自己形成過程を原子レベルで制御した量子ドットの作製と高機能光応答の実現

Atomically Controlled Growth of Self-Assembled Quantum Dots and Realization of Highly Functional Optical Responses

喜多 隆*
Takashi KITA

Key Words: Quantum Dot, InAs/GaAs, Semiconductor Photonic Device, Optical Amplifier

1. 緒言

理想的な量子ドットは3方向に閉じ込めたゼロ次元の量子構造である。量子構造には1次元方向に閉じ込めた量子井戸、2次元方向に閉じ込めた量子細線、そして量子ドットがある。閉じ込め次元とは、作る立場からいえば制御が必要な次元の数である。すなわち、量子ドットを作るには3方向に結晶成長を制御せねばならない。量子井戸を作製するには1次元方向の制御だけでよい。これは結晶成長における原料の供給を制御することで、成長の時間軸方向の制御を結晶の成長方向に投影したものである。いかに精密に成長を制御するかがヘテロ界面の急峻性、量子井戸幅、量子構造の繰り返しの精度を決定する。原子層のレベルで原子を供給することができれば量子効果に基づいた人工的な新しい結晶ができる¹⁾。この革命的なアイデアは分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy: MBE) や有機金属気相エピタキシー (Organometallic Vapor Phase Epitaxy: OMVPE) などの結晶成長技術の発展とともに1970年代以降の半導体物理とデバイス技術の発展を決定的にし、強力に牽引した。半導体中の電子状態を量子化することで、状態密度は劇的に変化し、狭い空間に閉じ込められた電子と正孔、あるいはそれらのペアである励起子が創る物性は新しいデバイスを次々に生み出した。量子構造の閉じ込め次元を下げることによって、電子状態をより強力に制御できる。このとき形成される先鋭化した状態密度はこれまでに無い全く新しいタイプの物性を顕在化させ、新規な原理で動作するデバイスを実現すると期待されている。

ボトムアップの結晶成長で2次元方向に制御した量子細線や3次元方向に制御した量子ドットを作製するには、量子井戸のような時間軸方向の制御以外に同時に働く別の仕掛けが必要である。量子ドットのボトムアップ成長におけるこの仕掛けが歪エネルギーである^{2,3)}。後で詳しく述べる

ように、基板に対して格子不整合の大きな材料をエピタキシャル成長すると、成長に伴ってエピタキシャル膜内部に蓄積される格子不整合による歪エネルギーを解放するために島状成長が始まる。このようにして作製される量子ドットをデバイスに利用する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。これは量子ドットの自然形成プロセスを実時間で成長中に観測し、この結果を成長にフィードバックすることにより可能になる。われわれはMBEにおいて大変強力なその場観察ツールである反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED) を利用して量子ドットの自己形成過程を精密に分析し、量子ドットの積層技術を駆使して3次元構造化の実現をめざしている。われわれは近赤外領域の光デバイスの有力な候補であるInAsの量子ドットに注目している。InAs量子ドットは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ため非常に注目されている⁴⁾。本論文では、RHEEDによるInAs/GaAs量子ドット成長過程の精密な解析について紹介し、量子ドットの積層成長技術と基礎物性⁵⁻⁸⁾、積層量子ドットの偏波制御特性⁹⁻¹³⁾、および最近のデバイスへの応用¹⁴⁻¹⁶⁾について述べる。

2. 量子ドットの自己形成

格子定数の不整合が大きな系でヘテロエピタキシャル成長を行うと、成長に伴って歪エネルギーが蓄積して系全体の自由エネルギーを押し上げる。格子不整合の程度によってヘテロエピタキシャル成長による自由エネルギーの変化が異なる¹⁷⁾。非常に大きな格子不整合がある場合、成長に伴い基板面上に2次元成長し、その後直ちに転位が入り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である。一方、その逆の極端な場合、すなわち格子不整合が小さな場合は十分大きな膜厚の2次元

* 神戸大学大学院工学研究科 電気電子工学専攻 (657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1)
Department of Electrical and Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University
(1-1 Rokkodai, Nada, Kobe, Hyogo, 657-8501 Japan)

な結晶成長が可能になる。GaAs 基板に対する AlGaAs 系材料の成長などがこれに相当する。ちょうどこの中間の状態が非常に面白い。中間的な歪状態を選択することによって、ある程度の膜厚までは 2 次元的な結晶成長を続ける。ある膜厚に達すると歪エネルギーがエピタキシャル膜中に十分にたまり、表面積が増える 3 次元島状に成長モードに転じることで表面エネルギーとして過剰な歪エネルギーの上昇を抑えるようになる。この状態でも転位は入ることなく基板格子と整合しながら結晶性が進む。さらに成長膜厚が増すともはや表面エネルギーでは歪エネルギーを吸収しきれなくなり、転位が入る。いったんこのように転移が入るともはや島状に成長し続けることによる表面エネルギーの上昇は損であるので、再び 2 次元的な結晶成長モードに転ずる。量子ドット形成のシナリオはざっと以上のようなものである。非常に定性的な説明ではあるが、量子ドットのエピタキシャル成長の特徴を示している。転位は無輻射再結合中心となるので発光ダイオード、レーザ、光アンプなどでは当然極力少ないほうが良いが、超高速な光スイッチなどでは逆に量子ドットの非線形性を利用しながら長寿命キャリアによって生じる高速変調時のパターン効果を抑制できる点で無輻射中心の制御が期待されている。

3. 量子ドット自己形成過程のその場観察

RHEED 観察は結晶成長その場で表面の微視的な変化を敏感に観測できる点で非常に有効な分析手段である。われわれの MBE では成長表面はフェイスダウンの配置で設置しており、成長表面で回折された電子線回折パターンを蛍光板で可視化している。Fig. 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写真のように量子ドットの島状結晶を貫通した電子線の回折点の周辺にシェブロンパターンが現れる。このシェブロンパターンは基板側 (Fig. 1 では上側) で非常に明瞭で、成長方向側 (Fig. 1 では下側) にも弱く現れている。これはそれぞれ電子線の屈折と反射を反映している。

われわれは屈折に起因する明瞭なシェブロンパターンに注目し、そのシェブロンテールの開き角度 (図中の θ) が InAs の供給量とともにどのように変化するかを精密に調べた。(Fig. 2) InAs 成長後しばらくすると約 1.5 ML 程度の供給で 2 次元成長から 3 次元成長に転移する。さらに成長を続けると、シェブロンテールの開き角 θ が徐々に大きくなる。その後、約 2.1 ML 以降はテール角度が一定となり、約 2.5 ML を過ぎたあたりでは再びシェブロンは閉じ始め、それとともに表面が平坦になっていくことを示すストリークロッドが中心に現れ始める。量子ドット形成初期のシェブロンテールの開き角の増加は、成長初期の成長速度の速い高指数面が成長速度の遅い低指数面に置き換わっていく様子を示している。シェブロンテールの開き角が一定になる領域では低指数面で囲まれた量子ドットに高指数面

Fig.1 RHEED pattern of self-assembled InAs/GaAs QDs.

Fig. 2 RHEED-chevron angle evolution as a function of InAs-deposition thickness

で囲まれた少し遅れて成長しはじめた量子ドットの成長が追いつき、ドットのサイズが揃いだす。さらに成長を続けると、量子ドットに転位が入り始め、表面は再び平坦化する。Fig. 3 にその様子を図示している。以上の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) ドットサイズが均一化する size-limiting step、(4) そして最後に過剰な歪エネルギーが転移の導入で解放され、ドットが消失し、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⁾。

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

Fig. 3 Four steps in self-assembled growth of InAs/GaAs.

ズ均一化に重要な役割を果たしていることが分かった。このファセット構造は形状の異方性の源であり、光学応答に敏感に影響する。われわれは電子線トモグラフィ法を駆使して、GaAs キャップで埋め込んだままの状態量子ドットの3次元構造を世界で初めて観察することに成功した^{19,20}。Fig. 4 上は埋め込んだ量子ドットの3次元トモグラフィイメージである。白く見える部分がIn濃度の高い部分で、極薄のInAsぬれ層上にInAs量子ドットが形成されている。（図中の黄色線は観測した立方体エリアを示す。）量子ドットのイメージがぼやけているのは分解能が悪いからではなく、Inが拡散しているためにぼやけて見えているのである。Fig. 4 下に断面イメージを未キャップのInAs量子ドットで報告されているファセット構造と比較してみた。頂上付近の高指数面と周辺部の低指数面は観測したイメージを良く再現している。また、量子ドットの頂上付近はキャップ成長中の原子の拡散によってIn濃度が低下していることもわかる。

4. 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非常に期待されていることについてはすでに述べたが、特に

Fig. 4 Electrontomography image and a facet structure proposed for an InAs/GaAs QD.

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時、量子ドット層間のス

Fig. 5 TEM image of closely stacked InAs/GaAs QDs.

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。この理由は次のように説明できる。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 格子定数は広がっているため、歪エネルギーを小さくするように下層のドットの頂上付近に InAs が凝集しやすくなるのである。この積層成長を繰り返すと、量子ドットが成長方向にきれいに配列して積層し、積層数によって有効なドットの高さが自在に制御できる。20 層積層した量子ドットの透過電子顕微鏡 (TEM) 写真を Fig. 5 に示した。この積層量子ドットの GaAs 中間層厚は 4 nm 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、積層によって柱状の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。Fig. 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) を観測した。積層数の増加に伴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として理解できる。すなわち、積層初期のブルーシフトは合金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、積層に伴って [001] 偏光成分 (TM 偏光成分) が増加することが分かる。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 Fig. 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伴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、われわれは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。Fig. 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

Fig. 6 PL-polarization anisotropies observed from (a) (-110)-cleaved edge and (b) (001) surface.

Fig. 7 Calculated transition probabilities of three polarization components as a function of QD height.

かる。[001] 偏光遷移強度は顕著に強くなり、(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 Fig. 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機構は価電子バンドにおける重い正孔と軽い正孔がミキシング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

Fig. 8 SLN dependence of the PL decay lifetime profile at 3.1 K. The dashed line shows the exciton Bohr diameter in bulk InAs. Temperature dependence of PL-decay lifetime of 30-stacked InAs/GaAs QDs. The solid line indicates the T^{1/2} dependence.

非局在化は電子と正孔の再結合確立を下げるために発光寿命が長くなると予想される。**Fig. 8(a)**に3.1 Kで測定した発光寿命の積層数依存性を示す。発光寿命は積層に伴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の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。**Fig. 8(b)**のように温度を上昇させたときの発光寿

命は30 K以上で見事に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⁾。

ところで、この発光寿命の温度依存性には30 K付近に変化を示す閾値温度が存在する。30 K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。有限の温度で並進運動が駆動されるということは、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を始めると、上下に隣り合った量子ドット同士が結合を始め、並進運動をするにいたるのである。

以上のような偏波を制御した量子ドットを利用して、われわれはAlGaAs/GaAs/AlGaAs導波路構造を有する光アンブ構造を作製し、光利得偏波特性を詳しく調べた。光アンブ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る。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50 nm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 μm帯で動作するInAs/InP積層量子ドット光アンブデバイスを試作し、40 Gbit/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15.9 dBmを達成した¹⁵⁾。

5. 量子ドットの積層方向の制御と光学遷移選択則の変化

レーザや光アンブ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、上で述べた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**Fig. 9**に先ほどと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のが**Fig. 9**である。容易にイメージできるように、積層量子ドットの傾きを増していくと、[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す。このような(001)面内の光応答の増加は、広い(001)ウエファーマ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。

われわれは最近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**Fig. 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

Fig. 9 Calculated transition probabilities of polarization components as a function of (a) QD height and (b) tilted angle against the [001] direction.

Fig. 10 (-110) and (b) (110)-cross-sectional TEM images of two nine-layer-stacked QDs. Arrows indicate the incident angles of In flux projected against the [001] direction.

トは **Fig. 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とを見出した。このときの PL 偏光光応答特性を **Fig. 11** に示す。ここで使用した積層量子ドットは **Fig. 10** に示した 9 層積層の量子ドットで、室温で偏光 PL スペクトルを観測した。(-110) 劈開面から観測した直線偏光発光強度は積層量子ドットの傾きに依りて変化しており、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。このことは TEM 観察によっても確認できており、供給された In の表面拡散の異方性が

Fig. 11 Polar plots of edge-emitted PL peak intensity from (a) (-110) and (b) (110)-cleaved edges. These are results for the nine-layer-stacked QDs without and with substrate rotation, respectively. Blue open circles, red circles, Blue open rhombuses, and Red rhombuses are results from (-110), (1-10), (110), and (-1-10) cleaved edges, respectively.

原因である可能性がある。ところで、**Fig. 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 度比べて大きい。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、上に述べたような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に間違いなことが明らかになった。

6. 結論

3 次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。われわれは量子ドットの精密な積層成長技術を開発し、3 次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。

謝辞

本研究を進めるに当たり、量子ドットの電子顕微鏡観察で大変お世話になった大阪大学の保田英洋先生に深く感謝します。また、量子ドットの電子状態について普段より議論している神戸大学の原田幸弘先生、小島磨先生に深く感謝するとともに、多くの素晴らしい実験データを我々

く測定してくれた学生諸君にこの場をかりて感謝いたします。

引用文献

- 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. Shiraishi, 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).