



宮崎大学学術情報リポジトリ

University of Miyazaki Academic Repository

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

メタデータ	言語: jpn 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2020-10-30 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 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, Miyauchi, Yudai, Nakamura, Taiju, Kawabata, Kosuke, Mano, Takaaki, Noda, Takeshi メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10458/00010076">http://hdl.handle.net/10458/00010076</a>

# 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

宮内 雄大<sup>a)</sup>・中村 泰樹<sup>a)</sup>・川畑 公佑<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 Bimodal Size Distribution on the Temperature Dependence for Photoluminescence Peak Energy in Droplet-Epitaxy-fabricated GaAs Quantum Dots

Yudai MIYAUCHI, Taiju NAKAMURA, Kosuke KAWABATA, Takaaki MANO,  
Takeshi NODA, Tetsuo IKARI, Atsuhiko FUKUYAMA

### Abstract

GaAs-based Quantum dot (QD) laser diodes have been studied because they have advances of low threshold current density and high thermal stability. Since a Photoluminescence (PL) measurement is sensitive for the electronic structures in the QD, this is very useful tool for understanding the physical properties. A PL peak energy of GaAs QDs first obeyed the Varshni's curve up to 100 K and deviated to lower energy around 150 K. This red-shift had been explained by QD size distribution and steady state model. In contrast, we have found an additional thermal behavior that PL peak energy increased and followed again to the Varshni's curve above 200 K. For such the anomalous temperature dependence, we focused on the difference in the inclination of temperature dependence between low and high temperature regions. We applied the temperature variation of transition energy described by the Bose-Einstein equation to the anomalous temperature dependence for red and blue-shift, respectively. It was found that small QD (QD height of 4.2 nm) and large QD (QD height of 5.7 nm) were dominant PL emission at below and above 200 K, respectively. It was suggested an anomalous temperature dependence was come from a change of dominant PL emission from small to large QD with increasing temperature. The change for the inclination of the temperature dependence could be explained by the relationship between QD size and electron-lattice interaction.

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

### 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。その解決策として光ファイバー通信が挙げられる。光ファイバー通信は従来の電気通信と比較して、光を用いるため情報の秘密保持が容易であり、ノイズが生じないという利点がある。また、光源にレーザー光を用いることにより指向性の高さや波長の単色性から、長距離間を高速に通信できる。加えて、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。この、光多重通信方式に用いられるレーザー光源には複数発光波長の高い制御性と温度安定性が求められている。特に後者は、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増加し、発光出力が低下するという課題があるためである。これは

発光層に用いられる半導体材料のバンドギャップが温度によって変化することやキャリア分布に温度による広がりがあること等の理由により発光波長が変化することが一つの要因である。これらの条件を満たす素子として発光活性層に量子ドット(Quantum Dot: QD)構造を採用した QD レーザーダイオードが挙げられる<sup>1)</sup>。QD 構造は 3 次元の全てがナノオーダーサイズであり、この結果すべての方向からキャリアの閉じ込めが生じる。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、その状態密度関数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の広がりが減少し、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。ただし、現時点では QD レーザーの実現には至っていない。前述した複数発光波長の高い制御性と温度安定性を実現するには、結晶品質のよい均一な QD 構造が必要なためであるが、いまだ十分な QD 構造が作製できていないことに加えて、現状の QD 構造の発光特性に課題や不明な点が確認されているためである。

QD 構造の一般的な作製法として格子定数差を利用した Stranski-Krastanov (S-K) モードによる作製法<sup>2)</sup>がある。ただし、単一の QD では発光強度が低いために高密度の

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

QD 作製が求められるが、S-K モード作製法では高い面内密度の QD 作製が難しい。更に、歪を利用した自己成長モードを利用するため様々なサイズの QD が形成されてしまい、発光波長の制御が困難という課題もある。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 (Droplet Epitaxy: DE) 法が考案された<sup>3)</sup>。これによって結晶欠陥が少なく高い面内密度の QD を作製することが可能となったが、同法も自己成長モードを利用した作製法であるため QD サイズは不均一である。QD 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<sup>4)</sup>が分かっているため QD 構造と発光特性の評価が重要となる。

QD 構造の発光特性評価にはよく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、S-K モードで作製された QD 試料の発光ピークエネルギー温度依存性において、極低温から 100 K 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 (red-shift) する事が報告されている。QD 試料に対してのみ現れるこの現象は、QD サイズのばらつきを考慮した定常状態モデルを用いて説明がされている<sup>5)</sup>。これに対して我々は、DE 法で作製された GaAs QD 試料において、極低温から 100 K の温度範囲における red-shift を示した後で 200 K 以上の更なる温度上昇により高エネルギー側にシフト (blue-shift) して再び期待値に一致する特異な温度依存性を観測した。当研究グループでは Sanguinetti らの定常状態モデル<sup>5)</sup>を元にしたキャリア再分配モデルを用いた説明を試みている<sup>6)</sup>が、いまだ明確な説明には至っていない。そこで本報告では、観測された特異な温度依存性を説明するために、QD の発光ピークエネルギーに大きな影響を与える QD サイズに着目した。先述したように、現在の技術では均一なサイズの QD 試料を作製することは難しく、QD サイズ分布に不均一性を持っている。この QD サイズ分布の不均一性と発光ピークエネルギーの関係性を議論し、その結果を用いて QD 試料における発光ピークエネルギーの特異な温度依存性の原因を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験

### 2.1 試料詳細

本研究で用いた GaAs QD 試料は、半絶縁性 GaAs(100) 基板上に以下の手順で成長させた (図 1)。まず、基板上に 300 nm の GaAs と 100 nm の  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  を分子線エピタキシー法で成膜した。その上に DE 法で GaAs QD を作製した。具体的には、まず 200°C の雰囲気中で Ga を 3 monolayer 供給して Ga 液滴を形成し、その後に As を  $2.0 \times 10^{-4}$  Torr で供給することで QD 化させた。次に、作製された GaAs QD の上に  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  を 50 nm 積層した後、

キャップ層として GaAs を 10 nm 成膜した。なお、本研究で用いた試料は原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) による観察測定を目的として、最表面に同一条件で GaAs QD を作製した。図 2 には試料表面に作製された GaAs QD の AFM 観察画像を示す。簡易的な

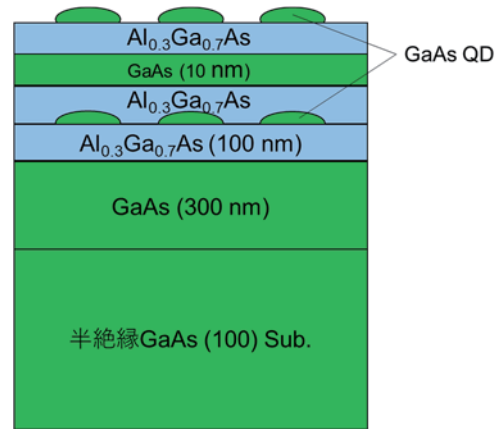


図 1. 試料詳細

画像解析から高さ 7 nm、直径 30 nm 程度の大きさの GaAs QD が形成されていると見積もられた<sup>7)</sup>。

### 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。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 から 300 K まで変化させた。図 2 の AFM 画像から QD の直径および高さの分布を見積もり、得られた値を用いて nextnano モデルシミュレーションソフトによるシミュレーションを実施し、期待される発光ピークエネルギーを計算した。

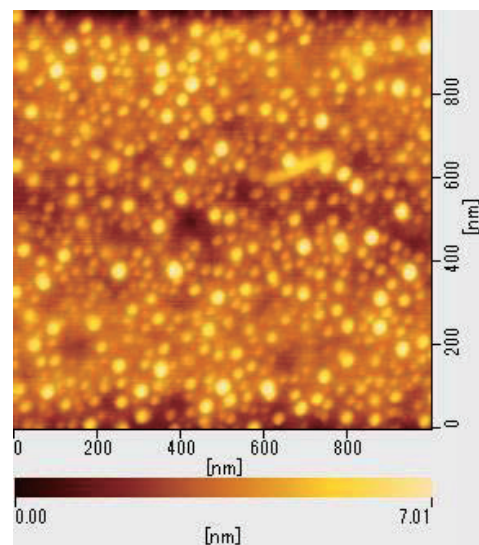


図 2. GaAs QD 試料表面における QD の AFM 観察画像

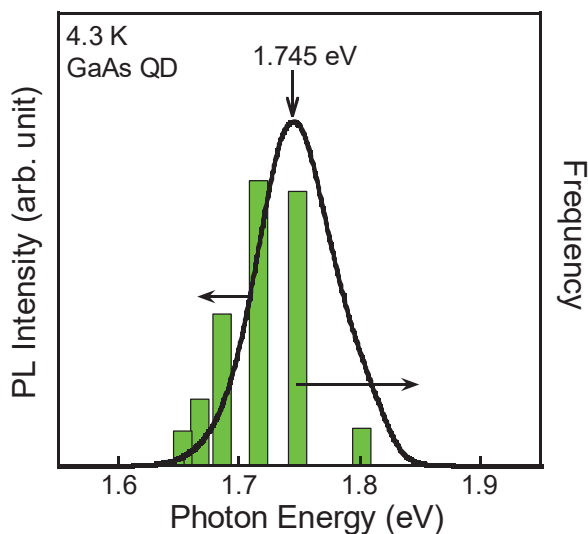


図 3. 4.3 K における PL スペクトルと QD サイズ毎の遷移エネルギーを考慮したサイズ分布

### 3. 実験結果および考察

図 3 に GaAs QD 試料の 4.3 K における PL スペクトルを実線で示す。1.745 eV に GaAs QD 起因と思われる発光ピークが観測された。ここで、QD サイズ分布による影響を詳細に議論するために、AFM 測定画像の詳細解析を行った。AFM 観察画像から QD の高さ分布と直径分布に変換し、正規分布関数でフィッティングを行ったところ、QD 高さおよび直径の最頻値としてそれぞれ 5.1 と 17.1 nm が得られた。これらの数値を用いた nextnano の計算結果からそれぞれの QD サイズで期待される発光ピークエネルギーを計算した。その結果、QD の直径変化よりも高さ変化の方が発光ピーク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 の直径を 17.1 nm に固定し、高さのみを変化させて計算を実施した。図 3 には QD の高さ分布を発光ピークエネルギー分布に換算したものを棒グラフでプロットした。図から明らかなように、期待される発光ピークエネルギー分布と PL スペクトルが良い一致を示したことから、GaAs QD 試料の PL スペクトルは様々なサイズの QD からの発光が重複したものであると分かった。

次に PL ピークエネルギー温度依存性に観測された特異な温度依存性の要因について議論する。図 4 に PL ピークエネルギーの温度依存性を示す。前述したように、極低温から 100 K 付近で red-shift を示し、更に温度が上昇すると 200 K 付近から blue-shift して Varshni の経験式から算出される期待エネルギーに再び近づいた。当研究グループでは Sanguinetti らの定常状態モデル<sup>5)</sup>を元にしたキャリア再分配モデルを用いた説明を試みている<sup>6)</sup>が、いまだ明確な説明に至っていない。そこで今回、図 4 の破線で示した温度 (200 K) を境に、発光に関与する QD の大きさが異なる可能性に着目した。PL ピークエネルギー

一の温度変化を表す式として Varshni の経験式ではなく、以下の式、

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{2\alpha}{\exp\left(\frac{\theta}{T}\right) - 1} \quad (1)$$

を用いた。ここで  $E_g(0)$  は 0 K における GaAs QD のバンドギャップエネルギー、 $\alpha$  は電子格子相互作用の強さを表すパラメータ、 $\theta$  は平均フォノン温度である。式 (1) は温度上昇による遷移エネルギー減少が Bose-Einstein 分布を考慮したフォノン放出および吸収に比例することを表した式である<sup>8)</sup>。フィッティングは 200 K を境に、低温側 (4-200 K) と高温側 (200-300 K) の二つの温度領域に分けて実施した。図 4 に低温および高温度域のフィッティング結果をそれぞれ赤線および青線で示し、その時のベストフィットパラメータを表 1 に示す。表 1 には、それぞれの温度領域のフィッティングで得られた  $E_g(0)$  の値を用いて nextnano により逆算した QD の高さも示した。

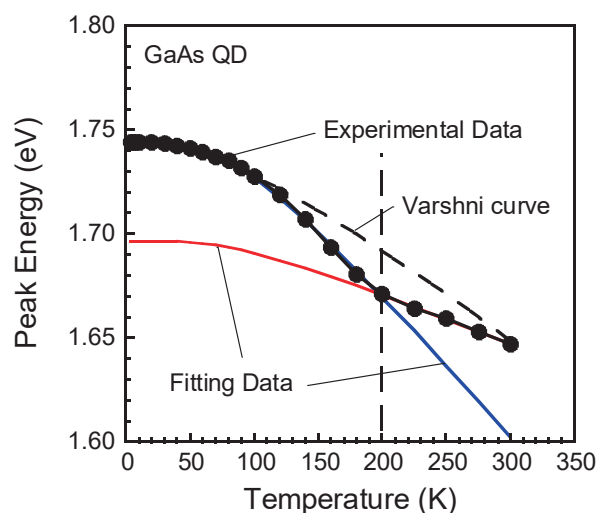


図 4. PL ピークエネルギー温度依存性に対するフィッティング結果

表 1. フィッティングパラメータ

	4-200 K	200-300 K
$E_g(0)$ (eV)	1.74	1.70
$\alpha$ (eV)	0.09	0.03
$\theta$ (K)	248	252
QD の高さ (nm)	4.2	5.7

フィッティング結果より GaAs QD の PL ピークエネルギー温度依存性は異なるサイズの QD によって構成されており、200 K 以下の低温領域ではサイズの小さい QD (高さ 4.2 nm) が、200 K 以上の高温領域では大きい QD (高さ 5.7 nm) からの発光が支配的であり、それぞれの温度変化が大きく異なるために特異な温度変化が現れたと

ということが示唆された。

ここで、PL ピークエネルギー温度変化の傾きが、小さい QD と大きい QD で異なる理由をフォノンの影響の観点から考察した。フォノンには音響 (Acoustic) モードと光学(Optical)モードがあり、さらにその2つに対して縦波 (Longitudinal) モードと横波 (Trasversal) モードが存在する。つまり組み合わせによって LA、LO、TA、TO の4種類が存在する。これらのうち縦波音響モード(LA)フォノンは結晶の格子を変形させてエネルギーバンドに変化をもたらすことが知られており、これは電子格子相互作用の一種である変形ポテンシャル相互作用と呼ばれる<sup>9)</sup>。さらに Zhao らは LA や LO などの音響モードフォノンには結晶サイズが小さくなるにつれてそのエネルギーが増加するサイズ効果が存在することを報告した<sup>10)</sup>。図5は Zhao らが報告した、結晶サイズによる CuCl ナノ結晶の光吸収量の変化である。この図において、LA フォノンエネルギーは非常に鋭い光吸収として現れているゼロフォノンラインとその低エネルギー側に現れているフォノンサイドバンドとのエネルギー差で定義される。結晶サイズが小さくなるにつれて (A→H)、LA フォノンエネルギーが大きくなったと報告されている。LA フォノンエネルギーの増加はフォノンが電子に与える影響、つまり電子格子相互作用の強さが大きくなることを示しており、この影響は式 (1) の  $\alpha$  の増加として現れる。したがって、今回の GaAs QD 試料において 200 K を境に PL スペクトルに寄与する QD サイズが、小さな QD から大きな QD へ変化したことで LA フォノンエネルギーのサイズ効果によって  $\alpha$  の値が小さくなり、PL ピークエネルギー温度依存性の傾きが緩やかになったと理解できる。これらの変化が、red-および blue-shift を示す特異な温度変化として観測されたと結論付けた。

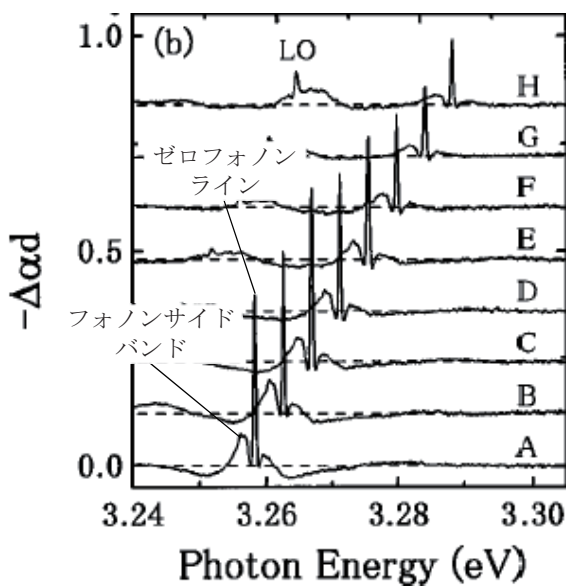


図5. 結晶サイズによる CuCl ナノ結晶の光吸収量の変化<sup>10)</sup>

ただし、それぞれの QD の離散化準位から障壁層までの活性化エネルギーも考慮する必要がある。小さな QD に注入されたキャリアは高温側では容易に熱脱出できるため、温度上昇によって小さな QD からの発光割合が減少したと理解できるが、大きな QD は活性化エネルギーが大きく、ほぼ全ての温度範囲で注入されたキャリアは井戸内にとどまり発光再結合に至ると予想される。このことは低温領域でも大きな QD からの発光が観測されることを意味しており、今回の結論とは矛盾する。従って、サイズ分布の二峰性と現在議論しているキャリア再分配モデルを組み合わせた議論が必要と考える。

#### 4. 結論

本研究では、DE 法で作製した GaAs QD 試料における PL ピークエネルギー温度依存性に観測された、特異な温度依存性の要因を QD サイズ分布の不均一性と PL ピークエネルギー温度変化から議論した。本研究では、温度上昇による遷移エネルギー変化が Bose-Einstein 分布を考慮したフォノン放出および吸収に比例するとした Vina らの式を用いて、二つの温度領域それぞれにフィッティングを行った。その結果、200 K を境に低温領域では小さい QD が、高温領域では大きな QD が主な発光要因であることが分かった。また、QD サイズが大きくなると電子相互作用の強さを表すパラメータ  $\alpha$  が減少するため、遷移エネルギー (PL ピークエネルギー) の温度変化の傾きが緩やかになることも分かった。したがって、我々は、特異な温度依存性の要因は二つの QD サイズ分布 (二峰性分布) であると結論付けた。ただし、それぞれの QD の離散化準位から障壁層までの活性化エネルギーを考慮すると、サイズ分布の二峰性だけでは説明には不十分であり、キャリア再分配モデルを組み合わせた新たなモデル構築が必要である。

#### 参考文献

- 1) Kouichi Akahane, Toshimasa Umezawa, Atsushi Matsumoto, Naokatsu Yamamoto, and Tetsuya Kawanishi, Characteristics of highly stacked InAs quantum-dot laser grown on vicinal (001)Inp substrate, *Jpn. J. Appl. phys.* **55**, 04EJ16, 2016.
- 2) 舛本 泰章, 量子ドットの基礎と応用, 裳華房, 2015.
- 3) T. Mano, N. Koguchi: Nanometer-scale GaAs ring structure grown by droplet epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, Vol.278, pp.108-112, 2005.
- 4) Daisuke Ohori, Atsuhiko Fukuyama, Kentaro Sakai, Akio 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.
- 5) 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.
- 6) 宮内 雄大, 江添 悠平, 間野 高明, 碓 哲雄, 福山 敦彦, 秋季応用物理学会, 19p-C309-5, 2019.
- 7) S. Sanguinetti, T. Mano, A. Gerosa, C. Somaschini, S. Bietti, N. Koguchi, E. Grilli, M. Gurioli, and M. Abbarchi,: Rapid thermal annealing effects on self-assembled quantum dot and quantum ring structures, *J. Appl. Phys.* **104**, 113519, 2008.
- 8) L. Vina, S. Logothetidis, and M. Cardona, "Temperature dependence of the dielectric function of germanium", *Phys. Rev. B* **30**, 1980, 1984.
- 9) P. Y. ユー, M. カルドナ, 半導体の基礎, シュプリンガー・フェアラーク東京, pp. 41-50, 1999.
- 10) J. Zhao and Y. Masumoto, "Size dependence of confined acoustic phonons in CuCl nanocrystals", *Phys. Rev. B* **60**, 4481, 1999.