



Title	新しいIII-V族混晶半導体材料に関する研究
Author(s)	周, 逸凱
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3184390
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

新しい III-V 族混晶半導体材料に関する研究

2001 年 1 月

周 逸凱

ZHOU YiKai

新しい III-V 族混晶半導体材料に関する研究

周 逸凱

2001 年

目次

第 1 章 序論.....	1
1-1 本研究の背景	1
1-1-1 半導体と磁性体の複合材料	1
1-1-2 金属 Tl を加えた新半導体材料.....	4
1-2 本研究の目的	5
1-3 本論文の構成	5
参考文献.....	7
 第 2 章 実験方法及び評価方法	8
2-1 はじめに	8
2-2 Metalorganic Molecular Beam Epitaxy(MOMBE)法	8
2-2-1 MOMBE 法の特徴.....	8
2-2-2 装置概要	9
2-2-3 有機金属原料の選択	10
2-3 Gas Source Molecular Beam Epitaxy(GSMBE)法	13
2-4 基板前処理	14
2-5 評価方法	15
2-5-1 反射高速電子線回折 (RHEED).....	15
2-5-2 成長膜厚の測定.....	18
2-5-3 原子間力顕微鏡 (AFM).....	18
2-5-4 磁気力顕微鏡(MFM)	19
2-5-5 PL 測定と磁場 PL 測定	20
2-5-6 X 線回折測定	21
2-5-7 ホール測定	22
2-5-8 磁化測定	23
2-5-9 ラマン散乱測定.....	23
2-5-10 時間分解反射率測定	25
2-6 まとめ	26
参考文献.....	28
 第 3 章 希薄磁性半導体 InMnAs と InMnAsSb	29
3-1 はじめに	29
3-2 p-d 交換相互作用	29

3-3 III-V 族希薄磁性半導体のヘテロ構造と光誘起磁性	30
3-4 InMnAs/InAs ヘテロ構造の作製	32
3-4-1 有機金属化合物 TMI _n と TDMAAs を用いた InAs の成長	32
3-4-2 固体 In と V 族有機金属化合物 TDMAAs を用いた InAs 結晶成長	33
3-4-3 InMnAs の結晶成長	34
3-4-4 InMnAs の組成	36
3-4-5 ヘテロ構造の作製	36
3-5 InMnAs の光学特性及び電気的性質	38
3-5-1 ラマン散乱による物性評価	38
3-5-2 InMnAs のラマン散乱スペクトル	41
3-5-3 InMnAs 中のキャリア寿命	44
3-6 InMnAs 多重ヘテロ構造の光誘起強磁性	46
3-7 InMnAsSb/InSb ヘテロ構造の作製	47
3-7-1 InAsSb の結晶成長	47
3-7-2 InMnAsSb の結晶成長	49
3-7-3 InMnAsSb/InSb ヘテロ構造の作製法と作製条件	49
3-7-4 InMnAsSb/InSb の評価	50
3-8 InMnAsSb/InSb ヘテロ構造の光誘起強磁性	51
3-9 まとめ	52
参考文献	54
 第 4 章 Mn 原子を含む InAs 量子構造	 56
4-1 はじめに	56
4-2 量子サイズ効果による p-d 軌道混成	56
4-3 Mn 原子を含む InAs ドット	58
4-4 有機金属ソース	58
4-4-1 有機金属の分解	58
4-4-2 分解促進効果	59
4-4-3 エッチング効果	60
4-5 Mn 原子を含んだ InAs 量子ドット	61
4-5-1 成長手順と成長条件	61
4-5-2 Mn 原子を含む InAs ドットの形成	62
4-5-3 Mn 原子を含む InAs ドットの制御	66
4-5-4 磁気特性	68
4-5-5 光学特性	70
4-6 Mn 原子を含む InAs 量子ディスク	72

4-6-1	In 供給時間依存性と Mn を含んだ InAs ドットの形成モデル.....	72
4-6-2	量子ディスクの製作及び PL スペクトル.....	73
4-6-3	量子ディスクの磁気光学特性.....	74
4-7	まとめ.....	76
	参考文献.....	77
第 5 章 タリウムを含有する新しい III-V 族混晶半導体.....		79
5-1	はじめに.....	79
5-2	発振波長が周囲温度に無依存な半導体レーザー材料.....	79
5-3	TlGaAs、TlGaP の結晶成長とその評価.....	79
5-3-1	結晶成長.....	79
5-3-2	TlGaAs の評価.....	80
5-3-3	TlGaP の評価.....	81
5-4	まとめ.....	83
	参考文献.....	84
第 6 章 結論.....		85
謝辞.....		87
研究業績.....		89

第1章 序論

1-1 本研究の背景

情報通信技術はここ 5、6 年の間で迅速に発展してきた。パソコンの普及や全地球規模のインターネットにより、情報が瞬時に世界中に伝わるインターネット社会が出現しつつあり、このことにより、社会システムにも変革が求められている。

人類文明は石器を利用する石器時代から始まり、更に青銅や鉄の利用はその通度文明の飛躍的な進歩をもたらした。20 世紀は硅石時代の始まりとも言われ、インターネットという新しい世界ができた。このように、人類は自然に対する認識を深めると共に生産道具の材料をも高度化させてきた。そして、新しい材料が発見されるたびに、自分自身の社会システムを変革させ、より高度な文明社会を作り上げた。

インターネットを代表とする情報通信技術は今までにない勢いで、社会システムの変革を促すと共に、自分自身も急速に発展している。情報通信技術を支えている半導体エレクトロニクス領域では、新材料の研究開発は、情報通信技術の進歩に繋がるため、盛んに行われている。いくつかの新材料の研究が、科研費特定領域研究(例えば、スピン制御半導体)としても行われている。

新材料の研究開発は様々な方法があるが、その中では、いくつかの材料の長所を積極的に利用し、それらの複合化を図るものもある。本研究は、こうした複合化技術の確立と複合化した材料の性質の解明へのアプローチに関するものである。

1-1-1 半導体と磁性体の複合材料

今まで、半導体と磁性体は情報通信技術の基本材料として重要な役割を果たしている。情報通信技術進歩の流れに沿って、近年、半導体と磁性体との複合材料が注目されている。

[1] III-V 族ベースの希薄磁性半導体

III-V 族半導体をベースにした希薄磁性半導体は光誘起磁性をはじめ特色ある新しい性質を持つことから、この新材料は特に情報記録の高度化、大容量化に繋がる次世代の光メモリや光センサー・メモリの材料として研究が進められている。

一般に、非磁性半導体と磁性原子の混晶を希薄磁性半導体 (diluted magnetic semiconductor, DMS) と言う。これは磁性原子が構成原子となる EuO や CdCr_2Se_4 など¹⁾の磁性半導体と区別される。DMS としては、II-VI 族や IV-VI 族化合物半導体をベースとするものがよく知られている。

s 電子の数が 2 価の II 族原子と同じ Mn などの磁性原子は II 族サイトに入りやすく、II-VI 族 DMS の結晶成長は容易である²⁾。II-VI 族ベースでは、 CdMnTe 、 ZnMnS 、 ZnMnSe や

HgMnTeなどが研究されてきた。しかし、それらはドーピングが難しく、特にバンドギャップの大きいものはp-typeとn-type両方ともに高濃度のドーピングが不可能である。この理由から、半導体エレクトロニクス材料としては適していない。

IV-VI族ベースのDMSとしてのPbSnMnTeなどに対して電気的特性とキャリア誘起の磁性スピン間の相互作用が調べられている³⁾。しかし、このようなDMSは結晶成長が難しく、また、バンドギャップエネルギーが小さい(< 0.4 eV)ため、実用化されていない。

ところが、既に半導体エレクトロニクスで活用されているIII-V族半導体に磁性原子(スピン)を入れ、複合体が作製できれば、スピントロニクスという新しい分野として、様々な応用が期待される。物理的には、キャリアスピンと磁性スピンとの交換相互作用による協力現象、光や電気に制御された磁性(特に強磁性)や、巨大ファラデー回転などというものがある⁴⁾。工学的には、ファラデー効果を示すレーザー媒体、光メモリや光センサー・メモリなど様々なものが考えられる。従来の半導体を持つ電気的、光学的性質に、磁性を加えることによって、今まで存在しなかった様々な新デバイスが期待できる⁵⁾。

本研究では、DMSの光誘起磁性に注目している。今まで、唯一光誘起磁性を確認できたのはInMnAs/GaSbヘテロ構造である⁶⁾⁻⁸⁾。しかし、InMnAs/GaSbヘテロ構造においてキュリー温度と光照射後の強磁性転移温度が低いという弱点から、応用に近づけるには更なる研究が必要である。また、この構造の光誘起磁性は約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の光照射によって確認され、 $1\text{ }\mu\text{m}$ より長い長波長域で光誘起磁性が確認できれば、中赤外光域における応用も広がる^{9),10)}。

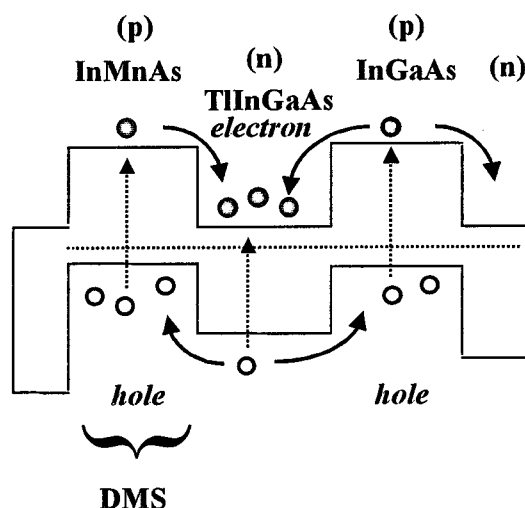


図 1-1 光誘起磁性を応用した光センサー・メモリのバンド構造

DMSの光誘起磁性を用いた光センサー・メモリの材料設計に関して一例を挙げて説明する。図 1-1 に DMS の InMnAs を用いた光センサー・メモリのバンド図を示す。光照射により、電子と正孔が生成され、p-n 接合のバンド構造より、電子を n 型層に、正孔を p 型層に分離させることができる。このような構造では、キャリア再結合が起こりにくいため、

正孔が DMS の InMnAs 層に閉じ込められ、正孔を介して p-d 相互交換相互作用より、強磁性を示す。光誘起の強磁性を利用すれば、このような構造はメモリ機能を持つ。しかも、TlInGaAs のバンドギャップエネルギーは中赤外域にあり、この構造も中赤外域におけるセンサーという役割も果たすことができる。例えば、このような構造を実現できれば、長波長域の情報記録の中赤外線撮像システムやガス感知器などに進歩をもたらす可能性がある。

[2] 磁性スピンを含む量子ドット構造

量子構造の重要性はキャリア運動の自由度の低下によって、エネルギー状態密度が鋭くなることにある。図 1-2 のように半導体の構造を 3 次元から、2、1、0 次元に下げていくと、キャリアの持つエネルギー状態密度が連続から離散的エネルギー状態になる。量子ドットにおいて、エネルギーに幅がないことから、エネルギー状態密度は無限大になるが、無限個のキャリアが存在することができない。量子ドットは主に半導体レーザーに使用すると、状態密度が鋭いため、発振に関与しない余分なキャリアが存在しないことから、しきい値電流密度の極めて低いレーザーを作製することができ、光エレクトロニクス分野では注目されている^{11), 12)}。

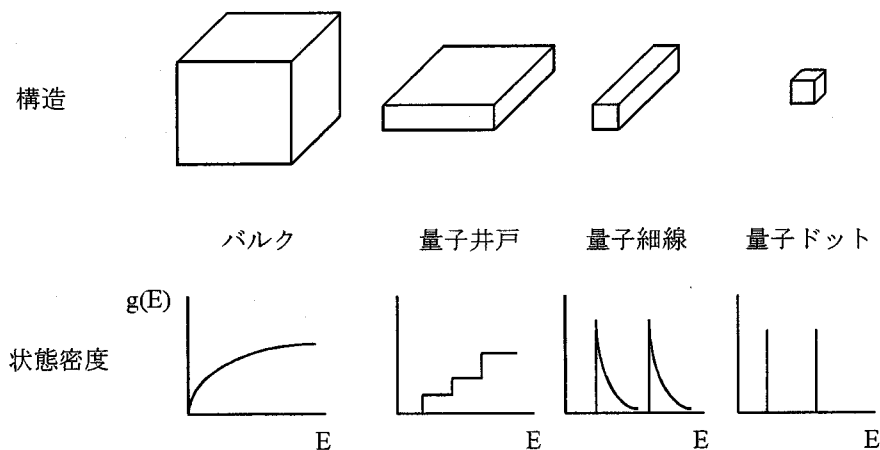


図 1-2 各次元の量子構造とエネルギー状態密度¹³⁾

量子ドット構造は 0 次元的なキャリアを持つことから、物理的にはユニークな現象を示すほか、工学的には更なる応用が期待される。更にスピンを量子ドットに加えると、量子閉じ込め効果による磁氣的相互作用の増大が期待され、ナノ構造に起因する巨大磁気光学効果の制御が可能になると考えられる。このため、取り込まれたスピンのどのような特性を示すかは、応用上重要である。スピン量子構造はファラデー素子、光アイソレーター、磁場で波長の変わる発光素子や磁場同調光検知器など広い範囲での応用が考えられる¹⁴⁾。磁性スピンを含む量子構造は次世代の磁気光エレクトロニクス材料として応用が期待される^{15), 16)}。

第1章 序論

しかし、III-V 族半導体のスピンを含む量子ドットの作製には大きな問題がある。GaAs 上に InMnAs ドットを作製する場合、InAs ドットと MnAs が相分離すると予測される。他方、低温で成長した場合はドットが形成されにくくなる。現段階では、MBE(molecular beam epitaxy)法で作製した InMnAs 量子ドットの研究は表面形状だけに限られており¹⁷⁾、本格的な研究がこれからである。

本研究では、有機金属ソースを使用した MOMBE(metal organic molecular beam epitaxy)法により新しい Mn 原子を含む InAs ドット構造の作製に成功した。この構造の作製法はもとより、重要な磁気光学効果は非常に注目される。

1-1-2 金属 TI を加えた新半導体材料

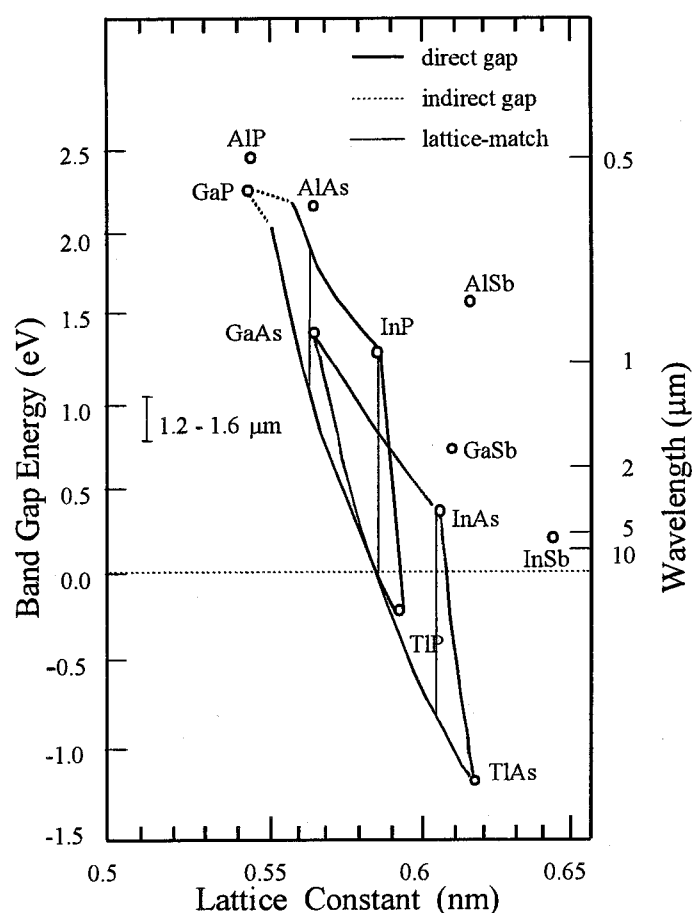


図 1-3 TiGaInAs と TiGaInP のバンドギャップと格子定数との関係

情報通信容量の超大容量化に対応した超大容量の光通信を実現するには、波長分割多重(WDM)方式は時間分割多重(TDM)方式とともに重要な方式である。しかし、波長分割多重方式において、光源として InGaAsP/InP 半導体レーザーを用いることの大きな問題点のひとつは、InGaAsP/InP 半導体レーザーの発振波長が周囲温度により変動することである。

第1章 序論

そのため、ペルチェ素子により半導体レーザーの温度を一定に制御する必要があり、このシステムは高価格、大型になる。Fiber to the home (FTTH)という構想に応じて、各家庭で半導体レーザー光源が必要となってくる。周囲温度の影響を受けない安定した発振波長の半導体レーザーは情報通信の大容量化、高速化にとって非常に重要である。

そこで、Tlを加えた新しいIII-V族化合物半導体(TlInGaAs、TlInGaP)が発振波長が周囲温度に無依存な半導体レーザー材料として提案された。金属Tlを従来のGaInAsとGaInPに加えると、新しいIII-V族半導体が形成され、正の温度係数を持つ半金属のTlAs、TlPがTiGaInAs或いはTiGaInP混晶に含有されることから(図1-3)、周囲温度に依存しないバンドギャップエネルギーをもつ性質が予測される^{18), 19)}。しかも、これらの材料のバンドギャップエネルギーは光通信の領域(1.2 – 1.6 μm)をカバーしているため、温度無依存発振波長半導体レーザーの材料として利用できる²⁰⁾。しかし、それらの物質は結晶成長が困難なため、様々な物性が研究されていない状況にある。

1-2 本研究の目的

本研究は磁性原子MnとIII族原子Tlを従来のIII-V族半導体に加えることによって形成される新しい半導体材料の結晶成長とそれらの物性評価を目的とする。

本研究では、MOMBE法により、希薄磁性半導体InMnAsと本研究で提案した新しい希薄磁性半導体InMnAsSbの成長条件を明らかにし、長波長域(> 2 μm)における光誘起磁性と強磁性転移温度の向上を目指す。更に、スピンを持つMn原子を含むInAs量子ドットとInAsディスク状量子ドット(本論文では量子ディスクともいう)の作製条件を明らかにし、そのナノ構造に起因する新物性を明らかにする。

また、III族金属元素であるTlを加えた新しい半導体材料に関する研究の第一歩として、TiGaAsとTiGaPの物性評価を通じて、ガスソースMBE法による最適な成長条件を探る。

1-3 本論文の構成

本論文の構成は、全体で6章からなる。その概略を以下に示す。

第1章は序章として、新しい半導体材料の開発研究の重要性を述べる。半導体と磁性体との複合材料及びTl系半導体の特徴、本研究の位置付けについて概説する。そして、本論文の目的と構成について述べる。

第2章では、MOMBE装置とガスソースMBE装置の特徴と本研究で用いた評価法について述べる。

第1章 序論

第3章では、希薄磁性半導体の強磁性の起源について述べてから、InMnAs/InAs 多重ヘテロ構造と InMnAsSb/InSb 単一ヘテロ構造を提案し、期待される改良点について説明する。MOMBE法を用いた結晶成長では、まず、InAsの低温成長に用いる原料の選択及び成長条件を明らかにし、そして、InMnAsの成長条件と組成の関係を明らかにした後、InMnAs/InAs 多重ヘテロ構造の作製法を説明する。ラマン散乱測定から InMnAs が p-type であることを確認すると同時に光学的、電気的性質を明らかにする。重要な光誘起磁性は SQUID (superconducting quantum interference devices)を用いた磁化測定で明らかにする。本章の後半では、InMnAsSb の結晶成長条件を明らかにする。InMnAsSb/InSb ヘテロ構造の作製法と作製条件を明らかにしてから、結晶性の評価結果を述べ、InMnAsSb/InSb ヘテロ構造の光誘起磁性を明らかにする。

第4章では、Mn原子を含む InAs ドットの物理的特徴と MOMBE法を用いた作製方法を説明し、有機金属ソースの特徴と作製可能性を検討する。有機金属ソースを用いた Mn 原子を含む InAs 量子ドット構造作製手順を説明し、その作製条件を明らかにし、ドットに含まれる Mn 原子数とドットサイズの大きさの制御方法を明らかにする。MFM(magnetic force microscope)観察、AFM(atomic force microscope)観察、PL(photoluminescence)測定と磁化測定から、量子ドット構造の磁氣的、光学的性質を明らかにする。本章の後半では、Mn を含む InAs ディスク状量子ドット(量子ディスク)の作製方法を明らかにする。また、量子ディスクの光学的性質と磁気光学効果を明らかにする。

第5章では、ガスソース MBE 法による TiGaAs と TiGaP の成長条件を述べ、X線回折測定とラマン散乱測定結果から、TiGaAs、TiGaP のフォノン性質と結晶性の関係及び最適な成長条件を明らかにする。

第6章では、本研究の結論を述べる。

参考文献

- 1) S. Flugge (Ed.), Encyclopedia of Physics, Vol. XVIII/1, Magnetic Semiconductors, Springer-Verlag, Berlin (1968)
- 2) J.K. Furdyna and J. Kossut (Ed), Semiconductor and Semimetals, vol. 25, Diluted Magnetic Semiconductors, Academic Press, Boston (1986)
- 3) T. Story, R. R. Galazka, R.B. Frankel and P. A. Wolff, Phys. Rev. Lett., 56 (1986) 777
- 4) F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawara, Phys. Rev. B 57 (1998) R2037
- 5) Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno and D. D. Awschalom, Nature 402 (1999) 790-792
- 6) S. Koshihara, H. Munekata, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano and H. Takagi, Physica E 2 (1998) 417-420
- 7) H. Munekata and S. Koshihara, Superlattices and Microstructures, Vol. 25 No. 1/2, (1999)
- 8) S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, Takagi and H. Munekata, Phys. Rev. Lett. 78 24 (1997) 4617
- 9) Frederick C. Gillett and James R. Houck, Physics Today, (1991) pp32/37
- 10) J. H. Taylor, Optics News (1987) pp42/43
- 11) Y. Arakawa and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett., 40 (1982) 939
- 12) Y. Arakawa and A. Yariv, IEEE J. Quantum Electron., QE-22 (1986) 1877
- 13) A. Asada, Y. Miyamoto and Y. Suematsu, IEEE J. Quantum Electron., QE-22 (1986) 1915
- 14) 岡 泰夫: 応用磁気学会研究会試料、MSJ 92-6 (1995)
- 15) R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong and A. Nurmikko, Phys. Rev. Lett., 72 (1994) 416
- 16) Y. Ueda, M. Taniguchi, T. Mizokawa, A. Fujimori, I. Souma and Y. Oka, Phys. Rev., B49, (1994) 2167
- 17) S. P. Guo, A. Shen, F. Matsukura, Y. Ohno, H. Ohno, J. Crystal Growth, 210/202 (1999) 684
- 18) H. Asahi, Compound Semicond. 2 (1996) 34
- 19) H. Asahi, K. Yamamoto, K. Iwata, S. Gonda and K. Oe, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L876
- 20) K. Oe and H. Asai, IEICE Trans. Electron. E79-C (1996) 1751

第2章 実験方法及び評価方法

2-1 はじめに

本章では、まず本研究に用いた MOMBE 装置とガスソース MBE 装置の特徴、装置概要及び成長原料について述べる。次に、本研究で用いた結晶性、組成、光学特性、磁気光学特性及び電気的性質の評価方法について説明する。

2-2 Metalorganic Molecular Beam Epitaxy(MOMBE)法

2-2-1 MOMBE 法の特徴

結晶成長法の代表的なものとして、分子線エピタキシー(molecular beam epitaxy, MBE)法や有機金属気相エピタキシー(metalorganic vapor phase epitaxy, MOVPE)法がある。MBE 法では V 族固体原料の分子線強度は固体原料表面の温度、表面積に敏感であり、分子線強度の精密制御が困難である等の問題があり、MOVPE 法では急峻なヘテロ界面が形成しにくく、また気相中での反応のため、成長機構が一般に複雑である等の問題があり、共に全てが満足された成長法とは言えない。これら双方の技術をハイブリッド化した新手法が有機金属分子線エピタキシー (metalorganic molecular beam epitaxy, MOMBE)法¹⁾である。この手法では、原料にガスソースを用い、超高真空の成長室内に設置した加熱基板上に、成長結晶の成分元素から成る有機金属原料ガスを分子線として照射して、必要とする結晶成長を行う方法である。この時、原料ガスは、流量を外部で制御してから、成長室へと導入する。MOMBE 法は基本的には MBE 法からの発展で、機器構成の点では共通のものが多い。しかし、この本質は MBE 法と MOVPE 法の長所を合わせた成長法を目指している点にある。MOMBE 法と他の成長法との比較では、

MBE 法と比較すると、

1. ボンベを交換するだけで、成長室を大気に曝さずにソースの交換ができる。
2. III 族元素同士、V 族元素同士でそれぞれ共通のセルを用いているため、セル内でガスを混合することができ、基板を回転することなく均一な組成、膜厚分布が得られる。
3. ガスフローの制御は MFC (mass flow control)で行っているため組成制御性が容易である。
4. ガスソースなので、同族元素を二種類以上含んだ混晶の制御が容易である。

MOVPE 法と比較すると、

1. 分子線をシャッターで制御することにより、急峻なヘテロ界面の形成ができる。
2. 原料を超高真空中で分子線として供給するので、原料輸送中の中間反応がない。

第2章 実験方法及び評価方法

3. 分子線を基板上で反応させるので成長室壁の定期洗浄の必要がない。
4. 超高真空なので、成長中の結晶のその場観察が可能である。
等の利点がある。

2-2-2 装置概要

実験に用いた MOMBE 装置は、有機金属原料の供給系と排気系を従来の MBE 装置に取付けたものである。装置の概略を図 2-1 に示す。MOMBE 装置は基本的には MBE 装置と変わらないので固体原料は Knudsen Cell (K-Cell) を用い、蒸発昇華させて供給を行った。有機金属原料用の供給セルは、K-Cell の代わりに低温用ガスセルが装着されている。低温用ガスセルは、原料が液体窒素シュラウドによって冷却されて吸着せず、かつ原料自身の分解も起こらないように約 70 °C に保持されている。成長室は最高到達真空度が 10^{-10} Torr の設計になっている。MOMBE 法では成長室に成長原料をガスで供給するため、液体窒素で満たされたシュラウドに衝突したガスは吸着し、その表面に吸着される。成長終了後シュラウドの液体窒素が抜け室温に戻ると、これが再びガスとして放出され、雰囲気圧力（背圧）は急激に悪化する。このため広い圧力範囲で排気可能なポンプが必要となる。このため、成長室の排気には 10^{-3} Torr から 10^{-10} Torr 台の範囲で排気可能な液体窒素トラップ付き油拡散ポンプ（diffusion pump, DP）を用いた。成長中は、DP と液体窒素シュラウドにより成長室内の真空度を 10^{-6} Torr 台とすることができる。成長には有機金属原料を用いるため、分解により生じる有機化合物などで MBE 成長法に比べて背圧がかなり高くなるため、DP の負荷も大きくなる。また、成長室から排気された有機金属原料は、更に DP の液体窒素トラップにも付着するため、液体窒素トラップは数週間で吸着壁が飽和してしまい、高い真空度が得られなくなる。このため、約一週間に一度、液体窒素トラップのベークを行った。また、他の独立した排気系として成長室下部にイオンポンプが装着されていて、DP ベークの間は、成長室をこのイオンポンプで引き、 10^{-9} Torr 台に保った。なお成長室内には、測定装置として、成長室内に存在する分子の同定ができる、四重極質量分析装置（QMS）、成長中の基板表面を“その場”観察の可能な反射高速電子線回折装置（RHEED）が装備されている。

有機金属原料は、III 族及び V 族原料とも MFC を用いて流量を制御した。一般にガスの導入には MFC により流量を制御するものと、圧力制御するものがあるが、後者の場合広い圧力範囲で制御できるが加圧されていなければならない、本実験では飽和蒸気圧のみで導入する前者の方法を採用した。所望の供給量を下回る場合は、原料の入っているボンベにテープヒーターを巻いて加熱し、飽和蒸気圧を高めて供給した。また、配管系も原料が輸送中に吸着し、供給効率の落ちる可能性があるため、配管にテープヒーターを巻いて、その温度を室温より高めにしている。固体原料の温度は PID で制御し、その表面積によってフラックス（流量）が変化するため、基板加熱ヒーターの裏側についているヌードイオンゲージ（NIG）で、分子線圧（ビーム等価圧力：BEP）を測定し、セルの温度を制御し

第2章 実験方法及び評価方法

ている。原料の切り替えは、有機金属原料についてはエアバルブを用い、固体原料についてはシャッターを開閉することにより、供給の開始及び停止を制御している。基板の温度制御について、基板ヒーター中央部に設置された熱電対による温度は、基板と熱電対の距離が離れていることと、熱電対がヒーターに近いことから、実際の基板温度より 100 °C 程度高く測定される傾向がある上、成長毎に基板ホルダーと熱電対、基板の位置関係が微妙に変わるため、再現性の点からも熱電対を基板温度測定に用いることは好ましくない。このため、この研究では、基板温度を赤外線放射温度計により測定し調節した。赤外線放射温度計の放射率校正は InSb 基板の融点 (525 °C) を用いて行っている。この方法による測定では、View Port の曇りが問題となるが、曇りがひどくなった時は取り外し、アルコールで曇りをふき取った。

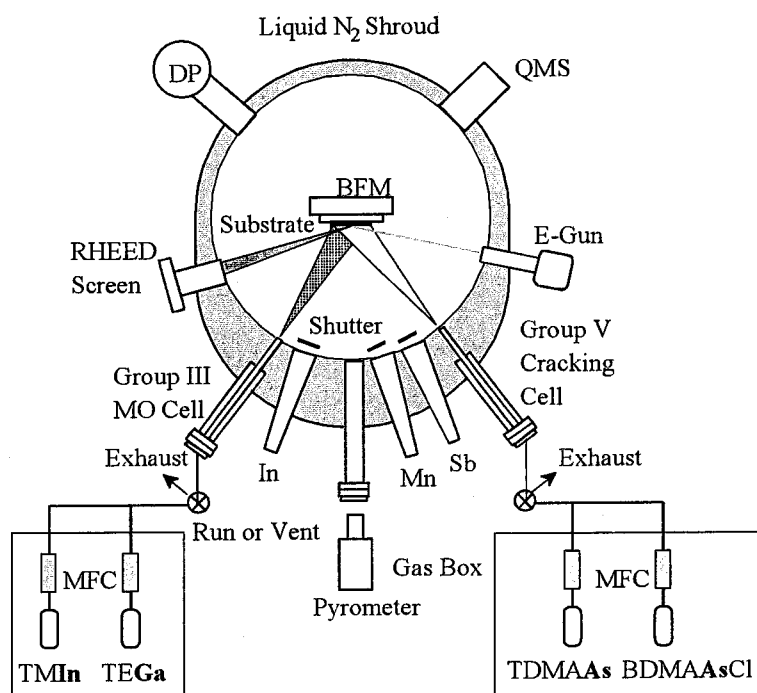


図 2-1 MOMBE 装置図

2-2-3 有機金属原料の選択

MOMBE 法の成長過程は、図 2-2 に示すように入射有機金属化合物分子の基板表面上における表面化学反応により進行する。有機金属化合物分子は加熱された基板の熱エネルギーによって次々とアルキル基を切り離し、金属原子を析出して結晶に取り込まれる。従って、成長速度は基板温度および基板表面の物理的あるいは化学的な状態に依存する。

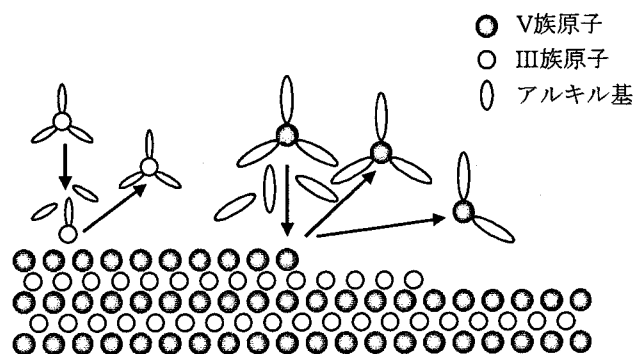


図 2-2 MOMBE 法の概念図

MOMBE 法において、原料ソースの選定は非常に重要であり、原料を選ぶことにより成長膜の性質に大きく影響を与える。本研究では有機金属化合物の III 族原料として TEGa (triethylgalium)、及び TMIn (trimethylindium)、V 族原料としては TDMAAs (trisdimethylaminoarsenic)、BDMAAsCl (bisdimethylaminoarsenicchloride)を用いた。これらの原料の構造式を図 2-3、図 2-4 に示す。一般に有機金属化合物は水や空気に対して不安定で、すぐに分解してしまい、オキサイドを形成する。そのため有機金属原料はスチール製の容器（ボンベ）に密封された、極めて純度の高いものを使用している。

TDMAAs は、毒性の高さと熱的安定性の高さという問題のある AsH_3 に代わって $\text{GaAs}^{2)}$ や $\text{AlGaAs}^{3)}$ の MOMBE 成長で用いられたソースである。この TDMAAs は As と C の直接結合を持たず、結晶中への炭素の取り込みの低減が期待される。実際、TDMAAs を用いた MOMBE 成長では、III 族原料に TMGa を用いても、GaAs 中の炭素濃度を 10^{16} cm^{-3} に低減できることが報告されている³⁾。これは TMGa と As_4 を用いて MOMBE 成長を行った GaAs 中には 10^{20} cm^{-3} 位の炭素が取り込まれることが報告されている⁶⁾ことから注目されることである。As と H の直接結合を持たないので毒性も低いと考えられる。また、他の As ソースに比べて TDMAAs は低い温度領域 ($370 - 450^\circ\text{C}$) で As を放出するため、クラッキングをしないで MOMBE 成長を行える範囲が広い。

本研究で行った Mn を含んだ InAs ドットの成長については、成長温度は 450°C 付近であり、TDMAAs のクラッキングを行わず成長を行った。InMnAs の成長では、 300°C 以下の低温成長が必要なため、 550°C でクラッキングをして、成長を行った。また、この TDMAAs は結晶成長の目的で使用されたものであるが、基板をエッチングすることが確認された⁷⁾。しかし、TDMAAs は BDMAAsCl に比べエッチング速度が小さい。そこで、本研究においては、結晶成長に TDMAAs を、エッチングに BDMAAsCl を用いている。

ここで、本研究で用いることになった TDMAAs の基板表面での分解過程を検討しておく。図 2-5 は TDMAAs の表面反応図である。TDMAAs の分解によって基板表面には As 原子と水素ラジカルが供給される。同時にアジリジン (aziridine)、N-メチルメチレンイミン (N-methylmethyleimine)、ジメチルアミン (dimethylamine)、ジメチルアミンラジカル

第2章 実験方法及び評価方法

(Dimethylamine radical) を生成する。分子構造の安定性を考慮すると、アジリジンが最も生成されやすく、次いでジメチルアミンラジカル (アミノラジカル) とラジカルが結合して生成されるジメチルアミンが主な分解種であると結論される。

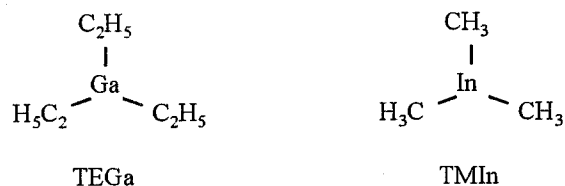


図 2-3 本研究で用いた III 族原料

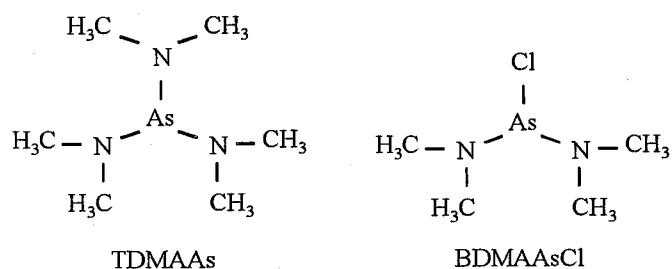


図 2-4 本研究で用いた V 族原料

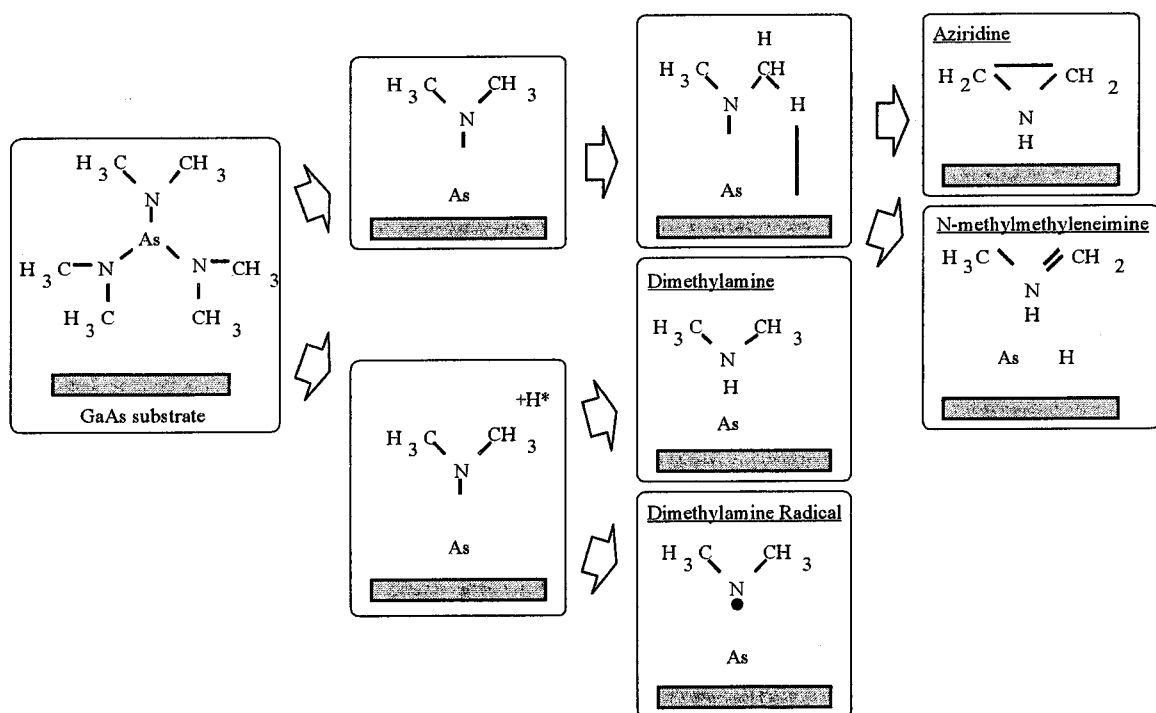


図 2-5 GaAs 表面における TDMAAs の分解過程

2-3 Gas Source Molecular Beam Epitaxy(GSMBE)法

TiGaP と TiGaAs の結晶成長はガスソース MBE 法を用いた。使用したガスソース MBE 装置の概念図を図 2-6 に示す。この装置は ANELVA 製 GSMBE830 の改良型で、排気系、搬送系、観察系、制御系、原料供給系、防災系から構成されている。ガスソース MBE 法は一般の MBE 法を改良した方法である。

MBE 法では、構成元素の材料はすべて固体であり、V 族がリン(P)、砒素(As)両方を含む材料を成長する場合、P、As の分子ビームの精密な制御が難しいため、As/P 比の制御、As、P の素早い切り替えが困難である。また、ソースの充填の際は成長室の超高真空を大気に戻さなければならないが、As、P などの V 族元素は、基板表面への付着係数が小さく、大量に使用することになるので、大気に戻す頻度が高くなるなどの欠点が存在する。

ガスソース MBE 法はこれらの欠点を解決するために考案された。ガスソース MBE 法は V 族元素のソースにアルシンガス(AsH_3)、ホスフィンガス(PH_3)を用いている。成長時はガスを熱し、それらのガスを熱分解し、砒素は As_2 もしくは As_4 、リンは P_2 もしくは P_4 の形で基板上に供給することができる。ソースを気体にするにより V 族原料の供給量をマスフローコントローラで精密に制御できるようになった。また、V 族ソース充填の際は AsH_3 、 PH_3 のボンベを交換するだけでよく、成長室を大気にさらす必要はない。しかし、使用している AsH_3 、 PH_3 は猛毒であるため、取り扱いには十分な注意が必要である。

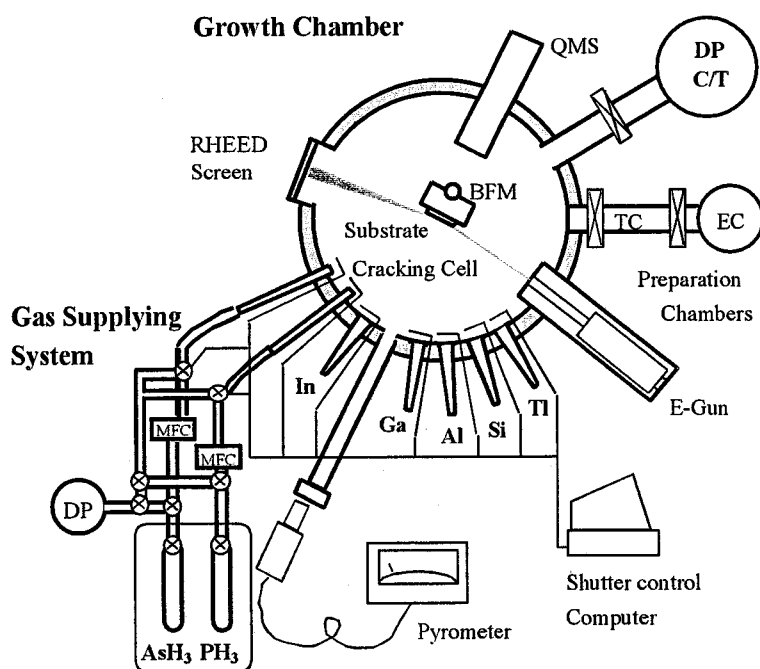


図 2-6 ガスソース MBE 装置図

混晶材料の成長温度はもっとも低い融点の構成化合物によって決定される。化合物の融点よりも高い温度での成長では元素が基板表面に供給されても結合できず再蒸発する。TlInGaAs の場合は TlAs の融点をもっとも低く、成長温度は TlAs に合わせなければならない。しかし、MOVPE 法では高い熱的安定性を持った V 族ガスを使用する必要があるため、高温で成長を行わなければならない。この温度は TlAs の融点と比較して高いと考えられる。更に、MOVPE では毒性の高い Tl をガスとして大量に使用することになり、非常に危険である。一方、ガスソース MBE 法では V 族ガスをクラッキングセルを通して熱分解した後に供給するため、MOVPE 法よりも低温での成長が可能である。また Tl は固体金属を使用すれば少量で済み、また、真空チャンバー内のみに Tl を封入でき、比較的安全である。そこで本研究では、TiGaP、TiGaAs 混晶をガスソース MBE 法により成長させた。

実験に用いたタリウムは 99.999(5N)の純度である。生理作用としてタリウムおよびその化合物は有毒。これらは神経系および消化器に障害を引き起こす。人に対する致死量は体重が 60 kg につき 600 mg。試料に極微量に取り込まれるといっても、取り扱いには十分な注意が必要である。

2-4 基板前処理

基板前処理は非常に基本的で、重要なプロセスである。その目的は、基板表面の汚れや基板表面付近の研磨加工による変質層を除去し、成長室中で均一に除去可能な酸化膜を一樣に付けることである。この手順による基板表面の良し悪しは直接エピ層の結晶質に影響を与える。処理の不十分場合は、極端な場合、成長できないこともある。

本研究では Non-doped GaAs (100)基板、S-doped InAs (100)基板と Fe ドープの InP (100)基板を用いた。各基板を有機洗浄による表面の脱脂と化学エッチング処理を行った。脱脂手順は各基板に対して同じであるが、エッチング手順は異なる。以下のように各手順を示す。

基板の脱脂手順：

- 1) アセトン中で温浴 10 分間
- 2) メタノール中で温浴 15 分間
- 3) N₂ブローにより乾燥

GaAs 基板のエッチング手順：

- 1) セミコクリーンで化学エッチング 20 分間
- 2) 純水で 5、6 回置換
- 3) メタノールで 2、3 回置換
- 4) マウント直前に N₂ブローにより乾燥

InAs 基板のエッチング手順：

- 1) セミコクリーンで化学エッチング 10 分間

第2章 実験方法及び評価方法

- 2) 純水で5、6回置換
- 3) メタノールで2、3回置換
- 4) エッチング液 $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:1:30$ を作製
- 5) エッチング液を冷水で1分間冷やす
- 6) エッチング液に攪拌しながら一分間に漬ける
- 7) 純水で5、6回置換
- 8) メタノールで5、6回置換
- 9) マウント直前に N_2 ブロー

InP 基板のエッチング手順：

- 1) 硫酸系エッチング液 $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4=1:1:3$: 1分間
- 2) セミコクリーンで化学エッチング 10分間
- 3) 純水で5、6回置換
- 4) メタノールで2、3回置換
- 5) Br メタノールエッチング液に攪拌しながら1分間つける。
- 6) 純水で5、6回置換
- 7) メタノールで2、3回置換
- 8) マウント直前に N_2 ブロー

エッチング終了後、基板をホットプレートにより加熱されたモリブブロック（モリブデン製のホルダー）に In（インジウム）を用いてマウントした。

2-5 評価方法

2-5-1 反射高速電子線回折 (RHEED)

反射高速電子線回折 (reflection high energy electron diffraction, RHEED) 装置⁸⁾は電子線を用いる表面構造解析法のひとつである。ほとんどすべての MBE 装置に装着され、最も一般的に用いられている。基板を成長室に入れて、熱クリーニングの開始の時点から成長が終わるまで、RHEED 観察により、成長条件の適当性を素早く把握できる。ここでは、詳しく説明する。

RHEED 法は、10 - 50 kV で加速された電子ビームを基板表面に浅い角度 ($1^\circ - 2^\circ$ 以下) で入射させ、表面原子によって反射回折された電子ビームを蛍光スクリーンに投影して結晶の表面状態を調べる技術である。電子線を表面すれすれに入射させるので、垂直方向の進入深さは表面 1 - 2 層に限られる。したがって、回折パターンは表面状態に敏感である。RHEED では横方向から電子線を照射するので、結晶表面の上方に広い空間が得られる。RHEED 法は、最も標準的な“その場”計測技術である。

RHEED を用いると次のようなを評価することができる。

[1] 表面の平坦性

RHEED の一つの特徴は、回折パターンが表面構造に敏感な点である。まず、表面の平坦性が回折パターンに及ぼす効果を考える。図 2-7 (a)に示すように、結晶表面に数原子層以上の厚さの凹凸があったとする。この時は、電子線が凸部を透過してくるため、スポット状のパターンとなる。一方、表面が原子層オーダーで平坦になると(図 2-7 (c))、電子線の侵入が浅いため、回折ビームは実効的に表面二次元結晶のみをサンプリングしていることになる。二次元結晶における回折パターンは、エバルト球と逆格子点の交差した点になるが、2次元格子の逆格子は、図 2-8 (a),(b)に示すように線のアレイあるいは2次元周期性のある面に垂直な方向に伸びる一次元ロッドとして考えられるため、回折パターンは線

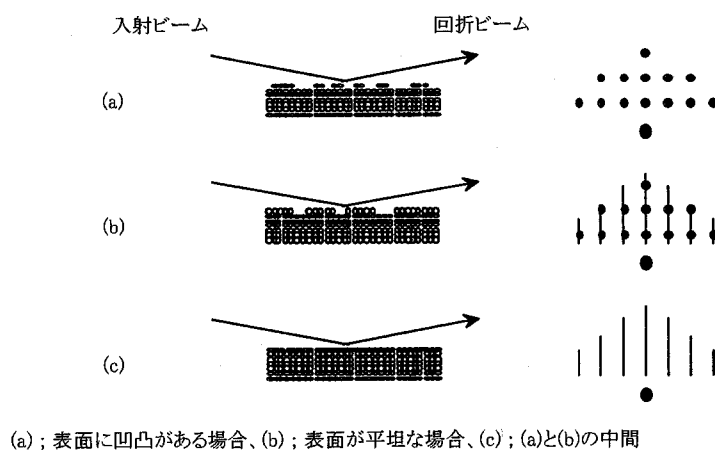


図 2-7 表面の平坦度と RHEED パターンの関係

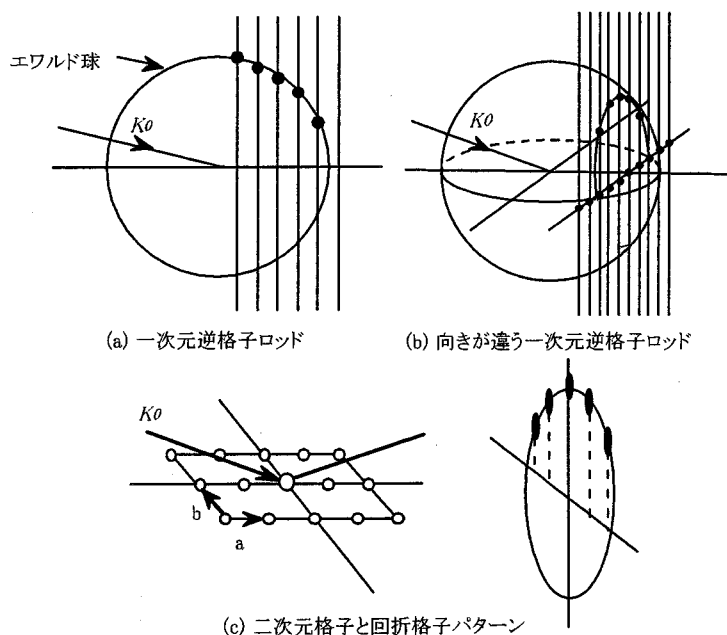


図 2-8 二次元格子による回折パターン

状（ストリーク）となる。したがって、結晶表面が凸凹状態から平坦になるにつれて、回折パターンは完全なスポットからストリーク状のものに変化する。

[2] 表面構造

結晶の表面とは、原子配列の周期性が途切れたところである。このため結晶表面の第一原子層の原子配列は、本来のバルクの配列とは異なっている場合が多い。これを表面再配列が起こっているという。表面再配列により、RHEED パターンに変化が現れる。通常、表面再配列が起こると、本来の回折パターンのほかに別の回折線が現れる。例えば、元の線の中に回折ができれば、元の結晶の二倍周期のものが、結晶表面に存在することになる。一般に、一回の RHEED 観察だけでは、完全な逆格子の図を描くことはできないので、いろいろな方向から回折パターンを観察し、二次元的な逆格子の地図を作る。これより、表面構造の情報を得ることができる⁹⁾。

[3] RHEED 振動

MBE 成長機構に、実験面から大きな情報を与えたのは、成長に伴う RHEED 鏡面反射強度の振動である。この振動は成長の最中に観察されるので、実時間で成長に関する情報を与えている^{10) - 13)}。Neave らが、実験的より得た GaAs の RHEED 振動を図 2-9 に示す。As 圧が加わっている状態で Ga のシャッターを開け、成長を開始すると RHEED の反射強度は最初増加し、次第に減少する。しかし、その後、反射強度は再び増加するが極大値に達した後、再び減少しこの振動を繰り返す。振動の振幅は時間とともに小さくなり、長時間たつと振動は消失する。

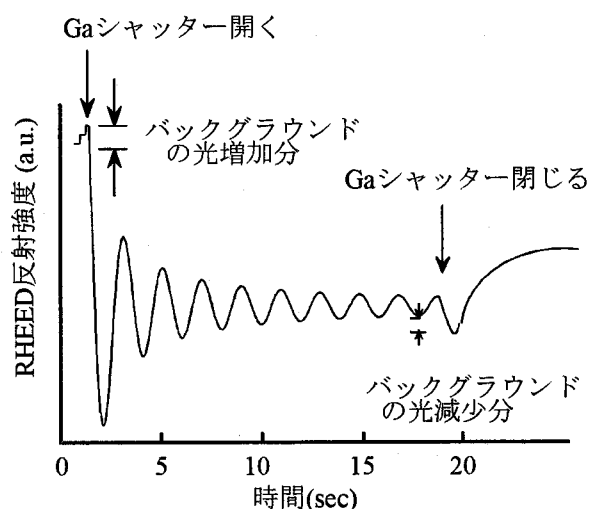


図 2-9 GaAs 表面での RHEED 像

強度が減少するのは図 2-7 に示すように、二次元核が生じ、これによって電子線が散乱

されるため蛍光スクリーンに鏡面反射されてくる電子の数が減少するからである。しかし、その後成長の進行とともに二次元核が大きくなり合体を始めると、成長表面の平坦性が回復し反射強度は再び増加する。更に成長が進み、一層の成長が完了すると、再び平坦な面が形成され、反射強度が極大値をとる。以下、この繰り返しにより RHEED 強度が振動する。

振幅が時間とともに小さくなるのは、電子線が当たっている部分の中でこのような二次元核の発生と拡大、融合の位相が一致しなくなることと、表面が完全な平坦性を回復せず原子的に荒れてくるためである。しかし、成長を止めると平坦性は再び回復し、それとともに RHEED 強度も元の値にまで回復する。このような RHEED 振動を利用することにより、成長を一原子層の精度で制御することが可能となり、この方法は超薄膜の作製に大きな威力を発揮することとなった。

例えば、本研究で示すように、量子ドットを作製する場合、RHEED パターンはストリークからファセットパターンに変わる瞬間がドットが形成されたことと対応する。また、InMnAs を成長する場合、Mn の過剰供給によって、リングパターンを示すことから、多結晶成長がわかる。更に、RHEED 振動から、成長速度がわかり、それを利用すれば、原子層オーダーの制御ができる。

2-5-2 成長膜厚の測定

試料の一部分をタンタル金属片で覆うと、成長された部分とされていない部分の境界に段差が生じる。RHEED 振動から膜厚がわかるが、振動が弱く膜厚を推測できない場合、針式膜厚計を用いて、成長された結晶の膜厚を測定する。本研究では、GaSb、InAs、InMnAs などの成長膜厚を、触針式膜厚計を用いて測定した。また、成長時間から成長速度もわかる。

触針式膜厚計は、針を試料表面上で走査させることにより、その材料の物理的表面荒さを観察する装置であるが、1 次元的にスキャンすると、表面粗さの情報がわかり、段差(成長膜厚さ)がわかる。使用した装置は、DEKTAK3 で、制御は Microsoft 社製の Microsoft Windows 環境で行っている。

2-5-3 原子間力顕微鏡 (AFM)

原子間力顕微鏡 (atomic force microscope, AFM) は SPM (scanning probe microscope, 走査型プローブ顕微鏡) の一つであり、探針とサンプル間に働く力をコントロールし、試料表面の凹凸情報を画像化する顕微鏡である^{15), 16)}。

AFM 装置の原理は図 2-10 のようになる。探針をつけたカンチレバーをサンプルに近づけると、サンプル表面のごく近傍で働く力によって、カンチレバーが変位する。カンチレバーの先端部にレーザー光を当て、その反射光の位置を光検出器 (フォトダイオード) で感知することで、カンチレバーの変位を検出することができる。光検出器は 2 つの素子

A,B によって構成されており、それぞれの素子に入る光量をそれぞれ、A,B とすると、 $(A-B)/(A+B)$ の出力がされる。検出されたカンチレバーの変位は作用する力を表しており、その変位（すなわち力）を一定に維持するためにフィードバックシステムを使い、サンプルを乗せたピエゾスキャナのz軸を上下させる。このz軸の変位がサンプルの高さ情報になる。また、同時にX,Y方向にもピエゾスキャナを動かし、これらのX,Y,Z情報をもとに三次元の表面像を描くことができる。

本研究ではAFM装置を、Mn原子を含むInAsドット構造、及びGaAs, InAs, InMnAs, InMnAsSbなどの表面観察に用いた。このような表面観察より、量子ドットの形状(高さ、直径と面密度)はもちろんのこと、成長後の試料表面の凹凸情報から成長条件のよさも判断できる。

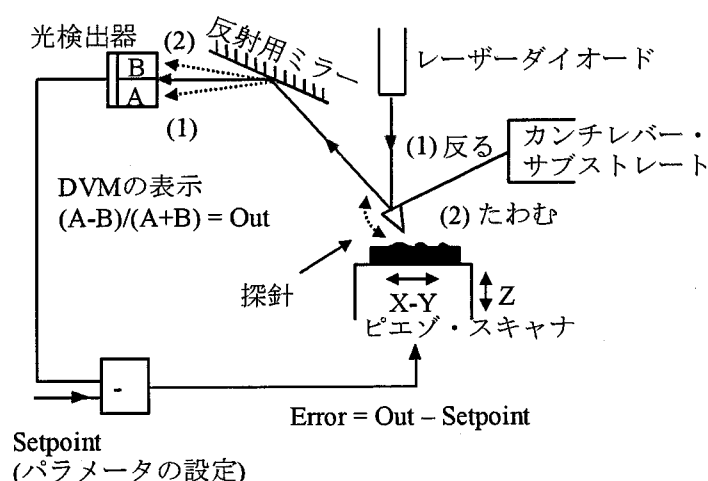


図 2-10 AFM 原理図

2-5-4 磁気力顕微鏡(MFM)

磁気力顕微鏡（Magnetic Force Microscope : MFM）もSPMの応用形態の1つであり、サンプル表面近傍に生じている磁界をイメージ化する新しい手法である。マルチモードAFMは、磁性体をコートした探針を使用することにより、磁性材料の高品質なMFMイメージを与える。サンプル表面の形状と磁気情報を分離し、そして場合によっては、磁気力イメージにより、磁区構造の決定もできる。分解能の点では光学的観察手法を越え、サンプルの準備もほとんど特別なものは必要ない。

最も単純なMFMの形態として、磁界が磁性コート探針に力を及ぼしたときに、カンチレバーの静的な振れを検出するタイプのものがある。マルチモードAFMの場合には、カンチレバーを、それがもつ共振周波数近傍で加振することによってMFMの感度を高めている。探針が磁気力勾配の存在する位置にさしかかると、カンチレバーの実効バネ定数がシフトし、このために共振周波数がシフトする。カンチレバーをその共振点の上下近傍周

波数で加振しているときに、共振点がシフトすると振幅が変化する。探針でサンプル上をスキャンしながら、この振幅を記録することによって、磁界勾配のイメージが得られる。本研究では、Mn 原子を含む InAs ドット中の磁性観察を MFM で行った。

2-5-5 PL 測定と磁場 PL 測定

ルミネッセンスは、物質から熱放射以上に過剰に放出される放射と定義される。ルミネッセンス過程は、系の励起による非平衡状態の実現→準安定状態へのエネルギーの移動→光の放出という 3 つの過程に分けて考えられる。PL(photoluminescence)法は光により励起を行う手法であるが、この方法は、比較的広い禁制帯幅を持つ半導体の研究において、威力を発揮してきた。現在、バンド構造、発光中心などに関する物性研究の手段としてだけでなく、結晶成長、デバイスプロセスにおける手軽な評価手段として広く利用され、膨大なデータが蓄積されている。

本研究では、PL 測定と磁場 PL 測定を、Mn 原子を含む InAs ドット構造の光学特性と磁気光学特性の研究に用いた。

[1] PL 測定

測定装置系の概略を図 2-11 に示す。励起光源には 488 nm の Ar⁺レーザーを使用した。発振線以外に弱いレーザープラズマ線が多数含まれているので、それをカットするための光学フィルタを使用した。同期増幅などの信号処理のためにレーザー光はチョッパーで断続光にされ、試料に照射される。レーザー光に励起された試料からの PL 光は分光器で分光し、液体窒素で冷やした Ge ディテクターで検出する。この際、ロックインアンプはチョッパーからの参照信号を利用して、励起光と同一の周期の光だけを取り出し、雑音の影響を低減する役割を果たしている。試料は、クライオスタットの中に入れて最低 10 K まで冷やした。

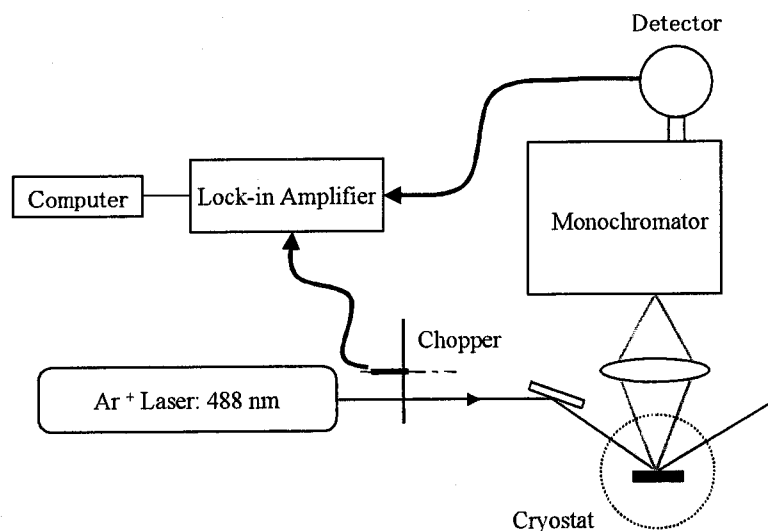


図 2-11 PL 測定実験配置図

[2] 磁場 PL 測定

励起光源には Ar⁺レーザー(488 nm)を用いた。干渉フィルタを用いてレーザーのプラズマ線をカットし、レンズで集光した光を、光ファイバーを通してクライオスタット中の試料に当てる。試料からの発光は反射光とともに光ファイバーで分光器に入れて分光される。検出器は液体窒素で冷やした Ge ディテクターを用いた。

磁場はクライオスタット中の超伝導コイルに定常電流を流すことで磁場を発生させる。電流値を変化させると、磁場もそれに比例して変化し、最大 10 T の磁場を試料面に垂直印加できる。

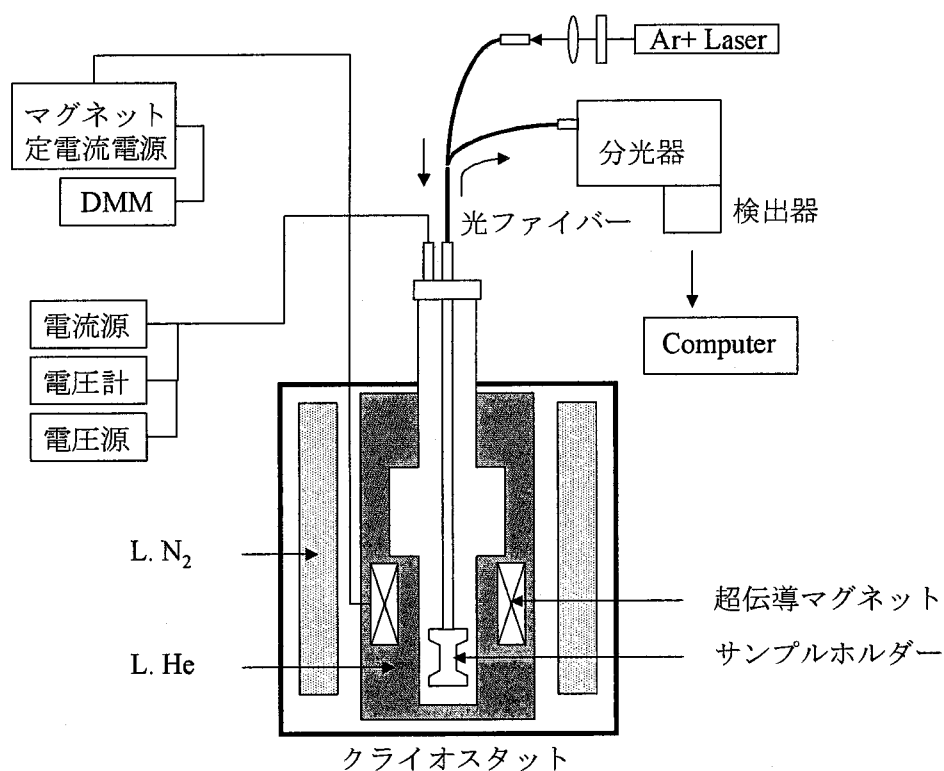


図 2-12 磁場 PL 測定実験配置図

2-5-6 X 線回折測定

X 線回折では、次の Bragg の回折条件より、回折角度 θ から面間隔 d 、従って、格子定数 a が求まる。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2-1)$$

で表される。ここで λ は入射 X 線波長 ($\text{CuK}\alpha 1 = 1.540562 \text{ \AA}$) である。(400) 反射の場合は、

$d = a/4, n = 1$ である。X線回折法では、結晶からの回折曲線、すなわち回折X線強度の角度依存性が基本的な測定量となる。回折曲線には、回折角度、半値幅、回折強度を通してそれぞれに結晶の情報が入っている。回折角は格子定数や面方位を、半値幅は格子面の配列の完全性を、回折強度は原子の種類や結晶の厚さを反映している。

普通、半導体結晶固有の半値幅は秒のオーダーであるが、結晶性に応じて変化する。例えばイオン注入による結晶の乱れや回復の様子などに対して乱れの内容に踏み込むのは難しいが、ある程度定量的に評価できる。基本的には、格子点位置からの原子変位や配列の乱れが半値幅に反映している。但し、エピタキシャル薄膜を半値幅で評価する場合、二つの点に注意しなければならない。一つは、薄膜が薄くなるにしたがって完全結晶固有の半値幅が広がる。バルク結晶と比較するには約 $1\ \mu\text{m}$ 以上の薄膜が必要となる。もう一つは、混晶半導体膜における組成勾配の影響である。結晶固有の半値幅を正確に評価するには特性X線の単色性と平行性は不十分であり、分光結晶が必要となる。単色性と平行性は結晶の回折を繰り返すことにより向上する。つまり、二結晶や三結晶X線回折法の方が波長広がりはいさくなる。しかし、強度が減少するために測定の目的に合わせて回折方法を選ぶことになる。

本研究では、 InMnAs 、 InMnAsSb の組成と結晶性を測るために粉末X線回折測定装置を使用した。また、粉末、二結晶X線回折法がTl系半導体の研究に利用した。

2-5-7 ホール測定

本研究で、DMSの InMnAsSb のキャリア濃度と伝導型の決定を、van der Pauw法で行った。この方法は、等方的で均質な半導体の、平坦な任意の形状の板状試料を使って、半導体の抵抗率とHall係数を求めるものである(図 2-13)。抵抗率とHall係数が求まると、単一キャリア型半導体のキャリア濃度と、キャリア移動度を求めることができる。またHall係数の符号から伝導型を判定することができる²⁰⁾⁻²²⁾。

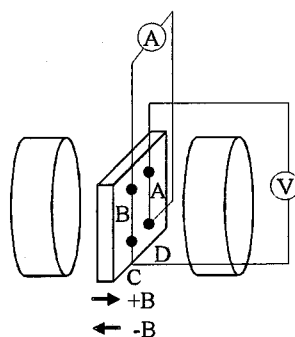


図 2-13 Van der Pauw 法によるホール測定実験配置図

2-5-8 磁化測定

ジョセフソン接合を2つ並列につなげたリング(superconducting quantum interference devices, SQUID)に、バイアス電流を流すとリングの両端に発生する電圧は、超伝導状態のため0になり、臨界電流を超えると常伝導状態になり電圧が発生する。この状態でリングに、磁場を印加しリングの中に磁束を入れると臨界電流値が減少する。ここで、バイアス電流を臨界電流付近に固定して、外部から磁場を印加すると、リングの両端に発生する電圧に変化が発生し、この変化をとらえることにより、磁場の強さを測定できるようになる。

SQUIDは超伝導を基本とした機器であるため、試料や測定機器、超伝導リング、タンク回路は、低温状態にしなくてはならない。本研究で使用した装置(Quantum Design, MPMS System)は、7 K – 400 Kに至るまでの測定には液体He(沸点4 K)を使用している。また、光ファイバーを使用することで、光を試料に照射することができる。

本研究では、希薄磁性半導体の光誘起磁性を光照射の磁化測定によって確認された。Mn原子を含むInAsドットの磁気特性も磁化測定からわかった。

2-5-9 ラマン散乱測定

1928年、インドの物理学者C.V.Ramanは太陽光を紫色だけの光が残る紫色フィルタを通過させ、この光をある試料の懸濁液にあてて同じ紫色の散乱光を観測した。しかし、ほんの少しだけ”緑色の光”も観測された。Ramanはほんの少ししか観測されない緑色光を発見したばかりではなく、この光が試料の分子振動、分子構造と密接に関係していることを解明した。この測定法はラマン分光法或いはラマン散乱測定法と名付けられている。(図2-14)

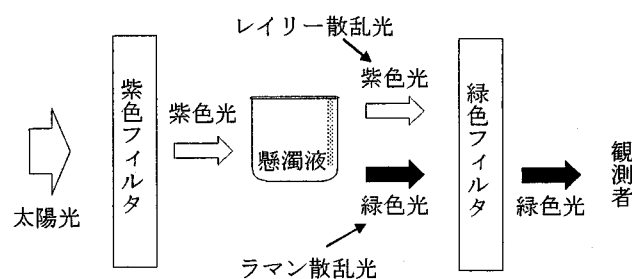


図 2-14 ラマン散乱現象

現在、光源は指向性の良いレーザーを用いる。物質にレーザー光線(たとえば青い光)を入射させると、入射光と全く同じ青い散乱光が放出される。物理的に考えれば、最初、基底状態にある電子は入射して来た光との相互作用の結果、中間状態に遷移する。中間状態の電子はエネルギーが高いので直ちに低い状態にもどり、光を放出(2度めの光との相互作用)して低い状態に戻る。この場合、励起された電子は全く元の状態に戻るので、入

射光と同じ振動数の光を散乱する。これをレーリー散乱と言う。

ところが、中間状態からエネルギーの低い状態にもどる際、フォノンと相互作用すると、電子がフォノンからエネルギーを受け取るか或いは与えるかによって、元の状態に戻らない場合があり、この時、入射光とは異なった振動数の光が放出される(図 2-15)。これがラマン散乱である。

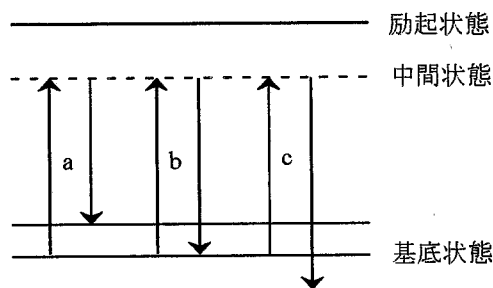


図 2-15 ラマン散乱過程、(a)ストークス散乱、(b)レーリー散乱、(c)アンチストークス散乱

量子力学的に考えるならば、電子は光と2度相互作用しているので、2次の摂動の問題になる。電子が光と相互作用する場合にエネルギーと運動量が保存される。光の運動量がほとんどゼロなので、電子の方も運動量ゼロのそれが相互作用に関与し、また電子とフォノンの相互作用においてもエネルギーと運動量の保存則が必要であり、フォノンは運動量ゼロ（ブリルアンゾーンでガンマ点）のフォノンとなる。これから原子間の結合力、弾性定数、比熱などを知ることができる。

最近、ラマン分光法は半導体の評価技術として用いられるようになった。例えば、フォノンの分散曲線、半導体の組成及び結晶性、結晶方位、結晶中の不純物濃度などの電気的性質評価に利用されている²³⁾。

本研究では、ラマン散乱測定法により、光学フォノン特性から、それらの結晶性、結晶方位及び電気的性質などを評価する。

実験配置図を図 2-16 に示す。Ar⁺レーザー(Spectr Physics 2017)を励起光源として、レーザー中に含まれる自然線や蛍光を除去するためのグレーティングを通して、一次回折光をサンプルにあてた。サンプルはクライオミニ(クローズドサイクル冷凍機)に入れられ、約10Kまで冷やされた。また、サンプルに当てるレーザーをプリズムで、サンプル表面にほぼ垂直に入射させ、いわば、完全後方散乱配置にした。サンプルからの散乱光を、カメラレンズを用いて、ダブルモノクロメーター(SPEX 1403)に入れた。分光器の入射スリットの直前に488nm用のホログラフィックノッチフィルタを設置し、強いレーリー散乱光が分光器に入らないようにした。散乱光を分光器で分光し、マルチチャンネル検出器であるCCDカメラで周波数領域のスペクトルを撮り、そこからのデジタルデータをパーソナルコンピュータに保存した。

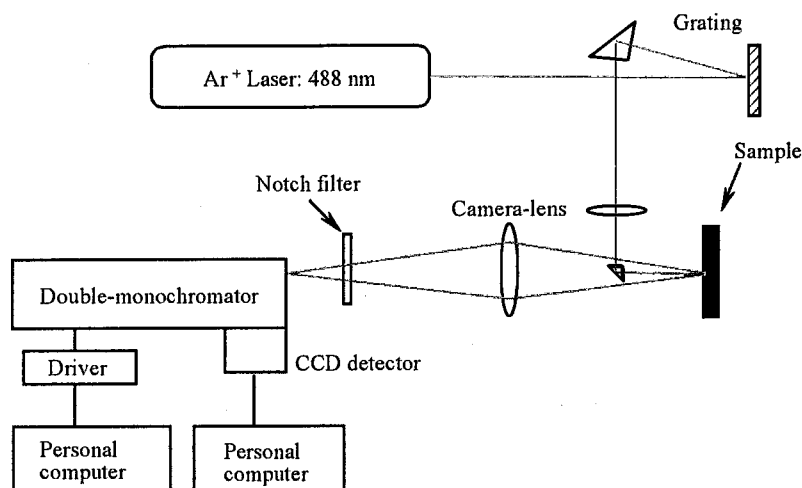


図 2-16 ラマン測定配置図

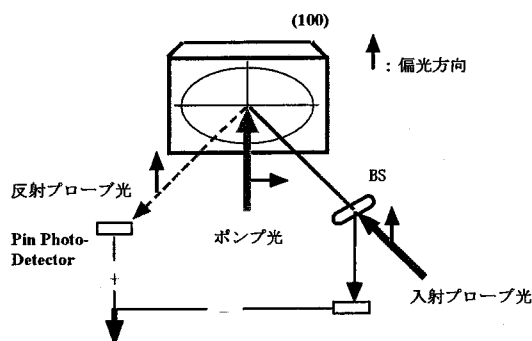


図 2-17 反射型ポンプ・プローブ測定法

2-5-10 時間分解反射率測定

近年、レーザーの短パルス化技術の進歩は著しく、実験室レベルでは、8 フェムト秒以下の長短パルスが実現されている。その進歩により、半導体中の超高速現象を、時間分解反射率測定で観測できるようになった。時間分解反射率測定は、一般にポンプ・プローブ法によって、実現される。本研究では、InMnAs 中のキャリア緩和をこの方法で測定した。

図 2-17 に示しているのは本研究で用いた反射型ポンプ・プローブ法の配置図である。平均強度の強い超短パルスポンプ光を半導体に照射すると、キャリアが励起され、屈折率の変化を起す。閃亜鉛鉱型結晶面(100)に照射する場合、屈折率楕円体の変化は等方的な球から楕円体に変化する。超短パルスが経過した後、キャリアが緩和していくとともに屈折率楕円体も本来の球形に戻る。この緩和過程をプローブ光のプローブによって、反射率変化として、観察される²⁴⁾。

図 2-18 に本実験の測定光学系を示す。用いたレーザーは波長約 790nm、繰り返し周波

数 76MHz の Mode locked Ti:Sapphire Laser である。パルスレーザービームが出てきた直後に、コンペンセーター(compensator)を設置し、伝搬中でのパルス幅の広がりを防ぐ。ビームスプリッター(BS)でビームをポンプ光とプローブ光に分ける。ND フィルタと $\lambda/2$ 板でそれぞれポンプ光のパワーと偏光方向を換え、さらにノイズを減らすためのチョッパー(chopper)で約 25 KHz でチョップする(或いはシェーカーで約 560Hz で振ることによって、反射率の微分を取る)。まず、ポンプパルス光が試料に照射し、キャリアを励起させる。一方、プローブ光はステップマイクロステージ上のレトロリフレクターによって、進行方向と逆で且つ平行に反射される。その後、 $\lambda/2$ 板によって、偏光方向をポンプ光と垂直にし、さらに、ビームスプリッターで二つ同強度のビームに分ける。そのうちの一本はリファレンスとしてプラスのバイアスをかけられたピンフォトディテクターにを入れる。もう一本はサンプルにあて、反射光をマイナスのバイアスをかけられたピンフォトディテクターに入れる。2 個のピンフォトディテクターからの信号を混合して、ロックインアンプ(Lock-in amplifier)にいれ、反射率変化(或いは反射率の変化率)を観測する。

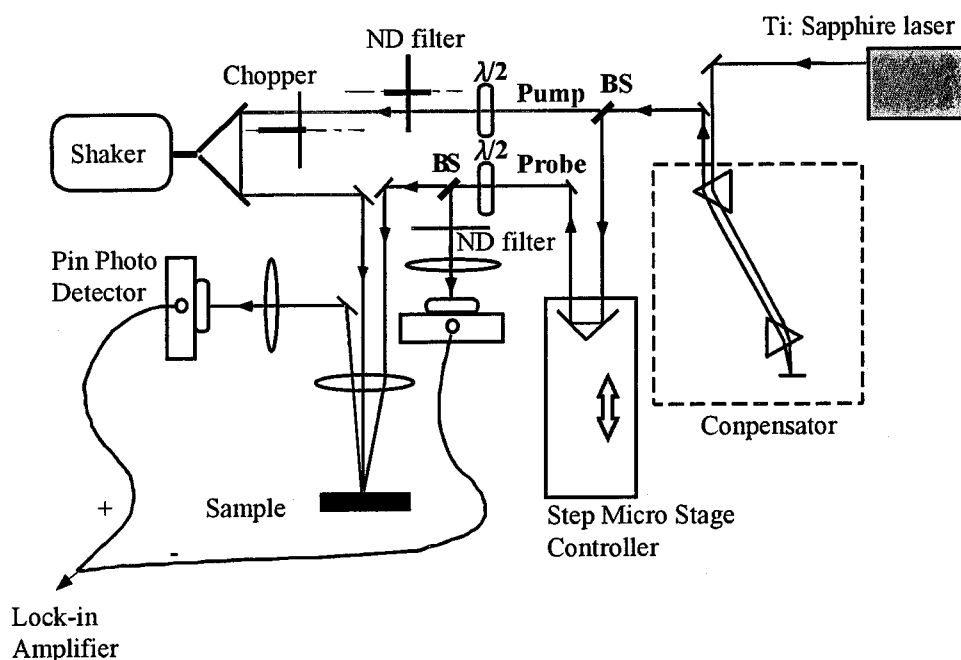


図 2-18 反射型ポンプ・プローブ法実験配置図

2-6 まとめ

本研究で用いた MOMBE と GSMBE 成長装置の特徴、装置概要及び原料について述べた。また、本研究で用いた評価法についても述べた。

InMnAs と InMnAsSb の評価に、RHEED 観察、AFM 観察、X 線回折、ラマン散乱測定、

第2章 実験方法及び評価方法

ホール測定、時間分解反射率測定及び磁化測定を用いた。特に、磁化測定とラマン測定からは、InMnAs と InMnAsSb の重要な性質がわかった。Mn 原子を含む InAs 量子ドットに対して、主に AFM 観察、MFM 観察、PL 測定と磁場 PL 測定を用いた。TiGaP と TiGaAs の評価は X 線回折とラマン散乱測定によって行われた。

参考文献

- 1) 朝日一、分子線エピタキシー、権田俊一編著、(培風館、東京、1994)、第三章
- 2) X. F. Liu, H. Asahi, K. Inoue, D. Marx, K. Asami, K. Miki and S. Gonda: J. Appl. Phys. 77, 1952 (1995)
- 3) C. R. Abernathy, P. W. Wisk, D. A. Bohling and G. T. Muhr: Appl. Phys. Lett. 60, 2421 (1992)
- 4) K. Hamaoka, I. Suemune, K. Fujii, T. Kouji, A. Kishimoto and M. Yamanishi Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1579 (1991)
- 5) S. Salim, J. P. Lu, K. F. Jensen and D. A. Bohling, J. Cryst. Growth 124, 16 (1992)
- 6) E. Tokumitsu, Y. Kudou, M. Konagai and T. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys. 24, 1189 (1985)
- 7) H. Asahi, X. F. Liu, K. Inoue, D. Marx, K. Asami, K. Miki and S. Gonda, J. Cryst. Growth 145, 668 (1994)
- 8) 小永井誠：半導体超格子入門、(培風館、1987)
- 9) 西永頌、田中雅明：分子線エピタキシー、権田俊一編、(培風館、1994) 第二章
- 10) E. Gillet and B. E. Gruzza, Surf. Science 79, 553 (1980)
- 11) B. E. Gruzza, Thin Solid Films 68, 345 (1980)
- 12) J. I. Harris, B. A. Joyce and P. J. Dobson, Surf. Science 103, L90 (1981)
- 13) J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton, Appl. Phys. A31, 1 (1983)
- 14) G. Binning, C. F. Quate and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986)
- 15) G. M. McClelland, R. Erlandsson and S. Chiang, Review of Progress in Quantitative Nondestructive.
- 16) Y. Martin, C. C. Williams and H. K. Wickmasinghe, J. Appl. Phys. 61, 271 (1988)
- 17) T. R. Albrecht and C. F. Quate, J. Vac. Sci. Technol. A6, 271 (1988)
- 18) O. Marti, B. Drake and P. K. Hansma, Appl. Phys. Lett. 51, 464 (1987)
- 19) Hall measurement
- 20) 安永均, 岡本孝太郎, 森崎弘 共著：電子・情報基礎シリーズ「半導体工学」(近代科学社)
- 21) 名取晃子 著：電子工学初歩シリーズ8「半導体物性」(培風館)
- 22) L. J. van der Pauw, Philips Res. Reps., 13 (1958) 1
- 23) 河東田 隆：レーザーラマン分光法による半導体の評価
- 24) B. R. Bennett, R. A. Soref and J. A. del Alamo, IEEE J. Quantum Electron. 26 (1990) 113

第3章 希薄磁性半導体 InMnAs と InMnAsSb

3-1 はじめに

今まで、p-d 交換相互作用による光誘起磁性は III-V 族化合物半導体の InMnAs/GaSb 単一ヘテロ構造でしか確認されていない。この構造の光誘起磁性に関しては、応用上二つの問題点が存在する。一つは光照射後の強磁性転移温度が低い。もう一つは長波長域のデバイス材料として適していない。本章では、この二つの問題の解決法として、InMnAs/InAs 多重ヘテロ構造と新しい希薄磁性半導体 InMnAsSb と InSb のヘテロ構造を提案し、MOMBE(metalorganic molecular beam epitaxy, MOMBE)法を用いてそれらの作製法及び作製条件を明らかにする。InMnAs/InAs 多重ヘテロ構造においては、ラマン散乱分光法を用いて InMnAs の光誘起磁性に関連する光学的、電気的性質を調べ、光照射の磁化測定結果を説明する。InMnAsSb/InSb ヘテロ構造においては、X 線回折、ラマン散乱測定などを用いて成長条件及び物性評価の結果を説明し、最後にこの構造の光誘起磁性を明らかにする。

3-2 p-d 交換相互作用

希薄磁性半導体(diluted magnetic semiconductor, DMS)では、磁性原子のスピン間に交換相互作用が働く。交換相互作用は超交換相互作用と間接交換相互作用と二つある。前者はボンドを介したもので、後者はキャリアを介したものである。II-VI 族 DMS では、キャリア濃度が低いため、超交換相互作用による反磁性相互作用が支配的であり¹⁾、不規則なスピン配置でスピングラスになる。一方、III-V 族 DMS では、キャリア濃度が高いため、間接交換相互作用が支配的になる。間接交換相互作用は一般的に RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) 相互作用というものが有名であるが、最近の理論研究では、二重交換相互作用のほうがより説明できるということがわかった²⁾。結果として、RKKY 相互作用或いは二重交換相互作用が反映され、III-V 族 DMS は強磁性を示す。

強磁性の起源について、W. Heisenberg (1928)は量子力学を用いて解明した。図 3-1 に示すようなモデルを考えると、2 原子核の周囲の 2 電子スピンは反平行と平行という二つの状態を持つ。反平行状態と平行状態のエネルギーをそれぞれ、 $E_{\uparrow\downarrow}$ 、 $E_{\uparrow\uparrow}$ とすると、交換積分 J は $(E_{\uparrow\uparrow} - E_{\uparrow\downarrow})/2$ になる。この交換積分の大きさは量子力学を用いて計算できる。 $J > 0$ であると、2 つの電子が平行であるほうがエネルギーが低くなって強磁性が安定になる。つまり、交換積分はスピンが平行、反平行であることの安定性を決定する量である。1 個の s 電子的伝導電子の s と 1 個の Mn スピンの起源となる d 電子の S の場合を考えると、

$$E_{sd} = -2J_{sd} s \cdot S \quad (3-1)$$

と言う形の相互作用が生じる。これを s-d 相互作用と呼ぶ。p 電子的正孔が入ると、p-d 交換相互作用が働く。伝導電子或いはホールは局在電子スピンからの距離に依存し、離れていくと、その偏極方向は徐々に変化した空間分布を取る。二つのスピンを持つ原子が存在すると、伝導電子或いはホールのスピンに s-d 或いは p-d 相互作用が働くことによって、スピンを持つ原子間に相互作用が働くこととなる。これは、間接的で長距離まで働く RKKY 相互作用である。そのエネルギーを次式のように表す。

$$E_{dd} = -2J_{dd}(|R_1 - R_2|)S_1 \cdot S_2 \quad (3-2)$$

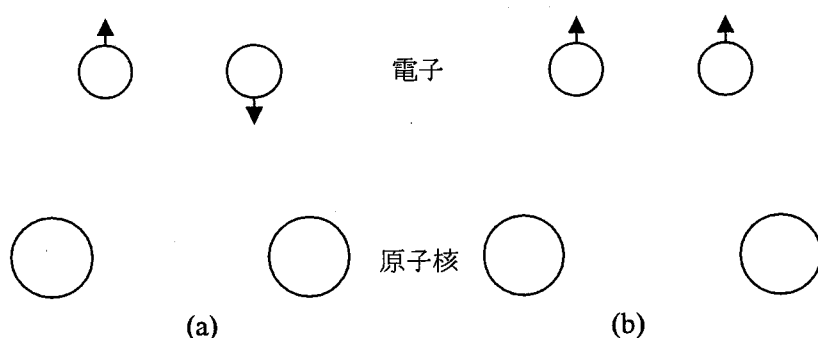


図 3-1 1 電子原子からなる 2 原子分子

実験的に、n-type の InMnAs は磁化測定からキャリア濃度の大小にかかわらず反磁性であることが既に明らかにされている³⁾。それは s-d 交換相互作用による結果であるが、しかし、なぜ電子を介したものは反磁性になるかは明らかでない。一方、p-type の InMnAs では、p-d 交換相互作用によって、強磁性秩序を示す⁴⁾。

3-3 III-V 族希薄磁性半導体のヘテロ構造と光誘起磁性

III-V 族 DMS InMnAs の研究は 1989 から始められ⁵⁾、その後、InMnAs で光誘起磁性が見出されてから⁶⁾、GaMnAs など他の新しい III-V 族 DMS の研究が主流となった⁷⁾。注目が InMnAs から離れる理由の一つは InMnAs のキュリー温度が低いことであって、新たなキュリー温度の高い物質系を探す必要があったからである。しかし、InMnAs 以外の DMS では、光誘起磁性が確認されていないのが現状である。

図 3-2 に InMnAs/GaSb のヘテロ構造の界面におけるバンド構造を示す。光を照射すると、電子とホールが生じ、バンド構造より、電子が GaSb 層側へ、ホールが InMnAs 層へ移動し、結局内部電場によって、ホールが InMnAs 層に閉じ込めた状態となる。ホールを介し、Mn スピン同士の間接交換相互作用より、ある温度以下では、強磁性的な振舞いをする。

ここでは光エネルギーは GaSb のバンドギャップエネルギーより大きくなければ、光誘起磁性を示さない。図 3-3 に SQUID(superconducting quantum interference devices)を用いた InMnAs/GaSb ヘテロ構造の磁化温度依存性を示す。InMnAs のキュリー温度は約 10 K、波長が 0.8 - 1.5 μm 照射後の強磁性転移温度が約 30 K である。この構造を実用化に近づけるには、強磁性転移温度をあげることと、強磁性を誘起できる波長の範囲を更に拡大することが必要である。

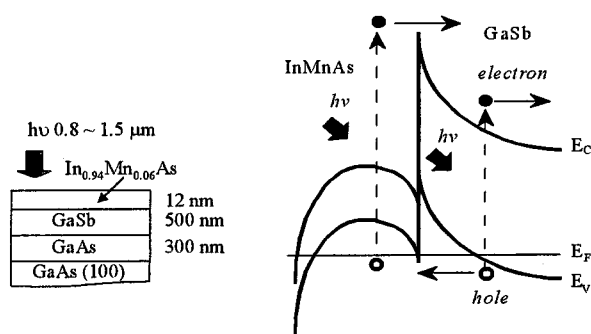


図 3-2 InMnAs/GaSb のヘテロ界面におけるバンド構造の模式図

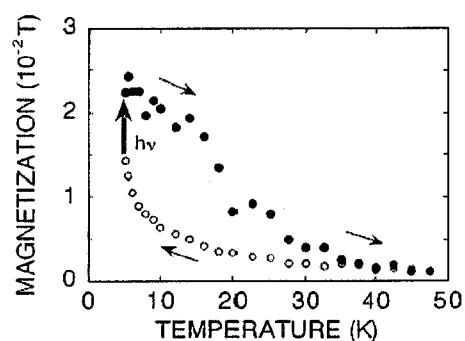


図 3-3 InMnAs/GaSb のヘテロ構造と光誘起磁性

キュリー温度 T_c は物質そのものに関係している。実験的に GaMnAs の T_c は 110 K⁸⁾で、理論計算により、GaMnN や ZnMnO は室温くらいの T_c を持つ。 T_c が高いほど、光照射後の強磁性転移温度が高い。また、より高濃度のホールと Mn の存在も高転移温度を期待させる。一方、強磁性を誘起できる波長は主に DMS と接合する非磁性半導体のバンドギャップによって決まる。(厳密には、DMS、非磁性半導体の各バンドギャップ及びそれらのバンドの接続の仕方によって決まる。)

本研究では、図 3-4 と図 3-5 ような構造を提案した。図 3-4 では、InMnAs/InAs の多重ヘテロ構造にすることによって、InMnAs/GaSb 単一ヘテロ構造と比べ、光照射により、より多くのホールが InAs から InMnAs 層に流れ込むため、高い強磁性転移温度が期待できる。図 3-5 では、非磁性層の InSb (0.18 eV) にすることによって、GaSb (0.72 eV) のバンドギャップエネルギーより小さく、理論的に約 4 μm までの光で誘起強磁性が期待できる。しかも、InMnAsSb は本研究で提案した新しい希薄磁性半導体で、第一原理計算では、InMnSb のキュリー温度が InMnAs より 10 K くらい高いことがわかっている。Sb を入れることによる強磁性転移温度の変化なども注目される。

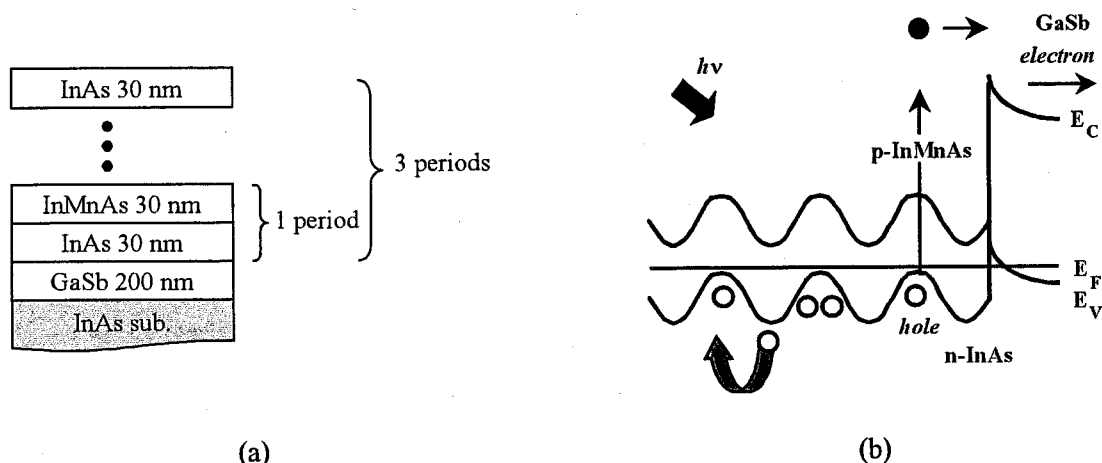


図 3-4 本研究で提案した InMnAs/InAs 多重ヘテロ構造

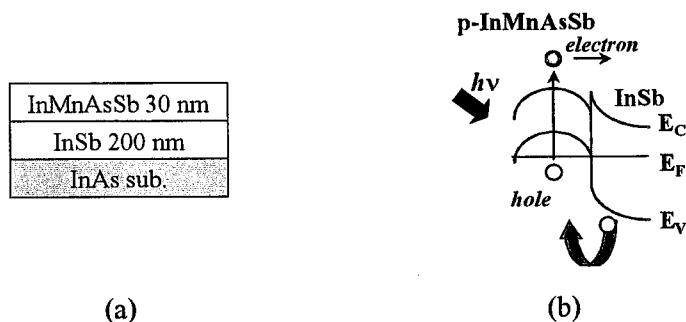


図 3-5 本研究で提案した InMnAsSb/InSb ヘテロ構造

3-4 InMnAs/InAs ヘテロ構造の作製

3-4-1 有機金属化合物 TMIIn と TDMAAs を用いた InAs の成長

III-V 族半導体中では、磁性不純物の固溶度が低いため、通常磁性不純物の結晶成長は非平衡結晶成長法の分子線エピタキシー (molecular beam epitaxy, MBE) 法を用いて低温 (< 300 °C) で行う。MBE 法では固体の In と As(As₄)ソースを使用する。しかし、固体ソースのフラックスが制御しにくいため、本研究では、まず、制御しやすい有機金属ソースを用いた。まず、それらを用いて、InAs の可能な最低成長温度を調べた。

基板は Te ドープ GaSb (100)基板を用い、基板温度を 250 - 550 °C とし、III 族有機金属化

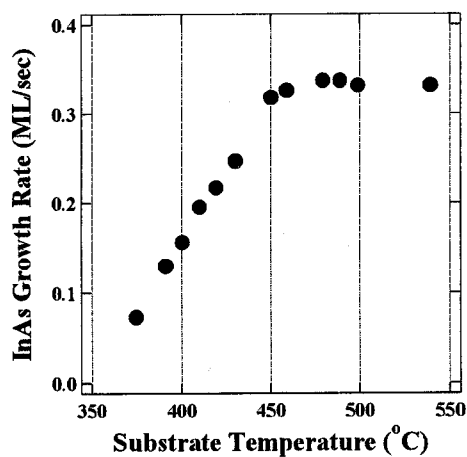
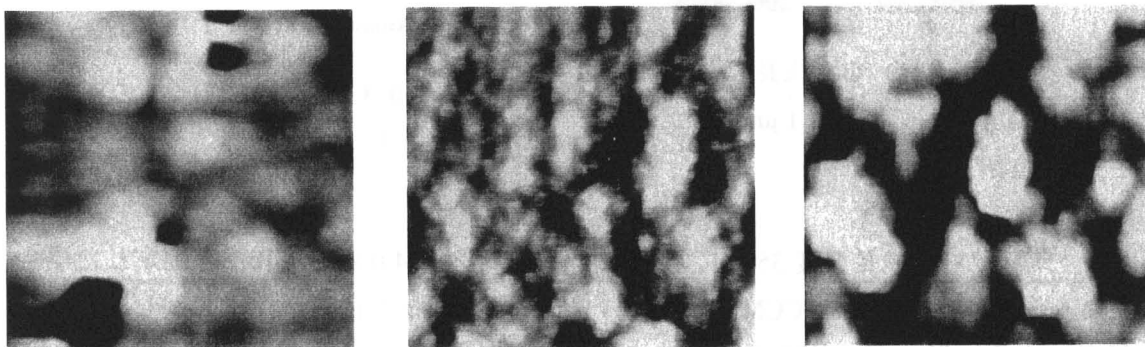


図 3-6 InAs の成長速度の基板温度依存性

合物 TMIIn (trimethylindium)と V 族有機金属化合物 TDMAAs (trisdimethylaminoarsine)の流量をそれぞれ 0.005 - 0.08 SCCM、0.8 - 0.3 SCCM とした。図 3-6 に InAs の成長速度の基板温度依存性を示す。InAs の成長速度は基板温度約 450 °C くらいで一番大きい。それより低温になると、成長速度が遅くなる。この原因は、有機金属(MO)原料はこの温度以下では分解されにくくなるためと考えられる。つまり、TMIIn は 350 °C 付近より分解が起こり始め、低温でよりも高温の方で分解しやすい。温度が上昇するに伴い、MO 原料の分解量が増加したためと考えられる。しかし、450 °C を超えると、TMIIn の再蒸発が起こり⁹⁾、成長速度が逆に落ちてしまう。InAs の成長の可能な範囲は約 350 °C 以上であることがわかる。これより、TMIIn と TDMAAs を用いた成長では最低成長温度が 350 °C であることが分かった。従って、以上の MO ソースを用いた InMnAs の結晶成長は不可能であることが分かった。

3-4-2 固体 In と V 族有機金属化合物 TDMAAs を用いた InAs 結晶成長

前節では、MO ソースは低温では分解しないことから、低温成長のソースに適しないことがわかった。解決法として、新たに III 族の固体ソース In を導入し、更に V 族の TDMAAs を熱クラッキングすることによって、InMnAs の低温成長を実現した。この方法は基本的に MBE 法と同じであるが、ただし、TDMAAs の流量が MFC(mass flow contralor)に制御されるため、効率のよい成長ができる。



(a) 表面粗さ 70 nm

(b) 表面粗さ 5 nm

(c) 表面粗さ 10 nm

図 3-7 350 °C で成長した InAs の AFM イメージ (1 μm x 1 μm)

固体 In と熱クラッキングした TDMAAs を用いた InAs の成長は 200 - 350 °C の間で行った。In のフラックス (4×10^{-8} Torr) を固定し、TDMAAs の流量を 0.08 SCCM から 0.2 SCCM まで変え、S-doped InAs (100) 基板上に InAs を約 1 時間(厚さ：約 150 nm)積み、表面モロロジーを AFM で観察した。図 3-7 に異なる TDMAAs 流量下の InAs の AFM イメージを示す。それらの成長条件は表 3-1 に示す。凸凹が一番少ないのが図 3-7 (b)である。つまり、TDMAAs の流量が約 0.08 SCCM がほぼ最適である。図 3-7 (b)の条件で、ただし、温度を 280 °C にして、InAs の成長を行い、AFM イメージを図 3-8 に示す。ほぼ、表面の凸凹が

約 5 nm くらいである。図 3-9 に GaAs 基板上に約 1 時間(厚さ：約 150 nm)成長した InAs のラマンスペクトルを示す。InAs のフォノンモードが観察され、InAs が成長されていることがわかった。

図 3-7	成長温度 (°C)	In フラックス (Torr)	TDMAAs (SCCM)
(a)	350	4.0×10^{-8}	0.16
(b)	350	4.0×10^{-8}	0.08
(c)	350	4.0×10^{-8}	0.04

表 3-1 図 3-7 の試料の成長条件

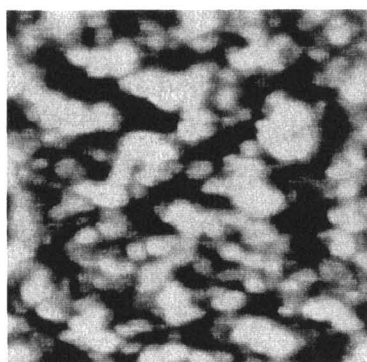


図 3-8 280 °C で成長した InAs の AFM イメージ(1 μm x 1 μm)。ただし、表面粗さ 5 nm.

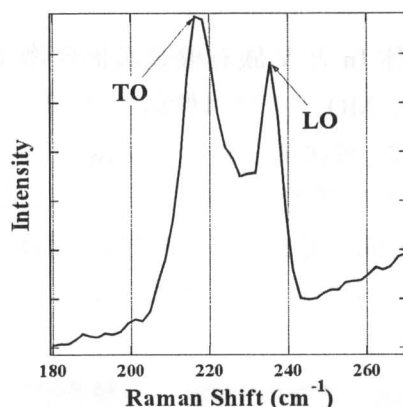


図 3-9 230 °C で成長した InAs のラマンスペクトル

以上の観察から、成長温度 350 °C で、In のフラックスを 4.0×10^{-8} Torr と固定した場合、TDMAAs の流量が約 0.08 SCCM で最もよい結晶質の InAs が得られた。しかし、成長温度を低温にするに従い、As 過剰によって、RHEED パターンはスポッティに変わり、TDMAAs の流量を減らすと、ストリークパターンになる。300 °C 以下の成長では、TDMAAs の流量は約 0.06 SCCM にした。

3-4-3 InMnAs の結晶成長

III-V 族半導体への Mn の高濃度ドーピングは困難である。実際の GaMnAs の場合、高濃度にドーピングしようとする、Mn が GaAs 表面に偏析し、As と反応した結果、MnAs が表面析出する現象が見られている¹⁰⁾。InMnAs の場合も同様な現象が見られた。

表面析出した不純物濃度を C とすると、以下の式で表すことができる¹¹⁾。

$$\frac{dC}{dt} = J - DC - KC \quad (3-3)$$

ここでは、 J は入射ドーパンド強度、 D は再蒸発定数、そして K はドーパンドの取り込まれ定数である。 K や D はアレニウス形 $A\exp(E/kT)$ の温度依存性を示す。成長温度を低くして、 $K+D$ を大きくすると、定常状態($dC/dt = 0$)における表面析出した不純物濃度 $C = J/(D+K)$ を小さくすることができる。つまり、低温成長はMnとAsの反応を抑えることができる。しかし、あまり低温にすると、多結晶成長が起こる。

実際に、基板温度を200、250、300℃にして、InAs基板上にInMnAsの成長を行った。MnAsの表面析出はX線回折では観察されなかったが、SQUIDを用いた磁化測定からMnAsの存在が確認できた(図3-10)。バルクMnAsのキュリー温度は約318Kで、図3-10中の300℃と250℃で成長した試料のキュリー温度は318より小さいことから粒子状のMnAsが表面析出したと思われる¹²⁾。しかも、成長温度が低いほど、キュリー温度も低くなる現象が見られ、粒状MnAsのサイズも小さくなり、結局ある成長温度でMnAsの粒子が形成されなくなると考えられる。MnAs粒子の大きさは約ナノオーダーくらいであると推測できる¹²⁾。図では、MnAs粒子のほかにInMnAs相も観察された。InMnAsのキュリー温度は約10Kで、どの成長温度においても観察された。

Mn濃度が低いと、MnAs表面析出はその下に成長しているInMnAs層の結晶性と直接な関係がないことがX線回折でわかった。GaAs基板上に、同じ条件で成長したMn組成0.08のInMnAsとInAsは、同じ強さと半値幅のピークX線回折を示した。つまり、Mn組成の低い試料では、MnAsが表面析出しても、InMnAsの結晶性に大きな影響を与えないことがわかった。

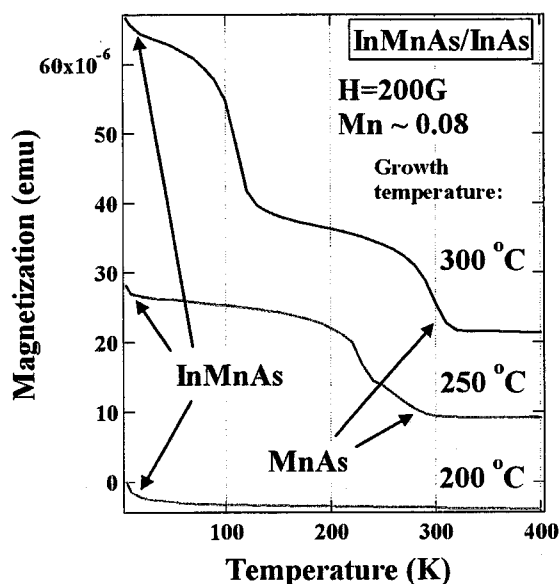


図 3-10 各温度で成長した InMnAs の磁化-温度曲線

3-4-4 InMnAs の組成

Mn 組成を決めるにはまず、自然界に存在しない閃亜鉛鉱型 MnAs の格子定数を決める必要がある。方法としては、EPMA (electron probe micor-analysis)法で InMnAs と GaMnAs 中の Mn 組成を決め、さらに X 線回折で格子定数を求め、組成と格子定数が線形な関係を持つ（ベガード則）ことから、外挿することによって、閃亜鉛鉱型 MnAs の格子定数を決める。その格子定数は約 0.6 nm である求められている⁹⁾。

本研究では、Mn 組成を Mn の分子線強度から求めた。その理由は図 3-11 を用いて説明する。図 3-11 に In と Mn の分子線強度比に対する InMnAs 中の Mn 組成依存性を示す。縦軸の Mn 組成は、InMnAs/GaAs に対して X 線回折測定をし、ベガード則を用いた計算で得られたものである。データは斜めの $y = x$ の実線とほぼ一致することから、In と Mn の分子線強度比から Mn 組成を求めることができる。

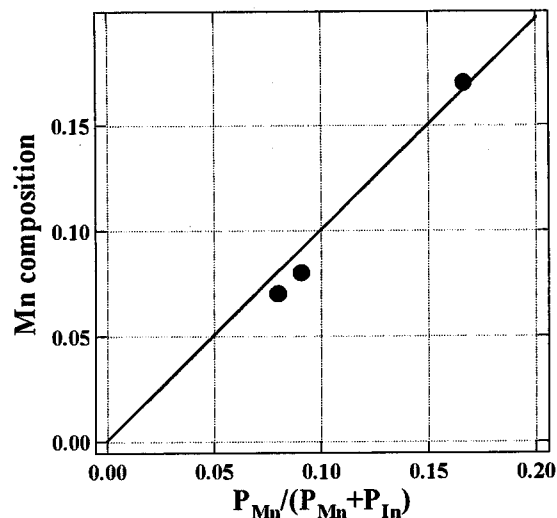


図 3-11 Mn 組成の分子線強度依存性

3-4-5 ヘテロ構造の作製

本研究では、評価手段に応じてさまざまな InMnAs に関連する構造を作製した。ここでは、二つの構造の作製法と作製条件を詳しく説明する。

一つはラマン散乱測定用の試料である。基板は InAs (100)を用いた。それは InMnAs と InAs の格子定数が近いため、歪み少なく、より正確に評価できるからである。試料作製時の基板温度及び作製条件を図 3-12 に示す。試料を成長室に入れる前、大気中にさらしたため、InAs 基板表面に薄い酸化膜が形成され、それを除去するために、520 °Cで熱処理を行った。なお、基板温度を上げていくと、As が InAs 基板から抜け始まる。そこで、320 °Cから流量 0.09 SCCM の TDMAAs を供給する。その後、InAs のバッファ層を 80 nm を積み、

Mn のフラックスを $2 - 4 \times 10^{-9}$ Torr 供給し、Mn 組成を変えて、三つの試料を作成した。

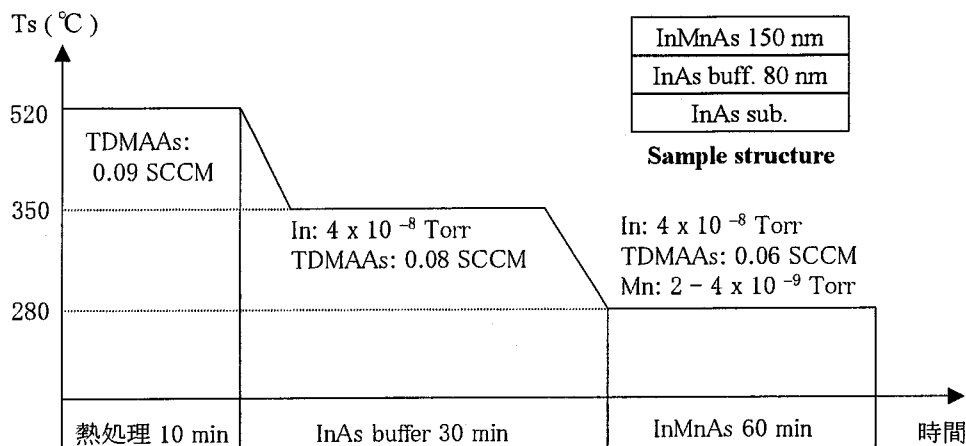


図 3-12 ラマン散乱測定用試料成長温度と成長条件

InMnAs/InAs 多重ヘテロ構造の作製法と成長条件を図 3-13 に示す。III 族有機金属化合物 TEGa(triethylgallium)と固体 Sb を用いた GaSb の成長では、500 °C付近で成長速度が最大となる。成長中の表面構造は(1 x 3)を示し、光学顕微鏡観察より成長後も表面が平坦な鏡面であることから、図 3-13に示した成長条件で良質な GaSb膜が得られることがわかった。InMnAs/InAs の多重ヘテロ構造は Mn セルのシャッターの開閉により、作製した。

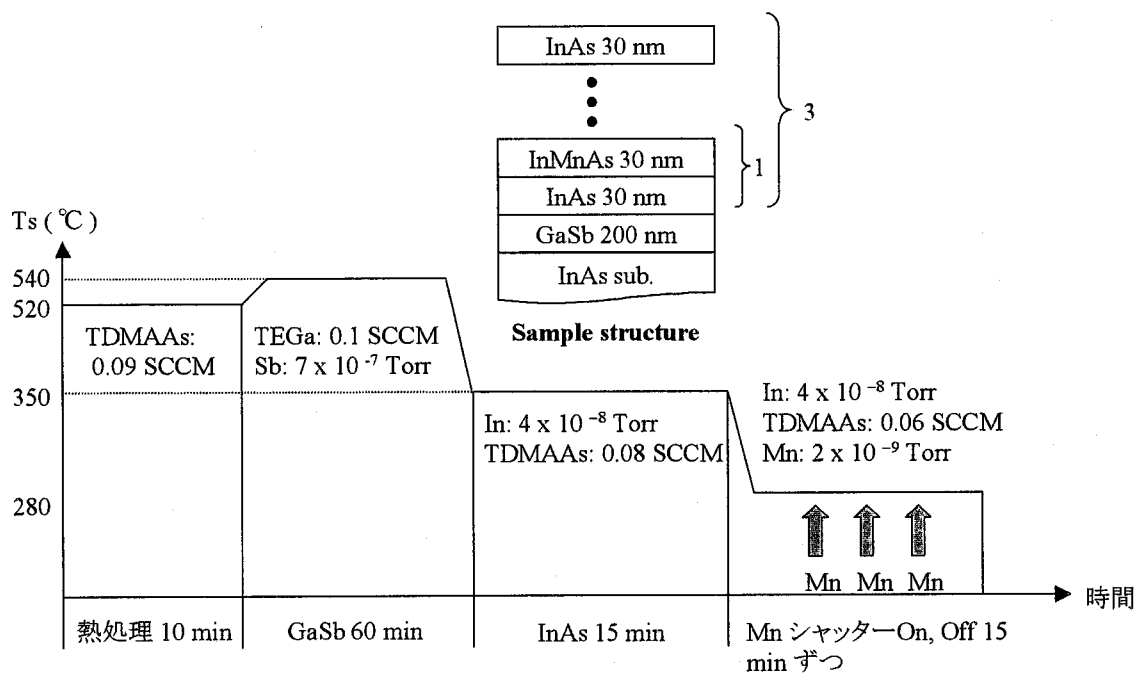


図 3-13 InMnAs/InAs 多重ヘテロ構造の試料成長温度と成長条件

3-5 InMnAs の光学特性及び電気的性質

3-5-1 ラマン散乱による物性評価

レーザーラマン分光法による物性研究は InMnAs の研究を始めて以来、知る範囲内では、本研究だけであって、多くの研究は InMnAs の結晶成長や磁性に関するものであった。ラマン分光法は半導体の組成や結晶構造を始め、結晶の歪みや電気的性質など多くの情報を得ることができる。測定自体は複雑なものではなく、しかも、試料にダメージを与えず(非破壊)、ミクロンオーダーで物性評価できる。近年、ラマンイメージングもできる機能が付く装置が多く、試料の二次元情報も得ることができる。ラマン分光法は化学分野だけではなく、半導体材料の評価にも有力な評価手段として利用されている。

一方、本研究と少し関わりのあるのは低温成長 GaAs(LT-GaAs)のラマン散乱を用いた評価である。LT-GaAs は約 150 °C から 300 °C で成長され、高抵抗で、キャリアの移動度が比較的高く、キャリア寿命が短いという特徴を持ち¹³⁾⁻¹⁶⁾、GaAs デバイス用絶縁層に応用されるほか、超高速スイッチや THz 電磁波発生などにも利用されている¹⁷⁾⁻¹⁹⁾。ラマン散乱法を用いた GaAs や LT-GaAs の研究は以前から行われており²⁰⁾⁻²⁴⁾、多くのデータが蓄積されている。InAs とよく似ていることから、非常に参考になる。

ラマン分光法による様々な評価の中で、LO フォノンとプラズモン結合モード(LO phonon-plasmon coupled mode, LOPC mode)を用いた電気的な評価がある²⁵⁾⁻²⁷⁾。レーザービームを半導体の表面に照射すると、照射された部分に自由電子とホールが励起され、電子(ホール)間また電子(ホール)とイオン間のクーロン相互作用によって、電子(ホール)プラズマが形成される。金属の場合では、プラズマの振動数がフォノンより高いところにあるため、LO フォノンと結合しない。半導体においては、両者の振動数が近く、縦電場を介し、結合モードが形成される。ラマン散乱と赤外反射法によって観測できる。本研究も、ラマン散乱を用いて InMnAs 中の LOPC モードを用いた電気的性質の評価を行ったので、以下では LOPC 理論を紹介する。

2 原子イオン結晶における結合系の分極 P は、正負イオンの変位による部分 P_{ph} と、キャリアの原子に対する変位による部分 P_c からなる²⁸⁾。おのおのは独立の現象とみなせるので、

$$P = P_{ph} + P_c$$

と書ける。

$$P = \frac{1}{4\pi} [\epsilon(q, \omega) - 1] E \quad (3-4)$$

$$P_{ph} = \frac{1}{4\pi} [\varepsilon_{ph}(q, \omega) - 1] E \quad (3-5)$$

$$P_c = \frac{1}{4\pi} [\varepsilon_c(q, \omega) - 1] E \quad (3-6)$$

ここで、 $\varepsilon(q, \omega)$, $\varepsilon_{ph}(q, \omega)$, $\varepsilon_c(q, \omega)$ はそれぞれ、結合モード、フォノン、キャリアについての誘電関数となる。E は結晶中の巨視的電場、q は波数ベクトル、 ω は複素数振動数である。式(3-2) (3-4) から、結合モードの誘電関数は

$$\varepsilon = \varepsilon_c(q, \omega) + \varepsilon_{ph}(q, \omega) - 1 \quad (3-7)$$

となる。結局、結合モードの誘電関数が

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\infty(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\Gamma_{ph}\omega} - \frac{\varepsilon_\infty\omega_c^2}{\omega^2 + i\Gamma_c\omega} \quad (3-8)$$

になる。ここでは、 ω_{LO} , ω_{TO} , ω_c はそれぞれ、LO、TO フォノンとキャリアの振動周波数、 Γ_{ph} , Γ_c はそれぞれ、フォノンとキャリア振動の減衰係数である。 ε_∞ は光学誘電率である。これは Drude 理論による式である²⁹⁾。結合モードは縦振動の LO フォノン振動とプラズマ振動によるものであるから、縦振動の結合モードも “ $\varepsilon = 0$ ” という Maxwell 方程式からの条件を満たさなければならないため、(3-8) の式は次の $\omega (= \text{Re}(\omega) + i\text{Im}(\omega))$ の 4 次方程式になる。

$$\omega^4 - \omega^2(\Gamma_{ph}\Gamma_c + \omega_{LO}^2 + \omega_c^2) + i((\Gamma_c + \Gamma_{ph})\omega^3 - \omega(\Gamma_c\omega_{LO}^2 + \Gamma_{ph}\omega_c^2)) + \omega_c^2\omega_{TO}^2 = 0 \quad (3-9)$$

簡単のため、

$$B = \Gamma_{ph}\Gamma_c + \omega_{LO}^2 + \omega_c^2$$

$$C = \Gamma_c + \Gamma_{ph}$$

$$D = \Gamma_c\omega_{LO}^2 + \Gamma_{ph}\omega_c^2$$

$$E = \omega_c^2\omega_{TO}^2$$

とおくと、

$$\omega^4 - \omega^2 B + i(C\omega^3 - \omega D) + E = 0 \quad (3-10)$$

となる。数値計算ソフト Mathematica を用いて式(3-8)を解くと、値が正である解は式(3-11)の二つになる。

$$\omega_{1,2} = \frac{-i}{4}C \pm \frac{1}{2}P_2 + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{4B}{3} - \frac{C^2}{2} - \frac{P_0}{3P_1} - \frac{P_1}{32^{\frac{1}{3}}} - \frac{-4iBC + iC^3 + 8iD}{P_2}} \quad (3-11)$$

ただし、

$$P_0 = 2^{\frac{1}{3}}(B^2 - 3CD + 12E)$$

$$P_1 = (-2B^3 + 9BCD - 27D^2 + 72BE - 27C^2E +$$

$$\sqrt{-4(B^2 - 3CD + 12E)^3 + (-2B^3 + 9BCD - 27D^2 + 72BE - 27C^2E)2})^{\frac{1}{3}}$$

$$P_2 = \sqrt{\frac{2B}{3} - \frac{C^2}{4} + \frac{P_0}{3P_1} + \frac{P_1}{32^{\frac{1}{3}}}}$$

式(3-11)の式を InAs のパラメーターを用いて、シミュレーションをした結果を図 3-14 図 3-15 に示す。n-type の場合、プラズマ振動が有効質量の小さい電子によるため、 Γ_c が小さく、キャリア濃度の増加に対して結合モードが二つに分かれる。逆にホールの有効質量は電子より 5 倍くらい大きいので、シングルモードとなる。このようなシミュレーションは n-type と p-type GaAs の LOPC モードの説明にも使用されている。³⁰⁾ 同じ閃亜鉛鉱型構造の InAs も図 3-14 と図 3-15 のような振舞いになると考えられる。しかし、結合モードの理論に関しては、他に Hydrodynamic 理論や Lindhard-Mermin の理論など^{31), 32)}が存在し、それぞれはキャリア濃度の増加に対し少し違う結果となる。

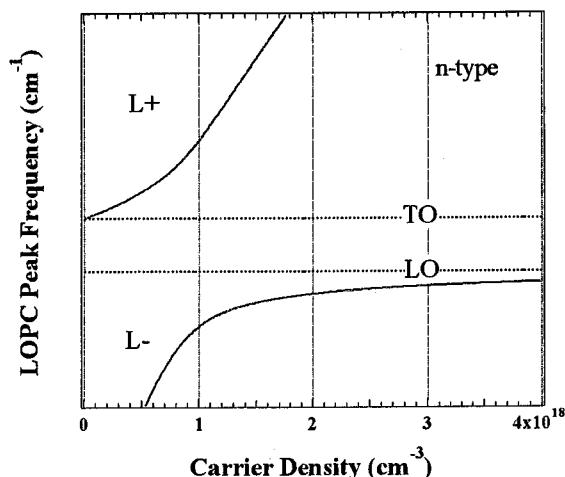


図 3-14 LO フォノン-プラズモン複素数振動数の実部

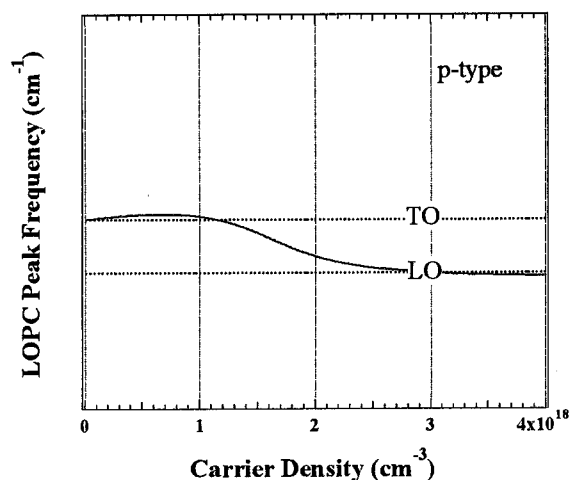


図 3-15 LO フォノン-プラズモン複素数振動数の実部

3-2 節で述べたように p-d 交換相互作用は、DMS 中のホールと重要な関わりを持つことから、p-type の試料を作製する必要がある。そこで、図 3-12 に示した成長条件で作製した InMnAs が n-type であるか或いは p-type であるかをラマン散乱で調べた。もちろん、p-type か n-type か、また、ホール濃度などはホール測定からもわかるが、ラマン散乱測定は無電極で、しかも、InMnAs の光学的性質(光学フォノンの性質)や結晶性なども同時調べられる利点がある。もう一つの理由は、ホール測定を行うためには、絶縁性の GaAs 上に InMnAs を成長しなければならないが、GaAs と InMnAs の格子定数差が大きいため、InMnAs 層に大きな歪みがかかり、InAs 基板上と比べ、より多くの欠陥が存在し、ホール測定の結果は、光誘起磁性測定試料での InMnAs 層の特性が正しく反映されないこともある。以上の理由から、本研究では、実験が簡単、しかし、解析がやや複雑なラマン散乱法を用いて InMnAs の電氣的性質の評価を行った。

3-5-2 InMnAs のラマン散乱スペクトル

Mn 組成変化がどのように InMnAs のフォノンに影響を与えるかを調べた。Mn のフラックスを 2×10^{-9} – 4×10^{-9} Torr と変え、Mn 組成 0.05, 0.06, 0.07 の三つの試料を作製した。試料構造を図 3-16 の挿入図に示す。GaAs 基板上に InMnAs を成長すると、大きな格子定数差のため InMnAs 層に大きな歪みがかかるので、InAs (100)基板上に成長を行った。

ラマン散乱測定は室温で、波長 488 nm の Ar+レーザーを励起光源として、後方散乱配置で行った。図 3-16 に Mn 組成 0.06 の InMnAs のラマンスペクトルを示す。参考のため、InAs の TO フォノンと LO フォノンの周波数を縦線で示す。図 3-16 (c)は 10 mW 励起光パワー下でのスペクトルで、点線はフィッティングカーブである。各成分を点線の下方の実線で示す。一般的に、フォノンのスペクトルは Lorentzian 関数で、ラマンスペクトルは下式で表

される。

$$I(\omega) = I_0 + \sum_i I_i \frac{\Gamma_i}{(\omega - \omega_i)^2 + \Gamma_i^2} \quad (3-12)$$

ここでは、 I_0 はベースライン、 I_i, ω_i, Γ_i はそれぞれ i 番目のピーク強度、周波数、半値幅である。 ω は振動周波数で、図中のラマンシフトに対応する。見やすいように、フィッティングカーブは少しずらしてあるが、実験データとよく合うことがわかる。“*” マーク付きのピークはレーザーからのプラズマランインである。約 230 cm^{-1} 付近のピークは InAs からのモードである³³⁾⁻³⁵⁾。最も低周波数側にあるピークは InMnAs TO フォノンモードである。このモードは禁制であるが、低温成長による結晶軸配向の乱れが存在するため、ここでは観測された。同様に、LT-GaAs においても、GaAs TO モードが観測されたという報告が数多く存在する。

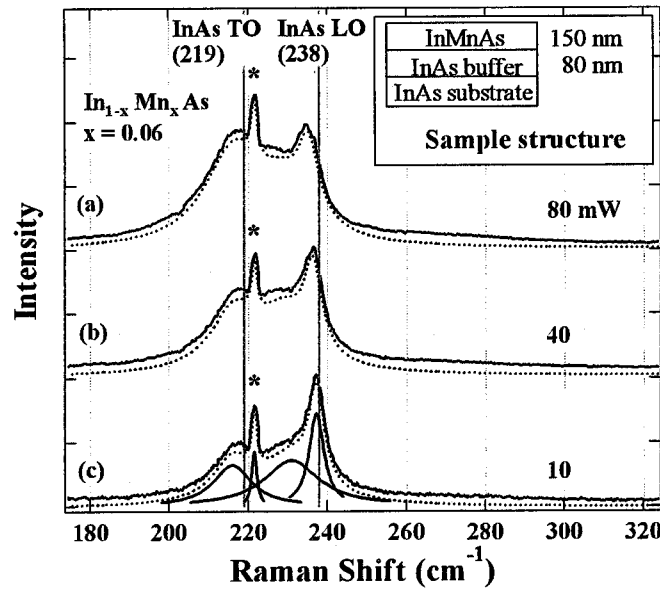


図 3-16 InMnAs のラマン散乱スペクトルの励起光パワー依存性

励起光パワーを 80 mW まで上げた場合、InMnAs の TO フォノンモードはシフトしないのに対し、約 240 cm^{-1} 付近のピークは低周波数側へシフトするのがよくわかる。しかも、半値幅が大きくなる。当初、レーザーのアニール効果³⁶⁾によって、結晶質の変化（例えば、InMnAs を高温にすると、MnAs 相が現れる）が起こったと考えられたが、レーザー照射する場所を変えずにパワーを 10 mW まで落として測定した結果、図 3-16 (c) と全く同じスペクトルが得られた。レーザー熱によるアニールが起こっていないことがわかった。これより、このシフトは、レーザーパワーの変化を反映して、キャリア濃度が変化することによ

るものと断定できる。この結果、約 240 cm^{-1} 付近のモードは LOPC モードであることがわかった。励起光パワーが強くなると、LOPC モードが低周波数側へシフトするのは高濃度の p-type GaAs で見られる現象である³⁷⁾。物理的に厳密に言えば、この結合モードは L^+ でもなく、 L でもないため、通常 LO-like モードと呼ぶ。ここでは、このモードを InMnAs LO-like モードと呼ぶ。この結合モードは LO フォノンとホールプラズマと結合したもので、有効質量の重いホールがプラズマ振動を起すと、短い時間で減衰し、LO フォノンと結合する時間も非常に短いため、結合モードがフォノンのようになる。スペクトルとしては、図でわかるように半値幅が狭い(減衰係数が小さい)。これより、測定に用いた InMnAs は p-type であることがわかった。

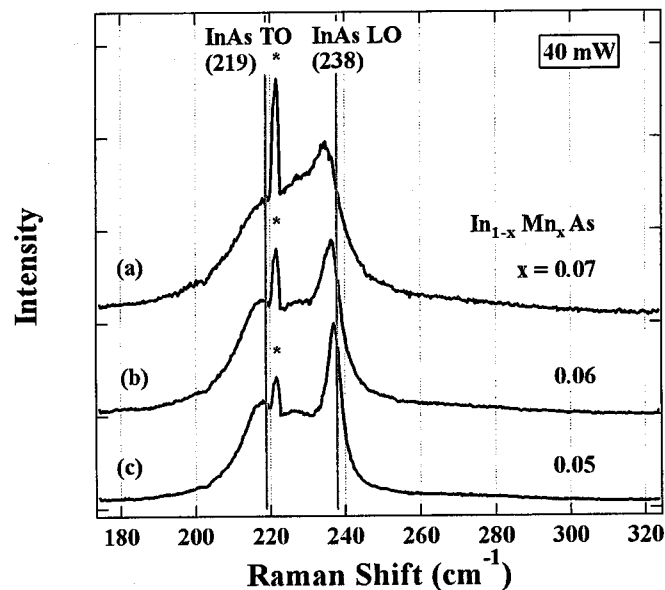


図 3-17 異なる Mn 組成の InMnAs のラマン散乱スペクトル

各 Mn 組成の InMnAs 試料に対しても、同じ励起光パワー依存性を調べた。図 3-17 に励起光 40 mW 下の各 Mn 組成のラマンスペクトルを示す。組成によっても、ピーク周波数のシフトが見られた。図 3-18 に各 Mn 組成の InMnAs LO-like ピーク周波数の励起光パワー依存性を示す。試料が p-type であるため、p-type のドーパントでもある Mn 濃度が増えると、励起光パワーと共にホール濃度も高くなる。結果として、図 3-18 のような励起光パワー依存性を示す。

また、前節の理論計算(図 3-15)から、これらの InMnAs のホール濃度がおよそ 10^{18} cm^{-3} 台であることが大雑把に推測できる。ただし、このホール濃度はレーザーのスポット範囲内のもので、試料全体のホール濃度ではない。試料上のいくつかの点に対しラマン散乱測定を行い、平均ホール濃度を求め、且つ光励起キャリア密度などに対する精密な見積もりによって、ラマン散乱測定からホール濃度の評価が十分可能である。

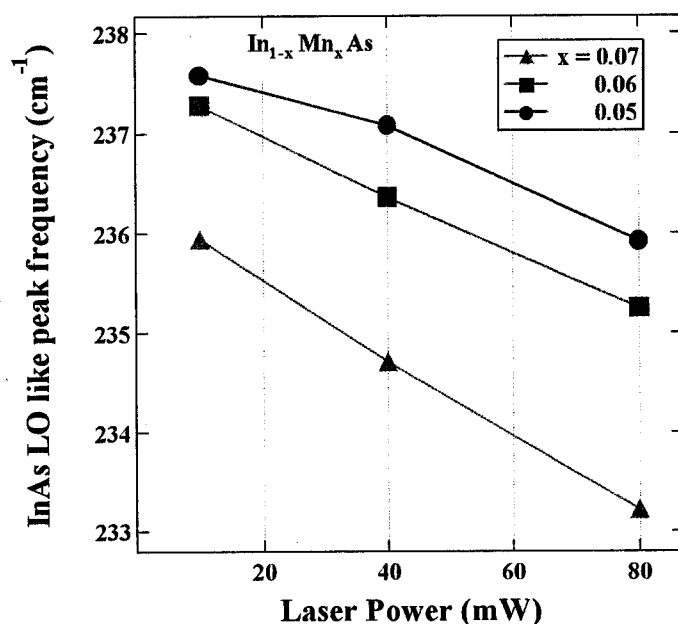


図 3-18 InMnAs LO-like ピーク周波数の励起光パワー依存性

3-5-3 InMnAs 中のキャリア寿命

低温成長の GaAs の一つ特徴はキャリア寿命が短いことである。この性質は同様に低温成長の InMnAs でも観測された。光誘起磁性と関係ないが、しかし、この性質を利用すると、THz 電磁波(サブミリ波)の発生と検出素子を作製できる。無線通信では、周波数が高いほど、情報伝送量が増えるため、THz 電磁波を使って情報を伝送する場合、大容量通信ができる。InAs からは非常に大きい強度の THz 電磁波が観測され、磁場中では、放射強度が磁場強さの 2 乗に比例する³⁹⁾。スピンを持つ Mn が含まれる InMnAs は弱い磁場で強い THz 電磁波を発生する可能性が十分あるため、InMnAs も THz 電磁波の発生と検出材料としても利用できると考えられる。

キャリア寿命は時間分解反射率測定を用いて決めた。ラマン測定用の三つの試料を用いて半値幅約 20 fs 秒のパルスレーザーを照射し、反射率変化を測定した(図 3-19)。しかし、Mn 組成 0.05 の試料の反射率変化は負方向へのシフトを示した。LT-GaAs でも、同様な現象が見られ、その原因は不明である³⁸⁾。キャリア寿命 τ の定義として、反射率強度がピーク強度から $1/e$ に減衰する時間であるため、 $\text{Exp}(-t/\tau)$ 関数でフィットすると、図中の点線が得られた。各試料のキャリア寿命は 100–270 fs ($1 \text{ fs} = 1 \times 10^{-15} \text{ s}$) であることがわかった。

図 3-19 では、キャリアの緩和を示す点線の両側に反射率の振動も観察された。この振動はコヒーレントフォノンによるものである。半値幅が数十フェムト秒のパルス光で結晶格子をたたくと、結晶格子が位相を揃えて振動し、つまり、コヒーレントフォノンが生成

される。同時に生成されたキャリアも、コヒーレントフォノンとエネルギー或いは運動量をやり取りしながら、緩和していく。その緩和過程が誘電率に反映され、結果として反射率変化が見られる。実際に、反射率変化の時間微分をとり、Fourier 変換をし、コヒーレントフォノンの振動周波数が得られた。その周波数はラマン散乱で得られたフォノン周波数と一致した。

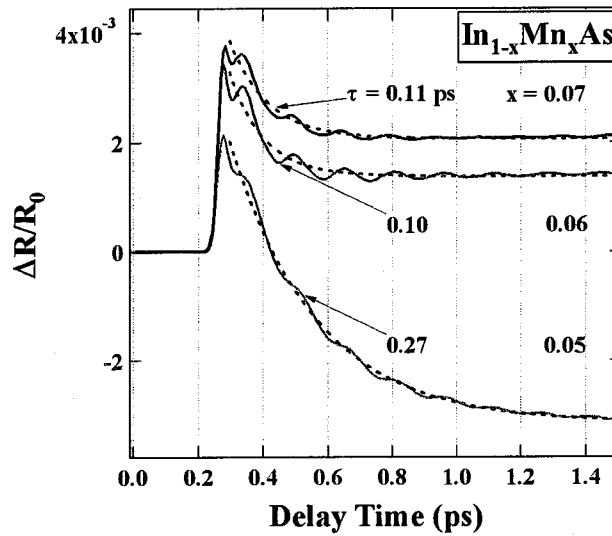


図 3-19 フェムト秒パルスレーザーを用いた InMnAs の時間分解測定

図 3-19 で示した超高速キャリア緩和は THz の発生と検出に利用できる。InMnAs を用いて図 3-20 のような素子を作製することができる³⁸⁾。図中水平方向の 2 本の金属線はコプラナー伝送線路と呼ばれ、素子の中央部に垂直方向に突出した部分があり、微小電極ギャップが設けてある。直流バイアスをかけると、電荷は電極ギャップの上下に蓄えられ、電気双極子を形成する。光伝導膜の InMnAs にバンドギャップより大きいエネルギーのパルス光を照射すると、電極ギャップ間にキャリアが生成され、正孔は陰極へ、電子は陽極へ移動する。光パルスの半値幅が十分短く、励起されたキャリアの寿命が十分短い場合、電極ギャップ間のキャリアが瞬間的に生成され、すぐに減衰し、次のパルスで、また同じことが繰り返される。それに応じて電気双極子も瞬間的に強くなったり、弱くなったりする。電気双極子の時間的な変化によって、電磁波は素子面に垂直の方向へ放射される。光伝導膜のキャリア寿命がサブピコ秒であれば、THz の電磁波が放射される。

このような光スイッチ素子は THz 電磁波の検出器としても利用できる。直流バイアスを電流計と入れ替え、THz 電磁波を電極ギャップに集光させ、電磁波の電場振幅に比例した電圧が誘起され、電流が流れる。誘起電流の積算値を電流計で測定すると、電磁波の時間領域の電場振幅波形が捕らえられる。

図 3-20 のような素子はすでに LT-GaAs を用いて作製されているが、InMnAs を用いる場

合、素子が磁場中に置かれる場合、発生強度の変化或いは検出感度の変化が注目される。

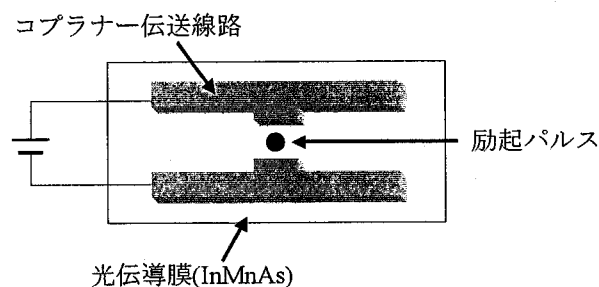


図 3-20 THz 発生素子

3-6 InMnAs 多重ヘテロ構造の光誘起強磁性

本研究で提案した InMnAs/InAs/GaSb 多重ヘテロ構造に対し、SQUID を用いた光照射磁化測定を行った。光源としてはキセノンランプを用いた。ランプの波長は約 0.3 – 1.5 μm で、照射時間は 30 min である。測定中、十分な磁気信号が検出できるよう、約 200 G の弱い磁場を試料面に垂直にかけた。光照射前後の確かな磁化-温度(M-T)曲線の変化を得るためには、全く同じ測定手順を行う必要がある。まず、300 K にすることによって、試料の磁化をゼロにした。そして、7 K まで試料を冷やし、7 K から 300 K まで磁化を測定した。そのときの M-T 曲線を図 3-21 (a)に示す。また、試料を 300 K で約 10 分間置き、その後温度を 300 K から 7 K まで下げ、7 K で光を 30 min だけ照射してから、(b)の M-T 曲線を測定した。

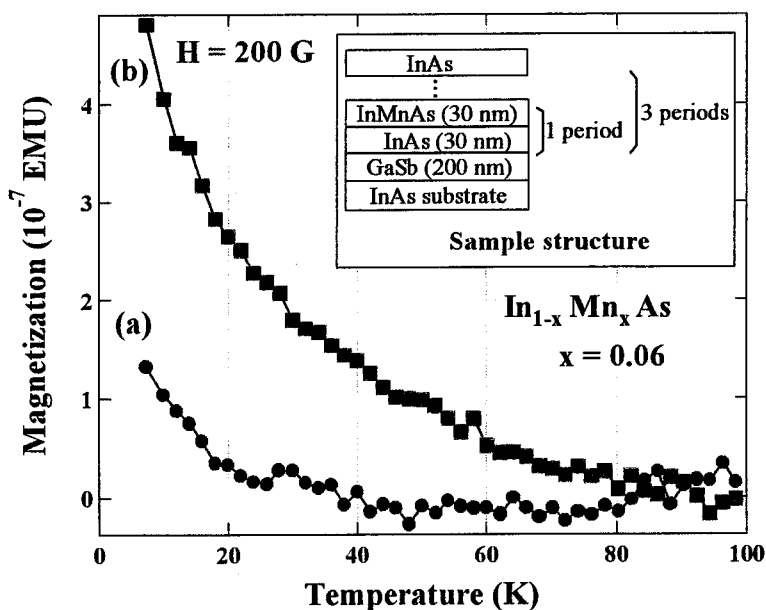


図 3-21 InMnAs の多重ヘテロ構造の光誘起強磁性

図 3-21 から Mn 組成 0.06 の InMnAs のキュリー温度は約 30 K、光照射後の強磁性転移温度は約 70 K であることがわかった。(a)と(b)と比較すると、光の照射後の磁化は、20 K 以下では約 3 倍に増えた。また、光照射前後の転移温度について、InMnAs/GaSb 構造の 30 K に対し、この構造は 70 K で、約 40 K 高くなった。このことは 3-3 節で述べた InAs 層を入れることによって、InMnAs 層中のホール濃度が高くなり、より強い p-d 交換相互作用が起こった結果であると考えられる。このことより、本研究で提案した図 3-4 の構造とすることにより、図 3-3 に示された構造に比べ特性が改善されることがわかった。

3-7 InMnAsSb/InSb ヘテロ構造の作製

3-7-1 InAsSb の結晶成長

固体ソース As₄ と Sb₄ を用いた MBE の InAsSb 成長では、Sb 組成は Sb ビーム強度に敏感であるが、As ビーム強度依存性は弱いという結果が報告されている⁴⁰⁾。本研究での固体ソース In、Sb と熱クラッキングした TDMAAs を用いた成長でも、同様であり、成長の特徴として、Sb が優先的に結晶に取り込まれると理解される。このことは X 線回折測定からもわかった。Sb が少し過剰になると、InSb の回折ピークしか観測されない。In フラックスを固定しながら、Sb フラックスと TDMAAs 流量を交互に下げていくと、Sb フラックス 1.3×10^{-7} Torr、TDMAAs 流量 0.07 SCCM、成長温度 280 °C という条件で、InAs(100) 基板上に As 組成が 0.05 の InAsSb が得られた(図 3-22 (a))。各成長条件を下表にまとめる。組成は、X 線回折測定を行い、ベカード則を仮定して得られたものである。

As 組成	成長温度 (°C)	In フラックス (Torr)	Sb フラックス (Torr)	TDMAAs (SCCM)
0	280	4.0×10^{-8}	4.5×10^{-7}	0
0.05	280	4.0×10^{-8}	1.3×10^{-7}	0.05
0.15	280	4.0×10^{-8}	7.0×10^{-8}	0.05
0.80	280	4.0×10^{-8}	3.0×10^{-8}	0.06

表 3-2 InAs 基板上における InAsSb の成長条件

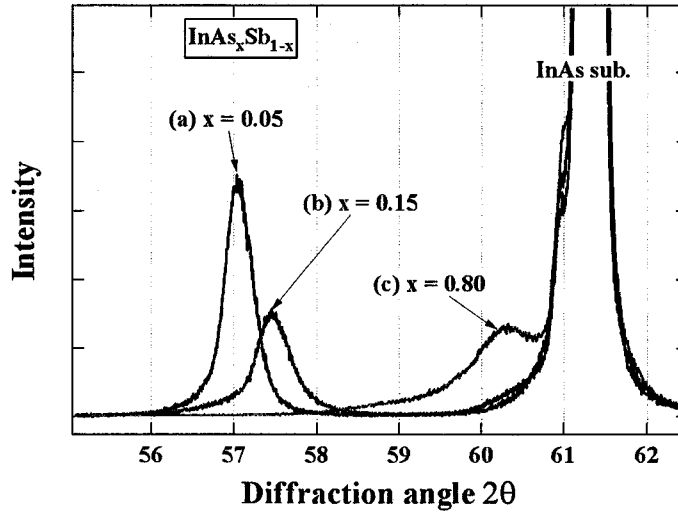


図 3-22 InAsSb の X 線回折ロッキングカーブ

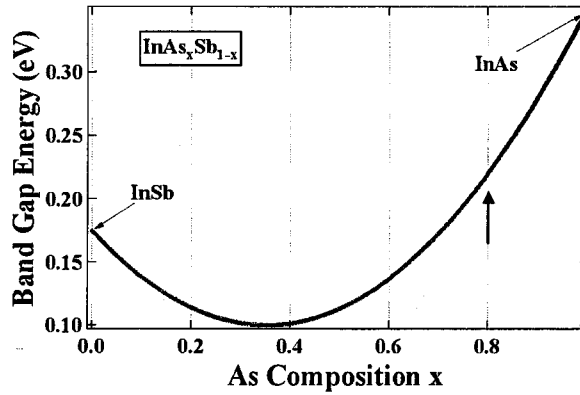


図 3-23 InAsSb バンドギャップエネルギーの組成依存性

一般に、InAsSb の組成とバンドギャップエネルギーの関係は次の経験式で表わされる⁴¹⁾。

$$E_g(x, T) = 0.41 - \frac{3.4 \times 10^{-4} T^2}{210 + T} - 0.876x + 0.70x^2 + 3.4 \times 10^{-4} xT(1-x) \quad (3-13)$$

図 3-23 に式(3-13)を用いて計算した $T = 300 \text{ K}$ における E_g と As 組成の関係を示す。As 組成を小さく取ると、InAsSb のバンドギャップが小さくなる。図 3-5 (b) のバンド構造図から、むしろバンドギャップの大きい InMnAs の方が電子とホールをよく分離できる。しかし、InSb(格子定数 $6.47937 \text{ \AA}$) 上に InAs(格子定数 $6.09593 \text{ \AA}$) を成長すると、格子定数の違いで 2 エピ層間に大きな歪みがかかる。Sb なしの InMnAs/InSb ヘテロ構造よりも、Sb を少し入れ、歪みが少し緩和できる InMnAsSb/InSb ヘテロ構造のほうがよいことがわかる。そこで、As 組成が 0.8 の InMnAsSb を採用した。また、第一原理計算では、InMnSb のキ

キュリー温度が InMnAs より約 10 K 高いことから、InMnAsSb は少し高いキュリー温度を示す可能性がある。

3-7-2 InMnAsSb の結晶成長

Mn が InAsSb に取り込まれるかどうかを X 線回折測定で調べた。InAs 基板上に Mn 組成 0.06 と 0.08 の InMnAsSb を作製した(図 3-24)。Mn を増やすことによって、回折ピークが高角度側へシフトし、バンド幅がブロードになる。回折ピークの半値幅が大きい Mn 組成 0.08 の試料において、相分離による二つのピークが見られた。Mn 組成 0.06 の試料は結晶性がよく、回折ピークのシフトから、InMnAs と同様に、InAsSb に Mn を入れると格子定数が小さくなることがわかった。このような評価から、InMnAsSb 結晶が得られることがわかった。

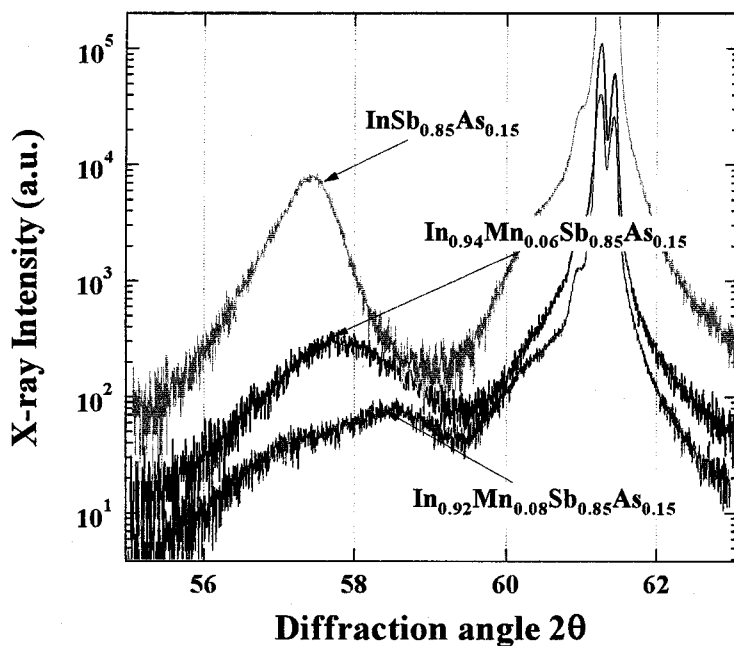


図 3-24 各 Mn 組成の InMnAsSb の X 線回折ロッキングカーブ

3-7-3 InMnAsSb/InSb ヘテロ構造の作製法と作製条件

InMnAsSb/InSb ヘテロ構造は図 3-25 のような作製法と成長条件で作製した。InAs 基板上に InSb 約 200 nm を積み、その上に、280 °C と 250 °C 二つの温度で 30nm の $\text{In}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{As}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$ を成長した。

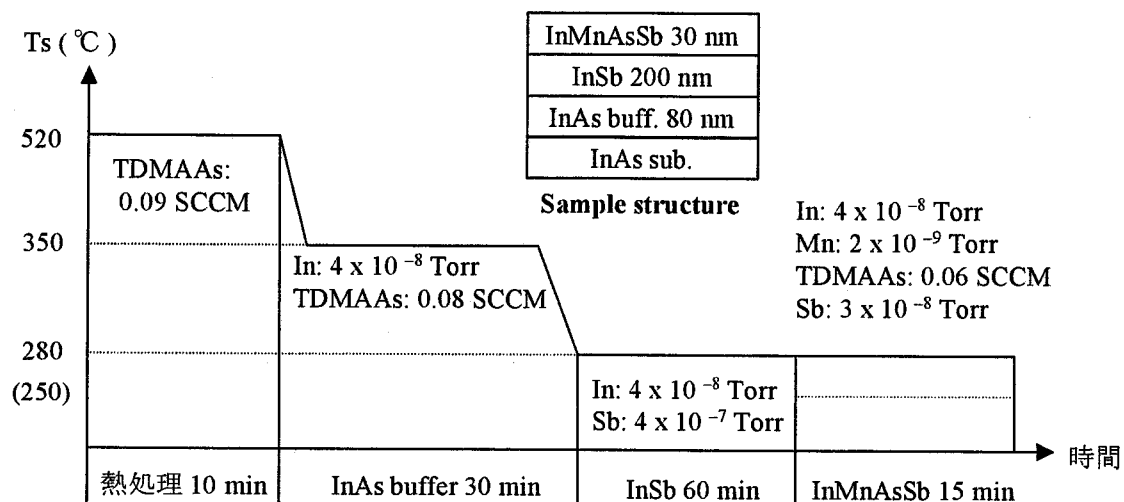


図 3-25 InMnAsSb/InSb ヘテロ構造の試料成長温度と成長条件

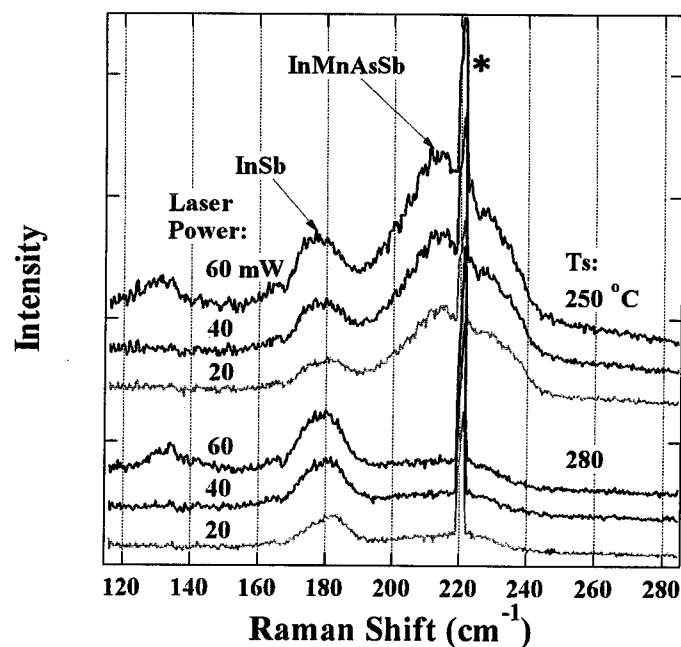


図 3-26 InMnAsSb のラマン散乱スペクトル

3-7-4 InMnAsSb/InSb の評価

前節で述べた成長条件で作製した $\text{In}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{As}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}/\text{InSb}$ に対して、ラマン散乱測定を行った。(図 3-26)。成長温度 280 °C と 250 °C の試料に対して、励起光パワー依存性を調べた。InSb と InMnAsSb のピーク周波数は励起光パワー依存性を示さないことがわかった。励起光パワー 60 mW のスペクトルにおいて、 130 cm^{-1} 付近では一つのピークが突然現れたが、これはレーザー光によるアニール効果によるものである³⁶⁾。レーザーの熱で試料の

表面で化学反応が起こり、InMnAsSb と異なった結晶が生成された。ここでは、どのような物質かは断定できない。低温成長の DMS は高温に弱いことがわかる。InSb の LO と TO フォノンモードがそれぞれ、 180 cm^{-1} と 165 cm^{-1} に現れる。InMnAsSb の LO と TO フォノンモードは、ほぼくっ付いた状態で観察された。250 °C で成長した InMnAsSb のフォノンピークが強いことから、低温の方が結晶性の良いものが得られていることがわかった。理由としては、高温成長では MnAs 或いは MnSb の結晶粒が形成されやすくなり、結晶欠陥が多くなるためと考えられる。しかし、あまり低温であると、結晶品質は劣化する。適当な温度が存在することがわかる。

InMnAsSb は InMnAs のような LOPC モードが観察されないため、試料の電気伝導タイプやキャリア濃度が知ることができなかった。本研究では、ホール測定を用いてそれらを調べた。

ホール測定用の試料は半絶縁性 GaAs(100)を用いて作製した。GaAs バッファ層は 0.1 SCCM の TEGa と TDMAAs、成長温度 580 °C という条件で約 30 min(厚さ: 100 nm)成長した。その上に、InAs バッファ層を約 30 nm を積んでから、InMnAsSb を 280 °C と 250 °C で約 120 nm 成長した。

Van der Pauw 法測定から、77 K では、250 °C と 280 °C で成長した InMnAsSb は p-type で、異常ホール効果を見れば、ホール濃度がそれぞれ $1.3 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ と $7.4 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ であることがわかった。このホール濃度では光誘起磁性を引き起こすことが期待できる。

3-8 InMnAsSb/InSb ヘテロ構造の光誘起強磁性

3-7-3 節で述べた条件で作製したの二つの試料に対して光照射磁化測定を行った(図 3-27)。この実験ではハロゲンランプを光源として使用し、光カットフィルターを通すことで約 2 μm 以上の中赤外光を試料面に垂直に照射した。そのとき 300 G の磁場も垂直にかけた。成長温度 280 °C の試料では、光照射後の磁化が大きくなったものの、強磁性転移温度があまり高くなっていない。前節のラマン散乱評価から、この試料に MnAs 或いは MnSb 結晶粒が入っている可能性が十分あることから、キュリー温度が成長温度 250 °C の試料よりやや高く、約 50 K である。

一方、結晶性のよい成長温度 250 °C の試料において、中赤外光の照射により、60 K 以下では磁化は約 4 倍に増大し、キュリー温度は 40 K で InMnAs より約 20 K 高い。しかも、照射後の強磁性転移温度が約 60 K であることがわかった。

280 °C で成長した InAsSb/InSb 試料に対しても同様な実験を行ったが、中赤外光照射による磁化増大や強磁性転移温度の変化が見られなかった。InMnAsSb/InSb ヘテロ構造における光誘起磁性は、以上の実験からホールを介した Mn スピン同士の p-d 交換相互作用によるものであることが確認された。

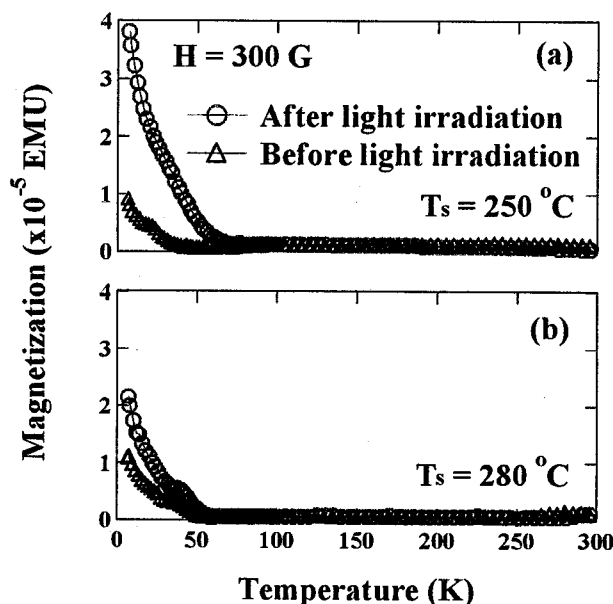


図 3-27 InMnAsSb/InSb ヘテロ構造の光誘起強磁性

3-9 まとめ

バンドエンジニアリングにより光誘起磁性を示す。新しいヘテロ構造(InMnAs/InAs 多重ヘテロ構造と InMnAsSb/InSb 単一ヘテロ構造)を設計した。MOMBE 法を用いてそれらを作製し、物性評価から成長条件を明らかにし、予想した結果が得られた。

希薄磁性半導体の光誘起磁性は p-d 交換相互作用によるもので、希薄磁性半導体に十分なホールを閉じ込めれば、その交換相互作用が起これと考えられる。InMnAs/GaSb ヘテロ構造では、InMnAs の光照射後の強磁性転移温度が低く、しかも、より長波長($> 2 \mu\text{m}$)の光照射に対しては、強磁性が誘起できない。本研究では、この点を改良するために二つの構造、InMnAs/InAs 多重ヘテロ構造と InMnAsSb/InSb 単一ヘテロ構造を提案した。上の光誘起磁性のモデルに基づいて、新しい希薄磁性半導体 InMnAsSb のキュリー温度は InMnAs より高く、より高い強磁性転移温度とより長波長で光誘起磁性を示すという予測を立てた。

固体ソース In、Mn、Sb と熱クラッキングした有機金属ソース TDMAAs を用いて結晶成長を行い、RHEED パターン観察、AFM 観察、X 線回折、磁化測定、時間分解反射率、ラマン散乱やホール測定などから、InMnAs と InMnAsSb などのエピ膜が得られたと同時に、それらの物性も明らかとされた。特にラマン散乱測定による電気的性質の評価では、LO フォノンとプラズモンの結合モードが初めて観察され、p-type の InMnAs であることが分かった。時間分解反射率測定からは InMnAs のキャリア寿命(100 – 270 fs)もわかった。この結果から InMnAs が THz 電磁波放射材料として使えることが示唆された。

第3章 希薄磁性半導体 InMnAs と InMnAsSb

物性評価により、InMnAs/InAs 多重ヘテロ構造と InMnAsSb/InSb 単一ヘテロ構造が得られたことがわかった。この試料に対して光誘起磁性を確認するための光照射磁化測定を行った。InMnAs/InAs 多重ヘテロ構造において、より高い光誘起強磁性転移温度(70 K)が確認できた。InMnAsSb/InSb 単一ヘテロ構造においては長波長($> 2 \mu\text{m}$)の赤外光(中赤外光)の照射により、光誘起磁性(光誘起強磁性転移温度: 60 K)が初めて確認できた。同時に、InMnAsSb のキュリー温度が約 40 K で、InMnAs より高いことがわかった。

本研究でバンドエンジニアリングに基づき提案した InMnAs/InAs 多重ヘテロ構造と InMnAsSb/InSb 単一ヘテロ構造を作製し、より良い特性を持つことを実験的に明らかにした。

参考文献

- 1) J. K. Furdyna and J. Kossut, Semiconductor and Semimetals, vol. 25, Diluted Magnetic Semiconductors, Chap. 3 Magnetic Properties, Macroscopic Studies, Academic Press, Boston (1986)
- 2) H. Akai, Phys. Rev. Lett. 81, (1998) 3002
- 3) S. von Molnar, H. Munekata, H. Ohno and L. L. Chang, J. Magnetism and Magnetic Materials, 93, (1991) 356
- 4) H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar and L. L. Chang, Phys. Rev. Lett., 68, (1992) 2664
- 5) H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, Armin Segmuller, L.L. Chang and L. Esaki, Pys. Rev. Lett., 63, (1989) 1849
- 6) H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Kasumoto and Y. Iye, Appl. Phys. Lett., 69, (1996) 363
- 7) A. Van Esch, L. Van Bockstal, J. De Boeck, G. Verbanck, A. S. Van Steenberghe, P. J. Wellman, B. Grietens, R. Bogaerts, F. Herlach and G. Borghs, Phys. Rev. B 56 (1997) 13 103
- 8) H. Ohno, F. Matsukura, A. Shen, Y. Suugawara, n. Akiba and T. Kuroiwa, Physica E, 2, (1998) 904
- 9) X.F. Liu, H. Asahi, K. Inoue, D. Marx, K. Asami, K. Miki and S. Gonda, Appl. Phys. Lett. 65(1994) 1027
- 10) T. Hayashi, M. Tanaka, T. Nishinaga, H. Shimada, H. Tsuchiya and Y. Otuka, J. Crystal Growth, 175/176, (1997) 1063
- 11) C. E. C. Wood and B. A. Joyce, J. Appl. Phys., 49, (1978) 4853
- 12) P. J. Wellmann, J. M. Garcia, J. L. Feng, and P. M. Petroff, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 2532
- 13) A. C. Warren, J. M. Woodall, J. L. Freeouf, D. Grischkowsky, D. T. McInturff, M. R. Melloch and N. Otsuka, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1331
- 14) M. Kaminska, Z. Liliental – Weber, E. R. Weber, T. George, J. B. Kortright, F. W. Smith, B-Y. Tsaur and A. R. Calawa, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1881
- 15) N. Atique, E. S. Harmon, J. C. P. Chang, J. M. Woodall, M. R. Melloch and N. Otsuka, J. Appl. Phys. 77 (1995) 1471
- 16) R. E. Viturro, M. R. Melloch and J. M. Woodall, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 3007
- 17) A. C. Warren, N. Katzenellenbogen, D. Grischkowsky, J. M. Woodall, M. R. Melloch and N. Otuska, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 1512

- 18) N. Katzenellenbogen and D. Grischkowsky, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 222
- 19) H. L. Fraghito, J. Y. Bigot, P. C. Cheung and P. R. Smith, Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 284
- 20) F. Cerdeira, C. J. Bachenaue, F. H. Pollak and M. Cardona, Phys. Rev B 5 (1972) 580
- 21) J. S. Blakemore, J. Appl. Phys. 53 (1982) R123
- 22) M. Calamiotou, Y. S. rapits, E. Anastassakis, M. Lagadas and Z. Hatzopoulos, Solid State Commun. 87 (1993) 563
- 23) R. S. Berg, N. Mavalvala, T. Steinberg and F. W. Smith, J. Electron. Mater. 19 (1990) 1323
- 24) A. Giordana, O. J. Glembocki, E. R. Glaser, D. K. Gaskill, C. S. Kyono, M. E. Twigg, M. Fatemi, B. Tadayon and S. Tadayon, J. Electron. Mater. 22 (1993) 1391
- 25) G. Abstreiter, E. Bauser, A. Fischer and K. Ploog, Appl. Phys., 16 (1978) 345
- 26) U. Nowak, W. Richer and G. Sachs, Phys. Stat. Sol., B108 (1981) 131
- 27) K. Murase, S. Katayama, H. Kawamura and Y. Ando, Prog. Theor. Phys., 57 (1975) 115
- 28) T. Yuasa and M. Ishii, Phys. Rew B, 35 (1987) 3962
- 29) A. Mooradian and A. L. McWhorter, Phys. Rev. Lett., 19 (1967) 849
- 30) R. Fukasawa, S. Katayama, A. Hasegawa and K. Ohta, J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 3632
- 31) A. Mooradian, in Laser Handbook, edited by F. T. Arecchi and E. O. Schultz-Dubois (Elsevier, New York, 1972)
- 32) N. D. Mermin, Phys. Rev. B 1 (1970) 2362
- 33) Y. B. Li, V. Tsoukala, R. A. Stradling, R. L. Williams, S. J. Chung, I. Kamiya, and A. G. Norman, Semicond. Sci. Technol. 8 (1993) 2205-2209
- 34) Y. B. Li, R. A. Stradling, L. Artus, S. J. Webb, R. Cusco, S. J. Chung and A. G. Norman, Semicond. Sci. Technol. 11 (1996) 1137-1145
- 35) F. Frost, G. Lippold, A. Schindler and F. Bigl, J. Appl. Phys, 85 12 (1999)
- 36) 河東田 隆: レーザーラマン分光法による半導体の評価、東京大学出版会、(1988) p 73
- 37) D. Olego and M. Cardona, Phys. Rev. B 24 12 (1981) 7217
- 38) S. Gupta, M. Y. Frankel, J. A. Valdmanis, J. F. Whitaker and G. A. Mourou, Appl. Phys.Lett. 59 (1991) 3276
- 39) X. C. Zhang, Y. Jin, L. E. Kingsley, and M. Weiner, Appl. Phys. Lett., 62, 2477 (1993)
- 40) 朝日 一: エピタキシャル成長技術実用データ集、サイエンスフォーラム、(1987) 冷水 佐寿編集 p 104
- 41) H. H. Wieder and A. R. Clawson, Thin Solid Films 15, (1973) 217

第4章 Mn 原子を含む InAs 量子構造

4-1 はじめに

磁性スピンを含む量子ドット構造には強い p-d 軌道混成によってキャリアの有効電荷とスピン状態が大きく変化する特徴がある。理論予想では、量子サイズを制御することで、電荷とスピンをそれぞれ制御することが可能である。しかし、実際の作製には大きな困難が存在する。これまで報告されている III-V 族半導体の磁性スピンを含む量子ドットでは発光しないため、光デバイスの材料としての期待が小さかった。この章では、不均質核生成による Mn 原子を含む InAs 量子構造の作製法を検討し、有機金属の特有な性質を利用することで、スピンを含む量子構造の作製に成功した。本章の最初に、有機金属の分解促進効果とエッチング効果を述べ、Mn 原子を含む InAs 量子ドット構造の作製法と作製条件を明らかにする。更に、この量子ドット構造の Mn 含有量とサイズの制御法を説明し、磁気特性と光学特性を明らかにする。本章の後半では、Mn 原子を含むディスク状の量子ドットの作製法、光学特性と重要な磁気光学特性を明らかにする。

4-2 量子サイズ効果による p-d 軌道混成

前章の 3-3 節では、希薄磁性半導体(diluted magnetic semiconductor, DMS)に広がった伝導性電子とホールがスピンを持つ磁性原子の間に入ると、sp-d 間接交換相互作用が働く。しかし、磁性スピンの数が極めて少なく、極端には 1 個しかない場合、理論的にはスピンとキャリアの間で、どのようなことが起こるのか、また、どのようなことが期待できるのかを以下で説明する。

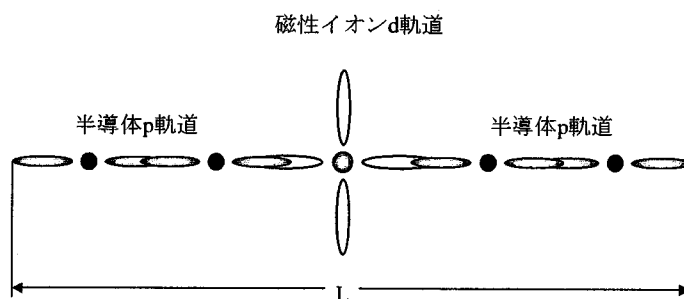


図 4-1 p-d 軌道混成の量子サイズ(L)依存性

第 1 章で述べたように、量子構造(量子箱)は、キャリアが強く閉じ込められるため、独特な物性を示すと期待される。スピンを持つ磁性原子を量子箱にいれると、キャリアの sp^3

混成軌道と磁性原子の局在した d 軌道とが強く混合する。これらの混合を p-d 軌道混成という¹⁾⁻⁵⁾。p-d 軌道混成の強さは量子サイズ L に依存する(図 4-1)。

p-d 軌道混成によって、電子の波動関数が磁性原子位置に広がり、磁性原子位置で電子数が 1 割くらい増加し、残った電子やホールは伝導帯と価電子帯に広がる(図 4-2)。量子サイズ L が小さくなり、p-d 軌道混成が強くなると、電子やホールの波動関数が更に磁性原子位置に広がる。例えば、1 個の量子ドットに 1 個の電子とホールが存在すると、存在する磁性原子は電子の電荷を減らすことになる。つまり、p-d 軌道混成によって、有効電荷が変わり、量子サイズを制御することで、電荷を制御できる。

d 軌道の対称性によるエネルギー分裂である結晶場分裂(Δ_{CF})と交換相互作用によって生じるアップスピンとダウンスピン状態のエネルギー差である交換分裂(Δ_{ex})はスピンの状態を決める。 $\Delta_{CF} > \Delta_{ex}$ の場合、スピン状態が低い。 $\Delta_{CF} < \Delta_{ex}$ の場合には、スピン状態が高い(図 4-3)。p-d 軌道混成によって、この二つの分裂の大きさを変えることができる。量子サイズ効果によって、スピン状態も制御できる。

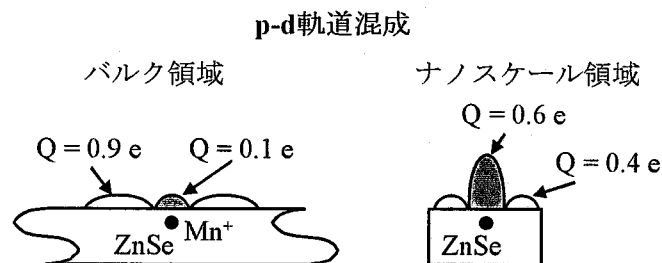


図 4-2 p-d 軌道混成による電荷制御

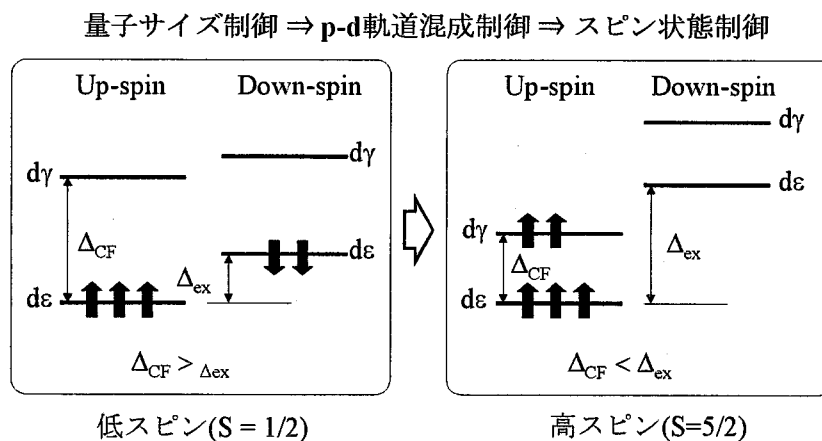


図 4-3 p-d 軌道混成によるスピン制御

このように、理論的には、量子サイズ効果によって、電荷とスピンを制御できる。応用上では、光スピンメモリなどが考えられる。

4-3 Mn原子を含むInAs ドット

本研究では、Mn原子を含むInAs量子構造を不均質核生成という方法で作製した。金属Mnソースを用いて、あらかじめMn原子をGaAs(100)基板上に蒸着し、III族有機金属化合物TMInとV族有機金属化合物TDMAAsの供給によってMn原子を含むInAsドットが得られる可能性が十分あると考えた。その模式図を図4-4に示す。この量子ドット構造を実現するためには、有機金属ソースの分解促進効果とエッチング効果が不可欠である。次節では、有機金属ソースのこの二つの特徴を説明する。

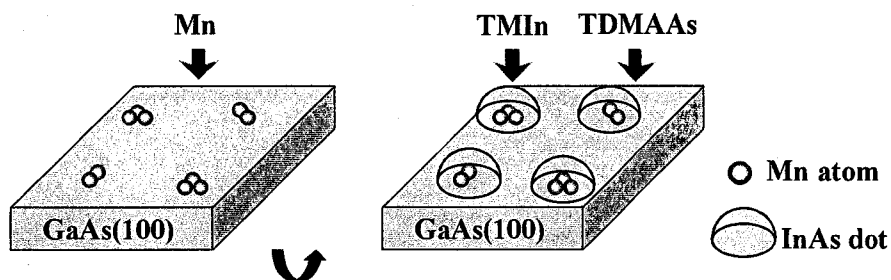


図 4-4 Mn原子を含んだInAsドットの形成

4-4 有機金属ソース

4-4-1 有機金属の分解

MOMBE法による成長は図4-5に示すように入射MO（有機金属化合物）分子が基板表面上で表面化学反応が起こり進行する。すなわちMO分子は加熱された基板の熱エネルギーによって、次々とアルキル基を切り離し、金属原子を析出して結晶に取り込まれる。従って、成長速度は基板温度および基板表面の物理的あるいは化学的な状態に依存する。

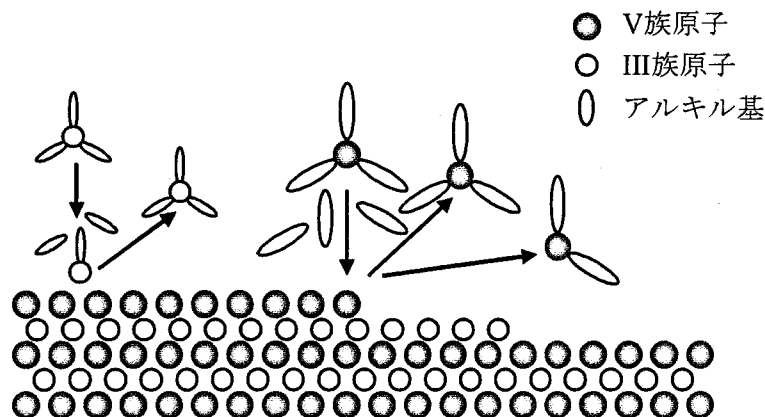


図 4-5 有機金属原料の基板表面での分解の様子

このように、基板表面上で原料が分解され成長するため、MBE とは異なる効果が MOMBE では見られる。例えば、III 族 MO 原料は基板表面の原子ステップにより、分解が促進される効果がある(分解促進効果)。また V 族 MO 原料を単独で供給することにより、基板を layer by layer でエッチングすることができる(エッチング効果)⁶⁾⁻⁸⁾。

これらの MOMBE 法の特徴を利用することで、希薄磁性半導体量子構造の作製が可能になる。本研究では、まず、Mn を含んだ InAs ドットの形成過程を調べた。

以下に MOMBE の独特な成長効果である、分解促進効果、エッチング効果について、詳しく説明する。

4-4-2 分解促進効果

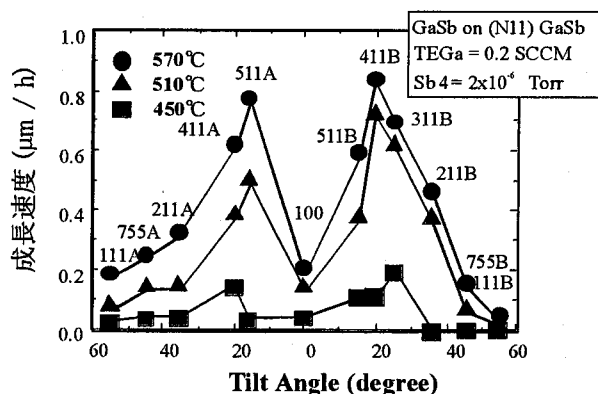


図 4-6 分解促進効果による GaSb の成長速度の面方位依存性

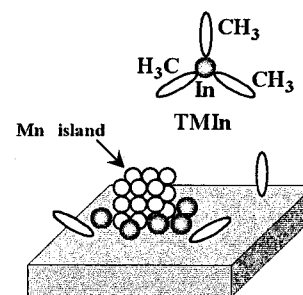


図 4-7 TMIn の分解促進効果

MOMBE 法においては MO 原料の分解は基板表面で起こるため、基板面方位において成長速度に大きな差が出る。図 4-6 に III 族ソースとして TEGa (triethylgalium)、V 族ソースとして固体 Sb を用いた GaSb の MOMBE 成長における GaSb 成長速度の基板面方位依存性を示す。このように面方位が(100)面に比べ(N11)に近い方が成長速度は大きい。この成長速度の基板面方位依存性は結晶の表面構造から説明される。(311)基板の表面構造は、(100)テラス面と(111)ファセット面が一对一の割合で構成されており、両者の境界に原子ステップが存在する。一方、(100)面は、III 族面と V 族面との繰り返しによって構成され理想的には原子ステップが存在しない平坦な面である。また(111)面も (100)面と同様に単一の面で構成されており平坦である。(311)面で原子ステップ密度は最大となり、(100)面と(111)面で最小となる。このことより成長速度と表面ステップ密度は対応していることが分かる。これは、TEGa からアルキル基が 1 つ取れた MO 分子種 DEGa(diethylgalium)の分解過程において、表面ステップが化学的に活性なサイトとして作用し、(311)面上では平坦な(100)

面、(111)面に比べ DEGa を含む Ga 種の分解がより促進され、成長速度が増加したと定性的に考えられる。なお、最も速い成長速度が(311)面から(411)、(511)面へシフトしている理由として、(311)面に比べ(411)、(511)面の方が表面構造の点からより安定なためと考えられている。

Mn 原子を蒸着すると、Mn 原子が Mn 島を形成する。III 族の TMIn は、分解促進効果より、平坦な面よりもステップのある Mn 島の所で分解されやすい(図 4-7)。

4-4-3 エッチング効果

微細構造に限らず多くの半導体デバイスの作製においてはエッチングと再成長プロセスが利用されている。ここで重要となる点はエッチング後の再成長前における表面の清浄さである。例えば、エッチング後の大気曝露による界面の不純物汚染は、直ちにデバイス特性を劣化させる原因となる。このため試料を一度も大気に曝さずに、真空中での一貫したプロセスが望まれる。このような目的に対して V 族有機金属原料を単独で供給することにより基板をエッチングすることができるが見出されている。

TDMAAs は V 族有機金属化合物 BDMAAsCl (bisdimethylaminoarsenicchloride) と同じエッチング効果を持つが、BDMAAsCl より弱いため、本研究では、TDMAAs よりも、BDMAAsCl のエッチング効果を利用した。BDMAAsCl を用いた GaAs に対する成長、エッチング効果を図 4-8 に示す。III 族の供給量が少ないとエッチングが行われている。つまり BDMAAsCl を単独で供給すれば、エッチングソースとして有効に用いることが可能である。

また、エッチングの基板面方位依存性も調べられており、(N11)はエッチングされにくい(100)はエッチングされやすいことがわかっている。

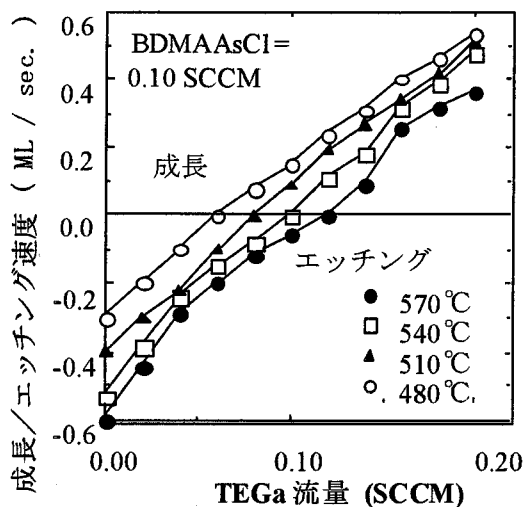


図 4-8 BDMAAsCl のエッチング効果

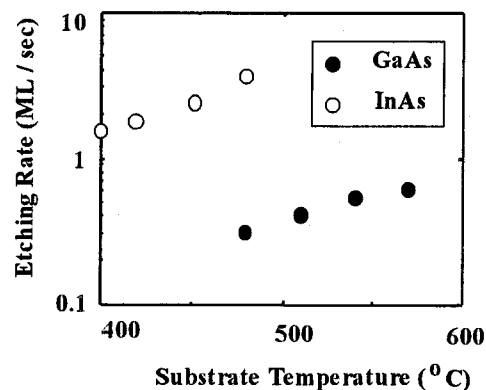


図 4-9 BDMAAsCl による GaAs, InAs のエッチングレート

BDMAAsCl の GaAs、InAs 基板に対するエッチングレートの変化を図 4-9 に示す。GaAs と InAs におけるエッチングレートの相違が示されている。GaAs に対して InAs の方がエッチングレートは高いことがわかる。特に、低温側ではほとんど GaAs はエッチングされないのに対して、InAs は十分なエッチングレートを持ち、一桁も違いがある。この違いは I 結合エネルギーの差によるものと思われる。この性質を利用すれば、GaAs のエッチングはほとんど無視できるため、InAs のみをエッチングすることができる。

4-5 Mn 原子を含んだ InAs 量子ドット

4-5-1 成長手順と成長条件

Mn を成長核とする InAs 量子ドット構造の作製手順と各段階の成長条件を図 4-10 に示す。

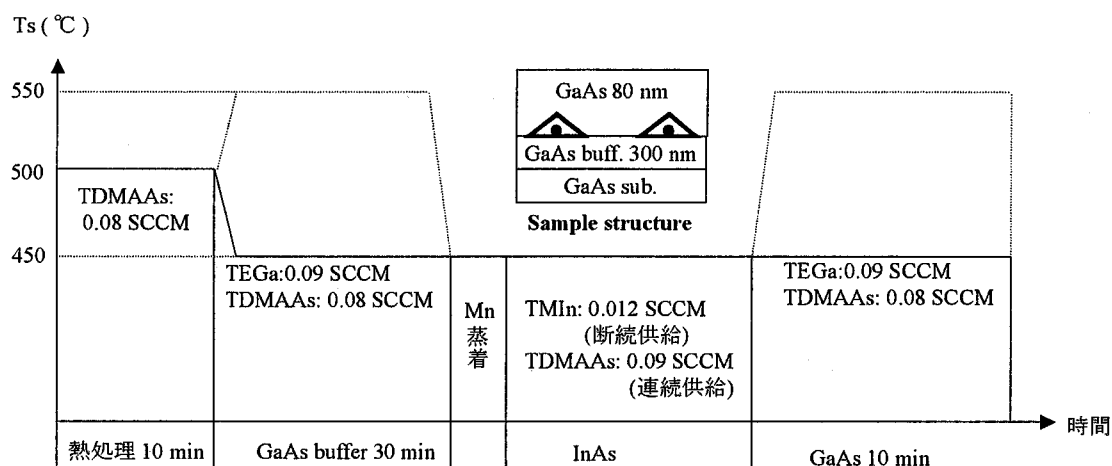


図 4-10 Mn を含む InAs ドットの作製手順と成長条件

[1] 熱クリーニング

GaAs は 400 °C 以上では、Ga 原子と As 原子との結合が弱くなるため、As が脱離する。それを抑えるには、400 °C から As を供給しながら温度を上げる必要がある。TDMAAs の供給を 0.08 SCCM にした。

成長室に移された直後の基板は、表面が酸化膜で覆われ、そのまま成長させることが不可能であり、熱クリーニングが必要である。通常では、GaAs 基板上の酸化膜除去のためには 550 °C 以上で熱クリーニングをする必要であるが、エッチング効果がある TDMAAs を用いた場合、約 500 °C で 10 min の熱クリーニングで酸化膜が取れる。その間、RHEED パターンが酸化膜のアモルファスに対応するパターンから、GaAs の (2x4) のストリークパターンに変化する。このような熱処理後の GaAs 基板上には結晶成長が可能となる。

[2] GaAs バッファ層と Mn を含んだ InAs ドット

熱処理後の GaAs(100)基板温度を 450 °C 或いは 550 °C とし、流量がそれぞれ 0.08 SCCM、0.09 SCCM の TEGa と TDMAAs を供給し、GaAs バッファ層を 300 nm 成長させた。

次に、基板温度を 420–480 °C で、チャンバー内の As 雰囲気を排除する目的で TDMAAs の供給を停止し、10 秒放置した後、Mn セルのシャッターを開け、蒸着を行った。なお、Mn のフラックスは 1×10^{-9} Torr、供給時間は 1–30 s とした。その後 TDMAAs を先に連続供給してから、TMIn を供給 1 s、供給中断 9 s を 1 サイクルとして、RHEED を観察しながら InAs を成長させた。RHEED のストリークパターンからファセットパターンに変わる時点で TMIn の供給を中断する。AFM 観察用の試料はそのまま、温度を下げ、試料を取り出す。

[3] PL 用サンプル

PL 測定用の試料は、更に GaAs のキャップ層を成長する必要がある。それは、InAs ドットがバンドギャップの大きい GaAs には含まれると、レーザー光で励起生成された電子とホールがドットに拡散し、ドット内で再結合し、発光するためである。

PL 用サンプルはドット成長後に基板温度は変えずに TDMAAs と TEGa の流量をそれぞれ 0.08、0.09 SCCM とし、GaAs キャップ層を 30 s 間(厚さ: 3 nm)成長させ、その後、基板温度を GaAs の成長温度(450 °C 或いは 550 °C)に設定して、80 nm 成長させた。

4-5-2 Mn 原子を含む InAs ドットの形成

形成された Mn 原子を含む InAs ドットを AFM、MFM で確認した。

[1] Mn の蒸着

図 4-11 (a)に示すのは Mn を供給せずに得られた通常の S-K(Stranski-Krastanov)モード成長による InAs ドットの AFM 像である。Mn を先に蒸着した場合、S-K モード成長の InAs ドットより大きいサイズのドットが形成されることを AFM で確認できる (図 4-11 (b))。大きいサイズのドットの直径が 60 nm、高さが 8 nm、その密度は $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ である。大きいサイズのドット密度はあらかじめ蒸着されてできた Mn 島の密度とほぼ同じである。そのほかに、S-K モード成長の Mn 原子を含まれていない小さいサイズの InAs ドットも形成されている。しかし、(c)に示しているように、4 サイクル目に Mn を蒸着すると、大きいサイズのドットが見られない。これは、あらかじめ Mn を蒸着し、その後 InAs 成長を行う方法のみ、III 族原料の TMIn が分解促進効果により、優先的に Mn 島位置で InAs が成長することを示す。

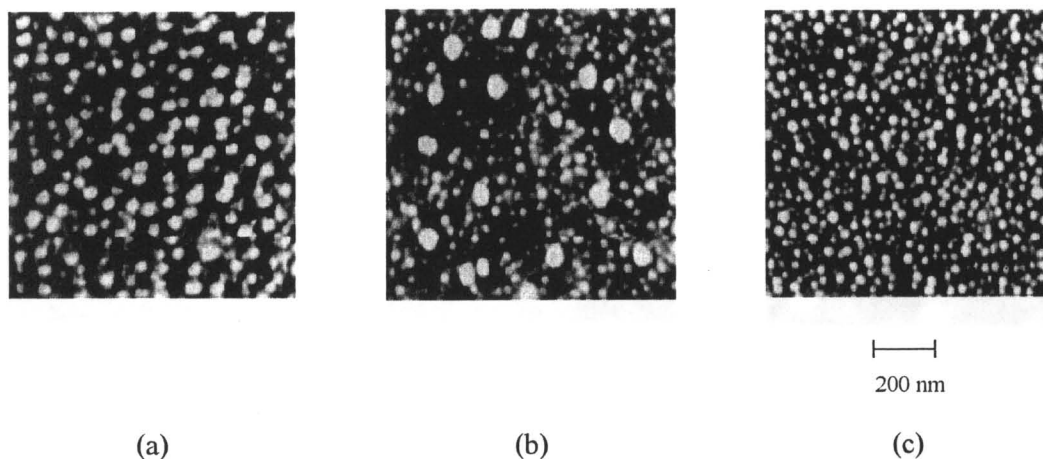


図 4-11 (a)通常の InAs ドットの AFM 像、(b)Mn を先に蒸着させた時の InAs ドットの AFM 像、(c)Mn を 4 サイクル目に供給した時のドットの AFM 像

[2] MFM 観察

ドット内部に磁性を持つことを確認するために、室温で、エッチングを行った Mn 原子を含む InAs ドットに対し磁気顕微鏡(MFM)を用いた観察を行った。Amplitude Mode で観察された Mn 原子を含む InAs ドットの MFM 像を図 4-12 に示す。(a)は表面形状イメージである。ドライブ周波数がそれぞれ 68.06 kHz と 68.30 kHz の MFM 像を図 4-12 (b)と(c)に示す。ただし、共振周波数は 68.18 kHz である。図 4-12 (b)と(c)にドット位置において磁気信号が観察された。しかも、ドライブ周波数を変化させると、ドット位置における磁気イメージが反転している。通常の InAs ドットに対しても同様な測定を行った。図 4-13 に示す。しかし、この場合図 4-12 (b)と(c)のような磁気イメージの反転は見られなかった。

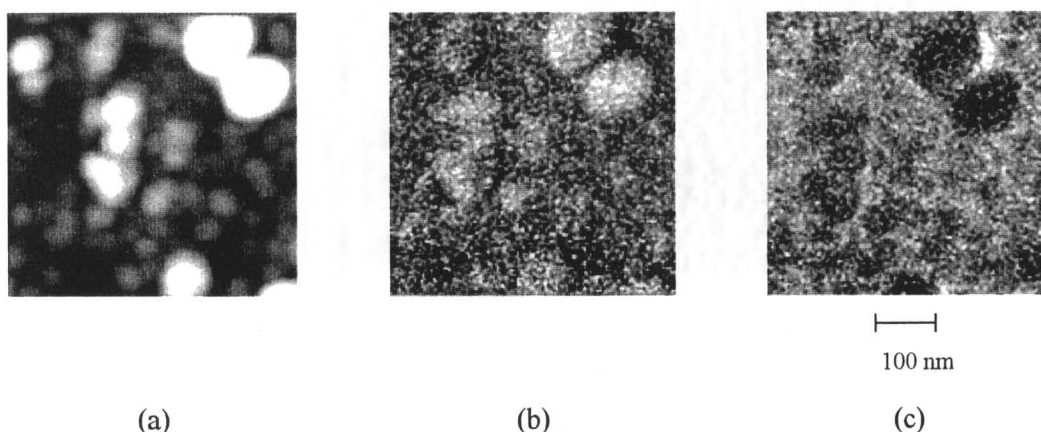


図 4-12 Mn を含む InAs ドットのドライブ周波数の変化による MFM 像(a)表面形状 AFM イメージ像とドライブ周波数(b)68.08 kHz、(c)68.30 kHz の MFM 像

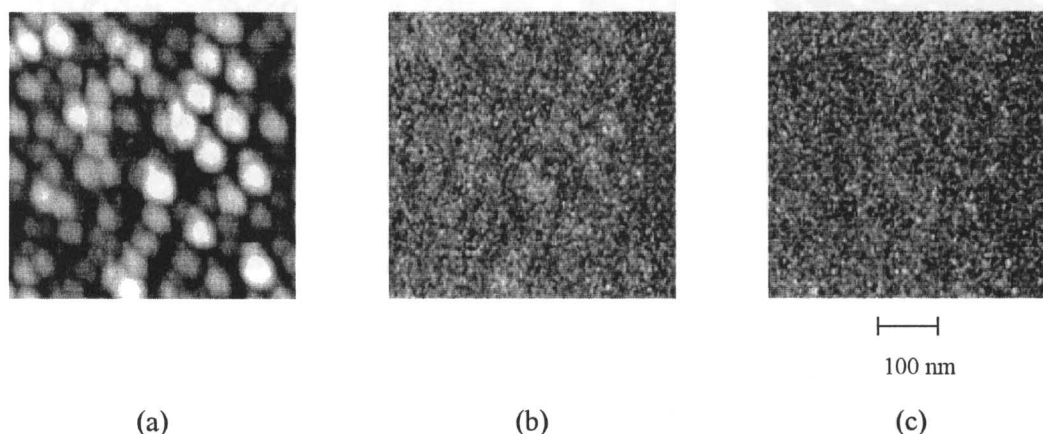


図 4-13 Mn を含まない通常の InAs ドットのドライブ周波数の変化による MFM 像(a)表面形状 AFM イメージ像とドライブ周波数(b)68.08 kHz、(c)68.30 kHz の MFM 像

MFM 観察から、InAs ドット中に Mn 原子が含まれていることが確認できた。室温で磁気信号が検出できることから、室温以上のキュリー点を持つ強磁性体によるものと判断される。つまり、単体の Mn が含まれているのではなく、Mn の化合物が含まれていると考えられる。MFM 観察から、Mn 化合物は MnAs あるいは GaMn であることが推測できる。理由はこの 2 つの化合物は室温以上のキュリー点を持つからである。

[3] BDMAAsCl による S-K モード成長 InAs のエッチング

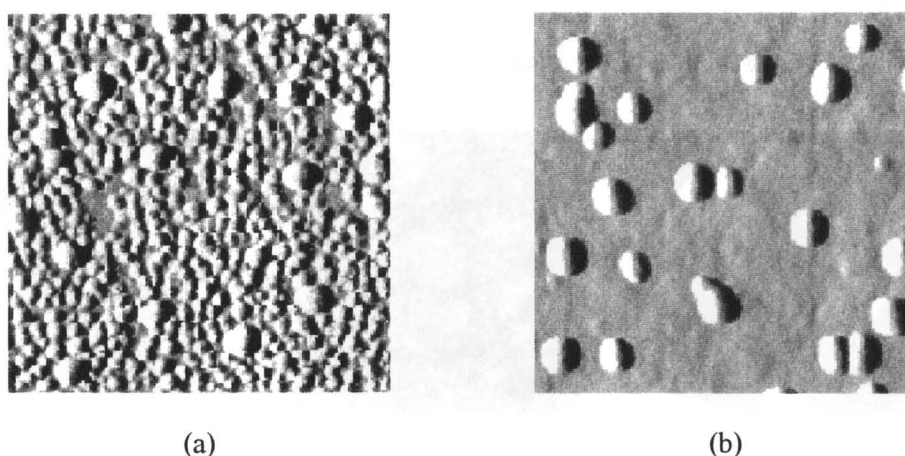


図 4-14 BDMAAsCl による(a)エッチング前と(b)エッチング後の AFM 像

エッチングは、Mn を含む InAs ドットを成長直後、基板温度を 450℃に保持し、BDMAAsCl を 0.02 SCCM で供給し、5 秒間行った。この時 RHEED パターンはファセットからファセットとストリークが混在するようなパターンへと変化した。図 4-14 に Mn 原子を含む InAs

ドットの(a)エッチング前と(b)エッチング後の AFM 像を示す。図 4-14 (b)より、エッチング後は、小さいサイズのドットは消え、大きいサイズのドットのみが残っている。実際に、ドットのエッチング過程を調べる実験では、小さいサイズのドットが先に消え、大きいサイズのドットはあまりサイズ変化せずに残っている。その理由としては、大きいドットは体積が大きいため、エッチングが表面積に対し同じ速度で行われるならば、その影響は小さいドットの方が大きいためである。

以上の観測から、次のことが分かった。Mn が確実に成長核として InAs ドットに取り込まれた。S-K モード成長の InAs ドットも同時に形成されたが、エッチングソース BDMAAsCl を用いて取り除かれた。図 4-15 に Mn 原子を含む InAs ドットの形成模式図を示す。

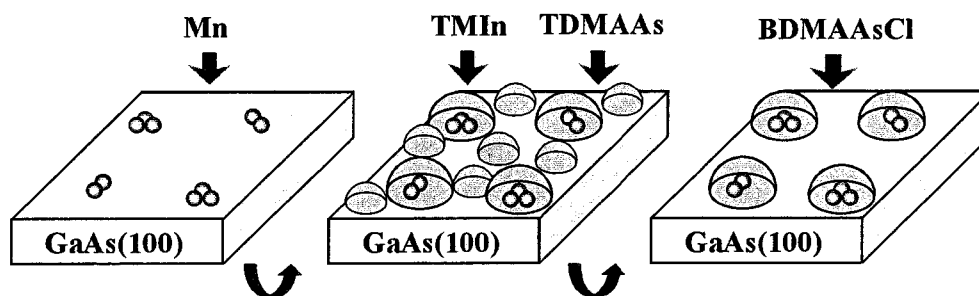


図 4-15 Mn 原子を含む InAs ドットの形成模式図

[4] 2種類のドットの形成

AFM 観察から、小さいサイズの S-K モード成長 InAs ドット^{9), 10)}、と大きいサイズの Mn 原子を含む InAs ドットが観察された。

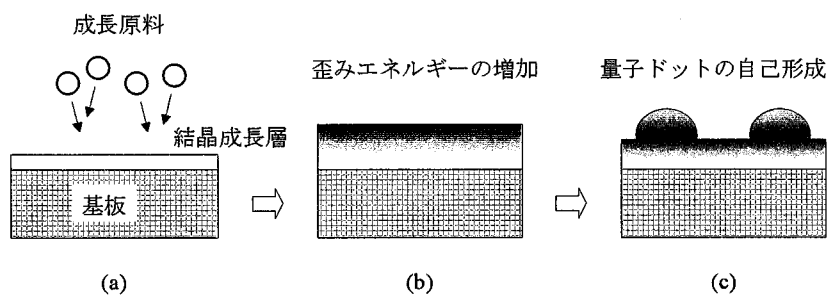


図 4-16 S-K 成長モードによる量子ドットの形成模式図

S-K モード成長 InAs ドットの形成は図 4-16 のような模式図で説明できる¹¹⁾。(a) 成長初期には、2 次元的薄膜が形成される。平坦な面の方が表面エネルギーは低くなる。(b) 成長膜厚が増加しても、ある程度まで、表面平坦性が持続する。ここでは、全歪エネルギーが増加しても、平坦表面で全エネルギーが最小になる。(c) 更に、成長すると、ある臨界

膜厚で島状構造が形成される。この時点で、表面に平坦層(wetting layer)を残し、部分的に3次元構造、つまり、量子ドットが形成される。このようなドットでは基板と成長層の面内では歪エネルギーが低い。そして、ドットの先端部では、歪が緩和されるため、歪エネルギーも低い。

Mn を含む InAs ドットは S-K 成長モードではなく、TMIn がステップのある所で分解しやすい性質によって、優先的に InAs が成長し、S-K モード成長の InAs ドットより大きくなったと考えられる。

4-5-3 Mn 原子を含む InAs ドットの制御

[1] Mn 原子数の制御

図 4-17 に Mn 蒸着時間 10 s と 30 s の Mn を含む InAs ドットの AFM イメージを示す。大きいサイズの Mn を含む InAs ドットと小さいサイズの S-K モード成長 InAs ドットが観察された。AFM 像から求めた Mn 原子を含む InAs ドットの面密度、直径と高さの平均値を表 4-1 に示す。Mn 供給時間を増やすと、大きなドットの面密度は $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 程度で変わらないが、直径は大きくなった。

蒸着された Mn 原子の GaAs 表面における拡散距離は一般的には温度の関数となっており、温度一定で Mn 供給時間或いはフラックスを変えても、面密度が変わらないと考えられる。しかし、Mn の供給時間を増やすと、Mn 同士の衝突機会も増え、くっ付きあって、より大きな Mn 島が形成されることになる。Mn 供給時間を変えることで、ドット中の Mn 原子数を制御できる。

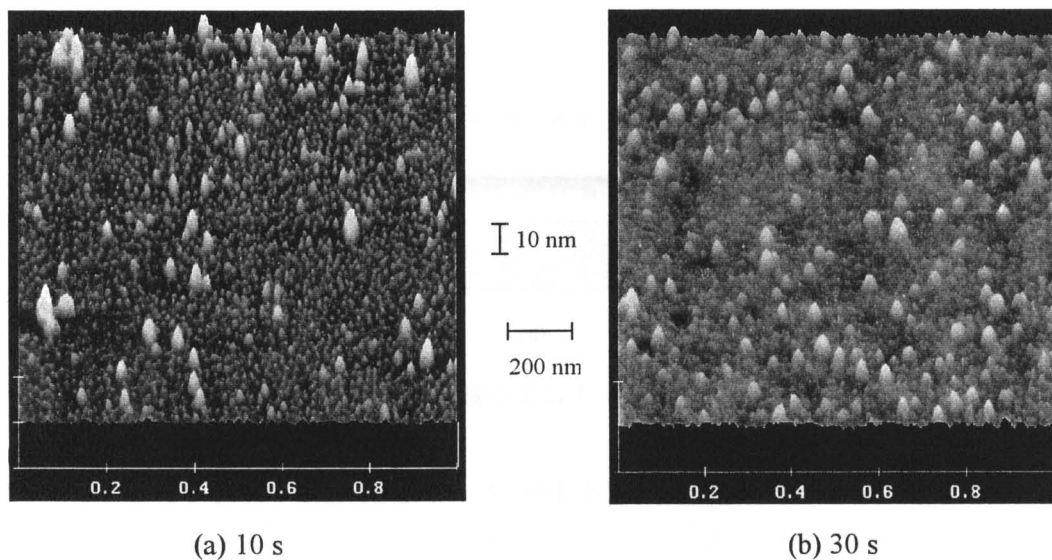


図 4-17 Mn を含んだ InAs ドットの Mn 蒸着時間依存性

第4章 Mn 原子を含む InAs 量子構造

Mn 供給時間 (s)	10	30
面密度 (cm ⁻²)	1.2 x 10 ¹⁰	1.3 x 10 ¹⁰
高さ (nm)	5	5
直径 (nm)	50	60

表 4-1 Mn を含む InAs ドットの各パラメーター

ドット 1 個あたりに、含まれる Mn 原子数を Mn と In のフラックスから概算できる。成長室にあるフラックスモニターが Mn と In をイオン化することによって生じた電流から、それらのフラックスを計測するが、Mn と In のイオン化率によって、多少感度が違う。この計算において、このような感度の違いを無視した。

閃亜鉛鉱構造 InAs の格子定数 a は 6.0584×10^{-10} m であることから、 1 m^3 InAs 結晶中の In 個数は $4/a^3 = 4/(6.0584 \times 10^{-10})^2$ 個となる。

実験から、In Flux = 1×10^{-7} Torr で InAs を成長させる場合、成長速度は約 1.003×10^{-10} m/s である。InAs 成長時に、供給された In がすべて InAs になるとすると、成長速度と In のフラックスから、1 秒あたり 1 m^2 の面積に供給される In の個数を次により求めることができる。

$$\begin{aligned} \text{供給される In の個数 sec/m}^2 &= (\text{InAs 結晶 } 1\text{m}^3 \text{ 中の In の個数}) / (\text{InAs の成長速度}) \\ &= 4/(6.0584 \times 10^{-10})^2 \text{ (m}^3) / 1.003 \times 10^{-10} \text{ (m/s)} = 1.8 \times 10^{14} \text{ /cm}^2 \cdot \text{sec} \end{aligned}$$

Mn も In と同様に供給されると仮定すると、Mn フラックスが 1×10^{-9} Torr の場合 1 秒間に 1 cm^2 あたりに供給される Mn の個数は 1.8×10^{12} 個となる。AFM 観察からドット密度が $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ より、Mn を n 秒供給した場合、ドット 1 個中に含まれる Mn 原子個数は $n \times 100$ 個となる。Mn を 10 秒供給した場合、数百個程度の Mn が 1 個のドットに含まれることになる。

[2] Mn 原子を含む InAs ドットのサイズ制御

更に、基板温度を変え、成長を行った。AFM イメージから測った Mn 原子を含む InAs ドットの各パラメーターを表 4-2 に示す。図 4-18(a)と(b)には基板温度 420°C と 480°C で成長した試料の AFM 像を示す。比較すると、Mn 原子を含む InAs ドットのサイズは 480°C の方が大きい。しかし、その密度が変わらない。実際の InAs 膜を成長する場合、 340°C から 480°C まで、基板温度の増加に伴って成長速度も増加していることを確認されている(3-4-1 節)。TMIn は高温のほうが分解されやすい。この性質を利用してドットのサイズの制御ができると考えられる。

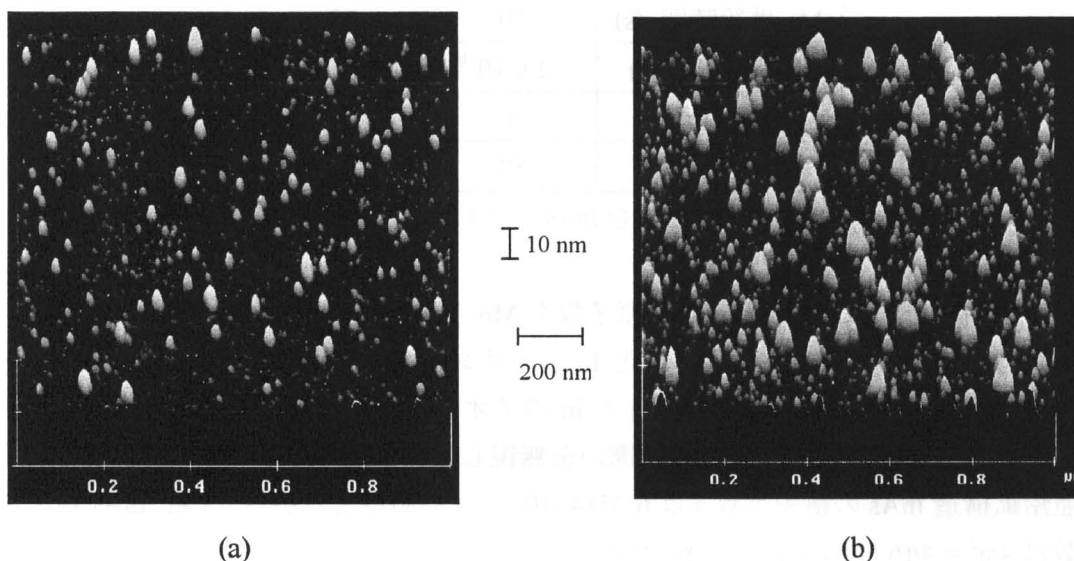


図 4-18 基板温度(a) 420℃、(b) 480℃で成長した Mn を含む InAs ドット AFM 像

成長温度 (°C)	420	450	480
面密度 (cm ⁻²)	1.1×10^{10}	1.2×10^{10}	1.1×10^{10}
高さ (nm)	4	5	8
直径 (nm)	40	50	70

表 4-2 各成長温度におけるドットのパラメーター

4-5-4 磁気特性

Mn を含んだ InAs ドットに対し、SQUID を用いた磁化の温度依存性を調べた。磁場を 1000 G 印加し、10 K から 400 K まで温度を上げ、そのときの磁化を図 4-19 に示す。(a) が GaAs 上に Mn を含んだ InAs ドットを形成させたサンプルの磁化温度依存性である。(b) は GaAs 基板のみの磁化温度依存性である。図から InAs ドットの磁化は 400 K に達しても、磁化は失われていないことから、ドットのキュリー温度は 400 K 以上であることがわかった。また、室温の MFM イメージからも、Mn を含むドットの形状が観察され、室温以上のキュリー温度をもつことが再確認された。

Mn 単体では反強磁性を示し、MnAs は 318 K をキュリー温度にもつ強磁性体であるため、400 K 以上のキュリー温度を持つ MnGa 或いは MnGaAs が InAs ドット内に形成されていることが推測できる^{11), 12)}。

この構造の磁氣的性質を更に詳しく調べるために、10 K で SQUID を用いた磁化測定を行った。試料の表面に対して、磁場を平行と垂直にかけ、磁化の磁場強度依存性を調べた。図 4-20 (a) は磁場が平行な場合、(b)は垂直な場合である。図 4-20 (a)では、ヒステリシスが見られず、図 4-20 (b)ではヒステリシスが見られた。ただし、GaAs 基板に対しても同じ

測定を行い、その信号を取り除いてある。図 4-20 の結果より、Mn を含む InAs ドットは、面に垂直の方向に磁化容易軸を持つことがわかった。

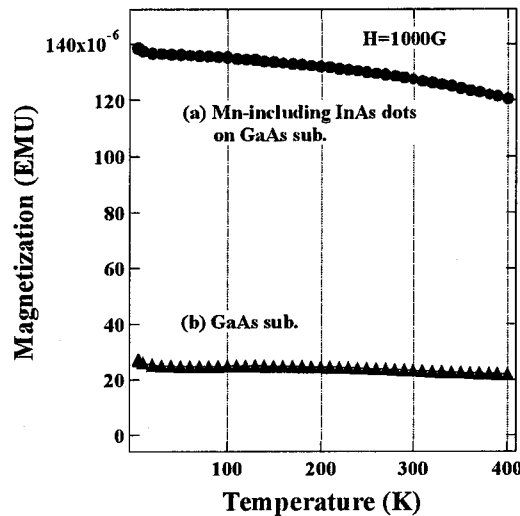


図 4-19 Mn を含んだ InAs ドットの磁化温度依存性

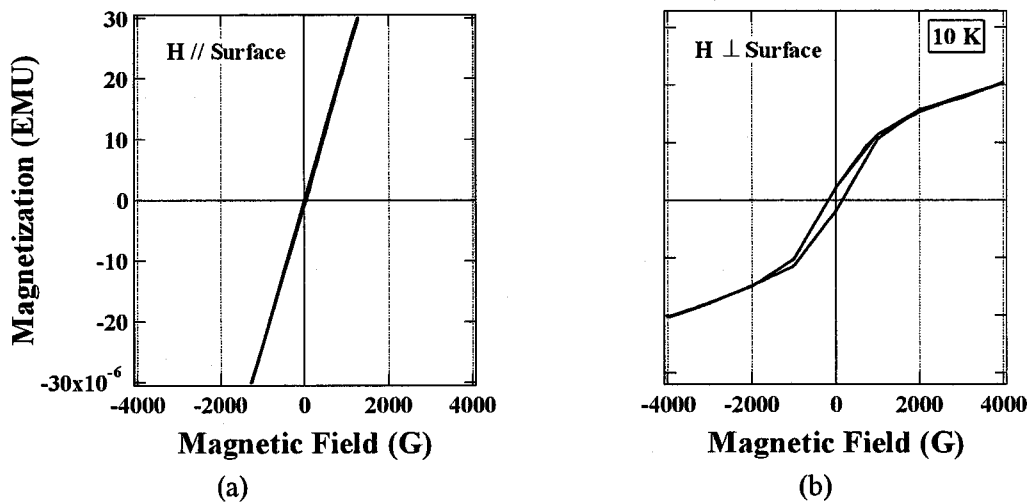


図 4-20 Mn 原子を含む InAs ドットの磁化-磁場ヒステリシス特性。(a)磁場が面に平行し、(b)磁場が面に垂直

近年、半導体上に磁性薄膜の結晶成長も行われている。例えば、GaAs(100)上に MnGa と MnAs の磁性薄膜を成長させ、MnGa/GaAs の場合では、磁化容易軸は面に垂直に向き、MnAs の場合では、面内にあると報告されている^{13)・16)}。MnGa 或いは MnGaAs という磁性化合物の形で InAs ドットに含まれ、磁化容易軸が面に垂直な方向に向いていること(垂直磁化)は、MnGa/GaAs の場合と一致した。応用上では、半導体の垂直磁化膜はより高密度の磁気記録が可能という利点があると言われている。Mn 原子を含む InAs ドットの垂直

磁化は、応用上では、どのようなメリットがあるかは明らかではない。しかし、磁化測定で得られた結果を基に、次節で述べる磁場 PL 測定では、磁場を垂直に印加した。

4-5-5 光学特性

光デバイスの材料として Mn を含む InAs ドット構造を利用する場合、その光学特性の解明が極めて重要である。しかし、S-K モード成長の InAs ドットがエッチングされた試料に対して、PL 測定を行ったが、発光が観察されなかった。そこで以下では、2 種類のドットが含まれる試料の PL 特性を示す。

[1] 成長温度による発光スペクトルの依存性

表 4-3 に示した成長条件で、Mn 蒸着時間を 3 秒、InAs の成長温度を 420、450、480 °C と変え、PL 測定用の試料を作製した。

	基板温度(°C)	TEGa (SCCM)	TDMAAs (SCCM)	TMIn (SCCM)
GaAs バッファ層	450	0.09	0.08	
InAs	420、450、480		0.09	0.012
GaAs キャップ層	450	0.09	0.08	

表 4-3 PL 測定用試料の成長条件

図 4-21 にそれらの PL スペクトルを示す。それぞれの試料から高エネルギー側と低エネルギー側の 2 つピークが観測された。図 4-21 (a), (b), (c) の三つの高エネルギー側のピークは、(d) の S-K モード成長の InAs ドットと比較すると、半値幅がほぼ同じであることから、通常の InAs ドットからの発光であることがわかる¹⁹⁾⁻²¹⁾。成長温度を低くすると、InAs ドットのサイズも小さくなるため、閉じ込め効果が大きくなり、発光エネルギーが blue シフトする。一般に発光エネルギーは主にドットの高さで決まる。一方、低エネルギー側のピークはよりブロードで、Mn を蒸着すると、このピークが現れるため、Mn を含んだ InAs ドットからの発光であると考えられる。

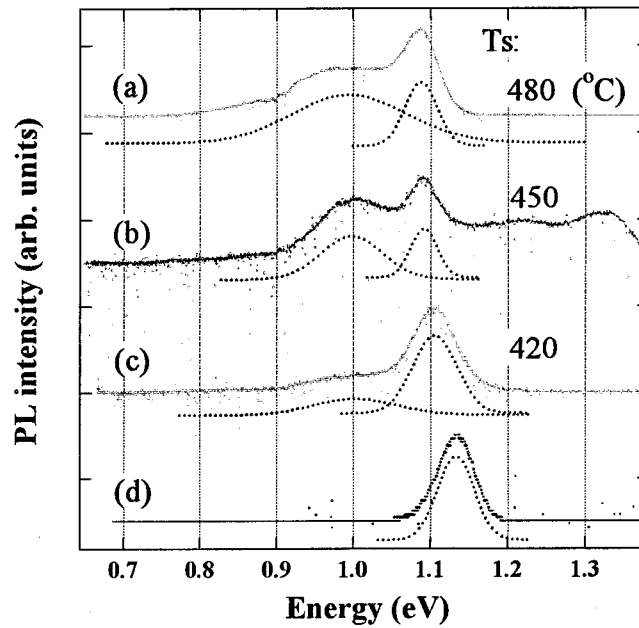


図 4-21 PL スペクトルの成長温度依存性

[2] アニールによる PL スペクトルの変化

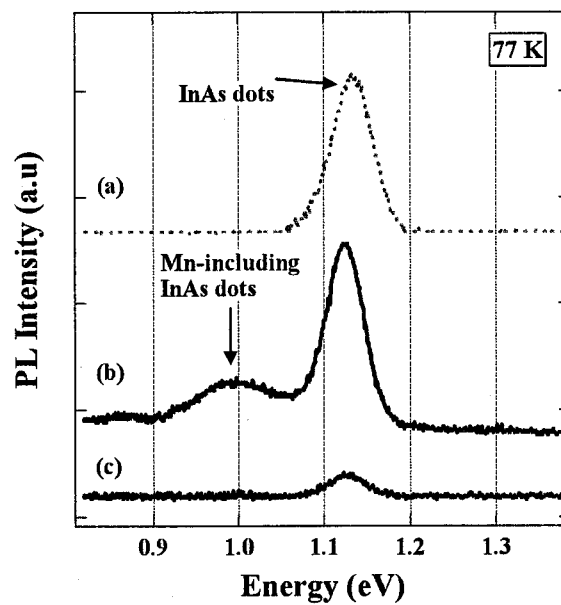


図 4-22 アニール前とアニール後の PL スペクトル

このドット構造に対して、PL 測定を行い、PL スペクトルの励起光パワー、温度依存性、Mn 供給量の変化による PL スペクトルの変化や成長温度による PL スペクトルの変化を調べた。ここでは、アニールによる PL スペクトルの変化を図 4-22 に示す。図 4-22 (a)は通

常の S-K モード成長 InAs ドットのスペクトルで、(b)は Mn を含む InAs ドットと通常の InAs ドットの試料からのスペクトルである。(b)では、InAs ドットから発光のほかに、低エネルギー側にブロードなピークが見られ、このピークは Mn を蒸着した試料にのみ観察された。550 °C で 15 分アニールを行った試料のスペクトルを(c)に示す。通常の InAs ドットの発光が残り、Mn を含む InAs ドットからの発光が消えることがわかった。以上のことから、ピークエネルギー約 1 eV のピークは Mn を含む InAs ドットによるものであると断定できる。更に、PL スペクトルの励起光パワー依存性の実験から、低エネルギー側にあるピークは欠陥準位による可能性が大きいことがわかった。

4-6 Mn 原子を含む InAs 量子ディスク

4-6-1 In 供給時間依存性と Mn を含んだ InAs ドットの形成モデル

Mn 島を核として、InAs が成長して Mn 原子を含む InAs ドットを形成する場合には、歪みが成長方向で緩和されていく。このような歪緩和によって、ドット内部に欠陥が発生すると推測できる。InAs の成長時間を制御し、歪緩和される前に、InAs の成長を止め、欠陥のない Mn 原子を含む InAs ドットを作製できると考えられる。そこで、TMIn の供給時間を変え、ドットの形成過程を調べた。

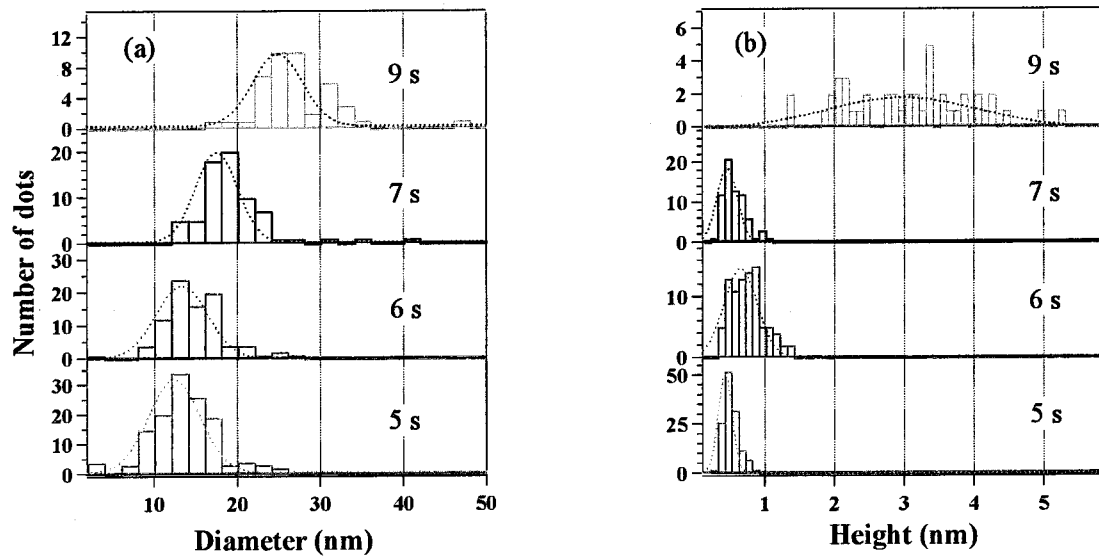


図 4-23 Mn を含んだ InAs ドットの半径と高さのヒストグラム

GaAs 基板上に Mn を蒸着した後、TMIn の供給時間を 5 s から 9 s まで変え、4 つの試料を作製した。AFM 観察より、Mn を含む InAs ドットの直径と高さを測った。ただし、試料の表面からは通常の InAs ドットが観察されていない。図 4-23 に集計したドットの直径と高さのヒストグラムを示す。直径は TMIn の供給時間とともに、ほぼ線形的に増加して

いくが、高さは9 sの時点で突然増加していく様子がはっきりわかる。この実験事実に基づいた Mn を含む InAs ドットの形成概念図を図 4-24 に示す。InAs の成長は最初横方向にのみ成長する。TMIn を供給し続けると、ある時点から縦方向へ成長する。このことは TMIn の分解促進効果でよく説明できる。即ち、TDMAAs を供給しながら、TMIn を供給すると、TMIn が Mn 島と GaAs との間に形成されたステップで優先的に分解し、InAs が横方向へ成長されたと考えられる。このように TMIn を約 7 s 以下の供給で形成したドット構造を Mn 原子を含むディスク状 InAs 量子ドットという。以下では簡単のため、量子ディスクとも呼ぶ。

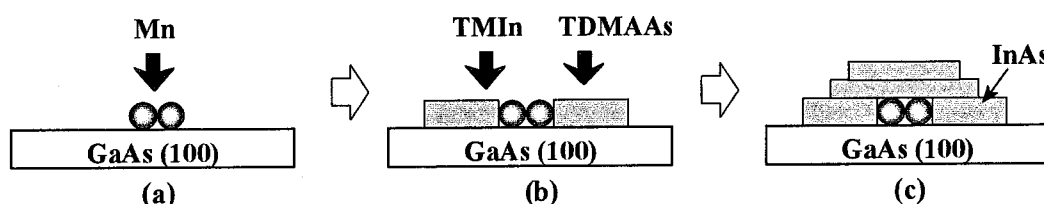


図 4-24 Mn を含んだ InAs ドットの形成概念図

4-6-2 量子ディスクの製作及び PL スペクトル

77 Kにおける Mn 原子を含む量子ディスクの PL スペクトルを図 4-25 (c)に示す。比較するために、通常の S-K ドットのスペクトル(a)と2種類のドットを含む試料のスペクトル(b)を同時に示す。ディスク構造の方が高エネルギー側に現れていることが分かる。S-K モード成長の InAs ドット中では、電子と正孔のエネルギー準位はドットの高さ、直径とドットの形状によって決まるが¹⁷⁾、一般に、基底準位間遷移エネルギーは主にドットの高さによって決まり、高さの低いドットはその遷移エネルギーが高く、PL ピークが高エネルギーに現れる。AFM 観察から量子ディスクの高さは約 0.5 nm で、S-K モード成長の InAs ドットは約 3 nm であることがわかり、これは PL 測定の結果と一致した。また、Mn 原子を含む InAs 量子ディスクの方は発光強度が強いことから、欠陥が少ないことが分かった。

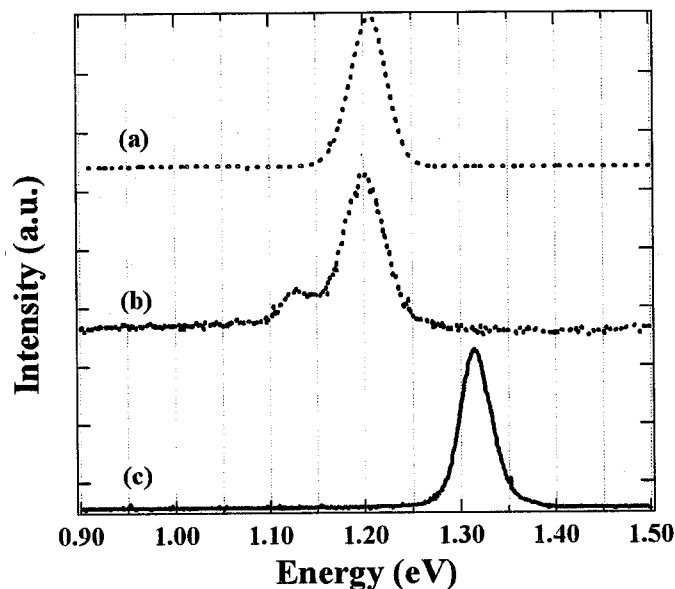


図 4-25 Mn を含む InAs 量子ディスクの PL スペクトル

4-6-3 量子ディスクの磁気光学特性

Mn 蒸着が行われていない通常の InAs ドットのみ作製された試料と、5 秒 Mn 蒸着後に InAs 成長した Mn 原子を含む InAs 量子ディスクの試料に対して、10 K で磁場 PL 測定を行った。4-5-4 節で述べたように、磁化容易軸が面に垂直であることから、磁場を試料の面に垂直に印加した。磁場の強さを 0 T から 10 T まで変え、PL スペクトルを測定した。

通常の InAs ドットと Mn 原子を含む量子ディスクからの発光が観察されたが、同時に、二つの試料からは wetting layer からの発光も観察された。図 4-26 に wetting layer からの発光ピークエネルギーの磁場強度依存性を示す。磁場強度が強くなるにつれて、発光ピーク位置が高エネルギー側へシフトするのが観測された。このシフトは反磁性シフトであることがわかった^{21)・24)}。

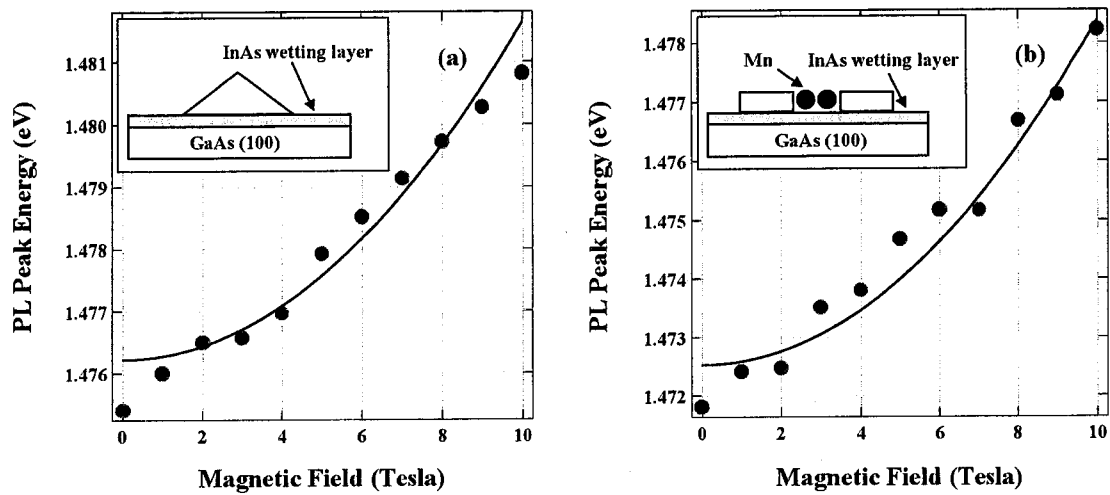


図 4-26 (a) S-K InAs dot、(b) Mn を含む InAs disk の wetting layer の反磁性シフト

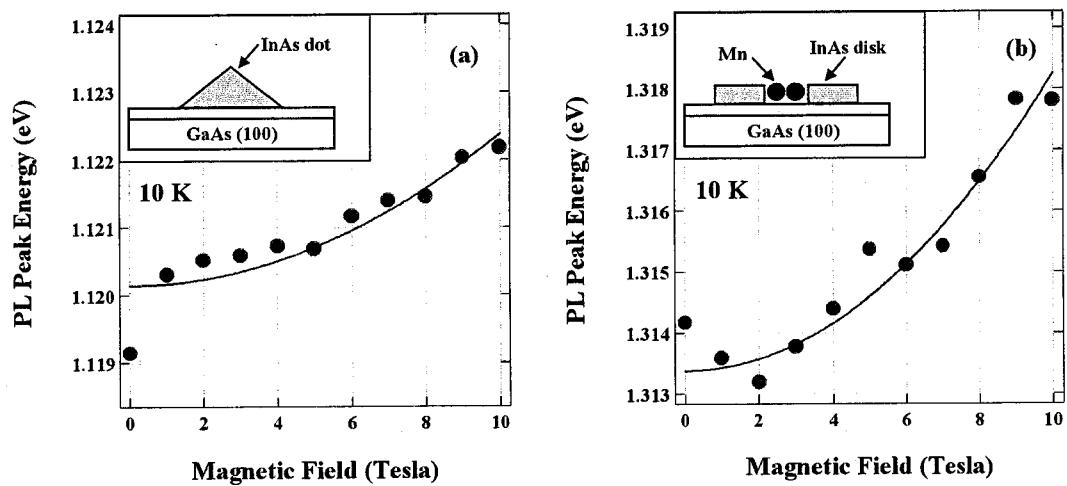


図 4-27 (a) S-K InAs dot、(b) Mn を含む InAs disk の反磁性シフト

一方、通常の InAs ドットと Mn を含む InAs ディスクからの発光ピークにも、wetting layer と同じような反磁性シフトが見られた。しかし、それらの反磁性シフトの大きさは異なり、Mn 原子を含む量子ディスクでは通常の InAs ドットより倍くらい大きいことが観察された (図 4-27)。

反磁性シフトは次式を用いて表すことができる²⁵⁾。

$$\Delta E = \frac{\gamma e^2 \langle r^2 \rangle B^2}{2\mu} \quad (4-1)$$

ここでは、 γ は形状因子 (InAs/GaAs ドットの場合約 0.5) で、 e は電荷で、 μ は電子-正孔の

換算質量($= 0.035 m_0$)である。 $\langle r^2 \rangle$ は電子の磁場 B に垂直方向の波動関数の広がりに関係する項で、近似的に、ホールと同じ値を持つ。 $e^2 \langle r^2 \rangle / 4\mu$ を反磁性定数とすると、反磁性シフトは磁場 B の2次関数として、フィッティングできる。フィッティングカーブは、図 4-26 と図 4-27 中の実線で示す。

フィッティングした結果、2つ試料の wetting layer の反磁性定数はともに $58.53 \mu\text{eV/T}^2$ であった。このことは、電子とホールのペア(エキシトン)の波動関数の広がり2次元の wetting layer においては同じであることを示した。

ところが、通常の InAs ドットと Mn 原子を含む InAs ドットの反磁性定数は、それぞれ 22.33 と $48.67 \mu\text{eV/T}^2$ で、対応するエキシトンの波動関数の広がりそれぞれ 8.4 nm と 12.5 nm である。このことは、Mn 原子を含む InAs ドットは磁場の垂直方向により大きい波動関数の広がりを持っている。しかし、AFM イメージからは、2種類のドットの直径はともに約 20 nm であることが観察された。詳しい原因は明らかでないが、Mn 原子が InAs ドットに入ることによって、エキシトンの s-like 波動関数に影響を与えて、より大きい波動関数の広がりを見せたと考えられる。

4-7 まとめ

この章では、有機金属ソースの特徴を利用し、Mn 原子を含む InAs 量子ドット構造と InAs 量子ディスク構造の作製法を開発した。これらのスピンを含有する新構造に対して、AFM 観察をはじめ、MFM 観察、磁化測定から Mn の化合物 MnGa 或いは MnGaAs が量子構造に含まれることを明らかにした。Mn を含む量子構造の磁化は面に垂直方向に向きやすいこともわかった。また、Mn 原子数及びドットサイズの制御法を明らかにした。さらに、PL 測定の結果から、Mn を含む InAs ドットからの発光より、Mn を含む InAs 量子ディスクからの発光の方が強く、しかも、磁場 PL 測定から磁場に対する発光エネルギーの反磁性シフトが通常の InAs ドットより倍くらい大きい。つまり、Mn を含む量子ディスク構造において特色ある磁気光学効果が観察された。

参考文献

- 1) H. Katayama-Yoshida, Semiconductor Physics (Edited by C. E. T. G. DaSilva, L. E. Oliveira and J. R. Leite, World Scientific, 1987) p. 256 – 280
- 2) H. Katayama-Yoshida and Zunger, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 1256
- 3) H. Katayama-Yoshida and A. Zunger, Phys. Rev. B31 (1985) 7877
- 4) H. Katayama-Yoshida and A. Zunger, ibid B31 (1985) 8317
- 5) H. Katayama-Yoshida, International Journal of Modern Physics, B1 (1987) 1206
- 6) 山本和彦：大阪大学大学院博士課程、学位論文(1997)
- 7) J. Sato, H. Asahi, T. Tashima, K. Hidaka, k. Yamamoto, K. Asami and S. Gonda J,Cryst, Growth 188, (1998) 363
- 8) H. Asahi, X.F. Liu, K Inoue, D. Marx, K. Asami, K. Miki and S. Gonda, J. Cryst. Growth 145 (1994) 668
- 9) F. Houzay, C. Guille, J. M. Moison, P. Henoc and F. Barthe, J. Cryst. Growth 81, (1987) 67
- 10) J. Ahopelto, A. A. Yamaguchi, K. Nishi, A. Usui and H. Sakaki, Jpn. J. Appl. Phys. 32, (1993) L32
- 11) 村田好正ら共編：自己組織化プロセス技術 p265
- 12) 近角聡信 編集 磁性体ハンドブック、朝倉書店(1975)
- 13) P. J. Wellmann, J. M. Garcia, J. L. Feng and P. M. Petroff, Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 2532
- 14) H. Akinaga, J. De Boeck, G. Borghs, S. Miyanishi, A. Asamitsu, W. Van Roy, Y. Tomioka and L. H. Huo, Appl. Phys. Lett., 72 (1998) 3368
- 15) K. Ando, A. chiba and Tanoue, Appl. Phys. Lett., 73 (1998) 387
- 16) W. Van Roy, H. Akinaga, S. Miyanishi, K. Tanaka and L. H. Kuo, Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 711
- 17) M. Tanaka, J. P. Harbison, M. C. Park, Y. S. Park, T. Shin, G. M. Rothberg, Appl. Phys. Lett. 65, (1994) 1964
- 18) J. Kim, L. -W. Wang and A. Zunger, Phys. Rev. B 57 (1998) R9408
- 19) W. Q. Cheng, X. G. Xei, Z. Y. Zhoug, L. H. Cai, Q. Huang, J. M. Zhou, Thin Films 312 (1998) 287
- 20) K. H. Schmidt, G. Medeiros-Ribeiro, M. Oestreich and P. M. Petroff, Phys. Rev. B 54 (1996) 11 346
- 21) M. Grundmann, O. Stier and D. Bimberg, Phys. Rev. B 52 (1995) 11 969
- 22) R. Rinaldi, P. V. Giugno and Cingolani, H. Lipsanen, M. Sopanen, J. Tulkki and J. Ahopelto, Phys. Rev. Lett., 77 (1996) 342
- 23) I. E. Itskevich, M. Henini, H. A. Carmona, L. Eaves, P. C. Main, D. K. Maude and J. C.

Portal, Appl. Phys. Lett 70 (1997) 505

- 24) P. D. Wang, J. L. Merz, S. Fafard, R. Leon, D. Leonard, G. Medeiros-Ribeiro, M. Oestreich, P. M. Petroff, K. Uchida, N. Miura, H. Akiyama and H. Sakaki, Phys. Rev. B 53, (1996) 16 458
- 25) P. D. Wang, J. L. Merz, S. Fafard, R. Leon, D. Leonard, G. Medeiros-Ribeiro, M. Oestreich, P. M. Petroff, N. N. Ledentsov, P. S. Kopev, V. M. Ustinov, K. Uchida, N. Miura, H. Akiyama, H. Sakaki and C. M. Sotomayor-Torres, Physica B 227 (1996) 378
- 26) L. R. Wilson, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, M. Morifuji, M. J. Steer, I. A. Larkin and M. Hopkinson, Phys. Rev. B 57 (1998) R2073

第5章 タリウムを含有する新しい III-V 族混晶半導体

5-1 はじめに

TlGaAs と TlGaP は TlInGaAs と TlInGaP 系半導体の重要な基本的混晶である。本章では、ガスソース MBE で TlGaAs と TlGaP 作製し、X 線回折測定とラマン散乱測定により、それらの最適結晶成長条件、結晶性と光学フォノンの性質の関係を明らかにする。

5-2 発振波長が周囲温度に無依存な半導体レーザー材料

新しい半導体材料四元混晶 TlInGaAs と TlInGaP は InP、GaAs と格子整合することができ、長波長域のデバイス材料として注目されている¹⁾。InP、GaAs と格子整合した Tl 系半導体のバンドギャップエネルギーは波長で言えば、0.65 μm から 10 μm までカバーでき、特に光ファイバーを用いた通信では応用性が非常に高い。

Tl 系半導体の最も重要な性質は HgCdTe のように、バンドキャップエネルギーが温度無依存性をもつと予測されることである²⁾⁻⁵⁾。金属 Tl を従来の GaInAs と GaInP に加えると、新しい III-V 族半導体が形成され、負の温度係数のバンドギャップを持つ InGaAs、InGaP と正の温度係数を持つ半金属の TlAs、TlP との混晶 TlGaInAs 或いは TlGaInP であることから、周囲温度に依存しないバンドギャップエネルギーを持つ性質が予測される。これらの材料のバンドギャップエネルギーは光通信の領域(1.2 – 1.6 μm)をカバーしているため、温度無依存発振波長半導体レーザー用の材料として利用できる^{1), 3)-10)}。

TlAs と TlP は自然界に存在しないため、バンドギャップエネルギーや格子定数は van Schilfgaarde らによって、計算された¹¹⁾。また、TlGaAs の有効質量、移動度なども計算された¹²⁾。Tl 系半導体に関しては、多くの物理定数が実験的に決められていないのが現状である。本研究では、比較的簡単な 3 元混晶の TlGaAs と TlGaP からスタートし、結晶成長及び物性研究を行った。

5-3 TlGaAs、TlGaP の結晶成長とその評価

5-3-1 結晶成長

[1] TlGaAs の結晶成長

TlGaAs の成長を Fe-doped (100) InP 基板上に行った。InP の熱クリーニング温度は 480 $^{\circ}\text{C}$ で、 PH_3 の流量は約 1.0 SCCM である。450 $^{\circ}\text{C}$ で、InP のバッファを約 0.1 μm を成長した後、同じ温度で、TlGaAs の結晶成長を行った。 AsH_3 の流量は約 0.8 – 1.4 SCCM である。

Tlのセル温度を415 °C (flux = 1.3×10^{-7} Torr)に固定し、Gaのセル温度を700 – 800 °C (flux = 6.2×10^{-9} – 5×10^{-8} Torr)と変えた。TiGaAsの成長速度は約0.35 $\mu\text{m/h}$ である。

InP バッファ層成長中の RHEED パターンは(2 x 4)であるが、TiGaAs 成長中では、(2 x 2)のパターンに変わる。

[2] TiGaP の結晶成長

TiGaP の結晶成長では CrO-doped (100) GaAs 基板を用いた。熱クリーニングは600 °Cで行われ、そのときの AsH₃ の流量は約1.0 SCCM である。GaAs のバッファ層は約0.1 μm で、この上に約0.12 – 0.2 μm の TiGaP エピ層を積んだ。TiGaP の成長温度は450 °Cで、Tlのセル温度を540 °C (flux = 3×10^{-7} Torr)に固定し、PH₃の流量を約0.5 – 1.0 SCCM、そして、Gaのセル温度を683 – 730 °C (flux = 3×10^{-9} – 1.2×10^{-8} Torr)と変えた。TiGaP の成長速度は約0.06 – 0.1 $\mu\text{m/h}$ である。

GaAs バッファ層成長中の RHEED パターンは(2 x 4)、TiGaP 成長中は(4 x 4)のパターンに変わる。PH₃を過剰に供給すると、RHEED パターンはファセットになる。

5-3-2 TiGaAs の評価

Gaのセル温度を800 °Cから700 °Cまで減らし、つまり、試料中の Tl の量を増やすと、TiGaAs の X 線回折ピークは高角度側へシフトし、ブロードになる(図 5-1)。ここで見られるシフトは、理論計算(図 1-3)とは合わない。この現象はまだ不明であるが、TiGaP に対する次の図 5-2 でも、GaP-like の TiGaP のピークに同様なシフトが見られた。ラマンスペクトルではTlの量が増えるに従って、TiGaAs の TO と LO フォノンの強度比は大きくなり、結晶配向の乱れが大きくなることを示す。ここで成長した TiGaAs の格子定数は、Tlが増えるに従って、InP 基板の格子定数からずれるためであると考えられる。

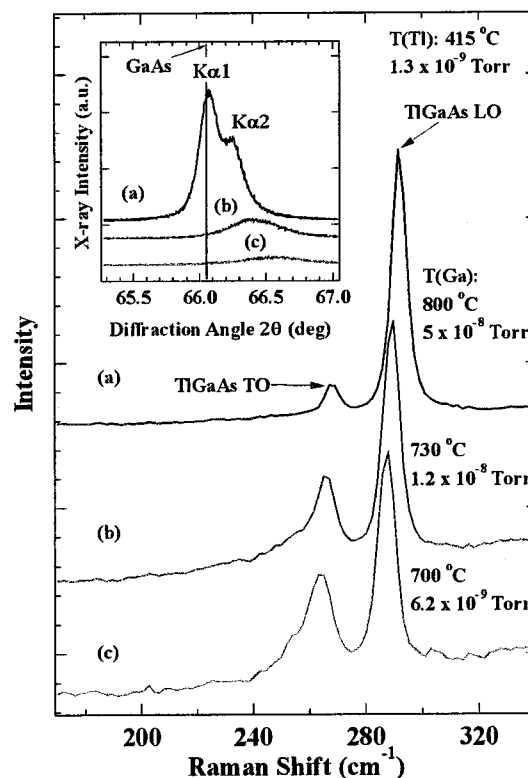


図 5-1 TiGaAs の X 線回折ロックインカーブと室温におけるラマンスペクトル

5-3-3 TiGaP の評価

図 5-2 に GaAs 基板上に成長した TiGaP の X 線回折ロックアップカーブを示す。三つの試料は Tl のセル温度を 450 °C と固定し、Ga のセル温度を 683 ~ 730 °C 変えて成長したものである。31.7 ° 付近の二つのピークは Cu の特性 X 線 $K_{\alpha 1}$ と $K_{\alpha 2}$ による GaAs 基板及び TiGaP からの回折ピークである。また、GaP-rich の TiGaP と TIP-rich の TiGaP が観察された。二結晶 X 線回折より、GaAs 基板付近のピークを詳しく調べた(図 5-3)。図 5-3 に GaAs とほぼマッチングする TiGaP のピークが観察された。Ga のセル温度を下げ、つまり、Tl の量を増やすと、TiGaP のピークは低角度側へシフトする。このことは、TiGaP 中の Tl 量が増えると、格子定数が大きくなることを示し、図 1-3 に示した理論計算の結果と一致する。なお、5-3-2 節で記したように、33° 付近の GaP-like TiGaP のピークは Tl が増えるに従い、高角度側へのシフトが見られている。この理由は不明である。

これらの試料に対してラマン散乱測定を行った。図 5-4 にラマンスペクトルを示す。参考のため、GaP(100)の TO フォノンと LO フォノンモードを縦線で示す。ラマン散乱測定から以下のことがわかった。

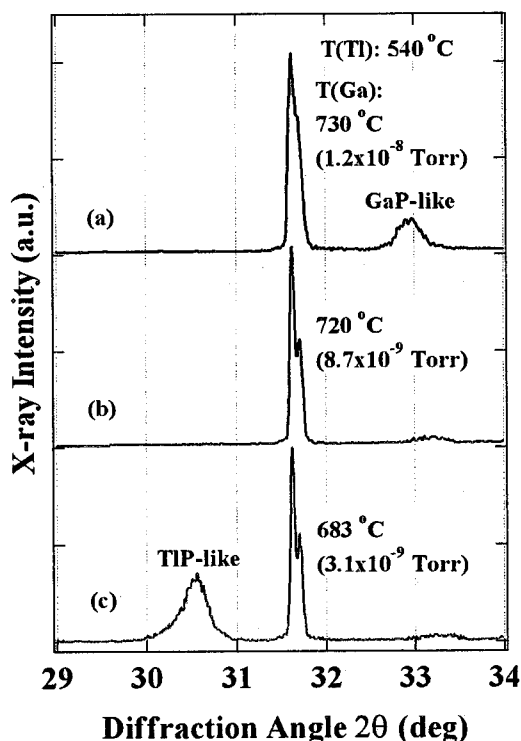


図 5-2 Tl 組成(a) 0.4, (b) 0.47, and (c) 0.6 の TiGaP/GaAs の X 線回折ロックアップカーブ

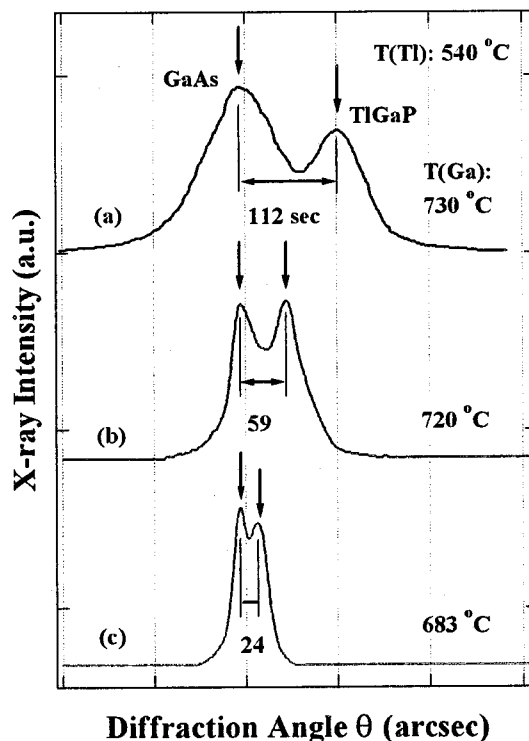


図 5-3 図 5-2 中の試料の二結晶 X 線回折ロックアップカーブ

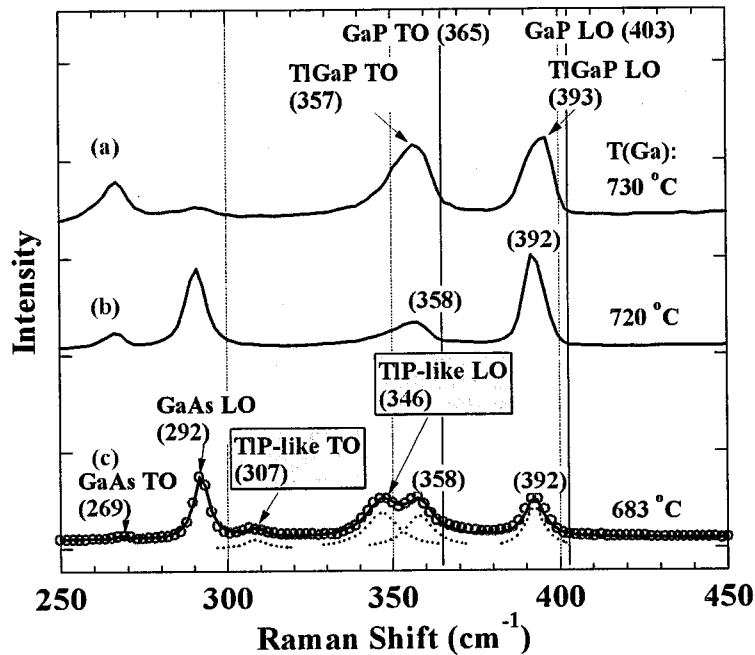


図 5-4 図 5-2 中の試料の室温におけるラマンスペクトル

1. 290 cm^{-1} 付近に GaAs LO フォノンが観察され、多少局所的な結晶配向の乱れが存在するため、禁制の GaAs TO モードが現れた。同様に、TIP-like TO フォノン(307 cm^{-1})及び TiGaP TO フォノン(365 cm^{-1})が観測された。
2. Ga のフラックスが大きくなると、TiGaP LO と TO フォノンピーク周波数も高周波数側へシフトし、Ga の組成が増えていることを示す。逆に Ti の組成が減少したとも言える。X 線回折との比較から、(b)と(c)の TiGaP フォノンピークは GaAs とマッチングした TiGaP からのものであり、(a)の TiGaP フォノンピークは GaP-rich の TiGaP からのものである。
3. TiGaP LO と TiGaP TO の強度比を比べると、相分離が起こっていない試料で LO/TO 比が一番大きいことがわかる。GaAs LO フォノンのピーク強度も Ga のフラックスの増加によって弱まり、逆に禁制モードの GaAs TO フォノンピークが強くなる。この二つピークは主に GaAs キャップ層から来たものと考えられ、TiGaP 混晶の結晶性が悪くなると、その上の GaAs が(100)以外の方向にも成長し、結晶配向の乱れが起こり、TO の強度が LO よりも強くなる。(b)の試料が一番よい結晶品質を持つことがわかった。
4. X 線回折の結果と比較すると、(a)と(b)にない二つのピークが(c)に現れ、TIP-like TO フォノンモード(345 cm^{-1})と TIP-like LO(306 cm^{-1})フォノンモードで、これらは TIP-rich の TiGaP からのものであることがわかった。X 線回折から、ベガード則を用いて TIP-rich の TiGaP の組成を計算すると、Ti 組成は約 0.6 である。

5-4 まとめ

本章では、ガスソース MBE 法で TiGaAs と TiGaP を成長し、ラマン散乱と X 線回折の測定を用いて、それらの結晶性と光学フォノンの性質を調べた。TiGaAs のフォノンモードが初めて観察された。また、GaAs とマッチングした TiGaP のフォノンモードと TiP-rich の TiGaP フォノンモードが初めて観察された。X 線回折測定、ラマン測定評価により、TiGaP において、相分離のない最適結晶成長条件がわかった。

参考文献

- 1) H. Asahi, K. Yamamoto, K. Iwata, S. Gonda and K. Oe, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L876
- 2) Z. Teit, D. Kostyk, R. J. Woods and P. Mak, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 343
- 3) H. Asahi, K. Takenaka, H. Koh, K. Oe, K. Asami and S. Gonda, Inst. Phys. Conf. Ser. No162 (1999) 541
- 4) H. Asahi, H. Koh, K. Takenaka, K. Asami, K. Oe, and S. Gonda, J. Cryst. Growth 201/202 (1999) 1069
- 5) K. Takenaka, H. Asahi, H. Koh, K. Asami, S. Gonda, K. Oe, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 1026
- 6) H. Asahi, Compound Semiconductors, 2 (1996) 34
- 7) K. Yamamoto, H. Asahi, K. Fushida, K. Iwata and S. Gonda, J. Appl. Phys. 81 (1997) 1704
- 8) M. Fushida, H. Asahi, K. Yamamoto, H. Koh, K. Asami, S. Gonda and K. Oe, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L665
- 9) H. Asahi, M. Fushida, K. Yamamoto, K. Iwata, H. Koh, K. Asami, S. Gonda and K. Oe, J. Cryst. Growth 175/176 (1997) 1195
- 10) H. Asahi, K. Asami, T. Watanabe, S. J. Yu, T. Kaneko, S. Emura and S. Gonda, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 1407
- 11) M. van Schilfgaarde, A.B. Chen, S. Krishnamurthy and A. Sher, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 2714
- 12) P. Svensson and J. Crowne, J. Appl. Phys. 83 (1998) 2599

第6章 結論

本論文は、III-V 族半導体をベースにした新しい半導体材料の結晶成長及び応用に繋がる諸性質の評価に関して研究を行った結果を述べたものである。III-V 族半導体と磁性体を複合したこれまでにない半導体及び構造を提案し、それらの結晶成長特性及び新しい性質を明らかにし、新しいデバイスへの応用を提案した。更に、従来の III-V 族半導体に金属 TI を加えた新しい III-V 族半導体の結晶成長を行い、材料物性評価から新しい III-V 族半導体の作製に成功したことを確認した。

以下、本研究によって明らかにされた成果についてまとめる。

第3章では、これまでに報告されている InMnAs/GaSb 単一ヘテロ構造での光誘起磁性の特性改善を目的として、新しい InMnAs/InAs 多重ヘテロ構造と新しい希薄磁性半導体 InMnAsSb と InSb の単一ヘテロ構造を設計し、MOMBE 法を用いてそれらを作製し、それらの様々な性質を明らかにした。

InMnAs は固体ソース In と熱クラッキングした有機金属ソース TDMAAs を用いて、低温成長(< 300 °C)で、結晶成長ができた。ラマン散乱測定による電気的性質の研究では、InMnAs の LO フォノンとプラズモンの結合モードが初めて観察され、理論解析から、本研究で作製した InMnAs は p-type であることが分かった。時間分解反射率測定からは、InMnAs のキャリア寿命(100 – 270 fs)が初めて得られた。この超高速キャリア緩和という性質を持つ InMnAs を利用すれば、THz の発生或いは検出素子を作製することができ、しかも、磁場中では、素子はより強い発生強度或いは良い検出感度を示す可能性があることを示唆した。また、新しい希薄磁性半導体の InMnAsSb の結晶成長に成功し、InSb とのヘテロ構造を作製することができた。ホール測定から、InMnAsSb の伝導型も p 型であることがわかった。

光照射の磁化測定から InMnAs/InAs 多重ヘテロ構造において、InMnAs/GaSb 単一ヘテロ構造より高い光誘起強磁性転移温度(70 K)が得られることが明らかとなった。また、InMnAsSb/InSb 単一ヘテロ構造においては長波長(> 2 μm)の赤外光(中赤外光)の照射による光誘起磁性(光誘起強磁性転移温度: 60 K)を初めて実現した。更に、これらの光誘起磁性は光照射停止後も保持されることが明らかとなった。同時に、InMnAsSb のキュリー温度が約 40 K で、InMnAs より高いことがわかった。このように、本研究で提案した InMnAs/InAs 多重ヘテロ構造と InMnAsSb/InSb 単一ヘテロ構造は、より良い特性を持つことを実験的に明らかにした。このような希薄磁性半導体のヘテロ構造は中赤外光を感知できる光センサー・メモリに利用できることを示した。

第4章では、MOMBE 法を用いて、有機金属ソースの特徴を利用し、Mn を含む InAs 量子ドット構造と InAs 量子ディスク構造を創製した。適当な Mn と TMIn の供給時間及び成長温度を取ることによって、InAs ドットに含まれる Mn 原子数及び Mn を含む InAs ドット

サイズが制御できることを明らかにした。磁化測定などから、Mn を含む量子構造の磁化は面に垂直方向に向きやすいこと、そして、Mn の化合物 MnGa 或いは MnGaAs が量子構造に含まれることを明らかにした。TMIn の供給時間を制御することによって、欠陥の少ない、Mn 原子を含む InAs 量子構造を作製することができた。それらの形成メカニズム及び光学的、磁氣的性質の研究から、より発光効率のよい InAs 量子ディスク構造を考案・作製し、特徴のある磁気光学効果を初めて観察した。

第5章では、ガスソース MBE 法で TiGaAs と TiGaP を作製し、ラマン散乱測定、X 線回折測定により、それらの結晶性と光学フォノンの性質を明らかにした。TiGaAs のフォノンモード、GaAs とマッチングした TiGaP のフォノンモード、TIP-rich の TiGaP フォノンモードが初めて観察された。これらの観察から、新しい III-V 族半導体 TiGaP 最適成長条件を明らかにした。

以上のような成果によって得られた知見は、スピンエレクトロニクスの基盤として、新たな応用分野を開拓し、また、情報通信技術へ大きな寄与を与えるものである。

最後に、これらの新しい材料の展望について述べる。

半導体物性と磁性の融合と制御にあたって、試料作製方法が多く考えられる。例えば、希薄磁性半導体の場合、Mn の供給を周期的にし、Mn の試料中の分布をランダム状態からより秩序化することで、p-d 交換相互作用をより大きくする方法も考えられる。また、Mn 原子を含む InAs ドットの場合、GaAs の傾斜基板(311), (211),(110)を用いて、Mn 蒸着を行うと、Mn 島が列となる可能性があり、規則正しい Mn 原子を含む InAs ドットの作製ができる可能性がある。更に、光誘起磁性に関しては、光の代わりに電界による磁性の制御も考えられる。光・電気・磁気が一体となった半導体と磁性体の複合材料の研究からは多彩な応用が期待できる。

TlAs や TIP という化合物は自然界に存在しないことから、III 族金属の Tl を含む半導体は、結晶成長が難しいと言われている。結晶成長技術の進歩によって、Tl 系半導体のエピ成長が可能になり、現在すでに LED の作製に成功した¹⁾。PL 測定と EL 測定からこの新しい半導体はバンドギャップエネルギーの温度依存性が小さい性質が明らかになった。この重要な性質を利用すると、周囲温度に無依存な半導体レーザーの作製だけではなく、Tl 系半導体と希薄磁性半導体とを結合すると、更に様々な応用が開かれると考えられる。

参考文献

- 1) K.Konishi, H. Asahi, O. Maeda, Y.K. Zhou, H.J. Lee, A. Mizobata and K. Asami, Elect. Lett. (in press)

謝辞

本研究の遂行及び本論文の作成にあたり、数多くの方々にご指導とご協力をいただきましたことを、厚く御礼申し上げます。

本研究は大阪大学大学院 工学研究科 電子情報エネルギー工学専攻 電磁エネルギー工学コース（産業科学研究所 量子機能科学部門 光・電子材料研究分野）にて行ったものです。

本研究を進めるに当たり、指導教官である中井貞雄教授には、産業科学研究所での研究の便宜を与えていただき、心から深謝いたします。既に退官された大阪大学、権田俊一教授には、素晴らしい研究機会と環境を与えていただき、心から深甚なる感謝の意を表します。また、直接指導教官である朝日一助教授には最も多くの時間を割いて頂き、貴重な御教示と御討論を戴き、終始温かく厳しいご指導ご鞭撻を賜りまして、多くのことを学ぶことができました。権田先生と朝日先生から、私の生活にも雪中送炭「雪降る日には炭をお届けする」のような暖かさを戴き、より研究に没頭することができ、心から深く深く感謝いたします。

本論文に対して校閲の労をとられ適切な助言を賜った西原功修教授に心より感謝いたします。さらに、西川雅弘教授、堀池寛教授、飯田敏行教授、三間罔興教授、栗津邦男教授には有益な御指導を賜り、深く感謝いたします。

光学的評価に関する実験におきましては、浅見久美子助手には数多くのご助言をくださり、具体的な資料などを授けてくださいました。心より感謝します。また、AFM 観察に際しましては、細部に渡るご配慮いただきました奥田良行技術室室長、SQUID 測定に際しましては、基礎的なご指導を授かりました産業科学研究所川合研究室の田中秀和助手に大変お世話になり、深く感謝します。本学大学院工学研究科応用物理専攻播磨弘助教授、本学超伝導エレクトロニクス研究センター荻行正憲教授にはご助言を頂きました。ここにお礼申しあげます。本学超伝導エレクトロニクス研究センター中嶋誠氏にラマン散乱測定及び時間分解反射率測定にあたって感謝いたします。

上田貴美事務輔佐員には大学院生活全般に互ってお世話になり、研究がスムーズに進めることができました。そして楽しい研究生活を送ることができました。感謝いたします。

研究を進めるにあたり、ともに、実験の苦労、そして、楽しさを味わう共同研究者の田島剛氏、朝倉淳氏、奥村滋一氏、金村雅仁の協力を頂き、本当にありがとうございました。本研究室の盧柱亨氏、反保衆志氏、森淳氏、李輝宰氏、竹中圭一氏、筆田麻裕子さん、綾部篤志氏、広木正伸氏、渡邊大祐氏、今西由浩氏、小西健太氏、前田修氏、松田聡氏、溝端亜希子さん、山田浩一郎氏、大西邦幸氏には、日常の研究活動を通じ、数多くの御指導、御協力をいただき、また、様々な相談にのっていただき、時には激励くださったお陰で、充実した研究室生活を送ることができました。心より万謝いたします。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、お世話になりました産業科学研究所の皆様には感謝いたします。

最後に、日本での十年間の留学生活にあたって、私の研究生活に様々な形で支える妻、中国にいる両親、家族と友人、そして、日本にいる友人に、深く深く感謝します。

研究業績

投稿論文:

1. **Gas-source MBE growth of Tl-based III-V semiconductors and their Raman scattering characterization**, *Journal of Crystal Growth*, Volume 209, Issues 2-3, February 2000, Pages 547-551
Y. K. Zhou, H. Asahi, A. Ayabe, K. Takenaka, M. Fushida, K. Asami and S. Gonda
2. **InAs dots including Mn atoms fabricated by MOMBE**, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Volume 7, Issues 3-4, May 2000, Pages 1001-1005
Y. K. Zhou, H. Asahi, J. Asakura, S. Okumura, T. Tashima, J. Sato, K. Asami and S. Gonda
3. **Magnetic and optical properties of Mn-including InAs dots grown by metalorganic molecular beam epitaxy**, *Journal of Crystal Growth*, Volume 221, Issues 1-4, December 2000, Pages 605-610
Y.K. Zhou, H. Asahi, J. Asakura, S. Okumura, K. Asami, and S. Gonda
4. **Growth and characterization of InMnAsSb for the sensor-memory device application at long wavelength region**, *Journal of Crystal Growth*, (in press)
Y.K. Zhou, H. Asahi, S. Okumura, M. Kanamura, J. Asakura, K. Asami, M. Nakajima, H. Harima, S. Gonda
5. **Formation of InAs dots including Mn atoms by metalorganic molecular beam epitaxy and etching**, *Inst. Phys. Conf. Ser.No.162 (1999)* 481-486
T.Tashima, H.Asahi, J.Sato, K.Asami, Y.K.Zhou, S.Gonda
6. **Formation Process of InAs dots including Mn atoms and their physical properties**, *Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors*, Springer Verlag, Heidelberg, January, 2001, (in press)
S. Okumura, H. Asahi, Y.K. Zhou, J. Asakura, K. Asami, H. Kubo, C. Hamaguchi and S. Gonda
7. **TlInGaAs/InP DH LEDs with small temperature variation of EL peak energy**, *Elect. Lett.* (in press)

K.Konishi, H. Asahi, O. Maeda, Y.K. Zhou, H.J. Lee, A. Mizobata and K. Asami

国際会議発表:

1. **Gas source MBE growth of Tl-based III-V semiconductors and their Raman scattering characterization**, *7th International Conference on Chemical Beam Epitaxy and Related Growth Techniques*, July 27-30, 1999, Tsukuba, Japan, #Fr3-5, Workbook pp.179-180, Y.K. Zhou, H. Asahi, K. Takenaka, A. Ayabe, M. Fushida, K. Asami, S. Gonda
2. **InAs dots including Mn atoms fabricated by MOMBE**, *9th International Conference on Modulated Semiconductor Structures*, July 12-16, 1999, Fukuoka, Japan, #D03, Conference Digest pp.33-34
Y.K. Zhou, H. Asahi, T. Tashima, J. Asakura, J. Sato, K. Asami, S. Gonda
3. **Growth and characterization of MnInAs**, *2nd International Symposium on Atomic Scale Processing and Novel Properties in Nanoscopic Materials*, Osaka, Dec.9-10, 1999, #P48, Abstracts p.73
Y.K. Zhou, H. Asahi, J. Asakura, S. Okumura, K. Asami and S. Gonda
4. **Growth and characterization of InMnAsSb for the sensor-memory device application at long wavelength region**, *11th International Conference on Molecular Beam Epitaxy*, September 10-15, 2000, Beijing, China, Extended Abstracts pp.306-307
Y.K. Zhou, H. Asahi, S. Okumura, J. Asakura, K. Asami, M. Nakajima, H. Harima and S. Gonda
5. **Magnetic and optical properties of Mn-included InAs dots grown by MOMBE**, *19th International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*, June 5-9, 2000, Sapporo, Japan, #Th-B5, Workbook pp.311-312
Y.K. Zhou, H. Asahi, J. Asakura, S. Okumura, K. Asami and S. Gonda
6. **Formation of InAs dots including Mn atoms by metalorganic molecular beam epitaxy and etching**, *1st International Symposium on Atomic Scale Processing and Novel Properties in Nanoscopic Materials*, Osaka, Nov.9-11, 1998, Abstracts p.60
T. Tashima, H. Asahi, Y.K. Zhou, J. Asakura, K. Asami, S. Gonda
7. **MOMBE growth of InAs dots including Mn atoms**, *2nd International Symposium on*

研究業績

Atomic Scale Processing and Novel Properties in Nanoscopic Materials, Osaka, Dec.9-10, 1999, #P32, Abstracts p.57

J. Asakura, H. Asahi, Y.K. Zhou, S. Okumura, K. Asami and S. Gonda

8. **MOMBE growth and characterization of InAs dots including Mn atoms**, *3rd Sanken International Symposium, March 14-15, 2000, Osaka, Japan, pp.273-274*

S. Okumura, H. Asahi, Y.K. Zhou, J. Asakura, K. Asami and S. Gonda

9. **Formation process of InAs dots including Mn atoms and their physical properties**, *Semiconductors, Osaka, Japan, Sep 17-22, 2000#L-25, Abstracts p. 695*

S. Okumura, H. Asahi, Y.K. Zhou, J. Asakura, K. Asami and S. Gonda

研究会・シンポジウム報告:

1. **MOMBE 法による Mn 原子を含む InAs 量子ドットの作製とその物性**, 電子情報通信学会研究会: 化合物混晶半導体デバイス・材料 (京都大学, 1999.10.21-22) ED99-191, CPM99-102 (1999) pp.1-6

周逸凱、朝日一、朝倉淳、奥村滋一、浅見久美子、権田俊一

2. **MOMBE fabrication process of InAs dots including Mn atoms**, *18th Electronic Materials Symposium, Kii-Shirahama, June 30-July 2, 1999, Extended Abstracts, pp.23-24*

J.Asakura, H.Asahi, Y.K.Zhou, T.Tashima, K.Asami and S.Gonda

国内会議発表:

1. **ガスソース MBE 法による TiGaP の結晶成長と評価**, 第59回応用物理学会学術講演会予稿集 (1998.9.15-18) 17aYE-7

周逸凱、朝日一、竹中圭一、浅見久美子、権田俊一

2. **MOMBE 法による (In,Mn)As の結晶成長と評価**, 第60回応用物理学会学術講演会予稿集 (1999.9.1-4) 4a-T-10

周逸凱、朝日一、朝倉淳、奥村滋一、浅見久美子、権田俊一

3. **MOMBE 法による(In,Mn)As の結晶成長と評価 (II)**, 第47回応用物理学会関係連合講演会予稿集 (2000.3.28-31) 29a-P8-13

周逸凱、朝日一、朝倉淳、奥村滋一、浅見久美子、権田俊一

研究業績

4. **MOMBE 法による(In,Mn)As の結晶成長と評価 (III)** , 第 61 回応用物理学会学術講演会予稿集 (2000.9.3-7) 3a-ZA-11
周逸凱、朝日一、奥村滋一、金村雅仁、浅見久美子、中嶋誠、播磨弘
5. **MOMBE 法による InAs および (InMn)As の結晶成長** , 第 59 回応用物理学会学術講演会予稿集 (1998.9.15-18) 17aYE-10
田島剛、朝日一、周逸凱、朝倉淳、浅見久美子、権田俊一
6. **MOMBE 法による Mn 原子を含む InAs ドットの形成 (3)** , 第 46 回応用物理学会関係連合講演会予稿集 (1999.3.28-31) 31aP-5
朝倉淳、朝日一、田島剛、周逸凱、浅見久美子、権田俊一
7. **MOMBE 法による Mn 原子を含む InAs ドットの成長過程** , 第 60 回応用物理学会学術講演会予稿集 (1999.9.1-4) 2a-T-9
朝倉淳、朝日一、周逸凱、奥村滋一、浅見久美子、権田俊一
8. **Mn 原子を含む InAs ドットの発光特性** , 第 61 回応用物理学会学術講演会予稿集 (2000.9.3-7) 3a-ZA-10
奥村滋一、朝日一、周逸凱、金村雅仁、浅見久美子
9. **Mn 原子を含む InAs ドットの PL 測定** , 第 47 回応用物理学会関係連合講演会予稿集 (2000.3.28-31) 29a-P8-12
奥村滋一、朝日一、朝倉淳、周逸凱、浅見久美子、権田俊一