

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2011～2015

課題番号：23221007

研究課題名(和文)化合物半導体ナノワイヤによる光デバイス応用

研究課題名(英文)Compound Semiconductor Nanowires and their Optical Device Applications

## 研究代表者

福井 孝志 (Fukui, Takashi)

北海道大学・情報科学研究科・名誉教授

研究者番号：30240641

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 163,200,000円

研究成果の概要(和文)：電電子線描画法による微細パターン形成技術と有機金属気相成長法とを組み合わせ、化合物半導体ナノワイヤの選択成長技術を確立するとともに、結晶構造相転移、グラフェン上の成長機構などを解明した。ガリウムヒ素、インジウムリン等の半導体ナノワイヤは、その結晶形態を電子顕微鏡で解析、光学特性をフォトルミネッセンスで解明すると共に、異種接合やp-n接合を作製して、発光ダイオード、太陽電池素子、さらに縦型トランジスタとしての動作原理を確認する等、次世代ナノエレクトロニクスへの応用展開の可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：A selective growth method for semiconductor nanowires by using electron beam lithography and metal organic vapor phase epitaxy has been established. The crystal phase transition mechanism and the nanowire growth on graphene were clarified. The crystal structure and optical properties of GaAs and InP nanowires grown were characterized by electron microscopy and photoluminescence. Light emitting diodes, solar cells and transistors using hetero-structure/p-n junction nanowires were fabricated to investigate the device characteristics, which showed promise for application to future nano-electronics.

研究分野：工学

キーワード：化合物半導体 ナノワイヤ 結晶成長 発光ダイオード 太陽電池

### 1. 研究開始当初の背景

現在の半導体エレクトロニクスの中核を担う大規模集積回路 (LSI) 技術の更なる進展には、高集積化や処理速度の限界だけでなく発熱低減など様々な課題を解決する必要がある。そこで、原理的・革新的なブレークスルーを目指した様々なアプローチ、例えば、単電子デバイス、グラフェン素子、スピン素子、分子素子など多方面の研究が盛んに行われている。一方、ナノテクノロジーの視点から、分子・原子レベルの集合体から出発するボトムアップ方式が注目され、有機、無機を問わず多様な材料系でナノスケールレベルでの構造制御の研究が進められている。

本研究課題である「半導体ナノワイヤ」は、数十 nm の直径を有する半導体細線構造で、従来のプレーナ技術の枠組みを超えた革新的な自立型 1 次元系材料であり、1 次元細線縦型トランジスタ、レーザなど、1 次元固有の、新材料及び新機能デバイスへの新たな展開が期待されている。

### 2. 研究の目的

本研究では、研究代表者が確立した有機金属気相選択成長 (Selective-Area MOVPE) 法を用いて、位置と形状が揃った半導体ナノワイヤの形成技術を活かし、電子物性・光物性といった基礎特性を明らかにするとともに、応用面に重点を移し、固体照明として脚光を浴びている発光ダイオード (LED) さらに高効率発電素子としての可能性を持つナノワイヤ太陽電池の研究を進めることで、新しい半導体ナノワイヤエレクトロニクスの創成を目指す。

### 3. 研究の方法

研究代表者が独自に開拓した本方法は、平成 18 年度から特別推進研究に採択され、結晶成長、物性・評価および新材料系の開拓、さらには電子・光デバイス応用と多方面の研究を展開してきた。今回の基盤研究 (S) の提案は、この特別推進研究のテーマの中から、的を絞った応用を重点に継続・発展させる計画とした。

### 4. 研究成果

#### (1) 結晶成長

i) InP ナノワイヤにおいて成長条件によって立方晶 (閃亜鉛鉱構造) から六方晶 (ウルツ鉱構造) に遷移するが、その中間領域をダイナミカルに捉え、機構を解明した。更にナノワイヤ成長方向が (111)A 方向から、高濃度 Zn ドーピングにより (111)B に変化することを見出した。ii) 基板の上にナノワイヤの縦方向に成長した後、横方向成長で側面を覆う、コア-シェル構造成長技術を確立した。発光素子応用では、GaInP 系のワイドギャップ半導体、更に InP 太陽電池に関しては、シェル層としてパッシベーションに用いる AlInP など多様な材料系でのコア-シェル構造に対し

ての最適結晶成長条件を明らかにした。iii) n+ドープングガスとしてテトラエチル錫 (TESn) を導入した。GaAs, InP のプレーナ層での実験では、最大  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  と高濃度の n 型層が得られることが明らかとなった。iv) 基板材料の検討に関する新しい試みとして、単層グラフェンを基板として用いた。InAs (111)A 面が、グラフェンのハニカム格子と周期が一致するため、ナノワイヤ及びナノ結晶という 2 つのモードでの成長が得られた。また InAs/グラフェン界面の高解像度電子顕微鏡写真と、第一原理計算から、結晶成長初期の核形成の原理が van der Waals 力であることを明らかにした。

#### (2) 発光素子応用

グリーンギャップを埋める新しい緑色材料として、ウルツ鉱型構造を持つ GaP が注目されている。本来間接遷移の閃亜鉛型 GaP が、結晶構造を変えると直接遷移に変わることが理論計算から示されている。そこで完全なウルツ鉱構造が得られている InP ナノワイヤ側面に結晶構造を転写させることによりウルツ鉱構造の AlGaP シェル層を作製した。WZ-InP/AlGaP のコアシェルナノワイヤのカソードルミネッセンスから、緑色発光 (約 2.3eV) が得られている。

#### (3) ナノワイヤ太陽電池

InP および GaAs コア-シェル構造ナノワイヤアレイを形成後にワイヤの間隙を透明有機膜 (BCB) で埋め上部 n 側を透明電極 (ITO)、裏面に p 電極を持つコア-シェル太陽電池 (右模式図) を作製しその高効率化を進めた。ナノワイヤ表面における電子-正孔の再結合を減らす目的でウインドウ層となるワイドギャップの AlInP 層を最終表面に成長することでパッシベーション効果を調べた。バンドラインアップが、表面側へ拡散してくる正孔に対してのみブロック層となる結果により、太陽電池の変換効率は、6.35%まで向上した。

InP ナノワイヤ太陽電池に関してはさらに、p-InP ナノワイヤに ITO を直接つけた簡便な構造を試みた。ITO が透明電極としてのみならず、p 型のワイドバンドギャップ半導体の役割も担うため、高効率の太陽電池が得られた。エネルギー変換効率は、7.37%に向上し、量子効率も短波長側では、従来報告されているプレーナ型 InP 太陽電池よりも優れた値が得られた。

#### (4) 電子デバイス応用に関する新展開

シリコン基板上的 III-V 族ナノワイヤ成長は、縦型ナノワイヤトランジスタで非常に優れた特性が得られるようになった。多層シェル構造の設計に対し高解像度電子顕微鏡観察の結果は、設計通りの構造が得られていることを示しており、変調ドープも成功し、シリコン上に高移動度を持つ InGaAs チャネルの縦型トランジスタが作製できた。

また、電子デバイスにおける '低消費電力化' は、緊急の課題であり、一方従来型のトランジスタモードでは、一定の消費電力

(60mV/dic)は原理的に避けられない。この難題を打ち破るために、シリコン上の InAs ナノワイヤを用いて、InAs/Si 界面に生じるバンド不連続を介したトンネル FET を作製した。シリコン基板と InAs ナノワイヤ間には、格子不整合に伴うミスフィット転位が存在し、これがヘテロ接合間でのリーク電流になっていたが、ナノワイヤ径を小さくしていきリーク電流低減を図った。最終的に InAs ナノワイヤ系を 30nm まで小さくすることで、優れた特性をもつトンネル FET が作製できた。そのドレイン電流 ゲート電圧特性は、21mV/dec と通常モードのトランジスタの理論限界 60mV/dic を大幅に下回る世界最高特性のトランジスタが作製された。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 24 件)

1. M. Yoshimura, E. Nakai, K. Tomioka, and T. Fukui, "Indium Tin Oxide and Indium Phosphide heterojunction nanowire array solar cells", *Applied Physics Letters* Vol.103, 243111-1-3(2013). (査読あり)
2. K. Tomioka, M. Yoshimura, T. Fukui, "Sub 60 mV/decade switch using InAs Nanowire-Si heterojunction and turn-on voltage shift with pulsed doping technique", *Nano Letters* Vol.13, 5822-5826(2013). (査読あり)
3. Y. J. Hong, J.W. Yang, W. H. Lee, R. S. Ruoff, K. S. Kim, T. Fukui, "van der Waals Epitaxial Double Heterostructure: InAs/Single-Layer Graphene/InAs", *Advanced Materials* Vol.25, 6847-6853(2013). (査読あり)
4. K. Ikejiri, F. Ishizaka, K. Tomioka, and T. Fukui, "GaAs nanowire growth on polycrystalline silicon thin films using selective-area MOVPE", *Nanotechnology* Vol.24 115304 (6pp) (2013). (査読あり)
5. K. Ikejiri, H. Ishizaka, K. Tomioka, T. Fukui, "Bi-directional Growth of Indium Phosphide Nanowires", *Nano Letters* Vol.12, pp.4770-4774 (2012). (査読あり)
6. K. Tomioka, M. Yoshimura, T. Fukui, "A III-V nanowire channel on Si for high-performance vertical transistors", *Nature* Vol.488, pp.189-192 (2012). (査読あり)
7. Sasakura, H.; Hermannstaedter, C.; Dorenbos, S. N.; Akopian, N.; van Kouwen, M. P.; Motohisa, J.; Kobayashi, Y.; Kumano, H.; Kondo, K.; Tomioka, K.; Fukui, T.; Suemune, I.; Zwiller, V., "Longitudinal and transverse exciton-spin relaxation in a single InAsP quantum dot embedded inside a standing InP nanowire using photoluminescence spectroscopy", *PHYSICAL REVIEW B*, Vol. 85, 075324 (2012). (査読あり)
8. Y. J. Hong, W. H. Lee, Y. Wu, R. S. Ruoff, and T. Fukui, "van der Waals Epitaxy of InAs Nanowires Vertically Aligned on Single-Layer Graphene", *Nano Letters* Vol.12, pp.1431-1436 (2012) (査読あり)
9. K. Ikejiri, Y. Kitauchi, K. Tomioka, J. Motohisa, and T. Fukui, "Zinc Blende and Wurtzite Crystal Phase Mixing and Transition in Indium Phosphide Nanowires", *Nano Letters* Vol. 11, pp. 4314-4318 (2011). (査読あり)
10. Y.-J. Hong and T. Fukui: "Controlled van derWaals Heteroepitaxy of InAs Nanowires on Carbon Honeycomb Lattices," *ACS NANO*, Vol. 5, pp. 7576-7584 (2011). (査読あり)

[学会発表](計 57 件、内招待講演 24 件)

1. Takashi Fukui, Masatoshi Yoshimura, Eiji Nakai Fumiya Ishizaka and Katsuhiko Tomioka: "Selective area growth of III-V semiconductor nanowires and their photovoltaic and electron device applications (Invited)," *Nanowires 2013*, Rehovot, Israel, November 12-15(2013)
2. Takashi Fukui, Masatoshi Yoshimura, Eiji Nakai and Katsuhiko Tomioka: "III-V Compound Semiconductor Nanowire Solar Cells (Invited)," *TMU-IAS Focus Workshop*, Munich, Germany, October 28-29(2013)
3. Takashi Fukui, Masatoshi Yoshimura, Eiji Nakai and Katsuhiko Tomioka: "III-V Compound Semiconductor Nanowire Solar Cells (Invited)," *2013 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO:2013)*, San Jose, USA, June 9-14 (2013).
4. Takashi Fukui, Keitaro Ikejiri, Masatoshi Yoshimura, Eiji Nakai and Katsuhiko Tomioka: "Compound Semiconductor Nanowire Solar Cells (Invited)," *the 1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN)*, Brisbane, Australia, Oct. 22- 25 (2012).
5. Takashi Fukui, Masatoshi Yoshimura, and Katsuhiko Tomioka: "Semiconductor nanowires and their photovoltaic applications (invited)," *JSPS-RSAS Joint Conference on Capturing the Sun*, Stockholm, Sweden, May 30 - 31 (2011).

[図書](計 1 件)

福井孝志、ハンドブック(監修)「ナノワイヤ最新技術の基礎と応用展開」シーエムシー出版

2013年3月（総ページ数:241ページ）

〔産業財産権〕

出願状況（計9件）

1．名称：半導体発光素子アレー、およびその製造方法

発明者：比留間 健之，原 真二郎，本久 順一，福井 孝志

権利者：北海道大学

種類：特許

番号：08877389.0

出願年月日：2011/5/13

国内外の別：国外

2．名称：半導体発光素子アレー、およびその製造方法

発明者：福井孝志，石坂文哉，富岡克広

権利者：北海道大学

種類：特許

番号：2013-138894

出願年月日：2013/7/2

国内外の別：国内

6．研究組織

(1)研究代表者

福井 孝志 (FUKUI TAKASHI)

北海道大学・大学院情報科学研究科・教授

研究者番号：30240641

(2)研究分担者

富岡 克広 (TOMIOKA KATSUHIRO)

北海道大学・大学院情報科学研究科・助教

研究者番号：60519411

(3)連携研究者

なし