

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560016

研究課題名（和文）GaAs 基板上波長 1.55 ミクロン量子ドットの高品質化と光非線形素子への展開

研究課題名（英文）High quality Quantum Dots for 1.55 micron wavelength on GaAs substrate

研究代表者

杉本 喜正（SUGIMOTO YOSHIMASA）

独立行政法人物質・材料研究機構・先端フォトニクス材料ユニット・主席研究員

研究者番号：60415784

研究成果の概要（和文）：

2 層積層法を用いて GaAs 基板上 InAs 量子ドットの発光長波長化を目指した。発光長波長化には、下層 QD の密度とサイズ制御、ならびに上層 QD の歪緩和制御が重要であり、これらを最適化して波長約 1.4 ミクロンまでの長波長化に成功した。歪み補償に必要な希釈窒化 GaAs 成長条件の最適化及びその物性解明を目的に GaNAs/AlGaAs 構造の作製に関する研究を行った。成長中断を導入して窒素濃度を高精度で制御する手法を開発した。作製した構造は良好な発光特性を示し、高品質性であることが分かった。一方で、高濃度窒素添加 GaNAs 成長時には 3 次元島状成長が起こることが分かった。

研究成果の概要（英文）：

Extensions of emission wavelength of InAs/GaAs QDs by using bi-layer QD growth have been investigated. The extension has been found with an enlargement of the upper layer (active) QDs occurred by optimizing several growth parameters: growth temperature of lower (seed) QDs, amount of InAs supplied for seed- and active-QDs. These optimized parameters lowered the density of the seed-QDs strain spreading upward, which resulted in an enlargement of the active-QDs. We achieved a control of the extension of emission wavelength up to approximately 1.4 μm . We also studied the growth of GaNAs/AlGaAs heterostructures on GaAs (100) substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy. By introducing periodic growth interruption and nitrogen (N) supply to the interrupted surfaces during the growth of GaNAs, we achieved high controllability of the average N concentration in GaNAs layers. We observed three-dimensional island growth of GaNAs on the N-rich surfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎/応用物性・結晶工学

キーワード：エピタキシャル成長, 量子ドット(QD)

1. 研究開始当初の背景

| 半導体量子ドット(QD)は電子の高い状態密

度と低次元構造に由来する電氣的、光学的特長を生かして、電子/光電子デバイス分野で様々な研究開発がなされている。また2次元フォトニック結晶導波路(2DPCWG)は、特有のバンド構造と強い分散特性を有し、新しい超小型の集積光回路素子に応用可能であるとして精力的に研究開発が進められている。GaAs 基板上の QD は Stranski-Krastanow (S-K)モードによる自己形成的結晶成長技術が開発されてから InAs-QD の結晶品質は飛躍的に向上した。発光波長を光通信波長帯である $1.55\mu\text{m}$ にシフトするには、QD 中に形成されるエネルギー準位の間隔を狭くする必要がある。そのためには、サイズの大きな QD を形成するか、歪み緩和層を設けて長波長側にシフトする必要がある。しかし、通常の GaAs 基板上の QD では、発光波長 $1.3\mu\text{m}$ が限界となっている。光通信の波長帯である $1.55\mu\text{m}$ 帯で発光する QD を実現するには InP 基板上の InAs-QD が高品質発光を実現しているが、InP 系材料は PCWG に加工するときの極微細加工が GaAs 系材料と比較して難しい。本研究では QD を 2DPCWG のコア層に埋め込むことを考え、従来から保有する GaAs 系極微細加工技術を適用することを前提に、GaAs 基板上での長波長化に研究の主眼を置く。現在まで QD の発光波長をのばす工夫が色々となされているが、波長 $1.55\mu\text{m}$ で $1.3\mu\text{m}$ 帯 QD 並の高品質結晶が得られてないのが現状である。

2. 研究の目的

GaAs 基板上に高品質な波長 $1.55\mu\text{m}$ 帯 QD を結晶成長する技術の確立を目指す。基本的な手法は波長 $1.55\mu\text{m}$ で発光可能な比較的大きな QD 成長を可能とすることである。そのために、①InAs/GaAs 近接2層 QD 構造、②InAs/InGaAs キャップ層 QD 構造の二通りのアプローチにより波長 $1.3\mu\text{m}$ 帯 QD と同等の品質を目指す。さらに GaAs 系 2DPCWG との組み合わせによる光通信波長帯での超高速光信号処理素子への適用を検討する。

3. 研究の方法

本研究の第一段階では GaAs 基板上に自己形成による波長 $1.55\mu\text{m}$ QD の結晶成長技術の確立が達成目標となる。そのため初年度である平成 22 年度は InAs/GaAs 近接2層 QD 構造結晶成長技術の確立に注力する。課題となる長波長化に向けて、結晶成長条件の最適化、in-situ での熱処理プロセスの検討を行う。平成 23 年度以降は、近接2層構造の高品質化を進めると同時に InAs/InGaAs キャップ

層 QD 構造結晶成長技術の確立に注力する。ここでの課題は半値幅の狭い高品質な発光の実現であり、そのために結晶成長後の熱処理条件の最適化が不可欠となる。さらには活性窒素源の改良も検討する。これら2つの QD 作成方法に関して結晶成長条件把握、成長中あるいは成長後の熱処理等により波長 $1.3\mu\text{m}$ QD と同等の発光特性を波長 $1.55\mu\text{m}$ 帯で得ることを目指す。

4. 研究成果

(1) 近接2層 InAs-QD 成長による長波長化
近接二層積層(bi-layer)法による GaAs 基板上の InAs-QD からの発光長波長化を目指した。Bi-layer 法は、図 1 に示すように InAs-QD を GaAs 約 10nm の薄いスペーサ層を介して二層積層させることで、上層の QD(active-QD)からの発光を長波長化させる手法である。

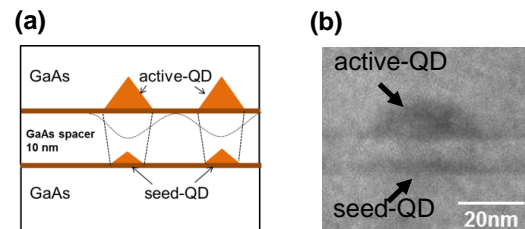


図 1 (a) 近接二層積層法の断面模式図
(b) 作製した積層二層 QD の断面 TEM 像

下層の QD(seed-QD)からの歪伝搬によって active-QD 成長時の表面に歪分布が発生し、seed-QD 直上の歪が緩和される(横方向の格子定数が伸びる)。この表面に QD の原料である In と As を供給すると、歪緩和された seed-QD の直上に原料が集中し、active-QD が成長する際にサイズ増大が起きる。図 1 (b) は成長後の二層 QD を断面 TEM 観察した例である。Seed-QD をテンプレートとして、直上の active-QD がサイズ増大していることが分かる。この手法により、active-QD は通常の単層 InAs-QD よりもサイズ増大され、発光波長は長波長化される。また、seed-QD は active-QD よりもサイズが小さいため、seed-QD の基底準位が active-QD の励起準位に共鳴し、seed-QD 内のキャリアが active-QD へ遷移しやすくなる。これらの効果により、bi-layer 構造からは長波長化された active-QD からの発光が支配的となる。

まず active-QD のサイズ増大に寄与する成長条件の検討を行った。我々が通常の高密度単層 InAs-QD を成長する際に用いる成長条件は、成長時の基板温度 480°C 、原料供給量 2.6ML、成長速度 0.2ML/s であった。まずはこの条件を bi-layer 構造に適用したが、長波

長化は殆ど見られず、active-QD への原料供給量を増加してサイズ増大を試みたが、それほど大きな長波長化は得られなかった。図2に active-QD への原料供給量を増加した際の AFM 観察および室温での PL 測定結果を示す（以後の発光スペクトルは全て室温での PL 評価結果である）。

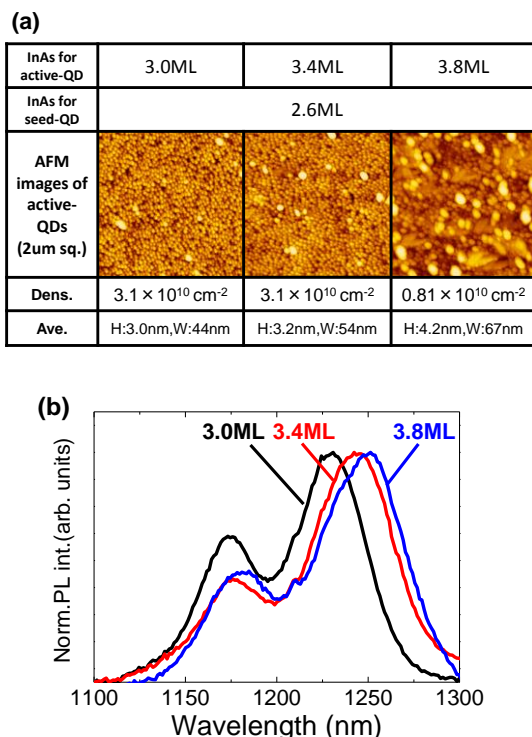


図2 active-QD への原料供給量を増加した際の AFM 像(a)と PL スペクトル(b)の比較

AFM 像からも分かる通り、active-QD への原料供給量を増やしても、個々の QD の平均サイズ増大は僅かで、過剰な原料がコアレスセントドットと呼ばれる凝集した巨大な QD になり、長波長化が促進されていなかった。この原因として、seed-QD の過剰な密度に原因があると考えた。つまり、通常の高密度 QD 成長条件では、seed-QD 間の距離が短く、active-QD 成長時の表面歪場分布が均等に得られないため、active-QD のサイズ増大が阻害されたと考えた。そこで、seed-QD への原料供給量を減少させ、さらに seed-QD の成長温度を上げて、seed-QD の成長密度を低減させた上で bi-layer 構造を作製した。その結果を図3と図4に示す。

Seed-QD への原料供給量を 2.6ML から 2.0ML に減らすことにより 40nm の長波長化が得られ、さらに、seed-QD の成長温度を 500 $^{\circ}$ C まで上昇させることにより 50nm の長波長化が得られた。いずれの成長条件変化も、seed-QD の低密度化に寄与するため、active-QD 成長時の表面における歪場分布が

適正化され、active-QD のサイズ増大と長波長化が促進される結果につながったと考えられる。

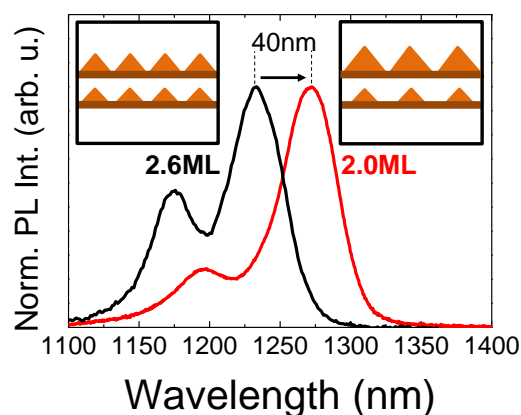
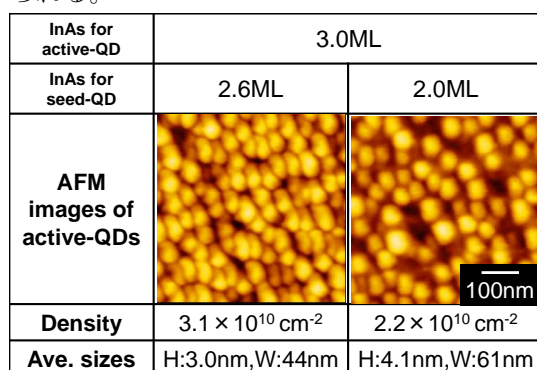


図3 seed-QD への原料供給量減少による active-QD のサイズ増大と発光長波長化

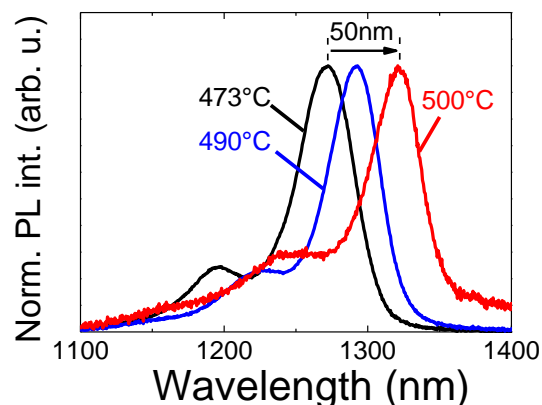
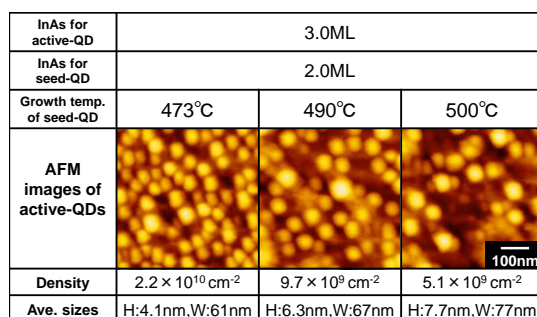


図4 seed-QD 成長温度上昇による active-QD のサイズ増大と発光長波長化

結果として単層 QD に比べ約 90nm の長波化が得られた。さらなる長波長化を得るために、上記条件で成長した active-QD に歪緩和層 (SRL) として知られる $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 層を GaAs キャップ層との間に 5nm 積層した。その結果、さらに 40nm の長波長化が得られ、中心波長が約 $1.4\mu\text{m}$ に到達した。単層 QD と SRL 積層有り無しの bi-layer QD からの発光スペクトルの比較を図 5 に示す。

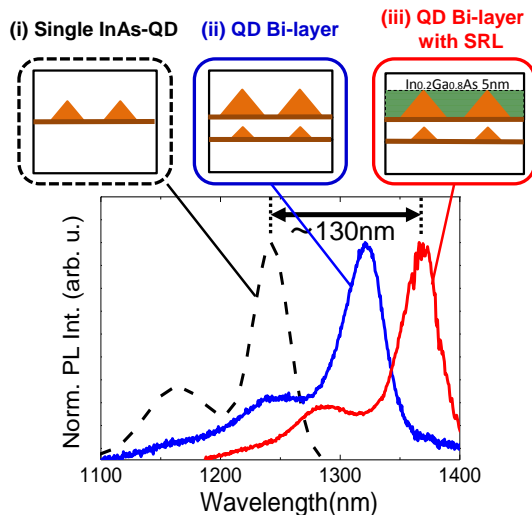


図 5 単層 QD と bi-layer QD (SRL 積層有、無) との PL スペクトル比較

最後に、発光強度について述べる。長波長化に伴う発光強度減少は当初の予想通り発生したが、QD の成長速度を低減することによって、強度減少を抑制する効果が得られることが分かった。これまでに記述してきた QD はすべて成長速度を 0.2ML/s で成長したが、成長速度を 0.05ML/s に減少させた場合、active-QD の長波長化効果が同様に得られ、密度が約半分に減ったにも関わらず、発光強度が 0.2ML/s で成長したものに比べ 3 倍程度増大した。これは、成長速度低下により QD の結晶品質が向上した結果、発光強度が上昇したと考えられる。 0.05ML/s 以下の成長速度では密度低下の影響が大きく、発光強度は再び低下した。

以上を纏めると、bi-layer 法によって GaAs 基板上的 InAs-QD の長波長化に成功した。Seed-QD の成長条件を制御して、seed-QD を低密度化することにより、active-QD 成長時の表面における歪分布が適正化され、active-QD のサイズ増大および発光長波長化が促進された。SRL 積層によって最大中心波長は約 $1.4\mu\text{m}$ に達した。また、QD の成長速度を最適化することで長波長化に伴う強度減少を抑制することも確認しており、当初目的である光学的に高品質な長波長 QD の成

長が bi-layer 法によって実現された。

(2) InAs/InGaAs キャップ層 QD 構造による長波長化

また、歪み補償に必要な不可欠な希釈窒化 GaAs 成長条件の最適化及びその物性解明に関する研究を行った。結晶成長は、既存の分子線エピタキシー装置に窒素プラズマ源を導入して行った。具体的には、6nm-GaNAs/AlGaAs 量子井戸構造を作製し、その構造及び光学特性を調べた。今回、従来法では容易でなかった窒素濃度制御を高精度に実現するため、成長中断とデルタドープを組み合わせる手法を新たに考案した(図 6)。

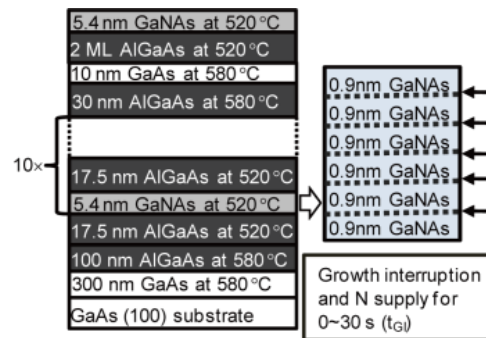


図 6：作製した試料構造の模式図

1nm-GaNAs 成長毎に 0~30 秒窒素をデルタドープする過程を繰り返す事により、6nm-GaNAs 量子井戸中の平均窒素組成を 0.4%~2.8%まで変化させる事に成功した。これにより低温に於ける量子井戸の発光波長は、828nm (0 秒)から 1040nm (30 秒)までレッドシフトした(図 7)。一方で、発光の半値幅は殆ど変化しておらず、均一性の著しい悪化は生じていない。室温に於ける発光強度

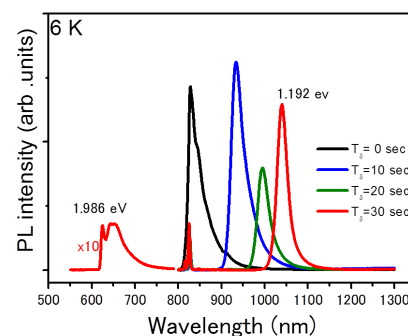


図 7：GaNAs 量子井戸発光の窒素添加時間依存性

はデルタドープ時間 0 秒と 30 秒の量子井戸と比較すると約 1/40 に低下しており、窒素添加に由来する欠陥による非発光性再結合が促進されていると考えられる。しかし、従来報告されている発光強度変化と比較すると小さく、同手法により、少ない特性劣化で、

緻密な窒素濃度制御を実現可能であることが分かった。

良好な発光特性が得られた一方で、窒素が高濃度に添加された表面上に GaNAs を再成長すると 3次元島状成長が生じることが観察された(図 8)。窒素組成は増加しているが、

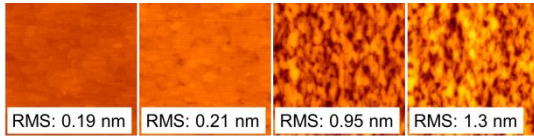


図 8 : GaNAs 量子井戸表面モフォロジ

一の窒素照射時間依存性

いわゆる Stranski-Krastanow 成長様式を引き起こすような歪み量では無いため、これは表面に存在する窒素が 3次元成長を促進しているものと考えている。この 3次元構造は前述のように良好な発光特性を有することから、一種の自己形成量子ドットとして用いることができる可能性がある。

続いて、作製した GaNAs 量子構造の発光の温度依存性を測定したところ、いずれの試料に於いても、GaNAs 系で顕著に観察される異常な発光波長のシフトが観察された(図 9)。これは、窒素の局在状態が存在している

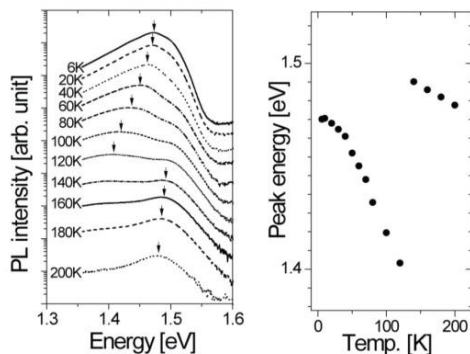


図 9 : GaNAs 量子井戸発光の温度依存性とピークエネルギーの温度変化

ことを示唆している。この窒素の局在状態の 0次元性を活用するアイデアとして、GaNAs/AlGaAs 量子構造を用いた太陽電池構造を試作し、動作を検証したところ中間状態である GaNAs に光励起されたキャリアを二つ目の赤外領域の光子により AlGaAs バリア中へ励起できることを実証することに成功した。これは、希釈窒素添加 GaAs の新しい可能性を指し示す重要な成果である。

また、新しい窒素添加材料系を開発する目的で、AlAs:N 材料系の結晶成長とその光学特性探索を行い、窒素クラスターからの先鋭な発光を観察することに成功した(図 10)。

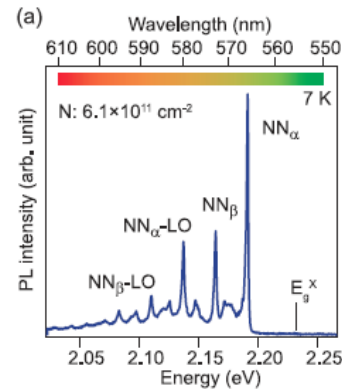


図 10 : AlAs 中に形成した窒素クラスター

一の発光特性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

① Nobuhiko Ozaki, Yohei Nakatani, Shunsuke Ohkouchi, Naoki Ikeda, Yoshimasa Sugimoto, Kiyoshi Asakawa, Edmund Clarke, Richard A. Hogg, "Extending emission wavelength of InAs/GaAs quantum dots beyond 1.3 μm by using quantum dot bi-layer for broadband light source," J. Crystal Growth, 査読有り, Vol. 373, 2013, pp. 1213 - 1215, 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.110

② M. Elborg、野田武司、間野高明、定昌史、丁毅、迫田和彰, "Fabrication of GaAs/AlGaAs Quantum Dots with Artificial Wetting Layer For Solar Cell Application," Japanese Journal of Applied Physics, 査読有り, Vol. 51, 2012, 10ND14-1-3, 10.1143/JJAP.51.10ND14

③ M. Elborg, 定昌史、丁毅、野田武司、間野高明、迫田和彰, "Two-Color Photoexcitation in a GaNAs/AlGaAs Quantum Well Solar Cell," Japanese Journal of Applied Physics, 査読有り, Vol. 51, 2012, pp. 06FF15-1-3, 10.1143/JJAP.51.06FF15

④ Nobuhiko Ozaki, Koichi Takeuchi, Shunsuke Ohkouchi, Naoki Ikeda, Yoshimasa Sugimoto, Kiyoshi Asakawa, and Richard A. Hogg, "Broadband light source based on four-color self-assembled InAs quantum dot ensembles monolithically grown in selective areas," IEICE Trans. Electron., 査読有り, Vol. E95-C, 2012, pp. 247-250, 10.1587/transele.E95.C.247

⑤ T. Mano, M. Jo, K. Mitsuishi, M. Elborg, Y. Sugimoto, T. Noda, Y. Sakuma, and K. Sakoda, "Fabrication of GaNAs/AlGaAs Heterostructures with Large Band Offset

Using Periodic Growth Interruption," Applied Physics Express, 査読有り, Vol. 4, 2011, pp. 125001-1 ~ 125001-3, 10.1143/APEX.4.125001

〔学会発表〕(計 9 件)

①中谷擁平, 尾崎信彦, 大河内俊介, 池田直樹, 杉本喜正, Edmund Clarke, Richard Hogg, "近接二層積層による GaAs 基板上 InAs-QD の発光長波長化の検討(II)," 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013.03.29, 神奈川工科大学

②Nobuhiko Ozaki, Koichi Takeuchi, Yuji Hino, Yohei Nakatani, Shunsuke Ohkouchi, Naoki Ikeda, Yoshimasa Sugimoto, Kiyoshi Asakawa, Richard A. Hogg, "Monolithic growth of multi-color InAs-QD ensembles for broadband and spectrum-shapecontrollable near-infrared light source," The 2012 Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG) (招待講演), 2012.12.11, Orlando, Florida, USA

③ 間野高明, "Lattice-Matched GaAs Quantum Dots Grown by Droplet Epitaxy," 4th International Workshop on Quantum Nanostructure Solar Cells (招待講演), 2012.12.04-05, 神戸大学

④Nobuhiko Ozaki, Koichi Takeuchi, Yuji Hino, Yohei Nakatani, Shunsuke Ohkouchi, Naoki Ikeda, Yoshimasa Sugimoto, and Richard A. Hogg, "Expanding emission wavelength of self-assembled InAs quantum dots beyond 1.3- μ m by using the QD bi-layer for broadband light source," The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE2012), 2012.09.25, Nara, Japan

⑤定昌史、間野高明、黒田隆、佐久間芳樹、迫田和彰, "AlAs 中の N 等電子中心," 第 73 回応用物理学学術講演会, 2012.09.11-14, 愛媛大学

⑥中谷擁平, 尾崎信彦, 大河内俊介, 池田直樹, 杉本喜正, "近接二層積層による GaAs 基板上 InAs-QD の発光長波長化の検討," 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 15-18 日, 早稲田大学早稲田キャンパス

⑦間野高明、定昌史、三石和貴、黒田隆、Elborg Martin、野田武司、杉本喜正、迫田和彰, "周期的成長中断を用いた GaNAs 三次元島状構造の作製," 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 15-18 日, 早稲田大学早稲田キャンパス

⑧T. Mano, M. Jo, T. Kuroda, M. Elborg, Y. Sugimoto, T. Noda, K. Sakoda, "Nitrogen-Concentration Control in GaNAs/AlGaAs Quantum Wells Using Nitrogen delta-doping Technique," The 7th International Conference on Low Dimensional Structures and Devices (招待講演), 2011 年 5 月 22-27 日, ホテルリーフユカタン メキシコ テルチャック市

⑨間野高明, 定昌史, 黒田隆, M. Elborg, 野田武司, 杉本喜正, 迫田和彰, 窒素デルタドーピングを用いた GaNAs 量子井戸の窒素濃度制御, 第 58 回 応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 24-27 日, 神奈川工科大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉本 喜正 (SUGIMOTOYOSHIMASA)
独立行政法人物質・材料研究機構・主席研究員

研究者番号 : 60415784

(2) 研究分担者

間野 高明 (MANO TAKAAKI)
独立行政法人物質・材料研究機構・主任研究員

研究者番号 : 60391215

尾崎 信彦 (OZAKI NOBUHIKO)
和歌山大学 システム工学部精密物質学科
准教授

研究者番号 : 30344873

(3) 研究連携者 (なし)