

宮 崎 大 学 大 学 院

博 士 学 位 論 文

量子ナノディスク半導体の  
面内方向量子閉じ込め効果による発光再結合

平成 29 年 9 月

宮崎大学大学院農学工学総合研究科

物質・情報工学専攻

大堀 大介

## 目次

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 第1章 序論.....                          | 3  |
| 1.1 研究背景.....                        | 3  |
| 1.1.1 情報量増加に伴うレーザーダイオードの需要拡大.....    | 3  |
| 1.1.2 量子井戸構造の問題点.....                | 7  |
| 1.1.3 量子ドット構造の特徴.....                | 9  |
| 1.2 本論文の目的.....                      | 12 |
| 1.3 本論文の構成.....                      | 13 |
| 第2章 研究手法.....                        | 16 |
| 2.1 量子ドット作製法.....                    | 16 |
| 2.1.1 従来の量子ドットの作製手法.....             | 16 |
| 2.1.2 新たなトップダウン法を用いた量子ドット作製.....     | 24 |
| 2.2 フォトルミネッセンス法.....                 | 34 |
| 2.3 モデルシミュレーション法.....                | 38 |
| 2.3.1 MQW 構造を用いた量子準位計算モデルの検証.....    | 44 |
| 第3章 GaAs 量子ナノディスクの発光エネルギーの温度依存性..... | 54 |
| 3.1 緒言.....                          | 54 |
| 3.2 測定試料および実験条件詳細.....               | 57 |
| 3.3 量子準位間遷移エネルギーのモデルシミュレーション.....    | 59 |
| 3.4 PL スペクトルの温度依存性.....              | 62 |

|   |    |
|---|----|
| 第4章 GaAs量子ナノピラー中の量子ナノディスクにおける発光エネルギーの直径依存性..... | 73 |
| 4.1 緒言.....                                     | 73 |
| 4.2 測定試料および実験条件詳細.....                          | 75 |
| 4.3 量子ナノピラー構造の直径分布.....                         | 78 |
| 4.4 量子ナノピラー直径依存性のモデルシミュレーション.....               | 82 |
| 4.5 PL スペクトルの量子ナノピラー直径依存性.....                  | 85 |
| 第5章 結論.....                                     | 90 |
| 謝辞.....   | 94 |

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 情報量増加に伴うレーザーダイオードの需要拡大

現在の情報化社会では、個人用 PC に加えてスマートフォンなどの携帯移動端末が爆発的に普及したことによって、ネットワーク上を行き来する情報量も増加の一途を辿っている。より複雑な処理を携帯移動端末で行えるようになったのは、クラウドコンピューティングが普及したことも要因である。データのバックアップのみならず、処理能力をインターネット上のサーバーへ移管し、クライアント側はその結果を受けとるだけで良い。このように、ネットワーク品質の向上やクラウドサービスなどが確立されてきたことで、データをさまざまなところから集めて処理を行うことができるようになった。したがって、自動販売機や冷蔵庫などの家電製品でさえ、インターネットへ接続されるようになってきた。この、さまざまなモノ (Things) が図 1-1 のようにインターネットへ接続され、情報のやり取りを行うことを、Internet of Things (IoT) と呼び、我々の生活をより豊かにするために今後更なる活用が期待されている[1,2]。このような情報通信量の急激な増加を受けて、さらなる高速で大容量な情報伝達システムが要求されている[3,4]。

現在では、従来の電気信号ではなく、光を使って情報のやり取りを行う光ファイバー通信が開発されている。光ファイバー通信は、従来の電気通信技術と比較して、傍受されにくくデータの秘密保持が容易であり、電気を用いてないことから電磁誘導ノイズが生じず、長距離を高速にデータ通信することができるといった様々な利点をもつ[5]。また、光ファイバー通信用光源にレーザー光を用いることで、その指向性の高さや波長の単色性により高速かつ長距離の伝送を実現することが可能である。一方、大量の端末から同時に通信を行うための技術として光多重通信が考案された。これはレーザー光を通信用光源として用いた場合、光ファイバー中を通る光信号は、複数の波長の光を同時に通しても干渉しないという特徴を活用したものである。その結果、1本の光ファイバーに波長の異なる多数の光を同時に通すことで、実質多数の光ファイバーを用いているときと同様の効果を実現できることから、リソースを有効活用することができる[3,6,7]。以上のような背景から、レーザー光源には、低消費電力、高発光効率、波長制御性、動作温度に対する出力無依存性という条件が求められている。このような要求を満たす素子として半導体レーザーダイオード (LD) が挙げられる。

半導体レーザーダイオードは、従来のガスレーザーや固体レーザーと比べて低電圧・低電流で動作し、高効率・長寿命などの特徴があり、半導体集積技術を応用して小型化も実現できることから盛んに研究されてきた[6,8,9]。半導体LDは、誘導放出による光の増幅を利用した発光デバイスである。図1-2に自然放出過程と誘導放出過程を示す。自然放出は、励起または注入されたキャリアが自発的に再結合する際に光が放出される現象である。一方、誘導放出は光刺激により促されたキャリアの再結合時に光が放出される現象で、刺激した光と同じ位相、波長を持った光が放出される[8]。この仕組みを利用することで、放出される光はコヒーレント性を持つため、光の増幅が可能となる

[10]。さらに、活性層に採用する半導体材料を変えることによって発光波長が変化するため、発光波長制御を行うために研究が行われている。現在実用化されているものは、GaN系 (~400 nm)、AlGaInP系 (~650 nm)、AlGaAs系 (~780 nm)、InGaAsP系 (1.1 ~1.6  $\mu\text{m}$ )などが挙げられるが、半導体のバンドギャップは固有適数値であるため、任意の発光波長制御は困難である[8]。さらに、動作中の半導体LDは、外部およびデバイス内部の温度上昇によって発振しきい値電流が上昇する。これは、半導体LD内の温度が上昇すると、活性層へ注入されたキャリアが熱的に活性層の外へ脱出してしまうためである。この結果、一定電流を流し続けていると発光出力が低下し、最終的にはレーザー発振も起きなくなる。この時キャリア注入量を増加させればレーザー発振は再び起きるが、消費電力は増大しさらなる発熱となる。このような問題を解決するために、活性層に量子構造が採用されるようになった。

現在主に扱われている量子構造は、量子井戸 (Quantum Well: QW) 構造である。QW構造は、電子・正孔の運動方向を制限することによって量子閉じ込め効果を引き起こすことができ、井戸層の厚さを制御することで、発光波長を井戸材料のバンドギャップから障壁材料まで制御することができる。注入されたキャリアは、障壁層を拡散・ドリフトして井戸内にトラップされ、電子と正孔それぞれの離散化準位間で発光再結合が促される。したがって、キャリアや光を実空間の量子構造中に閉じ込めることは、発光効率の向上に非常に有利であることがわかる[11,12]。

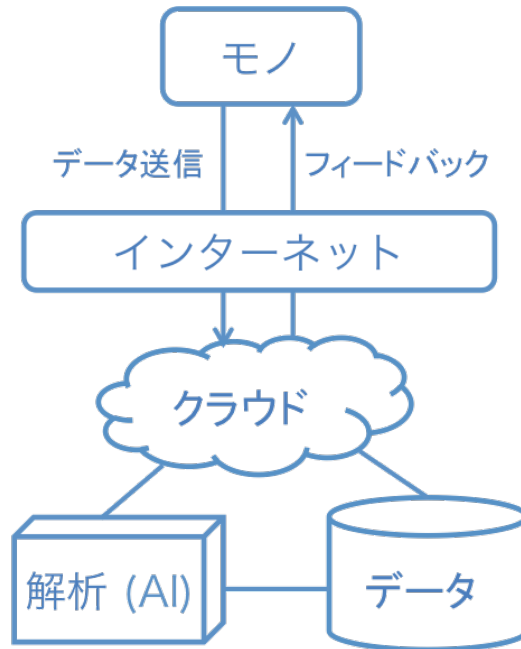


図 1-1: Internet of Things (IoT) の概念図。

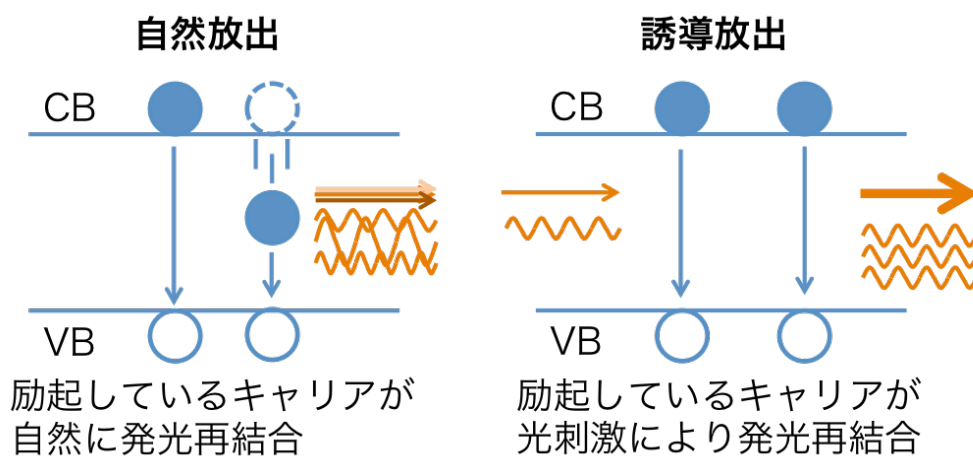


図 1-2: 自然放出と誘導放出の発光再結合過程の概念図。

### 1.1.2 量子井戸構造の問題点

QW構造は、バルク構造と比較して非常に鋭く、強い発光を示す。図1-3には電子の取り得る状態密度  $[D(E)]$ と電子分布を表すフェルミ・ディラック分布  $[f(E)]$  の積から期待されるキャリア分布の熱的広がりを示した。図から、バルク構造で約 $1.8k_B T$ 、QW構造で約 $0.7k_B T$  となることが予想される[13,14]。したがって、QW構造はバルク構造と比較すると効率が良くなり、電子のエネルギーが受ける熱の影響も小さくなっていることがわかる。その一方で、依然としてQW構造にも熱的広がりがあるため、動作温度の上昇に伴って発振しきい値電流が上昇する。この動作温度上昇の影響を減少させるには、3次元方向からキャリアを閉じこめる量子ドット (Quantum dot: QD) 構造が適している。



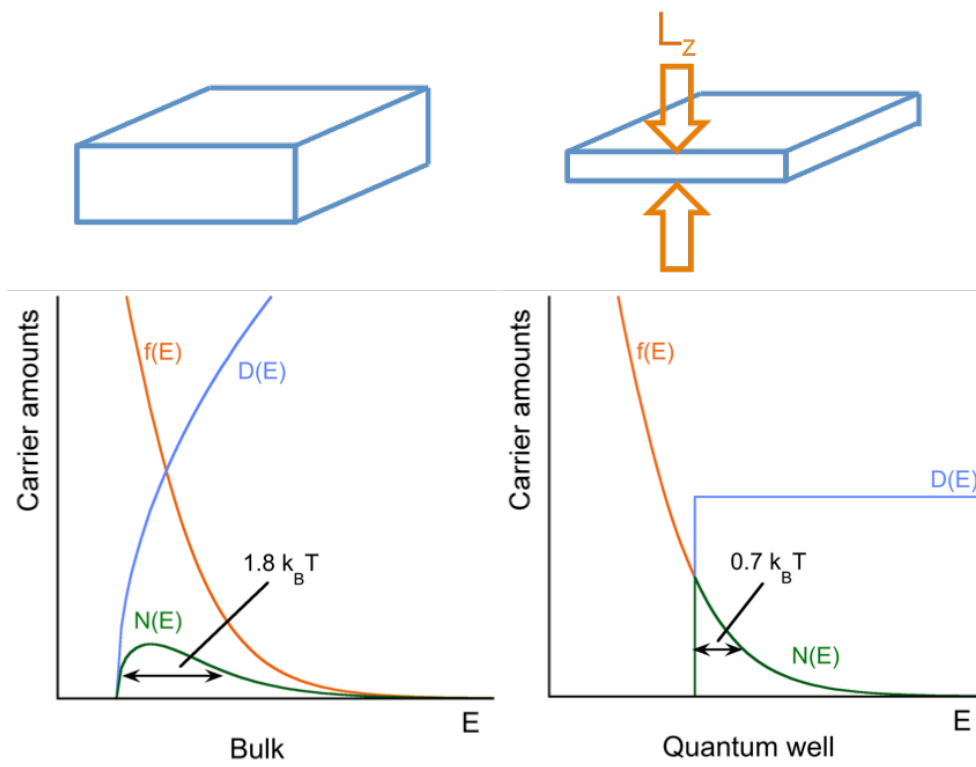


図 1-3: バルク構造と QW 構造のキャリア分布広がり模式図。

### 1.1.3 量子ドット構造の特徴

QD構造では3次元全ての方向から電子・正孔を閉じ込めることが可能となる。したがって、III-V族化合物半導体に限らずIV族やII-VI族などの多様な材料で盛んに研究されている。分子やクラスターと同様の特徴を示すQD構造では、その物性は従来のバルク構造とは非常に異なったものとなる。半導体LDの活性層にQD構造を採用する場合、以下のような利点がある。レーザー発振においては誘導放出が必要不可欠な現象であるが、QD中に閉じ込められた電子・正孔は、QD毎に局在して存在しているためコヒーレンス時間が長くなり、発光スペクトルがより鋭くなる。また、QD構造では状態密度がより離散化する。図1-4に、QW構造とQD構造のキャリア分布の熱的広がりを示した。QDでは、状態密度関数がデルタ関数状に変化することにより、キャリア分布に熱的な広がりを持たなくなる。したがって、熱が加わっても発光への影響がないことで、光学利得が下がらないことが期待できる[14]。さらにQDの体積を変えることで、離散化した量子準位の大きさも制御することができる。つまり、体積を小さくすると量子準位が大きくなり発光波長は青色側へ、体積を大きくすると量子準位が小さくなり赤色側へ変化する[15-17]。量子準位の制御つまり発光波長の制御に関してはQW構造よりも自由度があると考えられる。量子ドットレーザーダイオード (QDLD) には、光学利得が温度に依存しないために、熱に対して非常に強い耐性がある。つまり発振しきい値電流が温度によって変化しないことを意味し、温度上昇に伴って注入する電流を増加させる必要がないことから、低消費電力を実現できる。さらに、QD構造自体が内部で熱を発生させる確率が低いために、温度上昇そのものが起こりにくい。つまり半導体LDとして、

最も高い発光効率と熱耐性を有する構造と言える。ただし、LDへ応用する際には発光強度に関する懸念がある。それは1つのQDからは1つの光子しか発生させることしかできないことであり、これはそのままLDの発光強度へ影響を及ぼす。したがって、QDLDの発光強度を強くするためには、QDの密度を高くする必要がある。その結果、QDの大きさを均一制御し、高密度で、欠陥のない構造が求められている。従来法ではこの要求を満たすことは難しく、それゆえ本研究ではQD作製法として、バイオテンプレートと中性粒子ビームを用いた新たなトップダウン法を採用した。この方法が従来の作製法と大きく違う点としてQD構造の面内方向を小さく設計できることが挙げられる。したがって、面内密度を向上させることで発光強度の向上が見込める。しかし、面内方向を小さく設計したQD構造の量子閉じ込め効果の発光特性について詳細な議論が未だなされていない。そこで、この新たなトップダウン法を用いたQD構造を用いて、発光特性から面内方向の量子閉じ込め効果を検証することを目的とする。

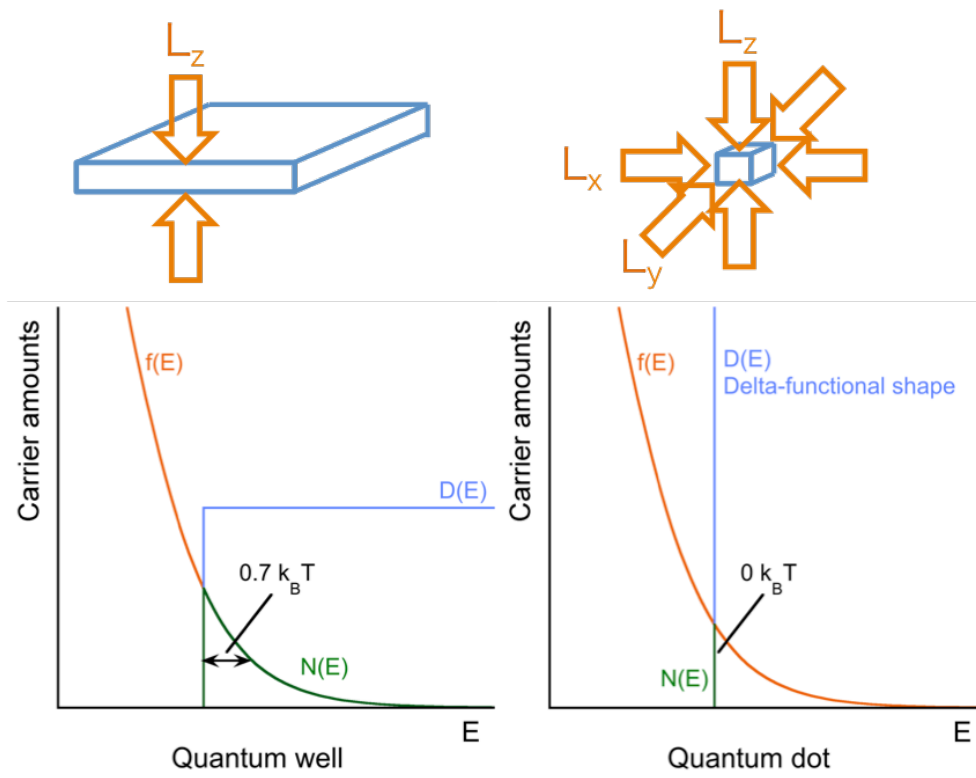


図 1-4: QW 構造と QD 構造とキャリア分布広がり模式図。

## 1.2 本論文の目的

本研究では、QDのデバイス応用に向けた基礎研究として、新たなトップダウン法を用いて作製した量子ナノディスク (QND) 構造の光学的特性に着目した。QND構造を用いることで、深さ方向の量子閉じ込め効果による影響はQW構造を踏襲することから、面内方向の量子閉じ込め効果による影響のみを考えることができる。従来のQD作製技術では、面内方向が大きく形成されるために、面内方向の量子閉じ込め効果を起こすことができず、深さ方向のみに強く量子閉じ込めを起こしていた。この結果、波動関数の形状が面内方向と深さ方向で大きく異なっていた。そこで、寒川らが開発したバイオテンプレートと中性粒子ビームエッチング技術を採用して作製したQND構造を用意した。この場合、面内方向への量子閉じ込めを実現し、アスペクト比が1:1に近い直径7 nm、深さ8 nmのQND構造を有している。この新たに作製されたQND構造に対してフォトルミネッセンス (PL) 法を適用し、その発光スペクトルを調査した。得られた結果とモデルシミュレーションから得られた結果を比較することでQND中に形成された量子準位を特定した。一方、QND構造では埋め込み再成長によるパッシベーション処理を行っているために、実際の直径を直接観測することができず、PLスペクトルからQND直径を見積もる必要がある。QND直径による面内方向量子閉じ込め効果を直接観測するために、パッシベーションを行わないナノピラー (NP) 構造を用意し、内在するQNDからの発光スペクトルを調査した。得られた研究結果から、QND構造のもつ面内方向の閉じ込め効果によって起こる量子準位やそれらの遷移過程において起こる発光特性の変化を議論した。

### 1.3 本論文の構成

本論文はその成果をとりまとめたもので、全文5章よりなる。第1章は序論である。第2章では、QND構造の作製手法とその基盤技術、測定で用いたPL法の特徴とその測定原理について、そして量子構造に対して行ったモデルシミュレーションに関して記述している。第3章では、GaAs量子ナノディスクの発光エネルギー温度依存性について記述する。第4章では、GaAs量子ナノピラー中の量子ナノディスクの発光エネルギー直径依存性について記述する。最後に、第5章は結論である。

## 第 1 章参考文献

- [1] F. Wortmann and K. Flüchter, "Internet of Things", *Business & Information Systems Engineering* **57**, 221 (2015).
- [2] O. Bello, S. Zeadally, and M. Badra, "Network layer inter-operation of Device-to-Device communication technologies in Internet of Things (IoT)", *Ad Hoc Networks* **57**, 52 (2017).
- [3] O. Takaaki, "Recent status and trends in optical submarine cable systems", *NEC Technical Journal* **5**, 3 (2010).
- [4] F. Idachaba, D. U. Ike, and O. Hope, "Future trends in fiber optics communication", in (2014).
- [5] A. Hasegawa, "Optical Solitons in Fibers for Communication Systems", *Optics & Photonics News, OPN* **13**, 33 (2002).
- [6] K. Sato, "高速光ファイバー通信用直接変調半導体レーザー", *光学* **35**, 28 (2006).
- [7] A. Kasukawa, T. Mukaiharu, T. Yamaguchi, and J. Kikawa, "光ファイバアンプ励起用高出力半導体レーザーの現状 (WDM 関連技術小特集)", (古河電工時報, 2000), pp. 13–18.
- [8] K. Iga, "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, 2001), pp. 464–471.
- [9] H. Ota and S. Nakamura, "青色/緑色半導体レーザー技術の最前線", *レーザー研究* **38**, 738 (2010).
- [10] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, and R. O. Carlson, "Coherent light emission from GaAs junctions", *Phys. Rev. Lett.* **9**, 366 (1962).
- [11] W. T. Tsang, "Extremely low threshold (AlGa)As modified multiquantum well heterostructure lasers grown by molecular-beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* **39**, 786 (1981).
- [12] R. D. Dupuis, "(Invited) Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As–GaAs Heterostructure Lasers Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 415 (1980).

- [13] Y. Masumoto and T. Takagahara, "Semiconductor Quantum Dots", *Semiconductor Quantum Dots* (Springer Science & Business Media, Berlin, Heidelberg, 2013).
- [14] Y. Masumoto, "量子ドットの基礎と応用", (2015).
- [15] H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, P. C. Gibbons, L. W. Wang, and W. E. Buhro, "Cadmium Selenide Quantum Wires and the Transition from 3D to 2D Confinement", *Journal of the American Chemical Society* **125**, 16168 (2003).
- [16] A. Kongkanand, K. Tvrdy, K. Takechi, M. Kuno, and P. V. Kamat, "Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of CdSe–TiO<sub>2</sub>Architecture", *Journal of the American Chemical Society* **130**, 4007 (2008).
- [17] K. Kakinuma, "Technology of Wide Color Gamut Backlight with Light-Emitting Diode for Liquid Crystal Display Television", *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 4330 (2006).



## 第2章 研究手法

本章では、本研究で採用した手法として、量子ドット構造の作製とフォトルミネッセンス法による測定方法、モデルシミュレーション法、試料作製に用いた MQW 構造に関する検証結果を説明する。

### 2.1 量子ドット作製法

#### 2.1.1 従来の量子ドットの作製手法

半導体LDへのQDの応用は、序論で述べたように非常に有効であることがわかった。しかし、QDLD構造を実現するためには、QDの大きさと密度を精密に制御する必要がある。QDを作製する方法には数種類あるが、その中でも半導体LD構造を作る上で半導体基板上へQD構造を形成することは非常に重要である。化学合成されたコロイド状のQD構造は、テレビの発色を向上させるためにすでに利用されている[1]。しかし、コロイド状QDは、半導体基板上ではなく溶液中で形成される。したがって、半導体基板上で直接QD構造を形成し、電氣的に接合させる必要がある。現在まで、半導体基板上にQD構造を作製する主な手法はボトムアップ法、中でもStranski-Krastanov (SK) モードを用いた方法が主流である[2,3]。

### (a) SKモード成長

SKモード成長法は、格子定数の違いを利用してQDを形成する方法の一つである。この手法で良く用いられているのはInAs-GaAs系の組み合わせであり、その格子定数差は $\sim 7.2\%$ となっている。図2-1にSKモード成長の模式図を示す。成長初期段階においてQD成長は行われずに、歪みを蓄積させながら、膜状にエピタキシャル成長する。しかし、成長膜が厚くなると膜内の歪みが大きくなり、その歪みを緩和するために、膜での成長が止まり島状に成長する。したがって、この島状に成長したQD構造の下部には、ぬれ層 (Wetting layer) と呼ばれる初期段階におきるエピタキシャル膜が残る。図2-1にあるように、この方法で成長したQD構造は、面内方向と深さ方向で寸法が違う形となっている。面内方向に大きくなることで、面内のQD密度を高めることが難しいという難点がある。ここで、積層による方法が考えられた。歪みを利用して形成したQDを埋込み、さらにその上にQDを成長させると、QDの周囲にある大きな歪みの影響でQDの直上にQDが形成する。このように、QDを積層することで密度を増やす方法がとられている。赤羽らは、InAs QDをInAlGaAsの組成比を調整することで引っ張り歪みの力を調整する、歪み緩和技術によって150層の積層に成功した[4]。図2-2にInAs QDを用いて積層させた構造の断面TEM写真(a)とQDの拡大像(b)を示す。図2-2(a)より、歪み保証技術により高精度にQDが積層されていることが分かる。さらに、図2-2(b)より、面内方向の大きさが $\sim 32$  nm、深さ方向が $\sim 2.4$  nmとなっており、直径と厚さのアスペクト比はおよそ15:1となっている。これにより、深さ方向の量子閉じ込め効果が面内方向と比較して非常に強いことがわかる。したがって、SKモードで作製されたQDは、深さ方向の量子閉じ込め効果が支配的であると考えられる。

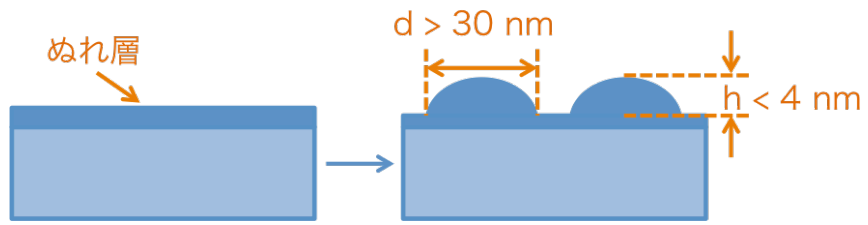
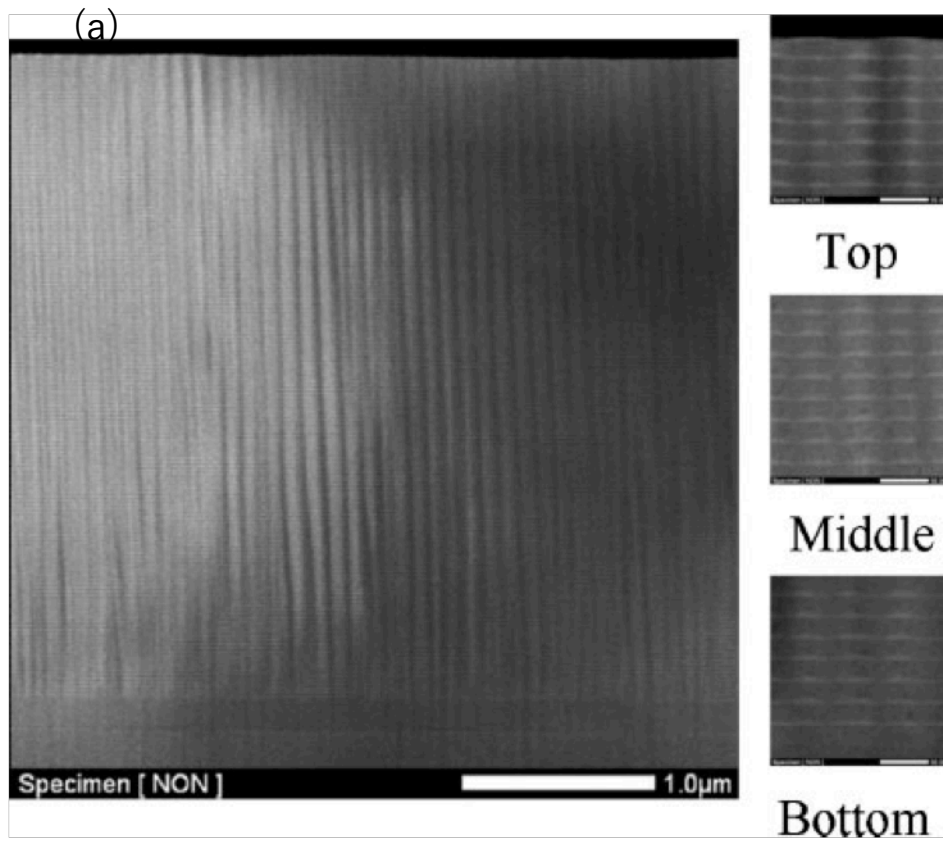


図2-1: SKモード成長の模式図と成長したQDの模式図。



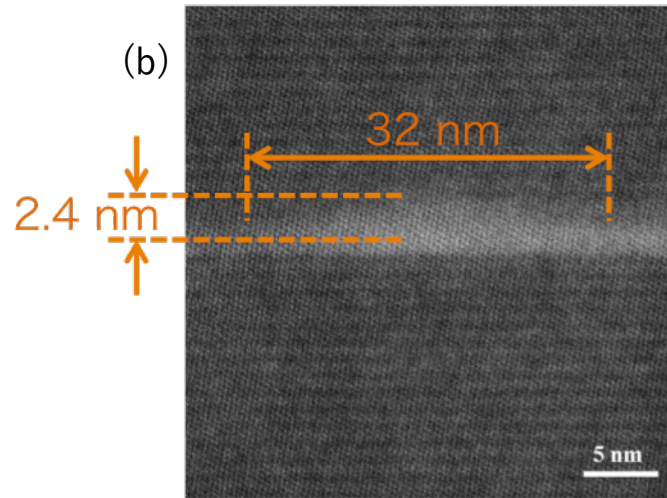


図2-2: (a) 歪み保証技術によって150層積層させたInAs QD構造[4]と、  
(b) InAs QDの大きさ[5]。

## (b) ナノインプリント基板によるQD形成

ナノインプリント基板とは、成長させる基板を型で挟み込み、ナノメートルオーダーのパターンを転写する方法である。転写したパターンにQDを成長させることで、非常に規則正しい間隔をもったQDが作製できる。非常に高い解像度で加工でき、半導体リソグラフィーよりも精度が高いと言われている。図2-3にナノインプリント技術によって作製したひな形のSEM写真と、そこに成長させたInAs QDsのAFM像を示す。基板の上にナノオーダーでホールを形成し、そのホールの中心にQDを成長させる。したがって、パターンニングした中心部分でQD成長が起こることから、非常に規則正しいQD配列を実現する。その一方で、ホールの中心でQDが成長するために、QD間の距離が離れてしまい、面内の密度が  $7 \times 10^9 / \text{cm}^2$  と非常に低くなる問題が挙げられる[6,7]。

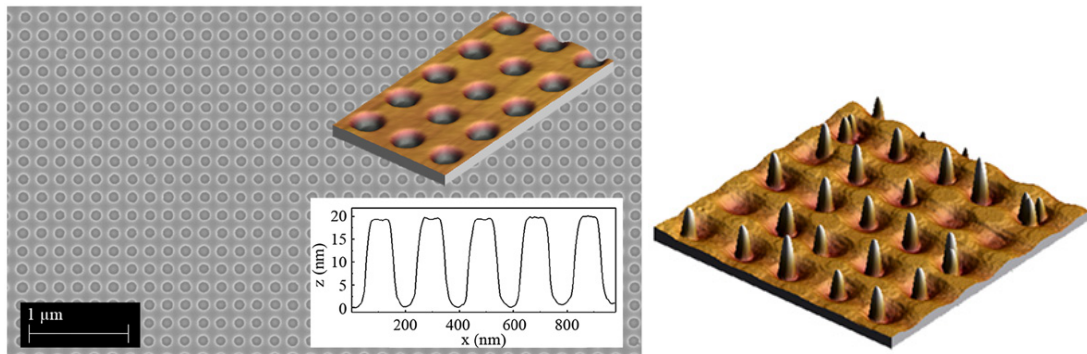


図 2-3: ナノインプリント技術によって作製したひな形の SEM 写真と位置制御した InAs QD 構造の AFM 顕微鏡図[6]

### (c) 液滴エピタキシー法

格子整合していても高密度な QD 形成を可能とするのが液滴エピタキシー法である。図 2-4 に AlGaAs 上と GaAs 上に液滴エピタキシー法で成長させた QD の SEM 画像および、QD とぬれ層の模式図を示す。高指数面の基板を用いて、GaAs-AlGaAs 系の QD 構造の作製に成功し、さらには面内方向への高密度 ( $1.5 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ ) な QD 構造も作製されている。しかし、この方法で作製した QD も、面内方向の大きさが 10~30 nm、深さ方向は 1.5~2.5 nm となっており [8,9]、深さ方向への量子閉じ込め効果が強い構造をとっている。

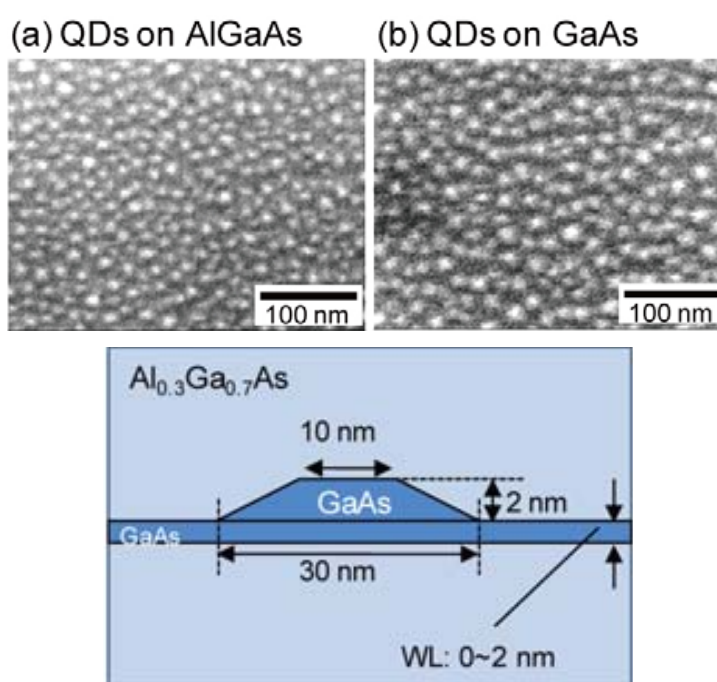


図 2-4: AlGaAs 上と GaAs 上に液滴エピタキシー法で成長させた QD の SEM 画像および QD とぬれ層の模式図 [9]

結晶成長段階から QD を形成するボトムアップ法の他に、QW 構造を成膜した後に、プラズマエッチング等のドライエッチング技術を用いて削り出すトップダウン法もある。この作製法の特徴は、QW 構造を用いることにより格子整合系の材料を取り扱うことができ、深さ方向の膜圧を非常に高い精度で制御することができることで、QD の厚さを精密に制御することが可能である。その後にマスク形成を行うことで QD の大きさや形状を設計できることも利点である。従来の方法では、マスク形成にリソグラフィ技術が用いられているが、十数 nm オーダーでの制御が必要とされている QD 構造の形成において、その精度は得られていない[10,11]。FinFET 作製時に使用される波長の短い光源では、微細なマスク形成を可能としており、現状シングルパターンニングで 14.4 nm、マルチパターンニングで 6.25 nm のパターンを実現できている[11,12]。しかし、コンタクトホール形成においては、約 43 nm 程度の精度である。したがって、3次元閉じ込めを実現するには、より高い解像度が要求される。さらに、マスク形成後のプラズマエッチングにおいて、QD 形成には超微細加工が要求されている。プラズマ生成の際に同時に生成される UV フォトンや X 線が結晶に与えるダメージ、そしてエッチング界面のチャージアップによってエッチングレートにムラができ、界面形状の荒れや結晶欠陥が生じてしまう[13]。したがって、従来のトップダウン法では QD の形状制御が非常に難しく、エッチング界面および内部に至る結晶欠陥や損傷を低減させる必要がある。前項で説明した通り、QD 構造はその体積の小ささから、QD 全体に対して界面が非常に多くの割合を占めており、その状態によって物性へ敏感に影響を及ぼす。したがって、エッチングによる QD 作製時に、QD の界面および結晶状態へ損傷を与えることは望ましくない。しかし、QD 形成において形状や大きさを制御し、設計することは非

常に有益であることから、トップダウン法による形状制御は魅力的である。これらの問題を解決するために、東北大学寒川研究室でバイオテンプレートと中性粒子ビームエッチング (NBE) を用いた新たなトップダウン法が開発された[14,15]。この新たなトップダウン法は、従来のトップダウン法と同様に深さ方向の量子閉じ込め効果の制御に QW 構造を採用できるため、高精度で制御することができる。さらに、面内方向の量子閉じ込め効果に関して、バイオテンプレートによる規則正しいマスク配列と NBE による低損傷エッチングによって直径十数 nm での QD 構造を形成することに成功している。



### 2.1.2 新たなトップダウン法を用いた量子ドット作製

バイオテンプレートと中性粒子ビームを用いた新たなトップダウン法によって、QDLD 作製に求められているナノオーダーでの QD の大きさ・形状の制御、高密度、結晶欠陥の低減を実現できるとしている。それらの基盤技術を紹介する。

#### (a) バイオテンプレート

バイオテンプレートは、Ferritin 分子に無機材料を内包したものである。図 2-5 に Ferritin 分子の概形を示す。Ferritin 分子は、直径~12 nm のタンパク質であり、さらに中心部に約 7 nm の穴が空いている[16]。この穴には、様々な無機材料を内包することができ、Ferritin 分子を帯電させ、直径~7 nm の酸化鉄コアを中心部の穴に吸い込ませることでバイオテンプレートを構成している。本研究では、無機材料として酸化鉄を用いた。この酸化鉄は直径 7 nm のものを用いており、エッチング用のマスクとして主に働くものである。

タンパク質である Ferritin 分子は親水性とクーロン力によって試料上を動いて自己集合し、高密度かつ高精度なマスク配列を実現できる。マスク配列は最密構造をとる場合においては精度良く制御できるとされているが、任意に距離を制御するのは難しい。そこで、Ferritin 分子同士の距離を調節するために、Poly(ethylene glycol) (PEG)を Ferritin 分子の周りに装飾した PEG-Ferritin 分子がある。図 2-6 に PEG 分子の概念図を示す。PEG 分子は化学的に安定しており、相互作用を起こさず、タンパク質に対しても影響を及ぼさないという特徴がある。PEG-Ferritin 分子を用いた距離の制御には、

PEG分子の長さやデバイ長の制御によるものがある。PEG-Ferritin分子のデバイ長は、溶媒液となる酢酸アンモニウムの濃度を変更することによって制御される。PEG2000 (2000 Da の PEG 分子)を装飾した Ferritin 分子を用いた場合、0 mM の酢酸アンモニウム (純水) では 230 個/ $\mu\text{m}^2$ であるが、40 mM では 1250 個/ $\mu\text{m}^2$ となる[17]。したがって、酢酸アンモニウムの濃度を上げることにより、デバイ長が短くなることで PEG-Ferritin 分子同士の距離が短くなる。図 2-7 にデバイ長の違う PEG-ferritin 分子配列の概念図を示す。デバイ長が PEG 分子よりも小さい場合、PEG 分子そのものの長さに依存した距離で配列され、デバイ長が PEG 分子よりも大きい場合、そのデバイ長によって Ferritin 分子間の距離が調整される。このように、PEG 分子によって距離を制御した Ferritin 分子を配列させることで、中～高密度で間隔を制御することが可能となった。

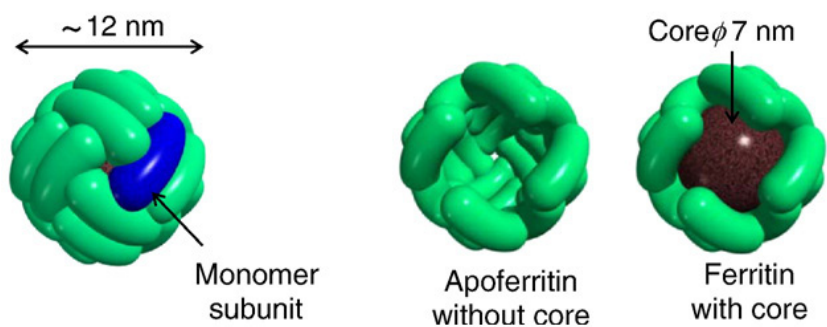


図 2-5: Ferritin 分子の概略図[16]。

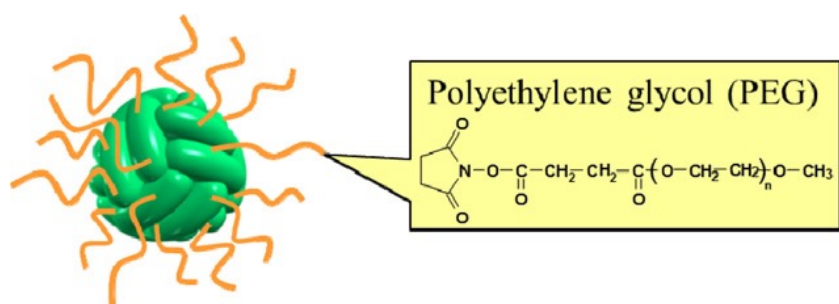


図 2-6: PEG-Ferritin の概略図[18]。

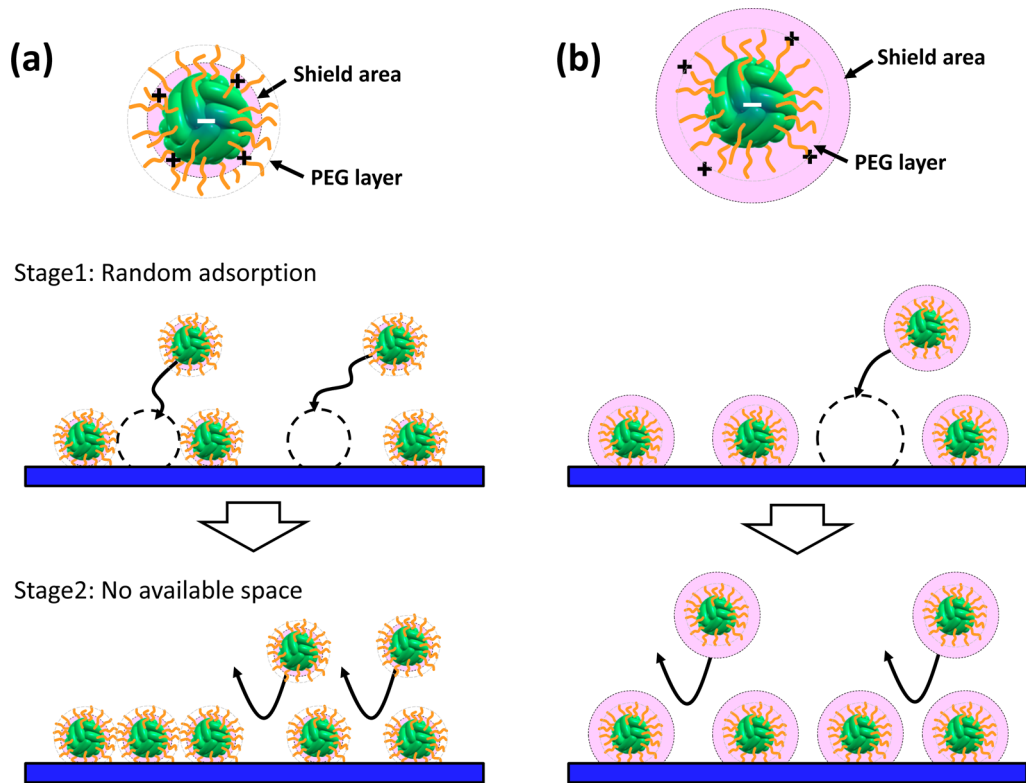


図 2-7: デバイ長の違う PEG-ferritin 分子配列の概念図。(a)はデバイ長>PEG 長、  
(b)はデバイ長>PEG 長の配列を示す [17]。

## (b) 中性粒子ビームエッチング (Neutral beam etching: NBE)

ドライエッチングの主な手法は、プラズマを用いたプラズマエッチング法である。しかし、プラズマ生成時に発生する UV フォトン、X 線、さらにはイオンによる表面のチャージアップなどの影響で、界面に損傷や結晶欠陥が生じてしまうという問題がある [19]。これは、QD 構造のような超微細加工を行う際に、決して無視できない界面への影響を生み出す。これらの問題を解決するために考案されたのが NBE 法である。

NBE 法とは、低損傷かつ異方性エッチングを可能にしたドライエッチング法である。図 2-8 に、NB 生成装置の概略図を示す。Radio frequency (RF) 高周波プラズマ生成器の下部に、カーボンアパーチャプレートが配置されている。アパーチャは、直径 1 mm、深さ 10 mm の穴を総開口率が 50% となるように配置されている。このアパーチャの穴を通り抜ける際にイオンが壁面に衝突し、中性化が行われる。正に帯電したイオンより、負に帯電したイオンの方が、中性化率が非常に高いことから、アパーチャ側に正電荷をかけることで、負イオンを引きつけて中性化を行っていた。しかし、負イオンは正イオンと比較してアパーチャを通して外へ引き出せる割合が非常に少なく、エッチングレートが低くなってしまふ。そこで、アパーチャ側にも RF 電界をかけることで、正・負の両イオンに対して中性化することでエッチングレートを増大させた [20]。本研究では、 $\text{Cl}_2$  のラジカルを用いて中性化を行っており、その中性化率は 98% と非常に高い。したがって、アパーチャによりイオンを中性化することで、表面のチャージアップを著しく低下させることができる。同時に、アパーチャを通すことで中性粒子が整流され、エッチングが行われる際に異方性を保つことができる。そして、プラズマ生成と同時に発生する UV フォトン等もアパーチャによって除去されることで、エッチングプロセスによ

る試料へ与える損傷を低減するとしている[14]。

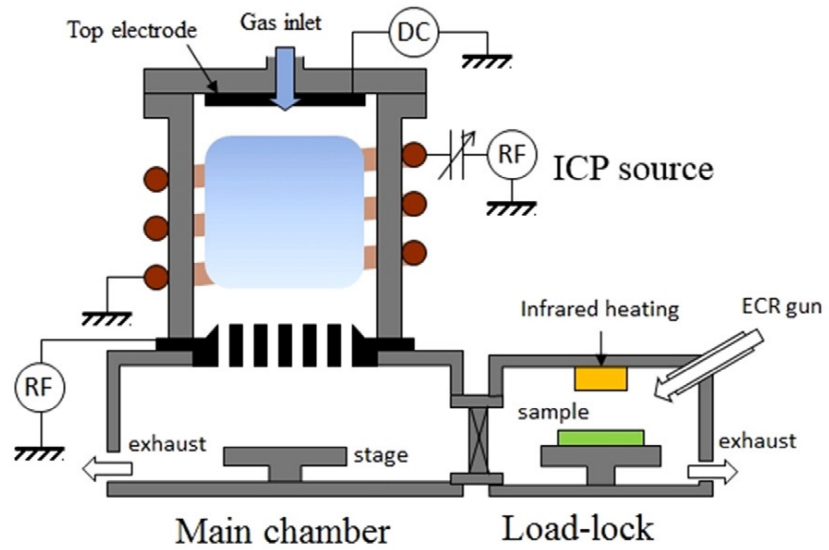


図 2-8: NBE 装置の概念図。NBE チャンバーとロードロック[21]。ロードロック部では前処理の  $\text{NF}_3$  トリートメントおよび  $\text{H}_2$  ラジカルアニーリングを行う。

### (c) 中性粒子ビーム酸化 (Neutral beam oxidation: NBO)

高密度に Ferritin 分子を配置するためには、Ferritin と母材の間にある親水性とクーロン力の相互作用が関係している。Si 酸化膜上に規則正しい Ferritin 配列を実現するためには、ダングリングボンドに付着している水酸化物イオン (OH) の数が重要となる。Si 熱酸化膜を用いた場合、Ferritin 分子は低密度に配列することがわかっており、これは Si 熱酸化膜と Ferritin 分子間に働く疎水性相互作用によって、高い吸着力が発生し、Ferritin 分子が均一に拡散しないことが原因である。図 2-9 に NBO で成膜した SiO<sub>2</sub> 膜と Si 熱酸化膜に水滴を落とした際の形と水滴の外周からの角度を示し、図 2-10 に NBO と Si 熱酸化膜による Ferritin 配列の違いを示す。図 2-9 より、酸化膜上に垂らした水滴は、NBO によって形成した Si 酸化膜上で測定不可能なほどに広がっている。その一方、熱酸化膜では 15.8 度の角度を持っていることがわかる。NBO で成膜した酸化膜にはダングリングボンドに OH が多く付着し親水性を示す。したがって、NBO で作製した Si 酸化膜を用いることで、Ferritin 分子と基板間の吸着力を減少させ、効率良く Ferritin 分子を拡散させることができるために、高密度で規則正しい配列を実現することができる[22]。さらに、NBO による Si 酸化膜は、エッチングマスクとしても機能するため、NBE 前に NF<sub>3</sub> トリートメントおよび H<sub>2</sub> ラジカルアニーリングによって酸化膜を除去する必要がある。その際に、酸化鉄コアの無い部分を等方的にエッチングしていくため、そのエッチング時間を調整することで意図的に酸化膜を残留させ、残留した酸化鉄コア周辺の酸化膜もエッチングマスクとして利用することで、面内方向の大きさ(直径)を制御することができる。

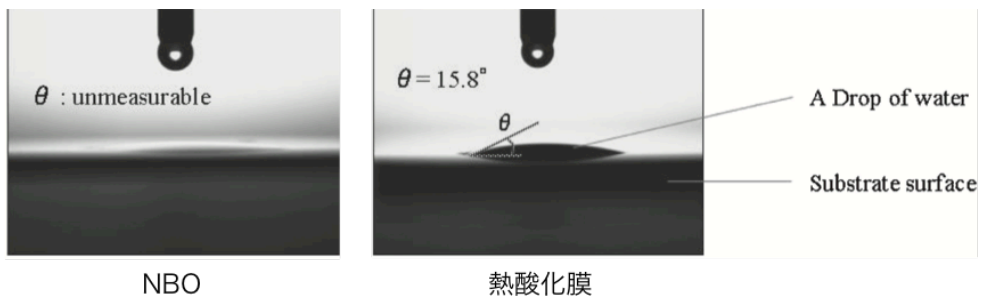


図 2-9: NBO で成膜した  $\text{SiO}_2$  膜と Si 熱酸化膜に水滴を落とした際の形と水滴の外周からの角度[22]。

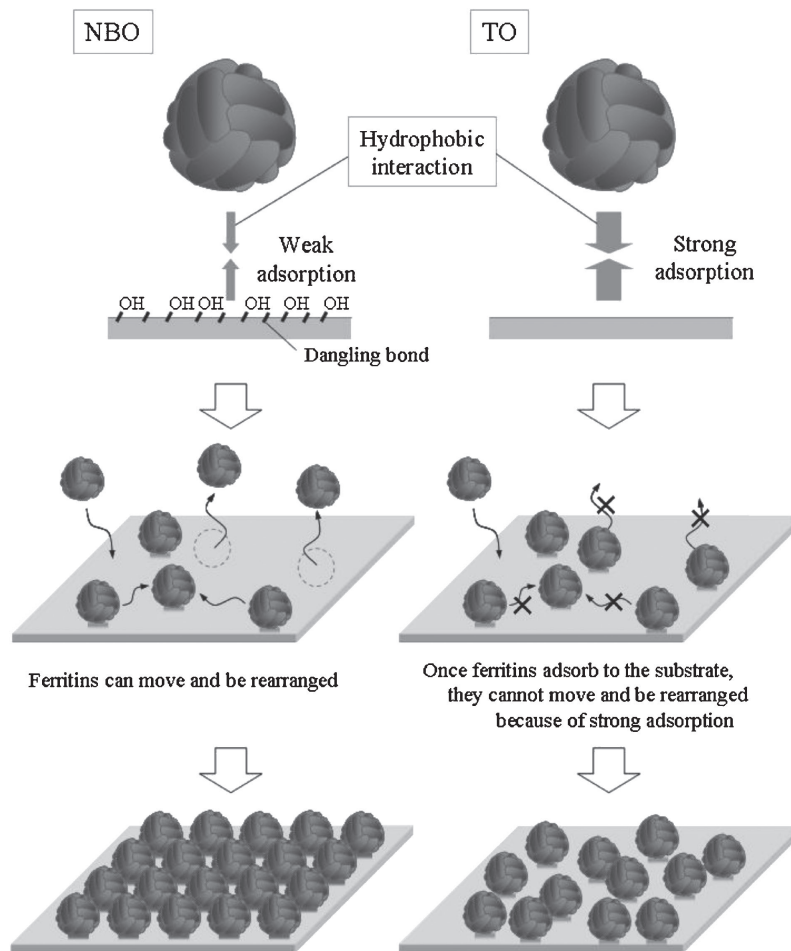


図 2-10: NBO を用いた高密度な Ferritin 配列と熱酸化膜との比較の概念図[22]。



これらの基盤技術を利用してQD構造を作製する。その主な作製手法について紹介する。図2-11(a)~(g)にGaAs/AlGaAs QND試料の作製法を示す。(a) まず、量子井戸構造を作製し、一番上の層にNBO膜を作製する。(b) 次に、PEG-Ferritin分子をスピコート法で配置する。(c) その後、酸素雰囲気下でアニールすることで、外側のタンパク質を除去すると、内包されていた酸化鉄コアのみがマスクとして残る。(d)  $\text{NF}_3$ トリートメント及び $\text{H}_2$ ラジカルアニーリングによって、酸化鉄コア周辺の $\text{SiO}_2$ 膜の除去を行う。この $\text{SiO}_2$ 膜は、酸化鉄コアと同様にエッチングマスクとして働くため、エッチング時間を調節することによって、残留酸化膜の量を調節しQNDの大きさをコントロールできる。(e) その後、NBEを行うことでナノピラー構造を作製する。このようにエッチング後に柱状になることで、QDの形状はディスク状となる。これより、この方法で作製したQDを量子ナノディスク (Quantum nanodisk: QND) と呼称する。エッチング後に、表面に残った酸化鉄コアを塩酸によって除去する。(f) 最後に、障壁材料で埋め込み再成長を行うことでエッチング界面をパッシベーションし、QND配列構造を持つ試料が作製される[14,23]。

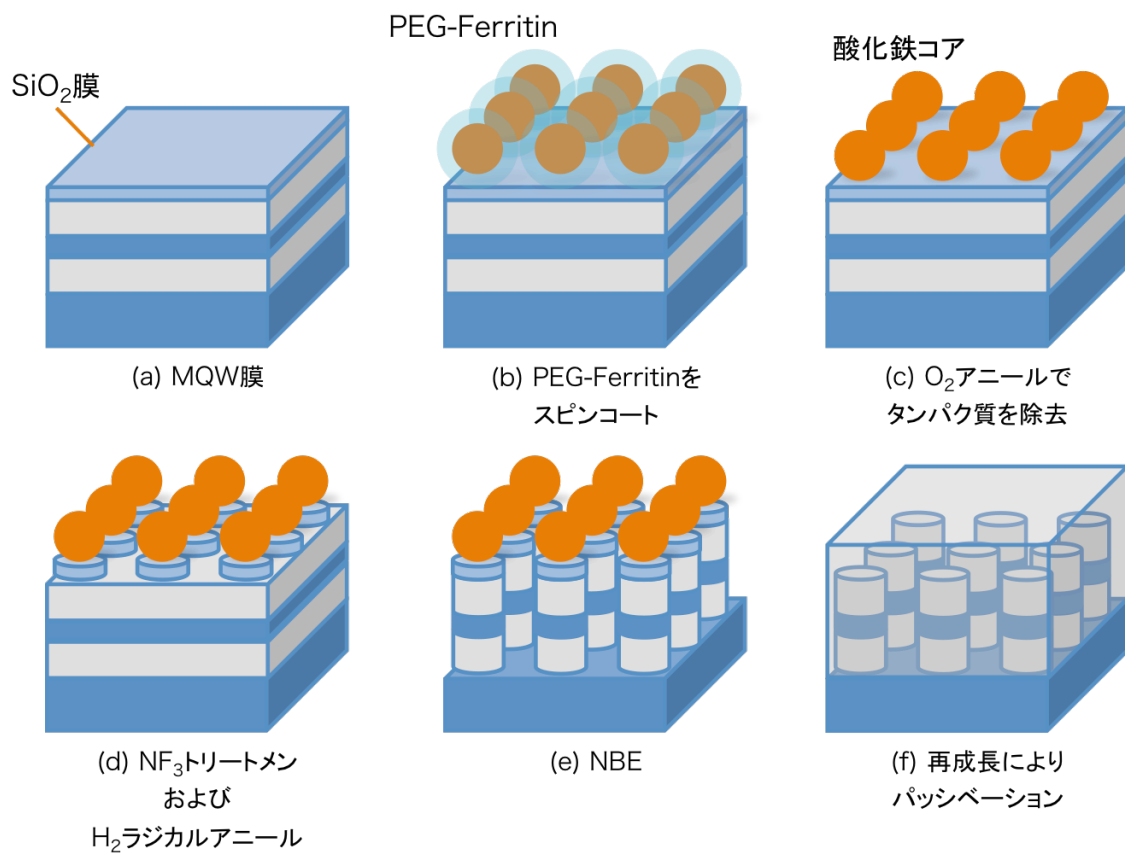


図2-11: 新たなトップダウン法による試料作製手順。

## 2.2 フォトルミネッセンス法

フォトルミネッセンス (PL) 法は非破壊・非接触で行う光学測定法であり、測定試料の構造に問わず発光再結合を検出できる。半導体に対してバンドギャップ ( $E_g$ ) 以上のエネルギーを持つ発光波長の光を照射すると半導体はその光を吸収し、Conduction Band (CB) と Valence Band (VB) のそれぞれに、電子と正孔が対として生成される。生成された電子と正孔は、発光または非発光過程を経て再結合する。その内の発光再結合過程で放出される光を PL と呼ぶ。発光再結合に寄与するバンド間遷移のみならず、不純物の添加・混入などによってできる不純物準位に関してや、結晶欠陥による発光再結合過程も評価できることから広く利用されている。図 2-12 に PL 法の発光再結合過程に関する概念図を示す。図に示すように発光再結合過程には数種類あり、(a) バンド間遷移、(b) ドナー-VB 間遷移、(c) ドナーアクセプタ間遷移、(d) 励起子遷移である。測定試料の大きさは、レーザースポットサイズより大きければよく、厚さに関しては励起光の波長や吸収係数によって侵入長が変わってくるが、数  $\mu\text{m}$  程の厚さがあれば、通常測定が可能である。したがって、非破壊・非接触なうえ、試料形状にも融通が利く評価方法である。一方で、非発光再結合は検出できないので、深い準位での再結合や、間接遷移型の半導体などの評価には不向きである。半導体の非発光再結合は、格子振動によって行われるために、エネルギーは熱として放出される。このように、発光再結合に寄与しなかったキャリアは熱となるために、ルミネッセンス観測の点からすると感度が下がり、ノイズの増大の原因となる。したがって、測定温度を低温まで下げることによって非発光再結合過程を減少させることが効果的である。さらに、極低温まで温度を下

げると、室温では縮退していた準位が解け、より詳細な発光再結合遷移を検出することができる。試料温度が極低温まで下がっているため、フォノンを介した再結合が起きる確率が減り、間接遷移型半導体においても発光再結合過程としてスペクトルを検出できる場合がある。極低温から室温までの PL スペクトルの温度依存性測定することで、そのスペクトル形状の変化から、活性化エネルギーや不純物準位等のさらに詳しい物性評価が可能となる。

図 2-13 に本研究で用いた PL 測定の装置配置図を示す。本研究報告において用いた PL 装置は、検出感度を高めるために光電子増倍管およびロックインアンプによる検出を行っている。励起レーザーを回折格子によって分光することで目的の波長を取り出し、チョッパーによって断続光とした。この際の断続周波数は 0～数千 Hz まで調節できるが、この系において高い検出強度と低いバックグラウンドノイズとなる 270 Hz を採用した。試料はクライオスタット中に保持し、クライオスタット内は  $10^{-2}$  Pa 以下の高真空状態となるようにターボ分子ポンプで減圧した。その状態で、ヘリウムポンプ冷凍機を用いて試料温度を最低 4.3 K の極低温まで下げることができる。試料と試料台の間に空間ができないように、熱伝導グリスを用いて密着させた。試料台には、温度観測のための熱電対と、加熱用の電熱線を装着しており、温度コントローラを用いることで測定温度を管理・制御した。レーザー断続光を試料に照射することでキャリアを励起し、再結合時の発光を分光器によって分光し、各々の波長に対して検出器を用いて観測した。分光器では、内部にある回折格子によって光を分光した。回折格子は非常に細かい凹凸のパターンによって、光に回折と干渉を起こさせるもので、これによって入射した光の波長を分離させることができる。凹凸の本数と、一番大きな感度を持つ波長から設定されており、本数が多ければ波長分解能が上がるが、分光できる波長領域が狭くなり、検出

強度も低下する。波長分解能は、回折格子の他に分光器の焦点距離にも依存し、目的のスペクトルが得られるように調整することが重要である。検出器は高感度な光電子増倍管を用いた。そして、検出器が出力した信号をロックインアンプ (Lock-in amplifier) によって増幅し、PC で記録した。ロックインアンプは、ノイズに埋もれた微小信号を高感度に検出するために用いられる装置である。参照信号としてレーザー断続周波数を用い、検出器の信号からノイズを取り除くことで、高感度で信号を検出できる。これらの測定系を用いて本研究報告では PL 発光再結合を測定した。

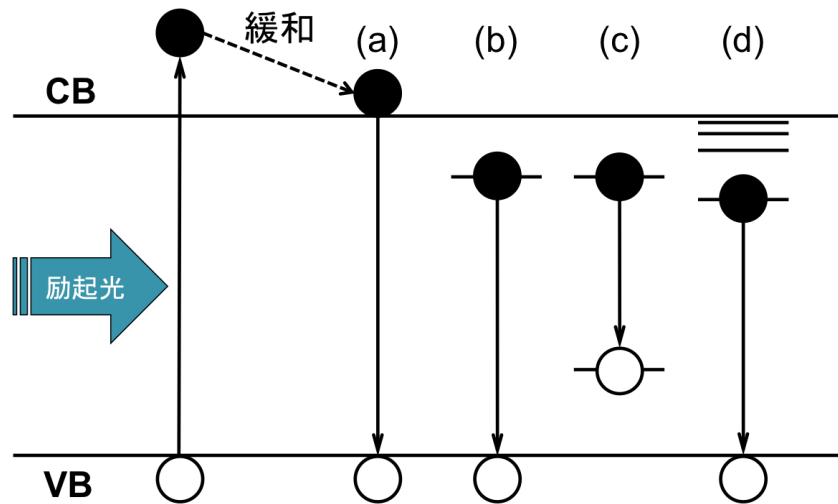


図 2-12: PL 法における発光再結合過程の概念図。(a) バンド間遷移、(b) ドナー-VB 間遷移、(c) ドナーアクセプタ間遷移 (DAP)、(d) 励起子遷移をそれぞれ示す。

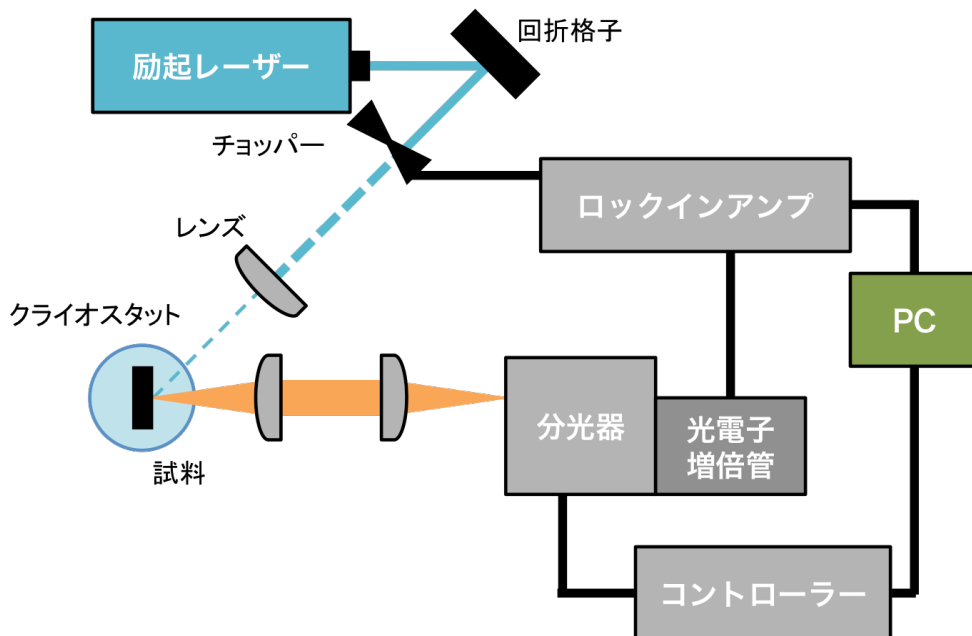


図 2-13: PL 装置配置図。

### 2.3 モデルシミュレーション法

量子閉じ込め効果によって本来の材料が持つバンドギャップとは異なる準位を形成する量子構造は、量子サイズにまで小さくした材料と、それを取り巻く材料との相互作用によって、電子、正孔、励起子のエネルギーへ複雑に影響を及ぼす。とりわけ、3次元閉じ込め構造である QD 構造は、1次元閉じ込め構造である QW と比較して形状の自由度があるために複雑になる。QD 構造中のエネルギー準位 (量子準位) の計算に良く用いられている形状は、球状または立方体である[24]。これらのモデルは、前者は中心から外殻までの距離が全方向で等しいこと、後者は3軸の長さが等しいことから、対称性を用いることができる。球状の QD について考えると、半径  $R=a$  とし、QD が無限に高いポテンシャルで囲まれているときに、量子力学の中心対称場中のポテンシャル問題に帰着する。図 2-14 に球状 QD の概念図を示す。中心対称場を考えるためには、図に示したように QD の中心を原点とした球座標を用いる。そして、球対称性を用いた QD 中の粒子の波動関数は、動径と角度をそれぞれの成分で書けるため、

$$f_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = \frac{R_{n,l}(r)}{r} Y_{l,m}(\theta,\phi) \quad (2.1)$$

と書くことができる。ここで、 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$  は球面調和関数を示しており、ポテンシャルエネルギーを  $U(r)$  で表すと  $R_{n,l}(r)$  は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 R_{n,l}(r)}{dr^2} + \left[ U(r) + \frac{\hbar^2}{2m^* r^2} l(l+1) \right] R_{n,l}(r) = E \cdot R_{n,l}(r) \quad (2.2)$$

を満たす。したがって、QD の球状モデルを考える時、対称性を考慮することで 1 次元のシュレディンガー方程式を解くことと同じである。これにより、固有値は主量子数  $n$ 、方位量子数  $l$ 、磁気量子数  $m$  の 3 つの量子数で決まる。軌道角運動量  $L$  は、

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (2.3)$$

で与えられ、磁気角運動量は軌道角運動量の  $z$  成分  $L_z$  で与えられるので、

$$L_z = \hbar m \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l) \quad (2.4)$$

となる。QD の周りには無限に高いポテンシャルで囲まれているため、

$$U(r) = \begin{cases} 0 & (r \leq a) \\ \infty & (r > a) \end{cases} \quad (2.5)$$

となり、このときの動径部分の 1 次元シュレディンガー方程式を解くと、



$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 \xi_{n,l}^2}{2m^* a^2} \quad (2.6)$$

がエネルギーの固有値として求められる。ここで、 $\xi_{n,l}$  は  $l$  次の球ベッセル関数の  $n$  番目の根である。したがって、QD のエネルギースペクトルは離散的になり、かつ半径によってエネルギーを変えることができる。

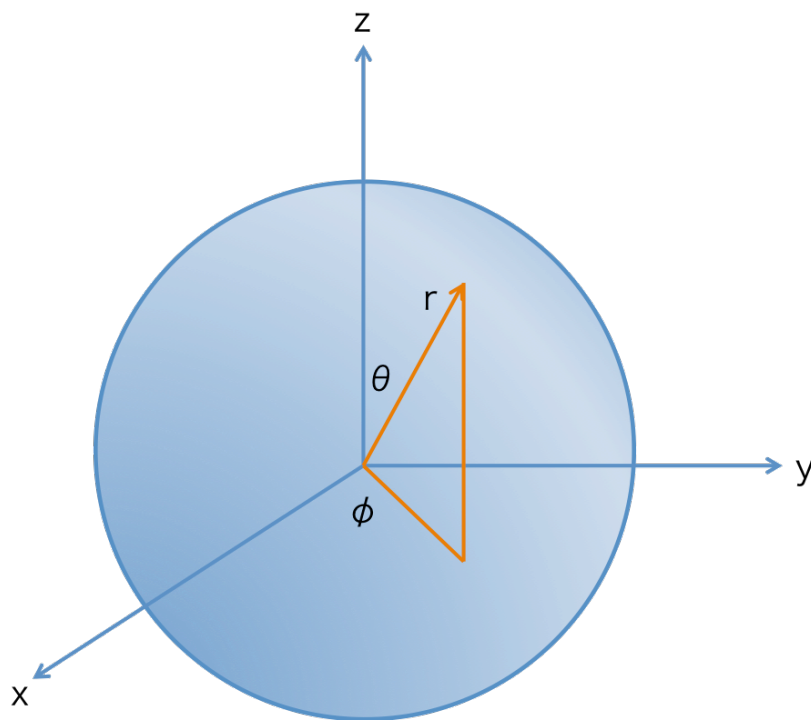


図 2-14: 球状の QD の概念図。

しかし、現在作製されているコロイド状 QD を除く半導体基板上に形成される QD 構造のほとんどは半球 (ドーム) 型やピラミッド型である。さらに、本研究で用いている QND 構造は円柱型となっている。そして、QND の周りは障壁材料によって有限のポ

テンシヤル場となっている。これらの対称性を利用できない系においては、3次元のシュレディンガー方程式を直接解くことで固有値を求める必要がある。そこで、3次元のシュレディンガー方程式の固有値を求めるために、半導体デバイスシミュレーションソフトウェアの nextnano を用いた。

nextnano は半導体ナノ構造における電子・光学特性を演算し、材料のもつ理論上の物性値を導くことができるシミュレーションソフトである[25]。主に物性値を設定して、デバイスシミュレーション等を行うプログラムであるが、材料の基礎物性値を用いて、境界条件等の物性パラメータをシミュレーションモデルに組み込んで行くことで、1次元～3次元シュレディンガー方程式の固有値を有限差分法によって求めることができる。有限差分法とは、微分方程式を解くために微分を有限差分近似で置き換えた時に得られる、離散化した差分方程式で近似する手法である。したがって、量子構造中の量子準位を計算することが可能となる。

各シミュレーションに必要なのは、モデル設計、モデル中の物性値、例えば電場、磁場、材料などである。中でも量子構造のシミュレーションモデルの場合、基板がどの軸を向いているか、何次元で計算を行うか、どの収束関数を用いるのか等を指定する。本研究報告では、収束関数に Chebychev 前提条件付き Arnoldi 法 (CheArn 法) を用いた[26]。この方式は、非常に高速に行列の解を得られるが、カットオフのしきい値を適切に設定する必要がある。そして、各軸をグリッドと呼ぶ線で区切り、有限差分近似を用いる際の計算精度を決定する。細かく区切れれば計算精度は上がるが、計算量が増えるために計算時間が増大する。したがって、求める精度に収まるようにグリッドを設定する必要がある。さらに、本研究における QW や QND の量子準位を求めるにあたり、材料が変わる部分で境界条件を指定し、それに合わせて的確なグリッド設定が必要となる。

3次元有限差分法においては、グリッドを3次元空間で区切る必要があり、その計算量は1次元と比較して膨大になる。したがって、計算を遂行するためにワークステーションを用意した。その諸元を表2-1に示す。要求されるモデル設計に関しては、第3章および第4章中で説明する。

表 2-1: 計算用ワークステーションの諸元。

|              |                            |
|--------------|----------------------------|
| CPU          | Intel Xeon E5-2609 1.90GHz |
| メインメモリ       | 64 GB                      |
| ビデオカード (メモリ) | NVIDIA Quadro K2200 (4 GB) |
| 計算ソフト        | nextnano                   |

### 2.3.1 MQW 構造を用いた量子準位計算モデルの検証

QND 構造を作製するにあたり、MQW 構造を持つ半導体材料にマスクを施し、エッチングを行わなければならない。したがって、QND 作製後の物性を調査する上で、深さ方向の量子閉じ込め効果を担う MQW 構造に対する成膜精度の信頼性が非常に重要となる。本研究では、格子整合系である GaAs と AlGaAs 薄膜の MQW 構造を前駆体としている。これらをエピタキシャル成長させる場合、バンドギャップの低い GaAs が井戸層、バンドギャップの高い AlGaAs が障壁層となる。井戸層を障壁層で挟むことで、バンドダイアグラムが井戸型ポテンシャルを形成する。電子の運動を 2 次元方向のみに抑制することで、井戸型ポテンシャル内、つまり GaAs と AlGaAs それぞれのバンドギャップの間に、量子準位と呼ぶ離散化したエネルギー準位が形成される。井戸層の幅を狭くすると閉じ込めエネルギーが増大し、量子準位が高くなることで、遷移エネルギーが大きくなる。その一方、井戸層の幅を広くすると閉じ込めエネルギーは減少し、量子準位が低くなり、遷移エネルギーが小さくなる。したがって、井戸幅を制御することで、井戸層と障壁層のバンドギャップの間で遷移エネルギーを制御することができる。

QND 構造作製における QW 構造は、深さ方向の電子の閉じ込めを担う重要な要素を含んでいる。従来の QD 作製においても、縦方向への強い閉じ込めは行われており、面内方向の閉じ込めを制御することに課題があった。今回、試料作製に用いた技術は、面内方向への閉じ込めを制御することを課題としている。そのためには、深さ方向の制御が確実にできていることが重要である。したがって、発光再結合遷移を測定し、シミュレーションモデルとの比較を行うことで、MQW 構造中の薄膜の厚さが制御できている

か検討することは、QND 構造の作製・評価の面でも有効であると考え。以上のことより、MOVPE 法で作製した GaAs/AlGaAs MQW 構造の発光再結合過程において PL 法を用い、モデルシミュレーションによる遷移エネルギーの計算結果と比較検討を行うことで、MQW 構造から得られる実効的な遷移エネルギーに関する検証を行った。

図 2-15 に検証を行った試料構造を、表 2-2 に PL 測定条件を示す。本測定において、MQW 構造における深さ方向へ成膜精度を検証するために、MOVPE 法によって井戸層の厚さを変化させた 2 つの試料を用意した。GaAs MQW8 試料は、井戸層の GaAs を 8 nm ずつ 6 層積層し、GaAs MQW12 試料は、井戸層の GaAs を 12 nm ずつ 3 層積層した。どちらの試料も、障壁層の  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$  は 12 nm ずつ積層した。

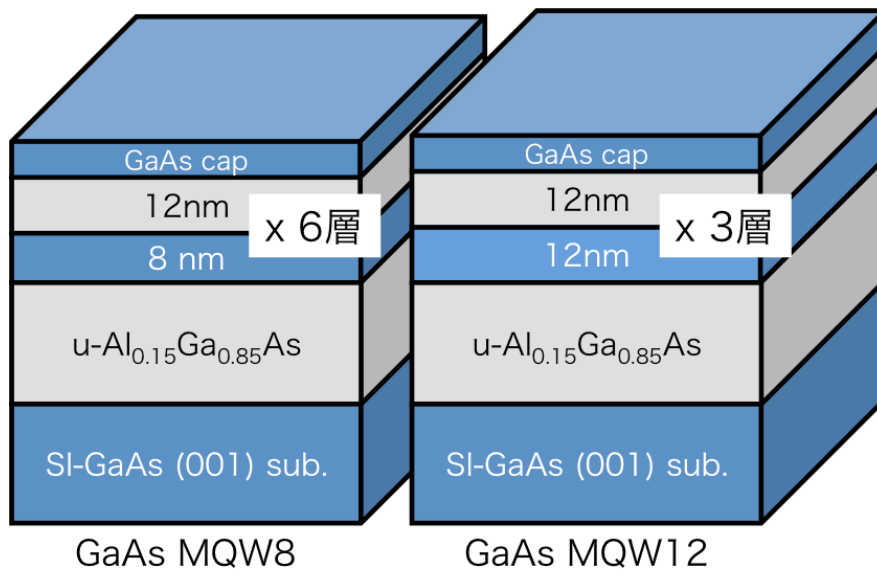


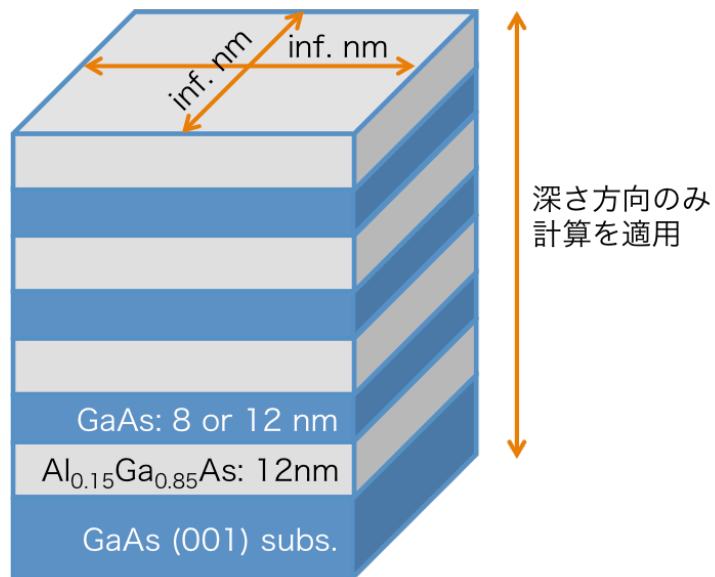
図 2-15 GaAs MQW 試料詳細。

表 2-2 PL 測定条件。

|          |                 |
|----------|-----------------|
| 励起光源     | 半導体レーザー: 473 nm |
| 検出器      | 光電子増倍管          |
| 励起光断続周波数 | 270 Hz          |
| 測定温度     | 20 K            |

MQW 構造における量子準位間の遷移エネルギーは、シュレディンガー方程式の井戸型ポテンシャルモデルを解くことで得られる。MQW 構造に対して nextnano を用いたモデルシミュレーションを行った。MQW 構造のような 1 次元方向のみを想定したシミュレーションでは、深さ方向のみの波動関数の影響を考慮に入れ、面内方向は無限大として計算を行った。同時に、3 次元で非常に大きな面内方向を持つモデル (200 nm) も作製し比較を行ったが、計算結果に差がでなかった。したがって、計算時間と精度の最適化の観点から、後の章で扱う MQW 構造のモデルにおいても、1 次元の量子閉じ込め効果を考慮したモデルとして扱って問題ないと判断した。本研究では、量子構造中の量子準位を求めることが目的であることから、モデルを図 2-16 のように設計した。このモデルでは、層数の違いによる発光強度は考慮されず、量子準位をどこに形成するかのみを焦点を当てた。表 4-2 に、シミュレーションに用いた GaAs と  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$  のパラメータを示す。GaAs および  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$  のバンドギャップは 20 K 時において、それぞれ 1.52 eV、1.70 eV となった。本モデルシミュレーションにおいて、バンドギャップのみを考慮して計算しており、励起子を考慮に入れていないので、導き出される量子準位も励起子が考慮されてない。量子構造には、電子・正孔の他に励起子も閉じ込められるため、発光遷移となる量子準位にも励起子性の遷移エネルギーが存在すると考えられる。





**計算モデル: 3層MQW構造**

図 2-16: MQW 構造中の量子準位計算モデル。

表 2-3: GaAs および Al<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>As の 20 K 時のバンドギャップ。

|  |         |
|--|---------|
| GaAs                                     | 1.52 eV |
| Al <sub>0.15</sub> Ga <sub>0.85</sub> As | 1.70 eV |

図2-17に、GaAs MQW8およびMQW12試料のPL測定結果を示す。両試料ともに1.47 eV付近に、強度の小さいブロードなピークを得た。これは、GaAsバンドダイアグラム中の深い準位による再結合や、成膜時に混入した炭素、そしてGaAsバンドギャップが混在して、ブロードなピークとして検出されたものである[27]。GaAsのバンドギャップは1.52 eV (at 20 K)であり、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ のバンドギャップは1.72 eV (at 20 K)である[28,29]。一方で、両試料ともにそれらに相当しない発光遷移を検出した。GaAs MQW8試料は1.55 eV、GaAs MQW12試料では1.53 eVに鋭く強いピークを得た。これらの発光遷移が、MQW構造中の量子準位からによるものであることを検証するために、モデルシミュレーションの結果と比較した。計算の結果、MQW8試料のモデルでは電子の基底状態 (e1) から重い正孔の基底状態 (hh1)間の量子準位が1.56 eV、MQW12試料のモデルでは1.54 eVと見積もることができた。表2-4に実験結果から得られたピーク位置と、シミュレーション結果から得られた遷移エネルギーを示す。各試料における測定結果と計算結果では、10 meVの差がある。これは、シミュレーションモデルでは励起子の効果を考慮していないため、遷移エネルギーの計算結果が高く見積もられたと考えられる。以上考慮すると、それぞれのピーク位置は良く一致していると判断できた。さらに、各試料のピーク位置は、実験結果、計算結果ともに20 meV差となった。これらの発光ピーク位置の違いは、井戸層の厚さの違いによるものであるものであり、井戸層の厚いGaAs MQW12試料において、GaAs MQW8試料と比較して20 meV低い量子準位が形成されていると考えられる。以上のことより、MOVPE法で作製したMQW試料における深さ方向の制御は、非常に高い精度で行えたと考えられる。第3章

および第4章における量子準位の議論では、深さ方向は設計通りに成膜されているとして議論を進めていくことができると結論づけた。

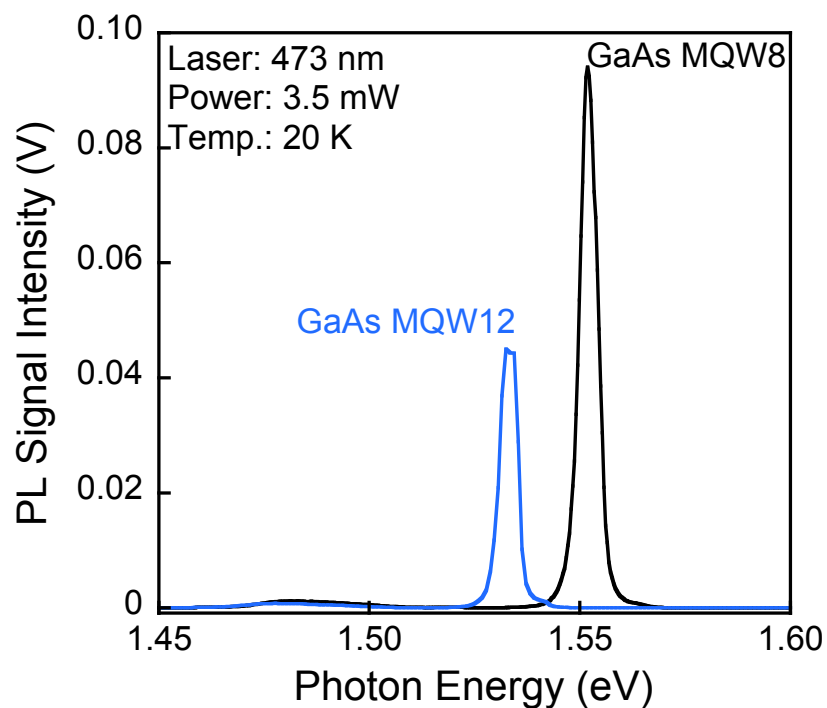


図 2-17: GaAs MQW8 および MQW12 試料の 20 K における PL スペクトル。

表 2-4: MQW 構造からの発光再結合の実験結果とシミュレーション結果比較。

|            | 実験結果 (eV) | 計算結果 (eV) |
|------------|-----------|-----------|
| GaAs MQW8  | 1.55      | 1.56      |
| GaAs MQW12 | 1.53      | 1.54      |

## 第 2 章参考文献

- [1] K. Kakinuma, "Technology of Wide Color Gamut Backlight with Light-Emitting Diode for Liquid Crystal Display Television", *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 4330 (2006).
- [2] A. Baskaran and P. Smereka, "Mechanisms of Stranski-Krastanov growth", *Journal of Applied Physics* **111**, (2012).
- [3] H. Diwu and B. Arda, "Quantum Dot Lasers", (2012).
- [4] K. Akahane, N. Yamamoto, and T. Kawanishi, "Fabrication of ultra-high-density InAs quantum dots using the strain-compensation technique", *Physica Status Solidi (a)* **208**, 425 (2011).
- [5] K. Akahane, N. Yamamoto, and T. Kawanishi, "Fabrication of InAs quantum dot stacked structure on InP(311)B substrate by digital embedding method", *Journal of Crystal Growth* **432**, 15 (2015).
- [6] J. Tommila, A. Tukiainen, J. Viheriälä, A. Schramm, T. Hakkarainen, A. Aho, P. Stenberg, M. Dumitrescu, and M. Guina, "Nanoimprint lithography patterned GaAs templates for site-controlled InAs quantum dots", *Journal of Crystal Growth* **323**, 183 (2011).
- [7] S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo, and L. Zhuang, "Sub-10 nm imprint lithography and applications", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* (1998).
- [8] T. Mano, T. Kuroda, K. Mitsuishi, T. Noda, and K. Sakoda, "High-density GaAs/AlGaAs quantum dots formed on GaAs (311)A substrates by droplet epitaxy", *Journal of Crystal Growth* **311**, 1828 (2009).
- [9] T. Mano, T. Noda, T. Kuroda, S. Sanguinetti, and K. Sakoda, "Self-assembled GaAs quantum dots coupled with GaAs wetting layer grown on GaAs (311)A by droplet epitaxy", *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics* **8**, 257 (2011).
- [10] M. Imai, "45 nm 世代以降のリソグラフィ技術", *Journal of the Japan Society for Precision Engineering* **74**, 441 (2008).
- [11] T. Higashiki, "半導体リソグラフィ技術の動向と東芝の取組み", *東芝レビュー* (2012).

- [12] S. Kyoh and S. Inoue, "半導体デバイスの微細化を実現する EUV リソグラフィ技術", *東芝レビュー* **64**, 36 (2012).
- [13] Y. Ishikawa, M. Okigawa, S. Samukawa, and S. Yamasaki, "Reduction of plasma-induced damage in SiO<sub>2</sub> films during pulse-time-modulated plasma irradiation", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* (2005).
- [14] S. Samukawa, "Ultimate top-down etching processes for future nanoscale devices: Advanced neutral-beam etching", *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2395 (2006).
- [15] I. Yamashita, "Fabrication of a two-dimensional array of nano-particles using ferritin molecule", *Thin Solid Films* **393**, 12 (2001).
- [16] I. Yamashita, K. Iwahori, and S. Kumagai, "Ferritin in the field of nanodevices", *Biochimica Et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* **1800**, 846 (2010).
- [17] R. Tsukamoto, M. Godonoga, R. Matsuyama, M. Igarashi, J. G. Heddle, S. Samukawa, and I. Yamashita, "Effect of PEGylation on Controllably Spaced Adsorption of Ferritin Molecules", *Langmuir* **29**, 12737 (2013).
- [18] Y. Tamura, T. Kaizu, T. Kiba, M. Igarashi, R. Tsukamoto, A. Higo, W. Hu, C. Thomas, M. E. Fauzi, T. Hoshii, I. Yamashita, Y. Okada, A. Murayama, and S. Samukawa, "Quantum size effects in GaAs nanodisks fabricated using a combination of the bio-template technique and neutral beam etching", *Nanotechnology* **24**, 285301 (2013).
- [19] Y. Ishikawa, Y. Ichihashi, S. Yamasaki, and S. Samukawa, "UV photon-induced defect and its control in plasma etching processes", *Journal of Applied Physics* **104**, 063306 (2008).
- [20] S. Samukawa and T. Mieno, "Pulse-Time-Modulated Plasma and its Applications for Plasma Etching", *電学論A* **118**, 916 (1998).
- [21] C. Thomas, Y. Tamura, M. E. Syazwan, A. Higo, and S. Samukawa, "Oxidation states of GaAs surface and their effects on neutral beam etching during nanopillar fabrication", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, (2014).
- [22] M. Igarashi, R. Tsukamoto, C.-H. Huang, I. Yamashita, and S. Samukawa, "Direct fabrication of uniform and high density Sub-10-nm etching mask

- using ferritin molecules on Si and GaAs surface for actual quantum-dot superlattice", *Appl. Phys. Express* **4**, 015202 (2011).
- [23] C. Thomas, Y. Tamura, T. Okada, A. Higo, and S. Samukawa, "Estimation of activation energy and surface reaction mechanism of chlorine neutral beam etching of GaAs for nanostructure fabrication", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 275201 (2014).
- [24] Y. Masumoto, "人工原子, 量子ドットとは何か", (共立出版・現代物理最前線, 2002).
- [25] S. Birner, T. Zibold, T. Anslauer, T. Kubis, M. Sabathil, A. Trellakis, and P. Vogl, "Nextnano: General purpose 3-D simulations", *IEEE Transactions on Electron Devices* **54**, 2137 (2007).
- [26] J. Raghavan and V. S. Manoranjan, "Arnoldi-Chebyshev approach for convection-diffusion computations", *Computers & Mathematics with Applications* **36**, 95 (1998).
- [27] Y. Fu, M. Willander, G. B. Chen, Y. L. Ji, and W. Lu, "Photoluminescence spectra of doped GaAs films", *Appl. Phys. A* **79**, 619 (2004).
- [28] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys", *Journal of Applied Physics* **89**, 5815 (2001).
- [29] C. M. Lee, J. I. Lee, D. H. Lee, J. Y. Leem, I. K. Han, and N. Koguchi, "Optical properties of GaAs/AlGaAs quantum dots grown by droplet epitaxy with post-growth annealing", *Journal of the Korean Physical Society* **43**, L447 (2003).

## 第3章 GaAs 量子ナノディスクの発光エネルギーの温度

### 依存性

本章では、バイオテンプレートと中性粒子ビームエッチング (NBE) により作製した極小直径の QND 構造に対して PL 法を適用し、発光スペクトルから得られる面内方向への量子閉じ込め効果とその温度依存性について報告した。

#### 3.1 緒言

III-V 化合物半導体で構成された半導体量子ドット (QD) は、光電子デバイスへの応用が注目されている。QD レーザーダイオード (LD) は、量子井戸 (QW) LD と比較して、コヒーレンス時間が長く発光スペクトルがシャープになり、熱の影響で発振しきい値電流が下がらず、強度の変化が少ないという点で非常に優れている。レーザーは電磁場中の非平衡状態における電子と正孔の発光再結合、つまり誘導放出によって動作する。QD 中においては 3 次元方向から量子閉じ込めが起こるので、QW 構造より発光波長の制御に自由度がある。その結果 QDLD は、低いしきい値電流、高い発光利得、半値幅の狭い発光スペクトル、そして優れた温度安定性を示す[1,2]。QD 構造を作製する際に最も用いられている SK モードにおいて、歪みや雰囲気ガスの圧力を調整することで、QD の大きさや位置を制御できるようになってきた[3,4]。しかし、面内方向を小さく制御することが困難とされており、QD 中の波動関数は深さ方向への強い量子閉じ込め効果によって障壁層へ染み出しを起こす。太陽電池などにおいて、高効率なキャリア輸送

を実現するためには、この波動関数の染み出しによって起こるトンネル効果で形成されるミニバンドが非常に重要となる。そのためには QD を周期的に配置し、QD 間の間隔をそろえる必要がある。しかし、QDLD 構造において、QD 中における発光再結合を促進することが重要であるために、ミニバンド形成を行う必要はない。この場合の QD 配列は、深さ方向の波動関数が合成しないように障壁層を厚く設計する必要がある。さらに、発光強度を上げるために、QD 構造の密度を向上させる必要がある。したがって、面内方向の QD サイズが大きい場合、相対的に配列できる数が減少する。そこで、積層によって密度を上げる手法が考えられた。赤羽らは、SK モード成長と歪み補償技術を組み合わせることで数十層～数百層という多くの積層に成功した[3,5]。しかし、格子整合系を用いれば多層に積層しても歪みによる影響を考慮する必要はなく、面内方向で小さく QD を制御できれば、面内方向の密度もより高くすることができる。そこで、ナノオーダーでのマスク制御および NBE を用いた新たなトップダウン法を用いて QND 構造を作製した[6,7]。先行研究において、GaAs QNDs と MQW 構造の光学的特性は報告されているが、それらは厚さを変えることで変化する量子準位が議論されてきた[8,9]。より深く QND を理解するためには、QND の直径を制御した状態を議論する必要がある。田村らは厚さ 4 nm の QND の直径を 10 nm、15 nm と制御し、PL 測定を通じて発光遷移を議論した報告を行っている[10]。これらの報告における QND は、深さ方向における量子閉じ込めが非常に強く、面内方向においては従来の QD と比較して小さいが、直径と厚さのアスペクト比が 2:1 から 4:1 ほどある。一方、SK モードによって作製された QD は、直径と厚さのアスペクト比がおよそ 15:1 となっている。本章では NBE によってマスク径に相当する直径 7 nm、厚さ 8 nm のアスペクト比 0.87:1 という QND を作製し、面内方向への強い量子閉じ込め効果の発光再結合特性に関して PL



法とモデルシミュレーションを用いて議論した。PL 強度の温度依存性は、QND の量子準位だけでなく、ND 内部のキャリア消失機構の議論も可能である。そこで、PL スペクトルの温度依存性を行うことで QND 中の量子準位によるキャリア消失過程の議論を試みた。

### 3.2 測定試料および実験条件詳細

図 3-1 に測定試料の詳細を示す。参考資料としての MQW 構造と、QND 構造の試料の 2 つを用意した。それぞれ、障壁材料には  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$  を、井戸材料および QND 材料として GaAs を用いた。MQW 試料では、井戸層が厚さ 8 nm であり、障壁層は厚さ 12 nm でそれぞれ 3 層ずつ積層した。各井戸層に閉じ込められた電子・正孔の波動関数が、他方の井戸の波動関数と合成されないように、障壁層幅を設計した。QND 試料は、同条件で積層した MQW 層を図 1-15 で示す手順で加工した。さらに、極小 QND を議論するうえで、エッチング界面パッシベーションを行い、より多くのキャリアを QND 中で再結合させるために、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$  で埋め込み再成長を行った。これによって、障壁材料中に QND が配列されている構造を得ることができる。本試料は、QND 中に閉じ込められた際の量子準位による発光波長を議論するために、各 QND の面内方向の波動関数が合成されないように、PEG-Ferritin を用いてマスク形成を行った。自己集合型 PEG-ferritin は、20~30 nm 程度で Ferritin 間の距離を制御でき、これによって、面内方向の波動関数の合成を抑制した[11,12]。

表 3-1 に PL 測定の実験条件をそれぞれ示す。励起光源に  $\text{Ar}^+$  レーザー (488 nm)、検出器に光電子増倍管を使用し、測定温度は 10 K~室温まで行った。

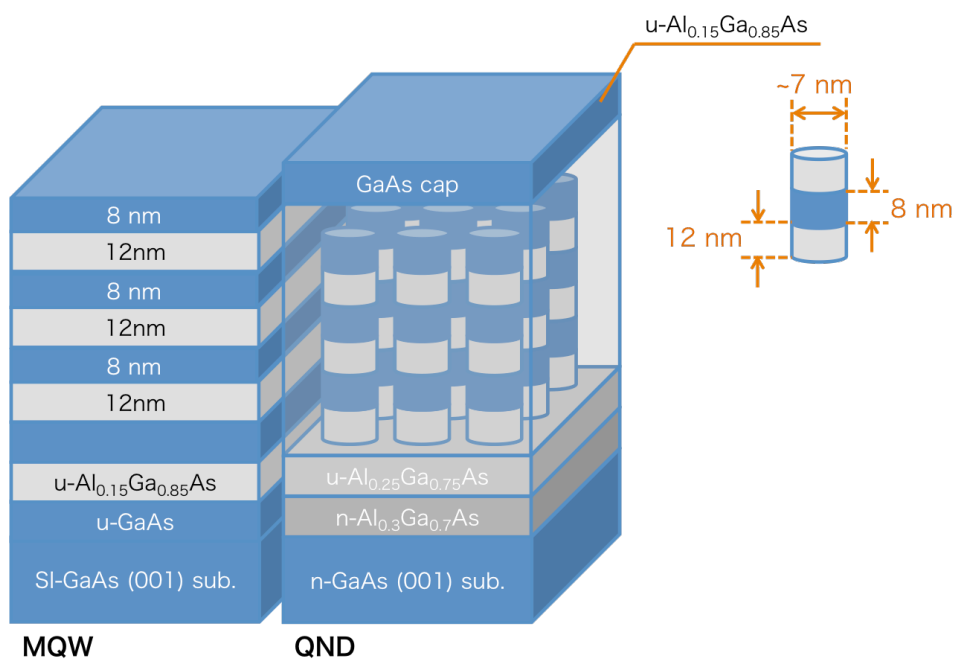


図 3-1: MQW および QND 試料構造の模式図。

表 3-1: PL 測定条件。

|          |                          |
|----------|--------------------------|
| 励起光源     | Ar <sup>+</sup> : 488 nm |
| 検出器      | 光電子増倍管                   |
| 励起光断続周波数 | 270 Hz                   |
| 測定温度     | 10 K~室温                  |

### 3.3 量子準位間遷移エネルギーのモデルシミュレーション

準備した各試料の量子準位を nextnano によるモデルシミュレーションによって求めた。本章で用いた試料の諸元から、図 3-2 に示すような計算モデルを設計した。MQW 試料のモデルにおいて、障壁層が 12 nm の  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$  で井戸層が 8 nm の GaAs を挟む単相量子井戸構造を用いた。これは、前章の MQW 構造シミュレーションにおいて、波動関数の染み出しによる影響がなかったために、より最適な条件として層数を減少させた。QND 計算モデルでは、円柱状の GaAs QND を  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$  でパッシベーションしたモデルを想定した。試料中の QND 同士は面内方向で波動関数の結合がない設計であるために、計算の効率化として単一の QND を用いた。GaAs QND の直径は 7 nm、厚さは 8 nm とした。図 3-3(a)、(b)に SQW および QND 構造のシミュレーション結果から得られたバンドダイアグラムを示す。SQW 構造のバンドダイアグラムから、井戸内における CB 側の電子準位は基底準位 (e1) から、第 2 励起準位 (e3) まで確認できた。そして、VB 側の重い正孔の準位は hh1 から hh3 まで確認できた。発光再結合において、主な準位は一番低い準位で起こることより、e1-hh1 間の遷移が発光再結合遷移として律速する。SQW 構造の計算結果より得られた e1-hh1 間の遷移エネルギーは 1.56 eV と見積もられた。QND 構造のバンドダイアグラムから、QND 内に形成した準位は、CB 側の電子準位は e1 のみ、VB 側の重い正孔の準位は hh1~hh3 まで確認でき、e1-hh1 間の遷移エネルギーは 1.64 eV と見積もられた。これらの結果を比較すると、QW 構造における e1 準位と比較して QND 構造中の e1 が非常に高いエネルギーとなっていることがわかる。これは、面内方向の量子閉じ込め効果によって、高いエ

エネルギーを示したと考えられる。この計算結果を用いて、実際の PL 発光再結合との比較を行った。

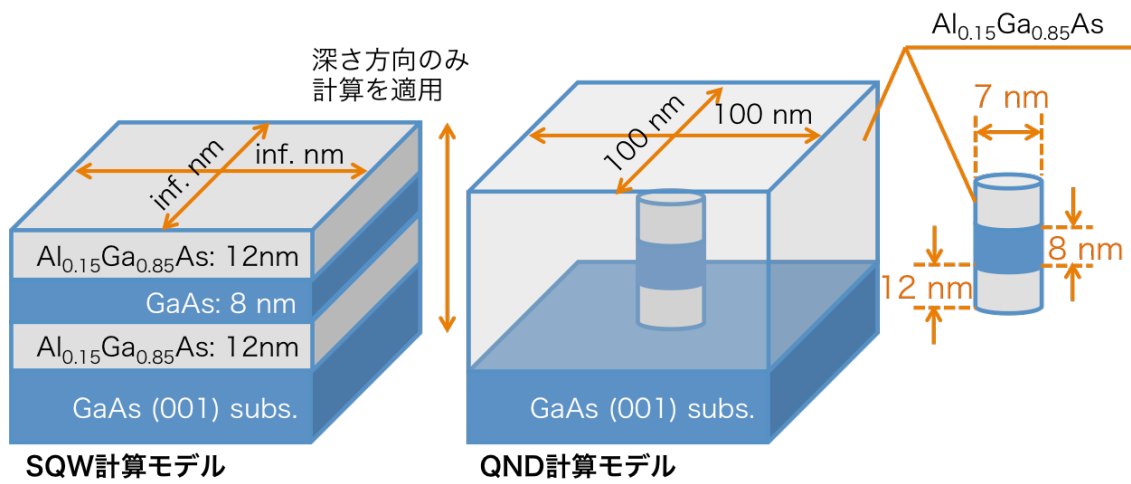


図 3-2: シミュレーションで用いたモデル。

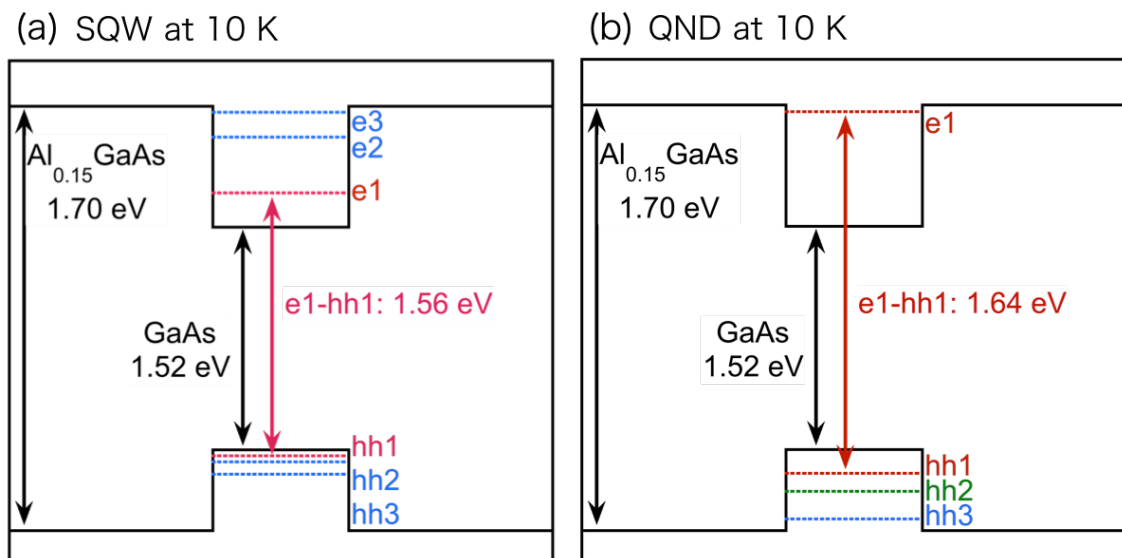


図 3-3: モデルシミュレーション結果から得られる(a) SQW および(b) QND 構造のバンドダイアグラム。

### 3.4 PL スペクトルの温度依存性

図 3-4(a)に MQW 試料における 10 K、30 K、60 K の PL スペクトルを示す。PL スペクトルの各ピークの変化を詳細に判別するために PL 強度 (縦軸) を対数で示した。PL スペクトル全体に関して、温度上昇とともに強度が減少していることがわかる。さらに、1.50 eV 付近のピークは 60 K においてノイズに埋もれてしまっている。これは、温度上昇とともに発光に寄与するキャリアが減少し、格子振動による再結合割合が増加したと考えられる。図 3-4(b)に 10 K 時の PL スペクトルをガウス関数で分離したものを示す。PL スペクトルを 5 個のピークとして分離し、各ピークに A~E の名前を付けた。同図に示しているように E ピークの肩、1.52 eV にピークがある。これは GaAs のバンド端に相当する発光であると考えられる[13]。このピークは、30 K、60 K と温度を上げると、強度が減少しながら 1.52 eV、1.51 eV とシフトした。これにより、このピークが GaAs バンド端発光であると推定した。A~D ピークは GaAs バンド端発光より低いエネルギーで発光していることになる。ピークはそれぞれ A: 1.46 eV、B: 1.48 eV、C: 1.49 eV、D: 1.51 eV であった。A~D のピークは、温度上昇とともに急速に発光強度が下がったことから、MQW 試料の最表面に成膜した GaAs キャップ層中の不純物準位が起因となっていると考えた。

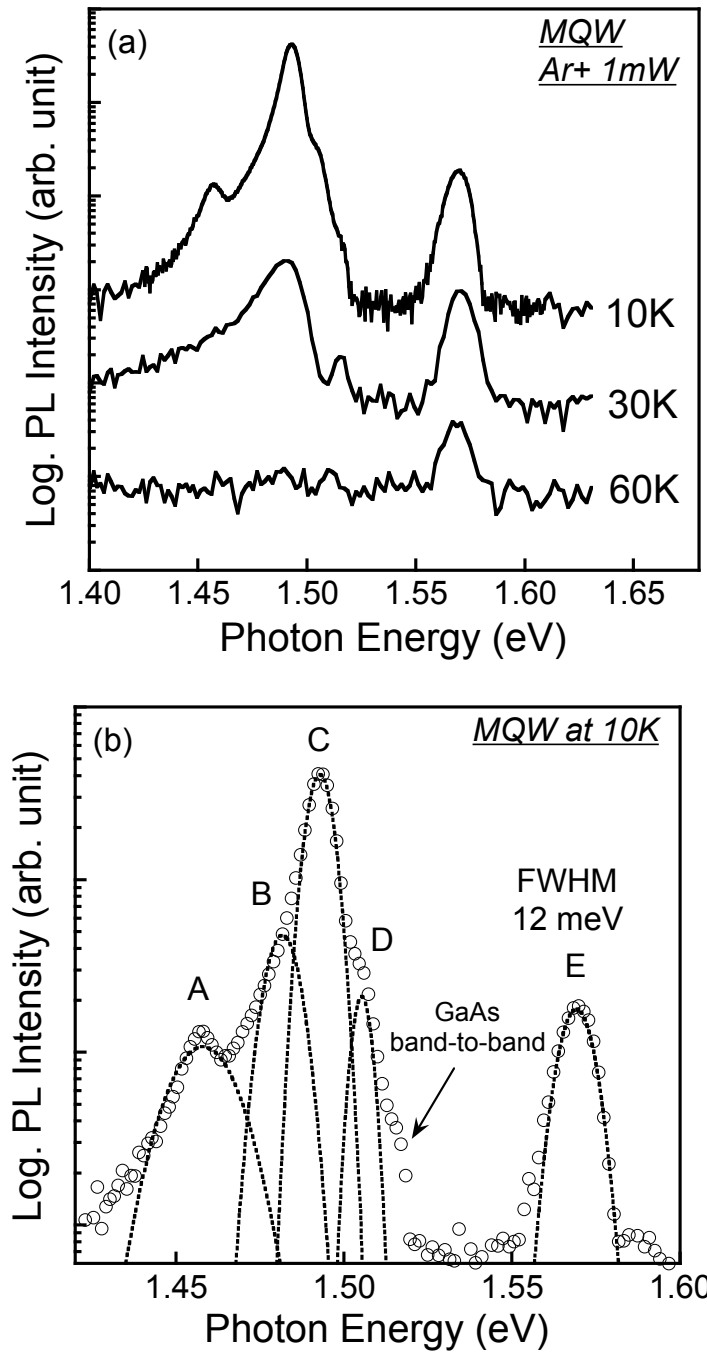


図 3-4: (a) 10、30、60 K 時における MQW 試料の PL スペクトル、および (b) 10 K 時の PL スペクトルのガウスフィッティング結果。



GaAs のバンドギャップ以上の領域である E: 1.57 eV に発光ピークが確認できた。前章の MQW 構造における PL ピークの結果と比較して、非常に近い値をとっているため、これを MQW 構造中の量子準位起因であると想定した。モデルシミュレーションを行ったところ、e1-hh1 遷移が 1.56 eV であった。今回のシミュレーション結果は、前章と同様に励起子を考慮していない。したがって、実験結果およびモデルシミュレーション結果より、E ピークは MQW 起因であると判断できる。さらに、障壁層を 12 nm としたために、厚さ方向に閉じ込めたことで染み出している波動関数は、上下の井戸層から染み出した波動関数同士が合成されず、モデルシミュレーションの結果からも波動関数が隣の井戸まで染み出していないことが確認できた。ガウスフィッティングより、E ピークの半値幅は 12 meV であった。これは、MQW 構造中の各層の厚さの揺らぎが非常に小さく、高品質な MQW 試料が作製できていると考える。

MQW 試料の各ピークの温度依存性を図 3-5 に示す。Varshni の経験則より得られた GaAs のバンドギャップの推移を図中の点線で示した。E ピークは 80 K まで検出できたが、他のピークは 40 K までしか検出できなかった。一番強度の強い C ピーク (1.49 eV) は、活性化エネルギー 20~25 meV の炭素アクセプタ起因のピークであると推定した[14]。この炭素は、MOVPE 法で成膜した際のキャリアガスに多く含まれており、成膜時にこの炭素が混入したことが原因であると考えられる。このピークは、30 K では確認できるものの 60 K では完全に消失してしまった。

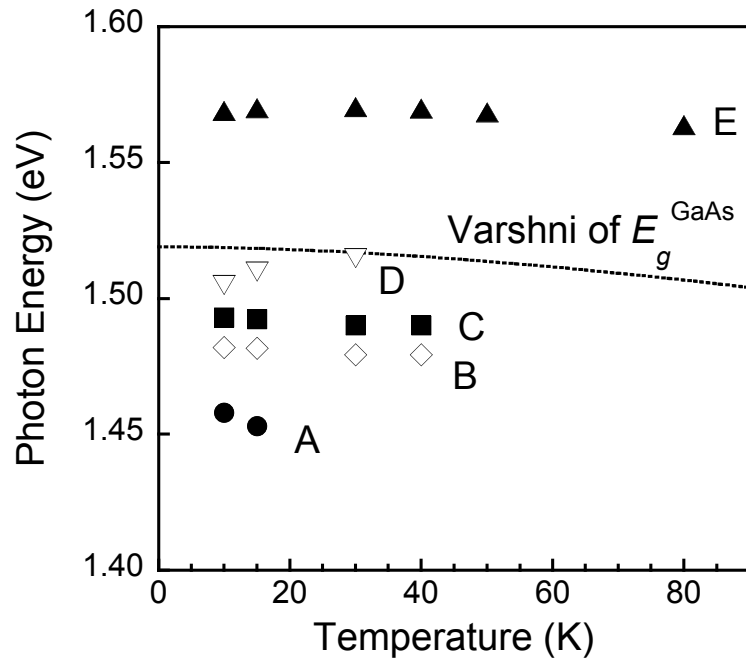


図 3-5: MQW 試料の PL ピークエネルギーの温度依存性。

図 3-6(a)に、QND 試料の 10 K、30 K、60 K の PL スペクトルを示す。1.52 eV 以下と、2.0 eV 付近にブロードなピークを検出した。2.0 eV 付近のブロードなピークは、AlGaAs 起因のピークであると推定した。これは、QND 層の下にある  $u\text{-Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$  および  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  からの発光であると考えられる。この AlGaAs 層起因のピークを除いた残りのピークを、ガウス関数によってピークフィッティングを行った。

10 K 時のガウスフィッティングの結果を図 3-6(b)に示す。エネルギーが小さい順に、I~VII まで番号を振った。V ピークおよび VI ピークは、GaAs 中の炭素アクセプタおよび GaAs バンド端発光であると考えた。I~IV までのピークは、この GaAs 中に含まれる深い準位からの発光である可能性が高いことが示唆された。VII ピークのピーク位置は 1.64 eV であり、半値幅は 37 meV であった。このピークは、GaAs 起因の PL ピーク(1.51 eV)よりも高エネルギー側であり、AlGaAs 起因の PL ピーク(~2.0 eV)よりも低エネルギー側で検出された。さらに、参考資料である MQW 試料の 1.57 eV よりも高エネルギー側であった。この VII ピークを量子準位と仮定して量子準位のモデルシミュレーションを行った。QND の直径が 7 nm、厚さが 8 nm の時に、量子準位の e1-hh1 遷移が 1.64 eV となった。これは、QND 構造を作製する際に使用したバイオテンプレートに内包されている酸化鉄コアの直径と一致した。したがって、モデルシミュレーションの値と実験値が良く一致していることより、非常に小さな直径の QND が作製されていることが PL 発光スペクトルから判断できた。これは、面内方向の量子閉じ込め効果が効果的に生じていることを示唆した。

50 K 時の結果を図 3-6(c)に示す。1.64 eV 付近にあった PL ピークの形状が変化し、2つに分離しているように確認できた。ここで、ガウス関数によって、さらにピーク分離を行った。その結果、1.62 eV と 1.65 eV の 2つのピークで分離でき、半値幅はそれ

ぞれ 30 meV と 49 meV となった。VII ピークは、温度上昇に伴って 1.64 eV から 1.62 eV へと低エネルギー側へピークシフトしたと考えられる。すると、1.65 eV に付近に新たなピークが出現したと考えることができる。これらのピークの温度依存性を検証するために、測定したすべての温度に関する PL スペクトルにガウスフィッティングを行った。図 3-7 に QND 試料の各 PL ピーク温度依存性を示す。各温度の PL ピークをそれぞれプロットした。点線で示したのは、Varshni の経験則から導いた GaAs バンドギャップの温度依存性である。I~IV までのピークは、温度上昇とともにゆるやかに低エネルギー側へとシフトしていることがわかる。そして、125 K 以上においてもピークが観測されたものもある。これは、MQW 試料で観測した A~D ピークよりも低エネルギー側で検出されていることから判断して、非常に深い準位の不純物準位や、AlGaAs 再成長時の Al の拡散によるものである可能性がある。したがって、大きな活性化エネルギーが必要であることより、高い温度まで発光が続いたと推察した。その一方で、VI ピークは Varshni の経験則から得られた GaAs バンドギャップの温度依存性と比較して、傾きおよびエネルギーも非常に近い値をとっていることがわかる。したがって、このピークは GaAs バンド端発光と結論づけた。VII および VIII ピークに関しては、前者が 4.3 K~70 K まで、後者が 50 K~90 K まで検出された。さらに、VIII ピークは温度が上がるにつれ一度高エネルギー側へピークシフトすることが確認できた。この 2 つのピークの複雑な動きは、QND の直径のばらつきによって起こるものと考えられる。QND 中の発光遷移は温度上昇と共に変化するので、低エネルギー側へシフトするのはすでに述べた。その一方で、シミュレーション結果より直径 7 nm の e1 の準位は、障壁材料の  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$  の準位より 5.8 meV 低いだけであることから、熱脱出を起こしやすいことが考えられる。脱出したキャリアが直径の大きな QND にもつ深い

量子準位へトラップされた発光が捉えられている可能性が推察された。したがって、QND の直径のばらつきが温度上昇によって、非常に複雑な発光起因の変化を生み出したと考える。

以上のように、パッシベーション済みの極小直径の QND からの発光再結合を調査した結果、強い面内方向の量子閉じ込め効果を得ることができた。しかし、温度依存性に関しては不明な点が多い。これは、QND の直径のばらつきが一つの原因であると考えられる。障壁材料を用いた埋込み再成長により、界面パッシベーションが行われており、測定試料の直径ばらつきを直接議論することは難しい。さらに、界面パッシベーション処理による AlGaAs 中の Al が、QND 間で必ずしも均等に拡散しているとは限らず、QND 付近とそこから離れた部分で局在している可能性がある。したがって、これらの影響を排除するために、パッシベーション処理を行わない構造を用いて、直接面内方向の直径の影響を考える必要があるとした。そこで第 4 章では、QND 構造から直接 PL 発光再結合を捉えることで、直径の変化による面内方向の量子閉じ込め効果を議論する。

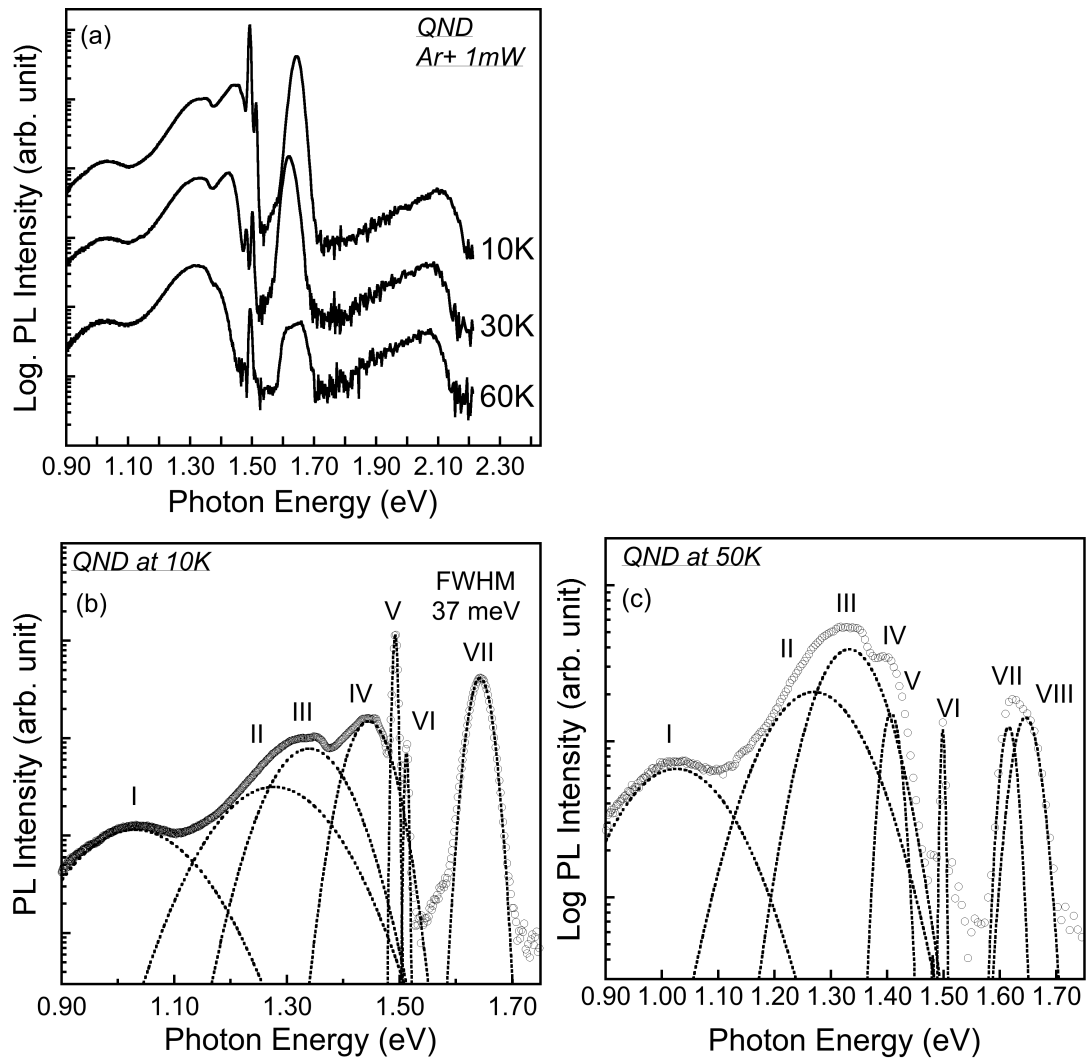


図 3-6: (a) 10、30、60 K における QND 試料の PL スペクトル。(b) 10 K、(c) 50 K

時のガウスフィッティング結果

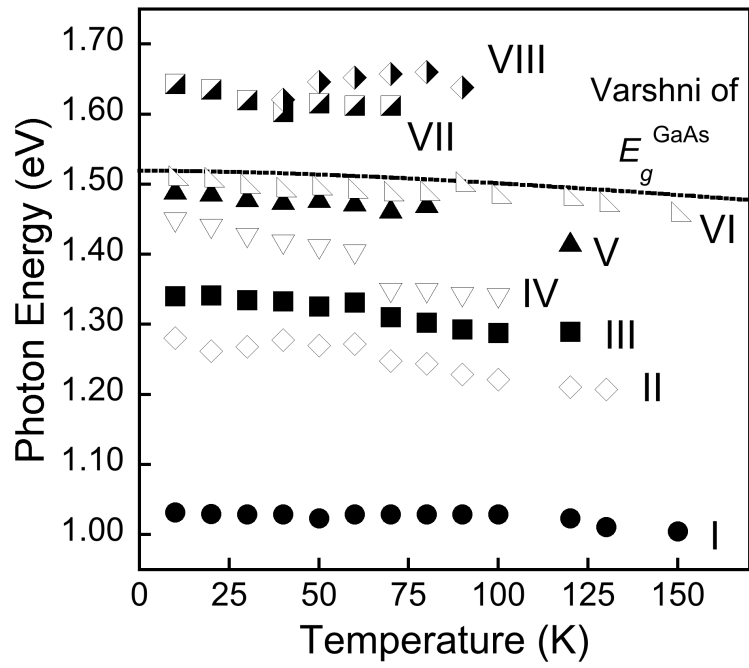


図 3-7: QND 試料における各 PL ピークの温度依存性。

### 第 3 章参考文献

- [1] M. Asada, Y. Miyamoto, and Y. Suematsu, "Gain and the threshold of three-dimensional quantum-box lasers", *IEEE J. Quantum Electron.* **22**, 1915 (1986).
- [2] Y. Arakawa and H. Sakaki, "Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current", *Appl. Phys. Lett.* **40**, 939 (1982).
- [3] K. Akahane, N. Ohtani, Y. Okada, and M. Kawabe, "Fabrication of ultra-high density InAs-stacked quantum dots by strain-controlled growth on InP(311)B substrate", *Journal of Crystal Growth* **245**, 31 (2002).
- [4] K. Akahane, T. Kawamura, K. Okino, H. Koyama, S. Lan, Y. Okada, M. Kawabe, and M. Tosa, "Highly packed InGaAs quantum dots on GaAs(311)B", *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3411 (1998).
- [5] K. Akahane, N. Yamamoto, and T. Kawanishi, "Fabrication of ultra-high-density InAs quantum dots using the strain-compensation technique", *Physica Status Solidi (a)* **208**, 425 (2011).
- [6] I. Yamashita, "Fabrication of a two-dimensional array of nano-particles using ferritin molecule", *Thin Solid Films* **393**, 12 (2001).
- [7] S. Samukawa, "High-performance and damage-free neutral-beam etching processes using negative ions in pulse-time-modulated plasma", *Applied Surface Science* **253**, 6681 (2007).
- [8] T. Kaizu, Y. Tamura, M. Igarashi, W. Hu, R. Tsukamoto, I. Yamashita, S. Samukawa, and Y. Okada, "Photoluminescence from GaAs nanodisks fabricated by using combination of neutral beam etching and atomic hydrogen-assisted molecular beam epitaxy regrowth", *Appl. Phys. Lett.* **101**, 113108 (2012).
- [9] A. Higo, T. Kiba, Y. Tamura, C. Thomas, J. Takayama, Y. Wang, H. Sodabanlu, M. Sugiyama, Y. Nakano, I. Yamashita, A. Murayama, and S. Samukawa, "Light-emitting devices based on top-down fabricated GaAs quantum nanodisks", *Scientific Reports* **5**, (2015).
- [10] Y. Tamura, T. Kaizu, T. Kiba, M. Igarashi, R. Tsukamoto, A. Higo, W. Hu, C. Thomas, M. E. Fauzi, T. Hoshii, I. Yamashita, Y. Okada, A. Murayama,



- and S. Samukawa, "Quantum size effects in GaAs nanodisks fabricated using a combination of the bio-template technique and neutral beam etching", *Nanotechnology* **24**, 285301 (2013).
- [11] X.-Y. Wang, C.-H. Huang, Y. Ohno, M. Igarashi, A. Murayama, and S. Samukawa, "Defect-free etching process for GaAs/AlGaAs hetero-nanostructure using chlorine/argon mixed neutral beam", *Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics* **28**, 1138 (2010).
- [12] R. Tsukamoto, M. Godonoga, R. Matsuyama, M. Igarashi, J. G. Heddle, S. Samukawa, and I. Yamashita, "Effect of PEGylation on Controllably Spaced Adsorption of Ferritin Molecules", *Langmuir* **29**, 12737 (2013).
- [13] J. S. Blakemore, "Semiconducting and other major properties of gallium arsenide", *Journal of Applied Physics* **53**, R123 (1998).
- [14] R. K. Willardson, A. C. Beer, and E. W. Williams, *Semiconductors and Semimetals, Vol. 8, Academic, New York, 1972* (DZ Garbuzov, 1982).

## 第4章 GaAs 量子ナノピラー中の量子ナノディスクにおける発光エネルギーの直径依存性

本章では、前章における QND 構造の直径依存性を直接観測するために、光デバイス応用にも期待できるナノピラー (NP) 中の GaAs QND について議論した。エッチング表面に対するダメージが非常に低い NBE を用いて NP 構造作製することで、界面パッシベーションを行わずに PL 発光再結合遷移を観測することに初めて成功した。NP 中の QND 構造から直接発光再結合を検出できたことから、QND の面内方向の量子閉じ込め効果をもたらす量子準位への影響を調査できた。この結果は、高効率なピラー (ワイヤ) ベースの光電子デバイスへの可能性も示唆した。

### 4.1 緒言

III-V 化合物半導体の NWs や NPs 構造は、ナノ光通信デバイスや、ナノスケール電子デバイスへの応用のために盛んに研究されている[1-3]。特に半導体ナノワイヤ構造は、ナノレーザーやナノ検出器を始めとした光学アプリケーションへの可能性を秘めている[4-7]。

一般的にナノワイヤ中の QD 形成において、格子不整合系における選択的領域成長 (SAG) 技術によって作製することが可能である。しかし、これらの NP やナノワイヤの直径は SAG のマスクパターン精度により 100 nm 以上であり、さらにパターン分布によって高精度なドットサイズ、間隔、位置合わせを有するナノワイヤ中に QD 配列を形

成することが困難である。一方で、従来のトップダウン法で作製すると、プラズマエッチングによるダメージが非常に大きく、As-etched での NP はプラズマによる試料表面へのダメージが影響する。QD はその体積のかなり大きな比率を界面が占めていることから、界面へのダメージが原因となり QD 内でキャリアが発光再結合する割合が激減、界面による非発光再結合が支配的となるために、今までは PL 発光を確認することができなかった。そこで、界面パッシベーション処理を行うことで QD の界面状態を改善し、障壁材料の体積を増加することで QD へのキャリア注入効率を向上させていた[8-11]。しかし、パッシベーション後の発光特性は、QD 界面の影響によるものが完全に排除されているわけではなく、界面の割合の大きな QD とパッシベーション材料間での相互作用も無視できない。前章における QND 試料 (図 3-1) も、AlGaAs によってパッシベーション処理を行っていた。ここで、QND のもつ面内方向の閉じ込め効果をより詳細に調べることは、今後の QND 設計において非常に重要である。NBE は、プラズマエッチングと比較して低損傷であることは第 2 章においてすでに説明している。したがって、界面パッシベーション処理を行わずとも QND からの発光を捉えられる可能性がある。そこで、本章では QND を内包した NP 構造を設計し、QND 構造から直接 PL 発光を確認することで、直径の変化による面内方向量子閉じ込め効果の影響を調査した。

## 4.2 測定試料および実験条件詳細

図 4-1 に用意した NP 試料と MQW 試料を示す。それぞれ、障壁層には  $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}$  を、井戸層および QND 材料として GaAs を用いた。MQW 試料は MOVPE 法で成膜され、井戸層が厚さ 12 nm であり、障壁層は厚さ 12 nm でそれぞれ 4 層ずつ積層された。図 4-2(a)~(d) に NP 作製過程を示す。NP 試料において、作製工程は Cedric らの報告を参考に行った[12,13]。まず、(a) 参考試料と同じ構造をもった  $\text{GaAs}/\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}$  を用意した。次に、MQW 試料表面に  $\text{SiO}_2$  を 2 nm 成膜した。そして、(c) PEG-Ferritin をスピコートした。その後、酸素雰囲気下において 110 度でアニールを行うことでタンパク質を除去し、酸化鉄コアをマスクとして残した。そして、エッチングマスクとして機能する  $\text{SiO}_2$  膜を除去するために、 $\text{NF}_3$  トリートメントおよび  $\text{H}_2$  アニールを行った。この工程の時間を調整することで、NP の直径を調整できる。今回は 18 nm となるように時間調整を行った。最後に、(d) NBE によってエッチングを行い、NP 構造を作製した。

表 4-1 に PL 測定の実験条件をそれぞれ示す。励起光源に半導体レーザー (473 nm)、検出器に光電子増倍管、そして測定温度は 20 K で行った。

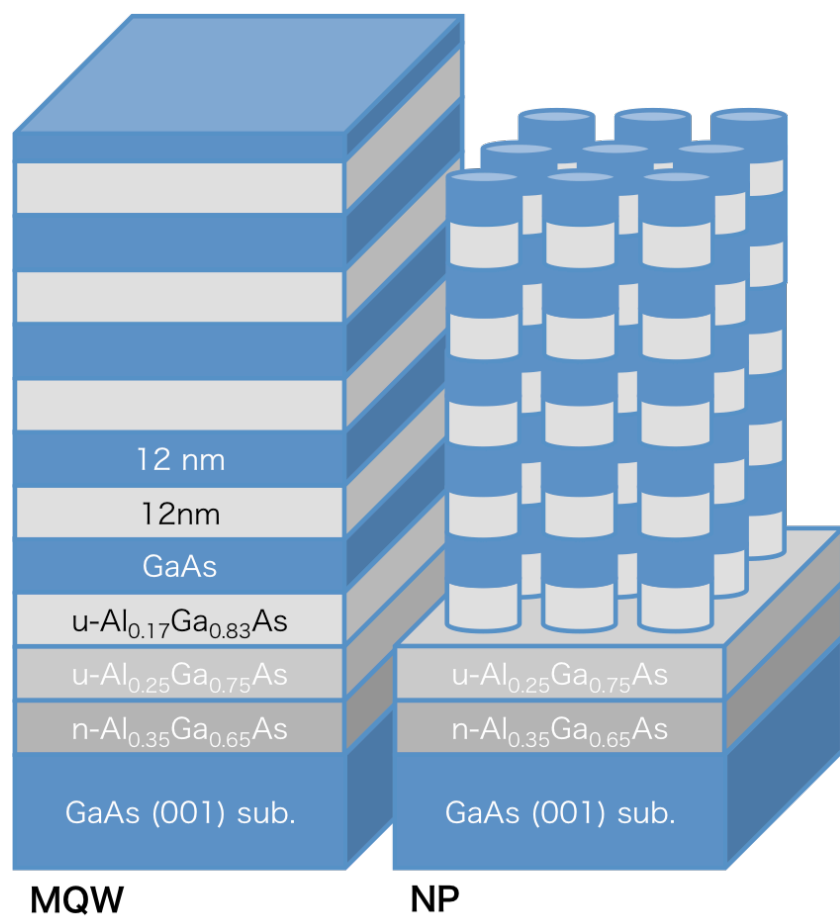


図 4-1: MQW および NP 試料構造の模式図。

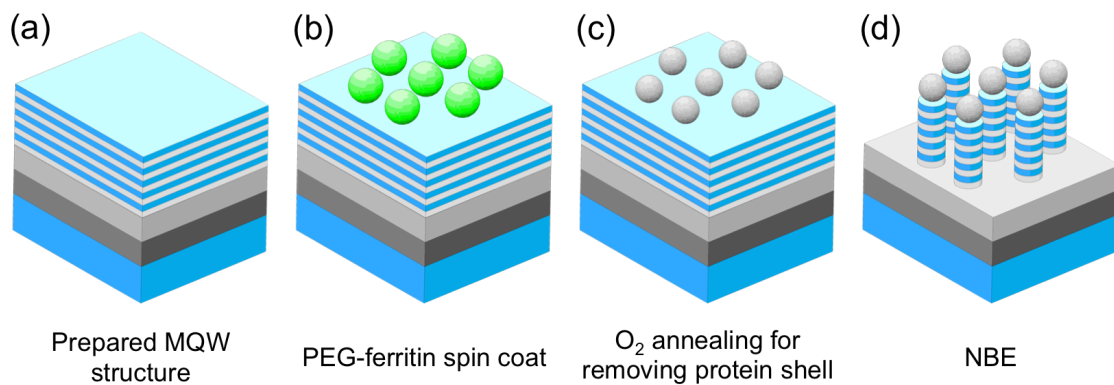


図 4-2: NBE で作製した QND を内包した NP 構造の作製法。(a) MQW 構造。(b) スピ  
ンコートによる PEG-Ferritin 配置。(c) タンパク質除去のための酸素雰囲気下の除去。  
(d) NBE による NP 構造の作製。

表 4-1: PL 測定条件。

|          |             |
|----------|-------------|
| 励起光源     | 半導体: 473 nm |
| 検出器      | 光電子増倍管      |
| 励起光断続周波数 | 270 Hz      |
| 測定温度     | 20 K        |

### 4.3 量子ナノピラー構造の直径分布

図 4-3(a)、(b)に傾斜 SEM 像と断面 SEM 像をそれぞれ示す。SEM 観察には、S-5500 (日立ハイテクノロジーズ)を加速電圧 20 kV で用いることで、超高分解能像を観察した。これらの画像から、NP が密集して形成されており、図 4-2(b)より NP が高さ~120 nm、直径~18 nm で、アスペクト比が 6.6 であることがわかった。さらに、NP 試料中の直径分布を求めるために試料上面から SEM 像を観察した。得られた観察像を画像解析ソフトウェアの Image J を用いて直径を見積もった。NP の形状や状態によって、円形にならずに結合して見える部分があるために、Image J にある Watershed 機能を用いて分割した。4-3(c)に求めた直径分布を示す。直径が 18 nm のところに一番大きな山をもち、8 nm~40 nm までの非常に広い範囲で直径が分布していることがわかった。これは、PEG-ferritin をスピコートした際の疎密によって、エッチング時にピラー径にばらつきがでたと考えられる。

図 4-4(a)と(b)では、高解像度 BF-TEM および HAADF-STEM 像をそれぞれ示す。構造中やエッチング界面に欠陥は確認されず、NBE における低損傷性を示唆する結果となった。そして、GaAs または  $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}$  構造の格子像が明確に観察でき、TEM 像から見積もった格子定数は約 0.57 nm であった。GaAs と  $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}$  のバルクの格子定数は、それぞれ 0.5653 nm と 0.5655 nm であり、そのどちらとも良く一致していると判断できる[14]。その一方で、これらの材料の格子定数差は非常に小さく、高解像度 TEM 観察像においても明確にその違いを見分けるのは不可能である。そこで HAADF-STEM 像によって、原子の重さによって画像にコントラストをつける手段があ

る。しかし、Al は軽い元素であることからコントラストがつきづらく、本章で用いた試料ではAlの含有量は17%と小さいため、そのコントラスト差が確認できなかった。。さらに、電子エネルギー損失分光法によって特定の元素を検出する方法もあるが、PEG-Ferritin によるマスクによって形成された NP は、断面奥方向に対して一様な配列とならないために、断面奥方向が 10 nm 程度しかなく、Al 起因の電子エネルギー損失が検出できないと判断できる。以上より、GaAs と  $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}$  の界面は TEM 観察によって得ることができなかったが、エッチング前段階の MQW 構造は高精度で設計・制御が可能であるために、NP 中に図 4-1 のように GaAs と  $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}$  がそれぞれ存在しているとした。



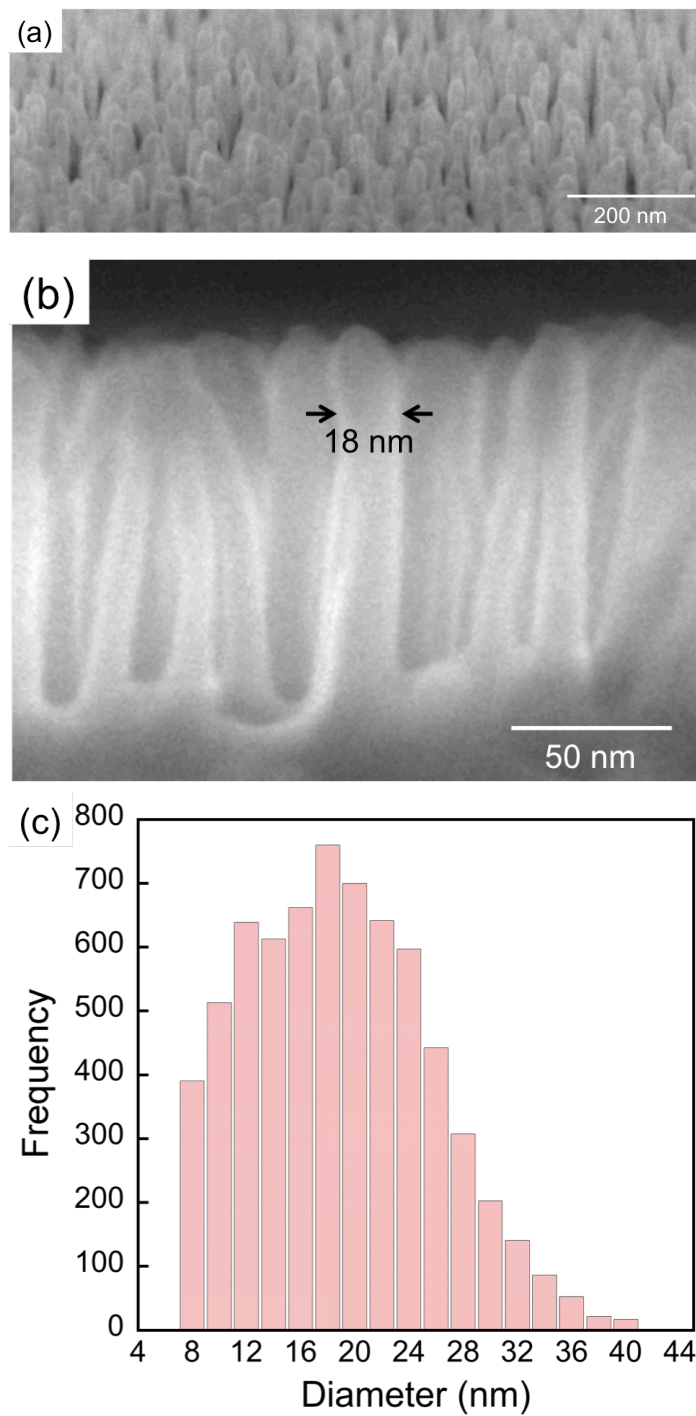
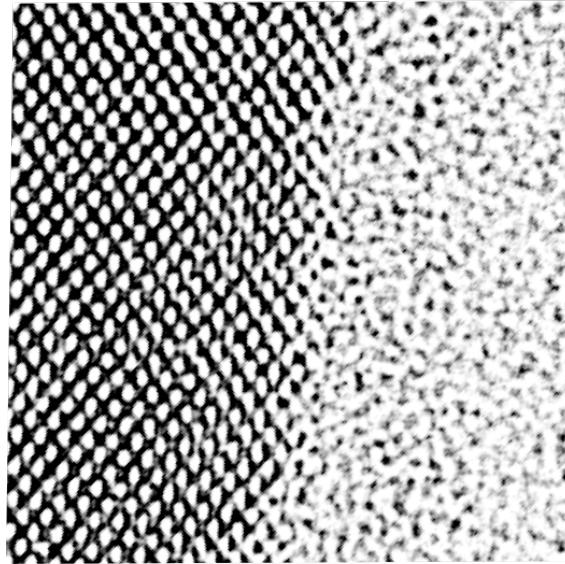


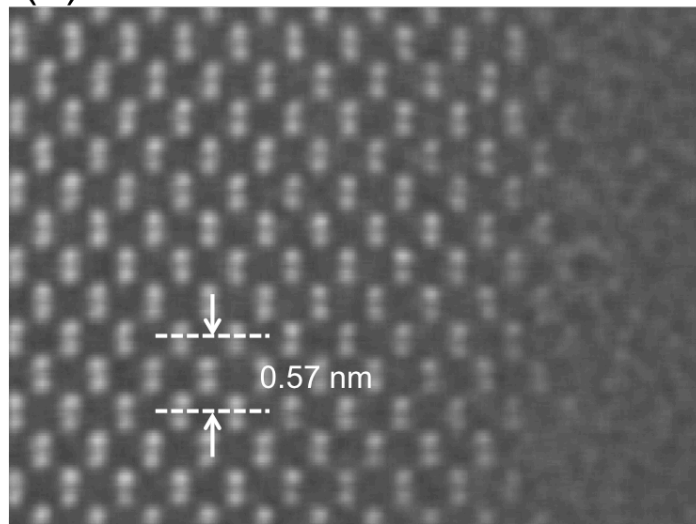
図 4-3: (a)傾斜 SEM 像と(b) 断面 SEM 像。(c) 上面図から得た NP 直径分布のヒストグラム。

(a)



3 nm

(b)



1 nm

図 4-4: (a) 高解像度断面 TEM 画像と (b) 断面 HAADF-STEM 画像。

#### 4.4 量子ナノピラー直径依存性のモデルシミュレーション

NPの直径分布から、18 nmを中心に広い直径が観測できた。したがって、直径によってNP中のQNDの面内方向の量子閉じ込め準位も変化すると考えることができる。そこで、直径を8 nm~40 nmまで変化させたときの、QND中の遷移エネルギーを計算した。図4-5に、NP構造のシミュレーションモデルを示す。NP構造のシミュレーションモデルは、GaAs QNDの上部と下部に $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}$ を障壁材料として12 nmの厚さで用意した円筒型のモデルである。そして、この円筒型モデルの周りは空気で囲まれているとして計算を行った。図4-6に20 Kにおける各直径のe1-hh1準位を示す。直径8 nmおよび40 nmのNPの量子エネルギーは、それぞれ1.74 eVおよび1.55 eVとなった。図6-6より直径の増加とともに、遷移エネルギーは著しく減少していき、1.54 eVへと近づいた。これはMQW構造と同じ遷移エネルギーである。図4-3(c)に示すように、NPは直径約18 nmに一番多く観察された。直径18 nmのNPは、シミュレーション結果より1.59 eVの遷移エネルギーに相当することがわかる。しかしながら、図4-6に示すようにNP直径のシミュレーション結果から、直径分布とe1-hh1準位は非線形となっている。一方で、NP直径ヒストグラムは直径 $\pm 1$  nmの範囲を1つの棒グラフとして示しているために、シミュレーション結果から、量子準位エネルギーへ直接換算を行うことは難しい。そこで、上面SEM画像から得られた直径を直接相当する量子準位へ変換した後に、ヒストグラムを求め直した。図4-7にエネルギー換算後のヒストグラムを示す。換算し直した結果、最大頻度は1.57 eVとなり、直径にすると~22 nmとなった。したがって、広い直径分布によって1.55 eVから1.74 eVに発光スペクトルが検出されることが示唆された。

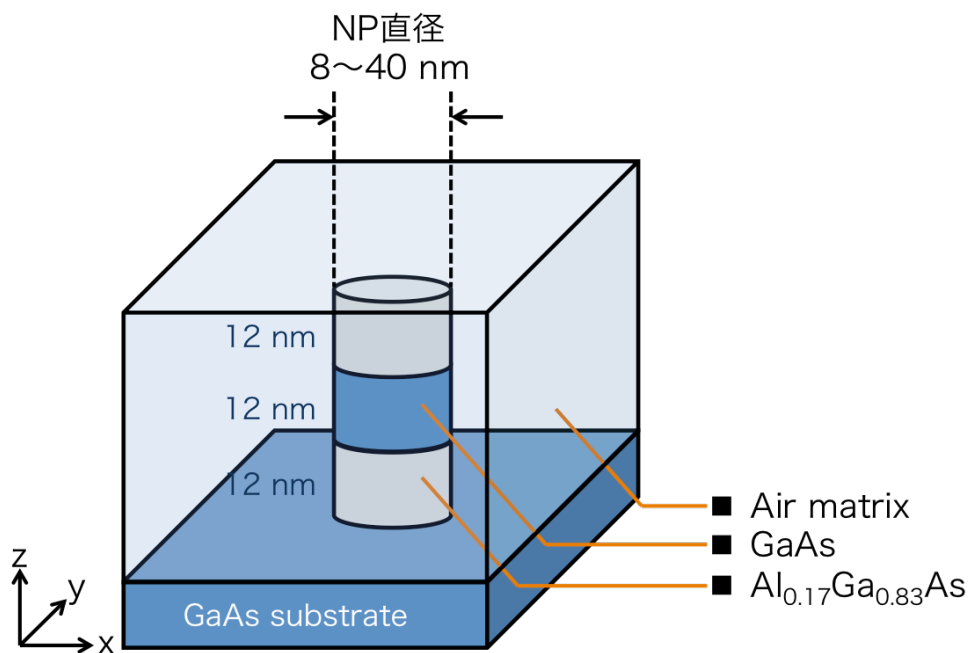


図 4-5: NP 中の QND 構造のシミュレーションモデル。

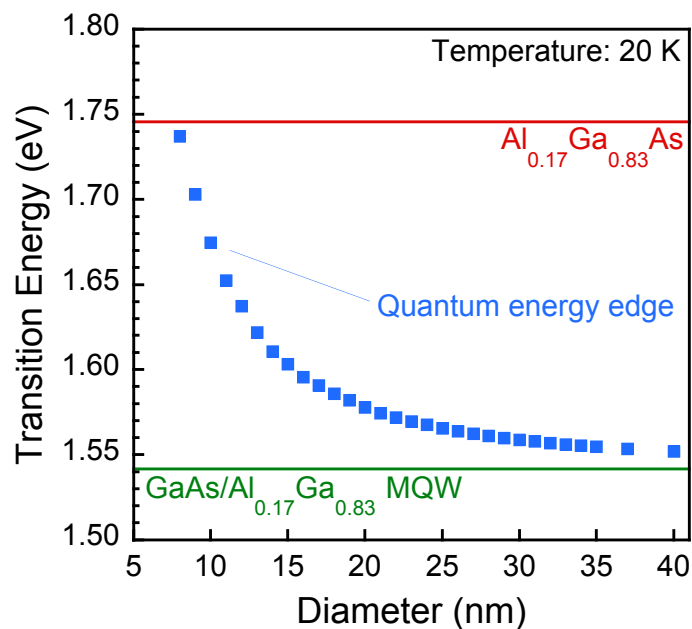


図 4-6: NP 直径ごとの量子準位 (e1-hh1)のシミュレーション結果。

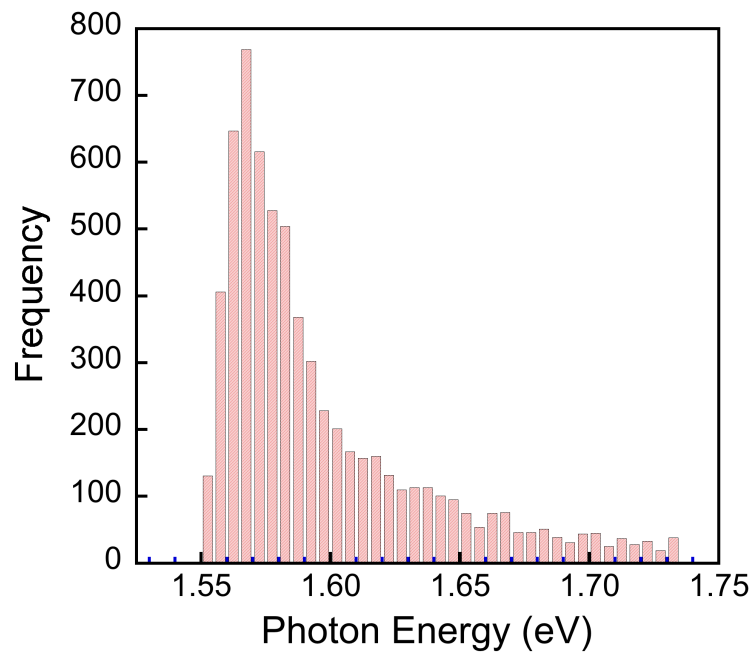


図 4-7: 量子準位エネルギーへ換算後の NP 直径分布。

#### 4.5 PL スペクトルの量子ナノピラー直径依存性

MQW 試料および NP 試料の 20 K における PL 測定結果を図 4-8 に示す。MQW 試料を黒線、NP 試料を赤線で示した。PL 励起光強度依存性を  $29\sim 270\text{ mW/cm}^2$  の間で検証したが、PL スペクトル形状は励起光強度によって変化することはなかった。したがって、本実験の PL 測定において、十分に低励起で測定したと考えられる。1.49 eV 付近に非常にブロードなピークが観測された。これは、n-GaAs 基板の不純物準位からの発光と考えられる[15]。GaAs バンド端発光は直接観測されていないが、このブロードなピークに埋もれていると判断した。MQW 試料では、1.51 eV 以上の領域で非常に強く、鋭いピークが観測でき、半値幅は 7 meV であった。このピークは、MQW における e1-hh1 遷移に起因するものであると考えられる[16,17]。また、厚さ 12 nm の GaAs および  $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}$  の単一量子井戸構造の遷移エネルギーは、シミュレーション結果より 1.54 eV が得られた。これらを比較すると非常に良く一致しており、MQW 構造は参考試料として問題ないことが判断できた。

NP 試料の PL スペクトルは、1.55~1.75 eV のエネルギー領域で広いピークが確認できた。このピークは MQW 構造の 1.54 eV よりも高いことから、NP 中の QND からの発光ピークであることが示唆された。図 4-3(c)の直径分布にもあるように、直径のばらつきによって広く発光ピークが分布した可能性がある。図 4-9 は、NP サンプルから観測された PL スペクトルと、シミュレーションによる NP の直径分布から推定された遷移エネルギーとの比較を示す。NP は空気母体で分離されているので、NP 構造中の各 GaAs QND でキャリアを生成し、再結合される。PL スペクトルの強度は、遷移エ

エネルギーの頻度分布と一致しなかった。ボルツマン係数を今回のシミュレーションには含まなかったため、図 4-9 において PL 発光強度と頻度分布の強度は一致しなかった。しかし、この PL スペクトルは、QND の直径分布に対して発光エネルギーの分布が良く一致していると結論付けられる。

以上のことから、NP 中の GaAs QND からの PL 発光を初めて直接観測することに成功した。遷移エネルギーは、シミュレーションによって計算された量子閉じ込めエネルギーによっても説明することができた。NBE により、高アスペクト比 (6.6) で高品質な界面状態の NP 構造を作製することができた。したがって、界面パッシベーションをすることなく、直接 QND 構造からの PL 発光を直接観測することで、QND の直径依存性から面内方向の量子閉じ込め効果を検証することに初めて成功した。

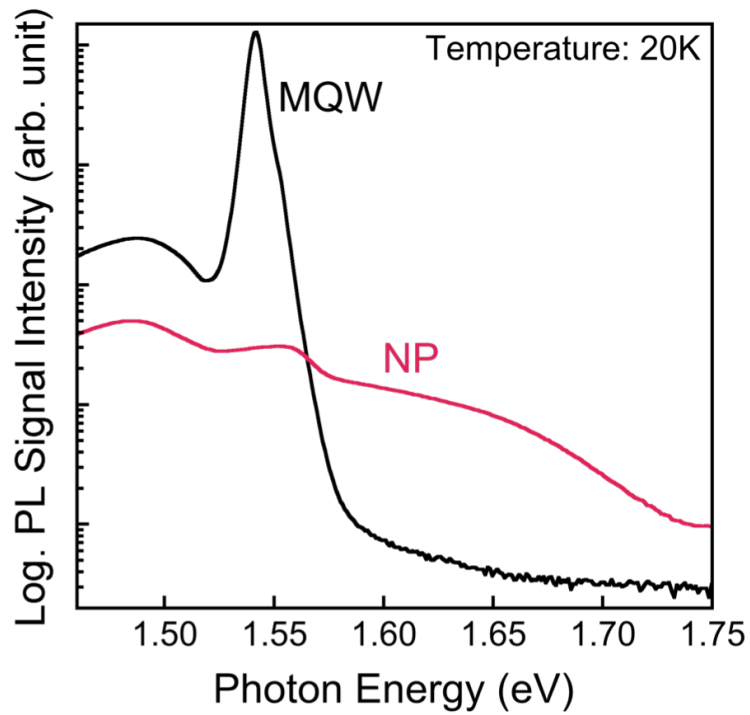


図 4-8: MQW 試料および NP 試料の 20 K における PL 測定結果。

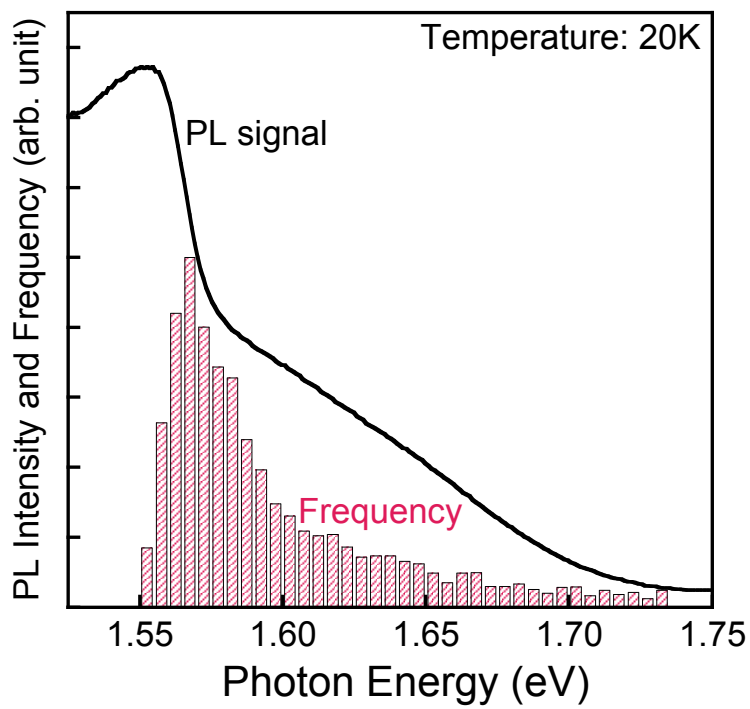


図 4-9: NP 直径分布のヒストグラムと PL スペクトルの比較。



#### 第 4 章参考文献

- [1] R. Yan, D. Gargas, and P. Yang, "Nanowire photonics", *Nature Photonics* **3**, 569 (2009).
- [2] Y. Li, F. Qian, J. Xiang, and C. M. Lieber, "Nanowire electronic and optoelectronic devices", *Materials Today* **9**, 18 (2006).
- [3] W. Lu and C. M. Lieber, "Nanoelectronics from the bottom up", *Nature Materials* **6**, 841 (2007).
- [4] R. Chen, T.-T. D. Tran, K. W. Ng, W. S. Ko, L. C. Chuang, F. G. Sedgwick, and C. Chang-Hasnain, "Nanolasers grown on silicon", *Nature Photonics* **5**, 170 (2011).
- [5] J. Tatebayashi, S. Kako, J. Ho, Y. Ota, S. Iwamoto, and Y. Arakawa, "Room-temperature lasing in a single nanowire with quantum dots", *Nature Photonics* **9**, 501 (2015).
- [6] P. Senanayake, C.-H. Hung, A. Farrell, D. A. Ramirez, J. Shapiro, C.-K. Li, Y.-R. Wu, M. M. Hayat, and D. L. Huffaker, "Thin 3D Multiplication Regions in Plasmonically Enhanced Nanopillar Avalanche Detectors", *... Letters* **12**, 6448 (2012).
- [7] A. C. Farrell, P. Senanayake, C.-H. Hung, G. El-Howayek, A. Rajagopal, M. Currie, M. M. Hayat, and D. L. Huffaker, "Plasmonic field confinement for separate absorption-multiplication in InGaAs nanopillar avalanche photodiodes", *Scientific Reports* **5**, 164 (2015).
- [8] Y. Tamura, T. Kaizu, T. Kiba, M. Igarashi, R. Tsukamoto, A. Higo, W. Hu, C. Thomas, M. E. Fauzi, T. Hoshii, I. Yamashita, Y. Okada, A. Murayama, and S. Samukawa, "Quantum size effects in GaAs nanodisks fabricated using a combination of the bio-template technique and neutral beam etching", *Nanotechnology* **24**, 285301 (2013).
- [9] Y. Tamura, A. Higo, T. Kiba, C. Thomas, J. Takayama, I. Yamashita, A. Murayama, and S. Samukawa, "Temperature-dependent operation of GaAs quantum nanodisk LEDs with asymmetric AlGaAs barriers", *IEEE Transactions on Nanotechnology* **15**, 557 (2016).
- [10] A. Higo, T. Kiba, Y. Tamura, C. Thomas, J. Takayama, Y. Wang, H. Sodabanlu, M. Sugiyama, Y. Nakano, I. Yamashita, A. Murayama, and S.

- Samukawa, "Light-emitting devices based on top-down fabricated GaAs quantum nanodisks", *Scientific Reports* **5**, (2015).
- [11] H. Akio, C. Thomas, T. Kiba, J. Takayama, I. Yamashita, A. Murayama, and S. Samukawa, "The effect of asymmetric barriers of GaAs quantum nanodisks light emitting diode", in (IEEE, 2016), pp. 45–46.
- [12] C. Thomas, Y. Tamura, T. Okada, A. Higo, and S. Samukawa, "Estimation of activation energy and surface reaction mechanism of chlorine neutral beam etching of GaAs for nanostructure fabrication", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 275201 (2014).
- [13] C. Thomas, Y. Tamura, M. E. Syazwan, A. Higo, and S. Samukawa, "Oxidation states of GaAs surface and their effects on neutral beam etching during nanopillar fabrication", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, (2014).
- [14] D. Zhou and B. F. Usher, "Deviation of the AlGaAs lattice constant from Vegard's law", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 1461 (2001).
- [15] Y. Fu, M. Willander, G. B. Chen, Y. L. Ji, and W. Lu, "Photoluminescence spectra of doped GaAs films", *Applied Physics a: Materials Science and Processing* **79**, 619 (2004).
- [16] W. T. Masselink, M. V. Klein, Y. L. Sun, Y. C. Chang, R. Fischer, T. J. Drummond, and H. Morkoç, "Improved GaAs/AlGaAs single quantum wells through the use of thin superlattice buffers", *Appl. Phys. Lett.* **44**, 435 (1984).
- [17] J. Afalla, M. H. Balgos, A. Garcia, J. J. Ibanes, A. Salvador, and A. Somintac, "Observation of picosecond carrier lifetimes in GaAs/AlGaAs single quantum wells grown at 630°C", *Journal of Luminescence* **143**, 538 (2013).

## 第5章 結論

近年、インターネット通信を始めとしたネットワーク通信への需要が爆発的に高まっている中で、その通信媒体として主に用いられている光ファイバー通信の高速化と省エネルギー化が要求されている。従来、通信用光源として半導体レーザーが用いられており、発光強度と動作中の熱が問題となっていた。これを、量子ドット (QD) を用いることで両立させ、高い発光効率および省消費電力なデバイスを作製する必要がある。しかしながら、ナノオーダーで3次元における構造を制御するのは非常に難しい。QDLDには、均一な大きさ、間隔における QD 形成、大きさの制御、高密度、そして高品質な結晶が求められている。従来の QD 構造は、格子不整合系の材料同士を組み合わせることで QD を作製する SK モードを利用することで、面内方向と深さ方向でアスペクト比およそ 13:1 という面内方向が非常に大きな構造が主流であった。そこで、面内方向を小さく設計することで、QD の密度を上げることができ、発光強度を増大させることが可能となる。本論文では、量子ナノディスク (QND) 構造の面内方向における量子閉じ込め効果を検証することにより、量子ドット (QD) デバイス、特にレーザーダイオードにおける、より高効率・低消費電力化を実現するための基礎研究として、面内方向の量子閉じ込め効果に着目した。

### 量子井戸構造の品質検証 (第2章)

第2章では、QND 構造を作製する前段階における、量子井戸構造の品質を確認した。これは、面内方向の量子閉じ込め効果を検証する上で、深さ方向における精度は非常に

重要である。本研究報告では、量子井戸構造をエッチングすることで QND 構造を作製するために、量子井戸構造には格子整合系である GaAs (井戸) と AlGaAs (障壁) を MOVPE 法によって作製した。井戸幅を 8 nm と 12 nm の 2 種類用意し、障壁幅は 12 nm とした。これらに対して PL 測定を行ったところ、1.55 eV (MQW8) と、1.53 eV (MQW12) の GaAs バンドギャップより高いエネルギーに鋭く強いピークが検出できた。量子井戸に関して 1 次元モデルによるシミュレーションを行ったところ、このピークと良く一致し、井戸幅の厚さの違いによる発光準位の変化を捉えることができた。このように、MQW 構造においては数 nm の違いが発光エネルギーへと影響し、その違いを明確に捉えることができていることから、非常に高い精度で作製が行えていると判断できる。これらの MQW と同様の方法を用いて、QND 構造を作製し、その物性を検証した。

### GaAs 量子ナノディスクの発光エネルギー温度依存性 (第 3 章)

第 3 章では、アスペクト比がほぼ 1 である QND 構造を作製し、その PL 発光再結合過程を調査することで、QND における面内方向の量子閉じ込め効果を調査した。バイオテンプレートと中性粒子ビームエッチング (NBE) を用いた新たなトップダウン法によって設計した QND は、面内方向へ強い量子閉じ込め効果を実現することができる。まず、GaAs と  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$  を厚さ 8 nm ずつ交互に積層した MQW 試料を用意し、直径 7 nm、厚さ 8 nm の GaAs QND を内包したナノピラー (NP) を NBE によって作製した。その後、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$  で再成長を行うことにより、エッチング表面をパッシベーションした。PL 測定を行ったところ、低温時に 1.64 eV の PL ピークを得られた。モデルシミュレーションを行うことで、このピークエネルギーは直径 7 nm、厚さ 8 nm

の GaAs QND からの発光と推定した。以上により、直径 7 nm という非常に小さな ND によって、強い面内方向の量子閉じ込め効果を確認できた。PL 温度依存性に関して、ピークの動きが非常に複雑であり、Varshni の経験則から外れた動きとなっていた。これは、QND の大きさにばらつきがあり、温度上昇によって変化するキャリアの振る舞いや、遷移エネルギーの変化、そしてパッシベーションによる影響が複雑に関係していると考えられる。したがって、QND 構造中からの発光再結合をより詳細に議論するために、QND の直径と発光再結合を直接結びつける構造を調査する必要がある。

#### GaAs 量子ナノピラー中の量子ナノディスクにおける発光エネルギー直径依存性 (第 4 章)

第 4 章では、QND 構造からの発光を直接観測するために、NBE 後にパッシベーション処理を行わない NP 構造を設計・作製した。NP は断面 SEM 層および高解像度 TEM 像によって原子レベルで作製できており、表面 SEM 像から NP 直径分布ヒストグラムを求めた。NP 直径分布から、8 nm~40 nm におよぶ広い範囲で直径が分布していることがわかった。次に、NP 中の QND を 8 nm~40 nm へ変化させてモデルシミュレーションを行い、NP 直径分布ヒストグラムから、遷移エネルギーによるヒストグラムを導出した。PL スペクトルは、NP 構造において MQW 構造より高エネルギー側へブロードな発光ピークを得た。NP 遷移エネルギーヒストグラムにおける分布と、PL スペクトルは良く一致したことから、NP 中の GaAs QND 起因のピークが捉えられたと考えた。界面のパッシベーションなしで、トップダウン法による QND の発光再結合を捉えることに、初めて成功した。そして、QND からの発光を直接観測できたことから、NP の直径分布による遷移エネルギーの変化を捉えることができたと考えられる。この

ことから、NP 構造を用いたフォトニックデバイスへの応用も期待できる。したがって、高品質な結晶で面内方向への量子閉じ込め効果を PL 発光再結合から得られ、直径依存性からその量子準位を確認できた。

以上本論文では、パッシベーション済み極小直径の QND 構造およびパッシベーションなしの NP 中の QND 構造の PL スペクトルを調査することで、QND の面内方向量子閉じ込め効果の影響を直接観測できた。今後、この系において直径を均一にしていくことで、非常に高品質かつ高機能な QDLD の作製が可能となることが考えられる。

## 謝辞

本論文の遂行、および本論文の執筆に当たり、宮崎大学工学部電子物理工学科 福山敦彦 教授、および碓哲雄 教授には、終始親切丁寧なるご指導とご鞭撻を承りましたこと、そして私に様々な機会を与えてくださったことに深く感謝いたします。そして福山教授、碓教授ともに研究者の先達として、研究に対する情熱や姿勢を学ばせていただきました。心より御礼申し上げます。また、宮崎大学 前田幸治 教授、明石良 教授、鈴木秀俊 准教授、境健太郎 准教授には副査として、お忙しい中論文内容に関するご検討およびご教示を頂きましたことを心より御礼申し上げます。

ご多忙の中、東北大学流体科学研究所 寒川誠二 教授、東北大学 WPI-AIMR 肥後昭男 助教(現東京大学 VDEC 所属)、東北大学流体科学研究所 Cedric Thomas 助教(現東京エレクトロン所属)におきましては、質の良い測定試料の提供、および私が東北大学で試料作製させて頂く際の実験手法などについてのご教示、さらに得られたデータの議論への有意義なご検討、ご意見をいただき厚く御礼申し上げます。そして、改めて、結晶成長および構造解析の分野で、様々な知見をご教授頂いた宮崎大学電子物理工学科 前田幸治 教授、鈴木秀俊 准教授にも、御礼申し上げます。さらに、宮崎大学産学・地域連携センター機器分析支援部門 境健太郎 准教授には、測定や構造解析の際に尽力頂き、学生生活における幾多の場面でお世話になりましたことを、重ねて御礼申し上げます。

宮崎大学における実験、研究、そして学生生活では、最後までともにした横山祐貴 様、様々な面でサポートをして頂いた佐藤明美 様を始めとした旧碓研究室、福山研究室の

メンバー、そして卒業、修了した先輩や後輩や仲間たちの、数々の支援に対して厚く御礼申し上げます。さらに、長い宮崎における生活で、様々な困難に直面したときに叱咤激励をして頂いた渡辺康博 様、正堺竜司 様に深く感謝いたします。

最後に、博士課程までという長い期間、私の生活を支援し、応援し続けてくれた父・大堀義弘、母・大堀ルセロ、妹・大堀園加に、心から感謝いたします。