

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686004

研究課題名(和文)希釈窒化物半導体光源を用いた誘電体ロッド型フォトニック結晶レーザの創出

研究課題名(英文)Dielectric rod type photonic crystal laser using dilute nitride semiconductor light source

研究代表者

石川 史太郎(Ishikawa, Fumitaro)

愛媛大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：60456994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,500,000円、(間接経費) 6,150,000円

研究成果の概要(和文)：希釈窒化物半導体ナノ構造を用いた、新しい誘電体ロッド型フォトニック結晶レーザー実現の可能性について、分子線エピタキシー成長とフォトニック結晶展開を軸に検討した。

GaAsNナノワイヤの成長では、コアシェル型ナノワイヤの成長に成功した。さらに、窒素導入量の制御から、発光波長を950nmの赤外域まで長波長化できた。一方、伸張歪型のGaInNAsを活性層とし、試料表面にフォトニック結晶を配置させたレーザテスト試料を作製したところ、フォトニックバンド端で未加工時のおよそ10倍となる発光強度の増強を観測し、同材料のレーザー応用への有効性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：We investigated the fabrication of dielectric rod type photonic crystal laser using dilute nitride semiconductor nanostructures. The study was focused on to the growth of the dilute nitride nano-material using molecular beam epitaxy, and its application to photonic crystal device. We could obtain core-shell type GaAs/GaAsN nanowire. Further, the emission wavelength at the near infrared 950 nm was observed by controlling the amount of introduced nitrogen into the GaAsN layer. Introducing the GaInNAs quantum wells into a cavity structure on which rod-type photonic crystal is patterned, we observe close to tenfold enhancement of extracted luminescence efficiency from the surface depending on the correlated variation photonic bandgap.

研究分野：応用物理学・工学基礎

科研費の分科・細目：応用物性・結晶工学

キーワード：分子線エピタキシー フォトニック結晶 ナノワイヤ 化合物半導体 希釈窒化物半導体

1. 研究開始当初の背景

GaAs、InAs などの化合物半導体を混合した混晶は、異種の混晶を積層することで、結晶中のエネルギーバンド構造を、多様に制御出来る。一般的に混晶は、構成元素の結合力を反映し、格子定数が大きいほどバンドギャップが小さい。そのため、従来レーザー光源等へ用いられた InGaAs 量子井戸、InAs 量子ドットなど、小さなバンドギャップ材料に電子を閉じ込める量子構造では、閉じ込め層は圧縮型の歪を受け、その際、発光は TE 偏光となる。[1] 対照的に、GaAs 中に数%の窒素を添加した希釈窒化物半導体 GaAsN は、格子定数が縮小し、かつ、バンドギャップが縮小する。[2] その量子構造は特異な伸張歪状態を持ち、発光は TM 偏光が支配的になる。従来より、伸張歪状態による TM 偏光を利用することで、結晶内電子の高効率な光変換や、レーザー応用時は、微分利得の向上による、高速動作が可能になることが予測されている。[3] しかし、これまでその効果は、有望な TM 偏光源の不在から、積極的に利用されていない。一方、ナノスケールの誘電率周期構造であるフォトニック結晶は、従来に無い光制御機能を持つ、次世代材料として期待されている。特に、光源を導入した同結晶共振器構造は、新機能レーザー応用など実用性が示され、研究・開発が活発に行われている。[4] 上述の一般的な TE 偏光源を用いた場合、フォトニック結晶は、空気孔を誘電体中に配列した、空気孔型構造が必要となる。従ってレーザー等の実例は、従来、空気孔型に限定される。[4] 反対に TM の場合、誘電体を空気中に配列した構造が必要となる。これを利用して、新レーザーの概念とならないか考えた。

2. 研究の目的

上述の背景を受け、GaAsN: TM 偏光源を利用し、従来と空気/誘電体構成の逆転を可能にした、誘電体ロッド型フォトニック結晶材料を創製する。具体的には、Si 基板上に、自己組織化結晶成長により作製する GaAs ナノワイア配列を、フォトニック結晶として作用させることで、革新的半導体レーザーを実現する。この目的達成のために、以下の具体的研究項目に取り組んだ。

①希釈窒化物半導体ナノワイアの分子線エピタキシー結晶成長:

同結晶系は結晶欠陥の存在が不可避であり、それに伴う特異な物性が知られる。ナノワイアの欠陥抑制機構による超低欠陥結晶実現と共に、その極限物性利用を試みる。

②半導体ナノワイア技術とフォトニック結晶技術の融合:

TM 偏光源を導入することで、自己組織化ナノワイアのフォトニック結晶動作を可能にすると共に、構造作製時のプロセスダメージを排除する。

3. 研究の方法

上述の目的達成のため、分子線エピタキシー結晶成長による希釈窒化物半導体結晶成長を軸として研究を進め、最後にそのフォトニック結晶応用を試みた。ナノワイアのような微細構造に高精度に窒素を導入するための具体的な工夫として、単原子層に制限した窒素配位を用い、窒素導入 GaAs ナノワイア結晶構造を簡素化することで、その作製を可能にすることを試みた。

4. 研究成果

(1) 超局所窒素導入手法の確立: 窒素単原子層導入 (δ ドープ) 構造分子線エピタキシー成長

GaAs などホスト結晶へ少量 (数%) の窒素を導入する希釈窒化物半導体の高品質結晶成長では、その成長機構の理解が必要不可欠である。特に本研究で作製を試みる単原子層導入 (δ ドープ) 構造においては、その機構について報告例は研究着手当初ほとんど見られなかった。

そこで、成長表面の反射高速電子回折 (RHEED) 像の解析から、GaAs 結晶中へ単原子層に窒素を導入した場合の成長機構について考察を行った。図 1 にその結果を示す。

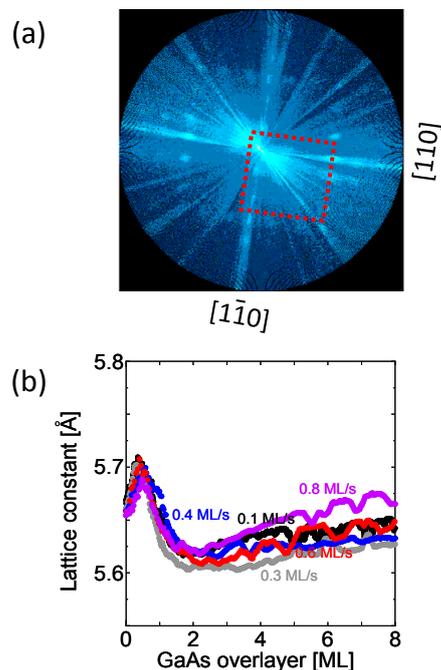


図 1. GaAs 表面へ窒素を導入した場合の (a) RHEED 方位スキャンパターンと、(b) 窒素を一原子層導入後、GaAs を成長した際の、格子定数変化。

図 1(a) より、窒素導入によって GaAs 表面は特徴的な表面再構成を示し、(3x3) パターンとなることを方位スキャンにより明確に示した。また、図 1(b) より、窒素導入後格子定数は特徴的な膨張、収縮を示した後、もとの

GaAs 格子定数へ戻っていくことがわかった。
 以上の結果を踏まえて、AlGaAs/GaAs 単一量子井戸中に、種々の窒素導入量の δ ドープを行った結果を図 2 に示す。

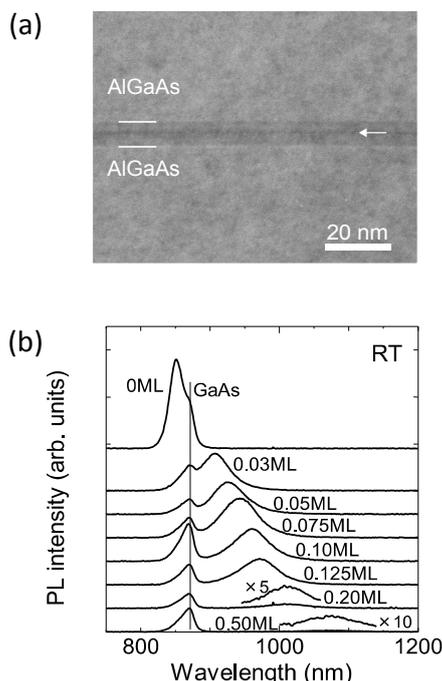


図 2. AlGaAs/GaAs 量子井戸構造中に (a) 窒素を 0.1 ML (原子層) 分 δ ドープした試料の透過型電子顕微鏡像と、(b) 窒素量を 0.5 ML まで変化させた際の発光特性の変化。

図 2(a) に示すように、正確に 8 nm の量子井戸の中央位置に窒素が導入され、暗いコントラストを持つ細い線が観測された。また、同様に窒素を δ ドープし、その窒素導入量を 0.5 ML (原子層) まで変化させたところ、発光位置が窒素導入量に伴って明瞭に変化した。発光波長は、GaAs バンドエッジがおおよそ 870 nm に観測されるのに対して、0.5 ML 導入した試料では 1080 nm と、大幅に赤外域へシフトさせられた。この結果は、混晶での希釈窒化物半導体で得られる結果と同様、窒素 δ ドープによっても試料中のバンド構造が変化させられることを示す。

この結果を受けて、窒素の δ ドープ層そのものがバンド構造を変化させられるのであれば、積層した場合は互いに干渉しあう超格子構造を形成することを考え、実際に試料を作製、評価を行った。試料に対するフォトリフレクタンス測定結果と、そこから考えられたバンド構造を図 3 に示す。図 3(a) に示すように、積層数を 1, 2, 3, 10 と変化させることで、遷移エネルギーが徐々に低エネルギー化していることがわかる。また、同試料に対する PL および PR 測定結果からバンド構造を推測したところ、図 3(b) のような超格子構造におけるミニバンドが形成されていれば、得られた遷移エネルギーが説明されることがわかった。

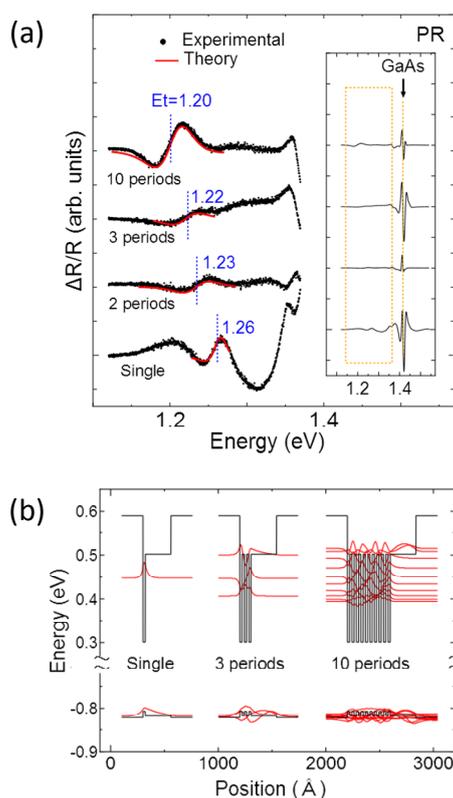


図 3. (a) 窒素 0.1 ML の δ ドープ層を 4 nm おきに積層した超格子構造に対する、フォトリフレクタンス (PR) 測定結果と、それから考えられたバンド構造。

(2) GaAsN ナノワイヤ結晶成長

誘電体ロッド型のフォトニック結晶を自己形成で実現可能とする構造として、希釈窒化物半導体 GaAs/GaAsN コアシェルナノワイヤの分子線エピタキシー成長を試みた。図 4 に、Si 基板上へ成長した同ナノワイヤの観察結果を示す

図 4 に示すように、Si 基板上に垂直に並んだナノワイヤが多数成長させることができた。また、それぞれのワイヤの側面は根本

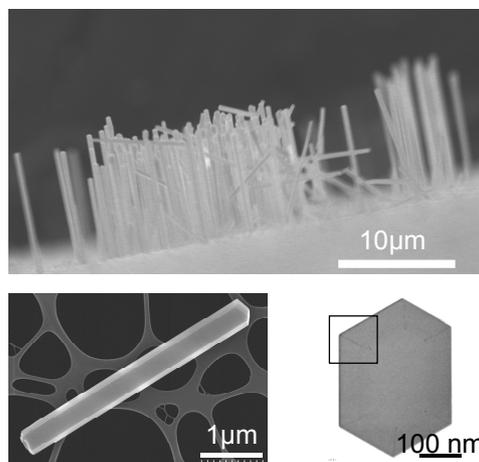


図 4. Si 基板上に成長した GaAsN ナノワイヤ観察結果

から先端まで直線的であり、結晶の(110)面がファセットとして表れていることが考えられた。さらに、試料断面を観察したところ、六角形構造を示し、同様に結晶面が現れる形で成長が進行していることが示された。さらに、内部のコアと外周のコアで若干のコントラストと、外周では特徴的な各頂点に伸びる暗いコントラストを持つ線が観察された。これより、コアシェルそれぞれ若干の格子定数差を有するヘテロ構造の存在が考えられ、意図していた GaAs/GaAsN ナノワイヤが形成されていることが示唆された。

作製したナノワイヤの特性についてさらに詳細に調べるため、走査型電子顕微鏡 (SEM) 像とパングロマティックカソードルミネッセンス (CL) 像の比較検討を行った。その結果を図 5 に示す。

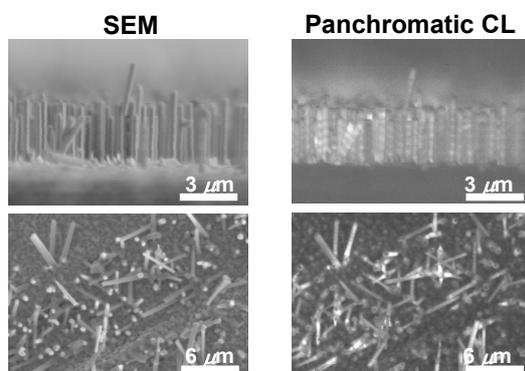


図 5. GaAs/GaAsN コアシェルナノワイヤの断面、表面それぞれの SEM と、パングロマティック CL 像の室温測定結果。

図 5 に示すように、ナノワイヤ部位での SEM 像と CL 像の位置・画像がほぼ合致している。この結果は、作製した試料からは発光が観測され、その起源はほぼナノワイヤによるものであることを示している。従って、測定を行った室温においても明瞭な発光の観測が可能な、高品質なナノワイヤの作製に成功したといえる。図 6 に、窒素導入量を変化させた GaAs/GaAsN ナノワイヤに対する、室温 PL 測定結果を示す。図中にみられるようにそれぞれの試料から明確な発光が観測され、窒素導

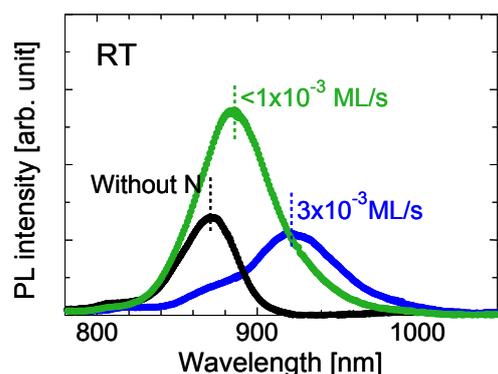


図 6. 窒素導入量を変化させた GaAs/GaAsN ナノワイヤに対する、室温 PL 測定結果。

入量を成長時に変化させることで、そのピーク位置を変化させることが出来た。発光波長はおよそ 920 nm まで赤外域へシフトさせることが出来た。このピーク位置は、同じ条件で GaAs 基板上に成長される GaAsN 薄膜において、同様に得られる窒素組成 0.3% の薄膜で得られる結果とよい合致を示す。従って、ナノワイヤのシェル層においては、薄膜と同様の成長を行うことで、組成制御された GaAsN が得られることを示した。

(3) 希釈窒化物半導体光源を用いたフォトニック結晶レーザー構造作製

伸張歪型 GaInNAs を利得媒質に持つ疑似レーザー構造に対して、表面にフォトニック結晶ロッド配列を作製し、その構造に依存した光学特性について評価した。作製した試料構造を図 7 に示す。ロッド高さは 200 nm、量子井戸超格子を含むスラブ厚さは 330 nm である。およそ発光に対して 1λ となるスラブ厚さより、スラブ内で発生した光は表面フォトニック結晶の影響を受けることになる。

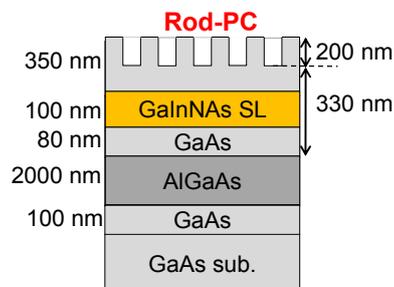


図 7. 作製した疑似レーザー試料構造。

試料の作製は、電子線リソグラフィーでパターンニングした Cr マスクを用い、その後塩素ガスを用いた誘導結合型プラズマエッチングにより行った。三角格子型ロッド配列構造のフォトニック結晶であり、ロッド周期 a と半径 r を $r=0.36a$ と一定にしたまま、 a を 200 nm から 600 nm の間で変化させた。同試料に対して顕微フォトルミネッセンス (PL) 法を用いて表面より試料を励起し、試料表面から観測される発光強度を調べた。測定は、98K で行った。Fig. 8 は、 a を変化させて作製した試料に対して予想されるフォトニックバンドギャップ計算結果と、実際の試料に対して観測された PL 発光強度を、 a に対してプロットしたものである。フォトニックバンドギャップに対応する位置を、図中には示してある。図に見られるように、フォトニックバンドギャップに対応する位置での発光強度の増加が観測された。これは、利得媒質内に伝搬する光が 2 次元フォトニック結晶によって抑制され、その結果として上面から観察される光が相対的に上昇したものであると考えられる。この結果から、希釈窒化物半導体光源を用いることで、誘電体ロッド型のフォトニック結晶を機能的に利用可能であることを示すことができた。

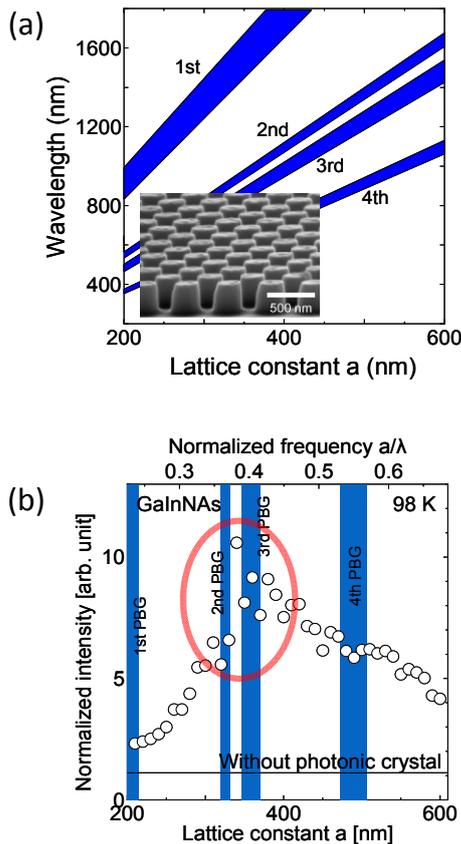


図 8. (a) a とフォトニックバンドギャップの関係と、(b) 実際に作製した試料に対する、上面から観測した発光強度の a 依存性。

(4) まとめ

希釈窒化物半導体ナノ構造を用いた、新しい誘電体ロッド型フォトニック結晶レーザー実現の可能性について、分子線エピタキシー成長とフォトニック結晶展開を軸に検討した。

GaAs への局所窒素導入手法確立のため δ ドープを試みたところ、一原子層分以下で導入量を制御して GaAs 結晶中に窒素を導入できることを示した。また、同手法により各種のバンド構造制御が可能であることを示した。GaAsN ナノワイヤの成長では、コアシェル型ナノワイヤの成長に成功した。さらに、窒素導入量の制御から、発光波長を 950nm の赤外域まで長波長化できた。伸張歪型の GaInNAs を活性層とし、試料表面にフォトニック結晶を配置させたレーザー試料を作製したところ、フォトニックバンド端で未加工時のおよそ 10 倍となる発光強度の増強を観測し、同材料のレーザー応用への有効性を示すことができた。

参考文献

- [1] E. O. Kane, Semiconductors and Semimetals, Academic Press, p. 75, 1966.
- [2] W. Shan et. al, Phys. Rev. Lett. 82, 1221 (1999).

- [3] H. Matsubara, S. Yoshimoto, H. Saito, Y. Jianglin, Y. Tanaka, S. Noda, Science, 319, 445 (2008).
- [4] E. P. O'Reilly, G. Jones, A. Ghiti, A.R. Adams, Electron. Lett. 27, 1417 (1991).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

1. S. Nishimoto, M. Kondow, and F. Ishikawa "Studying the formation of nitrogen d-doped layers on GaAs(001) using reflection high-energy electron diffraction", Journal of Vacuum Science & Technology B, Vol. 32, pp. 02C121-1-7, 2014. (査読有)

2. Y. Araki, M. Yamaguchi, F. Ishikawa "Growth of dilute nitride GaAsN/GaAs heterostructure nanowires on Si substrates", Nanotechnology, Vol. 24, 065601-1-7, 2013. (査読有)

3. K. Sumiya, M. Morifuji, Y. Oshima, and F. Ishikawa "Formation of minibands on superlattice structure with periodically arranged δ -doped nitrogen into GaAs", Applied Physics Express, Vol. 6, pp. 041002-1-4, 2013. (査読有)

4. H. Goto, F. Ishikawa, M. Morifuji, and M. Kondow "Effect of small microfabrication damage on optical characteristics of laser structure with GaInNAs quantum well", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 52, 105502-1-4, 2013. (査読有)

5. Y. Kitabayashi, M. Mochizuki, F. Ishikawa, and M. Kondow "Over 1.5m Deep Dry Etching of Al-Rich AlGaAs for Photonic Crystal Fabrication", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 52, 04CG07-1-3, 2013. (査読有)

6. Y. Hirai, T. Yamada, M. Kondow, F. Ishikawa, "Characterization of the oxide film obtained by wet oxidation of Al-rich AlGaAs" Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 51, 02BG10-1-4, 2012. (査読有)

7. F. Ishikawa, S. Furuse, K. Sumiya, A. Kinoshita, and M. Morifuji "Nitrogen delta-doping for band engineering of GaAs-related quantum structures", Journal of Applied Physics, Vol. 111, pp. 053512-1-4, 2012. (査読有)

8. S. Furuse, K. Sumiya, M. Morifuji, F. Ishikawa "Molecular beam epitaxial growth and characterization of nitrogen delta-doped AlGaAs/GaAs quantum wells", Journal of Vacuum Science & Technology B, Vol. 30, pp. 02B117-1-5, 2012. (査読有)

9. R. Gargallo Caballero, E. Luna, F. Ishikawa, A. Trampert "Strain-induced composition limitation in nitrogen δ -doped (In,Ga)As/GaAs quantum wells", Applied Physics Letters, Vol. 100, pp. 171906-1-4, 2012. (査読有)

10. F. Ishikawa, M. Morifuji, K. Nagahara, M. Uchiyama, K. Higashi, M. Kondow "Band gap engineering with sub-monolayer nitrogen insertion into InGaAs/GaAs quantum well", Journal of Crystal Growth, Vol. 323, pp. 30 - 34, 2011. (査読有)

[学会発表] (計 11 件)

(招待講演)

1. F. Ishikawa, "Low-dimensional dilute nitride semiconductor heterostructures with delta-doping and nanowires", Collaborative Conference on Materials Research (CCMR 2013), Jeju, South Korea, June 24-28, 2013.

2. 石川史太郎, "希釈窒化物半導体ナノワイヤのフォトニック結晶レーザー展開", 第33回レーザー学会年次大会, 姫路, 2013年1月28-30日.

3. F. Ishikawa, "Epitaxial Growth of Dilute Nitride Semiconductor Nanostructures: δ -doping Quantum Structures and Nanowires" The Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG), Orland, USA, December 11-14, 2012.

(国際会議)

4. H. Hibi, N. Ahn, M. Kondow, M. Yamaguchi, F. Ishikawa, "Formation of III-V semiconductor/oxide heterostructure nanowires on Si and their extension to buried entire structure", 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, December 1-6, 2013.

5. N. Ahn, Y. Araki, H. Hibi, M. Kondow, M. Yamaguchi, F. Ishikawa, "Investigations on the Growth Mechanism of GaAs Nanowires on Si(111): Impact of Growth Interruption, As and Ga flux, and Nitrogen Plasma Irradiation", The 30th

North American Conference on Molecular Beam Epitaxy, Banff, Canada, October 5-11, 2013.

6. N. Nishimoto, M. Kondow, F. Ishikawa, "Reflection High Energy Electron Diffraction Study for the Development of Nitrogen delta-doped Layer on GaAs(001) Surface", The 30th North American Conference on Molecular Beam Epitaxy, Banff, Canada, October 5-11, 2013.

7. F. Ishikawa, H. Hibi, N. Ahn, Y. Araki, and M. Yamaguchi, "GaAs-Related Heterostructure Nanowires with Nitrogen and Oxygen Formed on Si(111)", 4th International Workshop on Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures, Lake Arrowhead, USA, September 29 -October 4, 2013.

8. F. Ishikawa, H. Goto, M. Morifuji, "Introduction of Tensile-Strained Dilute Nitride Quantum Wells For Its Application to Dielectric-Rod Type Photonic Crystals", 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials, Kyoto, Japan, September 24-27, 2013.

9. E. Luna, R. Gargallo-Caballero, S. Furuse, F. Ishikawa, A. Trampert, "Morphological and chemical properties of N delta-doped GaAs/(Al,Ga)As quantum wells", The 40th International Symposium on Compound Semiconductors, Kobe, Tokyo, May 19-23, 2013.

10. H. Hibi, N. Ahn, Y. Araki, M. Kondow, M. Yamaguchi, F. Ishikawa "Wet Oxidation of GaAs/AlGaAs core-shell nanowire for the fabrication of oxide heterostructure nanowires", The 40th International Symposium on Compound Semiconductors, Kobe, Tokyo, May 19-23, 2013.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川史太郎 (ISHIKAWA, Fukmitaro)
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 60456994