

# 量子点形成における制御性の向上

量子点形成グループ

李 定植

## 概要

現在、Stranski-Krastanow (S-K)モード成長量子点に関する研究はレーザ等のデバイスが実現し、応用段階へ移行しつつある。しかし、現行デバイス開発のほとんどがサイズ不均一、位置ばらつきなどの問題を課題として残したまま進められている。量子点本来の特性の明瞭化、量子井戸を利用したデバイスを凌駕する特性実現のためにはサイズ均一化や位置制御は看過できない重要課題である。問題解決には量子点形成過程の理解の深化、量子点自身のみならず周囲媒体の量子点形成に与える影響に関する検討が必須である。

このような状況に鑑み、本研究では量子点形成初期過程をエリプソメトリ法により分子層オーダーで観察し、量子点の形成臨界膜厚の同定や組成を“その場”で制御し、量子点構造の最適化を図った。また、高指数面方位基板を用いた量子点の配列制御やサイズ均一化、高密度化に関する研究を進め、結晶構造の異方性を利用した量子点の自己組織的なファセット終端化、配列現象を確認し、シングルステップの結晶成長による量子点のサイズ、位置、形状制御に関する検討を行った。

## 1. はじめに

近年、半導体結晶成長分野では量子細線や量子点を利用したキャリアの多次元閉じ込め構造作製に関する研究が盛んである。なかでも、InAs/GaAs等の高歪み系に於けるStranski-Krastanow (S-K)モード成長を利用した量子点の形成は試料へのダメージや煩雑なプロセスを伴わずにキャリアの多次元量子閉じ込めが実現できることから多くの研究者が携わってきた。現在、S-Kモード成長量子点を利用した長波用レーザやディテクターが作製され、デバイス特性として量子井戸を凌駕するものが実現しつつある。

しかし、S-Kモード成長量子点ではサイズ不均一、密度や発光波長制御が困難である等の問題が依然として残っており、量子点本来のもつ諸特性の発現を妨げている。これら一連の問題はS-Kモードに内在する量子点の自然（偶発的）形成に起因するところが多い。量子点形成における偶発的要素の除去には量子点形成機構の理解の深化、量子点形成起点や形成領域の制御等が重要である。

本稿では、量子点形成機構の解明を目的としたその場観察及びフィードバック制御へのエリプソメトリ法の利用、高指数面方位基板を用いた量子点の面内配列制御及び形状制御について報告する。

## 2. 研究内容

### 2-1. エリプソメトリ法による有機金属気相成長のその場観察

分子線エピタキシ (MBE) 成長や有機金属気相成長 (MOVPE) での歪み緩和を利用したS-K成長モード成長による量子点の自然形成は結晶成長のみで高均一、高密度量子点を作製できる可能性を含んでいる非常に興味深い現象である。本研究ではこのS-Kモード成長を利用したⅢ-V族化合物半導体InGaAs/GaAs高歪み系薄膜及び量子点構造をMOVPEにより作製している。

現在、量子点形成の共通な問題として、自然形成に依存する本手法では形成臨界点やサイズ、密度を任意に制御することが困難であることが挙げられる。量子点形成臨界点の同定に関しては、MOVPEでは適当なその場観察手段が無いため *ex situ* 観察によって臨界点が決定されてきた。しかし、この手法では成長休止時間が量子点形成に及ぼす影響や埋め込み時の構造変化等の動的な機構に関する情報が得られないという欠点がある。したがって、フィードバックによる制御性の向上のみではなく量子点形成機構の解明の目的からも成長時の逐次観察手法の確立が重要課題となる。

MBE法等の超高真空条件下での成長には高エネルギー反射電子線回折法等に代表される電子線をプローブとした手法が量子点形成を含めた成長のその場観察に用いられておりその分解能は原子層オーダーに達している<sup>1)</sup>。しかし、MOVPE法

では雰囲気中での散乱のため電子線が使用不可能であることから他の測定法が要求される。MOVPE成長中の表面観察にはRDS、SPA等の光をプローブとした測定法が用いられてきた。我々は表面の変化に敏感且つ測定系の光軸が試料の結晶方位に依存しない等の点からエリプソメトリ法を成長のその場観察に採用した。プローブ光にはGaダイマーの吸収エネルギー(約2 eV)近傍のHe-Neレーザー(632.8nm)を用いた。図1にGaAsホモエピタキシャル層成長中のエリプソメトリ信号軌跡の時間変化を示す。図中の軌道には明瞭な振動が認められる。この振動周期はⅢ族原料の供給量に反比例し、エリプソメトリ測定から得られた振動周期と成長後の膜厚測定から得られた成長速度との対応から1分子層毎の成長に対応していることが確認された<sup>2)</sup>。この

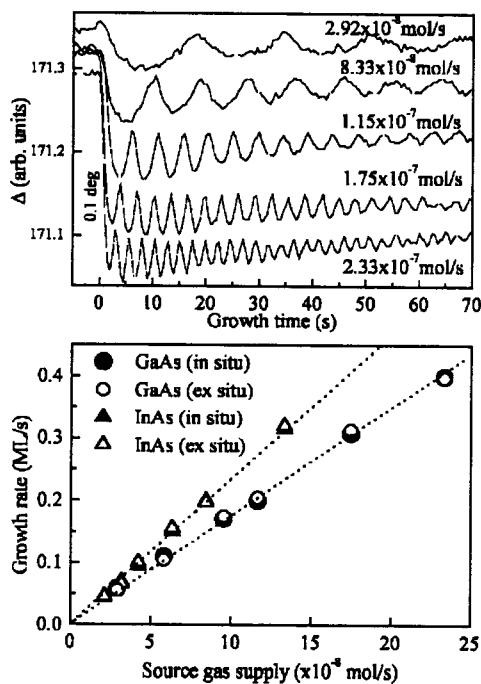


図1 GaAs成長中のエリプソ信号軌跡及び成長速度の比較

結果はMOVPE成長における分子層オーダーの成長のその場観察が光をプローブとする測定手法で可能であることを実証するものである。

エリプソメトリ信号に見られる振動は成長中に増減する2次元島密度と密接に関係している。2次元島密度は1分子層の成長毎に増減を繰り返す訳であるが、この2次元島端に現れる(111)AステップにはGaダイマーが形成される。テラス及び(111)BステップがAsダイマーで覆われていることを考え併せた場合、誘電率の異なるGaダイマー領域の増減がトータルの誘電率変化をもたらした結果、信号軌跡が振動するといった結論が導かれる。

この特性を利用してInGaAs量子点の形成臨界In組成及び臨界膜厚測定を行った。図2にIn原料ガス供給量を変化させた場合のInGaAs成長中のエリプソメトリ振動

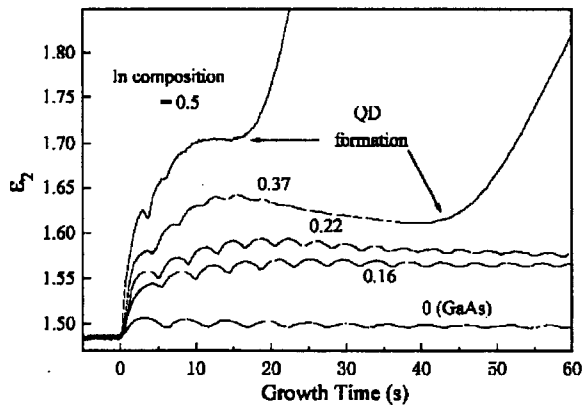


図2 InGaAs成長中のエリプソメトリ信号軌跡

を示す。図に見られるようにIn原料ガス供給量の増加とともに振動周期は減少する。この減少量からInGaAs中のIn組成が直接求められる(図中の数値は各振動周期より求めたIn組成を表す)。また、In組成が低い場合には量子点形成は起きず信号軌跡は螺旋軌道を描くが、あるIn供給量(図中In組成0.37)を境に信号軌跡には折れ曲がりが生じる。

この屈曲は量子点形成による表面モフォロジーの2次元から3次元への変化により引き起こされたものである<sup>3)</sup>。したがって、成長開始から屈曲点までの時間と振動周期の商から量子点形成臨界膜厚が分子層オーダーで算出される。このようにエリプソメトリ観察によってInGaAs成長における量子点形成の臨界組成及び

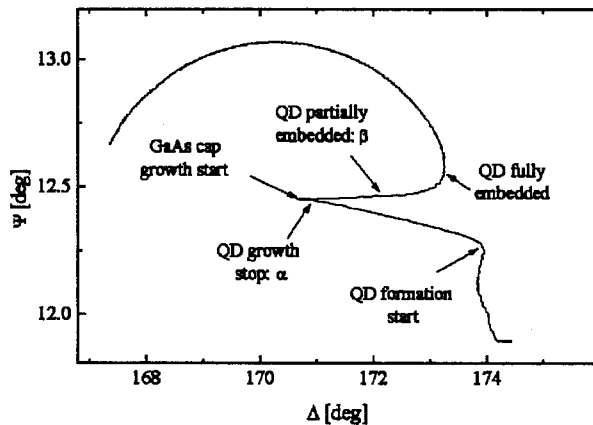


図3 QD成長/埋め込み中のエリプソメトリ信号軌跡

量子点形成時の臨界膜厚についても直接求めることが可能となった。

量子点の埋め込み過程においてもエリプソメトリはその威力を発揮する。図3に量子点形成及び埋め込み過程のエリプソメトリ信号軌跡を示す。信号軌跡は埋め込み開始と同時に屈曲後の軌跡を逆に辿るような形で変化し、埋め込みが完了した時点で2次元成長への移行を示す螺旋軌

道を描く。したがって、エリプソメトリ信号軌跡の観察により量子点埋め込みの完了の確認、成長時間から求めた膜厚により実効的な量子点の高さが逆算可能である。また、量子点/埋め込み層界面での相互拡散による量子点の“溶け出し”が起きた場合、エリプソメトリ信号は異なった軌跡を描く（表面荒れを反映した $\Delta$ が減少する方向への移動、成長停止時にも見られる信号の継続的な変化等）。このような差異を観察評価することで量子点形成及び埋め込み条件の最適化へのフィードバック制御がエリプソメトリ観察により可能となる。

以上述べたようにMOVPE成長での量子点形成及び分子層オーダーでの成長速度のその場観察手法が確立したことによって半経験的な手法に依存していたドット形成臨界点の同定、成長速度及び混晶組成比制御が“その場”で詳細に設定することが可能になった。本手法は量子点形成機構の解明やサイズ制御に必要な情報が得られる点で多くの効果が期待される。

## 2-2. 量子点の配列及び形状制御

S-Kモード成長量子点作製ではサイズ揺らぎ及び分布のばらつきを如何に抑制するかが課題となっている。量子点自体の形成機構は先にも述べたように制御しきれない偶発的要素を含むため、下地層変調による量子点形成起点、形成領域の制御がより効果的である。本研究では、シングルステップの結晶成長による量子点配列、形状及びサイズ制御を念頭に高指数面方位基板上での量子点形成を試みた。

量子点の配列を自己組織的に制御する試みはリソグラフィー法による直接描画に比べ高い分解能を実現し、キャリアカップリング等の量子点間相互作用の観察が可能な構造を実現する手法として期待されている。量子点の自然配列には基板表面への周期的なポテンシャル導入が必要で、現在までにステップ端での選択成長<sup>4)</sup>や(311)B面基板上成長<sup>5)</sup>等が報告されている。しかし、前者の場合には密度増加に伴う量子点同士の結合による構造の崩れが認められ、相互作用を及ぼすほどの近接量子点列の形成が困難である。また、後者での自然配列は量子点の最密充填時に於けるもので配列に明確な指向性は認められない。

本研究ではより強い指向性を有する量子点の自然配列を目的にした歪み場の面内制御を試みた。具体的には量子点のマルチスタッキング及び高指数面に於ける結晶構造の非対称性の応用に関する検討を行った<sup>6)</sup>。一般に、S-Kモード成長による量子点形成には内在歪みの効果が強く反映される。図4に示すような量子点多層構造を成長した場合、量子点は下地層に形成された量子点の誘起する歪み場に沿って縦方向に配列することが確認されている（量子点のマルチスタッキング）。同様な構造を(n11)B面上に成長した場合には、結晶構造の異方性は歪み場の分布

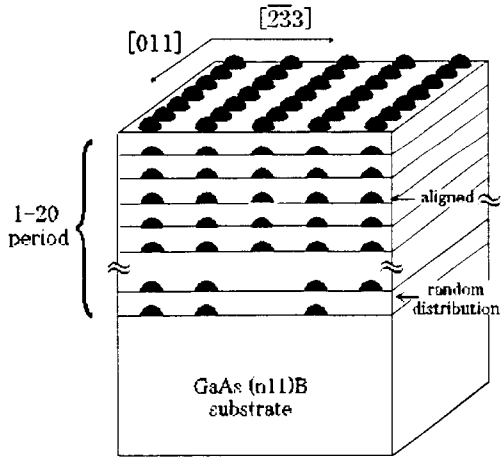


図4 (n11)基板上成長多層周期量子点列

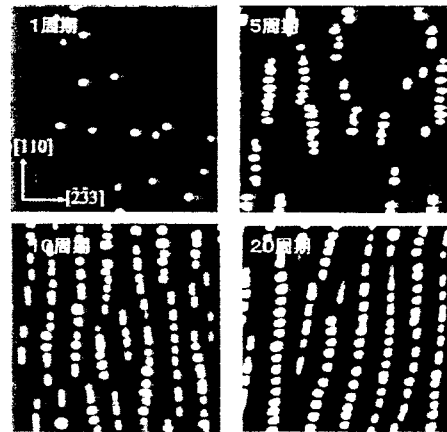


図5 (311)B基板上成長量子点列の積層数依存性

を[011]方向に伸長させることが予想される。以上の予測の下、(n11)B(n=2-7)基板上にInGaAs量子点/GaAs障壁層の多重周期構造を作製した結果、量子点の自己組織的な1次元配列現象を確認した。図5に(311)B基板上成長における量子点の積層周期数依存性を示す。図に見られるように単層でランダムな配置を示していた量子点は積層周期数の増加に伴い[011]方向へ自発的に配列して行く。このような自然配列は(n11)B基板上での量子点の多層化によってのみ見られる現象であり、

前述した結晶構造の非対称性が下地層からの蓄積歪みに異方性を与えることが量子点の自然配列の契機になっていると考えられる。他の面方位基板上成長に於いてもこの傾向は同様で(図6)、(411)B、(211)B基板上試料の量子点列は、直線性等の比較から(311)B基板上成長試料のものよりも良好なものが形成されていると

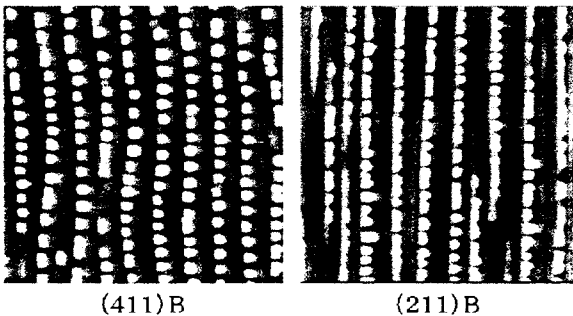


図6 20周期量子点多層構造の表面AFM像

結論付けられる。これは基板上に現れるステップの効果を反映したもので歪み場の異方性に加えてステップ端に於ける選択的な量子点形成が直線性やサイズの均一性向上に寄与しているものと考えられる。同一列上の量子点間距離は150Åと小さく、PLピークには量子点間のキャリアカップリングを示唆する強い偏光特性が認められた(図7)<sup>6)</sup>。

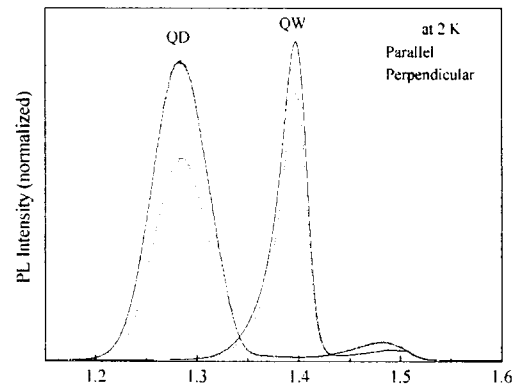


図7 1次元配列量子点列の偏光PL測定結果

以上述べたように量子点形成に於ける高指数面方位の利用はサイズ、密度、位置制御への応用に多くの利点を有しており、本手法を用いて量子点配列や形状制御

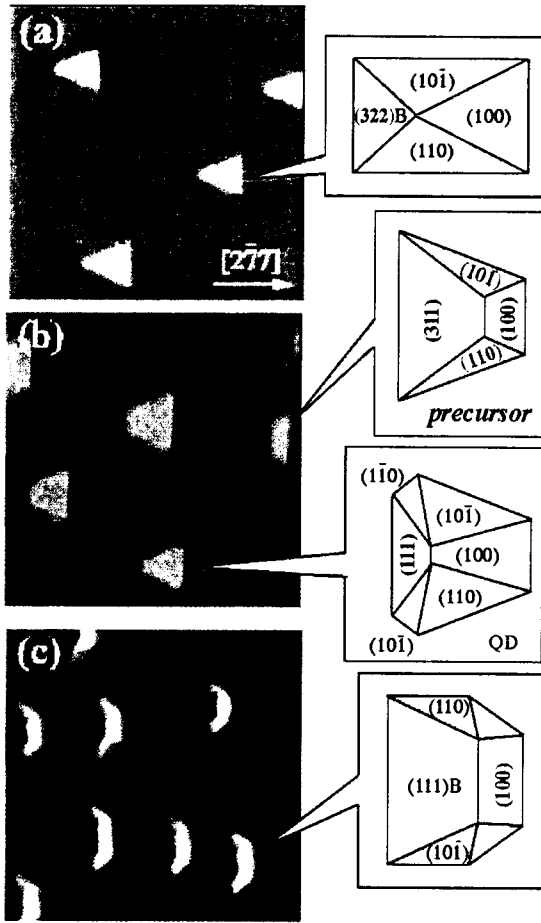


図8 (a) (711), (b) (511), (c) (211)基板上成長低指数ファセット終端量子点

が自己組織的に、且つ高分解能で実現したことによって量子点間相互作用等の諸物性に関するより深い理解が可能になるものと期待される。

量子点サイズ不均一、ランダムな分布の他にも形状の曖昧さが理論解析との比較、デバイス設計を困難にするといった点で量子点形成において解決すべき課題として挙げられる。形成される量子点が種々の形状を有することはサイズ揺らぎに直接つながることからも克服課題としての優先度は高い。量子点の形状制御にも高指数面方位の利用は有効で、図8に見られるように (n11)B面上には (110)及び(111)面等の低指数面方位からなるファセットで終端された量子点が形成される。これらの低指数面はボンド密度が低いことから表面に現れやすく、低指数面と(n11)面の表面エネルギーの差が大きいことから量子点サイズが変化した場合にも（歪み量の差異に関係無く）明瞭な低指数ファセット終端量子

点形成が認められる（図9）”。 (100)面上成長量子点にもRHEED観察などからファセットの存在は確認されているが、表面に現れるファセットは量子点サイズによってまちまちで、特に高さ10nm程度の巨大量子点はその殆どがレンズ型の曖昧な形状を有する。ファセットで終端された量子点はその形状や歪みの分布が非

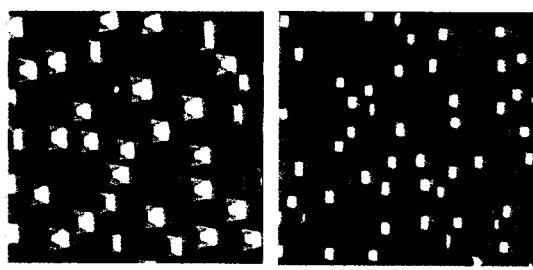


図9 (511)基板上成長量子点形状のサイズ依存性

対称であることを反映して光学特性にも特異な現象が認められる。一例として(711)基板上成長試料の偏光PL測定結果を示す（図10）。比較のため量子井戸及びレンズ型量子点からのPL発光の偏光強度依存性についても示した。図に見られるように量子井戸及びレンズ型量子点からのPL発光には偏光依存性が認められず、等方的な

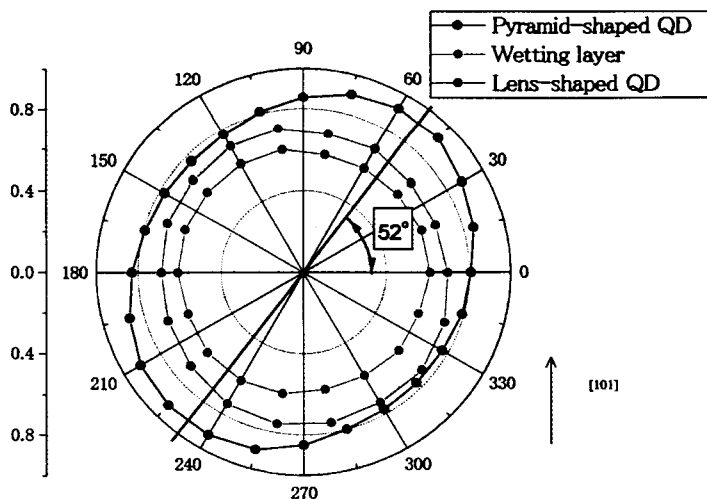


図10 (711)基板上成長ファセット終端量子点の偏光PL強度依存性

の非対称性の影響が複合しているものと考えられる。また、PL励起強度、励起波長依存性にもレンズ型量子点とは異なる特性が観察されており、本構造は物性的にも興味深い。

形状の一意的な決定は先にも述べたようにサイズ均一化にも応用可能である。例えば、(211)B基板上での高均一マルチステップ形成による量子点形成域の制御

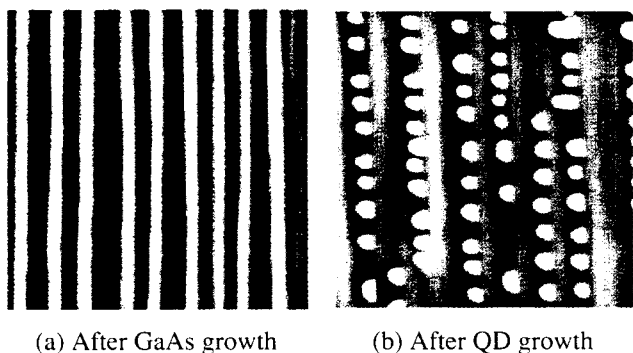


図11 (211)基板上成長GaAs多段ステップ及び量子点

により底面積を任意に決定して量子点のサイズ均一化を図ることも可能である。<sup>6)</sup> 図11(a)に示したように(211)B基板上には高温成長によって(311)B及び(322)B面で構成される巨大ステップが形成される。この巨大ステップ上に量子点を形成した場合、量子点は(311)B面上にのみ形成される。したがって、量子点の底面は(311)Bテラス幅に限定されることから均一なテラス幅によって量子点サイズの均一化が実現する (図11(b))。さらに、実験結果は直線性の優れたステップ上への選択的な量子点形成による配列制御の可能性をも示唆している。

### 3. まとめ

本稿ではS-Kモード成長量子点作製における制御性の向上、シングルステップの結晶成長による量子点の配列制御等を念頭にエリプソメトリ法を用いた成長のその場観察による成長のフィードバック制御、高指数面方位基板の利用について述べた。

MOVPE成長量子点の分子層オーダーでのその場観察が可能になったことで量子点

強度分布を示しているのに対してファセット終端量子点からの発光には明らかな偏光強度依存性が認められる。この原因としては前述したように量子点の形状の非対称性に起因した歪み場の分布、横方向閉じ込めの異方性に加えて高指数面方位基板を用いたことによる化合物半導体結晶配列

形成条件決定における信頼性が向上し、今後、データベースの蓄積により量子点サイズ、密度等の定量的な評価が可能になるものと期待される。

高指数面方位基板の利用に関しては、マトリクスが量子点に与える影響を有効利用することによりナノメータースケールの量子点配列制御を結晶成長のみで実現した。本手法とリソグラフィ等の基板加工技術の複合によってより高精度且つ自由度の高い構造設計が量子スケールで実現されるものと期待される。

#### 参考文献

- 1) J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson, and N. Norton, *Appl. Phys. A* 83 (1983) 1.
- 2) J.-S. Lee, S. Sugou, and Y. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* 38 (1999) L614. J.-S. Lee, S. Sugou, and Y. Masumoto, *J. Cryst. Growth* 209 (2000) 614. Jeong-Sik Lee and Yasuaki Masumoto, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 196.
- 3) J.-S. Lee, S. Sugou, H.-W. Ren, Y. Masumoto and K. Kurihara, *Appl. Surf. Sci.* 141 (1999) 114.  
J.-S. Lee, H.-W. Ren, S. Sugou, and Y. Masumoto, *J. Vac. Sci. Technol. B* 17 (1999) 1341.
- 4) M. Kitamura, M. Nishioka, J. Oshinowo, and Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 3663.
- 5) R. Nötzel, J. Temmyo, and T. Tamamura, *Jpn. J. Appl. Phys. 2, Lett.* 33 (1994) L275.
- 6) J.-S. Lee, M. Sugisaki, H.-W. Ren, S. Sugou, and Y. Masumoto, *J. Cryst. Growth* 200 (1999) 77.  
J.-S. Lee, M. Sugisaki, H.-W. Ren, S. Sugou, and Y. Masumoto, *Physica E*, 7 (2000) 303.
- 7) J.-S. Lee, S. Sugou, and Y. Masumoto, *J. Cryst. Growth* 205 (1999) 467.