

化合物ソースを用いた CdSe ナノ量子ドットの作製と その評価に関する研究

大阪大学産業科学研究所 前橋 兼三

1. 研究の背景と目的

ナノ量子ドットは状態密度が δ 関数型であることからデバイスに用いると性能の飛躍的な向上が期待されており、また物性的にも非常に興味深い。II-VI 族半導体の励起子束縛エネルギーは、III-V 族半導体よりもはるかに大きいために室温でも励起子が安定に存在する。さらに、量子ドットでは、励起子束縛エネルギーが大幅に増大し、励起子分子も室温で安定に存在する可能性がある。そのため、巨大な非線形光学効果等、新規な物理特性の出現が期待できる。

CdSe 系量子ドットは世界中の多くの研究期間で研究が行われているが、均一で高品質なドットは得られていない。我々は CdSe、ZnSe 化合物ソースを用いることにより、均一で高品質な CdSe ナノ量子ドットの作製に成功した。さらに、CdSe 量子ドットは、ZnCdSe 量子井戸よりもフォトルミネセンス(PL)強度が非常に強く、室温でさえも、非常に強く発光する事が明らかになった。しかしながら、なぜ、量子ドットが形成されると発光強度が非常に強くなるのか等、不明な点が多い。本研究の目的は、化合物ソースを用いて CdSe ナノ量子ドットを形成し、単一ドットの構造解析及び光物性の研究を行い、デバイスの応用を検討することである。

2. 研究成果

2.1 CdSe 量子ドットの形成

本研究で購入したコンピュータを分子線成長(MBE)装置に取り付け、CdSe 成長中の反射高速電子線回折(RHEED)パターンを解析できるようにした。自己形成型量子ドットにおいてドットサイズ、さらに密度の制御はデバイス化の上で非常に重要な課題であり、それらは、成長温度、成長速度、フラックス比等によって変化すると予想できる。RHEED を用い、CdSe 層成長時の反射点強度変化に着目し、量子ドットの成長過程の評価を行った。CdSe を蒸着開始とともに強度は減少しているが、その後急激に増加に転じた。さらに蒸着

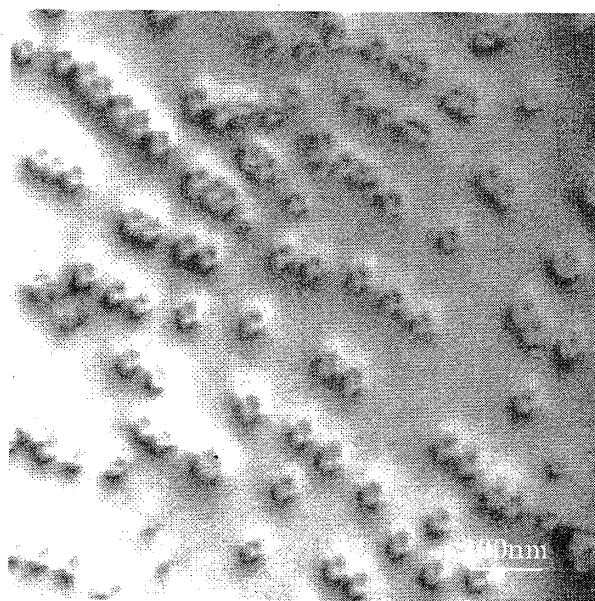
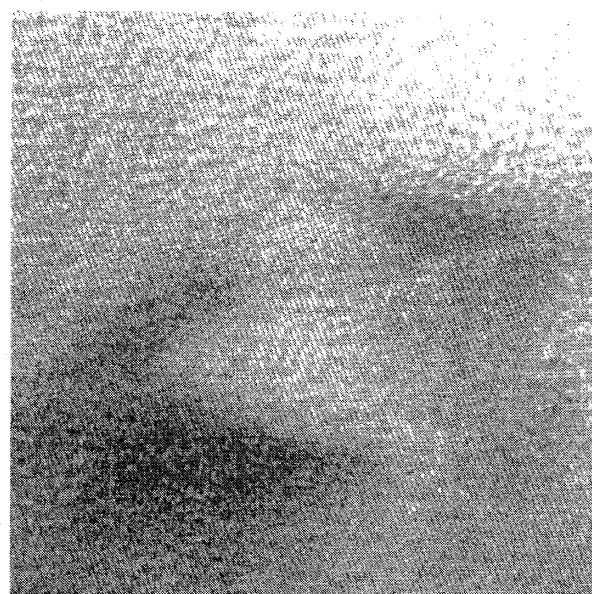


Fig. 1 Plan-view TEM image of CdSe quantum dots embedded in a ZnSe matrix.

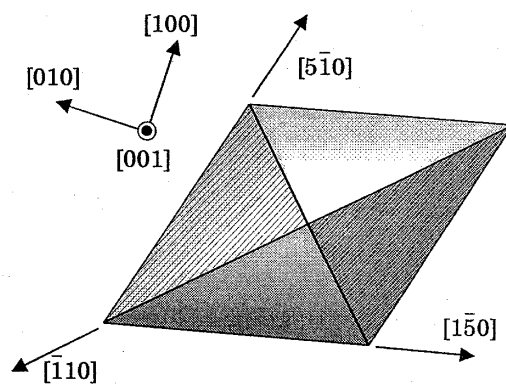
すると強度は再び減少した。この現象は格子整合している系で見られる RHEED 振動とは異なった成長メカニズムが働いているため起きていると考えられる。各点において CdSe の供給を止め、ZnSe でキャップしたサンプルについて PL 測定を行った。その結果、量子ドットは強度が一番弱くなった付近で形成されていることが明らかになった(Fig.1)。

2.2 CdSe 量子ドットの構造解析

形成した量子ドットの高分解能透過電子顕微鏡 (TEM) 像をとり、単一ドットの構造解析を行った。ZnSe でサンドイッチされた単一 CdSe 量子ドットの形状を明瞭に観察することが出来た(Fig.2)。その像より、ドットの底面の形状はひし形であり、ドットの大きさは $[1\bar{1}0]$ 方向が約 20nm、 $[110]$ 方向が約 13nm であった。また、ドットのない部分とドット内部の水平方向の格子間隔はほぼ同じであった。これは、CdSe が大きなひずみを受けてコヒーレントに形成していることを意味している。CdSe の膜厚を増やすと、ドットの端に格子の乱れが観察された。このことから、はじめにドットの端に欠陥が導入され、さらにドット内部に欠陥が導入されることが明らかになった。次に、この形状が PL スペクトルに与える影響を調べるために、PL スペクトルの偏光特性を測定した。分光器の直前に polarizer を挿入する事により、試料からの発光を $[1\bar{1}0]$ 方向および $[110]$ 方向に対する 2 つの偏光成分に分け、測定を行った。 $[1\bar{1}0]$ 方向の偏光成分の強度が垂直な $[110]$ 方向のものに比べ強いことが明らかになった。これは、ドットの形状の異方性によって起こると考えられ、TEM 像から得られた形状を矛盾なく説明できる。



(a)



(b)

Fig. 2 (a) High-Resolution plan-view TEM image of single CdSe quantum dot embedded in a ZnSe matrix, (b) model of single CdSe quantum dot.

2.3 マイクロ PL による評価

試料に Al 薄膜を付け、そこに、 $1\mu\text{m}$ 以下の窓を開け、単一ドットからのルミネセンスを測定した。窓のサイズを小さくすると、ブロードなピークが分裂し、非常にシャープなスペクトル (半値幅 1meV 以下) が得られた。温度変化を行った結果、ピーク位置によ

って半値幅の変化の仕方が異なっていた。高エネルギー側では半値幅は温度によってほとんど変化しないが、低エネルギー側では 30K を越えると急激にブロードになった。これは、各ドットのエネルギー構造の差によって説明できると考えられる。さらに、単一ドットからの時間分解測定を試みた(Fig.3、Fig.4)。シャープな各ピークからの減衰スペクトルを測定することができた。それらのスペクトルから寿命を計算すると、ピーク位置によって異なった寿命を持つことが明らかになった。比較的長い寿命を持つスペクトルは基底準位からのものであり、短いものはそれらの高エネルギー準位からのものがあることが明らかになった。それらの結果より、ドットの発光機構を考察した。

2.4 積層化 CdSe 量子ドットの作製

積層化自己形成 CdSe 量子ドットを作製し、PL スペクトルの温度依存性についてドットが1層のみの試料との比較を行った。その結果、積層化ドットにおいて、垂直方向のドット間のカップリング効果、および、約 100K でのドット間のキャリアの流れ込みが明らかになった。次に、4.5K における PL スペクトルの半値幅の励起強度依存性を行った。単層ドットの半値幅はほとんど励起強度依存性がないのに対し、積層化ドットでは励起強度が

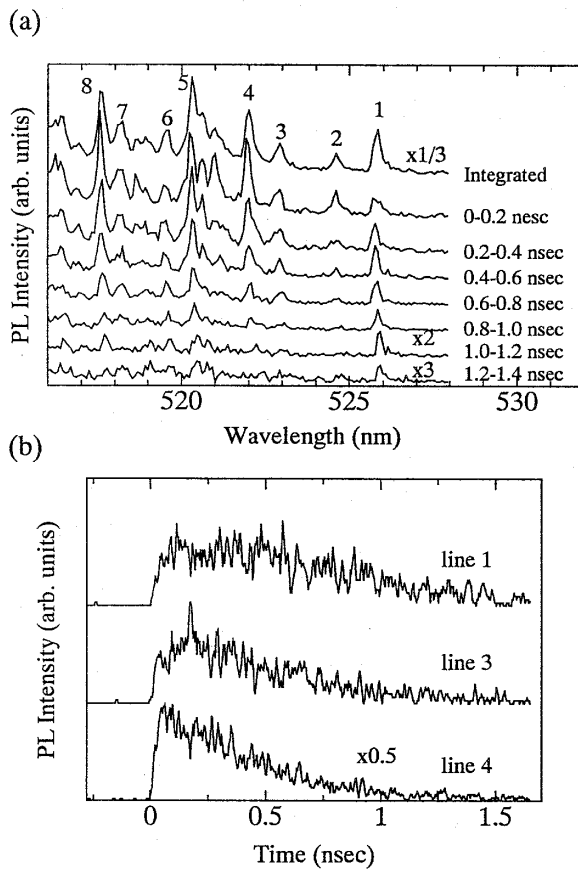


Fig. 3 Micro-PL spectra of longer wavelength region ranged from 516 nm to 530 nm. (a) Micro-PL spectra taken at different time delay windows after the excitation pulse. The topmost spectrum represents time-integrated PL spectrum. (b) Decay profiles of the sharp lines of 1, 3 and 4.

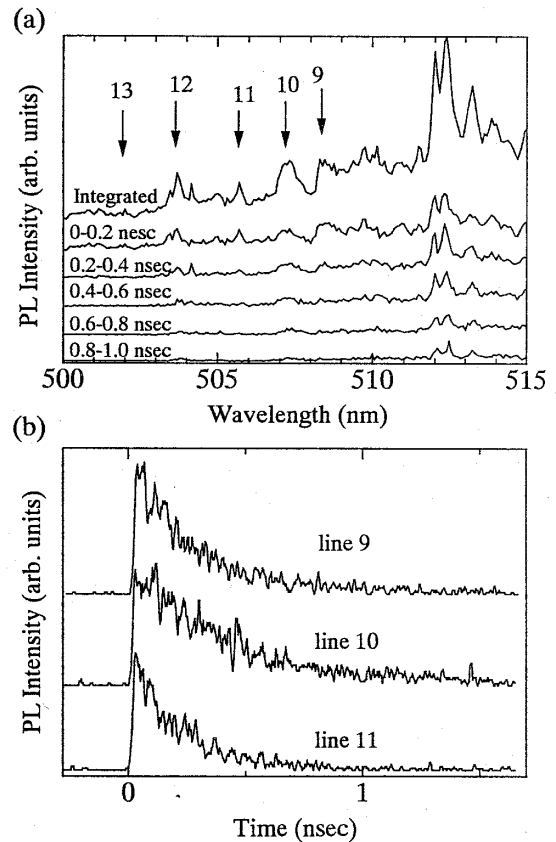


Fig. 4 Micro-PL spectra of shorter wavelength region ranged from 500 nm to 515 nm. (a) Micro-PL spectra taken at different time delay windows. (b) Decay profiles of the lines 9 to 11.

増加すると半値幅が線形に増大した。これは、ドットの状態密度は離散的であるが、積層化ドットにおいては中間層の ZnSe が薄いために垂直方向にカップリングしており、準位がある程度連続的になっていることを示唆しているものと考えている。

2.5 CdSe 量子ドットの光劣化

デバイスへの応用のために、CdSe 量子ドットの光劣化に関する研究を行った。ZnCdSe 量子井戸の場合には PL 強度がレーザ照射時間と共に減少していくのに対して、CdSe 量子ドットの場合には一定時間後飽和した。このことから、ZnCdSe 量子井戸の場合には生じた欠陥が増殖して伝搬して行くのに対し、CdSe 量子ドットの場合には生じた欠陥は他のドットに伝搬しないことが明らかになった。よって、CdSe 量子ドットは光劣化に対して強靱であり、デバイス応用が有望であると考えられる。

3. 結論

本研究では、化合物ソースを用いて CdSe ナノ量子ドットを形成し、単一ドットの構造解析及び光物性の研究を行い、デバイスの応用を検討した。以上の CdSe 系量子ドットの研究により、新しい光物性・機能が創製され、短波長光エレクトロニクスの基盤技術の発展に寄与すると期待できる。

謝辞

本研究は財団法人新世代研究所の研究助成により推進されました。関係者の方々に深く御礼申し上げます。

発表論文

1. K. Maehashi, N. Yasui, T. Ota, T. Noma, Y. Murase, and H. Nakashima
“Structural and Optical Properties of CdSe/ZnSe Self-Organized Quantum Dots”
J. Crystal Growth (2001) in press.
2. T. Ota, K. Maehashi, H. Nakashima, K. Oto and K. Murase
“Photodegradation of CdSe quantum dots studied by single quantum dot spectroscopy”
Phys. Stat. Sol. **224** (2001) 169-172.
3. T. Ota, Y. Murase, K. Maehashi, H. Nakashima, C. Watatani, K. Edamatsu, T. Itoh, K. Oto and K. Murase
“Investigation of carrier relaxation dynamics in single CdSe/ZnSe self-organized quantum dot by time-resolved micro-photoluminescence”
J. Electronic Materials (2001) in press.
4. Y. Murase, T. Noma, K. Maehashi, and H. Nakashima
“Formation and Photoluminescence of Stacked CdSe Quantum Dots Grown by Molecular Beam Epitaxy”
J. Vacuum Science & Technology B (2001) in press.

国際会議

1. T. Noma, T. Ota, Y. Murase, K. Maehashi, K. Oto, K. Murase and H. Nakashima, “Optical Properties of Individual CdSe Quantum Dots”, *Third SANKEN Int. Symp. on Advanced Nanoelectronics: Devices, Materials and Computing* (2000) March 14 -15 Osaka, Japan.

2. Y. Murase, K. Maehashi, N. Yasui, Akihiro Shikimi and H. Nakashima, "Quantum Dot Formation of CdSe Grown on ZnSe Surfaces", *Third SANKEN Int. Symp. on Advanced Nanoelectronics: Devices, Materials and Computing (2000) March 14-15 Osaka, Japan*.
3. T. Ota, Y. Murase, K. Maehashi, H. Nakashima, C. Watatani, K. Edamatsu, T. Itoh, K. Oto and K. Murase, "Time-resolved micro-photoluminescence from single CdSe quantum dots", *42th Electronic Materials Conference (2000) Jun. 21-23, Denver, USA*.
4. T. Ota, Y. Murase, K. Maehashi, H. Nakashima, K. Oto and K. Murase, "Photodegradation of CdSe quantum dots studied by single quantum dot spectroscopy", *Int. Conf. on Semiconductor Quantum Dots (2000) July 31 - August 3, Munich, Germany*.
5. K. Maehashi, N. Yasui, T. Ota, T. Noma Y. Murase, and H. Nakashima, "Structural and Optical Properties of CdSe/ZnSe Self-Organized Quantum Dots", *11th Int. Conf. on Molecular Beam Epitaxy (2000) Sept. 10 - 15, Beijing, China*.
6. Y. Murase, T. Ota, T. Noma, K. Maehashi, and H. Nakashima, C. Watatani, K. Edamatsu, and T. Itoh, "Carrier dynamics of self-organized CdSe quantum dots", *Int. Symp. on Formation, Physics and Device Application of Quantum Dot Structures (2000) Sept. 10 -14, Sapporo, Japan*.
7. M. Ando, Y. Kanemitsu, T. Kushida, K. Maehashi, Y. Murase, T. Ota and H. Nakashima, "Photoluminescence dynamics of highly excited CdSe quantum dots", *Int. Conf. on Superlattices, Microstructures, and Microdevices (2000) Sept. 25 - 27 Kyongju, Korea*.
8. Y. Murase, T. Noma, K. Maehashi and H. Nakashima, "Formation and Photoluminescence of Stacked CdSe Quantum Dots Grown by Molecular Beam Epitaxy", *19th North American Conference on Molecular Beam Epitaxy (2000) Oct. 16-18 Arizona, USA*.
9. K. Maehashi and H. Nakashima, "Structural and Optical Properties of CdSe/ZnSe Self-Organized Quantum Dots", *Japan-UK 10+10 Meeting "New Developments in Advanced Electronic and Optical Materials and Devices" (2000) Sept. 22-25 Kobe, Japan. (Invited)*
10. T. Noma, Y. Murase, K. Maehashi and H. Nakashima, "Formation and Optical Properties of Stacked CdSe Quantum Dots", *3rd COE Int. Symp. on Atomic Scale Processing and Novel Properties in Nanoscopic Materials (2000) Dec. 12 - 13 Osaka, Japan*.
11. T. Ota, Y. Murase, K. Maehashi, H. Nakashima, C. Watatani, K. Edamatsu, T. Itoh, K. Oto and K. Murase, "Carrier dynamics in single CdSe quantum dots formed on ZnSe (100) surfaces", *Advanced Research Workshop on Semiconductor Nanostructures (2001) Feb. 5-9, Queenstown, New Zealand*.

国内会議（応用物理学会）

1. 前橋兼三、太田剛、村瀬康裕、野間亜樹、中島尚男、"CdSe 量子ドットからの PL スペクトルの偏光特性"、2000 年 春 30a-YL-6（青山学院大学）
2. 野間亜樹、太田剛、村瀬康裕、前橋兼三、中島尚男、"積層化した CdSe 量子ドットの作製"、2000 年 春 30a-YL-7（青山学院大学）
3. 村瀬康裕、太田剛、式見彰浩、野間亜樹、前橋兼三、中島尚男、"CdSe 量子ドットのフォトルミネセンス(3)"、2000 年 春 30a-YL-8（青山学院大学）
4. 村瀬康裕、寺本良晴、小島孝弘、前橋兼三、中島尚男、"反射高速電子線回折強度を利用した CdSe 量子ドットの作製"、2000 年 秋 4a-Z-1（北海道工業大学）
5. 野間亜樹、小島孝弘、村瀬康裕、前橋兼三、中島尚男、"積層化自己形成 CdSe 量子ドットの評価"、2000 年 秋 4a-Z-2（北海道工業大学）
6. 村瀬康裕、寺本良晴、小島孝弘、前橋兼三、中島尚男、"CdSe 量子ドットの構造的および光学的評価"、2001 年 春 28p-K-3（明治大学）
7. 太田剛、前橋兼三、中島尚男、音賢一、邑瀬和生、"CdSe 量子ドットの光劣化"、2001 年 春 28p-K-4（明治大学）