得られた実験結果をまとめる。

- ZnTe 上の CdTe の成長は S-K モードであり、3.5 ML 積層した試料表面に CdTe 自己組織化ドットが形成されることが明らかになった。
- 一方、量子ドット形成前の wetting layer はおよそ 2 ML であった。
- CdTe 自己組織化ドットの成長は基板温度に依存し、基板温度 300 °C で作製した場合に最も均一なサイズの量子ドットが再現性よく形成された。
- CdTe ドットの成長は ALE 1 サイクル当たりの Cd と Te の分子線量にほとんど依存しなかった。
- CdSe 自己組織化ドットで観測されているようなライブニングプロセスは、CdTe ドットでは起こらないことが明らかになった。
- Se 系で報告されているようなドット構造をした酸化物は、Te 系では観測されなかった。



## 4.2 CdTe 量子ドットの光学特性

光学測定用の試料として ZnTe キャップ層を積層した3つの試料 *A, B, C* を作製し、光学測定を行った。それぞれの試料は ZnTe 上に CdTe を 1 ML (*A*)、2 ML (*B*) 及び 3.5 ML (*C*) 積層させ、ZnTe キャップ層を約 30 nm 積層した構造となっている。前節の RHEED と AFM 観察の結果から、ZnTe 上の CdTe の成長は約 2 ML まで 2 次元的な成長をし、3.5 ML まで達すると CdTe 自己組織化ドットが形成していることが明らかになっている。従って図 4.10 に模式的に表したように、試料 *A, B* はドット形成前の 2 次元層のみ ZnTe 中に存在するため構造的に単一量子井戸 (Single Quantum Well : SQW) の試料であり、試料 *C* は ZnTe 中に CdTe 量子ドットが埋め込まれた試料と見なすことができる [48]。本研究では CdTe QDs (*C*) と CdTe/ZnTe SQW (*A, B*) 試料の光学特性を比較しつつ研究を行ったので、その結果を以下に述べる。

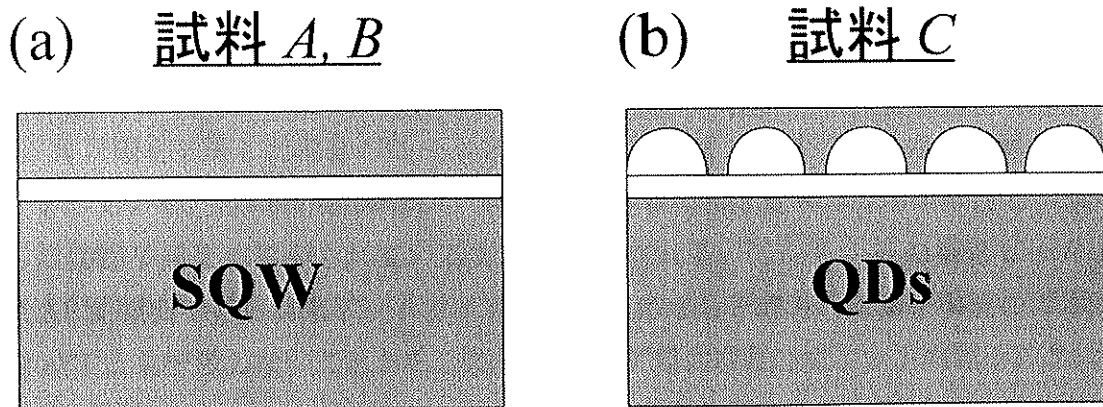


図 4.10: 光学測定用に作製した試料の断面模式図

### 4.2.1 発光測定

試料 A-C の 4.2 K における発光スペクトルを図 4.11 に示した。各スペクトルとも一つのピーク構造から成っており、これらは量子井戸からの励起子発光 (A, B) と CdTe 量子ドット中に閉じ込められた励起子からの発光 (C) と考えられる。各試料において ZnTe 層からの励起子発光 (2.395 eV 付近) は観測されているが、その強度は量子井戸及び量子ドットの励起子発光の強度に比べ 2 桁以上弱いため、図中ではほとんど見る事ができない。また InGaAs 自己組織化ドットでは、ドットと wetting layer からの両方の発光が観測されるとの報告例があるが [49]、CdTe 量子ドット試料 (C) では wetting layer からの発光は観測されず、ZnTe 中に励起されたキャリアの大部分が量子ドット内で再結合しているものと考えられる。

図中の矢印はそれぞれの井戸層厚の CdTe/ZnTe 単一量子井戸における最低量子準位のエネルギーの計算値である。但しこの計算には励起子の束縛エネルギーは考慮していない。各試料において発光ピークエネルギーと SQW の計算値を比較してみると、試料 A, B の発光ピークエネルギーは計算値とおおよそ近い値であることがわかる。それに対し、試料 C の発光ピークエネルギーは同層厚の SQW、すなわちドットが形成されずに積層した 3.5 ML の CdTe が井戸層を形成した場合の発光エネルギー位置 (2.1 eV) より、かなり高エネルギー側へシフトしていた。この結果は試料 C では ZnTe 中に CdTe 量子ドットが存在し、量子ドットからの励起子発光が観測されているためと解釈される。しかし、その発光ピークエネルギーは AFM 観察で得られたドットサイズの閉じ込めから予想される量子準位のエネルギー (約 1.9 eV) と一致しないことから、ZnTe キャップ層の成長時にドット内部への Zn の拡散が起こり、実際には AFM で観測されたドットサイズより更に小さい領域に励起子が閉じ込められていると推測される。また、試料 A, B の発光スペクトルの半値幅は約 10 meV 程度と狭いのに対して、試料 C では 30 meV と約 3 倍ほど大きくなっている。この半値幅の増加についても、試料 C では ZnTe 中に量子ドットが形成されており、ドットのサイズ分布のため SQW 試料より半値幅が大きくなったと考えられる。

次に、それぞれの試料において発光スペクトルの温度依存性の測定を行ったので、その結果を示す。図 4.12 は試料 C における (a) 発光スペクトルの温度依存性、および (b) ピークエネルギーと半値幅の温度依存性の結果である。図より低温から温度を上昇させた際、発光スペクトルのピークエネルギーが低エネルギー側へシフトし、半値幅が増加するという通常の半導体で観測される振る舞いをしていることがわかる。試料 A, B でも同様の振る舞いが観測されており、ピークエネルギーと半値幅の振る舞いでは試料 C との違いは特になかった。しかし、発光強度では試料 A, B と C の間で異なる振る舞いが観測されたので、以下その結果について述べる。図 4.13 は各試料における発光強度を温度の逆数に対しプロットしたものである。まず低温での発光強度を比べると、試料 C の発光強度は A, B に比べ 2 ~ 4 桁ほど相対的に強く、唯一室温でも発光が観測された。発光強度の温度依存性では各試料と

も高温側で発光強度が急激に減少しており、この振る舞いは温度の上昇とともに非輻射再結合の割合が増大することで解釈される。また、発光強度が急激に減少しはじめる温度は試料 C で約 60 K と、試料 A ( $\sim 40$  K), B ( $\sim 50$  K) より高い温度までほぼ一定の強度であった。

図中の実線は各試料における発光強度の温度変化  $I(T)$  を、次式でフィッティングを行った結果である。

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C \exp(-E_A/k_B T)} \quad (4.1)$$

ここで  $I_0$  は任意の定数、 $C$  は  $C = P_{nr0}/P_r$  と定義される。 $P_r$  は輻射再結合の確率であり、温度に対し依存しないと仮定している。一方、非輻射再結合の割合  $P_{nr}$  は熱活性化型の温度依存性を持ち、活性化エネルギー  $E_A$  を用いて  $P_{nr} = P_{nr0} \exp(-E_A/k_B T)$  と表記できるものとされる [50]。フィッティングの結果求めた非輻射遷移過程への活性化エネルギー  $E_A$  は、試料 A, B では  $E_A = 59$  meV、試料 C では  $E_A = 110$  meV という値が得られた。試料 A, B での  $E_A$  は CdTe/ZnTe 多重量子井戸で報告されている値とほぼ等しいのに対し [51]、試料 C ではほぼ 2 倍の値であった。この結果は試料 C では量子ドット内に励起子が強く閉じ込められており、そのため非輻射遷移過程への活性化エネルギーが増加したと考えられる [49]。

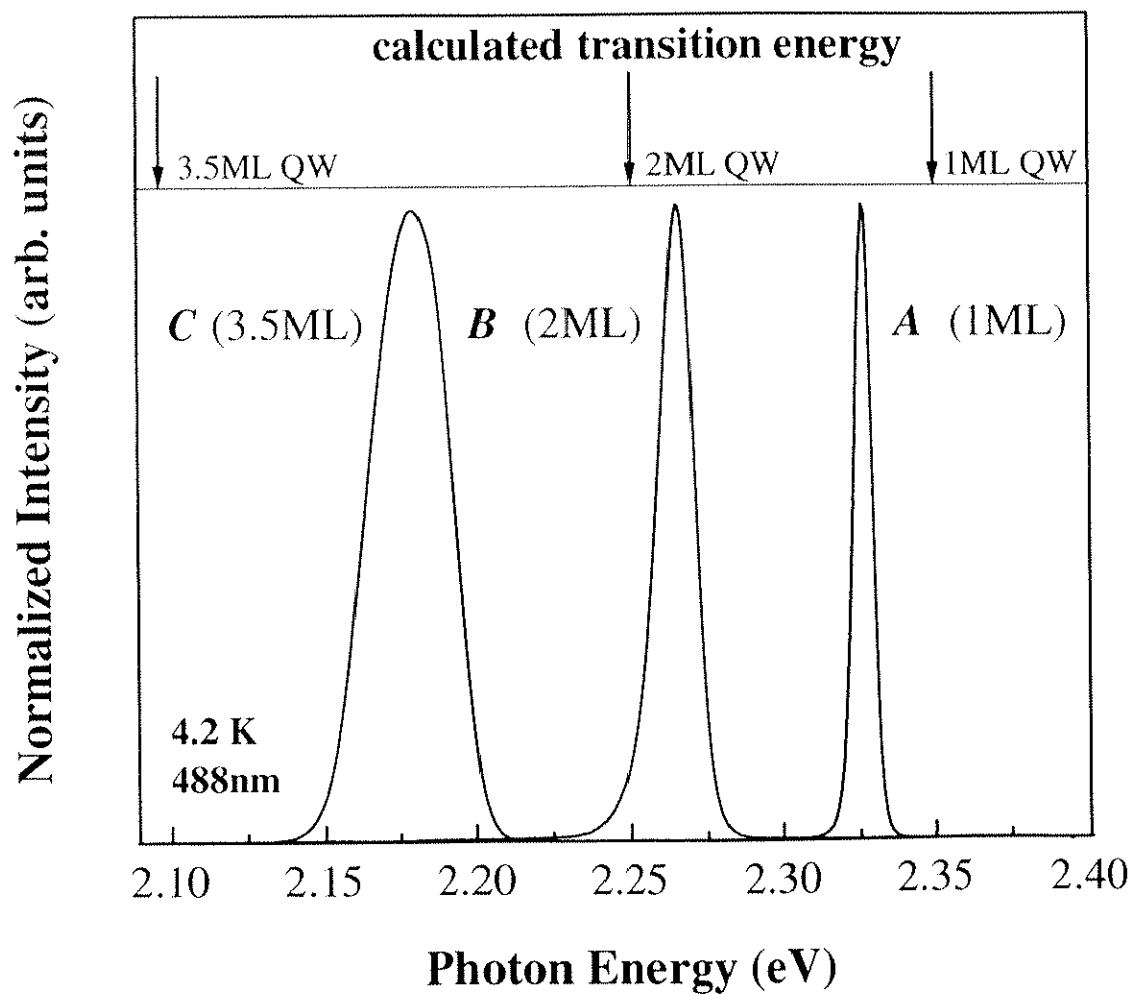


図 4.11: CdTe 量子ドット (C) 及びCdTe/ZnTe 単一量子井戸 (A, B) からの発光スペクトル

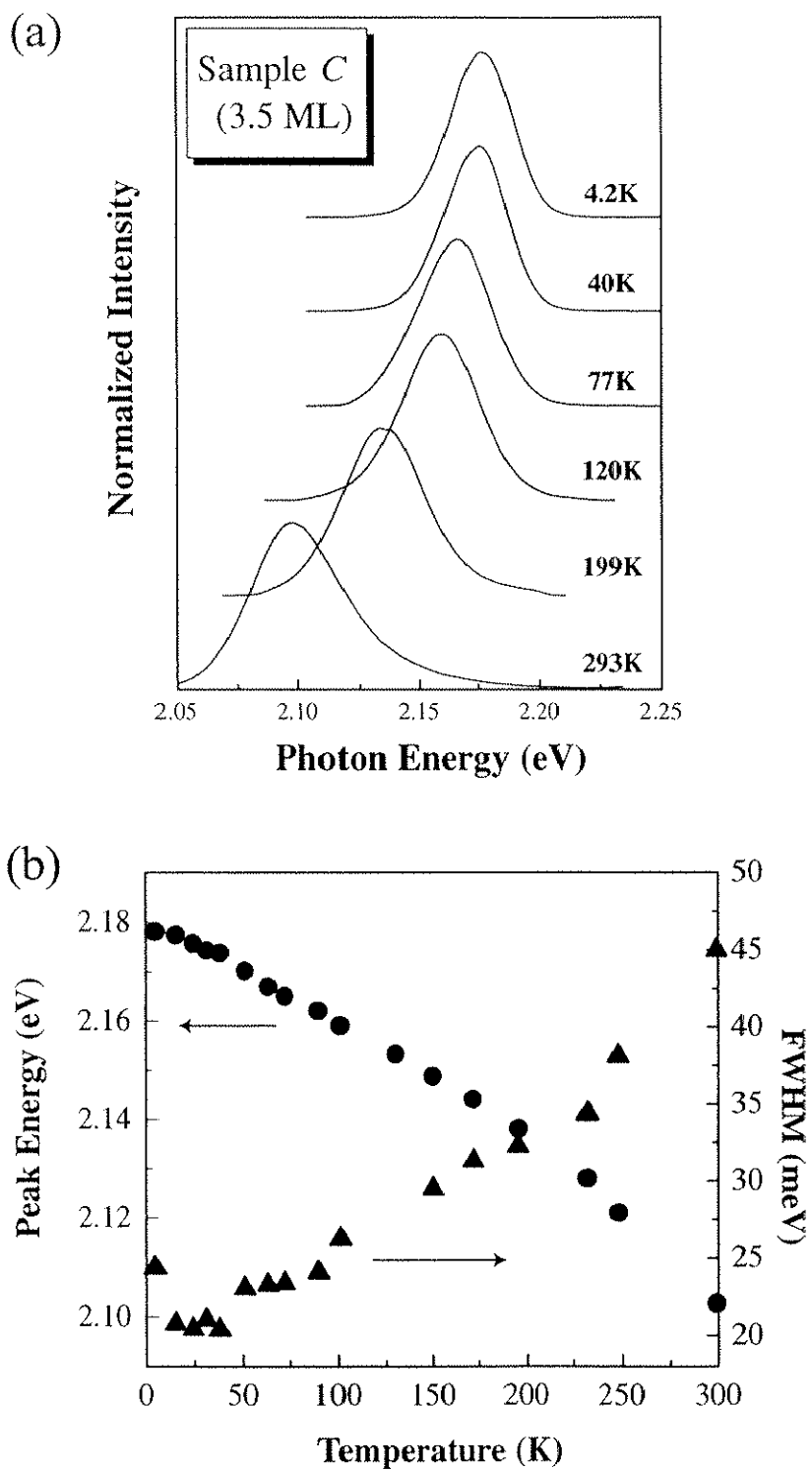


図 4.12: CdTe QDs (試料 C) の (a) 発光スペクトル、(b) ピークエネルギーと半値幅の温度依存性

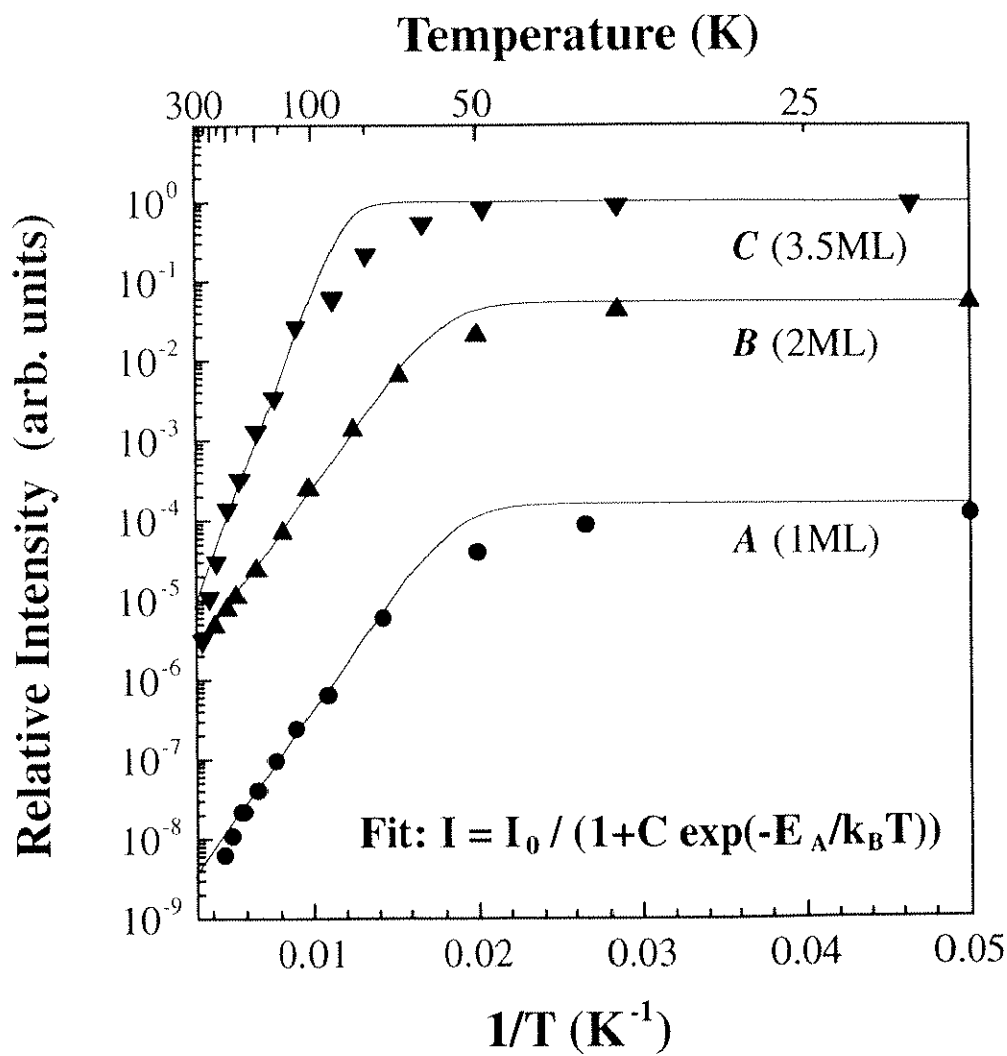


図 4.13: CdTe QDs (C) 及び SQW (A, B) 試料における発光スペクトル強度の温度依存性。実線は (4.1) 式によるフィッティングの結果である。

## 4.2.2 時間分解発光測定

更に、発光スペクトルの振る舞いを詳細に調べるために時間分解発光測定を行った。励起光には Ti : Sapphire レーザーの2倍高調波  $\lambda = 384 \text{ nm}$  (3.229 eV) を用いて、ZnTe のバンドギャップより高いエネルギーでキャリアーを励起している。図 4.14 は 4.2 K のピークエネルギー位置での強度変化を、時間に対してプロットした図である。各試料での発光強度の時間変化は指数関数的な減衰を示しており、 $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$  の式を用いて発光寿命 (Decay Time :  $\tau$ ) を求めた。図中の点線はフィッティングの結果であり、それぞれの試料で発光寿命は  $\tau = 65 \text{ ps}$  (A)、 $98 \text{ ps}$  (B)、 $160 \text{ ps}$  (C) という値が求まった。

次に発光寿命の温度依存性について調べたので、その結果を図 4.15 示した。すべての試料で発光寿命は高温側で急激に短くなっており、この振る舞いは温度の上昇に伴い非輻射再結合の割合が増大することで解釈される。発光寿命が減少しはじめる温度は各試料で A ( $\sim 20 \text{ K}$ )、B ( $\sim 40 \text{ K}$ )、C ( $\sim 50 \text{ K}$ ) となっており、試料 C で最も高い温度であった。この結果は量子ドット試料で非輻射再結合の割合が減少していることの更なる証拠であると考えられる。低温での発光寿命の振る舞いに着目すると、まず試料 B の発光寿命は図中の点線で示したように  $2 \sim 40 \text{ K}$  の温度領域で線形的に増加していることがわかる。このような発光寿命の増加は2次元励起子に特徴的な振る舞いであり [52]、CdTe/Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 超格子 [53] 等でも観測されている。2次元励起子では温度を上昇させた場合、 $k$  空間での励起子の分布はその状態密度を反映して大きくなる。従って高い温度ほど励起子の熱的分布が大きくなり、 $k = 0$  で再結合し発光するまでに時間がかかるため発光寿命が長くなると解釈される。これとは対照的にもう一つの SQW 試料 A では発光寿命の増加は観測されなかった。この理由としては試料 A の井戸幅は 1 ML と非常に薄いため、低温においてさえ非輻射遷移過程が支配的であるためと考えられる [48]。

一方、量子ドット試料 C の発光寿命は  $2 \sim 20 \text{ K}$  で一定であり、そして  $20 \sim 50 \text{ K}$  付近まで線形的に増大した後に減少するという、SQW 試料とは明らかに異なる振る舞いを示している。このような発光寿命の振る舞いは InAs 自己組織化ドット等でも観測されており [33, 48, 49]、自己組織化量子ドットに共通の特性が現れていると考えられる。特に  $20 \text{ K}$  以下で発光寿命が一定であるという結果は、ドット中の電子状態がデルタ関数的状態密度を有しており、温度を上昇させても励起子の分布が変化しないためと解釈される [48, 54]。よってこの発光寿命の振る舞いが、CdTe 自己組織化量子ドットの0次元性の証左であると考えられる。 $20 \sim 50 \text{ K}$  における発光寿命の増加のメカニズムについては現在のところ明らかではないが、wetting layer を介したキャリアーの移動があるためではないかと提唱されている [54]。これは温度が高くなるとドット中のキャリアーが wetting layer へ熱的に励起され、キャリアーがドット間を自由に動き回れる状態になるため、2次元的な性質を示すというモデルである。このようなモデルがすべての場合に当てはまるかどうか明らかではないが、自

#### 第4章 CdTe 自己組織化量子ドットの作製とその光学特性

己組織化ドットでは構造上 wetting layer が存在するため、このような0次元と2次元の間領域が存在すると考えられる。



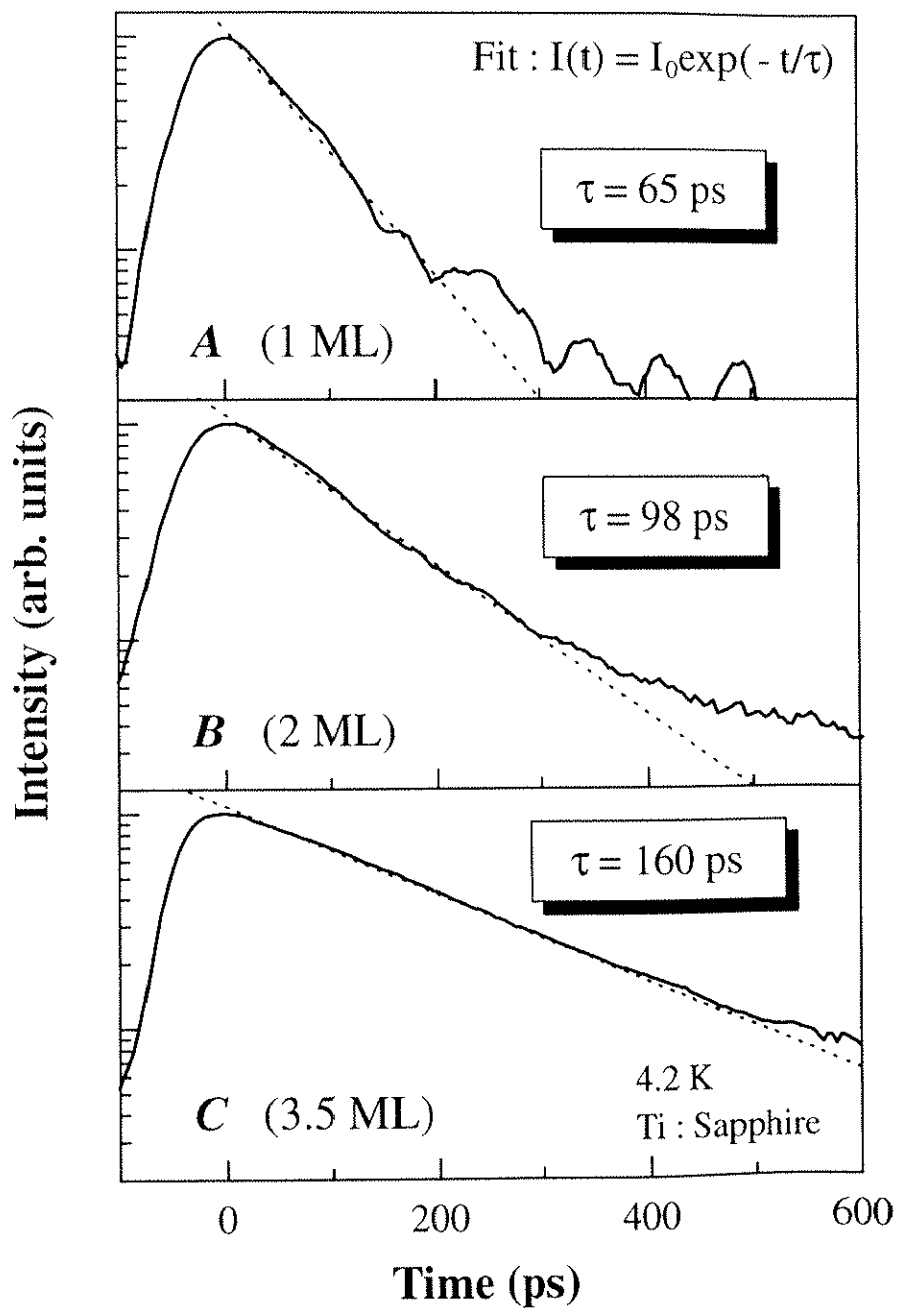


図 4.14: CdTe QDs (C) 及び SQW 試料 (A, B) における発光強度の減衰プロファイル。点線は図中の式によるフィッティング結果を示す。

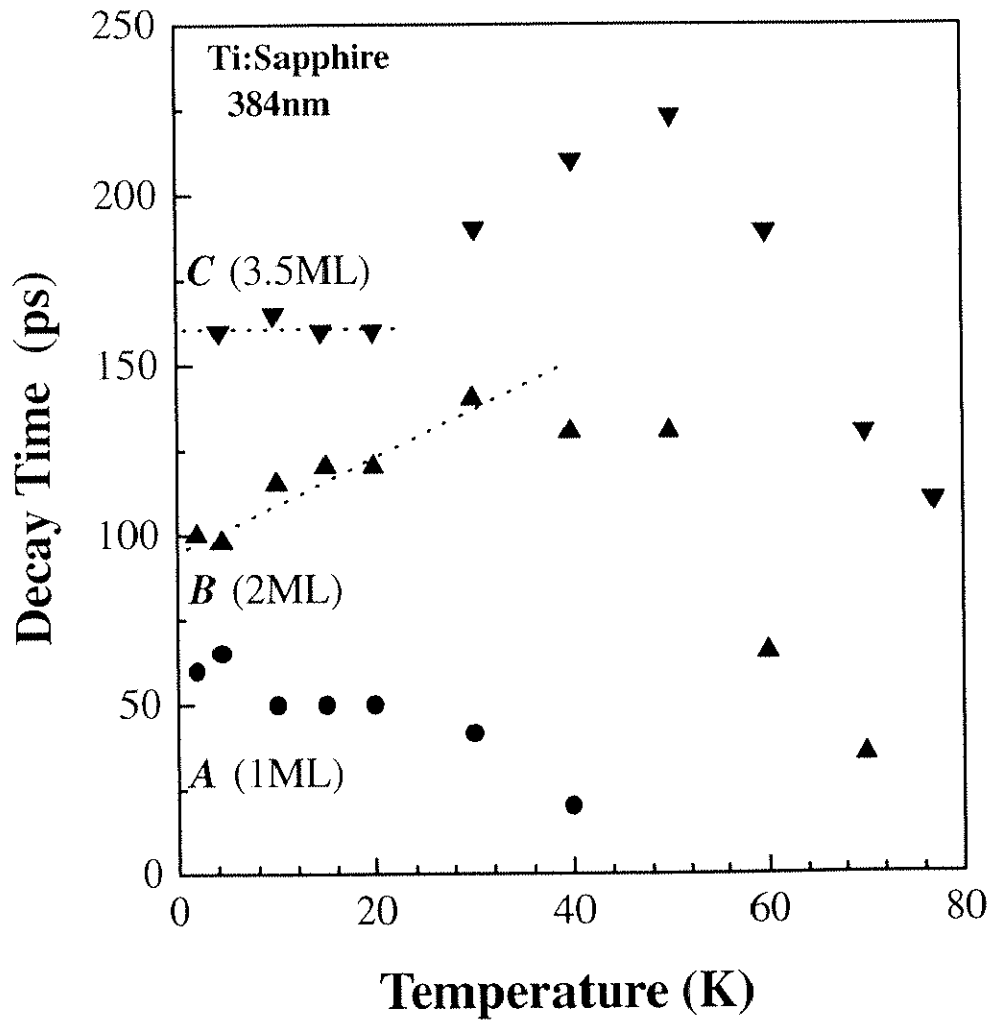


図 4.15: CdTe QDs (C) 及び SQW 試料 (A, B) における発光寿命の温度依存性

### 4.2.3 強磁場下発光測定

前節までに述べたように試料 *C* からの発光は0次元の性質を有することから、励起子は CdTe 量子ドット中に0次元的に閉じこめられていることが明らかになった。しかし ZnTe 中に存在する CdTe ドット構造の正確なサイズは不明であり、また励起子が存在する領域のサイズの見積もりも、これまでの実験からは行えていない。そこで本研究では強磁場下発光スペクトル測定を行い、反磁性シフト量からドット中の励起子の閉じ込め効果について調べた。実験は 40 T までのパルスマグネットを用いて、強磁場下発光測定を 4.2 K において行った。測定に用いた試料は SQW 試料 (*B*) と CdTe QDs 試料 (*C*) の2つであり、磁場の印加方向  $\mathbf{B}$  は結晶成長方向  $z$  軸と光の入射方向 ( $\mathbf{k}$ ) との関係で、 $\mathbf{B}\parallel z$  ( $\parallel \mathbf{k}$ )、 $\mathbf{B}\perp z$  ( $\parallel \mathbf{k}$ ) の両方で行っている。

図 4.16 は磁場印加による反磁性シフト量を磁場に対してプロットしたものである。反磁性シフト量は磁場の印加とともに大きくなっていくが、 $\mathbf{B}\perp z$  では 40 T までに約 2.6 meV しか高エネルギー側へシフトしないのに対し、 $\mathbf{B}\parallel z$  では約 5.9 meV と  $\mathbf{B}\perp z$  より大きな反磁性シフト量を示していることがわかる。このような反磁性シフト量の異方性はドットサイズの異方性に起因しており、 $\mathbf{B}\parallel z$  では励起子はドットの直径 ( $\sim 20$  nm) 方向で運動するのに対し、 $\mathbf{B}\perp z$  では高さ ( $\sim 2.7$  nm) 方向のせまい空間で運動するためと考えられる [55, 56]。

次に Itskevich 等が InAs 自己組織化ドットの反磁性シフト量から見積もった方法 [57] と同じ手法を用いて、成長面内方向での励起子の空間的広がりについての見積もりを行った。彼らの手法では電子とホールそれぞれの反磁性シフト量  $\Delta E_{e(h)}$  は、次式のように表すことができるものとする。

$$\Delta E_{e(h)} = \frac{e^2 B^2}{4m_{e(h)}^*} \langle x^2 \rangle \quad (4.2)$$

ここで  $m_{e(h)}^*$  は電子(ホール)の有効質量、 $\Delta x = 2\sqrt{\langle x^2 \rangle}$  はキャリアーの波動関数の広がりであり、実験での反磁性シフト量  $\Delta E_{exp}$  との関係は  $\Delta E_{exp} = \Delta E_e + \Delta E_h$  となる。計算には CdTe のバルクでの有効質量値  $m_e^* = 0.0963 m_0$ 、 $m_{lh}^* = 0.1149 m_0$  を用い、 $\langle x^2 \rangle$  をパラメータとして実験値とのフィッティングを行った。試料 *C* の反磁性シフト量 ( $\Delta E_{exp} = 5.9$  meV,  $\mathbf{B}\parallel z$ ,  $\mathbf{B} = 40$  T) を用いてフィッティングした結果が図中の実線であり、その結果  $\Delta x = 4.2$  nm という値が求まった。

同じ手法を用いて InAs 自己組織化ドットの反磁性シフト量から  $\Delta x$  を見積もった場合、その値は AFM 観察で得られたドットの直径サイズとよい一致を示している。このことから上記の見積もり方法から得られた  $\Delta x$  は、実際に励起子が存在するサイズとおおよそ等しいことが期待される。しかし CdTe 量子ドットでの  $\Delta x$  は AFM で得られたドットの直径 20 nm に比べかなり小さいことから、ドット中の励起子は AFM で観察されるドットより更にサ

## 第4章 CdTe自己組織化量子ドットの作製とその光学特性

イズの小さい領域に閉じ込められていることが示唆される。4.2.1節で述べたように、CdTeドットの零磁場でのPLピークエネルギーは、AFMで観測されたドットサイズから予想されるエネルギーよりもかなり高エネルギーにシフトしている。この原因としてZnTe cap層成長時におけるドット内部へのZnの拡散により、励起子が更に狭い領域に閉じ込められているという可能性を指摘したが、この反磁性シフト量からの見積もりはZnの拡散による実質的なドットサイズの減少という推測と符合している。しかしながら図の実験結果とフィッティングの結果を比べてみると、反磁性シフト量の磁場依存性が両者で異なるためあまりよい一致を示していないことがわかる。これはCdTe量子ドットの反磁性シフトが(4.2)式のように磁場の二乗で変化していないためであり、ドット中の励起子が閉じこめられている領域は磁場とともに変化していることが考えられる。そのため求めた $\Delta x$ の値は40 Tにおいてのみ意味のなすものであり、その磁場依存性については更なる研究が必要と考えられる。

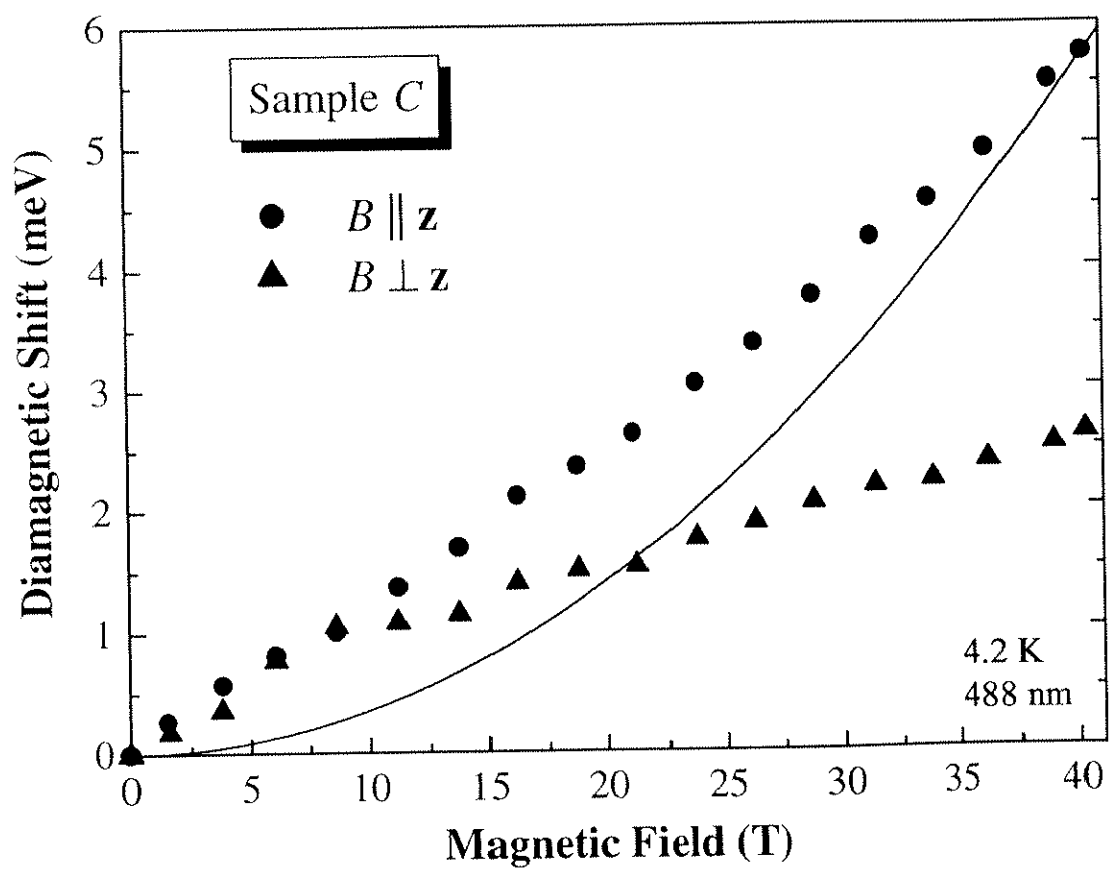


図 4.16: CdTe QDs (試料 C) における反磁性シフトの磁場依存性

#### 4.2.4 顕微分光測定

これまでに述べた光学測定はマクロな系で行っているため、多数の CdTe 量子ドットの光学特性を同時に観測している。量子ドットにはサイズの分布があるため、マクロな測定では発光スペクトルにも不均一広がりが生じてしまい、一つのドットそのものの性質を調べることが困難である。そこで本研究では対物レンズを用いた顕微測定システムを用いて、微小領域の発光測定を行ったのでその結果を本節で述べる。レーザースポット径は対物レンズと試料表面上に取り付けた半球面レンズを用いることにより約  $0.5 \mu\text{m}$  まで絞ることができ、両者のレンズの距離を変化させることにより試料表面でのスポット径を変化させることができるようになっている。発光測定には  $\text{Ar}^+$  イオンレーザーの  $488 \text{ nm}$ 、時間分解発光測定では時間分解能  $150 \text{ fs}$  の Ti:Sapphire レーザーの  $450 \text{ nm}$  を励起光に用い、温度  $5 \text{ K}$  で測定を行った。

顕微分光測定と通常のマクロな測定で得られた、CdTe 量子ドット試料 (C) の発光スペクトルを図 4.17 に示した。一番上のスペクトルはマクロな測定系でレーザー径を約  $200 \mu\text{m}$  に絞って測定した発光スペクトルであるが、そのスペクトルはドットサイズの不均一広がりを反映して半値幅が  $24 \text{ meV}$  に広がったピークになっている。一方、顕微分光測定でレーザー径を  $2.0$ 、 $1.5$ 、 $0.5 \mu\text{m}$  と小さくしていくと、発光スペクトルは半値幅のせまいシャープなピーク構造に分離していくことがわかる。レーザー径が  $0.5 \mu\text{m}$  と一番小さい時、シャープなピーク構造は約 200 個ほど観測されており、この数は AFM 像から見積もられる直径  $0.5 \mu\text{m}$  の円内に存在するドット数の約 150 個とよい一致を示している。この結果より、顕微分光測定で観測されたシャープなピーク構造は、CdTe の単一量子ドットからの発光スペクトルであると考えられる。また、このようなシャープなピーク構造は図 4.17 の場合より励起強度を二桁ほど強くしても変化しなかった。よって、観測されたシャープなスペクトルは最低励起状態から基底状態への遷移による発光であり、InGaAs ドットで報告されているような第 2、第 3 励起状態からの発光 [58] は無視できるものと考えられる。

次に、観測された顕微スペクトルの時間分解発光測定の結果を図 4.18 に示した。(a) はスペクトル全体の時間変化を強度の等高線図で示したものであり、(b) は励起後  $0$ 、 $200$ 、 $400 \text{ ps}$  後のスペクトルだけ抽出した図である。レーザーのピークパワーが強いため図 4.17 ほど明瞭ではないが、単一ドットからの発光と思われるシャープなピーク構造が観測されていることがわかる。それぞれのシャープなピークの発光エネルギーは、ピークエネルギー位置に関わらず時間に対して変化していない。一方、図 (b) の内挿図は各エネルギー位置で観測されたシャープなピーク構造の発光寿命をプロットしたものである。高エネルギー側へいくほどピークの発光寿命は短くなっており、これはドットサイズの減少に伴い発光寿命が短くなることを示唆する結果と考えられる。その起源としては閉じこめ効果が大きくなるほど電子とホールとの重なりが大きくなり、振動子強度が大きくなったため発光寿命が短くなると定性

的に解釈される [59]。

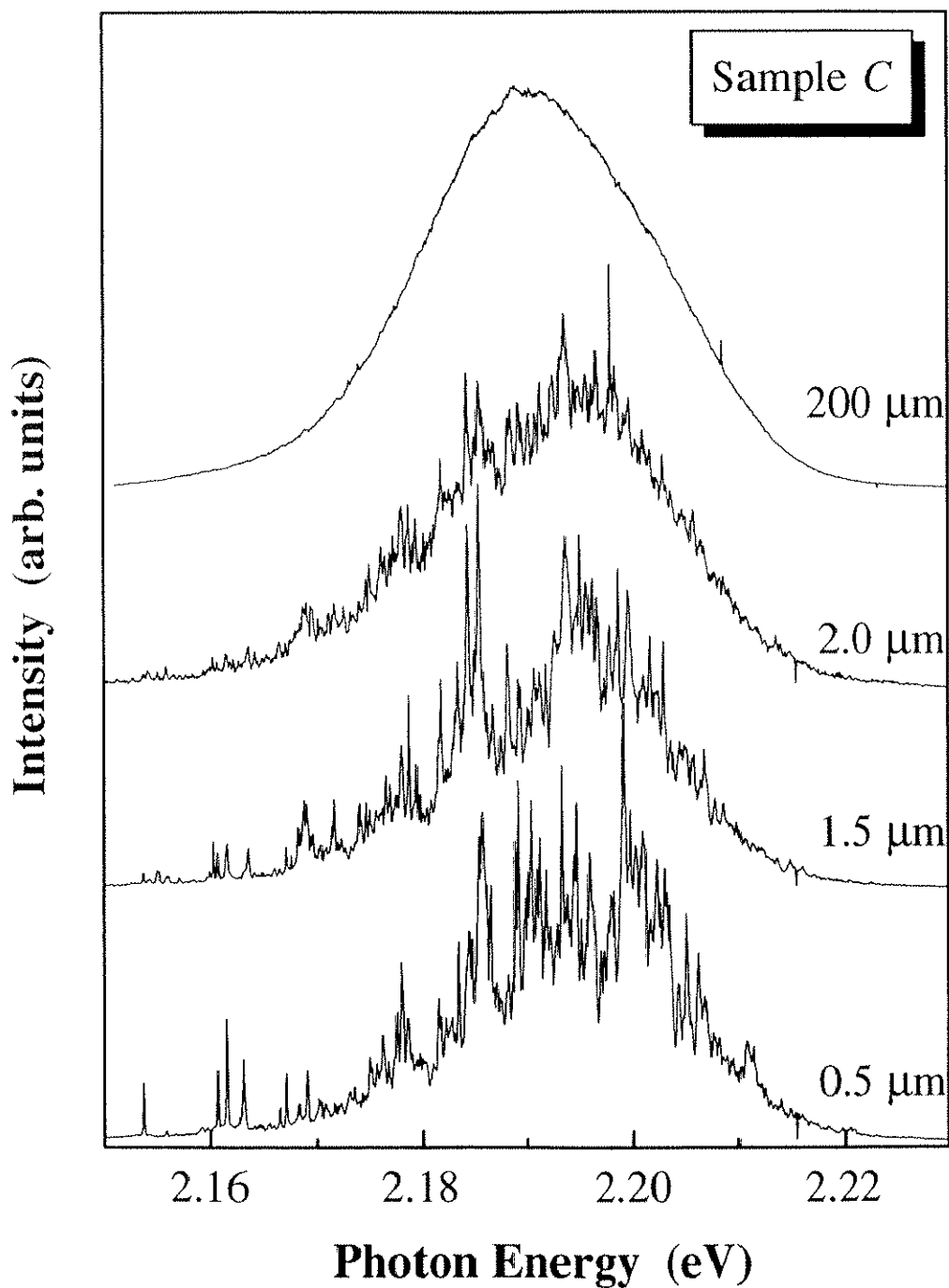


図 4.17: CdTe QDs の顕微分光スペクトル。図中のサイズはレーザーのスポット径を示している。



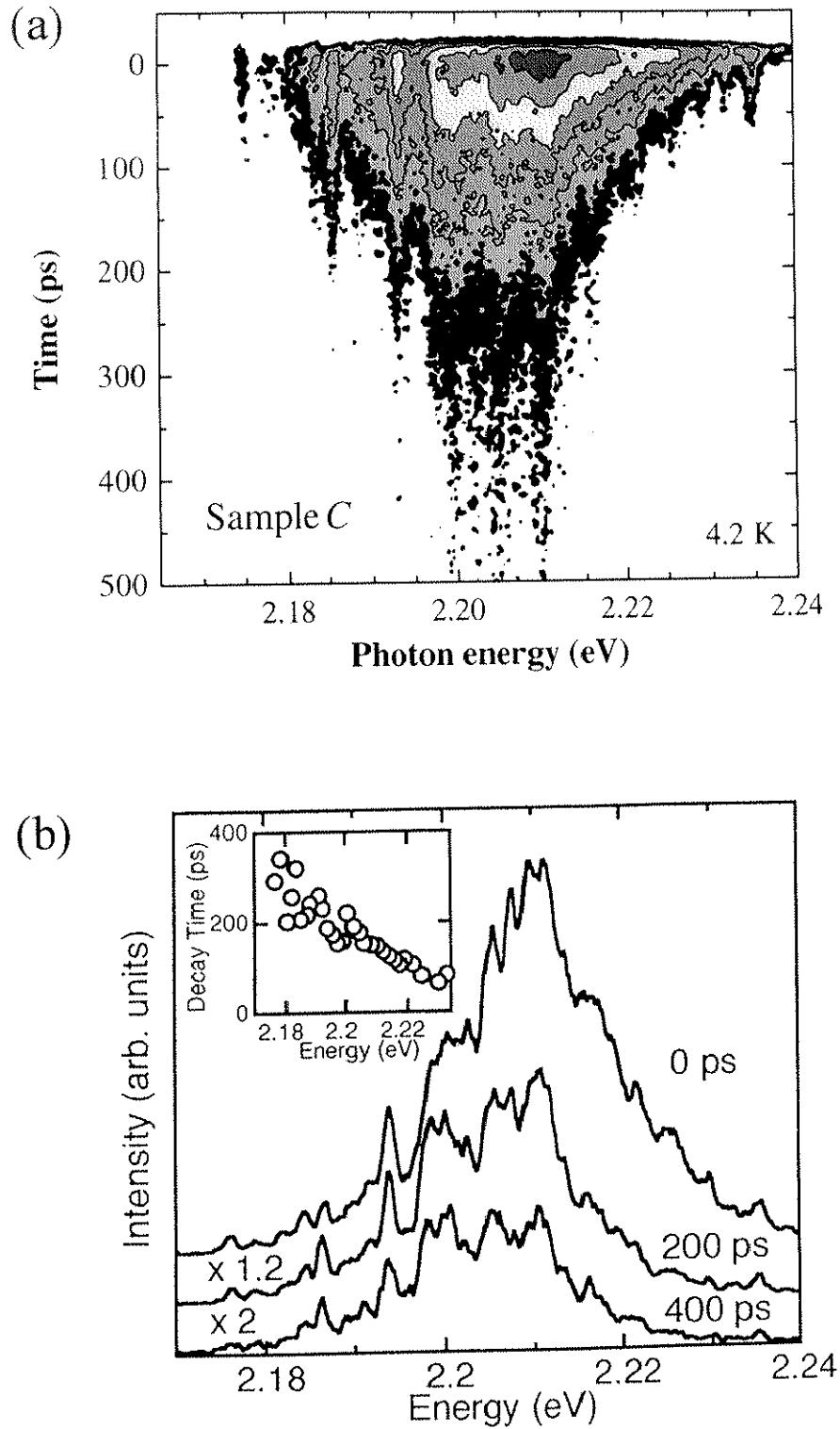


図 4.18: CdTe QDs の顕微時間分解発光スペクトル。

#### 4.2.5 まとめ

以下、CdTe 自己組織化ドットの光学測定で得られた実験結果をまとめる。

- CdTe 量子ドットの発光スペクトルは半値幅 30 meV 程度の一つのピーク構造を示し、wetting layer からの発光は観測されなかった。
- CdTe 量子ドットの発光ピークエネルギーは、AFM で観測されたサイズから推測されるエネルギー位置よりかなり高エネルギー側へシフトしていた。
- CdTe 量子ドットの発光強度は単一量子井戸試料に比べ 2~4 桁ほど相対的に強く、唯一室温で発光が観測された。
- 発光強度の温度依存性より求めた非輻射遷移過程への活性化エネルギーは、CdTe 量子ドットで 110 meV、単一量子井戸で 59 meV と量子ドットでは 2 倍ほど大きい値が得られた。
- CdTe 量子ドットの発光寿命は 20 K 以下で温度に依存せず、0 次元のデルタ関数的状態密度を反映した振る舞いを示すことが明らかになった。
- 一方、単一量子井戸の発光寿命は温度とともに線形的に増加するという、2 次元励起子に典型的な振る舞いを示した。
- 反磁性シフト量から見積もった CdTe 量子ドットでの励起子の空間的広がり直径方向で 4 nm であり、AFM で得られたサイズより更に小さい領域に励起子が閉じこめられている可能性が示された。
- 顕微分光測定では、単一量子ドットからの発光と考えられる非常にシャープなスペクトルが観測された。

### 4.3 考察

前述のように、試料 *C* における発光寿命の温度依存性は、単一量子井戸試料 (*A*, *B*) のものとは明らかに異なる振る舞いを示した。特に、20 K 以下で発光寿命が温度に依存しないという振る舞いは、発光に寄与している励起子の0次元性を証明するものと考えられる。また単一量子井戸試料に比べ、試料 *C* の発光強度は低温で2~4桁ほど強く、急激に発光強度が減少しはじめる温度も高いという結果が得られた。これはキャリアがより効率よく発光中心に注入され、かつ非輻射遷移過程の割合が減少していることを示している。よって、試料 *C* では単一量子井戸試料より量子閉じ込め効果が增大しているものと考えられる。以上のような結果より、試料 *C* からの発光は量子ドット中に閉じ込められた0次元の性質を有する励起子からの発光であると解釈される。

次に、量子ドット試料 *C* の発光ピークエネルギーはドットサイズから推測されるエネルギー位置より、かなり高エネルギー側へシフトしていた。この起源としては図 4.19 で模式的に表したように、ZnTe キャップの積層時に CdTe ドット内部への Zn の拡散が生じ、更にサイズの小さい CdTe ドットが形成されている可能性があげられる [60]。このような仮定は量子ドットでの反磁性シフトが小さくなっているという結果からも、支持されるものと考えられる。また、発光スペクトルの半値幅がドットのサイズ分布から予測される値より小さくなっていることや、wetting layer が明確に観測されないという結果も、定性的には Zn の拡散による効果と推測される [61]。

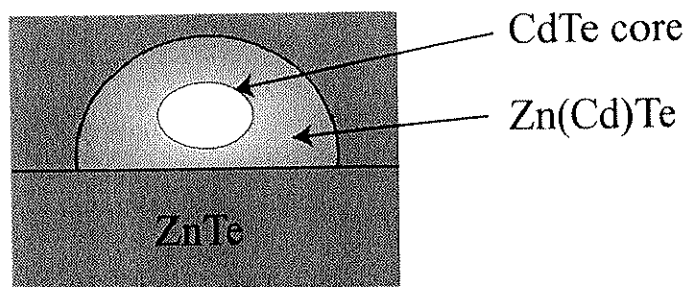


図 4.19: キャップ積層時に Zn が CdTe ドット内部に拡散した場合の試料構造の予想図

発光スペクトルの温度依存性では、試料 *C* の非輻射遷移過程への活性化エネルギー  $E_A$  が大きいという結果が得られたが、このことも量子ドット中に励起子が0次元的に強く閉じこめられたためと解釈される。単一量子井戸試料 *A*, *B* で求めた活性化エネルギーは両者で  $E_A = 59$  meV であったが、この値は井戸の量子準位と ZnTe バリヤー間のエネルギー差 (*A*: 75 meV, *B*: 135 meV) とは一致していない。これは III-V 族半導体の量子井戸で観測されているような、熱活性化したキャリアがバリヤー層へ流出するという、単純なモデル [62, 63] では説明できないことを意味する。このような振る舞いの原因は明らかではない

が、量子準位とバリアーの間に不純物等に起因する非輻射再結合中心が存在するためと考えられる。一方、量子ドット試料 *C* では wetting layer からの発光が明確に観測されていないため、 $E_A = 110$  meV という値がドットと wetting layer との間のエネルギー差に対応するかどうかは不明である。以上のような理由から、求めた活性化エネルギーに対応する物理的起源は明確になっていないが、定性的には試料 *C* での閉じこめ効果の増大を示すものと考えられる。

## 4.4 結論

希薄磁性半導体  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  の自己組織化ドットを作製する前段階として、これまでに報告されていない  $\text{ZnTe}$  上の  $\text{CdTe}$  自己組織化ドットの作製を試みた。その結果、ALE という積層方法を用いて  $\text{ZnTe}$  上に  $\text{CdTe}$  を 3.5 ML 積層した試料表面には、直径 20 nm、高さ 2.7 nm 程度の均一なサイズの  $\text{CdTe}$  自己組織化量子ドットが形成されることを明らかにした。

次に、キャップ層をほどこした  $\text{CdTe}$  量子ドット試料の光学特性を調べた。その結果、 $\text{CdTe}$  量子ドットの発光寿命は 20 K 以下で温度に依存しないことが明らかになり、このデルタ関数的状態密度を反映した振る舞いが  $\text{CdTe}$  量子ドットの 0 次元性の証左であると考えられる。

以上のように、0 次元性を持つ  $\text{CdTe}$  自己組織化量子ドットの作製が本研究ではじめて可能になった。この研究結果より、Mn をドーピングした  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  自己組織化ドットにおいてもドットに閉じこめられた励起子は 0 次元性を有し、希薄磁性半導体低次元構造での研究が遂行できる可能性が示された。