

第四章 GaN 量子ドット中のスピン偏極度の観測

前章でも述べたが GaN は現在非常に注目されている物質である。直接遷移型のワイドギャップ半導体であることはもとより、物質としての化学的、機械的安定性にも優れている。さらに、本実験のサンプルである AlN をバリア層とした構造の場合、伝導帯のバンドオフセットは 1eV と非常に大きい。室温において電子が持つエネルギーが 26meV なので、温度に対して非常に高い安定性を示すことは容易に予想される。本実験では、GaN 量子ドット中におけるスピン偏極度を観測し、さらに、スピン偏極度の温度依存性を調べた。

4. 1 実験系

図 4-1 に実験系を示す。波長 325nm (3.82eV) の He-Cd レーザの連続光 (Continuous Wave: CW 光) を偏光板に通して直線偏光にし、さらに $\lambda/4$ 波長板を通すことによって円偏光にする。円偏光をサンプルに照射することによって、前章で述べた光学遷移の選択則により、サンプルの量子ドット中にアップかダウンもしくはダウンスピンに分極したキャリアを励起出来る。GaN 量子ドットのウェットティングレイヤー (Wetting Layer: WL) に励起されたキャリアによる発光エネルギーは約 4.7eV なので [28]、He-Cd レーザで励起した場合、量子ドット中にキャリアが生成される共鳴励起である。サンプルは電子冷凍によるクライオスタットに入っており、約 4.5K まで温度を下げる事が出来る。サンプルは図に示されている通り斜め 45 度の角度から励起光を照射され、サンプルからの発光はサンプル正面にあるレンズで分光器に直接結合された、紫外光ファイバに集光される。左回り円偏光と右回り円偏光を含んだサンプルからの発光は、 $\lambda/4$ 波長板を通り左回り円偏光と右回り円偏光で相対的な角度が 90 度異なった直線偏光に変換される。従って、ファイバの前にある偏光板を通るときに、偏光板の角度を 90 度変えることによって右回りと左回りの円偏光を

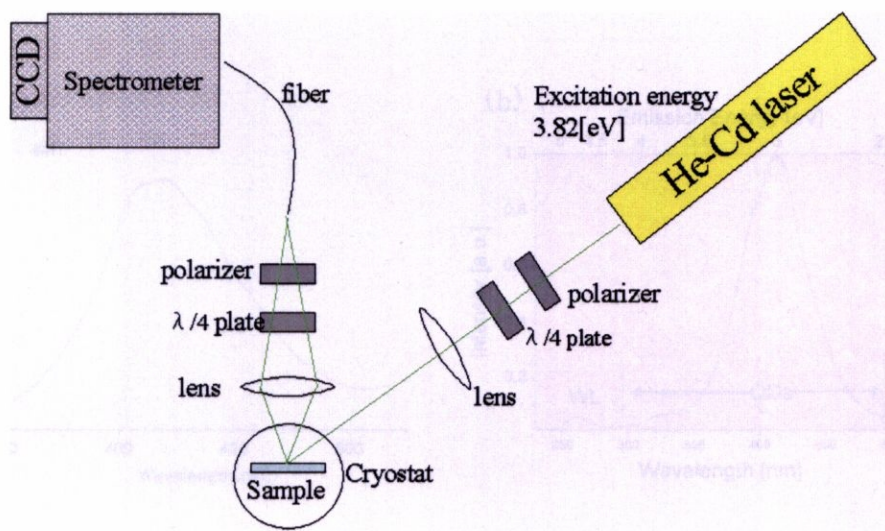


図 4 - 1 実験系

選択的に通すことが出来る。偏光板を通った光は光ファイバを通して分光器に入射され、液体窒素冷却の CCDカメラによって検出される。以下に主要機器の製品名を記す。

He-Cdレーザー MODEL 1K3351-RG

分光器 SpectraPfo-300i

CCDカメラ LN/CCD-1340/1

4. 2 発光特性

図 4 - 2 に GaN 量子ドットのフォトルミネッセンスを示す。(a)は He-Cd レーザで励起した場合、(b)は ArF のエキシマレーザで励起した場合である[29]。エキシマレーザの波長は 193nm なのでバリア層である AlN に電子正孔対を励起していることに対応する。波長 260nm 辺りに WL からの発光が見られ、300nm から 500nm の間には量子ドットからの発光が見られることが分かる。(a)の場合は He-Cd レーザで励起しているので WL からの発光を見ることは出来ないが、発光波長帯は 350nm から 500nm に広がっている。この発光は長波

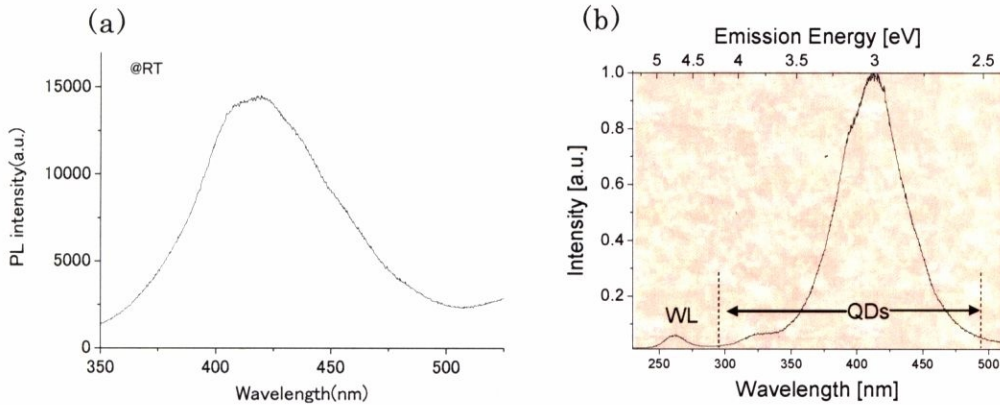


図 4-2 GaN 量子ドット フォトルミネッセンス

(a) He-Cd レーザ励起による発光スペクトル

(b) エキシマレーザ励起による発光スペクトル

長側の発光波長がエキシマレーザで励起した場合の長波長側の発光と同じであり、この発光スペクトルも GaN 量子ドットによるものと推測出来る。発光波長が 500nm という事は発光エネルギーに直すと、 2.47eV ということになる。一般的に言われている GaN バルク結晶のバンドギャップが約 3.2eV であることを考慮すると、この値は小さすぎるようにも思われる。しかしながら、GaN 量子ドットはバリア層の AlN との格子定数が約 2% も異なっているために非常に大きな歪が加わり、その結果 GaN と AlN の界面に自発的にキャリアが生成される。従って、GaN 量子ドットには大きな内部電界が加わり、GaN 量子ドット中のバンドは成長方向に対して大きく傾くことが知られている。したがって、GaN 量子ドット中の電子と正孔のエネルギー差は、GaN バルクのバンドギャップよりも非常に小さくなる。結果として GaN 量子ドット中では発光スペクトルは大きくレッドシフトすることになる。本実験で用いたサンプルの量子ドットサイズは第二章で述べたように高さが約 5nm、直径が 20nm である。このようなサイズの量子ドットには、最大で約 7.14 MV/cm という巨大な内部電界が掛かっているという計算がなされている [30,31]。さらに、F.

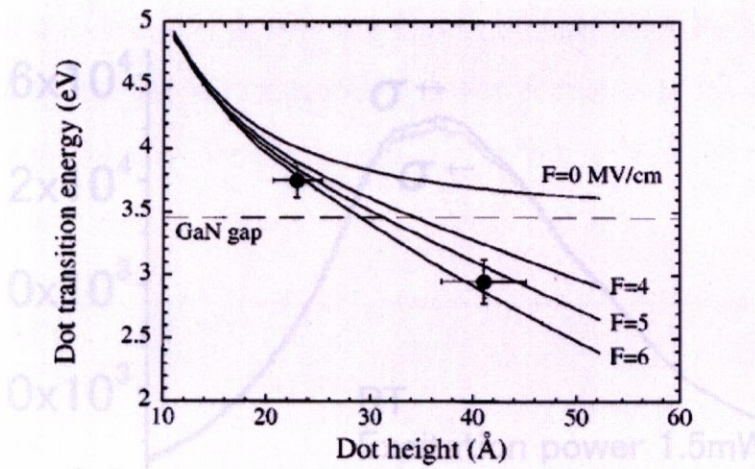


図 4 - 3 内部電界と遷移エネルギーの関係

Widmann et al によってドットの高さと内部電界をパラメータとした場合の量子ドットの遷移エネルギーが計算されている [32] (図 4 - 3)。これによると、本実験で用いた高さが 5nm の量子ドットの場合、その遷移エネルギーは最低でも約 2.5eV となり、波長に直すと約 490nm である。したがって、実験で得た波長 500nm の発光も、GaN バルク結晶のバンドギャップからすると非常に小さいが、内部電界を考慮に入れた場合は GaN 量子ドット由来の発光とみなしても妥当性はあると思われる。

4. 3 スピン分極の観測

次に図 4 - 4 にスピン偏極の測定結果を示す。励起レーザと同一円偏光成分が σ^{++} で表され、逆円偏光成分が σ^{+-} で表されている。図 4 - 4 を見て分かるように波長 420nm を中心にして σ^{++} と σ^{+-} の間に僅かながら差があり、スピン偏極していることが分かる。スピン偏極度を $((\sigma^{++} - \sigma^{+-}) / (\sigma^{++} + \sigma^{+-}))$ とすると、約 2.0% 弱スピン偏極していることが分かる。第三章の光学遷移の選択則のところでも説明したが、GaN 量子ドットの場合、HH と LH のエネルギー差が約 10meV と大変小さい。ところが He-Cd レーザの半値幅はその値よりも

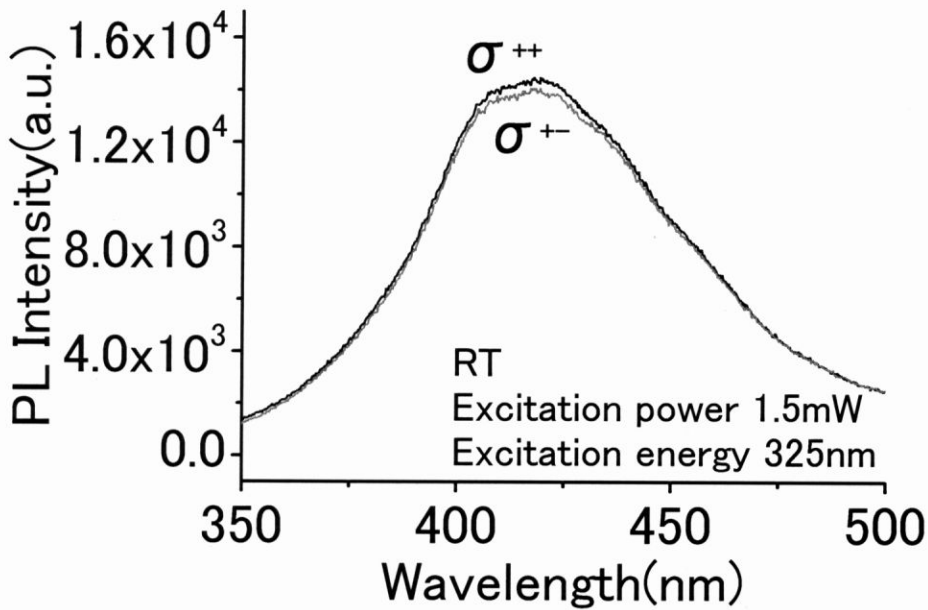


図 4 - 4 スピン偏極度

大きいので、HH と LH はほぼ同時に同程度の強度をもって励起されることになる。よって、アップスピンを持ったキャリアとダウンスピンを持ったキャリアの量に差が出るということは、価電子帯に存在する HH と LH の電子にもともと差があったということである。つまり、HH と LH のキャリア密度の差から分極したスピンを持ったキャリアが生成されたと考えられる。

4. 4 スピン偏極度のドットサイズ依存性

さらにスピン偏極度が量子ドットのサイズに依存するかどうか調べてみた。量子ドットの発光スペクトルは図 4 - 2 を見て分かるように波長でいうと 375nm から 500nm と大変広い発光領域を持っている。この発光スペクトルの大きな広がりには量子ドットのサイズに依存しており、量子ドットのサイズが大きいものは量子サイズ効果により発光波長は長波長となり、逆にサイズが小さいものは発光波長は短波長となる。図 4 - 5 より分かるように、波長が 375nm

程度の比較的小さいサイズの量子ドットではスピンの偏極度が約 2.5%程度あるのに対し、波長が 450nm 程の比較的大きなサイズの量子ドットの場合には、スピンの偏極度は約 1%になっている。つまり、量子ドットのサイズが大きいものほどスピンの偏極度は小さくなっていることが見て取れる。

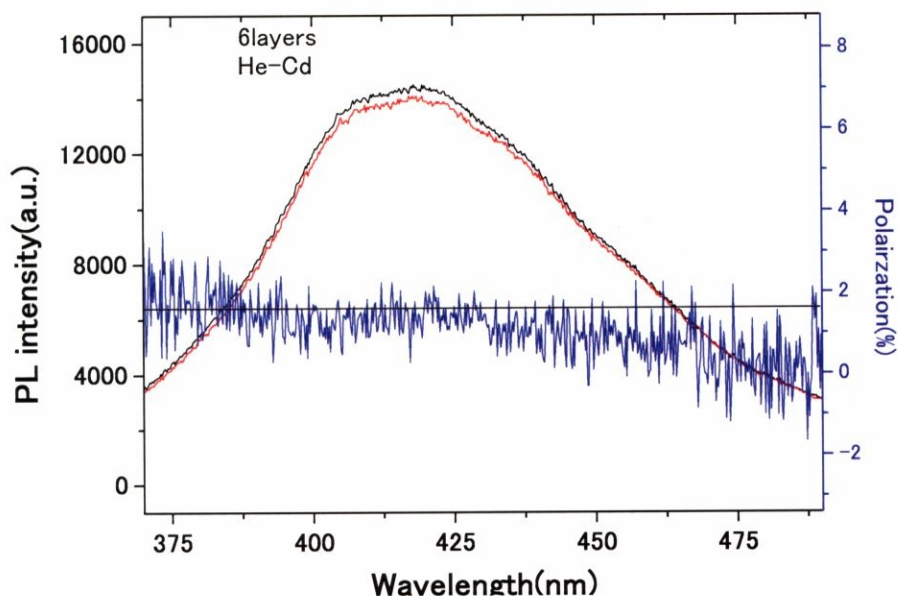
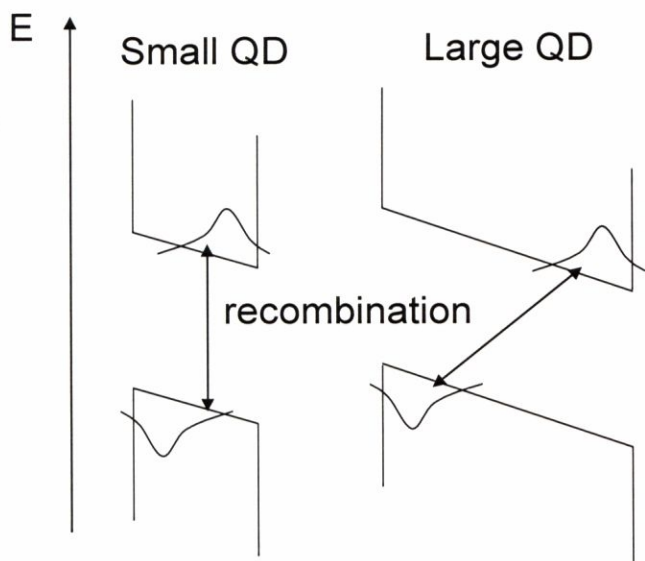


図 4-5 スピンの偏極度ドットサイズ依存性

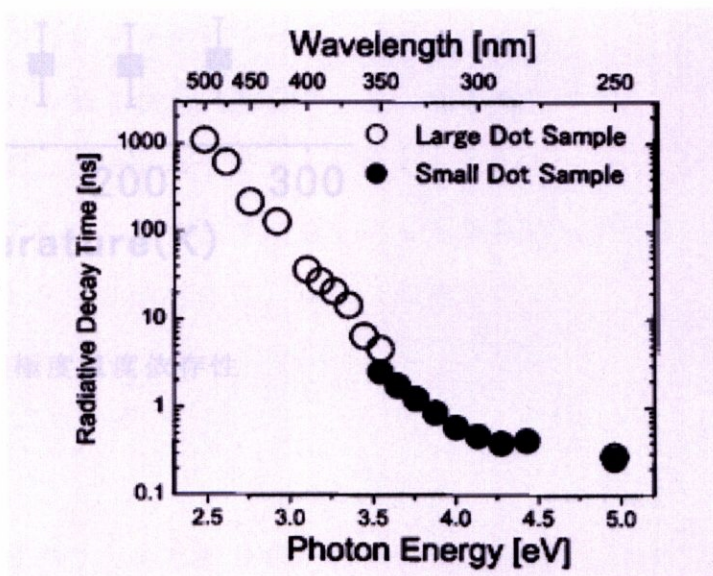
これは次のように説明付けることが出来る。前節でも説明したように、そもそも量子ドットには大きな内部電界が掛かっているために、量子ドット中の電子と正孔は持っている電荷の違いから空間的に離れることになる。したがって、量子ドットのサイズが大きいと電子と正孔の空間的に離れる距離が、サイズの小さい量子ドットに比べて長くなる。その結果、振動子強度が小さくなり (図 4-6 (a))、量子ドットのサイズが大きいものほど発光にかかるライフタイムは長くなる [33] (図 4-6 (b))。つまり、量子ドットのサイズが大きいものほど、キャリアが長く量子ドット内に留まることになり、結果としてスピンの緩和が促進されて最終的なスピンの偏極度も小さくなるのではないかと考えられる。

また、もう一つの可能性として次のような説明も出来る。つまり、高エネルギー側の発光は基底状態だけでなく、例基準位からの発光も少なからず含まれ

ている。励起準位に存在するキャリアはスピンの偏りがやすい。何故なら、パウリの排他律により基底状態のスピン分極とは逆向きのスピンのみが容易に励起状態から基底状態に緩和するため、励起状態はスピンの向きが純化されやすいからである[34,35]。



(a)



(b)

図 4-6 (a)サイズの違いによる振動子強度の違い

(b)サイズの違いによる発光寿命の違い

4.5 スピン偏極度の温度依存性

さらに、スピン偏極度の温度依存性を調べた(図4-7)。4.6Kから室温まで7点のスピン偏極度はほぼ1.9%程度であり、温度に対してほとんど依存していないことが見て取れる。量子ドット中ではキャリアが三次元的に強い閉じ込めを受けているためにすべての方向に対してエネルギー状態が離散化し、フォノン散乱を主として、様々な緩和機構が抑制されていることが一般的に知られている。したがって、この実験結果は量子ドットの閉じ込め効果によってフォノン散乱が抑制されている効果を示唆しているものと考えられる。

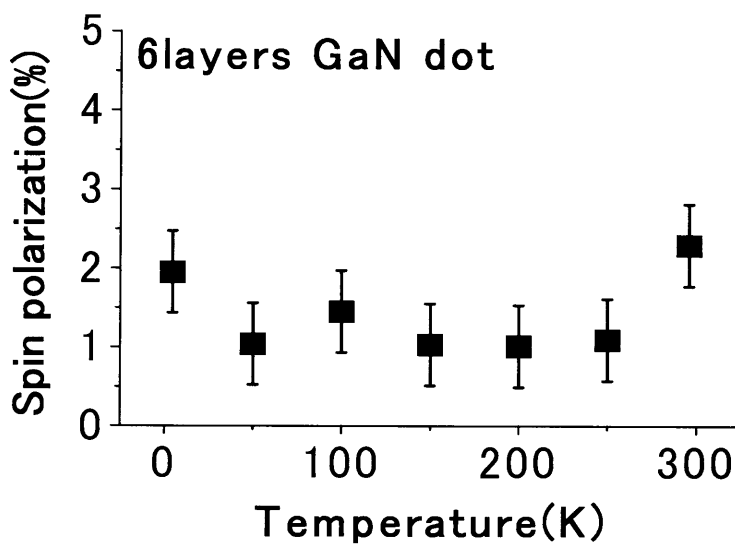


図 4 - 7 スピン偏極度温度依存性

4. 6 まとめ

本章では GaN 量子ドット中のスピン偏極度の観測を行った。He-Cd レーザの連続光を用いて円偏光励起したところ約 2% という非常に小さい値ながらも、スピン偏極度が観測された。この弱いスピン偏極度は HH と LH の状態密度の差に起因していると思われる。さらに、スピン偏極度の温度依存性を調べ、4.5K から室温までスピン偏極度はほぼ一定であることが測定された。量子ドット中ではキャリアの閉じ込めが強いため、フォノン散乱によるスピン緩和のメカニズムが抑制されることを示唆していると考えられる。

第五章 GaN 量子ドットの共鳴励起分光

GaN 量子ドット中のキャリアスピンの振る舞いを理解するには、量子ドット中の状態密度の解析が不可欠である。そこで、本実験では励起光を限りなく発光波長に近づけて、その時の発光の様子を解析する共鳴励起分光を行った。共鳴励起分光では、キャリアの吸収が弱いために発光も弱くなる。さらに、AlN および SiC からの発光も低温になるとかなり強くなり、量子ドットからの発光と区別することが難しくなる。そこでまず、発光が量子ドット由来であることを特定するためにキャリアの緩和時間測定をした。そして、量子ドットからの発光であることを確かめた上で、PL による発光励起分光、時間分解測定による共鳴励起分光を行った。

5. 1 キャリア緩和時間測定

上述したが、共鳴励起では励起したときのキャリアの吸収が弱いので、発光強度も弱い。そこで、低温にして発光効率を高めて実験をする必要がある。しかしながら、低温領域では、SiC や AlN からの発光が非常に強くなるという問題があり、量子ドットからの発光と区別が付きにくくなってしまう。そこで本実験では、量子ドットからの発光と思われる発光に対してキャリア緩和時間測定を行い、発光が量子ドットからのものであることを確かめた。緩和時間測定には様々な方法があるが、本実験においては単一光子計数法を採用した。

5. 1. 1 単一光子計数法による蛍光寿命測定の原理

一般的な単一光子計数(single photon counting, SPC)装置の構成を図 5-1 に示す。SPC 実験では、一回の励起事象による光子一個の発光確率分布が、励起によって発する全光子の時間軸上での実際の強度分布になる”という概念に基づく。多数回のパルス励起後、単一光子発光を検出することによって、この確率分布を実験的に構築できる。

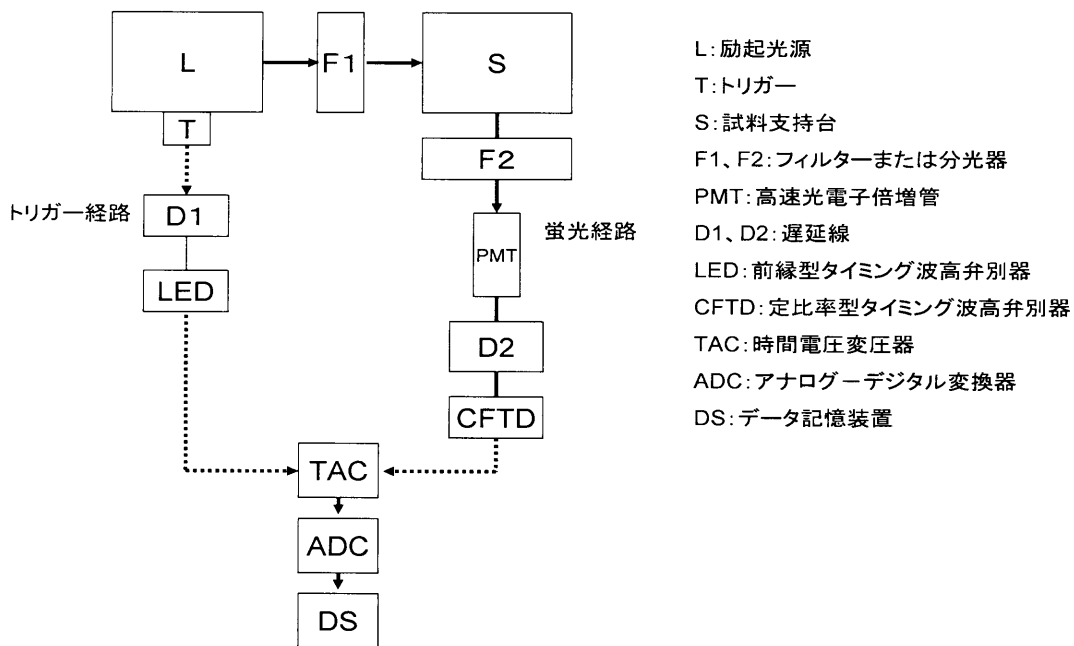


図 5 - 1 単一光子計数装置の構成図

実線は光信号、点線は電気信号。

図 5 - 1 に沿って、実験の過程を述べる。トリガー T としては、光電子倍增管、アンテナ方式、または励起源をパルス化する電子回路からの論理同期パルスなどが考えられるが、これにより光パルス発生の時刻と正確に対応した時間で、電気パルスを発生させる。このトリガーパルスは、波高弁別器を通して時間電圧変圧器 (time-to-amplitude converter, TAC) のスタート入力へ送られ、TAC のコンデンサー充電が開始される。一方、光パルスにより試料が励起され、それに引き続き蛍光が放出される。励起事象ごとにせいぜい一個の光子だけが検出されるように、開口を調節する。この光子により生じた信号で、TAC は充電を停止し、コンデンサーの電荷に比例した、すなわちスタートパルスとストップパルスとの間に比例した大きさのパルスを出力する。TAC の出力パルスは、アナログ-デジタル変換器でデジタル量に変換され、データ記憶装置では、そのデジタル量に対応した番地 (アドレス) に 1 カウントが蓄積される。記憶

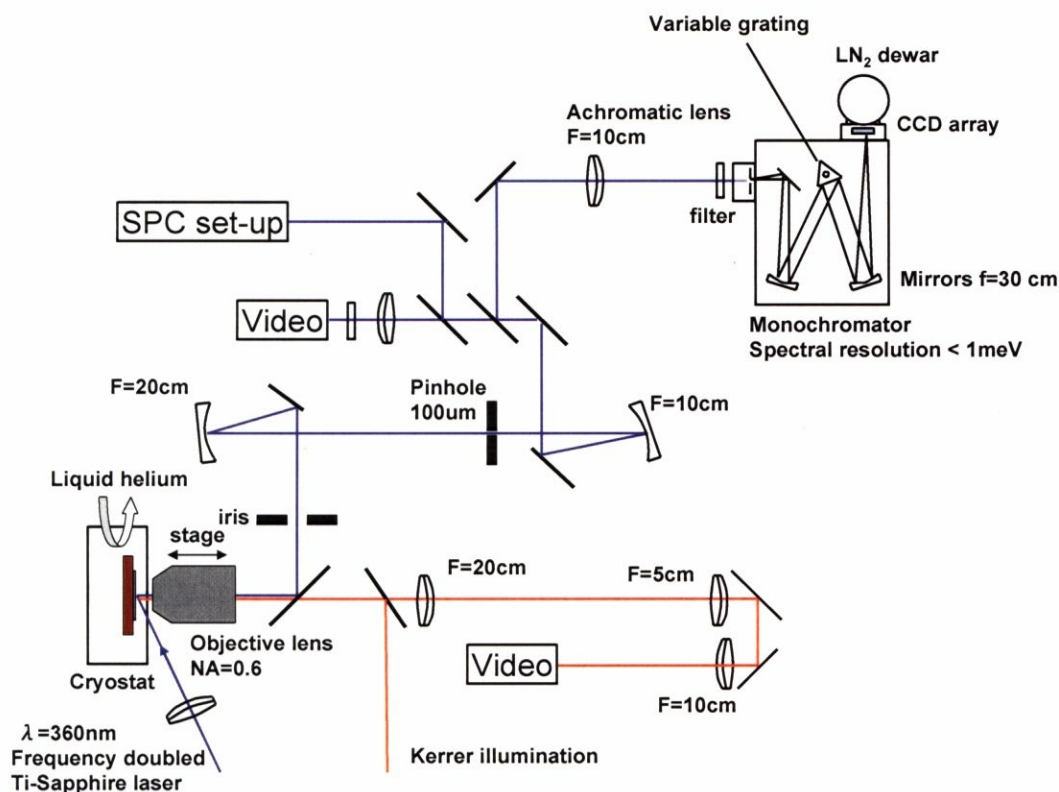


図 5. 2 マイクロ PL 実験系

装置内のアドレス番号に対応する計数のヒストグラムが、試料の減衰曲線を必要な精度で表すまで、このような励起とデータ蓄積を繰り返す。もしデコンボリューションが必要であるならば、試料を光散乱体に置き換えて、励起パルスの時間波形を同様にして収集する。

5. 1. 2 実験系

図 5 - 2 に示すように励起光源は Ti-Sapphire レーザの第 2 次高調波を使う。Ti-Sapphire レーザの繰り返し周波数は 75.6MHz なのでパルス間隔は約 13ns となる。しかしながら、このパルス間隔は量子ドットの長い緩和時間に対して短すぎるため、適当な繰り返し周波数ではない。そこで、サンプルに入射する前にパルスピッカーを通して繰り返し周波数を 4.85MHz にしてパルス間隔を約 200ns にした。サンプルからの発光は対物レンズによって集光され、単一光子計数装置に入る前にプリズム分光器を通して半値幅 2 nm のほどの発光を切

り出している。波長の選択はプリズム分光器の前にあるミラーの水平方向のあたりを変えることによって行っている。単一光子計数装置に入った後の時間分解測定方法は上述した通りである。

実験は 3.8K の低温において励起波長 360nm でサンプルを励起し、405nm から 365nm の範囲で数点波長を切り出して時間分解測定を行った。励起波長が量子ドットからの発光に非常に近い場合、励起レーザの吸収確率が小さい。さらに、GaN 量子ドットには自発電界とピエゾ電界による非常に大きな内部電界がかかっているために、量子ドット中の電子と正孔は空間的に離れている。その結果、振動子強度は非常に小さくなり量子ドットからの発光強度は非常に弱い。また低温になると、基板である SiC を始めとして、不純物起源の発光も強くなってくるために量子ドットからの発光とそれ以外の発光をきちんと同定することが重要になる。したがって、この実験においては共鳴励起による発光がドットからの波長であることを、時間分解測定によって発光寿命を測定することによって確かめた。

5. 1. 3 キャリア緩和時間の量子ドットサイズ依存性

図 5-3 に励起波長 360nm の時のサンプルと基板からの発光を示す。黒い線で示されているのが量子ドットを含んだサンプルからの発光で、緑色の線が量子ドットを含まない SiC と AlN だけの基板による発光である。これを見ると分かるように、量子ドットを含んだサンプルからの発光は波長 380nm から 650nm まで非常に広い範囲にある。しかしながら、基板からの発光を見ると分かるように波長 410nm から 650nm の間にも発光強度は異なるが、形の非常に似た発光が見られる。したがって、410nm から 650nm の間にある発光は量子ドットからの発光だけでなく、AlN や SiC による基板由来の発光もかなり含まれていると考えられるので、以後の測定の対象から外す。

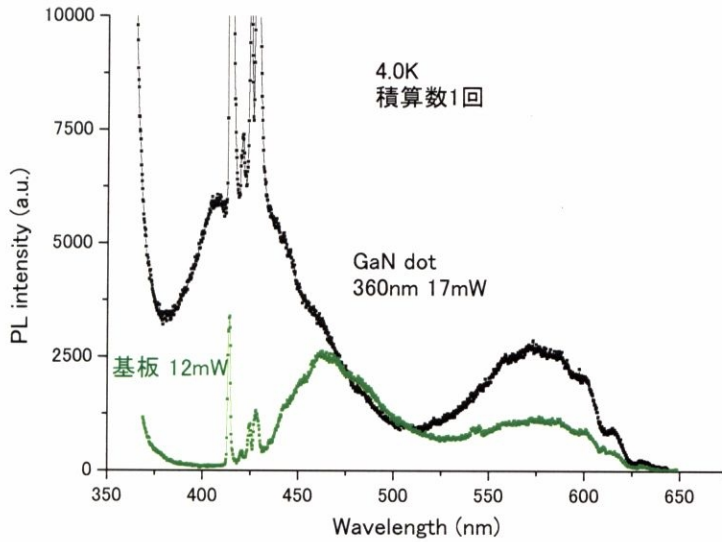


図 5 - 3 サンプルと基板からの発光

そこで次に波長 365nm から 405nm までの間で発光の時間分解測定を行った。その結果は図 5 - 4 に示すとおりである。発光寿命は発光波長が 365nm の時は 16.2ns、発光波長が 405nm の時は 62.9ns となっており、発光波長が長くなるに連れて発光寿命も長くなる傾向にある。これは正に GaN 量子ドットとしての性質をよく表しており、次のように説明することが出来る。発光波長が長いということは相対的に大きな量子ドットからの発光を見ており、短いということは相対的に小さな量子ドットからの発光を見ていることに相当する。前章でも説明したが、GaN 量子ドットには数 MV/cm の非常に大きな内部電界がかかっている。したがって量子ドット内のバンドは大きく傾いており、結果として電子と正孔は量子ドット全体に広がった波動関数ではなく、量子ドットの端に局在した波動関数を持ち、空間的に離れて振動子強度は小さくなる。量子ドットが大きくなると、よりこの効果が強く働き、振動子強度はより小さくなる [36,37,38]。したがって、発光寿命は相対的に長くなる。量子ドットが小さい場合は、この効果は弱くなるため、発光寿命は相対的に短くなる。

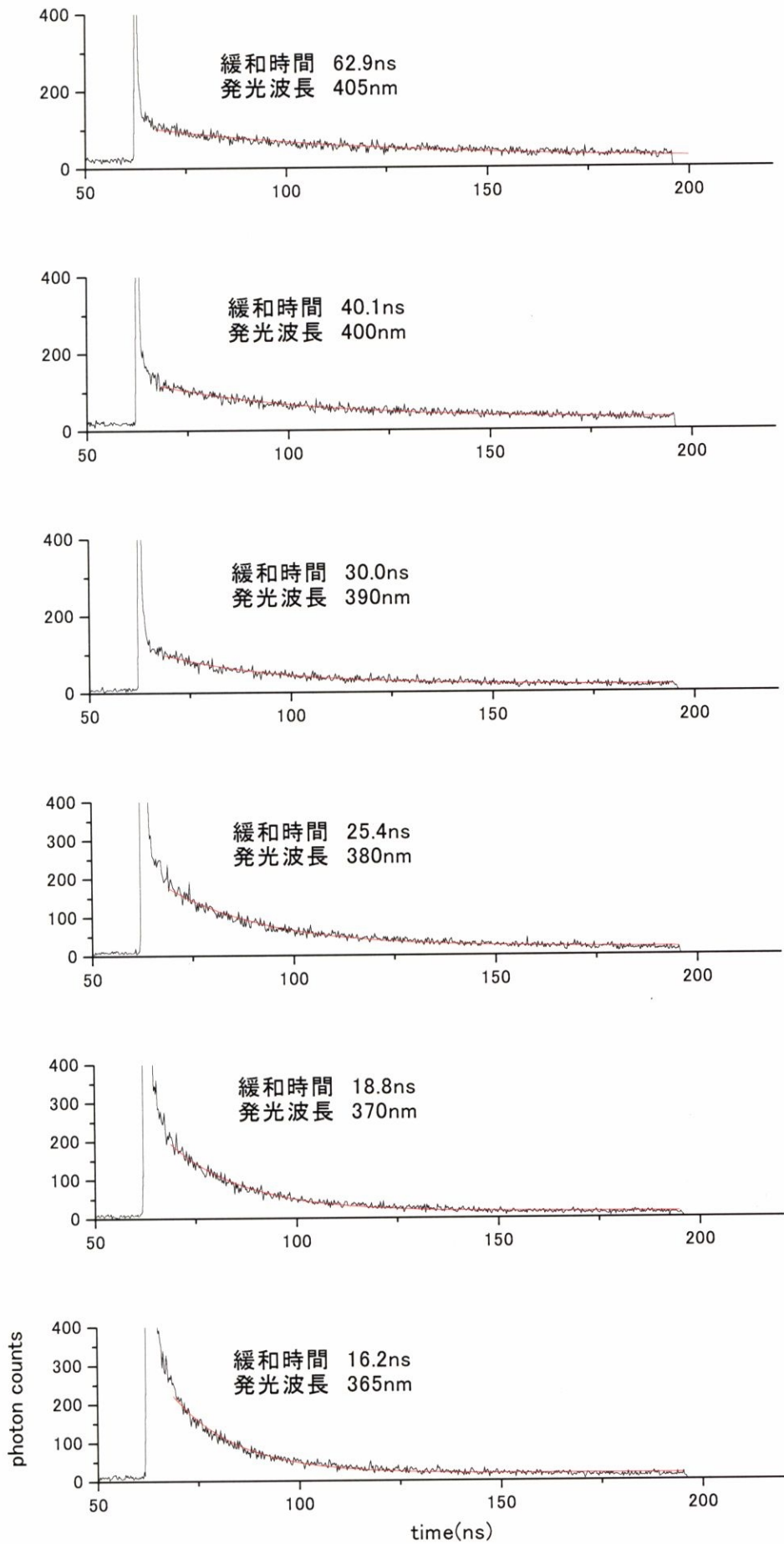


図 5 - 4 時間分解測定

5. 2 パルス光による PLE

5. 2. 1 PLE の原理[39]

波長可変レーザや白色光を用いて、一定の励起強度のもとで励起エネルギーを変化させながら発光強度を測定する分光法を発光励起分光 (Photoluminescence Excitation) と呼ぶ。励起強度 I_{ex} において、PLE スペクトルとして検出される発光強度 I_{PL} は、

$$I_{PL} = P_{abs} * P_{rel} * P_{rec} * I_{ex}$$

で表される。ここで、 P_{abs} 、 P_{rel} 、 P_{rec} はそれぞれ吸収確率、緩和確率、発光再結合確率である。特に緩和過程においてフォノン緩和が支配的であり ($P_{rel} \gg 0$)、非放射再結合が無視できる (P_{rec} がゼロでない) ような試料では、吸収スペクトルとして PLE スペクトルを代用することが可能である。励起光源としては、一般的に波長可変レーザを用いるが、白色光を分光器に通すことで所望のエネルギーを切り出し、グレーティングを回転させて光源の波長を変化させる方法が用いられている。

波長可変レーザを用いると、その分解能はレーザの線幅で決定され、例えば帯域 1GHz の狭線幅レーザで励起したときは、分解能として数 μeV 程度が実現できる。通常の分光器の分解能は CCD との組み合わせの場合に数十から 100meV なので、発光分光よりも高い分解能で励起準位の均一幅を評価できる。共鳴励起による発光分光測定と異なる点は、励起エネルギーを発光エネルギーのそばまで変化させることである。そのため、レイリー散乱などの背景雑音に対する迷光除去能力の高いチェルニー・ターナ型ダブルグレーティング (二重回折格子)、トリプルグレーティング (三重回折格子) の分光器を用いる必要がある。

PLE の別の利点は、空間的に励起・検出領域を制限するのではなく、周波数軸上で共鳴を有する構造を限定することが可能な点である。発光基底準位の不均一広がりと同様に、励起準位にも不均一広がりが存在する。その準位間隔が

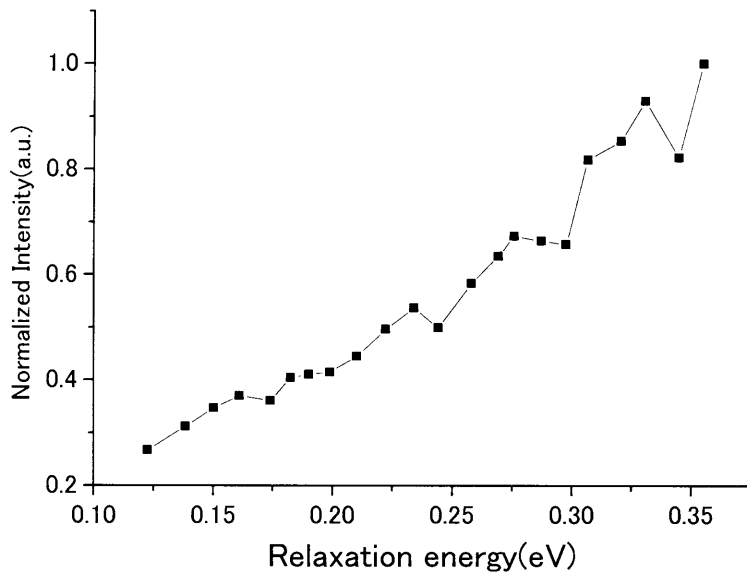


図 5 - 5 PLE

十分大きければ、特定の励起エネルギーで励起すると、対応する共鳴を持つナノ構造からの発光が選択的に励起されることになる。このような測定法はサイト選択励起発光分光として知られている。特に結晶内部に形成された量子ドットに対しては、このようなサイト選択的な分光法が有効である。

5. 2. 3 結果

実験系は時間分解測定系の系から、単一光子計測装置とパルスピッカーを除いた構成になっている。励起波長を動かす時は、Ti-Sapphire レーザのバイリフレンジを回して波長を動かし、さらに第二次高調波発生のための結晶の角度を入射レーザと位相整合を取るように入射角度を手動で動かして励起波長を変えている。Ti-Sapphire レーザの結晶に対する入射角度を変えると、レーザの行路が若干変わるので、モニターを使ってサンプル表面の同じところに常にレーザが当たるように調整しながら、励起強度を一定にして、それぞれの励起波長における発光強度を測定している。

図 5 - 5 に発光波長 401nm における PLE の測定結果を示す。縦軸は規格化

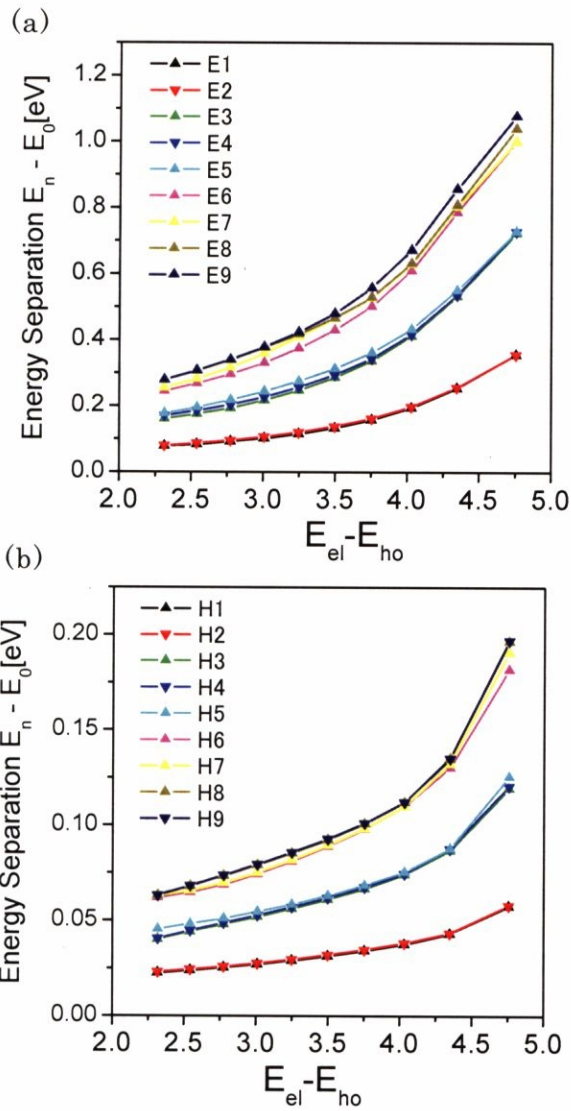


図 5 - 6 電子と正孔のエネルギー

した発光強度、横軸は励起波長と発光波長のエネルギー差、つまり、レーザーによって励起された電子が基底準位に緩和するまでに放出するエネルギーに相当する。図 5 - 5 を見て分かるように、緩和エネルギーが増加するに従って、緩やかに発光強度が増加する傾向にある。GaN 量子ドットの電子と正孔のエネルギー状態を内部電界を考慮に入れて計算したものを図 5 - 6 に示す。横軸が発光エネルギーに相当し、縦軸が基底準位と励起状態のエネルギー差に相当する。したがって、波長 401nm、つまり発光エネルギーが 3.09eV において電子

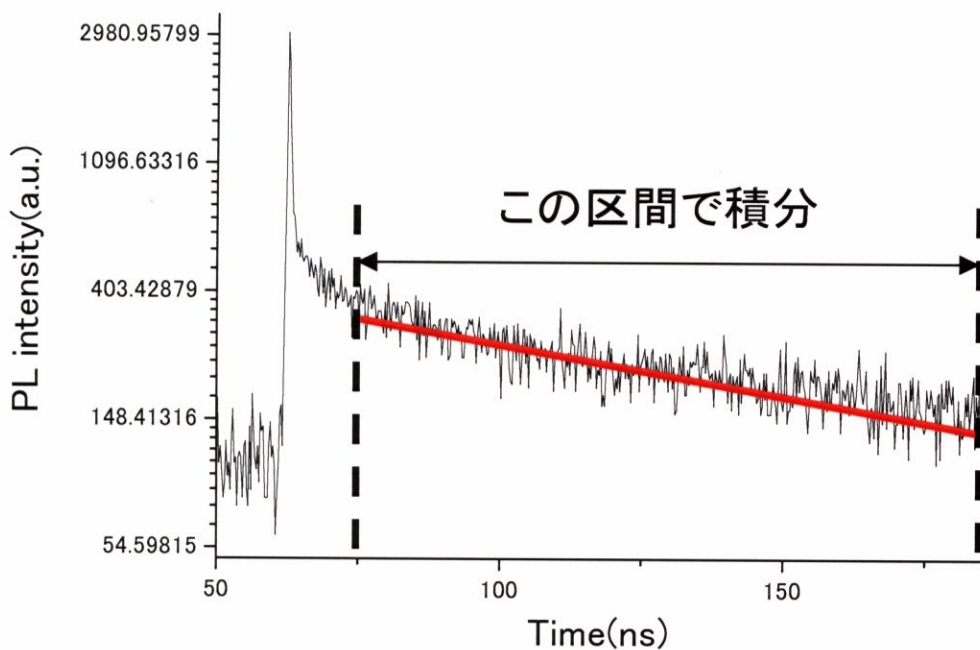


図 5 - 7 時間分解測定

の第一励起状態のエネルギーは、基底状態より約 90meV 程度、第二励起状態のエネルギーは約 200meV 程度上にあると考えられる。正孔のエネルギー状態は電子と異なり密に詰まっており、第一励起状態は基底準位の約 25meV 、第二励起状態は 50meV 上の準位に存在する。様々な吸収、緩和、発光の過程が考えられるが、励起レーザーの波長の半値幅が約 2nm であることを考慮すると、この PLE の分解能は約 30meV であるので、準位間の幅がレーザーの分解能とほぼ同じである正孔の準位に相当するエネルギーは、電子の準位に比べて PLE の測定にかかりにくいと言える。したがって、もし観測にかかるとするならば、電子の緩和エネルギーに相当する PLE が見えるはずである。したがって、緩和エネルギーが約 100meV と 200meV のところに何らかのピークが見えるのが妥当である。しかしながら図 5 - 5 を見て分かるように、そのようなピークを観測することは出来なかった。PLE の発光強度は緩和エネルギーが大きくなるにつれて、緩やかに増加しているだけである。

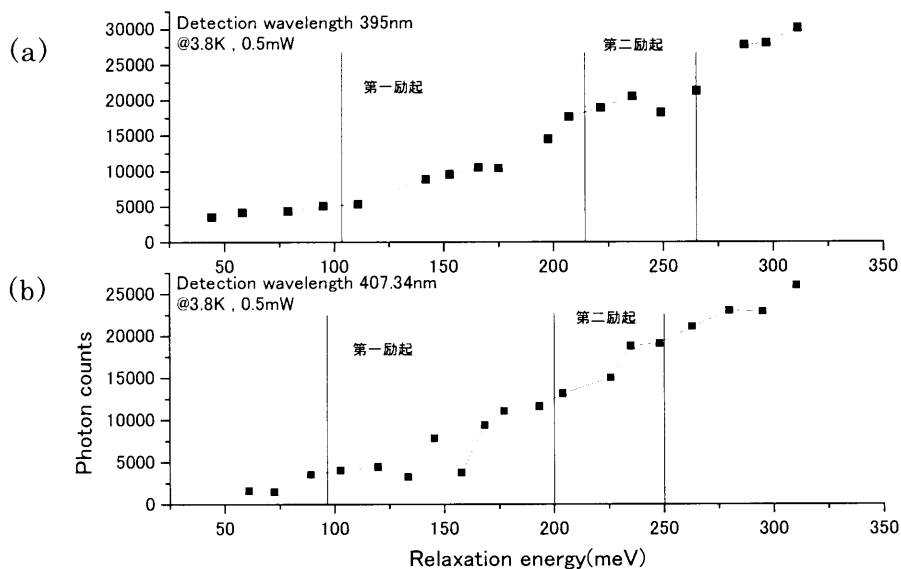


図 5 - 8 時間分解測定

そこで、次の実験では時間分解測定を利用することによって、レーザによる迷光を時間的に除去し、さらに PLE の解析を容易にするために励起レーザの波長をなるべく発光波長に近づけて測定を行うことを試みた。

実験系は時間分解測定の系と同じである。PL 測定による PLE の測定と同じように、Ti-Sapphire レーザの波長を変えて時間分解測定を行い、レーザの散乱光による影響がないと思われる時間領域で量子ドット由来による発光のカウント数を積分した。

時間分解測定においては図 5 - 7 に示すように、励起直後はレーザの散乱光の影響で PL 強度がデルタ関数的に強くなる。レーザはパルス光なので急速に減衰し、数ナノ秒後にはその影響はほとんどなくなる。その後不純物からの発光があるが、これもすぐに減衰する。そこで、ドット由来の発光はそれらの影響がなくなった時点より積分を開始する。本実験においては、図の点線間の発光をドットからの発光とみなし、この時間領域において約 110ns 間、発光のカウント数を積分した。

図 5 - 8 に時間積分した PLE の測定結果を示す。(a)は発光波長が 395nm、

(b)は 407nm の時の PLE である。PL による PLE 測定の結果とほぼ同じで、緩和エネルギーが大きくなるに連れて発光強度も徐々に大きくなっている。本実験においては緩和エネルギーが約 50meV というところまで励起レーザを量子ドットからの発光に近づけることが出来た。しかしながら励起状態に対応した明瞭な強度のピークは見る事が出来なかった。図 5-8 中に予想される第一励起準位と第二励起準位のピークが現われる緩和エネルギーを示した。(a)の場合は、第二励起準位にピークらしきものが見える。(b)の場合は、第二励起準位のピークははっきりしないが、第一励起準位にピークが見られる。

しかしながら、この測定においても求めている励起準位に相当するピークははっきりと見る事は出来なかった。

5. 2. 4 考察

電子の第一励起状態や第二励起状態に相当するピークが見えない理由として三つの理由を挙げることが出来る。一つ目は半値幅が 30meV という分解能の低いパルスによる励起を行っているということが考えられる。つまり、エネルギーの状態密度は量子ドットによって強く閉じ込められているのでデルタ関数的になっている。しかしながら、PLE スペクトルはレーザの半値幅とエネルギーの状態密度の積に比例するので、ピークのあるところでも、レーザの半値幅程度には広がってしまうために、明瞭なピークを観測することが出来ないと考えられる。二つ目の理由は、上述したのとは別の吸収、緩和、発光過程も同時に見えているというものである。つまり、今までは量子ドット内に電子・正孔対が出来てそれが緩和、発光していると考えていたが、緩和エネルギーが小さくなるにつれて発光強度が連続的に小さくなることに注目すると、電子と正孔の離散的準位同士が再結合しているのではなく、電子（正孔）のウェッティングレイヤーと正孔（電子）が再結合して発光していると考えられる（図 5-9）[40,41]。GaN 量子ドットのバンドダイアグラムは次の図 5-10 のようになっていると言われている。これを見て分かるように正孔における量子ドットと

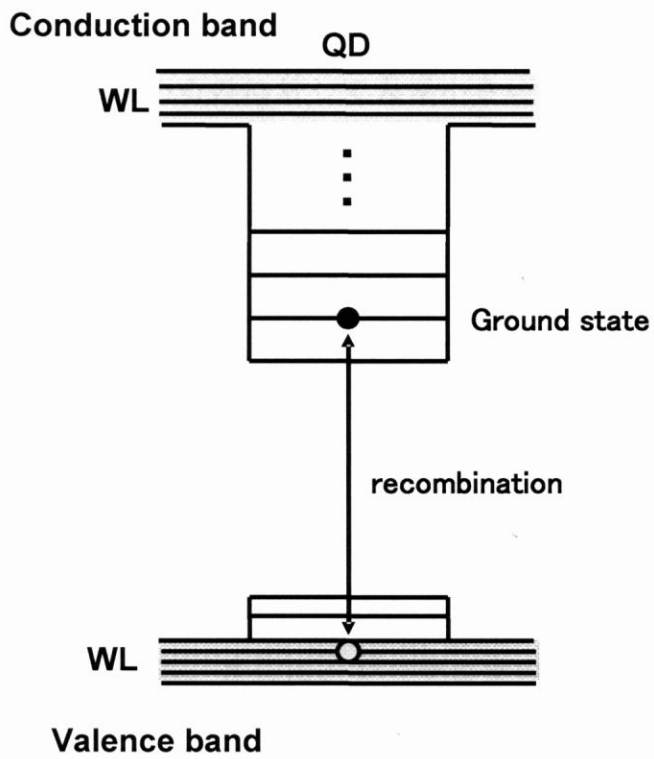


図 5 - 9 連続状態による発光

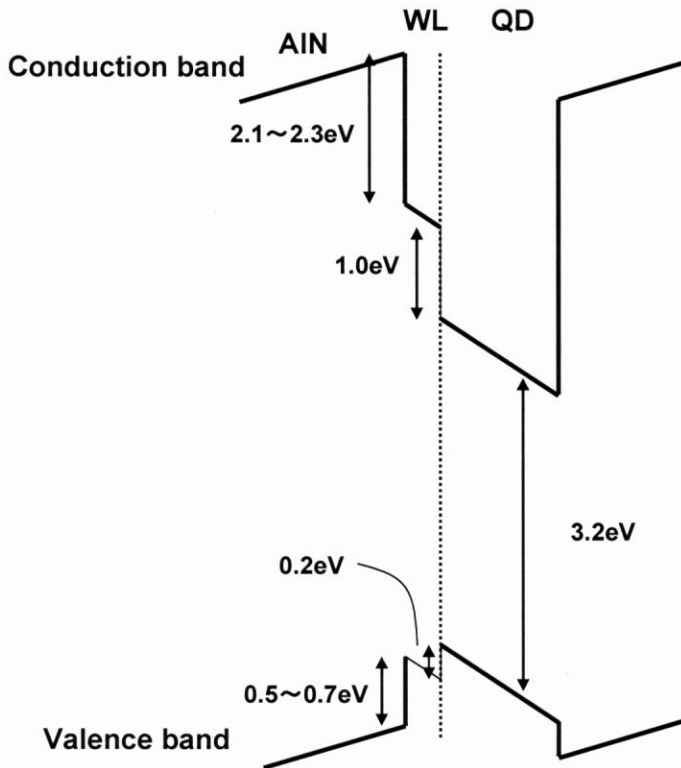


図 5 - 1 0 GaN dotバンドダイアグラ

ウェットティングレイヤー間のバンドオフセットはわずか 200meV しかなく、電子のそれが 1000meV 程度あるのに対して大変小さい。GaN 量子ドットの正孔の基底準位とウェットティングレイヤーのエネルギー差が約 100meV くらいだとすると、緩和エネルギーが 100meV 以上においてはウェットティングレイヤーの連続状態と電子の基底状態の再結合が起こり始めるために、緩和エネルギーが高くなるに連れて、連続的に PLE の発光強度も強くなると考えられる。したがって、電子の励起状態に由来した発光強度のピークはウェットティングレイヤーからの発光がバックグラウンドとなるために、測定にかかりにくくなっていると考えられる。三つ目の理由としては、励起レーザーの散乱光がサンプルからの発光と同時に分光器に入っているため、それが分光器の中で迷光となって測定の邪魔をしている可能性がある。さらに、レーザー由来の散乱光が分光器に直接入っているために、励起レーザーの長波長側の裾野が量子ドット由来の発光領域にまで広がってしまうので、励起レーザーを発光波長にあまり近づけることが出来ないという欠点もある。本実験においては、発光波長に対してせいぜい 15nm 離れたところまでしか、励起レーザーを近づけることが出来なかった。PLE の測定を行う場合は、励起レーザーと発光波長が離れば離れるほど、つまり、電子の緩和エネルギーが大きくなればなるほど、励起準位から基底状態に電子が複雑な経路で緩和する。例えば、欠陥準位の影響や電子が他の量子ドットにトンネルするなどの緩和過程が考えられる。そのため、より精度の良いかつ解析容易な PLE 測定をするためには励起レーザーのエネルギーに限りなく近い量子ドットからの発光に着目して PLE 測定をする必要がある。

5. 3 連続光による発光励起分光

5. 3. 1 実験系

以前の実験ではパルス光で励起を行っていたが、今回の実験では連続光による励起を行った。実験系は基本的にマイクロ PL と同じ系であるが、モノクロメータの前にグレーティングを二枚使って分光器（プリモノクロメータ）を作成した（図5-11）。この系があることによって、レーザからの散乱光を空間的に分離でき、モノクロメータにレーザからの散乱光が物理的に入らないようにすることが出来る。PLE の分解能は励起レーザのパルス幅によるので、半値幅の非常に狭い連続光を使用することによって測定の分解能が大幅に向上することが期待できる。

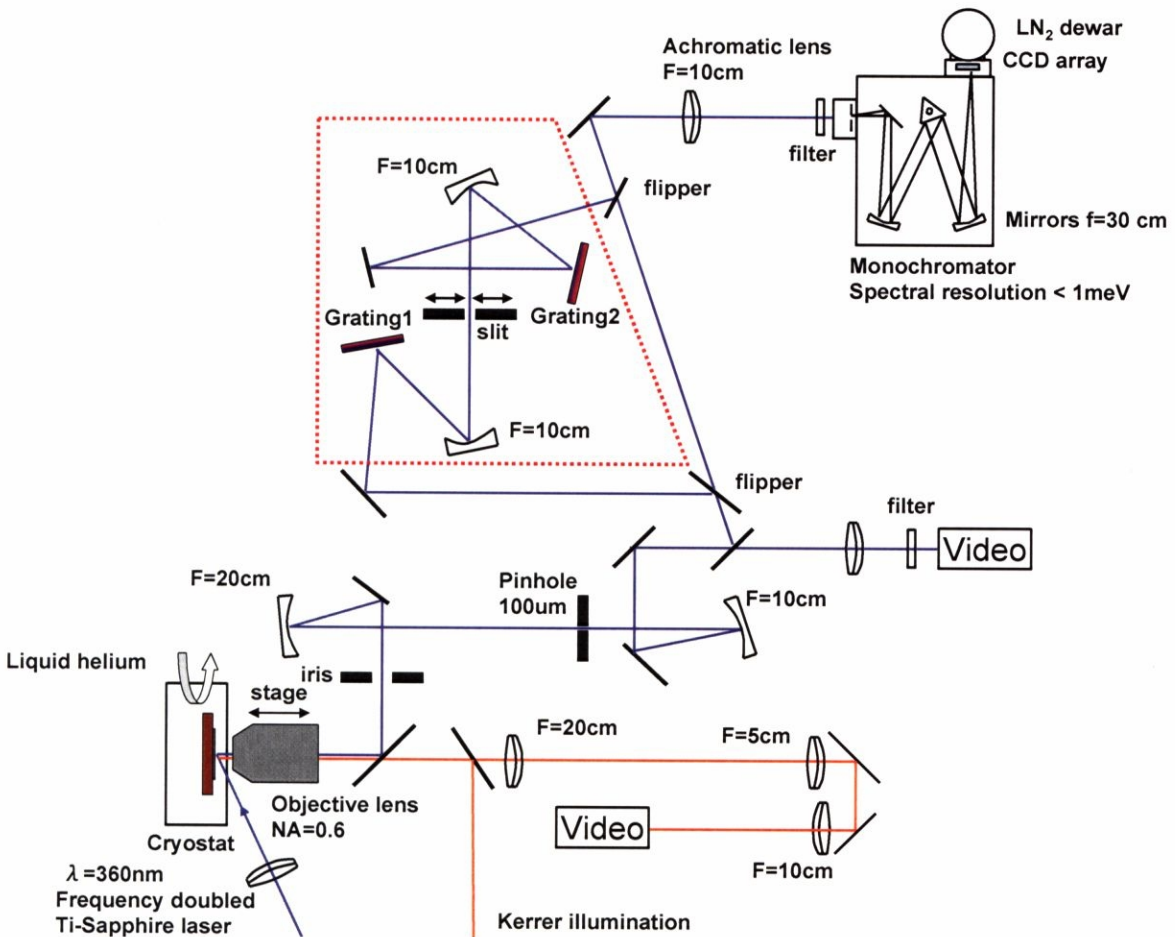


図5-11 プリモノクロメータ

本実験は次のようにして行う。まず、プリモノクロメータのスリット幅を調整して測定する波長幅を決定する。次に、プリモノクロメータの二枚のグレーティングの水平方向の角度を調整することによって、どの波長を検出するか決める。本実験では Ti:Sapphire の第二次高調波が約 347.5nm から 355nm まで変えることが出来るので、357nm から約 45nm の範囲を測定できるようにした。長波長側では、SiC や AlN による発光の影響が出てくるので、長波長側を測定できてもそこまで意味は無い。また、長波長側の発光は緩和エネルギーが大きいため発光過程が複雑である。

5. 3. 2 結果と考察

図 5-12 にプリモノクロメータを入れた実験系で測定した積層数が 6 層の PL (赤線) と入れない PL (黒線) を示す。これを見て分かるように、プリモノクロメータを入れた場合、約 45nm の領域で発光を切り出すことが出来る。この時の励起波長は 347.5nm である。励起波長を長波長側に振っていくと約 350.5nm にした時から線幅約 3meV の発光が観測されだす。この発光は励起波長に追従して発光波長が変化していく。その様子を図 5-13 に示す。横軸を励起波長との相対エネルギーとすると、この発光は約 68meV のところに固定されるのでこの発光はラマン線ではないかと推測される。また、図 5-14 に積層数が 1 層の PL スペクトルを示す。このサンプルにおいても励起波長を振っても励起波長との相対的なエネルギーが変わらない線が存在する。そこで GaN バルク結晶のラマン活性モードを計算した。本実験では入射光はサンプルに対して斜めより縦偏光の状態に入射する。そして、検出はサンプルの面に垂直に対物レンズを通して行っている。したがって、入射光、散乱光の偏光電場ベクトルを \vec{e}_i, \vec{e}_s とすると次のように表される。

$$\vec{e}_i = (0, E_y, 0) \quad \vec{e}_s = (E_x', E_y', E_z')$$

また六方晶におけるラマンテンソルは次のように表される。

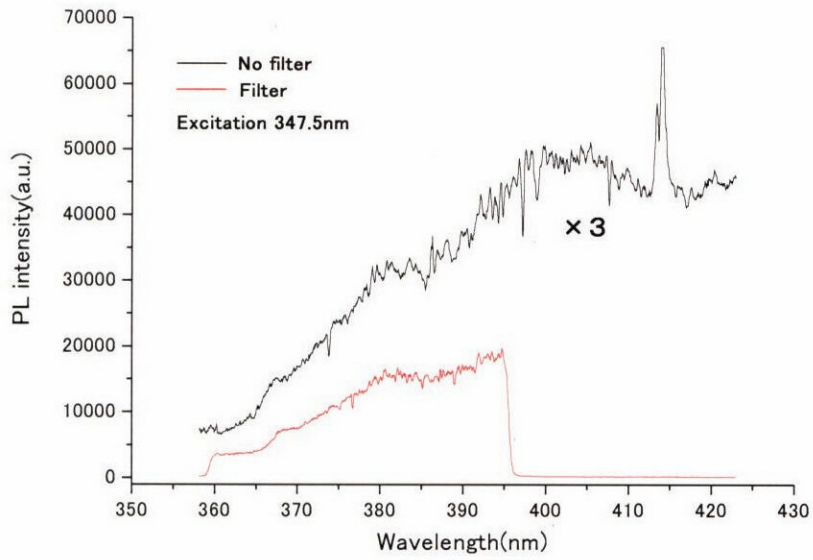


図 5 - 1 2 フィルター有りとなしのPLの比較

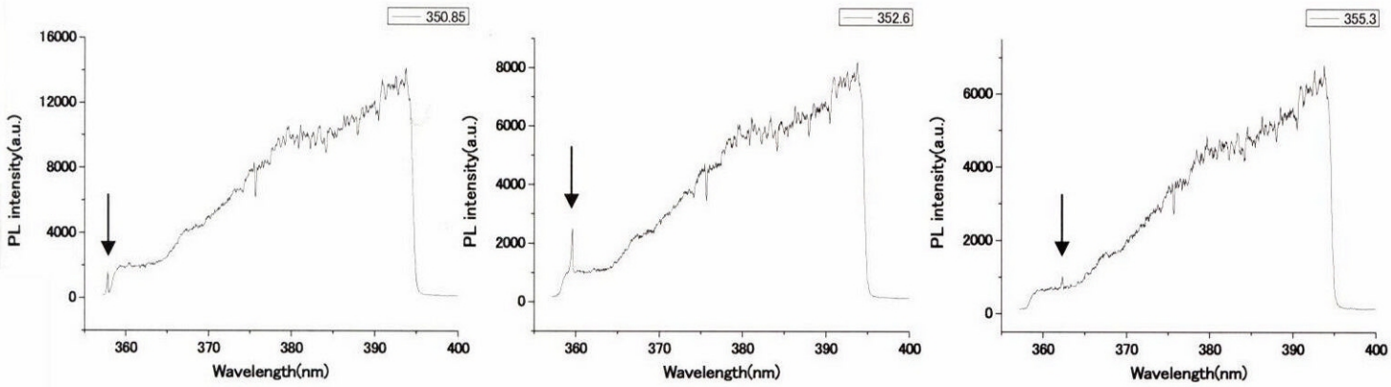


図 5 - 1 3 ラマン線

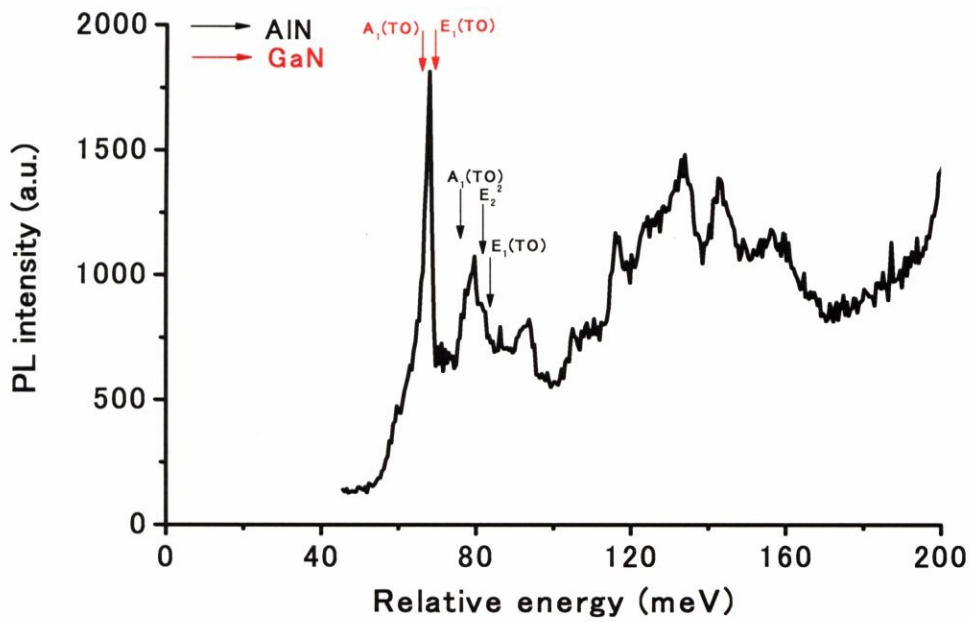


図 5 - 1 4 積層数が 1 の PL スペクトル

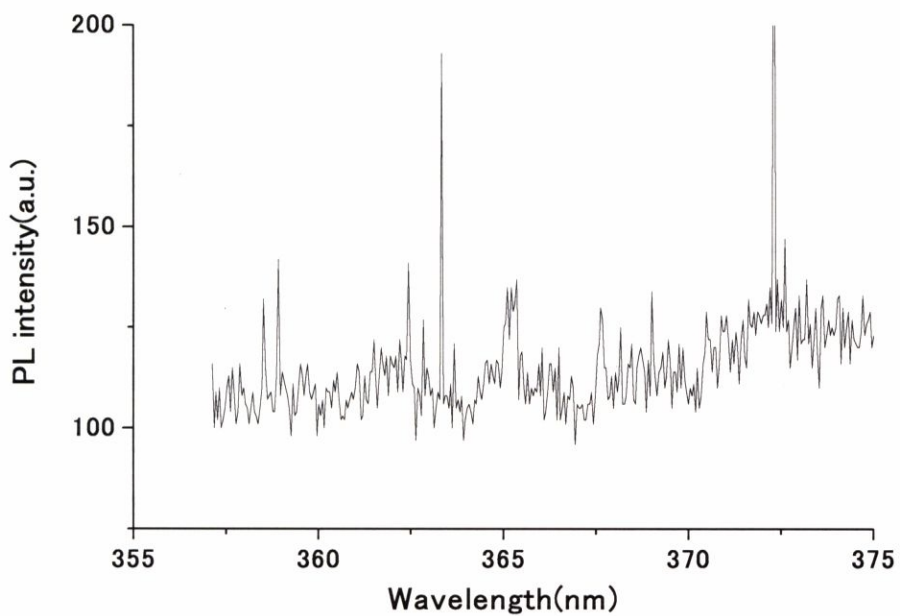


図 5 - 1 5 基板 PL

$$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad A_1(z) \text{ mode}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad E_1(x) \text{ mode}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix} \quad E_1(y) \text{ mode}$$

$$\begin{pmatrix} f & 0 & 0 \\ 0 & -f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & -f & 0 \\ -f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad E_2 \text{ mode}$$

ラマン散乱光の強度は $(\vec{e}_s \alpha \vec{e}_i)^2$ で与えられる。 α はラマンテンソルである。従って、ラマン活性なモードは $A_1(z)$ モードと E_2 モードであることが分かる。文献より GaN バルク結晶の $A_1(z)$ モードと E_2 モードの値はそれぞれ 66.0meV と 69.5meV である。よって実験値の 68meV とよく合致している。しかしながら AlN や SiC バルク結晶のラマンスペクトルの可能性もあるので確認のために GaN 量子ドットを除いたサンプルの PL も調べた (図 5-14)。これを見るとほとんど発光が見えない。90meV 付近に GaN 量子ドットのサンプルと似たような発光があるが、文献によると SiC バルク由来のラマン散乱であると考えられる [42]。本来であれば、GaN 量子ドットの体積は AlN や SiC バルクと比べて非常に小さいので GaN 由来のラマン散乱が見える確率は非常に低いと思われる。したがって、このラマン散乱が GaN 由来のものであるかも含めて偏光特性を測定するなど詳しく調べる必要がある。

5. 4 まとめ

この章では GaN 量子ドットのキャリアのエネルギー状態を調べるために発光励起分光を行った。まず、共鳴励起した場合の発光が AlN や SiC からの発光ではなく量子ドットからの発光であることを発光再結合時間の測定によって確認した。この実験では非常に長い発光再結合時間が測定され、さらに量子ドットのサイズに依存することを確認した。これまでの報告では、バリア以上にキャリアを励起した場合の再結合時間のみが求められており、今回の実験ではバリア以下で共鳴励起して再結合時間を求めたところにも新規性がある。次にパルス光によって発光励起分光測定を試みた。この実験では、励起波長を振って特定の発光波長の PL 強度を測定する PLE と、励起光の散乱光を時間的に取り除くことを目的として、時間分解積分による PLE 測定を試みた。しかしながら、どちらの方法で測定をした場合も、理想的な系で予想されるような励起準位における発光強度の増大は見られなかった。この理由としては、量子ドットサイズの不均一性、分解能の低いパルス光の影響、連続状態の影響などが考えられる。そこで次の実験では測定の分解能を上げるために、パルス光ではなく連続光を用いて PLE 測定を試みた。さらにもう一つの工夫として、分光器の前にプリモノクロメータの系を作ってレーザの散乱光を除去しようと考えた。結局この測定においても精度のよい PLE 測定は出来なかったが、GaN が関係していると思われるラマン線を観測出来、今後の実験の基礎が出来たと思われる。また、メサ構造やマスク構造も施していないサンプルに対して単一ドットと思われる細い線幅の発光が観測されたことも今後の実験において大きな意義があると思われる。

第六章 総論

キャリアの持つ電荷とスピンの性質を同時に使ったデバイスの創造を目指すスピントロニクス分野にとってスピン効果を伴った光物性を調べることは大変重要である。特に、窒化ガリウム系ナノ構造をその優れた光学特性を有するので、そのスピン効果を伴った光物性を調べることは非常に意義がある。

本論文では窒化ガリウム系ナノ構造として InGaN 多重量子井戸、GaN 量子ドットについて調べた。まず、InGaN 多重量子井戸に対しては、ポンプ・プローブ法を用いてスピン緩和時間を調べた。InGaN バルク結晶においては HH と LH のエネルギー差がほとんどないために、スピン分極が観測されなかったが []、InGaN 多重量子井戸ではスピン軌道相互作用などによってスピン分極が起こり、約 15% のスピン偏極度作り出すことが出来た。そして、スピン緩和時間は約 $220 \pm 20 ps$ という他の III-V 族化合物半導体に比べて非常に長い時間になることが分かった。さらに、In の含有率が多くなると量子井戸層内で In の組成揺らぎがおこりキャリアが局在化して、量子井戸がまるで量子ドットのような振る舞いをするようになる。キャリアが局在化するためにフォノン散乱など様々なスピン緩和機構が抑制されて InGaN 多重量子井戸のスピン緩和時間は非常に長くなると考えられる。この実験結果を補足する結果として、In の含有率が多いサンプルと少ないサンプルに対して温度依存性を調べた。その結果、確かに In の含有率が多いサンプルのスピン緩和時間は温度依存性がなく、少ないサンプルは温度依存性があることが分かり、量子井戸が In の組成揺らぎにより量子ドットのように振舞っていることが確認された。

次に GaN 量子ドットにおいて約 2% のスピン偏極を観測した。さらに、スピン偏極度が温度に対して依存性がないことも確認した。これは、量子ドット中での強い閉じ込め効果によってフォノン散乱が抑制されている効果を示唆しているものと考えられる。GaN 量子ドットにおいては HH と LH のエネルギー差はほとんどないと考えられるので、この非常に小さなスピン偏極度は HH と

LH の状態密度の差を表していると考えられる。次の実験ではこの小さなスピン偏極度に対してより詳細な物理的議論をするために、GaN 量子ドット中のエネルギー状態について発光励起分光(PLE)をすることによって調べることを試みた。共鳴励起した場合、量子ドット中に励起されるキャリアが少ないため発光が弱い。さらに、低温にして発光効率を高めようとする SiC や AlN などの基板による発光が量子ドットとほぼ同じ波長領域で強い発光をするため、まず時間分解測定をすることによって発光再結合時間を求め、量子ドットからの発光であることを確かめた。具体的には 10ns を超える長い発光再結合時間が観測され、さらに量子ドットのサイズの違いによって発光再結合時間が変わる量子シュタルク効果も観測することが出来た。量子ドットからの発光を確認したあと、励起光源としてパルス光を用いて PLE を行った。この実験では、基底状態までの緩和エネルギーが大きくなるにつれて、発光強度が徐々に上がるという結果が得られた。本来ならば、励起準位のエネルギーで励起したときには発光強度が強くなる効果や、準位間では量子ドット中にキャリアが吸収されないために発光強度がゼロとなるゼロ吸収帯が見えることを期待したが、そのような傾向を見ることは出来なかった。この実験においては分光器にレーザの散乱光が発光とともに入っているために、実験の精度が得られていないと考え、時間分解を利用した PLE を行った。確かにこの実験ではレーザの散乱光が強くなるために励起レーザを発光にたいして 150meV 以下には近づけることが出来なかったが、約 50meV まで近づけることが出来、一定の成果を得ることは出来た。しかしながら、PLE に関しては時間分解を用いない結果と同じく緩和エネルギーが増加するにしたがって、発光強度もだだらと増加する傾向には変化がなかった。PLE の分解能は励起レーザの幅によって決まっているので、レーザ幅の大きいパルス光ではなく CW 光を用いて行った。さらに、レーザの散乱光を抑えるために分光器の前にプリモノクロメータをおいてレーザの散乱光を空間的に分離することを試みた。結果はやはり緩和エネルギーが増加するにしたがって、発光強度はだだら増加する傾向に変わりはない。このように

様々な工夫を凝らしたが明瞭な PLE を観測できない原因としては発光が量子ドット内の電子正孔対が再結合する過程だけではなく、ウェットティングレイヤーにあるホールを量子ドット中の電子が再結合することによって発光する過程が支配的であるために、量子ドット中の電子のエネルギー状態が観測されにくくなっているのではないかと考えられる。

結局この実験においては GaN 量子ドット中の電子のエネルギー状態を詳しく調べることは出来なかった。しかしながら、本実験においては GaN 由来と思われるラマン線を観測することが出来た。また、積層数が一層の量子ドットにおいてはシングルドット的な細い発光線が観測され、通常シングルドット分光をする時に必要になるプロセスなどの工程を施さなくてもシングルドット分光が出来るとあるという意味で今後の実験の基礎になると考えられる。今後は、今までに蓄えたノウハウを基にしてシングルドット分光による PLE の実験やラマン線が観測されたことを利用してラマン分光などを行い、量子ドット中の電子状態に対する知見を深めていきたいと考えている。

参考文献

- [1] Y.Arakawa and Sakaki, Appl. Phys. Lett. 40, 939(1982)
- [2] S. Tarucha, D. G. Austing, T. Honda, R. J. van der Hage and L. P. Kouwenhoven: Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3631
- [3] 樽茶清悟：パリティ 13 (1998) 15
- [4] Mesoscopic Electron Transport, edited by L. L. Sohn, et al. : Kluwer, Dordrecht, Netherlands, Series E, vol. 345 (1997) 105
- [5] A. V. Khaetskii and Y. V. Nazarov: Phys. Rev. B 61 (2000) 12369
- [6] S. I. Erlingsson, Y. V. Nazarov, and V. I. Fal'ko: Phys. Rev. B 64 (2001) 195306
- [7] A. V. Khaetskii, D. Loss and L. Glazman: Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 186802
- [8] Y. Matsui, D. Vakhshoori, P. Wang, P. Chen, C. Lu, M. Jiang, K. Knopp, S. Burroughs, and P. Tayebati, IEEE J. Quantum Electron. 39, 1037
- [9] ナノスケールの光物性 第三章 齋木敏治、戸田泰則共著
- [10] A. Tackeuchi, R. Ohtsubo, K. Yamaguchi, M.Murayama, T.Kitamura and T. Kuroda APL.vol84, 3576
- [11] Shunsuke Akasaka, Shogo Miyata, Takamasa Kuroda, and Atsushi Tackeuchi, APL.vol.85 2083
- [12] Atsushi Tackeuchi, Takamasa Kuroda, Shunichi Muto, Osamu Wada, PhysicaB, vol.728, 318
- [13] T.Kuroda, T.Yabushita, T.Kosuge, A. Tackeuchi, APL. Vol.85, 3116
- [14] A. Tackeuchi, T.Kuroda, A. Shikanai, T.Sota, A.Kuramata, K. Domen, PhysicaE, vol.7 1011
- [15] M. Julier, A. Vinattieri, M. Colocci, P. Lefebvre, B.Gil, D. Scalbert, C.A. Tran, R.F. Karlicek, Phys. stat. sol.(b) 216, 341
- [16] Yuji Nishikawa, Atsushi Tackeuchi, Satoshi Nakamura, Shunichi Muto, and Naoki Yokoyam, APL. Vol.66(7) 839
- [17] D. Marshall, M.Mazilu, and A.Miller, J. Appl. Phys. 91,4090 (2002)

- [18] A. Tackeuchi, S.Muto, T. Inata, and T.fujii, Appl. Phys. Lett. 56, 2213 (1990)
- [19] S. F. Chichibu, K. Torii, T. Deguchi, T. Sota, A. Setoguchi, H. Nakanishi, T.Azuhata, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. 76, 1576 (2000)
- [20] M. Suzuki, T.Uenoyama, and A. Yanase, Phys. Rev. B 52, 8132 (1995)
- [21] M. I. D'yakonov and V. Yu.Kachorovski, Sov. Phys. Semicond. 20, 110 (1986)
- [22] R. J. Elliott, Phys. Rev. 96, 266 (1954)
- [23] Y.Yafet, Solid State Phys. 14, 1 (1963)
- [24] G. L. Bir, A. G. Aronov, and G. E. Pikus, Sov. Phys. JETP 42, 705 (1976)
- [25] M. Farahmand, C. Garetto, E. Bellotti, K. F. Brenman, M. Goano, E. Ghillino, G. Ghione, J. D. Albercht, and P. P. Ruden, IEEE Trans. Elenctron Devices 48, 535 (2001)
- [26] Y. narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. 70, 981 (1997)
- [27] Y.-S. Lin, K.-J. Ma, C. Hsu, S.-W. Feng, Y.-C. Cheng, C.-C. Liao, C. C. Yang, C.-C. Chou, C.-M. Lee, and J.-I. Chyi, Appl. Phys. Lett. 77, 2988 (2000)
- [28] M.Miyamura, K. Tachibana, and Y. Arakawa, Phys. Status. Sol. (a) 192, No.1, 33-38
- [29] S. Kako, M. Miyamura, K. Tachibana, K. Hoshino, and Y. Arakawa, Appl. Phys. Lett. Vol.83, 984
- [30] Toshio Saito and Yasuhiko Arakawa, Phys. stat. sol. (c) 0, No.4, 1169-1172 (2003)
- [31] T. Saito, Y. Arakawa, PhysicaE 15,(2002) 169-181
- [32] F. Widmann, J. Simon, B. Daudin, G. Feuillet, J. L. Rouviere, and N. T. Pelekanos, Physical Review B vol. 58, 989
- [33] S. Kako, M. Miyamura, K. Hoshino, and Y. Arakawa, Phys. Stat. Sol. (b) 240, No. 2, 388-391
- [34] Atsushi Tackeuchi, Takamasa Kuroda, Yoshiaki Nakata, Masahiro Murayama, Takamitsu Kitamura and Naoki Yokoyama, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 (2003) pp. 4278-4281

- [35] M. Murayama, R. Ohtsubo, T. Kitamura, T. Kuroda, K. Yamaguchi and A. Tackeuchi: Proc. Int. Conf. Semiconductor Quantum Dots, Tokyo. 2002, M9
- [36] A. Nakamura, H. Yamada, and T. Tokizaki, Phys. Rev. B 40, 8585 (1989)
- [37] T. Itoh, M. Furumiya, T. Ikehara, and C. Gourdon, Solid State Commun. 73, 271 (1990)
- [38] B. Daudin, F. Widmann, J. Simon, G. Feuillet, J. L. Fouviere, N. T. Pelekanos, and G. Fishman, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G9.2 (1999)
- [39] ナノスケールの光物性 第四章 齋木敏治、戸田泰則共著
- [40] Yasunori Toda and Yasuhiko Arakawa, IEEE Journal of selected topics in quantum electronics, vol6, No. 3, 528
- [41] Y. Toda, O. Moriwaki, M. Nishioka, and Y. Arakawa, Phys. Rev. Lett vol. 82, 4114
- [42] D. W. Feldman, James H. Parker, jr., W. J. Choyke, and Lyle Patrick, Phys. Rev. 170, 698 (1967)

本研究に関する発表

国内学会

- (1) ◦川野武志, 永原靖治, 星野勝之, 荒川泰彦 「GaN 量子ドット中の電子スピン偏極の観測」 2004 年秋応用物理学会 10p-W-6
- (2) ◦永原靖治, 川野武志, 有田宗貴, 荒川泰彦 「InGaN 相分離量子ドットの温度無依存スピン緩和」 2004 年秋応用物理学会 10p-W-7

国際学会

- (1) S. Nagahara, T. Kawano, M. Arita, Y. Arakawa 「Long-lived electron spins in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ multiquantum well」 Modulated Semiconductor Structures, July10-15,2005, Poster session
- (2) T. Kawano, S. Nagahara, M. Arita, Y. Arakawa 「Long spin relaxation time in InGaN multi-quantum wells」 Frontiers in Nanoscale Science and Technology, January 26-28, 2006 Poster session

謝辞

本研究を進めるにあたり常に適切なご指導を下さり協力をしていただいた荒川泰彦教授に心から感謝します。岩本敏講師には日頃より私の研究状況に目を配っていただきました。大変ありがとうございます。

実験におきましては、永原清治博士、加古敏研究員のお二人に最大限の感謝を述べたいと思います。永原清治博士には右も左も分からなかった修士一年の時から懇切丁寧に教えていただきました。また、加古敏研究員には実験も終盤に差し掛かって惜しみなくアドバイスを頂き、また様々な実験技術も教えていただきました。ありがとうございました。

また、西岡正雄助手、斉藤敏夫助手、石田悟己助手、北村雅季博士、中岡俊之博士、有田宗貴研究員、行武哲太郎氏、佐藤智彦さんには折に触れて有益なアドバイスを頂き、励ましていただきました。ありがとうございます。

また、NCR C研究員の塚本史郎先生、宮澤俊之氏、熊谷直人氏にも様々なご助言をいただきました。ありがとうございます。

秘書の小野美緒さん、小川雅子さん、山田理恵子さん、岡本優子さん、赤山華子さん、揖斐明子さん、佐藤佳奈さんには様々な事務手続き等でお世話になりました。ありがとうございます。

二年間の学生生活を共に過ごし支えあった同研究室の修士課程のアニワット君、李寧さんに感謝したいと思います。とても楽しく有意義な研究生生活を送れたと思っています。ありがとうございました。