

ZnTe/サファイア構造の
ヘテロエピタキシー機構の解明
Study on Heteroepitaxy Mechanism of
ZnTe/Sapphire Structure

2017 年 2 月

中須 大蔵
Taizo NAKASU

ZnTe/サファイア構造の
ヘテロエピタキシー機構の解明
Study on Heteroepitaxy Mechanism of
ZnTe/Sapphire Structure

2017 年 2 月

早稲田大学大学院 先進理工学研究科
電気・情報生命専攻 電子・光子材料学研究

中須 大蔵
Taizo NAKASU

目次

1 章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究の目的	6
1.3 論文の構成	6
2 章 サファイア基板の特徴とサファイア基板上への閃亜鉛鉱型結晶の成長モデルの提案	9
2.1 サファイア基板の特徴	9
2.2 格子不整合とドメイン整合成長	14
2.3 閃亜鉛鉱型 ZnTe/サファイア構造のモデル化	18
3 章 基板表面の化学状態や幾何学形状がサファイア上 ZnTe ヘテロエピタキシーメカニズムへ与える影響の探査	25
3.1 各種面方位サファイア基板上 ZnTe 薄膜の作製とその配向性	25
3.2 作製した ZnTe/サファイア構造の面内方位とそれぞれの原子配列	40
3.3 サファイア基板上 ZnTe 薄膜におけるサファイアの空間的位置と ZnTe の配向関係	47
4 章 ZnTe/サファイア構造界面の化学状態がエピタキシーメカニズムに与える影響の探査	51
4.1 ZnTe バッファ層挿入による基板界面の化学状態の変化	51
4.2 基板の前処理により変化した界面の化学状態が ZnTe/サファイア構造に与える影響	55
4.3 基板のオフ角がサファイア基板の化学状態に与える効果	60
4.4 基板表面に生じたナノファセット構造を利用した ZnTe/サファイア構造の配向制御	64
5 章 ZnTe/サファイア構造の結晶ドメインの高整合化	73
5.1 ZnTe 低温バッファ層形成条件の最適化	73
5.2 基板のステップ-テラス構造による ZnTe/サファイア構造の高品質化 ..	76
5.3 サファイア基板上 ZnTe 薄膜の選択成長と選択横成長の可能性	82
6 章 結論	91
謝辞	93
参考文献	94
研究業績リスト	97

1 章 序論

1.1 研究背景

近年、超高速あるいは超広帯域通信、さらには X 線に代わる安全なセンシング技術への応用を目的として、光と電波の間の波長領域であるテラヘルツ波に対する注目が高まっている[1-2]。テラヘルツ波の光源や高感度検出器の研究が積極的に行われている。テラヘルツ波技術を応用すると、図 1.1.1 のように、X 線より安全な透過型イメージング[3]や金属探知器では見逃していたセラミックナイフの検知[4]、通常の方法では探査が不可能であった封筒内に隠された薬物の検知もできるようになる[5]等、社会的に応用範囲が極めて広い。

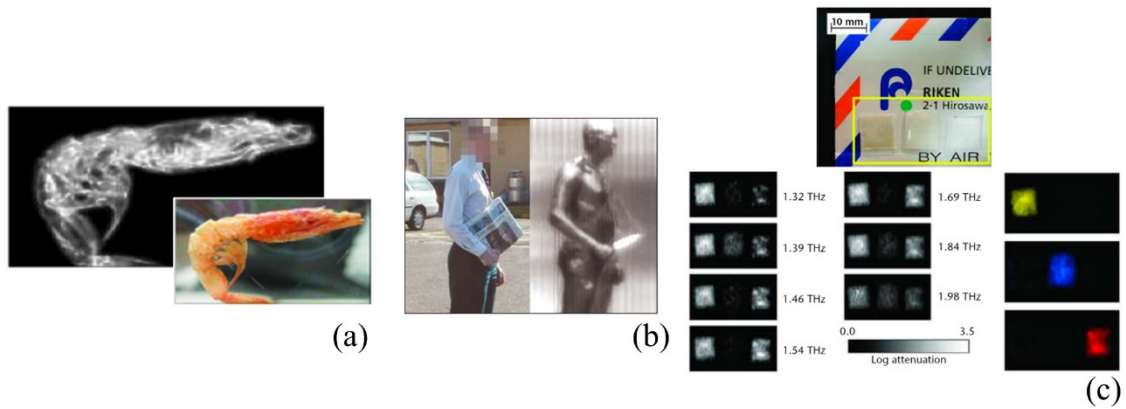


図 1.1.1 テラヘルツ波応用技術例: (a)テラヘルツイメージング[3], (b)セラミックナイフの可視化[4], (c)違法薬物の検知[5]

テラヘルツ波の検出方法の 1 つに、電気光学(Electro-Optic, EO)効果を用いた方法がある[6-8]。EO 効果は LiNbO_3 , LiTaO_3 などの酸化物材料や閃亜鉛鉱構造である II-VI 族化合物半導体の CdTe や ZnTe などで強く発現することが知られている[9]。酸化物材料は入射したテラヘルツ波を効率良く結晶外へ取り出すことが難しく、半導体デバイスに信号を引き渡すことが容易でない。表 1.1.1 に代表的な閃亜鉛鉱構造半導体の EO 定数 r_{41} を示す[9]。

表 1.1.1 閃亜鉛鉱構造の電気光学定数(r_{41})一覧[9]

	GaP	GaAs	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdTe
$r_{41}[\text{pm/V}]$	0.97	1.6	1.2	2.0	4.5	6.8

EO 定数の点では、CdTe は $6.8[\text{pm/V}]$ と大きいですが、CdTe は環境面で問題のある材料であること、さらにはデバイスやシステムの光軸調整が困難になるという問題がある。これらの問題を解消する材料として、EO 定数 r_{41} が $4.5[\text{pm/V}]$ と大きな値を示す閃亜鉛鉱構造を有する ZnTe に注目が集まっている。

本研究では、図 1.1.2 に示すような入射したテラヘルツ波を検出する大面積テラヘルツ検出デバイスに注目した。

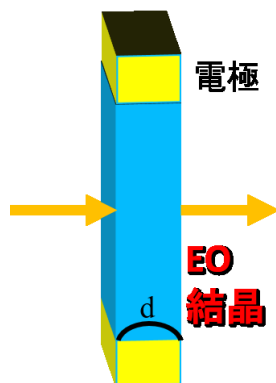


図 1.1.2 検討したテラヘルツ波検出デバイスの概要図

上記に示したデバイスは、電圧を印加した状態で EO 結晶がテラヘルツ波を受光すると、テラヘルツ波が持つ電界により生じた EO 効果を電圧変化として検出することでテラヘルツ波を検出する。テラヘルツ波により生じる EO 効果が大きいと電極から取り出せる電圧変化は大きくなる。大きな EO 効果を得ることができる条件について検討した。

一般的に、屈折率が電場の強さに比例して変化する EO 現象をポッケルス効果と呼ぶ。閃亜鉛鉱構造を持つ結晶の各面方位において、図 1.1.3 に示すような方向から電圧を印加した場合、特定の方向から光を入射した際に生じるポッケルス効果の大きさは次の式で表されることが知られている[10]。

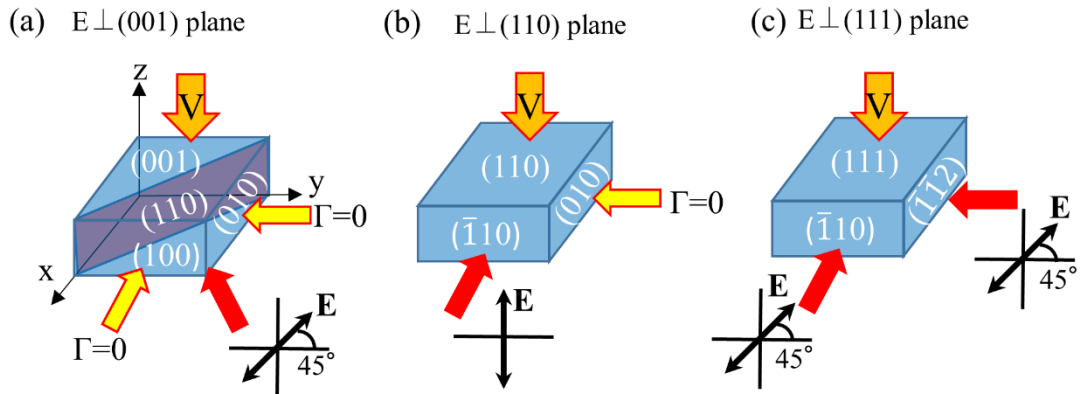


図 1.1.3 閃亜鉛鉱型結晶のポッケルス効果; (a) [001]方向に電界を加えた場合, (b) [110]方向に電界を加えた場合, (c) [111]方向に電界を加えた場合[10]

ポッケルス効果により生じる光学的な位相遅れの大きさ Γ は、

$$[001]\text{に電界をかけた際 } (110)\text{方向の } \Gamma = \frac{\pi}{\lambda} \cdot n^3 \cdot r_{41} \cdot V \cdot \frac{l}{d} \quad (1.1.1)$$

$$[110]\text{に電界をかけた際 } (\bar{1}10)\text{方向 } \Gamma = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot n^3 \cdot r_{41} \cdot V \cdot \frac{l}{d} \quad (1.1.2)$$

$$[111]\text{に電界をかけた際 } (\bar{1}10)\text{や}(\bar{1}\bar{1}2)\text{方向 } \Gamma = \frac{\sqrt{3}\pi}{\lambda} \cdot n^3 \cdot r_{41} \cdot V \cdot \frac{l}{d} \quad (1.1.3)$$

となる。ここで、 λ は入射光の波長、 l は光の伝搬長さ、 d は結晶の厚さ、 n は屈折率、 r_{41} はポッケルス定数、 V は印可した電圧を示す。

この報告をもとにし、本研究で検討した大面積テラヘルツ波検出デバイスと同様の方向からテラヘルツ波を入射した際に得ることができるポッケルス効果(光学的な位相遅れの大きさ Γ)は各面方位ごとにそれぞれ次の式で計算できるといふ報告がある[11]。

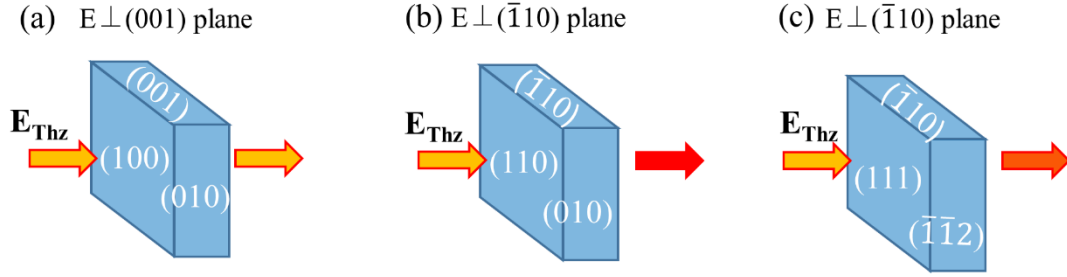


図 1.1.4 閃亜鉛鉱型結晶にテラヘルツ波を入射した場合のポッケルス効果;
(a)[001]方向に加えた場合, (b)[110]方向に加えた場合, (c)[111]方向に加えた場合

$$(100)\text{結晶の場合} \quad \Gamma = 0 \quad (1.1.4)$$

$$(110)\text{結晶の場合} \quad \Gamma = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot n^3 \cdot r_{41} \cdot E_{Thz} \cdot d \quad (1.1.5)$$

$$(111)\text{結晶の場合} \quad \Gamma = \frac{\sqrt{8/3}\pi}{\lambda} \cdot n^3 \cdot r_{41} \cdot E_{Thz} \cdot d \quad (1.1.6)$$

となる。ここで、 λ は入射テラヘルツ波光の波長、 d は結晶の厚さ、 n は屈折率、 r_{41} はポッケルス定数、 E_{Thz} は入射したテラヘルツ波の電界を示す。

これらの式より、本研究で検討したデバイスでのテラヘルツ波を入射した際のポッケルス効果は閃亜鉛鉱構造の(110)で最も強く、(111)でも大きな効果となるため、(110)や(111)の ZnTe が必要であることがわかる。

また、膜厚の薄い(110)や(111)に配向した ZnTe の作製が重要である。空間を伝播する一定の強さのテラヘルツ波が図 1.1.3 のような素子に入射した際、試料の厚さ d が薄いと試料にかかる電圧が大きくなるため、ZnTe の厚みを薄くすることで電気光学効果を大きくすることが出来る。結晶の厚み d の小さな、また大きな光学的位相差の生じる(110)や(111)に配向した ZnTe 薄膜の作製が望まれる。

そこで、ZnTe 薄膜の成長に用いる基板を検討した。基板が EO 効果を発現する閃亜鉛鉱構造の材料であると、薄膜のみから大きな EO 効果が得られるはずが、基板からも EO 効果が発現し、基板からの EO 効果も測定してしまう可能性が高い。薄膜からのみの EO 効果を得るために、電気光学効果をほぼ示さないサファイア基板に注目した。EO 効果を効率よく取り出すには、サファイア基板上に面方位を制御した高品質な ZnTe 薄膜の作製が必要である。

しかし、サファイア基板上 ZnTe 薄膜構造では、互いの結晶構造の違いや大きな格子不整合が ZnTe の単結晶化を妨げ、異なる方位を持つ複数の結晶ドメインに分かれて成長する可能性が高い。 ZnTe は立方晶系、サファイアは三方晶系で六方晶に近似される材料である。同じ結晶構造を持つ材料の結晶成長において、格子不整合が小さければ、下地の結晶の面方位を受け継いだ欠陥の少ない単結晶の薄膜が得られるが、格子不整合が大きいと、欠陥が生じてしまい、良質な結晶が得られないという報告が多い[12]。サファイア基板上 ZnTe 薄膜構造の場合、両材料間では下地の結晶の面方位を薄膜がそのまま受け継ぐことも難しいことが予想される。

結晶構造の違いや大きな格子不整合があるようなヘテロエピタキシーでは、薄膜の面方位制御や高品質化を行うために、基板の面方位の選択や基板の成長前処理、基板と薄膜の間にバッファ層を挿入するといった成長工程の工夫が必要になってくる[12-14]。 ZnTe /サファイア構造のヘテロエピタキシーメカニズムを解明することで、特定の面方位の結晶を高品質で作製可能となると考えられる。少なくとも、サファイア基板の面方位や低温バッファ層の挿入、成長前の基板熱処理により基板表面に生じる周期的な構造という三点の検討が必要と考えられる。

サファイア基板の面方位が変化すると表面の原子配列が変化するため、面方位の異なるサファイア基板を用いれば、 ZnTe の配向が制御できると考えた。

また、基板と薄膜の界面の化学的狀態を制御することによって、 ZnTe 薄膜の配向を制御しようと考えた。例えば、低温バッファ層を基板と薄膜の間に挿入することに注目した。結晶構造が異なり大きな格子不整合を持つ系では、直接成長すると、様々な方位を持つ成長核が大きく成長し、表面に凹凸を持つ方位の揃っていない薄膜を形成する。一方、基板との界面に低温で薄いバッファ層を堆積すると、この層はアモルファス状に基板表面を均一に覆う。その層を薄膜成長前に加熱し、基板表面の影響を強く受けた成長核を基板に作製することで、良質な薄膜が作製できるという報告がある[12]。サファイア基板上に ZnTe バッファ層の導入を検討し、 ZnTe の配向を制御する方法を検討した。また、基板の微傾斜によって、基板表面に原子オーダーの段差(ステップ)を作り、成長核の向きを制御する方法も検討した。更に、成長前の基板熱処理によってできる表面の微細構造、例えば基板方位に垂直でない異なる 2 種類の面方位が周期的に基板表面に現れた基板を用いると、表面に現れた面方位によって ZnTe の配向の制御ができるとも考えた。このような観点からサファイア基板上への面方位を制御した ZnTe 薄膜の作製を試みた。

1.2 研究の目的

本論文では、サファイア基板上 ZnTe 薄膜の成長方位を制御すること、単一の結晶ドメインを有する高品質な ZnTe 薄膜を作製することを目指した。サファイア基板上 ZnTe 薄膜成長を原子スケールでモデル化し、ZnTe/サファイア構造作製における成長方位の制御や単一ドメイン化を目指す上での指針とした。特に、サファイア基板上 ZnTe 薄膜のヘテロエピタキシー機構を解明するにあたり、サファイア基板の面方位や低温バッファ層の挿入、成長前の基板熱処理により基板表面に生じる周期的な構造という三点を理論と実験の両面から検討した。分子線エピタキシー法で作製したサファイア基板上 ZnTe 薄膜を X 線回折の極点図法を用い、サファイア基板上 ZnTe 薄膜の結晶配向性や面内の基板と薄膜の方位関係を探査し、幾何学的にサファイア基板上 ZnTe 薄膜成長を解析した。本論文で提案したサファイア基板上 ZnTe 薄膜成長の理論モデルと実際に実験で作製したサファイア基板上 ZnTe 薄膜の配向性の結果を比較し、サファイア基板上 ZnTe 薄膜の成長メカニズムを明らかにすることを目的とした。

1.3 論文の構成

本論文は全 6 章で構成されている。以下に、各章の概要を述べる。

第 1 章では、本論文の研究背景と目的について述べる。

第 2 章では、サファイア基板の特徴を述べ、以下に列挙する三点を検討して、サファイア基板上への閃亜鉛鉱型結晶の成長モデルを提案した。それらは、①サファイア(0001)表面の原子配列と ZnTe(111)の原子配列の類似性が成長に与える影響、②サファイア基板上に挿入した ZnTe バッファ層(成長核)が ZnTe 薄膜の配向性に与える影響、③異なる 2 種類の面方位を持つサファイア基板が ZnTe 薄膜の配向性に与える影響、である。

第 3 章では、サファイア基板の面方位に注目し、サファイア(0001)//ZnTe(111)を保った ZnTe 薄膜が形成される規則性について実験的に検証した結果をまとめた。サファイア基板の面方位を変化させて、ZnTe 薄膜を分子線エピタキシー法で作製し、作製した ZnTe 薄膜を X 線回折の極点図法により配向性を解析した。作製した ZnTe 薄膜の配向性の結果と 2 章で提案したモデルと比較し、サファイア基板の面方位と成長した ZnTe 薄膜の面方位の間にある関係性の検討を行った。

第 4 章では、ZnTe/サファイア構造界面に注目し、界面の化学状態や表面構造がサファイア基板上 ZnTe 薄膜の配向に与える影響について得られた知見をまとめた。特にサファイア基板上に挿入した ZnTe バッファ層(成長核)が ZnTe 薄膜

の配向性に与える影響や異なる 2 種類の面方位を持つサファイア基板が ZnTe 薄膜の配向性に与える影響を検討した。

第 5 章では、ZnTe/サファイア構造におけるドメイン整合の改善により ZnTe 薄膜の結晶性を改善させる方法について検討した結果をまとめた。特に低温バッファ層の挿入や基板の熱処理といった成長条件を検討し、作製した ZnTe 薄膜の高品質化を図った。また、薄膜内の低転位化を目指して選択横成長(ELO)法の導入を試みた際の成長条件の検討結果もまとめた。

第 6 章では、本研究の総括を行った。本論文では ZnTe/サファイア構造の成長機構を初めて解明し、面方位を制御した ZnTe 薄膜を通常の半導体基板(GaAs)上に形成するのと同等の品質で成長可能なことを明らかにした。

2 章 サファイア基板の特徴とサファイア基板上への閃亜鉛鉱型結晶の成長モデルの提案

2.1 サファイア基板の特徴

本論文では、テラヘルツ波検出素子として、サファイア基板上 ZnTe 薄膜構造を考えた。II-VI 族化合物半導体である ZnTe は他にも緑色発光ダイオードやレーザダイオード[15-17]、太陽電池[18]、光導波路[19-21]等の光に関するデバイス応用への期待が集まる材料である。ZnTe を通常成長する際には、ZnTe 基板や同じ閃亜鉛鉱構造で III-V 族化合物半導体である GaSb や GaAs がよく用いられている[22-24]。しかし、本論文で検討したテラヘルツ波検出素子を考えると、同じ結晶構造では薄膜のみからの大きなポッケルス効果を得ることができないので、サファイア基板を利用することとした。

サファイアは六方晶と類似したコランダム構造の三方晶系の結晶である。サファイアの結晶構造の概念図は図 2.1.1(a)に、その他の結晶情報を表 2.1.1 に示す。サファイアは O^{2-} イオンが[0001]方向に六方最密構造を形成し、その各層の隙間のサイトの 3 分の 2 を Al^{3+} イオンが占める 6 配位のイオン性結晶である。図 2.1.1(b)はサファイア(0001)の原子配列を示す。サファイアの(0001)は稠密面となり、サファイア(0001)の表面原子は正六角形状の単位胞が並んでいる。サファイアは比較的安価で、化学的にも機械的にも強いため、類似した構造の六方晶の GaN[25]や AlN[26]、ZnO[27]などを成長する際の基板として用いられている。

ZnTe の結晶構造の概念図は図 2.1.2(a)に、その他の結晶情報を表 2.1.2 に示す。ZnTe は Zn 原子と Te 原子が共有結合しており、[111]方向に原子が最密に並び、Zn と Te は互いに 4 分の 1 ずれた構造である。図 2.1.2(b)に ZnTe(111)表面の原子配列を示す。ZnTe の(111)は稠密面のため、ZnTe(111)は正六角形状の単位胞が並んでいる。三方晶系のサファイア上に立方晶の ZnTe が成長すると考えると、互いに原子が六角形状に並んだ類似の形状を持つサファイア(0001)と ZnTe(111)が整合することが期待できる。

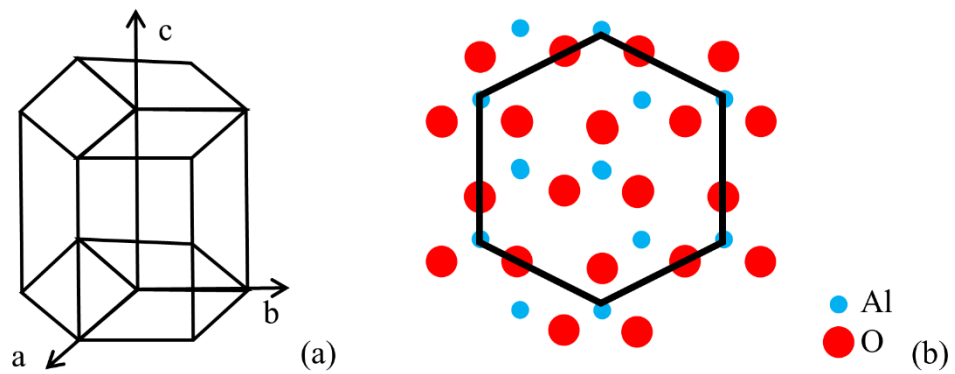


図 2.1.1 (a)サファイアの結晶構造の概念図,
(b)サファイア(0001)の原子配列と単位胞

表 2.1.1 サファイアの結晶データ

結晶構造	コランダム構造
結晶系	三方晶系(六方晶で近似される)
空間群	R-3c
格子定数	$a=b=4.754 \text{ \AA}$ $c=12.99 \text{ \AA}$
配位数	6
イオン半径	$r(\text{O}^{2-})=1.4 \text{ \AA}$ $r(\text{Al}^{3+})=0.51 \text{ \AA}$

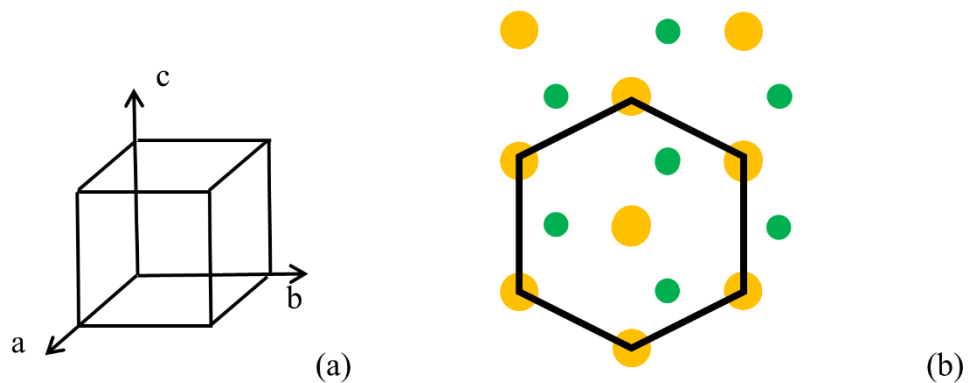


図 2.1.2 (a)ZnTe の結晶構造の概念図、
(b)ZnTe(111)面の原子配列と単位胞

表 2.1.2 ZnTe の結晶データ

結晶構造	閃亜鉛鉱構造
結晶系	立方晶
空間群	F-43m
格子定数	$a=b=c=6.103 \text{ \AA}$
配位数	4
イオン半径	$r(\text{Zn}^{2+})=0.74 \text{ \AA}$
	$r(\text{Te}^{2-})=2.21 \text{ \AA}$

サファイア基板は面方位が変化すると、表面の原子配列が異なる。代表的な面方位とその原子配列を図 2.1.3 に示す。基板の面方位を変え、表面の原子配列を変えることで、その上の結晶は配向する方位が変化することが期待される。同時に、結晶性も変化すると考えられる。そのため、サファイア基板の面方位を変化させて、GaN[28]や ZnO[29], MgO[30], NbN[31], VO₂[32], β -Ga₂O₃[33]では面方位の制御を行っている。例えば、サファイア(11 $\bar{2}$ 0)は、サファイア(0001)上 GaN(0001)や ZnO(0001)成長において結晶ドメイン内に混ざる面内方向に 30°回転したドメインを抑制し、高品質な薄膜を得ることが出来るという報告がある[34,35]。また、サファイア(1 $\bar{1}$ 00)や(1 $\bar{1}$ 02)を用いると、それぞれ GaN(11 $\bar{2}$ 2)や(11 $\bar{2}$ 0)が配向するという報告がある[36,37]。サファイア上 ZnTe のヘテロエピタキシーにおいても基板の面方位を制御することで、ZnTe 薄膜の配向性を制御することができる考えた。

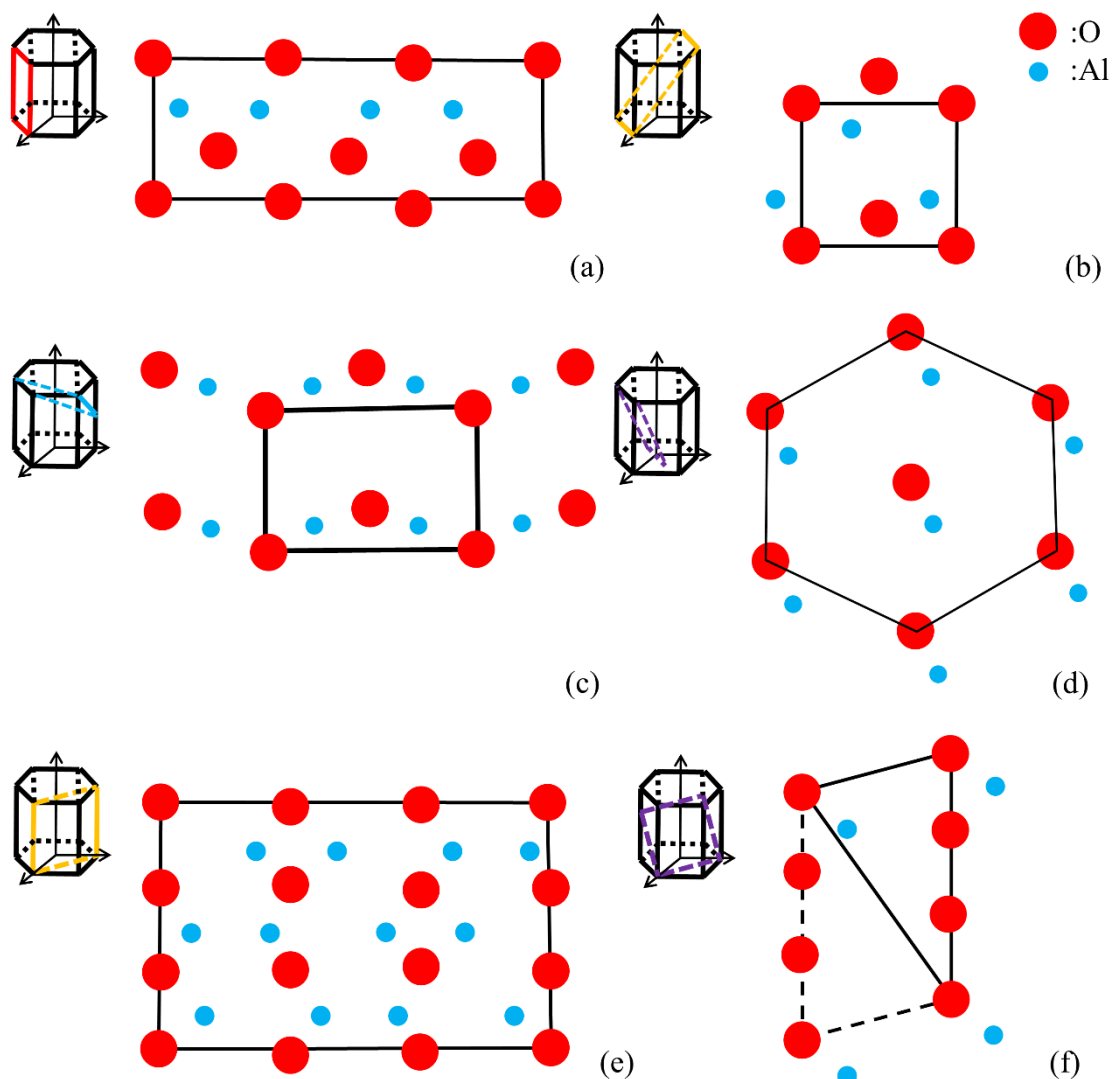


図 2.1.3 サファイアの面方位と表面原子配列と単位胞;
(a) $(1\bar{1}00)$; (b) $(1\bar{1}02)$; (c) $(10\bar{1}4)$; (d) $(10\bar{1}1)$; (e) $(11\bar{2}0)$; (f) $(11\bar{2}3)$

サファイアと ZnTe の間には非常に大きな格子不整合と結晶構造の違いがあり、このような系では単一の結晶ドメインをもつ薄膜は容易には得ることができない。しかし、 AlN/Si や ZnO/サファイア といった構造では、大きな格子不整合にも関わらず、良質な薄膜の成長ができるという報告がある。複数の単位格子の集まりをドメインと呼び、大きな格子不整合でも良質な薄膜が得られるのは、ドメイン単位で薄膜と基板が整合すると考えられているためである[38]。このドメイン整合エピタキシーという考え方を使うことでサファイア基板上 ZnTe 薄膜成長をモデル化することを試みた。

結晶構造の違いや大きな格子不整合があるようなヘテロエピタキシーでは、

ZnTe の面方位制御を行うために、基板の面方位の選択や基板の成長前処理、基板と薄膜の間にバッファ層を挿入など成長工程の工夫が必要になってくる。特に、サファイア基板上 ZnTe 薄膜構造のヘテロエピタキシー機構を解明するにあたり、サファイア基板の面方位や低温バッファ層の挿入、成長前の基板熱処理により基板表面に生じる周期的な構造の検討という三点の考察が必要だと考えた。本論文では、以下に記す三つの事項がサファイア基板上 ZnTe 薄膜のドメイン整合成長に影響を与える因子であると考え、成長界面を幾何学的に解析したモデルを提案する。

- ①サファイア(0001)が ZnTe(111)の原子配列と似ていることから、サファイア上 ZnTe の配向にはサファイア(0001)//ZnTe(111)を保った規則性が現れる
- ②サファイア基板上に挿入するバッファ層により ZnTe 成長核のドメイン整合を制御できる
- ③異なる 2 種類の面方位が周期的に形成されたサファイア基板(ナノファセット構造)を用いて、ZnTe の配向性を制御できる

2.2 格子不整合とドメイン整合成長

まず、サファイアと格子整合する理想的な閃亜鉛鉱型結晶を考える。図 2.1.1(b) に示すサファイア(0001)に格子整合するような閃亜鉛鉱構造の(111)結晶の格子定数を計算する。サファイア(0001)の六角形の一辺の長さは 4.754\AA であり、格子整合する閃亜鉛鉱構造の(111)結晶の六角形の長さも同じになる。(111)結晶の格子定数 d は六角形の一辺の長さの $\sqrt{2}$ 倍であるので、 $d=6.732\text{\AA}$ である。この格子定数 d を持つ閃亜鉛鉱構造の結晶があれば格子整合する。

しかし、実際の ZnTe の格子定数 $d=6.103\text{\AA}$ であり、サファイアと ZnTe の格子不整合率は以下の式(2.2.1)を用いて計算すると、9.2%となる。

$$\text{格子不整合率 } f = \frac{(a_{\text{layer}} - a_{\text{sub}})}{a_{\text{sub}}} \times 100 \quad (2.2.1)$$

ここで、 a_{layer} は整合する薄膜材料の単位胞の格子定数、 a_{sub} は整合する基板材料の単位胞の格子定数である。9.2%という値は GaAs/Si 構造[39]の 4%より大きく、GaN/サファイア[25]の 16%よりは小さい値である。

ZnTe/サファイアのような大きな格子不整合を持つ系では、複数の単位格子ごとにドメインが整合することで高品質な薄膜が得ることができるという報告がある[38]。サファイア(0001)と ZnTe(111)の場合、図 2.2.1 に示すように、サファイア(0001)と ZnTe(111)は 10:11 の比でドメイン整合するとそれぞれのドメインの長さはほぼ一致する。このようなモデルに基づき、格子不整合率の計算を拡張し、ドメイン不整合率というパラメータを導入する[38]。

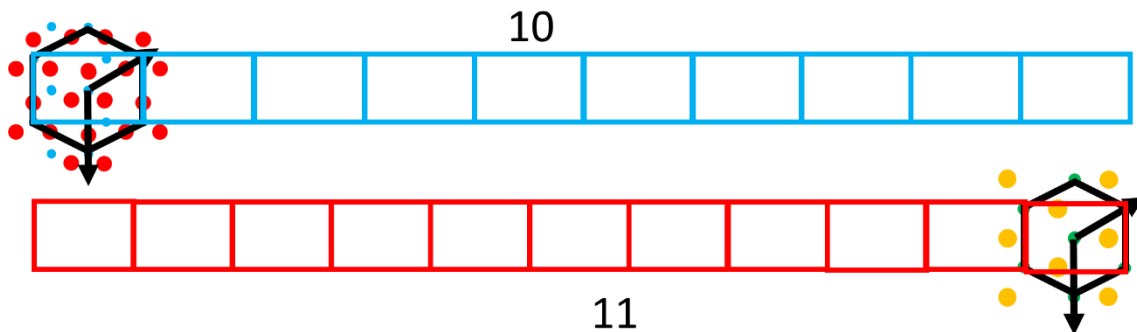


図 2.2.1 サファイア(0001)と ZnTe(111)のドメイン整合

ドメイン整合する薄膜材料の単位胞の格子定数を a_{layer} 、基板材料の単位胞の格子定数を a_{sub} 、ドメインを形成する薄膜材料の単位胞の数を m 、ドメインを形成する基板材料の単位胞の数を n とすると、

$$\text{ドメイン不整合率 } f_d = \left| \frac{(m \times a_{layer} - n \times a_{sub})}{n \times a_{sub}} \times 100 \right| \quad (2.2.2)$$

$$|m - n| = 1 \quad (2.2.3)$$

となる。式(2.2.3)の条件を用い m と n の値に制限を加えて仮定し、計算を行った。この式を使って、サファイア(0001)と ZnTe(111)のドメイン不整合率を計算すると、0.17%となりかなり小さい値になるため、高品質な薄膜が形成できると期待できる。

このドメイン整合の考え方に沿って、代表的なサファイアの面方位ごとに様々な方位の ZnTe の中から整合するドメインを考えた。ZnTe(111)以外の代表的な各面方位の表面原子配列を図 2.2.2 に示す。

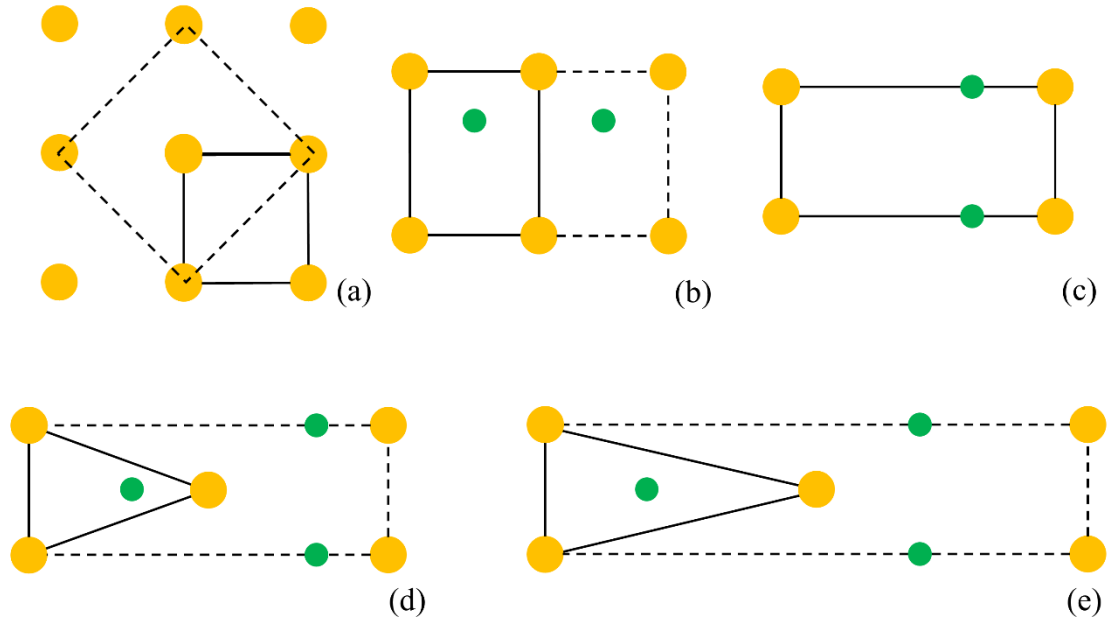


図 2.2.2 ZnTe の面方位と表面原子配列と単位胞;
(a) (100)((100)面の Zn も同様); (b) (110); (c) (211); (d) (311); (e)(511)

それぞれの面方位のサファイア基板の表面は図 2.1.3 より $(10\bar{1}1)$ の三角形、 $(11\bar{2}3)$ の平行四辺形を除き、全て四角形状に原子が並んでいる。そのため、図

2.2.2 に示した ZnTe(100), (110), (211)の配向が期待できる。サファイア($1\bar{1}00$), ($1\bar{1}02$), ($10\bar{1}4$), ($11\bar{2}0$)のドメイン不整合率を m, n の値を変化させて計算すると、それぞれ表 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3, 2.2.4 のようになる。

表 2.2.1 サファイア($1\bar{1}00$)と ZnTe の各面の格子不整合率とドメイン不整合率

ZnTe の 面方位	格子不整合率 f [%]	ドメイン数比 $m:n$	ドメイン不整 合率 f_d [%]
(100)	a 方向: 9.2%	10:11	0.17%
	c 方向: 34%	2:3	0.31%
(110)	a 方向: 9.2%	10:11	0.17%
	c 方向: 6.2%	15:16	0.10%
(211)	a 方向: 9.2%	10:11	0.17%
	c 方向: 19%	4:5	1.7%

表 2.2.2 サファイア($1\bar{1}02$)と ZnTe の各面の格子不整合率とドメイン不整合率

ZnTe の 面方位	格子不整合率 f [%]	ドメイン数比 $m:n$	ドメイン不整 合率 f_d [%]
(100)	a 方向: 9.2%	10:11	0.17%
	c 方向: 16%	5:6	1.1%
(110)	a 方向: 9.2%	10:11	0.17%
	c 方向: 19%	6:5	0.91%

表 2.2.3 サファイア($10\bar{1}4$)と ZnTe の各面の格子不整合率とドメイン不整合率

ZnTe の 面方位	格子不整合率 f [%]	ドメイン数比 $m:n$	ドメイン不整 合率 f_d [%]
(100)	a 方向: 9.2%	10:11	0.17%
	c 方向: 38%	2:3	7.4%
(110)	a 方向: 9.2%	10:11	0.17%
	c 方向: 13%	7:8	0.41%

表 2.2.4 サファイア(11 $\bar{2}$ 0)と ZnTe の各面の格子不整合率とドメイン不整合率

ZnTe の 面方位	格子不整合率 f [%]	ドメイン数比 $m:n$	ドメイン不整 合率 f_d [%]
(100)	a 方向: 48%	1:2	4.9%
	c 方向: 34%	2:3	0.31%
(110)	a 方向: 48%	1:2	4.9%
	c 方向: 6.2%	15:16	0.10%

また、図 2.1.3 よりサファイア(10 $\bar{1}$ 1)の原子配列が六角形状であることから ZnTe(111)が、サファイア(11 $\bar{2}$ 3)には類似した原子配列を持つ ZnTe(311), (511)が整合すると考え(図 2.2.2(d))、それぞれ格子不整合率、ドメイン不整合率を計算し、表 2.2.5, 2.2.6 にまとめた。

表 2.2.5 サファイア(10 $\bar{1}$ 1)と ZnTe の各面の格子不整合率とドメイン不整合率

ZnTe の 面方位	格子不整合率 f [%]	ドメイン数比 $m:n$	ドメイン不整 合率 f_d [%]
(111)	a 方向: 9.2%	10:11	0.17%
	c 方向: 18%	5:6	1.3%

表 2.2.6 サファイア(11 $\bar{2}$ 3)と ZnTe の各面の格子不整合率とドメイン不整合率

ZnTe の 面方位	格子不整合率 f [%]	ドメイン数比 $m:n$	ドメイン不整 合率 f_d [%]
(311)	r 方向: 16%	5:6	1.1%
	R 方向: 53%	1:2	5.9%
(511)	r 方向: 16%	5:6	1.1%
	R 方向: 41%	3:2	6.3%

サファイア、ZnTe のそれぞれの代表的な面方位を考え、整合するようなドメインを考えると、全ての場合においてドメイン不整合率は小さな値になる。この値は格子不整合を 0%にするようなドメインを考えているため、数字上は小さくなる。実際には、ドメイン不整合率が小さいからといって、それぞれの基板に様々な面方位が単結晶で成長することはない。

2.3 閃亜鉛鉱型 ZnTe/サファイア構造のモデル化

2.3.1 原子配列におけるサファイア(0001)と ZnTe(111)の類似性が ZnTe 薄膜の配向へ与える影響

最初に、サファイア(0001)と ZnTe(111)のそれぞれの表面原子配列の類似性が ZnTe 薄膜の配向に与える影響を検討した。図 2.1.1(b)に示したサファイア(0001)と図 2.1.2(b)に示した ZnTe(111)は互いに原子が六角形状に整列していることから、サファイア(0001)上には ZnTe(111)の配向が期待できる。実際に、いくつかの研究グループからサファイア(0001)上に ZnTe(111)が作製可能であるという報告例がある[40,41]。

同じ結晶構造を持つ材料同士の格子整合系の成長では、その上の薄膜は基板の面方位の影響を保ち、同じ面方位に配向する。サファイアはイオン性の結晶であるため、結晶内の結合には指向性はないが、基板表面の Al^{3+} イオンや O^{2-} イオンによるクーロン力によって引き寄せられた原子は共有結合することで、原子同士の結合に指向性を持つはずである。そのため、サファイア(0001)//ZnTe(111)という関係があることから、サファイアの面方位を変えて ZnTe 薄膜を成長すると、サファイア(0001)//ZnTe(111)の関係を保った ZnTe 薄膜が配向すると考えた。サファイア(0001)//ZnTe(111)の関係を保った各種サファイア面方位と ZnTe の空間的位置関係を図 2.3.1 に、予想される ZnTe の面方位をまとめたものを表 2.3.1 に示す。

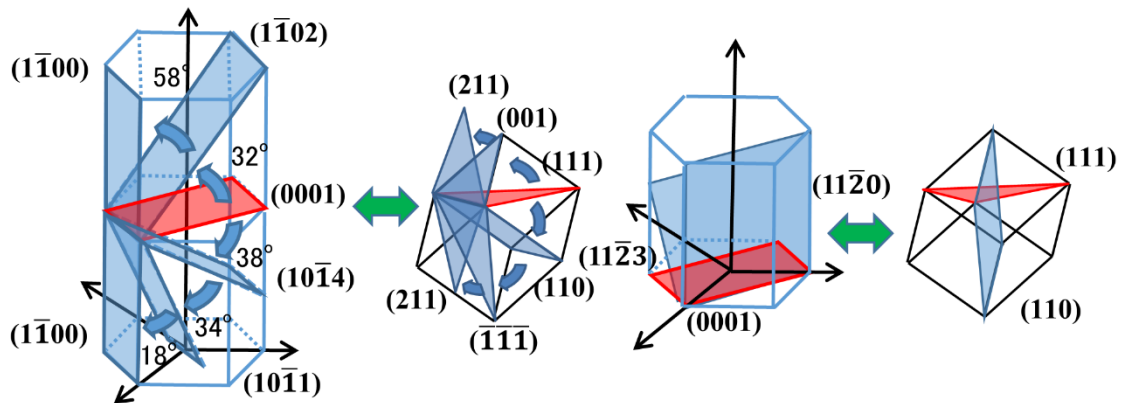


図 2.3.1 サファイアの各種面方位と予想される ZnTe の空間的位置関係

表 2.3.1 サファイアの各種面方位と予想される ZnTe の面方位

サファイアの面方位	ZnTe の面方位
(0001)	(111)
(1 $\bar{1}$ 00)	(211)
(1 $\bar{1}$ 02)	(001)
(10 $\bar{1}$ 4)	(110)
(10 $\bar{1}$ 1)	(111)
(11 $\bar{2}$ 0)	(110)
(11 $\bar{2}$ 3)	(311)

サファイア(0001)//ZnTe(111)の関係を保った状態で基板の面方位を変化させた場合の成長膜の配向方位について考える。サファイア(0001)から(1 $\bar{1}$ 00)方向へ傾けていくパターンと(11 $\bar{2}$ 0)方向へ傾けていくパターンの二つに分かれる。サファイア(0001)から(1 $\bar{1}$ 00)方向へ傾けていくと、サファイア(0001)→(1 $\bar{1}$ 02)→(1 $\bar{1}$ 00)と(0001)→(10 $\bar{1}$ 4)→(10 $\bar{1}$ 1)→(1 $\bar{1}$ 00)の面方位変化には、ZnTe 配向が(111)→(100)→(211)と(111)→(110)→(111)→(211)と変化し、サファイア(0001)から(11 $\bar{2}$ 0)方向へ傾けていくと、サファイア(0001)→(11 $\bar{2}$ 3)→(11 $\bar{2}$ 0)の面方位変化には、ZnTe 配向が(111)→(311)→(110)と変化すると考えられる。サファイアの各面方位と予想した ZnTe の面方位の間の格子不整合とドメイン不整合は表 2.3.2 のようになった。

表 2.3.2 サファイアの各種面方位と ZnTe の格子不整合率とドメイン不整合率

サファイアの 面方位	ZnTe の 面方位	格子不整合率 f [%]	ドメイン数比 $m:n$	ドメイン不整合率 f_d [%]
(0001)	(111)	9.2%	10:11	0.17%
(1 $\bar{1}$ 00)	(211)	a 方向: 9.2%	10:11	0.17%
		c 方向: 19%	4:5	1.7%
(1 $\bar{1}$ 02)	(100)	a 方向: 9.2%	10:11	0.17%
		c 方向: 16%	5:6	1.1%
(10 $\bar{1}$ 4)	(110)	a 方向: 9.2%	10:11	0.17%
		c 方向: 13%	7:8	0.41%
(10 $\bar{1}$ 1)	(111)	a 方向: 9.2%	10:11	0.17%
		c 方向: 18%	5:6	1.3%
(11 $\bar{2}$ 0)	(110)	a 方向: 48%	1:2	4.9%
		c 方向: 6.2%	15:16	0.10%
(11 $\bar{2}$ 3)	(311)	r 方向: 16%	5:6	1.1%
		R 方向: 53%	1:2	5.9%

サファイア基板上的の ZnTe 薄膜はサファイア(0001)//ZnTe(111)の関係を保って配向するかどうか調査するため、第 3 章において、面方位を変えた基板の上に ZnTe 薄膜を作製し、このモデルと比較を行った。

2.3.2 サファイア基板と ZnTe 薄膜の間に挿入する ZnTe バッファ層の核状態による ZnTe 薄膜のドメイン整合の制御

サファイア基板上に挿入するバッファ層の ZnTe 成長核がドメイン整合を制御することにも注目した。サファイア上 GaN[25]や Si 上 GaAs[39]などのヘテロ成長での低温バッファ層の導入に関する結晶性や平坦性向上に関する報告を参考にし、サファイア基板上 ZnTe 成長でもその効果をみた。

サファイア基板上 ZnTe 薄膜成長における低温バッファ層の役割について図 2.3.2 を用いて説明する。サファイア基板上に直接 ZnTe 薄膜を成長すると、ZnTe に対するサファイア基板の濡れ性の問題から、大きさや配向の異なる成長核が形成され、それらの成長核から、複数の結晶ドメインをもつ ZnTe 薄膜が成長してしまう。そこで、まず低温で数ナノメートルのアモルファス状 ZnTe で、基板表面を均一に覆ってしまう。この均一な ZnTe バッファ層を成長前にアニールすることで、基板へのドメイン整合を促し、下地の結晶の面方位の影響を受けた配向の揃った成長核を基板表面に作製する。その成長核を起点に ZnTe 薄膜成長を作製することで、単一の結晶ドメインをもつ高品質な ZnTe 薄膜の成長が可能になると考えた。

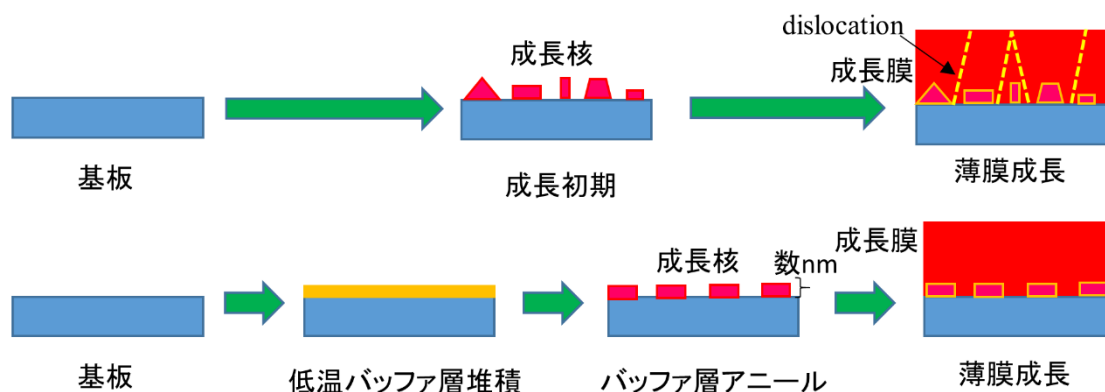


図 2.3.2 サファイア上 ZnTe 成長の模式図(a)バッファ層なし, (b)バッファ層あり

そこで、サファイア基板にドメイン整合した ZnTe 成長核をバッファ層アニールによって作り出すことで ZnTe 薄膜の配向性を制御できると考えた。有機金属気相法(MOCVD)を用いて、異なった面方位のサファイア基板上に閃亜鉛鉱構造の GaAs[42]や GaP[43], ZnSe[44]を作製した際、面方位を変化させたのにもかかわらず、全てにおいて(111)が配向したという報告がある。一方、ウルツ鉱の GaN をサファイアの基板に作製した場合には、GaN の面方位は変化したとの報告もある[40]。これらの結果はサファイアと同じ六方晶系の結晶構造である GaN で

はサファイア基板上に核ができやすく、基板の面方位の影響を薄膜が受けたと考えられる。このことより、サファイア上に閃亜鉛鉱構造の結晶を成長するには、基板の濡れの影響を改善しなければならないと考えられる。そこで、第4章において低温バッファ層の膜厚やアニール温度・時間を変化させることによって、ドメイン整合した大きな **ZnTe** の成長核を制御することを試みた。また、バッファ層が **ZnTe** 薄膜の配向に与える影響について述べる。

2.3.3 異なる 2 種類の面方位を周期的に形成したサファイア基板が ZnTe 薄膜の配向性に与える影響

異なる 2 種類の面方位が周期的に形成されたサファイア基板(ナノファセット構造)を用いて、ZnTe の配向性を制御する手段の可能性についても検討した。サファイア($1\bar{1}00$)基板は高温で熱処理を行うと、 $(1\bar{1}02)$ と $(10\bar{1}1)$ の異なる二つの面が数十 nm おきに表面でファセット化すると報告がされている[45,46]。この異なる二つの面が周期的に現れた高さ数ナノメートルを持つ構造をナノファセット構造という。

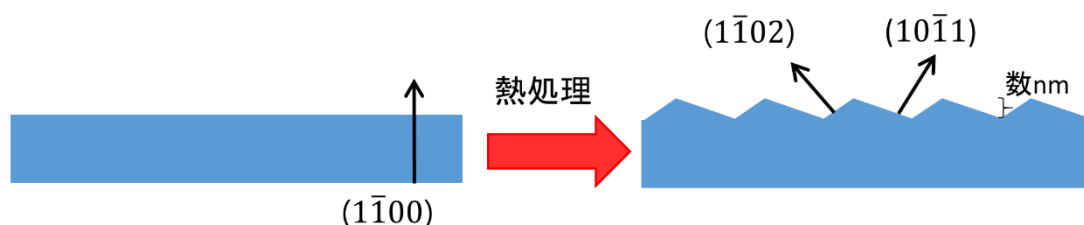


図 2.3.3 サファイア($1\bar{1}00$)基板におけるナノファセット構造形成における断面の概要図

この構造を用いると、基板の方位に対応した ZnTe の成長ではなく、それぞれのナノファセット面にドメイン整合した ZnTe の成長が支配的になり、ZnTe 薄膜の基板表面に対する ZnTe の成長方向を変化させられるのではないかと考えた。サファイア上 GaN 成長ではサファイア(0001)上への GaN(0001)のドメイン整合による成長が支配的であることを利用し、基板表面を加工し(0001)を出したサファイア基板(Patterned Sapphire Substrate, PSS)上に GaN を成長し、面方位を制御する技術がある[47]。この方法を用いると、(0001)から基板表面がいくら傾斜していても、サファイア(0001)//GaN(0001)のドメイン整合の関係を保って GaN が成長する。欠点はサファイアの化学的・機械的な安定性から(0001)を表面に出すことが難しいことである。ドライエッチングで加工を行うと、表面は(0001)ではなくそれから数度ズレた表面ができてしまう。そこで、本研究では、大気下の熱処理という簡便な方法で正確な二種類の面方位が基板表面に現れるナノファセット構造に注目した。ナノファセット構造を持つサファイア基板上の ZnTe 薄膜成長の概要図を図 2.3.4 に示す。

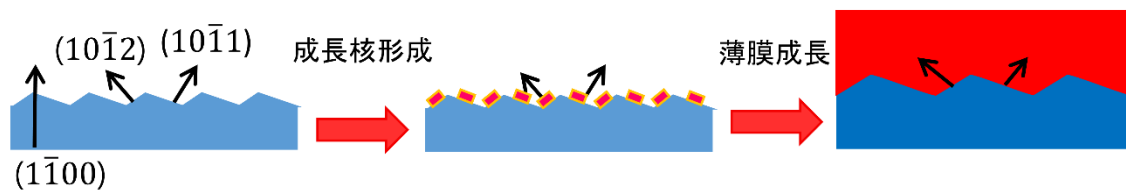


図 2.3.4 ナノファセット構造をもつサファイア基板上 ZnTe 薄膜成長の概要図

ナノファセット基板上的 ZnTe 薄膜成長は、PSS を用いた成長同様に、基板の面方位に対応した成長ではなく、それぞれのナノファセットに対応した成長が起こると期待できる。特に、 $(1\bar{1}02)$ と $(10\bar{1}1)$ それぞれの表面で原子配列や化学的な状態が異なることから、どちらか一方の成長が支配的になる可能性もある。そのようになると、PSS 上の GaN と同様に、表面の方位を傾斜させることを加味し、ナノファセットの空間的な位置を変えることで、基板表面に対する ZnTe 薄膜の配向性を制御することができる。第 4 章において、ナノファセット構造が、ZnTe の配向性に与える影響について述べる。

3 章 基板表面の化学状態や幾何学形状がサファイア上 ZnTe ヘテロエピタキシーメカニズムへ与える影響の探査

3.1 各種面方位サファイア基板上 ZnTe 薄膜の作製とその配向性

サファイア基板の面方位に注目し、サファイア(0001)//ZnTe(111)を保った ZnTe 薄膜が形成される規則性について実験的に検証した。

様々な面方位のサファイア基板に分子線エピタキシー法を用いて ZnTe 薄膜を作製し、その結晶構造や成長方位を X 線回折極点図法により解析した。ZnTe 薄膜の作製は VG の V80H によって行った。サファイア基板は Kyocera 製サファイア(0001), (11 $\bar{2}$ 0), (1 $\bar{1}$ 00), (1 $\bar{1}$ 02), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 4), (11 $\bar{2}$ 3)を用いた。ZnTe 薄膜作製の原料には Zn(6N super, 大阪アサヒメタル), Te(6N super, 大阪アサヒメタル)を用いた。サファイア基板は有機溶剤によって洗浄し、リン酸と硫酸を 3 : 1 で混ぜ合わせ 180°C まで加熱した溶液で 3 分間エッチングした。その後、サファイア基板を大気下 900~1300°C で 5~10 時間、加熱した。熱処理した基板は再び有機洗浄した後、成長室に移した。作製する試料の概略図は図 3.1.1 に示す。最初に 100°C の低温で ZnTe バッファ層を堆積する。次にバッファ層を成長温度である 340°C 付近で 10 分間アニールした後、340°C で 2 時間成長した。ZnTe 薄膜の膜厚は 1 μ m になるように Zn と Te の分子線を調節した。

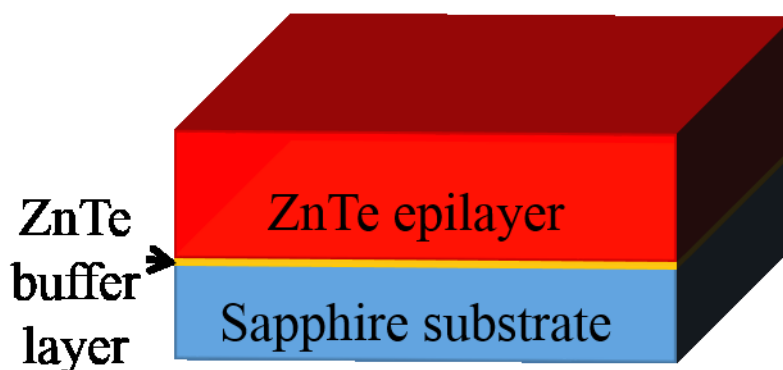


図 3.1.1 サファイア基板上 ZnTe 薄膜の概略図

サファイア基板上 ZnTe 薄膜の結晶性に関する評価は X 線回折を用いた。X 線回折はリガク製の Smart-Lab を用いて測定した。用いた Smart-Lab とその光学系の概略図を図 3.1.2、図 3.1.3 に示す。

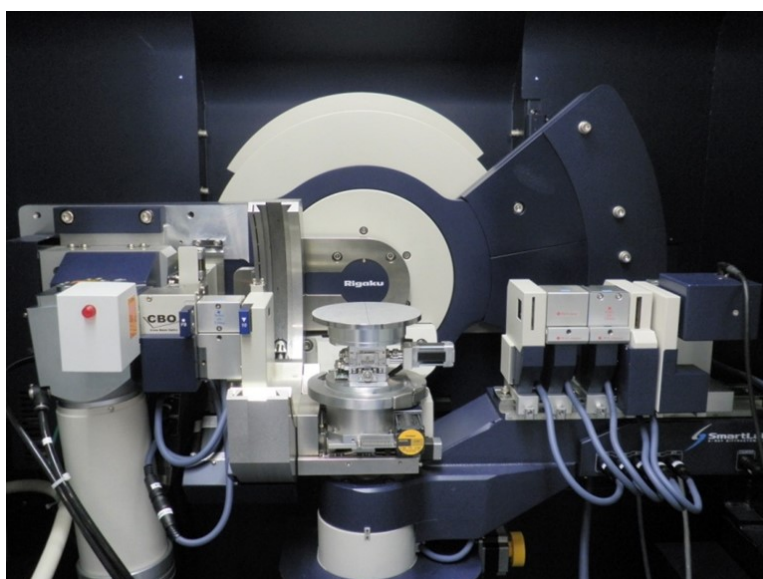


図 3.1.2 使用した X 線回折装置(RIGAKU SmartLab)

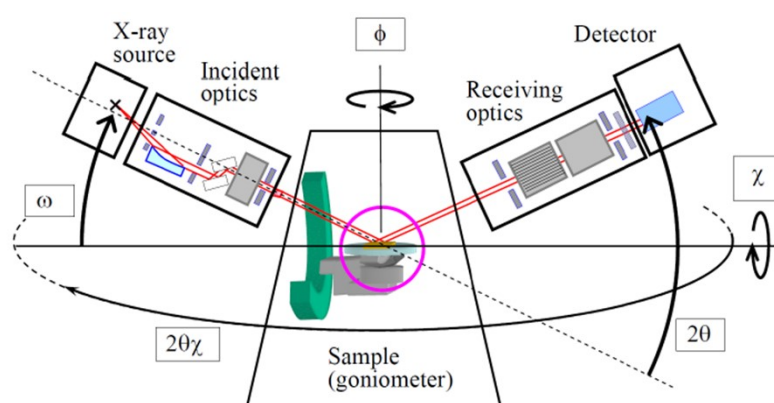


図 3.1.3 X 線回折装置の概略図[48]

図 3.1.2 に示した X 線回折装置を用いて、作製した試料の極点図測定を行なった。ZnTe 111, 220 やサファイア基板の極点図測定を連続的にを行い、それぞれの回転方向 ϕ を統一した。成長した薄膜のドメインの種類は主に ZnTe 111 により評価した。これは ZnTe 111 回折角の理論強度が ZnTe の回折角の中で最も強い
ため、極点図測定において強くピークが現れると考えたからである。

サファイア基板上 ZnTe 薄膜の配向性を評価する時、ZnTe 111 極点図と各面方位基板でサファイアの軸方向が判断できる極点図を比較し、成長した薄膜のドメインと基板の関係性を調べた。これらの結果よりサファイア面方位による ZnTe 薄膜の配向性の変化を調査した。

サファイア(0001)基板に作製した ZnTe 薄膜はサファイア $10\bar{1}4$ と ZnTe 111 極点図から基板と薄膜の配向関係を検討した。サファイア $10\bar{1}4$ 信号が現れる方向からサファイア $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ を判断した。最適成長条件にて作製したサファイア(0001)基板上 ZnTe 薄膜のサファイア $10\bar{1}4$ の極点図と ZnTe 111 の極点図を図 3.1.4(a), (b)に示す。

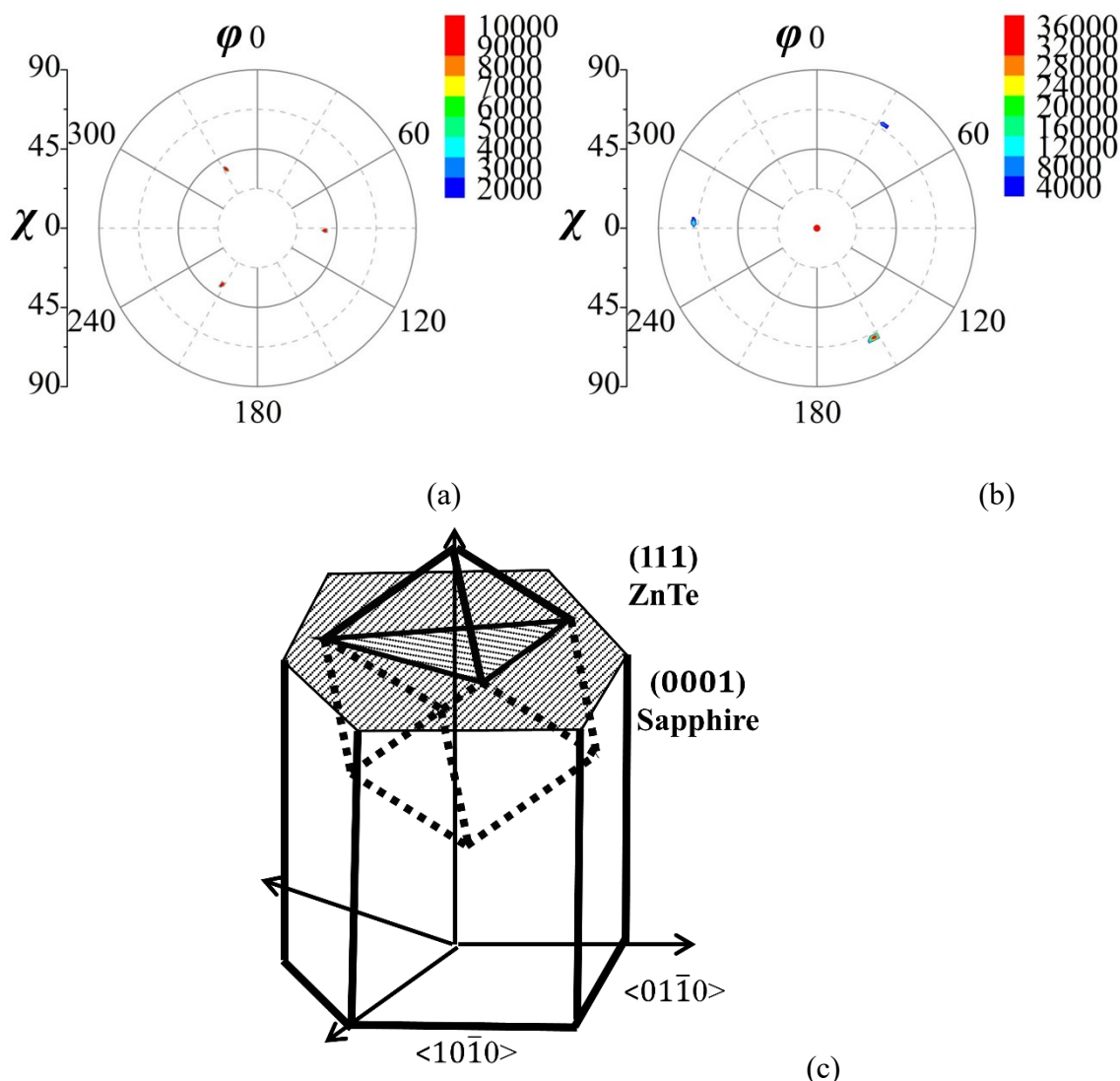


図 3.1.4 サファイア(0001)基板上 ZnTe 薄膜 : (a)サファイア $10\bar{1}4$ 極点図、
(b)ZnTe 111 極点図, (c)サファイア(0001)基板上 ZnTe(111)薄膜の概略図

まず、サファイア(0001)基板において面内の方位関係をサファイア $10\bar{1}4$ 極点図より解析した。図 3.1.4 より、サファイア $10\bar{1}4$ の極点図には $\chi=38^\circ$ に 3 つのピークが 120° おきに確認できる($\phi=90^\circ, 210^\circ, 330^\circ$)。このことより、 $\phi=90^\circ, 210^\circ, 330^\circ$ の方向がそれぞれ $[10\bar{1}0]$ であることがわかる。また、それに対応し $\phi=30^\circ, 150^\circ$,

270°の方向が $[01\bar{1}0]$ となる。

次に、サファイア(0001)基板上 ZnTe の配向を解析する。図 3.1.4(b)を見ると、ZnTe 111 の極点図の中心と $\chi=70^\circ$ の位置に三つのピークが 120° おきに見える ($\varphi=30^\circ, 150^\circ, 270^\circ$)。これらのピークしか観測されないことから ZnTe(111)の単一ドメインが配向していると考えられる。

サファイアの面内の方位関係を踏まえ、サファイア(0001)上に成長した ZnTe(111)の面内方位関係を調査した。図 3.1.4(a)と(b)を比較すると、サファイア $[01\bar{1}0]$ の方向と同じ方向に ZnTe(111)のピークが確認できる。これは図 3.1.4(c)のようにサファイア $[01\bar{1}0]$ 方向に ZnTe $[-111]$ が向いていることを表している。サファイア $[10\bar{1}0]$ だけに配向するものは出来なかった。このように基板の方位に依存し ZnTe が配向することが明らかになった。

次にサファイア($1\bar{1}00$)基板に作製した ZnTe 薄膜について検討した。極点図作製に当たってはサファイア 30-30 と ZnTe 111 回折から基板と薄膜の関係を検討した。サファイア $3\bar{3}00$ 極点図はサファイア($1\bar{1}00$)基板の $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向を知ることができ、それをもとに $\langle 0001 \rangle$ 方向を明らかにすることができる。最適成長条件下で作製したサファイア($1\bar{1}00$)基板上 ZnTe 薄膜のサファイア $3\bar{3}00$ 極点図と ZnTe 111 極点図を図 3.1.5 にそれぞれ示す。

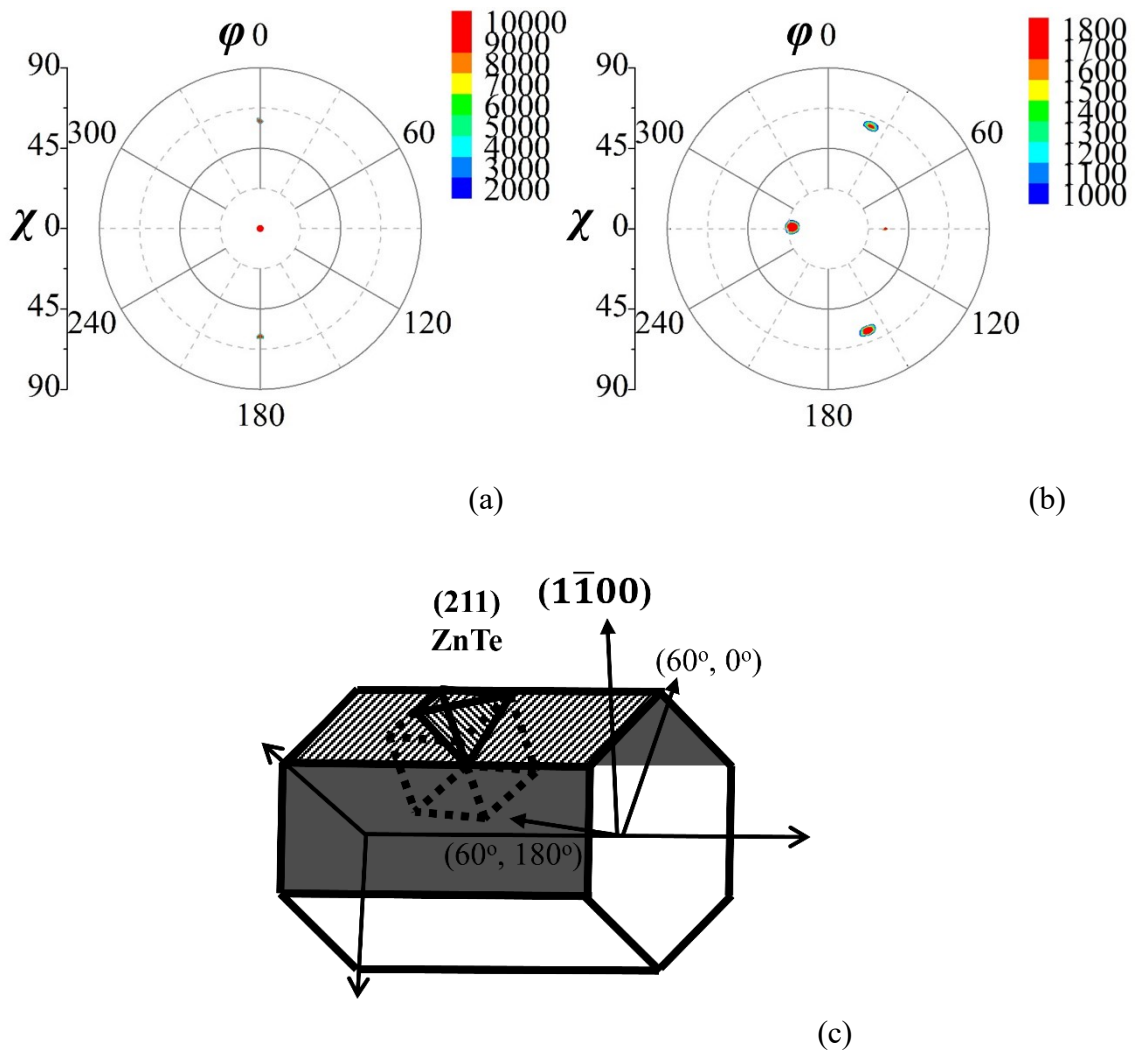


図 3.1.5 サファイア(1100)基板上 ZnTe 薄膜：(a)サファイア3300極点図, (b)ZnTe 111 極点図, (c) サファイア(1100)基板上 ZnTe(211)薄膜の概略図

図 3.1.5(a)より、サファイア3300極点図には中心と $\chi=60^\circ$, $\phi=0^\circ$, 180° の位置に計三つのピークが確認できる。サファイア(1100)と隣り合う $\{1\bar{1}00\}$ は図 3.1.5(c)の黒い2つの面である。これらのピークは $\chi=60^\circ$, $\phi=0^\circ$, 180° が $\{1\bar{1}00\}$ であることを表しており、その方向が $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ である。よって、この方向と直交する $\phi=90^\circ$, 270° の方向が $\langle 0001 \rangle$ 方向となる。

サファイア(1100)基板上に成長した ZnTe の配向の解析を行った。図 3.1.5(b)より、ZnTe 111 極点図の中心にはピークがないことから ZnTe 111 は配向していないことがわかる。そこで ZnTe 111 極点図に見られるピークから対称性が見えるように回折点を極点図の中心にシミュレーションによって動かす。まず、 $\langle 0001 \rangle$ 方向に傾け(χ, ϕ)=(20°, 270°)の回折点が中心に来るようにする。 $\langle 0001 \rangle$ 方向に χ を 20°傾けた極点図と結晶を 20°傾けた概略図を図 3.1.6 に示す。

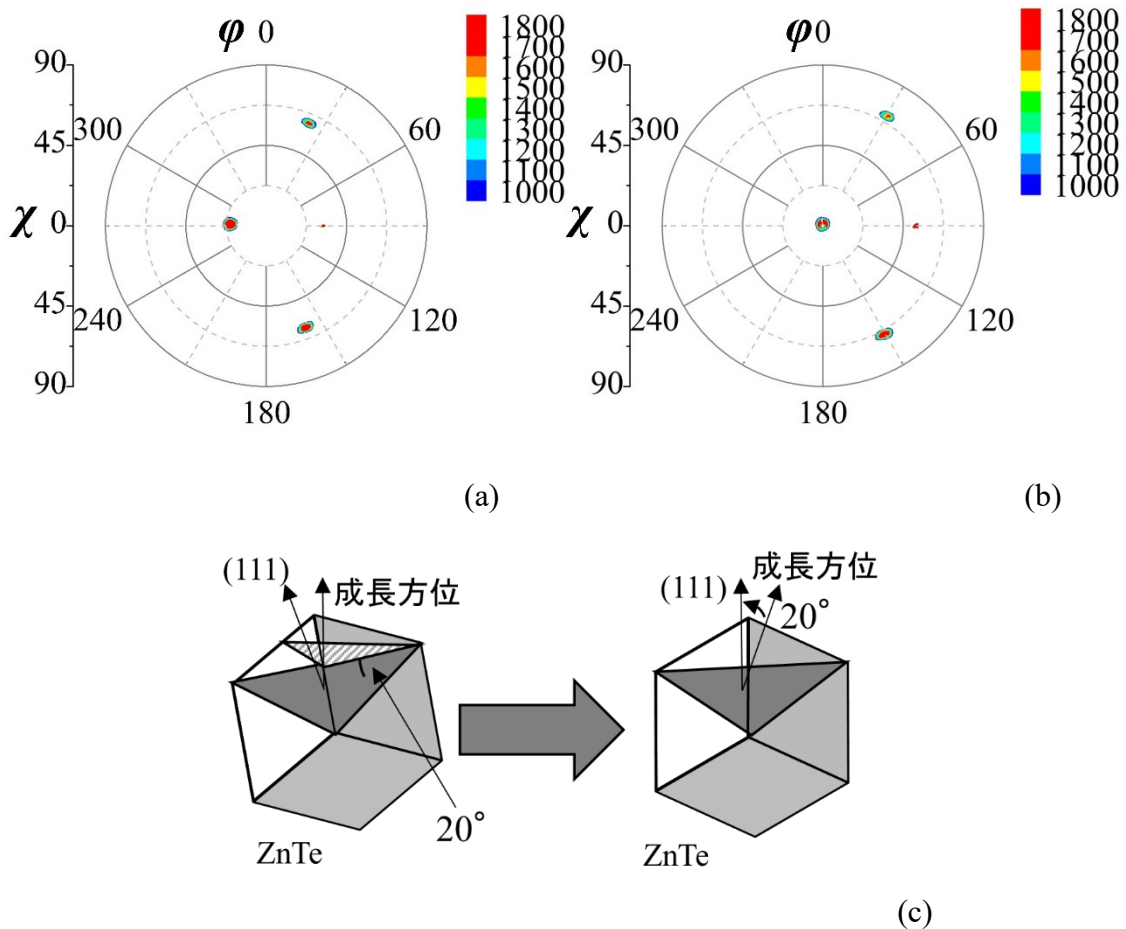


図 3.1.6 ($\bar{1}\bar{1}00$)基板上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図の χ を 20° 傾けた様子;
 (a) ZnTe11 極点図; (b) 20° 傾けた ZnTe 111 極点図; (c)結晶を 20° 傾けた概略図

図 3.1.6(b)のように、ZnTe 111 極点図(図 3.1.5(a))の $\chi=20^\circ$ 、 $\phi=270^\circ$ 付近に見える回折点を極点図の中心にすると、中心と $\chi=70^\circ$ 、 $\phi=30^\circ$ 、 150° の位置にピークがくる。X 線装置の測定限界の影響で $\chi=70^\circ$ 、 $\phi=270^\circ$ の位置に見えないピークも含めると、ZnTe(111)の配向時に現れる三回対称となる。これは、図 3.1.6(c)に示すように、成長膜表面を傾けると、黒で示された ZnTe(111)が真上を向いている状態になっていることを意味する。

サファイアの面内の方位関係を踏まえ、サファイア($\bar{1}\bar{1}00$)上 ZnTe の面内方位関係を調査した。閃亜鉛鉱構造において(111)と(211)のなす角は約 20° であることを考えると、ZnTe(211)がサファイア($\bar{1}\bar{1}00$)基板上に配向したことが明らかになった。

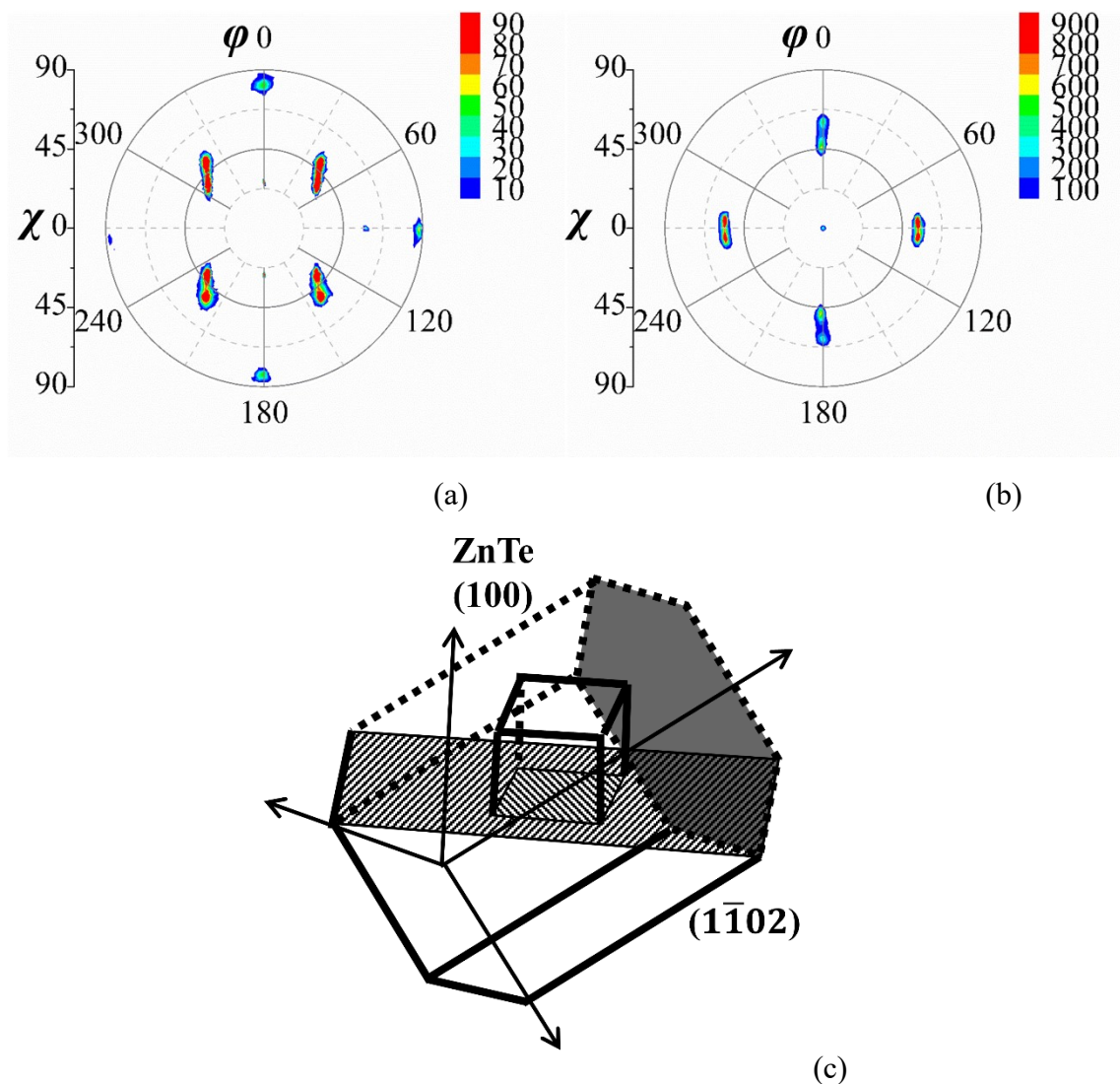


図 3.1.7 サファイア($1\bar{1}02$)基板上 ZnTe 薄膜の極点図 : (a)サファイア 0006 極点図, (b)ZnTe 111 極点図, (c)サファイア($1\bar{1}02$)基板上 ZnTe(100)薄膜の概略図

サファイア($1\bar{1}02$)基板に作製した ZnTe 薄膜について同様の検討を行った。サファイア 0006 と ZnTe 111 極点図から基板と薄膜の関係を検討した。成長条件を最適化し作製したサファイア($1\bar{1}02$)上 ZnTe 薄膜のサファイア 0006 と ZnTe 111 の極点図をそれぞれ図 3.1.7(a), (b)に示す。

まず、サファイア($1\bar{1}02$)基板において面内の方位関係を図 3.1.7(a)のサファイア 0006 の極点図から検討した。サファイア 0006 の回折角($2\theta=41.68^\circ$)は ZnTe 220($2\theta=41.95^\circ$)の回折角と近いため、サファイア 0006 の極点図に ZnTe 220 の回折ピークが現れる。 $\chi=35^\circ$ と $\chi=90^\circ$ の位置にそれぞれ四つのピークが現れており、これらが ZnTe 220 のピークである。サファイア 0006 のピークは $\chi=55^\circ$, $\phi=270^\circ$ の位置に見える鋭いピークである。サファイア($1\bar{1}02$)と $[0001]$ の位置関係を図

3.1.7(c)に示す。図 3.1.7(c)のようになっているため、 $\chi=55^\circ$, $\varphi=270^\circ$ の位置が[0001]となる。

サファイア(1 $\bar{1}$ 02)基板上に成長した ZnTe の配向の解析を行った。図 3.1.7(b)より、ZnTe 111 極点図には中心と $\chi=55^\circ$, $\varphi=0^\circ$, 90° , 180° , 270° の位置に 4 つのピークが現れた。中心のピークはサファイア 01-12 の信号である。 $\chi=55^\circ$, $\varphi=270^\circ$ の位置のピークを極点図の中心になるようにシミュレーションによりピークを移動した ZnTe 111 極点図を図 3.1.8 に示す。

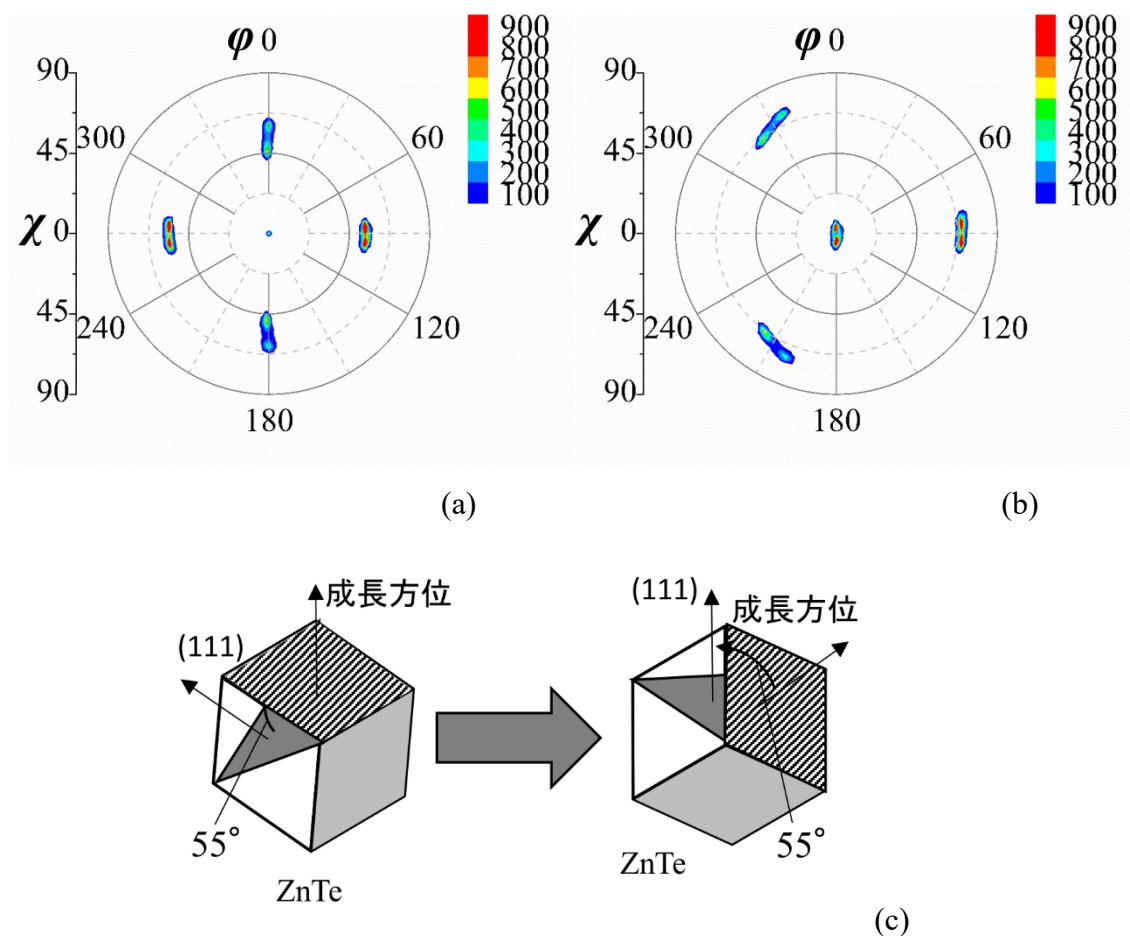


図 3.1.8 (1 $\bar{1}$ 02)基板上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図の χ を 55° 傾けた様子;
(a)ZnTe 111 極点図; (b) 55° 傾けた ZnTe 111 極点図; 結晶を 55° 傾けた概略図

図 3.1.8(b)より、ZnTe 111 極点図の中心と $\chi=70^\circ$, $\varphi=90^\circ$, 210° , 330° の位置にピークが現れた。この結果より、(1 $\bar{1}$ 02)表面から 55° 傾いた位置に ZnTe(111)が配向していることが明らかになった。

サファイアの面内の方位関係を踏まえ、サファイア(1 $\bar{1}$ 02)上 ZnTe の面内方位関係を調査した。閃亜鉛鉱構造において(111)と(100)のなす角は約 55° であるこ

とを考えると、サファイア(1102)基板には ZnTe(100)が配向していることが明らかになった。

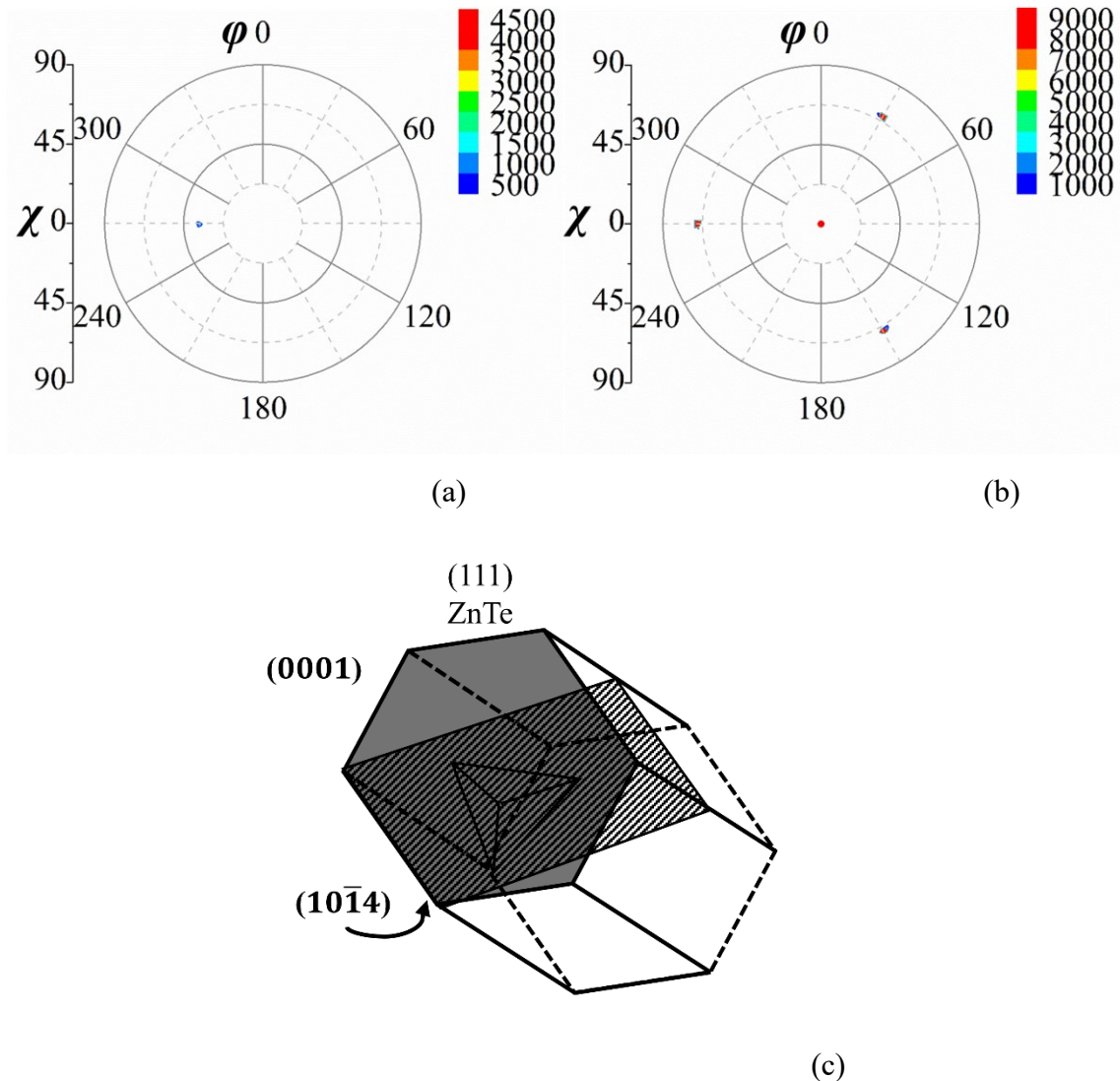


図 3.1.9 サファイア(1014)基板上 ZnTe 薄膜の極点図 : (a)サファイア 0006 極点図, (b)ZnTe 111 極点図, (c)サファイア(1014)基板上 ZnTe(111)薄膜の概略図

サファイア(1014)基板に作製した ZnTe 薄膜はサファイア 0006 と ZnTe 111 極点図から基板と薄膜の方位関係を検討した。成長条件を最適化し作製したサファイア(1014)上 ZnTe 薄膜のサファイア 0006 と ZnTe 111 の極点図をそれぞれ図 3.1.9 に示す。

サファイア(1014)基板における面内の方位関係をサファイア 0006 極点図より検討した。サファイア 0006 のピークは $\chi=38^\circ$, $\phi=270^\circ$ の位置に現れた。サファイア(1014)と [0001] の位置関係に関して図 3.1.10(c) に示す。図 3.1.9(c) より、 $\chi=38^\circ$, $\phi=270^\circ$ の位置が [0001] となる。

サファイア($10\bar{1}4$)基板上に成長した ZnTe 薄膜の配向の解析を行った。図 3.1.9(b)より、ZnTe 111 極点図には中心と $\chi=70^\circ, \varphi=30^\circ, 150^\circ, 270^\circ$ の位置に 3 つのピークが現れた。これらのピークのみが観測されたことから ZnTe(111)の単ドメインが配向していることが明らかになった。

サファイアの面内の方位関係を踏まえ、サファイア($10\bar{1}4$)上 ZnTe の面内方位関係を調査した。図 3.1.9(a)と(b)を比較すると、サファイアの[0001]方向($\chi=38^\circ, \varphi=270^\circ$)と ZnTe(111)のピーク($\chi=70^\circ, \varphi=270^\circ$)の φ の方向が一致している($\varphi=270^\circ$)。これは図 3.1.9(c)のようにサファイア[0001]方向に ZnTe[-111]が配向していることを表している。

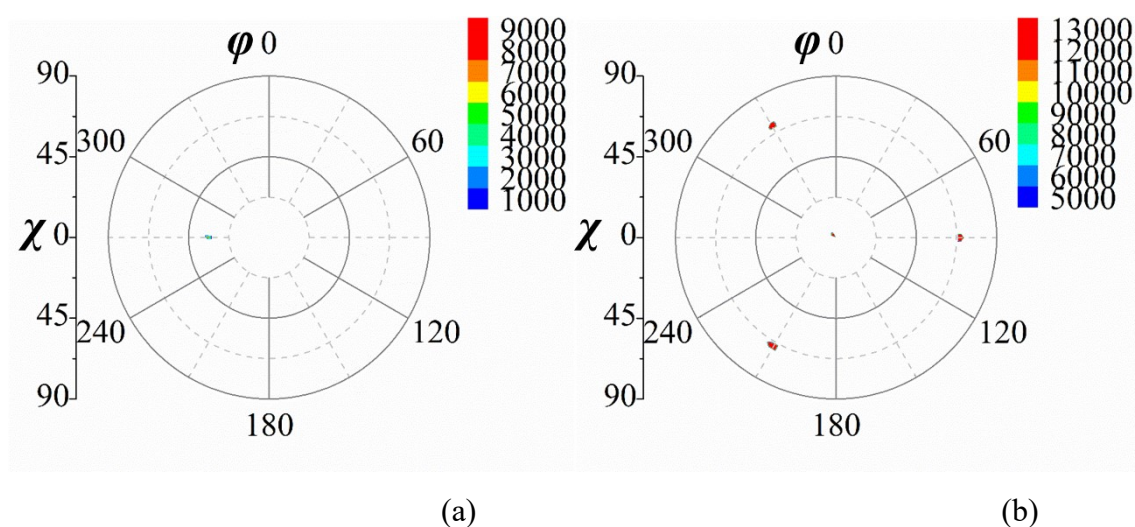


図 3.1.10 サファイア($10\bar{1}1$)基板上 ZnTe 薄膜の極点図：(a)サファイア $10\bar{1}4$ 極点図、(b)ZnTe 111 極点図、(c)サファイア($10\bar{1}1$)基板上 ZnTe(111)薄膜の概略図

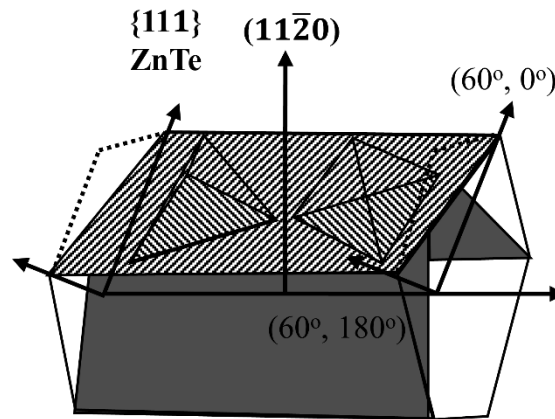
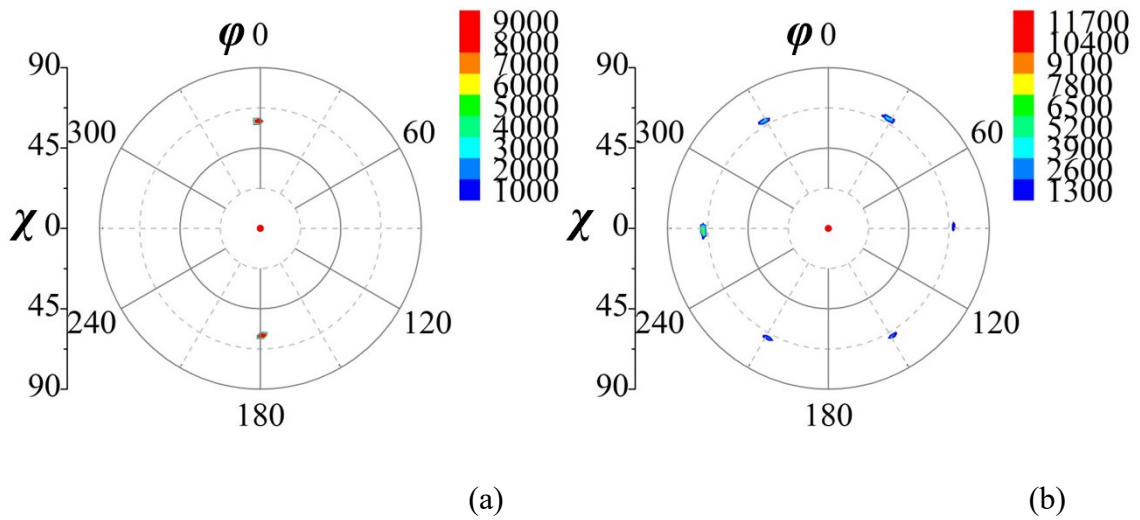
サファイア(10 $\bar{1}$ 1)基板に作製した ZnTe 薄膜はサファイア10 $\bar{1}$ 4と ZnTe 111 極点図から基板と薄膜の方位関係を検討した。サファイア 0006 回折ピークが非常に弱く、ZnTe 220 やサファイア11 $\bar{2}$ 3(2 θ =43.39°)のピークの判断が困難になるため、サファイア10 $\bar{1}$ 4極点図を用いた。成長条件を最適化し作製したサファイア(10 $\bar{1}$ 1)上 ZnTe 薄膜のサファイア10 $\bar{1}$ 4と ZnTe 111 の極点図を図 3.1.10(a), (b)に示す。

サファイア(10 $\bar{1}$ 1)基板における面内の方位関係をサファイア10 $\bar{1}$ 4極点図より検討した。サファイア10 $\bar{1}$ 4のピークは χ =34°, ϕ =270°の位置に見える。サファイア(10 $\bar{1}$ 1)と(10 $\bar{1}$ 4)、[0001]の位置関係に関して図 3.1.10(c)に示す。図 3.1.10(c)より、 χ =34°, ϕ =270°の位置に(10 $\bar{1}$ 4)がある。[0001]は、(10 $\bar{1}$ 4)から更に χ が 38°大きい位置にあるため、 χ =72°, ϕ =270°の位置が[0001]となる。

サファイア(10 $\bar{1}$ 1)基板上に成長した ZnTe 薄膜の配向の解析を行った。図 3.1.10(b)より、ZnTe 111 極点図には中心と χ =70°, ϕ =90°, 210°, 330°の位置に 3 つのピークが現れた。これらのピークのみが観測されたことから ZnTe(111)の単一ドメインが配向していることが明らかになった。

サファイアの面内の方位関係を踏まえ、サファイア(10 $\bar{1}$ 1)上 ZnTe の面内方位関係を調査した。図 3.1.10(a), (b)を比較すると、サファイアの[0001]方向(χ =72°, ϕ =270°)と ZnTe[-111]のピーク方向(χ =70°, ϕ =90°, 210°, 330°) の ϕ の方向が一致せず、[000-1]方向である ϕ =90°の方向と一致していた。これは図 3.1.10(c)のようにサファイア[000-1]方向に ZnTe[-111]が配向していることを表している。

サファイア(11 $\bar{2}$ 0)基板に作製した ZnTe 薄膜はサファイア11 $\bar{2}$ 0と ZnTe 111 極点図から基板と薄膜の方位関係を検討した。単一ドメイン薄膜にはならなかったが、二種類のドメインを持つ薄膜として成長条件を最適化し作製したサファイア(11 $\bar{2}$ 0)基板上 ZnTe 薄膜で測定したサファイア 11 $\bar{2}$ 0極点図と ZnTe 111 極点図を図 3.1.11(a), (b)に示す。



(c)

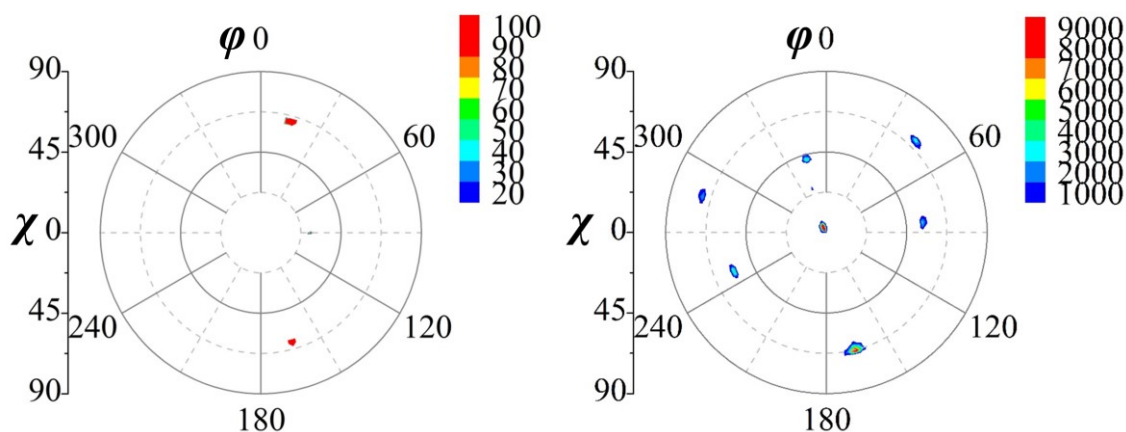
図 3.1.11 サファイア(11 $\bar{2}$ 0)基板上 ZnTe 薄膜 : (a)サファイア11 $\bar{2}$ 0極点図、
(b)ZnTe 111 極点図, (c) サファイア(11 $\bar{2}$ 0)基板上 ZnTe(111)薄膜の概略図

サファイア(11 $\bar{2}$ 0)基板面内の方位関係をサファイア11 $\bar{2}$ 0極点図より解析した。図 3.1.11(a)より、サファイア11 $\bar{2}$ 0の極点図には極点図の中心と $\chi=60^\circ$, $\varphi=0^\circ$, 180° の位置にピークが確認できる。これらのピークは基板と同じ{11 $\bar{2}$ 0}の信号を表している。サファイア(11 $\bar{2}$ 0)は図 3.1.11(c)の黒い 2 つの面のような関係になっている。従って、極点図の $\varphi=0^\circ$, 180° の方向は<11 $\bar{2}$ 0>の方向を表している。これより、 $\varphi=90^\circ$, 270° の方向が<11 $\bar{2}$ 0>と直交する<0001>方向となる

サファイア(11 $\bar{2}$ 0)基板上に成長した ZnTe の配向を解析した。図 3.1.11(b)より、ZnTe 111 の極点図にあるピークは極点図の中心と $\chi=70^\circ$ の位置に 60° 間隔で計六つのピークが確認できる($\varphi=30^\circ$, 90° , 150° , 210° , 270° , 330°)。これは、ZnTe(111)と ZnTe(111)が 180° 回転した ZnTe($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)の 2 種類の ZnTe{111}が配向している時に

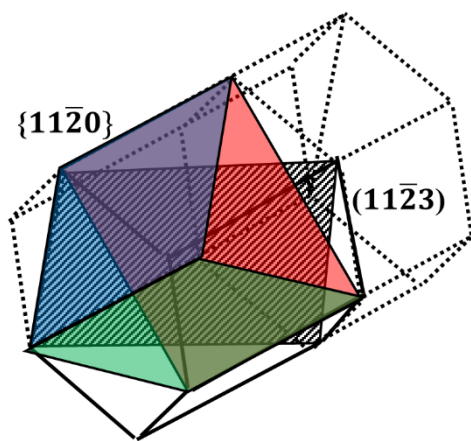
見えるパターンである。よって、サファイア(11 $\bar{2}$ 0)には2種類の ZnTe{111}が配向していることが明らかになった。

サファイアの面内の方位関係を踏まえ、サファイア(11 $\bar{2}$ 0)上 ZnTe の面内方位関係を調査した。図 3.1.11(a), (b)を比較すると、サファイアの<0001>方向と2種類の ZnTe{-111}のピークの1つの方向が一致している($\varphi=90^\circ, 270^\circ$)。このことから、基板と薄膜の方位の関係は図 3.1.11(c)のようにサファイア<0001>方向に2種類の ZnTe{111}が配向していることが明らかになった。

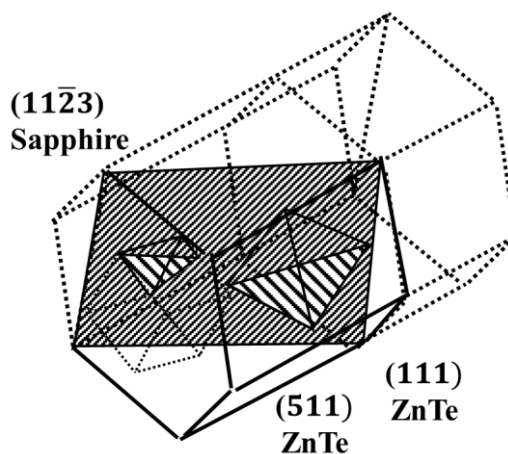


(a)

(b)



(c)



(d)

図 3.1.12 サファイア(11 $\bar{2}$ 3)基板上 ZnTe 薄膜の極点図 : (a)サファイア11 $\bar{2}$ 0 極点図、(b)ZnTe 111 極点図、(c)サファイア(11 $\bar{2}$ 3)と{11 $\bar{2}$ 0}の関係({11 $\bar{2}$ 0}は青、赤、緑の三種類)、(d)サファイア(11 $\bar{2}$ 0)基板上 ZnTe(111)薄膜の概略図
サファイア(11 $\bar{2}$ 3)基板に作製した ZnTe 薄膜はサファイア11 $\bar{2}$ 0と ZnTe 111 極

点図から基板と薄膜の方位関係を検討した。成長条件を最適化し作製したサファイア(11 $\bar{2}$ 3)基板上 ZnTe 薄膜で測定したサファイア11 $\bar{2}$ 0と ZnTe 111 極点図を図 3.1.12(a), (b)示す。

図 3.1.12(a)より、サファイア11 $\bar{2}$ 0極点図において三つのピーク($(\chi, \varphi)=(29^\circ, 90^\circ), (70^\circ, 15^\circ), (70^\circ, 165^\circ)$)が現れた。サファイア(11 $\bar{2}$ 3)と三つの{11 $\bar{2}$ 0}の位置の関係図を図 3.1.12(c)に示す。図 3.1.12(a)に現れたサファイア11 $\bar{2}$ 0の信号は図 3.1.12(c)のような位置関係になっており、それぞれ{11 $\bar{2}$ 0}の位置を表している。よって、[0001]の位置は $\chi=29^\circ, \varphi=90^\circ$ にある(11 $\bar{2}$ 0)から 90° 離れた位置関係にある $\chi=61^\circ, \varphi=270^\circ$ にあることがわかる。

サファイア(11 $\bar{2}$ 3)上に成長した ZnTe の配向を解析した。図 3.1.12(b)より、まず中心と $\chi=70^\circ, \varphi=45^\circ, 165^\circ, 285^\circ$ の位置に三回対称のピークが現れ、計四つのピークが見える。これらは ZnTe(111)が配向していることを示している。また、図 3.1.12(b)の ZnTe 111 極点図には他に三つのピークが見られている($\chi=60^\circ, \varphi=105^\circ, 255^\circ$ と $\chi=40^\circ, \varphi=345^\circ$ 付近)。この三つのピークを解析するため、 $\chi=40^\circ, \varphi=345^\circ$ のピークを極点図の中心になるようにシミュレーションを行なった。図 3.1.13 に ZnTe 111 極点図と χ を 40° 傾けた ZnTe 111 極点図を示す。

図 3.1.13(b)より、ZnTe 111 極点図の中心と $\chi=70^\circ, \varphi=105^\circ, 225^\circ, 345^\circ$ の位置にピークが現れた。この三回対称の形は ZnTe(111)が配向している時に現れるものである。これは図 3.1.13(c)に示すように、成長膜表面を傾けると、黒で示された ZnTe(111)が真上を向いている状態になっていることを意味する。この結果より、基板面に(111)が配向していると同時に χ が 40° 傾いた ZnTe(111)も配向していることが明らかになった。

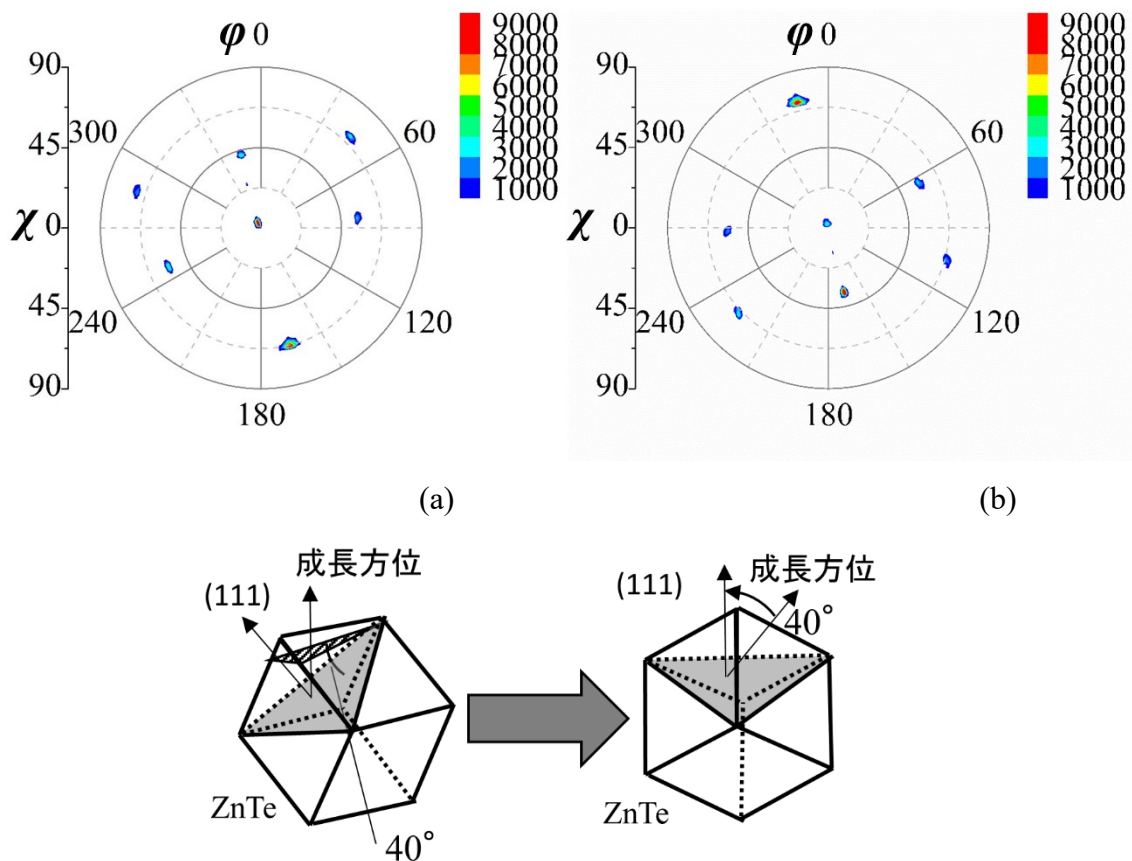


図 3.1.13 (11 $\bar{2}$ 3)基板上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図の χ を 40°傾けた様子;
(a)ZnTe 111 極点図;(b) 40°傾けた ZnTe 111 極点図; (c)結晶を 40°傾けた概略図

サファイアの面内の方位関係を踏まえ、サファイア(11 $\bar{2}$ 0)上 ZnTe の面内方位関係を調査した。図 3.1.12(b)より、サファイア1 $\bar{1}$ 02と ZnTe 111 の回折角が近い
ため、ZnTe 111 極点図の $\chi=28^\circ$, $\phi=345^\circ$ の位置はサファイア 01-12 のピークである。また、 $\chi=70^\circ$, $\phi=165^\circ$ のサファイア<11 $\bar{2}$ 0>方向と ZnTe[$\bar{1}$ 11]のピークが一致していた。これより、基板と薄膜の関係はサファイアの<11 $\bar{2}$ 0>の方向に ZnTe{111}が配向していることが明らかになった。また、閃亜鉛鉱構造において(111)と(511)のなす角は約 40°であることを考えると、サファイア(11 $\bar{2}$ 3)基板には ZnTe(511)も配向したことがわかった。サファイア(11 $\bar{2}$ 3)基板には ZnTe(111)と ZnTe(511)が同様の量配向していることが明らかになった。

3.2 作製した ZnTe/サファイア構造の面内方位とそれぞれの原子配列

サファイアの各面方位基板の表面原子配列と ZnTe の原子配列を比較し、極点図測定で得られた結果の検証を行った。

まず、サファイア(0001)上への ZnTe(111)の配向について、それぞれの表面原子配列から検討する。サファイア(0001)と ZnTe(111)の原子配列を図 3.2.1 に示す。

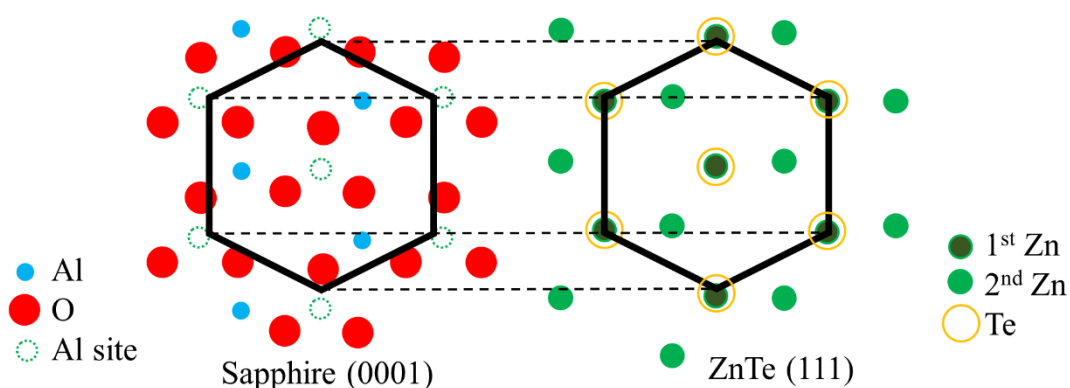


図 3.2.1 サファイア(0001)と ZnTe(111)の表面原子配列

サファイア(0001)と ZnTe(111)の原子配列は似ており、実際そのとおり配向している。サファイア(0001)上に ZnTe 薄膜が成長するメカニズムを考えると、図 3.2.1 に示した通り、(0001)表面にある Al 原子のサイトに Zn 原子が収まることで、ZnTe 層が形成し、単一ドメイン ZnTe(111)が配向したと考えられる。サファイア(0001)と ZnTe(111)は第 2 章で記した通り 9.2%にもなる格子不整合を持っているが、10 個の(0001)面単位胞と 11 個の(111)面単位胞からなるドメイン整合をしているという予想を立てた。このドメイン整合の様子を調べるため、サファイア(0001)上 ZnTe(111)を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した。

サファイア(0001)上 ZnTe(111)の界面付近を $[10\bar{1}0]$ 方向と $[11\bar{2}0]$ 方向から観察した断面 TEM 像を図 3.2.2(a), (b)と(c)に示す。

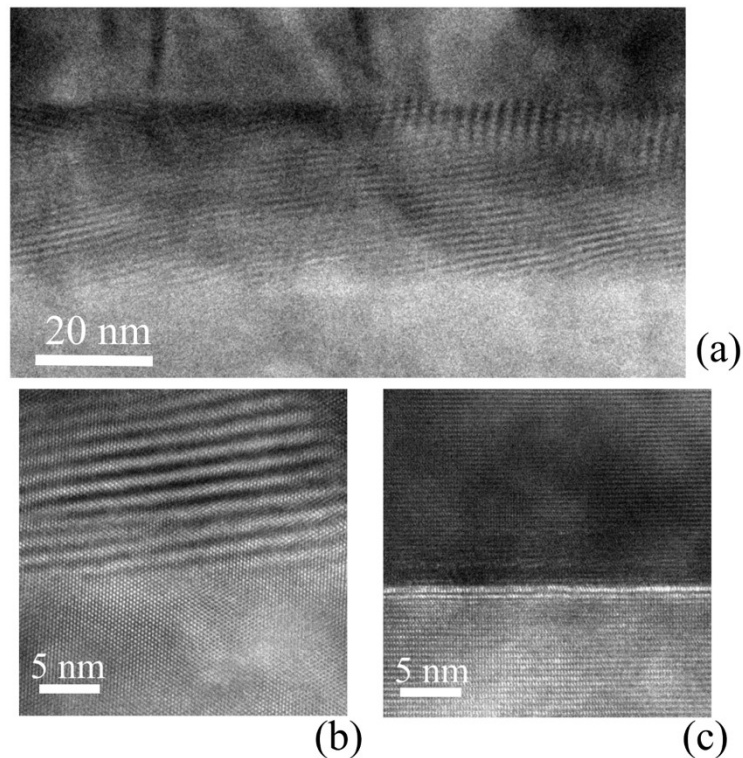


図 3.2.2 サファイア(0001)基板上 ZnTe(111)薄膜の断面 TEM 像; (a)サファイア $[10\bar{1}0]$ 方向から観察した界面付近, (b) サファイア $[10\bar{1}0]$ 方向から高倍率で観察した界面付近, (c) サファイア $[11\bar{2}0]$ 方向から高倍率で観察した界面付近

サファイア $[10\bar{1}0]$ 方向から観察した断面 TEM 像(図 3.2.2(a), (b))には、サファイア上 ZnTe 界面から ZnTe 層側に 40nm ほどの領域でモアレ縞を観察できるが、サファイア $[11\bar{2}0]$ 方向から観察した TEM 像(図 3.2.2(c))からは、モアレ縞は観察されなかった。 $[10\bar{1}0]$ 方向から観察した界面付近のみにモアレ縞が観察できることから、サファイア(0001)と ZnTe(111)のドメイン不整合率による歪みは $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向に垂直な $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向のモアレ縞のある領域で溜まり、モアレ縞のない 40nm 以上の膜内では歪が緩和していると考えられる。 $[11\bar{2}0]$ 方向から観察するとモアレ縞がないことから、 $(11\bar{2}0)$ に対応した ZnTe で歪が緩和しやすい。これらの結果は整合している原子間距離に対応し、 $(10\bar{1}0)$ より $(11\bar{2}0)$ の原子間距離が長いいため、歪が緩和しやすくなっていると考えられる。これらの結果より、基板の表面原子配列と一致した原子配列をもつ ZnTe 薄膜が配向することが明らかになった。

サファイア $(1\bar{1}00)$ 基板上に配向した ZnTe(211)が配向したことを原子の配列をもとに考察する。サファイア $(1\bar{1}00)$ と ZnTe(211)のドメイン整合時の原子配列を図 3.2.3 に示す。

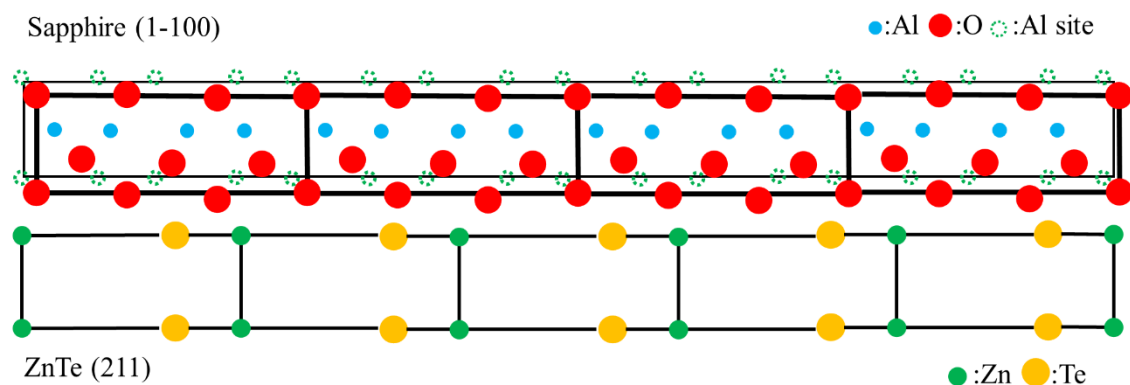


図 3.2.3 ドメイン整合したサファイア(1 $\bar{1}$ 00)と ZnTe(211)の表面原子配列

図 3.2.3 の向きに並んだサファイア(1 $\bar{1}$ 00)と ZnTe(211)の原子配列は、4 個の(1 $\bar{1}$ 00)面単位胞と 5 個の(211)面単位胞が整合するようにドメイン整合した。Zn 原子は(1 $\bar{1}$ 00)の Al サイトの位置が単位格子内に複数あるため、様々な場所に入ることができるが、(211)の配列に対応した Al サイトの位置に入ることによって整合している。このようにしてドメイン整合したサファイア(1 $\bar{1}$ 00)と ZnTe(211)のドメイン不整合率は 1.7%、また縦方向は 0.17%を示す。

サファイア(1 $\bar{1}$ 02)基板上に ZnTe(100)が配向したことも原子配列をもとに考察する。サファイア(1 $\bar{1}$ 02)と ZnTe(100)の原子配列を図 3.2.4 に示す。

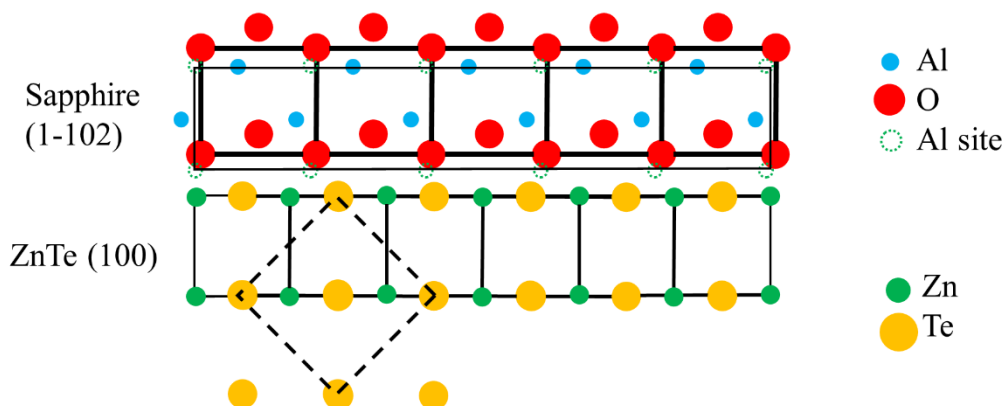


図 3.2.4 サファイア(1 $\bar{1}$ 02)と ZnTe(100)の表面原子配列

図 3.2.4 のようにサファイア(1 $\bar{1}$ 02)と ZnTe(100)の単位格子は四角形で類似している。ドメイン整合の概念を用いると、表面原子配列の形状が非常に似ていることに起因して、サファイア(1 $\bar{1}$ 02)には ZnTe(100)が配向することが示唆される。

しかし、サファイア($1\bar{1}02$)上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図のピークは広がり(図 3.1.7(b)参照)、結晶性が悪化していた。サファイア($1\bar{1}02$)と ZnTe(100)の[0001]方向の格子不整合が 16%と大きい値を示すこと、また、($1\bar{1}00$)の Al サイトのように($1\bar{1}02$)の Al サイトは複数ないことより格子不整合の影響を大きく受けることがサファイア($1\bar{1}02$)上 ZnTe 薄膜の結晶性があまり良くない原因になっていると考えられる。

続いて、サファイア($10\bar{1}4$)基板の上に ZnTe(111)が配向したことについて考察する。サファイア($10\bar{1}4$)と ZnTe(111)の原子配列を図 3.2.5 に示す。

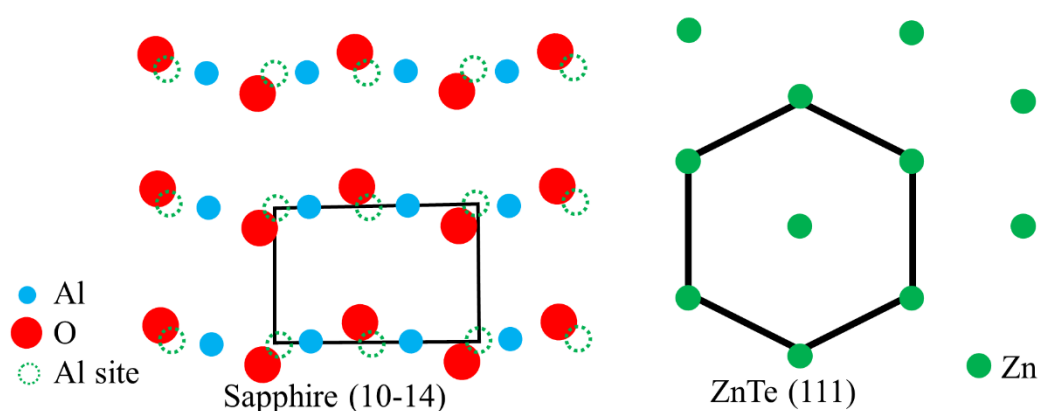


図 3.2.5 サファイア($10\bar{1}4$)と ZnTe(111)の表面原子配列

サファイア($10\bar{1}4$)の原子配列は図 3.2.5 のような長方形状をしており、Al サイトも同じ形をしている。サファイア(0001)や($1\bar{1}00$), ($1\bar{1}02$)同様に Al サイトの位置に Zn 原子が収まるように考えた場合、サファイア($10\bar{1}4$)には図 3.2.5 のように ZnTe(111)と格子整合するような単位格子はないことがわかった。

サファイア($10\bar{1}4$)における O 原子の入るサイトを含めた表面原子配列を図 3.2.6 に示す。

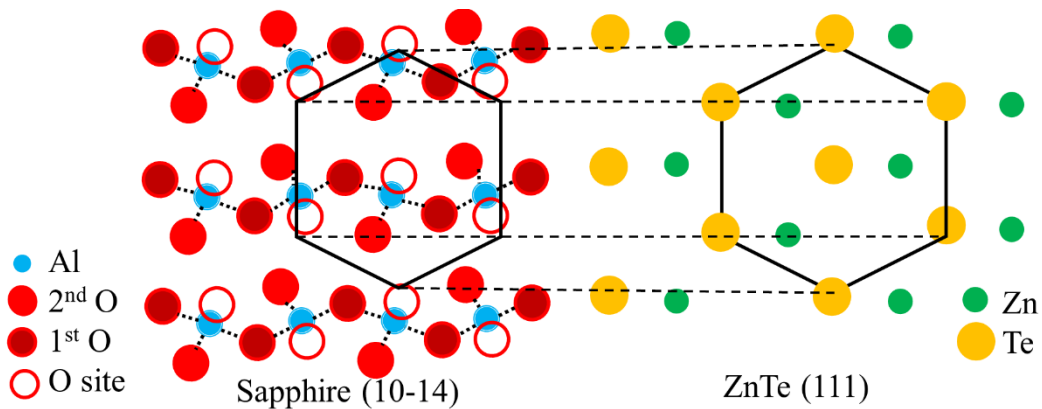


図 3.2.6 サファイア(10 $\bar{1}4$)と ZnTe(111)の表面原子配列

O 原子の入るサイトの上に ZnTe 成長層の Te 原子が積層する際の原子配列を考えると、図 3.2.6 のような六角形状の配列であることがわかった。このときのサファイア(10 $\bar{1}4$)と ZnTe(111)の格子不整合率は 6.9%であった。この値はサファイア(0001)と ZnTe(111)の値よりも小さいため、ZnTe(111)に強く配向したものと考えた。このとき、O サイトに Te 原子が入るパターンで ZnTe(111)になる。

サファイア(10 $\bar{1}1$)基板上に ZnTe(111)が配向した。サファイア(10 $\bar{1}1$)と ZnTe(111)の原子配列を図 3.2.7 に示す。

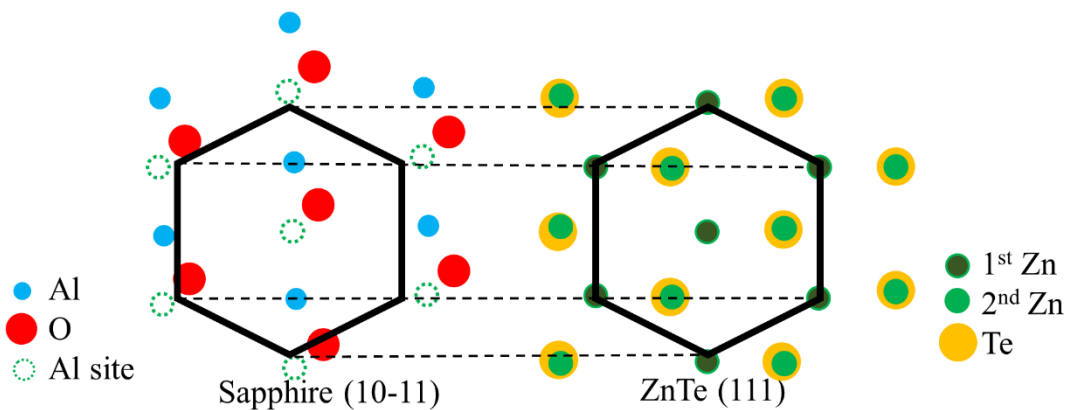


図 3.2.7 サファイア(10 $\bar{1}1$)と ZnTe(111)の表面原子配列

サファイア(10 $\bar{1}1$)の原子配列は図 3.2.7 のように三角形が集まり六角形状に並んでいる。Al 原子のサイトも O 原子のサイトも同様に並んでおり、ZnTe(111)がこの六角形状の配列に格子整合したと考えられる。Al サイトに Zn 原子が入るパターンや O サイトに Te 原子が入るパターンによって、ZnTe(111)の極性が変わるが、どちらのパターンでも ZnTe(111)のみが配向すると考えられる。

次に、サファイア($11\bar{2}0$)基板上 ZnTe 薄膜の配向性について考える。図 3.2.8 にサファイア($11\bar{2}0$)と ZnTe(111)面の原子配列を示す。

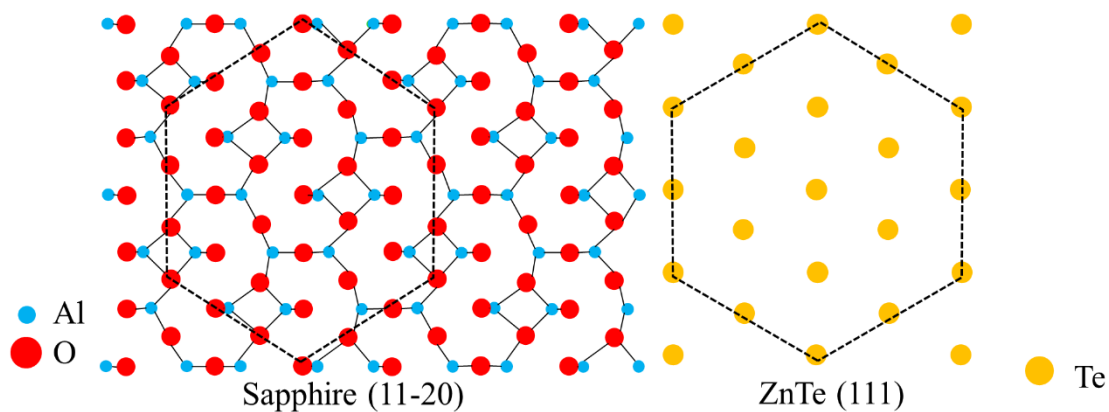


図 3.2.8 サファイア($11\bar{2}0$)と ZnTe(111)の表面原子配列

実験結果は、サファイア($11\bar{2}0$)基板上に配向した ZnTe 薄膜は 2 種類の $\text{ZnTe}\{111\}$ であることを示していた。基板と薄膜の方位とドメイン整合の関係から図 3.2.8 にサファイア($11\bar{2}0$)と ZnTe(111)が一致した部分を六角形の点線で示した。このようにサファイア($11\bar{2}0$)と ZnTe(111)はドメイン整合し、配向していると考えられる。

最後にサファイア($11\bar{2}3$)と ZnTe(111)、ZnTe(511)の配向について検討した。図 3.2.9 にサファイア($11\bar{2}3$)と ZnTe(511), (111)の原子配列を示す。

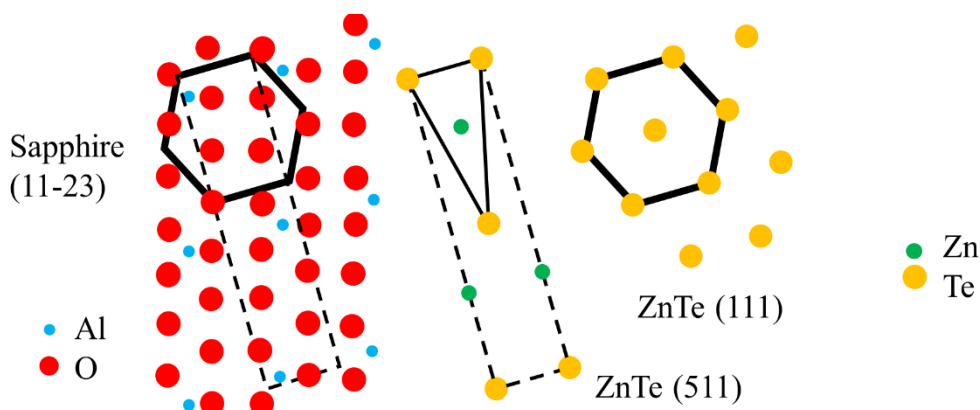


図 3.2.9 サファイア($11\bar{2}3$)と ZnTe(111)の表面原子配列

サファイア(11 $\bar{2}$ 3)上 ZnTe 薄膜の基板と薄膜の間には極点図より一定の規則性があることが示されている。サファイア(11 $\bar{2}$ 3)と ZnTe(511), (111)の方位関係を極点図によって得られた配置の関係に従って、単位胞を並べた(図 3.2.9)。基板の原子配列から影響を受けていることは明らかであり、原子配列が密である (111)が配向したと考えた。図 3.2.9 よりサファイア(11 $\bar{2}$ 3)と ZnTe(511)の単位胞は整合していないため、基板と(511)の原子配列の整合は考えにくい。そのため、ZnTe(511)は ZnTe(111)の双晶であるという可能性が高い。

各種面方位サファイア基板に作製した ZnTe 薄膜は原子配列と極点図によって得られた基板と薄膜の方位関係を考えると、基板と薄膜の原子配列は Al サイトや O サイトにおいて完全ではないもののほぼ一致する原子配列があることが明らかになった。実際に各種面方位サファイア基板に配向した ZnTe 薄膜の面方位を用いて、ドメイン不整合率を計算したものを表 3.2.1 に示す。このように各面方位サファイア基板で得られた ZnTe 薄膜の配向を元にドメイン不整合率を計算すると小さな値となっていた。

表 3.2.1 サファイアの各種面方位と実際に配向した ZnTe のドメイン不整合率

サファイアの 面方位	ZnTe の 面方位	格子不整合率 f [%]	ドメイン数比 $m:n$	ドメイン不整合率 f_d [%]
(0001)	(111)	9.2%	10:11	0.17%
(11 $\bar{1}$ 00)	(211)	a 方向: 9.2%	10:11	0.17%
		c 方向: 19%	4:5	1.7%
(11 $\bar{1}$ 02)	(100)	a 方向: 9.2%	10:11	0.17%
		c 方向: 16%	5:6	1.1%
(10 $\bar{1}$ 1)	(111)	a 方向: 9.2%	10:11	0.17%
		c 方向: 18%	5:6	1.3%
(10 $\bar{1}$ 4)	(111)	a 方向: 9.2%	10:11	0.17%
		c 方向: 6.9%	15:14	0.27%
(11 $\bar{2}$ 0)	(111)	m 方向: 48%	1:2	4.9%
		c 方向: 15%	8:7	0.69%
(11 $\bar{2}$ 3)	(511)	r 方向: 16%	5:6	1.1%
		R 方向: 35%	4:3	1.2%
(11 $\bar{2}$ 3)	(111)	r 方向: 16%	5:6	1.1%
		R 方向: 53%	1:2	5.9%

3.3 サファイア基板上 ZnTe 薄膜におけるサファイアの空間的位置と ZnTe の配向関係

本節では、第 2 章で提案した“サファイア基板上の ZnTe 薄膜はサファイア (0001)//ZnTe(111)の関係を保って配向する”という仮説について詳細に検討を行った。サファイア(0001)//ZnTe(111)の関係になっているかどうかを各種面方位基板で確かめるために、各種面方位基板上に成長した ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図をサファイア[0001]が極点図の原点になるようにシミュレーションを行った(図 3.3.1)。

サファイア(1 $\bar{1}$ 00)と(1 $\bar{1}$ 02)の ZnTe 111 極点図では、三回対称の同じパターンが観察できる。サファイア(1 $\bar{1}$ 00)の ZnTe 111 極点図の原点は元の極点図において $\chi=90^\circ$ の位置であるため、X 線回折装置の測定限界でみえていないと考えられる。サファイア(1 $\bar{1}$ 00)と(1 $\bar{1}$ 02)上に作製した ZnTe 試料では、サファイア(0001)//ZnTe(111)の関係を保っていることが明らかになった。また、これらの極点図とサファイア(0001)上 ZnTe の ZnTe 111 極点図(図 3.1.4)を比較すると、同じ三回対称でも ϕ の位置が異なっていることが分かる。この結果は、サファイア(0001)とサファイア(1 $\bar{1}$ 00), (1 $\bar{1}$ 02)の間で、ZnTe(111)の向きが 180 度異なる双晶((111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$))の関係であると考えられる。これは、原子配列を用いて、ZnTe の配向を考えたときのサファイアと ZnTe の界面のボンドの数が関係しており、(0001)の時は 3 つの O 原子に Zn 原子が、(1 $\bar{1}$ 00)と(1 $\bar{1}$ 02)では 1 つの O 原子に Zn 原子が吸着すると考えられることから 180 度反転した ZnTe も形成されたと考えた。そこで、今後、サファイア(0001)上 ZnTe(111)を($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)、サファイア(1 $\bar{1}$ 00), (1 $\bar{1}$ 02)上 ZnTe(111)を(111)として考える。つまり、サファイア(1 $\bar{1}$ 00), (1 $\bar{1}$ 02)では、サファイア(0001)//ZnTe(111)の関係であると考えた。

次にサファイア(10 $\bar{1}$ 1)上 ZnTe の配向について考える。サファイア(10 $\bar{1}$ 1)には ZnTe(111)が配向していたが、図 3.3.1(c)をみると、サファイア(0001)//ZnTe(511)の関係を示すパターンになっていた。サファイア(10 $\bar{1}$ 1)上 ZnTe はサファイア(0001)//ZnTe(111)の関係を保つように配向するならば ZnTe($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)が配向すると予想していたが、サファイア(10 $\bar{1}$ 1)の上に実際に配向していた ZnTe は予想に反して、ZnTe(111)になっていた。その原因はサファイア(10 $\bar{1}$ 1)では O 原子に Zn 原子が吸着するパターンと、Al 原子に Te 原子が吸着するパターンのどちらでも ZnTe(111)が形成されることにあると推察された。要するに、サファイア(10 $\bar{1}$ 1)上に配向した ZnTe(111)の成長メカニズムにおいては、サファイア(0001)//ZnTe(111)の関係は成立し、単一の 180 度反転した ZnTe(111)が配向したのだと考えられる。

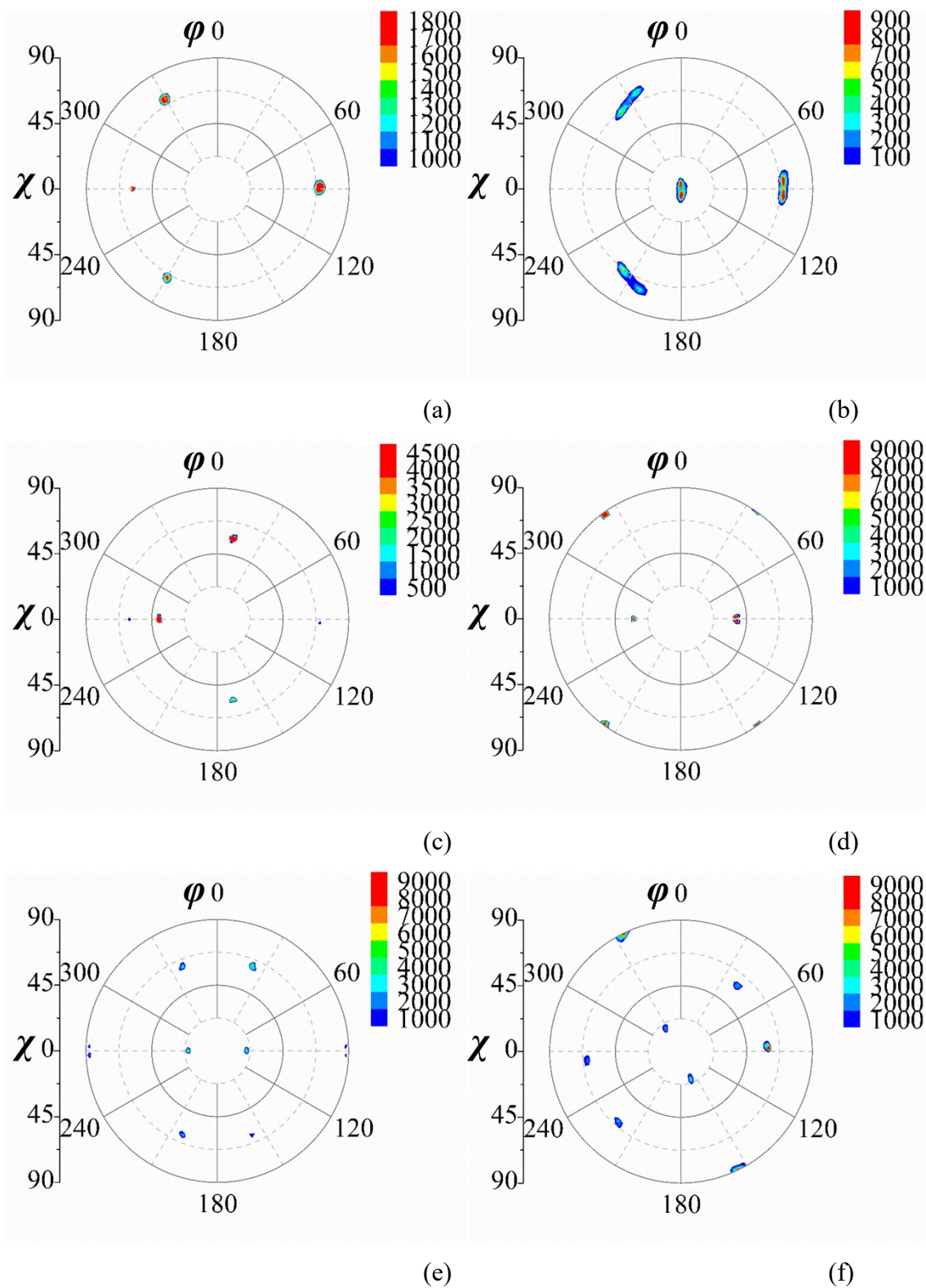


図 3.3.1 サファイア(0001)が極点図の原点になるようにシミュレーションを用いて傾けた各種面方位基板上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図;
 (a) $(1\bar{1}00)$, (b) $(1\bar{1}02)$, (c) $(10\bar{1}1)$, (d) $(10\bar{1}4)$, (e) $(11\bar{2}0)$, (f) $(11\bar{2}3)$

残りの面方位について、図 3.3.1 の極点図を確認すると、 $(11\bar{2}0)$ 、 $(10\bar{1}4)$ と $(11\bar{2}3)$ 基板では提案したサファイア $(0001)//\text{ZnTe}(111)$ の関係を保つモデルとは異なった面方位を持つ ZnTe 薄膜が成長していることが分かった。

サファイア $(11\bar{2}3)$ 上の ZnTe の配向について考えると、図 3.3.1(e), (f)において、サファイア $(11\bar{2}0)$ と $(11\bar{2}3)$ の極点図がともに 2 種類の $\text{ZnTe}\{211\}$ が配向しているパターンを示していることから、同じメカニズムで配向していると考えられる。そこで、サファイア $(11\bar{2}3)$ の ZnTe 111 極点図の原点を $\chi=64^\circ$, $\phi=165^\circ$ の $(11\bar{2}0)$ にした。 $(11\bar{2}0)$ を原点にした ZnTe 111 極点図を図 3.3.2 に示す。

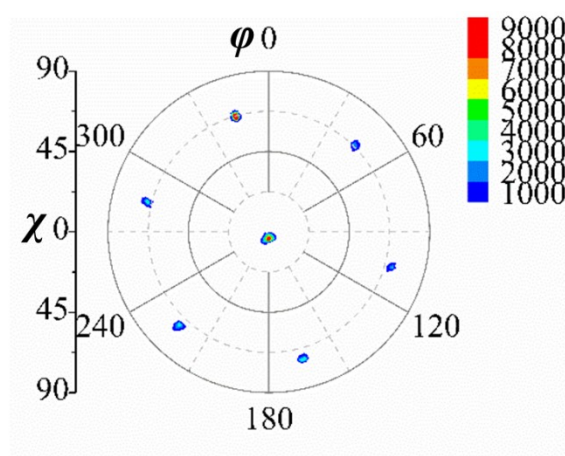


図 3.3.2 サファイア $(11\bar{2}0)$ が極点図の原点になるようにシミュレーションを用いて傾けたサファイア $(11\bar{2}3)$ 基板上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図

図 3.3.2 より、サファイア $(11\bar{2}0)$ を原点にすると、2 種類の $\text{ZnTe}\{111\}$ が配向したパターンがみられた。このことから、サファイア $(11\bar{2}0)//\text{ZnTe}\{111\}$ の関係を保った ZnTe 薄膜がサファイア $(11\bar{2}3)$ に成長していると考えられる。これらのことより、サファイア $(0001)//\text{ZnTe}(111)$ の関係だけでなく、サファイア $(11\bar{2}0)//\text{ZnTe}\{111\}$ の関係を保つ ZnTe の配向も存在していることが明らかになった。

サファイア $(11\bar{2}0)$ では、 $\text{ZnTe}(110)$ が配向するとの予想に反し、 $\text{ZnTe}\{111\}$ が配向していた。サファイア $(11\bar{2}0)$ は、O 原子のみの面と Al 原子のみの面が交互に積層された面であるため、表面には極性がある。一方 ZnTe は共有結合物質である。このようなヘテロ成長には、 $\text{ZnTe}(110)$ のような Zn 原子と Te 原子が面内で電荷の影響が相殺された無極性の面は形成されにくいと考えられ、極性が出現する面方位である $\text{ZnTe}(111)$ の方が形成されやすいと考えた。一方、サファイア $(10\bar{1}4)$ に関しても $(11\bar{2}0)$ のように、Al 原子や O 原子の極性があるため、サファイア $(11\bar{2}0)$ 同様、 $\text{ZnTe}(110)$ は形成されにくかったと考えられる。サファイア $(11\bar{2}0)$ と $(10\bar{1}4)$ において形成された ZnTe が、 $(10\bar{1}4)$ では単一 (111) ドメイン、

(11 $\bar{2}$ 0)では2種類の{111}ドメインとなるのは、サファイア表面のO原子層の一層下にあるAl原子層の原子配列が異なるためと考えられる。要するに、基板表面に極性が存在することによって、無極性面に配向する薄膜の作製は難しく、極性面が予想される面方位に向かってヘテロ成長が起こっていると考えた。

第2章で提案したサファイア(0001)//ZnTe(111)の関係を保った配向はサファイア(0001), (1 $\bar{1}$ 02), (1 $\bar{1}$ 00), (10 $\bar{1}$ 1)上に作製したZnTe薄膜では成り立っており、(11 $\bar{2}$ 0)や(10 $\bar{1}$ 4), (11 $\bar{2}$ 3)では成り立っていなかった。これらの結果は、サファイア基板表面に生じる極性がZnTe薄膜の配向する面方位に影響を与えることが無視できなかったためと考えた。予想される配向がZnTe(111)や(100)のような極性面は予想通りになるが、無極性面であるZnTe(110)が配向する予想であった(11 $\bar{2}$ 0)や(10 $\bar{1}$ 4)では、予想通りの配向にならなかった。また、サファイア(11 $\bar{2}$ 0)や(11 $\bar{2}$ 3)では、サファイア(11 $\bar{2}$ 0)//ZnTe{111}の関係でZnTe薄膜が配向していることが明らかになった。これらの結果から、単にサファイアとZnTeの原子配列や面方位の位置関係のみならず、基板表面の極性も成長膜のドメイン整合を制御するのに重要であることが実験的に明らかになった。

4 章 ZnTe/サファイア構造界面の化学状態がエピタキシーメカニズムに与える影響の探査

4.1 ZnTe バッファ層挿入による基板界面の化学状態の変化

サファイア基板に挿入するバッファ層により ZnTe 成長核のドメイン整合を制御する手段にも注目した。サファイア基板に直接 ZnTe 薄膜を成長すると、配向が異なり大きさもまばらな成長核が形成され、まばらな成長核が成長し、その結果、複数の結晶ドメインをもつ ZnTe 薄膜が形成されてしまう。結晶構造が異なり格子不整合が大きいサファイア上 ZnTe の結晶性や平坦性を向上させるためには結晶成長時にサファイア基板に低温バッファ層導入する事、具体的には、低温で ZnTe を堆積し、基板表面を均一に覆ったアモルファス状のバッファ層を ZnTe 膜の成長前にアニールすることで、配向の揃った成長核を基板表面に作製することができると期待される。

本節では、低温バッファ層の膜厚やアニール温度・時間を変化させることによって、ドメイン整合した ZnTe の成長核を制御することを検討した。この成長核を起点に ZnTe 薄膜成長を作製することで、単一の結晶ドメインをもつ高品質な ZnTe 薄膜の成長が可能になると考えた。

まず、サファイア(11 $\bar{2}$ 0)基板を用いて、ZnTe バッファ層のアニール温度を変えた場合の ZnTe 薄膜の配向について検討した。バッファ層の膜厚を 3.5nm とし、バッファ層アニールを 300°Cと 350°Cで行った後、ZnTe 薄膜を 1 μ m 成長した試料をそれぞれ極点図測定し、その結果を図 4.1.1(a), (b)に示す。

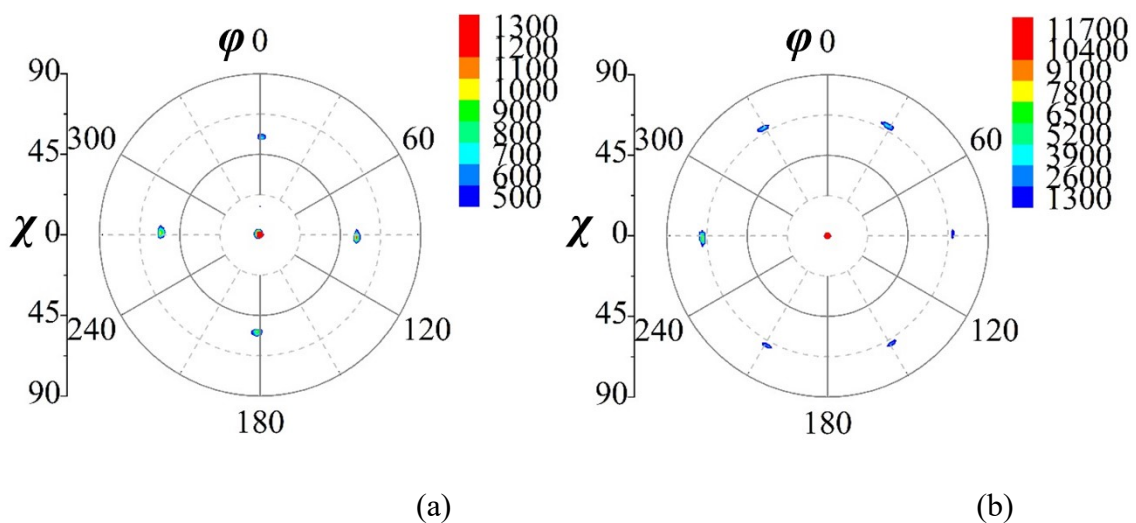


図 4.1.1 バッファ層アニール温度を変化したサファイア(11 $\bar{2}$ 0)基板上 ZnTe 薄膜の極点図(バッファ層膜厚 3.5nm);(a) 300°C, (b) 350°C

バッファ層のアニール温度が 300℃の時、ZnTe 111 極点図には $\chi=55^\circ$ の位置に四回対称のピークが確認できる。これらのピークは ZnTe(100)の配向を表している。また、中心にもピークが確認できる。このピークは $\chi=70^\circ$ の位置にこの強度では見えない弱い六回対称のピークとセットになっている ZnTe{111}も混入していることに起因していると考えられる。よって、バッファ層アニール温度が 300℃の場合では、ZnTe(100)が支配的に配向していた。バッファ層のアニール温度が 350℃の時、ZnTe 111 極点図には原点と $\chi=70^\circ$ の位置に六回対称のピークが確認できる。このことから、2 種類の ZnTe{111}が配向していることが分かった。

バッファ層のアニール温度によって、サファイア(11 $\bar{2}$ 0)上の ZnTe バッファ層の結晶化が変化していると考えられる。図 4.1.2 にアニール温度によって、バッファ層の核化が変化した様子を示す。

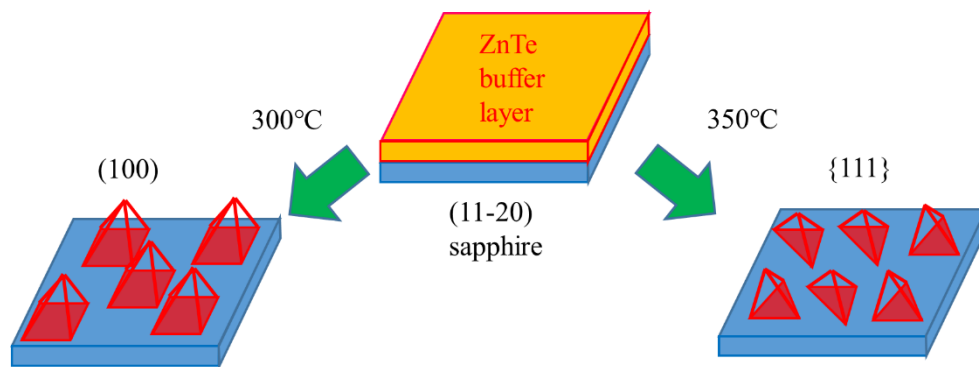


図 4.1.2 サファイア(11 $\bar{2}$ 0)基板上 ZnTe バッファ層のアニールによる核化

アモルファス状の ZnTe バッファ層はバッファ層アニールによって、図 4.1.2 のように配向の違う核が結晶化していると考えられる。バッファ層をアニールするとバッファ層内の原子はマイグレーションしながら、徐々に核化していく。アニールを高温である 350℃で行うと、ZnTe はより密な原子配列までマイグレーションし、もっとも密な ZnTe{111}ドメインの結晶核を形成する。その温度より、低い 300℃でアニールを行うとバッファ層のマイグレーションが不十分となり、四角形状に原子の並んだ ZnTe(100)の核が出来ていると考えられる。バッファ層アニールを 300℃以下で行うと、よりマイグレーションが不十分となり、ZnTe 薄膜は多結晶になっていき、また、350℃より高温でアニールをすると、2 種類の ZnTe{111}の双晶である{511}も混ざってしまう。

また、サファイア(11 $\bar{1}$ 02)基板を用いて、ZnTe バッファ層のアニール温度を変えて成長した場合での ZnTe 薄膜の配向について検討した。バッファ層の膜厚を

3.5nm とし、バッファ層アニールを 350°C と 400°C で行った後、ZnTe 薄膜を 1 μ m 成長した試料をそれぞれ極点図測定し、その結果を図 4.1.3 に示す。

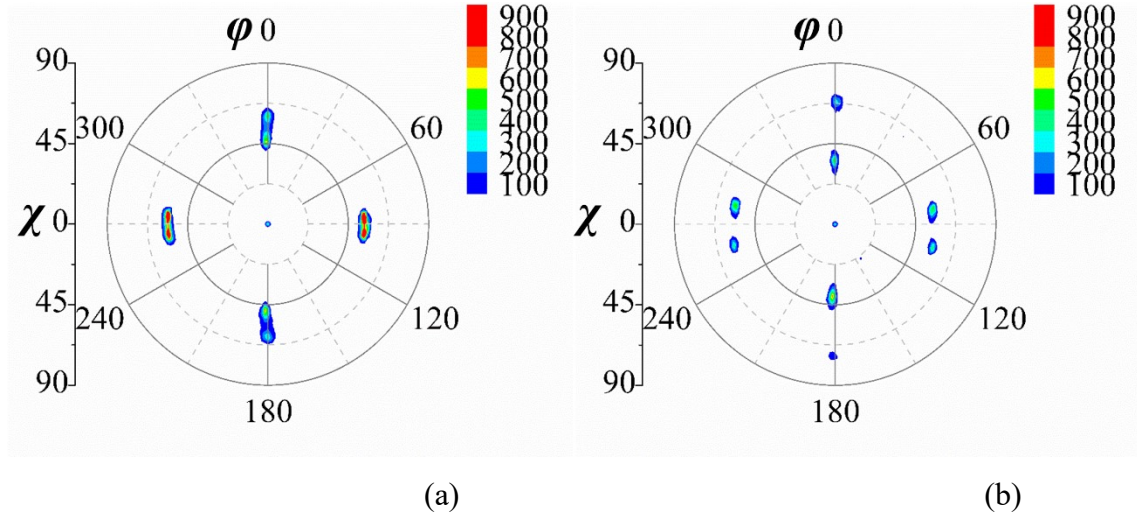


図 4.1.3 バッファ層アニール温度を変化したサファイア(1 $\bar{1}$ 02)基板上 ZnTe 薄膜の極点図(バッファ層膜厚 3.5nm);(a) 350°C, (b) 400°C

バッファ層のアニール温度が 350°C の時、ZnTe 111 極点図には $\chi=55^\circ$ の位置に四回対称のピークが確認できる。これらのピークは ZnTe(100)の配向を表している。また、中心にもピークが確認できるが、これは先にも述べたように、ZnTe 111 とサファイア1 $\bar{1}$ 02の回折角が近いことに起因している。図 4.1.3(a)から明らかなように、サファイア(1 $\bar{1}$ 02)上に ZnTe(100)が支配的に配向している。

図 4.1.3(b)に示すように、バッファ層のアニール温度が 400°C の時、ZnTe 111 極点図には原点と $\chi=40^\circ, 60^\circ, 70^\circ$ の位置に計 9 つのピークが確認できた。原点のピークはサファイア1 $\bar{1}$ 02のピークである。残りのピークは $(\chi, \phi)=(40^\circ, 0^\circ), (60^\circ, 105^\circ), (60^\circ, 255^\circ), (70^\circ, 180^\circ)$ と $(\chi, \phi)=(40^\circ, 180^\circ), (60^\circ, 75^\circ), (60^\circ, 285^\circ), (70^\circ, 0^\circ)$ のピークのセットに分けられ、これらはそれぞれ{511}ドメインを表している。このことから、2 種類の ZnTe{511}が配向していることが分かった。

バッファ層のアニール温度によるサファイア(1 $\bar{1}$ 02)上 ZnTe の配向の変化も結晶化したバッファ層が原因であると考えられる。図 4.1.4 にバッファ層のアニール温度によって、成長核化したバッファ層が変化した様子を示す。

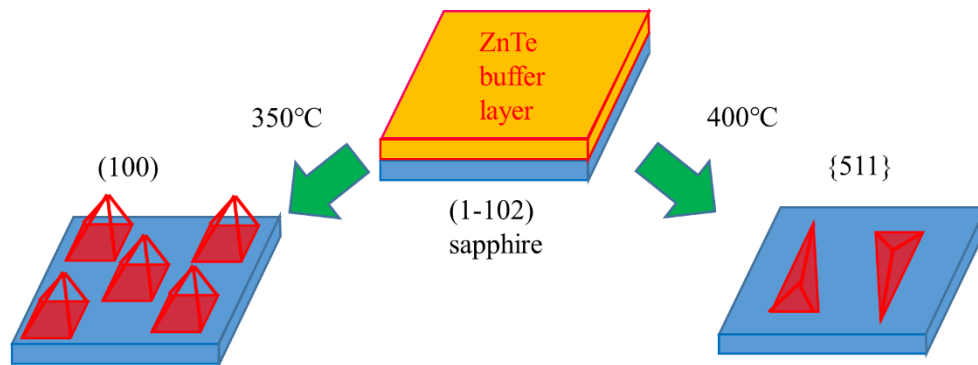


図 4.1.4 サファイア(1 $\bar{1}$ 02)基板上 ZnTe バッファ層のアニールによる核化

アモルファス状の ZnTe バッファ層はアニールによって、図 4.1.4 のように基板とドメイン整合した ZnTe(100)に配向した核に結晶化している。この ZnTe(100)ドメインの成長核はバッファ層アニールの温度を上げるとサファイア(11 $\bar{2}$ 0)の場合と同じように ZnTe(100)ドメインが変化し、ZnTe(100)に近い ZnTe(511)ドメインに変化した。このようにして 2 種類の {511} が支配的な ZnTe 膜が配向したと推察された。

サファイア(1 $\bar{1}$ 02)上に成長した ZnTe 薄膜の場合はバッファ層アニールを 350°C以下で行うと、ZnTe 薄膜は多結晶になる。400°Cより高温で行った場合は、2 種類の ZnTe{511}が配向してしまう。これらのことは、高温でバッファ層をアニールすると、バッファ層の脱離により、成長核が減ってしまうこと、その結果、3 次元成長が支配的な成長になること、適正な温度でバッファ層をアニールすると、基板の濡れが改善され、双晶の混入も抑制できることが明らかになった。バッファ層アニールの温度を制御することで、ZnTe(100)から 2 種類の ZnTe{511}のドメインへの変化を制御できることが明らかになった。

サファイア(11 $\bar{2}$ 0)と(1 $\bar{1}$ 02)基板を用いた際、バッファ層アニール温度の制御をすることで ZnTe 薄膜の配向制御やドメイン整合した ZnTe 成長核の状態を制御する。これらのことは面方位も制御可能であることを意味している。

4.2 基板の前処理により変化した界面の化学状態が ZnTe/サファイア構造に与える影響

サファイア基板を成長する前に化学処理を行うことにより ZnTe のドメイン整合を制御する手段にも注目した。サファイア基板を硫酸と過酸化水素水の混合液で洗浄し、大気下 700°C、30 分乾燥させると、サファイア基板表面の原子を O 原子に統一できるという報告がある[49,50]。このように、基板に化学処理を行うと、サファイアの表面の O 原子が露出し、表面の化学状態(イオン性)が変化し、ZnTe 薄膜の配向を変化させることが期待できる。サファイア基板の化学処理が ZnTe 薄膜の配向に与える影響について実際に実験を行った結果を述べる。

まず、サファイア(0001)基板を用いた場合について検討した。基板を硫酸と過酸化水素水を 3:1 で混合した 90°C の溶液の中に 10 分間浸し、その後、700°C 30 分間大気下で乾燥させた。化学処理の有無による ZnTe 111 極点図の違いを図 4.2.1 にまとめた。

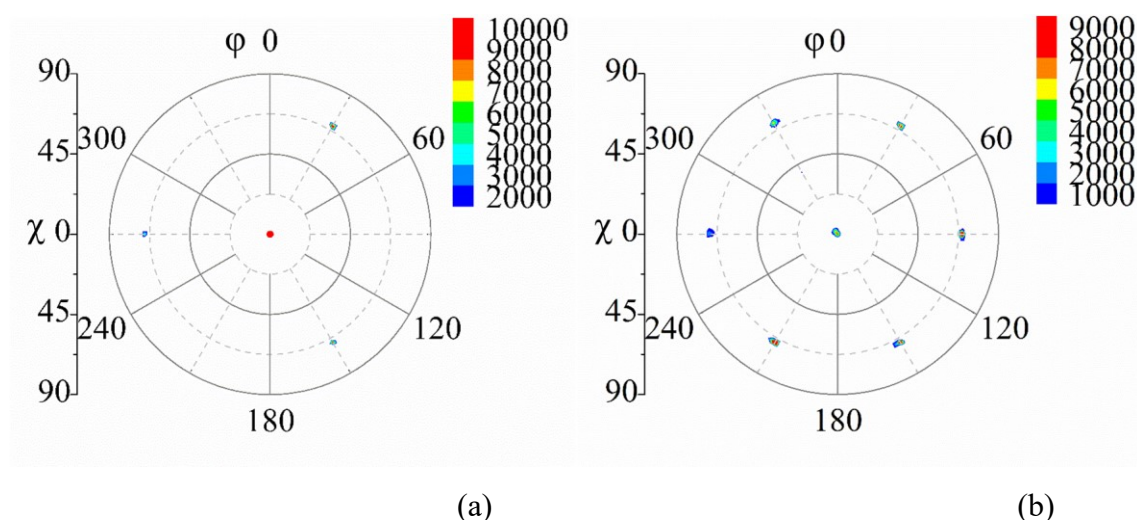


図 4.2.1 化学処理の有無によるサファイア(0001)基板上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図の比較;(a) 化学処理なし, (b) 化学処理あり

図 4.2.1(a), (b)より、ZnTe 111 極点図は化学処理無しでは三回対称のパターンだったが、化学処理有りでは六回対称のパターンに変化した。このことより、本化学処理を行った基板を用いた場合、ZnTe 薄膜内の結晶ドメインは ZnTe(111)の他に $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ が形成されていることがわかった。

化学処理を行った際の基板表面の原子や ZnTe 薄膜成長について原子レベルでモデル化を行った。(0001)基板を化学処理した際の基板表面の原子の様子を図 4.2.2 に示す。

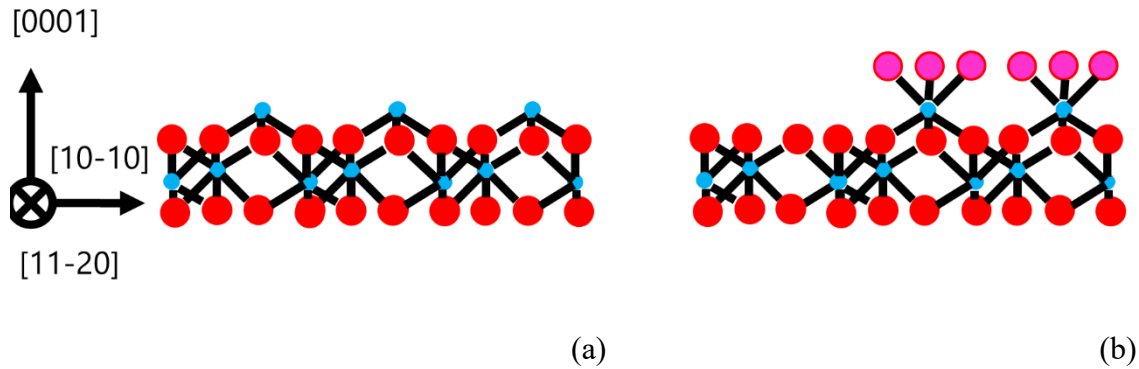


図 4.2.2 サファイア(0001)基板の表面原子; (a)化学処理なし, (b)化学処理あり

サファイア(0001)は通常 Al 原子と O 原子の電荷が釣り合うように、Al 原子と O 原子が両方表面に現れている。この(0001)基板の化学処理を行うことで図 4.2.2 のように、表面の Al 原子に O 原子が結合し、表面原子は O 原子に統一されると考えられる。化学処理した基板に Zn 原子と Te 原子が付着し ZnTe が成長していく様子を図 4.2.3(b)に示す。

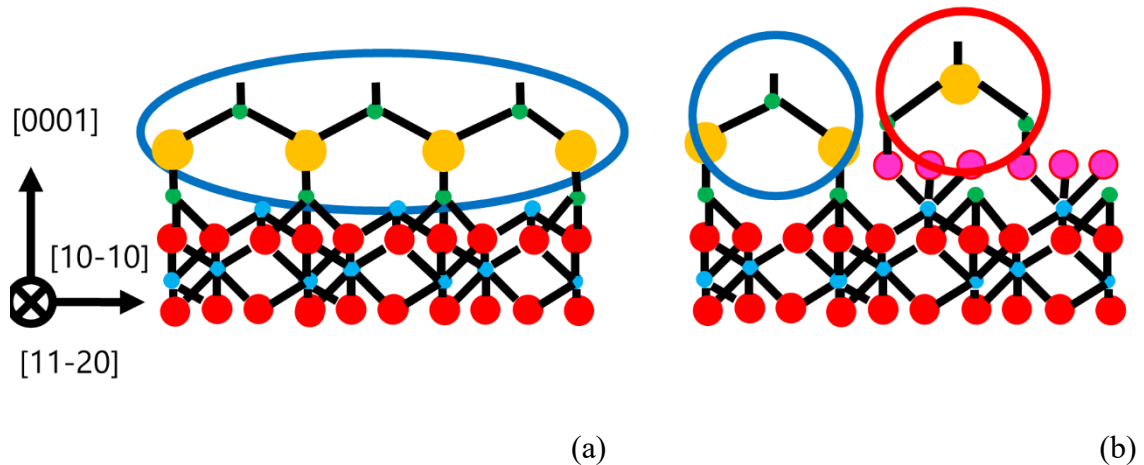


図 4.2.3 サファイア(0001)基板上 ZnTe 成長; (a)化学処理なし, (b)化学処理あり

化学処理の結果、サファイア(0001)は O 原子で覆われるため、Zn 原子は化学処理なしのときと同様の位置や新しくついた O 原子に捉えられることが見込まれる。その結果として生じた段差のため成長膜中に双晶が形成されたと考えられる。このような成長過程により、化学処理によってサファイア(0001)上の ZnTe

は単一(111)ドメインのみの配向から 2 種類の $\text{ZnTe}\{111\}$ ドメインの配向へ変化したと考えられる。

次にサファイア(10 $\bar{1}$ 1)基板 ZnTe の場合において、化学処理した基板が ZnTe 薄膜の配向に与える影響について検討した。サファイア(10 $\bar{1}$ 1)基板上 ZnTe 薄膜の化学処理の有無による ZnTe 111 極点図の比較を図 4.2.4 に示す。

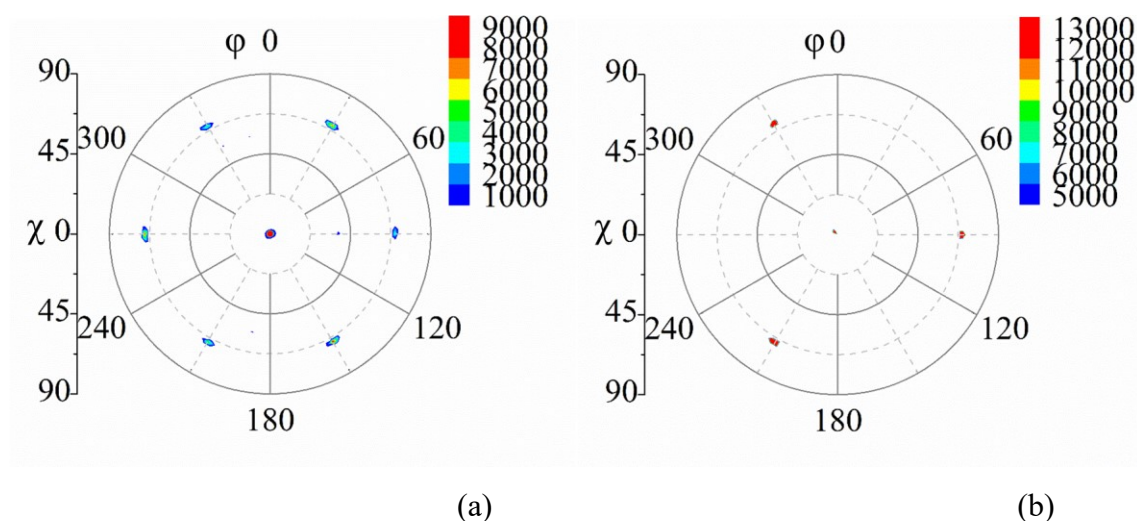


図 4.2.4 化学処理の有無によるサファイア(10 $\bar{1}$ 1)基板上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図の比較;(a) 化学処理なし, (b) 化学処理あり

図 4.2.4 より、 ZnTe 111 極点図は六回対称のパターンから三回対称のパターンに変化した。この結果より、化学処理によって、サファイア(10 $\bar{1}$ 1)上の ZnTe 薄膜内の結晶ドメインは 2 種類の $\text{ZnTe}\{111\}$ が $\text{ZnTe}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ のみの配向に変化し、薄膜の結晶性が改善したことが明らかになった。

サファイア(0001)同様、サファイア(10 $\bar{1}$ 1)基板において化学処理を行った際の基板表面の原子や ZnTe 薄膜成長について検討を行った。サファイア(10 $\bar{1}$ 1)基板を化学処理した際の基板表面の原子の様子を図 4.2.5 に示す。

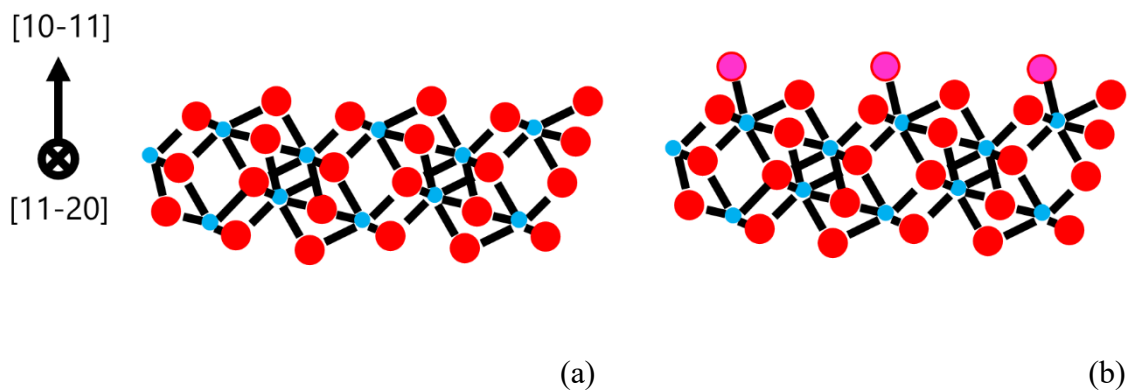


図 4.2.5 サファイア($10\bar{1}1$)基板の表面原子; (a)化学処理なし, (b)化学処理あり

サファイア($10\bar{1}1$)は Al 原子のみの面と O 原子のみの面が存在するが、表面の電荷によるポテンシャルが低くなるように O 原子のみの面が通常表面に現れていると考えられる。この($10\bar{1}1$)基板の化学処理を行うことで図 4.2.5(b)のように、表面に O 原子が捕捉され、($10\bar{1}1$)の表面原子が O 原子に統一されると考えられる。化学処理した($10\bar{1}1$)基板に Zn 原子と Te 原子が付着し ZnTe が成長していく様子を図 4.2.6(b)に示す。

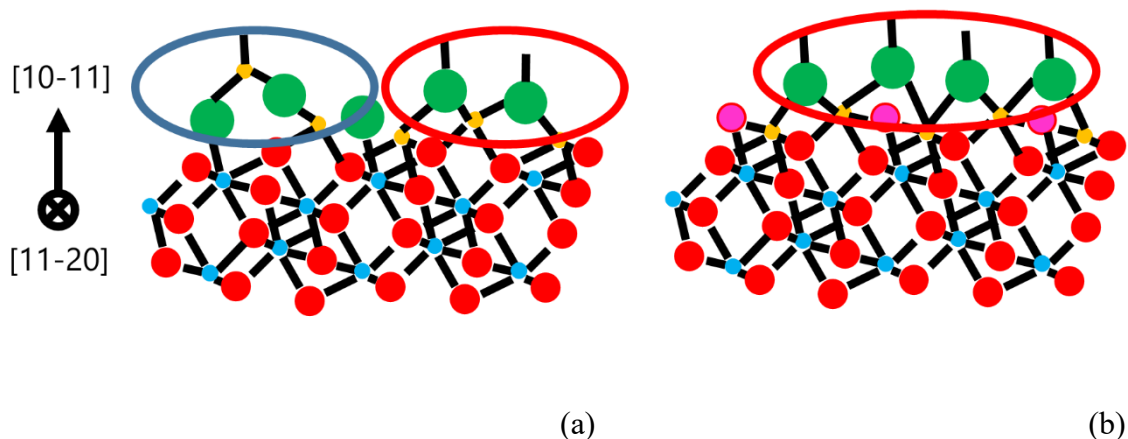


図 4.2.6 サファイア($10\bar{1}1$)基板上 ZnTe 成長; (a)化学処理なし, (b)化学処理あり

化学処理によって、基板表面が O 原子で覆われると、表面がマイナスの電荷をもつため、同じ陰イオンの Te 原子は吸着することができず、Zn 原子が吸着する。Zn 原子のみが吸着することで、Zn-Te-Zn-…という密な積層をすることができ、単一の ZnTe($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)を形成すると推察された。このような成長過程をと

ることで、化学処理によってサファイア($10\bar{1}1$)上の ZnTe は 2 種類の $\{111\}$ の配向から ZnTe(111)の配向へ改善したと考えられる。

他の各種面方位基板でも同様に化学処理の有無による ZnTe 薄膜への影響を検討した。サファイア($1\bar{1}00$)や($1\bar{1}02$)は ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図の強度が下がったことから、結晶性が悪化していると判断された。一方、サファイア($10\bar{1}4$)では($10\bar{1}1$)のように 2 種類の ZnTe $\{111\}$ が ZnTe(111)のみに改善された。このことから、化学処理を行った基板では、(0001)を除き、O 原子によって表面がマイナスの電荷を持つため、極性の強い ZnTe(111)が形成しやすくなり、(111)以外の ZnTe が配向する($1\bar{1}00$)や($1\bar{1}02$)は結晶性が悪化することが示唆された。これらの結果は、サファイア基板の化学処理により基板表面の電氣的なポテンシャル制御が可能なら、ZnTe(111)薄膜のドメイン改善が可能となることを意味している。

4.3 基板のオフ角がサファイア基板の化学状態に与える効果

結晶方位から傾斜した表面を持つ基板を用い、基板表面の原子ステップを利用することで ZnTe の配向性制御について検討した。任意の面方位の結晶面から 1° 以下の角度傾いた面は、その面方位よりなる広いテラスと原子スケールのステップが表面に現れる[51-54]。この結晶面からの傾きを一般的にオフ角と呼ぶ。通常は半導体基板にはわずかなオフ角がついている(図 4.3.1(b))。図 4.3.1(c)のようにオフ角が大きいほど、表面のステップ密度が高くなる。一般的に基板表面のステップが基板に入射してきた原子を優先的に取り込むと知られている[55]ことから、基板表面のステップ密度が高ければ、ステップエッジによる原子の取り込みが増え、基板にドメイン整合した薄膜の成長が期待できる。そこで、オフセット、ステップの向きが ZnTe 薄膜の配向に与える影響について実験的に検証した結果を述べる。

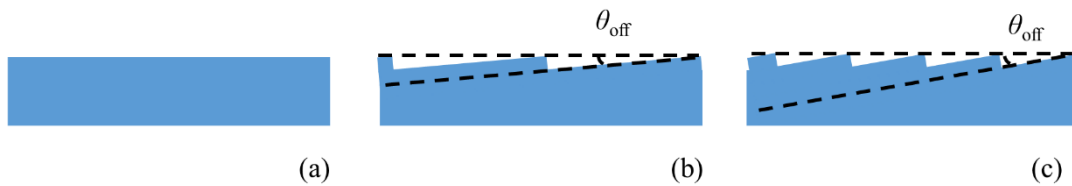


図 4.3.1 任意の面方位をもつ基板表面の構造; (a)理想的な基板の構造, (b)オフ角の小さな基板に生じる構造, (c)オフ角の大きな基板に生じる構造

まず、サファイア($1\bar{1}00$)基板にオフ角を導入した場合のステップ密度が ZnTe 薄膜へ与える影響を検討した。 $(1\bar{1}00)$ 基板のオフセットは、 $[0001]$ 方向と $[11\bar{2}0]$ 方向の二方向考えられる。

サファイア($1\bar{1}00$)基板におけるオフセットの影響を調べるために、オフ角のつけていない基板(方位精度は 0.3°)、 $[0001]$ 方向に 2° 傾いた基板、 $[11\bar{2}0]$ 方向に 2° 傾いた基板を用いて、 ZnTe 薄膜の成長を行った。作製した試料の ZnTe 111 極点図の結果を図 4.3.3 に示す。

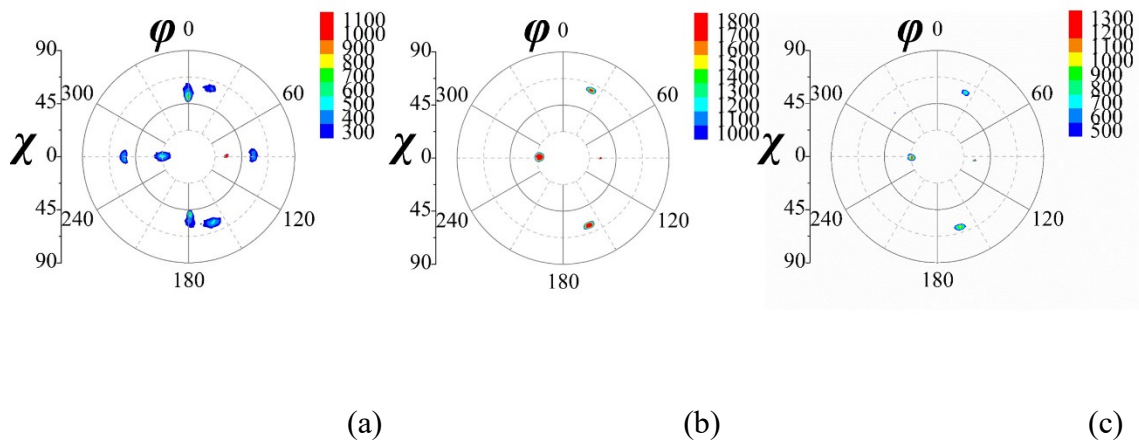


図 4.3.2 オフ角の大きさの異なるサファイア($1\bar{1}00$)基板上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図の比較;(a) オフセットなし, (b) $[0001]$ 方向に 2° , (c) $[11\bar{2}0]$ 方向に 2°

オフセットのない($1\bar{1}00$)基板上に成長した ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図は図 4.3.2(a)より、 $\chi=55^\circ, \phi=0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$ のピークからなる四回対称と $(\chi, \phi)=(20^\circ, 270^\circ), (62^\circ, 23^\circ), (62^\circ, 157^\circ)$ の 20° 傾いた三回対称の 2 種類のパターンから構成されている。このことから、ZnTe(100)と(211)がサファイア($1\bar{1}00$)基板上に配向していると考えられる。

$[0001]$ 方向や $[11\bar{2}0]$ 方向にオフ角を付けたサファイア($1\bar{1}00$)基板上に形成された ZnTe 薄膜の配向性を解析した。図 4.3.2(b), (c)のように両サンプルから、 $(\chi, \phi)=(20^\circ, 270^\circ), (62^\circ, 23^\circ), (62^\circ, 157^\circ)$ の 20° 傾いた ZnTe(111)のパターンのみが確認できた。よって、オフ角を付けることで、ZnTe(100)の配向を弱くできることが明らかになった。この結果より、ZnTe(211)がサファイア($1\bar{1}00$)由来の配向であり、ZnTe(100)はテラス上に核化し脱離しなかったバッファ層から形成されたドメインであると考えられる。また、 $[0001]$ 方向、 $[11\bar{2}0]$ 方向それぞれの ZnTe 111 極点図の信号強度をみると、 $[0001]$ 方向にオフ角を付けた試料の方が高い信号強度であることが確認できた。このことから、サファイア $[0001]$ 方向のステップが ZnTe 薄膜の形成における原子の取り込みを促進することが明らかになった。これらの結果より、サファイア($1\bar{1}00$)基板では、オフ角を付けることで、ZnTe(100)ドメインの形成を弱めること、ZnTe(211)の結晶性改善も行えることが分かった。

また、サファイア($11\bar{2}0$)基板にオフ角を導入した場合におけるステップ密度が ZnTe 薄膜へ与える影響も検討した。 $(11\bar{2}0)$ 基板に対するオフセットとして、 $[0001]$ 方向と $[1\bar{1}00]$ 方向の二方向に注目した。

用いたサファイア基板は、オフセットのないもの(方位精度は 0.3°)、 $[0001]$ 方向に $3^\circ, 5^\circ$ 傾いたもの、 $[11\bar{2}0]$ 方向に 1° 傾いたものであった。試料の ZnTe 111 極

点図を図 4.3.3 に示す。オフ角がついていることから、基板表面は ZnTe 111 極点図の原点には対応していない。オフセットによるシフトはシミュレーションによって補正することとした。

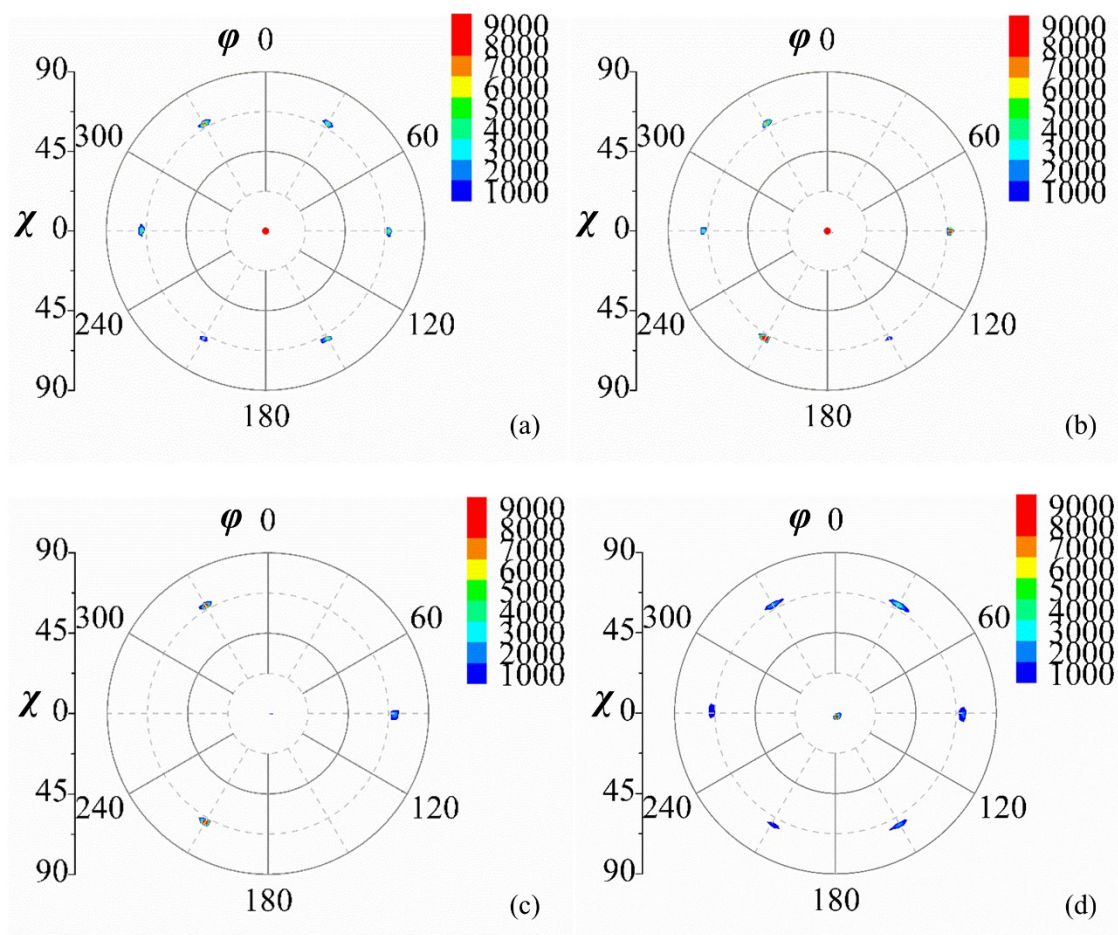


図 4.3.3 オフ角の大きさの異なるサファイア(11 $\bar{2}$ 0)基板上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図の比較;(a) 0.3°, [0001]方向に(b) 3°, (c) 5°, (d) [11 $\bar{1}$ 00]方向に 1°

オフセットのない(11 $\bar{2}$ 0)基板上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図は図 4.3.3(a)に示すように $\chi=70^\circ$, $\varphi=30^\circ, 90^\circ, 150^\circ, 210^\circ, 270^\circ, 330^\circ$ のピークからなる六回対称を示し、2 種類の ZnTe{111} が配向していることが明らかになった。

図 4.3.3(b)から明らかなように、[0001]方向に 3°傾けた基板上に成長した ZnTe では、 $\chi=70^\circ$, $\varphi=30^\circ, 150^\circ, 270^\circ$ のピークの強度がもう一方の三回対称より低くなった。そして、[0001]方向に 5°傾けた基板上に成長した ZnTe では図 4.3.3(c)のように、 $\chi=70^\circ$, $\varphi=30^\circ, 150^\circ, 270^\circ$ のピークの強度がほぼ見えなくなり、 $\chi=70^\circ$, $\varphi=90^\circ, 210^\circ, 330^\circ$ のピークのみになった。これらの結果より、[0001]方向のオフ角を大きくすると、2 種類の ZnTe{111} ドメインから ZnTe(111)単一ドメイン化が可能に

なった。次に、 $[1\bar{1}00]$ 方向に設けられたオフセットについてであるが、 1° の時(図 4.3.3(d))、2 種類の $\text{ZnTe}\{111\}$ の存在する回折パターン自体には変化がなかったが、信号強度は弱くなった。この結果より、 $[1\bar{1}00]$ 方向にオフを付けると ZnTe 薄膜の結晶性が悪化することが示唆された。

サファイア($11\bar{2}0$)上 $\text{ZnTe}(111)$ の結晶性は、 $[0001]$ 方向にオフ角を付けると改善され、 $[11\bar{2}0]$ 方向にオフ角を付けると悪化した。このような ZnTe の結晶性の変化はサファイア基板のステップの安定性によるものだと考えた。サファイア(0001)は($1\bar{1}00$)より熱的に安定しており、加熱した際に、ファセット化しやすいことが知られている[56-58]。そのため、 $[0001]$ 方向に傾けた場合には $[1\bar{1}00]$ 方向に傾けた場合に比べて、(0001)のファセット化が促進されているため、ステップが安定して形成すると考えられる。その結果、 $[0001]$ 方向に傾けたオフ基板では、方向が揃ったため $\text{ZnTe}(111)$ のみが成長したと考えた。これらの結果より、サファイア($11\bar{2}0$)基板でも、オフ角を付けることで、 $\text{ZnTe}(111)$ の結晶性改善も行えるという知見が得られた。

サファイア($1\bar{1}00$), ($11\bar{2}0$)での結果より、サファイア基板にオフ角を付けた場合、配向する ZnTe の面方位に合わせたステップ密度を増やすことで、 ZnTe 薄膜のドメイン構造を制御できることが明らかになった。

4.4 基板表面に生じたナノファセット構造を利用した ZnTe/サファイア構造の配向制御

異なる 2 種類の面方位が周期的に形成されたサファイアナノファセット基板を用いて、ZnTe の配向性を制御する手段について検討を行った。サファイア(1 $\bar{1}$ 00)基板は、大気下で熱処理すると(1 $\bar{1}$ 02)と(10 $\bar{1}$ 1)の異なる 2 種類の面方位が周期的に整列するナノファセット構造が表面に生じるという報告がある[45,46]。この報告を踏まえて、サファイア(1 $\bar{1}$ 00)基板を 1300℃で 5～10 時間の熱処理を行った。サファイア(1 $\bar{1}$ 00)基板の熱処理前後を原子間力顕微鏡(AFM)で測定した結果を 4.4.1 に示す。

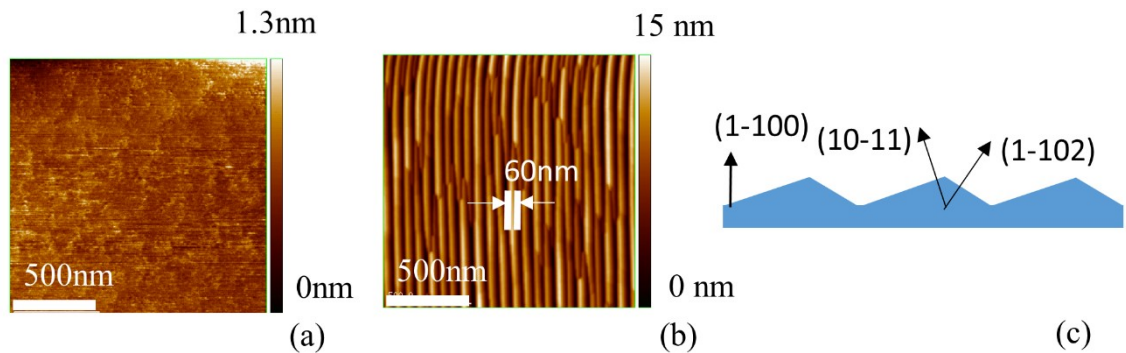


図 4.4.1 熱処理前後におけるサファイア(1 $\bar{1}$ 00)基板表面の AFM 像;
(a)熱処理前, (b)熱処理後。(c)サファイアナノファセット基板の概略図

図 4.4.1(a), (b)から明らかなように熱処理前には不規則な凹凸のみで特徴的な構造はみられなかったが、熱処理後には数 nm の高さを持ち、60nm ほどの周期をもつナノファセット構造が表面に現れた。このナノファセット構造は図 4.4.1(c)のように(10 $\bar{1}$ 1)と(1 $\bar{1}$ 02)の異なる二つの面が数十 nm おきに表面で周期的にファセット化した構造である[45,46]。

ナノファセット構造の生じたサファイア基板上的 ZnTe 成長は基板の方位に対応した成長ではなく、それぞれのナノファセット面にドメイン整合した成長になるのではないかと考えられる。特に、(1 $\bar{1}$ 02)と(10 $\bar{1}$ 1)それぞれの表面は原子配列や化学的な状態が異なることから、どちらか一方の成長が支配的になる可能性がある。そこで、サファイアナノファセット基板を用いて、ZnTe 薄膜の成長を行い、ZnTe 薄膜の配向性を解析した。作製したサファイアナノファセット基板上 ZnTe 薄膜の試料の概略図は図 4.4.2 に示す。試料の作製条件は第三章で用いた条件で行った。

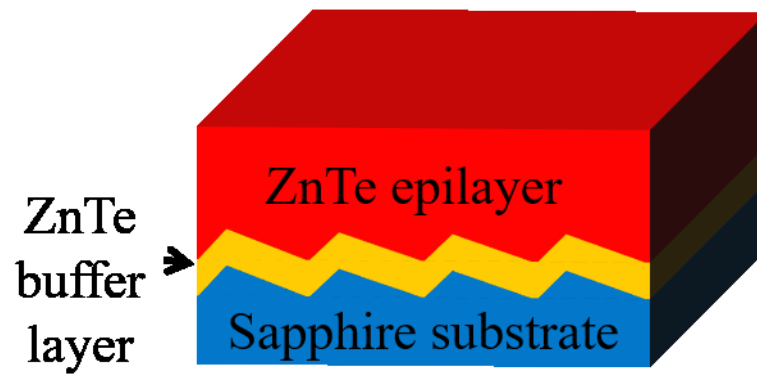


図 4.4.2 サファイアナノファセット基板上 ZnTe 薄膜の試料の概略図

作製したサファイアナノファセット基板上 ZnTe 薄膜の試料は ZnTe 111 極点図によって配向性の評価を行った。また、基板と薄膜の面内方位関係を検討するためにサファイア $3\bar{3}00$ 極点図を測定した。それらの結果を図 4.4.3 にそれぞれ示す。

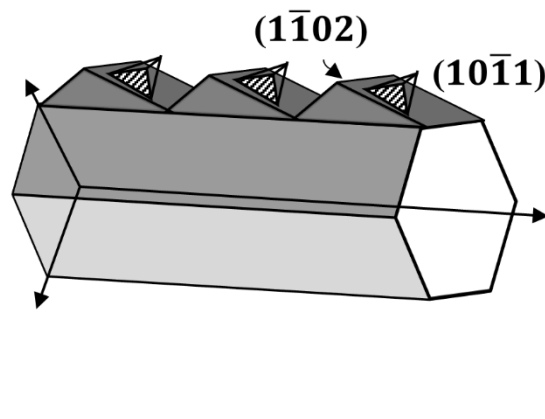
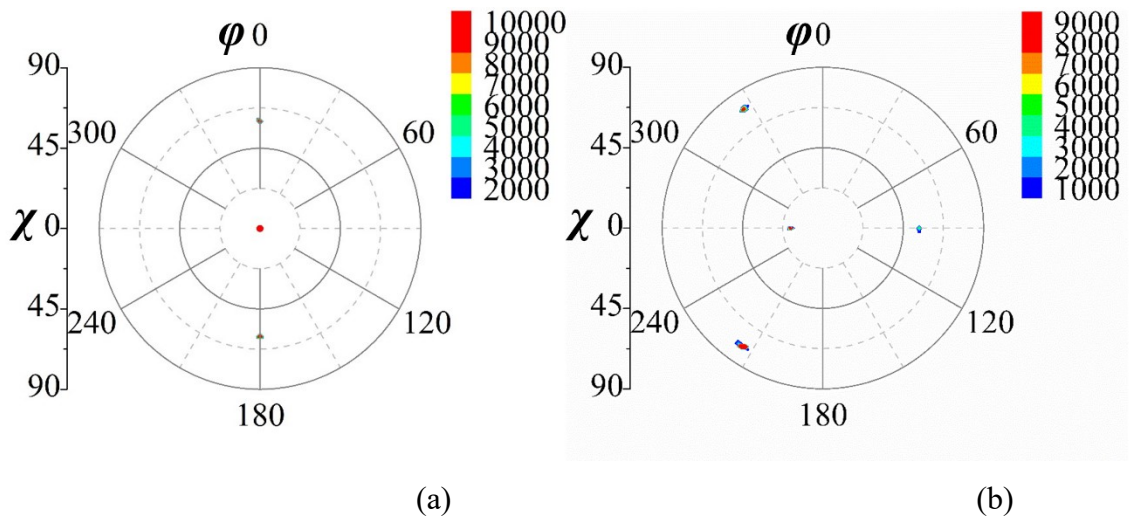


図 4.4.3 サファイアナノファセット基板上 ZnTe 薄膜 : (a)サファイア3300 極点図, (b)ZnTe 111 極点図, (c) ナノファセット基板上 ZnTe 薄膜の概略図

図 4.4.3(a)より、サファイア3300極点図には中心と $\chi=60^\circ$ 、 $\phi=0^\circ$ 、 180° の位置に計3つのピークが確認できる。これらのピークは $\chi=60^\circ$ 、 $\phi=0^\circ$ 、 180° が $\{1\bar{1}00\}$ であることを表しており、その方向が $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ である。よって、この方向と直交する $\phi=90^\circ$ 、 270° の方向が $\langle 0001 \rangle$ 方向となる。

サファイアナノファセット基板上に作製された ZnTe の配向を解析した。図 4.4.3(b)より、ZnTe 111 極点図の中心にはピークがないことから ZnTe(111)は $(1\bar{1}00)$ 基板上に配向していないことがわかる。そこで ZnTe 111 極点図に見られるピークから対称性が見られるように $(\chi, \phi)=(18^\circ, 270^\circ)$ の回折点を極点図の中心にシミュレーションによって動かした。 $\langle 0001 \rangle$ 方向に χ を 18° 傾けた極点図と結晶を 18° 傾けた概略図を図 4.4.4(b), (c)に示す。

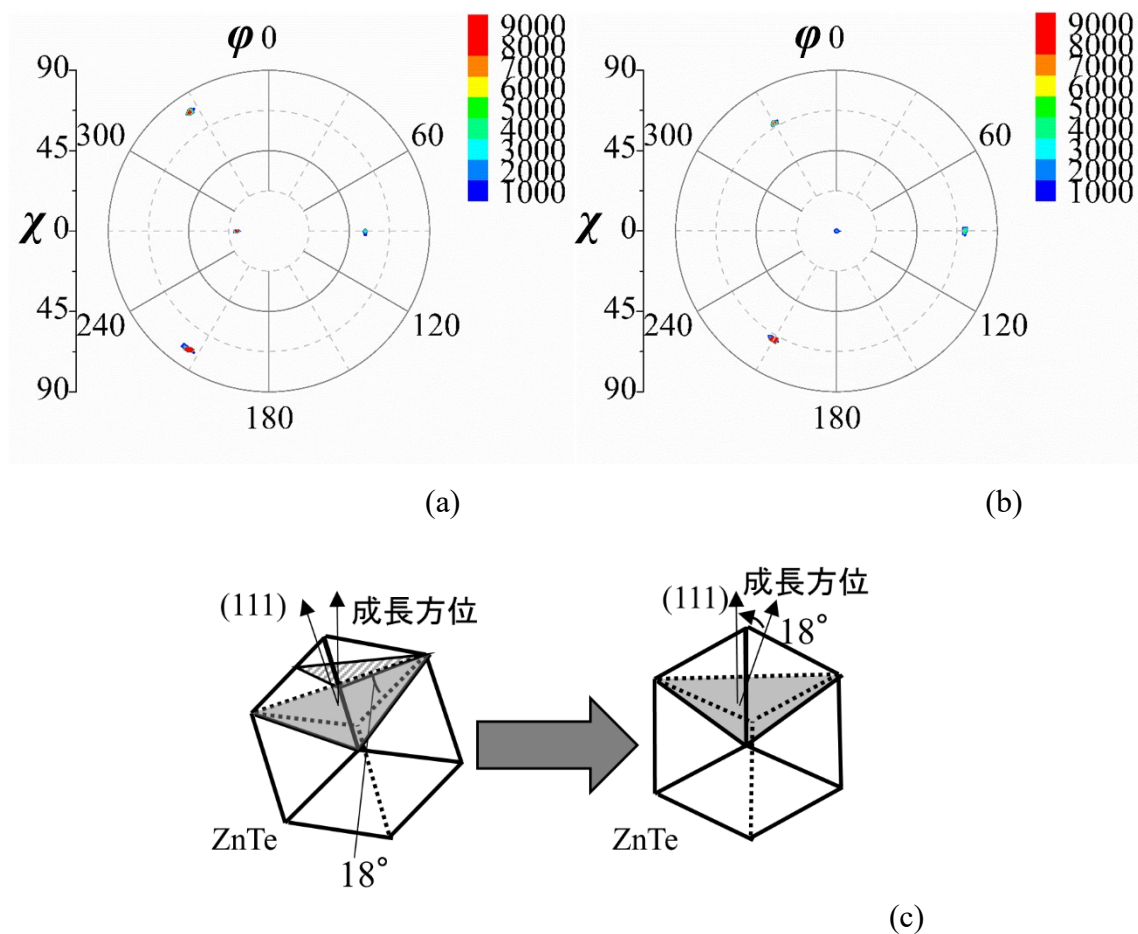


図 4.4.4 ナノファセット基板上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図の χ を 18° 傾けた様子; (a) ZnTe 111 極点図; (b) 18° 傾けた ZnTe 111 極点図; (c) 結晶を 18° 傾けた概略図

図 4.4.4(b)のように、ZnTe 111 極点図の $\chi=18^\circ$ 、 $\phi=270^\circ$ 付近に見える回折点を極点図の中心にすると、中心と $\chi=70^\circ$ 、 $\phi=90^\circ$ 、 210° 、 330° の位置にピークがあり、ZnTe(111)が配向したときに現れる三回対称となった。ただし、サファイア(1100)上に成長した ZnTe 薄膜の ZnTe 111 の回折パターンとは 180° 回転したパターンになっている。この時、実際結晶で起きていることは、図 4.4.4(c)に示すように χ を -方向に 18° 傾けると、黒で示された ZnTe(111)が真上を向くことを意味している。よって、 χ が -18° 傾いて ZnTe(111)が配向していたこと、閃亜鉛鉱構造において(111)と(221)のなす角は -16° 、(111)と(331)のなす角は -22° であることを考えると、傾いた ZnTe(111)は ZnTe(221)と ZnTe(331)の間の面が配向したことが示唆された。

ナノファセット基板上 ZnTe 薄膜のドメイン整合の様子を調べるため、サファイア上 ZnTe を TEM により観察した。サファイアナノファセット上 ZnTe の界面付近を $[11\bar{2}0]$ 方向から観察した断面 TEM 像をそれぞれ図 4.4.5 に示す。

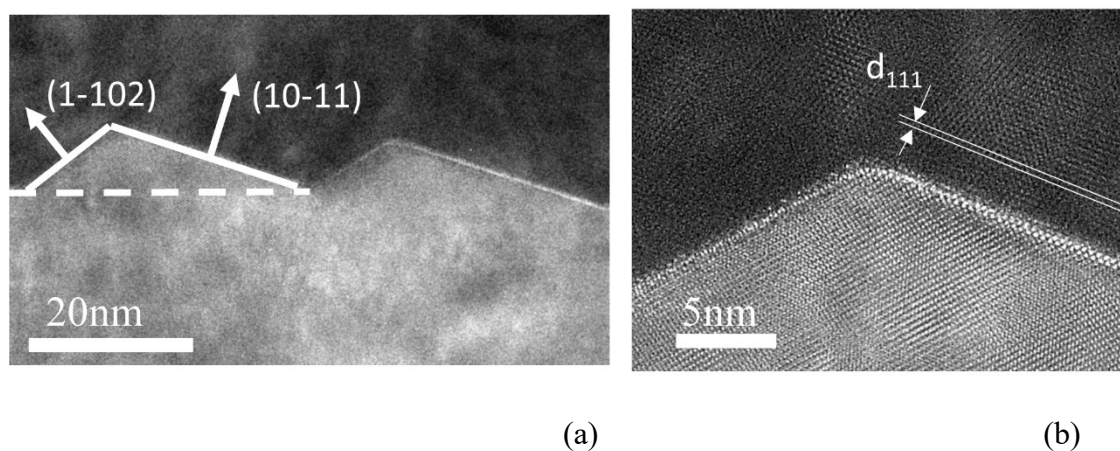


図 4.4.5 サファイアナノファセット基板上 ZnTe 薄膜のサファイア $[11\bar{2}0]$ 方向から観察した TEM 像; (a)広範囲の TME 像, (b)高倍率の TEM 像

サファイア $[11\bar{2}0]$ 方向から観察した断面 TEM 像(図 4.4.5(a))では、サファイア基板表面にできたナノファセットの様子が確認できる。更にナノファセット上 ZnTe 薄膜を高倍率で観察すると、図 4.4.5(b)のようにサファイア $(10\bar{1}1)$ に平行に ZnTe の格子像がきれいに並んでいた。この格子点の間隔は ZnTe (111) の面間隔に対応しており、サファイア $(10\bar{1}1)$ //ZnTe (111) の関係になっていることがわかった。極点図によって明らかになったサファイアナノファセット基板上の ZnTe 薄膜は 18° 傾いた ZnTe (111) であるという配向解析結果は、サファイア $(10\bar{1}1)$ //ZnTe (111) の配向を表していることが明らかになった。この結果は、 $(1\bar{1}02)$ と $(10\bar{1}1)$ の表面の濡れ性は ZnTe (100) が配向する $(1\bar{1}02)$ より ZnTe (111) が配向する $(10\bar{1}1)$ の方がよい、界面付近の核形成が早かったためだと推察される。

ナノファセット基板上に成長した ZnTe は $(10\bar{1}1)$ ファセットの面方位に対して $(10\bar{1}1)$ //ZnTe (111) の関係を保って成長していることが明らかになったことから、基板に傾きをつけナノファセットの空間的な位置を変化させることで、ZnTe 薄膜の配向性を制御することができると考えた。第 3 章で得られたサファイアのイオン性が ZnTe の配向制御を阻害しているという知見を合わせて考慮し、基板面方位をナノファセット面の方向に傾けることで ZnTe 薄膜の配向性制御を試みた。図 4.4.6 のように $(1\bar{1}00)$ から 18° 傾いた $(10\bar{1}1)$ では ZnTe (111) が配向し、ナノファセットの生じた $(1\bar{1}00)$ 上の ZnTe は 18° 傾いた ZnTe (111) が配向したことから、 $(10\bar{1}1)$ から $(1\bar{1}00)$ への傾きと同じ方向に 17° 傾けると ZnTe (110) が配向すると見込まれる。

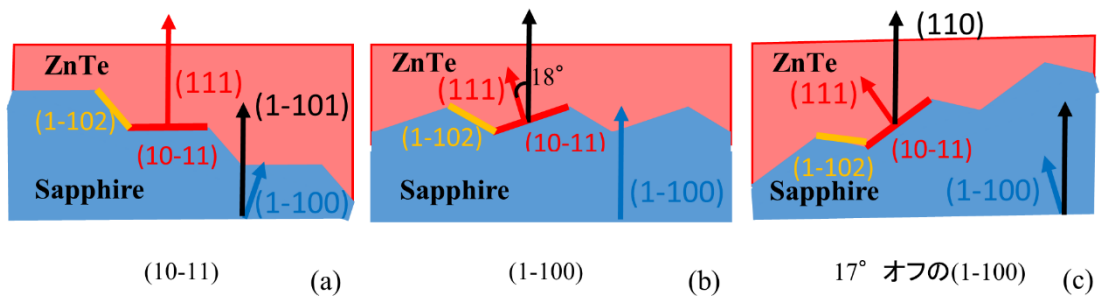


図 4.4.6 傾きを加えたサファイアナノファセット基板上 ZnTe 薄膜の方位関係;
 (a) $(1\bar{1}00)$ から 18° 傾いた基板(サファイア $(10\bar{1}1)$), (b) サファイア $(1\bar{1}00)$, (c)
 $(1\bar{1}00)$ から $(10\bar{1}1)$ とは逆方向に 17° 傾いた基板

まず、サファイア $(1\bar{1}00)$ にオフ角がついた基板を熱処理し、ナノファセット構造が表面に生じるか否かを検討した。図 4.4.7 のように、 -18° ($(10\bar{1}1)$), -10° , $+5^\circ$, $+20^\circ$, $+32^\circ$, $+47^\circ$ の傾きのついたサファイア $(1\bar{1}00)$ 基板を用意した。

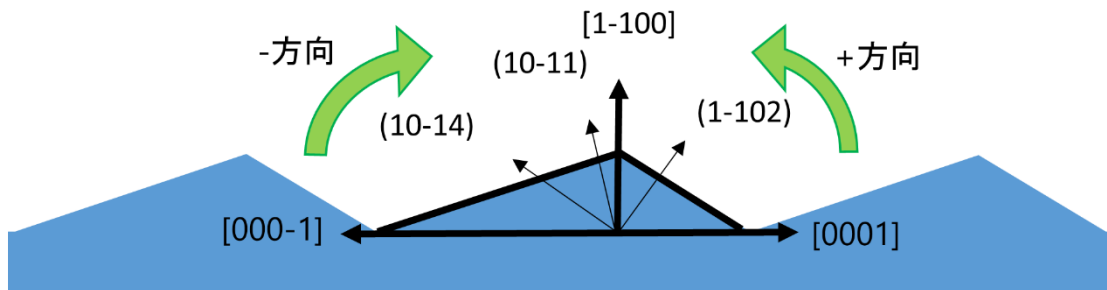


図 4.4.7 本論文で用いたサファイア $(1\bar{1}00)$ の傾き方向

これらの基板を 1300°C で 5~10 時間大気下で熱処理し、AFM で表面構造を評価した。それぞれの基板表面の AFM 像を図 4.4.8 に示す。

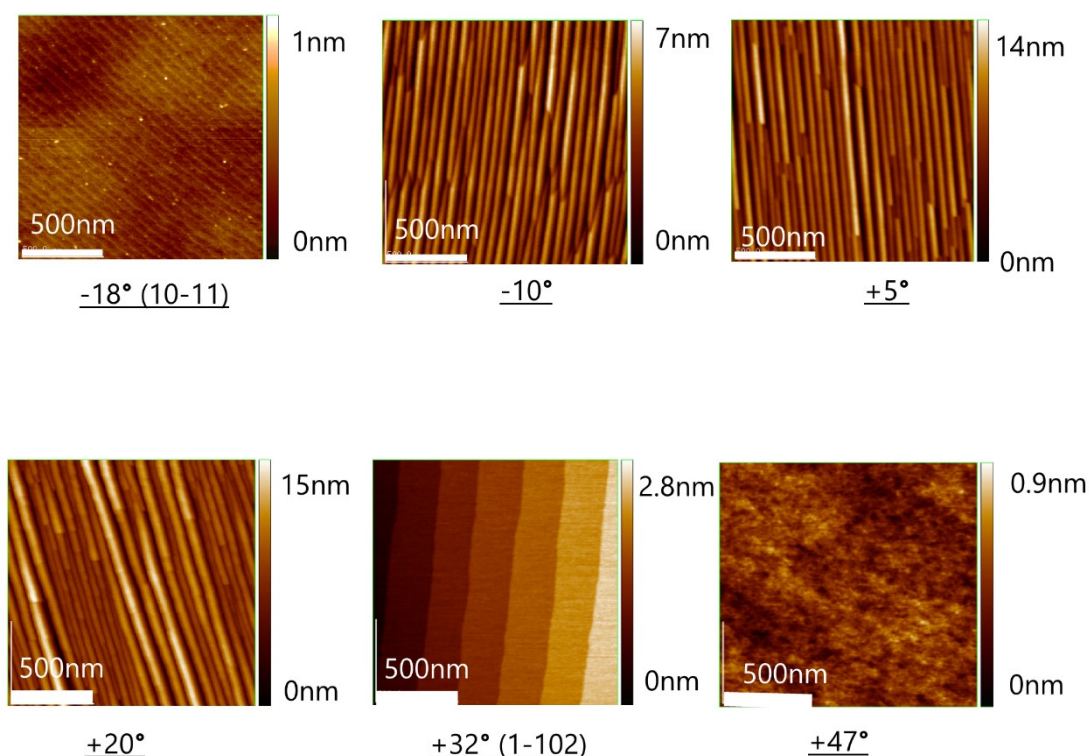


図 4.4.8 オフ角がついたサファイア($1\bar{1}00$)基板の表面 AFM 像

図 4.4.8 の基板表面の AFM 像をみると、ナノファセットを構成する $(10\bar{1}1)$ と $(1\bar{1}02)$ 面ではナノファセット構造ではなく、原子オーダーのステップと平坦なテラスからなるステップ-テラス構造が観察された。また、 $(10\bar{1}1)$ と $(1\bar{1}02)$ の範囲から外れた $+47^\circ$ 傾いた基板では特徴的な表面構造は得られなかった。図 4.4.8 は、 $(10\bar{1}1)$ と $(1\bar{1}02)$ の間に基板表面のある基板を熱処理することで、ナノファセット構造が得られることを示している。

これらのナノファセット基板による ZnTe 薄膜の配向性制御を検証した。試料の作製条件は、第三章で用いた条件で行った。作製したサファイアナノファセット基板上 ZnTe 薄膜の試料は ZnTe 111 極点図によって配向性の評価を行った。(図 4.4.9 参照)

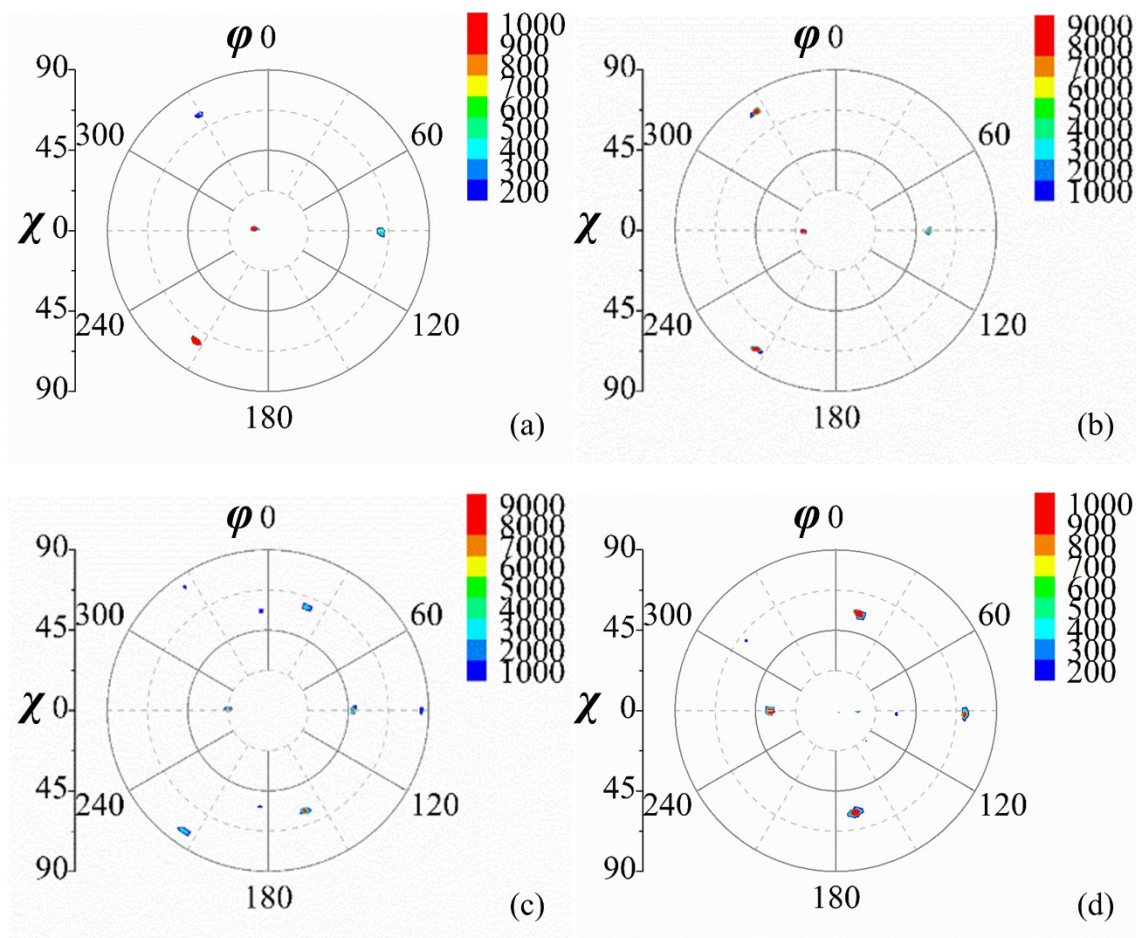


図 4.4.9 ($1\bar{1}00$)から傾きの付けたサファイアナノファセット基板上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図 : (a)-10°, (b)オフなし, (c)+5°, (d)+20°

オフ角のついていないサファイアナノファセット基板上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図(図 4.4.9(b))の $\chi=18^\circ, \phi=270^\circ$ の位置にある回折ピークがオフ角を付けることによってどれだけシフトするか、三回対称のパターンが残っているか、他のパターンが出てくるのかで、ZnTe のナノファセット基板表面に対する配向制御ができていないか評価した。その回折ピークは、保持されたまま-10°傾けた基板を用いた場合(図 4.4.8(a))、 $\chi=8^\circ, \phi=270^\circ$ の位置に、+5°, +20°傾けた基板上に成長した ZnTe 薄膜(図 4.4.9(c), (d))では、それぞれ、 $\chi=23^\circ, 38^\circ$ の位置に移動した。必ず 18° の回折ピーク周りの三回対称のパターンが保持されたまま移動していた。よって、($1\bar{1}00$)から基板表面に対して 20°傾いた基板を用いた場合は基板表面に対して 2°傾いた(110)に配向した ZnTe ドメインが出来たと考えられる。

しかし、+5°, +20°の傾きがついた基板では三回対称のパターン以外のピークが強くなった。原因は、+方向のオフ角によって、($1\bar{1}02$)ファセットの大きさが増加し、($10\bar{1}1$)ファセット以外の成長が生じたからと考えられる。この結果より、

薄膜の成長条件に関して更なる最適化を今後行う必要があるが、ZnTe(111)の方向をナノファセット基板にオフ角をつけることで制御できることが明らかになった。

5 章 ZnTe/サファイア構造の結晶ドメインの高整合化

5.1 ZnTe 低温バッファ層形成条件の最適化

本節では、サファイア基板に挿入するバッファ層の形成条件の改善を行うことでドメイン整合性の改善をする手段を検討した。低温バッファ層は三工程により形成されている：①数 nm の低温バッファ層の堆積、②低温バッファ層を堆積した基板の昇温、③昇温したバッファ層の温度保持(アニール)。これらの三つの工程の条件を再検討した。

まず、サファイア基板上 ZnTe 薄膜において、③低温バッファ層アニールの必要性を再検討した。サファイア(0001)基板上に①の工程として低温バッファ層を厚み 2nm で堆積させてから ZnTe 薄膜を 1 μ m 成長する際、低温バッファ層を成長前に成長温度まで昇温して(②)すぐ成長した試料と、昇温して(②)から 5 分アニールを行った(③)試料を作製し、極点図測定を行なって配向性等について比較した。それぞれの試料の ZnTe 111 極点図を図 5.1.1 に示す。

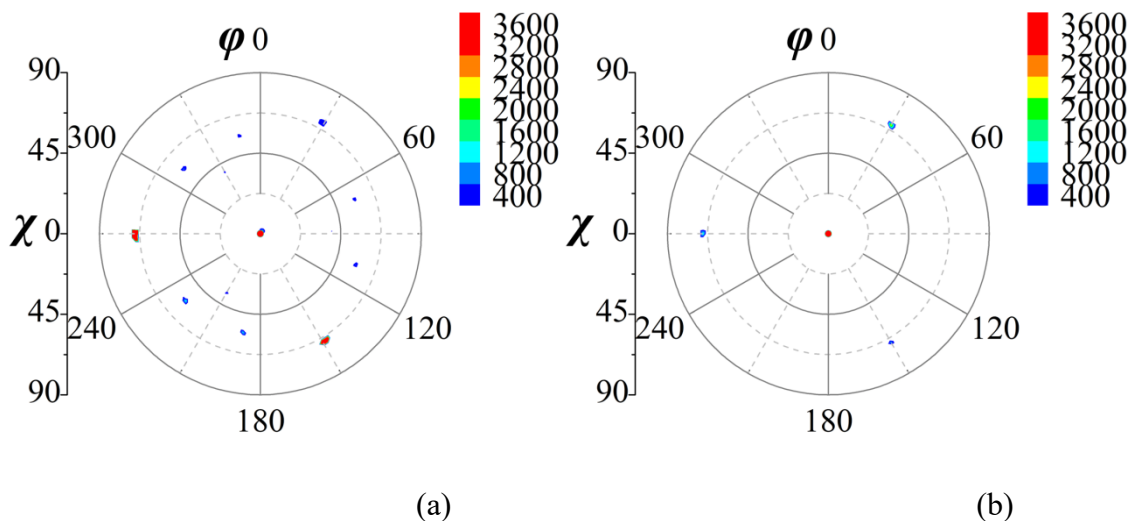


図 5.1.1 低温 ZnTe バッファ層アニールによるサファイア(0001)基板上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図：(a)アニールなし、(b)アニールあり

バッファ層アニールを行なった試料と行なっていない試料ともに極点図の中心と $\chi=70^\circ$, $\phi=30^\circ, 150^\circ, 270^\circ$ の位置にピークが現れており、ZnTe(111)が配向していることがわかる。しかし、図 5.1.1(a)には(b)と違い、 $\chi=50^\circ$ 付近に ZnTe(111)とは異なるドメインによるピークが確認できた。これらのピークは図 5.1.2 のような ZnTe(111)の結晶核の側面の{111}の側面を共有した接触双晶であると考えられる。

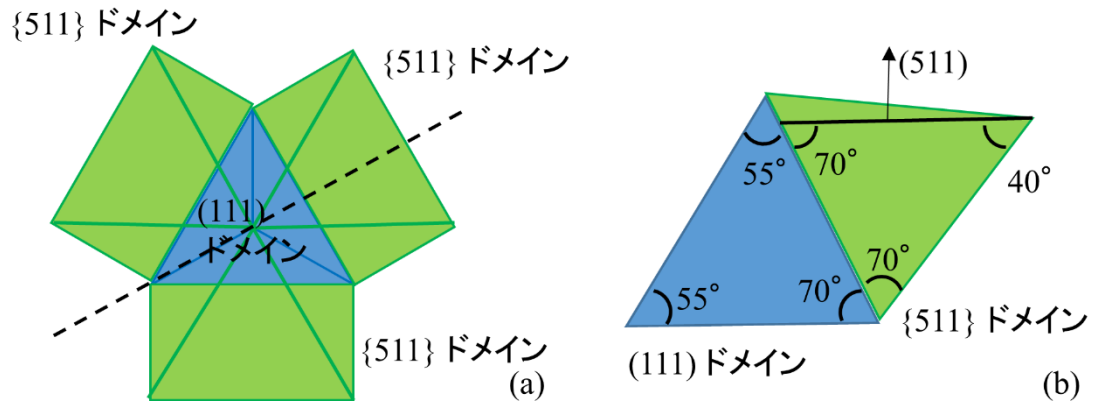


図 5.1.2 ZnTe(111)核にできる三方向の接触双晶;(a)(111)ドメインとその周りにできた双晶を上から見た図、(b)(a)図の点線部分を切り取って横から見た図

図 5.1.2 のように{111}ファセットを共有してできる接触双晶は互いの位置の関係から ZnTe(111)が 40°, 70°傾いた面方位であり、その面方位は{511}である[59]。このようにして 3 種類の{511}が混ざった ZnTe(111)が配向したと予想される。アニールによって核化していないバッファ層を核として成長がすすむうちに、双晶が出来たと考えられる。バッファ層アニール(③)により、バッファ層が結晶化されることでサファイア(0001)基板上 ZnTe 薄膜のドメイン構造が改善されていると考えられる。

次に、①におけるバッファ層の膜厚の最適化を行なった。サファイア(0001)基板上に堆積させるバッファ層の膜厚を 1 から 5nm の間で変化させ、サファイア(0001)基板上 ZnTe 薄膜のドメイン構造を評価した。図 5.1.3 にバッファ層膜厚を 2、3.5、5nm と変化させたときのサファイア(0001)基板上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図を示す。アニールは 340°C5 分間で一定とした。

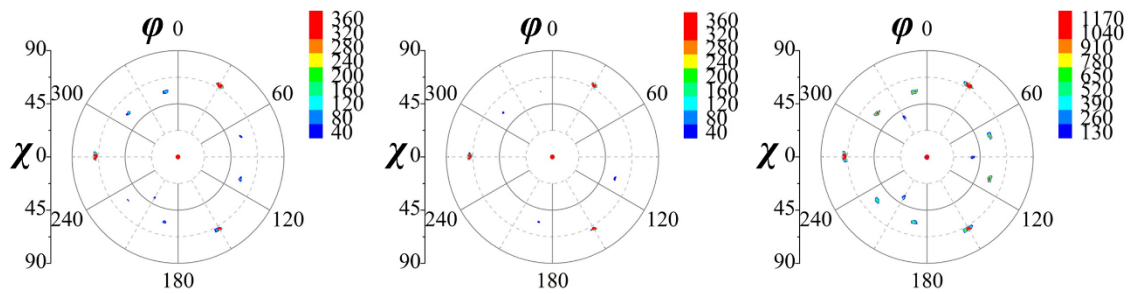


図 5.1.3 低温 ZnTe バッファ層の膜厚変化によるサファイア(0001)基板上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図 : (a)2nm、(b)3.5nm、(c)5nm

図 5.1.3 の ZnTe 111 極点図は全て中心と $\chi=70^\circ$, $\phi=30^\circ, 150^\circ, 270^\circ$ の位置に三回対称のピークが現れており、全て ZnTe(111) が配向していることがわかった。しかし、バッファ層膜厚が 2nm の試料や 5nm の試料では、 $\chi=40^\circ, 50^\circ$ 付近に ZnTe{511} ドメインによるピークが現れている一方で、(b)には、 $\chi=50^\circ$ 付近のピークも弱く、 $\chi=40^\circ$ の部分には確認できなかった。これらの結果より、バッファ層膜厚が 3.5nm のとき、単一ドメインの薄膜を作製できることが示唆された。低温バッファ層の膜厚が薄いと核化したバッファ層の密度が少ないため、またバッファ層が厚いとバッファ層の表面しか核化していないため ZnTe 薄膜の結晶性が悪くなってしまうと考えられた。

このように①の工程におけるバッファ層膜厚を最適化することによって、ZnTe(111)以外のドメイン成長を抑制出来ることが明らかになった。

5.2 基板のステップ-テラス構造による ZnTe/サファイア構造の高品質化

サファイア基板上 ZnTe 薄膜の結晶性を改善するため、サファイア基板表面に生じたステップ-テラス構造がサファイア基板上 ZnTe 薄膜の高品質化に与える影響を探索した。サファイア基板を大気中で熱処理すると、図 5.2.1 のように単原子高さを持つステップと原子スケールで平坦なテラスを持つ構造が現れる [50,53,54,60]。



図 5.2.1 サファイア(0001)基板の熱処理

このステップ-テラス構造を持つ基板の上に ZnTe 薄膜を形成すると、ステップによる原子の取り込みの増加や原子オーダーで平坦なテラスへの ZnTe ドメイン整合の改善が見込まれ、平坦で結晶性の高い ZnTe 薄膜の形成が可能になると考えられる。まず、サファイア(0001)基板を大気中で 1000°C 10 時間の熱処理を行った。熱処理前後を原子間力顕微鏡(AFM)で測定した結果を図 5.2.2 に示す。

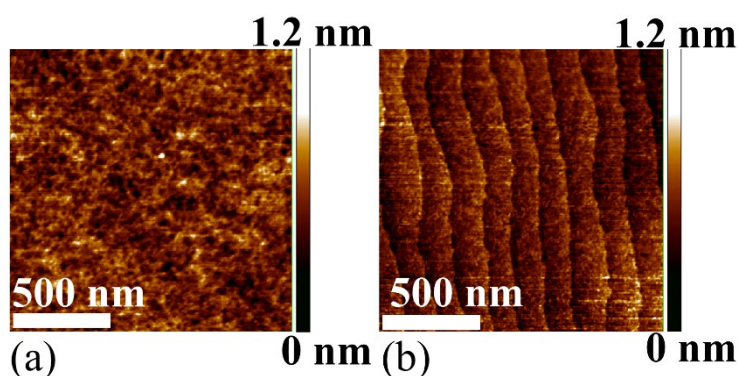


図 5.2.2 サファイア(0001)基板の表面 AFM 像; (a)熱処理前, (b)熱処理後

熱処理前には不規則な凹凸のみで特徴的な構造はみられなかった。熱処理を行うと、0.2nm の高さのステップと 150nm ほどの幅をもつテラスからなるステップ-テラス構造が表面に現れた。この基板を用いて、ZnTe 薄膜の成長を行い、配向性の解析を行った。試料のバッファ層の形成条件は 5.1 節で最適化した(3.5nm のバッファ層を 340℃で 5 分間アニールするという)条件で行った。従来のサファイア(0001)基板とステップ-テラス構造を持つサファイア(0001)基板上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図を図 5.2.3 に示す。

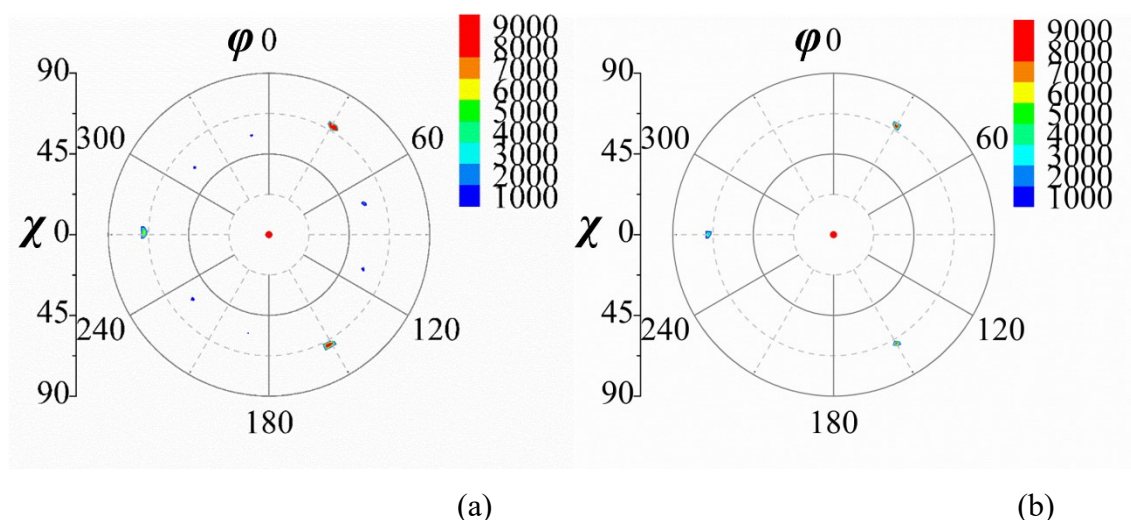


図 5.2.3 サファイア(0001)基板上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 極点図;
(a)従来, (b)ステップ-テラス構造

ZnTe 111 極点図は両サンプルとも中心と $\chi=70^\circ$, $\phi=30^\circ, 150^\circ, 270^\circ$ の位置に三回対称のピークが現れており、ZnTe(111)が配向していることがわかった。また、従来基板のサンプルでは、 $\chi=50^\circ$ 付近に見える ZnTe{511} のドメインによるピークも現れた一方で、ステップ-テラス上に成長したサンプルからは、それら信号は観測されなかった。これらの結果より、ステップ-テラス構造をもつサファイア基板を用いることは{511}ドメインの形成を抑制、単一ドメインの ZnTe(111)薄膜の作製に有効であることが明らかになった。

得られた単一ドメイン ZnTe(111)薄膜の結晶性を確認するために、X 線回折のロックングカーブ法によって、ZnTe 111 回折の半値幅(Full width at half maximum, FWHM)を測定した。図 5.2.4 に従来のサファイア(0001)基板とステップ-テラス構造を持つサファイア(0001)基板上 ZnTe 薄膜の ZnTe 111 のロックングカーブを示す。

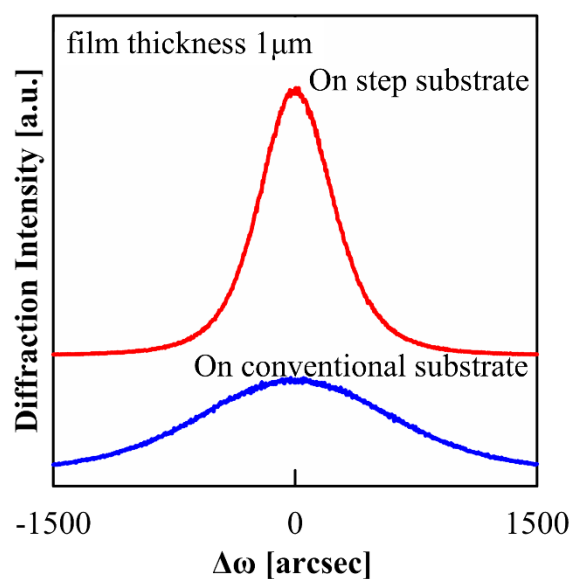


図 5.2.4 サファイア(0001)上 ZnTe の ZnTe 111 回折のロッキングカーブ;
(a)従来, (b)ステップ-テラス構造

従来の基板上 ZnTe 薄膜の FWHM は 1400arcsec であり、ステップ-テラス構造を持つサファイア基板上 ZnTe 薄膜の FWHM は 400arcsec とスペクトルが鋭くなっていた。この結果は ZnTe 薄膜内のドメイン間の揺らぎが少なくなったことを表している。また、FWHM が 400arcsec 程度の値になったということは、GaAs 上 ZnTe[61]のようなヘテロエピタキシャル構造に匹敵する品質になっていることを示している。

次に、ステップ-テラス構造による ZnTe 薄膜の表面平坦性の改善を確認するために、従来のサファイア基板とステップ-テラス構造を持つサファイア(0001)基板上 ZnTe 薄膜を走査型電子顕微鏡(SEM)と AFM によって表面観察を行った。表面 SEM 像、AFM 像を図 5.2.4 に示す。

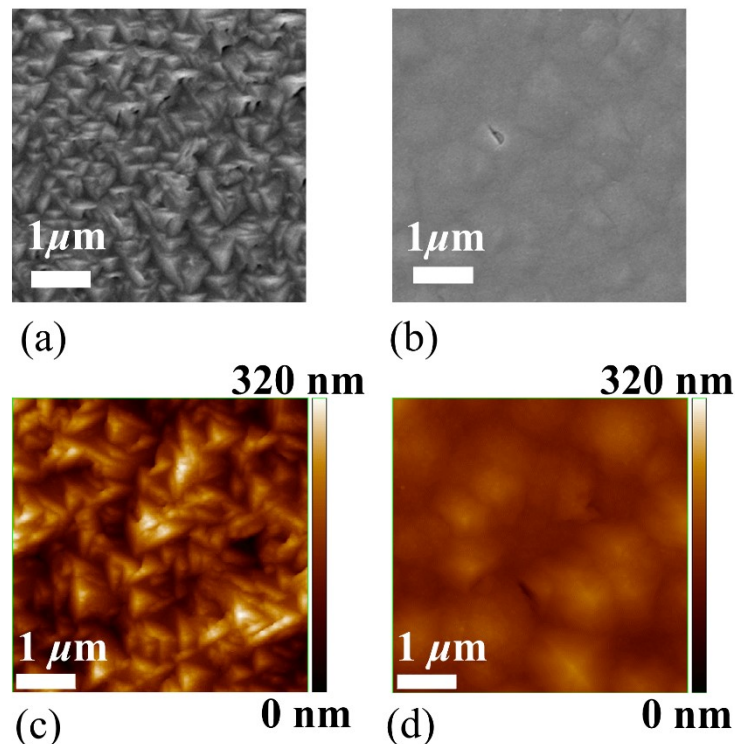


図 5.2.4 サファイア(0001)上 ZnTe 表面の SEM 像と AFM 像;
(a), (c)従来, (b), (d)ステップ-テラス構造

SEM 像を見比べると、従来の基板上の ZnTe 薄膜では核成長を表すような幾何学模様が表面に現れていた。ステップ-テラス構造を持つサファイア基板上の ZnTe 薄膜はヒビの様なものも見られるがほぼ平坦になっていた。また、AFM によって表面モフォロジーと表面の粗さを確認したところ、従来の基板には表面に三角錐状の凹凸が確認され二乗平均粗さ(RSM)は 40nm となっていた。ステップ-テラス構造を持つ基板上の ZnTe 薄膜は平坦な薄膜になっており、RMS は 15nm になっており、平坦性の改善が確認された。

X 線回折を用いた配向性の評価結果や顕微鏡による表面モフォロジーの観察結果は、ZnTe 薄膜の成長が 3 次元成長モードから 2 次元成長への移行が起こっているために起きたと考えた。従来の基板では表面にある不規則な凹凸が ZnTe 核の形成を起こし、その核を起点にした 3 次元成長が支配的であったと考えられる。ステップ-テラス構造を持つ基板を用いると、ステップ端やテラス上に広がった核を起点にした 3 次元成長の他に横へ広がる 2 次元成長が促進されたと思われる。そのため、ZnTe の双晶の形成が抑えられ、表面が平坦になったと推察された。

これら試料の結晶性を低温(4K)でのフォトルミネッセンス(PL)測定によって光学的に評価した。励起光源には波長 325nm の He-Cd レーザを用いた。従来の

サファイア基板とステップ-テラス構造を持つサファイア基板上に成長した ZnTe 薄膜の低温 PL スペクトルを図 5.2.5 で比較した。

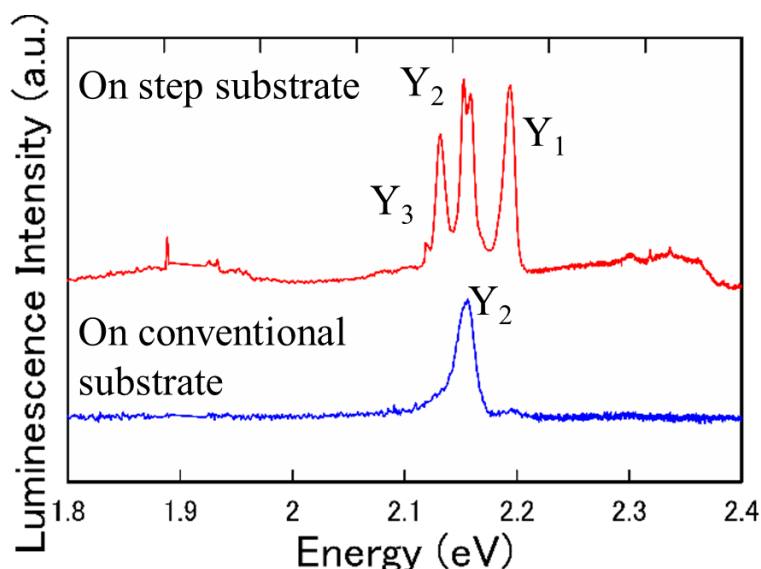


図 5.2.5 サファイア(0001)上 ZnTe の低温(4K)フォトルミネッセンススペクトル;
(a)従来, (b)ステップ-テラス構造

図 5.2.5 の PL スペクトルをみると、2.3eV 付近にドナー・アクセプタ対発光(DAP)、二つもしくは三つの Y 発光が確認できる。複数の Y 発光は主に II-VI 族半導体の PL スペクトル[62,63]において報告され、GaN[64]等でも報告がある。ZnTe では 2.1-2.2eV 付近が Y 発光帯とされ、この領域に三種類の発光の報告がある[65-68]。Y 発光の発光起因は転位などの構造欠陥に捉えられた励起子による発光という報告がある。ZnTe バルクの結晶成長において、結晶内に欠陥が入ると、Y₁, Y₂, Y₃ の三種類の発光が出現という報告がある[68]。他にも、GaSb や GaAs 上 ZnTe の報告では、Y₁, Y₂ の発光ピークが現れるが、GaSb 上 ZnTe の方が GaAs 上のものよりも欠陥が少ないことから、GaSb 上 ZnTe の方が Y₁, Y₂ のピーク強度が弱くなると報告されている[65]。サファイア(0001)上 ZnTe の PL スペクトルでは、Y₁ が 2.185eV, Y₂ が 2.150eV, Y₃ が 2.121eV の位置に現れ、報告例[68]と一致している。また、サファイア基板上 ZnTe 薄膜では図 5.2.5 のように、Y 発光が両方の試料で支配的である。従来の基板上の ZnTe 薄膜では、半値幅の広い Y₂ 発光のみが出現しているが、ステップ-テラス構造上の ZnTe 薄膜では Y₁-Y₃ すべてが半値幅の狭いピークとして現れている。これら三つの発光の起源は同じとなっている[68]。Y 発光が励起子関連の発光であるため、ステップ-テラス構造上 ZnTe 薄膜の方が全体の発光強度が上がり、三種類の Y 発光が現れたと考えられる。ステップ-テラス構造をもつサファイア基板上の ZnTe 薄膜は従来の基板上

の ZnTe 薄膜より光学特性が改善されたと考えられる。

これらの結果から、原子オーダーのステップと平坦なテラスが ZnTe 薄膜のドメイン整合を改善していることは明らかである。

5.3 サファイア基板上 ZnTe 薄膜の選択成長と選択横成長の可能性

サファイア基板上 ZnTe の選択横成長(ELO)による薄膜内の転位数軽減を目指し、 SiO_2 マスクをパターンニングした基板を用いて ZnTe の選択成長や横方向成長を検討した。ELO は GaAs/Si[69], GaN/サファイア[70], CdTe/Si[71]のような格子不整合の大きなヘテロ接合で転位を低減する方法として用いられている。ELO による転位密度の低減メカニズムについて説明する。図 5.3.1 に通常の成長(a)と ELO の一般的な成長(b)様式を示す。図中の点線は結晶中を伝播する転位を模式的に表している。

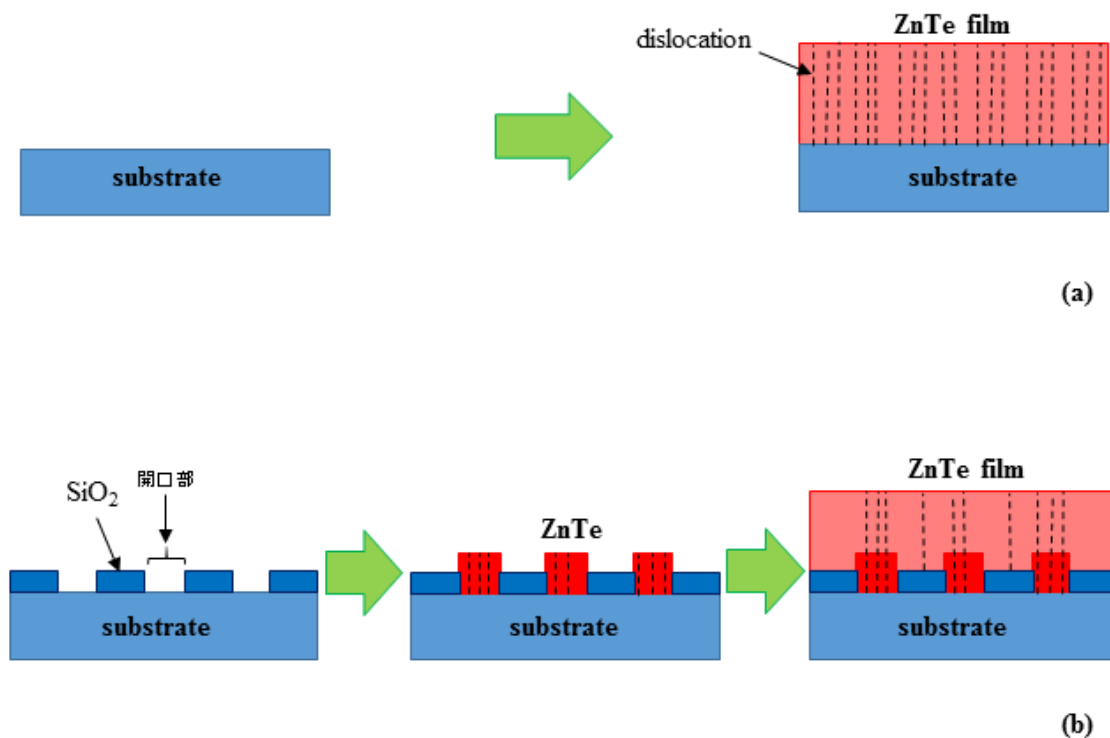


図 5.3.1 ELO による転位密度低減のメカニズムの概要図;(a)通常成長,(b)ELO

エピタキシャル成長では、成長膜は下地結晶の情報を受け継いで成長するため下地結晶中に転位が存在する場合、成長膜中に転位が伝播してしまう(図 5.3.1(a)参照)ことが一般的である。しかし、ELO(図 5.3.1(b)参照)では、膜はマスク開口部からのみ成長し、マスクで覆われた部分ではマスクによって転位の伝播は抑制される。一般的には、転位の伝播はマスク開口部上のみと成長膜の結合部に制限することができる。そして、マスク開口部上の転位はそのまま表面まで伝播するものの、マスク上の領域には転位の伝播のない、高品質な成長膜を得

ることができる。このように、選択成長と横方向成長とを応用することで、高品質な成長層を得ることができる[72]。

まず、サファイア基板にマスク加工を施して、サファイア基板上への ZnTe の選択成長を試みた。選択成長した ZnTe に関しては、横方向への成長を評価し、ELO への応用が可能か検討した。図 5.3.2 に示すように成長前にサファイア基板上にマスク加工を行い、マスク加工を施した基板上に ZnTe を成長させることで、マスク開口部からのみ ZnTe を選択成長させようと試みた。

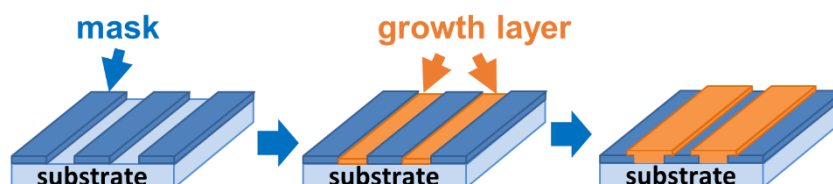


図 5.3.2 サファイア基板上への ZnTe の選択成長概要

成長温度、分子線強度比、成長速度などの成長条件を変化させることと選択成長の相関を検討した。そして、これらが ZnTe の選択成長に与える影響を探索し、 ZnTe の選択成長メカニズムを解析した。選択成長した ZnTe に対して、マスク上への横方向への成長について評価し、ELO への応用が可能か検討した。

基板のマスク加工はフォトリソグラフィを用い、マスク材料は SiO_2 とした。 SiO_2 は非晶質材料であるため、結晶材料であるサファイアと比べると表面の化学的・物理的状态が大きく異なる。そのため、 ZnTe においても良好な選択成長が得られるのではないかと考えた。フォトリソグラフィ工程を具体的に示す。まず、サファイア基板上に、膜厚 50nm の SiO_2 をスパッタ法で堆積する。次に、 SiO_2 上にレジスト剤 (AZ5214) をスピコートによって塗布し、 SiO_2 とレジストの密着性を高めるため、プリベークを $90^\circ\text{C}1\text{min}$ 行う。その後、露光装置を使用しレジストにマスクパターンを転写し、現像液 (NMD-W) を用いてレジストの露光部分を溶かす。純水でリンス後、レジストの密着性を高めるため、ポストベークを $120^\circ\text{C}5\text{min}$ 行う。 $\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}=1:10$ で混合した BHF を用いて SiO_2 をエッチングした後、アセトンを用いてレジストを除去する。

マスクパターンは、図 5.3.3 に示すようにストライプ状の開口部を作製した。開口部の幅は全て $5\mu\text{m}$ で統一し、マスク幅（開口部の間隔）を $10\sim 100\mu\text{m}$ と変化させた。ストライプの方位はサファイア $[1\bar{1}00]$ とした。

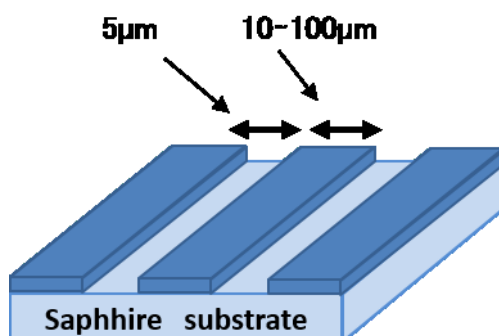


図 5.3.3 サファイア上の SiO_2 マスクの概略図

SiO_2 マスク加工したサファイア基板の上に ZnTe を成長させた。成長条件は、通常のサファイア基板上 ZnTe 薄膜成長時の条件を参考にした。通常のサファイア基板上 ZnTe 薄膜の成長は、成長温度 (T_{growth}) が 340°C で成長速度 (G.R.) : $0.5\mu\text{m/h}$ となるよう Zn の分子線強度 (J_{Zn}) と Te の分子線強度 (J_{Te}) を制御して行っている。成長速度が $0.5\mu\text{m/h}$ の時の分子線強度比 ($J_{\text{Te}}/J_{\text{Zn}}$) を 1 とする。マスク加工したサファイア基板において ZnTe が選択成長するか検討するため、

- $T_{\text{growth}} = 340\sim 360^\circ\text{C}$
- $\text{G.R.} = 0.2\sim 0.5\mu\text{m/h}$
- $J_{\text{Te}}/J_{\text{Zn}} = 0.67\sim 1.33$

の範囲で ZnTe の成長を行った。作製した試料の表面状態は SEM で観察する。表面 SEM によってサファイア及び SiO_2 マスク上に堆積する ZnTe の量を評価した。

まず、 ZnTe の選択成長の温度依存性について調査した。分子線強度比 $J_{\text{Te}}/J_{\text{Zn}}=0.83$ 、成長速度 $\text{G.R.}=0.4[\mu\text{m/h}]$ で統一し、成長温度を $340\sim 360^\circ\text{C}$ で変化させて作製した試料の表面 SEM 像を図 5.3.4 に示す。

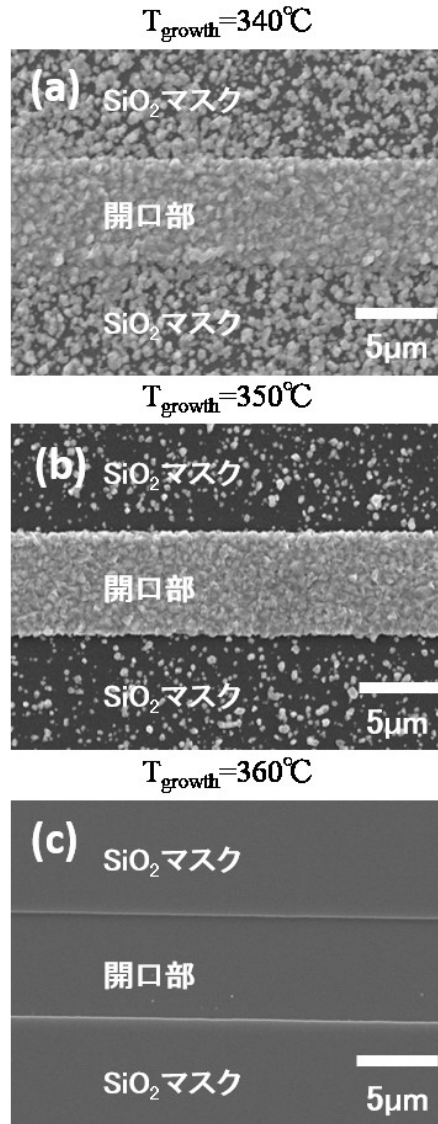


図 5.3.4 成長温度のみを変化させ成長した ZnTe の表面 SEM 像
(a) $T_{\text{growth}} = 340^{\circ}\text{C}$, (b) $T_{\text{growth}} = 350^{\circ}\text{C}$, and (c) $T_{\text{growth}} = 360^{\circ}\text{C}$

図 5.3.4 の表面 SEM 像において、図の中央の領域がマスク開口部、その上下の領域が SiO₂ マスク領域を表している。SiO₂ 上からの ZnTe の脱離量について比較すると、成長温度の上昇に伴って ZnTe の脱離量は増加し、 $T_{\text{growth}} = 360^{\circ}\text{C}$ (図 5.3.4(c)) では SiO₂ 上に吸着した Zn、Te 原子はすべて脱離していることが確認できた。また、開口部領域のサファイア表面においては、 $T_{\text{growth}} = 340^{\circ}\text{C}$ (図 5.3.4(a)) や $T_{\text{growth}} = 350^{\circ}\text{C}$ (図 5.3.4(b)) ではサファイア上に ZnTe が成長していることが確認できるのに対し、 $T_{\text{growth}} = 360^{\circ}\text{C}$ ではサファイア上に吸着した ZnTe もすべて脱離していることが確認された。選択成長ではマスク上に吸着した原子が脱離するため、できる限り高温での成長が望ましいが、 $T_{\text{growth}} \geq 360^{\circ}\text{C}$

の条件ではマスク上だけでなく、開口部のサファイア上の ZnTe においてもすべて脱離した。このことから、 $T_{\text{growth}}=350^{\circ}\text{C}$ が選択成長では最適だと考えられる。

次に、ZnTe の選択成長に対する成長速度依存性について調査した。成長温度 $T_{\text{growth}}=350^{\circ}\text{C}$ 、成長分子線強度比 $J_{\text{Te}}/J_{\text{Zn}}=0.83$ で統一し、成長速度のみを $\text{G.R.}=0.2\sim0.5\mu\text{m/h}$ の範囲内で変化させた。 J_{Zn} の値によって成長速度は決まるので、成長速度は J_{Zn} と J_{Te} を比例して増減させることで制御した。また、成長時間はそれぞれ ZnTe の膜厚が $1\mu\text{m}$ になるよう、成長速度をもとに設定した。様々な成長速度で作製した試料の表面 SEM 像を図 5.3.5 に示す。

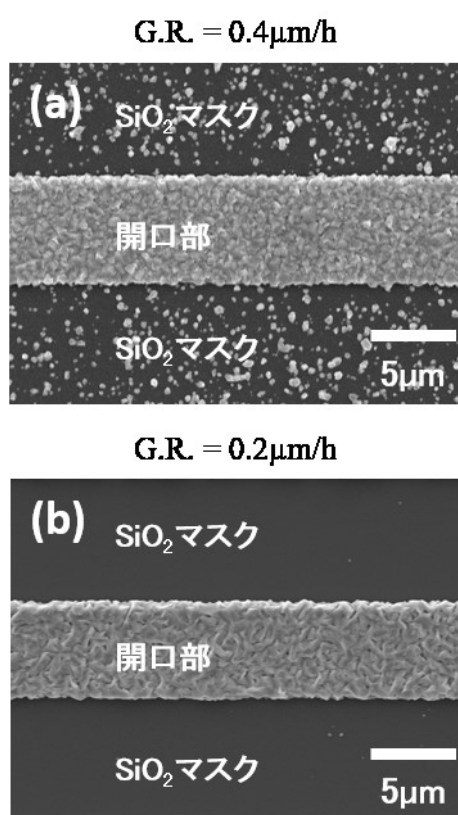


図 5.3.5 成長速度のみを変化させて成長した ZnTe の表面 SEM 像
(a) $\text{G.R.}=0.4\mu\text{m/h}$, (b) $\text{G.R.}=0.2\mu\text{m/h}$

図 5.3.5 より、 $\text{G.R.}=0.2\mu\text{m/h}$ で成長した場合、 SiO_2 マスク上への ZnTe の堆積は確認されず全て脱離している。開口部上（サファイア表面）への ZnTe の成長が確認できるため、ZnTe の選択成長に成功したと考えた。 $\text{G.R.}=0.4\mu\text{m/h}$ で成長した場合には開口部上だけでなく SiO_2 マスク上にも ZnTe の堆積が確認されており、完全な選択成長は確認されなかった。この結果より、 SiO_2 マスク上へ供給する Zn、Te 原子の総量を減少させることで ZnTe 核の形成を防ぎ、高い成

長選択性が得られることを示した。

最後に、ZnTe の選択成長における Zn と Te の分子線強度比依存性について調査した。成長温度及び成長速度は $T_{\text{growth}}=350^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{G.R.}=0.2\mu\text{m/h}$ で統一し、分子線強度比のみを $J_{\text{Te}}/J_{\text{Zn}}=0.67\sim 1.33$ の範囲内で変化させた。図 5.3.6 に、各分子線強度比で作製した試料の表面 SEM 像を示す。

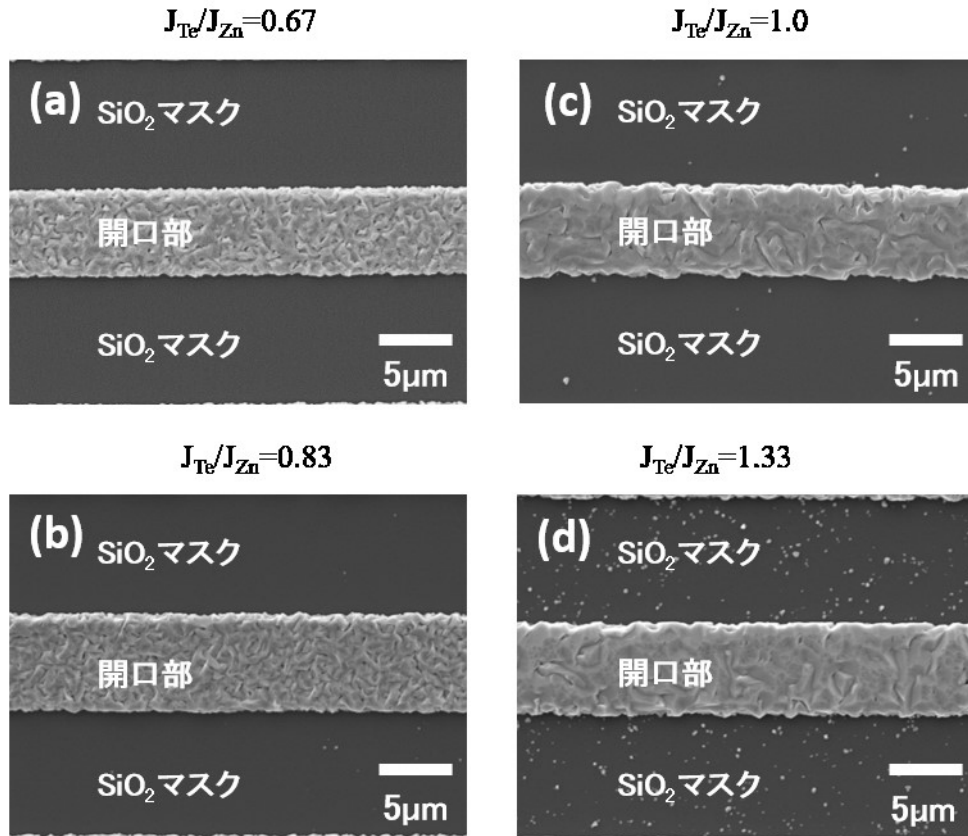


図 5.3.6 成長速度 $T_{\text{growth}}=350^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{G.R.}=0.2\mu\text{m/h}$ で固定し、分子線強度比のみを変化させて成長した ZnTe の表面 SEM 像

(a) $J_{\text{Te}}/J_{\text{Zn}}=0.67$, (b) $J_{\text{Te}}/J_{\text{Zn}}=0.83$, (c) $J_{\text{Te}}/J_{\text{Zn}}=1.0$, (d) $J_{\text{Te}}/J_{\text{Zn}}=1.3$

図 5.3.6 より、分子線強度比に依存してそれぞれ様々な量の ZnTe が SiO₂ マスク上に堆積していることが確認できる。 $J_{\text{Te}}/J_{\text{Zn}}>1$ の条件で作製した試料では(図 5.3.6(c)(d))、開口部上に ZnTe が成長しているだけでなく、SiO₂ 上にもわずかに ZnTe が堆積していることが確認できる。それに対し、 $J_{\text{Te}}/J_{\text{Zn}}<0.83$ の条件で作製した試料では(図 5.3.6(a)(b))、ZnTe は開口部上のみに成長しており、高い成長選択性が確認された。

ZnTe の選択成長と Zn 及び Te の分子線強度の関係について注目すると、Zn よりも Te の分子線強度が大きな影響を与えることが明らかになった。

$T_{\text{growth}}=350^{\circ}\text{C}$ での成長において、Te は Zn より蒸気圧が低いこともあり、 SiO_2 上に吸着した際の表面ライフタイムが Zn に比べ大きいと考えられる。Te 原子が SiO_2 上に滞在している間に Zn の原子を取り込み、ZnTe 核を形成してしまいやすいと考えられる。 SiO_2 マスクを用いた ZnTe の選択成長において、 SiO_2 上での ZnTe 核の形成が開始する Te の臨界分子線強度が各成長温度において存在すると考えられる。そのため、ZnTe の選択成長を実現させるためには、Zn と Te の分子線強度比の制御を行うだけでは Te の臨界分子線強度を下回らない場合がある。Te-poor の分子線強度比条件に加え、供給する分子線量を抑え、低成長速度成長条件で ZnTe を成長させることで、初めて選択成長が可能になると考えられる。

また、 SiO_2 表面における ZnTe の表面拡散が ZnTe の選択成長に与える影響は、 μm オーダーのマスクを用いた場合では無視できるほど小さいのではないかと考えられる。III-V 族化合物半導体である GaAs は、 $630\text{--}700^{\circ}\text{C}$ の成長温度によって SiO_2 上の拡散長が $200\text{nm}\sim 30\mu\text{m}$ となる[70,71]。それに対し、II-VI 族化合物半導体である ZnSe は ZnSe 上における拡散長が成長温度 450°C の場合でも最大で 40\AA 未満である[75]。同じ II-VI 族化合物である ZnSe の表面拡散長が nm オーダーであることや、 μm オーダーのマスクを用いた実験では表面拡散による影響が全く現れなかったことから、 SiO_2 上の ZnTe の拡散長は nm オーダーなのではないかと推論される。

これらの実験結果から、ZnTe の選択成長の実現においては、Te の分子線強度が大きな影響を与えることが明らかになった。 SiO_2 上で ZnTe 核の形成が開始する Te の臨界分子線強度を下回るような成長条件、すなわち、通常の成長条件に比べ高温 (350°C)、低成長速度 ($\leq 0.3\mu\text{m/h}$)、低 $J_{\text{Te}}/J_{\text{Zn}}$ 比 (≤ 0.83) で成長を行うことで、 SiO_2 での ZnTe 核の形成を抑制し、高い成長選択性が得られることが示唆された。

サファイア(0001)基板上に選択成長した ZnTe について、マスクを超えて成長した領域の横方向成長を調査した。成長条件は、選択成長が可能な条件である $T_{\text{growth}}=350^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{G.R.}=0.2\mu\text{m/h}$ 、 $J_{\text{Te}}/J_{\text{Zn}}=0.67$ とした。ZnTe の膜厚が約 $1\mu\text{m}$ となるように設定した。図 5.3.8 に、選択成長したサファイア上 ZnTe の断面 TEM 像を示す。

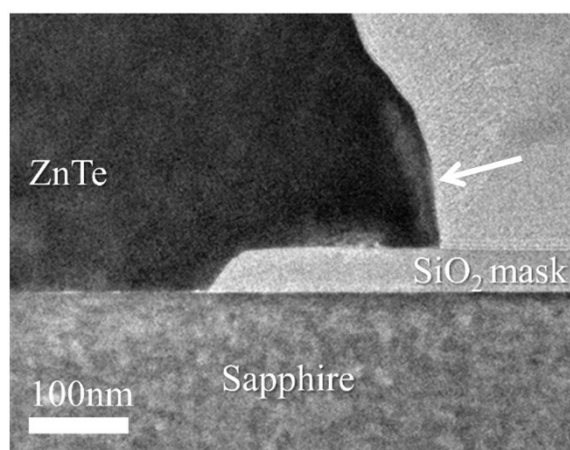


図 5.3.8 SiO_2 マスク加工を施したサファイア(0001)上に選択成長した ZnTe の断面 TEM 像。成長条件は、 $T_{\text{growth}}=350^\circ\text{C}$ 、 $\text{G.R.}=0.2\mu\text{m/h}$ 、 $J_{\text{Te}}/J_{\text{Zn}}=0.67$

断面 TEM(図 5.3.8)より、選択成長した ZnTe は SiO_2 マスク上に横成長しており、側面にファセット(矢印)を形成していることが確認できる。サファイア(0001)基板に ZnTe 薄膜を成長すれば、ZnTe(111)が配向することから、確認されたファセットは ZnTe{111}の影響を受けているものと考えられる。上記の成長条件以外での試料についても評価したが、図 5.3.8 に示すように、いずれも傾斜したファセットを形成していた。また、縦方向の成長速度と横方向の成長速度の成長比率はほぼ 1 であった。今回用いたマスクパターンの中で最もマスク幅が小さいものでも $5\mu\text{m}$ もあるので、 $1\mu\text{m}$ 程度の膜厚で ZnTe 層同士を結合させるためには、横方向への成長速度がさらに大きくなるような条件の探査が必要となる。

ZnTe の選択成長においても、配向と横方向への成長速度には関係性があると考えられる。先行研究より、サファイア基板の面方位を選択することで ZnTe の配向を制御できることが報告されているため、各種面方位 ((0001)、ナノファセット、 $(11\bar{2}0)$ 、 $(1\bar{1}02)$)のサファイア基板上に ZnTe を選択成長させることで ZnTe の配向と横方向への成長の関係性について調査することができる。

サファイア(0001)基板において ZnTe の選択成長に成功したことから、その他のナノファセット基板や $(1\bar{1}02)$ 、 $(11\bar{2}0)$ サファイア基板においても SiO_2 マスク加工を行い、選択成長を試みた。基板の面方位によって ZnTe の成長選択性に違いは無いと考え、成長条件はサファイア(0001)基板への ZnTe の選択成長に成功した条件 ($T_{\text{growth}}=350^\circ\text{C}$ 、 $\text{G.R.}=0.2\mu\text{m/h}$ 、 $J_{\text{Zn}}/J_{\text{Te}}=0.83$) を用いた。図 5.3.9 に各種面方位基板上に成長した ZnTe の表面 SEM 像を示す。

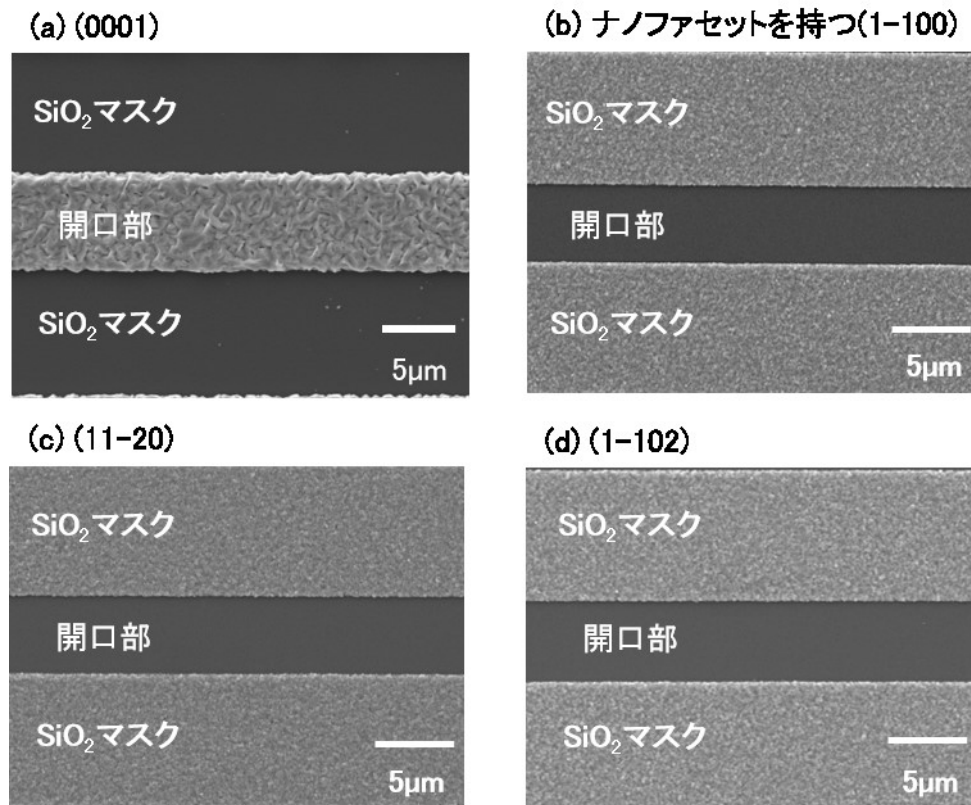


図 5.3.8 各種面方位サファイア基板上に成長した ZnTe の表面 SEM 像

図 5.3.8 より、ナノファセット基板や $(11\bar{2}0)$ 、 $(1\bar{1}02)$ 基板上に ZnTe を成長させた結果、 (0001) 基板を用いた場合とは異なり、開口部上に ZnTe が成長せず、逆に SiO_2 マスク上に多量の ZnTe が堆積した。その他の成長条件下でも ZnTe の成長を行ったが、いずれも ZnTe の成長領域が選択成長とは反転してしまっていた。これらの原因として、化学処理によるサファイア基板の表面原子の違いによるものではないかと考えられる。サファイアは O 原子や Al 原子の層が積層した構造で、面方位によって最表面に存在する原子が異なる。サファイア (0001) 基板の表面は Al 原子であるが、 $(10\bar{1}1)$ や $(1\bar{1}02)$ 、 $(11\bar{2}0)$ などの他の面方位では表面の原子が O 原子になっている。サファイア基板表面の原子の種類によって Zn、Te 原子との反応性が異なり、O 原子が基板の最表面に存在する場合は Zn、Te 原子との反応性が SiO_2 上に比べても小さいため、選択成長は起きず逆に SiO_2 上に ZnTe が堆積してしまったと考えられる。

今後、サファイア上 ZnTe の ELO にはテンプレート層の導入などの工夫が必要であると考えられる。

6 章 結論

本論文では、サファイア基板上 ZnTe 薄膜の成長方位を制御すること、単一の結晶ドメインを有する高品質な ZnTe 薄膜の作製することを目的とした。また、サファイア基板上 ZnTe 薄膜成長を原子スケールでモデル化し、サファイア基板上 ZnTe 薄膜成長の理論モデルと実際に実験で作製したサファイア基板上 ZnTe 薄膜の配向性の結果を比較し、ZnTe/サファイア構造の成長・配向メカニズムの解明を行った。

サファイア基板上 ZnTe 薄膜成長を制御するために原子スケールでサファイア基板上への閃亜鉛鉱型結晶のモデル化を行った。サファイア基板上 ZnTe 薄膜構造のヘテロエピタキシー機構を解明するにあたり、

- ・サファイア(0001)と ZnTe(111)の原子配列の類似性が成長に与える影響
- ・ZnTe バッファ層による成長核が ZnTe 薄膜の配向性に与える影響
- ・異なる 2 種類の面方位を持つサファイアナノファセット基板が ZnTe 薄膜の配向性に与える影響

の三つの事項を踏まえ、サファイア基板上 ZnTe 成長をドメイン整合の概念を用いてモデル化をした。特に、ZnTe(111)//サファイア(0001)の関係を保った ZnTe 薄膜の配向になる複数単位格子の格子不整であるドメイン整合系のモデルを提案した。

サファイア基板の表面構造が ZnTe 薄膜成長に与える影響を探索するため、分子線エピタキシー法を用いて、ZnTe/サファイア構造の作製を行った。本論文で提案した ZnTe(111)//サファイア(0001)の関係を保った配向するというサファイア基板上 ZnTe 薄膜成長の理論モデルと実際に実験で作製した ZnTe 薄膜の配向性の結果を比較し、ZnTe/サファイア構造の成長・配向メカニズムの解明を行った。サファイアの面方位を傾けていった場合で考えると、ZnTe(111)//サファイア(0001)の関係を保った関係のまま、その傾きに合わせて ZnTe の配向が変化する規則性を見出すことができた。また、サファイア(11 $\bar{2}$ 0)や(11 $\bar{2}$ 3)の ZnTe 薄膜では、サファイア(11 $\bar{2}$ 0)//ZnTe{111}の関係を保った成長メカニズムで ZnTe 薄膜が配向することも見出された。サファイア基板表面の極性の影響を受け、ZnTe(111)や(100)のような極性面はモデル通りに形成されるが、無極性面である ZnTe(110)は形成することができなかった。

サファイア基板上 ZnTe 薄膜成長における界面の状態が与える影響を調査するため、低温バッファ層を導入や基板の化学処理、基板のオフ角を大きくすること、

2 種類の面方位をもつナノファセット基板が成長膜内の結晶ドメインへ与える影響を探索した。特に、ZnTe とサファイア界面に挿入する低温バッファ層の形成条件によってドメイン構造が変化することを明らかにした。また、 $(10\bar{1}1)$ と $(1\bar{1}02)$ の 2 種類の面方位を持つナノファセット構造上 ZnTe 薄膜はサファイア $(10\bar{1}1)$ //ZnTe(111)の関係を保った配向をするため、ナノファセットを傾けることで ZnTe の配向制御が可能であることも明らかにした。他にも、成長前の基板の酸処理で基板表面の化学状態を変えると、ZnTe の配向性を制御可能であることや、結晶面方位から傾斜させた基板を用い、基板表面のステップやキंकを増加させることで ZnTe の配向性を単一結晶ドメインへ制御可能なことを明らかにした。これらの探索により、サファイア基板の影響を強めるバッファ層の形成条件やサファイア基板表面のポテンシャルを統一できる化学処理、また、ステップ方向による成長ドメインの制御や位置を変化させたナノファセットによる ZnTe 薄膜の面方位の制御や成長メカニズムに関する知見を得た。特に、ナノファセットを用いた ZnTe 薄膜の面方位制御を用いることで ZnTe(110)薄膜の作製が可能であることを明らかにした。

ZnTe/サファイア構造におけるドメインの高整合化によって ZnTe 薄膜の高品質化を図った。低温バッファ層や基板の熱処理による基板の平坦化によって、サファイア基板上 ZnTe 薄膜の高品質化が可能になった。特に(0001)サファイア基板上単一(111)ZnTe ドメインの X 線回折半値幅は 400arcsec になった。この値は、格子不整 9.6%の六方晶基板上閃亜鉛鉱構造結晶としては特筆すべき値と考えられる。

更に、サファイア基板上 ZnTe の選択横成長(ELO)による薄膜内の転位数軽減を目指し、SiO₂ マスクをパターンニングした基板を用いて ZnTe の選択成長や横方向成長を検討した結果も報告した。

本論文では、ZnTe/サファイア構造の成長機構を初めて解明し、面方位を制御した ZnTe 薄膜を通常の半導体基板(GaAs)上に形成するのと同等の品質で成長可能なことを明らかにした。成果である高品質(110)配向 ZnTe 薄膜成長の成功は、この材料の高感度テラヘルツ波検出素子への応用を加速するものと考えられる。

謝辞

本研究、論文の執筆を行うあたり、多大なるご指導、ご助言を下さりました早稲田大学理工学術院小林正和教授に深く感謝申し上げます。普段の研究活動から学会活動まで貴重な経験をさせていただきました。また、本論文をまとめるにあたり、貴重なご助言頂いた早稲田大学理工学術院宗田孝之教授、武田京三郎教授、牧本俊樹教授に感謝申し上げます。

実験を行うにあたり、ご助言と実験器具の提供を頂きました株式会社日鉱金属の朝日聰明氏、NTT マイクロシステムインテグレーション研究所の都甲浩芳氏、早稲田大学理工学術院の宇高勝之教授に深く感謝いたします。

機器の設置・試料の評価にあたり、様々な助言を頂きました早稲田大学材料技術研究所の藤原峰一氏、豊田常夫氏、三野峻氏、榎本心平氏に深く感謝いたします。そして早稲田大学マイクロテクノロジーラボの平井氏に深く感謝いたします。

本研究の一部は早稲田大学理工学術院総合研究所アーリーバード若手研究者支援制度、三菱マテリアル株式会社-早稲田大学理工学術院包括協定の援助による。また、個人として一般財団法人安藤研究所、公益信託岩井久雄記念東京奨学育基金に援助していただきました。関係者各位に深く感謝いたします。

他研究室であるにも関わらず、快く試料加工、加工指導をしていただいた、宇高研究室の武井勇樹氏に深く感謝いたします。

本論文の成果は一緒に研究を行った熊谷裕輝氏、安藤佳祐氏、中村玄氏、長谷川輝氏、西村公宏氏、相場貴之氏、田栗光佑氏、山下聡太郎氏、風見露乃氏、木津健氏、服部翔太氏、小崎峻氏、橋本勇輝氏、小高圭佑氏、玉川陽菜氏、山本洋輔氏、竹内まりの氏、手島修平氏、永井航氏に協力して頂いて出すことが出来ました。

小林正和研究室に在籍した間にお世話になりましたすべての関係者に心から深く感謝いたします。本研究に携わっていただいた方々に、深く感謝いたします。ありがとうございました。

参考文献

- [1] 深沢亮一, 分析・センシングのためのテラヘルツ波技術, 日刊工業新聞社.
- [2] 斗内政吉, テラヘルツ技術, オーム社
- [3] K. Kawase, *Opt. & Photo. News*, 15(10), 34-39 (2004).
- [4] D. Clery, *Science*, 297, 763 (2002).
- [5] K. Kawase, Y. Ogawa, Y. Watanabe, and H. Inoue, *Opt. Express*, 11(20), 2549-2554 (2003).
- [6] P. C. M. Planken, H. Nienhuys, H. J. Bakker, and T. Wenckebach, *J. Opt. Soc. Am. B*, 18(3), 313-317 (2001).
- [7] Q. Wu, M. Litz, and X.-C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 68(21) 2924-2926 (1996).
- [8] C. Winnewisser, P. U. Jesen, M. Schall, V. Schyja, and H. Helm, *Appl. Phys. Lett.* 70, 3069 (1997).
- [9] I. P. Kaminow, and E. H. Turner, *Appl. Opt.* 5(10), 1613 (1966).
- [10] S. Namba, *J. Opt. Soc. Am.* 51(1) 76 (1961).
- [11] Q. Chen, M. Tani, Z. Jiang, and X.-C. Zhang, *J. Opt. Soc. Sm. B*, 18(6), 823, 2001.
- [12] 中島一雄, エピタキシャル成長のメカニズム, 共立出版株式会社
- [13] 高橋清, 分子線エピタキシー技術, 工業調査会
- [14] 権田俊一, 分子線エピタキシー, 培風館
- [15] R. L. Gunshor, J. Han, G. C. Hua, A. V. Nurmikko, and H. Jeon, *J. Cryst. Growth*, 159, 1 (1996).
- [16] S. Che, I. Nomura, A. Kikuchi, and K. Kishino, *Appl. Phys. Lett.* 81(6), 972 (2002).
- [17] A. Ichiba, and M. Kobayashi, *J. Cryst. Growth*, 301-302, 285 (2007).
- [18] T. Tanaka, M. Miyabara, Y. Nagao, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, K. Yu, and W. Walukiewicz, *Appl. Phys. Lett.* 102, 052111 (2013).
- [19] S. Imada, T. Baba, S. Sakurasawa, and M. Kobayashi, *Phys. Stat. Sol. C* 7(6), 1473 (2010).
- [20] Y. Kumagai, and M. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51, 02BH06 (2012).
- [21] W. Sun, F. Kazami, J. Wang, T. Nakasu, S. Hattori, T. Kizu, Y. Hashimoto, M. Kobayashi, and T. Asahi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 082201 (2016).
- [22] T. Yao, and T. Takeda, *Appl. Phys. Lett.* 48(2) 160 (1986).
- [23] H. P. Wagner, W. Kuhn, and W. Gebhardt, *J. Cryst. Growth*, 101, 199 (1990).
- [24] L. Ouyang, J. Fan, S. Wang, X. Lu, Y. Zhang, X. Liu, J. K. Furdyna, and D. J. Smith, *J. Cryst. Growth* 330, 30 (2011).
- [25] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* 48, 353 (1986).
- [26] K. Dovidenko, S. Oktyabrsky, J. Narayan, and M. Razeghi, *J. Appl. Phys.* 79, 2439

(1996).

- [27] H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* 84, 4562 (2004).
- [28] K. Iwata, H. Asahi, K. Asami, R. Kuroiwa, and S. Gonda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, L661 (1997).
- [29] M. Kasuga, and M. Mochizuki, *J. Cryst. Growth*, 54, 185 (1981).
- [30] P. A. Stampe, M. Bullock, W. P. Tucker, and R. J. Kennedy, *J. Phys. D: App. Phys.* 32, 1778 (1999).
- [31] R. E. de Lamaestre, P. Odier, and J.-C. Villegier, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 232501 (2007).
- [32] T. Yang, R. Aggarwal, A. Gupta, H. Zhou, R. J. Narayan, and J. Narayan, *J. Appl. Phys.* 107, 053514 (2010).
- [33] S. Nakagomi, S. Kaneko, and Y. Kokubun, *Phys. Status, Sol B*, 252(3) 612 (2015).
- [34] J. Bai, T. Wang, H. D. Li, N. Jiang, and S. Sakai, *J. Cryst. Growth*, 231, 41 (2001).
- [35] P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe, and H. Takasu, *Appl. Phys. Lett.* 77(12), 1801 (2000).
- [36] S. Ploch, M. Frentrop, T. Wernicke, M. Pristovsek, M. Weyers, and M. Kneissl, *J. Cryst. Growth*, 312 2171 (2010).
- [37] M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* 81(3) 469 (2002).
- [38] J. Narayan, and B. C. Larson, *J. Appl. Phys.* 93, 278 (2003).
- [39] M. Akiyama, Y. Kawarada, and K. Kaminishi, *J. Cryst. Growth*, 68, 21 (1984).
- [40] H. M. Manasevit, *J. Cryst. Growth*, 13/14, 306 (1972).
- [41] Q. Guo, Y. Kume, J. Gu, D. Zhang, T. Tanaka, M. Nishio, and H. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46(11), 7221 (2007).
- [42] H. M. Manasevit, *Appl. Phys. Lett.* 12, 156 (1968).
- [43] C. C. Wang and H. McFarlane III, *J. Cryst. Growth*, 13/14 262 (1972).
- [44] H. M. Manasevit, *J. Electrochem. Soc.* 118(4), 644 (1971).
- [45] J.R. Heffelfinger and C.B. Carter, *Surf. Sci.* 389, 188 (1997).
- [46] S. Curiotto and D. Chatain, *Surf. Sci.* 603, 2688 (2009).
- [47] N. Okada, A. Kurisu, K. Murakami, and K. Tadatomo, *Appl. Phys. Express*, 2, 091001 (2009).
- [48] K. Inaba, S. Kobayashi, K. Uehara, A. Okada, S. L. Reddy, and T. Endo, *Adv. Mater. Phys. Chem.*, 3, 72 (2013).
- [49] T. Isono, T. Ikeda, R. Aoki, K. Yamazaki, and T. Ogino, *Sur. Sci.* 604, 2055 (2010).
- [50] 荻野俊郎, 応用物理, 77(10) 1206 (2008).
- [51] D. Dijkkamp, E. J. van Loenen, A. J. Hoeven, and J. Dieleman, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8, 218 (1990).

- [52] M. Shinohara, and N. Inoue, Appl. Phys. Lett. 66, 1936 (1995).
- [53] H. Aida, S. Kim, K. Sunakawa, N. Aota, K. Koyama, M. Takeushi, and T. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys. 51, 025502 (2012).
- [54] F. Cuccureddu, S. Murphy, I. V. Shvets, M. Porcu, H. W. Zandbergen, N. S. Sidorov, and S. I. Bozhko, Sur. Sci. 604, 1294 (2010).
- [55] C. C. Kim, J. H. Je, P. Ruterana, F. degave, G. Nouet, M. S. Yi, D. Y. Noh, and Y. Hwu, J. Appl. Phys. 91, 4233 (2002).
- [56] M. Kitayama and A. M. Glaeser, J. Am. Ceram. Soc. 85, 611 (2002).
- [57] R. J. Kershner, J. W. Bullard, and M. J. Cima, Langmuir 20, 4101 (2004).
- [58] I. Manassidis and M. J. Gillan, J. Am. Ceram. Soc. 77, 335 (1994).
- [59] E. Weiss, E. Kedar, and N. Mainzer, J. Cryst. Growth, 132, 191 (1993).
- [60] M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi, H. Koinuma, O. Ishiyama, M. Shinohara, M. Kubo, R. Miura, and A. Miyamoto, Appl. Phys. Lett. 67, 2615 (1995).
- [61] R. D. Feldman, R. F. Austin, P. M. Bridenbaugh, A. M. Johnson, W. M. Simpson, B. A. Wilson, and C. E. Bonner, 64(3) 1191 (1988).
- [62] P. J. Dean, A. D. Pitt, M. S. Skolnick, P. J. Wright, and B. Cockayne, J. Cryst. Growth, 59 301 (1982).
- [63] P. J. Dean, G. M. Williams, and G. Blackmore, J. Phys. D: Appl. Phys. 17, 2291 (1984).
- [64] M. A. Reshchikov, J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, D. Huang, L. He, P. Visconti, H. Morkoc, Physica B, 340-342, 440 (2003).
- [65] A. Naumov, K. Wolf, T. Resinger, H. Stanzi, W. Gebhardt, J. Appl. Phys. 73 2581 (1993).
- [66] Y. Yu, S. Nam, K. Lee, Y. Choi, and B. O, J. Appl. Phys. 90(2), 807 (2001).
- [67] A. V. Kvit, S. A. Medvedev, Y. V. Klevkov, V. V. Zaitsev, E. E. Onishchenko, A. V. Klovov, V. S. Bagaev, A. V. Tsikunov, A. V. Perestoronin, and M. V. Yakimov, Phys. Solid State, 40(6), 924 (1998).
- [68] V. S. Bagaev, Y.V. Klevkov, V. V. Zaitsev, V. S. Krivobok, Phys. Solid State 47, 606 (2005).
- [69] Y. Ujiie, and T. Nishinaga, Jpn. J. Appl. Phys. 28(3), L337 (1989).
- [70] S. Sakai, T. Wang, Y. Morishima, and Y. Naoi, J. Cryst. Growth, 221, 334 (2000).
- [71] R. Zhang, and I. Bhat, J. Electron. Mater. 29(6), 765 (2000).
- [72] K. Hiramatsu, J. Phys.: Condens. Matter. 13, 6961 (2001).
- [73] S. C. Lee, K. J. Malloy, and S. R. J. Brueck, J. Appl. Phys. 90, 4163 (2001).
- [74] A. Okamoto and K. Ohta, Semicond. Sci. Technol. 8, 1011 (1993).
- [75] J. M. Gaines and C. A. Ponzoni, J. Vac. Sci. Technol. B 10, 918 (1992).

研究業績リスト

学術論文

- [1] ○T. Nakasu, W. Sun, and M. Kobayashi, Influence of Sapphire's a-Plane on the Crystal Orientation of ZnTe thin films on Sapphire Substrates, Jpn. J. Appl. Phys. 56 (2017) 015505.
- [2] ○T. Nakasu, W. Sun, M. Kobayashi, and T. Asahi, Growth and Crystal Orientation of ZnTe on m-Plane Sapphire with Nano-faceted Structure, J. Elec. Mater. (2016) doi:10.1007/s11664-016-5165-2
- [3] ○T. Nakasu, W. Sun, M. Kobayashi, and T. Asahi, Growth and characterization of ZnTe layers on severely lattice mismatched sapphire substrates by MBE, J. Cryst. Growth (2016) doi:10.1016/j.jcrysgro.2016.11.035
- [4] ○T. Nakasu, S. Hattori, W. Sun, M. Kobayashi, Selective growth of ZnTe on sapphire substrates using SiO₂ mask, Phys. Stat. Sol. B, 253(11) (2016) 2265-2269
- [5] ○T. Nakasu, T. Aiba, S. Yamashita, S. Hattori, T. Kizu, W. Sun, K. Taguri, F. Kazami, Y. Hashimoto, S. Ozaki, M. Kobayashi, and T. Asahi, Epitaxial Relationship Analysis between ZnTe Epilayers and Sapphire Substrates, J. Elec. Mater. 45(10) (2016) 4742-4746
- [6] ○T. Nakasu, S. Hattori, T. Kizu, W. Sun, F. Kazami, Y. Hashimoto, M. Kobayashi, and T. Asahi, ZnTe Layers on R- and S-plane Sapphire Substrates, Phys. Stat. Sol. C, 13(7-9) (2016) 435-438
- [7] ○T. Nakasu, T. Kizu, S. Yamashita, T. Aiba, S. Hattori, W. Sun, K. Taguri, F. Kazami, Y. Hashimoto, S. Ozaki, M. Kobayashi and T. Asahi, Surface Texture and Crystallinity Variation of ZnTe Epilayers Grown on the Step-terrace Structure of the Sapphire Substrate, J. Elec. Mater. 45(4) (2016) 2127-2132
- [8] ○T. Nakasu, T. Aiba, S. Yamashita, S. Hattori, T. Kizu, W. Sun, K. Taguri, F. Kazami, and M. Kobayashi, The Growth of ZnTe Epilayers on *r*-Plane and *n*-Plane Sapphire Substrates, Jpn. J. Appl. Phys. 54 (2015) 075501
- [9] ○T. Nakasu, T. Aiba, S. Yamashita, S. Hattori, W. Sun, K. Taguri, F. Kazami, M. Kobayashi, and T. Asahi, Control of Domain Orientation during the MBE Growth of ZnTe on a-Plane Sapphire, J. Cryst. Growth, 425 (2015) 191-194
- [10] ○T. Nakasu, S. Yamashita, T. Aiba, S. Hattori, W. Sun, K. Taguri, F. Kazami, and M. Kobayashi, Crystal orientation mechanism of ZnTe epilayers formed on different orientations of sapphire substrates by molecular beam epitaxy, J. Appl. Phys. 116 (2014) 163518
- [11] ○T. Nakasu, W. Sun, S. Yamashita, T. Aiba, K. Taguri, M. Kobayashi, T. Asahi and

H. Togo, MBE Growth and Characterization of ZnTe Epilayers on m-Plane Sapphire Substrates, *Phys. Stat. Sol. C*, 11(7-8) (2014) 1182-1185

[12] ○T. Nakasu, M. Kobayashi, T. Asahi and H. Togo, (211) oriented domain formation during the growth of ZnTe on m-plane sapphire by MBE, *J. Elec. Mater.* 43(4) (2014) 921-925

[13] ○T. Nakasu, M. Kobayashi, T. Asahi and H. Togo, Molecular Beam Epitaxy Growth and Pole Figure Analysis of ZnTe Epilayer on m-Plane Sapphire, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014) 015502

[14] ○T. Nakasu, M. Kobayashi, H. Togo, and T. Asahi, (211) oriented ZnTe growth on m-plane sapphire by MBE, *Phys. Stat. Sol. C*, 10(11) (2013) 1381-1384

[15] ○T. Nakasu, Y. Kumagai, K. Nishimura, M. Kobayashi, H. Togo, and T. Asahi, Molecular Beam Epitaxy Growth of ZnTe Epilayers on c-Plane Sapphire, *Appl. Phys. Express*, 5 (2012) 095502

[16] F. Kazami, W. Sun, K. Taguri, T. Nakasu, T. Aiba, S. Yamashita, S. Hattori, T. Kizu, M. Kobayashi and T. Asahi, Influence of the Lattice Mismatch Strain on the Surface Morphology of ZnMgTe/ZnTe/ZnMgTe Electro-Optical Waveguide Structure, *Phys. Stat. Sol. B*, 253(4) (2016) 635-639

[17] W. Sun, F. Kazami, J. Wang, T. Nakasu, S. Hattori, T. Kizu, Y. Hashimoto, M. Kobayashi, and T. Asahi, Two-step-index ZnMgTe/ZnTe Waveguide Structures with Improved Crystal Quality, *MRS advances*, 1(23) (2016) 1721-1727

[18] W. Sun, F. Kazami, J. Wang, T. Nakasu, S. Hattori, T. Kizu, Y. Hashimoto, M. Kobayashi, and T. Asahi, Propagation loss reduction of ZnMgTe/ZnTe waveguide devices, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 082201

[19] W. Sun, T. Nakasu, K. Taguri, T. Aiba, S. Yamashita, M. Kobayashi, H. Togo, and T. Asahi, Growth and Electro-Optical characterization of ZnMgTe/ZnTe waveguide by molecular beam epitaxy, *Phys. Stat. Sol. C*, 11(7-8) (2014) 1252-1255

講演

国際会議

[1] T. Nakasu, W. Sun, M. Kobayashi, and T. Asahi, Influence of nano-facet structures on the orientation of the ZnTe film on sapphire substrate, 32nd North American Molecular Beam Epitaxy Conference, MBE-MoP26, Saratoga Springs, New York, USA, September 2016

[2] T. Nakasu, W. Sun, M. Kobayashi, and T. Asahi, Influence of the sapphire substrate surface treatment on the domain structure of the ZnTe epilayer, 19th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Montpellier, France, September. 2016

- [3] T. Nakasu, W. Sun, M. Kobayashi, and T. Asahi, Growth and characterization of ZnTe layers on severely lattice mismatched sapphire substrates by MBE, 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Fr1-T04-7, Nagoya, Japan, August 2016
- [4] T. Nakasu, T. Kizu, W. Sun, F. Kazami, M. Kobayashi, T. Asahi, The growth process analysis of the ZnTe layer on the m-plane sapphire substrate with nano-facet structures, 43rd International Symposium on Compound Semiconductors, MoP-ISCS-012, Toyama, Japan, June 2016
- [5] T. Nakasu, S. Hattori, Y. Hashimoto, W. Sun, J. Wang, M. Kobayashi, and T. Asahi, Growth and Crystal Orientation of ZnTe on m-Plane Sapphire with Nano-faceted Structure, 58th Electronic Materials Conference, Z8, Newark, Delaware, USA, June 2016
- [6] S. Hattori, T. Nakasu, T. Kizu, Y. Hashimoto, W. Sun, F. Kazami, M. Kobayashi, and T. Asahi, Epitaxial lateral overgrowth Epitaxial of ZnTe on sapphire substrates using SiO₂ mask, The 43rd Conference on the Physics and Chemistry of Surfaces and Interfaces, We1445, Palm Springs, California, USA, January 2016
- [7] T. Nakasu, S. Yamashita, T. Aiba, S. Hattori, T. Kizu, W. Sun, K. Taguri, F. Kazami, Y. Hashimoto, S. Ozaki, M. Kobayashi, and T. Asahi, ZnTe Layers on R- and S-plane Sapphire Substrates, 17th International Conference on II-VI Compound and Related Materials, MoA-2, Paris, France, September 2015
- [8] T. Nakasu, T. Aiba, S. Yamashita, S. Hattori, T. Kizu, W. Sun, K. Taguri, F. Kazami, Y. Hashimoto, S. Ozaki, M. Kobayashi, and T. Asahi, Epitaxial Relationship Analysis between ZnTe Epilayers and Sapphire Substrates, 57th Electronic Materials Conference, PS-2, Columbus, Ohio, USA, June 2015
- [9] T. Nakasu, T. Kizu, S. Yamashita, T. Aiba, S. Hattori, W. Sun, K. Taguri, F. Kazami, Y. Hashimoto, S. Ozaki, M. Kobayashi and T. Asahi, Surface texture and crystallinity variation of ZnTe epilayers grown on the step-terrace structure of the sapphire substrate, 57th Electronic Materials Conference, PS-3, Columbus, Ohio, USA, June 2015
- [10] T. Nakasu, T. Aiba, S. Yamashita, S. Hattori, W. Sun, K. Taguri, F. Kazami, M. Kobayashi, and T. Asahi, Control of Domain Orientation during the MBE Growth of ZnTe on a-Plane Sapphire, 18th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, TuC3-5, Flagstaff, Arizona, USA, September 2014
- [11] T. Nakasu, T. Aiba, S. Yamashita, S. Hattori, W. Sun, K. Taguri, F. Kazami, M. Kobayashi, and T. Asahi, Effect of (0001) surface on the orientation of ZnTe epilayer/sapphire substrate, 56th Electronic Materials Conference, PS-9, Santa Barbara, California, USA, June 2014
- [12] T. Nakasu, W. Sun, S. Yamashita, T. Aiba, K. Taguri, M. Kobayashi, T. Asahi and H. Togo, MBE Growth and Characterization of ZnTe Epilayers on m-Plane Sapphire

Substrates, 16th International Conference on II-VI Compound and Related Materials, We-B2, Nagahama, Japan, September 2013

[13] T. Nakasu, M. Kobayashi, H. Togo and T. Asahi, (211) oriented domain formation during the Growth of ZnTe on m-plane sapphire by MBE, 55th Electronic Materials Conference, X5, South Bend, Indiana, USA, June 2013

[14] T. Nakasu, M. Kobayashi, H. Togo and T. Asahi, (211) oriented ZnTe growth on m-plane sapphire by MBE, 40th International Symposium on Compound Semiconductors, MoPC-01-10, Kobe, Japan, May 2013

[15] T. Nakasu and M. Kobayashi, MBE growth and pole figure analysis of ZnTe epilayers on sapphire substrates, 17th European Molecular Beam Epitaxy Workshop, Tue IV: 39, Levi, Finland, March 2013

[16] T. Nakasu, Y. Kumagai, K. Nishimura and M. Kobayashi, MBE Growth of ZnTe epilayers on m-plane (10-10) sapphire substrates, 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, ThB-3-2, Nara, Japan, September 2012

[17] T. Nakasu, Y. Kumagai, K. Nishimura, A. Uruno and M. Kobayashi, Growth of ZnTe epilayers on severely lattice mismatched c-plane sapphire by MBE, 54th Electronic Materials Conference, L4, University Park, Pennsylvania, USA, June 2012

[18] W. Sun, T. Nakasu, K. Odaka, M. Kobayashi, T. Asahi, Defect Density Reduction in Core layer of ZnTe Electro-Optical Waveguide by Low Lattice Mismatched Interfaces, 44th Conference on the Physics and Chemistry of Surfaces and Interfaces, PCSI-WeM39, Santa Fe, New Mexico, USA, 2017

[19] W. Sun, F. Kazami, J. Wang, T. Nakasu, S. Hattori, T. Kizu, Y. Hashimoto, M. Kobayashi, T. Asahi, Two-step-index ZnMgTe/ZnTe Waveguide Structures with Improved Crystal Quality, 2015 MRS Fall Meeting, GG10.04, Boston, Massachusetts, USA, 2015

[20] W. Sun, F. Kazami, J. Wang, T. Nakasu, S. Hattori, T. Kizu, Y. Hashimoto, M. Kobayashi and T. Asahi, Electro-Optic Characteristics Improvement of ZnMgTe/ZnTe Waveguide Devices, 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials, PS-7-22, Sapporo, Japan, September 2015

[21] F. Kazami, W. Sun, K. Taguri, T. Nakasu, T. Aiba, S. Yamashita, S. Hattori, T. Kizu, M. Kobayashi, and T. Asahi, Influence of the lattice mismatch strain on the surface morphology of ZnMgTe/ZnTe electro-optical waveguide structure, 40th International Symposium on Compound Semiconductors, Mo4PP-O.6, Santa Barbara, California, USA, July 2015

[22] W. Sun, T. Nakasu, K. Taguri, T. Aiba, S. Yamashita, M. Kobayashi, H. Togo, and T. Asahi, Molecular Beam Epitaxy Growth of ZnTe/ZnMgTe Waveguide Structures and

Propagation Light Intensity Change by the Applied Field, The 30th North American Conference on Molecular Beam Epitaxy, P20, Banff, Canada, October 2013

[23] W. Sun, T. Nakasu, K. Taguri, T. Aiba, S. Yamashita, M. Kobayashi¹, H. Togo, and T. Asahi, Growth and Electro-Optical characterization of ZnMgTe/ZnTe waveguide by molecular beam epitaxy, 16th International Conference on II-VI Compound and Related Materials, Th-A3, Nagahama, Japan, September 2013

[24] A. Uruno, T. Nakasu, and M. Kobayashi, Growth of AgGaTe₂ Layers by a Closed Space Sublimation Method, 54th Annual Electronic Materials Conference, L9, University Park, Pennsylvania, USA, June 2012

[25] Y. Kumagai, T. Nakasu, K. Nishimura and M. Kobayashi, Fabrication of ZnMgTe/ZnTe/ZnMgTe Waveguide Structures, Asia-Pacific Microwave Photonics Conference 2012, PB-13, Kyoto, Japan, May 2012

国内会議

[1] 中須大蔵, 小林正和, 朝日聡明, サファイア基板上 ZnTe 薄膜の分子線エピタキシー成長, 第 5 回結晶工学未来塾研究ポスター発表会, 40, 小金井, 11 月 2016

[2] 中須大蔵, 孫惟哲, 小林正和, 朝日聡明, サファイア基板表面のナノファセット構造による ZnTe 薄膜の配向制御, 2016 年第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 13p-D61-4, 新潟, 9 月 2016

[3] 中須大蔵, 木津健, 服部翔太, 橋本勇輝, 孫惟哲, 風見落乃, 王兢, 小高圭佑, 玉川陽菜, 山本洋輔, 小林正和, 朝日聡明, サファイア基板の化学処理が ZnTe 薄膜のドメイン構造形成に与える効果, 2016 年第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 22a-H116-1, 東京, 3 月 2016

[4] 中須大蔵, 服部翔太, 木津健, 橋本勇輝, 孫惟哲, 風見落乃, 王兢, 山本洋輔, 玉川陽菜, 小高圭佑, 小林正和, 朝日聡明, ナノファセットを持つサファイア *m* 面基板上 ZnTe 薄膜の成長過程解析, 2016 年第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 22a-H116-2, 東京, 3 月 2016

[5] 玉川陽菜, 中須大蔵, 服部翔太, 木津健, 橋本勇輝, 小高圭佑, 山本洋輔, 孫惟哲, 風見落乃, 王兢, 小林正和, 朝日聡明, MBE 法により作製されたサファイア基板上 ZnTe 薄膜の結晶性評価, 平成 28 年電気学会全国大会, No2-091, 仙台, 3 月 2015

[6] 服部翔太, 中須大蔵, 橋本勇輝, 木津健, 孫惟哲, 風見落乃, 小林正和, 朝日聡明, SiO₂ マスクを用いたサファイア基板上 ZnTe の選択成長, 2015 年第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 13a-1A-1, 名古屋, 9 月 2015

[7] 橋本勇輝, 中須大蔵, 木津健, 服部翔太, 孫惟哲, 風見落乃, 小林正和, 朝日聡明, サファイア *m* 面基板の熱処理と ZnTe 薄膜の結晶性改善, 2015 年第 76 回

応用物理学会秋季学術講演会, 13p-PB1-1, 名古屋, 9 月 2015

[8] 橋本勇輝, 中須大蔵, 服部翔太, 山下聡太郎, 相場貴之, 木津健, 孫惟哲, 田栗光祐, 風見蒔乃, 小林正和, 朝日聡明, MBE 法による ZnTe の ELO, 平成 27 年電気学会全国大会, No2-103, 東京, 3 月 2015

[9] 相場貴之, 中須大蔵, 山下聡太郎, 服部翔太, 木津健, 孫惟哲, 田栗光祐, 風見蒔乃, 橋本勇輝, 小崎峻, 小林正和, 朝日聡明, 高温 ZnTe バッファ層導入による ZnTe 薄膜のドメイン構造の改善, 2015 年第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 13p-A17-1, 平塚, 3 月 2015

[10] 木津健, 中須大蔵, 山下聡太郎, 相場貴之, 服部翔太, 孫惟哲, 田栗光祐, 風見蒔乃, 小崎峻, 橋本勇輝, 小林正和, 朝日聡明, サファイア基板表面のステップ構造が ZnTe 薄膜成長にもたらす効果, 2015 年第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 13p-A17-2, 平塚, 3 月 2015

[11] 山下聡太郎, 中須大蔵, 木津健, 相場貴之, 服部翔太, 孫惟哲, 田栗光祐, 風見蒔乃, 橋本勇輝, 小崎峻, 小林正和, 朝日聡明, オフ角を持つサファイア a 面基板のステップ構造による ZnTe ドメイン構造の改善, 2015 年第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 13p-A17-3, 平塚, 3 月 2015

[12] 中須大蔵, 山下聡太郎, 相場貴之, 木津健, 服部翔太, 孫惟哲, 田栗光祐, 風見蒔乃, 小崎峻, 橋本勇輝, 小林正和, 朝日聡明, S 面サファイア基板上 ZnTe 薄膜の作製と成長方位関係の解析, 2015 年第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 13p-A17-4, 平塚, 3 月 2015

[13] 中須大蔵, 山下聡太郎, 相場貴之, 服部翔太, 孫惟哲, 田栗光祐, 風見蒔乃, 木津健, 小林正和, 朝日聡明, c, r, m 面サファイア基板/ZnTe 薄膜の成長方位関係の解析, 2014 年第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 17p-A12-3, 札幌, 9 月 2014

[14] 山下聡太郎, 中須大蔵, 相場貴之, 服部翔太, 孫惟哲, 田栗光祐, 風見蒔乃, 木津健, 小林正和, 朝日聡明, サファイア a 面基板のオフ角が ZnTe ドメイン構造へ与える影響の評価, 2014 年第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 17p-A12-4, 札幌, 9 月 2014

[15] 服部翔太, 中須大蔵, 山下聡太郎, 相場貴之, 孫惟哲, 田栗光祐, 風見蒔乃, 木津健, 小林正和, 朝日聡明, 武井勇樹, 宇高勝之, MBE 法を用いたサファイア基板上への ZnTe の横成長, 2014 年第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 17p-A12-5, 札幌, 9 月 2014

[16] 山下聡太郎, 中須大蔵, 相場貴之, 孫惟哲, 田栗光祐, 服部翔太, 風見蒔乃, 小林正和, 朝日聡明, 都甲浩芳, サファイア a 面基板上に作製した ZnTe 薄膜のドメイン構造の解析, 2014 年第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-D2-1, 相模原, 3 月 2014

[17] 相場貴之, 中須大蔵, 山下聡太郎, 孫惟哲, 田栗光祐, 服部翔太, 風見蒔乃,

小林正和, 都甲浩芳, 朝日聡明, 広域逆格子マップ測定による c 面サファイア基板上 ZnTe 薄膜の評価, 2014 年第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-D2-2, 相模原, 3 月 2014

[18] 中須大蔵, 山下聡太郎, 相場貴之, 孫惟哲, 田栗光祐, 服部翔太, 風見蒔乃, 小林正和, 都甲浩芳, 朝日聡明, サファイア n 面基板上 ZnTe 薄膜成長とドメイン構造の解析, 2014 年第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-D2-3, 相模原, 3 月 2014

[19] 中須大蔵, 孫惟哲, 山下聡太郎, 相場貴之, 田栗光祐, 小林正和, 都甲浩芳, 朝日聡明, 各種面方位のサファイア基板上 ZnTe 薄膜の成長と配向方位制御, 2013 年第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 16a-B4-3, 京田辺, 9 月 2013

[20] 中須大蔵, 小林正和, 都甲浩芳, 朝日聡明, サファイア m 面基板上 ZnTe 薄膜の成長とバッファ層による影響の評価, 2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 27p-G19-5, 厚木, 3 月 2013

[21] 中須大蔵, 小林正和, 朝日聡明, サファイア m 面(10-10)基板上 ZnTe 薄膜の作製と極点図による評価, 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 14p-H8-2, 松山, 9 月 2012

[22] 中須大蔵, 熊谷裕輝, 西村公宏, 小林正和, c 面サファイア基板上の ZnTe 薄膜の作製とドメインの構造の改善, 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 18a-F11-2, 東京, 3 月 2012

[23] 風見蒔乃, 孫惟哲, 王兢, 中須大蔵, 服部翔太, 木津健, 橋本勇輝, 玉川陽菜, 小高圭佑, 山本洋輔, 小林正和, 朝日聡明, フッ酸系エッチャントによる ZnTe のメサエッチングと ZnMgTe/ZnTe 光導波路のリッジ化, 2016 年第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 22a-H116-3, 東京, 3 月 2016

[24] 風見蒔乃, 孫惟哲, 王兢, 中須大蔵, 服部翔太, 木津健, 橋本勇輝, 小林正和, 朝日聡明, フッ酸系エッチャントを用いた ZnMgTe/ZnTe 光導波路のリッジ加工, 平成28年電気学会全国大会, No2-092, 仙台, 3月 2015

[25] 孫惟哲, 風見蒔乃, 王兢, 中須大蔵, 木津健, 服部翔太, 橋本勇輝, 小林正和, 朝日聡明, ZnMgTe/ZnTe waveguide with two-step-index cladding layers structure, 2015 年第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 13a-1A-2, 名古屋, 9 月 2015

[26] 風見蒔乃, 孫惟哲, 田栗光祐, 中須大蔵, 相場貴之, 山下聡太郎, 服部翔太, 木津健, 小崎峻, 橋本勇輝, 小林正和, 朝日聡明, 格子不整合が ZnMgTe/ZnTe 光導波路の表面形状に与える影響, 2015 年第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 13p-A17-5, 平塚, 3 月 2015

[27] 孫惟哲, 田栗光祐, 風見蒔乃, 中須大蔵, 山下聡太郎, 相場貴之, 木津健, 服部翔太, 小崎峻, 橋本勇輝, 小林正和, 朝日聡明, The electro-optic signal improvement by ZnMgTe/ZnTe waveguide structures, 2015 年第 62 回応用物理学会春

季学術講演会, 13p-A17-6, 平塚, 3 月 2015

[28] 田栗光祐, 孫惟哲, 中須大蔵, 相場貴之, 山下聡太郎, 小林正和, 朝日聡明, 都甲浩芳, ZnTe/ZnMgTe 導波路への電圧印加と透過光強度変化の検討, 2013 年第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 16a-B4-4, 京田辺, 9 月 2013

[29] 熊谷裕輝, 西村公宏, 中須大蔵, 小林正和, ZnMgTe/ZnTe 導波路の結晶構造が及ぼす光学特性および結晶性の評価, 2012 年春季 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 18a-F11-3, 東京, 3 月 2012