



GaAs量子ドットにおけるPLピークエネルギー温度依存性の励起光強度による影響

メタデータ	言語: jpn 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2021-10-18 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 中村, 泰樹, 川畑, 公佑, 迫田, 理久, 間野, 高明, 野田, 武司, 碓, 哲雄, 福山, 敦彦, Nakamura, Taiju, Kawabata, Kosuke, Sakoda, Riku, Mano, Takaaki, Noda, Takeshi メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10458/00010269">http://hdl.handle.net/10458/00010269</a>

# GaAs 量子ドットにおける PL ピークエネルギー温度依存性の励起光強度による影響

中村 泰樹<sup>a)</sup>・川畑 公佑<sup>a)</sup>・迫田 理久<sup>a)</sup>・間野 高明<sup>b)</sup>・野田 武司<sup>b)</sup>  
・碓 哲雄<sup>c)</sup>・福山 敦彦<sup>d)</sup>

## Effect of Excitation Light Intensity on Temperature Dependence of Photoluminescence Peak Energy in GaAs Quantum Dots

Taiju NAKAMURA, Kosuke KAWABATA, Riku SAKODA, Takaaki MANO,  
Takeshi NODA, Tetsuo IKARI, Atsuhiko FUKUYAMA

### Abstract

Photoluminescence (PL) measurements of GaAs quantum dots (QDs) were carried out from 4 K to room temperatures. The results showed an unusual temperature dependence of the PL peak energy. When the temperature increased, the peak energy showed a red-shift from the so-called Varshni's curve around 50 K followed by an additional blue-shift above 150 K. This unusual temperature dependence has been explained by using a steady-state model with the size distribution of the QDs. Our recent model calculation revealed that the shift of the peak energy from Varshni's curve should be decreased when a sufficient number of carriers are supplied to the QDs. Therefore, PL measurements with changing the excitation intensity were performed. Although the expected decrease was experimentally confirmed, the amount of the shift was not sufficient to explain the obtained data by our steady-state model. Therefore, we considered a modified model where the three kinds of size distribution functions appeared in the QDs. This is because the PL spectra at 4 K seem to be decomposed into three broad peaks and the atomic-force -microscopy measurements suggested that the size distribution consisted of three dominant maxima. This model is easier for understanding the capture and emission of the photoexcited carriers in the QDs. The results showed that observed unusual temperature dependence was explained by considering both the size distribution of the QDs as well as the carrier redistribution caused by the capture and the emission processes between the QDs and the barrier layer.

**Keywords:** Quantum dots, GaAs, AlGaAs, Droplet epitaxy, Photoluminescence, Excitation light intensity

### 1. はじめに

近年、世界中でやり取りされる情報量の増大にともない、高速で大容量な情報伝達システムが求められている。それに対して商用利用が開始された 5G は、従来の移动通信システムよりも超高速・大容量化に加え超低遅延・多数同時接続といった要件を備えている<sup>1)</sup>。今後 5G が提供されるエリアの拡大などに伴いデータの利活用が進むと、データ通信量の増大化が予想される。そのため光ファイバー通信技術の更なる向上が必要で、ファイバー中に複数の波長の光を同時に導入させることで多数のファイバーを用いたときと同様な多量の情報を送受信できる光多重通信方式が考案されている<sup>2)</sup>。これは光源にレーザー光を採用することで 1 本の光ファイバーの中に複数

の異なる波長の光信号を同時に導入することによる高速かつ大容量の情報通信手段で、現状のリソースを有効活用できる。光多重通信に用いられるレーザー光源には一般に半導体レーザーダイオードが用いられており、複数の情報を同時に伝達するためには発光波長の厳密な制御が必要である。ただし、レーザーダイオードでは、デバイス動作によって温度が上昇すると発振しきい値電流が上昇し発光出力が低下する。最終的にレーザー発振自体が起こらなくなるため、注入電流値を増加させることで再度発振させる必要が生じる<sup>3)</sup>。これはレーザーダイオードの発光層に用いられる半導体材料の温度特性に起因する現象である。

現在使用されている半導体レーザーダイオードのほとんどは活性層に量子井戸構造を採用したものである。井戸層の厚さは数ナノメートルであり、厚さ方向に電子の閉じ込めが起きてそのエネルギー準位が離散化する。その結果、閉じ込めに対して垂直な面内方向にのみ電子が自由に運動できる。この時、電子の状態密度関数とフェ

a) 工学専攻 エネルギー系コース 大学院生

b) 物質・材料研究機構 主幹研究員

c) 電子物理工学科 特任教授

d) 電子物理工学科 教授

ルミ・ディラックの分布関数の積で表される電子の分布は熱的な広がりを持つため、デバイス動作温度の影響を受ける。つまり、現状の量子井戸構造を採用した半導体レーザーダイオードは動作温度によって特性が変化してしまう。

一方、動作温度に依存しない出力特性をもつ半導体レーザーダイオードとして、活性層にナノメートルサイズの量子ドット (Quantum Dot: QD) 構造を採用した QD レーザーダイオードが提案されている<sup>4)</sup>。QD では全ての方向の大きさがナノメートルオーダーであるため、3次元の全ての方向で電子の閉じ込めが生じる。そのため、電子の状態密度関数はデルタ関数となり、電子の分布が熱に依存しなくなる。つまりデバイス動作による温度上昇に伴う発振しきい値電流の増加が抑えられる。ただし QD レーザーダイオードを実現するには、結晶品質のよい均一且つ高密度な QD 構造が必要で、いまだ実現が難しい。QD のサイズ分布や面内密度等は発光特性に大きく影響することが確認されている<sup>5)</sup>ことから、QD と発光特性の関係を明らかにすることが重要となる。

QD の発光特性の評価にはフォトルミネッセンス (Photoluminescence: PL) 法が用いられており、多くの研究成果が報告されている。しかしながら、QD の一般的な作製法であり半導体材料の格子定数差に起因する Stranski-Krastanov モードを利用して作製された QD の発光ピークエネルギーの温度変化において、極低温から 100K 付近で Varshni の経験式から算出される期待エネルギーよりも低エネルギー側にシフト (以後、red-shift と呼ぶ) することが報告された<sup>6)</sup>。Sanguinetti らは、QD の量子準位と濡れ層との間のキャリア再分配と QD のサイズばらつきを考慮した定常状態モデルによってこの現象を説明した。これに対して我々は、格子整合材料にも適用可能な液滴エピタキシー (Droplet Epitaxy: DE) 法で作製

された GaAs QD 試料の PL 測定において、極低温から 100K の温度範囲で red-shift を示した後の 200 K 以上の高温領域で高エネルギー側にシフトする現象 (以後、blue-shift と呼ぶ) を新たに報告した<sup>7,8)</sup>。DE 法で作製した QD には濡れ層は存在しないことから、我々は QD の量子準位と AlGaAs 障壁層間のキャリア再分配と QD のサイズばらつきを考慮した定常状態モデル (以後、モデル I と呼ぶ) を提案し、定性的な説明を行った<sup>8)</sup>。このモデル I による計算結果を図 1 に示す。同モデルで注入されるキャリア数  $n_r$ 、つまり励起光強度を増加させた場合、低温領域におけるピークシフト量が減少し、Varshni による期待値に近づくことが示された。そこで本研究では、励起光強度を変化させた PL スペクトル測定を行い、提案したモデル I の妥当性を検証した。

## 2. 実験

### 2.1 試料詳細

本研究で用いた GaAs QD 試料は、DE 法を用いて半絶縁 GaAs(311)基板上に以下の手順で成長させた<sup>9,10)</sup>。まず、基板上に 400 nm の GaAs と 100 nm の  $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$  障壁層を分子線エピタキシー法で成膜させた。その上に 200 °C の雰囲気中で 4 Mono Layer の Ga を供給して Ga 液滴を形成した。その後、As を  $2.0 \times 10^{-4}$  Torr で供給することで QD 化させ、400 °C で 10 分間アニーリングを行った。作製された GaAs QD 上に 40 nm の  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  キャップ層と 10 nm の GaAs キャップ層を積層させた。図 2 に試料の詳細を示す。なお、本研究で用いた試料には、原子間力顕微鏡による観察測定を目的として、最表面に同一条件で AlGaAs 障壁層と GaAs QD を作成した。

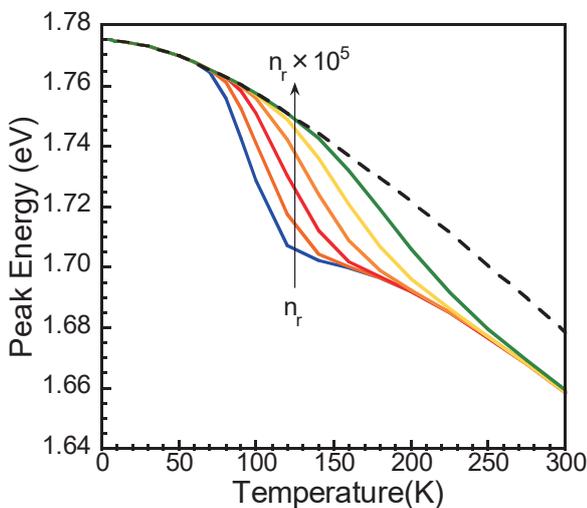


図 1. キャリア数を変化させた時のピークエネルギー温度依存性の変化。

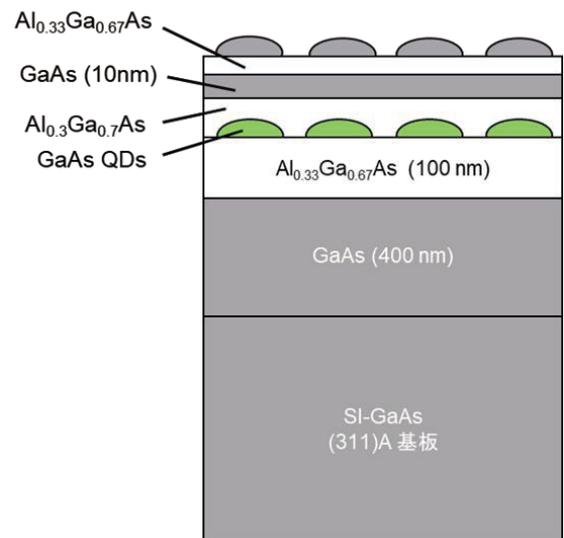


図 2. 試料詳細図。

## 2.2 実験方法

PL 測定は励起光源として波長 473 nm の半導体レーザーを使用し、試料表面の GaAs QD 側から照射した。試料表面からの発光再結合信号を電荷結合素子検出器で PL 信号として検出した。励起光強度は ND フィルターを用いることで 13、21、33、204、450 mW/cm<sup>2</sup> の 5 段階に変化させた。測定は 4.4 から 300 K の温度範囲で実施した。

## 3. 実験結果および考察

図 3 に励起光強度を変化させた時の PL ピークエネルギーの温度依存性を示す。図から明らかなように、全ての励起光強度の場合で、PL ピークエネルギーは低温領域では Varshni の期待値に対して red-shift し高温領域では blue-shift するという特異な温度依存性を示した。励起光強度を 13 (弱励起) から 450 mW/cm<sup>2</sup> (強励起) に変化させたところ、PL ピークエネルギーは低温領域では高エネルギー側へシフトし、高温領域では低エネルギー側へシフトした。既に報告しているモデル I による理論計算(図 1) では、低温領域の高エネルギー側へのシフトは説明できるが、高温領域の低エネルギー側へのシフトは説明できなかった。そこでモデルの改定を行った。QD のサイズは全て均一ではなくばらばらしているため、QD からの PL スペクトルは様々なサイズの QD からの発光が集合したものとなる。これはガウス関数状になることが確認されており<sup>7,11)</sup>、モデル I においても QD のサイズ分布をガウス関数で定義している。ここで、図 4 に示す 4 K の PL スペクトルに対して、以下のガウス関数を用いることで実験結果をフィッティングした。

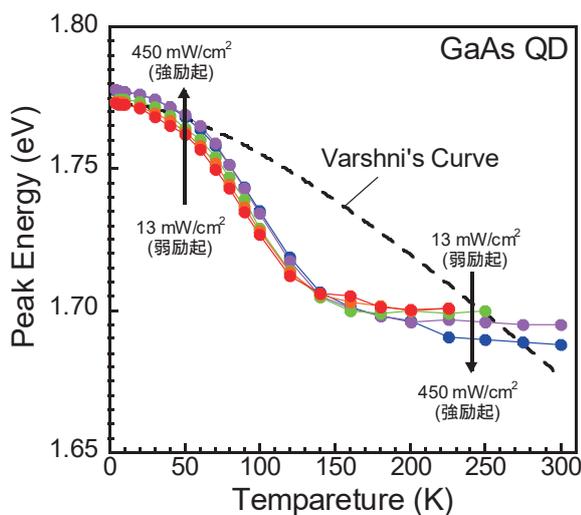


図 3. 励起光強度変化 PL 測定における PL ピークエネルギーの温度依存性。

$$I(E) = I \cdot \exp \left\{ -\frac{(E - E_{QD})^2}{\sigma^2} \right\} \quad (1)$$

ここで、 $I$  はピーク強度、 $E_{QD}$  はピークエネルギー (eV)、 $\sigma$  はガウス関数の広がり具合を表すパラメータである。図 4(a) から明らかなように、4 K での弱励起時の PL スペクトルにおいて 3 つのガウス関数を用いることで実験データのフィッティングができた。また、強励起時における PL スペクトル (図 4(b)) に対しても行った結果、各サイズ群のピーク強度を増加させることでフィッティングが可能であった。これは励起光強度増加により QD に供給されるキャリア数が増加したためである。つまり、分布関数がすこしずつ異なる大、中、小の 3 つのサイズ群の QD が存在することを示唆している。

フィッティングで得られた結果から、大、中、小 3 つの QD サイズ群を仮定し、それぞれのピークエネルギーを  $E_{QD(a)} = 1.73$ ,  $E_{QD(b)} = 1.77$ ,  $E_{QD(c)} = 1.79$  eV とした。また、PL ピーク強度と QD の量が比例関係にあると考え、中サイズ群の QD の量が一番多いと仮定して解析モデルを構築した (以後、モデル II と呼ぶ)。前モデル I と同様

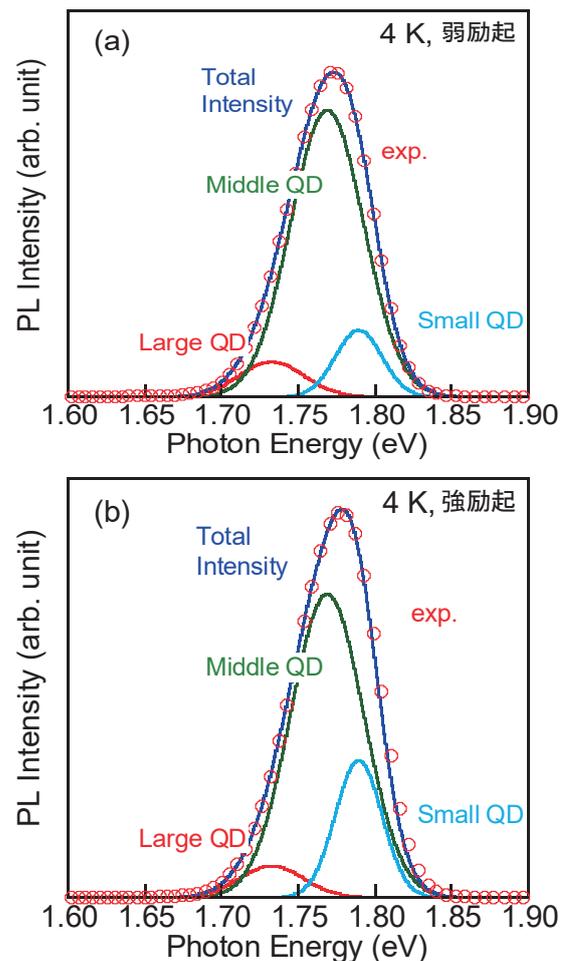


図 4. 4 K における PL スペクトルに対する 3 つのピーク分離結果。

に各サイズ群から AlGaAs 障壁層との間のキャリアの移動（熱励起および再結合）を考慮するため、以下の式を導入した。

$$I(T) = \frac{1}{1 + a \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} \quad (2)$$

ここで、 $a$ は頻度因子、 $\Delta E$  (eV)は活性化エネルギー、 $k_B$  (eV/K)はボルツマン定数、 $T$  (K)は温度である。 $\Delta E$ は QD からの熱脱出に必要なエネルギーであり、QD の量子準位から AlGaAs 障壁層のバンドギャップエネルギー ( $E_g^{\text{AlGaAs}}$ ) の差で与えられる。

$$\Delta E_{a,b,c} = E_g^{\text{AlGaAs}} - E_{QD(a,b,c)} \quad (3)$$

大中小それぞれの QD サイズ群のガウス関数と式 (2) の積を加算することで PL 信号強度を式 (4) として導出した。

$$I(E, T) = \frac{I_A \cdot \exp\left\{-\frac{(E - E_{QD(a)})^2}{\sigma_a^2}\right\}}{1 + a \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{k_B T}\right)} + \frac{I_B \cdot \exp\left\{-\frac{(E - E_{QD(b)})^2}{\sigma_b^2}\right\}}{1 + b \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_b}{k_B T}\right)} + \frac{I_C \cdot \exp\left\{-\frac{(E - E_{QD(c)})^2}{\sigma_c^2}\right\}}{1 + c \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_c}{k_B T}\right)} \quad (4)$$

ここで、 $I_A$ ,  $I_B$ ,  $I_C$ はそれぞれ大 QD、中 QD、小 QD の PL 強度で、 $a$ ,  $b$ ,  $c$ はそれぞれの QD サイズ群の量子準位にある電子が AlGaAs 障壁層へ熱脱出する際の頻度因子である。

次に、モデル II に基づいた PL ピークエネルギーの変化を算出した。まず、式 (4) を用いて各温度における PL スペクトルを算出した。その際、前述のように 4 K の PL スペクトルが QD サイズ分布をよく表していると考えられるため、式 (4) 中のピークエネルギー ( $E_{QD(a,b,c)}$ ) と PL 強度 ( $I_{(A,B,C)}$ ) を 4 K 時のフィッティング値で固定した。更にガウス関数の広がり具合 ( $\sigma_{(a,b,c)}$ ) については、式 (4) で再現した 4 K の PL スペクトルの半値全幅を用いた。算出した各温度における PL スペクトルから QD のピークエネルギーを算出した。最後に、得られたピークエネルギー値を Varshni の経験式に当てはめることで温度依存性を持たせた。

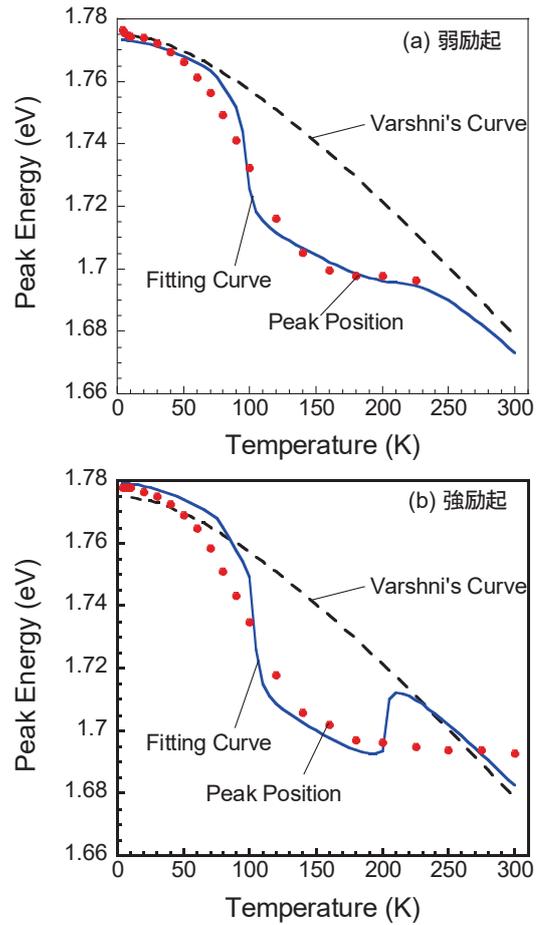


図 5. 励起光強度による特異な温度依存性の変化とフィッティング結果。

図 5(a)と 5(b)にそれぞれ弱励起と強励起の実験結果に対するフィッティング結果を示す。図 5(a)から明らかのようにモデル II を用いることで弱励起時の PL ピークの温度変化をよく再現することができた。一方、図 5(b)の強励起時では、200 K 以上の高温領域において急激な変化を示した。この温度領域の計算値は Varshni による期待値にはほぼ一致したが、実験結果とはかなり異なるふるまいであった。また、図 5(a)と図 5(b)との比較から、低温領域では図 3 に示したような励起光強度増加による高エネルギー側へのシフトを再現できたが、高温領域の低エネルギー側へのシフトを再現することは出来なかった。

高温領域では、それらの PL ピークエネルギーから小さい QD サイズ群の寄与が大きいと考えられるため、小さい QD サイズ群のパラメータを変化させて計算を行った。その結果、小さな QD サイズ群の熱脱出頻度を表すパラメータ (式 (4) のパラメータ  $c$ ) が高温領域でのピークエネルギーの変化に大きく影響を及ぼすことが分かった。図 6 にパラメータ  $c$  を変化させた場合の計算結果を示す。図よりパラメータ  $c$  を増加させるとピークエネルギーが低エネルギー側へシフトすることが確認でき、 $c = 1.6E + 09$  となった時に実験結果をよく再現できることが確認さ

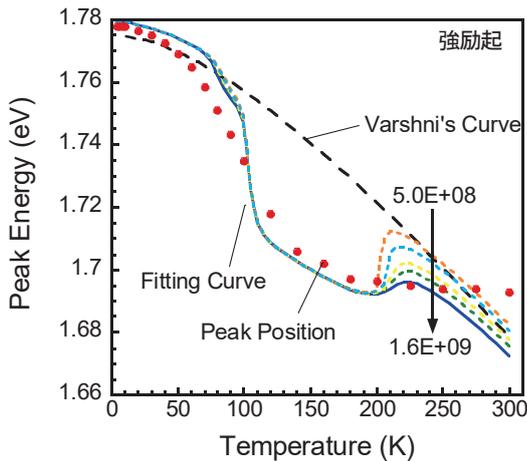


図 6. 小さな QD サイズ群における熱脱出頻度増加の影響.

れた。

最後に、強励起時においてパラメータ  $c$ 、つまり QD サイズからの熱脱出頻度が増加した原因を考察した。高温領域ではどの QD サイズ群からもキャリアが熱脱出しやすくなるが、小さな QD サイズ群では熱脱出エネルギー  $\Delta E_c$  が小さいため他の QD サイズ群と比べて QD 内のキャリアがより熱脱出しやすい。そのため、励起光強度増加によって各 QD サイズ群に供給されるキャリア数が均等に増加しても、小さな QD サイズ群からの熱脱出頻度が増加したと考えられる。その結果、高温領域における小さな QD サイズ群からの発光が減少し、全体の PL スペクトルのピークエネルギーが低エネルギー側へシフトしたと考えられる。本研究において、励起光強度増加によって PL ピークエネルギーは低温領域では高エネルギー側へ、高温領域では低エネルギー側へシフトした実験結果が得られた。これら変化の要因として、3 つの異なる QD サイズ群が存在しており、励起キャリア数が増加することで小さな QD サイズ群の熱脱出頻度が増加したためであることが示唆された。

#### 4. 結論

本研究では、QD 構造において観測される PL ピークエネルギーの特異な温度依存性について励起光強度を変化させた PL スペクトル測定を行い、以前に提案したモデル I と、QD のサイズ分布をより実験結果に基づいて改良したモデル II でフィッティングを行った。励起光強度を変化させたところ、PL ピークエネルギーは低温域では高エネルギー側へシフトし、高温域では低エネルギー側へシフトした。我々が以前提案したモデル I に基づけば、低温領域での高エネルギー側へのシフトは説明できたが、高温領域での低エネルギー側へのシフトは説明できなかった。

4 K の PL スペクトルは 3 つのガウス関数を用いること

でフィッティングできることが分かった。つまり、QD 試料は大きさの違う 3 つのサイズ群からなっていることを示唆していた。そこでモデル I を改定し、3 つの異なるガウス関数によるサイズ分布を考慮したモデル II を構築した。このモデルを用いて励起光強度を変化させた PL ピークエネルギーの温度依存性をフィッティングしたところ、小さな QD サイズ群からの熱脱出頻度が励起光強度増加によって増加することが分かった。つまり、励起光強度変化による QD 試料に観測される PL ピークエネルギーの特異な依存性への影響の原因は、分布関数が異なる複数の QD サイズ群が存在し、且つ、小さなサイズの QD 群の障壁層への熱脱出頻度が大きいためであることが示唆された。

#### 参考文献

- 1) 総務省令和 2 年版情報通信白書, 5G の実現のために導入されている技術,
- 2) 伊澤達夫: 光通信概説: 歴史的背景と技術的背景, テレビジョン学会誌 **41**, 580, 1987.
- 3) 伊賀健一: 半導体レーザー: レーザーの原理をより理解するために, 光学 **7**, 464-471, 2001.
- 4) K. Akahane, T. Umezawa, A. Matsumoto, N. Yamamoto, and T. Kawanishi: Characteristics of highly stacked InAs quantum-dot laser grown on vicinal (001)InP substrate, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 04EJ16, 2016.
- 5) D. Ohori, A. Fukuyama, K. Sakai, A. Higo, Cedric Thomas, Seiji Samukawa, and Tetsuo Ikari: Photoluminescence emission from GaAs nanodisks in GaAs/AlGaAs nanopillar arrays fabricated by neutral beam etching, Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 050308, 2016.
- 6) S. Sanguinetti, M. Henini, M. Grassi Alessi, M. Capizzi, P. Fregeri and S. Franshi: Carrier thermal escape and retrapping in selfassembled quantum dots, Phys. Rev. B **60**, 8276, 1999.
- 7) 宮内雄大, 中村泰樹, 川畑公佑, 間野高明, 野田武司, 碓哲雄, 福山敦彦: 液滴エピタキシー成長 GaAs 量子ドットの二峰性サイズ分布によるフォトルミネッセンスピークエネルギー温度依存性への影響, 宮崎大学工学部紀要第 49 号, pp. 73-77, 2020.
- 8) Y. Miyauchi, T. Ikari, T. Mano, T. Noda, and A. Fukuyama: Effectiveness of AlGaAs barrier layers as a redistribution channel of photoexcited carriers on anomalous temperature dependence of photoluminescence properties of GaAs quantum dots, J. Appl. Phys. **128**, 055701, 2020.
- 9) T. Mano, T. Kuroda, K. Mitsuishi, Y. Nakayama, T. Noda, and K. Sakoda: GaAs/AlGaAs quantum dot laser fabricated on GaAs (311) A substrate by droplet epitaxy, Appl. Phys. Lett. **93**, 203110, 2008.
- 10) T. Mano, T. Kuroda, K. Mitsuishi, T. Noda, and K. Sakod: High-density GaAs/AlGaAs quantum dots formed on GaAs

(311) A substrates by droplet epitaxy, *J. Cryst. Growth* **311**, 1828–1831, 2009.  
11) M. Srujan, K. Ghosh, S. Sengupta, and S. Chakrabarti:

Presentation and experimental validation of a model for the effect of thermal annealing on the photoluminescence of self-assembled InAs/GaAs quantum dots, *J. Appl. Phys.* **107**, 123107, 2010.