

Hot-wall 法で成膜した BiI₃ 薄膜の成膜速度及び基板温度依存性

有嶋駿士郎, 岩満一功^A, 市川聡夫^B, 赤井一郎^C

熊大院自然,^A 熊大理,^B 熊大院先端科学,^C 熊大パルス研

Evaporation-rate and substrate-temperature dependence of BiI₃ thin films grown by a hot-wall technique

S. Arishima, K. Iwamitsu^A, F. Ichikawa^B, and I. Akai^C

GSST, Kumamoto Univ., ^AFac. Sci., Kumamoto Univ.,

^BFac. Adv. Sci. Tech., Kumamoto Univ., ^CIPPS, Kumamoto Univ.

Abstract

We fabricated BiI₃ thin films on α -Al₂O₃ substrates at different evaporation rates and substrate temperatures by a hot-wall technique in order to optimize these thin-film deposition conditions. In addition, we studied the translational symmetry and stacking homogeneity of these BiI₃ thin films on the basis of spectral decomposition of the absorption spectra to interface (X^{Inter}) and inner (X^{Inner}) direct exciton transitions. These transition energies of X^{Inter} and X^{Inner} change systematically on the evaporation rates and substrate temperatures, and were analyzed by a tight-binding model. In this model, we assumed that the BiI₃ thin films are formed by deposition of flake-like crystals, which consist of several fundamental BiI₃ layers maintaining the translational symmetry along the stacking direction. Furthermore, we also considered different on-site energies for the direct excitons at the interface layers of flake-like crystals. From such analyses, we found that the best conditions for BiI₃ thin films on the α -Al₂O₃ substrate are ~ 0.8 Å/s for the evaporation rate and 75 °C for the substrate temperature.

1 はじめに

層状半導体 BiI₃[1] における積層欠陥励起子 (SFEs : Stacking fault excitons) は、典型的な二次元励起子である。BiI₃ 基本層は、ハニカム構造の Bi 層が六方最密構造の I 層間に挟まれた層構造を取り、結晶ではその基本層が van der Waals 結合によって z 軸に沿って積層する。このような層状半導体では、積層中に偶発的な積層欠陥が生じて積層の並進対称性が破れ [2]、間接励起子吸収端の低エネルギー側に鋭い吸収線が現れる [1, 3]。BiI₃ 結晶中の SFEs では、光学 Stark 効果 [4] や 2 次元的量子コヒーレント伝搬 [5] などの様々な光学非線形性が報告されている。しかし BiI₃ の光デバイス応用には、良質な薄膜結晶化法を確立する必要がある。

積層界面にダングリングボンドを持たない層状半導体では、van der Waals エピタキシー成長法 [6] が有効で、嶽山等 [7, 8] は、基板に PbI₂ と CdI₂ 単結晶を採用し、hot-wall 法を用いて BiI₃ 薄膜を成膜した。基板材料であるこれらの重金属ヨウ化物は、格子定数が BiI₃ と類似しているが、環境に対する潜在的な危険性を考慮すると使用は避けるべきである。そこで我々は、(0001) 面の α -Al₂O₃ が透明かつ van der Waals 界面を有することから、基板として採用した。本研究では、hot-wall 法を用いて、成膜速度と基板温度を変化させて BiI₃ 薄膜を成膜し、これらの成膜条件最適化の為に、試料の吸収スペクトルから結晶性の変化を調べた。

BiI₃ 単結晶の直接励起子は、その大きな結合エネルギー (約 180 meV) を反映して、強い吸収ピークを与え [1]、I-Bi-I 単位分子層 (6.9 Å) の厚さよりも小さな Bohr 半径 (約 6.1 Å) を有する [1]。その結果直接励起子遷移は、BiI₃ 結晶における積層及び面内の並進対称性の均一性と不均一性に強く影響される。一方この直接励起子状態は、BiI₃/CdI₂ 多層膜において 2 つの状態に分離することが報告されている [9]。本論文では、先行研究で提案された強結合モデル [9] に基づいて、薄膜の均一性と不均一性を評価するために直接励起子遷移のスペクトル分析を行った。

2 実験

図 1 に用いた hot-wall 炉の概略図を示す。hot-wall 炉は、wall 及び基板によって準密閉されるため、基板温度が高い場合、不安定な分子は基板から再蒸発し、安定した分子のみが残ると予想される。その結果、擬似熱平衡下での緩やかな積層が実現される。

表 1 は BiI₃ 薄膜の成膜条件である。成膜速度は、成膜中に膜厚計が基板で遮蔽されるため、成膜前後の平均蒸着速度とした。チャンバー内部は $\sim 10^{-8}$ Torr の真空に保った。成膜前の蒸着速度から試料の膜厚が約 500 Å となるように、成膜時間を $500 \text{ Å}/(\text{成膜前蒸着速度})$ とした。表 1(a) の #a1 \sim #a5 は、基板温度が 45 °C で成膜速度を 0.4 \sim 1.2 Å/s まで変化させた。表 1(b) の

表 1 : BiI₃ 薄膜の成膜条件: † 成膜速度 = (成膜前蒸着速度 + 成膜後蒸着速度) / 2, †† 成膜時間 = 500 Å / (成膜前蒸着速度). 試料#b1 は試料#a3 と同一の試料である。

Sample Index	(a) 成膜速度依存性					(b) 基板温度依存性						
	#a1	#a2	#a3	#a4	#a5	#b1	#b2	#b3	#b4	#b5	#b6	#b7
成膜速度 † (Å/s)	0.42	0.63	0.80	1.0	1.2	0.80	0.83	0.82	0.84	0.83	0.83	0.83
基板温度 (°C)	45	45	45	45	45	45	50	55	60	65	70	75
Wall 温度 (°C)	119	123	126	127	127	126	126	123	125	126	127	127
Source 温度 (°C)	118	122	123	126	128	123	125	122	124	125	122	122
真空度 (×10 ⁻⁸ Torr)	3.1	4.9	2.1	4.7	3.0	2.1	3.1	4.6	2.6	3.5	3.2	2.6
成膜時間 †† (s)	1240	826	624	475	426	624	626	614	626	609	616	618
推定膜厚 (Å)	520	520	500	490	500	500	520	500	520	510	510	510

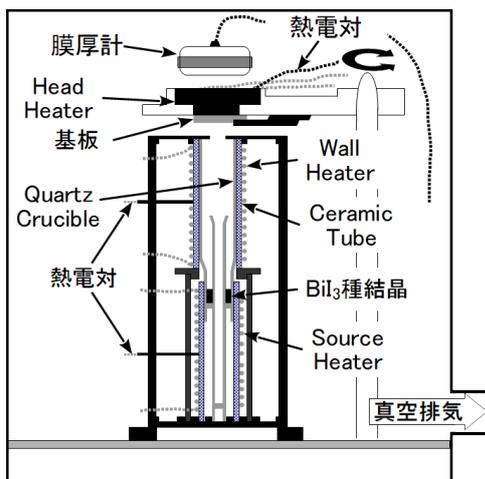


図 1: hot-wall 炉の概略図

#b1 ~ #b7 は、成膜速度が約 0.8 Å/s で基板温度を 45 ~ 75 °C に変化させた。#b1 は#a3 と同一試料である。

3 結果

3.1 吸収スペクトル

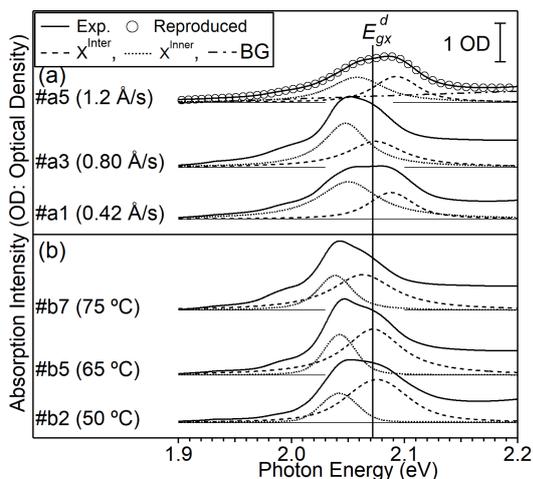


図 2 : 吸収スペクトル: (a) 試料#a1, #a3, #a5, (b) 試料#b2, #b5, #b7. 3.2 節にスペクトル分解について記述する。

図 2 に 4 K での吸収スペクトルを示す。図 2 中の垂直実線は、4 K での単結晶における直接励起子遷移エネルギー

ギー $E_{gx}^d (= 2.072 \text{ eV} [10, 11])$ を示す。図 2 より、BiI₃ 薄膜試料の吸収スペクトルで、支配的なピークは直接励起子によるものと考えられる。

3.2 スペクトル分解

渡辺等は hot-wall 法を用いて作成した BiI₃/CdI₂ 多層膜試料において、BiI₃ の直接励起子 E_{gx}^d の分裂を研究し [9]、多層膜試料では積層方向の並進対称性の破れによって、直接励起子状態が内部 X^{Inner} 励起子と界面 X^{Inter} 励起子に分裂すると報告した。界面励起子は、BiI₃ 単結晶で観測される表面励起子に対応し、一方内部励起子は、直接励起子の量子閉じ込め状態で、BiI₃ は間接型バンド構造を持つため E_{gx}^d よりも低いエネルギーに現れる。

我々は、薄膜試料の結晶性を調べるため、最小二乗法を用いて主ピークを X^{Inner} と X^{Inter} 励起子遷移にスペクトル分解した。それらの励起子遷移にはフォークト形状を用い、バックグラウンド (BG) 成分は線形関数で近似した。図 2 の破線と点線は、それぞれ X^{Inner} と X^{Inter} 励起子を示す。図 2(a) の#a5 に示した一点鎖線は BG 成分を、白丸は再現スペクトルを表し、測定されたスペクトルと十分に一致する。全試料の吸収スペクトルを分解し、 X^{Inner} と X^{Inter} 励起子の遷移エネルギー E^{Inner} と E^{Inter} の系統的な変化を調べた。

図 3(a), (c) に、成膜速度と基板温度に対する依存性をそれぞれ示す。これらの図において、● 及び ○ はそれぞれ E^{Inner} 及び E^{Inter} を表す。図 3(a) から読み取れる重要点は、 E^{Inner} と E^{Inter} が互いに並行して変化することである。図 3(a) の垂直両矢印は、試料#a1 ~ #a5 のエネルギー差 $\Delta E (\equiv E^{\text{Inter}} - E^{\text{Inner}})$ の平均値 $\Delta E^{\#a} = 33 \pm 1 \text{ meV}$ である。次の重要点は、図 3(a) に記号 ⊗ でプロットされた E^{Inner} と E^{Inter} の平均値 $\hat{E} (\equiv (E^{\text{Inner}} + E^{\text{Inter}})/2)$ の変化である。図 3(a) の破線は、成膜速度の \hat{E} の変化を 2 次多項式で解析した結果を示す。この破線上において、 \hat{E} は約 0.8 Å/s の成膜速度で最小化される。

一方、図 3(c) に示した基板温度依存性では、成膜速度依存性とは異なり、基板温度の上昇とともに遷移エネルギーが単調減少する傾向にある。試料#b1 ~ #b7 では、

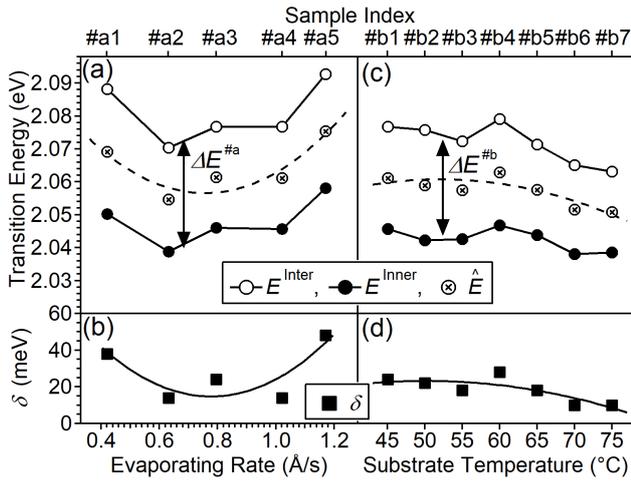


図 3 : (a), (c) に励起子遷移エネルギー E^{Inter} (○), E^{Inner} (●), \hat{E} (⊗) を、(b), (d) site shift エネルギー δ を示す。(a), (b) に成膜速度依存性を、(c), (d) に基板温度依存性を示す。

ΔE の平均値は $\Delta E^{#b} = 29 \pm 1$ meV (図 3(c) 垂直両矢印) であり、 $\Delta E^{#a}$ よりわずかに小さい。図 3(c) に、遷移エネルギーの平均値 \hat{E} を記号 ⊗ でプロットし、破線はその fitting 結果を示す。基板温度を wall 温度に近づけることにより、不安定な結合分子の再蒸発が顕著になり、より安定した結合分子のみが基板に残存すると考えられことから、試料 #b7 の結晶性はより改善した結果 \hat{E} が減少していると考えられる。尚図 3(a) より、45 °C の基板温度に対して \hat{E} が最小化される成膜速度 0.8 Å/s が最適な条件と考えられたため、基板温度依存性の研究では成膜速度として 0.8 Å/s を選択した。

4 議論

4.1 強結合モデル

BiI_3 薄膜は、基本層が並進対称性を保って n 層積層したフレーク状結晶が堆積したものと考え、先行研究 [9] に基づいて、そのフレーク状結晶中の励起子状態が、(1) 式の有効ハミルトニアン \mathcal{H}_n で記述できると考える。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_n = & (\varepsilon + \delta) a_1^\dagger a_1 + T a_2^\dagger a_1 \\ & + \sum_{i=2}^{n-1} \left[\varepsilon a_i^\dagger a_i + T (a_{i-1}^\dagger a_i + a_{i+1}^\dagger a_i) \right] \\ & + T a_{n-1}^\dagger a_n + (\varepsilon + \delta) a_n^\dagger a_n, \end{aligned} \quad (1)$$

ここで a_i^\dagger と a_i は、 i 層目の基本層における直接励起子の生成・消滅演算子である。 T は直接励起子の隣接する基本層間のトランスファーエネルギーで、 ε は各基本層における直接励起子のオン・サイトエネルギーである。フレーク状結晶の上下端の基本層 ($i = 1$ or n) では、オン・サイトエネルギーが、内部基本層 ($i = 2 \sim (n-1)$) と異なり、その差をサイトシフトエネルギー δ とする。 ε と T は、 BiI_3 励起子のバンド構造に基づいて決定できる。 BiI_3 のような間接型半導体では、励起子バンド $\varepsilon(K)$ は、 T と ε を用いて、励起子波数 K の関数として $\varepsilon(K) = \varepsilon + 2T \cos(Ka)$ [13] と表すことができる。ここ

で a は格子定数である。 $K=0$ とバンド端 ($K=\pi/a$) で の励起子状態は、それぞれ直接励起子 E_{gx}^d と間接励起子 E_{gx}^i の遷移エネルギーに対応しており、4 K での BiI_3 結晶における両方の励起子遷移エネルギー [10, 11] から、 T 及び ε は以下の様に決まる。

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{1}{2} (E_{gx}^d + E_{gx}^i) = 2.040 \text{ eV}, \\ T &= \frac{1}{4} (E_{gx}^d - E_{gx}^i) = 0.016 \text{ eV}. \end{aligned}$$

\mathcal{H}_n の対角化により、 n および δ の関数として、内部 X^{Inner} 及び界面 X^{Inter} 励起子に対する遷移エネルギー $\varepsilon^{Inner}(n; \delta)$ 及び $\varepsilon^{Inter}(n; \delta)$ を得ることができる。

4.2 サイトシフトエネルギー δ

ε^{Inner} と ε^{Inter} のサイトシフトエネルギー δ 依存性を、それぞれ、図 4(a) の ◀, ▶ と ◁, ▷ で示した。黒色及び灰色はそれぞれ $n = 4$ 及び 5 を示す。⊗ と ⊕ は、それぞれ $n = 4$ と 5 の平均値 $\hat{\varepsilon}$ ($\equiv [\varepsilon^{Inter} + \varepsilon^{Inner}]/2$) を示す。図 4(a) から分かる様に、 $\hat{\varepsilon}$ は δ の増加とともに単調増加する。図 4(a) において、左の縦軸上の矢印は、それぞれ図 3(a), (c) の破線の最小値 $\hat{E}_{min}^{#a}$ と $\hat{E}_{min}^{#b}$ である。 \hat{E} は試料の結晶性が向上するにつれてより低いエネルギーにシフトすることから、これらの $\hat{E}_{min}^{#a}$ と $\hat{E}_{min}^{#b}$ の値から、試料群 #a1 ~ #a5 と #b1 ~ #b7 の最適条件下で δ 値を決定することが可能で、図 4(a) の水平両矢印によって示されている様に、 $n = 4$ の場合を考えると $\hat{E}_{min}^{#a}$ と $\hat{E}_{min}^{#b}$ との差は、 δ の 4.1 ~ 17 meV の変化に対応する。

このサイトシフトエネルギー δ の変化は $\Delta\varepsilon$ の δ 依存性の観点から解釈できる。図 4(b) の黒色の ⊠ と灰色の ⊡ は、それぞれ $n = 4$ と 5 における $\Delta\varepsilon$ である。一方、スペクトル分解から得られた $\Delta E^{#a}$ と $\Delta E^{#b}$ は、図 4(b) の右の縦軸上に矢印で示されており、 $\Delta E^{#a}$ は δ の範囲 (4.1 ~ 17 meV) で $\Delta\varepsilon(n=4)$ の場合と一致する。同じ δ の範囲で $\Delta E^{#b}$ は $\Delta\varepsilon(n=4)$ よりも小さいが、図 4(b) に示す灰色領域はこの値を含み、 $\Delta\varepsilon$ の $n = 4 \sim 5$ の範囲を示す。

サイトシフトエネルギー δ は、薄膜中のフレーク状結晶の堆積密度や均一性に依じて変化し、結晶性の改善によってゼロに漸近すると考えられる。図 3(b), (d) の ■ は、 δ の成膜条件による変化である。実線は最小二乗法による 2 次多項式による解析結果である。図 3(b) から分かる様に、サイトシフトエネルギー δ は約 0.8 Å/s の成膜速度で最小化する。一方図 3(d) では、 δ は基板温度の上昇とともに単調に減少し、基板温度が wall 温度 (119 ~ 127 °C) に近づくとともにゼロへ漸近していることが期待される。

最後に、成膜速度 0.8 Å/s 及び基板温度 75 °C は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上の BiI_3 薄膜形成にとって最良の条件であると結論づけることが出来る。しかし、積層の並進対称性は基本層で 4 ~ 5 層のみ保持されており、試料はフレーク状結晶の堆積によって形成される。従って、hot-wall

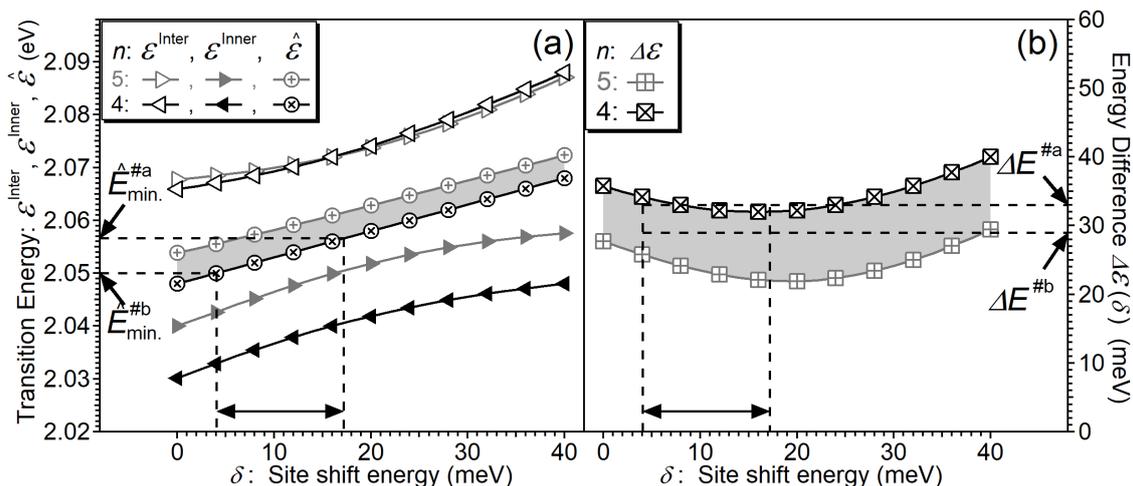


図 4: (a) δ の関数としての遷移エネルギー ϵ^{Inner} , ϵ^{Inter} 及びそれらの平均値 $\hat{\epsilon}$ を示す。(b) δ の関数としてのエネルギー差 $\Delta\epsilon$ を示す。図 (a), (b) において、黒色と灰色は、それぞれ BiI_3 層数が $n = 4$ 及び 5 の場合を示す。

法による BiI_3 の積層欠陥形成を制御するためには、薄膜の結晶性をさらに改善することが重要である。

5 まとめ

Hot-wall 法を用いて、 BiI_3 薄膜を $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上に成膜した。成膜条件を最適化するために、成膜速度 (#a1 ~ #a5) を $0.42 \sim 1.2 \text{ \AA/s}$ の範囲で、一方、基板温度 (#b1 ~ #b7) は $45 \sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で変化させて、推定膜厚が約 500 \AA となる薄膜を成膜した。 BiI_3 薄膜試料では、母体結晶の直接励起子遷移近傍に、内部 X^{Inner} 励起子と界面 X^{Inter} 励起子によるピーク構造が観測され、それらをスペクトル分解して、それぞれの遷移エネルギー E^{Inner} , E^{Inter} と、それら遷移エネルギーの平均値 \hat{E} 、それらのエネルギー差 ΔE を解析した。

我々は、成膜された薄膜試料が、 n 層の基本層内で並進対称性が保たれたフレーク状結晶の堆積膜と考え、そのフレーク状結晶内の励起子状態を、励起子のオンサイトエネルギーとトランスファーエネルギーを用いた強結合モデルでモデル化し、 \hat{E} 及び ΔE の成膜条件依存性について議論した。基板温度 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ で成膜した試料群 (#a1 ~ #a5) の $\Delta E^{\text{#a}}$ は、 $n = 4$ の基本層数のフレーク状結晶のモデルで理解することが出来る一方、より高い基板温度で成膜した試料群 (#b1 ~ #b7) では、基本層数が $n = 4 \sim 5$ であることが分かった。

薄膜結晶中のフレーク状結晶の堆積密度や均一性は、遷移エネルギーの平均値 \hat{E} の変化として現れ、それは、我々の強結合モデルで導入したサイトシフトエネルギー δ の変化で説明できる。このサイトシフトエネルギーは、外部の境界層において直接励起子のオンサイトエネルギーが異なることを表すものであり、堆積密度と均一性が向上につれてゼロに漸近することが期待できる。この δ は、成長速度を変化させた試料群 (#a1 ~ #a5) で、成長速度が約 0.8 \AA/s の時に最小化し、基板温度を変化させた試料群 (#b1 ~ #b7) では、基板温度の上昇とともに単調に減少した。この結果から、今回我々が hot-wall 法で $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上に成膜した試料では、成

膜速度 0.8 \AA/s と基板温度 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ が最適な成膜条件であると結論付けることが出来る。

謝辞

本研究の一部は、JPSJ 科研費、JP16H04002 と、JST、CREST、JPMJCR1861 の支援を受けたものである。

参考文献

- [1] Y. Kaifu, *J. Lumin.* **42**, 61 (1988).
- [2] Y. Kaifu, T. Komatsu, T. Aikami, *Nuovo Cimento* **38 B**, 449 (1977).
- [3] T. Komatsu, Y. Kaifu, S. Takeyama, N. Miura, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2259 (1987).
- [4] I. Akai, T. Karasawa, T. Komatsu, Y. Kaifu, *Phys. Rev. B* **43**, 4484 (1991).
- [5] T. Karasawa, T. Kawai, H. Mino, I. Akai, T. Komatsu, *J. Lumin.* **72-74**, 876 (1997).
- [6] A. Koma, K. Sunouchi, T. Miyajima, *Microelectronic Eng.*, **2**, 129 (1984).
- [7] S. Takeyama, K. Watanabe, T. Komatsu, *Jap. J. Appl. Phys.*, **29**, 710 (1990).
- [8] S. Takeyama, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **68**, 2735 (1990).
- [9] K. Watanabe, N. Miura, T. Komatsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 4213 (1994).
- [10] T. Komatsu, Y. Kaifu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **40**, 1062 (1976).
- [11] T. Karasawa, T. Komatsu, Y. Kaifu, *Solid State Commun.* **44**, 323 (1982).
- [12] I. Akai, T. Karasawa, Y. Kaifu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 718 (1989).
- [13] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed., John Wiley & Sons, Inc. (1996).
- [14] R. W. G. Wyckoff: *Crystal Structure* (Interscience, New York, 1963) 2nd ed. **1**, 266.