

液滴エピタキシー法により作製した GaAs QDs の発光再結合特性

岩元 杏里^{a)}・石塚 史典^{a)}・大堀 大介^{b)}・間野 高明^{c)}・碓 哲雄^{d)}・福山 敦彦^{e)}

Investigation of Radiative Recombination of GaAs Quantum Dots Produced by Droplet Epitaxy

Anri IWAMOTO, Fuminori ISHITSUKA, Daisuke OHORI,
Takaaki MANO, Tetsuo IKARI, Atsuhiko FUKUYAMA

Abstract

We investigated a radiative recombination in the self-assembled GaAs quantum dots (QDs) structure embedded by $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$ barrier material on the GaAs (311)A substrates formed by a droplet epitaxy method by using photoluminescence (PL) method. The quantum-well layer was inserted under the QDs structure to thicken the QDs height; hereafter we called an effective height (EH). The PL peak originated from QDs showed red-shift and increase in the signal intensity with increasing the thickness of EH. A full width at half maximum also narrowed. As the results, the radiative recombination within the inserted quantum well became dominant. From the temperature dependent PL measurements, the temperature coefficient estimated from the PL peak energy between 60 and 140 K for the QDs sample without quantum-well layer was steeper than thick EH samples. This implied that QDs had a considerable variation in the diameter. Since a QD with large diameter has a weak carrier confinement to lateral direction, photo-generated carriers can escape from QDs and recombine within quantum-well layer. It is concluded that radiative recombination within quantum-well layer was dominant because of weak carrier confinement of present QD.

Keywords: Quantum dots, GaAs, AlGaAs, Droplet epitaxy, Photoluminescence

1. はじめに

量子ドット(Quantum dots: QDs)構造は、電子の運動量が3次元方向から抑制されることで状態密度が離散化する¹⁾。QDレーザダイオードは、しきい値電流、変調特性、スペクトル特性などが向上するため、実用化に向けて様々な取り組みが行われている。しかし、一個のQDの体積は非常に小さいため、それぞれのQDが発光できる光量も限られてしまうという問題がある²⁾。そのため、QDsの利点を生かしつつ発光強度の向上を図るには、高密度化が不可欠である。一般的なQDsの作製法に、格子定数差を利用してQDsを成長させるStranski-Krastanov(SK)モードがある。この方法では、QDsの数を増加させるために、GaAs表面にSbを照射するなどの様々な技術が提案されている^{3,4)}。しかし、SKモードは格子定数差を利用しているため、QDsを積層させた際に、ミスフィット転位を形成してしまうと

いう問題がある⁵⁾。この点で、液滴エピタキシー法は、基板結晶との間に格子歪みのないQDsを自己形成可能な唯一の手法として注目されている。原理的には、歪みによる結晶性劣化の制約を受けることなく成長方向に多数の高品質なQDs層を近接して配置できる利点がある^{6,7)}。実際に、この液滴エピタキシー法により作製したGaAs QDsは歪がなく優れた光学特性を得たという報告がある⁷⁾。しかし、この方法はQDsを自己形成させる方法であるため、精密な大きさの制御が困難である。大きさの精密な制御は、量子ドットからの発光波長の制御を意味するため、重要な課題となっている。

本研究では液滴エピタキシーを用いて作製した量子ドットの大きさを調整するために、厚さの異なるGaAs量子井戸(QW)層を形成し、その上にGaAs QDsを作製した。これは、現状ではQDsの大きさの制御が困難であるため、GaAs QW層の厚さを変えることで実効的な高さを変化させることでQDsの大きさを制御することが目的である。QW厚さを変えた試料を3つ用意し、フォトルミネッセンス(Photoluminescence: PL)法を適用することで、QDsの実効的な高さの違いが発光再結合過程に与える影響について議論した。

a) 工学専攻エネルギー系コース 大学院生

b) 農学工学総合研究科 博士課程院生

c) 物質・材料研究機構 主幹研究員

d) 電子物理工学科 特任教授

e) 電子物理工学科 教授

2. 実験

2.1 サンプル詳細

本研究では、3つのGaAs QDs試料を、分子線エピタキシー (Molecular beam epitaxy: MBE) 法を用いた液滴エピタキシー法により作製した。図1に用意した試料の概略図を示す。試料の作製手順は以下の通りである。

- 1) 半絶縁 GaAs(311A)面基板上に基板温度 610°C で 400 nm の GaAs 層を成長
- 2) $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$ を 610°C で 100 nm 成長
- 3) 0 nm、1 nm、2 nm の GaAs 層を 610°C で成長
- 4) 200°C で 4 ML(Mono Layer)の Ga を供給し Ga 液滴を形成
- 5) 200°C で 1.0×10^{-5} Torr で As を供給し、GaAs の QDs を形成
- 6) 400°C で 10 分間アニーリング
- 7) $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ を 350°C で 20 nm 成長
- 8) $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ を 610°C で 40 nm 成長
- 9) GaAs を 610°C で 10 nm 成長
- 10) 610°C で $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$ を 5 ML 供給
- 11) 手順 4)~6)を繰り返す

手順3)において、障壁層と GaAs QDs の間にそれぞれ1および2 nm の GaAs 井戸層を成長することで、GaAs の実効の高さを変化させた試料を作製した。本研究において、実効の高さを Effective Height (EH)と定義し、試料をそれぞれ EH+0、EH+1、EH+2 と呼称する。原子間力顕微鏡(AFM)によって GaAs QDs の大きさは、すべての試料において直径約 30 nm、高さ約 2 nm、面内密度は 10^{11} cm^{-2} であることが確認された。

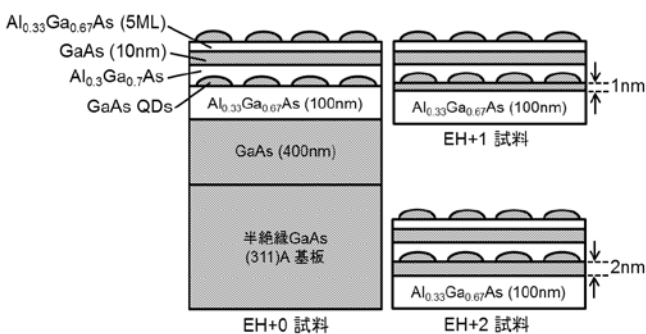


図1. 試料構造図.

2.2 実験方法

PL 測定は、励起光源に波長 473 nm の半導体レーザーを用い、試料表面の GaAs QDs 側から照射した。表面からの発光再結合信号を電荷結合素子(CCD)検出器で検出した。励起光強度は 6.5 mW であり、測定温度は 4.3~140 K まで変化させた。

3. 実験結果および考察

図2に、全試料の 4.3 K における PL スペクトルを示す。全ての試料において、1.52 eV 付近に GaAs のバンドギャップ(E_g)起因の発光ピークが観測された。図1に示す試料構造より、GaAs QDs 層より下に位置する GaAs 層及び GaAs 基板からの発光であると考えられる。したがって、全試料における GaAs 起因の発光ピークは同じ起因と判断し、これを基準として信号強度の規格化を行った。さらに図中に $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$ の E_g (1.97 eV)を示した⁸⁾。これらの結果から、GaAs と $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$ の E_g 間に検出された PL 信号は QDs 中の量子準位からの発光であると示唆された。ここで、各試料のピーク位置に着目すると、EH+0 から EH+2 へと実効の高さが増加するにつれて、ピーク位置が低エネルギー側へシフトした。これは、QDs の実効の高さが増加することで、量子閉じ込め効果が弱まり、量子準位の遷移エネルギーが低下したためと考えられる。また、ピーク幅も実効の高さを増加すると細くなった。より詳細な議論を行うために、これらのピークにガウス関数をフィッティングして各ピークのエネルギー位置および半値幅 (Full Width at Half Maximum: FWHM)を見積った。

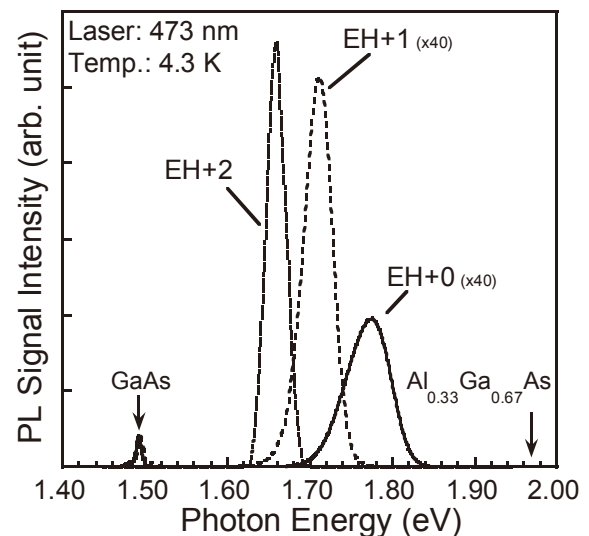


図2. 全試料の 4.3 K における PL スペクトル.

図3に、EH+0 試料の 4.3 K におけるフィッティングの結果を示す。EH+0 試料の QDs 起因のピーク位置と FWHM は、それぞれ 1.77 eV と 68 meV であった。ピーク形状に着目すると、高エネルギー側の裾がフィッティングカーブよりも小さくなり、ピークエネルギーを中心とした左右対称ではないことがわかった。QDs の状態密度関数の形状は、デルタ関数状となることがわかっており、電磁波を分光器で測定することに起因する精度劣化(分布関数)を合成しても、左右非対称の形状にはなり得ない。今回測

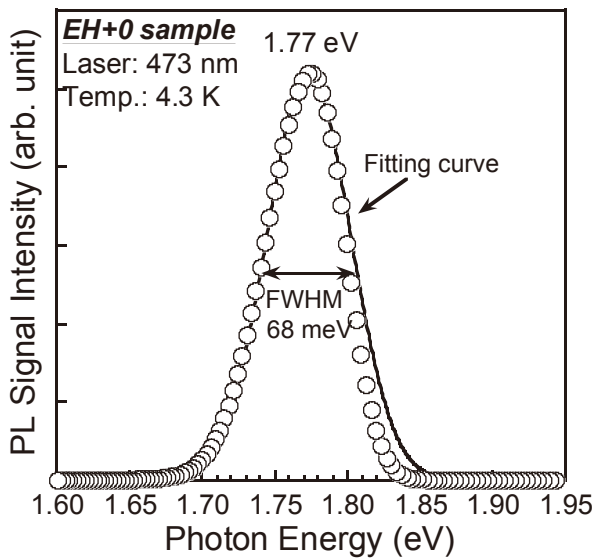


図 3. EH+0 nm 試料の 4.3 K におけるフィッティング例。

表 1. 各試料(4.3 K)におけるピーク位置及びその FWHM と面積強度比。

試料	Peak 位置 (eV)	FWHM (meV)	面積強度比
EH+0	1.77	68	1.0
EH+1	1.71	42	1.5
EH+2	1.66	28	43

定した QDs 試料は AFM 観測から直径約 30 nm であると見積もられた。したがって、面内方向へのキャリア閉じ込めが不十分で、光励起キャリアを理想的な 3 次元で閉じ込められず、2 次元構造である quantum well の状態密度関数(ステップ関数)を反映した形状となったと理解できる。同様に、QDs 構造の下に QW 層を挿入した EH+1、EH+2 試料においてもピークフィッティングを行ったところ、非対称なピーク形状を示した。さらに各試料で面積強度を算出することで、EH+0 試料の面積強度を基準とした他の試料の面積強度比を求めた。表 1 に全試料の 4.3 K におけるピークフィッティングの結果と面積強度比を示した。EH+0 と比較して、EH+1 および EH+2 はピークの位置が低エネルギー側へシフトし、FWHM が小さくなり、且つ面積強度が大きくなった。FWHM が狭いということは、発光再結合に寄与している遷移エネルギーにばらつきが少ないことを意味する。さらに、強度が上昇していることは、より多くのキャリアが同じ量子準位間で再結合していると考えられる。今回の PL 測定結果から、QW 層を挿入して実効の高さを制御した結果、発光ピークは低エネルギー側へとシフトしつつ、強度が増加し FWHM が小さくなること分かった。しかしながらそのスペクトル形状から、QDs のキャリア閉じ込めが弱く、3 次元構造として期待された発光スペクトルは得られなかった。

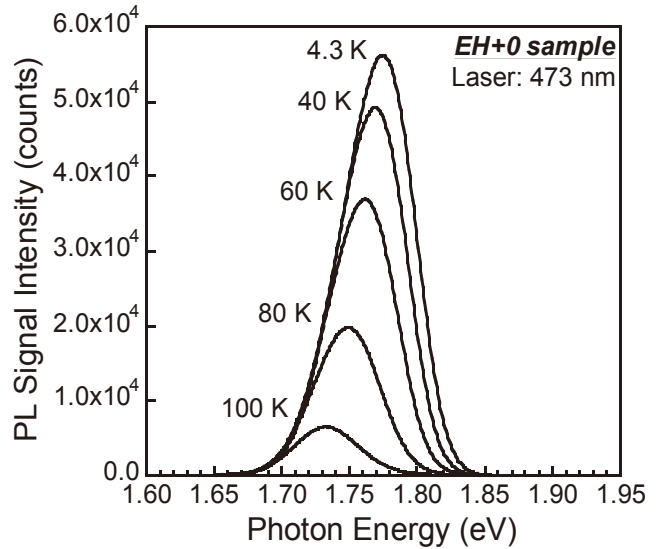


図 4. EH+0 試料の PL 測定結果の温度依存性。

図 4 に EH+0 試料の QDs 起因の PL スペクトルの温度変化を示す。QDs 起因のピークは温度上昇に伴いピーク強度が減少し、そのピーク位置は低エネルギー側にシフトしていることが観測できた。全ての温度において測定された量子準位起因の発光ピークを、図 3 と同様にガウス関数を用いてピークフィッティングを行った。図 5 に、各試料の PL ピークの温度依存性を示す。図中には、参考として、GaAs の E_g の温度変化を、Varshni の経験式を用いて算出したものを点線で示した。Varshni の経験式は、

$$E = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(T + \beta)} \quad (1)$$

で表される。ここで、 $E_g(0)$ は各材料の 0 K 時における E_g の値、 α は温度に伴った E_g の変化量 (eV/K)、 β はデバイ温度 (K)、 T は温度 (K) である。今回用いた GaAs の各値は、 $E_g(0) = 1.519$ eV、 $\alpha = 5.405 \times 10^{-4}$ eV/K、 $\beta = 204$ K であった⁸⁾。4.3~60 K までの低温領域では、すべての試料のピーク位置変化は GaAs の理論的な温度依存性とほぼ同様であった。その一方、60 K よりも高温では、EH+0 試料のピーク位置が急峻に低エネルギー側へとシフトした。そこで、60~140 K の温度範囲の温度係数 (eV/K) を算出し、その数値を図 5 中に示した。EH+0 試料は、他の試料と比較して、大きな温度係数を持つことがわかる。単一 QD 構造の遷移エネルギーは、QD 材料と障壁材料の E_g に依存する。温度変化によって、各材料の E_g は Varshni の経験式に則して変化するので、QD 構造の発光遷移エネルギーも、Varshni の経験式から大きく外れることは考えにくい。さらに、EH+1、EH+2 試料に関しては、GaAs の E_g の温度係数 (-2.9×10^{-4} eV/K) と近い値を示した。ここで表 1 より、EH+0 試料は、EH+1 および EH+2 試料と比較して広い FWHM を持つ。これは、発光に寄与した QDs の大きさにばらつきがあることを示唆している。QDs 構造は、大きさ

を制御することによって、キャリアの量子閉じ込め効果により発光遷移エネルギーを変化させることができる。すなわち、QDsの大きさにばらつきが生じることで、遷移エネルギーの違うQDsが存在することになり、このことはQDs構造中の障壁層から脱出するためのエネルギーに違いが生じることとなる^{9,10}。したがって、EH+0試料では60~140 Kの温度範囲においても発光に寄与するQDs構造が同一ではないために、見かけ上ピーク位置の温度変化が大きく見積もられたと考えることができる。その一方で、EH+1およびEH+2試料は、QW層の挿入により、温度係数がGaAsの計算値に近い値を示した。これは、発光再結合起因がQW層の挿入に強く影響されたことを意味する。以上のことより、EH+0試料は、面内方向の大きさ、つまり直径にばらつきがあり、その影響が温度依存性に出ていることから、弱いながらもキャリアの3次元閉じ込めは成立していると考えられる。今後は、3次元有限差分法を用いたモデルシミュレーションを行い、計算結果と併せてより詳細に議論を進める。

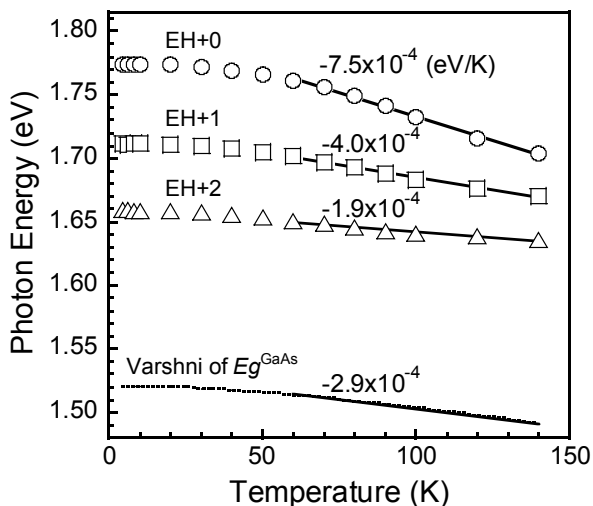


図5. 全試料におけるピーク位置の温度依存性及び60~140 Kにおける温度係数。

4. 結論

本研究では、QDs構造の下にQW層を挿入することで、実効の高さを制御したGaAs QDs試料の発光特性を評価した。低温PL測定の結果から、EH+0試料からEH+2試料へと実効の高さを増加させるにしたがって、QDs起因の発光ピークは低エネルギー側へシフトし、FWHMは小さくなり、且つ発光強度は増大した。したがって、実効の高さを制御するために挿入したQW層が、発光再結合に強く影響していることがわかった。さらに、4.3~140 Kの温度範囲でPL測定を実施し、そのピーク位置とVarshniの経験式から期待されるGaAsの E_g の温度係数と比較した。

その結果、EH+0試料は他の2試料と比較して温度係数が大きかった。これは、EH+0試料のQDs構造の直径方向のばらつきによって、低温時と高温時で発光に寄与しているQDsが変化したことが示唆された。一方で、EH+1およびEH+2試料は、挿入したQW層の影響で、EH+0と比較して温度係数が小さくなった。以上のことより、QDs構造の下にQW層を挿入することで実効の高さを変化させた場合、挿入したQW層の影響が大きく表れた。より詳細な影響解明のために、今後は3次元有限差分法を用いたモデルシミュレーションを行い、計算結果と併せてより詳細に議論を進める。

参考文献

- 1) Y. Arakawa and H. Sakaki: "Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current", *Appl. Phys. Lett.* **40**, 939-941 (1982).
- 2) M. Asada, Y. Miyamoto, Y. Suematsu: "Gain and the Threshold of Three-Dimensional Quantum-Box Lasers", *JEEE J. Quantum Electron.* **22**, 1915 (1986).
- 3) K. Yamaguchi, T. Kanto: "Self-assembled InAs quantum dot on GaSb/GaAs (001) layers by molecular beam epitaxy", *J. Cryst. Growth.* **275**, e2269 (2005).
- 4) D. Guimard, M. Nishioka, S. Tsukamoto, Y. Arakawa: "High density InAs/GaAs quantum dots with enhanced photoluminescence intensity using antimony surfactant-mediated metal organic chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 183124 (2006).
- 5) A. Martí, N. López, E. Antolí, E. Ca'novas, A. Luque: "Emitter degradation in quantum dot intermediate band solar cells", *Appl. Phys. Lett.* **90**, 233510 (2007).
- 6) T. Mano, N. Koguchi: "Nanometer-scale GaAs ring structure grown by droplet epitaxy", *J. Cryst. Growth.* **278**, 108 (2005).
- 7) T. Mano, T. Kuroda, S. Saginetti, T. Ochiai, T. Tateno, J. S. Kim, T. Noda, M. Kawabe, K. Sakoda, G. Kido, N. Koguchi: "Self-Assembly of Concentric Quantum Double Rings", *Nano Lett.* **5**, 425 (2005).
- 8) I. Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan: "Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys", *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).
- 9) S. Suraprapich, Y. M. Shen, V. A. Odnoblyudov, Y. Fainman, S. Panyakeow and C.W. Tu: "Self-assembled lateral Bi-quantum-dot molecule formation by gas-source molecular beam epitaxy", *J. Cryst. Growth.* **301-302**, 735-739 (2007).
- 10) D. Ohori, A. Fukuyama, C. Thomas, A. Higo, S. Samukawa, and T. Ikari: "Optical properties of quantum energies in GaAs quantum nanodisks produced using a bio-nanotemplate and a neutral beam etching technique", *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 092101 (2016).