液滴エピタキシー法により作製された GaAs QDs のサイズが与える フォトルミネッセンスの温度依存性への影響

江添 悠平*・宮内 雄大*・間野 高明*・碇 哲雄*・福山 敦彦*

Effect of Dot Size on the Temperature-Dependent Photoluminescence Signal in Droplet-Epitaxy-fabricated GaAs Quantum Dots

Yuhei EZOE, Yudai MIYAUCHI, Takaaki MANO, Tetsuo IKARI, Atsuhiko FUKUYAMA

Abstract

We observed an additional blue-shift of photoluminescence (PL) peak energy in the temperature dependence above 150 K in addition to a well-known red-shift in the GaAs Quantum Dots (QDs) grown by a droplet epitaxy method. Although a red-shift has been explained by a steady state model with the QD size distribution, carrier capture, relaxation, and re-trapping, a blue-shift could not be explained. The frequencies of height and diameter of QDs from an atomic force microscopy observation were investigated and calculated transition energies for each QD size. A calculated maximum frequency for GaAs QDs showed a good agreement with the obtained PL spectrum. Therefore, we concluded that the PL spectrum was caused by the ensemble of several size of QDs. The PL spectrum at 4 K could be decomposed into three peaks with a Gaussian function, corresponding to the large-, middle-, and small-size QDs, respectively. Although the integrated PL intensity for middle-size QDs was the largest up to 200 K, it suddenly decreased and those for middle- and small-size QDs became comparable. As a result, the PL energy as the ensemble of QDs moved to the higher energy side. We concluded that this caused the observed additional blue-shift of PL peak.

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

1. はじめに

近年、インターネット上を行き来する情報量の増大に 伴い、高速で大容量な情報伝達システムが要求されてい る^{1,2)}。その解決策の一例として光多重通信方式がある。 これは、光ファイバー中では複数の波長の光を同時に通 過させても互いに干渉しないという特徴を利用したもの であり、これにより複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することで一度に多くの情報の伝 達を可能とした 2)。光多重通信方式に用いられるレーザ 一光源には、動作温度に対する出力の無依存性と波長安 定性が求められている。これらの条件を満たす素子とし て活性層に量子ドット (Quantum Dots: QDs) を採用した QD レーザーダイオードの研究開発が精力的に行われて いる。QD 構造では 3 次元の全ての方向からキャリアを 閉じ込めることが可能で、これにより電子および正孔の エネルギー準位が離散化し、その状態密度がデルタ関数 となる。この結果、キャリア分布における温度広がりが 減少し動作温度上昇に伴う発振しきい値電流の増加が抑 えられ、低消費電力化も実現できる。

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

また、QD サイズを変化させることで、離散化した量子準 位の大きさを制御することができ、発光波長の制御も可 能となる³⁾。このような特徴を持つ QD 構造の一般的な 作製法として Stranski-Krastanov (S-K) モードと呼ばれる 格子定数差を利用した作製法がある⁴⁾。しかし S-K モー ドでは高い面内密度の QDs を作製することが難しく、発 光強度が弱くなってしまう。また、歪を利用した自己成 長モードのため様々なサイズの QDs が形成されてしまい、 発光波長の制御が困難である。そこで S-K モードに代わ る作製法として液滴を利用した格子整合型の液滴エピタ キシー法が考案された5,0。これによって結晶欠陥が少な く高い面内密度の QDs を作製することが可能となったが、 同法も自己成長を利用しているため QDs サイズは不均一 である。QD 構造の物性評価にはフォトルミネッセンス (Photoluminescence: PL) 法がよく用いられており、その発 光ピークエネルギー位置から QD サイズ等を議論するこ とができる。しかしながらその発光ピークエネルギーの 温度依存性において、極低温から 100 K 付近まで温度上 昇する際に期待値から低エネルギー側にシフト (redshift) する事が報告されており⁷、この現象が QD サイズ のばらつきに起因すると説明されている。これに対して 我々は、200 K 以上の更なる温度上昇により再び高エネ ルギー側にシフトして期待値に一致する現象 (blue-shift) を新たに観測した。本研究では、液滴エピタキシー法で 作製された GaAs QDs 試料の QDs サイズを原子間力顕微 鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) で測定し、モデルシ

ミュレーションソフトウェアを用いて期待される PL 発 光ピークエネルギーを見積もった。QDs サイズ分布から 期待される PL スペクトル分布と実験で得られた PL スペ クトルを比較したところ、大きく3つのサイズ分布に対 応した PL ピークに分離できることが分かった。それらの PL ピーク積分強度の温度依存性を解析することで、新た に観測された blue-shift の原因について議論した。

2. 実験

2.1 試料詳細

本研究では、半絶縁性 GaAs (100) 面基板上に分子線エ ピタキシー装置を用いた液滴エピタキシー法により以下 の手順で作製した GaAs QDs 試料を用意した。まず、半 絶縁 GaAs (100) 基板上に 300 nm の GaAs 層を成長させ た後、100 nm の Alo.3Gao.7As の障壁層を成長させた。次 に、3 ML の Ga 層を 200℃で作製した後に、 2.0×10^4 Torr の As 原子を供給して GaAs QDs を作製した。最後に、結 晶の品質改善のため 800℃で 4 分間の Rapid Thermal Annealing を実施した。図1に試料構造図を示す。



図 1. 試料構造図.

2.2 実験方法

PL 測定は励起光光源として波長 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は電荷結合素子検出器で検出し た。励起光強度は 6.5 mW であり、測定温度は 4.3 K から 300 K まで変化させた。AFM 測定はコンタクトモードを 採用し、観察範囲は 1000×1000 nm とした。このときのデ ータプロット数は 1024×1024 であった。AFM 観察から得 られた QD の直径および高さを用いて、nextnano モデル シミュレーションソフトを用いて期待される発光ピーク エネルギーを計算した。

実験結果および考察

PL スペクトル測定を 4~300 K の温度域で実施したと ころ、全ての温度範囲で単一の発光ピークが観測された。 図 2 に、ガウス関数フィッティングで得られた PL ピー クエネルギーの温度依存性を示す。



図 2. QDs 試料における発光波長の温度依存性.

図から明らかなように、試料温度 100~200 K において期 待値エネルギーを示す Varshni 曲線よりも大きく red-shift した。その後の温度上昇により 200 K 付近から再び blueshift する特異な温度依存性を示した。低温側の red-shift は既に報告された現象であり、QD サイズのばらつきに起 因したキャリア移動によるものと説明されている ⁷。こ れに対して高温側の blue-shift は今回初めて明確に観測さ れた現象である。この blue-shift の原因を明らかにするた めに、まずは QDs サイズと PL スペクトルの関係につい て調べた。



図 3. AFM 測定結果.

図 3 に示す AFM 観察画像から、画像解析ソフト Gwyddion⁸⁾を用いて各 GaAs QD の高さと直径の度数分布 を算出した。結果を図4に示す。



図4. 高さ分布と直径分布のヒストグラム.

ガウス関数フィッティングから、QD 高さ 5.1 nm と QD 直径 17.1 nm がピーク値として得られた。これらの数値 を用いて nextnano によって期待される発光エネルギーを 計算した。この時、QD 直径変化よりも QD 高さ変化の方 が得られる発光エネルギーに大きく影響を及ぼすことが 分かった。そこで計算の簡易化のために QD 直径を算出 された 17.1 nm に固定して、QD 高さのみを変化させて計 算を実施した。期待される発光エネルギーの QD 高さ依 存性を図 5 に示す。



図 5. QDs の高さごとの遷移エネルギー計算結果.

最後に、図4右図のQD高さの度数分布を図5の関係曲線を用いて発光エネルギーに関する度数分布に変換した。 結果として得られたPLスペクトル度数分布を、4KにおけるPLスペクトル実験結果と共に図6に示す。図から 明らかなように、期待される度数分布と実験結果がよい 一致を示したことから、GaAsQDsのPLスペクトルは様々なサイズのQDsからの発光が重複したものであると 結論付けることが出来た。様々なサイズのQDsについて 個々に議論を行うことは困難なため、いくつかに大別す ることを試みた。図6には、4KにおけるPLスペクトル に対するガウス関数を用いたピーク分離の結果も併せて 示す。図に示すように、A、B、Cの3つのピークに分離 することができ、それらはそれぞれ大、中、小の高さをも つ QD に対応することが分かる。そこで本研究では、PL スペクトルが QD の大きさを反映した 3 つのピークから 成ると想定して、それぞれの発光エネルギーの温度変化 をプロットした。



図 7 に 3 つの PL ピーク発光エネルギーの温度依存性を 示す。



図 7. 各 PL ピーク位置の温度依存性.

図から明らかなように、それぞれのピークは低温側 100 K 付近で Varshni 曲線よりも低エネルギー側へ red-shift し たが、高温側で blue-shift を示すことはなかった。また、 低温から 200 K 付近まではピーク分離前の単ーピークの 発光エネルギー位置と Peak B の位置は一致していたが、 それ以上の温度領域では Peak B から離れて Peak C へ近 づくような振る舞いを示した。そこで各ピークの発光強 度の変化を確認するために、図 8 に低温 4 K と高温 250 K における PL ピークならびにピーク分離の結果を示す。 4 K では Peak B の発光強度は Peak C の約 5 倍と Peak B が支配的であるが、250 K では 2 つのピークは同程度で あることが分かった。



図 8. PL スペクトル (4,250 K).

つまり、200K以上の高温側では Peak B と Peak C の発光 強度がほぼ等しくなるために、ピーク分離前の単一ピー クが blue-shift したと考えられる。しかし、図9に示すよ うにサイズの小さい QDs による発光である Peak C は、 キャリアが熱脱出するための活性化エネルギーが小さい。



図 9. Peak B, C のバンド図.

その結果、各 QD の井戸内の離散化準位 (電子の第一量 子準位: el) に形成された電子はより低温側で井戸から 熱脱出することが可能となり、実験結果と矛盾する。し たがって、今後は QDs 内のキャリアにおける熱脱出過程 についてさらなる調査が必要である。

4. 結論

本研究では、液滴エピタキシー法で作製した GaAs QDs 試料における PL の red-shift に続く blue-shift の原因解明 に取り組んだ。初めに AFM と nextnano を用いて QDs サ イズと PL スペクトルの関係性を確認した。AFM から得 られた QDs の高さ分布を nextnano で遷移エネルギー分 布に換算した結果、4K における PL スペクトルの形状と 良い一致を示した。これにより GaAs QDs 試料における PL スペクトルは ODs サイズ起因であると証明できた。 また、4Kにおける PL スペクトルは QDs サイズ毎に3つ のピークに分離することが可能であった。それぞれの PL の発光エネルギーの温度依存性を調べると、Single Peak の blue-shift は Peak C に大きく影響されたために生じた 現象であると予想できた。そこで、4Kと250Kにおける Peak B と Peak C の発光強度を比較すると、4K では Peak BはPeak Cの約5倍の発光強度であるが、250Kでは同 程度であることが確認できた。これは Peak C の発光強度 が高温側でも残っていることを示している。つまり、 GaAs QDs 試料における Single Peak の blue-shift は、高温 側での Peak C の発光に影響されたことが原因であると結 論付けられる。しかし、Peak C はサイズの小さい ODs に よる発光であり、他のピークに比べてキャリアの熱脱出 は起きやすいはずである。今後は QDs 内のキャリアにお ける熱脱出過程についてさらなる調査が必要である。

参考文献

- 1) O. Takaaki: Recent status and trends in optical submarine cable systems, NEC Technical Journal, Vol.5, 2010.
- F. Idachaba, D. U. Ike, and O. Hope: Future trends in fiber optics communication, World Congress on Engineering, Vol.1, 2014.
- 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-TiO2Architecture, Journal of the American Chemical Society, Vol.130, pp.4007-4015, 2008.
- 4) 舛本 泰章, 量子ドットの基礎と応用, 裳華房, 2015.
- T. Mano, N. Koguchi: Nanometer-scale GaAs ring structure grown by droplet epitaxy, Journal of Crystal Growth, Vol.278, pp.108-112, 2005.
- T. Mano, T. Kuroda, S. Saguinetti, *et al.*: Self-Assembly of Concentric Quantum Double Rings, Nano Letters, Vol.5, pp.425-428, 2005.
- S. Sanguinetti, M. Henini, M. Grassi Alessi, *et al.*: Carrier thermal escape and retrapping in self-assembled quantum dots, Physical Review B, Vol.60, pp.8276-8283, 1999.
- 8) http://gwyddion.net/, accessed (2018/2/1)