ワイドギャップ半導体量子ドットの自己形成と フォトニック・ドットの選択成長 - 光・電子系の量子制御に向けて -

光材料研究分野末宗幾夫,上田章雄,俵 毅彦

電子場,光場ともに3次元的に量子閉じこめした状態を実現すれば,離散的な準位間の光・電子相 互作用をより純粋な形で観測できる可能性も広がり,自然放出レートの変調,コヒーレントな自然放 出光発生,ラビ分裂など,物質からの自然放出過程を大きく変化させ,物理の探究,将来への新たな 応用展開が可能となる.このような方向に向けて我々が取り組んでいる,電子場,光場それぞれの3 次元量子構造である量子ドット,フォトニック・ドットの研究について紹介する.

1 **はじめ**に

これまで物質からの発光過程を制御する試みは共 振器量子電気力学 (Cavity QED) 効果と呼ばれ, 活発に研究されてきている[1]. 通常,光場は連続 的なモード密度を持つが, 共振器構造によって光モ ードを離散化し,電子系の均一広がりより十分モー ド間隔を大きくすることによって,自然放出過程に おける遷移レートを増大することができる[2]. -方電子系も半導体量子ドットの形成により,少なく とも低温においては数 10 µ eV のような非常に小さ な均一広がり線幅が観測されるようになってきてい る.従って単振動子としての光・電子相互作用を直 接観測できる可能性も広がってきており,このよう な遷移レートの増大,また光・電子強結合系におけ るラビ分裂,多体効果などをより純粋な状態で観測 できると期待される、以下では、このような研究に おいてワイドギャップ半導体に期待される役割につ いて議論し,こうした「新しい展開」を目指して 我々のグループで進めている研究の現状について紹 介する.

2 微小光共振器の構成

これまで検討されてきた微小光共振器の例を図1 に示す.上下の分布反射ミラー(DBR)で構成された1次元微小光共振器(Microcavity)では励起子 ポラリトンの検討が進んでいるが,横方向のモード Microcavity Microparticle Microdisc Pillar Pyramid



図1 微小光共振器の構成例

分布は連続的なモード密度を持つため,自然放出レートの制御は理論的にも3倍程度と限定されたものになる[3].

微粒子 (Microparicle) やマイクロディスク (Microdisc) では内壁の全反射を繰り返す Whispering-Gallery (WG) モードにより,高いQ 値を持つ光共振モードが観測されている[1,4,5]. 一方でこの場合には全反射を用いるため,どのよう に光を外に取り出すかに工夫を要する.

柱状構造 (Pillar) は Microcavity 構造をドライエ ッチング等により細い Pillar 構造に加工したもので, 上下の DBR と横方向の空気との屈折率差によって 光場を3次元的に閉じこめている[6]. このような 構造で自然放出スペクトルの変調,遷移レートの増 大が観測されている[7,8].この構造は光場の3 次元量子化と光の取り出しをうまく整合させてい る.ただ横方向の量子化をするために Pillar のサイ ズを小さくしていくと,構造安定性,ドライエッチ ングによる非発光再結合の増加が懸念される.この ような表面損傷を押さえる観点からは,表面が結晶 面によって自然形成される半導体の選択成長技術が 有効と思われる.最近選択成長したピラミッド構造 において,光共振モードが観測されている[9,10]. このような Pillar やピラミッドでは光場が3次元的 に量子閉じこめされており,バルク半導体に対して 電子系の3次元量子閉じこめ系を量子ドットと呼ぶ ことと対応させれば,フォトニック・クリスタルに 対してこうした光場の3次元量子閉じこめ系をフォ トニック・ドットと呼ぶことができる.

3 ワイドギャップ半導体の果たす 役割と期待される新機能

図1の3次元微小光共振器のうち Microparticle は主にポリマーを中心として, また Microdisc, Pillar は GaAs, InP 系 III-V 族化合物半導体を中心 として研究が進んできている.よく知られているよ うに,励起子束縛エネルギーの大きい II-VI族,窒 化物などワイドギャップ半導体におけるより大きな 振動子強度を用いることができれば、電子系本来の 遷移レートが大きいため,光場の量子化による遷移 レートの増大と併せて,自然放出過程の高速化が期 待できる.従って,近い将来にこのような微小光共 振器,特にフォトニック・ドットが,電流注入可能 な半導体系で構成できれば,前述の物理現象の解明 だけでなく, コヒーレンスを持つ高速 LED (しきい 値のないレーザ)の実現が期待される.各種の光イ ンターコネクションに面発光源の集積が検討されて いるが,その集積度が増すにつれて特性をそろえる 観点からしきい値のあるレーザの集積は困難とな る、しきい値のないレーザができれば、こうした課 題解決へのシーズを提供することができる.また単 ーモードの LED が実現できれば,光子量子コンピ ューテイング[11]用のコヒーレント半導体光源を 提供することもできる.

また短波長光源は収束した光スポットサイズを小 さくできるだけでなく,Si,GaAsなどの吸収係数 の大きな領域で使うことができ,将来光検出器の微 細化,集積化にも寄与する可能性がある.例えば吸 収係数が10⁴cm⁻¹程度では光をほぼ100%吸収す るには数µmの厚さが必要であるが,短波長光源 を使って10⁵cm⁻¹程度に吸収係数を増大させれば数 100nmの厚さで済む.従って,短波長光源の波長 と検出器の組み合わせをパワー変換量子効率も考慮 して最適化することができる. 以下では我々の進めている II-VI 族化合物半導体 である ZnS 系を用いた選択成長によるピラミッド (フォトニック・ドット)の作製と,発光層として の ZnSe 量子ドットの研究を中心に述べる.

4 ピラミッド型フォトニック・ドット

4.1 選択成長による ZnS ピラミッドの作製

光波長程度の小さなフォトニック・ドットを作製 する方法として,我々は選択成長の研究を進めてい る[12].これは薄膜の成長を期待する部分を除い て表面をマスクで覆い,マスクのない部分のみに光 構造を作製する方法で、いったん半導体膜を作製し た後にエッチングして3次元構造を作り上げる通常 の方法に比べて,表面が結晶成長過程で自然に形成 されるために欠陥の生成が少ない特微がある.具体 的には(001)結晶表面を持つ GaAs 基板を用い, その表面に走査型電子顕微鏡 (SEM)の電子ビー ムを走査することによりマスクを形成する.通常 SEM の中は真空度~ 10 * Torr 位であり, 真空排気 用の油微粒子が若干残留している.GaAs 表面にこ れら微粒子が吸着しているときに電子ビームを照射 すると, 微粒子が分解され, カーボン系の薄膜が GaAs 表面に堆積することになる.このようなカー ボン系薄膜はわずか~ 2nm の厚さ形成するだけで, 選択成長のよいマスクになる。

図2 にこのようにして選択成長した ZnS ピラミッ ドを示す [13].0.8 µ mx0.8 µ m の正方形マスク 閉口を,その辺が<100>結晶軸方向に向くように 位置あわせすると,選択成長した ZnS の側面は, GaAs 基板の (001) 表面から 37 °の角度に向いた



図2 選択成長により作製した ZnS ピラミッドの一つの AFM 観察像.斜面は模式的に示したように {034} 面から なっている.

等価な4つの{034}結晶面からなる.これはエジ プトのピラミッドをマイクロメータサイズに小さく した形になっている.

4.2 ZnS ピラミッドの光学評価:フォトニック・ ドットとしての機能

顕微鏡を用いたマイクロフォトルミネッセンス測 **定系で**, まず GaAs 基板上に厚さ 0.45 µ m の ZnS 膜を形成した試料について,反射スペクトルを測定 した結果を図 3 に示す.図の反射率の変化は ZnS 膜中の多重反射によるものである.一方図2の試料 は1.8 µ m 間隔にピラミッドが作製されているが, ピラミッドに垂直に入射・反射する光に対してオリ フィスを挿入し,この表面でプローブする領域を直 径~2 µ m に絞って測定した光学反射特性を図4 に示す.この場合ほぼZnS ピラミッド1個の反射特 性を測定していることになる. 図で観測されるよう なシャープな構造は, GaAs 基板のみ, さらに~ 2nm 厚のカーボン膜だけでは観測されない.図の三 角印は,このようなピラミッド構造を等価な方形構 造で近似し,光の共鳴波長を計算したものである [9]. 近似計算ではあるが, 観測された反射率の低 下する波長位置をほぼ説明できることがわかる.図 の計算された共振モード番号と主な観測共振ピーク との関係から, ZnS から GaAs 界面により大きな入 射角度で入射する場合に相当するモードが顕著に観 測されていることがわかる.これはこのような入射 によって ZnS/GaAs 界面からの反射率が大きくな り, GaAs での吸収損失が減少するためと解釈でき



図3 GaAs 基板上に作製した厚さ 0.45 µ m の ZnS 膜につ いて測定した反射スペクトル.多重反射による緩やかなスペ クトル変化が観測される.

る.従って,これらのディップはZnS ピラミッドに 3次元的に閉じ込められたモードによる共鳴吸収と して理解できる.言い換えれば,作製したピラミッ ドが光を3次元的に閉じ込めるフォトニック・ドッ トとして機能していることを示している.



図4 一つの ZnS ピラミッドをプローブした場合の光反射スペクトル.それぞれのくぼみは,この構造について計算した 光共振波長によってほぼ説明でき,共鳴吸収によると考えられる.その共振Q値は165 - 330程度と見積もられる.

5 ZnSe **系量子ドット**

5.1 フォトニック・ドットにおける量子ドットの果 たす役割

前節で示したフォトニック・ドットはまだ完全な 単一モードにはなっていないが,発光スペクトル内 に光共振モードがただ一つ存在する状態が実現でき れば,擬似的には単一モードの光共振器と同じよう に働く.このような状態を実現するにはさらに小さ なピラミッドを作製する必要がある.このようなフ ォトニック・ドットの発光層として量子ドットを用 いた場合には,1節で述べたような(1)量子閉じ 込めによる電子・光子単一振動子間の相互作用の直 接観察,また相互作用による遷移レートの増大が期 待されるだけでなく,より現実的には,(2)量子ド ット不均一広がりを利用した光共振モードの分析, (3)キャリアの局在化による表面非発光再結合の抑 制なども期待できる.

5.2 ワイドギャップ II-VI 族半導体量子ドット研究 の現状

最近 In (Ga) As 系量子ドット, また CdSe 系量 子ドットなどにおいて量子ドットの量子準位からと 思われるシャープな発光ピークが観測されている [14]. しかし場合によってはその活性化エネルギー はわずか 4meV と見積もられるなど [15], その発 光源の同定は必ずしも単純ではない.また II-VI族 半導体量子ドットに限ると、研究初期から今に至る まで主に Cd 系量子ドットの研究が進められてきた が,特にCdSe系量子ドットでは室温において時間 とともに変化するライプニング現象が観測される [16]. これに対して我々は ZnSe 系量子ドットでは ライプニングの様な不安定性は生じないことを示し た[17]. ところがその後, この系でも MBE 成長 した場合を中心に,成長表面の Se の酸化により島 形成が起こりライプニングが起こることが示され [18,19],現在まで議論が続いている.そこでここ では,我々の扱うZnSe量子ドットの構造とその発 光に関する量子効果の確認を主に議論する「201.

5.3 ZnSe **量子ドットの作製**

ZnSe ドットは, MOVPE 成長法により(001) GaAs 基板上に成長した ZnS 表面に自己組織的に形 成した.ZnSe/ZnSは4.8%の格子ひずみを持ち, ひずみによるドット形成が期待できる.今回はドッ トの形状分布と発光エネルギーとの関係を明確にす る目的で, ZnSe ドット形成後のキャップ層は形成 していない.図5の白丸は350 において5分子層 (ML)相当のZnSeをZnS表面に形成した場合に, AFM で測定したドットの直径と高さをプロットし たものである.その分布をフィットした破線は~ 11nm の直径に交差する.これは AFM 測定に用い るカンチレバーチップ先端の大きさを反映したもの であり,この破線を原点を通るように平行移動すれ ば,カンチレバーの影響を除いてドットサイズを校 正することができる . 上にも述べたように AFM に よるサイズ測定だけではドットの起源を特定するこ とができないので, TEM による断面観察を行い, ドットが閃亜鉛鉱構造 ZnSe であることを確認した [20]. また TEM 観察によって得られたドットサイ ズは,校正した AFM 測定のサイズとよく一致する. こうして得られる ZnSe ドットサイズは,下地の



図 5 AFM 測定による ZnSe ドットの直径と高さの分布 . AFM カンチレバーのサイズ効果を校正した黒丸は , TEM 観察したドットサイズ (黒四角)と一致する .

ZnS 表面の揺らぎによっても大きな影響を受けるこ とがわかった.ドットサイズとその分布を小さくす るには表面揺らぎを小さくすることが重要である. また,ZnSe ドットの成長温度とサイズ分布の測定 結果からは,成長温度を下げることがドットのサイ ズを小さく,密度を大きくするのに有効であること がわかる.この傾向はIn (Ga)As 系ドットの場合 と同じ傾向であるが,350 におけるZnSe ドット の平均高さ,平均径はそれぞれ2.0nm,11nmと小 さくなっており,密度は1 × 10¹⁰ cm⁻²と比較的高 い密度が得られている.

5.4 ZnSe 量子ドットの光学評価

このようにして作製した ZnSe ドットの光学評価 を行った.通常発光効率を高めるためキャップ層を ドットの表面に形成するが,こうするとドットサイ ズとの対応が不明確になるため,今の場合はキャッ プ層無しのドットについて検討した.350 におけ る ZnSe 等価成長膜厚を変えると,表面に形成され たドッドサイズもそれに応じて変化した.またドッ トサイズの減少に対応して PL ピークはブルーシフ トを示し,AFM 観察から求まるドットサイズから 量子サイズ効果を考慮して計算したピーク位置と合 理的な対応を示した.

しかし得られた PL スペクトルは比較的ブロード になっている.そこで,図5のAFM 測定で求まっ たドットのサイズ分布によって,このスペクトル広 がりが説明できるか検討してみた.AFM によるド ットサイズの測定から求まるドットそれぞれの発光



図6 350 において等価膜厚 5ML の ZnSe を (001) ZnS 表面に成長したドットについて,14K で測定した発光スペク トル.図の実線,破線のヒストグラムは,図5の各ドットサ イズに対して計算される光学遷移エネルギー位置に,そのサ イズを持つドット数を示したもの.それぞれに不均一広がり を考慮すると2.9eV 以上のスペクトル広がりは合理的に説明 される.より低エネルギー側の大きなドットは,欠陥生成の ために発光効率が低いと思われる.

ピーク位置(ドットサイズから量子化エネルギーを 考慮して計算)におけるドット数のヒストグラムを 図6のように作り,これにAFM測定した1µm領 域とPL測定した90µm領域の違いを考慮した集 合平均によるガウス形不均一広がりを考慮した.そ の結果,温度を変えて成長したドットの測定から明 らかになっている,大きなドットで発光強度が下が る点を考慮すれば,観測したスペクトル広がりが合 理的に説明できた[20].従って,この系について 今後単ードットの測定を進めていけば,ドットの量 子準位に基づくシャープな発光が観測できると思わ れる.

ZnS フォトニック・ドットへの 発光層導入の検討

図2に示したフォトニック・ドットには発光層が 挿入されていない.今後内部に量子ドット発光層を 導入し,自然放出光の制御,発光遷移確率の増大 を実現できるよう研究を進める.その第一歩として 三層の~5ML 量子井戸層相当のZnSe 層をZnSド ットに挿入した.ピラミッドから測定した発光スペ クトルには,通常の薄膜からでは観測されないサブ ピークが複数観測された.またそのサブピーク位置 は,反射スペクトルに見える共鳴吸収によるディッ プと良い対応を示した[21].



図7 25K で測定した ZnS/ZnS ピラミッドからの発光スペク トルと反射スペクトルの比較.底辺 350nm,高さ 130nmの ピラミッドを重クロム酸系エッチング液で40 秒エッチング した後で測定.ZnSe 層はピラミッド底面から~55nmの高 さにあると見積もられる.このエッチングでピラミッド底辺 の寸法は 8nm減少したが,高さも 19nm減少してしまい, ピラミッド表面の ZnSe を十分に除去できていないが,両者 のサブピークの対応はより明瞭に観測される.

しかし発光スペクトルに見える変調自体はまだそ れほど大きくない.その理由として,ピラミッドの 斜面にも発光層であるZnSeが成長し,微小共振器 モードに結合しない発光成分があるためと考えてい る.そこで選択成長したZnSe/ZnSピラミッドをエ ッチングし,ピラミッド表面のZnSe層を減少させ る試みを行った.ピラミッドを20秒エッチングし た後で測定したピラミッドからの発光・反射スペク トルを図7に示す.PLスペクトルのサブピークは より明瞭になり,また反射スペクトルの光共鳴吸収 ピークとも良い一致を示している.なおすべてのサ ブピークが対応しないのは,励起場所により,電子 系と結合しない光共振モードが存在するためと考え られる.

7 終わりに

今回サブミクロンサイズの ZnS ピラミッドを作製 し,光共振モードを確認するとともに,共振 Q 値と しても最大で 300 程度の比較的大きな値も観測され た.一方その活性層としての ZnSe 量子ドットの作 製についても検討し,作製したドットが ZnSe から なることを TEM 観察から確認した.また TEM か ら確認したドットサイズは,AFM カンチレバーの 校正により AFM 観察結果ともよく一致した.こう して見積もったドットサイズと発光ピークエネルギ ーの関係を検討し,両者が量子サイズ効果によって よく対応することを示した.さらにこのようにして 作製した ZnSe 量子ドットと同じ成長条件で,ZnS フォトニック・ドットに ZnSe 発光層を挿入し,発 光スペクトルに共振モードによる変調が生じている ことを観測した.現時点ではまだ発光スペクトルの 変調は小さいが,これはZnS ビラミッドの斜面に ZnSe 発光層が成長してしまい,共振モードに結合 することなく発光する成分があるためであり,今後 この点を改良すれば,さらに自然放出光の制御が可 能になると思われる.このようなフォトニック・ド ットと量子ドットを結合させ、1節で述べたような 基礎物性,応用への研究を進めて行く予定である. またここではII-VI族半導体に関する結果を中心に 述べたが,窒化物系でも量子ドットの研究が進めら れており[22,23],窒化物系でフォトニック・ド ットを作製できれば,材料の違いを越えた研究の広 がりが期待される.

本研究の共同研究者である北海道大学,田中 悟 助教授,植杉克弘助手,熊野英和助手,大学院生 各位に感謝します.

[参考文献]

- [1] 例えば R. K. Chang and A. J. Campillo, *Optical Processes in Microcavities* (World Scientific Publishing Co. Ltd, Singapore, 1996).
- [2] H. Yokoyama and S. D. Brorson, J. Appl. Phys. 66, 4801 (1989).
- [3] G. Bjork, IEEE J. Quantum Electron. 30, 2314 (1994).
- [4] M. Kuwata-Gonokami, K. Takeda, H. Yasuda, and K. Ema, Jpn. J. Appl. Phys. 31, L99 (1992).
- [5] S. L. McCall, A. F. J. Levi, R. E. Slusher, S. J. Pearton, and R. A. Logan, *Appl. Phys. Lett.* 60, 289 (1992).
- [6] J. M. Gerard, D. Barrier, J. Y. Marzin, R. Kuszelewicz, L. Manin, E. Costard, V. Thierry-Mieg, and T. Rivera, *Appl. Phys. Lett.* 69, 449 (1996).
- [7] B. Ohnesorge, M. Bayer, A. Forchel, and J. P. Reithmaier, *Phys. Rev.* B56, 4367 (1997).
- [8] J. M. Gerard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, and V. Thierry-Mieg, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1110 (1998).
- [9] I. Suemune, A. Ueta, A. Avramescu, S. Tanaka, H. Kumano, and K. Uesugi, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1963 (1999),末宗幾夫,上田章雄, A.アブラメスク, 電子科学研究6,57 (1998).
- [10]H. X. Jiang, J. Y. Lin, K. C. Zeng, and W. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 75, 763 (1999).
- [11]竹内繁樹,井須俊郎,応用物理68,1038(1999).
- [12]A. Ueta, A. Avramescu, K. Uesugi, I. Suemune, H. Machida, and N. Shimoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, L272 (1998).
- [13]A. Ueta, A. Avramescu, I. Suemune, H. Machida, and N. Shimoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, L710 (1999).

- [14] For example, M. Grundmann, J. Christen, N. N. Ledentsov, J. Bohrer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gosele, J. Heydenreich, V. M. Ustinov, A. Y. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, and Z. I. Alferov, *Phys. Rev. Lett.* 74, 4043 (1995).
- [15]J. C. Kim, H. Rho, L. M. Smith, H. E. Jackson, S. Lee, M. Dobrowolska, and J. K. Furdyna, *Appl. Phys. Lett.* 75, 214 (1999).
- [16]S. H. Xin, P. D. Wang, Aie Yin, C. Kim, M. Dobrowolska, J. L. Merz and J. K. Furdyna, *Appl. Phys. Lett.* 69, 3884 (1996).
- [17] I. Suemune, A. Ueta, A. Avramescu, S. Tanaka, H. Kumano, and K. Uesugi, *Appl. Phys. Lett.* 73, 2974 (1998).
- [18]J. B. Smathers, E. Kneedler, B. R. Bennett, and B. T. Jonker, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1238.
- [19]X. B. Zhang and S. K. Hark, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 3857.
- [20] T. Tawara, S. Tanaka, H. Kumano, and I. Suemune, *Appl. Phys. Lett.* 75, 235 (1999).
- [21]A. Ueta, A. Avramescu, I. Suemune, H. Machida, and N. Shimoyama, J. Cryst. Growth (to be published).
- [22]S. Tanaka, S. Iwai, and Y. Aoyagi, "GaN quantum dots on AlGaN surfaces using a surfactant", *Appl. Phys. Lett.* 69, 496 (1996).
- [23]H. Hirayama, S. Tanaka, P. Ramvall, and Y. Aoyagi, "Intense photoluminescence from self-assembling InGaN quantum dots artificially fabricated on AlGaN surfaces", *Appl. Phys. Lett.* 72, 1736 (1998).