



Title	選択励起分光法による自己形成型CdSeナノ量子ドットの評価
Author(s)	前橋, 兼三
Citation	大阪大学低温センターだより. 2003, 121, p. 12-17
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/8708">https://hdl.handle.net/11094/8708</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

# 選択励起分光法による自己形成型 CdSe ナノ量子ドットの評価

産業科学研究所 前 橋 兼 三 (内線 8412)

E-mail: maehashi@sanken.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

半導体工業はトランジスタが発明されて以来、それまで主要であった真空管から半導体素子へと発達していった。現代のエレクトロニクスを代表するデバイスはSiの大規模集積回路であると言える。IV族原子に属するSiは電気的性質はもちろん、化学的にも機械的にも優れた性質を持っている。しかしながら、例えば、Siは間接遷移型のバンド構造を持つために、Siでは発光素子が作製できないという本質的な問題も持っている。そのために、化合物半導体が重要となっている。

ZnSe、CdSeを始めとするII-VI族化合物半導体は、直接遷移型構造を持ち、一般的にIII-V族化合物半導体よりバンドギャップが広く、可視光領域をカバーすることができる。また、II-VI族化合物半導体の励起子束縛エネルギーは、III-V族化合物半導体よりもはるかに大きいために室温でも励起子が安定に存在する。そのため、室温においてもレーザ発振に励起子が関与しているのではないかと期待されており、その発振しきい電流密度の低減化につながる可能性があると考えられている。

キャリアをド・ブロイ波長程度以下の領域に閉じ込めた際に生ずる量子サイズ効果は、材料に新しい機能を発現させ、新しい半導体デバイス実現に大きく寄与している。さらに、キャリアを0次元的に閉じこめたナノ量子ドットは、状態密度が関数型であることからデバイスに用いると性能の飛躍的な向上が期待されおり、また、物性的にも非常に興味深い。したがって、II-VI族化合物半導体でナノ量子ドットを作製すると、励起子束縛エネルギーがさらに大幅に増大し、励起子分子も室温で安定に存在する可能性がある。そのため、巨大な非線形光学効果等、新規な物理特性の出現が期待できる。

本稿では分子線成長(MBE)法\*を用いてZnSe表面上に自己形成型CdSeナノ量子ドットを作製し、その中で励起子のふるまいを選択励起分光法を用いて評価したので紹介する。

## 2. CdSe ナノ量子ドットの作製

MBE法等により、量子構造の基本となる量子井戸構造は、比較的容易に作製されてきた。しかしながら、量子ドットを作製しようとすると、成長方向だけでなく、基板と平行方向に極微細な構

---

\*この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

造制御を行う必要がある。リソグラフィー等の人工的加工技術を用いた場合には、発光特性の劣化等の問題は多い。一方、InAs/GaAs 系量子ドットを代表とするひずみ層の成長方法を用いた自己形成による手法は、高品質であり、良好な発光特性を示す。これは、格子定数の小さな物質の基板の上に、格子定数の大きな物質の層を成長すると、ひずみエネルギーや表面エネルギー等を含んだ全エネルギーを最小にするように働くために、高密度の微少な量子ドットが形成されると考えられている。

CdSe は ZnSe よりも格子定数が 7 % も大きく、さらに、ZnSe は GaAs とほぼ格子整合するため、CdSe ナノ量子ドットが GaAs 基板上に成長した ZnSe 表面上に自己形成されることが期待できる。まず、今回用いた試料の構造を説明する。MBE 法により GaAs (001) 基板上に GaAs 層を成長させた後、ZnSe 層で CdSe 層を挟んだ構造を作製した。ZnSe および CdSe の成長においては化合物ソースを用いて作製を行った<sup>[1]</sup>。化合物ソースは、単体ソースに比べるとはるかに蒸気圧が低いため、分子線量を制御しやすい。また、付着係数の高い Se<sub>2</sub> のみが生成されるという特徴を持つため、高品質な量子ドットが形成すると考えられる。図 1 に CdSe の厚さを変化させて作製した試料からのフォトルミネセンス (PL) スペクトルを示す<sup>[2,3]</sup>。CdSe の膜厚が増えるにしたがって、ピーク位置が低エネルギー側にシフトしているのがわかる。これは、量子サイズ効果

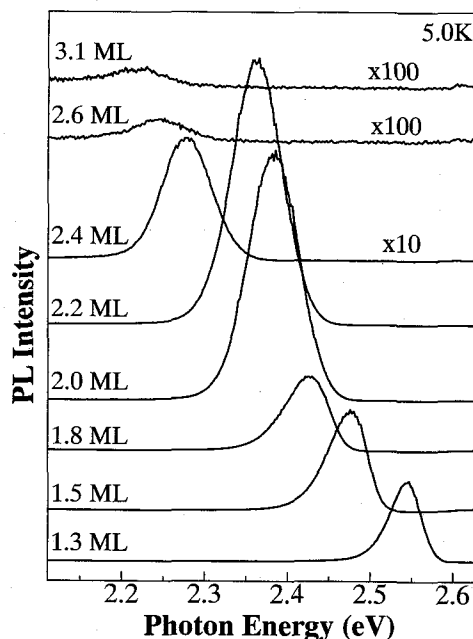


図 1 CdSe の膜厚を変化した試料から得られた PL スペクトル。

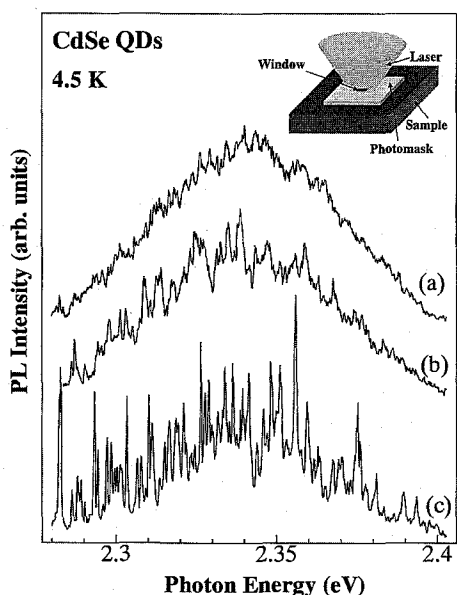


図 2 CdSe 量子ドットの顕微 PL スペクトル (4.5 K) : (a) Al マスクの外側を励起した場合、(b) 1  $\mu\text{m}$ 、(c) 600nm 四方の窓から得られたスペクトル。

で説明することができる。また、膜厚が 2.4 ML を越えると、極端に PL 強度が減少し、ほとんど発光しなくなってしまう。これらの試料に対して、断面透過電子顕微鏡像を観測した結果、大きさ数 nm の量子ドットが形成されていることがわかった<sup>[4]</sup>。また、2.4 ML 以上では試料内に欠陥が発生し、このことが図 1 のような PL 強度の減少を引き起こしていることが明らかになった。

自己形成によって量子ドットを作製すると主にサイズ揺らぎのために、PL スペクトルは図 1 のように数十 meV 程度の半値幅を持つ<sup>[5]</sup>。そのため、通常のマクロ PL では個々のドットの準位について情報を得ることは非常に難しい。そこで、絞った励起レーザー光の断面積よりも小さい 1  $\mu\text{m}$  以下の微細な窓のある Al マスクを試料の上に蒸着することによって測定にかかるドットの数減らすことを試みた。その Al マスクは、電子線リソグラフィー法とリフトオフ法を利

用して作製し、 $1\ \mu\text{m}$  から  $600\text{nm}$  四方の窓を持った薄膜を得た (図 2 の挿入図)。図 2 に顕微 PL 法によって得られた CdSe 量子ドットからの PL スペクトルを示す<sup>[2,6]</sup>。図 2(a) はレーザを  $1\ \mu\text{m}$  に絞ったまま、Al マスクのない部分に照射したときに得られたスペクトルである。ブロードなピークは量子ドットのサイズの揺らぎによるものである。しかしながら、図 2(b) および 2(c) のように窓のサイズを  $1\ \mu\text{m}$  から  $600\text{nm}$  まで小さくすると、ブロードであったピークが分裂したように見え、多数の鋭いピークを観察することができる。また、ピークの幅も小さくなっている。これは測定にかかるドットの数が減ったためである。ピークの幅は  $300\sim 500\ \mu\text{eV}$  と分光器の分解能程度である。これらのシャープなピークは、量子ドットがもつ  $\delta$  関数的な状態密度のためであると考えられる。

以上のことから、ZnSe 表面上に高品質の CdSe ナノ量子ドットが形成されたことが明らかになった。

### 3. 選択励起分光法による CdSe ナノ量子ドットの評価

量子ドット内の電子状態およびキャリアの緩和過程を調べることは、デバイスを作製する上で非常に重要である。ここでは、これらを考察するために、選択励起分光法によって CdSe ナノ量子ドットを評価した結果について紹介する<sup>[7]</sup>。

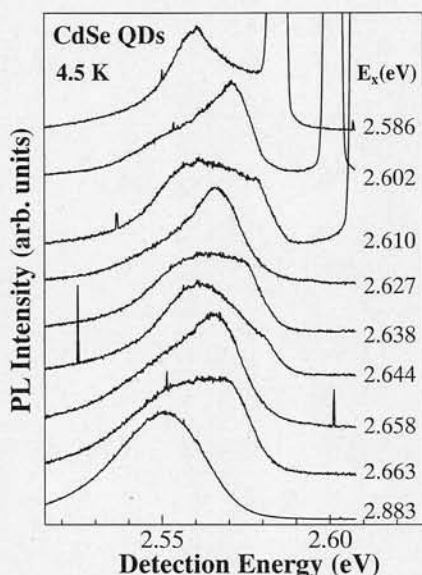


図 3 異なった励起エネルギーで励起したときに CdSe 量子ドットから得られた PL スペクトル (4.5 K)。

いくつかのシャープなピークを持つようになる。

次に、 $2.550\text{eV}$  から  $2.820\text{eV}$  まで励起エネルギーを徐々に変化させたときの CdSe 量子ドットから得られた PL 強度の等高線図を図 4 示す (横軸、および、縦軸がそれぞれ検出エネルギー及び励起エネルギーを示しており、この図を横に切ると図 3 の様な PL スペクトルが得られる)。励起エネルギーが

先程も述べたように、自己形成によって形成された量子ドットは、サイズ揺らぎのために、PL スペクトルは数十 meV 程度の半値幅を持つ。しかしながら、励起エネルギーを選択することにより、選択的に量子ドットを励起することが可能となる (選択励起分光法)。そのため、キセノンランプを分光することによって、様々なエネルギーの光を試料にあて、得られた PL スペクトルを測定した。以下の測定はすべて  $4.5\text{K}$  で行った。CdSe ナノ量子ドットに様々な励起エネルギーを変化させて得られた PL スペクトルを図 3 に示す。励起エネルギーが  $2.675\text{eV}$  よりも

低くなると、PL スペクトルは高エネルギー側にシフトし、

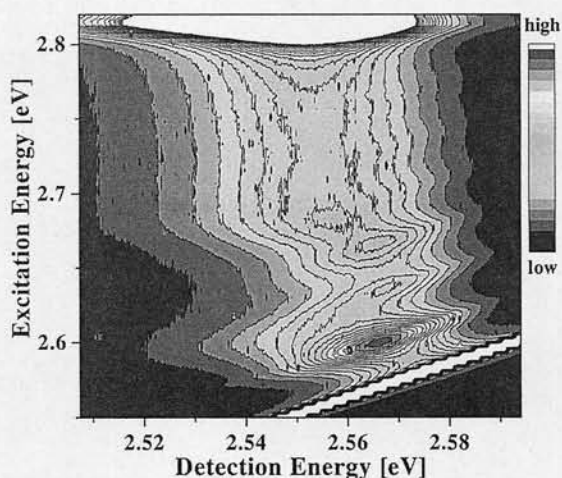


図 4 励起エネルギーを徐々に変化させたときに CdSe 量子ドットから得られた PL 強度の等高線図 ( $4.5\text{K}$ )。

2.810eVにおいて、全検出エネルギー位置で ZnSe バリヤー層からの強く、急峻なエッジが明らかに観測された。これは、ZnSe バリヤー層で形成されたキャリアが効率よく CdSe 量子ドット内に流れ込んでいることを意味している。励起エネルギーが2.675eV よりも低くなると、高検出エネルギー側でのみにおいていくつかのシャープな吸収構造が確認できた。図4から分かるようにこれらの構造のピーク位置は、励起エネルギーについて等間隔で位置していることがわかる。これらのピークのエネルギー間隔は約30meVであり、これは CdSe/ZnSe 系の LO フォノンのエネルギーに相当する。特に、高検出エネルギー側では6次の LO フォノン構造まで観測された。ZnCdSe の量子井戸構造から得られた PL 励起スペクトルにおいては重い正孔および軽い正孔からの吸収ピークが見られたが、CdSe 量子ドットにおいてそれらは観測されなかった。これらの事実から、CdSe 量子ドットにおいて、励起子が LO フォノンを放出することによって量子ドットの準位まで緩和していることが明らかになった。これは、0次元構造に励起子が強く閉じこめられていることによって起こると考えられる。

励起子の緩和過程について、詳しく考察する。図3の各スペクトルにおいて励起光とピーク位置のエネルギー差から、フォノンのエネルギーを求めることが出来る。図5に検出エネルギーに対するフォノンのエネルギーの関係を示す。高検出エネルギー側では、フォノンのエネルギーは31、62meVであり、これらは、ZnSe の LO フォノンエネルギーに相当する。一方、低検出エネルギー側では、25、50meV となり、これらは、CdSe の LO フォノンエネルギーに一致している。量子サイズ効果により、量子ドットのサイズは低検出エネルギー側の方が大きいと考えられる。そのた

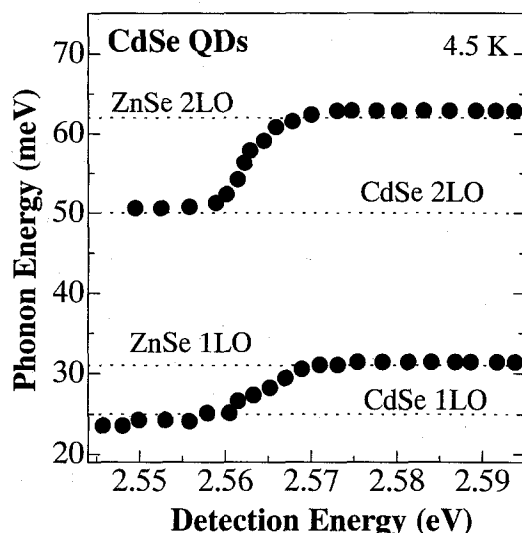


図5 検出エネルギーに対するフォノンのエネルギーの関係。

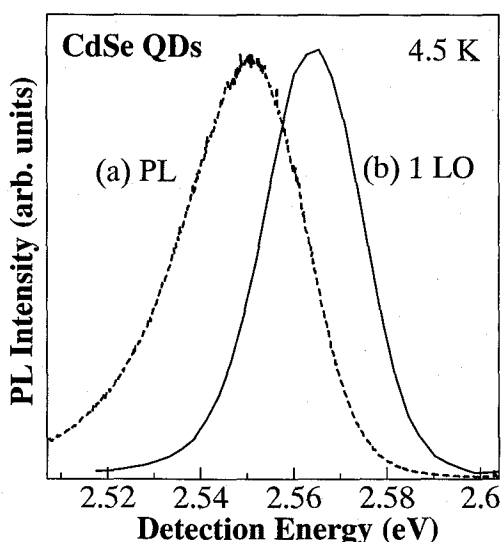


図6 2.883eVで励起して得られた PL スペクトル(a)と図4で得られた1次の LO フォノンの強度分布(b) (4.5K)。

め、低検出エネルギー側(大きいドット)では、ドットの波動関数がうまくドット内に閉じこめられており、その結果、主に CdSe の LO フォノンを使って励起子が緩和していく。一方、高検出エネルギー側(小さいドット)では、ドットの波動関数が外側の ZnSe 層にまでしみ出しているため、主に ZnSe の LO フォノンを使って励起子が緩和していくと考えられる。以上より、量子ドットのサイズによって、緩和過程が異なることが明らかになった。

図6に2.883eVで励起して得られた PL スペクトル(a)、および、図4から得られた1次の LO フォノン(励起光から約30meV離れた位置)での強度分布(b)を示す。

図 6(b)のほうが高エネルギー側に位置し、半値幅が狭いことが明らかである。これを解釈するために、量子ドット間の相互作用について考えた。つまり、量子ドット間の距離が短くなると、波動関数が重なり合い、キャリアが量子ドット間を移動できるようになる。また、量子ドット内の基底準位に比べると、高次のエネルギー準位では、波動関数の広がりが大きくなり、量子ドット同士が相互作用を及ぼしやすくなる。つまり、高エネルギーで励起すると、キャリアはより大きな量子ドットに移動しやすくなり、そこで発光する。その結果、図 6(a)は高いエネルギーで励起しているため、量子ドット間の相互作用の結果得られた PL スペクトルであると考えられる。また、図 4 に示すような広い吸収帯は、高次のエネルギー準位の交互作用の結果であると考えられる。一方、低エネルギーで励起した場合には、基底準位での量子ドット同士の相互作用が小さいため、その量子ドット内で発光すると考えられる。したがって、図 6(b)で示した 1 次の LO フォノンの強度分布が量子ドット本来のサイズ分布を示していると思われる。さらに、これらの結果は強励起 PL および時間分解 PL 測定の実事を矛盾なく説明できた<sup>[8,9]</sup>。

#### 4. おわりに

MBE 法を用いて ZnSe 表面上に自己形成型 CdSe ナノ量子ドットを作製し、その中での励起子のふるまいを選択励起分光法で評価した。その結果、以下のようなことが明らかになった。数 nm のサイズを持った高品質な CdSe ナノ量子ドットが形成されている。さらに、選択励起分光法を用いて、量子ドット内の励起子が LO フォノンを放出することによって量子ドットの準位まで緩和するが明らかになった。また、量子ドット内の高いエネルギー準位では、量子ドット同士が相互作用を及ぼしやすくなるため、より大きな量子ドットに移動して発光することがわかった。以上の CdSe ナノ量子ドットの研究により、新しい光物性・機能が創製され、短波長光エレクトロニクスの基盤技術の発展に寄与すると期待できる。

#### 参考文献

- [1] Y. Murase, T. Noma, K. Maehashi, and H. Nakashima: J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 1459, (2001).
- [2] K. Maehashi, N. Yasui, Y. Murase, T. Ota, T. Noma and H. Nakashima: J. Electronic Materials **29**, 542, (2000).
- [3] K. Maehashi, N. Yasui, Y. Murase, A. Shikimi and H. Nakashima: Appl. Surf. Sci. **166**, 322, (2000).
- [4] Y. Murase, K. Maehashi, T. Hanada, Y. Hirotsu, and H. Nakashima: Phys. Stat. Sol. (b) **229**, 457, (2002).
- [5] Y. Murase, T. Ota, N. Yasui, A. Shikimi, T. Noma, K. Maehashi, and H. Nakashima: J. Crystal Growth **214/215**, 770, (2000).
- [6] T. Ota, Y. Murase, T. Noma, K. Maehashi, H. Nakashima, K. Oto and K. Murase: J. Crystal Growth **214/215**, 778, (2000).

- [7] K. Maehashi, Y. Murase, K. Inoue, and H. Nakashima: Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L1446, (2002).
- [8] T. Ota, Y. Murase, K. Maehashi, H. Nakashima, C. Watatani, K. Edamatsu, T. Itoh, K. Oto and K. Murase: J. Electronic Materials **30**, 448, (2001).
- [9] M. Ando, Y. Kanemitsu, T. Kushida, K. Maehashi, Y. Murase, T. Ota and H. Nakashima: J. Luminescence **94/95**, 403, (2001).

## 用語説明

### \*分子線成長(MBE)法

MBE 法は、超高真空中において、クヌードセンセル (K-セル) と呼ばれる蒸発源セルを加熱することによって分子線を放出させ、加熱されている結晶基板に当てることにより、エピタキシャル結晶成長させる方法である。複数の K-セルがあり、それぞれには成長しようとする薄膜の構成元素やドーパント元素が充填される。その K-セルの温度を調節することにより、成長速度を変えることができる。また、残留不純物を取り込まれにくく、高純度の結晶が成長できる。さらに、原子の相互拡散の影響も少なくなり、原子層レベルで成長膜厚を制御することができ、K-セルのシャッタの開閉により、混晶の組成分布や不純物ドーピング分布を任意に高精度で制御することができる。表面解析装置を併用することにより、結晶成長中に成長表面の結晶構造や化学構造をその場観察することも可能である。

### \*フォトルミネセンス(PL)

試料にバンドギャップよりも大きいエネルギーをもつ光子を照射し励起することで生成した電子-正孔対が緩和過程を経て放射再結合する際の発光 (ルミネセンス) を検出し、電子正孔のエネルギー準位の差を測定する。発光を分光して発光強度の発光波長依存性を表すと PL スペクトルが得られる。このスペクトルには、主に物質の最低励起状態からの情報が含まれており、バルクではバンドギャップだけではなく、不純物、欠陥に起因する準位、また、低次元構造では量子準位のうち最低量子数のエネルギー準位を反映した情報等が得られる。