

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月 14日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656222

研究課題名（和文）GaAs への希薄窒素デルタドーピングと高効率面放出型光子源の開発

研究課題名（英文）Nitrogen  $\delta$  doping into GaAs and development of efficient surface emitting devices

研究代表者

喜多 隆 (KITA TAKASHI)

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10221186

研究成果の概要（和文）：

半導体中に制御して添加した希薄な不純物は固有の電子状態を通じて不均一エネルギー広がりのない究極の量子ドットとして利用できる。このような量子ドットは励起子と光の相互作用を利用したデバイス応用に期待されている。本研究では GaAs への窒素の  $\delta$  ドーピング技術を開発し、窒素ペアに束縛された励起子の微細構造を明らかにした。また、高効率面放出型光子源のデバイス構造を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Dilute impurity doping in semiconductors can be applied to fabricate ultimately uniform quantum dots because of their unique electronic structure. These dots are expected to be used in devices based on the interactions between excitons and photons. We developed a novel technique of nitrogen delta-doping into GaAs and clarify the optical properties of the exciton fine structure bound to nitrogen pairs. Furthermore, the device structure achieving efficient photon emission has been proposed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 ・ 電気・電子材料工学

キーワード：不純物、GaAs、窒素ペア、光子放出

## 1. 研究開始当初の背景

単一光子や量子もつれ光子対は量子通信のエンジンともいわれるほど重要な資源である。現在では自己形成量子ドットなどに励起子を局所空間に閉じ込めることによって理想的な2準位系を作り、光子やスピンにかかわる新しい物性を発現させることが可能になってきている。しかし一般に良く研究されている自己形成量子ドットではサイズのばらつきや形状を制御することが難しく、不均一に広がりを持って分布している。このため個々の量子ドットの電子状態は均一ではなく、複数ドットが関与する多ビットのスケラブルなデバイスに発展させることが難

しい。

このような背景の下、われわれは不純物の固有の電子状態に着目するに至った。半導体中の不純物に束縛された励起子のエネルギー状態は不純物固有であり、振動子強度は励起子の数に比例する。また、励起子-キャビティ結合速度が振動子強度の平方根に比例することから、励起子数によってこれまで不可能であった放射性能の制御が可能になる。

## 2. 研究の目的

エピタキシャル成長を駆使して GaAs 中に電気陰性度の大きな軽元素である窒素を2次的に配列させ、窒素に束縛した励起子によ

る光子源を実現する。窒素の規則的な配列構造を実現するためにわれわれが独自に開発した GaAs(001)の長距離秩序を有する表面再構成構造を利用したデルタドーピングを利用する。

本研究では、窒素配列構造（窒素ペア）に局在する励起子構造の詳細を明らかにしたうえで、窒素束縛励起子を内包するマイクロキャビティ構造とその光子放出性能について明らかにする。

### 3. 研究の方法

一連の結晶成長は RF 窒素プラズマソースを有する分子線エピタキシー装置を用いて行っている。窒素プラズマソースはイオン種を取り除く工夫をしてあり、基板にはアンドープの GaAs (001) ウエハを用いた。面方向からの光アクセスに対して特定の中心のみを応答させるには、 $\delta$  関数的に不純物を添加して成長方向に複数の中心を作らないようにする必要がある。GaAs (001) 成長表面は一定の As 圧下で温度を上げてゆくと  $c(4 \times 4)$  に始まり  $(2 \times 4)\beta$ 、 $(2 \times 4)\alpha$  と次々に超構造を現す。中でも  $(2 \times 4)\alpha$  は  $(2 \times 4)\beta$  2 構造と Ga 原子のダイマ構造を持つ  $(2 \times 4)\alpha$  2 構造の混合面であり、われわれは  $(2 \times 4)\alpha$  2 の Ga ダイマが窒素を効率よく取り込む役割を果たすことを期待してこの表面の窒化プロセスを詳しく調べた。窒素が GaAs(001)表面に取り込まれると再構成構造は  $(2 \times 4)$  から  $(3 \times 3)$  へと変化することが知られており、走査型トンネル顕微鏡による観察などから  $(3 \times 3)$  構造モデルも提案されているが、窒素の精密な  $\delta$  ドープを実現するには吸着状態の制御が不可欠である。本研究では GaAs(001)表面を窒化しながら計測した反射高速電子線回折 (RHEED) 鏡面反射強度と  $[-110]$  電子線入射における  $(00)$  逆格子ロッド近傍の超格子ロッドを含むストリーク強度の時間変化を詳しく調べた。窒素を供給し始めると直ちに RHEED 鏡面反射強度は減少し、 $(2 \times 4)$  構造が崩れてゆく。最表面の窒化は  $(2 \times 4)$  構造の中で進行しているといえる。大変興味深いのはさらに窒化が進行した時に初めて  $(3 \times 3)$  構造が現れるという点である。このことは  $(3 \times 3)$  構造が過剰窒素の吸着構造であることを示唆している。

図 1 に二次イオン質量分析による深さ方向の窒素濃度分布を示す。この試料では窒化後の一定時間を As 照射下で放置し、その表面を 100nm の GaAs でキャップした構造を 5 層繰り返し積層している。図中の時間は窒化後の放置時間である。放置時間が長くなると  $\delta$  ドープ濃度のピーク値が増えてゆくのわかる。このように  $\delta$  ドープ濃度は窒化量だけでなく窒化後の放置時間によっても精密に制御できる。

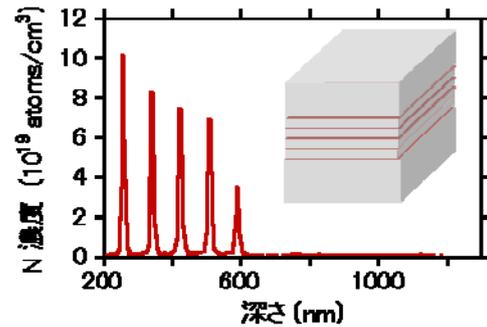


図 1 GaAs(001)面上窒素原子オーダーリングを利用したデルタドーピング。

### 4. 研究成果

一般に GaAs に希薄に窒素を添加すると様々な窒素ペア構造やクラスター構造に由来する局在準位発光があらわれる事が知られている 9)。このような局在した電子状態は GaNAs や GaInNAs における大きなバンドギャップボーイングの原因である。 $\delta$  ドープでは 2 次元面内で窒素の配列を限定するために、たとえば最近接窒素ペアの場合、3 次元的には 12 通りもある組み合わせが 4 つに限定される。図 2 に代表的な発光スペクトルを示す。

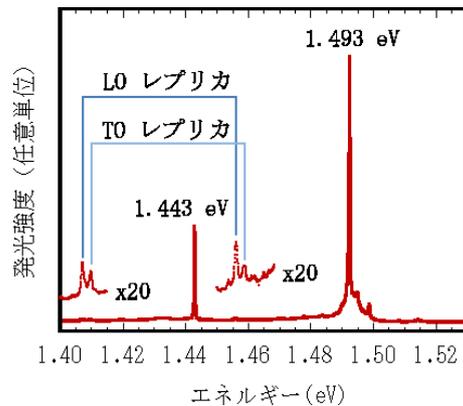


図 2 代表的な発光特性と直線偏光異方性。

ここでは  $4 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  の単一窒素  $\delta$  ドープ層を 50nm の GaAs でキャップした試料を用いた。試料温度は 2.5K である。励起レーザーには Ar イオンレーザーの 488nm 線を用いている。観測した発光スペクトルはこれまで報告されている複雑な多数本の発光特性とはまったく異なり、主な発光線は 1.443eV と 1.493eV の 2 本だけである。しかも顕微シシステムなど用いない通常的光ルミネッセンス測定であるにもかかわらず分光器の分解能に制限された不均一広がり極めて少ない狭線幅発光を示す。この希薄窒素  $\delta$  ドープ GaAs からの発光イメージを観測すると、図 3 のように均一な局在発光特性を示し、そ

それぞれの局在状態が空間的に分離して量子ドットとして使えることが明らかになった。

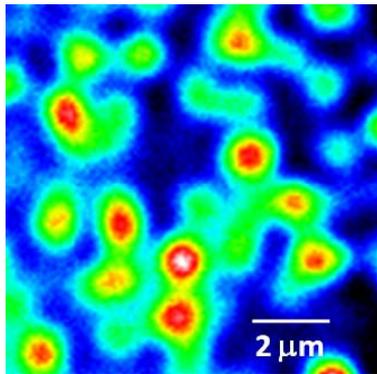


図3 窒素ペア発光イメージ。

発光スペクトルの励起光強度依存性より励起子構造を調べた。図4に示すように励起光強度の増加に伴って発光強度は増加する。1.443eVと1.493eVのメインピークは線形に増加し1mWを越えるあたりから徐々に飽和する。これらのピーク強度の飽和に伴って1.499eVには約2乗で立ち上がるピークが現れる。これは負の束縛エネルギーを有する励起子分子再結合発光であると考えている。またGaAs励起子エネルギーに極めて近い1.513eVにはさらに非線形に立ち上がる信号を確認した。このような非線形な発光強度の増強は多励起子の生成を示している。

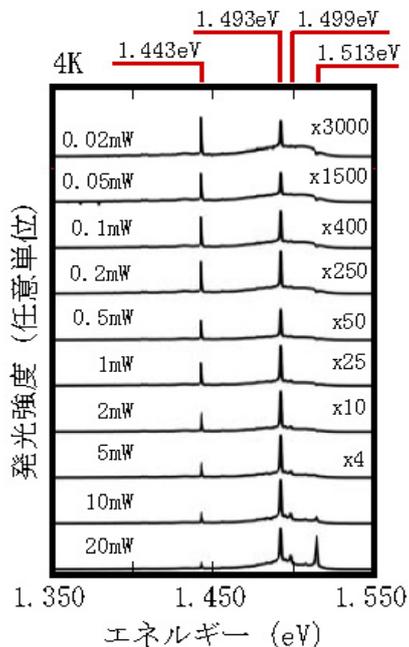


図4 発光スペクトルの励起光強度依存性。

ところで、実用的なデバイスを実現するには室温においてこのような鋭い原子状の発光スペクトルを示すことが望まれるが、80Kを超えるとほぼ消滅する。特にブロードな発

光と重なってあらわれる1.493eV発光は強度の減衰が著しい。発光強度の温度依存性より、数meVの小さなエネルギーの活性化レベルが存在することが明らかになっており、音響フォノンによるエネルギー散逸が主な原因であると考えられる。一方、1.443eV発光線のピークシフトは80Kまでの温度上昇で6.3meVであり、バルクGaAsのバンドギャップエネルギーシフト(約12meV)の半分程度であり、温度上昇で励起子波動関数が広がり、束縛エネルギーが変化していることを示している。

励起子の基底電子状態は短距離、長距離の交換相互作用によって混成し、ナノ構造の構造対称性を反映した微細構造を創る。この微細構造の制御は精密な光子放出制御には不可欠であり、励起子分子準位を利用したカスケード緩和プロセスによる量子力学的相関を有する光子対(もつれ光子対)の生成では常に議論される。われわれの窒素束縛励起子においてもこの微細構造を明らかにし、偏光分離特性により混成状態を理解することは、次のステップにおける制御とデバイス応用に向けて大変重要なことである。 $\Gamma_6 \times \Gamma_8$ 励起子の微細構造はナノ構造や歪場の対称性を一切引き受ける局所場効果を考慮した $JJ$ 結合モデルで考えることができる。図5に1.443eVと1.493eVのそれぞれのスペクトルの励起子微細構造偏光分離特性の実験結果を示す。使用した分光システムのスペクトル分解能は約 $20 \mu\text{eV}$ である。どちらの偏光分離特性にも図5で予想した特徴が現れている。1.443eVと1.493eVのそれぞれの信号では窒素ペア構造による局所場効果が異なるために偏光分離された信号の相対強度が異なっている。一方、このような振動子強度の異なる複数の状態は発光減衰特性においても確認できている。たとえば偏光選択していない1.443eV発光の減衰特性は15nsと40nsの2成分の指数関数的な発光減衰を示した。

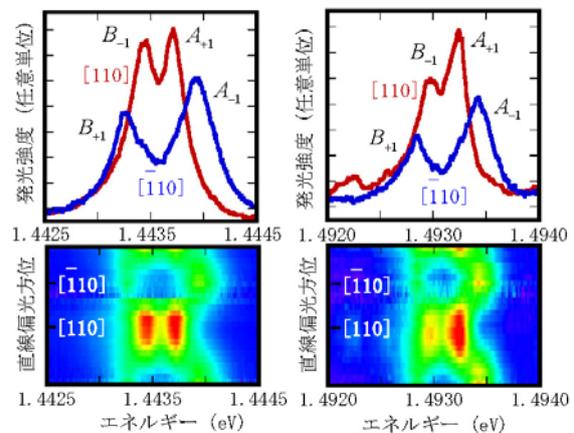


図5 励起子微細構造の偏光解析。

以上のようなきわめて精密に制御された窒素ペアを利用して高効率面放出型光子源のデバイス構造を検討した。本研究では、窒素を添加した光共振器による光子-励起子相互作用制御を実現するために、光子-励起子相互作用状態を強結合領域にする条件を示した。強結合領域を維持するためには、光共振器の  $Q$  値が高いことや、光子と励起子の結合定数が大きいことが必要であるが、具体的にこれらがどの程度の値になればよいのかを示した。まず、計算によって光共振器の  $Q$  値の DBR ペア層数依存性を明らかにした。共振器構造とその共鳴特性は図 6 のとおりである。

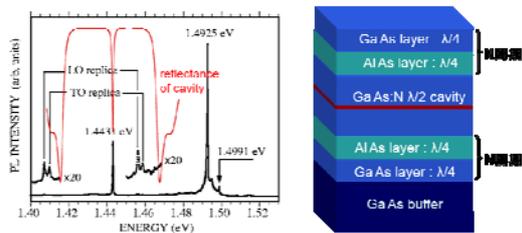


図 5 共振器構造と共鳴特性。

光子-励起子相互作用状態が強結合領域であることを示す真空ラビ分裂幅の、光子と励起子の結合定数との関係を示した。GaAs に添加した窒素原子に束縛された励起子の振動子強度を概算し、その値から結合定数を算出し、光共振器に添加する窒素原子量の条件を検討した。光子-励起子の相互作用状態が強結合領域であることが確認できる真空ラビ分裂を起こすには、光共振器の  $Q$  値が少なくとも数 1000 は必要であり、これを実現するためには DBR ペア層数を top、bottom ともに 10 数層積層しなければならない。

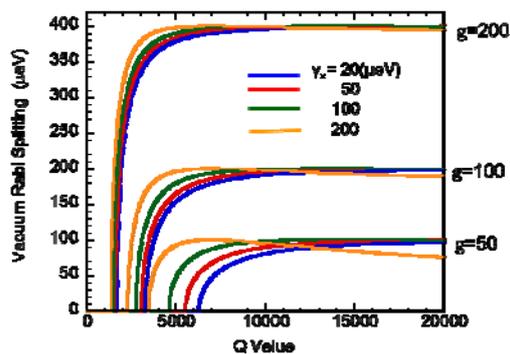


図 6 共振器による光子と励起子の結合。

さらに、励起子の発光スペクトルの線幅を数  $10 \mu\text{eV}$  と仮定したとき、真空ラビ分裂幅が  $100 \mu\text{eV}$  オーダー以上でないと実際に観測することができない。そのため、光子と励起子の結合定数は数  $100 \mu\text{eV}$  オーダーである必要がある。その実現のためには、光共振器を直

径  $10 \mu\text{m}$  程度のマイクロピラーキャビティに加工し、窒素の面内密度を  $100 \mu\text{m}^{-2}$  オーダーで添加する必要がある。

以上のように、光共振器に添加する窒素原子の量によって、光子-励起子相互作用をスケラブルに制御でき、高効率な面放出型光子源のデバイスが実現できることが明らかになった。

## 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 8 件)

- (1) O. Kojima, S. Ohta, T. Kita, and T. Isu "Effects of Pumping on Propagation Velocities of Confined Exciton Polaritons in GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As Double Heterostructure Thin Films Under Resonant and Non-Resonant Probe Conditions" (J. Appl. Phys. Vol. 113, 013514-1~6, 2013)  
DOI: 10.1063/1.4772717
- (2) T. Kita, T. Maeda, and Y. Harada "Carrier Dynamics of the Intermediate State in InAs/GaAs Quantum Dots Coupled in a Photonic Cavity under Two-Photon Excitation" (Phys. Rev. B, Vol. 86, 035301-1~7, 2012)  
DOI: 10.1103/PhysRevB.86.035301
- (3) H. Tanaka, O. Kojima, T. Kita, and K. Akahane "Enhancement of Optical Anisotropy by Interconnection Effect along Growth Direction in Multistacked Quantum Dots" (Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 52, 012001-1~4, 2012)  
DOI: 10.7567/JJAP.52.012001
- (4) Y. Harada, T. Kubo, T. Inoue, O. Kojima, and T. Kita "Extremely Uniform Bound Exciton States in Nitrogen  $\delta$ -doped GaAs Studied by Photoluminescence Spectroscopy in External Magnetic Fields" (J. Appl. Phys. Vol. 110, 083522-1~5, 2011)  
DOI: 10.1063/1.3654015
- (5) O. Kojima, T. Kita, and T. Isu "Depolarization Effect on Optical of Exciton States Confined in GaAs Thin Films" T. Yamashita, (J. Appl. Phys. Vol. 110, 043514-1~5, 2011)  
DOI: 10.1063/1.3624667
- (6) C. Y. Jin, O. Kojima, T. Kita, O. Wada, and M. Hopkinson "Observation of Phase Shifts in a Vertical Cavity Quantum Dot Switch" (Appl. Phys. Lett. Vol. 98, 231101-1~3, 2011)  
DOI: 10.1063/1.3596704
- (7) O. Kojima, S. Watanabe, T. Kita, O. Wada, and T. Isu "Dephasing of Excitonic

Polaritons Confined in GaAs Thin Films" (J. Phys. Soc. Jpn, Vol. 80, No. 3, 034704-1~5, 2011)

DOI: 10.1143/JPSJ.80.034704

- (8) Y. Harada, O. Kojima, T. Kita, and O. Wada "Interaction Between Conduction-band Edge and Nitrogen-related Localized Levels in Nitrogen  $\delta$ -doped GaAs" (Physica Status Solid C, Vol. 8, No. 2, pp. 365-367, 2010)  
DOI: 10.1002/pssc.201000515

[学会発表] (計 16 件)

- (1) 原田幸弘、山本益輝、馬場健、喜多隆“窒素を高密度デルタドーピングしたGaAsの磁気光学特性” (第 60 回応用物理学学会春季学術講演会、神奈川工科大学、2013.3.27-30)
- (2) 山本益輝、木村航平、原田幸弘、喜多隆“窒素デルタドーピングによるGaAs電子状態の制御” (第 23 回光物性研究会、大阪市立大学、2012.12.7)
- (3) 喜多隆 “GaAsエピタキシャル界面への窒素デルタドーピングと超高均一発光” (第 42 回結晶成長国内会議 (NCCG-42)、九州大学筑紫キャンパス、2012.11.10)特別講演 (招待講演)
- (4) M. Yamamoto, K. Kimura, Y. Harada, and T. Kita “Control of Electronic Structure of GaAs Using Nitrogen  $\delta$ -doping Technique” (The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Nara, September 23-28, 2012)
- (5) 原田幸弘、前田剛志、喜多隆“光共振器構造中のInAs/GaAs量子ドットにおける 2 段階光吸収の増強” (第 73 回応用物理学学会学術講演会、愛媛大学、松山大学、2012.9.11-14)
- (6) Y. Harada, T. Kubo, T. Inoue, O. Kojima, and T. Kita “Strong Electron-Hole Correlation in Bound Exciton in Nitrogen  $\delta$ -Doped GaAs” (The 10th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, Nanostructured and Molecular Materials, Groningen, July 1-6, 2012)
- (7) Y. Harada, and T. Kita “Extremely Uniform Excitonic States in Nitrogen  $\delta$ -Doped GaAs” (International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, Nara, June 3-7, 2012) (招待講演)
- (8) 喜多隆 “III-V 族量子構造を用いたナノフォトニクス応用” (シリコン・フォトニクス時限研究専門委員会第 17 回研究会、神戸大学、2012.7.12-13) (招待講演)
- (9) M. Yamamoto, K. Kimura, Y. Harada, and T. Kita “Delocalization of Electronic States Formed by Nitrogen Pairs in GaAs” (31th Electronic Materials Symposium, Izu, July 11-13, 2012)
- (10) 喜多隆、原田幸弘 “GaAsエピタキシャル界面への窒素のデルタドーピングと高均一発光特性” (第 59 回応用物理学関係連合講演会、早稲田大学、15p-E1-7、2012.3.15-18) (招待講演)
- (11) 原田幸弘、久保輝宜、井上知也、小島磨、喜多隆 “GaAs中の窒素ペアに束縛された励起子における励起子-格子相互作用” (第 22 回光物性研究会(2011)、熊本大学、2011.12.9-11)
- (12) Y. Harada, T. Kubo, T. Inoue, O. Kojima, and T. Kita “Effect of Capping Layer Growth on Bound Exciton Luminescence in Nitrogen  $\delta$ -Doped GaAs” (2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, Aichi, September 28 - 30, 2011)
- (13) 原田幸弘、久保輝宜、井上知也、小島磨、喜多隆 “GaAs中の窒素ペアに束縛された励起子分子の磁気光学特性” (日本物理学会 2011 年秋季大会、富山大学、21pPSA-37、2011.9.21-24)
- (14) 原田幸弘、久保輝宜、井上知也、小島磨、喜多隆 “GaAs中の窒素ペアに束縛された励起子のフォノンサイドバンド発光” (第 72 回応用物理学関係連合講演会、山形大学、2011.8.29-9.2)
- (15) Y. Harada, T. Kubo, T. Inoue, O. Kojima, and T. Kita “Capping Layer Dependence of Bound Exciton Luminescence in Nitrogen  $\delta$ -Doped GaAs” (30th Electronic Materials Symposium, Biwako, June 29-July 1, 2011)
- (16) Y. Harada, T. Kubo, T. Inoue, O. Kojima, T. Kita “Diamagnetic Shift of Exciton Bound to the Nitrogen Pairs in GaAs” (38th International Symposium on Compound Semiconductors, Germany May 22-26, 2011)

[その他]

ホームページ等

<http://www.research.kobe-u.ac.jp/eng-photonics/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

喜多 隆 (KITA TAKASHI)  
神戸大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：10221186

### (2) 研究分担者

原田幸弘 (HARADA YUKIHIRO)  
神戸大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：10554355