

半導体量子ドット配列構造による新規光機能の実現

神戸大学 大学院工学研究科 電気電子工学専攻 喜多 隆

大阪大学 微細構造解析プラットフォーム 超高压電子顕微鏡センター 保田 英洋



上左：神戸大学 大学院工学研究科 電気電子工学専攻 喜多 隆
 上右：大阪大学 微細構造解析プラットフォーム 超高压電子顕微鏡センター 保田 英洋



はじめに


理想的な量子ドットはゼロ次元の量子構造であり、量子ドットを作るには 3 方向の結晶成長を制御しなければならない。原子層レベルで原子を供給することによって量子効果に基づいた人工的な新しい結晶をつくることができる [1]。半導体においては、電子状態を量子化することで状態密度が劇的に変化する。狭い空間に閉じ込められた電子と正孔、あるいは励起子がつくるこれまでに無い全く新しいタイプの物性は、新規な原理で動作するデバイスを実現する。

ボトムアップ成長で量子ドットを作製するための仕掛けが歪エネルギーである [2][3]。基板と格子不整合が大きい材料を分子線エピタキシー法 (MBE) によりエピタキシャル成長すると、成長とともにエピタキシャル膜内部に蓄積される歪エネルギーを解放するために島状成長する。こうして作製される量子ドットをデバイスに利用するためには、デバイス動作が要求する性能に合うように物性を微調整することが不可欠である。そのためには、量子ドットの自然形成プロセスを実時間で観察し、その結果を結晶成長にフィードバックすることで可能となる。

InAs の量子ドットは、近赤外領域の光デバイスの有力な候補であり、1.3, 1.55 μm 光通信波長帯のデバイス

を GaAs や InP 基板上に成長できるように注目されている [4]。ここでは、GaAs 基板上の InAs 量子ドットの積層成長技術と基礎物性 [5][6][7][8]、積層量子ドットの偏波制御特性 [9][10][11][12][13]、および最近のデバイスへの応用 [14][15][16] について述べる。

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業を利用して、大阪大学超高压電子顕微鏡センターの協力で、量子ドットの断面配列構造の透過電子顕微鏡観察を行い、積層形態と物性との関連性について考察した。



量子ドットの自己形成

格子定数の差が大きな系でヘテロエピタキシャル成長を行うと、成長とともに歪エネルギーが蓄積して系全体の自由エネルギーを上昇させる。非常に大きな格子不整合がある場合、基板面上に 2 次元成長後直ちに転位が導入され、自由エネルギーはそれ以上増加しなくなる、いわゆる、メタモルフィック成長する [17]。一方、格子不整合が小さい場合は、十分な膜厚の 2 次元結晶成長が可能になる。この中間の歪状態にある系を選択すると、ある程度の膜厚までは 2 次元結晶成長をするが、その膜厚に達すると歪エネルギーが十分に蓄積し、表面エネルギーが増える 3 次元の島状成長に転じ、転位の導入

なく、基板と整合しながら結晶成長する。非常に定性的な説明ではあるが、これが量子ドットがエピタキシャル成長するメカニズムである。



量子ドット自己形成過程のその場観察

RHEEDは結晶成長をその場観察する有効な手法である。図1に代表的な量子ドット成長中のRHEEDパターンを示している。量子ドットが成長すると、透過回折斑点の近

傍に量子ドットの形態を反映したシェブロン・パターンが現れる。図2は、シェブロン・パターンの開き角(図中の θ)のInAs被覆率にもなう変化を示している。成長後、約1.5ML程度の被覆率で2次元成長から3次元成長に遷移する。成長を続けるとともに、シェブロン・パターンの開き角が徐々に大きくなる。被覆率約2.1ML以上で角度が一定となり、約2.5MLを越えると、再びシェブロン・パターンの開き角は小さくなり、加えて、表面が平坦になることを示すロッド・パターンが中心に現れる。

量子ドット形成初期のシェブロン・パターンの開き角

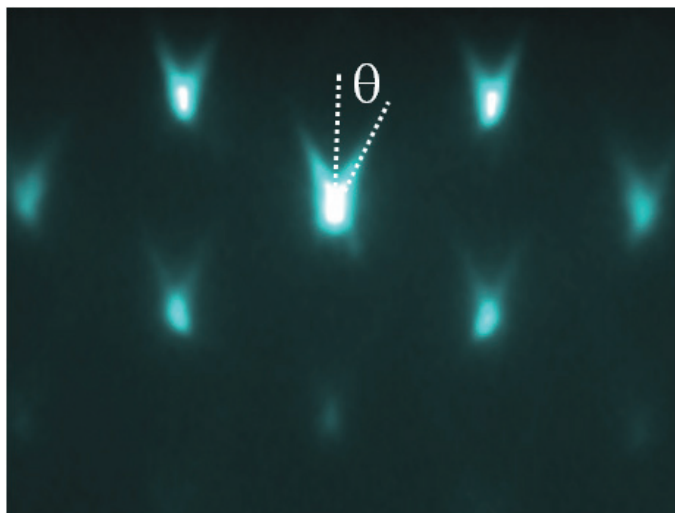


図1 GaAs 基板上に結晶成長中のInAs量子ドットのRHEEDパターン

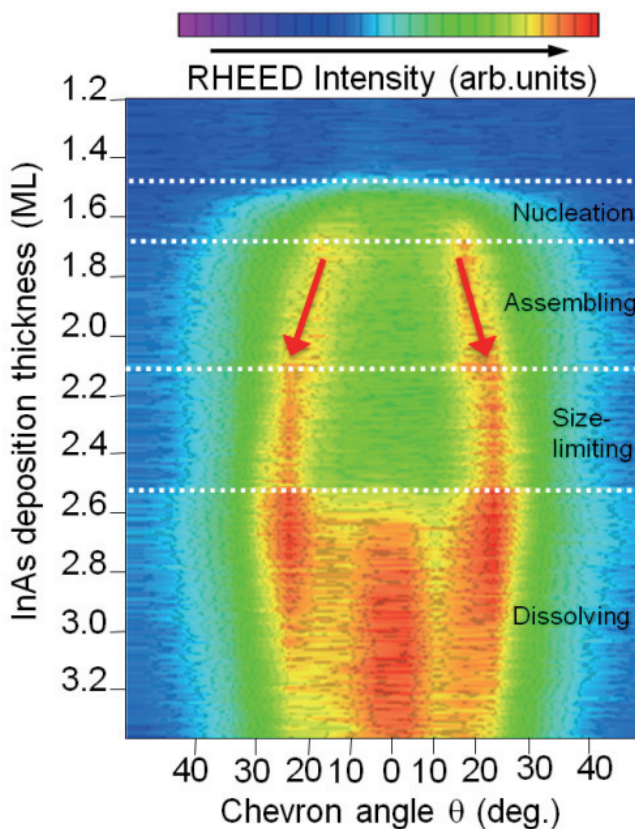


図2 シェブロン・パターンにおける開き角 θ のInAs被覆率にもなう変化

の増加は、初期に成長速度の速い高指数面が成長速度の遅い低指数面に変化していく様子を示している。開き角が一定になる領域では、遅れて成長を開始した量子ドットが、先に成長した低指数面で囲まれた量子ドットの成長に追いつき、量子ドットのサイズが一定になる様子を示している。ロッド・パターンが中心に現れる領域では、量子ドットに転位が導入され、表面が再び平坦化することを示している。

図3に図示するように、量子ドットの成長領域は、(1) 島状成長の核ができる nucleation step, (2) In 原子が積極的に成長核に集合するとともに合体してゆく assembling step, (3) 量子ドットサイズが均一化する size-limiting step, (4) 最後に過剰な歪エネルギーが転位の導入で解放され、量子ドットが消失して再び2次元成長に戻る dissolving step の4つの領域に分類できる [18].

GaAs キャップで埋め込んだままの状態の InAs 量子ドットの3次元構造を、電子線トモグラフィ法を駆使して、

世界で初めて観察することに成功した [19][20]。図4は埋め込まれた量子ドットの3次元トモグラフィー走査透過電子顕微鏡像である。白く見える部分がIn濃度の高い領域で、基板表面のInAsぬれ層上にInAs量子ドットが形成されている(図中の黄色線の観測した立方体エリアを示す)。量子ドットとGaAsキャップ層界面の散漫なコントラストは、Inのキャップ層中への拡散に起因する。図4下は断面像および投影像を、埋め込まれていないInAs量子ドットにおいて報告されているファセット構造と比較した結果である。量子ドット頂上付近の高指数面と周辺部の低指数面は、観察像を良く再現している。また、量子ドット頂上部分はキャップ層中へのIn原子の拡散によって濃度が低下していることもわかる。

以上から、量子ドットが自己形成する過程でファセット形成がサイズ均一化に重要な役割を果たすことがわかった。このファセット構造は形状異方性の原因であり、光学応答に敏感に影響する。

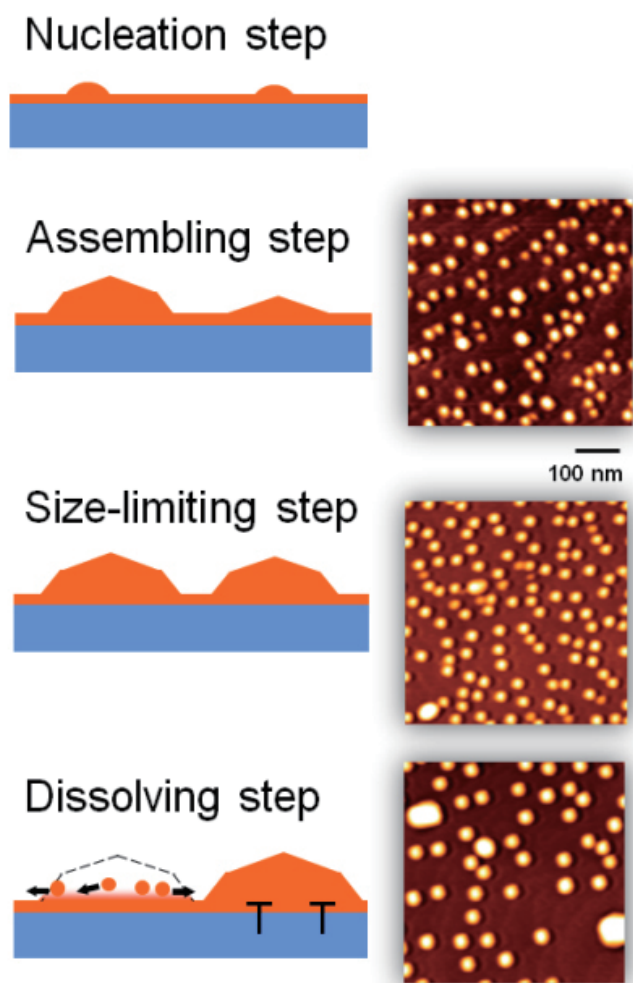


図3 量子ドット成長における4ステップ

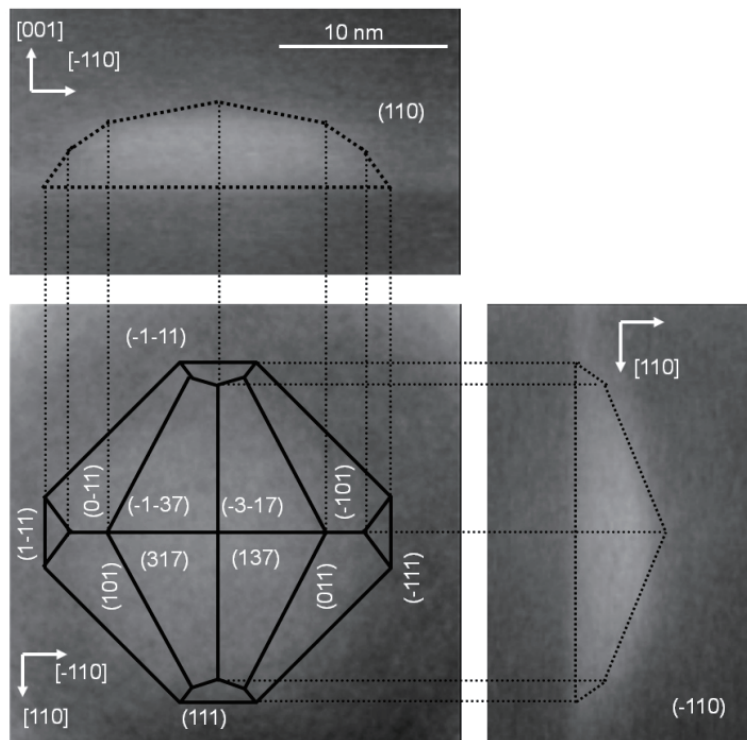
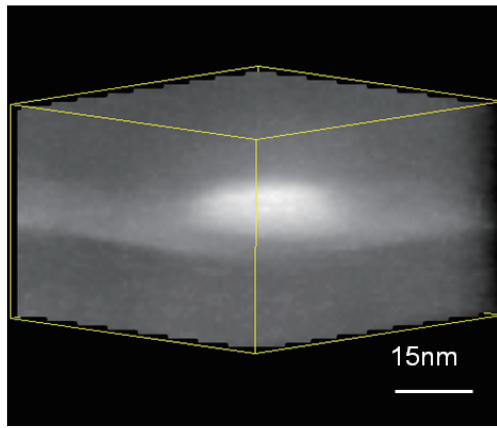


図4 GaAs キャップ層に埋め込まれたInAs量子ドットの3次元トモグラフィー像，および，断面像および投影像



量子ドットの積層成長と光学特性の制御

InAs/GaAs系量子ドットの光通信デバイスへの応用が期待されていることについてはすでに述べたが，特に光中継デバイスでは信号を受け取り，増幅，タイミング調整，パルス整形をするだけでなく，必要に応じて高速なスイッチや波長変換などを施して出力することが求められる [2][3][21][22]．このためにはデバイス特性の入力偏波に対する依存性をなくさなければならない．通常の導波型デバイスでは量子ドットは扁平であるため量子井戸と同じようにTEモードにのみ強く応答する．しかしこれでは光ファイバーを伝搬して偏光がランダムになっている信号に対して等しく応答できない．この課題を解決するには量子ドット

トの高さを変える必要がある．量子ドットの高さは積層成長によって調整することができる．このような偏波無依存化のアプローチは量子井戸では不可能であり，量子ドットを利用することで初めて解決できるユニークな点である．さらに，量子ドットサイズの不均一分布によってクロストークの無い広帯域な光応答を実現できる．

量子ドットを積層して成長する際，量子ドット層間のスペーサー層が十分薄いとき，量子ドットは下層のドットの直上に形成される．InAs量子ドットを薄いGaAsスペーサー層でキャップすると，下層のドットの頂上付近のGaAs格子定数が広がっているため，歪エネルギーを小さくするように下層の量子ドットの頂上付近にInAsが凝集しやすくなるためである．この積層成長を繰り返すと，量子ドットが成長方向に配列して積層し，積層数によって

有効なドットの高さを自在に制御できる。20層積層した量子ドットの透過電子顕微鏡 (TEM) 像を図5に示している。この積層量子ドットのGaAs スペース層の厚さは4nmである。積層した量子ドット層のwetting layerのコントラストが明瞭に見えており、積層によって柱状に背の高い量子ドットが作製できていることがわかる。

量子ドットの高さは積層数で自在に変化させることができ、積層量子ドットの偏波特性は、積層数に依存して劇的に変化する。図6にウエファ試料の端面と表面からの発光の偏波特性を示した。室温においてフォトルミネッセンス (PL) を測定すると、積層数の増加にともなって発光ピークエネルギーはわずかにシフトする。この挙動は、InGa合金化によるブルーシフトと量子ドット体積の増加によるレッドシフトが重畳していることで解釈される。すなわち、積層初期のブルーシフトは合金化の影響を反映しており、さらに積層を続けると量子ドット体積増加に伴うレッドシフトが支配的になる。また、積層にともなって [001] 偏光成分 (TM 偏光成分) が増加する

ことがわかる。これは積層方向に電子状態が結合している直接的な証拠である。一方、図6(b)に示すように、(001)面内の直線偏光異方性が積層数の増加にともなって顕著になってくる。特に、単層の量子ドットが面内の異方性を全く示さないのに対して、多層積層化による異方性の出現は劇的である。

このような量子ドットの積層化によるTM偏波成分の出現のメカニズムを物理的に明らかにするために、単純化した直方体の量子ドットモデルを用いて理論計算を実施した。4バンドのLuttinger-Kohnハミルトニアンに基づいた多バンド有効質量近似を利用した。図7はその代表的な結果である。量子ドットが積層方向に電子的に結合することによって、偏光特性が顕著に変化することがわかる。[001]偏光遷移強度は顕著に増大し、(001)面内の偏光異方性が顕在化する。この面内の偏光異方性の起源は図4で明らかにした量子ドットの形状異方性とピエゾ効果である。本理論計算より、偏波が変化するその中心的な機構は価電子バンドにおける重い正孔と軽い正孔

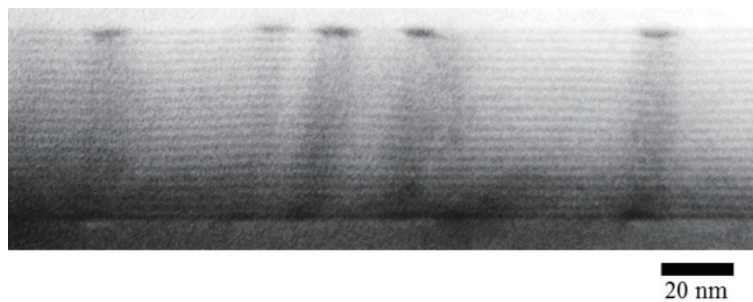


図5 GaAs スペース層中に20層積層したInAs量子ドットのTEM像

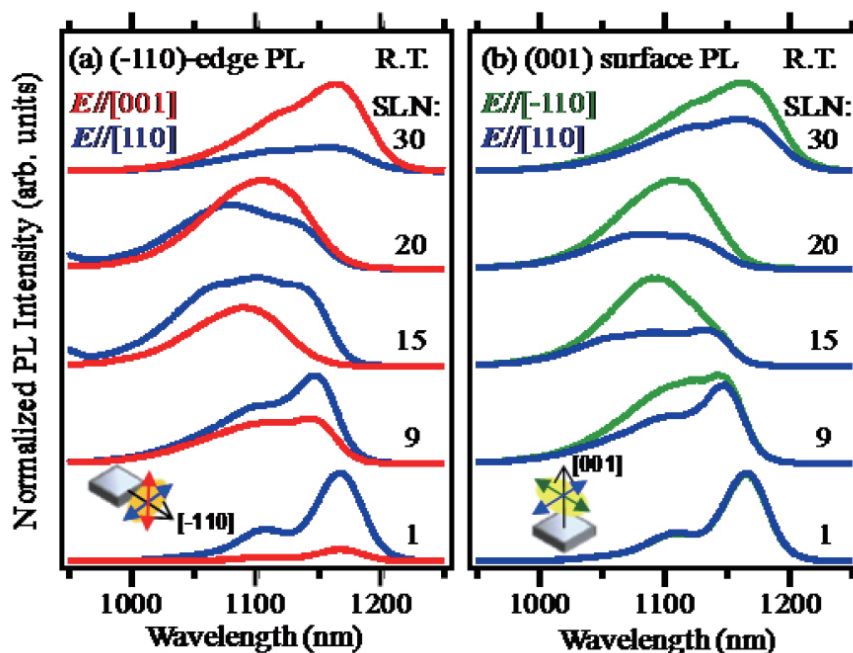


図6 ウエファ試料の端面と表面からの発光の偏波特性

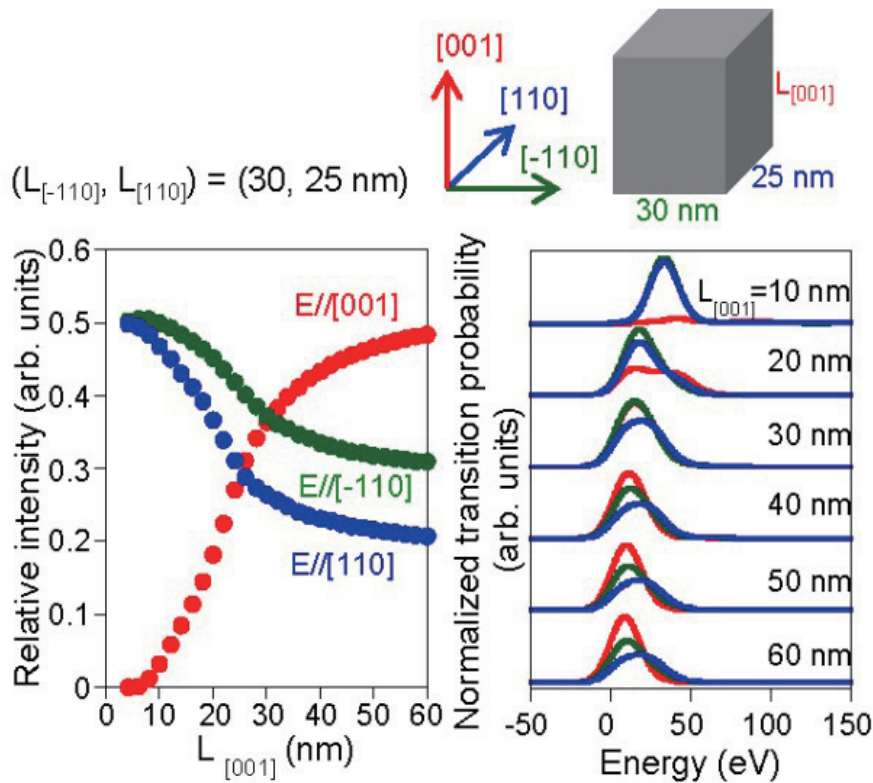


図7 量子ドットの高さによる3つの分極成分の理論偏光遷移確率

が混合することによる遷移選択則の変化であることが明らかになった [10][11].

近接積層した量子ドットでは、上下の量子ドットの電子状態が結合することが分かった。電子状態が結合した背の高い量子ドットでは波動関数は非局在化する。波動関数の非局在化は電子と正孔の再結合確率を下げるために発光寿命が長くなると予想される。図8(a)に3.1Kで測定した発光寿命の積層数依存性を示す。発光寿命は積層にもなって徐々に長くなり、やがて15層を超えたあたりで飽和する傾向を示した。積層数による発光寿命の変化は積層量子ドットの高さに律速されており、励起子ボーア直径を超える高さになると励起子は量子ドットの積層方向に並進運動することが可能になる。ここで注意すべきは積層量子ドットでは価電子帯がミキシングして正孔の有効質量が小さくなっているため、正孔も電子と同様に非局在化して励起子は併進運動していると考えられることができる。この積層量子ドット中の励起子の並進運動は積層方向の1次元方向にのみ許されており、そのことは発光寿命の温度依存性を調べることで証明できる。量子細線のような1次元並進運動を示す系では、輻射再結合寿命の温度依存性は温度の平方根に比例する。図8(b)のように温度を上昇させたときの発光寿命は、30K以上で温度の平方根に比例する特性を示した。このことは、励起子ボーア直径以上の高さを有する積層量子ドットは1次元量子細線のように1次元方向にエネルギーは分散し、ミニバンドを形成していることを示している [12].

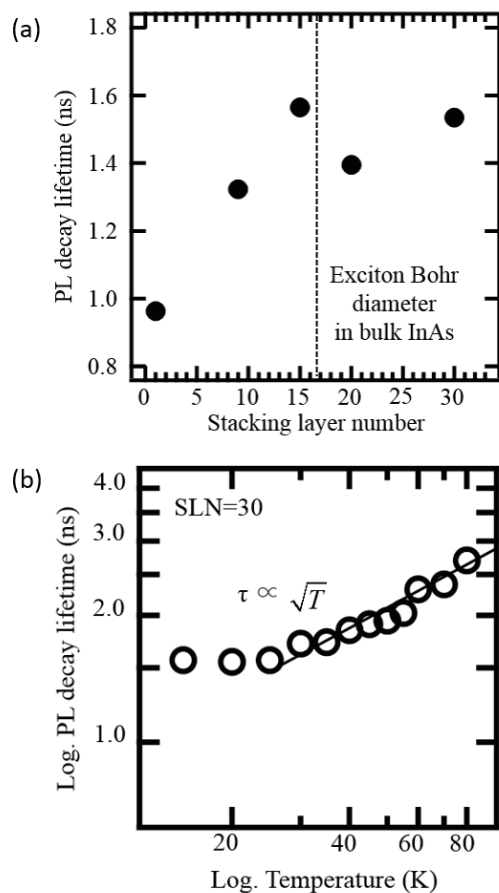


図8 3.1Kで測定した発光寿命の積層数依存性 (a) および輻射再結合寿命の温度依存性 (b)

この発光寿命の温度依存性には 30K 付近に変化を示す閾値温度が存在する。30K 以下の温度では発光寿命の変化はほぼ同じであり、顕著な変化は観測されない。このような温度に依存しない発光寿命は孤立した量子ドットの特徴である。有限の温度で励起子の並進運動が起こることは、温度上昇が量子ドット同士の電子的結合を引き起こしていることを意味している。低温では不均一に分布するそれぞれの量子ドットの電子状態のわずかなずれが電子的結合を阻んでいるが、温度が上昇して量子ドットの励起子準位のエネルギー均一幅が増加すると、上下に隣り合った量子ドット同士が結合し、励起子の並進運動にいたる。

以上のような偏波を制御した量子ドットを利用して、AlGaAs/GaAs/AlGaAs 導波路構造を有する光アンプ構造を作製し、光利得偏波特性を詳しく調べている。光アンプの偏波利得差は実用レベルでは ± 1 dB 以内に調整する必要があり、利得の偏波依存性は注入電流に依存するが、最適な注入電流の条件下では 50nm 以上にわたる偏波無依存領域を達成することに成功した [16]。また、最近、 $1.55 \mu\text{m}$ 帯で動作する InAs/InP 積層量子ドット光アンプデバイスを試作し、40Gbit/s で明瞭なアイパターンを観測することに世界で初めて成功するとともに、光出力 15.9dBm を達成した [15]。



量子ドットの積層方向の制御と光学遷移選択則の変化

レーザや光アンプのように光導波路構造に量子ドットを閉じ込めて利用する場合には、前述のような制御が不可欠である。一方、光センサーや太陽電池などのように面方向からやってくる光を有効に吸収して応答しなければ

ならない場合には、積層化による価電子帯のミキシングは逆に不利に働く。このことを理解するために、図 9 に先ほど同様の手法で計算した結果を示す。積層した背の高い量子ドットの [001] 方向からの傾き角度を θ として偏光遷移確率を計算した。容易にイメージできるように、積層量子ドットの傾きを大きくしていくと、[001] に平行な偏光成分は徐々に減少し、(001) 面内の偏光成分の光応答が増加する。このような光応答の増加は、広い (001) ウエファ面に光が入射する光センサーや太陽電池では大変有効である。

最近 In フラックスの照射方向がこの積層方向を決める重要な因子であることを発見した [13]。量子ドットの MBE 成長時の In フラックスの方向を図 10 (a) のように斜め 10 度に固定して結晶成長すると、積層した量子ドットは図 10 (b) のようにフラックスの入射方向と同じ 10 度傾いた方向に積層する。このときの PL 偏光光応答特性を図 11 に示す。ここで使用した積層量子ドットは図 10 に示した 9 層積層の量子ドットで、室温で偏光 PL スペクトルを測定した。(-110) 劈開面から測定した直線偏光発光強度は積層量子ドットの傾きに応じて変化する。一方、(110) 劈開面からの発光は積層方向が傾いていないことを示している。この事実は TEM 観察によっても確認されており、供給された In の表面拡散の異方性が原因である可能性を示唆している。図 11 の偏光解析の結果をよく見ると、傾き角はほぼ 30 度である。これは TEM で観察した結果の 10 度に比べて大きく、この原因はいまだに明らかではないが、2 次元歪分布と合わせて解析をすることで説明できると考えている。

一方、量子ドットの積層時に基板ホルダーを回転させて積層量子ドットを成長した場合には、前述の積層方向の傾きはまったく観測されず、固定した角度での In フラックスの供給が重要であることを明らかにした。

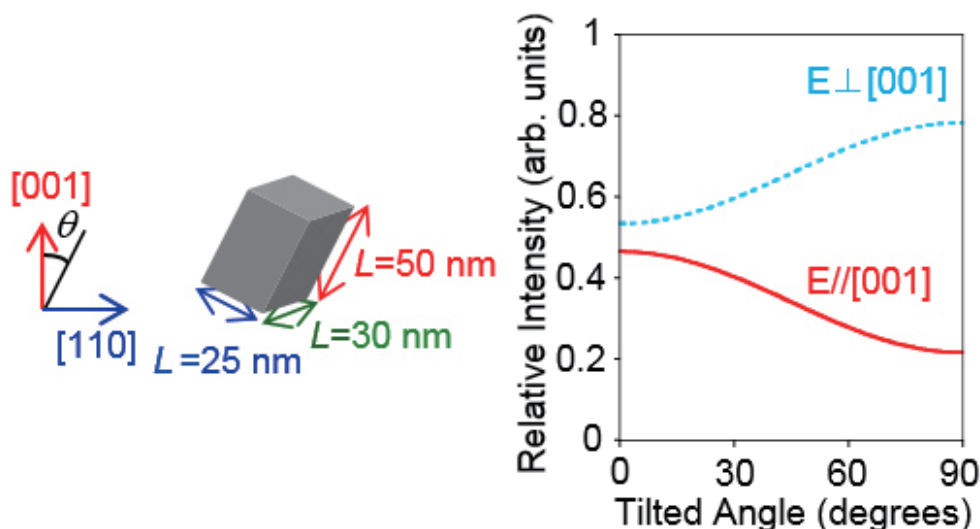


図 9 量子ドットの高さおよび [001] 方向に対する傾斜角による 3 つの分極成分の理論偏光遷移確率

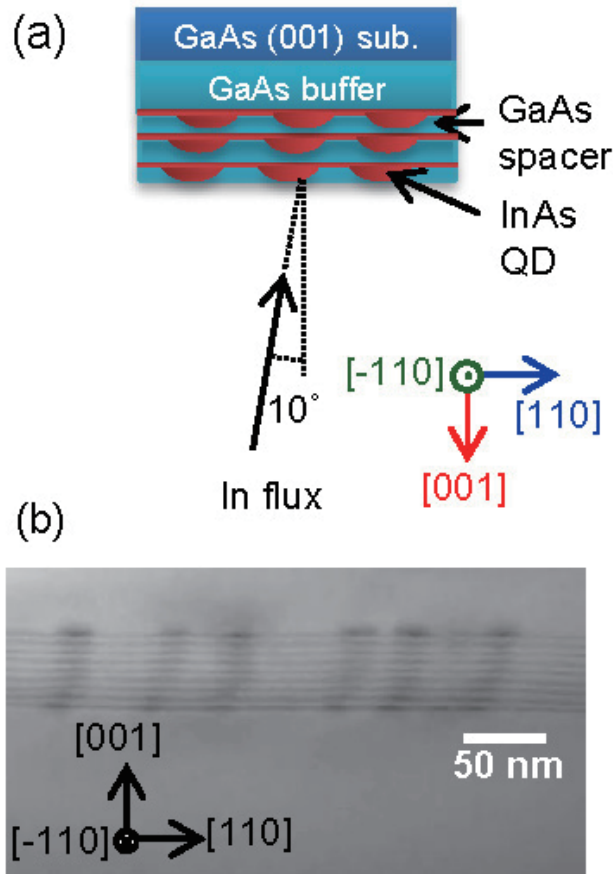


図 10 9層積層の量子ドットのフラックスの入射方向と積層角度

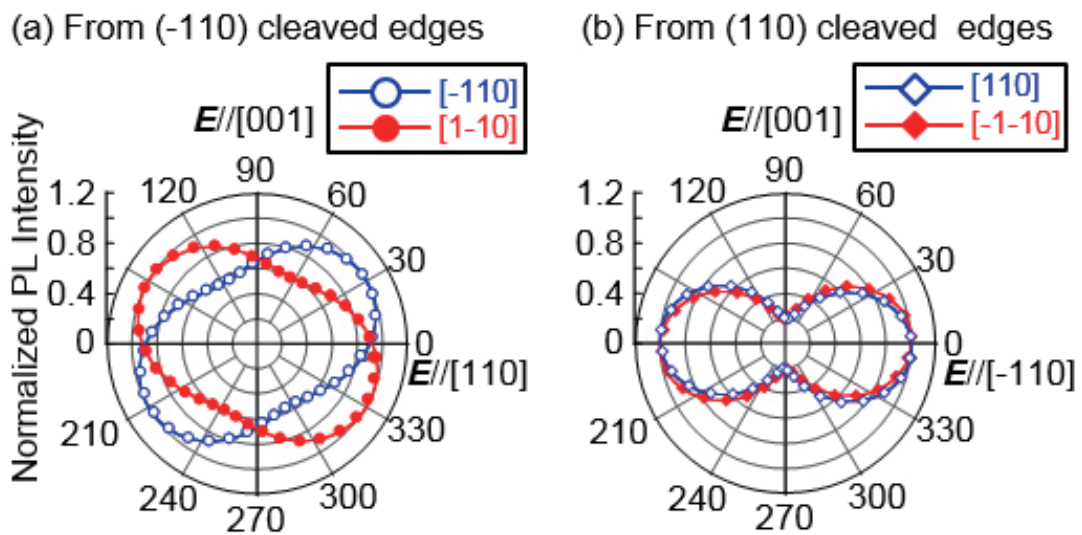


図 11 9層積層の量子ドットの PL 偏光光応答特性

おわりに

3次元的に構造が制御された量子ドットはデルタ関数的な状態密度を有し、これを利用した特徴あるデバイスの設計が可能である。特に、自己成長機構を利用して作

製する InAs/GaAs 自己形成量子ドットは光通信波長帯で動作する半導体レーザや光中継デバイスには最適であり、偏波制御、広帯域応答、超高速応答を同時に実現すると期待されている。量子ドットの精密な積層成長技術を開発し、3次元的に閉じ込められた量子ドットから1次元方向の自由度を持つ量子細線に連続的に制御して作製し

た。さらにこれまでは不可能であった積層方向を制御する技術の構築にも成功し、積層量子ドットを利用することで実現できると期待されている次世代超高性能太陽電池など面型デバイス開発の道をひらくことができた。

阪大微細構造解析プラットフォームを利用し、同拠点の教職員の支援を受け、いくつかの課題を解決することができた。それらを含む研究成果は、学会誌への掲載に至っていると同時に、国内特許出願ならびに PCT 国際出願を行っている。



参考文献

- [1] L. Esaki, R. Tsu, IBM J. Res. Devel. 14, 61 (1970).
- [2] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, Quantum Dot Heterostructures (Wiley, New York, 1998) Chap. 8.
- [3] M. Sugawara, in Semiconductors and Semimetals, ed. M. Sugawara (Academic, San Diego, CA, 1999) Vol. 60, Chap. 6.
- [4] M. Sugawara, N. Hatori, T. Akiyama, Y. Nakata, and H. Ishikawa, Jpn. J. Appl. Phys. 40, L488 (2001).
- [5] T. Kita, O. Wada, H. Ebe, Y. Nakata, and M. Sugawara, Jpn. J. Appl. Phys. 41, L1143 (2002).
- [6] O. Kojima, H. Nakatani, T. Kita, O. Wada, K. Akahane, and M. Tsuchiya, J. Appl. Phys. 103, 113504 (2008).
- [7] O. Kojima, H. Nakatani, T. Kita, O. Wada, K. Akahane, J. Appl. Phys. 107, 073506 (2010).
- [8] O. Kojima, N. Tobita, T. Kita, and K. Akahane, J. Appl. Phys. 110, 093515 (2011).
- [9] T. Kita, N. Tamura, O. Wada, M. Sugawara, Y. Nakata, H. Ebe, and Y. Arakawa, Appl. Phys. Lett. 88, 211106 (2006).
- [10] Y. Ikeuchi, T. Inoue, M. Asada, Y. Harada, T. Kita, E. Taguchi, and H. Yasuda, Appl. Phys. Express 4, 062001 (2011).
- [11] M. Usman, T. Inoue, Y. Harada, G. Klimeck, and T. Kita, Phys. Rev. B 84, 115321 (2011).
- [12] A. Takahashi, T. Ueda, Y. Bessho, Y. Harada, and T. Kita, E. Taguchi, and H. Yasuda, (Phys. Rev. B 87, 235323 (2013)).
- [13] Y. Bessho, Y. Harada, T. Kita, E. Taguchi, and H. Yasuda, (J. Appl. Phys. 114, 033517 (2013)).
- [14] T. Inoue, M. Asada, N. Yasuoka, O. Kojima, T. Kita, and O. Wada, Appl. Phys. Lett. 96, 211906 (2010).
- [15] N. Yasuoka, Ph. D Thesis (Kobe University, 2010)
- [16] M. Suwa, A. Takahashi, T. Ueda, Y. Bessho, Y. Harada, and T. Kita, (submitted to Physica Status Solidi).
- [17] K. Okajima, K. Takeda, N. Oyama, E. Ohta, K. Shiraiishi, and T. Ohno, Jpn. J. Appl. Phys. 39, 917 (2000).
- [18] T. Kudo, T. Inoue, T. Kita, and O. Wada, J. Appl. Phys. 104, 074305 (2008).
- [19] T. Kita, T. Inoue, O. Wada, M. Konno, T. Yaguchi, and T. Kamino, Appl. Phys. Lett. 90, 041911 (2007).
- [20] T. Inoue, T. Kita, O. Wada, M. Konno, T. Yaguchi, and T. Kamino, Appl. Phys. Lett. 92, 031902 (2008).
- [21] M. Sugawara, N. Hatori, M. Ishida, Hi. Ebe, Y. Arakawa, T. Akiyama, K. Otsubo, T. Yamamoto, and Y. Nakata, J. Phys. D; Appl. Phys. 38, 2126-2134 (2005).
- [22] M. Sugawara, H. Ebe, N. Hatori, M. Ishida, Y. Arakawa, T. Akiyama, K. Otsubo, and Y. Nakata, Phys. Rev. B 69, 235332 (2004).

(神戸大学 大学院工学研究科 電気電子工学専攻 喜多隆)



【お問い合わせ】

微細構造解析プラットフォーム
大阪大学 超高压電子顕微鏡センター
☎ 06-6879-7941
E-mail office@uhvem.osaka-u.ac.jp

ホームページ

[http://www.uhvim.osaka-u.ac.jp/
nanoplatfrom-kouzoukaiseki/home.html](http://www.uhvim.osaka-u.ac.jp/nanoplatfrom-kouzoukaiseki/home.html)