

氏名	あら い けん た				
授与学位	新 井 健 太				
学位授与年月日	博士 (工学)				
学位授与の根拠法規	平成12年 3月23日				
研究科、専攻の名称	学位規則第4条第1項				
学位論文題目	東北大学大学院 工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻				
指導教官	自己組織化によるCdSe量子ドット形成に関する研究				
論文審査委員	東北大学教授 八百 隆文				
	主査 東北大学教授 八百 隆文	東北大学教授	脇田 昭平		
	東北大学教授 粕谷 厚生	東北大学助教授	宮寄 博司		

## 論 文 内 容 要 旨

### 第一章 序論

半導体量子ドットは零次元系に特有な性質を持つが故に、発光デバイスのさらなる高機能化という観点から注目を集めている。このような半導体量子ドットを形成する方法としては、量子ドット形成時に欠陥の入らない自然形成法の一種である自己組織化による方法がある。半導体ヘテロ構造を作製するとき、基板と成長膜との間の格子不整合に起因する歪エネルギーの蓄積により、数分子層程度の層成長の後に島成長に移行する Stranski-Krastanow growth mode (以下、S-K 成長様式) を利用することにより、自己組織化による量子ドットは形成され、その形成機構の理解の観点から、活発に研究が行われている。自己組織化による量子ドットは、本研究で注目している CdSe/ZnSe 系を含む様々な系で実現されており、また原子間力顕微鏡 (以下、AFM)、透過型電子顕微鏡、及び光学測定等の “ex-situ” 観察法が主流である。しかし、それらの観察手法は外部での観察であり、大気中に試料を出したことによる表面の酸化等の影響が避けがたいため、形成過程の「その場」観察には適さない。量子ドットの自己組織化による形成を理解するためにも、量子ドットの形成過程の「その場」観察が必要とされる。現在までの量子ドット形成過程の「その場」観察の例としては、反射高速電子線回折 (以下、RHEED) 法が主に用いられているが、結果の解析が十分ではない。RHEED を用いて ZnSe 上の CdSe 量子ドットの自己組織化による形成過程を「その場」観察し、表面格子定数の「その場」測定から求まる歪エネルギーの変化の観点から自己組織化メカニズムに関する新たな知見を得ることを目的とする。

また、現在までに、多くの研究者により ZnSe 上の CdSe 量子ドットは実現されているが、ZnSe 表面は通常分子線エピタキシー (以下、MBE) 法により成長したときでも、平坦性の指標の一つである root mean square (以下、rms) 値は約 0.29nm であり、その表面に分子層高さのステップが観察されないということは言及されていない。ZnSe 表面が平坦でないということは、RHEED 観察の妨げになるばかりではなく、良好な自己組織化量子ドットの形成を妨げる恐れがある。CdSe 量子ドットの形成に先立ち、ZnSe の成長条件を最適化することにより ZnSe 表面の平坦化を図ることも目的の一つである。

## 第二章 実験方法

全ての試料は GaAs (001) 基板上に MBE 法を用いて成長した。GaAs 上に ZnSe を成長するとき、ZnSe/GaAs 界面に  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  が形成されるのを避けるために、GaAs 面上に Zn を吸着させてから ZnSe の成長を行う Zn 処理を行った。第三章では、ZnSe 成長時の基板温度を 255 °C から 395 °C の範囲内で変化させ、 $P_{\text{Se}}/P_{\text{Zn}}$  も ZnSe 成長中に観察される RHEED パターンが  $c(2\times 2)$  と  $(2\times 1)$  とが同時に現れるような、stoichiometric な成長条件になるように調整した。第四章では、第三章の実験を行った結果、得られた原子レベルで平坦化された厚さ 80 nm の ZnSe バッファー層上に CdSe を基板温度 250 °C で成長し、その初期成長過程を RHEED を用いて詳細に「その場」観察を行った。光学評価用の試料には厚さ 40 nm の ZnSe キャッピング層を成長した。試料の表面形状及び表面平坦性の評価は AFM により行った。

## 第三章 MBE 成長した ZnSe 表面の平坦化

ZnSe 成長時の基板温度が高いほど及び成長速度が遅いほど、結晶表面の吸着原子の拡散距離が長距離化することが知られている。吸着原子の拡散距離を長距離化することにより吸着原子がステップ端に到達する確率が高くなり、成長表面が平坦化されるため、(1) 高基板温度及び (2) 低成長速度において ZnSe の成長を行うことにより ZnSe 表面の平坦化が行われることが予想される。実際に基板温度を 255 °C から 395 °C まで変化させて ZnSe を成長した。基板温度 355 °C までは ZnSe 表面の rms 値は 0.29 nm から 0.16 nm まで単調に減少し、ZnSe の表面平坦化には基板温度上昇が効果的であることが分かる。しかし、基板温度 375 °C 以上では Zn 処理時に吸着させた Zn 原子の離脱のため ZnSe/GaAs 界面に  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  が形成されることによる ZnSe の三次元成長により表面平坦性は急速に悪化する。この問題を克服するために、基板温度 255 °C において GaAs 上に ZnSe を数分子層成長後に Se を照射しながら基板温度 395 °C まで上昇させ ZnSe の再成長を行う、二段階成長を考案した。基板温度 395 °C においても ZnSe 成長中の RHEED パターンが  $c(2\times 2)$  と  $(2\times 1)$  とが同時に現れるような、stoichiometric な成長条件下の成長が可能である二段階成長法により成長した ZnSe の rms 値は 0.14 nm と最も小さくなり、その表面には分子層高さのステップが観察され、原子層レベルで平坦化される ZnSe が成長された。更に ZnSe の成長速度を 2000 Å/hour から 500 Å/hour まで減少させたときも、ZnSe 表面の rms 値は 0.29 nm から 0.22 nm まで減少し、ZnSe 表面が平坦化された。

以上要するに、吸着原子の拡散距離が長距離化されるような ZnSe の成長条件の下では、成長した ZnSe の表面が平坦化され、二段階成長法により可能になった極端な後基板温度において ZnSe の成長を行うことにより、ZnSe 表面が原子層レベルで平坦化されることを見いだした。

## 第四章 ZnCdSe 量子ドットの形成過程の観察

第三章で得られた原子層レベルで平坦化された ZnSe 上に CdSe を成長させたとき、図 1 に示される、鏡面反射点強度、(10) スポット強度、及び表面格子定数の変化から、CdSe 初期成長領域は

**領域 A** CdSe 成長開始から 1 ML まで。安定な二次元成長。

**領域 B** CdSe 成長 1 ML から 2.5 ML まで。準安定な二次元成長。

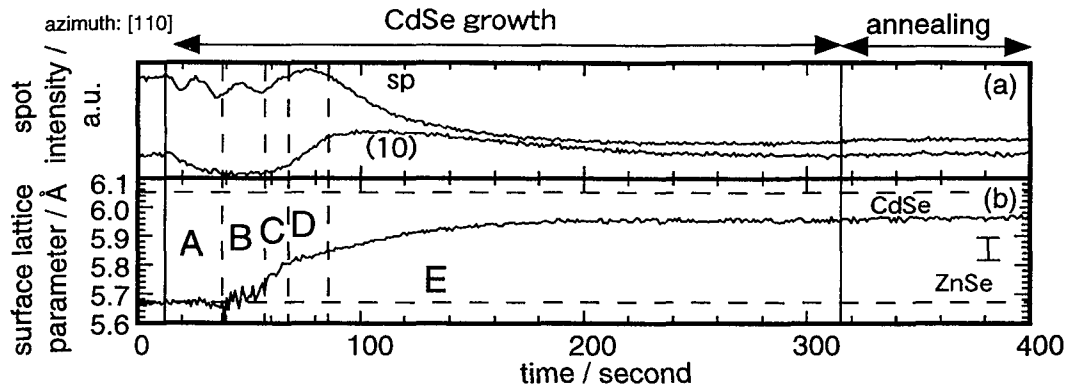


図 1: ZnSe 上の格子不整合 CdSe 初期成長過程を RHEED により「その場」観察したときの、RHEED パターンの各パラメータの時間変化。(a) 鏡面反射点及び (10) スポットの強度変化。(b) 表面格子定数の時間変化。

領域 C CdSe 成長 2.5 ML から 3.5 ML まで。二次元成長から三次元成長への移行。

領域 D CdSe 成長 3.5 ML から 4 ML まで。三次元成長。

領域 E CdSe 成長 4 ML 以降。三次元成長から二次元成長への移行。

の五つに分類できる。領域 B~E の各 CdSe 成長領域において CdSe の成長を停止しアニールをした後の RHEED パターンの観察から、RHEED 強度振動が停止した直後の領域 D において CdSe 成長を停止したときにのみ CdSe 量子ドットが形成されることがわかった。また、表面格子定数に関する考察を行い、Keating potential を用いて計算機中で理想的な量子ドットを格子緩和することにより、量子ドットのサイズが大きくなるほど平均格子定数の緩和が大きくなることが示された。この結果を用いて、量子ドットの自己組織化による形成メカニズムを歪エネルギー、表面エネルギー及びそれらの和で表される系の全エネルギーの変化の観点から考察し、成長した CdSe 層内に蓄えられた歪エネルギーが結晶中に転位を発生させるエネルギーに達しないような CdSe 成長量であるとき、歪エネルギーを減少させるために格子緩和した量子ドットを形成させると考えられる。量子ドットのサイズが大きいくほど格子緩和率が大きくなることから、多くの歪エネルギーが解放されるためには、より大きい量子ドットの形成がエネルギー的に好まれることが示唆される。この過程はアニール中に進行することが、アニール中に観察される RHEED パターンの streaky から spotty への変化及び (10) スポット強度の増大から分かる。

以上要するに、ZnSe 上の CdSe 量子ドット形成過程を RHEED を用いて「その場」観察を行い、実験的、理論的知見の対応をもとに CdSe 量子ドットの形成プロセスにおける全エネルギー変化の様式を明らかにした。

## 第五章 CdSe 量子ドットの光学特性

第四章で作製した CdSe 成長を (A) 領域 B、(B) C、(C) D で CdSe 成長を停止させた試料のフォトルミネッセンス (以下、PL) スペクトルを図 2(a) に示す。領域 B 及び領域 C で CdSe 成長を停止させたときは、発光の半値幅が約 35 meV の量子井戸的な発光が観察されることにより、CdSe 量子ドットは形成されないことが確認された。CdSe 成長領域 D において CdSe 成長を停止した試料の PL スペクトル中

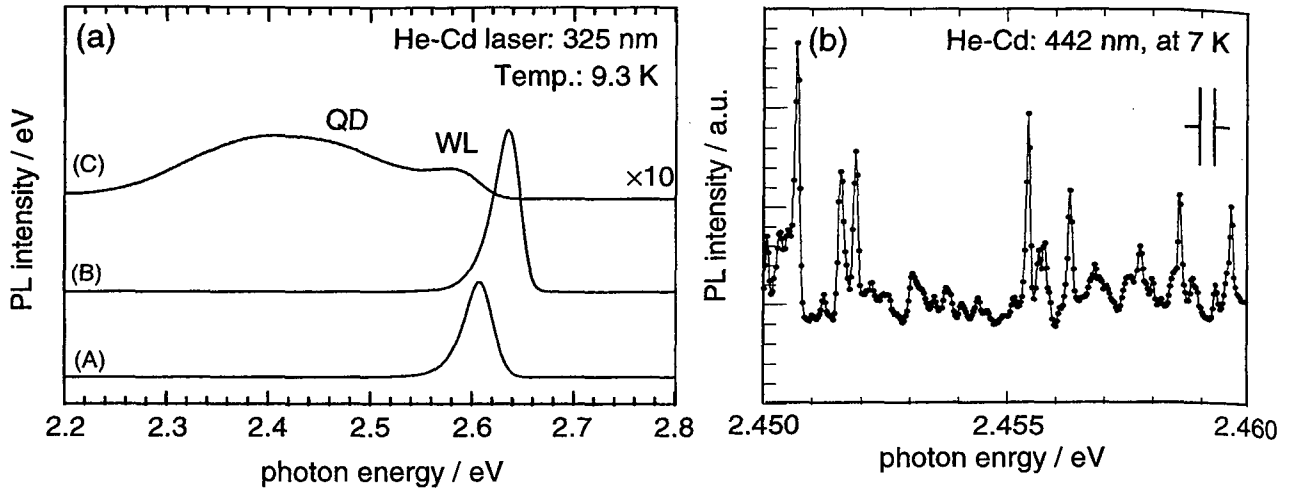


図 2: (a): (A) 領域 B、(B) C、(C) D の各領域において CdSe の成長を停止したときの PL スペクトルの変化。図中の QD、WL、QW は、それぞれ量子ドット、wetting layer、量子井戸による発光を示す。(b): (C) の試料の顕微分光法により測定された PL スペクトル。

には、2.4 eV 付近に半値幅が約 210 meV の幅広い発光が、2.6 eV 付近には半値幅が約 49 meV の発光が観察された。前者の発光は半値幅が幅広く、幅広いサイズ分布を持つ量子ドットによる発光であることが示された。後者は、発光エネルギーが ZnSe/(CdSe)<sub>2</sub>/ZnSe 単一量子井戸の発光エネルギーに近いことから、2 ML の厚さを持つ CdSe wetting layer からの発光であることが示された。CdSe 成長領域 E において CdSe 成長を停止した試料は発光を示さないことから、CdSe 層中に転位が発生したことが示唆される。従って、ZnSe 上に CdSe 自己組織化量子ドットを形成させるためには、CdSe 成長領域 D において CdSe 成長を停止することが必要条件であることが示され、RHEED による観察結果と一致した。

(C) の試料の顕微分光法により測定された PL スペクトルを図 2(b) に示す。このときの分解能は 0.6 Å であり、分光器の分解能と同程度の半値幅を持つ鋭い発光が多数観察される。これは量子ドットが零次元であることにより  $\delta$ -関数上の鋭い状態密度を反映していると考えられ、(C) の試料中には CdSe 量子ドットが形成されていることが示唆される。

## 第六章 結論

以上述べてきたように、ZnSe 上に格子不整合 CdSe を成長し、その成長過程を RHEED を用いて「その場」観察を行うことにより、実験的、理論的知見の対応をもとに CdSe 量子ドットの形成プロセスにおける全エネルギー変化の様式を明らかにした。この研究を行ったことにより考えられる応用として、RHEED 強度振動の観察のみで CdSe 量子ドットの形成のための最小の膜厚 (臨界膜厚) が「その場」で見積もることができるため、臨界膜厚からの CdSe 成長量を制御することにより、CdSe 量子ドットの密度を制御することが可能になることが挙げられる。また、二段階成長法によって実現される高基板温度、低成長速度の ZnSe 成長により原子レベルで平坦な ZnSe 層の成長が可能になることから、ZnSe を用いた各種デバイスのさらなる発展に寄与することが予想される。

## 審査結果の要旨

発光素子のさらなる高機能化のために、自己組織化により形成される半導体量子ドットに関する研究が盛んに行われている。自己組織化により形成されるCdSe量子ドット系は可視領域の新しい発光デバイスを実現するものと期待されているが、量子ドットのサイズ及び配列の制御は不十分であり、光デバイスへの展開の障害となっている。自己組織化により形成される量子ドットの配列とサイズを制御しようとするためには、自己組織化による量子ドット形成機構の理解が必須である。しかしながら、量子ドット形成機構に関する研究は、原子間力顕微鏡や透過型電子顕微鏡、光学測定などによる“ex-situ”観察が主流であり、試料を大気中に出したことによる酸化の影響が避けがたい等の問題点もある。量子ドット形成の「その場」観察をベースとした形成機構解明に関わる研究が期待されていた。

本論文では、自己組織化による量子ドット形成過程を反射高速電子線回折（以下、RHEED）法を用いて「その場」観察を行い、量子ドットの自己組織化機構に関する新たな知見を得ることを目的とした研究を行ったものであり、全文六章からなる。

第一章は序論であり、本論文の背景を述べ、本論文の位置づけ及び目的を明らかにしている。

第二章は実験方法であり、試料の成長法である分子線エピタキシー（以下、MBE）法、及び試料の量子ドット形成過程の「その場」観察に用いたRHEED法の原理をまとめている。

第三章では、自己組織化によりCdSe量子ドットを形成させる舞台となるZnSeバッファ層の原子レベルでの平坦化について述べている。ZnSe成長時の基板温度及び成長速度を変化させ、吸着原子の拡散距離が長くなるような高い基板温度及び遅い成長速度のZnSe成長条件下においてZnSeの表面が平坦化されることを述べている。

第四章では、第三章で得られた原子レベルで平坦なZnSe上にCdSeの成長を行い、その成長過程をRHEEDを用いて詳細に「その場」観察を行っている。RHEEDの観察により、ZnSe上のCdSeの初期成長過程は五段階に分類できることを示し、自己組織化による量子ドット形成のための必要条件があることを示している。更にKeating Potentialを用いた量子ドットにおける格子歪の計算を行い、RHEEDによる「その場」観察から得られた結果と対比させて、自己組織化により量子ドットが形成されるとき歪と表面エネルギー及びそれらの和である系の全エネルギーの変化について考察している。これらの実験的、理論的知見をもとに量子ドットの形成プロセスにおける全エネルギー変化の様式を明らかにしている。

第五章では、第四章で得られたRHEEDによる「その場」観察により得られた結果を光学測定により確かめるとともに、顕微分光測定によって量子ドットの持つ零次元性を反映する極めて鋭い発光ピークを観察し、量子ドットが形成を確認した。

第六章は、結論である。

以上要するに本論文は、ZnSe上の自己組織化による量子ドット形成過程をRHEEDを用いて「その場」観察を行うことにより、自己組織化による量子ドット形成機構を格子歪エネルギーの観点から明らかにし、結晶工学の進展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。