DA
2882
2001
(HG)

高指数面上における InGaAs 量子ドットの自己組織化機構およびその物性に関する研究

工学研究科

筑波大学

2002 年 3 月

赤羽 浩一

寄贈
赤羽浩一氏

02066875

目　次

論文要旨 3
第 1 章　序論 6
参考文献 10
第 2 章　研究の背景と目的 11
2-1　概論 12
2-2　超格子の種類とパラメータ 13
2-3　半導体低次元構造 15
2-4　低次元構造の状態密度 17
2-5　励起子 20
参考文献 22
第 3 章　実験装置と評価法 23
3-1　概論 24
3-2　分子線エピタキシー法(MBE) 26
3-3　反射高速電子線回折(RHEED) 33
3-4　原子間力顕微鏡(AFM) 45
3-5　フォトルミネッセンス(PL) 49
3-6　X 線回折(XRD) 51
参考文献 55
第 4 章　GaAs(311)B 基板上への自己組織化 InGaAs 量子ドット形成 56
4-1　概論 57
4-2　量子ドット作製条件 59
4-3　基板温度による量子ドットの形状制御 65
4-4　まとめ 68
参考文献 69
第 5 章　GaAs(311)B 基板上における量子ドットの形成メカニズム 70
5-1　概論 71
5-2　RHEED による量子ドット形成時の表面格子定数変化の測定 72
5-3　オージェスペクトル測定による量子ドットの組成分析 74

5-4　相分離とドット形成のメカニズム 75
5-5　X 線回折逆格子空間マッピングによる歪場の同定 79
5-6　まとめ 85
参考文献 86
第 6 章　AlGaAs(311)B 表面への自己組織化量子ドット形成 87
6-1　概論 88
6-2　AlGaAs(311)B 面上 InGaAs 量子ドット形成に対する Al 組成依存性 89
6-3　GaAs 中間層の導入と中間層膜厚依存性 92
6-4　AlGaAs 埋め込み量子ドットの発光特性 95
6-5　まとめ 97
参考文献 98
第 7 章　InP(311)B 基板上への自己組織化量子ドット形成 99
7-1　概論 100
7-2　InP(311)B 基板上への InAs 量子ドットの形成 102
7-3　歪補償中間層の導入と、積層構造による量子ドットの超高密度化 105
7-4　InP(311)B 基板上における InAs 量子ドットの 1.55μm発光 114
7-5　まとめ 115
参考文献 116
第 8 章　量子ドットの光学物性評価 117
8-1　概論 118
8-2　高密度量子ドットにおける特殊な PL 特性 119
8-3　磁場中における PL 測定 121
8-4　まとめ 129
参考文献 130
第 9 章　結論 131
公表論文リスト・抄録 134
謝辞 145

論文要旨

本研究では、原子状水素援用分子線エピタキシー法を用い、高指数基板上における InGaAs 材料系の自己組織化量子ドットの形成法の確立、形成メカニズムの解明、応用への検討、および物性の解明に関する研究を行った。

GaAs(311)B 基板上における自己組織化 InGaAs 量子ドットは、配列構造を有しその成長過程は GaAs(001)基板上の自己組織化量子ドットと異なる点が多く、量子ドットの形成メカニズムは不明な点が多く残されていた。また、この構造は当初 MOVPE による成長において高温でのアニールが必要であったために、MBE による成長は難しいものと考えられていた。これに対し本研究では、成長条件の最適化と成長中に原子状水素の照射を行うことにより、GaAs(311)B 基板上において配列構造を有する均一な量子ドットの作製を可能にした。また、量子ドットのサイズコントロールとしてドット形成中の基板温度の変化を用いることにより広範囲に量子ドットのサイズの制御を可能にした。この中でも特に低温成長の試料においては、量子ドットの表面被服率が 100%となる高密度量子ドット形成を実現した。

GaAs(311)B 基板上の高密度量子ドットについてはドットの合体による大きなアイランドが観測されず、量子ドットの合体が抑制される何らかのメカニズムが存在するものと考えられる。本研究では、この点を明らかにするため、量子ドット成長中の格子定数変化を RHEED パターンの解析により、また成長後のドット表面の組成をオージェスペクトル測定により評価した。その結果、量子ドット内でドットの表面が In-rich となる層分離が起きていることを明らかにした。この層分離を含めた系全体の安定性より、InGaAs 量子ドットではドットの合体が抑制されているものと考えられる。

GaAs(311)B 基板上の InGaAs 量子ドットの大きな特徴である配列構造形成の原因を調べる研究においては、X 線逆格子空間マッピングにより、歪層の(311)面内における歪場の大きさおよび方向を測定した。この結果、GaAs(001)基板上においては歪場がほぼ等方的に形成されるのに対して、GaAs(311)B 基板上では、歪場が大きな異方性を示すことが明らかになった。面内の各方向におけるヤング率の計算結果より、この歪場の異方性はヤング率の異方性と一致することが明らかになり、このような歪場の異方性が量子ドットの配列構造形成の大きな要因であると考えられる。

応用への検討としては AlGaAs(311)B 面上における InGaAs 量子ドットの作製を行った。

AlGaAs の導入は、キャリアおよび光の強い閉じ込めを得るため、Al 組成は大きいほうが望ましいが、Al 組成の増加に伴い量子ドットの配列構造は失われ、ドットのサイズ揺らぎが大きくなるという問題が生じた。これに対して AlGaAs 上に GaAs スペーサ層を導入することにより、GaAs 直上に量子ドットを形成した際と同程度のサイズ均一性を示す量子ドットの作製に成功した。これにより量子ドットへのキャリアの収集効率が向上し、単層の量子ドットにおいても室温における PL 発光が確認された。さらに、中間層の膜厚依存性より、(311)B 基板上における量子ドット形成では、下地の層の影響が GaAs(001)基板の場合よりも大きいことを明らかにした。

もう一つの応用への検討として、InP(311)B 基板上における InAs 量子ドットの作製とその多重積層化、および作製した試料での 1.55 μm 帯発光に関する研究を行った。InP 基板は GaAs と InAs の中間の格子定数を持つため、InGaAlAs 系材料は、その組成をコントロールすることにより基板よりも大きな格子定数の物質も小さな格子定数の物質も形成することが可能である。これを用い、InP(311)B 基板上における InAs 量子ドット積層構造の作製の際に量子ドットで発生した引っ張り歪を中間層で緩和するように試料構造をデザインし、積層構造の多重化を試みた。これにより、GaAs 基板上の InGaAs 量子ドットのような積層数の増加に伴うドットのサイズ変化は抑制され、均一な量子ドットの積層化に成功した。また、中間層の Al 組成が高い試料で均一な量子ドットが形成されることを見出し、中間層においては Al が In の偏析を抑え、均一な混晶を成長するのに重要な役割を果たすことを明らかにした。これにより量子ドットの密度は $10^{12}/cm^2$ 以上となり、量子ドットの超高密度化が達成された。また、この材料系では、InAs/GaAs 系よりも量子ドットに加わる圧縮歪が小さくなるため、ドットの発光波長の長波長化が期待されるが、本研究により作製した InP(311)B 基板上の多重積層 InAs 量子ドットでは光ファイバ通信において重要とされる 1.55 μm 帯での発光を実現した。

配列構造を有し高密度な量子ドットが形成されている構造では、量子ドットの横方向結合状態の形成、ドットによるミニバンドの形成など新たな物性の発現が期待される。本研究で形成が可能となった GaAs(311)B 基板上の高密度 InGaAs 量子ドット試料では、サイズの小さいドットが形成された試料において、サイズの大きなドットの形成された試料よりも PL の発光位置が低エネルギー側に現れるという異常な振る舞いを示した。この点から、量子ドットの横方向の結合状態の有無を明らかにするために磁場中における PL 測定を行った。これにより、高密度で配列構造を示す試料においては PL ピークの反磁性シフトが大きな値を示し、これらの試料ではドットに横方向の結合状態が形成されていることが明らかになった。

このように高指数面上における自己組織化量子ドットはその構造、物性において魅力的な性質を有しており、高指数面上における自己組織化量子ドットの形成法の確立、形成メカニズムの解明、物性の評価を行った結果は、将来のエレクトロニクスへの応用に非常に大きな可能性を示している。

第 1 章

序 論

第1章 序論

1948 年に J. Bardeen, W. H. Brattain, W. Shockley により点接触トランジスタが発明されてから、現在の LSI、ULSI の開発に至るまで半導体素子は飛躍的な進歩を遂げてきた。技術・工業の分野に限れば、20 世紀最大の発見・発明はこのトランジスタの発明であるといっても過言ではない。エレクトロニクス時代の幕を開いた最初の半導体はゲルマニウムであった。シリコンのゲルマニウムに対する優越性は広く理解されていたが、トランジスタの発明以降、1950 年初頭までは、もっぱらゲルマニウムが半導体デバイスの基盤材料として使われていた。現在では、ゲルマニウムにかわりシリコンが半導体材料の中心として広く各方面に使われている。その様子を考古学の三期区分法になぞらえて「硅石器時代」と呼ぶ人もいる。(西村吉雄『硅石器時代の技術と文明』日本経済新聞社、1985 年)

地球上にある物質のうち酸素に次いで豊富であるとされるシリコンの優位は揺るぎ無いものではあるが、シリコンにもオプトエレクトロニクスという不得意な分野がある。半導体は大きく分けて直接遷移型の半導体と間接遷移型の半導体に分けられるが、シリコンはこのうち間接遷移型半導体に分類される。間接遷移型半導体は電子-正孔再結合によるエネルギー緩和の際、運動量の緩和も必要とするため非発光型の再結合過程が支配的になる。最近ではシリコンの微結晶を発光させるという試みも研究されているが [1)]、その発光効率は非常に低い。従って光デバイスの分野において、シリコンは後続の GaAs を中心とした化合物半導体にその主役の座を譲ることになった。現在ではシリコンと化合物半導体がそれぞれの長所を生かし、また欠点を補いつつ共存して現代のエレクトロニクス分野、産業を支えている。

開発当初のトランジスタは、1 センチ四方のゲルマニウムを用いて1つのトランジスタを作っていた。それ以来、企業、公的機関を問わず、研究者、技術者はトランジスタを始めとした各素子の小型化、集積化に努めてきた。現在では1×2センチの面積に1億個以上の素子の入った超 LSI が量産されている。トランジスタにおいては今まで人類の作り上げたもののうち単価の最も下がった製品であるといえよう。この集積化の結果、ハンダづけが不要なことによる高信頼性、大量生産による低価格化、小型化による高性能化が達成された。集積化が進むにつれ、様々な問題が現われたが、それぞれの時代において新しい技術が開発され、メモリ分野を例にとると、これまで3年に4倍(またはそれ以上)の早さで集積化が進められてきた。

現在の LSI の各素子はおよそ数千から数百万個の電子が出入りすることにより動作している。

これを電子 1 個が出入りすることにより動作するようなさらに小型で、低消費電力の素子を作ろうとする試みがある。電子1個で動くようなトランジスタ(single electron transistor : SET)作製のためには、ナノメートルスケールの超微細な加工技術が必要である。今までのような大きい素子では通常の環境下では、電子1個の出し入れでは動作できないどころか、電子1個を正確に操作することさえ困難である。

さらに、微細化による構造の低次元化にともない、その物性が大きく変化する。低次元化の極限である量子ドットを用いた量子ドットレーザでは、量子ドットの状態密度がデルタ関数となることにより、そのしきい値電流密度が温度に依存しなくなる [2)]という特異な性質を示すようになる。また、極微細ナノ構造において、電子は波動性を示す。この波動の重ねあわせを利用した量子コンピューターなどでは、その計算速度の飛躍的な向上が期待されている。

このような構造の微細化に向けた実際の手法としては、マスクを用いるもの、V 溝など加工基板を用いるもの、単原子層ステップ端に成長するもの、超格子のへき開面上に成長するもの、選択成長によるピラミッド構造を利用するもの、あるいは従来型の光、電子、イオンビームによるエネルギー付加型の加工等がある [3-7)]。これらの手法の発展にはめざましいものがあるが、量子ドットの高密度化という点では、十分な密度を形成できる技術は確立されていない。これに対して、格子歪系において成長モードが二次元から三次元に移行する Stranski-Krastanov (S-K)モードを利用した自己組織化による量子ドットの作製 [8,9)]では、高密度化が実現されている。自己組織化による量子ドットの作製は、真空一貫プロセスで行なうことができ、in situ で数十 nm の構造を簡単に作製可能であることから、ナノ構造作製方法として有望視されている。この手法の難点として量子ドットの形成位置の制御が挙げられるが、巨大ステップを用いた量子ドットの位置制御 [10)]など、新しい技術の導入により位置制御への試みが進みつつある。

本研究では前述のような高性能微細素子、光学素子実現への1つの段階であるナノ構造の作製法の確立、ということに注目し、 高指数面を有する基板上における自己組織化 InGaAs 量子ドットの作製制御と自己組織化に対するメカニズムの解明を試みた。また、その物性評価として、特に光学特性に注目し、PL による評価を行った。本論文の構成としては、第 2、3 章において、半導体低次元構造、分子線エピタキシー、測定、そして評価装置について述べ、第 4 章において GaAs(311)B 基板上への量子ドット作製における、サイズ、密度のコントロールについて述べる。また、第 5 章では量子ドットの形成メカニズムに対する実験、議論を行い、第 6 章でレーザなどへの応用の際、キャリアおよび光の閉じ込めに必要となる AlGaAs 層を用いた量子ドット

の発光効率の改善に関する実験を示す。さらに第 7 章では InP(311)B 基板上の歪コントロール積層型量子ドットの作製についてと、将来の光ネットワーク構築に必要とされている光ファイバ用 1.55μm帯レーザに向けた試みを示し、第 8 章で作製した試料についての光学特性評価を扱う。最後に第 9 章において本研究で得られた結果をまとめ結論とした。

参考文献

1) 金光 義彦 応用物理、**65** (1996) 1061

2) H. Sakaki, Jpn. J. Appl. Phys. **19**, (1980) L735

3) A. Okamoto and K. Ohta, Appl. Phys. Lett. **51**, (1987) 512

4) E. Kapon, S. Simhony, R. Bhat and D. M. Hwang, Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 2715

5) P. M. Petroff, A. C. Gossard and W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett. **45** (1984) 620

6) W. Wegscheider, L. N. Pfeiffer, M. M. Dignem, A. Pinczuk, K. W. West, S. L. McCall and R. Hull, J. Cryst. Growth **127** (1993) 849

7) K. Kumakura, K. Nakakoshi, J. Motohisa, T. Fukui and H. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 4387

8) D. J. Eaglesham and M. Cerullo, Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 1943

9) S. Guha, A. Maduhkar and K. C. Rajkumar, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 2110

10) M. Kitamura, M. Nishioka, J. Oshinowo and Y. Arakawa, Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) L4376

第２章

研究の背景と目的

第 2 章 研究の背景と目的

2-1 概論

近年の分子線エピタキシー(molecular beam epitaxy : MBE)法、有機金属気相成長(metal organic chemical vapor deposition : MOCVD)法による結晶成長技術の急速な発展に伴い、単原子層の厚さの程度で急激な組成変化を示し、電気的にも光学的にもきわめて良質な半導体ヘテロ界面が作製できるようになった。このようにして異なる 2 つの半導体材料を層状に交互に積み重ねた構造を広義の半導体超格子構造、または量子井戸構造と呼ぶ。この構造においては、結晶を構成する原子の基本周期の他に、層を積み重ねる方向により長い周期構造が存在するため、超格子構造と呼ばれる。この構造は、厳密には 1 次元超格子構造または 1 次元量子井戸構造と呼ぶべきものであり、これを利用することにより 2 次元電子ガスや 2 次元励起子などが実現され、新しい物性の発見やそのデバイスへの応用などが精力的に研究されてきた。

このように人為的に原子配列を制御することによって新しい物性を引き出す努力は従来になく魅力的である。次の目標としては、残された他の 2 つの次元、すなわちエピタキシャル薄膜の面内の 2 つの方向にも量子サイズ効果が出現するような材料改質を施して、量子細線、量子ドットなどの多次元閉じ込め構造を実現し、より新しい魅力的な物性を実現していくことである。本章ではまず超格子の種類と、それを特徴づけるパラメータ、励起子、低次元構造とその状態密度などについて説明し、これが光学特性に与える影響を考える。

2-2 超格子の種類とパラメータ

良く知られているように、バルク半導体のバンド構造は禁制帯(エネルギーギャップ)をはさんで、電子で満ちた価電子帯と全く空の伝導帯が存在することである。伝導帯に電子を入れる、あるいは価電子帯から電子を除いて正孔をつくると、これらの電子あるいは正孔は外場のもとで有効質量 m_e*(電子)あるいは m_h*(正孔)をもって、結晶中を比較的自由に動き回る。

異なる2種類の半導体を積み重ねて超格子構造をつくる場合、半導体の材料の違いにより、超格子のタイプが決定される。真空から伝導帯の底に電子をもっていくエネルギーを電子親和力と呼ぶが、一般に半導体の種類が異なれば、電子親和力 χ もエネルギーギャップ E_g も異なる。エネルギーギャップ E_g^A、E_g^B、電子親和力 χ_A、χ_B の半導体 A、B から超格子構造をつくると、$\chi_A > \chi_B$、$\chi_A + E_g^A < \chi_B + E_g^B$ のときには、伝導帯の電子あるいは価電子帯の正孔は図 2-2-1(a)のようなポテンシャル障壁を感ずる。このように隣り合う半導体の伝導帯どうし、価電子帯どうしが重なり、エネルギーギャップの領域も部分的に重なって存在する超格子系をタイプ I の超格子と呼

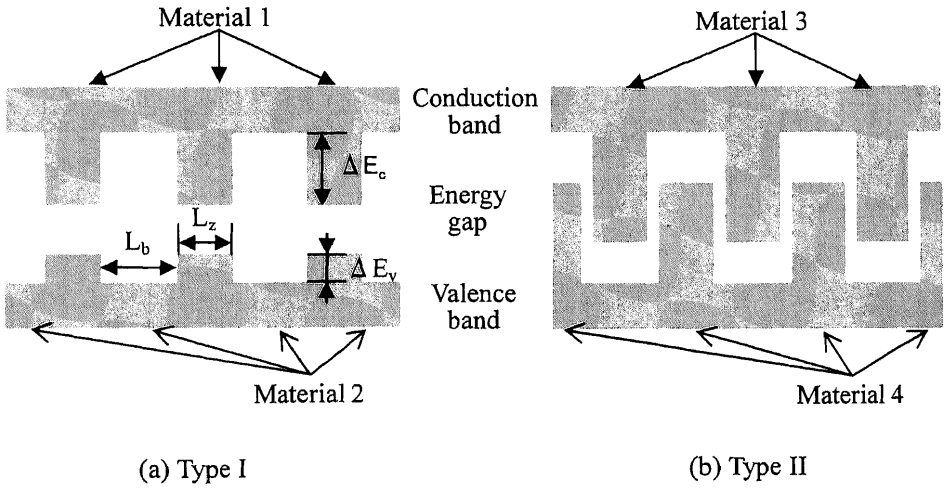


Fig. 2-2-1 Types of superlattice

ぶ。このタイプとしては GaAs と AlGaAs からなる超格子が代表的である。これに対して図 2-2-1(b)のように、一方の半導体の伝導帯と他方の半導体の価電子帯が重なるものをタイプ II の超格子と呼ぶ。InAs と GaSb からなる超格子構造がその例として挙げられる。図 2-2-1(a)において周期構造の基本単位を取り出して考える時、伝導帯の電子あるいは価電子帯の正孔が感ずるポテンシャルは近似的に矩形の井戸形ポテンシャルで表わされる。伝導帯では伝導帯の底のエネルギーの低い方の半導体層(物質1の層)が、伝導帯のエネルギーが高い半導体層(物質2の層)で挟まれている。伝導帯電子にとって、物質1の層はポテンシャル井戸(well)となり、物

質2の層はポテンシャル障壁(barrier)となる。価電子帯の正孔については、価電子帯の頂上のエネルギーが高い方の層がポテンシャル井戸となり、低い方の層がポテンシャル障壁となる。図2-1-1(a)の場合には、物質1の層が電子にとっても正孔にとってもポテンシャル井戸層となり、物質 2 の層がポテンシャル障壁層となる。エネルギーギャップと電子親和力の大きさの組み合わせによっては、物質1が電子にとってのポテンシャル井戸層となり、物質2が正孔に対するポテンシャル井戸層となる場合もある。これを図 2-2-1(a)の場合と区別するために、タイプ I'またはタイプ III の超格子と呼ぶ場合がある。

障壁の高さは、2 つの半導体ヘテロ界面での伝導帯、価電子帯におけるエネルギーバンドの不連続の大きさ ΔE_c、ΔE_v に相当する。おおざっぱに言えば、ΔE_c は2つの半導体の電子親和力の差に近い値と考えて良い。その他に、井戸形ポテンシャルの形状を決めるパラメータは、井戸層の厚さ L_z と障壁層の厚さ L_b であり、井戸形ポテンシャルをもつ超格子構造の電子構造は4つのパラメータ L_z、L_b、ΔE_c、ΔE_v に依存する。

2-3 半導体低次元構造

図 2-3-1 に 2 次元量子薄膜、1 次元量子細線、0 次元量子ドットの概念図とそれぞれの電子の状態密度とエネルギーの関係 ρ(E)を示す。バルク結晶では放物線を示す ρ(E)が 2 次元、1 次元、0 次元構造と次元が小さくなるにつれ、階段状、のこぎり歯状、デルタ関数状に変わる。これに伴って、光吸収や発光の様子が順次変化していくことが容易に期待され、著しい低しきい

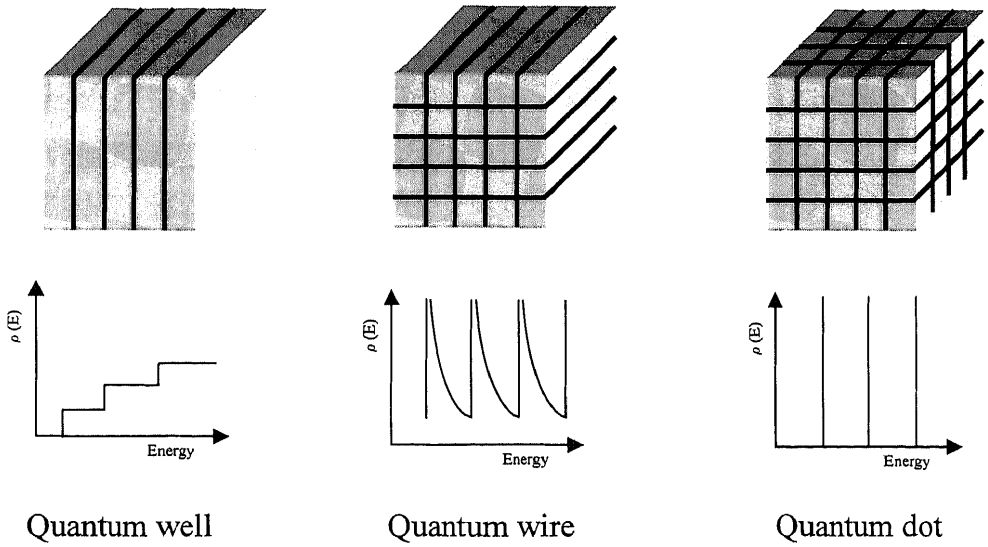


Fig. 2-3-1　Low dimensional structures and their density of states

値のレーザダイオードなどが期待される。更に量子細線では、散乱機構の単純化による高い電子移動度も期待されており [1)]、電子デバイスの面からも重要である。

量子細線レーザや量子ドットレーザに関する特性は、荒川ら [2)~5)]や浅田ら [6)]によって理論的な検討がされた。これによると、量子細線レーザや量子ドットレーザなど量子化の次元が大きくなるにつれて次のような魅力的なデバイス特性が現れることが期待される。

(1)　低しきい値となる。

(2)　しきい値電流の温度依存性が小さくなる。

(3)　直接変調可能な周波数上限である緩和振動共振周波数 f_r が高くなる。

(4)　発振スペクトル線幅が狭くなる。

図 2-3-2 はしきい値電流密度 J_{th} の温度依存性を通常のバルク形の DH レーザ、量子薄膜レーザ、量子細線レーザ、および量子ドットレーザについて比較したものである [2)]。しきい値電流密度 J_{th} の温度依存性は通常 $J_{th}=J_0\exp(T/T_0)$と表わされ、T_0 を特性温度という。T_0 が大きいほどしきい値電流密度 J_{th} の温度変化は小さくなる。図に示すように、バルク→量子薄膜→量子細線→量子ドットという順で量子閉じ込めの次元が上昇するとともに、T_0=104→285→481→∞(℃)と

大きくなる。この理由は次のように考えられる。通常、バルク形の DH レーザでは温度が上昇するとともに注入キャリアのエネルギー分布が広がる(熱広がり)。このために最大利得(利得スペクトルの最大値) $g_{max}(E)$が減少する。しきい値に達するためにはこの減少を補うためにさらにキャリアを注入することが必要となる。ところで、量子化の次元を上げていくと状態密度のエネルギー依存性 $\rho(E)$は図 2-3-1 に示すように階段形→のこぎり歯形→デルタ関数形となって順次ピーク構造を持つようになる。これにより同一エネルギーを持つ電子の状態密度光学利得が増大するとともにエネルギー分布の熱広がりが減少し、T_0 が増大する。完全な量子ドットレーザが実現すればしきい値電流密度 J_{th} の温度変化は消滅することが期待できる。

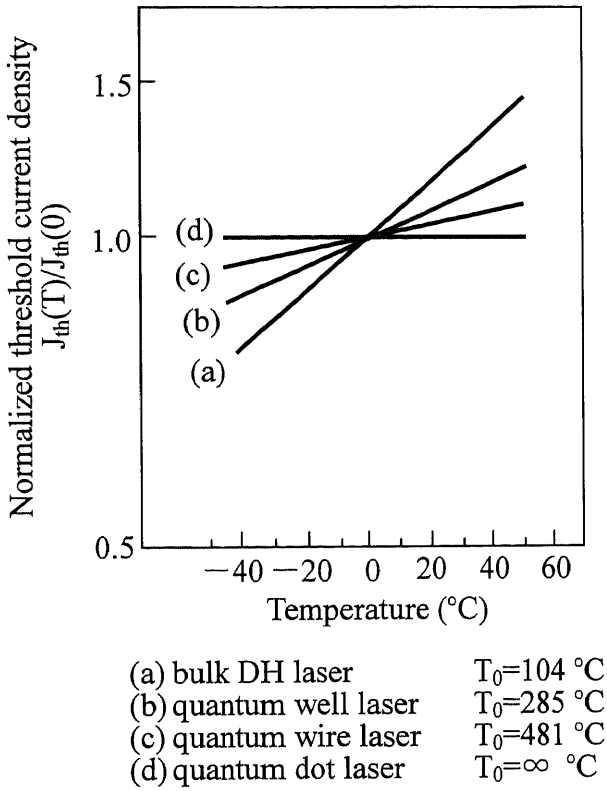


Fig. 2-3-2　Calculation of temperature dependence of threshold current density J_{th}

2-4 低次元構造の状態密度

本節では 2-3 節で示した低次元構造の状態密度に関して計算を含め概観する。はじめに 1 辺の長さが L の立方体を考える。シュレーディンガーの方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 + V(r)\right]\phi = E\phi \tag{2.4.1}$$

について次のような周期的境界条件を考え進行波の解を求める。

$$\phi\,(0, y, z) = \phi\,(L, y, z)$$
$$\phi\,(x, 0, z) = \phi\,(x, L, z)$$
$$\phi\,(x, y, 0) = \phi\,(x, y, L) \tag{2.4.2}$$

進行波の解は次の形をとる。

$$\phi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{L^3}}\exp i(k_x x + k_y y + k_z z) \tag{2.4.3}$$

エネルギーは

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*}({k_x}^2 + {k_y}^2 + {k_z}^2) \tag{2.4.4}$$

となり、境界条件(2.4.2)から k_x などは次のような値をとる。

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L} \qquad (n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots\cdots)$$
$$k_y = \frac{2\pi n_y}{L} \qquad (n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots\cdots)$$
$$k_z = \frac{2\pi n_z}{L} \qquad (n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots\cdots) \tag{2.4.5}$$

上式で、k_xなどは正負どちらの値も取り得るから、あるエネルギー範囲にある電子の量子状態の数は次のようにして求めることができる。L が十分に大きいと k の間隔は非常に小さくなるので、この場合には k を連続的な量と考えて良い。電子の取り得る 1 つの状態は、**k** 空間で$(2\pi/L)^3=(2\pi)^3/V$ の体積を占める($V=L^3$)。従って **k** の大きさがある値 k 以下であるような量子状態の総和

は、スピンの上向き↑、下向き↓を含めて次のようになる。

$$2\frac{V}{(2\pi)^3}\int_0^k 4\pi k^2 dk = \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m^* E}{\hbar^2}\right)^{3/2} \tag{2.4.6}$$

エネルギーがEとE+dEの間にある量子状態数をρ(E)dEとするとこれは、式(2.4.6)を微分して、単位体積当たり(V=1)

$$\rho(E)dE = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} dE \tag{2.4.7}$$

このρ(E)を状態密度という。このように3次元的に広がっているいわゆるバルク結晶の中では、状態密度はエネルギーの1/2乗に比例して増大するのが特徴である。

次に量子井戸構造のように、1つの方向(z方向)のサイズL_zが極端に小さくなり、この方向での波動関数が定在波となり、波数k_zがもはや連続的とはみなせない状況を考える。このような系でのエネルギーは

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(k_x{}^2 + k_y{}^2\right) + E_{n_z}$$

$$E_{n_z} = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{\pi n_z}{L_z}\right)^2 \quad (n_x = 1,2,3\cdots\cdots) \tag{2.4.8}$$

となる。x、y平面内では十分に大きな面積を考えて(Lを十分に大きいとして)、k_xおよびk_yは連続的であると考えることにより、3次元結晶の場合と同じ議論が展開できる。2次元平面内で電子の量子状態1つ当たり(k_x、k_y)面内の$(2\pi/L)^2$の面積を占めるから、波数ベクトル(k_x、k_y)の大きさ$(k_x{}^2+k_y{}^2)^{1/2}$がある値k以下となる量子状態数の総和は

$$2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^2\int_0^k 2\pi k dk = \frac{S}{2\pi}\frac{2m^*}{\hbar^2}(E - E_{n_z}) \tag{2.4.9}$$

となり($S=L^2$)、エネルギーがEとE+dEの間にある状態数を$\rho_1(E)dE$とすると、これは単位面積当たり($S=L^2=1$)

$$\rho_1(E)dE = \frac{m^*}{\pi\hbar^2}dE \quad \text{すなわち} \quad \rho_1(E) = \frac{m^*}{\pi\hbar^2} \tag{2.4.10}$$

となる。このように、状態密度$\rho_1(E)$はエネルギーによらず一定となる。すなわち、1つの量子数

n_z に対して、式(2.4.10)で与えられる一定の状態密度が対応し、エネルギーが大きくなってさらにもう1つの量子状態が関与し始めると状態密度は式(2.4.10)で与えられる数だけ増加する。したがって、状態密度はエネルギーEとともに階段状の変化をすることになる。

$$\rho_1(E) = \sum_{n_z} \frac{m^*}{\pi\hbar^2} \Theta(E - E_{n_z}) \tag{2.4.11}$$

ただし、Θ(x)は x＜0 で 0、x≧0 で 1 となる階段関数を表わす。

次に、2 つの方向のサイズが極端に小さくなって、2 次元的な量子閉じ込めが起こるような(量子細線)を考えよう。細線の長さ方向を x とし、その長さ L は十分に大きいものとする。細線の断面を y、z 方向にとり、その寸法 L_y、L_z は量子閉じ込めの起こる程度に小さいものとする。電子のエネルギーは

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2}{2m^*} k_x{}^2 + E_{n_y} + E_{n_z} \\ E_{n_y} &= \frac{\hbar^2}{2m^*} k_y{}^2 = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\pi n_y}{L_y} \right)^2 \qquad (n_y = 1,2,3 \cdots\cdots) \\ E_{n_z} &= \frac{\hbar^2}{2m^*} k_z{}^2 = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\pi n_z}{L_z} \right)^2 \qquad (n_z = 1,2,3 \cdots\cdots) \end{aligned} \tag{2.4.12}$$

となる。量子数 n_y、n_z の 1 組に対して状態密度を $\rho_2(E)$ とすると

$$\rho_2(E) = \sum_{n_y, n_z} \frac{\sqrt{2m^*}}{\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{E - E_{n_y} - E_{n_z}}} \tag{2.4.13}$$

となる。ただし、単位長さ当たり(L=1)を考えている。式(2.4.13)が示すようにエネルギーE が量子準位(E_{ny}+E_{nz})に等しくなるごとに、$\rho_2(E)$ は無限大に発散し、それ以上のエネルギーでは$(E)^{-1/2}$ に比例して減少するのこぎり歯状の状態密度となる。

3 次元すべての方向で量子閉じ込めが起こる結晶(量子ドット)では、k_x、k_y、k_z のいずれもが離散的な値しかとることができない。したがって、1 つの量子ドット中での状態密度を $\rho_3(E)$ とすると

$$\rho_3(E) = 2 \sum_{n_x, n_y, n_z} \delta\left(E - E_{n_x} - E_{n_y} - E_{n_z}\right) \tag{2.4.14}$$

となり、デルタ関数 δ の列となる。

2-5 励起子

光を吸収して伝導帯に遷移した電子と価電子帯に生じた正孔とは、それぞれ-e と+e の電荷を持ち、クーロン引力を及ぼし合うため束縛状態を作ると考えられる。このような電子・正孔対を励起子(exciton)と呼ぶ。バルクの結晶中では、励起子は低温においてのみ観測されていたにすぎないが、低次元構造をとることによって束縛エネルギーが増大する結果、室温でも観測可能となった。現在ではこの励起子を新しい光デバイスへ応用する試みがいくつか報告されている。励起子はボーズ統計に従う中性粒子として振る舞い、電気伝導には寄与しないが光の吸収や発光など光学的性質には大きく関与する。

励起子には次の 2 つの種類がある。1 つは自由電子と自由正孔が作る弱い束縛状態であり、その波動関数の広がりは格子間隔よりもずっと大きい。このような励起子を自由励起子、またはモット・ワニエ励起子という。もう 1 つは電子または正孔が反対符号の電荷を持つ不純物原子や欠陥の周りに強く束縛された状態であり、束縛励起子、またはフレンケル励起子と呼ばれる。

自由励起子は正の電荷を持つキャリアと負の電荷を持つキャリアがクーロン引力による相互作用をしている系であるから水素原子の問題と全く類似の取り扱いができる。電子と正孔の系の全エネルギーは重心運動のエネルギーE_kと相対運動のエネルギーE_nの和で与えられる。

$$E = E_k + E_n \tag{2.5.1}$$

ここで、重心運動のエネルギーE_kは波数ベクトルを **k** として

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \tag{2.5.2}$$

$$M = m_e^* + m_h^* \tag{2.5.3}$$

で与えられる。他方、相対運動のエネルギーE_nはシュレーディンガーの方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{\varepsilon r}\right)\Phi(r) = E_n \Phi(r) \tag{2.5.4}$$

を解いて、

$$E_n = -13.6 \times \frac{\mu}{m_0}\left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right)^2 \frac{1}{n^2} \qquad [\mathrm{eV}] \qquad (n = 1,2,3,\cdots\cdots) \tag{2.5.5}$$

となる。なお、m_0は自由電子の質量である。また、μ は換算質量であり

$$\mu^{-1} = m_e^{*-1} + m_h^{*-1} \tag{2.5.6}$$

である。励起子の有効ボーア半径 a_B は次のようになる。

$$a_B = \frac{\varepsilon\hbar^2}{\mu e^2} = 0.053\frac{m_0}{\mu}\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \qquad [\mathrm{nm}] \tag{2.5.7}$$

GaAs の場合には $m_e^*=0.067m_0$、$m_h^*=0.45m_0$、$\varepsilon=13.1\varepsilon_0$ を用いると $\mu=0.058m_0$ となり、束縛エネルギー；$E_{n=1}=4.6$meV、ボーア半径；$a_B=12$nm が得られる。

励起子が励起されると結晶の光吸収係数や屈折率に変化が現れる。これを光非線形性という。量子井戸構造における室温励起子には大きな光非線形性が伴っていることが知られている[7-9]。この非線形性の発生するメカニズムは、(1)クーロン相互作用の遮蔽（スクリーニング）効果と、(2)位相空間のフィリング(phase space filling)によって説明されている[10-12]。前者は励起子を形成するボーア半径で決まる空間の中に他の自由キャリアが入り込んで励起子を形成する電子-正孔対の間のクーロン相互作用をスクリーニングしてしまうことにより励起子状態が存在できなくなることである。位相空間のフィリングとは、伝導帯の状態密度を、励起子を形成する電子ではなく他の自由電子が占有する結果、励起子を生成するための状態数が減少し、その結果として励起子の振動子強度が減少することである。

参考文献

(1) H. Sakaki, Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) L735

(2) Y. Arakawa and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 939

(3) Y. Arakawa, K. Vahala, A. Yariv, Appl. Phys. Lett. **45** (1984) 950

(4) Y. Arakawa and A. Yariv, IEEE J. Quantum Electron. **QE-21** (1985) 1666

(5) Y. Arakawa and A. Yariv, IEEE J. Quantum Electron. **QE-22**, 9 (1986) 1887

(6) M. Asada, Y. Miyamoto and Y. Suematsu, IEEE J. Quantum Electron. **QE-22**, 9 (1986) 1915

(7) D. A. B. Miller, D. S. Chemla, P. W. Smith, A. C. Gossard and W. T. Tsang, Appl. Phys. **B28** (1982) 96

(8) D. S. Chemla, D. A. B. Miller, P. W. Smith, A. C. Gossard and W. Wiegmann, IEEE J. Quantum Electron. **QE-20** (1984) 265

(9) D. A. B. Miller, D. S. Chemla, D. J. Eilenberger, P. W. Smith, A. C. Gossard and W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett. **42**, 11 (1983) 925

(10) H. Haug and S. Schmitt-Rink, Prog. Quantum Electron. **9** (1984) 3

(11) H. Haug and S. Schmitt-Rink, J. Opt. Soc. Am. **B2**, 7 (1985) 1135

(12) S. Schmitt-Rink, D. S. Chemla and D. A. B. Miller, Pnys. Rev. **B32**, 10 (1985) 6601

第 3 章

実験装置と評価法

第 3 章　実験装置と評価法

3-1 概論

半導体微細構造の作製、評価には非常に多くのアプローチが存在する。本研究では、半導体結晶成長法として分子線エピタキシー法(molecular beam epitaxy : MBE)を、また主な構造の評価法として反射高速電子線回折(RHEED)、原子間力顕微鏡(AFM)、X 線回折装置(XRD)を、また光物性評価法としてフォトルミネッセンス(PL)を用いた。

分子線エピタキシーは真空蒸着法の一種で、その原理的な意味での起源は古い。しかしMBE では、通常の蒸着法との相違点として、超高真空(ultra-high vacuum : UHV)下で成長を行うこと、蒸発物を分子状あるいは原子状の形で照射すること、などを持たせることにより、制御の自由度を増加させている。

1960 年代になって、Davey[1)]らによって初めて GaAs のエピタキシャル成長が確認され、さらに 1960 年代後半になると、超高真空技術の進歩により、高品質な GaAs 単結晶のエピタキシャル成長が実現し[2,3)]、III-V 族化合物半導体の MBE 成長の研究が本格的に行われるようになった。このように、MBE の研究は、歴史的にはもっぱら III-V 族化合物半導体を中心に進められてきたが、今日では、その対象は III-V 族だけでなく、IV 族、II-VI 族、IV-VI 族など、ほとんどすべての半導体材料に広がっている。

MBE には他の成長法に見られない、いくつかの特徴がある。その中の代表的なものの一つは成長過程のその場観察手段である。MBE は超高真空中における成長技術であるため、電子ビーム回折、イオンビーム回折などによる成長表面のその場観察が可能である。特に RHEED は MBE において最も一般的に用いられる表面観察手段であり、これによって成長表面における原子配列、超構造、平坦性など原子レベルの描像が明らかにされてきた[4,5)]。もう一つの MBE の重要な特徴は成長速度を 0.1nm/s 以下まで制御よく低減できること、および成長の開始、終了を瞬時に行えることである。この性質のため原子層レベルの微小な成長層厚制御が可能であり、実際に数原子層の厚さを周期とする GaAs/AlAs 超格子が作製された[6)]。しかしもっと厳密な意味での原子層制御が可能になったのは、GaAs の成長に伴って RHEED 回折ビーム強度に振動が発見されてからである。実験的、理論的研究から、この振動が成長表面の 1 原子レベルの凹凸の周期的な変化によって生じており、周期はちょうど 1 原子層成長する時間に相当することが明らかにされた[7)]。RHEED の強度振動の発見によって MBE 成長の動的過程の研究が可

能になり、エピタキシャル成長機構に関する理解は著しく進んだ。

AFM は、鋭く尖った探針と試料表面との間に働く原子間力を、探針が取り付けられたカンチレバーの変位として測定することにより試料の表面形状を得る装置である。探針を利用するという点で走査型トンネル顕微鏡(scanning tunneling microscope: STM)と共通しているが、STM がトンネル電流の検出により表面形状を得るのに対して、AFM では原子間力を用いているため、その動作は原理的に異なる。また、STM は電流の検出をしなくてはならないため、試料に導電性がなくてはならないが、AFM ではその必要が無いため、金属、半導体、絶縁体、有機物質など多種多様な材料系における表面形状が大気中において測定可能である。

フォトルミネッセンス(photoluminescence: PL)は光物性評価法として、反射率測定や、吸収率測定などと並び、重要な評価法である。通常の PL 測定では、成長膜の品質や量子構造の構造的な揺らぎなどをスペクトル形状などから評価することが可能である。また、時間分解 PL 測定や、電場、磁場など外場中での PL 測定により、再結合過程を含むキャリアの動的過程をより詳細に調べることが可能である。

X 線回折は半導体のみならず、多種多様な材料の構造の同定に用いられる。結晶の格子定数の同定の他、結晶性の評価、残留歪の同定などにも用いることができ、結晶性物質の強力な評価手段である。

3-2 分子線エピタキシー(MBE)

3-2-1 MBE の構成

MBEは真空蒸着法の一種である。真空蒸着法によって半導体レーザやトランジスタなどの能動デバイスを製造することは、この技術の開発当時の夢であった。これを可能にしたのは高性能の真空ポンプの開発、真空槽の材質、内面処理技術を中心とした超高真空(ultra-high vacuum : UHV)技術の進展である。UHV 技術とは 10^{-7}Pa 以下の到達残留圧力を実現する技術の総称である。Si や III-V 族化合物半導体の MBE 成長には、到達残留圧力 10^{-9}Pa 以下のステンレス製真空槽が用いられているのが一般的である。このような UHV においても結晶成長の雰囲気はそれほど清浄ではない。10^{-9}Pa の残留圧力下では 10^{5}/cm^{3} の残留ガス分子が存在し、これらは活発な熱運動によって成長表面に衝突する。その一部は成長表面に安定に吸着して結晶内に取り込まれ、純度に大きな影響を与える。

III-V 族化合物半導体の成長における残留ガス中の酸素の取り込みについては、GaAs 成長の場合、上記の残留ガス圧下では酸素の取り込みは少なく、結晶内の濃度は 10^{15}/cm^{3} 以下である。このため半導体レーザやトランジスタを作製する場合もあまり問題にならない。しかしGaAs に比べて活性な表面を持つ AlGaAs を成長させる場合、表面における酸素の付着係数はきわめて大きく、成長結晶には 10^{17}/cm^{3} 以上の酸素が混入してしまう。このため実際の成長装置では、ポンプ系の工夫やクライオパネルの利用などにより、基板周辺の実効的な真空度を高くする努力が行われている。

MBE では分子線源から放出された原料分子、原子が、加熱された基板に到達して吸着し、やがて結晶格子に取り込まれることによって成長が生じる。このため分子線の強度およびその分布はきわめて重要である。分子線源はクヌードセンセル(Knudsen cell : K-cell)と呼ばれる [8]。理想的なクヌードセンセルはセルの内部が熱平衡状態にあり、開口部の大きさがセル内部の蒸発原料の表面積や、ガス分子の平均自由行程に比べて十分小さく、かつ開口部の厚さが無視できるほど小さくなければならない。この場合、開口部から単位時間あたり外部に放出される分子数は

$$I_e = 4.68\times10^{24}\frac{Pa}{\sqrt{MT}}(s^{-1}) \tag{3.1}$$

で表わされる。ここで M はガス分子の分子量、T はセル温度、a は開口部の面積、P はパスカル

(Pa)で表わしたセル内部の平衡蒸気圧である。基板結晶が開口部の正面 r (cm)の距離にある場合、基板表面の中心に単位面積当たり毎秒入射する分子数は次式で表わされる[9]。

$$J = 4.68 \times 10^{24} \frac{Pa}{\pi r^2 \sqrt{MT}} (s^{-1} \cdot cm^{-2}) \tag{3.2}$$

これによって温度 T における平衡蒸気圧がわかれば基板上の分子線強度を決定することができる。このような理想的なクヌードセンセルでは分子線の強度分布はコサイン則(cosine low)に従うが、その絶対強度は著しく弱い。このため実際の MBE 成長では開放端を持つ筒型のるつぼが使用されることが多い。この場合理想的なクヌードセンセルの条件は満たされず、式(3.1)、(3.2)に対して補正が必要になる。特に開放端から蒸発原料表面までの距離の増加に伴って分布は強い指向性を持つようになる。その例を図 3-1 に示す。分子線強度やその分布は、るつぼの形状によっても強い影響を受ける。従って式(3.2)を用いて決定される値は、基板結晶上の分子線強度の大まかな目安と考えるべきである。

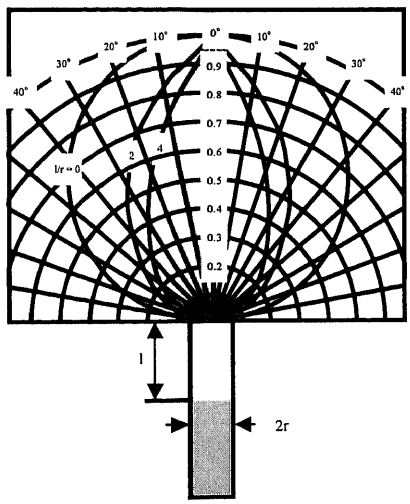


Fig. 3-1 Angle dependence of molecular beam intensity

基板結晶上の分子線強度を求めるもう一つの方法は、基板の位置に配置された真空計、多くは B-A イオン化ゲージによって測定される分子線強度に対応する圧力(beam equivalent pressure : BEP, P_{BE})を用いる方法である。まず、基準値として RHEED 反射ビームの振動周期から、たとえば Ga のビーム強度(J_{Ga})を正確に決定することができ、この J_{Ga} を用いて他の分子線強

度を

$$J_i = \frac{P_{iBE}}{P_{GaBE}} \cdot \frac{\eta_{Ga}}{\eta_i} \left(\frac{T_i M_{Ga}}{T_{Ga} M_i} \right)^{1/2} \cdot J_{Ga} \tag{3.3}$$

のように求めることができる[10]。ここで J_i は分子iの分子線強度、P_{iBE} は BEP、M_i は分子量、T_i は分子温度すなわちセル温度を示す。η_i は測定分子の N_2 分子に対するB-Aイオン化ゲージの相対感度で、測定分子一個の持つ電子の総数Zを用いて、

$$\eta_i = \eta_{N_2} \left(0.6 \times \frac{Z_i}{14} + 0.4 \right) \tag{3.4}$$

のように与えられる[11]。η_i の見積もりは分子種によっては式(3.4)の値からずれることもあるが、III-V 族化合物半導体のMBE成長に一般に用いられる固体原料ではほぼ合致しているものと考えられる。

3-2-2 MBE成長機構

MBEにおける結晶成長は表面近傍での局所的な熱平衡条件を満たしながら進行する。この意味で原料系も含めた成長系全体での熱平衡関係の成立を成長原理とする液相成長(liquid phase epitaxy : LPE)や気相成長(vapor phase epitaxy : VPE)とは対照的である。MBE による III-V 族化合物半導体のエピタキシャル成長機構は、成長プロセスの直接観察の容易さから、他のエピタキシャル成長に比べ、最も理解が進んでいる。これまでの研究は GaAs を中心に行われてきたが、他の III-V 族化合物半導体についても基本的なプロセスは共通していることが明らかにされている。

GaAs の成長では Ga 原子線と As 分子線を同時に基板上に照射して成長を行う。Ga 原子線は一般に金属ガリウムを加熱蒸発させることによって得るが、MOMBE、CBE 等では、Ga を含む有機金属化合物の分子線をそのまま用いる。一方、As 分子源としては通常固体ヒ素が用いられるが、この場合 As_4 分子が得られる。これに対し、GaAs を熱分解したり、As_4 分子や、アルシン(AsH_3)を高温で熱分解(クラッキング)すると As_2 分子が得られる。これら As 分子の基板表面への吸着プロセスは、Ga 原子のそれと大きく異なっている。変調分子線法を用いた Arthur の実験によれば、GaAs 表面からの Ga 原子の脱離は基板温度 480℃以下では無視できるほど小さく、付着係数はほぼ 1 となり、脱離は 480℃以上で始まる[12]。しかし通常の成長に用いられる強度の As 分子線供給下では、ほぼ 650℃に至るまで Ga 原子の脱離は無視できる。一方 As 分子の

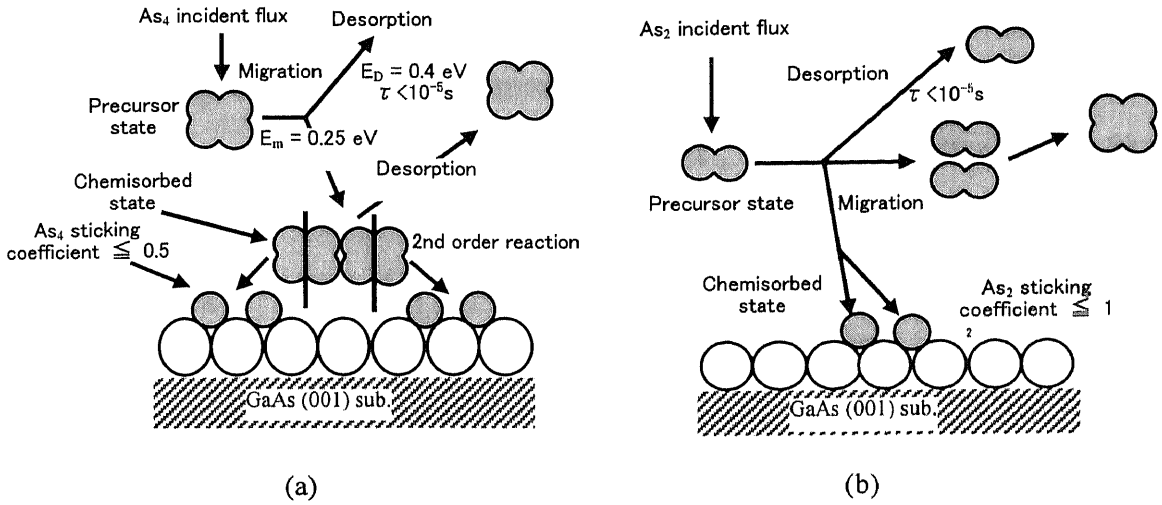


Fig. 3-2 Schematic illustration of the MBE growth model of GaAs on Ga-stabilized GaAs(001) surface.
(a) As_4 beam (b) As_2 beam

付着系数は基板表面に存在するGa原子の密度に強く依存する。すなわちAs分子の吸着は基板表面に未反応のGa原子が存在する場合にかぎられる。FoxonおよびJoyce[13,14]らは、変調分子線法を用いてAs_2およびAs_4分子のGaAs(001)面上における吸着プロセスを詳しく調べ、以下のようなモデルに到達した。As_2 分子、As_4 分子は共に基板表面に弱く吸着して比較的自由に移動し、一定の滞在時間を経て表面から脱離する。この滞在時間中に未反応の Ga 原子に遭遇すると原子に分解して反応し、結晶格子に組み込まれる。As_2 分子の場合、表面に十分な数の Ga 原子が存在すれば、付着係数はほぼ 1 である。これに対して As_4 分子の付着係数は 0.5 を超えることはない。この理由は As_4 分子が単純に原子に分解して結晶に取り込まれるのではなく、2 個の As_4 分子が表面の Ga 原子と反応して 4 個の As 原子と 1 個の As_4 分子を形成することによる。この様子を図 3-2 に示す。このような As 分子の吸着特性のために、成長速度は Ga 原子線強度 J_{Ga} によって一意的に決定される。すなわち

$$R(ML/s) = \alpha J_{Ga} / N_0 \tag{3.5}$$

ここで N_0 は基板表面における Ga 吸着中心の密度で GaAs(001)表面の場合ほぼ $6.4\times10^{14}/cm^2$ である。α は Ga 原子の基板表面への付着係数で、通常の As 安定条件下で成長する場合、ほぼ 650℃以下の基板温度で α=1 となる。したがって成長速度は単に J_{Ga} に比例し、基板温度などには依存しない。

3-2-3 原子状水素援用分子線エピタキシー法

水素原子は、結晶中では欠陥や不純物準位の不活性化、表面ではダングリングボンドの終端など半導体結晶に対し、きわめて有効な影響を及ぼす。本研究では、タングステン熱フィラメントに水素ガスを接触させることによって原子状水素を発生させ、MBE に用いた。この方法では熱エネルギーの低い水素原子が得られる。こうして発生させた水素原子の半導体結晶への効果として、半導体表面の低温清浄化、選択成長などが報告されている。

水素ガスのクラッキングセルは図 3-3 に示すように直径 6mm、長さ 200mm の BN チューブの中にタングステンコイルを通した構造になっている。このチューブがノズルの役割をし、この中を水素ガスが通るとき、約 1500℃という高温のタングステンフィラメントと接触することで数%の効率で分子が原子状に解離する。このクラッキングセルを通常の K セルと同様に MBE に装着し、原料の水素ガスは水素高純度精製装置から液体窒素トラップを介して導入される。

最後に本研究で使用した MBE 装置を図 3-4 に示す。

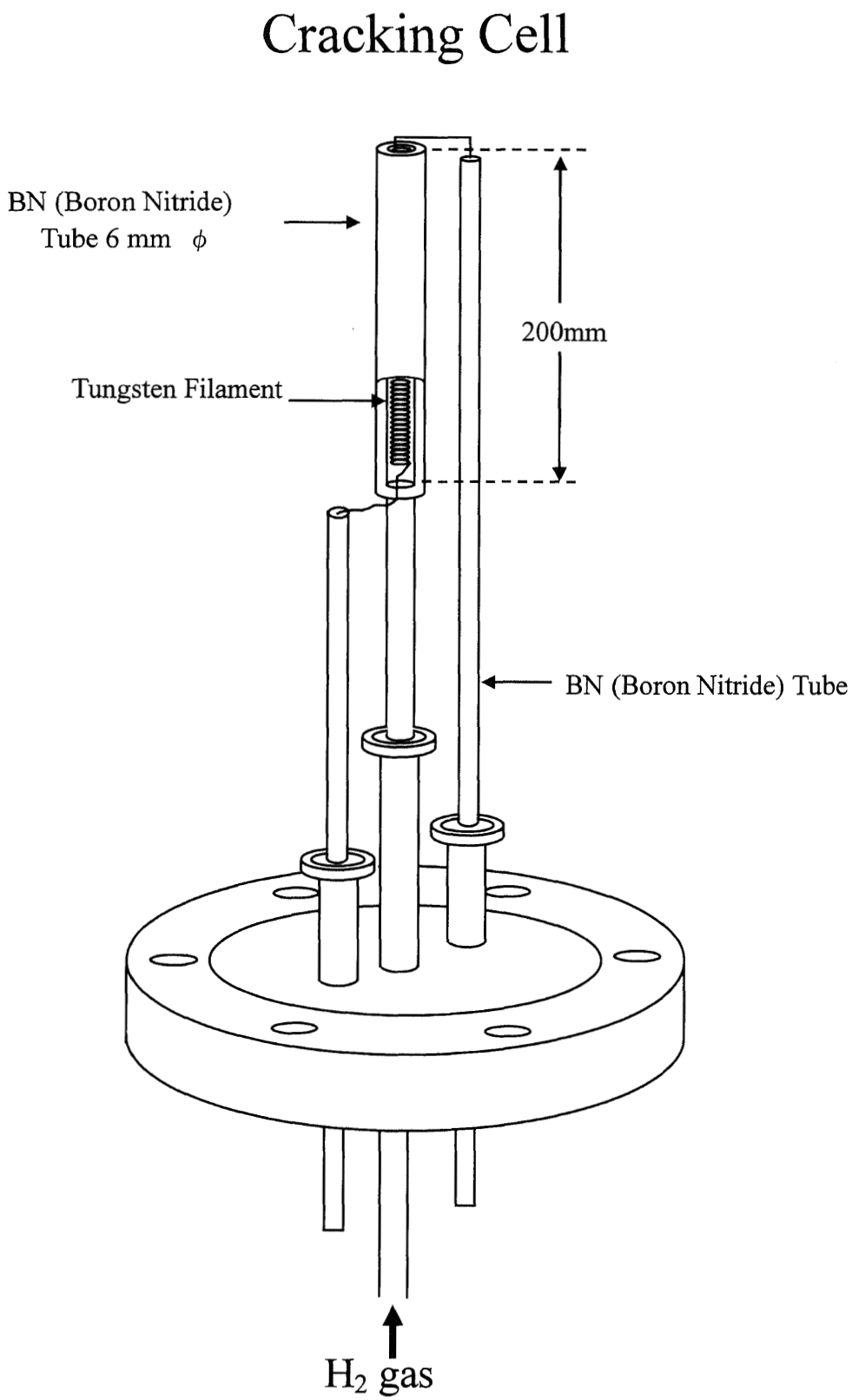


Fig. 3-3 Schematic diagram of cracking cell with tungsten filament

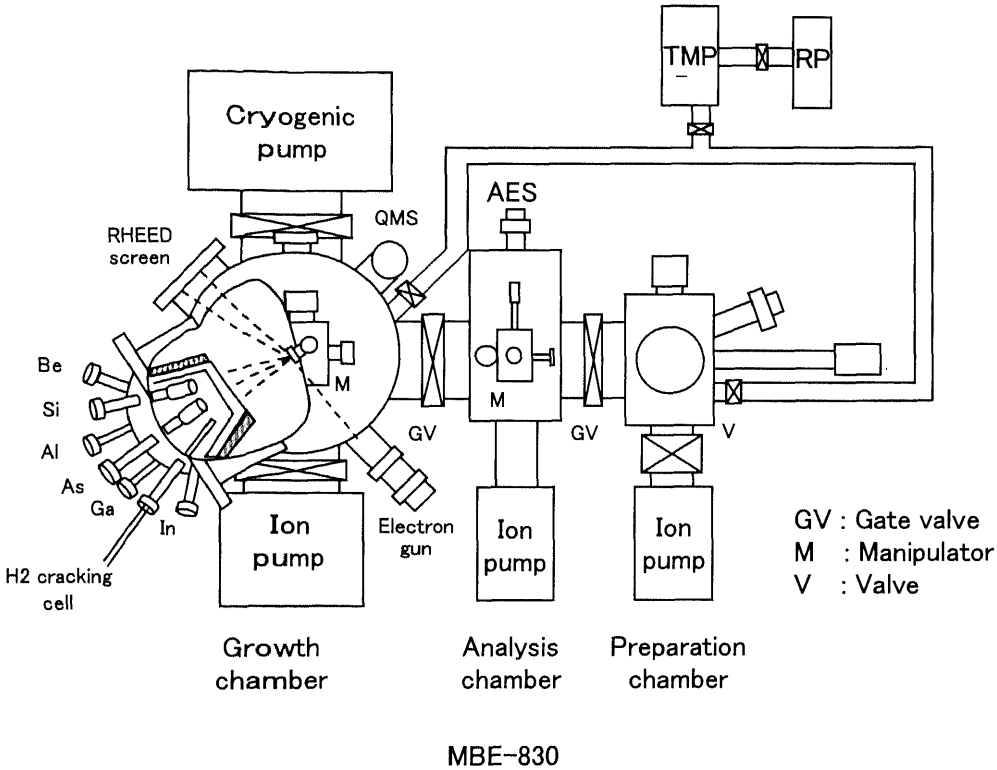


Fig. 3-4 Schematic diagram of MBE system

3-3 反射高速電子線回折(RHEED)

RHEED は結晶格子により回折された電子線を反対側の蛍光面上に投影して、結晶の様子を調べる方法である(RHEED は反射高速電子線回折 ; reflection high energy electron diffraction の略 [15])。基板への入射角度が小さいので電子線の試料表面に垂直なエネルギー成分はきわめて小さく 50～150eV 程度である。電子は粒子であると同時に波動でもあって、その波長(Å)は加速電圧(V)と次の関係がある。

$$\lambda = \frac{12.25}{\sqrt{V + 10^{-6} V^2}} \tag{3.6}$$

V^2 の項は相対論的補正をしたもので、電圧が高い場合には寄与が大きくなる。RHEED で用いられる電子線の波長は 0.1 Å以下なので、結晶の面間隔よりはるかに小さい。

結晶表面に電子線が図 3-5 に示すように角度 θ_0 で入射した場合にどんな散乱が起こるかを考

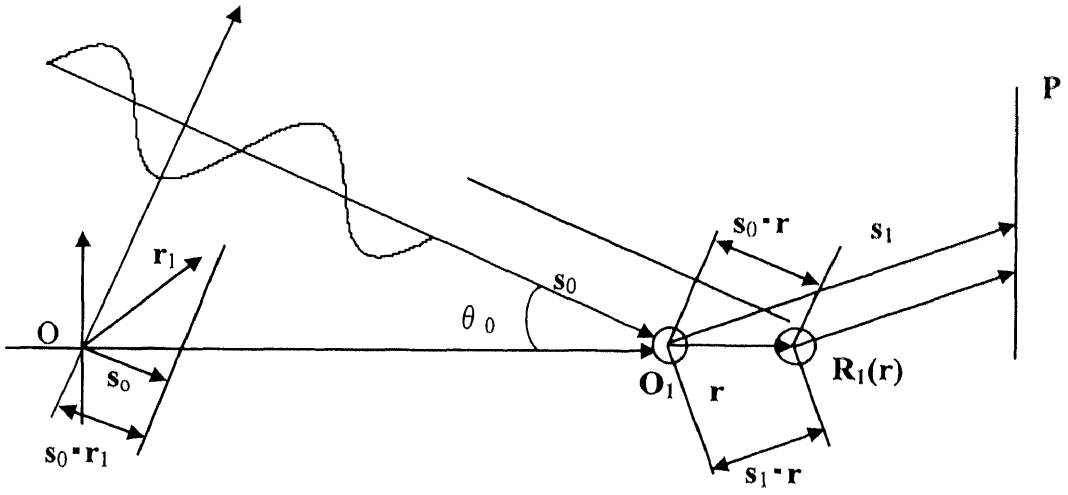


Fig.3-5 Electron path

える [16,17]。電子線は波動であるからこれを、

$$E_0 = A_0 e^{2\pi i(\nu t + \delta_0)} \tag{3.7}$$

であらわす。ここで A_0 は振幅、ν は振動数(ν=v/λ v:速度)、δ_0 は位相である。この電子線を観測するのは電子線が蛍光面に当たって光るのを見るわけであるから、電子線のエネルギーを観

測することになる。(3.7)式で表される波のエネルギーの流れは、

$$J = vE_0E_0^* = v\,|\,E_0\,|^2 = vA_0^{\ 2} \tag{3.8}$$

である。必要なのは結晶表面に電子線が当たって散乱された時にその J がどうなるかである。(3.7)式で表され、かつ振幅と位相の違う波の合成は

$$E = \sum_j A_j e^{2\pi i(vt+\delta_j)} = e^{2\pi ivt}\sum_j A_j e^{2\pi i\delta_j} \tag{3.9}$$

$$\begin{aligned} J &= v\,|\,E\,|^2 = v\{e^{2\pi ivt}\sum_j A_j e^{2\pi i\delta_j}\}\{e^{-2\pi ivt}\sum_j A_j e^{-2\pi i\delta_j}\} \\ &= v\{\sum_j A_j^{\ 2} + \sum_{j\neq k}\ \sum A_j A_k e^{2\pi i(\delta_j-\delta_k)}\} \end{aligned} \tag{3.10}$$

ある瞬間に小さい結晶表面に入射し、そこから振動数が変わらないで散乱される電子線は互いにきまった位相の関係をもち、(3.10)式で表される。このような波を互いに干渉可能(コヒーレント)な電子線と呼ぶ。これに対し振動数が変わってしまったり、異なった時間に入射した電子線の間には一定の位相関係がなく、その合成は(3.11)式で与えられる。

$$J = \sum_j J_j \tag{3.11}$$

さて、振動数に関係した $e^{2\pi ivt}$ は、強度の式(3.8)には表れていない。したがって合成した波の強度を考えるにはその波の振幅と位相だけ考えれば十分である。そこで E の代わりに

$$G = Ae^{2\pi i\delta} \tag{3.12}$$

を用い、エネルギー強度の絶対値より散乱された方向の相対的変化を問題にするので、

$$I = GG^* \tag{3.13}$$

を J の代わりに用いる。G は位相差の関数である。

次に図 3-5 の左のように三次元の空間で進行する波について考え、波の進行方向を単位ベクトル s_0 で表すと s_0 に垂直な平面上ではすべての位置で位相は一定である。したがって、空間の任意の一点 R_1 と原点 O_1 との間の位相差は各々の点を通って s_0 に垂直に引いた面の間の距離で決まる。この距離はベクトル s_0 と r_1 とのスカラー積 $s_0 \cdot r_1$ であるから位相差は、

$$2\pi\delta = 2\pi\frac{\vec{s_0}\cdot\vec{r_1}}{\lambda} \tag{3.14}$$

である。

電子線の位相一定の場所は一枚の壁のようになって結晶に入射してくる。入射した電子線は、原子のクーロン電界によって散乱される。電子線の散乱はX線の場合よりはるかに大きく、表面より数原子層までしか弾性散乱の電子は入らない[15]。したがって、近似的には結晶の最上層の原子のみを考えればよいので表面の二次元格子について考えておく[18]。図 3-5 右のように原点 O_1 と $R_1(r)$ におのおの原子がある場合に、この2つの原子から散乱された電子線を r に比べて非常に遠くに離れた点 P で観測する場合を考える。入射電子線の方向を示す単位ベクトルを s_0、散乱電子線の方向の単位ベクトルを s_1 とする。入射電子線に関しては(3.14)式から原点と R 点で $2\pi s_0 \cdot r/\lambda$ だけの位相差が生ずる。この位相差は散乱された波にももちこされる。一方、この散乱波が P 点に到達するまでには $2\pi s_1 \cdot r/\lambda$ だけの位相差を生ずる。図 3-5 からもわかるように入射電子線は R 点に達するまでに $s_0 \cdot r$ だけ長い距離を通り、散乱電子線の方は R 点から $s_1 \cdot r$ だけ短い距離を通ることになるので、全体の位相差は、

$$2\pi\delta = 2\pi\frac{(\vec{s_1}-\vec{s_0})\cdot\vec{r}}{\lambda} \tag{3.15}$$

になる。ここで s/λ は常に一緒に現れるので、

$$k = \frac{s}{\lambda} \tag{3.16}$$

という新しい記号を導入しておく。

さて、次に図3-6の様に同種類の原子が鎖状に等間隔 a の方向に並んだ場合を考えてみる。原子の総数を m=2N+1 とし鎖の中心を原点として-N から N まで原子に番号をつける。n 番目の原子の座標は Z=na であらわされる。回折されたあとの G は(3.9)、(3.12)式から、

$$G = A\sum_{n=-N}^{N} e^{2\pi i(k_1-k_0)na} \tag{3.17}$$

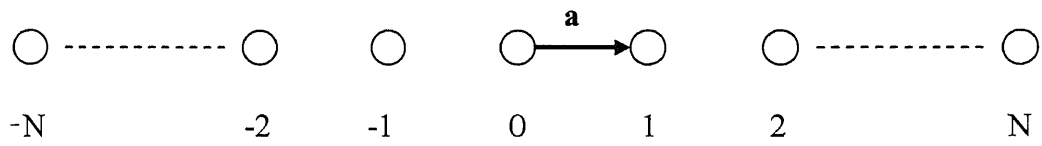


Fig. 3-6 One dimensional lattice

式(3.17)の Σ の中は初項が $e^{-2\pi i(k1-k0)Na}$ で、公比が $e^{2\pi i(k1-k0)a}$ の等比級数であるから、この計算をすると

$$A\frac{\sin m\pi(k_1-k_0)\cdot a}{\sin \pi(k_1-k_0)\cdot a} \tag{3.18}$$

となる。観測にかかる強度は(3.18)式の 2 乗である。(3.18)式の関数は m が大きい場合は$(k_1-k_0)\cdot a=0$ あるいは整数のみで m の値を持ち、それ以外ではほとんど 0 となる。次に b の方向に並んだ原子の鎖では、同様に強度 I に相当する項は

$$\frac{\sin^2 n\pi(k_1-k_0)\cdot b}{\sin \pi(k_1-k_0)\cdot b} \tag{3.19}$$

となる。(3.18)、(3.19)式を一緒にすると、

$$\begin{aligned}(k_1-k_0)\cdot a &= q \\ (k_1-k_0)\cdot b &= r \qquad \text{ただし、q、r:整数}\end{aligned} \tag{3.20}$$

が成立する時に回折が生ずる。(3.20)式を Laue の式という。

表面の2次元格子を考える場合は格子の形、あるいは原子の並びについて、その記述法を決めておかなければならない [19]。表面の格子は規則正しく繰り返される構造を持っている。この繰り返しは図3-7に示すように適当に選んだ2つのベクトル a、b で表すことができ、これを基本ベクトルと呼び、この繰り返しの部分、たとえば a、b でかこまれた部分を単位メッシュという。このような実際の空間でつくられる格子を正格子と呼ぶ。

これに対し次で定義される逆格子と呼ばれる格子を導入すると都合よい。逆格子ベクトルを $\mathbf{a}^*$、$\mathbf{b}^*$とすると、

$$\begin{aligned}\vec{a}\cdot\vec{a^*} &= \vec{b}\cdot\vec{b^*} = 1 \\ \vec{a}\cdot\vec{b^*} &= \vec{a^*}\cdot\vec{b} = 0\end{aligned} \tag{3.21}$$

である。正格子の点 **p** は、

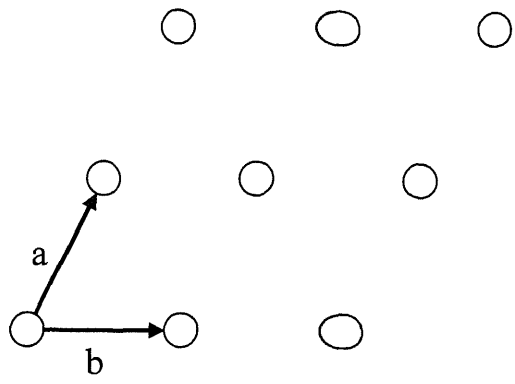


Fig. 3-7 Two dimensional lattice

$$\mathbf{p}=p\mathbf{a}+t\mathbf{b} \quad (\text{ただし、}p、t:\text{整数}) \tag{3.22}$$

逆格子の点 $\mathbf{p}^*$は

$$\mathbf{p}^*=h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^* \quad (\text{ただし、}h、k:\text{整数}) \tag{3.23}$$

である。したがって

$$\mathbf{p}^*\cdot\mathbf{p}=(h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*)(p\mathbf{a}+t\mathbf{b}) \ =hp+kt=\text{整数} \tag{3.24}$$

である。これから Laue の式(3.20)は

$$\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_0=\mathbf{p}^* \tag{3.25}$$

ならば満足される。したがって、回折条件は上式で与えられ、回折パターンは結晶の逆格子の地図に対応している。

上の関係を図の上で理解するには Ewald 球を用いるのが便利である。(3.25)式から、

$$\mathbf{k}_0+\mathbf{p}^*=\mathbf{k}_1 \tag{3.26}$$

である。(3.26)式は3次元格子の場合も成立する。図 3-8 の右の点は逆格子で、ベクトル k_0 は入射電子線の方向に逆格子の一点で終わるように描く。k の原点 O のまわりに半径$|k_0|$の球を描く。これが Ewald 球でこの球が逆格子の他の点と交差すれば(3.26)式が成立し、したがってその点は回折ビームの生ずる点である。3次元の場合は結晶の方向の変化(逆格子点の移動)あるいは電子線波長の変化(球の半径の変化、$k=s/\lambda$ だから)があれば回折条件は成立しなくなるが、2次元の場合は3つ目の次元の周期性がないため、回折条件の1つがゆるめられ、波長変化あ

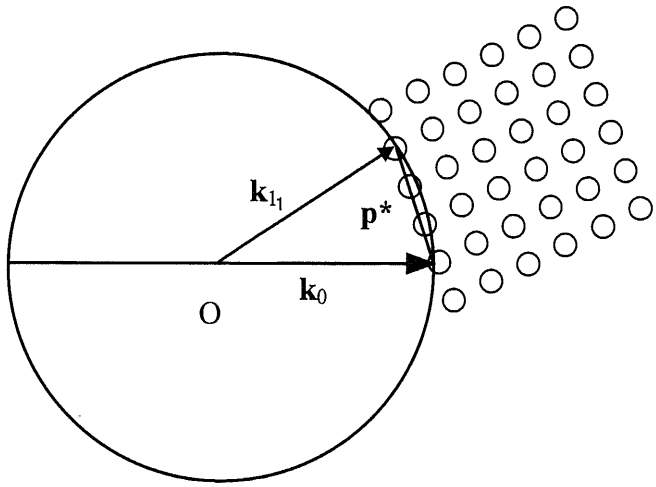
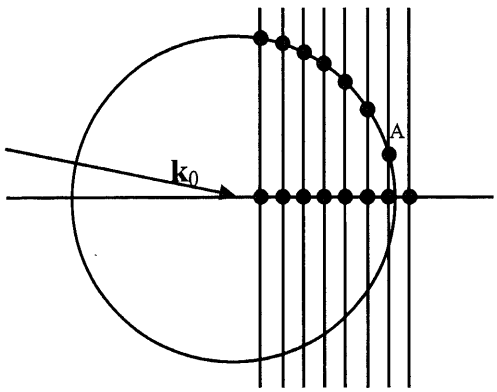


Fig. 3-8 Ewald sphere

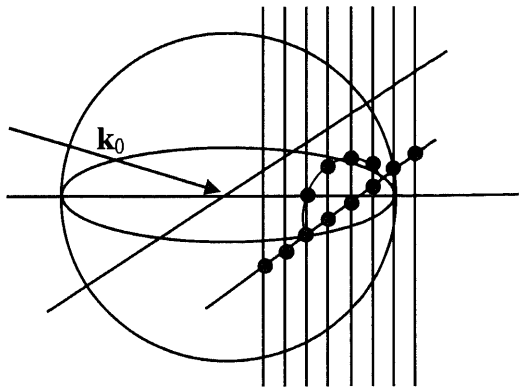
るいは結晶回転を連続的に行っても回折が生ずる。これは Ewald 球の上では、逆格子が線のアレイあるいは2次元的周期性のある面に垂直な方向に無限に伸びる1次元"ロッド"として考えてよいことに対応している。1次元の逆格子点が図 3-9 のようにある場合は正格子の格子定数の逆数の間隔で逆格子が並び、しかもそれは上下方向に伸びた棒として考えてよい。この棒と Ewald 球の交点が回折条件の満たされるところであるが、円の端に近い A の所が回折強度は一番大きい。この場合は円の端と棒の交点は近似的には点というより、細長く伸びた棒状の交点となり、回折像は細長く伸びたストリーク状になる。1次元の逆格子点が図 3-9(b)のような場合は Ewald 球を切る点は図 3-9(b)のようになる。2次元格子の逆格子が Ewald 球と交わる点は(a)と(b)を一緒にしたものとなる。これらのことを考えあわせれば回折パターンは図 3-9(c)のようになることがわかる。

実際の表面構造と RHEED パターンとの間の関係は図 3-10 のようになる [6)]。図 3-11(a)のように表面に凹凸がある場合には、凸部を電子線が透過してくるため透過電子線回折のパターンが生じ回折パターンはスポットになる。分子線エピタキシーによって 150 Å の GaAs を成長させた場合、図 3-10(b)のように表面は少し平らになり電子線回折パターンもスポットが表面に垂直な方向に伸びてくる(同時に回折スポットの、もともとの線の中間に別の回折線が現れてくる)。1μm の GaAs を成長させると面は平坦になり、回折パターンは結晶表面に垂直にストリーク状になる。これは前にも述べたように表面に垂直な方向でラウエ条件がゆるめられるためである。このことは結晶へ電子線が入ったときには大きな減衰がおこり、回折ビームは2次元結晶のみを

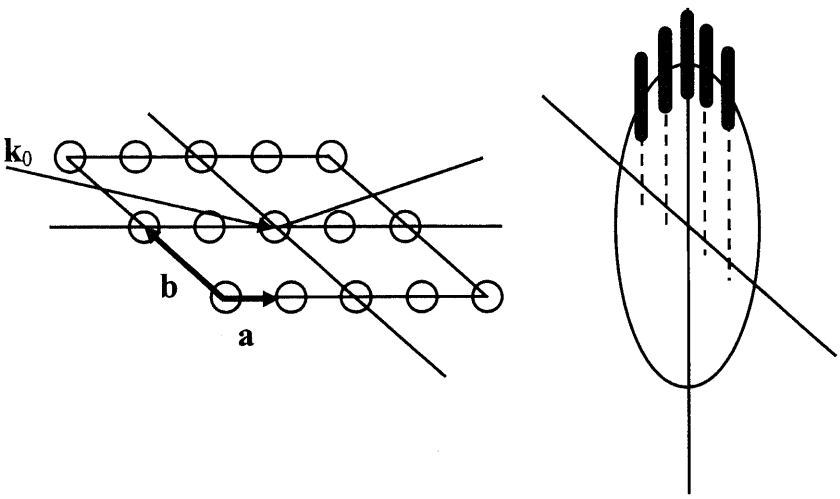
実効的にサンプリングしていることを示している。また、ストリーク状になるのは低い角度で電子線が界面を横切るときの屈折によっても増加させられる。このように RHEED は表面の凹凸を敏感にとらえることができる。



(a) One dimensional reciprocal lattice



(b) One dimensional reciprocal lattice (another direction)



(c) Two dimensional reciprocal lattice and diffraction pattern

Fig. 3-9 One- and Two- dimensional lattice

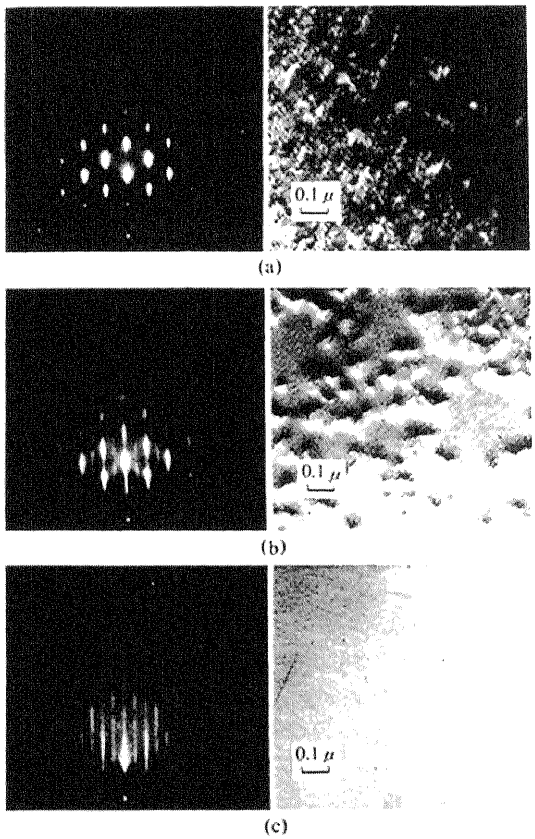


Fig. 3-10
Reflection high-energy electron-diffraction patterns and the corresponding photomicro-graphs of Pt-C replica of the same surface

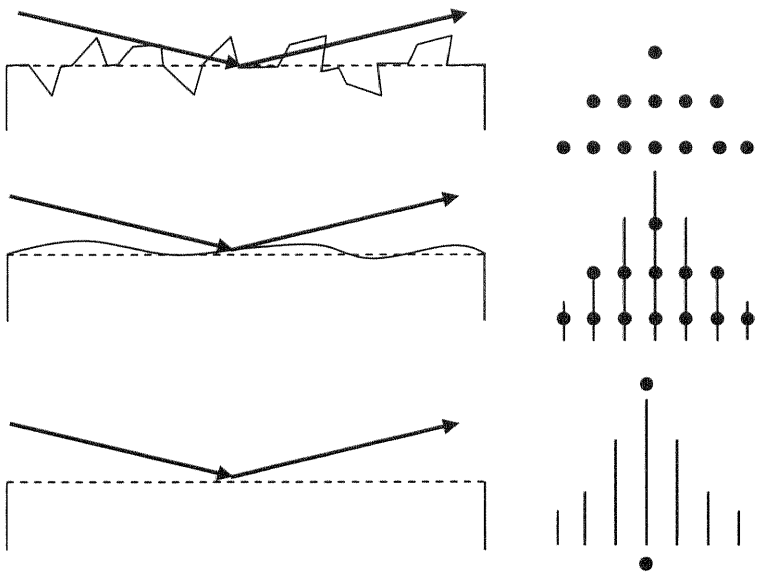
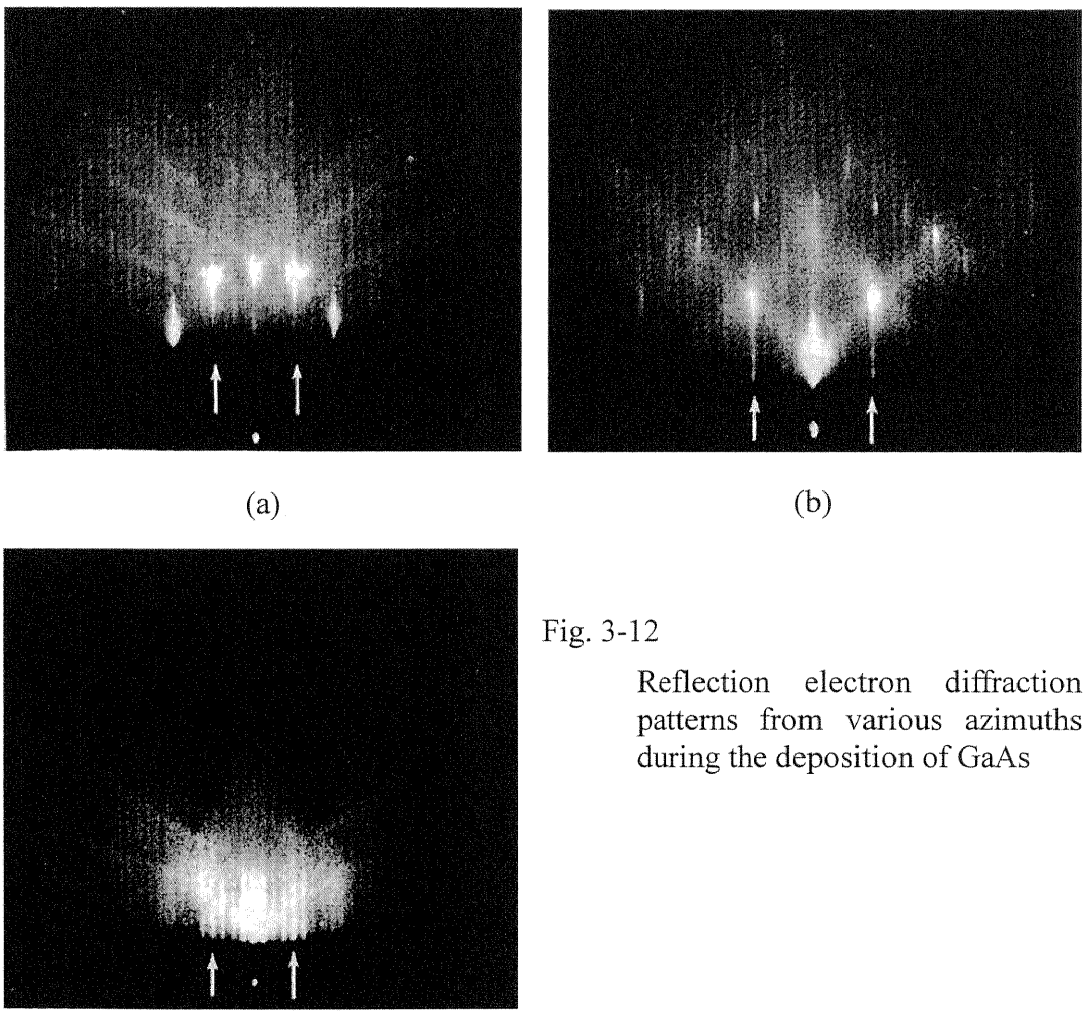


Fig. 3-11
Surface morphology dependence of diffraction pattern

図 3-10 のはじめの線の中間に出る回折線はその点に逆格子点があることを意味し、もとの結晶の2倍の周期のものが結晶表面に存在することを示している。RHEED パターンでは表面の完全な逆格子の図を1枚の写真から求めることができないので、いろいろな方向から回折パターンの写真をとり、これから2次元的な逆格子の地図を描く。図 3-12(a)、(b)、(c)はいろいろな方向から電子線を入射させて回折パターンをとったものである[21)]。[110]からみるとバルクの逆格子の間に1つの逆格子があり、[1-10]からみると7つの逆格子がある。これを2次元的に示すと図 3-13(a)のような表面の逆格子の地図ができる。GaAs(100)面には成長条件によって図 3-13(a)のほか図 3-13(b)に示すような構造も生ずる。バルクの逆格子の基本ベクトルを $\mathbf{a}^*$、$\mathbf{b}^*$とすると、



(a) (b) (c)

Fig. 3-12

Reflection electron diffraction patterns from various azimuths during the deposition of GaAs

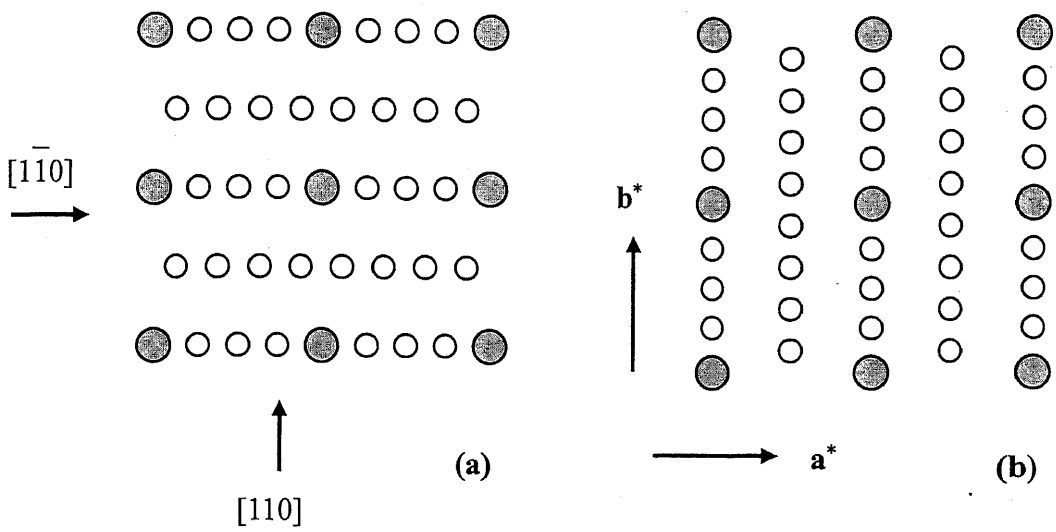
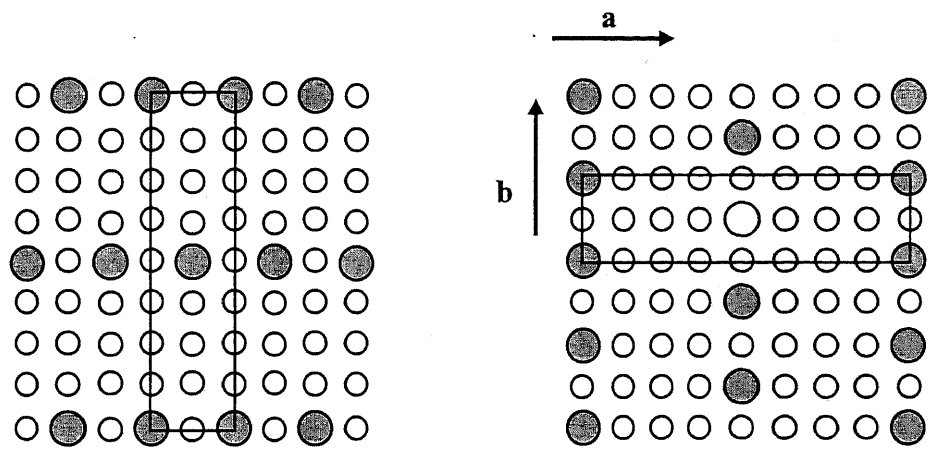


Fig. 3-13 Reciprocal lattice of GaAs(001) in the growth of GaAs



(a) GaAs(001)-C(2×8)
As stable surface

(b) GaAs(001)-C(8×2)
Ga stable surface

Fig.3-14 Real lattice formed from Fig. 3-13

たとえば C(8×2)の表面構造の逆格子ベクトル $\mathbf{a_s}^*$、$\mathbf{b_s}^*$は

$$\overrightarrow{a_s^*} = \frac{1}{2}\overrightarrow{a^*} + \frac{1}{8}\overrightarrow{b^*}$$
$$\overrightarrow{b_s^*} = -\frac{1}{2}\overrightarrow{a^*} + \frac{1}{8}\overrightarrow{b^*} \qquad (3.27)$$

である。表面構造の正格子の基本ベクトル $\mathbf{a_s}$、$\mathbf{b_s}$を

$$\mathbf{a}_s=\alpha\mathbf{a}+\beta\mathbf{b}$$

$$\mathbf{b}_s=\gamma\mathbf{a}+\delta\mathbf{b} \tag{3.28}$$

とすると、逆格子の定義から、

$$\mathbf{a}_s^*\cdot\mathbf{a}_s=\mathbf{b}_s^*\cdot\mathbf{b}_s=1$$

$$\mathbf{a}_s^*\cdot\mathbf{b}_s=\mathbf{b}_s^*\cdot\mathbf{a}_s=0 \tag{3.29}$$

であるから、α、β、γ、δ に関する4個の式ができ、これを解いて

$$\mathbf{a}_s=\mathbf{a}+4\mathbf{b}$$

$$\mathbf{b}_s=-\mathbf{a}+4\mathbf{b} \tag{3.30}$$

となる。これを図示すると図 3-14(b)のようになる。同様に図 3-13(a)の正格子は図 3-14 (a) のようになる。

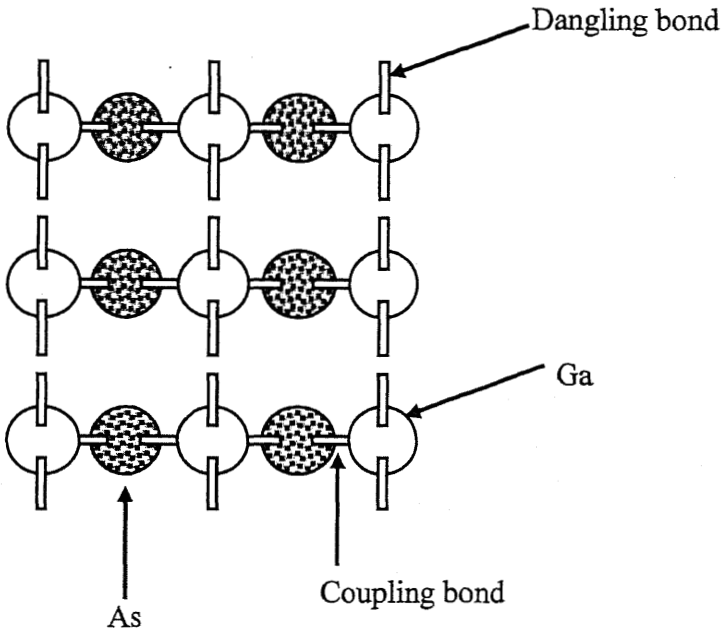


Fig. 3-15 Schematic diagram of dangling bond of Ga at GaAs(001)

これからもわかるように、図 3-14(b)の表面構造はバルクの格子の周期の 8 倍の周期のものと 2 倍の周期を持ち、中心に構造の一部をなす原子があって、ちょうど面心になっている。この構造を表すために GaAs(100)-C(8×2)を書く。C は面心を表す。

GaAs(100)-C(2×8)構造は分子線エピタキシーで初めて作られた表面構造で、As ビームを多く照射すると生成され、アニールするとC(8×2)面になる。このことからC(8×2)面はGa安定化面、C(2×8)面は As 安定化面を呼ばれる。この2つの面は基板温度と As/Ga ビームの比によって決まるある条件でつくられる。C(8×2)は C(2×8)の面を 90°回転すれば得られる。GaAs の(100)面は

上からみると図 3-15 に示すように Ga と As のダングリングボンドの向きが 90°異なっていることから、Ga と As の表面の付着の仕方に由来していると考えられている。

3-4 原子間力顕微鏡:AFM

本研究の試料表面の観察には Digital Instruments 社の原子間力顕微鏡(atomic force microscope: AFM)を主に用いた。この節では AFM について触れる。

1981 年、チューリッヒ(スイス)の IBM 研究所で走査型トンネル顕微鏡(scanning tunneling microscope: STM)が開発された。STM は鋭く尖った金属探針を導電性の試料表面 10Å以内に近づけて、針先と試料表面の原子との間に流れるトンネル電流を測定することにより、表面原子の配列を描き出す装置である。この装置により、"一個の原子や分子を見る"、"一個の原子や分子を動かす"、"一個の原子や分子を積み上げ、人工的に物質やデバイスを作る"ことが可能になった [22]。しかしながら、STM には"試料が導体でないと原子像の観察が出来ない"という限界が存在する。この限界を克服する為、"絶縁体表面を貴金属薄膜で被膜する"、"絶縁体表面に光や電子ビームを照射する"などの工夫が行なわれてきたが、すべての試料において十分な結果が得られるまでには至っていない。

STM で絶縁体を観察するという問題に対して Binnig らはスタンフォード大学と共同で図

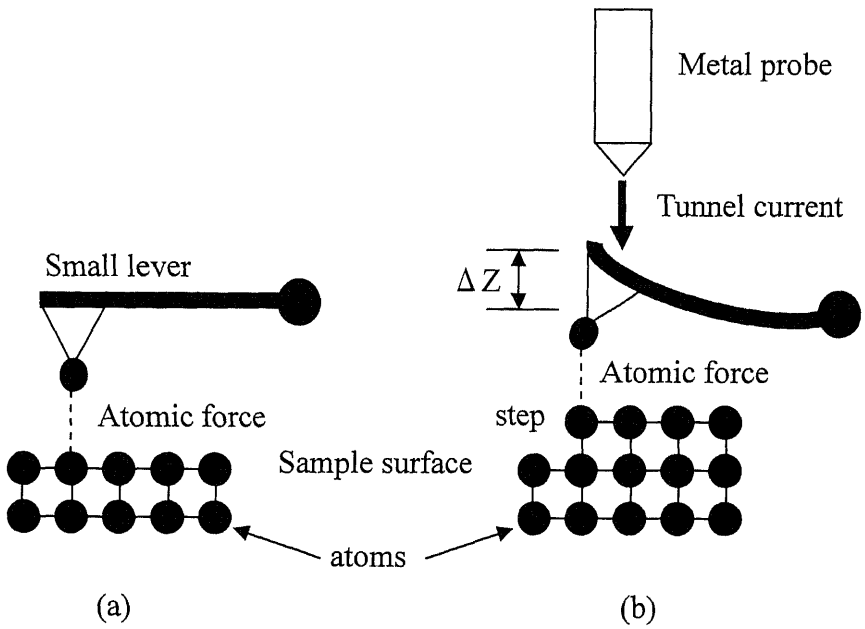


Fig. 3-16 Measurement of atomic force

3-16(a)のような小さなてこを用いて、試料表面の凹凸を観察する方法を考えた。この方法では、てこ先端の一個の原子と試料表面の一個の原子間に働く"原子間力"によるてこの垂直変位(ΔZ)を、図 3-16(b)のように STM を用いて、STM 探針とてこの背面の間に流れるトンネル電流の変化として、無荷重で検出する。これが原子間力顕微鏡(AFM)である。

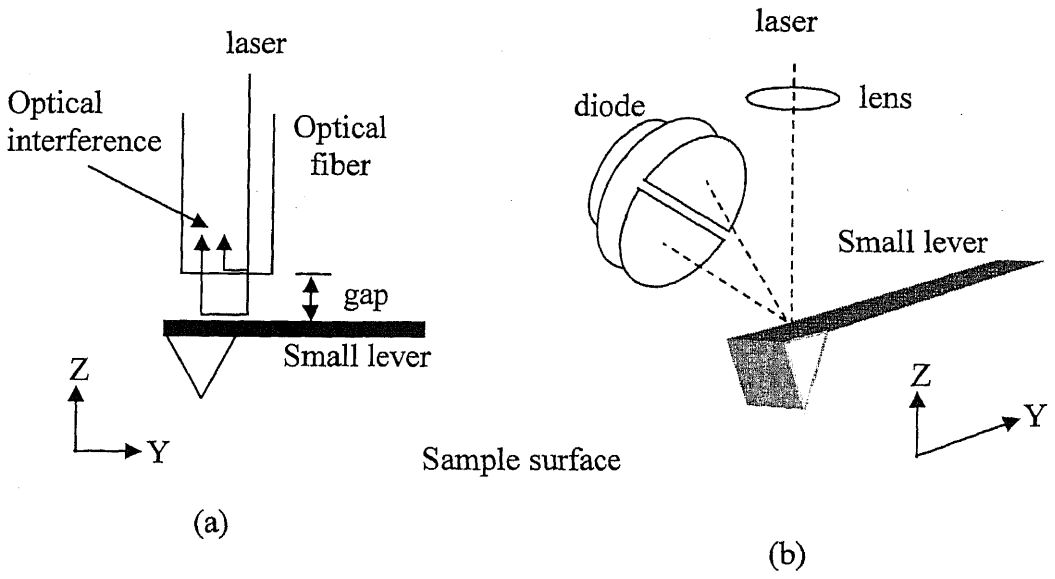


Fig. 3-17 Schematic diagram of (a) optical interference AFM and (b) optical lever AFM

てこの変位量の検出はトンネル電流に頼らなければならないという必然はなく、その後市販となった AFM では、てこの変位量検出にレーザ光を用いる技術が大半を占めるようになった。これは、光方式の AFM がてこの変位を無荷重で検出でき、オングストロームの分解能を持ちながら、てこ背面との距離が長くても良いという長所によるものである。光方式 AFM の代表的な例として"光干渉方式の AFM"と"光てこ方式の AFM"を図 3-17 に示す。図 3-17(a)の光干渉方式の AFM では、光ファイバ中を伝播してきた単一モードの半導体レーザ光がてこの背面で反射され、両方の光が干渉することを示している。つまりファイバ端面と、てこ背面との間隔(ギャップ)が干渉を起こす原因となっており、ギャップ往復中の波長 λ のレーザ光の位相が2π 変わるたびに、レーザ光の干渉強度が一周期変化する。このギャップは通常 10μm 程度に設定される。図 3-17(b)の光てこ方式の AFM では、てこのたわみによる光の反射角の変化を 2 分割した光ダイオードに入射する光の相対強度の変化として検出する。光てこ方式の AFM は、光干渉方式の AFM よりも簡単なこと、レンズや光ダイオードとてことの距離が数 mm から数 cm と広く取れることと、図 3-17(b)に示すように、水平(x)方向の力によるてこのねじれも 4 分割した光ダイオードを用いることにより検出可能な特徴があり、大半の市販 AFM 装置に採用されている。本研究で用い

た Digital Instruments 社の AFM も光てこ方式を用いている。

タッピングモード AFM

本研究では 1992 年 Digital Instruments 社が開発したタッピングモード AFM(tapping mode AFM)を用いて量子ドットの表面観察を行なった。タッピングモード AFM の特徴は、次のようにまとめることができる。

1. 従来のコンタクトモード AFM に比べ、2 桁小さい 0.1～1nN 程度の力を制御することが可能なため、柔らかいサンプルも極めて小さいタッピングフォースで試料を傷つけずに測定ができる。
2. 探針はサンプル表面に断続的に接触するので、水平方向に働く力(摩擦力)が生じない。このため、摩擦によるカンチレバーの変位が凹凸像に混入することが起こらない。また、軟らかいサンプルや、基板との吸着力の弱いサンプルを傷つけたり、基板からはがしてしまうことなく測定することができる。
3. カンチレバーの加振振幅を大きく(20nm 以上)することによって、サンプル表面の吸着層に捕らえられずに測定できるので、ノンコンタクトモード AFM よりも広範囲に動作領域が確保でき、かつ安定に動作する。
4. ノンコンタクトモード AFM の空間分解能は、サンプル表面から探針の距離によって決定され、通常は 5～10nm である。タッピングモード AFM では実際にサンプル表面に接触するので、分解能を制御するものは探針の先端のサイズだけになり、約 1nm の分解能を実現できる。
5. ノンコンタクトモード AFM では、加振したカンチレバーの応答速度と力の検出感度にはそう反する関係があるが、タッピングモード AFM では、高い加振周波数のカンチレバーを使用しても感度が落ちない。
6. 加振周波数は通常 300kHz 程度の高い周波数で動作させるので、探針はラスタースキャンによって水平移動する間に探針の径の分、表面を数十回接触することができ高 S/N 比観察ができる。

また、AFM とほぼ同じ装置構成を持つ顕微鏡として、探針を磁性体にすることで表面の磁気力を検出する磁気力顕微鏡(MFM)、探針の横方向に働く力を検出する摩擦力顕微鏡(FFM)等がある。

最後に本研究で使用した AFM 装置のブロックダイアグラムを図 3-18 に示す。

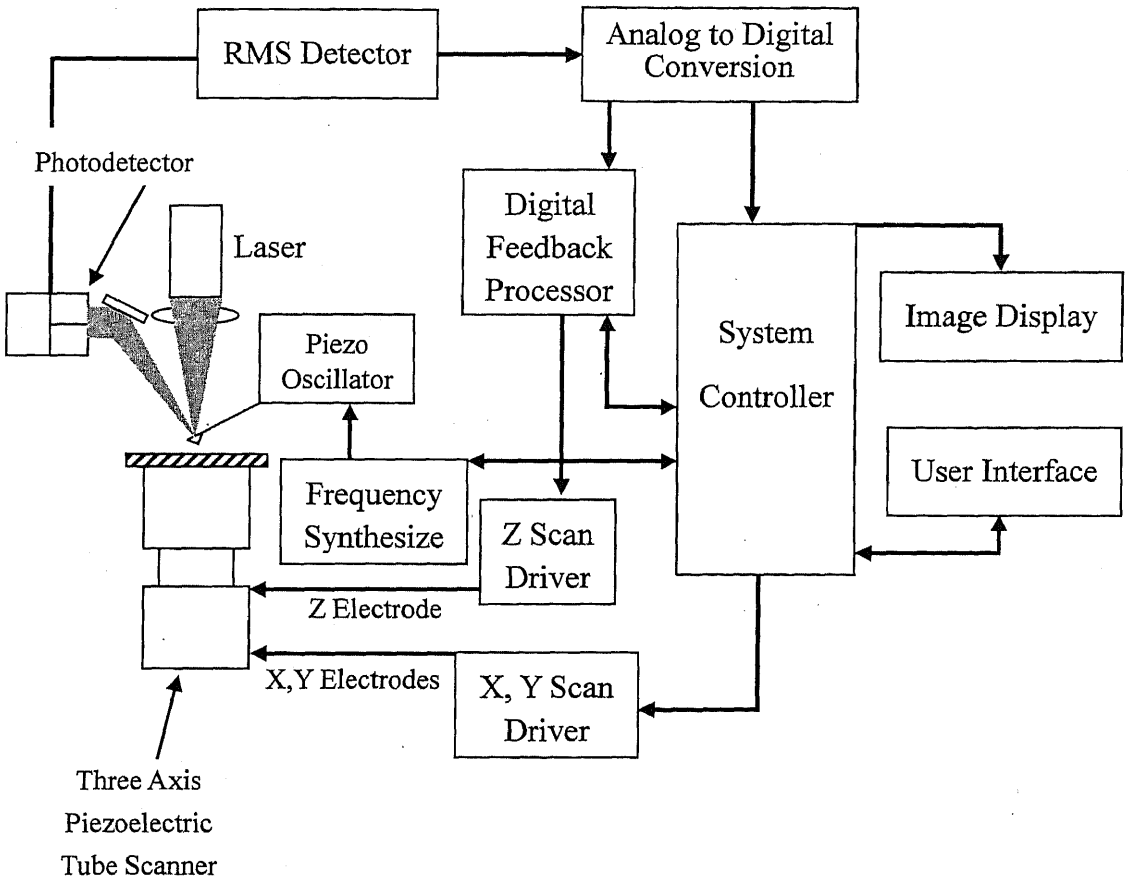


Fig. 3-18 Block diagram of tapping mode AFM

3-5 フォトルミネッセンス:PL

本研究では、作製した量子構造の光学特性を調べるためにフォトルミネッセンス(photoluminescence : PL)測定を行った。PL とは、半導体にバンドギャップよりも大きいエネルギーを持つ光を照射することで熱平衡よりも過剰に生じた電子、正孔が再結合する際に放出される蛍光のことである。生成された電子、正孔は直接再結合するか、不純物あるいは欠陥準位を経由して再結合する。また、量子構造においては閉じ込めポテンシャルにより形成された量子準位を経由して再結合が起こる。従って PL スペクトルを分析することにより、試料中の電子準位を評価することができる。バルク中での電子、正孔の生成、再結合過程を図 3-19 に示す。

PL 測定の特徴としては、不純物、欠陥に対して非常に高感度であるため、不純物や欠陥に

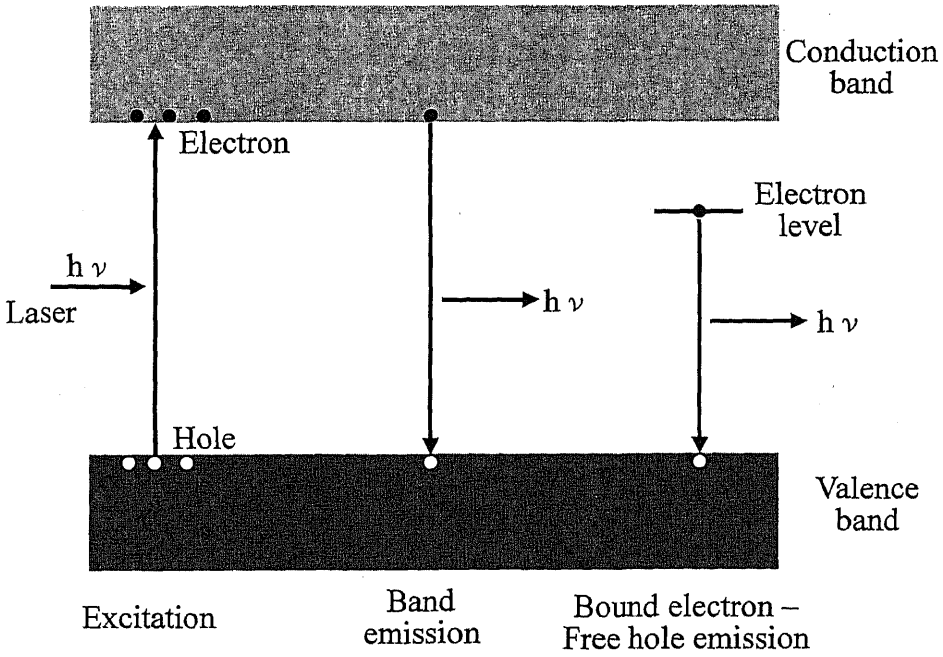


Fig. 3-19 Schematic diagram of PL

よる準位形成の同定ができること、非破壊、非接触法であること、試料表面付近(1～数 10μm)の情報が得られることなどが挙げられ、半導体結晶の構造評価、光学特性評価などに広く用いられている。実験装置は大きく分けて、励起光源部、試料室、分光器、検出器、装置制御・データ処理部から構成されており、本研究における PL では、光源に Ar イオンレーザ(波長 514.5nm)、半導体レーザ励起 YAG レーザ(波長 532nm)、He-Cd レーザ(波長 442nm)、検出器に光電子倍増管、CCD カメラ、PbS フォトディテクタを用いた。PL 測定系の概略を図 3-20 に示す。さらに PL 測定を、磁場を印加しながら行う、時間分解する(100ps 程度の分解能)などにより、波動関数

の広がりやキャリアの緩和過程を調べることなどができ、物性評価としても有用な手段となっている。本研究でも、金属材料研究所、高増正氏の協力により、パルス磁場中における量子ドットの PL 測定を行った。

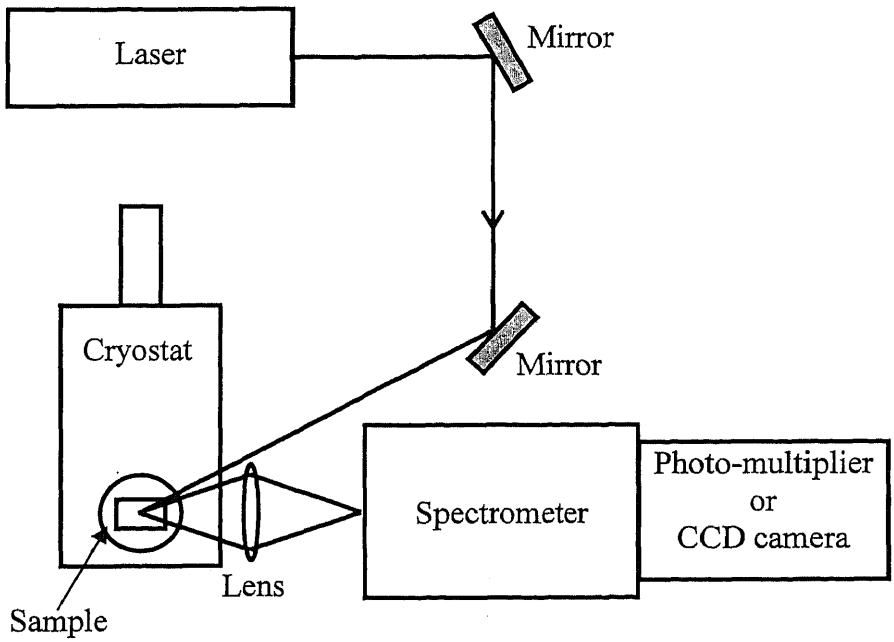


Fig. 3-20 Schematic diagram of PL measurement system

3-6 X線回折（XRD）

X線回折法(X-ray Diffraction: XRD)は 、試料表面に波長λの細いX線ビームを照射して、試料の結晶粒子の面間隔dの格子面で回折された回折線の強度を回折角2θに対して測定し、材料の構造評価を行う手法である[23)]。X線回折法では、以下のような解析を行うことが可能である。

- 結晶性の評価
- 結晶性物質の同定
- 薄膜など非常に薄い部分での測定
- 結晶の配向性の評価
- 残留応力値の測定
- 格子定数解析
- 長周期構造の同定

本研究で使用したフィリップス社の薄膜材料結晶性解析高分解能X線回折装置(X'Pert-MRD: Materials Research Diffractometer)は、1つの装置で多岐にわたるXRD応用が可能な装置である。

3-6-1 X線回折の原理

Wilhelm RöntgenによってX線が発見されて間もなく、1913年に、Max von LaueはX線の波長は結晶の格子面間隔と同じくらいであるから、X線が結晶を透過するときに回折されることを示唆した。結晶によって作り出された回折図形を解析する最初の方法は、格子面を鏡とみなし、結晶モデルとして反射格子面が間隔dで積み重なったものを考えることであった。このモデルによると、強め合う干渉が起こるために結晶と入射X線とがなすべき角度を容易に計算できる。図3-21に示した2本の光線の行路差は

$$AB+BC=2d\sin\theta \tag{3.31}$$

である。任意の反射角に対しては行路差は波長の整数倍とはならず、波は弱めあう干渉を起こす。しかし、行路差が波長の整数倍になるときは反射された波は同位相となり、強めあう干渉を起こす。このことから、明るい反射が観測されるのはθが次のBraggの法則を満たすときであると

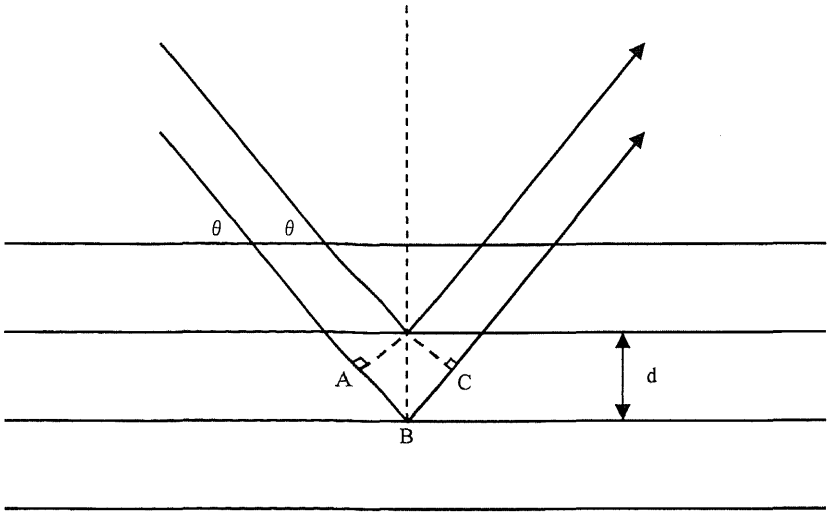


Fig. 3-21 Schematic of Bragg's law

いうことがわかる。

$$n\lambda=2d\sin\theta \tag{3.32}$$

n=2,3…の反射を2次反射、3次反射、…と呼ぶ。これらは波長の2倍、3倍、…の行路差に相当する。nをdに取り込み、Braggの法則を

$$\lambda=2d\sin\theta \tag{3.33}$$

のように書き、n次の反射は(nh nk nl)面(格子間隔がdの1/nの仮想的な面)からの反射とすることも多い。

3-6-2 測定装置と測定方法

本研究で使用したMRDは、詳しい結晶構造解析に用いられる4軸X線回折装置である。X線源にはCuのKα1線(λ=1.54056Å)を用い、X線を高度に単色化するためにGe(220)4結晶モノクロメーターを設置している。また、角度分解能を上げるために検出器の前にGa(220)アナラザー結晶を挿入し、制御性と高い再現性を持つゴニオメーターが使用されている。

通常、結晶性を評価する測定方法としてωスキャン(ロッキングカーブ測定)がある。ωスキャンは、Bragg角度のまわりで試料を回折面内(ω角度方向)で回転させる測定方法である。(図3-22)また、ω-2θスキャンは、角度レンジにωを指定し、検知器部が2θスキャンする(通常のX線装置はこれらのスキャンのみ)。この他に試料が360°面内回転できるΦスキャンと、試料のあおり角を変えてスキャンするΨスキャンができる機構になっており、試料に対して平行でない面の情

報も測定可能である。

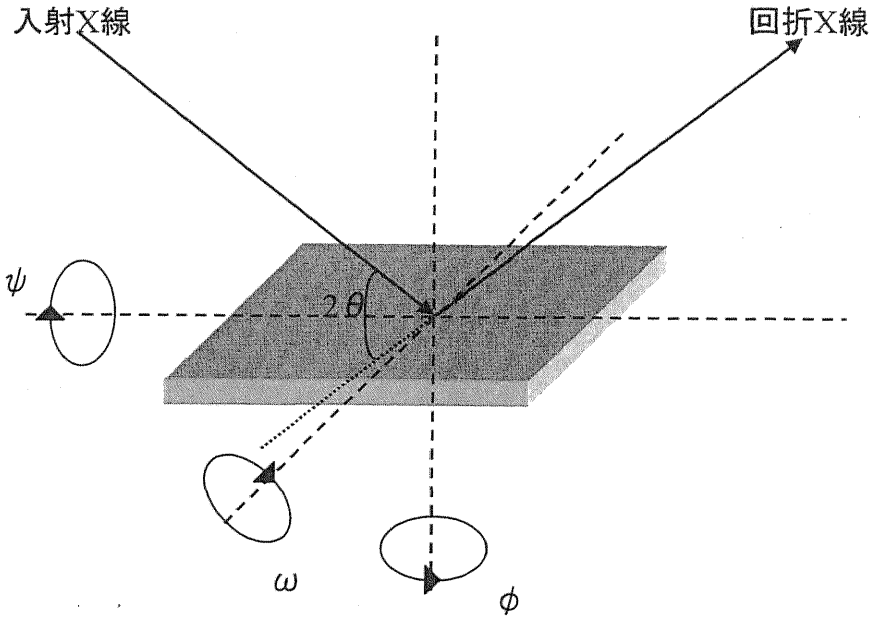


Fig. 3-22 Schematic of 4-axes configuration

3-6-3 逆格子空間マッピングとその解析例

ωスキャンした時の測定ピークの広がりを細かく解析する場合には、ωと2θをある条件下でスキャンする逆格子空間マッピング(Reciprocal Space Mapping: RSM)があり、格子の歪(Δ2θ)と結晶のモザイク状態(Δω)によるピークの広がりを分離解釈することができる。この装置では、2つの任意逆格子点で切った面のマッピング測定が可能であるので、図3-23の様に、逆格子空間マッピング上で方向が定められ詳しい解析が行える。図3-23はGaAs(001)基板上にSiをエピタキシャル成長させた試料の(224)面逆格子空間マッピング測定である。全く歪を受けずに成長すれば、図中の●のところにLayerのピークが現れるはずであるが、この場合、歪を受けて成長しているので●からずれている。どのように歪を受けているかを考察すると、この図では、Siエピタキシャル膜の[110]方向の格子定数がGaAs基板の格子定数と同じであることがわかる(Qx=λ/2d)。また、[001]方向ではSiエピタキシャル膜の格子定数とGaAs基板の格子定数とは異なる。(Qy=λ/2d)。通常、GaAsとSiの格子定数は異なるので、Siエピタキシャル膜は[110]方向に大きな歪を受けて成長していることがわかる。

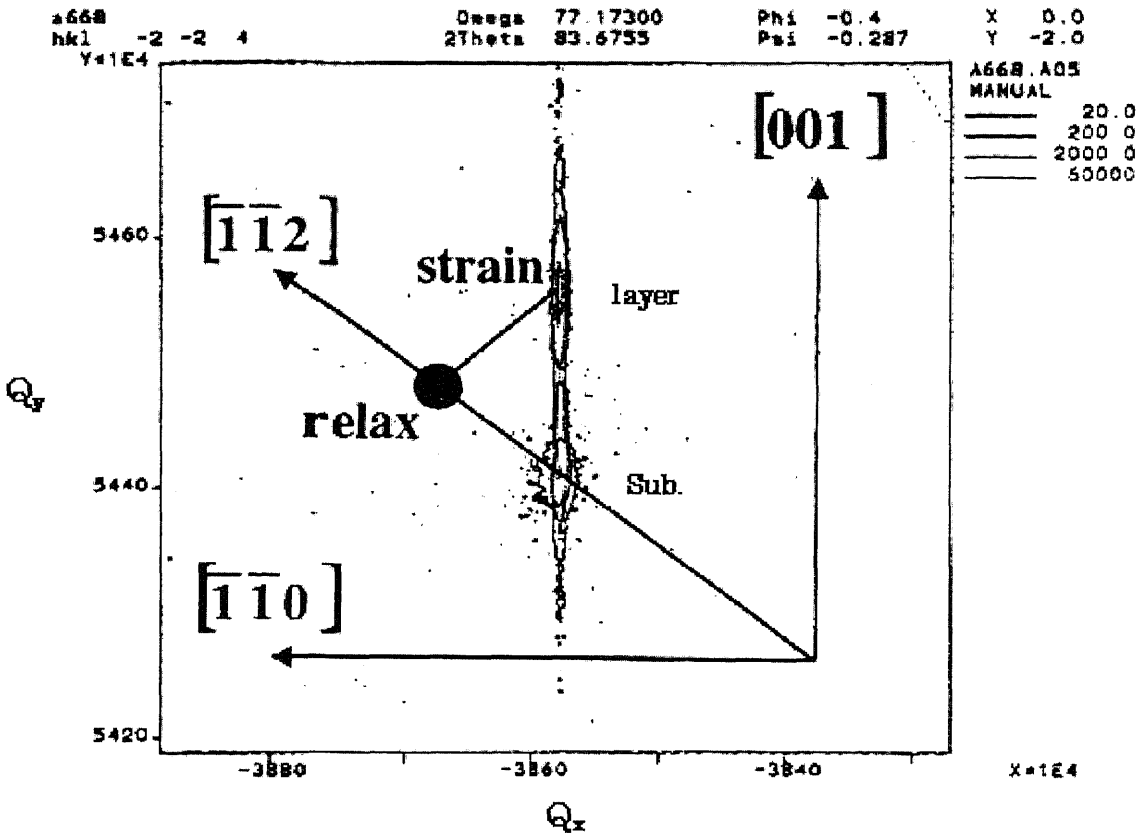


Fig. 3-23 Reciprocal space mapping (Si on GaAs)

参考文献

1) J. E. Davey and T. Pankey, J. Appl. Phys. **39** (1968) 1941

2) A. Y. Cho and J. R. Arthur, Progr. Solid. State. Chem. **10** (1975) 157

3) L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard and K. Ludeke, J. Vac. Sci. Technol. **10** (1973) 11

4) J. R. Arthur, J. Appl. Phys. **39** (1968) 4032

5) A. Y. Cho, J. Vac. Sci. Technol. **8** (1971) 531

6) P. M. Petroff, A. C. Gossard, W. Wiegmann and A. Savage, J. Crystal Growth **44** (1978) 5

7) J. H. Neave and B. A. Joyce, Appl. Phys. **A31** (1983) 1

8) M. Knudsen, Ann. Physik **47** (1915) 697

9) M. A. Herman and H. Sitter, Springer- Verlag, (1988) p29

10) C. E. C. Wood, D. Desimone, K. Singer and G. W. Wicks, J. Appl. Phys. **53** (1982) 4230

11) T. A. Flaim and P. E. Ownby, J. Vac. Sci. Technol. **8** (1971) 661

12) J. R. Arthur, Jr. , Appl. Phys. **39** (1968) 4032

13) C. T. Foxon and B. A. Joyce, Current Topics in Material Science, **7**, ed. E. Kaldis, North-Holland, (1981) p1

14) C. T. Foxon and B. A. Joyce, Surf. Sci. **64** (1977) 293

15) D. B. Dove : Matthews 編 Epitaxial Growth, (Academic Press, 1975), A, p. 331 など

16) C. Kittel : Introduction to Solid State Physics (Jhon Wiley & Sons, 1975) など

17) 回折についての詳細は、桜井敏雄 : X線結晶解析（裳華房、1967）

18) D. B. Dove, R. Ludeke and L. L. Chang : J. Appl. Phys. **44** (1973) 1897

19) E. A. Wood, J. Appl. Phys. **35** (1964) 1306

20) A. Y. Cho, J. Vac. Sci. Technol. **8** (1971) S31

21) A. Y. Cho, J. Appl. Phys. **42** (1971) 2074

22) 森田 清三, 走査型プローブ顕微鏡のすべて, 工業調査会 K Books Series 83, 1992 年 2 月初版発行

23) 小川 智哉 編著, 結晶評価技術ハンドブック, 朝倉書店

第 4 章

GaAs(311)B 基板上への
自己組織化 InGaAs 量子ドット形成

第 4 章　GaAs(311)B 基板上への自己組織化 InGaAs 量子ドット形成

4-1 概論

1980 年代に入って、薄膜結晶成長技術として分子線エピタキシー(MBE)法ならびに有機金属気相エピタキシー(MOVPE)法の研究進展に伴い、第 2 章でも触れた 1 次元超格子が作製可能になり、またバルク結晶とは本質的に異なる新しい物性が数々得られることがわかってきた。これらは、電子および正孔を 2 次元平面内に局在化させたために生じた量子力学的効果の結果であり、物性物理学的にも工学的応用の観点からも非常に興味深いものである。この考え方を発展させ、キャリアをさらに低次元の空間に閉じ込めれば、新しい物性が出現するものと期待される。特に量子閉じ込め構造の極限である 0 次元量子ドットでは、状態密度がデルタ関数的になり光学特性がさらに改善することが期待される。

本研究で用いた自己組織化機構は、従来の露光技術やエッチング技術とは根本的に異なる新たな微細構造作製技術として注目されている。この技術は格子歪系において、成長モードが 2 次元成長からコヒーレントな 3 次元成長に移行する Stranski-Krastanov(S-K)成長モードを活用するものである [1-5]（図 4-1）。このため材料、条件を的確に選ぶことにより、選択成長法などの量子ドット作製技術よりも、高密度な量子ドット作製が可能である。さらに、量子ドットは薄膜成長過程の途中で自然形成されるため、リソグラフィー、エッチングなど、多くの行程を必要とする作製法に比べ、不純物による汚染の少ない試料を作製することが可能である。この作製法での問題点としては、ドットが自然形成されることに由来し、ドットのサイズ揺らぎが大きくなることや、ドット形成位置の制御が困難であることが挙げられる。この問題点を解決し、デバイスへの応用を考える上で量子ドットの自己組織化機構の制御は避けて通れない点であり、そのことからもドット形成のメカニズムの解明は現在でも多くの研究がなされている。

量子ドットの位置制御については様々な報告がある。ドットが GaAs 表面のステップ上に形成しやすいことから、ステップの位置を制御することにより、ドットの位置を制御しようとする試み [6,7]、量子ドットを積層化することで成長方向に量子ドットを整列させる試み [8]や、高指数面の基板を用いることにより、量子ドットを基板の表面内でも整列化しようとする試み [9]などである。どの方法も一長一短があり、ドットの位置制御は進歩しつつあるが、応用上の問題点は完全には解決されていない。

本章では GaAs(311)B 高指数面基板への配列構造をもつ InGaAs 量子ドットの作製とそのサイズ、密度制御について述べる。

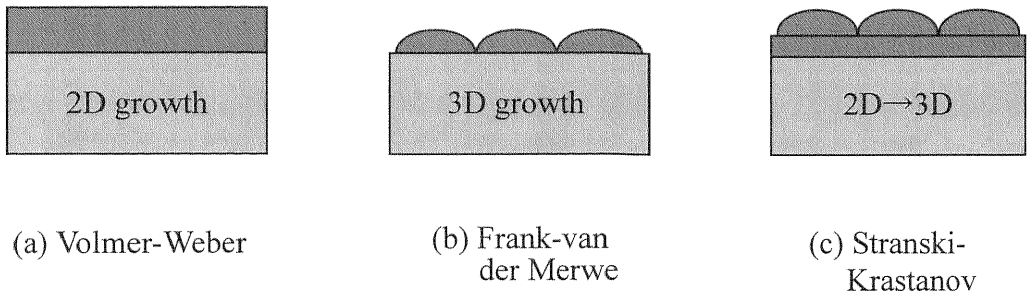


Fig. 4-1 3 different growth modes that arise due to lattice mismatch between substrate material and epitaxial layer

4-2 量子ドットの作製条件

4-2-1 基板の前処理

(1) GaAs(311)B 基板のエッチングは、GaAs (001)基板と同様の条件で行った。まず、トルエン、アセトン、メタノールによる有機溶媒超音波洗浄により脱脂を行う。エッチング液は硫酸系エッチング液を用いた。混酸比を $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O=5:1:1$ としたエッチング液をつくり、清浄なビーカーに入れ、恒温水槽のなかで温度を 60℃に保つ。この中に脱脂の済んだ基板を入れ、3 分間エッチングを行う。(このとき温度差などによってエッチングにむらができるのを防ぐため、ビーカーを軽く振ってエッチング液がよく撹拌されるようにする。)

(2) エッチングされた基板はMoホルダーにInを用いてマウントする。処理室に入れられた基板は大気にさらされているので、成長室汚染防止のため pre-bake を行わなければならない。pre-bake は 300℃で 1 時間ほど行う。

(3) 成長室にトランスファーした基板は、実験の目的によってサーマルクリーニングもしくは原子状水素を用いてクリーニングを行う。(001)基板と違い、クリーニング後の(311)B 基板では 2 倍、4 倍などの RHEED パターンは確認されない。通常、サーマルクリーニングは基板温度 580℃で行い、水素クリーニングは基板温度 500℃で行う。水素クリーニングは低温で行えるため、特に V 族原子が脱離しやすい GaAs、InP などのクリーニングに有効である[10,11]。

クリーニング後、RHEED パターンはストリークとなり基板表面が平坦であることが確認できるが、局所的な凹凸や、表面における汚染物質の影響を少なくするため、GaAs のバッファー層を成長する。バッファー層は通常 3000Å成長する。その後、実験の目的に応じてドット層として $In_xGa_{1-x}As$ を数 ML 成長させた。ドットが完全に形成されると RHEED パターンはストリークからスポットになる。図 4-2 に試料作製の手順を示す。通常水素の流量は 1.0～1.5sccm、フィラメント温度 1500～1600℃としているので、クラッキング効率約 1%で、$1\times10^{16}Hcm^{-2}s^{-1}$ の原子状水素が基板表面に入射していることになる[12]。

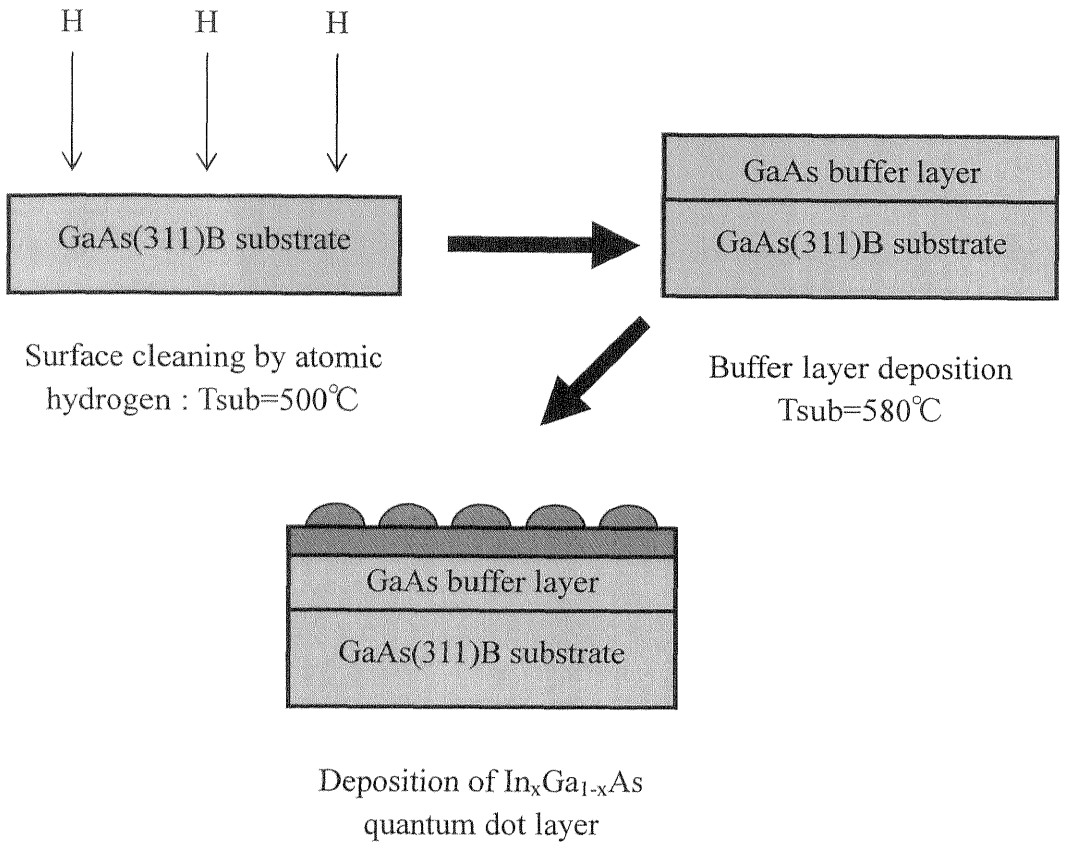


Fig. 4-2 Sample fabrication procedure

4-2-2 GaAs(311)B 基板上への量子ドットの作製

1994 年、NTT の研究グループは、GaAs(311)B 基板上への周期配列構造を持った量子ドット作製に関する研究を科学雑誌 Nature に発表した [9]。これは GaAs(311)B 基板上に有機金属気相成長法(MOVPE)を用いて歪 AlGaAs-InGaAs 薄膜を成長し、適当な条件下で成長中断を行うと、積層膜内で大規模な原子移動が起こり、ナノスケールの InGaAs の円板状閉じ込め構造が形成されるというものである。GaAs(311)B 基板上における特異な成長過程については、まだ十分に理解されていないが、GaAs(001)基板において見られた局所的な量子ドットの周期構造の形成機構 [13]がこの GaAs(311)B 基板では顕著に働くためであると考えられる。この周期構造の形成には約 800℃でのアニールが必要であり、MOVPE では可能であるが、これより低温成長の MBE ではこの周期構造作製は困難であると予想された。しかし成長条件を的確に選ぶことにより、この周期構造が作製可能であることが明らかになった [14,15]。図 4-3 は GaAs(311)B 基板上に

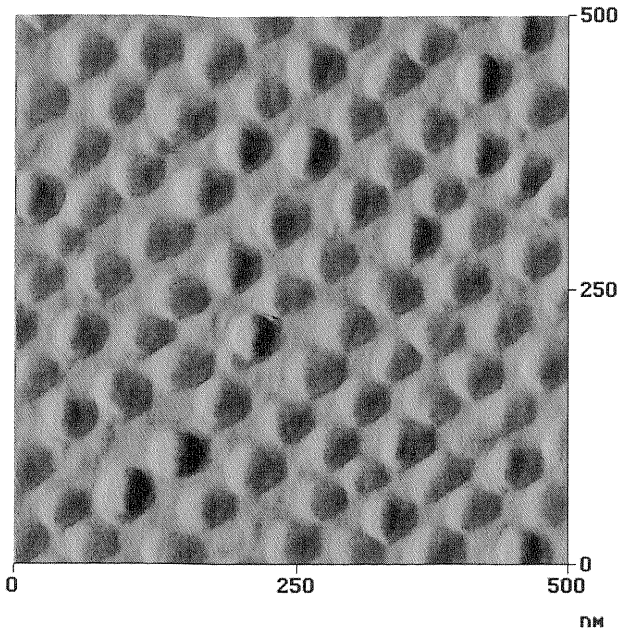


Fig. 4-3 AFM image of $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ QDs ordered structure on GaAs(311)B substrate

基板温度 500℃、成長速度 0.1μm/h で $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ を 8.8ML 成長させた試料表面の AFM 像である。このように原子状水素援用 MBE によっても GaAs(311)B 基板上に配列構造を持つ量子ドットが作製可能であることがわかる。量子ドットのサイズは、GaAs(001)基板を用いたときと同様に、In 組成を変化することにより、ある程度コントロールが可能である。しかしながら、In 組成を変化させて量子ドットのサイズをコントロールした場合、$In_{0.4}Ga_{0.6}As$ の場合のような良好な配列構造は保たれなかった。例として、$In_{0.8}Ga_{0.2}As$ を同条件で 4.4ML 成長した試料の AFM 像を図 4-4 に示す。この図に見られるように In 組成を大きくすることにより、量子ドットのサイズは小さくなっているが、量子ドットの配列構造は失われている。これらのことから、本研究では In 組成変化による方法とは別の量子ドットサイズのコントロール法について実験、検討を行った。

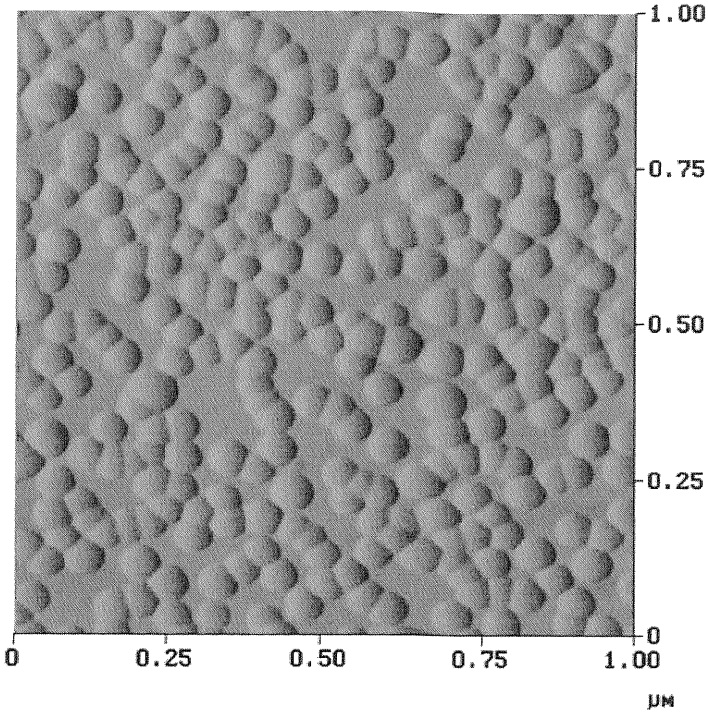
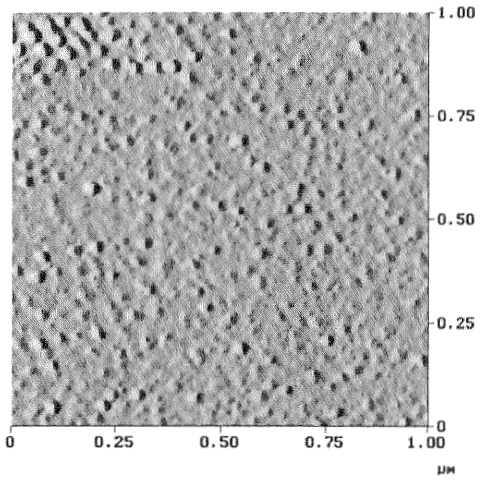


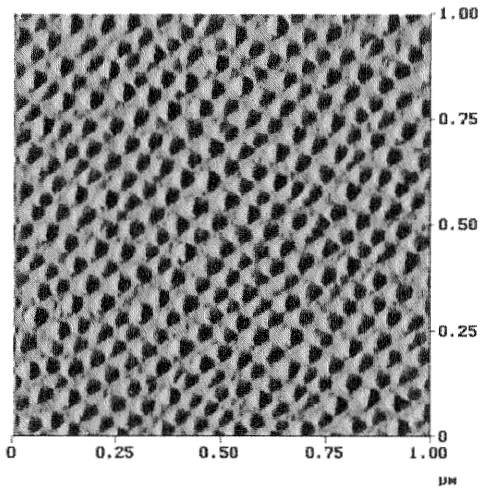
Fig. 4-4 AFM image of $In_{0.8}Ga_{0.2}As$ QDs on GaAs(311)B substrate

4-2-3 量子ドットサイズの膜厚依存性

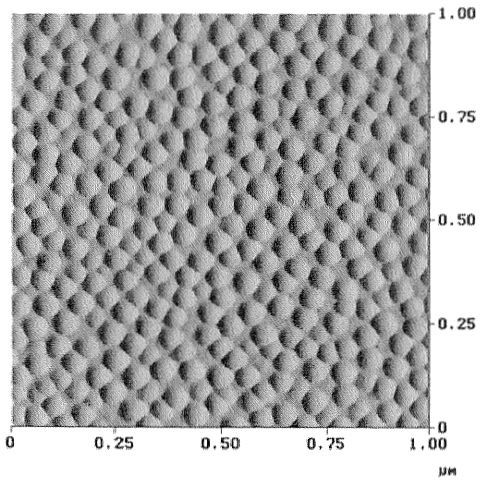
まず、$In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 量子ドットサイズの膜厚依存性を調べる実験を行った。$In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 層は基板温度 500℃、成長速度 0.1μm/h で成長を行った。図 4-5 にそれぞれの試料の AFM 像を、図 4-6 にドットの直径の膜厚依存性を示す。AFM 像のスキャンサイズはすべて 1μm^2 である。膜厚の増加に伴い、ドットの直径は平均で約 45nm～65nm まで変化することがわかる。しかしながら 6.3ML より少ない膜厚では明確なドット形状が見られなかったため [16]、この条件において 45nm 以下の量子ドットの形成は困難であると考えられる。膜厚の増加に伴いドットのサイズ揺らぎが増加しているのは、膜厚によって既存のドットが大きくなるとともに、ドットのできていない領域に新たなドットが形成されるためであるものと考えられる。これによりドットの密度は高くなるが、AFM 像からもわかるようにドットの配列構造は各所で失われ始める。



(a)



(b)



(c)

Fig. 4-5

AFM images of $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ QDs layer after (a) 6.3ML, (b) 8.8ML and (c) 9.4ML deposition, respectively. All samples were grown on GaAs(311)B substrates at 500°C.

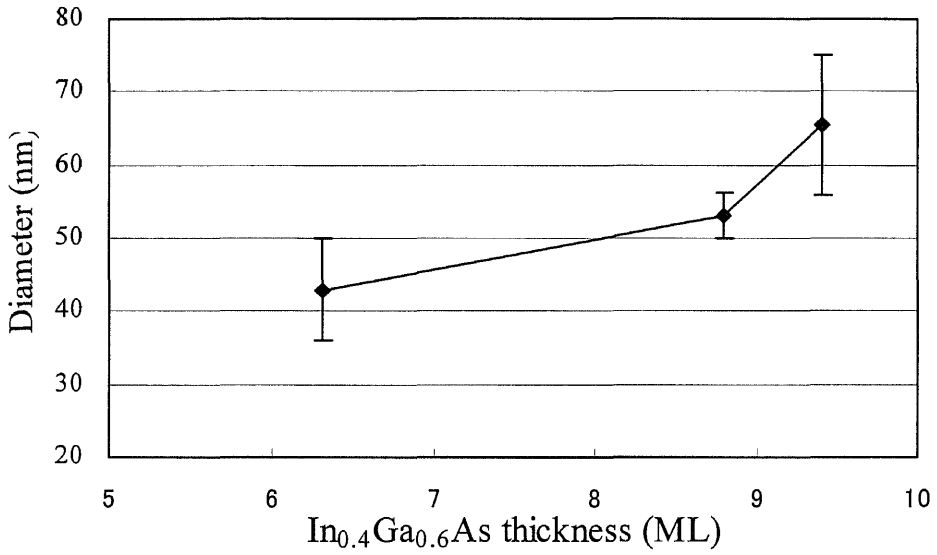
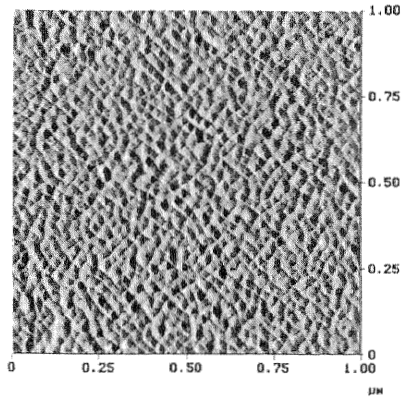


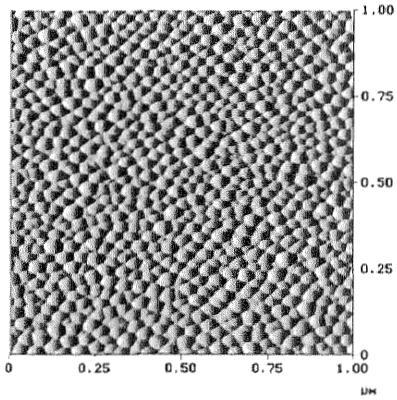
Fig. 4-6 QDs diameter dependence on deposited InGaAs layer thickness

4-3 基板温度による量子ドットの形状制御

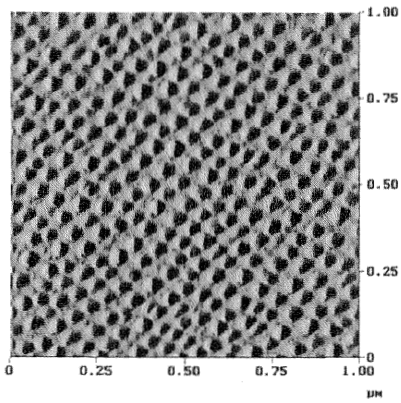
このように、量子ドットの整列性を考える上で最適膜厚があることと、量子ドットの形成に必要な臨界膜厚が存在することが考えられるため、膜厚の変化によって量子ドットのサイズを制御する方法は、ある程度の成長範囲に限られるものと思われる。したがって、さらに制御良く量子ドットのサイズ、密度をコントロールする方法として、InGaAs 層成長時の基板温度をコントロールする方法を試みた。バッファー層までの成長条件はこれまでの試料と同一のものを用い、$In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 層成長時の基板温度を 460℃～540℃までの間で変化させて数枚のサンプルを作製した。成長膜厚は RHEED パターンが完全なスポットパターンになるまでの膜厚で決定した。また、成長終了後基板温度はすぐに下げ、アニールの効果は少なくなるようにした。図 4-7 にその AFM 像を、図 4-8 に基板温度依存性のまとめを示す。それぞれの基板温度(T_{sub})、成長膜厚(Th)、ドットの平均直径(Di)、ドットの密度(De)は表 4-1 に示す通りである。

図 4-7、4-8 に示すように、基板温度によるドットサイズのコントロールでは、GaAs(311)B 基板を用いたときの特徴である配列構造を失うことなく、量子ドットの平均サイズ、密度を量子ドットの直径で約 30～130nm、密度で約 1.4×10^{11}～$5.6\times10^{9}/cm^{2}$ まで制御することが可能となった。特に 460℃、480℃で作製した試料では、量子ドットが試料表面のほぼ 100%を覆い尽くす構造をとっており、それぞれのサイズにおけるドットがとりうる最大の密度になっていると考えられる。これらの試料においては、ドット同士が互いに接しているにも関わらず、InAs 量子ドットで見られるようなドットの合体が見られず、ドット間の構造的な境界は保たれている。これらの詳しいメカニズムについては第 5 章で述べるが、ドット間に斥力またはドットの合体に対する抵抗力が働いているためであると思われる。これら配列構造を持つ GaAs(311)B 基板上の量子ドットは 2 次元平面内に形成された量子ドット超格子実現の可能性を示唆しており、このドット超格子における、ドットサイズ、ドット間隔をコントロールできたという点で、この結果は非常に重要であると考えられる。この配列構造はまだ完全なものではないため、さらなる条件の最適化や、配列構造を促進させる下地へのリソグラフィーなどの工夫が必要である。量子効果が顕著になるサイズでの配列化はまだ完全に達成されていないが、本来 GaAs(311)B 上での InGaAs 量子ドットは配列構造を取り易いことから、これらの努力により完全配列した量子ドット超格子の実現も可能であると考えられる。

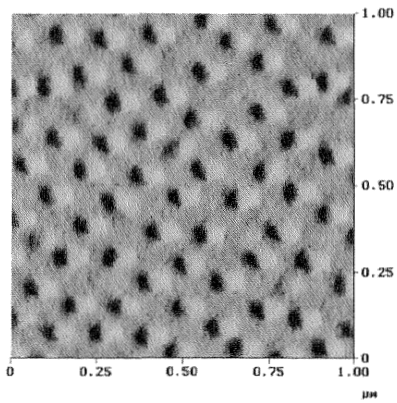




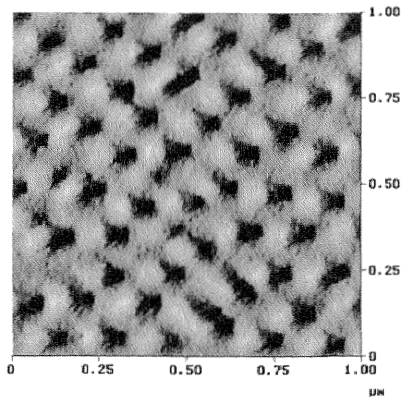
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 4-7

AFM images of $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ QDs grown on GaAs(311)B substrates at (a) 460°C, (b) 480°C, (c) 500°C, (d)520°C and (e) 540°C, respectively.

Table 4-1

sample	T_{sub}	Th	Di	De
(a)	460°C	8.8ML	27.9nm	$1.4\times10^{11}/cm^2$
(b)	480°C	7.7ML	34.5nm	$8.0\times10^{10}/cm^2$
(c)	500°C	8.8ML	53.0nm	$3.3\times10^{10}/cm^2$
(d)	520°C	12.7ML	75.8nm	$6.9\times10^{9}/cm^2$
(e)	540°C	15.5ML	136.1nm	$5.6\times10^{9}/cm^2$

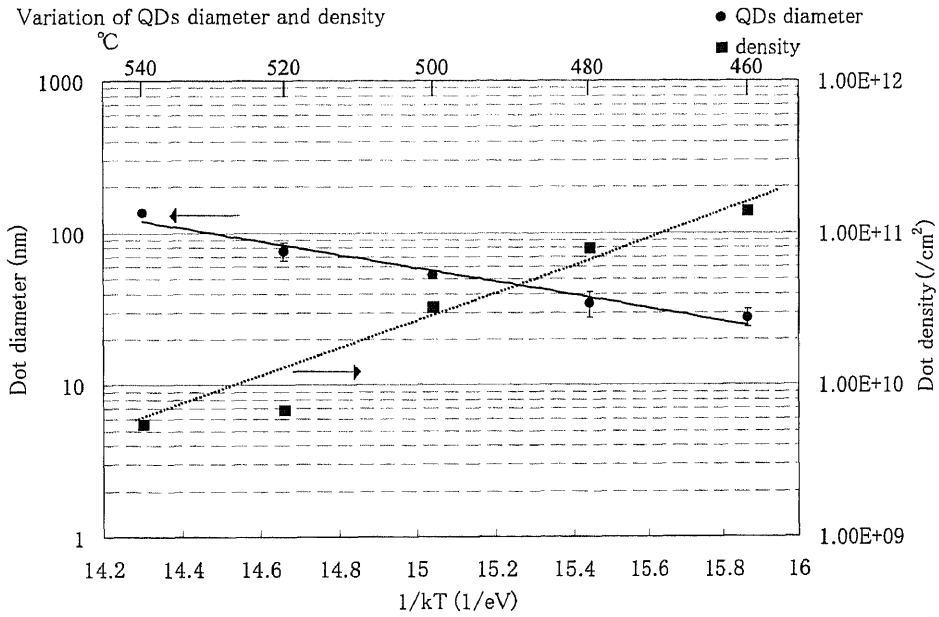


Fig. 4-8 QDs diameter and density dependence on substrate temperature

4-4 まとめ

本章では配列構造を持った、GaAs(311)B 基板上 $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 量子ドットのサイズ、密度コントロールについて述べた。膜厚によるコントロールでは、ドットサイズはある程度コントロール可能であるが、サイズが変えられる範囲、サイズの揺らぎ、整列性の面で問題が残った。

基板温度によるドット形成の制御では、GaAs(311)B 基板を用いたときの特徴である配列構造を失うことなく、サイズと密度のコントロールが可能になった。サイズ、密度の変化可能範囲も広くとることができ、量子ドット作製時のコントロール法として非常に有効であると考えられる。なかでも低温の成長ではドットの表面被服率が 100%となるまでドット密度を増加することができ、ドットレーザなど高密度化が必要なデバイスへの応用が期待される。

参考文献

1) L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse and G. Le Roux, Appl. Phys. Lett. **47** (1985) 1099

2) S. Guha, A. Madhukar and K. C. Rajkuma, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 2110

3) D. J. Eaglesham and M. Cerullo, Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 1943

4) J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. Andre and O. Vatel, Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 196

5) D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars and P. M. Peetroff, Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 3203

6) M. Kitamura, M. Nishioka, J. Oshinowo and Y. Arakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L4376

7) Y. Arakawa, M. Nishioka, H. Nakayama and M. Kitamura, IEICE Trans. Electron. **E79-C** (1996) 1487

8) G. S. Solomon, J. A. Trezza, A. F. Marshall and J. S. Harris Jr. , Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 952

9) R. Nötzel, J. Temmyo and T. Tamamura, Nature **369** (1994) 131

10) T. Sugaya and M. Kawabe, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L402

11) Y. J. Chun, T. Sugaya, Y. Okada and M. Kawabe, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L287

12) A. Sutoh, Y. Okada and M. Kawabe: Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) L1379

13) V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, P. S. Kop'ev and D. Bimberg, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 2968

14) Y. J. Chun, S. Nakajima and M. Kawabe, Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L1075

15) M. Kawabe, Y. J. Chun, S. Nakajima and K. Akahane, Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 4078

16) K. Akahane, K. Okino, Y. Okada and M. Kawabe, Solid-State Electronics **42** (1998) 1613

第 5 章

GaAs(311)B 基板上における量子ドットの形成メカニズム

第 5 章 GaAs(311)B 基板上における量子ドットの形成メカニズム

5-1 概論

GaAs(311)B 基板上での InGaAs 量子ドットは、配列構造を形成するという特異な性質を持つ。この配列構造を持つという性質は、セルオートマトンという新たな情報処理システムへの応用 [1] において非常に魅力的な性質であると考えられる。さらに低温成長で見られた量子ドットの高密度化は、量子ドットの密度が問題となる量子ドットレーザの開発に有用であると考えられる。

前章で述べたように GaAs(311)B 基板上での $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 量子ドット作製の際、成長時の基板温度を変化することにより、量子ドットのサイズ、密度のコントロールが可能になった。低温で成長した試料においては、量子ドットが試料表面のほぼ 100%を覆い尽くし、それにも関わらずドット同士の合体が起こらないという構造を持ち、通常の GaAs(001)基板上への InAs 量子ドットの場合とは大きく異なる性質を示すことがわかった。

しかしながら GaAs(311)B 基板上での InGaAs 量子ドットの配列構造の形成メカニズムは解明されていない点が多く、S-K モードによる量子ドットの成長とは異なる成長モードの存在も指摘されている [2]。量子ドットの形成をこれまで以上に制御するには、最適条件の検討など経験的な技術の向上のほかにも、その形成メカニズムを理解することが重要であると考えられる。

このような目的から、本章では GaAs(311)B 基板上での InGaAs 量子ドットの形成メカニズムを調べる実験の結果を示し、考えられるメカニズムについて議論する。

5-2 RHEED による量子ドット形成時の表面格子定数変化の測定

GaAs(311)B 基板上における $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 量子ドットの形成では、ドット同士が互いに接し合うほど密集しているにも関わらず、ドットが合体してできる大きなアイランド構造が見られなかった。同じ GaAs(311)B 基板上で形成した量子ドットでも、図 4-4 で示した $In_{0.8}Ga_{0.2}As$ 量子ドットや図 5-1 の InAs 量子ドットなどでは、ドットがそれほど高密度でないにも関わらず、ドットが合体しはじめている様子や、合体の結果と思われる大きなアイランド構造が見られる。$In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 量子ドットにおいてドット同士の合体が抑制されているのは、ドット間に何らかの斥力が働いているためであると考えられる。

$In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 量子ドットにおいてドットの合体を抑制しているメカニズムを探るために、$In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 成長中に撮影した RHEED パターンの映像を解析することにより試料表面の格子定数の変化を調べた。その結果を図 5-2 に示す。縦軸は格子定数、横軸は成長時間であり、$In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 層は約 80 秒まで(8.8ML)成長を続けている。図 5-2 では GaAs、$In_{0.4}Ga_{0.6}As$、InAs のバルク格子定数もそれぞれ示しているが、成長開始後 75 秒ほどで、試料表面の格子定数が、$In_{0.4}Ga_{0.6}As$ より大きくなっていることがわかる。従って、成長終了後の量子ドットの表面では、In

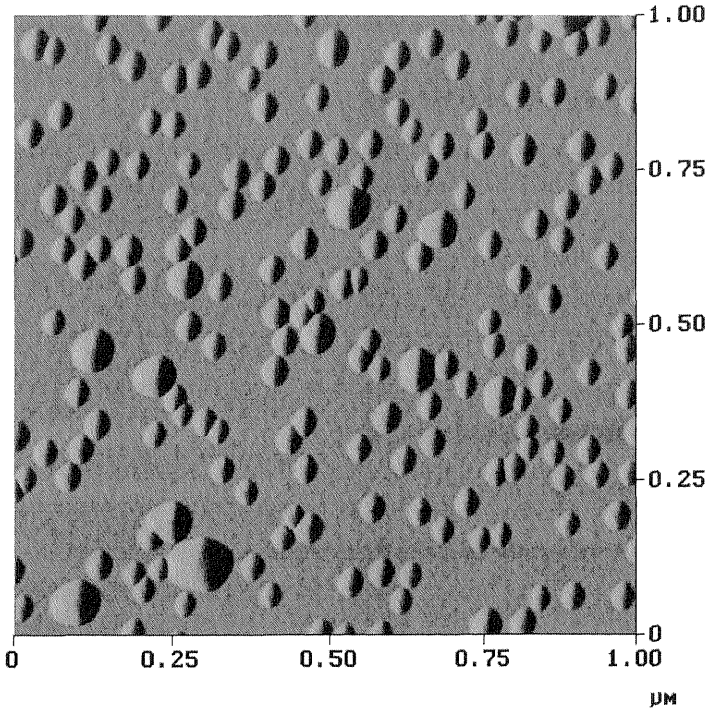


Fig. 5-1 AFM image of InAs QDs grown on GaAs(311)B substrate at 500°C

組成が 0.4 より大きくなっているものと考えられる。成長膜の組成は RHEED の強度振動で決定しているため、成長速度の揺らぎが生じて In 組成が増加していた場合でもここまでの In 組成変化は考えられず、量子ドット内で In 組成の偏りができていると考えられる。この In の組成分布の偏りがドットの合体を抑制していることに関係していると考えられる。これについては 5-4 で詳しく議論する。

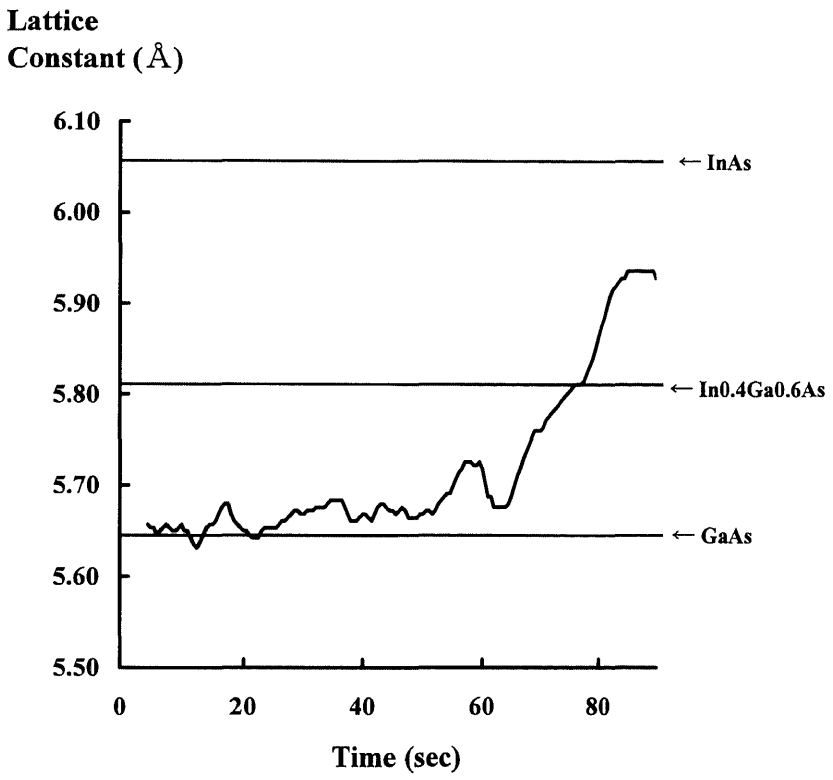


Fig. 5-2 Changes in surface lattice constants during the QDs growth analyzed by RHEED patterns

5-3 オージェスペクトル測定による量子ドットの組成分析

量子ドット内で $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ の組成に偏りがあり、表面付近で In 組成が大きくなっているという前節の結果を別の方法で確かめるため、Ar イオンによるスパッタリングを併用したオージェ電子分光測定を行った。この測定にはドットが形成されていない部分の影響を少なくするため、表面がほぼ 100%量子ドットで覆われた構造をもつ図 4-5(c)の試料を用いた。成長時の基板温度は 500℃、成長膜厚は 9.4ML である。図 5-3 にオージェ電子分光測定の結果を示す。In、Ga からの信号は As の信号で規格化して示している。オージェ電子分光測定においても In の信号が表面から内部に向かうに連れて急激に減り、その後緩やかに減少するという、In 組成が試料の表面付近で大きくなっていることを示唆する結果となっている。また、逆に Ga からの信号は表面から内部に向かうに連れて急激に増加している。

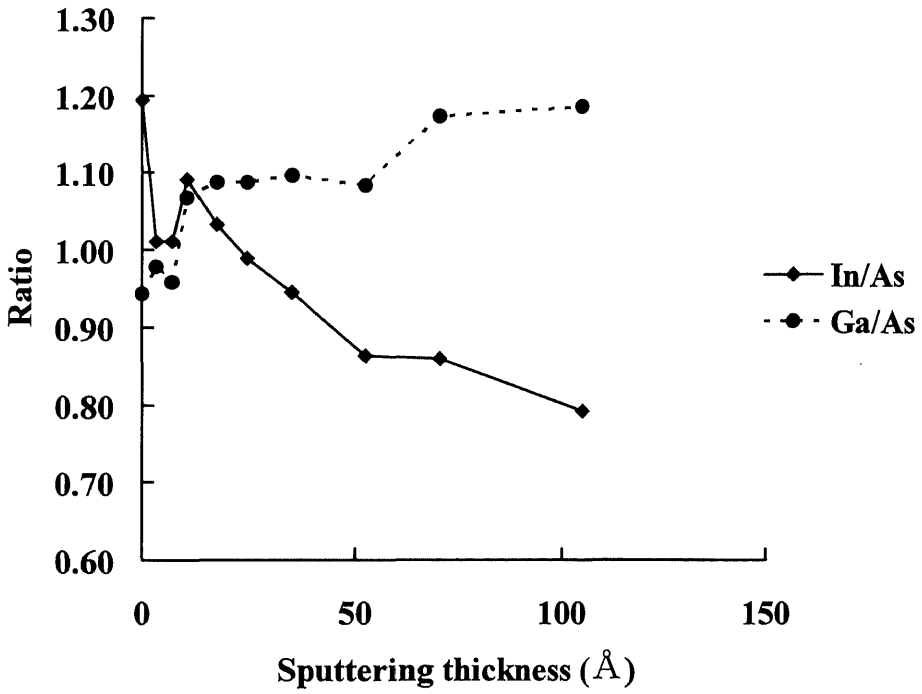


Fig. 5-3 In and Ga composition profiles investigated by sputtering Auger spectra. In and Ga signals were normalized by As signals.

5-4 相分離とドット形成のメカニズム

RHEED パターンからの格子定数測定や、オージェ電子分光測定の結果から、In 組成が量子ドットの表面付近で大きくなっていることが明らかになった。この結果から、量子ドットの内部構造としては、図 5-4 に示すようにドット表面が In-rich 層に、ドットの内部が Ga-rich 層となる構造をとっているものと考えられる。表面が In-rich 層となる構造は、格子定数の大きい物質が曲率の大きいドットの表面近くに形成されるという点で、歪緩和の面からもエネルギー的に安定な構造であると思われる。このような量子ドット内の In 組成不均一の最近の研究としては STM による量子ドットの断面観察などがあり、やはりドットの頂上付近で In 組成が大きくなると報告されている[3)]。これらの組成不均一（相分離）が生じる理由としては、混晶不安定によるスピノーダル分解、または In の表面偏析などが考えられる。

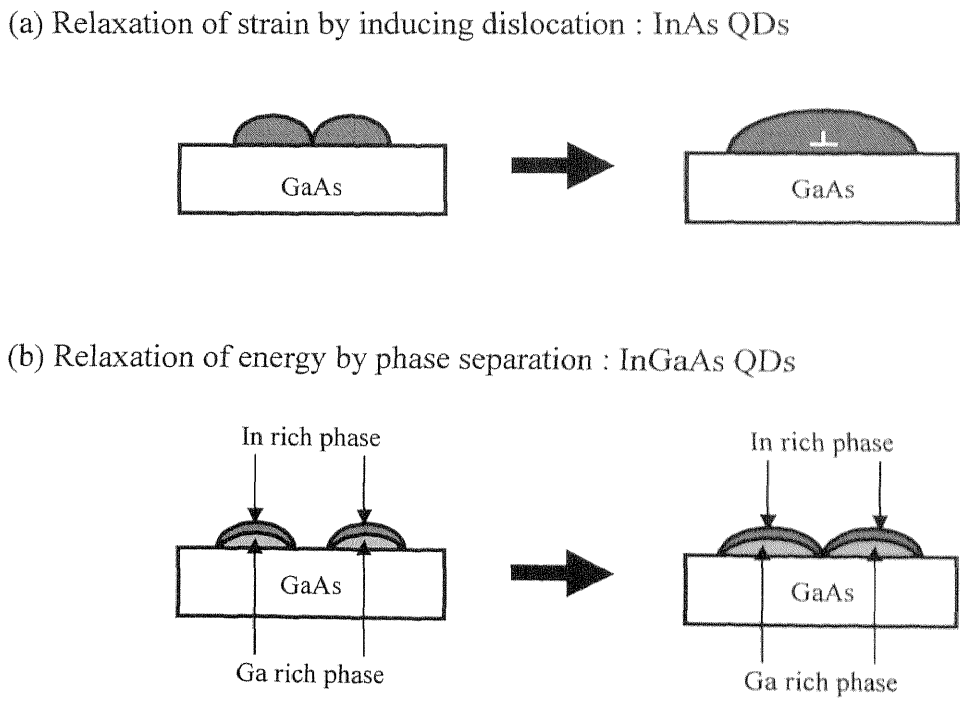


Fig. 5-4 Schematic models for QDs configuration
(a) InAs QDs (b) InGaAs QDs

InGaAs 系の材料では混晶不安定領域が存在し、その領域での混晶は得ることが困難であるということが、平衡状態での理論計算、実験事実(液相エピタキシー:LPE など)から明らかになっている[4,5](図 5-5)。MBE 成長は完全な平衡状態下での成長ではないため、混晶不安定の臨界温度などを考える場合、成長の動的過程を考慮に入れる必要があるが、MBE 成長においても混晶不安定領域が存在することは普遍であると考えられる。しかしながら、理論計算による混晶不安定領域内の組成でも、実験的には均一な混晶が得られる場合がある。これは相分離に伴い、その界面で大きな歪エネルギーが生じるために巨視的な相分離が抑制され、たとえ相分離していても微小な領域にのみ(クラスターなどの形で)存在すると説明されている。これらのことを考慮に入れると $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 量子ドットの合体が抑制されているメカニズムを次のように説明することが可能である。

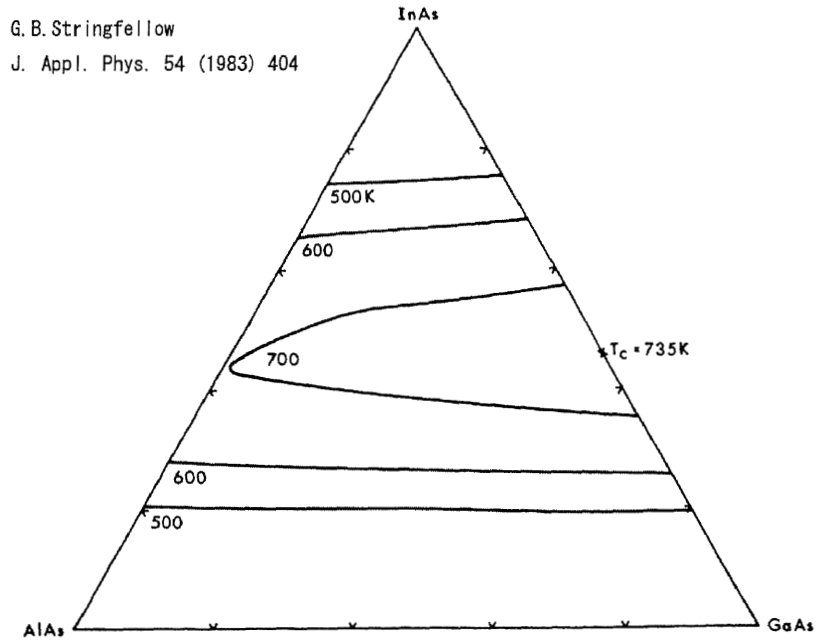


Fig. 5-5 Calculated spinodal isotherms for the system $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As$ by G. B. Stringfellow.

もともと$In_{0.4}Ga_{0.6}As$付近の混晶はInGaAs系混晶の中で最も混晶不安定の領域にあるため、エネルギー的に不安定である。バルクの状態では前述した理由でInGaAsが相分離を起こすことはないが、自己組織化量子ドットのように歪を緩和しやすい構造で、微視的な結晶の中ではバルクに比べて比較的容易に相分離が起きると思われる。巨視的な領域での相分離は抑制されるので、相分離が起こった量子ドット同士が融合しアイランドになるような、相分離の領域が巨視的な範囲に移行する現象は抑制されるものと考えられる。どのようなサイズから巨視的な効果が現れはじめるかは明らかではないが、それぞれの基板温度で量子ドットの合体が妨げられていることからドットの体積の 2 倍程度ではないかと考えられる。GaAs(311)B 基板上での$In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 量子ドットが配列構造をとるメカニズムに対しては歪分布の異方性が主な原因として考えられるが、整列性の向上には上記のような量子ドットの合体の抑制が間接的に関与しているものと考えられる。また、量子ドットのサイズがドット成長時の基板温度を関数として大きく変化していることも、通常の基板温度に対する量子ドットサイズの変化の原因である原子の拡散長の変化という寄与の他に、相分離による安定な量子ドットサイズの存在が示唆される。これに対して、混晶が安定な$In_{0.8}Ga_{0.2}As$や混晶ではないInAsの量子ドットの場合では、図 4-4 や 5-1 に見られるように量子ドットの融合が見られる。

従って、ドットサイズと相分離による歪エネルギー緩和などを含めた系全体のエネルギーとの間には、ある関係が存在し、ドットサイズに安定点を持つ依存性があると考えられる。すなわち系全体のエネルギーの増減は、(1)ドットの体積に比例し増減する項($\propto r^3$)、(2)面積に比例し増減する項($\propto r^2$)、(3)長さ(底面の円周など)に比例し増減する項($\propto r$)の重ねあわせで決まる(図 5-6)。$r > 0$ の領域である安定点が存在し、この安定点が温度変化によって移動するものと考えることができる。このことから、単純に成長膜厚を小さくしただけではドットは小さくならず、膜厚によるドットのサイズ変化はある規模に制限される。各項の係数にどのような要素が作用するかを決定することは今後の課題であるが、これによりある材料系においてどのようなサイズの量子ドットが形成されるかをシュミレーションすることも可能になると考えられる。

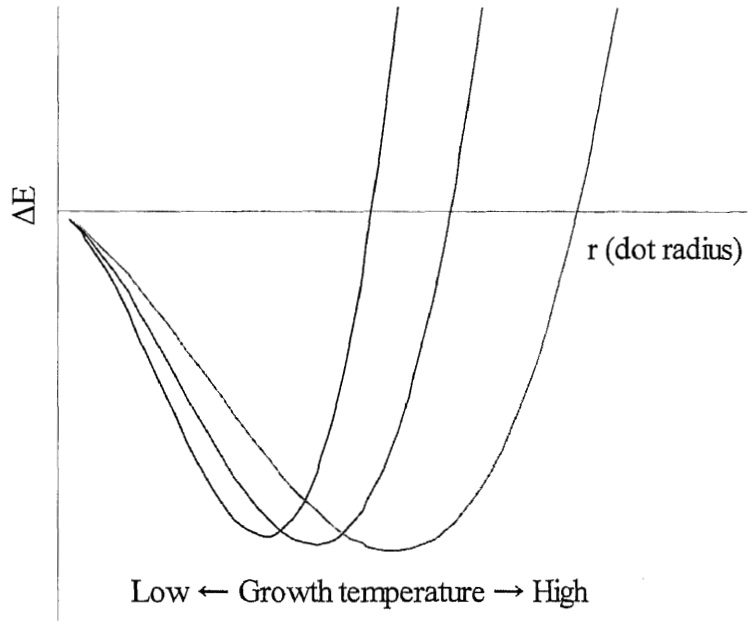


Fig. 5-6 Schematic relationship between energy gain/loss and dot radius.

5-5 X 線回折逆格子空間マッピングによる歪場の同定

GaAs(311)B基板上における自己組織化量子ドット形成で最大の特徴は、量子ドットが配列構造を形成する点である。前節において量子ドット形成中に相分離が起き、これが量子ドットの合体を抑制するメカニズムの一端を担っていることを示し、量子ドットの配列構造形成にも寄与している可能性を述べたが、相分離が量子ドットの配列構造形成の直接の原因になっているとは考えにくい。実際、GaAs(001)基板上に$In_{0.4}Ga_{0.6}As$量子ドットを形成した場合、やはり高密度の量子ドットが形成され、量子ドットの合体は抑制されていることがわかるが、この基板上では配列構造は確認されない。従って、GaAs(311)B基板上における量子ドットの配列構造形成には別の主要な原因があるものと考えられる。量子ドットの配列構造形成については、GaAs(311)B基板上のような2次元的な配列構造を形成する例は報告が少ないが、1次元的な配列構造を形成する例は多数報告がある。量子ドットがステップバンチングを起こした巨大ステップ上に1次元的に配列するという例[6,7]や、量子ドットの積層構造を形成した場合、量子ドットが成長方向に配列化するという例[8-10]である。前者はステップ端が量子ドットの優先的な形成サイトであることに起因し、後者は歪の伝播の影響から、量子ドットの埋め込みを終了した時点の試料表面において、下層の量子ドットの真上が次に成長する量子ドットの優先的な形成サイトとなることに起因する。GaAs(311)A表面におけるステップ方向は[-233]方向と報告されており[11,12]、GaAs(311)B表面におけるステップ方向もこれに準ずるものと考えると、(1)ステップ間隔がドットの直径に対して小さすぎる、(2)バッファ層成長終了後の試料表面にはステップバンチングなどによる巨大ステップが観察されない、などの理由からGaAs(311)B基板上における配列構造の形成はステップの寄与によるものとは考えにくい。これに対して、積層構造における歪場の影響はいくつかの例が報告されているが、基板面内における歪場については明らかになっておらず、GaAs(311)B基板上における配列構造形成の原因となる可能性もある。

そこで本研究では、GaAs(311)B基板上における配列構造形成と歪場の関係を調べるため、GaAs(311)B基板上の歪膜の面内方向における歪場の同定をX線回折逆格子空間マッピング測定により行った。積層構造における量子ドットの3次元的な配列化については、ドットを埋め込んだ際、あるひとつのドットが埋め込み層最表面に形成するエネルギー的に安定なサイトと不安定なサイトの方向による差が最も大きいときに配列化が促進されるとしている[13,14]。この考えは同じ平面内にあるドットにも適用できるものと考えられる。すなわち、あるドットの周りに形成される歪場に大きな異方性があればその隣にできるドットについて、形成されやすい方向とされにくい

方向が現れるものと考えらえる。従ってGaAs(311)B面上における面内歪場は、大きな異方性を持つことが予想される。そこで本研究では、この歪場の同定のため、GaAs(311)B基板上に厚さ300nmの$In_{0.05}Ga_{0.95}As$歪膜を成長し(図5-7)、逆格子空間マッピング測定(RSM)を行った。また、比較のため、同様の構造をGaAs(001)基板上に形成し同様の測定を行った。逆格子空間マッピングでは、成長方向とそれ以外の方向の格子間隔が同定できるため、3つの独立な逆格子点について逆格子空間マッピングを測定することにより、歪膜のa、b、c軸の格子定数を同定することができる。このa、b、c軸長をもとに結晶の任意の格子長が求められるため、それぞれの基板上における面内の任意の方向の格子長が評価できる。

$In_{0.05}Ga_{0.95}As$ barrier layer (300 nm)
GaAs buffer layer (300 nm)
GaAs (311)B or (001) substrate

Fig. 5-7 Sample structure for RSM

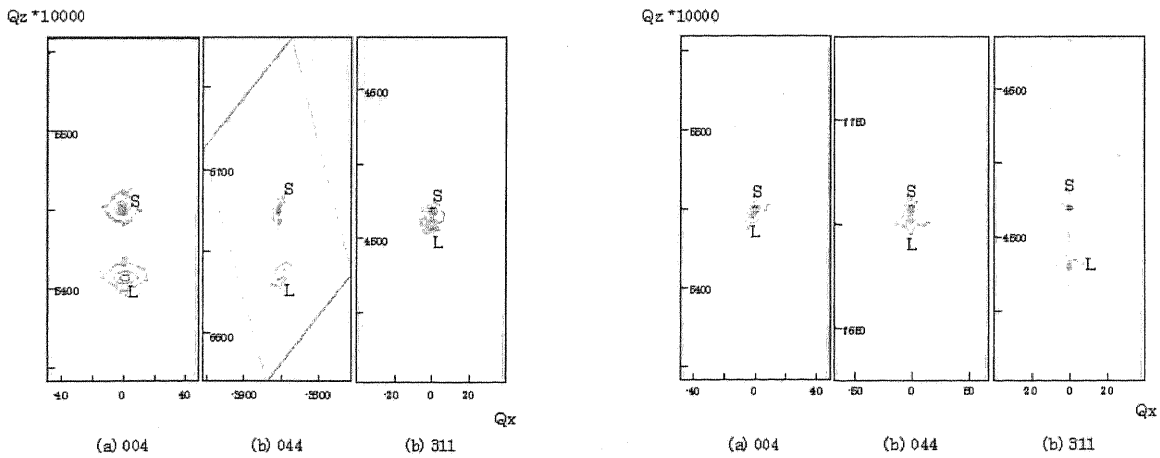
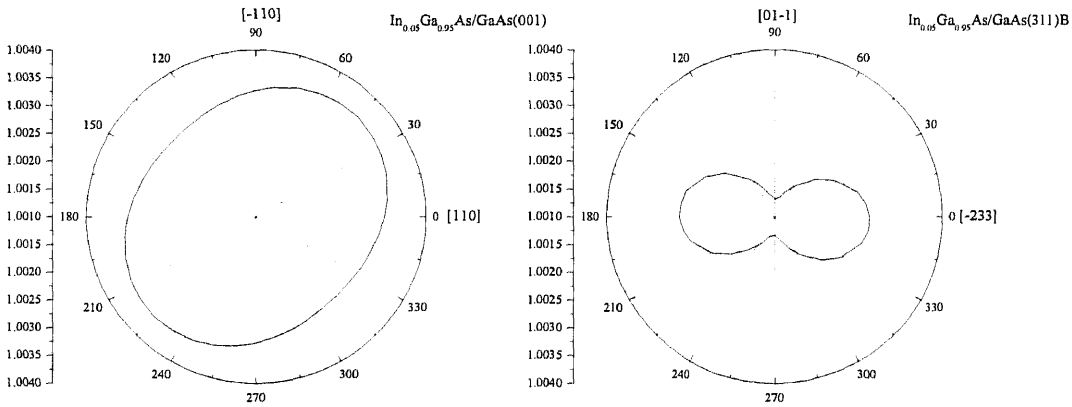


Fig. 5-8 Reciprocal space maps for InGaAs on (i) GaAs(001) and (ii) GaAs(311)B substrate around (a) (004), (b) (044), and (c) (311) reciprocal lattice points, respectively. S and L denote the diffraction peaks of the GaAs substrate and InGaAs layer, respectively.

	$In_{0.05}Ga_{0.95}As/GaAs(001)$			$In_{0.05}Ga_{0.95}As/GaAs(311)B$		
	a (100)	b (010)	c (001)	a (100)	b (010)	c (001)
Substrate	5.653	5.653	5.653	5.653	5.653	5.653
Layer	5.67	5.673	5.699	5.703	5.66	5.661

Table 5-1 Lattice constant of $In_{0.05}Ga_{0.95}As$ grown on GaAs(001) and (311)B determined by RSM



(a) (b)

Fig. 5-9 The ratio of the $In_{0.05}Ga_{0.95}As$ lattice constant to the GaAs bulk lattice constant in the (a) (001) plane and (b) (311)B plane, respectively. The ratios are plotted as a function of angle measured with respect to (a) [110], and (b) [-233], respectively.

それぞれの基板における成長膜の(004)、(044)、(311)逆格子点における逆格子空間マッピングを図5-8に示す。(i)はGaAs(001)基板上におけるInGaAs歪層、(ii)はGaAs(311)B基板上のInGaAs歪層の結果である。この逆格子空間マッピングより求めた各基板上における歪層のa、b、c軸をまとめたものを表5-1に示す。この格子定数を元に、基板の面内方向の任意の格子定数を求め、GaAsの格子定数で規格化したものを図5-9に示す。(a)が(001)基板上の結果、(b)が(311)B基板上の結果である。(001)基板上における歪層はほぼ等方的に歪んでいるのに対して、(311)B基板上の歪層は[-233]方向により縮み量が少ないという、歪場の大きな異方性を示した。従って(311)B基板上の歪層は成長の際受ける圧縮応力に大きな異方性があるものと考えられる。

この原因としてはヤング率の面内方向の大きさが異方性を持つためであるものと考えられる。そこで各方向([hkl]方向)におけるヤング率を次式を用いて計算した[15]。

$$E^{-1} = s_{11} - \frac{(2s_{11} - 2s_{12} - s_{44})(k^2l^2 + l^2h^2 + h^2k^2)}{(k^2 + h^2 + l^2)^2} \tag{5.1}$$

s_{11}、s_{12}、s_{44}はそれぞれ弾性コプライアンス定数である。図5-10(a)、(b)に(001)面上、(311)面上のヤング率の面内方向依存性をプロットしたものをそれぞれ示す。実線がGaAs、点線がAlGaAs、グレーの線がInAsの結果を示している。ヤング率の計算結果においても(311)面ではヤング率の大きさに大きな異方性が現れる結果となり、[-233]方向に大きなヤング率を持つ結果はInGaAs歪層が[-233]方向に大きな格子定数を持つという逆格子空間マッピングの結果と一致する。

従ってこれらの結果より、GaAs(311)B基板上におけるInGaAs層の歪場には大きな異方性が存在することが明らかになった。この歪場の大きな異方性が、量子ドットの配列構造形成に大きく関与している。すなわち、歪場に大きな異方性がある場合、ひとつのドットのまわりに広がる歪場にも大きな異方性が生じる。これにより隣にできるドットを考えた場合、形成されやすい方向と形成されにくい方向が生じる。量子ドットの成長の場合、成長初期ではInGaAsの膜厚が小さいとき、InGaAsは圧縮歪によって、基板に格子定数が合わせられる。臨界膜厚を越えたところで量子ドットの形成が始まり、格子緩和が始まる。最初のドットが形成された後、次のドットの形成

サイトとして優先的であると考えられるのは、[-233]方向である。これは、X線逆格子空間マッピングの測定結果や、ヤング率の計算よりこの方向でドット形成による格子緩和が起こったほうが、系全体のエネルギーをより大きく減少できるためである。実際、図5-11に示すように、InGaAs層の成長膜厚の小さい試料においては密度のそれほど多くない量子ドットが[-233]方向に配列する構造が観察される。さらに次のドットが形成される場合、[01-1]方向か2つのドットの間の上(または下)が形成サイトとして考えられるが、次のドットの形成サイトは2つのドットの間の上にくる。これはドット密度が大きくなった場合、より稠密にドットを形成し歪緩和を促進する傾向が現れるためである。形成のモデルを図5-12に示す。このように、GaAs(311)B基板上におけるInGaAs層の歪場には大きな異方性が現れ、これが配列構造の形成を促進しているものと考えられる。

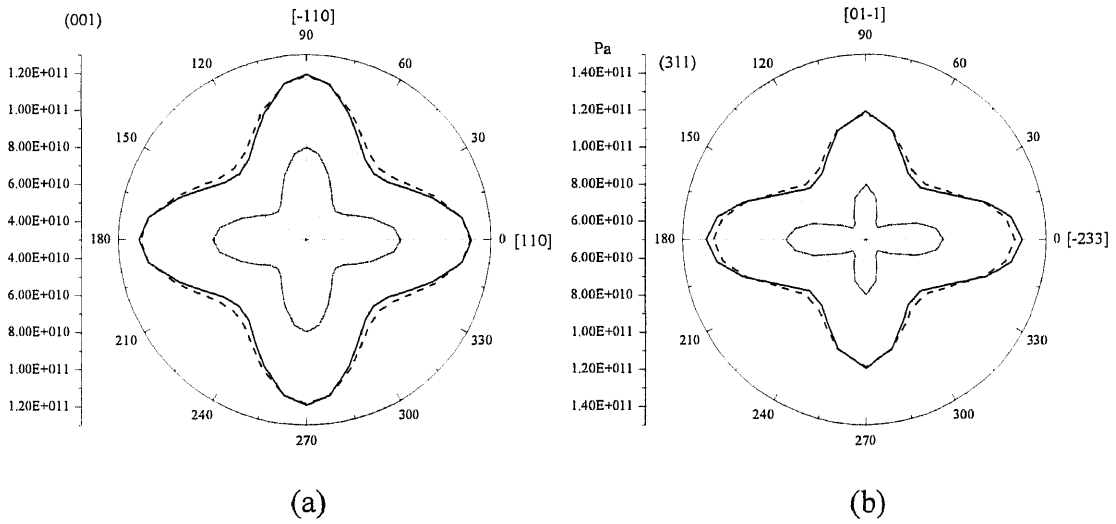


Fig. 5-10 Young's moduli of GaAs (solid line), $Al_{0.37}Ga_{0.63}As$ (dotted line), and InAs (gray line) on (a) (311)B and (b) (001) surface, respectively.

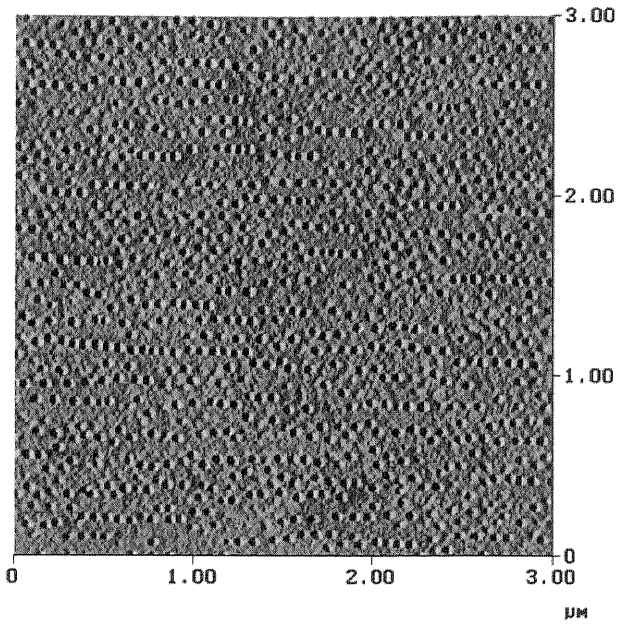


Fig. 5-11 $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ QDs ordered along [-233]

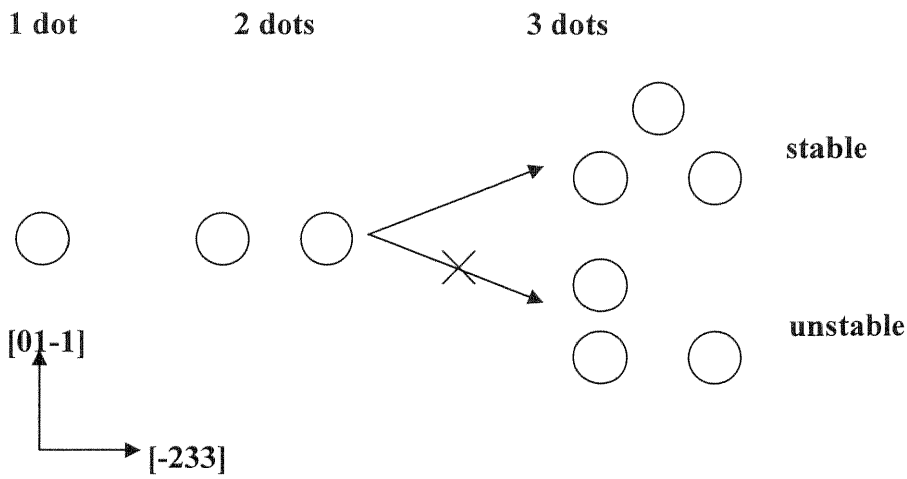


Fig. 5-12 Schematic of possible ordering mechanism of QDs on GaAs(311)B substrate.

5-6 まとめ

$In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 量子ドット作製時の格子定数測定及び作製後の組成分析により量子ドットの表面で In 組成が大きくなっていることを明らかにした。量子ドットの構造としては表面に In-rich 相が、内部には Ga-rich 相が存在する相分離をした構造が考えられる。この相分離による混晶自由エネルギー、歪エネルギーおよび表面エネルギーなどを含む系全体のエネルギー安定化より、量子ドットの合体が抑制されているものと考えられる。従って、量子ドットの合体の少ない試料を自己組織的に作製するには、ヘテロエピタキシーにおける歪エネルギーのみではなく、混晶の不安定性をも含めた系全体のエネルギーが、ドットの合体により不安定になるような系を作り出すことが重要である。InGaAs 以外の材料系においても実際にドット同士の融合が抑制された構造を作ることが可能となれば、均一な混晶の作製できない混晶不安定な化合物半導体の新たな利用法ともなりうる。

さらに、InGaAs 歪層の面内歪場を X 線逆格子空間マッピングにより同定した。これにより (311)B 面上の歪層では、面内歪場に大きな異方性が存在することを明らかにした。歪場の大きな異方性はヤング率の計算結果とも一致しており、この歪場の異方性の存在が GaAs(311)B 基板上における InGaAs 量子ドットの配列構造形成の原因である。

参考文献

1) 雨宮 好仁、赤澤 正道、応用物理 **64** (1995) 765

2) J. Temmyo, R.Nözel and T. Tamamura, Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 1086

3) N. Liu, J. Tersoff, O. Baklenov, A. L. Holmes, Jr. and C. K. Shih, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 334

4) G. B. Stringfellow, J. Appl. Phys. **54** (1983) 404

5) K. Onabe, Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) L323

6) M. Kitamura, M. Nishioka, J. Oshinowo and Y. Arakawa, Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) L4376

7) Y. Arakawa, M. Nishioka, H. Nakayama and M. Kitamura, IEICE Trans. Electron. **E-79-C** (1996) 1487

8) Qianghua Xie, Anupam Madhukar, Ping Chen, and Nobuhiko P. Kobayashi, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 2542

9) G. S. Solomon, J. A. Trezza, A. F. Marshall and J. S. Harris Jr. , Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 952

10) Warren Wu, John R. Tucker, Glenn S. Solomon and James S. Harris, Jr. , Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 1083

11) R.Nözel, N. N. Ledentsov, L. Däweritz, M. Hohenstein, and K. Ploog, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 3812

12) M. Wassermeier, J. Sudijono, M. D. Johnson, K. T. Leung, B. G. Orr, L. Däweritz and K. Ploog, Phys. Rev. B, **51** (1995) 14721

13) G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolits, G. Bauer, Science, **282** (1998) 734

14) G. Springholz, M. Pinczolits, V. Holy, X. Zerlauth, I. Vavra, G. Bauer, Physica E, **9** (2001) 149

15) Yu. I. Sirotin and M. P. Shaskolskaya, *Fundamentals of Crystal Physics* (Mir Publishers, Moscow, 1982) 334

第 6 章

AlGaAs(311)B 表面への自己組織化量子ドット形成

第 6 章 AlGaAs(311)B 表面への自己組織化量子ドット形成

6-1 概論

前章までに、GaAs(311)B 基板上で、配列構造を有する均一な InGaAs 量子ドットが、高密度に形成可能であることを示してきた。自己組織化量子ドットの場合、応用面では量子ドットレーザなどフォトニックデバイスとしての応用が最も実用化に近いと考えられている。従って、GaAs(311)B 基板上における自己組織化量子ドットは、高密度で均一な量子ドットが形成可能であることから、応用面で優れた性能を示す可能性がある。

レーザなどの実際のデバイスを作製する際には、キャリアや光の閉じ込め層など、様々な工夫を施す必要がある。GaAs の材料系においては、デバイス構造作製の際には AlGaAs を用いることが多い。これは、AlGaAs が Al 組成を変化させた場合、そのバンドギャップが大きく変えられるにもかかわらず GaAs 基板との格子不整合が非常に小さいためである。このため、AlGaAs はキャリアのバリア層としてよく用いられている。これとは別に、AlGaAs は GaAs よりも屈折率が小さいため、光導波路のクラッド層として用いれば光の閉じ込めを得ることもできる。また、GaAs(311)B 基板上における InGaAs 量子ドットの発光特性は第 8 章で詳しく述べるが、これらの試料においては半値幅の狭いスペクトルが低温において観測されるものの、温度の上昇とともにその発光強度は著しい減少を示した。これはドット内のキャリアが温度上昇とともに熱的に励起されドット外に流出し、ドットへのキャリアの収集効率が減少したためであると考えられる。このことからも GaAs(311)B 基板上における AlGaAs 層導入は重要である。しかしながら、MBE による AlGaAs(311)B 面上における InGaAs 量子ドット形成については報告が少なく、その形成過程を詳しく調べることは非常に重要である。この点から本章では AlGaAs(311)B 面上における InGaAs 量子ドットの形成過程を調べる研究を行った。

6-2 AlGaAs(311)B 面上 InGaAs 量子ドット形成に対する Al 組成依存性

まず、最初に GaAs(311)B 基板上における AlGaAs 成長の最適化を行った。GaAs(311)B 基板上に GaAs バッファー層を成長するまでの手順は、これまでの作製手順と同様である。その後の $Al_{0.35}Ga_{0.65}As$ 成長としては、成長速度 0.5 μm/h、基板温度 610℃の成長条件が最も平坦な表面が得られたため、これを採用した。AlGaAs の混晶比をこの組成に選んだ理由は、$Al_xGa_{1-x}As$ が x=0.4 付近でバンドギャップの構造が直接遷移型から間接遷移型に移行するためである。バッファー層と同様の 580℃では AlGaAs 表面に V 字形状の凹凸が現れ、また、これ以上の成長温度(～ 640℃)にすると As 抜けの影響と思われる RHEED のスポットパターンが現れた。従って、最適成長条件のウインドウはやや狭いものの、成長条件の最適化により GaAs(311)B 基板上においても平坦な AlGaAs 表面が得られる。

GaAs(311)B 面上においては $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 量子ドットが配列構造を形成し、均一な量子ドットを得ることが出来るため、AlGaAs 上における量子ドット作製もこの組成の量子ドットを用いた。量子ドットの成長速度は 0.1 μm/h である。図 6-1 に AlGaAs(311)B 面上の $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 量子ドット形成に対する下地層の Al 組成依存性の AFM 像を示す。(a)から順に下地の Al 組成が 0.1、0.2、0.3、0.35 の場合である。AFM 像からも明らかなように、下地の AlGaAs の Al 組成が大きくなるにつれて量子ドットのサイズ不均一が大きくなり、配列構造が失われる結果となった。量子ドットの直径、高さの揺らぎを下地の Al 組成に対してプロットしたものを図 6-2 に示す。GaAs 直上の量子ドットでは直径、高さの揺らぎが 10%前後であったのに対し、$Al_{0.35}Ga_{0.65}As$ 上の量子ドットでは揺らぎが 30～40%と大きく増加していることが分かる。AlGaAs 直上での量子ドットの形成で Al 組成の増加に伴い量子ドットのサイズ揺らぎが大きくなった原因としては、量子ドットを形成する表面に Al が加わることにより、表面の付着率が変化し、InGaAs の成長を行った場合、均一な量子ドット形成に必要な十分な表面拡散が阻害され、量子ドットのサイズ不均一が増加するということが考えられる。GaAs(001)基板上に AlGaAs 層を成長し、この上に InAs 量子ドットを形成した報告[1)]でも同様にサイズ不均一が増加する傾向にあり、表面に Al が存在する場合と存在しない場合で In の表面拡散に大きな差が出来るとしている。配列構造が失われたのは第 5 章で述べた歪場の異方性が小さくなったことも一因であると考えられる。図 5-10 に示したように(311)面上における面内方向のヤング率は GaAs において大きな異方性を示す結果となった。AlGaAs のヤング率の面内方向依存性も合わせて示したが、AlGaAs では[-233]方向でヤング率が GaAs よりも小さくなり、[-130]方向で大きくなっている。これは AlGaAs のヤング率の異方性が

GaAs よりも小さくなることを示す結果であり、このことと、付着原子のマイグレーション抑制などの影響から配列構造が失われたものと考えられる。従って、GaAs(311)B 基板上で AlGaAs 障壁層を有する構造を作製する場合、均一な量子ドットを形成するためにはこれらのことを考慮する必要がある。

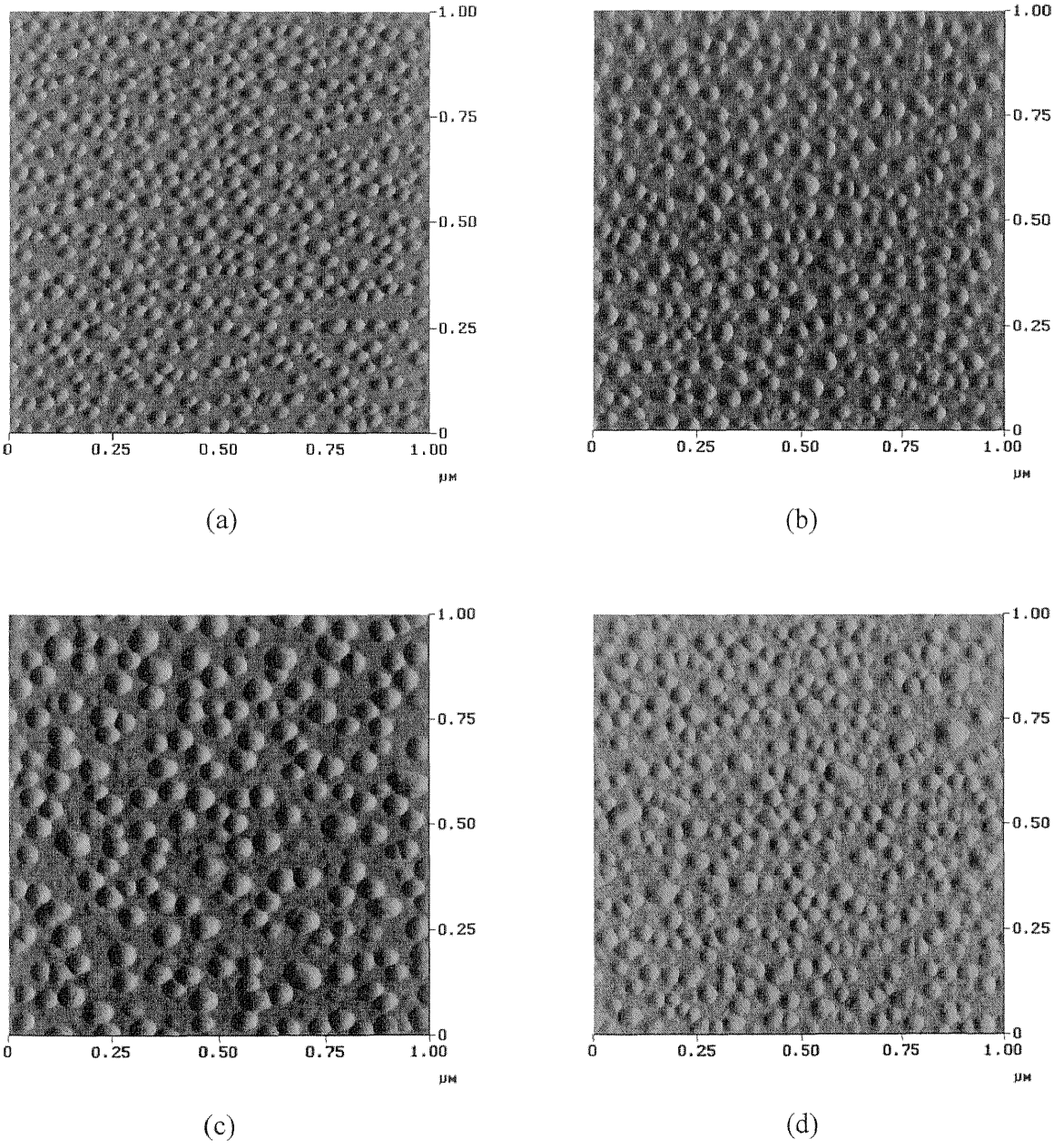


Fig. 6-1 AFM images of QDs grown on $Al_xGa_{1-x}As$ (311)B surface, (a) x=0.1 (b) x=0.2 (c) x=0.3 (d) x=0.35, respectively.

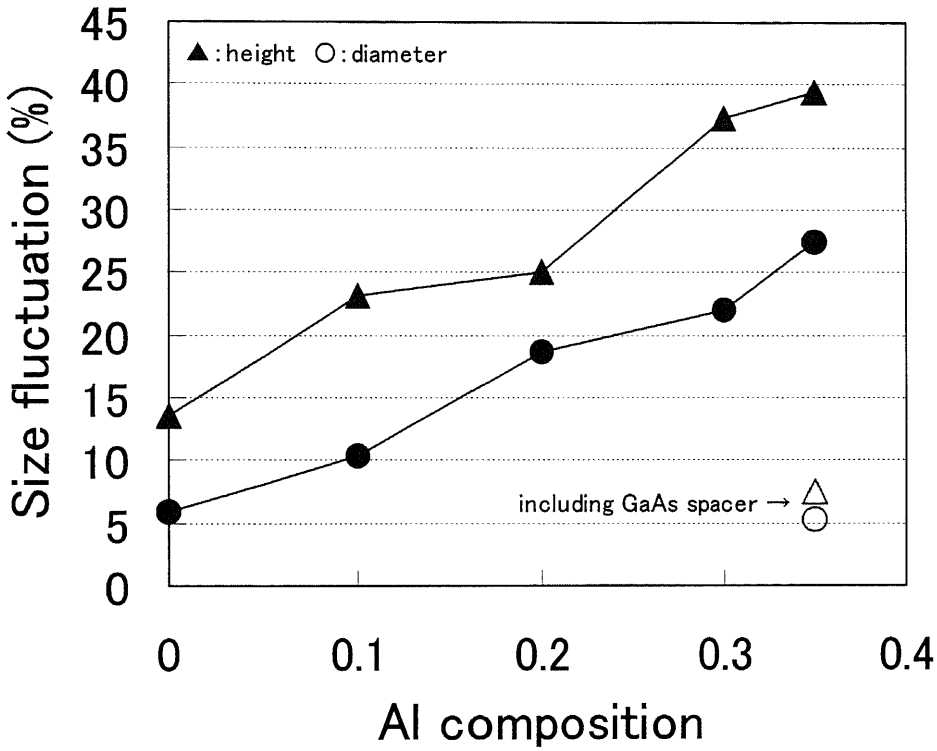


Fig. 6-2 Al composition dependence of QDs size fluctuation. Circles and triangles show fluctuation of QDs diameter and height, respectively. The result for QDs including a GaAs spacer layer is also shown.

6-3 GaAs 中間層の導入と中間層膜厚依存性

表面付着率の影響のみが強い場合、薄い GaAs 層を AlGaAs 層の上に成長することで、この影響を避けることが出来るものと考えられる。実際、GaAs(001)基板上の報告では、AlGaAs 上で大きくなった量子ドットのサイズ不均一が、2ML 程度の GaAs 層を AlGaAs 上に成長することで減少し、GaAs 上に量子ドットを形成した場合と同程度のサイズ揺らぎにまで減少できるとしている [1)]。これに対して、歪場の影響は表面での状況とは異なり、広い範囲に影響を与えるものと考えられ、サイズが均一で配列構造を有する(311)B 面上での特徴が、明確に現れるためにはある程度の膜厚の GaAs の成長が必要であるものと考えられる。そこで本研究では、AlGaAs(311)B 面上に GaAs 中間層を介して $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 量子ドットを形成し、その中間層膜厚の依存性を調べた。

$Al_{0.35}Ga_{0.65}As$ 上に GaAs 中間層を成長し、その後、基板温度 500℃において $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ を 8.8ML 成長し量子ドットを形成した。図 6-3 は GaAs 中間層膜厚依存性を示す AFM 像である。それぞれ、中間層の膜厚が、(a)10nm、(b)20nm、(c)40nm の場合である。(a)の中間層が 10nm の試料では、ドットのサイズは大きく揺らいでおり、ドットの合体の結果と思われる大きなアイランドが形成されている。このような構造は AlGaAs 直上の InGaAs 量子ドットにも見られ、10nm の中間層を導入したにも関わらず、下地の AlGaAs の影響が現れているものと考えられる。また、(b)の 20nm の中間層を導入した試料では、ドットのサイズ揺らぎは減少しているが、ドットのサイズや、密度の点では、GaAs(311)B 面上の InGaAs 量子ドットとは異なっており、下地の AlGaAs の影響が弱く残っているものと考えられる。一方、(c)の 40nm の中間層を導入した試料では、量子ドットのサイズ、密度ともに GaAs 直上で成長したものと同程度の量子ドットが形成されており、配列構造も現れている。従って、AlGaAs(311)B 面上での InGaAs 量子ドット形成においては 40nm 程度の GaAs 中間層を導入することにより GaAs(311)B 面上と同程度の量子ドットを得ることが可能となった。下地 AlGaAs の影響が約 20nm 程度まで現れるということは、図 6-4 に示すように(311)B 面上の量子ドット形成において長いレンジでの相互作用が存在する [2,3)]ことを示している。このような長いレンジでの相互作用が及ぶ原因としては、AlGaAs と GaAs の弾性定数やヤング率など歪場の形成に関するもの、および(311)B 面のエネルギー不安定性によるものと考えられ、これが複合して(311)B 面上の InGaAs 量子ドットの形成に複雑に影響しているものと考えられる。

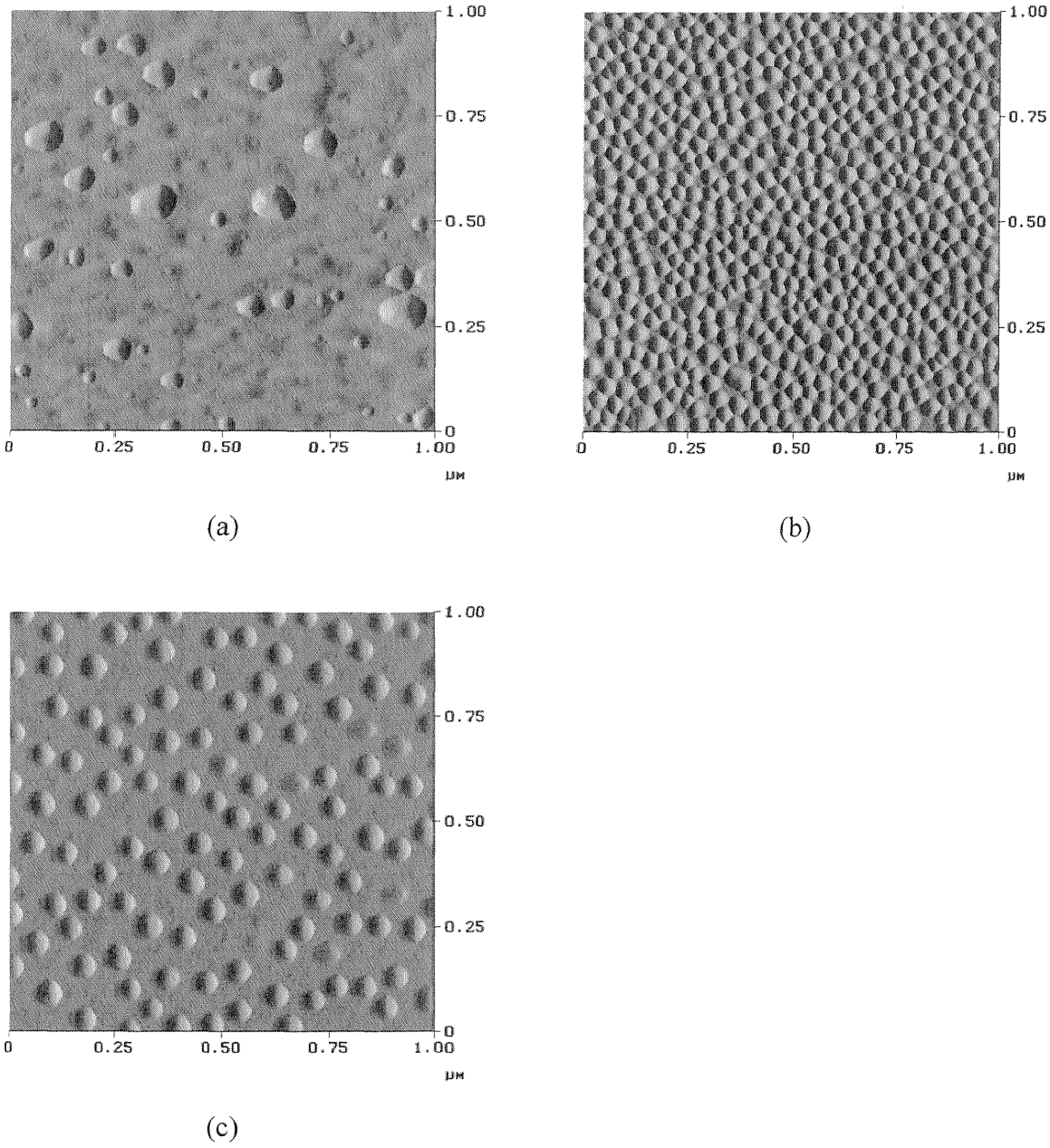


Fig. 6-3 AFM images of $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ QDs grown on GaAs spacer layer on AlGaAs layer with d nm thickness, (a) d = 10 nm, (b) d = 20 nm and (c) d = 40 nm, respectively. All samples were grown at 500°C on (311)B surface.

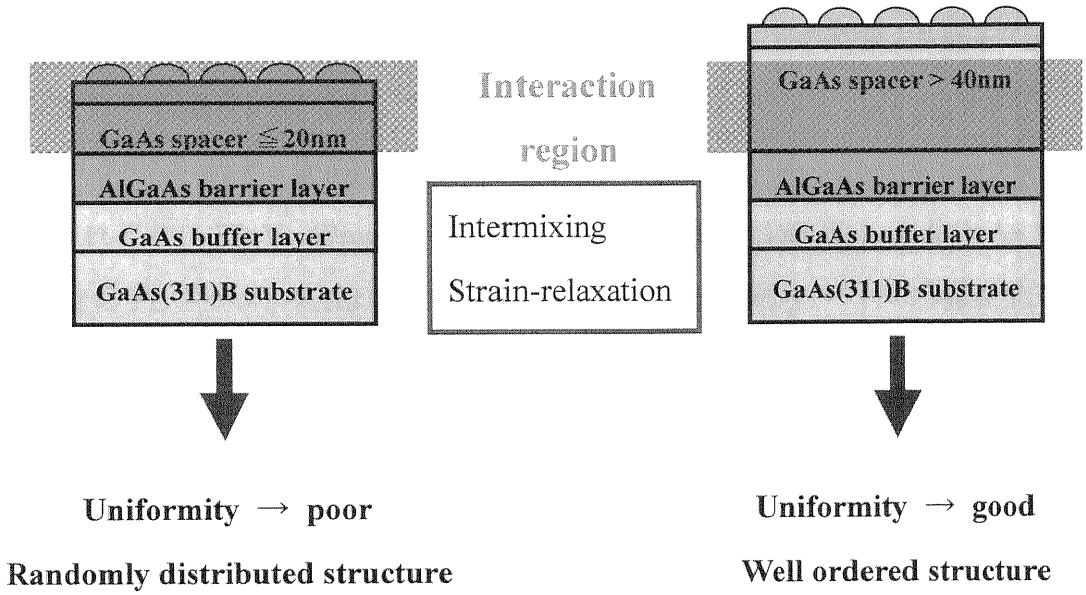


Fig. 6-4 Possible growth mechanism of QDs on (311)B surface

6-4 AlGaAs 埋め込み量子ドットの発光特性

本研究では、AlGaAs を導入した試料における量子ドット発光特性の評価として PL 測定を行った。前節までの結果で AlGaAs 層の上に 40nm の GaAs 中間層を介し、量子ドットを形成した試料において均一な量子ドットが形成されていたため、この試料について埋め込み構造を形成した。量子ドットを挟み対称なポテンシャル形状を形成するため、量子ドットを成長後 40nm の GaAs 埋め込み層を基板温度 500℃、成長速度 600Å/h で成長し、その後基板温度 580℃において AlGaAs 障壁層、GaAs キャップ層を成長した。PL 測定などの結果より量子ドットの形状は埋め込み後の基板温度の変化をしても、変形していないものと考えられる。図 6-5 に 4.2K における PL スペクトルを示す。量子ドットから強い発光が観測され、スペクトルのピークエネルギー、半値幅はそれぞれ 1.37eV、49meV であった。これは GaAs(311)B 面上に InGaAs 量子ドットを形成したときの PL スペクトルとほぼ同程度である[4)]。図 6-6 に同スペクトルの温度依存性を示す。量子ドットからの発光スペクトルは温度の上昇に伴い幾分広がりを見せたが、室温においても強い発光強度を維持した。従って、GaAs 中間層を介した AlGaAs 障壁層の導入は GaAs(311)B 基板上の InGaAs 量子ドットの閉じ込め構造形成の際にも有効であると考えられる。

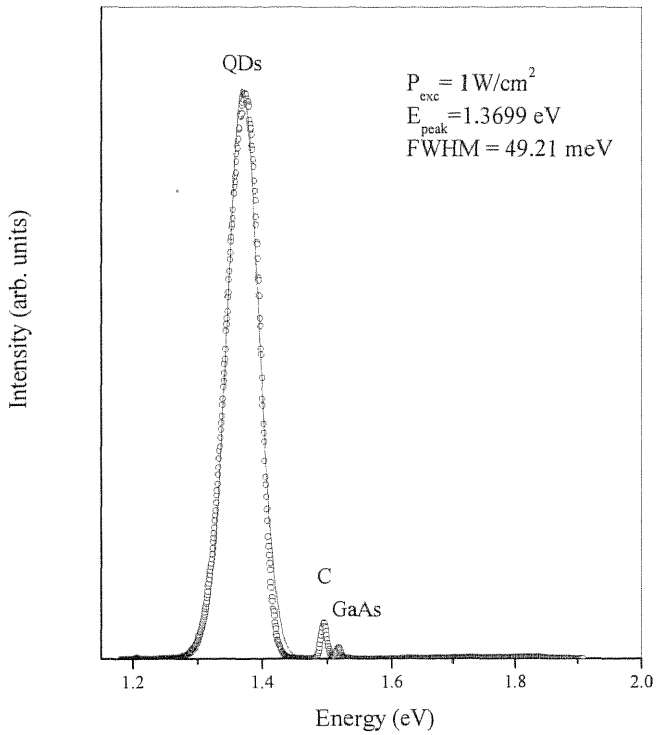


Fig.6-5 PL spectrum of QDs sample including a 40 nm GaAs spacer layer measured at 4.2K.

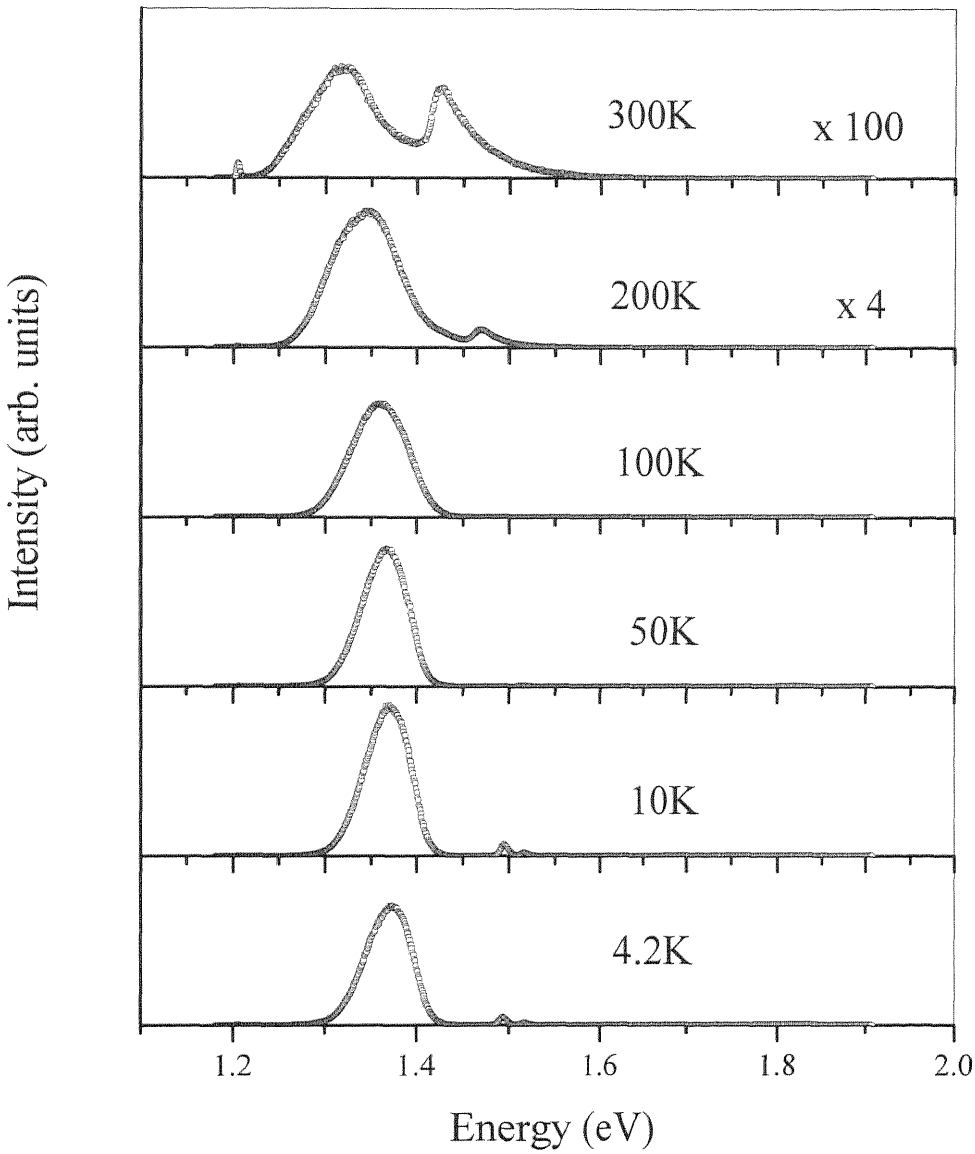


Fig. 6-6 Temperature dependence of PL spectra of QDs as of Fig.6-5.

6-5 まとめ

AlGaAs(311)B 面上における $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 量子ドットの形成を行った。AlGaAs 直上に InGaAs 量子ドットを形成する場合、下地の Al 組成が増加するに従い、量子ドットのサイズ不均一が大きくなり、配列構造も失われた。これは InGaAs を成長する表面に Al が存在することにより、表面の付着率が変化し、InGaAs の表面拡散に影響を与えたことと、AlGaAs が下地になることで InGaAs の歪緩和に影響が出たことによるものと考えられる。これに対して、AlGaAs 上に 40nm の GaAs 中間層を導入することにより、均一な InGaAs 量子ドットの形成に成功した。また、量子ドット形成に対する中間層の膜厚依存性から、(311)B 面上では成長方向に長いレンジにわたる相互作用が存在することが明らかになった。中間層を導入した試料における PL 測定の結果、室温においても量子ドットからの強い発光を得た。従って、GaAs 中間層を介した AlGaAs 障壁層の導入は、(311)B 面上における量子ドットを用いた光デバイス作製に非常に有効であると考えられる。

参考文献

1) Kazuto Koike, Hiroyuki Ohkawa and Mitsuaki Yano, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L417

2) Kouichi Akahane, Kenji Okino, Yoshitaka Okada and Mitsuo Kawabe, Solid-State Electronics, **42** (1998) 1613

3) Jiro Temmyo, Richard NoTzel, Toshiaki Tamamura, Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 1086

4) K. Akahane, T. Kawamura, S. Lan, Y. Okada and M. Kawabe, J. Surface Analysis, **4** (1998) 255

第 7 章

InP(311)B 基板上への自己組織化量子ドット形成

第7章 InP(311)B 基板上への自己組織化量子ドット形成

5-1 概論

量子ドットのフォトニックデバイスへの応用としては、レーザの他に半導体光アンプ、光スイッチング素子、フォトニック結晶の材料など様々なものが考えられている。しかしながら量子ドットが物性的に優れているのにも関わらず、量子井戸などのように実際のデバイスに実装されるに至っていないことから、量子ドットのデバイス応用にはいくつかの克服すべき課題が残されていることが分かる。量子ドット作製時に生じるドットのサイズ揺らぎの発生もその一つである。自己組織化機構に限らず、様々な方法により数十 nm オーダーのサイズを持つ量子ドットが実現されているが、そのサイズを均一にそろえるためには非常に高度な技術を要する。サイズ揺らぎは PL スペクトルの半値幅などに直接影響を与えるため、量子ドットのデバイス応用に際してサイズ揺らぎの低減は重要な意味を持つ。この問題に関しては、これまで様々な工夫が試みられ、サイズ揺らぎの小さい量子ドットの作製が可能となってきている。

これとは別に量子ドットを用いるときの問題として、実効的な活性領域部の体積が減少するというものがある。個々のドットが優れた物性を示しても実際のデバイスに関してはある規模の出力が必要であり、実効的体積が少ないことはデバイス全体の性能低下につながる。量子ドットの高密度化が、この問題に対する課題である。高密度化に対しては、これまで積層構造を形成するなど様々な方法が試みられてきたが、実用化に資する十分な結果は得られていない。最も一般的な InGaAs/GaAs 系の量子ドットの積層構造作製の場合、通常量子ドットを埋め込む中間層には GaAs を用いる。この場合、中間層物質は基板と同じ格子定数を持つ物質であるため、量子ドット層の成長の際に発生した引っ張り歪は中間層で相殺できず、次の量子ドットの成長に影響を与える [1-5]。具体的には、量子ドットを積層するにつれサイズが大きくなっていく現象が観測されている。この問題を解決するために、積層する量子ドット層の膜厚を層ごとに変化する、積層を近接させ量子ドットを柱状にする [6]、In フラッシュという短時間のアニーリング [7]、などの工夫により、積層構造の量子ドットサイズの均一化が試みられてきた。しかしながら、これらの試みは10層以下の積層構造に限られており、量子ドットを利用した半導体光アンプや、光スイッチング素子などのデバイスについては、更なる積層数の増加が必要である。

本研究では、積層数増加の試みとして InP(311)B 基板上における InAs 量子ドット積層構造の多重化を行った。InP は GaAs と InAs の中間の格子定数を持つため、InGaAlAs 系材料はその

組成を変化させることで、基板よりも格子定数の大きな物質も、小さな物質も得ることができる。本研究ではこの性質を利用し、InP(311)B 基板上における InAs 量子ドットの積層構造作製の際、基板よりも格子定数の小さい InGaAlAs でドットを埋め込むことにより、中間層の成長終了時点で InAs 量子ドットの形成において発生する引っ張り歪を補償する構造をデザインすることで、積層構造の多重化を試みた。

現在、パソコン、インターネットの普及などにより、高度情報化社会が実現されつつあるが、扱う情報量の爆発的な増大により、大容量の情報伝達の行える光通信ネットワークの構築が急がれている。光ファイバを用いた光通信では、1.3 μm と 1.55 μm の光波長帯がファイバ内での伝搬損失が最も少なくなる波長として重要視されている。従って、これらの波長帯で動作するレーザをはじめとしたデバイス開発も光ネットワーク構築の上で重要な位置を占める。InAs/InP 材料系においては、光ファイバ通信の通信波長である 1.55 μm 帯で発光する量子ドットが得られる期待がある。InAs は室温のバンドギャップが 0.356eV（波長で約 3483nm）であるが、GaAs 上の InAs 量子ドットは基板から圧縮歪を受けるため、実効的なバンドギャップが大きくなり、量子ドットの発光波長は 900～1000nm となる。これを長波長化する試みが行われており、光ファイバ通信のもう一つの通信波長である 1.3 μm 帯でのレーザ試作がなされている。InP 基板上の InAs は、GaAs 上に比べると格子ミスマッチが半分程度であるので、歪の影響によるバンドギャップ変化は小さく押さえられ、より長波長側で発光する量子ドットが得られるものと考えられる。

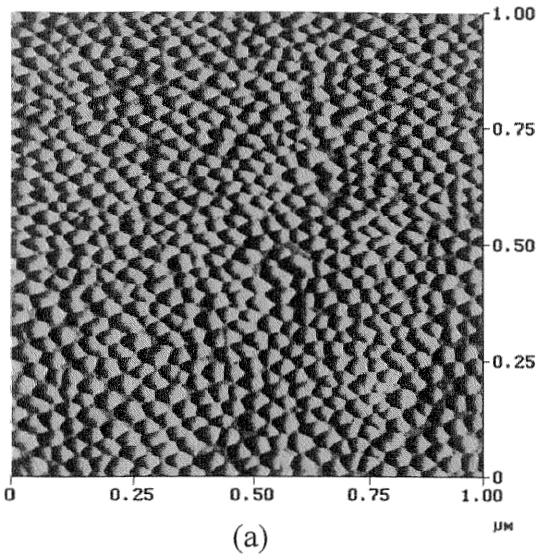
このような目的から、本章では、InP(311)B 基板上における InAs 量子ドットの形成法の確立、量子ドットの多重積層化、積層構造の光学特性評価について述べる。

7-2 InP(311)B 基板上への InAs 量子ドットの形成

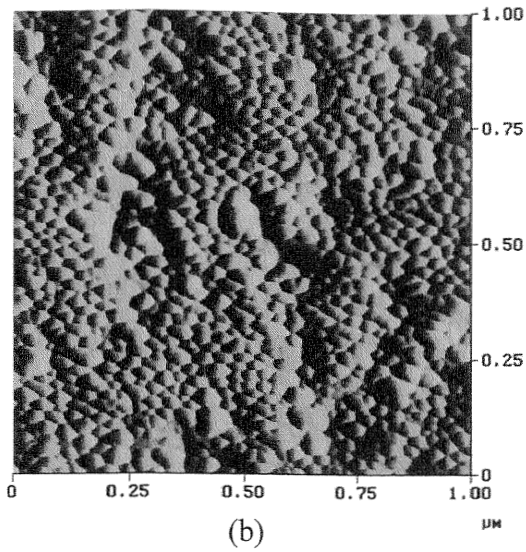
GaAs(311)B 基板上における $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 量子ドットの場合、基板とドットの間には約 2.9%の格子ミスマッチがあり、この組成付近で配列構造を有する均一な量子ドットが形成される。InP と InAs の格子ミスマッチは約 3.2%であり、GaAs 上の $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 量子ドットと同程度のサイズ、密度の量子ドットが形成可能であるものと考えられる。そこでまず、InP(311)B 基板上の単層 InAs 量子ドット成長に対して、最適化の実験を行った。InAs 量子ドット成長時の基板温度と成長速度はそれぞれ、500℃と 0.1 μm/h で固定し、最適成長膜厚の検討を行った。InP(311)B 基板の他に、比較のため InP(001)基板を用い同様の実験を行った。InP 基板のエッチングには硫酸系エッチング溶液(混酸比、H_2SO_4:H_2O_2:H_2O=5:1:1)を用い、40℃で 5 分間のエッチングを行った。また、試料のプリベークは基板からの P の脱離を防ぐ目的から、GaAs の場合よりやや低温の 200℃で 1 時間行った。InP 基板のクリーニングは、基板温度 360℃、As_4 非照射下において原子状水素を照射することにより行った。クリーニングの完了は RHEED ストリークパターンの出現で確認し、360℃以上の昇温は As_4 照射下において行った。バッファー層は基板温度 500℃、成長速度 0.2 μm/h で、InP 基板と格子整合する $In_{0.52}Ga_{0.1}Al_{0.38}As$ を約 100nm 成長した。バッファー層の成長後、上記の条件で InAs 量子ドットを形成し、成長終了後は成長中断をはさまず、基板温度を降温した。形成した試料の構造は AFM により評価を行った。

図 7-1 に InP(311)B 基板上の InAs 成長後の試料表面を観察した AFM 像を示す。(a)から順に InAs の成長膜厚が 3.7ML、5.5ML、7.3ML の場合である。格子ミスマッチがこの系と同程度である GaAs 上の $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ の場合、500℃付近の成長温度では最適膜厚が 8ML 付近であったが、InP 基板上の InAs 量子ドットでは最適膜厚がやや少なくなり、同図(a)の約 3.7ML が最適成長膜厚となった。また、InP(311)B 基板上においても GaAs(311)B 基板上の InGaAs 量子ドットと同様に、配列構造を有する均一な InAs 量子ドットの形成が可能であることが明らかになった。InP(311)B 基板上における配列構造形成も、GaAs(311)B 基板を用いたときと同様に歪場の異方性が関与しているものと考えられる。(a)の量子ドットの直径、高さの平均と揺らぎはそれぞれ 51.2nm、12.4%、6.4nm、21.4%で、密度は $7.84\times10^{10}/cm^2$ であった。一方、InP(001)基板上における InAs 成長では、 図 7-2 の AFM 像のように[1-10]方向に伸びた量子細線構造の形成が確認された。InP(001)基板上における[1-10]に伸びた InAs 自己組織化量子細線、もしくは量子ドットはこれまでにも報告があり [8,9]、これらの結果と一致する。これは、InP(001)基板上において、In の拡散長に大きな異方性が存在することが原因とされている。従って、InP(001)基板上に

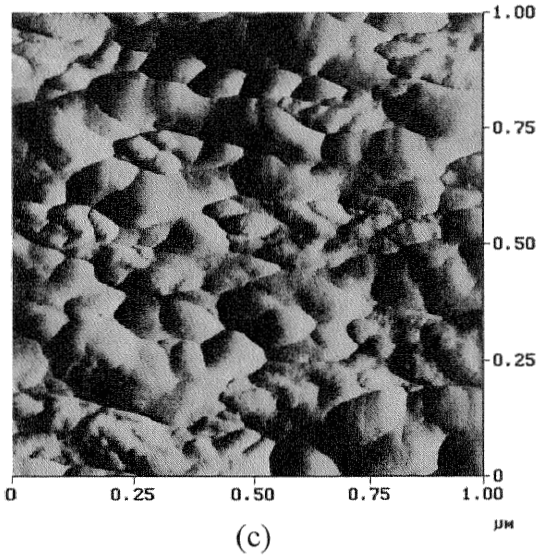
おいて、形状異方性のない InAs 量子ドットの作製することは、通常の方法では困難であると考えられる。



(a)



(b)



(c)

Fig. 7-1

AFM images of InAs QDs layer after (a) 3.7ML, (b) 5.5ML and (c) 7.3ML deposition, respectively. All samples were grown on InP(311)B substrates at 500°C.

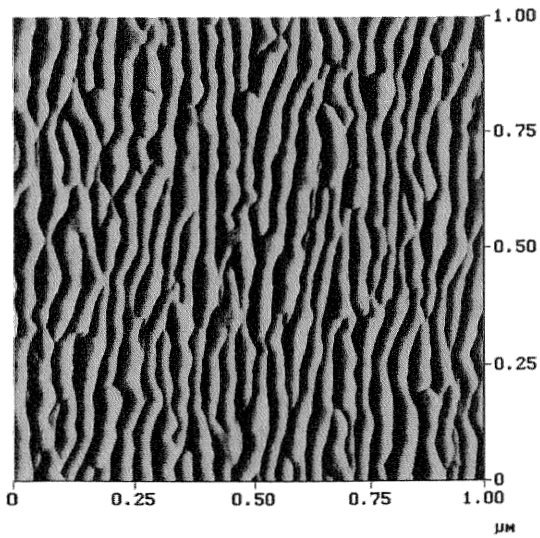


Fig. 7-2

AFM images of InAs layer after 7.3ML deposition grown on InP(001) substrates at 500°C.

7-3 歪補償中間層の導入と、積層構造による量子ドットの超高密度化

先に述べたとおり量子ドットの高密度化は、量子ドットのデバイス応用に向け重要な課題である。InP(311)B 基板上では InGaAlAs 系材料において、格子定数を基板よりも大きくも小さくもでき、この性質を利用し、ドットの埋め込み段階での歪をコントロールすることで、量子ドットの積層構造を多重化することが可能であると考えられる。単純に積層の分だけ量子ドットの密度が増加すると考えると、超高密度量子ドット群が実現できる。本節では歪補償中間層の導入と、積層構造による量子ドットの超高密度化について述べる。歪補償の概念を図 7-3 に示す。InGaAs/GaAs 材料系では、基板の物質と量子ドット埋め込み層の物質が同一、すなわち基板と、埋め込み層の格子定数が同一であるため、InGaAs 量子ドットの成長により発生する引っ張り歪は完全に打ち消すことは出来ない。従って残留歪は徐々に膜内に蓄積し、ある臨界点を超えたところで転位が発生するものと考えられる。歪の蓄積とそれに伴う転位の発生を避けるため、本研究では InP(311)B 基板上で InAs 量子ドットを形成後、基板よりわずかに格子定数の小さい物質で量子ドットを埋め込む方法により量子ドットの積層構造を作製した。

最初に、積層数の増加に伴う量子ドットの形状変化が抑えられることを実際に確認するため、中間層を 10nm とした 20 層積層構造を GaAs(311)B、および InP(311)B 基板上に作製した。両者ともドット成長時の基板温度は 500℃、成長速度は 0.1 μm/h とした。GaAs(311)B 基板上では

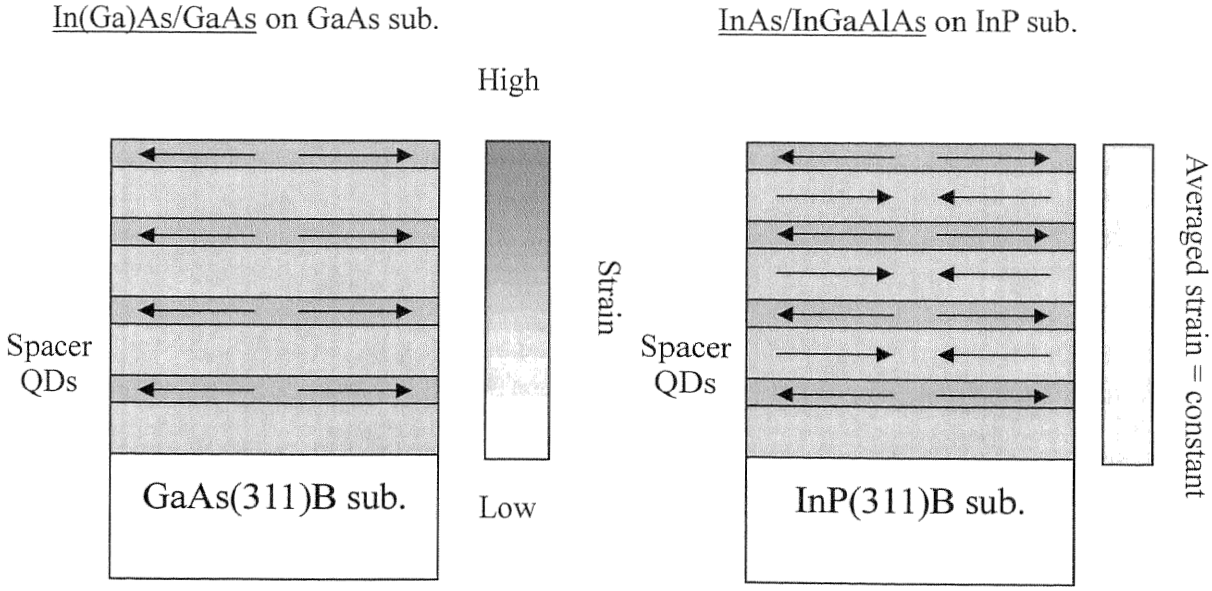
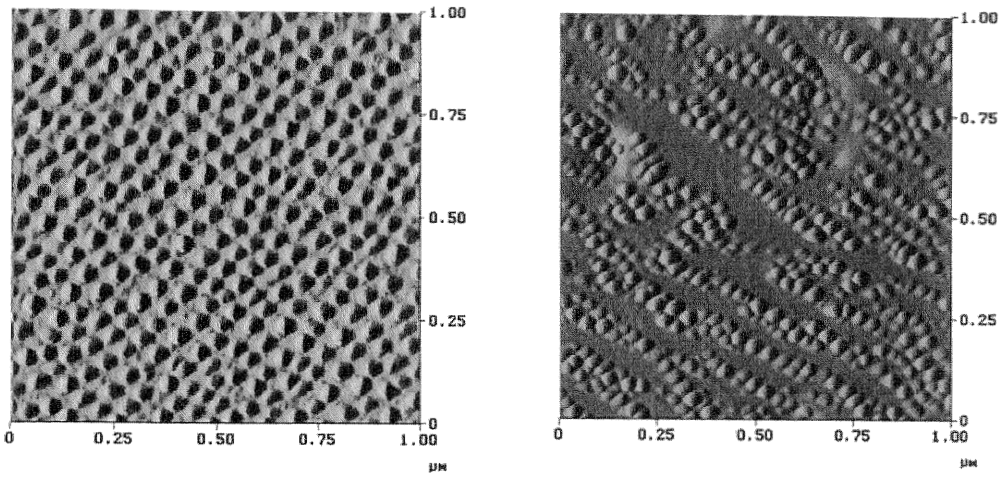


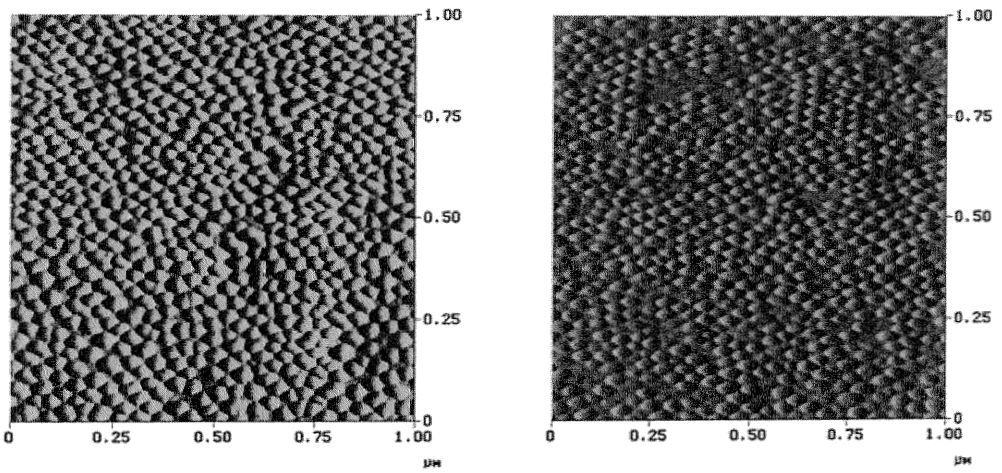
Fig. 7-3 Concept of strain control

均一性の最もよい $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 量子ドットを作製した。このときの膜厚は 8.8ML である。量子ドット形成後は成長中断を行わず、10nm の GaAs 中間層で直ちに埋め込んだ。InP(311)B 基板上では、単層の場合と同様、3.7ML の InAs を成長することで量子ドットを形成し、これを 10nm の歪補償中間層の InGaAlAs で、成長中断を行わずに埋め込んだ。InGaAlAs の組成は歪補償が行われることと、中間層膜厚を考慮し、10nm の中間層の場合 $In_{0.47}Ga_{0.11}Al_{0.42}As$ とした。図 7-4、7-5 に GaAs(311)B 基板上、InP(311)B 基板上における、(a) 単層の量子ドットおよび(b) 量子ドットの積層構造形成後の AFM 像をそれぞれ示す。前述のとおり、単層の量子ドットでは GaAs(311)B 基板においても InP(311)B 基板においても均一で配列構造を有する量子ドットが形成されている。しかし、GaAs(311)B 基板において積層構造を作製した場合では、予想されたとおり歪の蓄積に伴う量子ドットサイズの不均一が大きくなっている。これに対して、InP(311)B 基板上の積層構造では、単層と同程度に均一で、配列構造を有する量子ドットが形成された。従って、InP(311)B 基板上における積層構造では、歪補償層の導入により歪の蓄積が抑制されているものと考えられる。単純に積層回数だけ量子ドット密度が増加したと考えると、この試料における量子ドット密度は $1.47\times10^{12}/cm^2$ となり、通常の方法では実現不可能な超高密度化が達成されたことになる。理論的には歪が次の層に蓄積されないことから、この密度は積層数を増やしただけ増加することが可能であり、さらなる量子ドットの高密度化やドット結晶の作製も可能であると考えられる。



(a) (b)

Fig. 7-4 AFM images of $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ QDs grown on GaAs(311)B substrate for, (a) single dot layer, and (b) 20 dot layers with 10 nm GaAs spacer layers, respectively.



(a) (b)

Fig. 7-5 AFM images of InAs QDs grown on InP(311)B substrate for, (a) single dot layer, and (b) 20 dot layers with 10 nm $In_{0.47}Ga_{0.11}Al_{0.42}As$ spacer layers, respectively.

次に本研究では、歪補償中間層の膜厚に対する量子ドット形状と配列構造の依存性を調べた。量子ドットの積層構造においては量子ドットそのものの成長のみならず、中間層のパラメータもドット形成に重要な役割を果たす。中間層膜厚もその一つであり、従来の積層構造作製の報告でも、新たな層の量子ドットの形成が、中間層によって埋め込まれた下層の量子ドットの影響を受けるとしている [10-13]。例えば、(1)中間層が十分に薄いときには新しいドットは下層のドットの真上に出来る、(2)中間層がある膜厚の範囲では新しいドットは下層のドットとドットの間の位置に形成され、fcc構造のような積み重ねとなる、(3)下層ドットとの相互作用により量子ドットが積層数の増加と共に配列構造を形成するようになる、などの報告がある。本研究では中間層に歪補償層を導入することにより、InGaAs/GaAs 系の積層構造とは異なり、積層数を多くすることが可能であるため、これらの効果をより明確に示すことが出来るものと考えられる。

中間層以外の条件は前述の InAs 積層量子ドットの場合と同一とし、中間層を 20nm、40nm と変化させた試料を作製し、AFM による表面構造の評価を行った。図 7-6 にその結果を示す。(a)、(c)、(e)はそれぞれ中間層が 10nm、20nm、40nm の場合の積層構造の最表面の InAs 量子ドットである。また、(b)、(d)、(f)はそれぞれの AFM 像の 2 次元フーリエ変換像である。中間層の膜厚変化に伴い、中間層の III 族原子の組成は、ちょうど歪補償が達成されるようにわずかに変化させている。膜厚 20nm、40nnm の場合の中間層の組成はそれぞれ、$In_{0.49}Ga_{0.11}Al_{0.4}As$、$In_{0.51}Ga_{0.1}Al_{0.39}As$ である。これらの結果より、中間層が 20nm の場合において InAs 量子ドットの配列構造形成が最も促進されることが明らかになった。このようなある膜厚において量子ドットが配列構造を形成するという現象は Springholz らの $PbSe/Pb_{1-x}Eu_xTe$ 系のドットにおいても報告されており [10-13]、層方向の歪伝播の異方性が大きいことが原因と考えられる。第 5 章で述べたように、(311)B 基板では面内方向にも歪場の異方性があるため、より配列構造をとりやすくなるものと考えられる。

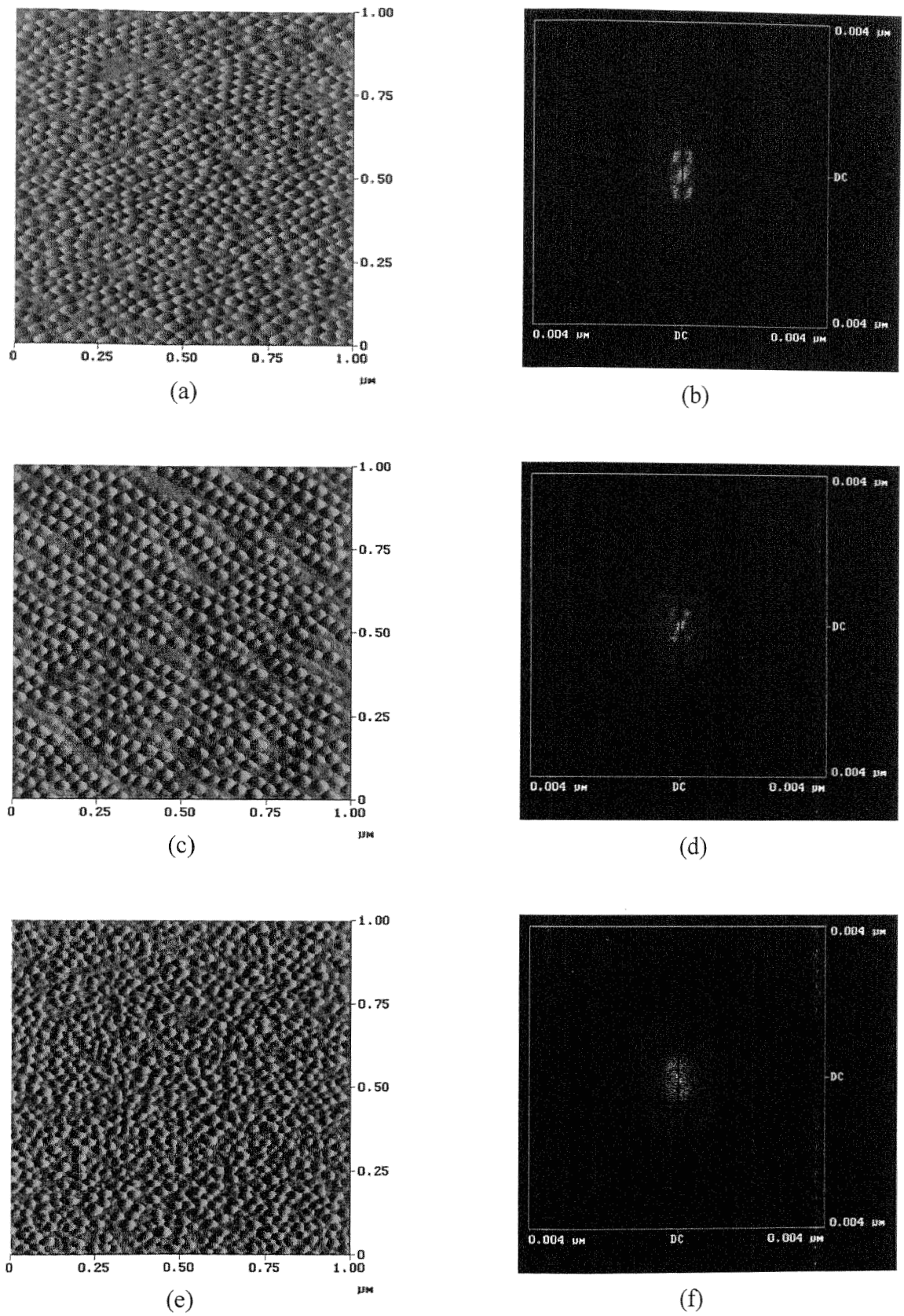
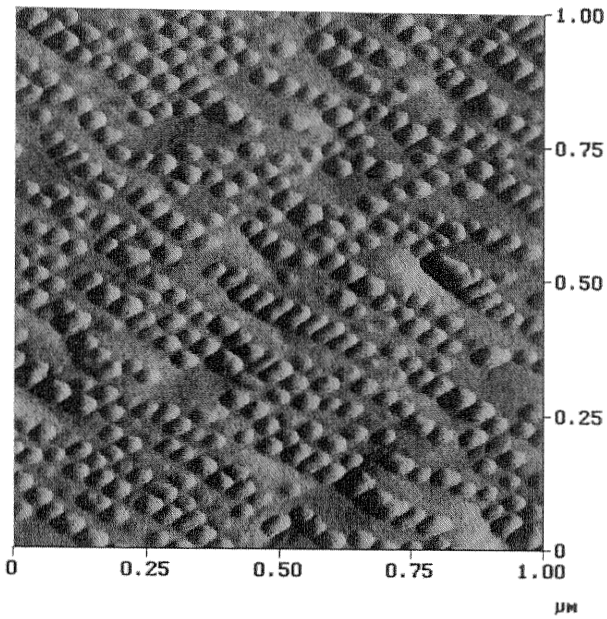


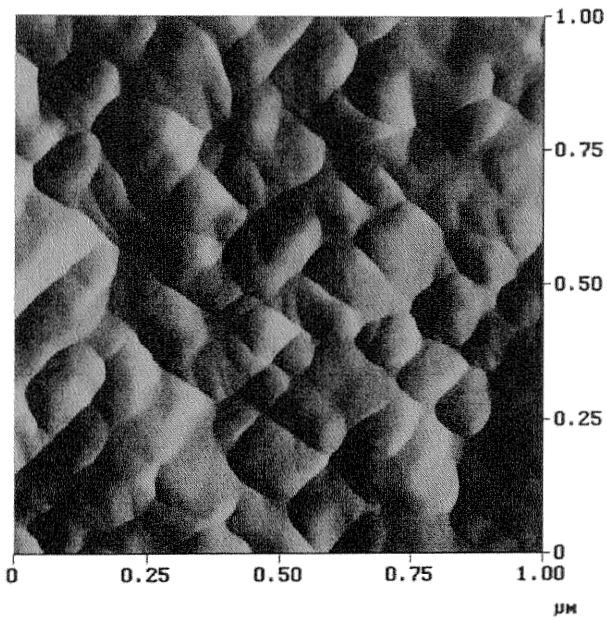
Fig. 7-6 AFM images of 20-stacked strain-controlled InAs QDs grown on InP(311)B substrate, (a) with 10 nm spacer layer, (c) with 20 nm spacer layer, and (e) with 40 nm spacer layer, respectively. (b), (d) and (f) show FFT images of left topographic images, respectively.

さらに中間層の Al 組成の依存性を調べるため、中間層における Al 濃度を約 20%と 0%の試料を作製し、AFM による評価を行った。中間層膜厚は 20nm とした。GaAs と AlAs の格子定数差は非常に小さいため、この材料系では Ga と Al の組成を変化させても In の組成を変化しない場合、格子定数は大きく変化しない。このことより、歪補償の状態を保ったまま、中間層の Al 濃度を変化することが可能である。図 7-7 に AFM による測定結果を示す。AFM 像から明らかなように中間層の Al 組成が減少するに従い、量子ドットのサイズ不均一が大きくなる結果となった。この原因としては、(1)Al 組成が変化したことで中間層の弾性係数が変化し、これが積層構造における量子ドットの形成に影響を与えるということと、(2)Al 組成が減少することにより In の表面偏析などにより膜内での組成不均一が生じ、これが量子ドットの形成に影響を与えるということが考えられる。AlGaAs(311)B 面上の InGaAs 量子ドット形成の際には、Al 組成の増加に伴い量子ドットのサイズ不均一が大きくなったが、InP(311)B 基板上の InAs 量子ドット形成の際には Al 組成の増加によってドットのサイズ不均一が逆に小さくなっている。下地に In が入ることにより、ドット形成前の下地の性質が変化しているため、AlGaAs 上の InGaAs 量子ドットの状況と全く一致するとは限らないが、Al の増加に伴う表面の付着率、弾性的な性質の変化を考えた場合、Al 組成が増加するとともにドットのサイズ不均一が大きくなる傾向が予想される。従って InP(311)B 基板上の InAs 量子ドット形成の場合、下地の Al 組成増加による付着率、弾性的性質の変化以外の原因が、量子ドット形成に対して強く影響している可能性が高い。もう一つの可能性である Al 組成の変化による中間層内での In 組成不均一についてはこれまでよく調べられていない。そこで本研究では、この点を明らかにするため InGaAlAs と InGaAs 膜中の各元素の組成を SIMS 測定により同定した。SIMS 用の試料としては InP(311)B 基板上に基板温度 500℃、成長速度 0.2 μ m/h で $In_{0.52}Ga_{0.1}Al_{0.38}As$ を成長した試料と、同条件で $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ を成長した試料を用意した。成長膜厚は約 200nm である。図 7-8 に SIMS 測定による組成の深さ方向のプロファイルを示す。(a)が InGaAlAs 膜について(b)が InGaAs 膜についての結果である。また、(c)、(d)はそれぞれ、(a)、(b)の生データである。これにより InP(311)B 上の成長では、InGaAs においては膜内で In および Ga の組成が大きく揺らいでいるのに対して、InGaAlAs ではほぼ均一に成長が進んでいることが明らかになった。また、基板からの P の拡散も InGaAs 膜では大きいことがわかる。従って量子ドットの積層構造作製において中間層の Al 組成の減少とともに量子ドットサイズの不均一が大きくなったのはこのような膜内における混晶の組成揺らぎが大きくなったこと

が原因であると考えられ、In の表面偏析や P の拡散が膜中に Al が加わることにより、抑制されていることが明らかになった。



(a)



(b)

Fig. 7-7 AFM images of 20-stacked InAs QDs grown on InP(311)B substrate (a) with 20 nm $In_{0.51}Ga_{0.28}Al_{0.21}As$ spacer layer and (b) with 20 nm $In_{0.51}Ga_{0.49}As$ spacer layer, respectively.

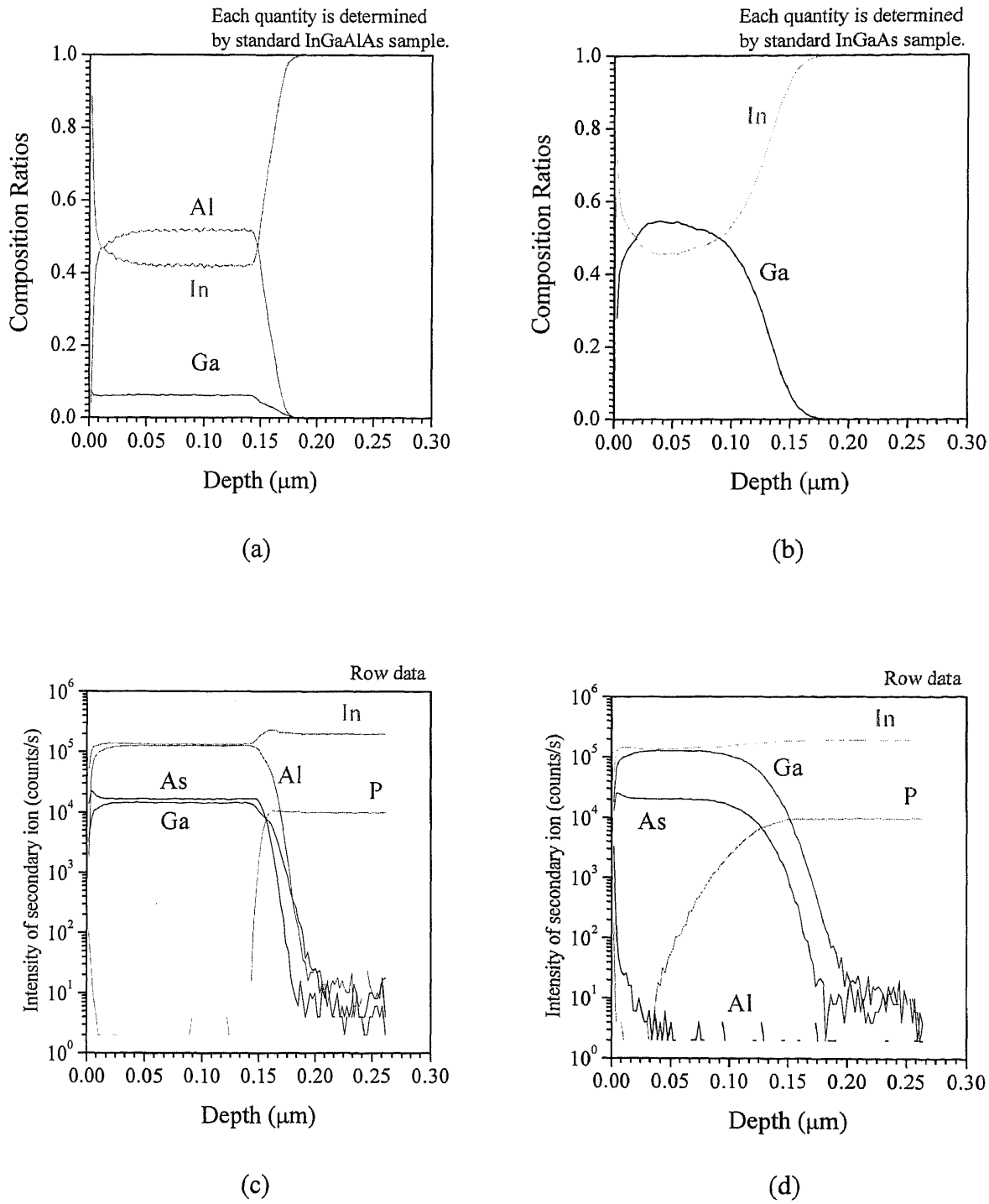


Fig. 7-8 SIMS depth profiles of each constituent atoms for (a) InGaAlAs, and (b) InGaAs grown on InP(311)B substrate, respectively. (c) and (d) show the row data of (a) and (b), respectively.

7-4 InP(311)B 基板上における InAs 量子ドットの 1.55 μm 発光

InP(311)B 基板上の InAs 量子ドットは、ドットにかかる圧縮歪が GaAs 上の InAs 量子ドットより小さいことから、より長波長側での発光が予測される。特に 1.55 μm 帯での発光の実現は光ファイバにおける伝搬損失が小さいことから、重要視されている。本節ではこれまで作製してきた多重積層超高密度量子ドットについて光物性の評価として PL 測定を行った。試料は量子ドットが均一に形成された $In_{0.49}Ga_{0.11}Al_{0.4}As$ 中間層 20nm、積層数 20 層のもの（図 7-6(c)の試料）についていった。測定系には、励起源として He-Cd レーザ 442nm を用い、検出器は浜松ホトニクス社製の電子冷却 PbS フォトダイオードを用いた。図 7-9 に室温における PL 測定結果を示す。この試料では室温において約 1584nm からの強い発光が得られ、その高エネルギー側には励起準位からの発光がピークの肩として現れた。基底準位の発光半値幅は約 57.6meV で量子ドットサイズ揺らぎの少なさも反映している。GaAs 上の InAs 量子ドットの発光が約 950nm 程度であったことを考えると InP 上の量子ドットでは大きな長波長化が達成されている。バンドオフセットがそれほど変わらないことを考えると、この長波長化は InAs にかかる圧縮歪の低減であるものと思われる。

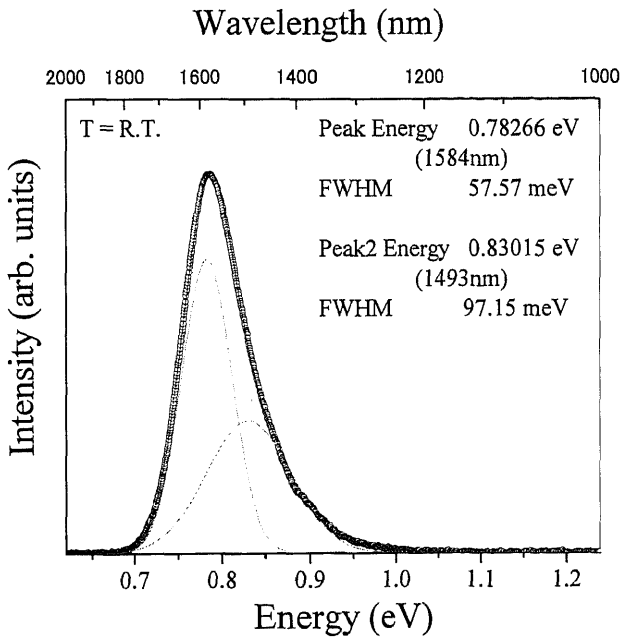


Fig. 7-9 PL spectrum at room temperature for 20-stacked InAs QDs on InP(311)B substrate with 20 nm InGaAlAs spacer layer.

7-5 まとめ

InP(311)B 基板上において InAs 量子ドットの積層構造を作製した。量子ドットを埋め込む中間層に基板より格子定数のわずかに小さい歪補償中間層を用いることにより、均一な多重積層量子ドット構造を作製することに成功し、量子ドットの超高密度化を達成した。また、中間層の膜厚により量子ドットの配列構造に変化が生じ、約 20nm の中間層膜厚の試料において、最も配列化された構造が得られた。さらに、中間層の Al 組成が減少するに従い量子ドットの不均一性が大きくなる結果が得られた。SIMS 測定の結果より、Al 組成の小さい中間層の試料では In の表面偏析によるものと思われる In 組成不均一が確認された。Al が中間層に入ることにより、この In 組成不均一が抑制されているものと考えられる。また、発光特性評価として PL 測定を行ない、光ファイバ通信波長である、1.55 μm 付近の強い発光を室温において観測した。

参考文献

1) Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, and N. P. Kobayashi, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 2542
2) G. S. Solomon, J. A. Trezza, A. F. Marshall, and J. S. Harris, Jr., Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 952
3) W. Wu, J. R. Tucker, G. S. Solomon, and J. S. Harris, Jr., Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 1083
4) S. Fafard, K. Hinzer, A. J. Springthorpe, Y. Feng, J. McCaffrey, S. Charbonneau, and E. M. Griswold, Material Science and Engineering **51** (1998) 114
5) B. Legrand, B. Grandidier, J. P. Nys, D. Stievenard, J. M. Gerard, and V. Thierry-Mieg, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 96
6) K. Mukai, Y. Nakata, H. Shoji, M. Sugawara, K. Otsubo, T. Futatsugi, Y. Sugiyama, N. Yokoyama, and H. Ishikawa, Proceedings of the 10th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, Tsukuba, 11-15 May 1998, pp. 345
7) Z. R. Wasilewski, S. Fafard J. P. McCaffrey, J. Crystal Growth **201** (1999) 1131
8) H. Li, J. Wu, Z. Wang, and T. Daniels-Race, Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 1173
9) L. González, J. M. Garcia, R. Garcia, F. Briones, J. Martinez-Pastor, and C. Ballesteros, Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 1104
10) G. Springholz, V. Holy, M. Pnczolits, and G. Bauer, Science **282** (1998) 734
11) V. Holy, G. Springholz, M. Pinczolits, and G. Bauer, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 356
12) G. Springholz, M. Pinczolits, P. Mayer, V. Holy, G. Bauer, H. H. Kang, and L. Salamanca-Riba, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 4669
13) G. Springholz, M. Pinczolits, V. Holy, S. Zerlauth, I. Vavra, G. Bauer, Physica E **9** (2001) 149

第 8 章

量子ドットの光学物性評価

第 8 章 量子ドットの光学物性評価

8-1 概論

半導体の結晶成長技術の向上、および量子ドットの作製法が確立されるにつれ、量子ドットに関する研究は益々活発になりつつある。0 次元系である量子ドットは、今まで理論のみで予想されていたことの実験的な検証ができるようになったこと、予想されなかった新しい物性の発見など様々な研究の対象となっており、大きな研究分野となりつつある。

量子ドットにおける物性の研究はその応用への観点から大きく分けて 4 つの分野に分類される。すなわち、量子ドットを量子ドットレーザなどへ応用することを念頭において、その光学特性を研究する分野、単電子トランジスタなど電子デバイスへの応用を目指すドット系の電気的特性を研究する分野、量子ドットを人工原子、人工分子として扱いその物性を研究する強相関エレクトロニクス分野、さらに量子ドットの形成過程そのものを研究する分野である。

第 4 章で示したように、今回我々が作製に成功した GaAs(311)B 基板上の高密度 InGaAs は、量子ドットの高密度化を必要とする量子ドットレーザへの応用が特に期待される。第 2 章において述べたように量子ドットをレーザに応用した場合、低しきい値化、温度依存性の減少など様々な利点が挙げられる。一方、電子のエネルギー緩和が抑制されるというフォノン・ボトルネック効果 [1)]、自己組織化量子ドットにおいてはそのサイズ揺らぎに起因した発光スペクトル線幅の広がりという現象が問題点として残される。これらの問題が、実際のレーザにどの程度影響を与えるかということは現在もなお大きな話題となっている。これらの問題に対しては、その物性としてのメカニズムを解明するとともに、実際の量子ドットの作製においてその解決方法を探るということが重要であると考えられる。

本研究では作製した量子ドットの光学特性評価として PL による評価を行った。第 4 章で示したような稠密構造を形成した量子ドットでは、新しい物性が期待できる。本章では、PL スペクトルの磁場依存性などについて議論する。

8-2 高密度量子ドットにおける特殊な PL 特性

第4章で述べたようなサイズの異なる量子ドットが形成された試料の光学特性を調べるために、まず最初に 4.2K における PL 測定を行った。励起光としては Ar イオンレーザ 514.5nm を用いた。励起強度は、約 1W/cm^2 である。測定した試料は図 4-7(a)から(d)の量子ドットである。今後の議論の便宜上、それぞれの試料を QDs-1、QDs-2、QDs-3、QDs-4 と呼ぶことにする。図 8-1 に PL 測定結果を示す。1.51eV 付近の発光はバルク GaAs からの発光、1.49eV 付近の発光は GaAs 中の C アクセプターからの発光である。QDs-1 から QDs-4 までの試料における量子ドットからの発光エネルギーと半値幅は、それぞれ(a) 1.272eV、17.7meV、(b) 1.311eV、29.1meV、(c) 1.319eV、35.7meV、(d) 1.286eV、49.6meV であった。それぞれの値は 1 つの Gaussian 曲線でフィッティングしたときの値である。

この結果で注目すべき点は QDs-1 と QDs-2 の発光位置の red shift と半値幅の減少にある。QDs-3 と QDs-4 の発光位置についてはそのサイズとの関係上、QDs-4 は QDs-3 よりサイズが大きいため量子閉じ込め効果が小さくなり、発光位置が低エネルギー側に位置していることは矛盾のない結果である。しかしながら QDs-3 よりサイズの小さな量子ドットが形成されている QDs-1、QDs-2 の試料では、量子ドットにおける量子閉じ込めが大きくなるため、発光位置は QDs-3 よりも高エネルギー側に位置することが期待されるが、実際は QDs-2 で 8meV、QDs-1 では 47meV と大きい red shift が観測された。

量子ドットのピークが低エネルギー側にシフトする同様な現象は、量子ドットを積層構造にしたときにも見られる。これは、量子ドットにおいて積層方向にカップリングが起きているためであると説明されている[2)]。本研究における結果もこれと類似した効果が現れていると考えられる。すなわち、QDs-1、QDs-2 の試料では隣り合う量子ドットが接するほど高密度に量子ドットが形成されたことにより、量子ドット間で横方向のカップリングが起き、量子ドットの結合状態、またはミニバンドが形成されているものと考えられる。これにより QDs-1、QDs-2 ではサイズが減少しているにも関わらず、発光位置が低エネルギー側へシフトしたと考えられる。

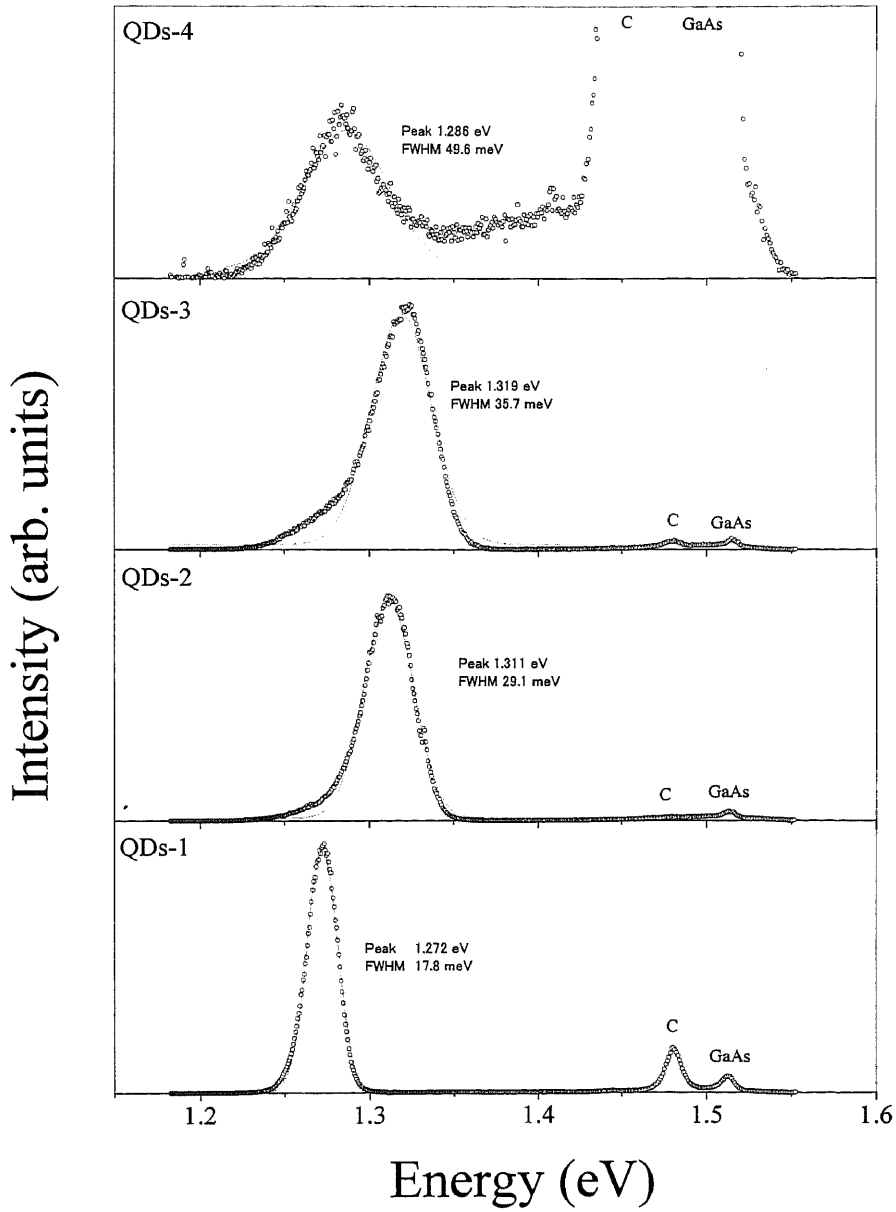


Fig. 8-1 PL spectra of $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ QDs samples grown on GaAs(311)B at different temperatures. (as of Fig. 4-7.)

8-3 磁場中における PL 測定

前節で示したように、QDs-1、QDs-2 における量子ドットは横方向の結合を持っていることが予想される。この横方向の結合による、キャリア、励起子の運動の 2 次元性の度合いを評価するために量子ドットを形成した成長表面に垂直な磁場中での PL 測定を行い、励起子またはキャリアの運動の広がりが、どの程度であるかを評価した。磁場中での PL 測定には金属材料研究所、機能持性研究部第一研究室、木戸義勇氏、高増正氏（現在、物質・材料研究機構、ナノ物性研究グループ）に御協力頂いた。励起光は Ar イオンレーザ 514.5nm を用いた。磁場はパルス磁場発生装置を用い、約 39T までのパルス磁場を発生させ、磁場の時間変化と PL スペクトル変化をそれぞれ時間分解で測定し、これを同期させることにより所定の磁場中での PL スペクトルを得ている。PL の検出には CCD カメラを用いた。測定した試料は QDs-1、QDs-2、QDs-3 と、比較のために GaAs（001）面上に作製した膜厚 10nm の $In_{0.15}Ga_{0.85}As$ 量子井戸である。図 8-2 に測定結果を示す。図 8-3 は QDs-1 のピーク、QDs-2、QDs-3 の高エネルギー側のピーク、および量子井戸からのピークのシフト量を磁場に対してプロットしたものである。量子井戸が磁場に対する PL ピークのシフト量が最も大きく、次いで QDs-1 と QDs-2、が同程度で、そして QDs-3 と続いている。磁場中での PL では、磁場によりキャリアがサイクロトロン運動を起こし、そのエネルギーが高くなるため PL ピークがシフトするという現象が見られる。したがってサイクロトロン運動の半径からピークのシフト量が決まり、このピークのシフト量により加えた磁場に対して垂直な平面内でのキャリアの閉じ込めの程度を見積もる事ができる [3-5]。量子ドットや、量子細線のように磁場に対して垂直な平面内にキャリアの閉じ込め構造が存在する場合、通常、磁場による PL ピークのシフトは小さくなる。図 8-3 における結果より、QDs-1、QDs-2 における量子ドットからの発光ピークは他の試料に比べ、大きくシフトしていることが明らかになった。したがって磁場中の PL からも 3 節で述べた QDs-1、QDs-2 などにおいては量子ドットの結合状態が生成され、2 次元的な振る舞いを持つことが実証されたといえる。

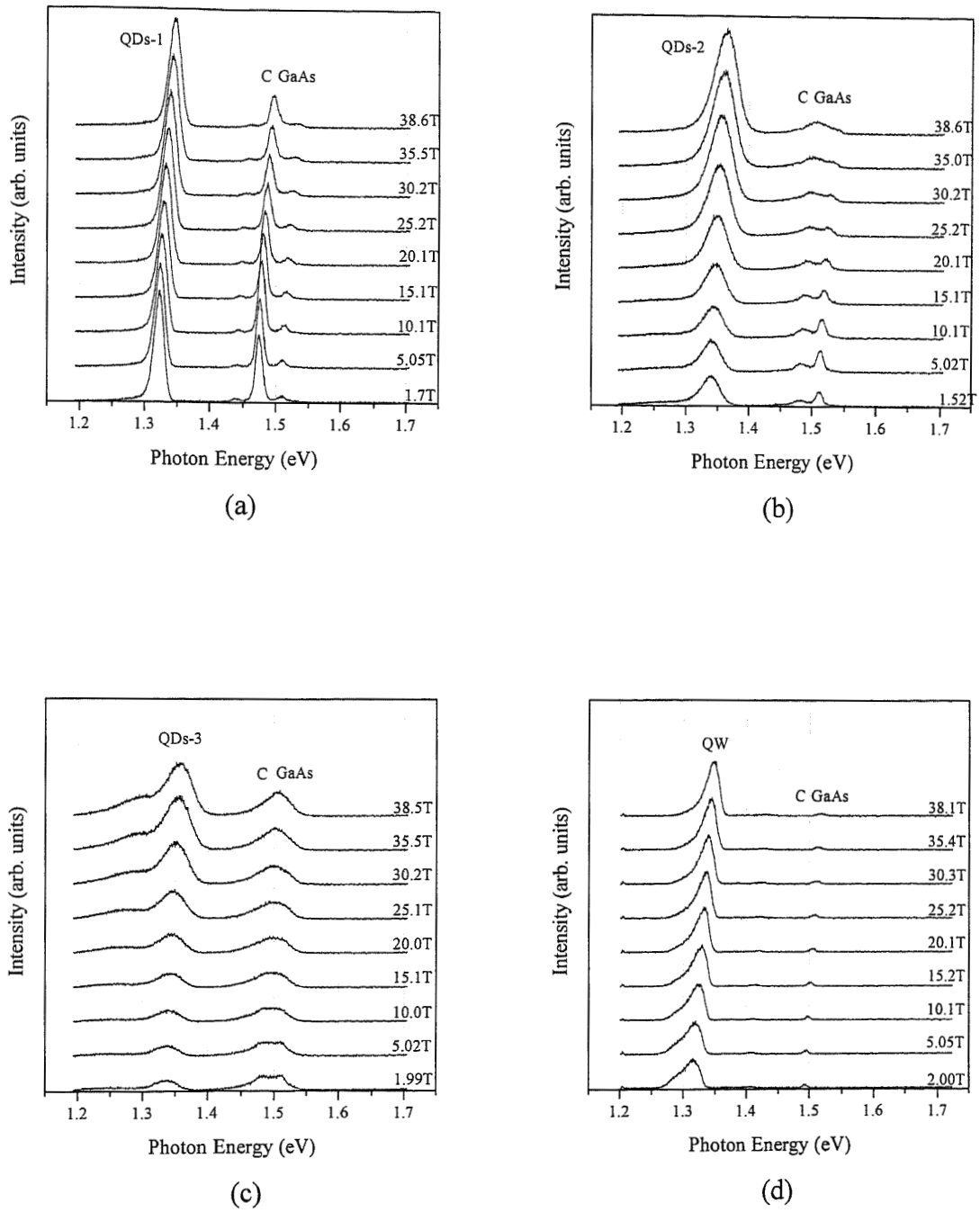


Fig. 8-2 Magnetic field dependence of PL spectra for (a) QDs-1, (b) QDs-2, (c) QDs-3 grown on GaAs(311)B, and (d) QW grown on GaAs(001), respectively.

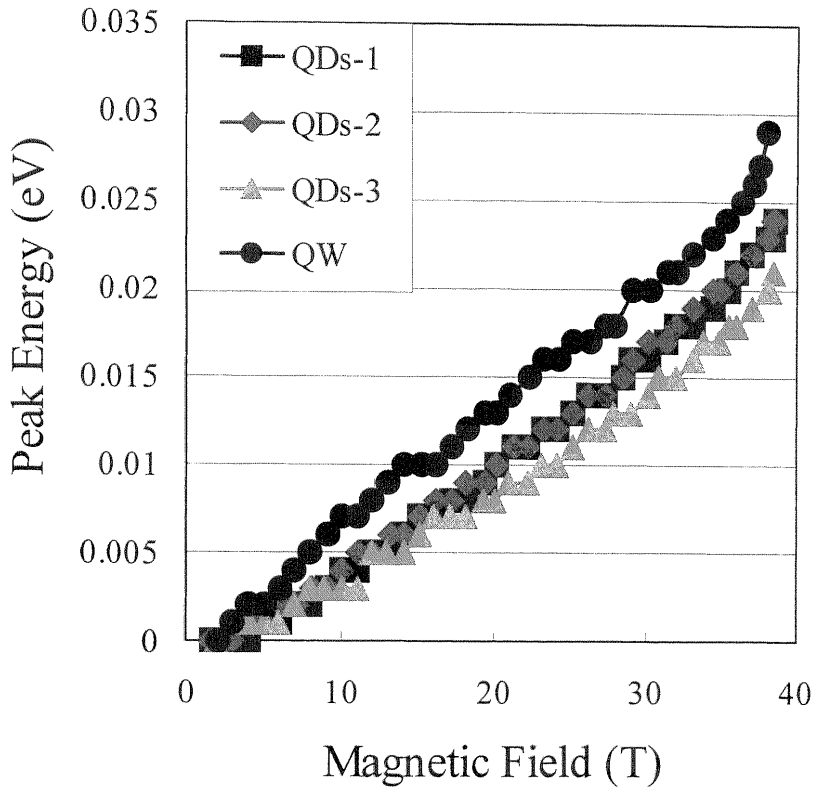


Fig. 8-3 Magnetic field dependence of PL spectra shift for QDs-1 (square), QDs-2 (diamond), QDs-3 (triangle) and $In_{0.15}Ga_{0.85}As$ 10nm quantum well

この 2 次元性の強さを評価するために励起子有効半径を文献 7)の方法を基に求めた。PL ピーク位置は次式のように磁場の 2 乗に比例してシフトする(反磁性シフト)。

$$\Delta E = \beta B^2 \tag{8.1}$$

したがって実験結果よりこの比例定数である反磁性定数 β が求められる。反磁性定数 β、換算質量 μ と励起子の有効半径 ρ の関係は、

$$\beta = e^2 \langle \rho^2 \rangle / 8\mu \tag{8.2}$$

であり、これより有効励起子半径$(\langle \rho^2 \rangle)^{1/2}$を求めると QDs-1 での励起子の直径は約 57nm となり、量子ドットの直径の平均、27.9nm より大きくなる。この結果は QDs-1 における励起子が図 8-4 に示すように複数の量子ドットに広がりを持つことを示したという点で重要である。また、QDs-2 における反磁性係数より求めた励起子の直径は 33nm となった。従って励起子の直径はドットの底面の直径と同程度となり、励起子が完全な 2 次元構造ではなく、成長方向にも有限のサイズを持つことを考えると、QDs-2 においても励起子の波動関数は複数のドットに広がりを持つものと考えられる。さらに量子ドットの整列性は完全ではないため、わずかな磁場の印加により励起子

の有効半径が急激に減少している可能性もあり、無摂動での励起子の有効半径は今回求めた値よりも大幅に大きい可能性もある。また磁場により励起子のコヒーレンス長が大幅に減少していることも考えられる。従って、無摂動状態に近い状態での励起子の有効半径を求めることが重要であると考えられる。また、上記の評価法による励起子の有効半径の計算は自由励起子に関してのものである。量子ドットの横方向結合状態中の励起子が、完全に自由励起子と仮定できるかどうかは議論の対象となる点である。これは、電子とホールの有効質量が大きく異なるため、ホールは比較的容易に局在化するためである。この局在化の度合いは、不純物原子などに強く束縛された電子という完全な束縛励起子とも異なる状態であると思われる。これはホールが、たとえ 1 つのドット内で束縛されていてもそのドット内では運動することが可能であるためである。従って、このような弱く局在化されたホールと比較的自由な電子の結合状態として、擬似的な自由励起子が形成されているのではないかと考えられる。このため、量子ドットの横方向結合状態中の励起子が 2 次元平面内で完全に自由励起子かどうかを評価することは、先に求めた有効半径が定量的にどの程度正確かを判断する上で重要である。本研究では、少なくとも各温度で成長したサイズ、密度の異なる量子ドットからの PL スペクトルが異常な振る舞いを示し、それが量子ドットの横方向の結合状態の形成に起因することを示すことができたものと考えられる。

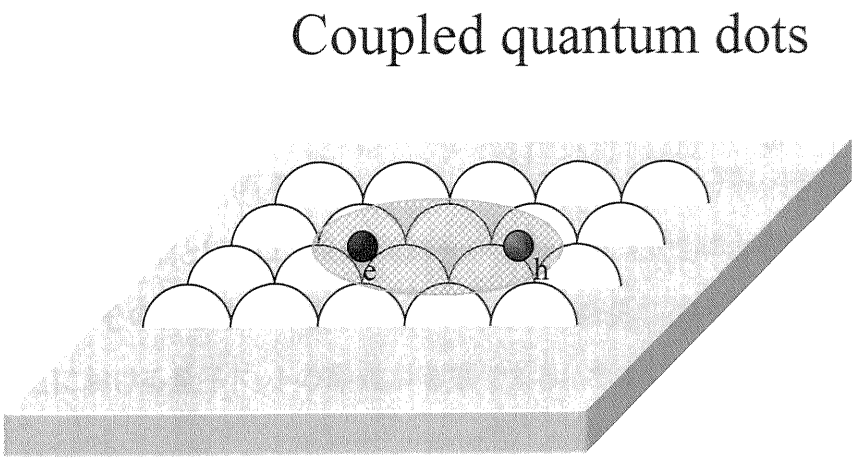


Fig. 8-4 Schematic of exciton motion in coupled quantum dots

このように GaAs(311)B 基板上における量子ドットにおいて量子ドットの横方向結合状態の形成を示す磁場中の PL 特性が示されたが、量子ドットの横方向の結合、あるいは量子ドット超格子の形成において、ドット間の距離が小さいことのみが十分条件となるかは明らかでない。すなわち(311)B 面上では量子ドットが配列構造を形成するが、この配列構造が量子ドットの横方向結合に与える影響を検討する必要がある。そこで GaAs(001)基板上において同程度のサイズ、密度を有する量子ドットを作製し、この試料における磁場中の PL 測定を行った。基板温度 460℃において 8.8ML の $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ を GaAs(001)基板上に成長した際の AFM 像を図 8-5(a)に示す。この試料では、QDs-2（同図(b)）と同程度のサイズ、密度の量子ドットが形成されている。図 8-6 にこの試料における量子ドットの直径、高さ、密度の QDs-2 との比較をまとめた。ドットの密度や平均サイズが非常に近い量子ドットが形成されていることがわかる。図 8-7 はこの試料と QDs-2 の AFM 像の２次元高速フーリエ変換像（高速フーリエ変換＞FFT : Fast Fourier Transform）である。FFT より GaAs(311)B 基板上の量子ドットでは明確な 4 回対称のピークが現れており、配列構造が形成されているのに対して、GaAs(001)基板上では明確なピーク構造は現れておらず、配列構造はほとんど形成されていないものと考えられる。従って、これらの試料間における量子ドットの構造的特徴の違いは配列構造の有無のみになる。これらの試料について磁場中における PL 測定を行なった。図 8-8 に PL スペクトルの磁場依存性を、図 8-9 に反磁性シフトの磁場依存性を示す。この磁場中の PL 測定より、GaAs(311)B 基板上における量子ドットが、より大きな反磁性シフトを示すことが明らかになった。このことより配列構造を有する量子ドットにおいて、励起子はより大きな有効半径を持つことが分かる。これは配列構造を有する量子ドット群において、より広範囲の横方向結合を形成していることを示唆している。他の原因として、(311)B 面と(001)面において InGaAs 量子ドットの相分離の大きさの違いなども考えられるが、ドットの直径や高さなど構造的なパラメータが両者でほぼ一致していることから、量子ドットの直径を超える直径の励起子についての議論としては、横方向結合の寄与が大きいものと考えられる。従って量子ドット超格子、また、その拡張として量子ドットによる人口結晶などの実現には配列構造を有する(311)B 基板上における量子ドットの形成が有効であると考えられる。

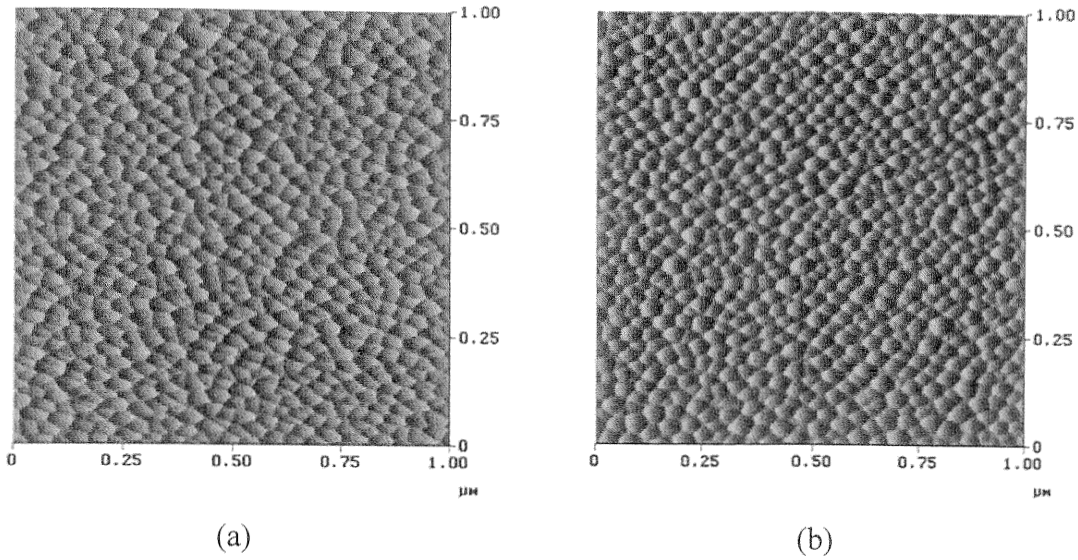


Fig. 8-5 Comparison of $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ QDs grown on (a) GaAs(001) and (b) GaAs(311)B, respectively.

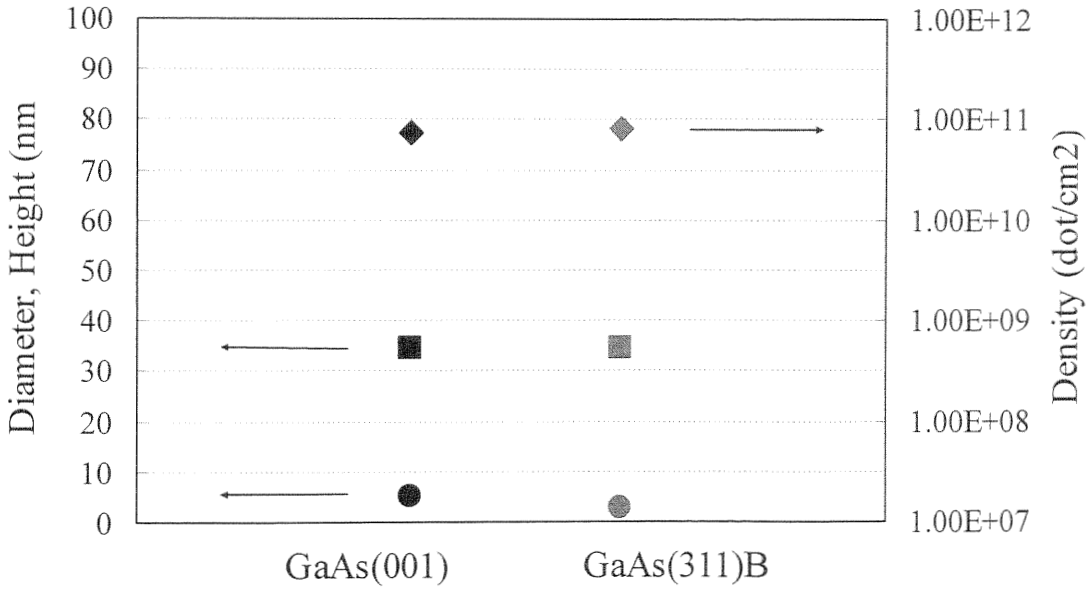
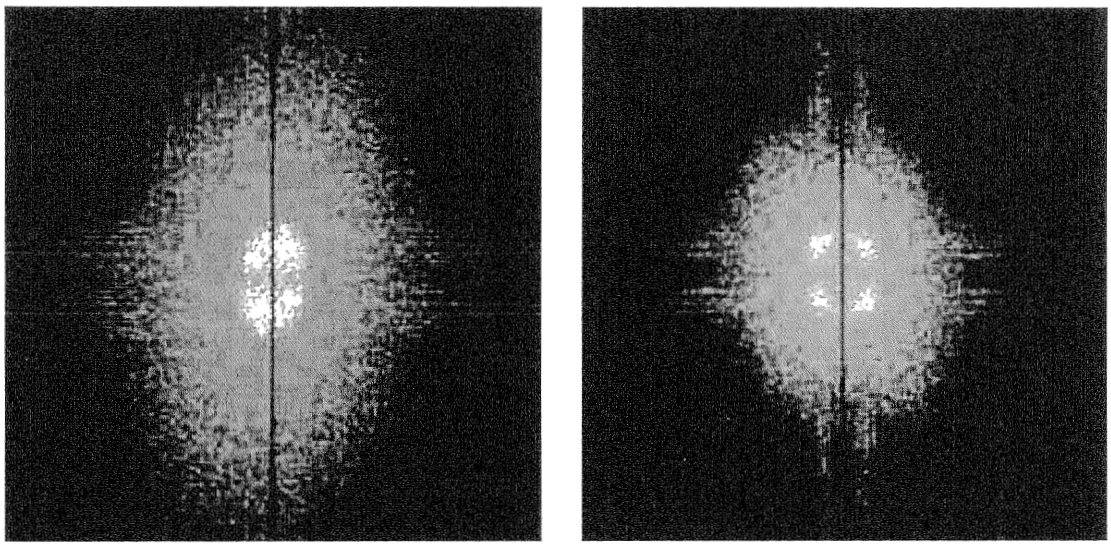


Fig. 8-6 Comparison of QDs diameter (square), height (circle) and density (diamond) on (100) and (311) surface.



(a) (b)

Fig. 8-7 2D FFT power spectra of the AFM images of Fig. 8-5

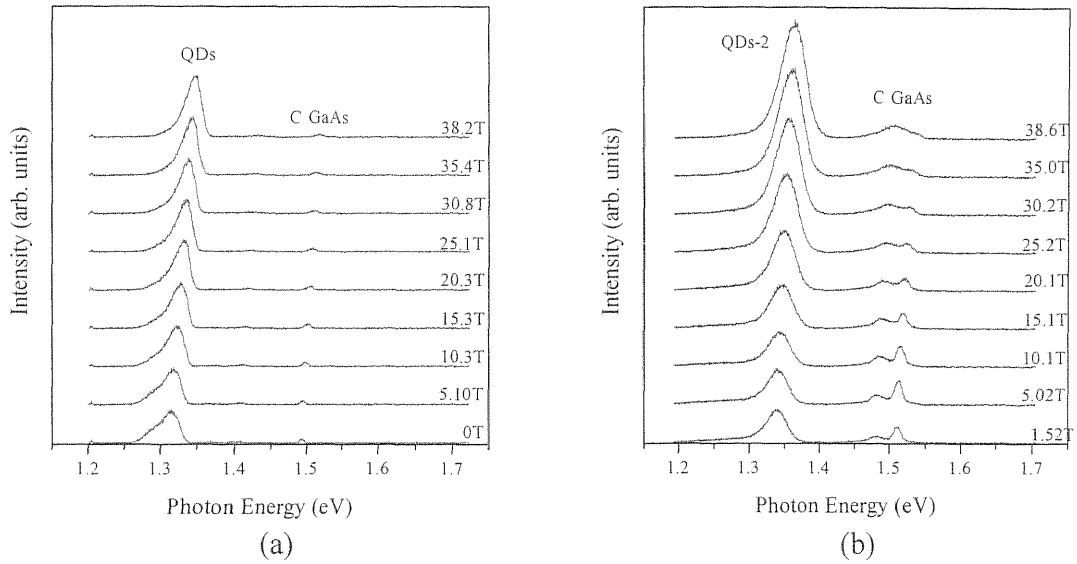


Fig. 8-8 Magnetoluminescence spectra of $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ QDs grown on (a) GaAs(001) and (b) GaAs(311)B, respectively.

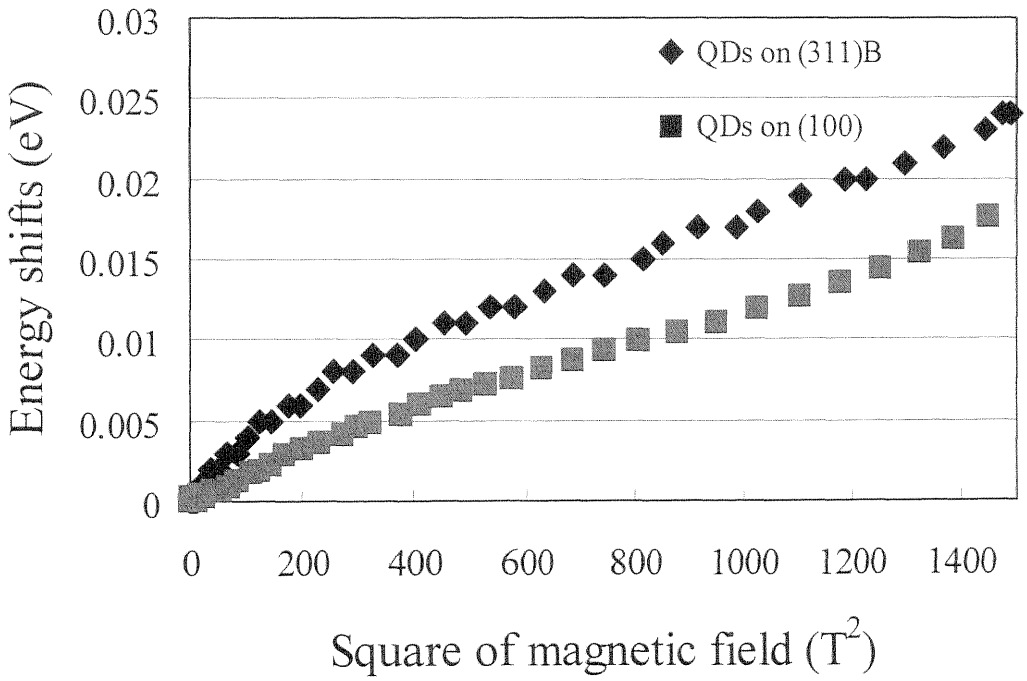


Fig. 8-9 Diamagnetic shifts for $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ QDs grown on GaAs(001) [square] and GaAs(311)B [diamond], respectively.

8-4 まとめ

本章では GaAs(311)B 基板上における高密度 InGaAs 量子ドットの光学物性評価を行った。4.2K における PL 測定においては量子ドットのサイズが小さい試料において、PL ピークの低エネルギーシフトが観測された。また、磁場中の PL ではドットのサイズが小さい試料において大きな反磁性シフトを観測した。反磁性係数より求めた励起子の有効半径は量子ドットの直径より大きくなり、これらのことから、GaAs(311)B 基板上の高密度量子ドットでは量子ドット間に横方向の結合状態が形成されているものと考えられる。また、GaAs(001)基板上の高密度 InGaAs 量子ドットとの比較より量子ドットの横方向結合状態、もしくはミニバンドの形成には量子ドットの配列構造の形成が重要であることが明らかになった。

参考文献

1) H. Benisty, Phys. Rev. B **44** (1995) 10945

2) G. S. Solomon, J. A. Trezza, A. F. Marshall and J. S. Harris Jr., Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 952

3) P. D. Wang, J. L. Merz, S. Fafard, R. Leon, D. Leonard, G. Medeiros-Ribeiro, M. Oestreich, P. M. Petroff, K. Uchida, N. Miura, H. Akiyama and H. Sakaki, Phys. Rev. B **53** (1996) 16458

4) Y. Sugiyama, Y. Nakata, T. Futatsugi, M. Sugawara, Y. Awano and N. Yokoyama, Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L158

5) 三浦 登、応用物理、64 巻 (1995) 98

第 9 章

結 論

第 9 章 結論

本研究では原子状水素援用分子線エピタキシー法を用い、半導体結晶高指数面であるGaAs(311)B 基板および InP(311)B 基板上への自己組織化機構による InGaAs 量子ドットの形成法の確立、形成メカニズムの解明、応用への検討、および作製した量子ドットについての物性評価を行った。本研究により得られた主な結果を以下にまとめる。

1. GaAs(311)B 基板上への InGaAs 量子ドット配列構造の作製を原子状水素援用分子線エピタキシーにより可能にした。また、量子ドット成長時の基板温度変化を用いることにより配列構造を失うことなく、広い範囲で量子ドットのサイズ、密度を可変にした。
2. GaAs(311)B 基板上における $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 量子ドットにおいて、量子ドットの表面が In-rich 層となる相分離の存在を明らかにした。相分離の原因は混晶不安定によるスピノーダル分解、もしくは In の表面偏析であると考えられ、相分離を含めた系全体のエネルギー安定性から量子ドットの合体が抑制されることを示した。
3. GaAs(311)B 基板上の InGaAs 歪層の逆格子空間マッピング測定より、面内方向において歪場に大きな異方性があることを明らかにした。この歪場の異方性が、(311)B 基板上の自己組織化量子ドット特有の現象である全体配列構造の形成メカニズムであると考えられる。
4. AlGaAs(311)B 障壁層上の量子ドットの形成において、GaAs スペーサ層を用いることにより、サイズ揺らぎの低減に成功した。また AlGaAs 障壁層の導入により、PL 特性の改善を達成し、室温においても量子ドットの強い発光を維持することを可能にした。
5. InP(311)B 基板上において歪補償中間層を用いること、およびスペーサ層に Al を含む混晶を用いて In の偏析を抑えることにより、InAs 量子ドット積層構造の多重化に成功し、量子ドットの超高密度化を達成した。
6. InP(311)B 基板上の多重積層量子ドット構造において光ファイバ通信において重要である 1.55 μm 帯からの強い PL 発光を室温において得ることに成功した。
7. マグネットルミネッセンス測定より、GaAs(311)B 基板上における高密度量子ドットの配列構造において、量子ドットの横方向の結合を示す大きな反磁性シフトを確認した。また、量子ドットの横方向の結合形成には、量子ドット間の距離だけでなく配列構造の有無が

一因となっていることを示唆する実験結果を得た。

以上のことより、高指数面上における量子ドットの作製は、ドットサイズの均一化、高密度化、そして全体配列構造の形成に対して大変有効であると言える。また、室温での発光、積層量子ドットによる超高密度化、1.55 μm 帯での発光が達成されたことから、これらの量子ドットのフォトニックデバイスへの応用が期待される。

謝 辞

本研究の遂行にあたっては実験などの環境を整えていただき、研究に対する姿勢を熱心に御指導下さった物理工学系、川辺光央教授に感謝致します。通常の学会だけでなく、多くの研究会において発表させて頂いたことは私の良い経験になりました。研究だけでなく日常生活のことについても、質問、相談をいつも快く受けて頂いた物理工学系、岡田至崇講師に感謝致します。両先生には非常に多くのことを勉強させて頂き、お世話になりました。心から感謝致します。

半導体の各専門分野について教えていただきました長谷川文夫教授、滝田宏樹教授、片山良史教授、秋本克洋教授、秩父重英助教授、黒田眞司講師、末益崇講師に感謝致します。

オージェ電子分光測定、磁場中 PL 測定に御協力頂いた物質・材料研究機構、土佐正弘氏、木戸義勇氏、高増正氏に感謝致します。(特に高増氏には測定だけでなく、データの解析や、物性に対する議論等にも多大なる時間を割いていただきました。深く御礼申し上げます。)

PL 測定に御協力頂いた筑波大学低温センターの方々と滝田・黒田研究室の寺井慶和氏に感謝致します。

研究室の配属当時、実験装置の使用法などを教えて頂いただけでなく、その後も研究のことや研究室のことに相談にのって頂いた全容震氏に感謝致します。

川辺・岡田研究室の多くの行事に参加して頂き、それをきっかけに研究においても様々な面でお世話になりました産業技術総合研究所、菅谷武芳氏、東京農工大学、石橋隆幸助手に感謝致します。

大学院で様々な御指導を下さった筑波大学の各先生方に、また、経済的な面で援助を頂きました日本学術振興会の皆様に感謝致します。

最後にゼミ、作業等への協力だけでなく、研究室での生活をより楽しいものにして頂いた川辺・岡田研究室の張起連氏、岡本吉弘氏、下田雅志氏、坂本和夫氏、中島滋氏、天野伸治氏、沖野賢司氏、鈴木喜之氏、田子亮二氏、山元純平氏、井内義将氏、河村隆広氏、小山博道氏、菊池孝世氏、関聡氏、高橋和也氏、宮原正憲氏、中村弘道氏、萩原嘉進氏、高森淳一氏、宮城雅氏、大前暁氏、清原正寛氏、徳永和典氏、武田徹氏、大島隆治氏、奥原寛人氏、小林賢二氏、清水由紀子氏、松本直樹氏、藍勝氏、宋海智氏、許懐哲氏、長谷川・末益研究室の藤井哲雄氏、砂場健児氏、高倉健一郎氏、米村正吾氏に感謝致します。