

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: Japanese
	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): Quantum dots, GaAs, AlGaAs, Droplet
	epitaxy, Photoluminescence, Excitation light intensity
	作成者: 中村, 泰樹, 川畑, 公佑, 迫田, 理久, 間野, 高明,
	野田, 武司, 碇, 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	http://hdl.handle.net/10458/00010269

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^{a)}・川畑 公佑^{a)}・迫田 理久^{a)}・間野 高明^{b)}・野田 武司^{b)} ・碇 哲雄^{c)}・福山 敦彦^{d)}

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、従来の移動 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^{1)。}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²⁾。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

- 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

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³⁾。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

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⁴⁾。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⁵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の。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(Dloplet Epitaxy: DE)法で作製



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.

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、blueshift と呼ぶ)を新たに報告した^{7,8)}。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⁸⁾。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^{9,10)}。まず、 基板上に 400 nm の GaAs と 100 nm の Al_{0.33}Ga_{0.67}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 ℃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 2.0×10^4 Torr で供給するこ とで QD 化させ、400 ℃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 Al_{0.3}Ga_{0.7}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 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/cm²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。

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/cm²(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ヘシ 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ついているため、OD 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^{7,11)}、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4K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.

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

ここで、*I*はピーク強度、*E*_{QD}はピークエネルギー (eV)、 σ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



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。

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

ここで、aは頻度因子、 ΔE (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。 ΔE 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_a^{AlGaAs})の差で与えられる。

$$\Delta E_{a,b,c} = E_a^{AlGaAs} - E_{OD(a,b,c)} \tag{3}$$

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。

$$I(E,T) = \frac{I_{\rm A} \cdot \exp\left\{-\frac{\left(E - E_{QD(a)}\right)^2}{\sigma_a^2}\right\}}{1 + a \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\rm a}}{k_{\rm B}T}\right)} + \frac{I_{\rm B} \cdot \exp\left\{-\frac{\left(E - E_{QD(b)}\right)^2}{\sigma_b^2}\right\}}{1 + b \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\rm b}}{k_{\rm B}T}\right)} \quad (4) + \frac{I_{\rm C} \cdot \exp\left\{-\frac{\left(E - E_{QD(c)}\right)^2}{\sigma_c^2}\right\}}{1 + c \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\rm c}}{k_{\rm B}T}\right)}$$

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 4K 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($E_{\text{QD(a,b,c)}}$)と PL 強度($I_{(A,B,C)}$)、を 4K 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 4K 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)から明らかな 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 ΔEc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。

4K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つの異なった 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,
- 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.
- 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: Photoliminescence 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, 碇哲雄,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 substrateby droplet epitaxy, Appl. Phys. Lett. 93, 203110, 2008.
- 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/GaAsquantum dots, J. Appl. Phys. **107**, 123107, 2010.