

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02192

研究課題名（和文）表面エネルギー制御による量子ドット形成と高信頼性黄色半導体レーザーの実現

研究課題名（英文）Quantum dot formation by surface energy control and realization of highly reliable yellow semiconductor laser

研究代表者

秋本 良一（Akimoto, Ryoichi）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：30356349

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,000,000円

研究成果の概要（和文）：電子線照射を用いたCdSe量子ドット形成に関する研究を行った。原子レベルで平坦かつ歪エネルギーを蓄積したCdSe表面に電子線照射効果すると、黄色波長で発光する比較的サイズの大きな量子ドットが形成されることを明らかにした。電子線照射によりCd原子の表面拡散が増強され、これが平坦表面から量子ドットによる3次元凸凹面への状態遷移のトリガーになっていること、およびサイズの大きなドットが形成される要因になっていることを明らかにした。電子線照射により形成した量子ドットを活性層にもつ素子において、レーザー発振波長を555nmまで長波長化させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、これまで他の方法では実現不可能であった黄色波長で発光する量子ドットを電子線照射により形成し、その発光特性と構造の関係を明らかにしたこと、表面エネルギー制御の観点から形成メカニズムについて明らかにしたこと、レーザー発振が可能であることを実証したことである。一方、社会的な意義として、将来、各種分析機器や非侵襲の治療や医療診断への応用が期待される黄色半導体レーザー実現に向けて、信頼性の向上が期待できる量子ドットを活性層にもつ素子の基盤となる技術的知見を獲得したことである。

研究成果の概要（英文）：A study was conducted on the formation of CdSe quantum dots using electron beam irradiation. It was revealed that when a flat CdSe surface at the atomic level, which had accumulated strain energy, was exposed to electron beam irradiation, relatively large quantum dots that emit light at yellow wavelengths were formed. The surface diffusion of Cd atoms was enhanced by the electron beam irradiation, which triggered the state transition from a flat surface to a three-dimensional uneven surface due to quantum dots and contributed to the formation of large-sized dots. A longer lasing wavelength up to 555nm was successfully achieved in devices that had quantum dots formed by electron beam irradiation as the active layer.

研究分野：光エレクトロニクス

キーワード：量子ドット 半導体レーザー 電子線

1. 研究開始当初の背景

橙色から黄色の波長領域は人間の眼の視感度が高い波長帯であり、映像等の機器において重要な波長帯である。また、この波長帯は映像のほかにも各種分析機器、医療機器においても重要な役割を果たしている。例えば、眼科治療の網膜光凝固術には577nmの黄色およびこの付近の波長のレーザー光源が患部に応じて使い分けられている。今後の高齢化社会では、このようなレーザーを応用した非侵襲の治療や診断はますます必要になると予想され、半導体レーザーの新規な応用分野として期待されている。波長560~590nmの黄色波長帯の半導体レーザーは研究レベルの報告はあるものの、実用化という点では可視波長帯の未踏波長帯となっていた。2011年に産総研・日立の研究グループより、II-VI族半導体のBeZnCdSe量子井戸を用いて半導体レーザーをとっては世界初の黄色領域(波長570nm)での室温連続発振に成功した[1]。しかし、波長570nmの発光波長をもつBeZnCdSe量子井戸にかかる圧縮歪は3%以上となるため、成長したウエハにひずみ緩和による結晶欠陥が多数発生し、発光効率が低下するという問題に直面した。量子井戸レーザーを用いて、純黄色波長の信頼性のあるレーザー素子を実現することは極めて困難であるとの結論に至った[2]。そこで本研究では、半導体レーザーの活性層としてCdSe量子ドットに着目した。量子ドットレーザーでは、注入したキャリアが高い確率で量子ドットに捕獲され、結晶欠陥から空間的に分離される。このため欠陥の自己増殖を抑える効果が期待でき、レーザー素子の信頼性の向上することが期待できる[3]。

ZnSe上のCdSe量子ドットの形成機構に関して、2000年代前半までの研究ではInAs量子ドットやSi上のGe量子ドットと同様に、膜厚が増加するとStranski-Krastanov遷移により成長モードが二次元成長から三次元成長へ移行し、転位欠陥のない量子ドットが形成されると考えられた。しかしその後、フランスのCEA-CNRS研究所の報告により、II-VI族半導体の量子ドット形成については、表面エネルギー制御の重要性が認識されるようになった[4]。II-VI族半導体はIII-VやIV族半導体と比較して、格子不整合により発生する転位欠陥の生成エネルギー(E_m)が小さい。このため二次元成長からSK遷移により三次元成長へ移行する前に、蓄積された歪エネルギーを解消するために転位欠陥が発生し、量子ドット形成のためのSK遷移が生じない(図1)。しかし歪エネルギーが蓄積した状態(A点)で表面状態に何らかの刺激を与えることにより、二次元成長から三次元成長への移行にともなう表面エネルギーの上昇コスト($\Delta\gamma$)を下げることであれば、転位欠陥のない量子ドットを形成すること

(B点)が可能である。これまでアモルファスSeの堆積と離脱[5]や、急速アニール[6]の方法による量子ドット形成が報告された。その形成機構としてCdSeの表面エネルギーの変化と関連して議論された。しかし応用上有用となる黄色波長域で発光する量子ドットは実現されなかった。一方、2001年にロシアの研究グループによりCdSe層への電子線照射効果が報告された[7]。電子線照射により発光波長が長波長にシフトすることから、電子線が量子ドットの形状変化に寄与していることが示唆された。しかし、ドット形状を直接観測しておらず、電子線照射効果の詳細は研究されていなかった。本研究では、CdSe成長面へ電子線の照射が表面エネルギーを変化させる新たな方法と捉えて、この手法により量子ドット形成を様々な形成条件で検証し、黄色波長半導体レーザーへ応用する研究を実施することを着想した。

2. 研究の目的

本研究の最終目的は、電子線照射法を用いて形成した量子ドットをレーザー活性層に導入することにより、図2に示す形態の黄色波長域で動作する信頼性の高い量子ドット半導体レーザーを実現することである。量子ドット内に局在した注入キャリアと活性層に内在する点欠陥との空間分離効果を用いて、光誘起欠陥反応を抑制し、高信頼性のあるレーザーを実現する。このため以下のとおりの具体的な目標を設定した。

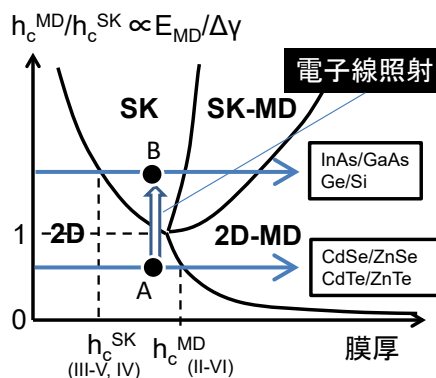


図1: 膜厚と臨界膜厚比に依存した4つの成長モードのダイアグラム[4]。2D: 二次元成長、SK: 三次元成長、MD: 転位欠陥の発生、h_c: SK遷移および転位欠陥発生の臨界膜厚、E_{MD}: 転位欠陥の生成エネルギー、 $\Delta\gamma$: 表面エネルギー上昇コスト。

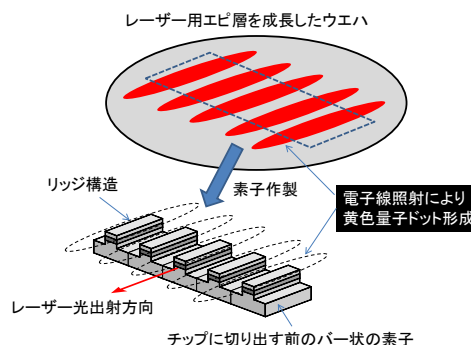


図2: 電子線照射により形成した量子ドットを活性層に持つレーザー素子の概念図

(1) 量子ドット形成メカニズムと量子ドットの構造・光学特性の解明

本研究では、電子線照射の加速電圧、強度、時間、基板温度等をパラメータとするさまざまな条件下で量子ドットの形成を試みる。電子線照射条件と発光波長・量子ドットのサイズとの関係を研究し、その形成機構を明らかにする。

(2) 電子線照射により形成した量子ドットを活性層に持つレーザー素子の実現

共振器方向と電子線照射により形成した線状の量子ドット領域の長手方向を一致させてレーザー素子する。黄色波長域でレーザー発振することを実証する。また電子線照射有無による量子ドットの発振特性のふるまいを比較し、電子線照射により形成された量子ドットレーザーの特徴を明らかにする。

3. 研究の方法

分子線エピタキシー(MBE)法により CdSe 量子ドットを形成する。まずは Migration Enhanced Epitaxy (MEE) 法を用いて成長面がフラットな CdSe 層を成長する。MEE による成長では、Cd 分子線と Se 分子線の供給を交互に行って CdSe を成長を行う。1 回の MEE サイクルにより自動的に 0.5 分子層(mono layer: ML)の厚みの CdSe が成長することが知られている。格子不整合により転位が発生する臨界膜厚直前の 2.5 あるいは 3ML の CdSe 層を ZnSe 上に正確な厚みで、MEE 法を用いて成長する。

III-V 族成長室と II-VI 族成長室が超高真空搬送室で接続された分子線エピタキシー装置で結晶成長を行った。III-V 成長室において 2 インチ GaAs 基板上に GaAs ホモエピタキシーを行い、表面を原子レベルで平坦化した後、II-VI 成長室へと搬送する。量子ドットの形成機構を研究する試料は単純な構造が望ましいため、以下のように CdSe 層を ZnSe 層で挟んだ構造を成長した。基板を II-VI 成長室に搬送後、Se と GaAs 表面の反応による欠陥生成を抑制するため、BeTe 層を 5ML 成長した後、ZnSe 層を 65nm および MEE 法で CdSe 層を成長した。この時点で CdSe 表面は格子歪が保持された状態であり、量子ドットがまだ形成されていない状態にある。その後、Cd の表面からの離脱を防ぐために Se 照射を継続しながら、電子線照射による量子ドット形成の工程に進む。表面状態を観察する際に使用する反射高速電子線回折法(RHEED)の電子線を用いて、表面への電子線照射を開始する。照射を継続して行くとやがて CdSe 表面に量子ドットが形成されるが、このとき回折像がストリーク像からスポットへ変化する。この変化が起きたときに量子ドット形成が始まったと判断した。その後、場所を変えながら同様の照射を複数回実施した後、最後に ZnSe キャップ層 65nm を成長した。

光励起によるレーザー発振特性を研究するための試料の作製にあたっては、これまで報告してきた電流注入型の素子から電流注入のための層を省き、光閉じ込め構造は同様な設計とした。すなわち CdSe 量子ドット活性層を BeZnSe ガイド層(上下各 $d=0.1\mu\text{m}$)で挟んだ分離閉じ込め構造(SCH: Separate Confinement Heterostructure)とした。活性層は上記に記載のとおり CdSe 層を成長し、電子線を照射して黄色発光する量子ドットを基板上に部分的に形成する。SCH 層の上下のクラッド層の材料として未ドープの BeMgZnSe ($E_g=2.85\text{eV}$)を用いた。クラッド層を SCH 層の基板($d=1.5\mu\text{m}$)と表面側($d=0.2\mu\text{m}$)に成長し、光導波路層構造を成長した。

4. 研究成果

(1) 量子ドット形成のメカニズムの解明と黄色発光量子ドットの実現 [8]

図 3(a)は CdSe 層($d=3\text{ML}$)を成長後に電子線照射と回折像の観察を開始した後の、像の時間変化を示す。照射直後の回折像はストリーク像を示した。このことは CdSe 成長直後、CdSe 表面が原子レベルで平坦性を維持しており、格子緩和や自発的な SK 由来の量子ドットの形成が発生

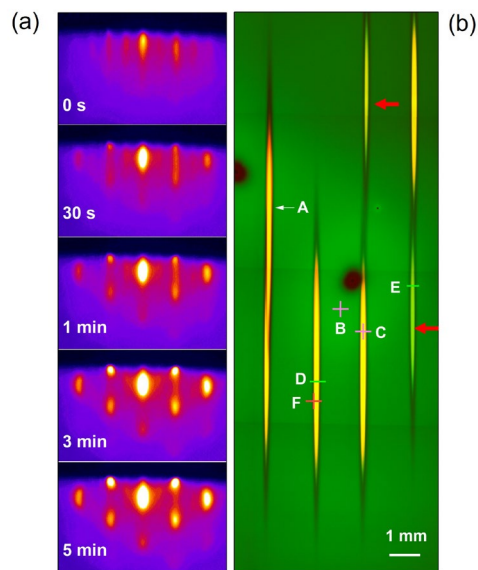


図 3 : (a) CdSe 層を成長後、RHEED 観察を開始後の回折像の時間変化。(b) 電子線を照射した試料の発光像。照射時間は赤矢印の場所が 2 分間、それ以外は 5 分間。

図 3 (a) CdSe 層を成長後、RHEED 観察を開始後の回折像の時間変化。(b) 電子線を照射した試料の発光像。照射時間は赤矢印の場所が 2 分間、それ以外は 5 分間。

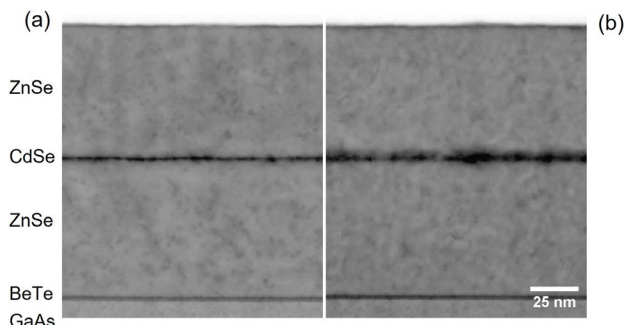


図 4: 試料の断面透過電子顕微鏡像。(a) 電子線未照射部 (図 1 の B 点)、(b) 電子線照射部 (図 1 の C 点)

していないことを示している。電子線照射を開始してから1分間程度経過すると、回折パターンにスポット成分が現れ、徐々にその強度増大する。同時に、ストリーク成分が徐々に消失することが観測された。照射開始後3分以降はスポット成分だけが残る、その後はこのパターンが維持される。この変化は電子線照射によりCdSe表面に量子ドットを形成され、表面の平坦性が失われたことを示す。電子線を照射する位置を変えながら、同様な実験を繰り返した。新しい場所で電子線を照射すると図3(a)と同様な変化が見られたため、電子線を照射しない限りCdSe表面は平坦性を維持し続けることを確認した。一方で、想定以上の厚みのCdSe層を成長して格子緩和してしまった場合は、電子線を照射してもこの効果が表れないことも確認した。このことより、格子歪エネルギーを蓄積した状態でトリガーとなる電子線照射したときのみ、図1のA点からB点への状態変化が生じていると理解できる。

図3(b)は、この実験で用いた試料の蛍光顕微鏡による発光像である。電子線を照射していない背景は緑色で発光する。電子線を照射した場所は、照射時間に応じて黄緑(2分間)と黄色(5分間)で発光している様子が確認された。背景の緑色発光の起源は、CdSe表面にZnSe層を成長した直後に、Cdの析出に起因してできた量子ドットであると考えられる。電子線照射時間とともに発光波長が長波長へ移動しているが、これは量子ドットのサイズが大きくなり、電子・ホール量子閉じ込めエネルギーが減少したためと理解できる。このことを、透過電子顕微鏡(TEM)を用いて試料の断面構造を原子レベルで観測することにより確認した。図4は、未照射の場所と、5分間照射した場所の断面TEM像である。電子線未照射のCdSe層にも量子ドットが形成されていることが確認された。一方電子線を照射すると、量子ドットの密度が下がると同時に、縦、横ともにサイズが増大しており、発光波長の変化する方向と一致している。

図5は、電子線照射による線跡を水平方向に横切るように、局所的な発光スペクトルを測定した実験結果である。2分間照射した場所では、電子線照射場所の全体にわたって様な発光波長を示す。つまり電子線を照射した場所全体にわたって、量子ドットのサイズは様である。一方、5分間照射した場所では、電子線照射部の中央(573nm)よりも端の発光波長がさらに長波長(580nm)にシフトしていることが分かった。この実験結果より、電子線照射による量子ドット形成のメカニズムをつぎのように考察できる。Cd原子は電子の運動エネルギーを獲得し、それが表面拡散を増強する。このCd原子の表面拡散により電子線照射部では一様に全方向に拡散するが、未照射部に到達すると電子線による拡散効果がなくなる。つまり電子線を照射している間は、境界領域にCd原子が供給されつづけることになり、大きなサイズの量子ドットが形成されやすい環境が生まれる。このため境界域では発光波長が中央部より長波長へシフトする。同時に、電子線照射により量子ドットが形成されるメカニズムの直接の要因は、Cd原子の表面拡散が増強されことに起因していることが明らかになった。

(2) 量子ドットからのレーザー発振の実証

研究の方法で説明したSCH光導波路層構造を結晶成長したウエハをバー状にへき開し、平行な二面のへき開面を共振器の反射面とするレーザー素子を試作した。量子ドット形成のため電子線照射する際に、各照射跡の長手方向がバー状の素子のへき開面と垂直になるように、電子線の入射方向とウエハの面内回転方向を調整した。この素子の活性層のCdSe厚は2.5MLである。YAGレーザーの3倍波の波長355nm、パルス幅3ns、繰り返し10Hzの励起光を、電子線照射跡の長手方向にそって照射することにより、利得ガイド型の発振を試みた。図6は、共振器長3mmの素子の発振中の素子の発光の様子を観測したものである。電子線照射未照射部(上図、黄色発光線間の暗い緑発光の場所)と照射部(下図、黄色発光線)に励起レーザー光を照射した様子を上下に並べて比較している。ここで試料全体を波長405nmのLED光で照明

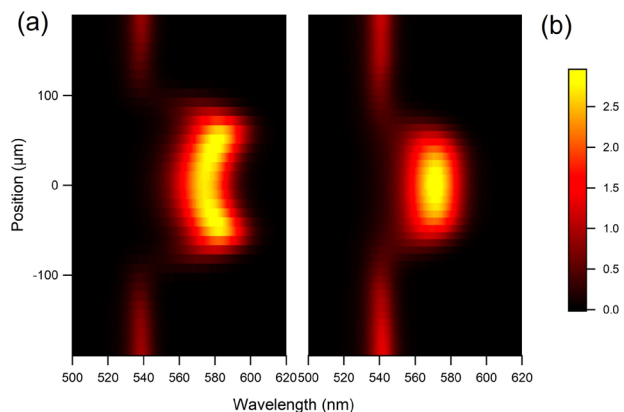


図5: 電子線照射線跡を横切って顕微発光スペクトルを測定したときの波長・位置の発光強度分布図。(a)図1のD点(5分間照射)、(b)図1のE点(2分間)を原点として、観測点を水平方向に走査した。

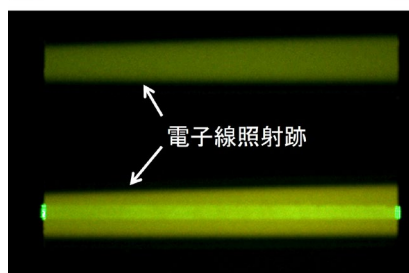
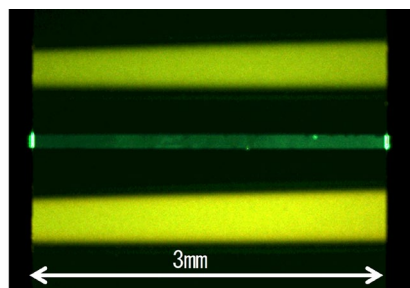


図6: レーザー発振時に素子上面への発光を観察した様子。電子線照射部はLED照明により黄色発光している。励起レーザーパルスを上電子線未照射部と(下)電子線照射部に位置合わせして線状に照射しレーザー発振させた。

して素子の発光パターン全体像と、励起レーザー光による局所的な発光像を同時に観測できる測定光学系を構築した。この光学系により、電子線照射跡と励起光間の相対位置の調整を正確に行うことが可能となった。励起強度がしきい値を超えると、素子端面に発振光による強い光散乱が観測され、発振が開始されたことを確認できる。図6の素子配置において、端面から左方向へ出射する光スペクトルを測定し、それを積分した値を励起光強度に対してプロットした(図7上)。発振波長としきい値は、未照射部で 6.6 kW/cm^2 、 534 nm に対して、電子線照射箇所では 10.8 kW/cm^2 、 555 nm であった。LED励起の弱励起発光バンドの中心波長は、未照射部で 532 nm 、照射部で 580 nm であった。電子線照射により形成した量子ドット素子に発光波長は、しきい値以下の励起強度条件では、励起強度に大きく依存することがわかった。すなわち励起強度増大とともに、 580 nm から短波長シフトすることがわかった。しきい値を超えて 555 nm にて発振が始まると、励起強度をさらに増加させても、発振波長はほとんど変化しない。この点は、一般的な半導体レーザーのふるまいと同様であり、活性層内のキャリア濃度は発振後に一定値をとるため発振波長はシフトしなくなったと考えられる。また発振波長の幅は、電子線を照射していない素子と比較してブロードであった(図7下)。電子線照射で形成された量子ドットのサイズ分布が広がり、これに対応して利得波長域が広がったことに起因すると考えられる。

以上の発振特性に関して、電子線照射により形成した量子ドットに特有の現象が明らかになった。今後そのメカニズムの解明とその知見に基づいた結晶成長や素子の作製が、黄色波長半導体レーザーを実現するためのキーポイントとなると考えられる。

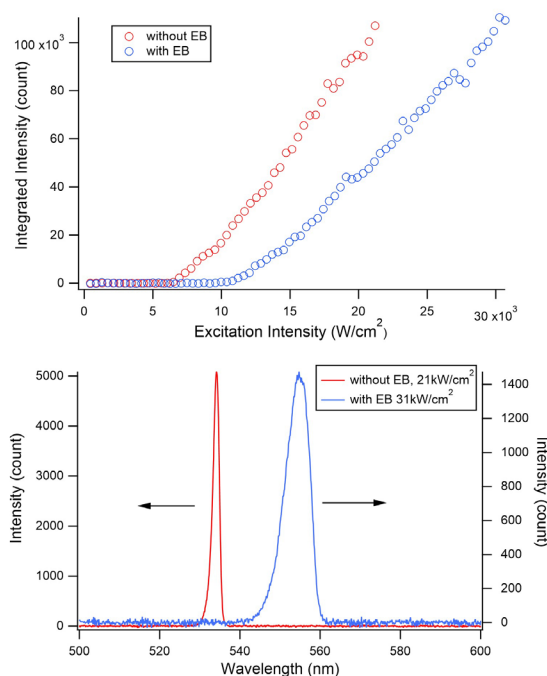


図7: (上) 端面発光の励起強度依存性、(下) 発振スペクトルの電子線照射の有無の比較。図5の素子位置での測定結果に対応している。

<引用文献>

- [1] J. Kasai, et al., Appl. Phys. Express 3, 091201 (2010).
- [2] R. Akimoto, J. Electron. Mater. 47, 4226 (2018).
- [3] R. Akimoto, J. Appl. Phys. 127, 013101 (2020).
- [4] H. Mariette, C. R. Physique 6. 23 (2005)
- [5] Ivan-Christophe Robin et al., Appl. Phys. Lett. 88, 233103 (2006).
- [6] M. Rabe et al., J. Cryst. Growth 184/185, 248 (1998).
- [7] V. I. Kozlovsky et al., 2001 Proc. 9th Int. Symp. Nanostructure: Physics and Technology (Ioffe Inst.) (St. Petersburg, 2001), p.59
- [8] R. Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 62, 010903 (2023).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Akimoto Ryoichi | 4. 巻 62 |
| 2. 論文標題 CdSe quantum dot formation induced by electron beam irradiation | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics | 6. 最初と最後の頁 010903 ~ 010903 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/aca248 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

| | | |
|------------------------------------|--------------|--------------------------|
| 産業財産権の名称 活性層、半導体発光素子、及び活性層の製造方法 | 発明者 秋本良一 | 権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所 |
| 産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-127353 | 出願年 2021年 | 国内・外国の別 国内 |

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|