

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390011

研究課題名(和文) 液滴エピタキシー法による理想的な量子ドットの自己形成

研究課題名(英文) Self-assembly of ideal quantum dots by droplet epitaxy

研究代表者

間野 高明 (Mano, Takaaki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端フォトニクス材料ユニット・主任研究員

研究者番号：60391215

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：高品質なもつれ光子対の発生を目的として、液滴エピタキシー法による(111)A基板上の高面内対称性を有する理想的な量子ドットの自己形成に関する研究を行った。ガリウム液滴形成過程の詳細な分析を行い、量子ドットのサイズ・密度制御に必要な核発生機構を明らかにした。また、(111)A上の不純物ドーピング技術を確立することより、電流注入による量子ドット発光を実現した。さらに、GaAs系に加えてInAs量子ドット作製に関する研究を新たに実施して、対称性の高い量子ドットからの通信波長帯発光を観察することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We studied self-assembly of highly symmetric quantum dots (QDs) by droplet epitaxy for the application to high quality entangled photon emission. We investigated the details of Ga droplet formation and found out the nucleation process, which is important for control the droplet density and size. We also established the impurity doping on GaAs (111)A. By realizing both n- and p-type doping using Si, we succeeded in light emission from the highly symmetric QDs by current injection. In addition, we successfully formed highly symmetric InAs QDs, which emit light at telecom wavelengths.

研究分野：半導体結晶成長

キーワード：量子ドット 分子線エピタキシー 自己形成 もつれ光子対 量子通信 ガリウム砒素

1. 研究開始当初の背景

半導体量子ドットは、三次元量子閉じ込めによるエネルギー準位の完全離散化、量子サイズ効果による発光・吸収波長の変化、巨大なクーロン相互作用など、通常バルク半導体にはない興味深い物性を有することが知られている。これらの特性を有効に活用することにより、新規物理現象の発現や革新的デバイス応用が期待されることから、量子ドットの研究は1980年代から現在まで非常に活発に行われている。その中でも近年、微弱光検出技術や半導体微細加工技術の向上に伴って、量子ドットの光物性に関する研究は劇的に発展しており、単一量子ドット中の電子状態やそこから放出されるわずかに1～数個の光子の観察やその高度な制御に関する研究が盛んに行われている。一方で、光物性測定技術の高度化により、従来は問題とならなかった僅かな欠陥、不純物、格子や形状の歪み等に起因する構造不完全性が物性に与える深刻な悪影響も明らかとなってきた。そのため現在では、極めて厳しい条件を満たす理想的な超高品質な量子ドットが強く求められ、その実現は今後の研究の進展の一つの大きな鍵となっている。

量子ドット作製法としては InAs/GaAs という格子不整合材料系で量子ドットを自己形成する S-K 成長様式 (Leonard et al., APL, 1993) によるものが、従来広く用いられてきた。この量子ドットは、光ファイバー通信に適用可能な近赤外域で発光可能であるという利点がある一方で、量子ドットが強く歪んでいることにより、巨大なピエゾ電場が量子ドット内部に発生してエネルギー準位をランダムに大きくシフトさせてしまう。また、量子ドット形状も異方的になりやすく、さらに InAs 量子ドット中に Ga が相互拡散して InGaAs へと合金化しやすい事も知られている。そのため、同量子ドットは極めて複雑な構造・電子状態を有している。これらの影響により、理想的な等方的量子ドットでは縮退しているべき励起子準位が直線偏光を与える二つの準位に分裂してしまう事も明らかになっている (Fine-Structure Splitting (FSS))。これは、量子ドットのもつれ合い光子源への応用には致命的な問題である事が知られている。

申請者らは、物質・材料研究機構に於いて独自に液滴エピタキシー法という量子ドット自己形成手法を提案して、格子整合材料系である GaAs/AlGaAs 系の量子ドット自己形成に関して精力的に研究を進めてきた。この量子ドットは格子歪みの無い系であるため、内部応力によるピエゾ電場の影響を生じな

い。さらに、GaAs と AlGaAs は極めて相互拡散しにくい材料の組み合わせであり、急峻な界面を有する純粋な GaAs 量子ドットの形成が可能である。そのため、前述の S-K 成長様式による InAs/GaAs 量子ドットで顕在化していた構造・電子状態の複雑化の問題を生じず、光学特性実験やその理解を行う上で極めて理想的な量子ドット材料系といえる。

最近我々は、もつれ合い光子対への応用を見据えて、標準的な(100)面方位の基板に代えて、高い対称性を有する(111)基板を用いる事により、量子ドットの面内対称性を大幅に向上させる事に成功した。面内対称性の改善に伴い、構造異方性に起因する FSS 幅はすべての大きさの量子ドットにおいて大幅に低減した。この量子ドットの中でも特に優れた等方性を持つ物を選択して、量子トモグラフィの実験を試みたところ、従来の結果を凌駕する極めて良質なもつれ合い光子対が生成されていることを示す結果が得られた。現状では、量子ドット集団の中でこのような良好なもつれ合い光子対を実現可能な量子ドットの割合は数%程度であるが、これは前述の S-K 成長様式等で作製された他のグループの結果と比較すると驚異的に高い割合である。しかしその一方で、数%という割合は実用的なもつれ合い光子対の実現という点では不十分で、これまでの研究をさらに発展させて、さらなる量子ドットの対称性の向上を含む高品質化の達成が必要不可欠である。

2. 研究の目的

液滴エピタキシー法による(111)A 面上量子ドット形成の高度化による超高対称性量子ドットの作製と、その量子ドットからのもつれ合い光子発生の実験を進めた。具体的には、以下の3項目を目的とした。(1)異方性の起源を解明し、それを低減することを目指して成長機構の解析及び成長条件の最適化を行う。(2)単一量子ドット分光法を用いて、作製した量子ドットの偏光状態等を測定し量子ドット内部の電子状態を明らかにするとともに、量子ドットサイズや形状との相関を明らかにする。(3)僅かな残留異方性に関して、一個一個の量子ドットに合わせて垂直・面内電場などを印可する事により解消する手法を確立する。これらの技術により形成したほぼすべての量子ドットから、高品質な量子もつれ合い光子対の発光を実現するための指針を得ることを研究開始当初の最終達成目標とした。

3. 研究の方法

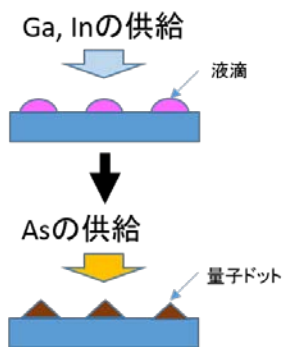


図1 液滴エピタキシー法の模式図。

試料作製は、固体ソース分子線エピタキシー装置を用いて行った。量子ドット作製には、初めに III 族原料のみを供給して液滴を形成し、それを V 族原料供給により結晶化して量子ドットを形成する「液滴エピタキシー法」を用いた (図 1)。材料系としては、従来から研究を行ってきた GaAs/AlGaAs 系に加えて、InAs/InGaAs/InP 系も実施した。さらに、InP 基板上的格子緩和 InGa(Al)As 成長技術を新たに開発して、GaAs 基板上的 InAs 量子ドット成長も試みた。液滴や量子ドットの形状評価は、成長時の反射型高速電子線回折 (RHEED) 像の観察、成長後の走査型トンネル顕微鏡 (STM)、原子間力顕微鏡を用いて行った。

作製した試料の発光特性評価は、マクロ及びマイクロフォトルミネッセンス測定により実施した。クライオスタット中に試料を設置して、レーザー (532nm) で励起して得られた発光は分光器を通して、Si-CCD または InGaAs フォトダイオードアレイにより検出した。

4. 研究成果

(1) Ga 液滴形成初期過程の解析

初めに、量子ドットの制御性を向上させる目的で、サイズや密度を決定する液滴形成初期過程に関して、STM を用いた詳細な検討を行った。GaAs (111)A-(2x2) 表面と、参照試料として、GaAs (111)B-(2x2) 及び $(\sqrt{19}\times\sqrt{19})$ 上に Ga を照射してその密度を調べたところ、

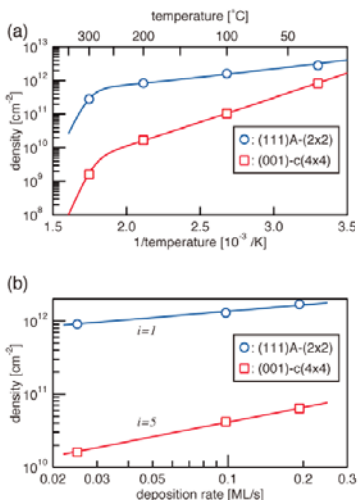


図2 (111)A 及び (001) 基板上的ガリウム液滴密度の形成温度及びガリウム照射速度依存性

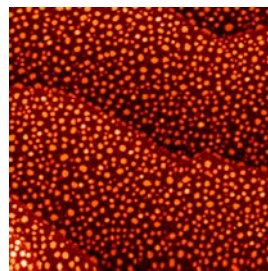


図3 基板温度 30 度で形成した高密度 Ga 液滴の STM 像 (200x200nm²)

GaAs (111)A-(2x2) 表面上では、Ga 照射と同時に Ga 液滴が形成し、下地の表面再構成にも変化が生じなかったのに対して、GaAs (111)B 上では初めに表面構造が変化して、2ML 相当程度以上の Ga を照射した後に液滴が形成されることが分かった。次に、GaAs (111)A 上の液滴形成密度の基板温度依存性とガリウム供給速度依存性を調べたところ、Ga の表面原子一個が核発生サイトを形成する核発生モデルで説明できることが分かった (図 2)。これは、これまで報告されている、GaAs (100) 面上の場合の 5 個と大きく異なり、(111)A 表面では他とは異なる核発生機構となっていることが示唆される。

また、Ga 液滴の超高密度化も試みて、基板温度 30 度で、 $2.8 \times 10^{12}/cm^2$ という超高密度化が実現できるという副次的な成果も達成した (図 3)。これらの結果は量子ドットサイズや密度の高度な制御を実現する上で、重要な知見となる。

(2) GaAs 量子ドットの電荷制御とエレクトロルミネッセンス発光に向けてドーピング制御

GaAs 量子ドット構造に関して、外部電場による電荷の制御及び実用化を見据えた電流注入による発光の実現を目的として、GaAs (111)A 基板上的ドーピング制御の研究を行った。GaAs (111)A 基板は極性を持つため、分子線エピタキシー装置で一般に用いられる両性ドーパントであるシリコンの制御が困難であることが知られている。初めに、Si ドーパントの N 型化の実現を目的として、成長条件の最適化を行った。その結果、基板温度 510 度で、砒素圧を 6×10^{-5} Torr、Ga 成長速度 $0.2 \sim 0.3$ ML/s の条件で再現性良く N 型を実現できることが分かった。砒素圧がこれより少し低下すると、表面状態には特に影響はな

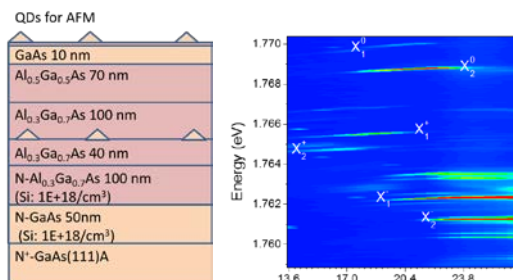


図4-1 (左) : 電荷制御構造の模式図。4-2 (右) : 単一量子ドットの外部電場による発光特性の変化

いものの、砒素欠損に起因する発光が検出されることもわかった。N型層をもちいて、量子ドットの電荷制御構造(図4-1)を作製したところ、外部から印可する電場により量子ドットの電荷状態を制御することに成功した(図4-2)。

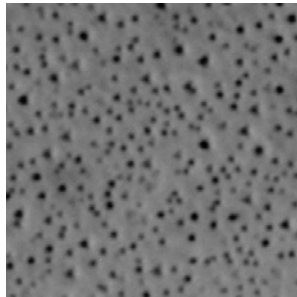


図5
砒素圧 3×10^{-6} Torr で成長した基板表面の光学顕微鏡像 ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$)

続いて、P型層成長条件の探索を行った。今回は装置の制約により、Siを砒素サイトに導入してアクセプターを形成できる条件の探索を行った。これまでいくつかの報告例はあったが、高温・低砒素圧下で成長を行うとP型層は実現できるものの砒素欠損に起因する欠陥が形成される事が分かった(図5)。砒素圧と欠陥密度・アクセプター濃度の関係を調べたところ、 1×10^{-5} Torrが砒素圧の上限であることが明らかとなった。しかし、この条件で作製したエレクトロルミネッセンス構造では、量子ドットの発光に砒素欠損に起因する発光が重なり、量子ドットの発光特性評価が困難であった。そこで、欠陥部分での発光を防ぐ目的で、二重障壁構造を導入したところ、深い欠陥準位からの発光は見えるものの、量子ドットからのエレクトロルミネッセンス発光を明確に分離して確認する事に成功した。

続いて、この試料を顕微エレクトロルミネッセンス用にプロセスを施し、単一ドットの特性を調べた。その結果、図7の示すように、単一量子ドットからの明確な発光が観察された。一部の量子ドットでは、微細構造分裂幅はほぼ0となっており、今後の電流注入によるもつれ合い光子対発生が期待される。

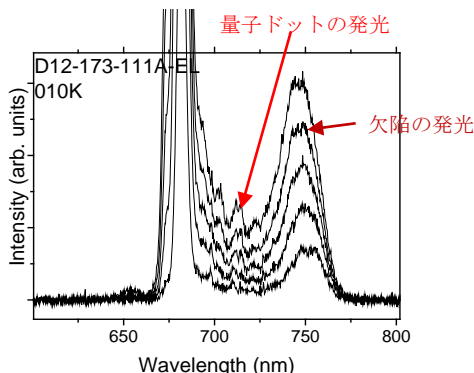


図6
量子ドットのエレクトロルミネッセンス発光

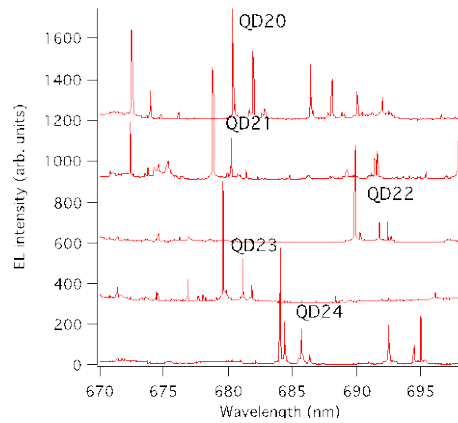


図7
単一量子ドットのエレクトロルミネッセンス発光

また、量子ドットの偏光状態を詳細に評価したところ、電極パッドの近傍で量子ドットの明確な変化が生じていることが分かった。現状では原因として、印可している電界の面内分布の効果と、電極パッドの開口部の形状の影響の二つが想定される。この結果は逆に電極パッドの形状を工夫することにより量子ドットの偏光状態をチューニングすることができることを示唆している。我々の作製する量子ドットは極めて等方性が高いが、それでも多数の量子ドットに微小な異方性が残っており、それを0に制御することができると考えている。実際の制御をするまでは至らなかったが、重要な知見が得られたと考えている。

(3) 通信波長帯 InAs 量子ドットの形成

これまでの、GaAs量子ドットによるもつれ合い光子対の発生の研究を行ってきたが、光子対を既存の通信網に組み込み長距離伝搬させるためには、波長帯を近赤外域にシフトすることが必要不可欠である。そこで、材料系をInAsへ展開することを試みた。初めはGaAs(111)A基板上に直接成長することを試みたが、格子不整合転位が形成されてしまうため、良好な発光特性は得られなかった。さらに得られた微弱な発光特性も、GaAsの格子定数の影響によりInAsが強く歪むため、1000nm以下の波長帯であり、通信波長帯への展開は困難であった。そこで、格子定数の大きなInP基板を用いて実験を行ったところ、InAs量子ドットからの極めて高強度の発光が得られた(図7)。発光は、1.3及び1.55umをカバーしており、通信波長帯に適合している。また、閉じ込めポテンシャルが深いことにより、キャリアの熱離脱が抑制されており、室温においても非常に高強度の発光が観察された。液滴形成、結晶化、アニールの量子ドット形成過程を詳細に調べた結果、液滴結晶化後のアニール過程において、量子ドットからInAsが流れ出して、濡れ層を形成することが分かった(図8)。この濡れ層が形成す

ることにより、ローカルな歪が最小化して、結果として、広く知られている Stranski-Krastanow 成長と同様の形状とな

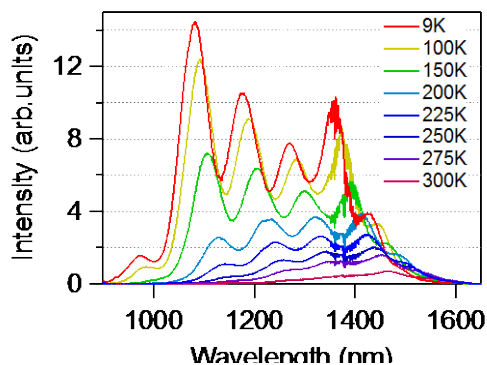


図 7
InAs 量子ドット発光の温度依存性



図 8
InAs 量子ドットの断面 TEM 像

っていることが分かった。

顕微フオルミネッセンスによる単一 InAs 量子ドットの特長評価も実施して、高い対称性により微細構造分裂のほとんどない量子ドットが形成されている一方で、発光波長と異方性に相関がみられることもわかった。GaAs 量子ドットと異なり InAs 量子ドットは歪があるために、面内サイズが大きくなると、歪により形状の異方性が促進されている可能性がある。そのため、サイズの小さな量子ドットで通信波長帯に適合させる試みとして、バリア層を InAlGaAs とする手法なども検討して、サイズの小さな量子ドットでも、1.55 μm を実現できる可能性があることを見出した。

また、高価な InP 基板を用いることなく上記の量子ドットを GaAs 基板上に形成して通信波長帯の発光を実現することを目的として、格子緩和した InGa(Al)As を GaAs 基板上に形成する研究も実施した。薄い InAs 薄膜を挿入する新しい手法を開発し、品質の高い格子緩和層を実現して、実際にその疑似基板上で InAs 量子ドットからの通信波長帯の発光を観察することに成功した (図 9)。

(4)まとめ

以上のように、高品質なもつれ合い光子対を発生することを目的とした量子ドット形成を中心とする研究を実施して、GaAs 量子ド

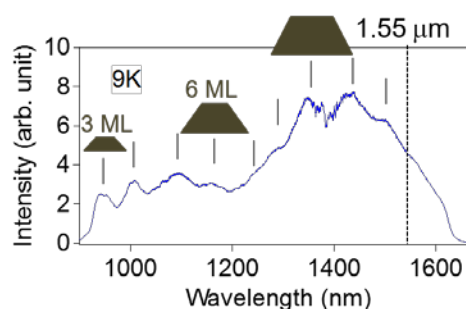


図 9
GaAs 基板上に形成した InAs 量子ドットの発光特性

ットの形成の初期過程解明や応用を見据えて電流注入発光の実現に加えて、当初の予定にはなかった光通信波長帯への展開を見据えた InAs 量子ドットの実現など、同分野における研究の進展に大きく貢献する成果が得られた。今後のさらなる発展が期待される。

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 11 件)

- (1) “Nonlocal biphoton generation in a Werner state from a single semiconductor quantum dot”, H. Kumano, T. Kuroda (3 番目), T. Mano (4 番目), 他 3 名, Phys. Rev. B 91, 205437/1~6 (2015). (査読有)
- (2) “Size-dependent line broadening in the emission spectra of single GaAs quantum dots: Impact of surface charge on spectral diffusion”, N. Ha, T. Mano, A. Ohtake (8 番目), Y. Sakuma (9 番目), T. Kuroda (11 番目), 他 6 名, Phys. Rev. B 92, 075306/1~8 (2015). (査読有)
- (3) Droplet epitaxy growth of telecom InAs quantum dots on metamorphic InAlAs/GaAs(111)A”, N. Ha, T. Mano, T. Kuroda, A. Ohtake (5 番目), Y. Sakuma (9 番目), 他 5 名, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 04DH07/1~3 (2015). (査読有)
- (4) “Precise shape engineering of epitaxial quantum dots by growth kinetics”, S. Bietti, T. Mano (4 番目), 他 5 名, Phys. Rev. B 91, 075425/1~5 (2015). (査読有)
- (5) “Extremely high- and low-density of Ga droplets on GaAs{111}A,B: Surface-polarity dependence”, A. Ohtake, N. Ha, and T. Mano, Crystal Growth & Design 15, 485~488 (2015). (査読有)
- (6) “Vanishing fine-structure splittings in

telecommunication-wavelength quantum dots grown on (111)A surfaces by droplet epitaxy”, X. Liu, N. Ha (2 番目), T. Mano(4 番目), T. Kuroda(5 番目), 他 6 名 Phys. Rev. B 90, 081301/1~6 (2014). (査読有)

- (7) “Charge tuning in [111] grown GaAs droplet quantum dots”, L. Bouet, T. Mano(3 番目), N. Ha (4 番目), T. Kuroda(5 番目), Y. Sakuma (9 番目), 他 8 名, Appl. Phys. Lett. 105, 082111/1~4 (2014). (査読有)
- (8) “Droplet epitaxial growth of highly symmetric quantum dots emitting at telecommunication wavelengths on InP(111)A”, N. Ha, T. Mano(3 番目), T. Kuroda(5 番目), 他 7 名, Appl. Phys. Lett. 14, 143106/1~4 (2014). (査読有)
- (9) “Self-Assembled Growth of Ga Droplets on GaAs(001): Role of Surface Reconstructions”, A. Ohtake, T. Mano, 他 2 名, Crystal Growth & Design 14, 3110~3115 (2014). (査読有)
- (10) “Nuclear magnetization in gallium arsenide quantum dots at zero magnetic field”, G. Sallen, T. Kuroda(5 番目), T. Mano(6 番目), Y. Sakuma (9 番目), 他 8 名, Nature Communications 5, 3268/1~7 (2014). (査読有)
- (11) “Symmetric quantum dots as efficient sources of highly entangled photons: Violation of Bell’s inequality without spectral and temporal filtering”, T. Kuroda, T. Mano, N. Ha, Y. Sakuma(9 番目), 他 9 名, Phys. Rev. B 88, 41306R/1~5 (2013). (査読有)

[学会発表] (計 10 件)

- (1) 間野高明、大竹晃浩、Ha Neul、黒田隆、佐久間芳樹、迫田和彰、” (111)A 基板上の格子不整合系エピタキシーの諸現象: ドット形成と歪緩和の理解と制御に向けて”、第 11 回量子ナノ材料セミナー、2015 年 12 月 8 日、電気通信大学 (招待講演)
- (2) 間野高明、黒田隆、Ha Neul、野田武司、佐久間芳樹、迫田和彰、” GaAs(111)A 基板上的高対称性量子ドット LED の作製”、第 76 回応用物理学秋季学術講演会、2015 年 9 月 13 日-2015 年 9 月 16 日、名古屋国際会議場
- (3) 劉祥明、黒田隆、間野高明、中島秀朗、熊野英和、末宗幾夫、佐久間芳樹、迫田和彰、” Entangled photon emission at temperature up to 60 K from droplet epitaxial quantum dots”、第 62 回応用物理学春季学術講演会、2015 年 3 月 11 日-2015 年 3 月 14 日、東海大学

- (4) T. Mano, A. Ohtake, T. Kuroda, N. Ha, K. Mitsuishi, A. Hagiwara, J. Nakamura, A. Castellano, S. Sanguinetti, T. Noda, Y. Sakuma, K. Sakoda, “Recent development of droplet epitaxy in NIMS: InAs QDs on InP(111)A for telecom-application and reconstruction-dependent Ga droplet formation on GaAs(100)”, 2nd Workshop Droplet Epitaxy Semiconductor Nanostructures, 2014 年 5 月 16 日, フィレンツェ (招待講演)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: デバイス作製用基板、その製造方法及び近赤外線発光デバイス

発明者: 間野高明、三石和貴、野田武司、大竹晃浩、ハヌル

権利者: 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2014-37437

出願年月日: 平成 26 年 2 月 27 日

国内外の別: 国内

[その他]

<http://www.nims.go.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

間野 高明 (MANO, Takaaki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構先端

フォトニクス材料ユニット・主任研究員

研究者番号: 60391215

(2) 連携研究者

黒田 隆 (KURODA, Takashi)

国立研究開発法人物質・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: 00272659

大竹 晃浩 (OHTAKE, Akihiro)

国立研究開発法人物質・材料研究機構先端

フォトニクス材料ユニット・主幹研究員

研究者番号: 30267398