

量子点の自己形成技術と光デバイス応用

舛本単一量子点プロジェクト*

日本電気（株）光・無線デバイス研究所**

量子点形成グループ

西 研一*,**, 任 紅文*

概要

単原子層膜厚以下の制御性で半導体結晶成長を行うことができる分子線エピタキシー法や有機金属気相成長法は、自己形成的に半導体量子点（量子ドット、量子箱）を作製する際に、非常に有効な手法である。さらに、光学的にも良好な構造を作製できるため、実際の半導体デバイスへと、量子点を応用していくことも可能である。ここでは、分子線エピタキシーによる量子点形成技術、特にサイズ、形状などの構造の制御手法について紹介する。また日本電気（株）光・無線デバイス研究所において得られている光デバイスへの量子点の応用の初期的な結果についても紹介する。

1. はじめに

電子を、一辺がその量子力学的なコヒーレンス長として考えることの出来るド・ブローイ波長程度以下のサイズの構造に閉じこめられた際には、電子の波としての性質が顕著に現れ、その結果、通常のバルク半導体ではほとんど観察されないような新しい物性が出現してくる。1次元的な閉じこめ構造である量子井戸構造では、状態密度の変化により、電子のエネルギー広がり幅が小さくなり、その結果半導体レーザーの特性改善が得られ、現在すでに通常用いられる光デバイスにおいて実用化されている。さらに閉じこめ次元を増加させることにより、状態密度がより劇的に変化し、そのためエネルギー広がり幅が量子井戸よりさらに減少し、デバイス特性としても、究極的なものを得ることが示されている¹⁾。特に、閉じこめ次元が3次元となる量子点では、究極的な閉じ込めのため、電子のとりうる状態は、あたかも孤立原子内の状態と同等なものになる。従って、電子の状態密度はデルタ関数状となり、その結果、半導体レーザーの特性としても、解析的には無限大の特性温度²⁾、変調帯域の増加³⁾、閾値電流の低減⁴⁾などの実用上非常に魅力的な特性改善が予見されてきている。

この量子点を半導体によって形成するには、微小構造で、しかも欠陥や転位などの結晶の乱れのない構造の形成に困難がともなっていたが、近年、歪層の結晶成長のみで量子点を形成するという「自己形成的な手法」により、微小サイズで、高密度の量子点が、良好な光学特性で実現されてきている。完全に理想的な構造は未だ実現されていないが、ある程度の特性的実現により、半導体レーザーなどへの光デバイスへの適用の報告も増加し、ミラー損失の影響が非常に小さい超長共振器構造では、量子井戸レーザーの特性を越える低閾値電流密度発振も実現されてきている。ここでは、当プロジェクトにおいて研究を進めた量子点の形成と、その制御、さらには量子点の光物性に多大な影響を与える

ことがわかった異方的なmatrixの効果について説明する。また、NECにおいて進捗のあったGaAs上長波長発光量子点の光学物性と、量子点半導体レーザの初期的特性を報告する。

2. 自己形成量子点構造の形成

2.1 ガスソースMBEによるInAs量子点

格子定数の異なる半導体構造を積層した場合、初期的には2次元的な平坦成長がなされ、その後ある臨界膜厚を越えた時点で、3次元的な、立体的な構造が形成されることが知られている。この、Stranski-Krastanow成長モードを利用することにより、高密度で、さらに発光特性も良好な量子点構造を得ることができる。

この代表的な例は、GaAs基板を用いて、それと7%程度の格子定数差があるInAsを成長することによって得られるInAs量子点である。1985年には、すでにInAsの3次元的な構造が透過型電子顕微鏡で確認され、量子井戸より長波長化したフォトルミネッセンス(PL)スペクトルも観察されている⁵⁾。その後、1992年前後より、この構造を量子点として捉え、より詳細な物性が評価されてきている。ここで、このInAsを成長する際のいくつかのパラメータを制御することによって、形成される構造を制御することができる。我々は、まずガスソースMBEを用い、InAs量子点構造の形成についての評価を行った。

図1には、1.8分子層のInAs供給によってGaAs上に形成した量子点構造の原子間力顕微鏡(AFM)写真を示す。ガスソースMBEでは、真空中で結晶成長を行うため、表面構造を電子線回折でその場モニターを行うことができる。このモニターで量子点構造の形成を確認できる。図1(a)は、この形成確認後、InAs量子点の形状が変化することを抑制するべく表面易動度の小さいAlAs1分子層で表面を覆い、その後基板温度を下降させて、室温において評価した結果がである。一方(b)は、AlAsによるカバーなしで降温させた場合の結果である。降温中の過程だけでも、量子点構造が変化することがわかる。さらに、量子点形成後、意図的に成長温度でのアニールを行った後に降温して測定した結果が(c)と(d)である。30秒程度のアニールによっても、ドット形状、また密度が大きく変化することがわかる。60秒のアニールによっても、密度がほぼ半減している。これらのことより、成長後のアニールなどの処理によって、いったん得られた量子点構造の形状、密度を制御できることが明らかになった⁶⁾。

さらに、量子点形成時の成長条件を変化させることによっても、形状、密度を制御できる。図2には、成長温度を520℃から450℃までの4点での条件において得られた量子点構造のAFM写真を示す。この条件変化により、構造の直径の平均は、39 nm、29 nm、22 nm、15 nmと大きな変化を示す。高さの平均も11 nm、7.5 nm、5 nm、3 nmと3倍以上もの変化を示した。また、サイズが小さくなる場合には、その密度は増加し、520℃の場合では $7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であったのが、450℃では $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ まで増加する。これらの構造をGaAsで覆ったサンプルの、77 KでのPL測定結果を図3に示す。(a)に示すスペクトルでは、サイズの大きい量子点の場合には、発光波長は長波長化し、さらに高次準位間の発光が近接して観察される。(b)には、ピーク位置と量子点のサイズの関係を示しているが、サイズと発光ピークエネルギーの変化の様子が明らかである⁷⁾。

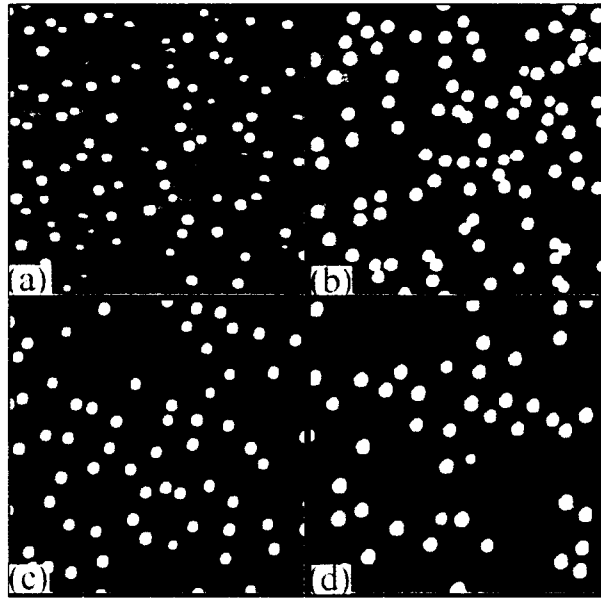


図1.ガスソースMBE成長したGaAs上1.8MLのInAs量子点のAFM像($1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$)。
 (a).成長終了時にフリーズした構造 (b).そのまま降温。
 (c).成長後30秒、520°Cでアニール。(d).成長後60秒、520°Cでアニール。

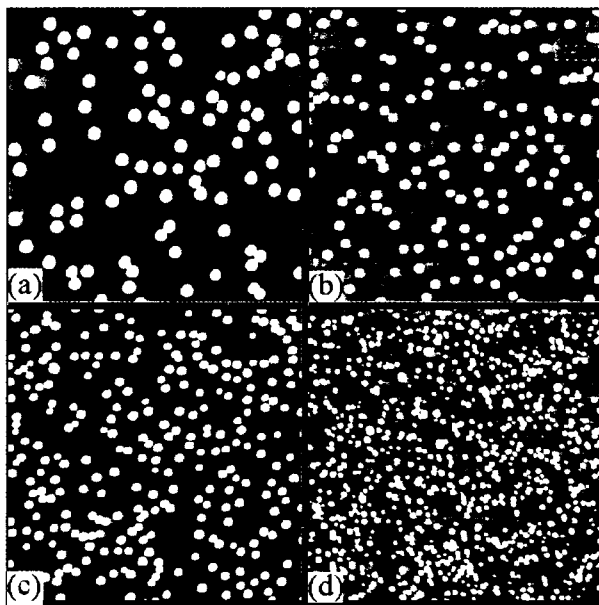


図2.成長温度を変化させて形成したGaAs上InAs量子点のAFM像 ($1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$)。
 (a).520°C成長.D=39nm,h=11nm. (b).500°C成長.D=29nm,h=8nm.
 (c).480°C成長.D=22nm,h=5nm. (d).450°C成長.D=15nm,h=3nm。

一般に、量子点からの発光ピークエネルギーは、本来の材料の有するバンドギャップ、量子点内の歪によるバンド端シフト、さらに、微小領域内への電子の閉じこめに依る量子シフトによって決定される。図3の結果を見ると、量子準位間のエネルギー差のサイズ依存性は、基底準位間エネルギーの変化ほど大きくないことがわかる。これは、基底準位間エネルギー値は、主に歪によるエネルギー変化と、積層方向の量子閉じ込め効果によって決定されており、高次準位は、面内方向の、サイズが比較的大きい方向への閉じ

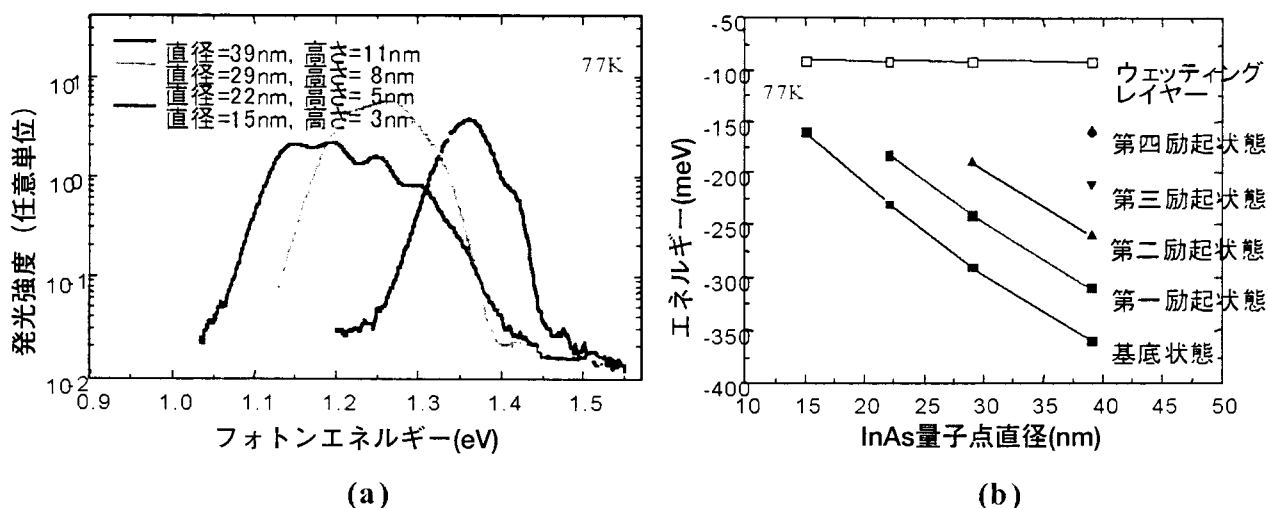


図3.77KでのPL測定による、図2に示す種々のサイズのInAs量子点のPLスペクトル(a)と、サブピーク位置のプロット(b)。

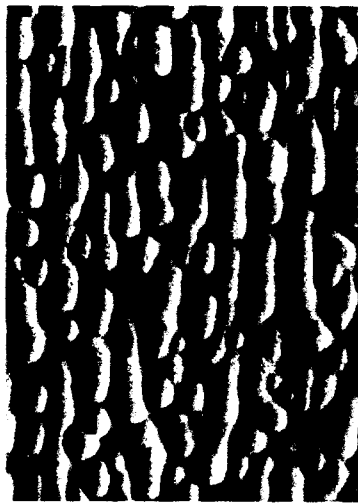
込めによって形成されていることによると考えられる。

InAs量子点の形状が成長温度によって大きく変化することは、固体ソースMBEによる成長においても詳細に研究されている。量子点の面内サイズと高さの相関の成長温度依存性評価より、成長温度を高くすると、図2と同傾向と同様にサイズが増大し、しかも、面内サイズと高さのアスペクト比が異なる2種類の量子点形状が存在することも報告されている。しかも、アスペクト比が大きい構造では、均一性が大きく改善されている⁸⁾。

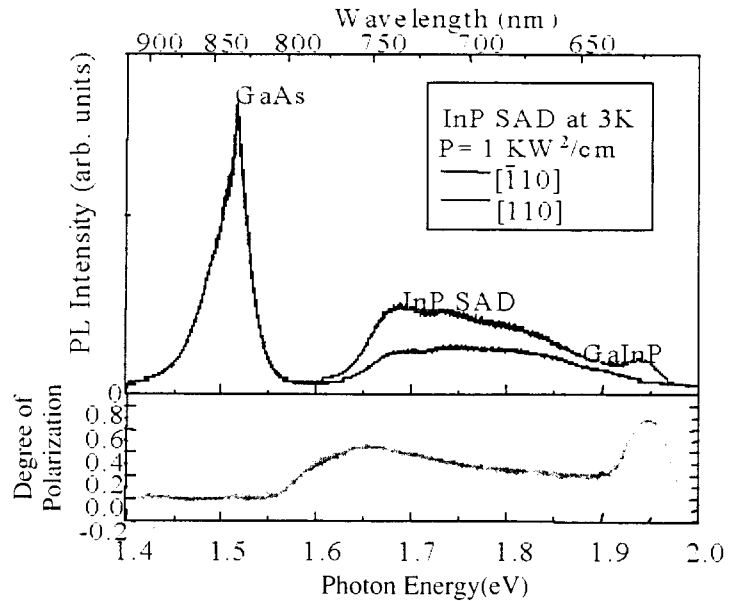
これまで示してきたように、GaAs上のInAsという、量子点形成には比較的シンプルな系においても、成長条件の変化や、構造形成後の処理などによって、ある程度の形状、密度の制御を行えることがわかった。

2.2 GaInPマトリックス内のInP量子点

ガスソースMBEによれば、V族にPを用いる半導体材料の結晶成長も、さほど困難を伴わずに行うことができる。ここでは、V族がPであり、バンドギャップ、格子定数が異なるGaInPとInPを用いて形成した量子点について紹介する。図4には、GaAsにほぼ格子整合するGaInPの上に、格子定数差が3.7%程度のInPを成長することによって得られたInP量子点のAFM写真と、その光学特性評価結果を示す。ここで興味深い現象は、GaInP中に見られる異方的な構造が、InP量子点の光学特性に与える影響である。TEM評価により、GaInP中には、[110]方向に、Gaリッチな領域と、Inリッチな領域が交互に微小サイズで存在する“面内組成変調”が明らかになっている。(b)に示すPL測定によれば、InP量子点からの発光は、面内に大きな偏光依存性を示した。GaAs上のInGaAsにおいても同様の偏光依存性は観察され、面発光レーザの偏光制御というデバイス特性改善にまで結びついているが、ここでのInPの場合では、GaInPの組成変調方向への偏光成分が従来の3倍程度大きいというものであった。これより、InP量子点においても、そのPL発光が偏光するという結果だけでなく、量子点の発光特性は、その周囲に存在するマトリックスが大き



(a)



(b)

図4. 480°C成長によるGaInP上のInP量子点のAFM像(a)と、それをGaInPでカバーした構造の光学特性評価(b)

な影響を与えることが明らかになった。これは、今後、量子点の光物性の理解に大きな意味を持つだけでなく、量子点のマトリックス制御によって、新しいデバイス特性を生み出す新現象の発見の可能性をも示している。

2.3 歪緩和量子点

これまで成長条件や、アニールなどによって、量子点の発光波長を調整できることを示したが、ここでは、量子点内の歪の大きさを変化させて、発光波長を変化させる手法を紹介する。実験では、ガスソースMBEにより、量子点形成に必要な量以上のInAsを供給して作製し、成長温度500°Cにおいて、アスペクト比が高く均一性の優れた量子点を形成した。これは、成長雰囲気内の水素や・族ガスに依る効果と推測される。図5(a)に、(100)GaAs表面に、2.4分子層のInAs供給によって形成した量子点のAFM写真を示す。密度は $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 程度である。(b)には、サイズ分布の測定結果を示す。面内サイズの分布幅は $\pm 3\%$ 、高さは $\pm 4\%$ 程度であり、簡単な計算による発光半値幅のひろがりは13meV程度となる。InAsとGaAsの格子定数差は7%程度あり、このため、GaAsマトリックス内のInAsは、大きな歪を受ける。ここで、この歪を緩和するために、これらの材料の混晶であり、格子定数もそれぞれの半導体の値の間となるInGaAsやInAlAsによってInAs量子点を覆った構造を作製した。図6に、この歪緩和層であるInGaAsの膜厚を変化させた際の、PL発光スペクトルを示す。7nmの $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ で覆った構造においては、発光波長は $1.35(\mu\text{m})$ まで長波長化した。また、InGaAsでは、バンドギャップもInAsとGaAsの間であり、波動関数のしみだしによる効果で長波長化する可能性も考え、バンドギャップはGaAsより大きい、格子定数はInGaAsと同等であるInAlAsによる実験も行い、PL発光波長の同一

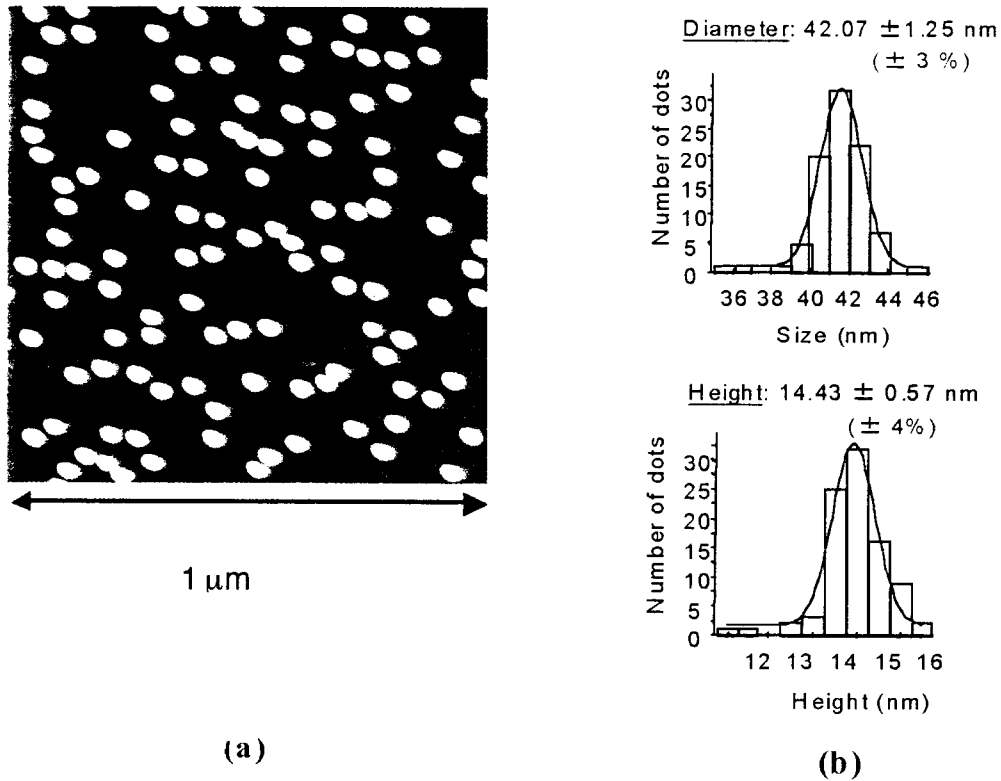


図5.(100)GaAs表面に2.4分子層のInAs供給によって形成した量子ドットのAFM写真(a)および、そのサイズ分布の測定結果(b)。

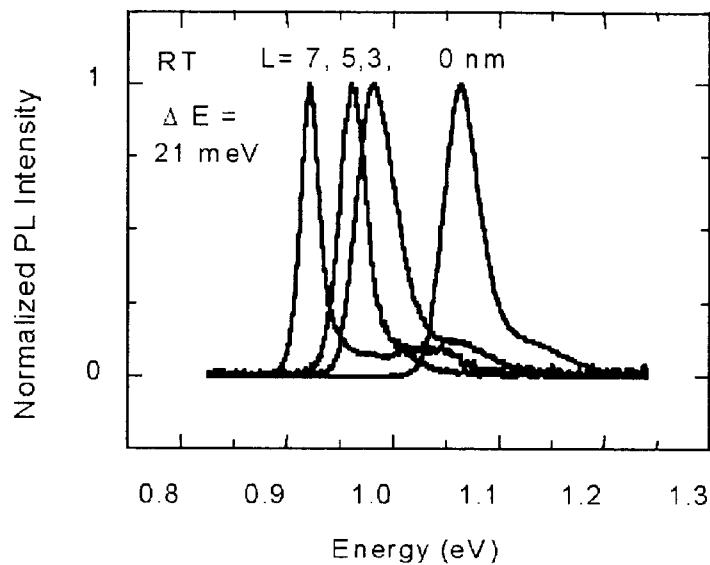


図6.歪緩和層厚を変化させたときのPLスペクトル

性より、この長波長化の原因は、歪緩和の効果であることを明らかにした¹⁰⁾。このような手法によっても、量子点からの発光波長を制御することができる。さらに、発光半値全幅としても、最小値で21meVという値が得られた。これは良好な量子井戸からのものと比べても遜色無く、理想に近い量子点構造が実現されていることを示す。PL測定温度を

20°Cから120°Cまで変化させても、PL発光半値全幅はほとんど変化せず、量子点に期待される離散的な状態密度が実現されていることを示している。量子点のデバイス応用を考えた際には、発光波長が1.3 μm 付近であるため、光ファイバー通信への応用上、非常に有利である。実際に、この構造と似た活性層を用い、非常に低い閾値電流密度でのレーザー発振も得られている¹¹⁾。

3. 量子点による光デバイス

3.1 偏光制御面発光レーザー

量子点は、離散的な状態密度により、電子の取りうるエネルギー状態が限定され、その結果、発光半値幅の低減が期待される。これは、半導体レーザーへの応用を考えると、利得幅の低減と、最大利得の増加につながり、これはさらに、発振の閾値電流の低下、微分利得の増大、また発振閾値電流の温度依存性の低減などの特性改善を実現させうるものである。また、これらの、電子状態の変化による特性改善以外にも、GaAs上での長波長帯発光材料の実現や、面内異方性による偏光した発光などの新特性も存在する。まず、NECにおいて作製された、量子点レーザーによる新しい特性改善の一例として上げられる、偏光制御された量子点面発光レーザーについて紹介する。

図7に、模式的に、量子点面発光レーザーとその発振特性を示す¹²⁾。GaAs基板の上にGaAsとAlAsの多層膜によるDBR構造を形成し、上側と下側のDBRの間に一波長分の共振器を形成する。この中心に、10周期のInGaAs量子点による活性層を位置させる。このレーザーは、室温においても連続発振している。ここで、成長中の電子線回折評価、また成長後のAFM測定や、電子顕微鏡観察より、InGaAs量子点は、面内に異方的な構造を有してい

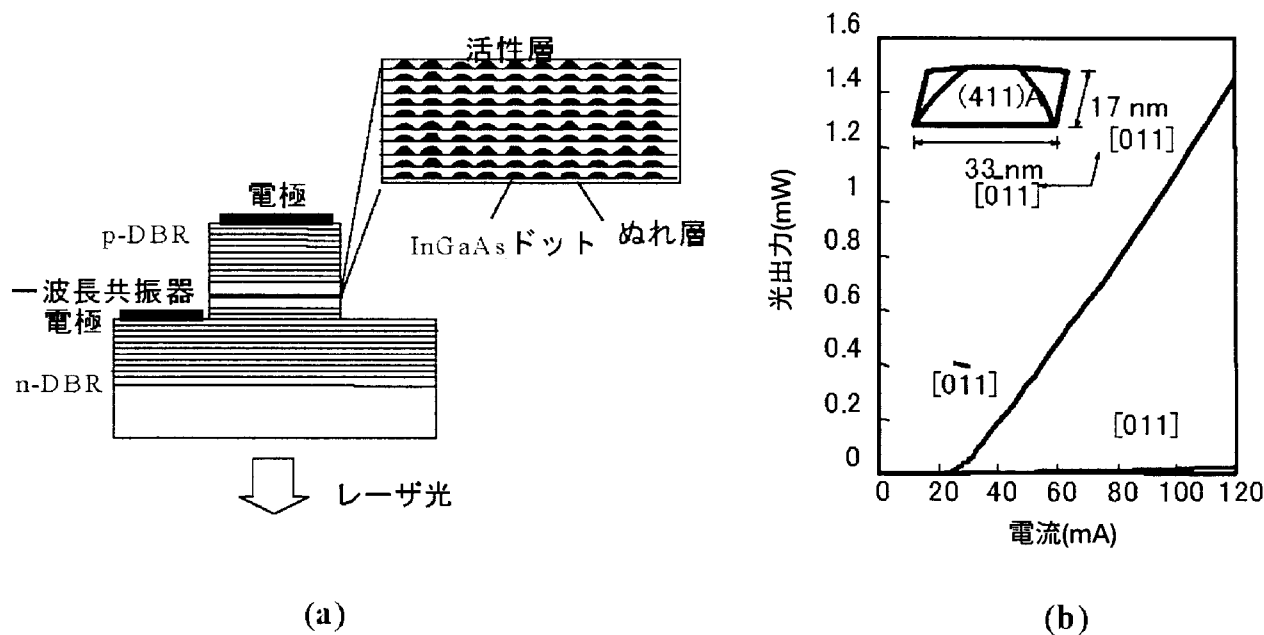
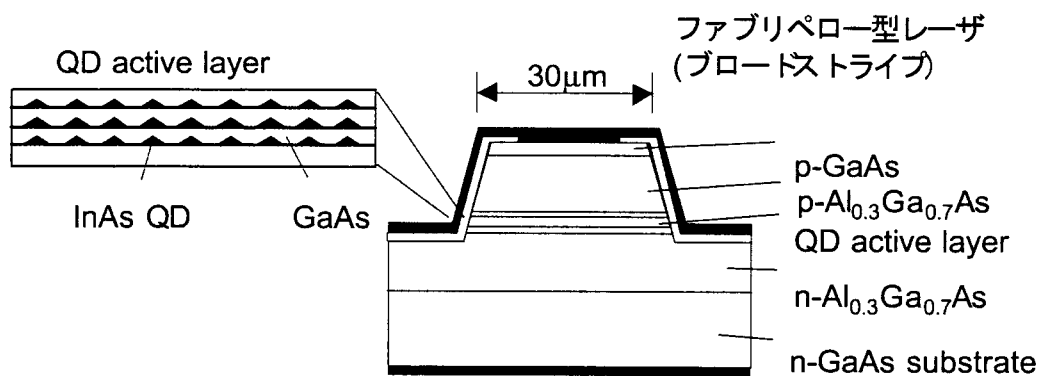


図7.量子ドット面発光レーザーの模式的な構造(a)と、その発振特性(b)。また(b)内に、予測される量子点構造を示す。

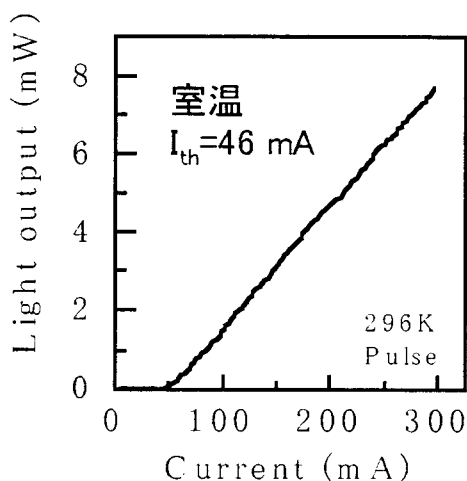
ることが明らかになった。予測されている構造を、図7(b)内に示してあるが、[0-11]方向に伸びた形状をしている。量子点内の波動関数と、これによる遷移の行列要素を考えると、伸びた方向へ電界ベクトルを有する光の発光強度が大きくなることが予測される。このため、面発光レーザの発振も、選択的に、[0-11]方向へ偏光した光となるはずである。図7(b)に示す発振特性において、予測されるとおりに、レーザ発振光は[0-11]方向へ偏光している。この現象は、複数のデバイスで再現性よく観察された。一方、比較として作製した通常の量子井戸を活性層とした面発光レーザでは、このような偏光制御は観察されなかった。このことより、量子点のデバイス応用の一例として、面発光レーザの偏光制御が可能であることが示されている。

3.2 高均一量子点による半導体レーザの低閾値化

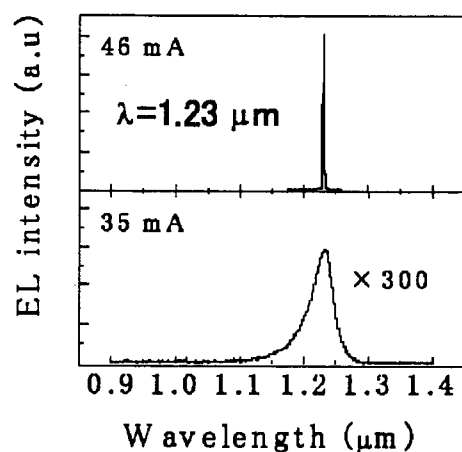
固体ソースMBEによる高均一な高アスペクト比の量子点を用いて、半導体レーザの閾



(a)



(b)



(c)

図8.GaAs上のリッジ型量子点半導体レーザ構造(a)と、その光出力特性(b)、および電流注入による発光スペクトル(c)。

値電流密度の低減もなされている。ここで、レーザへの応用には、量子点の高均一化だけでなく、高密度化による利得の増大も重要である。そこで、NECでは、Ⅲ族とⅤ族を独立に供給して表面付着原子の移動をエンハンスする、マイグレーションエンハンスドエピタキシー(MEE)成長を用いて、量子点の面内密度増加と、ドットの多層化を行った。

この多層・高密度の量子点を活性層として、量子点の基底準位でのレーザ発振を実現することができた¹³⁾。図8にレーザ構造とその特性を示す。デバイス構造はストライプ幅 $30\mu\text{m}$ のリッジ構造であり、共振器長 2.03mm で両端面に高反射コーティングをほどこしたデバイスでの発振特性は、(b),(c)に示すように閾値電流密度として $76\text{A}/\text{cm}^2$ という、一般的な量子井戸レーザより優れたものであり、発振波長は $1.23\mu\text{m}$ であった。

今後、均一性、また密度（多層化）の改善により、一般に使用されるデバイスサイズ（共振器長 $300\sim 500\mu\text{m}$ ）での特性改善が図られていくと考えられる。また、その際には、実用上重要である、発振閾値電流の温度依存性も、大幅に低減されると予想される。

4. まとめ

自己形成的な量子点の作製手法は、光学特性の優れた量子点を実現するために非常に有効な手法である。この手法の詳細な研究から、成長条件、手法などにより、自己形成でありながら、ある程度構造や発光波長を制御することが可能であることが明らかになった。また、実用上重要な波長域の量子点を形成することも可能となった。これらの量子点を用いては、半導体レーザの新しい特性の実現や、消費電力の低減につながる低閾値化などのデータが得られてきている。今後、成長手法の一層の改善により、理想により近い量子点構造が実現されてくれば、実用に足るほどの特性を有する量子点半導体レーザなども実現されてくると考えられる。一方、量子点における新しい光物性もこれからまだまだ発見されることも期待され、それによる新しい概念の量子光デバイスも、今後の超長距離、広帯域の光通信システムへと応用されていくことが期待されている。

文献

- 1) H. Sakaki, Jpn. J. Appl. Phys. **19**, L735 (1980).
- 2) Y. Arakawa and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. **40**, 939 (1982).
- 3) Y. Arakawa, K. Vahara, and A. Yariv, Surf. Science **174**, 155 (1986).
- 4) M. Asada, Y. Miyamoto, and Y. Suematsu, IEEE J. Quantum Electron. **QE-22**, 1915 (1986).
- 5) L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, and G. LeRoux, Appl. Phys. Lett. **47**, 1099 (1985).
- 6) Hong-Wen Ren, Kenichi Nishi, Shigeo Sugou, Mitsuru Sugisaki, and Yasuaki Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, No.6B, 4118 (1997).
- 7) Hong-Wen Ren, Kenichi Nishi, Shigeo Sugou, and Yasuaki Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, No.3B, 1548 (1998).
- 8) H. Saito, K. Nishi, and S. Sugou, Appl. Phys. Lett. **74**, 1224 (1999).

-
- 9) Hong-Wen Ren, Mitsuru Sugisaki, Shigeo Sugou, Kenichi Nishi, Akiko Gomyo, and Yasuaki Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, No.4B, 2438 (1999).
 - 10) K. Nishi, H. Saito, S. Sugou, and J.-S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1111 (1999).
 - 11) G.T.Liu, A. Stintz, H. Li, K. J. Malloy, and L. F. Lester, *Electron. Lett.* **35**, 1163 (1999).
 - 12) H. Saito, K. Nishi, S. Sugou, and Y. Sugimoto: *Appl. Phys. Lett.* **71**, 590 (1997).
 - 13) H. Saito, K. Nishi, Y. Sugimoto, and S. Sugou, *Electron. Lett.* **35**, 1561 (1999).