

磁性半導体ナノ量子ドットの光学機能性

東北大学 多元物質科学研究所

村山 明宏・岡 泰夫

Optical properties in nano-scale quantum dots of magnetic semiconductors

Akihiro Murayama, Yasuo Oka

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

1. はじめに

半導体はトランジスタなどの演算素子やメモリ、あるいは発光ダイオードやレーザー素子などの光デバイスに用いられ、現代エレクトロニクス社会を支える最も重要な機能性材料である。半導体をナノメートルスケールの微細な形状にすると、電子などのキャリアに対する量子効果が顕著になり新しい機能性の発現が期待される。このような観点で、量子井戸や量子細線、あるいは量子ドットと呼ばれる様々な半導体ナノ構造の研究が精力的に進められている。

一方、光ファイバーを始めとする様々な光学材料として高純度のガラスが用いられている。しかしながらガラス自体は光の伝搬を担う受動型の光学材料である。そこで、能動的な光学機能性を持つ半導体ナノ構造と優れた光学材料であるガラスを複合させた新しい光学機能性を持つ微細素子の開発が期待される。

我々は現在、半導体の新しい光学機能性を開拓するため、量子ドットなどのナノ構造や Mn

などの磁性イオンを含む磁性半導体の研究を進めている¹⁾。本稿ではこれらの研究に関する最近の進展について述べるとともに、半導体ナノ構造を複合させた光学機能性ナノガラスへの取り組みについても紹介する。

2. II-VI族化合物半導体ナノ量子ドット

(Zn, Cd)(Se, Te) 系の II-VI 族化合物半導体は、そのバンドギャップエネルギーが可視域にあり、可視光に対して吸収や発光などの強い相互作用を示す。この II-VI 族化合物半導体の量子ドットの作製法として、SiO₂ などのガラス中に CdSe 系の半導体材料を溶融させ適度な熱処理を施すことによりその微粒子を析出させる方法が知られている。この場合、熱処理条件に依存して数 nm オーダーの球状の微粒子が析出する。またスパッター法を用いることにより薄膜も作製できる。ガラス中に析出した CdSe 系量子ドットの発光スペクトルを図 1 に示す。熱処理温度が低い場合ドットサイズが小さく、光生成された電子・正孔対である励起子に対して強い量子閉じ込め効果が働くため、その発光エネルギーが増大する。析出型の半導体ドットでは粒子サイズの不均一性があり、ここに示す

〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

東北大学 多元物質科学研究所

TEL 022-217-5361

FAX 022-217-5361

E-mail: murayama@tagen.tohoku.ac.jp

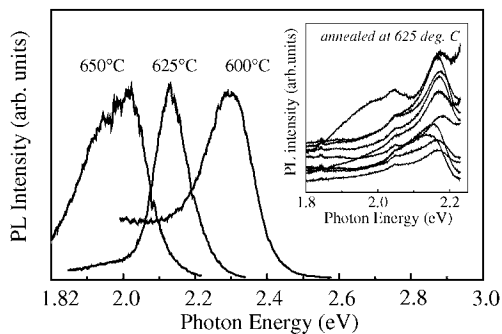


図1 ガラス中に析出したCdSe系量子ドットの発光スペクトルと顕微分光測定結果(挿入図)

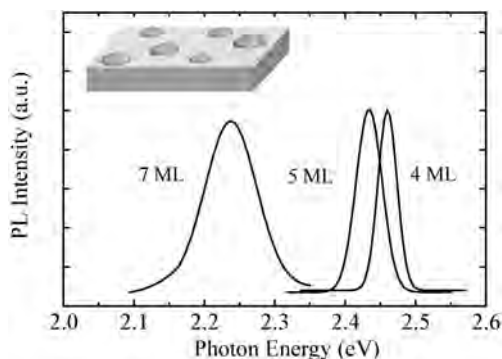


図2 ZnSe上のCdSe系自己組織化量子ドットの発光スペクトル

ように発光スペクトル幅は 150 meV 程度以上となる。顕微鏡の光学系により直径 1 μm 程度の領域を分光できる顕微分光法を用いた測定によれば、試料内の測定位置によりスペクトルが異なり、熱処理などの作製プロセスの詳細な検討が必要である。

一方、分子線エピタキシーを用いて格子定数の異なる半導体材料を積層することにより、自己組織化ドットと呼ばれる島状の平面配列ドット構造を作製することが可能になってきた。ZnSe 上に非常に薄い CdSe 系半導体を成長させた場合の発光スペクトルを図 2 に示す。膜厚 4~5 原子層 (ML) では顕著な高エネルギーシフトが観測され、スペクトル幅も 50 meV 以

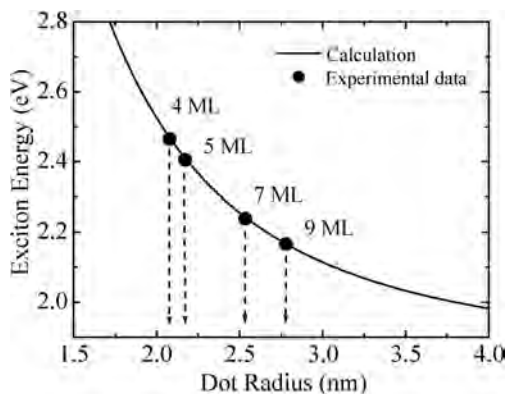


図3 CdSe系量子ドットの励起子エネルギーのドット径依存性。実線は量子閉じ込め効果による計算結果。

下と狭くなる。励起子エネルギーに対する量子閉じ込め効果の計算結果と比較することで(図3)、半径 2~3 nm の量子ドットが形成されていることがわかる^{2),3)}。ただしこの場合でも、ドット配列に関しては二次元面内では不規則である。

3. 磁性半導体規則配列ナノ量子ドット

Mn などの磁性イオンを含む II-VI 族磁性半導体は、その光学特性が磁場により非常に大きく変化するいわゆる巨大磁気光学効果を示す⁴⁾。その特徴を生かして、単結晶を用いた光通信用アイソレーターが既に実用化されている⁵⁾。したがって、磁性半導体のナノ構造を作製することができれば、巨大磁気光学効果を利用した微細光学素子を実現できるため新しい機能性半導体ナノ材料として注目されている。我々は、前述のスパッター法を用いて SiO₂ ガラス中への Cd_{1-x}Mn_xSe 磁性半導体微粒子析出構造を作製している⁶⁾。しかしながら、実際の光学素子への応用が可能な規則配列を持つナノ構造については作製例がほとんど知られていなかった。

そこで我々は、電子ビームリソグラフィと

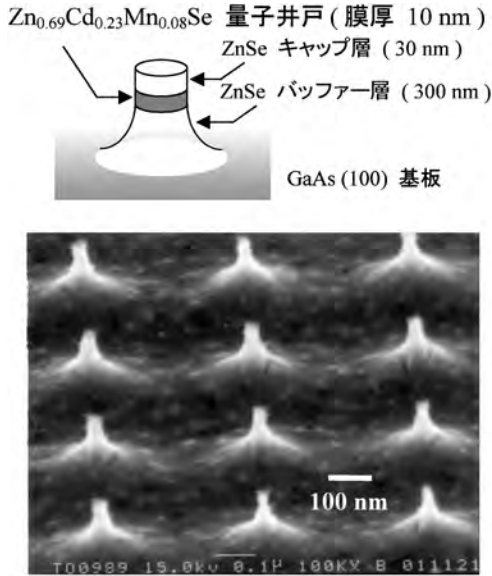


図4 作製された磁性半導体規則配列量子ドットの模式図(上図)とSEM像

エッチング法を組み合わせることにより、直径20 nmまでの世界最小の磁性半導体規則配列量子ドットを作製することに成功した⁷⁾。直径30 nmの $Zn_{1-x-y}Cd_xMn_ySe$ 規則配列ドット構造を図4に示す。開発した作製プロセスは量産性を考慮し、フォトリソグラフィ技術でも作製可能な100 nm程度のレジストパターンを採用、半導体層にダメージを与えない化学エッチング法により微細な構造を作り込んでいる。 $ZnSe$ はバンドギャップが約2.8 eV(波長440 nm)の直接遷移型半導体であり、強い青色発光を示すなどの高い光学機能性により発光ダイオードや半導体レーザーへの応用も成されている。また量子井戸の厚さを1 nm程度まで薄くすることにより非常に強い量子閉じ込め効果を発現させることが出来る。

この量子ドット発光エネルギーの時間発展を、ドットに加工する前の量子井戸と比較して図5に示す。時間とともに発光が低エネルギー側にシフトしていくが、これは励起子が半導体中の濃度揺らぎなどによる揺動ポテンシャル

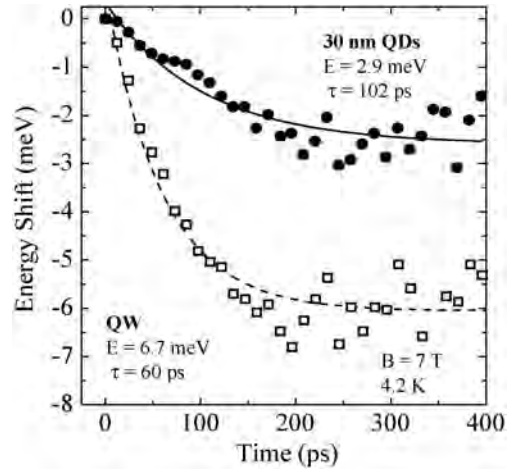


図5 磁性半導体量子ドット(QDs)における発光エネルギーの時間変化と量子井戸(QW)の測定結果

中を局在していく過程を表している。量子井戸ではこの局在エネルギーが6.7 meVであるのに対し、量子ドットでは2.9 meVと顕著に減少している。励起子の拡散距離は50 nmと見積もられ、量子井戸においては直径100 nm程度の範囲で励起子はより低いポテンシャルを探して局在化する。これに対し量子ドットでは励起子が動ける範囲は直径30 nmのドット内に制限される。この磁性半導体ナノ量子ドットの磁気光学機能性を調べるため磁場中での測定を行った。発光スペクトルの磁場依存性を図6に示す。発光ピークのエネルギーは磁場により大きく低エネルギー側にシフトするとともにその発光強度も著しく増加し、これらは磁性半導体特有の巨大磁気光学効果を示している。光により生成された励起子は半導体中の多数のMnイオンと強い磁気的交換相互作用を持ち、その結果励起子状態が外部磁場により大きく変化する。磁性半導体における磁気光学効果は非常に大きく、通常非磁性半導体の数百倍にもなる。すなわち、磁場により吸収や発光、あるいは偏光特性を高精度かつ可逆的に制御出来る能動的な光学素子を開発出来る。

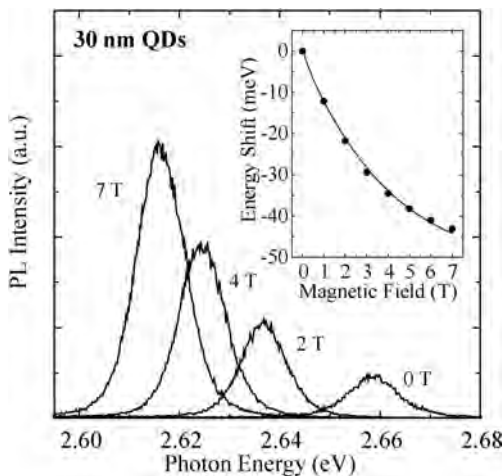


図6 磁性半導体量子ドットにおける発光スペクトルの磁場変化と発光エネルギーの磁場依存性(挿入図)

このような規則配列ドット構造では、そのサイズや形状のみならず配列を自在に設計することが出来るため、光の波長程度以下のサブミクロンオーダーの領域において光を伝搬・導波あるいは分岐するというフォトニック結晶効果を発現させることが可能になる。したがってガラス材料と複合させることにより、光通信などにおける微細光学素子を開発することが可能になる。磁性半導体を用いることにより光アイソレーターのみならず、外部磁場により光の偏光状態やエネルギーを制御できる新しい能動型光学素子の実現も期待できる。このためには、ナノメートルスケールの半導体微細構造をガラス材料に接合させる新しい技術が必要になる。そこで我々は、高アスペクト比を持つ半導体ナノ構造に対して多様な高純度ガラス材料を高い被覆度で積層出来るスパッター技術を詳細に検討しており、半導体層にプラズマダメージを与えない超高真空低ダメージスパッタープロセスを開発した。CVD法の適用も考えられるが、活性化された酸素ガスによる酸化の問題を検討する必要がある。

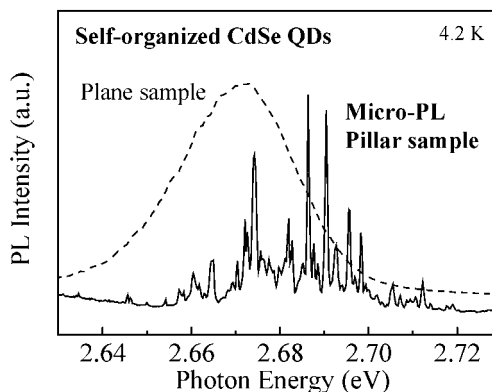


図7 自己組織化ドットをピラー状微細加工した複合ナノドットの顕微分光結果。点線は微細加工前のスペクトル。

4. 複合ナノ量子ドット構造と単一ドットの光学特性

半導体ナノドットの光学スペクトルはサイズ不均一性を反映して顕著に拡がり、個々のドットからのスペクトルを識別することはできない。顕微分光による研究が行われているが、ドット密度が非常に低い系以外では単一ドットの分光は難しい。もし個別ドットからの発光を識別して観測することが出来れば、サイズ不均一性を取り除いたナノドットの詳細な分光研究を行うことが可能になる。

そこで我々は前述したリソグラフィ技術を利用して、平面状に配列した半導体自己組織化ドットを直径 30 nm、間隔 0.5 μm の規則配列ピラー構造に微細加工した上で顕微分光の適用を試みた。すなわち粒径 2 nm 程度の自己組織化ドットを含む直径 30 nm の微細加工ピラー 5 個に対する発光測定を行った。その結果図 7 に示すように、個々の自己組織化ドットからの発光スペクトルを明瞭に観測することに成功した。スペクトル幅は非常に狭く、高分解能測定によると 0.1 meV のオーダーである。これは強い 0 次元量子閉じ込めを反映して、励起子状態密度が特定のエネルギー準位に集中してい

ることを示している。個別の発光エネルギーより個々のドットの正確なサイズを見積もることが出来る。また発光ピーク数より一つのピラーには4個程度の自己組織化ドットが含まれることがわかり、ドット密度は約 $5 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ と求められた。実用上も、このような微細加工により、高い状態密度を生かした発振電流閾値の低い高効率自己組織化量子ドットレーザー素子の開発や、ガラス薄膜材料への埋め込みも可能になる。

5. ま と め

今回実現された磁性半導体ナノ量子ドットとその特色ある磁気光学機能性は、ガラス材料と組み合わせることにより、光通信ネットワークや光集積回路における微細な光アイソレーターや偏光変調素子、能動型光スイッチなどの応用へとつながっていく。磁場変調型の波長可変レーザー素子も実現できる可能性がある。将来的には、現在研究が進展しつつあるスピンエレクトロニクスや量子コンピューティングといった、全く新しい半導体素子への活用もおおいに期待される。

謝 辞

共同研究者の Z. H. Chen, 富田卓朗, 氷見

恭子, 相馬出各氏に感謝いたします。本研究は NEDO ナノガラス技術プロジェクト及び日本学術振興会の支援を受けています。また旭硝子財団及び日本板硝子材料工学助成会の援助に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) Y. Oka, K. Kayanuma, E. Nakayama, S. Shirotori, H. Sakurai, A. Uetake, I. Souma, T. Tomita, Z. H. Chen and A. Murayama, *Nonlinear Optics*, **29**, 491 (2002).
- 2) Y. Kayanuma and H. Momiji, *Phys. Rev.* **B41**, 10261 (1990).
- 3) K. Shibata, E. Nakayama, I. Souma, A. Murayama and Y. Oka, *Phys. Stat. Sol. (b)* **229**, 473 (2002).
- 4) J. K. Furdyna and J. Kossut, *Diluted magnetic semiconductors, Semiconductors and semimetals*, Vol. 25, Academic Press, New York (1988).
- 5) K. Onodera, T. Masumoto and M. Kimura, *Electron. Lett.* **30**, 1954 (1994).
- 6) K. Yanata, K. Suzuki and Y. Oka, *J. Appl. Phys.*, **73**, 4596 (1993).
- 7) H. Ikada, A. Uetake, Z. H. Chen, I. Souma, T. Sato, A. Murayama and Y. Oka, *Proc. 26th Int. Conf. of Physics of Semiconductors*, H138 (2002), Institute of Physics, in print.