

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760296

研究課題名(和文)ボトムアップ型光デバイス創製に向けたナノワイヤの結晶成長技術の開発

研究課題名(英文)Research on development of the growth of III-V nanowires for applications in bottom-up optoelectronic devices

研究代表者

館林 潤(Tatebayashi, Jun)

東京大学・ナノ量子情報エレクトロニクス研究機構・特任助教

研究者番号：40558805

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は半導体ナノワイヤを用いた光デバイス(単一光子発生器・レーザ・太陽電池)実現に向けた結晶成長技術の確立を目的とし研究を遂行した。具体的には、量子ドットを有するナノワイヤ構造の成長技術を確認しその光学・構造評価を行うと主に、光電子デバイス(レーザ・単一光子発生器・太陽電池)を作製するプロセス技術を確認しそのデバイス特性を評価した。高品質の単一ナノワイヤ量子ドットから単一光子発生過程を確認すると共に、ナノワイヤ中に高均一の積層量子ドット構造を作製する技術を提案・実証し最大200層まで積層可能であることを示した。またナノワイヤ量子ドットを有する太陽電池やレーザ構造を作製しその動作実証を行った。

研究成果の概要(英文)：Objective of this research is to establish the growth technique for compound semiconductor nanowires for applications in lasers, single photon emitters and solar cells. I establish the growth technology to form quantum dot structures embedded in nanowires and processing technology for nanowire-based optoelectronic devices. I characterize the optical and device characteristics of the devices utilizing nanowire-quantum dots. I observe single-photon emission process from high-quality single nanowire-quantum dot by means of auto-correlation measurements. I propose and demonstrate a growth scheme to form highly uniform, multi-stacked quantum dots embedded in nanowires and achieve high quality multi-stacked nanowire-quantum dots up to 200 layer without degradation of the optical properties. In addition, we demonstrate optoelectronic devices including lasers, single photon emitters and solar cells utilizing nanowire-quantum dots.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電子・電気材料工学

キーワード：ナノワイヤ 量子ドット 有機金属気層成長法 単一光子発生器 太陽電池 レーザ 高均一 多積層

1. 研究開始当初の背景

ここ数十年の半導体デバイスの微細加工技術の飛躍的な進歩によりデバイス加工技術がムーアの法則に従い急速に進歩しており、今や微細加工技術の指標とされるゲート長は数十～数 nm オーダに達し更なる微細化は限界である。このスケーリング則の限界を打破するべく 3次元構造による高密度の集積化のアプローチとしてナノワイヤと呼ばれる直径数百～十 nm の半導体微細構造が注目を集めている。ナノワイヤの材料としては Si・Ge のような単結晶から III-V 族等の化合物まで幅広い選択肢があり、トンネルダイオード・単一電子トランジスタ等電子デバイスへの応用だけでなく、高効率発光素子・単一光子発生器・レーザ等の光デバイス、検出器・センサー、高効率太陽電池に加えバイオ応用など、様々な新機能デバイスへの応用が期待されている。特に Si 上の III-V 族ナノワイヤの結晶成長はナノワイヤを用いた光デバイスと既存の Si テクノロジーを駆使した電子デバイスを融合した集積デバイスの実現が期待され注目を集めている。

2. 研究の目的

本研究では、ナノワイヤと呼ばれる半導体材料を用いた光デバイス実現に向けた基盤要素技術の確立を目的とする。具体的には、研究代表者がこれまで注目してきたリン化ガリウム(GaP)系ナノワイヤの結晶成長技術を発展させ、化合物半導体基板上及び将来の電子デバイスとの融合を図るべく低コスト・低環境負荷である Si 基板上へのナノワイヤ結晶成長技術を確立し、発光特性評価や構造評価を通じてナノワイヤの形成メカニズムを解明する。またボトムアップ的手法による発光素子構造の提案、デバイス実現のためのプロセス技術の確立及びデバイスの動作実証を行う予定であった。その後、研究をより円滑かつ強力に進めるため東大ナノ量子機構に異動するとともに研究遂行の基板材料を GaP からより一般的かつ安価なヒ化ガリウム(GaAs)基板に変更し、さらにより安定してキャリアの 3次元閉じ込め構造が実現できる「量子ドット構造」を用いた単一光子発生器含む次世代高性能光電子デバイス実現に向けナノワイヤ量子ドット構造の結晶成長技術の確立を目的とし研究を遂行した。

3. 研究の方法

ナノワイヤを用いた新機能光電子集積デバイスの実現に向け結晶成長技術を構築するにあたり、様々な材料系にも柔軟に対応できる MOCVD 法を用いて研究を進める。成長法として研究代表者がこれまで確立してきた自己触媒化法を基盤技術として、位置・方向

制御や均一性において優れている Catalyst-free 法の確立を中心に行う。材料系として光デバイスへの応用を鑑み直接遷移型である GaAs 基板をベースに研究を遂行した。本研究の最大の力点はナノワイヤの結晶成長技術の確立であったが、成長メカニズムの解明や光学的性質の探究、更にはデバイス実現・動作実証のためのプロセス基盤技術の確立も必須であるためその要素技術の確立も精力的に行った。初年度から最終年度に向けて難易度が増していったが、前年度までの成果を順次使うことにより、また研究機関所有の装置や協力者の協力を得て円滑に研究を進めてきた。なお申請当時と所属機関が異なるが、研究を遂行するための方法及び装置や実験手順は基本的に申請時の方針とほとんど変わらない。まず研究代表者がこれまで得られたナノワイヤ成長に関する知見を元に、有機金属気相成長(MOCVD)法を用いて各種化合物半導体ナノワイヤの結晶成長技術の確立を図った。MOCVD 装置の運用には東大生研・西岡政雄助手の技術的な協力を仰ぎながら InAs (ヒ化インジウム) /GaAs 系量子ドットをナノワイヤ中に実現するための結晶成長及びフォトルミネッセンス(PL)特性などの光学評価や電子走査顕微鏡などの構造評価を行った。ナノワイヤ成長の際基板上に微細なパターンを施す必要があったが、パターン作成には東大先端研・石田悟己助手の技術的協力の下でパターン基板の作製技術及びデバイスプロセス技術の確立を行った。

本研究の最終目標の一つに単一光子発生器の実現があるが、東大ナノ量子機構・太田泰友博士の実験協力を得て顕微 PL 法によるアンチバンチングの観測等単一格子発生の動作実証を行い、成長条件との関連を議論しながら技術的・学術的な価値を明確にした。一方、超高効率の太陽電池として期待されるナノワイヤ量子ドット太陽電池実現に向けたプロセス技術の確立やデバイス特性の評価を進めた。プロセス技術の確立に当たっては、先述の石田助手に加え東大ナノ量子機構・田辺克明准教授、有田宗貴准教授の技術的協力、デバイス特性の評価には同じく田辺克明准教授の協力を得て実験を遂行した。具体的には GaAs 基板上に二酸化シリコンの酸化膜を成膜し、レジスト塗布後電子線描画装置によりパターンを形成、現像処理によりパターン成形後酸化膜をエッチングしパターンを得るという一連の過程の中で各々の工程を最適化しパターンング技術を確立した。またナノワイヤをデバイスに応用する際、その物理的強度を向上させるべくポリマー等による埋め込み技術、さらに電極形成のため平坦化技術が必要不可欠であり、特に 2年度以降各々のデバイスプロセス工程の要素技

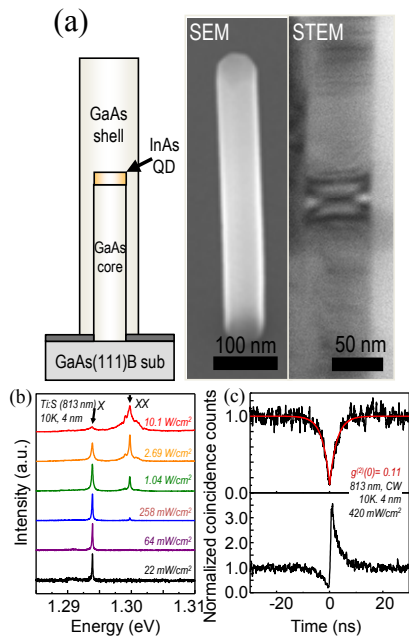


図 1 : (a) InAs/GaAs ナノワイヤ量子ドット構造の概念図、SEM 像及び断面 STEM 像、(b) 単一 InAs/GaAs ナノワイヤ量子ドットの低温 (10K) 顕微フォトルミネッセンス特性の励起光強度依存性及び (c) 観測された励起子発光の自己相関測定及び励起子-励起子分子発光の相互相関測定

術の確立を図った。

4. 研究成果

【初年度の成果】

<単層 InAs/GaAs ナノワイヤ量子ドットの成長及び光学評価>

円状パターン (直径 40nm、間隔 1 μ m) を有する GaAs (111)B 基板に単層 InAs/GaAs ナノワイヤ量子ドット構造を作製しその光学・構造評価を行った。図 1 (a) は作製された InAs/GaAs ナノワイヤ量子ドットの概念図、SEM 像及び断面 STEM 像である。直径 60nm 高さ 1 μ m 程度の GaAs ナノワイヤ中に直径及び高さがそれぞれ約 35 及び 4nm の InAs 量子ドットの存在を確認した。図 1 (b) は単一ナノワイヤ量子ドットの低温顕微フォトルミネッセンス特性の励起光強度依存性である。低励起状態では量子ドットの励起子 (X) に起因する輝線 (発光ピーク 1294meV、線幅 173 μ eV) が確認され、その積分強度は励起光強度に比例して大きくなっている。高励起状態では励起子ピークの 5.9meV 高エネルギー側に励起子分子 (XX) に起因する輝線が確認され、その積分強度は励起光強度の自乗に比例している。図 1 (c) は観測された励起子発光の自己相関測定及び励起子-励起子分子発光の相互相関測定を行った結果である。前者に関しては光子アンチバンチングが、後者については明瞭なカスケード発光過程が観測された。

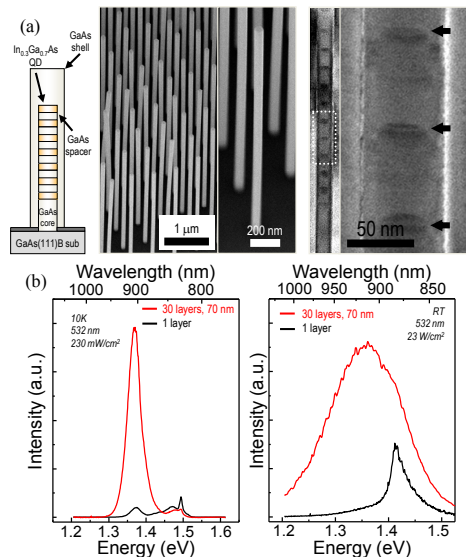


図 2 (a) In_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs ナノワイヤ積層量子ドットの概念図、SEM 像及び断面 STEM 像。(b) In_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs ナノワイヤ積層量子ドットの 10K 及び室温フォトルミネッセンス特性

これらの結果は量子ドット内に離散準位が存在することを示唆するものである。

<GaAs ナノワイヤ中への InGaAs/GaAs 位置制御量子ドットアレイの成長と光学特性>

上記 GaAs (111)B パターン基板上に積層 In_{0.3}Ga_{0.7}As 量子ドット構造を成長した。図 2 (a) は作製されたナノワイヤ量子ドットアレイの概念図、SEM 像及び断面 STEM 像である。直径 80nm、高さ 5.6 μ m の GaAs ナノワイヤ中に直径 40nm 高さ 7nm の量子ドットアレイが配列されているのが確認される。図 2 (b) は 30 層積層したナノワイヤ量子ドットの低温 (10K) 及び室温フォトルミネッセンス特性である。低温では 904nm にて単層ドットからの発光 (半値幅 38meV) が観測されたのに対し、積層量子ドットにおいては 905nm 付近で発光を観測し (半値幅 42meV)、その発光強度は単層ドットと比べ 37 倍強いことから、結晶性の高い積層ナノワイヤ量子ドットが実現していることが言える。一方、室温では単層では GaAs からの発光が支配的であるのに対し、30 層積層したサンプルでは 940nm 付近に積層 In_{0.3}Ga_{0.7}As 量子ドットからの発光が観測され、高品質の積層量子ドットが実現していることを示唆している。

【2年度の成果】

<GaAs 基板上位置制御 GaAs ナノワイヤの成長ダイナミクスの解明>

初年度と同様の GaAs (111)B パターン基板上に GaAs ナノワイヤを作製し SEM により形状評価 (高さ・直径) を行った。図 3 (a) は作製された GaAs ナノワイヤの SEM 像である。

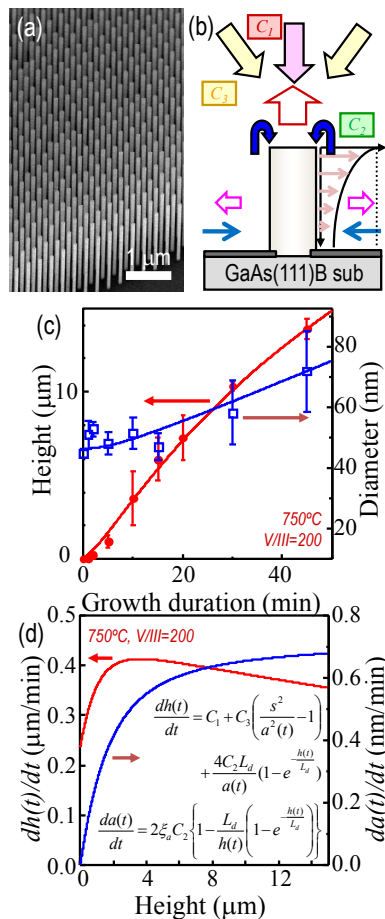


図3 MOCVD 選択成長法によるパターン基板上 GaAs ナノワイヤの(a)SEM 像と(b)気層拡散モデル。GaAs ナノワイヤの(c)形状(高さ及び直径)の成長時間依存性及び(d)垂直・水平方向の成長速度のナノワイヤ高さ依存性

アスペクト比が高く高均一な GaAs ナノワイヤアレイが形成されているのが分かる。図3 (b)は選択成長法によるナノワイヤ形成の気層拡散モデルである。垂直方向の成長速度は気層からの直接寄与(C_1)及びマスク領域からの気層拡散(C_3)に加え、ナノワイヤ側壁からの原料種の脱離・表面マイグレーション(C_2)によって決まる。側壁近傍での原料種の表面拡散長 L_d を定義し、側壁から脱離した原料種のうちナノワイヤ頂上に到達する分、及び垂直方向に寄与しない分のうち一部 (ξ_a) がそれぞれ軸・系方向の成長に寄与し残りは気層等に脱離する、というモデルを想定する。ナノワイヤの軸・径方向の成長速度 ($dh(t)/dt$, $da(t)/dt$) は $h(t)$ 及び $a(t)$ の関数として記述することが可能である (図3 (d) 中式)。図3 (c) に GaAs ナノワイヤの高さ・直径の成長時間依存性、図1 (d) に軸・径方向の成長速度のナノワイヤ高さ依存性を示す。拡散長 L_d 及び付着係数 ξ_a をパラメータとして実験結果のフィッティングを行うことにより実験値と本モデルが良い一致をしているのがわか

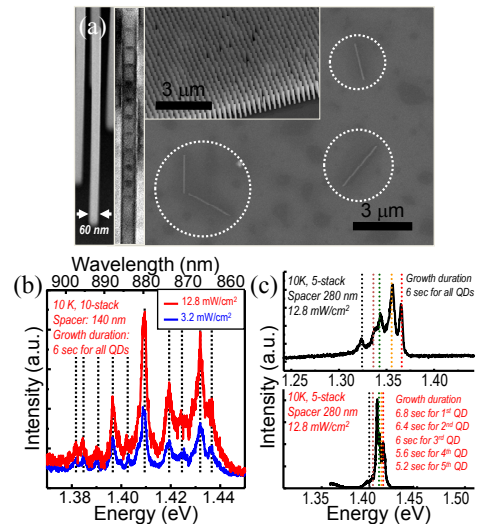


図4 (a) GaAs ナノワイヤ中 $In_{0.3}Ga_{0.7}As$ 積層量子ドットの(左)SEM・(中)断面STEM像、及び(右)Si 基板上に転写されたナノワイヤ中積層量子ドットのSEM 像(右挿図は転写前のナノワイヤ)及び(c)10K 顕微フオルミネッセンス特性(10層)。(d)5層量子ドットの顕微フオルミネッセンス特性(上:補正前、下:補正後)

る。

<GaAs ナノワイヤ中への $InGaAs/GaAs$ 位置制御量子ドットアレイの成長と光学特性>

高均一・高品質のナノワイヤ積層量子ドットの成長技術の確立を図るため、GaAs (111)B パターン基板上 GaAs ナノワイヤに積層 $In_{0.3}Ga_{0.7}As$ 量子ドット構造を埋め込んだ。図4 (a)は作製されたナノワイヤ量子ドットアレイの概念図、SEM像及び断面STEM像である。直径 60nm の GaAs ナノワイヤ中に直径 40nm 高さ 7nm の量子ドットアレイが配列されているのが確認される。図4 (b)に作製されたナノワイヤを Si 基板上に転写後の SEM 像である。転写前に比べて密度が十分疎になりナノワイヤ単体からの発光の観測が可能である。Si 基板上に散布された 10 層量子ドット(間隔 140nm)の低温(10K)における顕微分光評価を図4 (c)に示す。単一ナノワイヤから発光エネルギーの異なる 10 本の輝線が確認され個々のドットにサイズ揺らぎが存在することを示唆している。これはナノワイヤが高くなるにつれて側壁からの脱離が増えることによる軸方向の成長速度の増加が原因である。個々のドットの成長条件を最適化することにより発光エネルギーを制御することが可能になる結果、最大 200 層まで発光強度を損なわず高品質の量子ドットが積層可能であることを実証した。

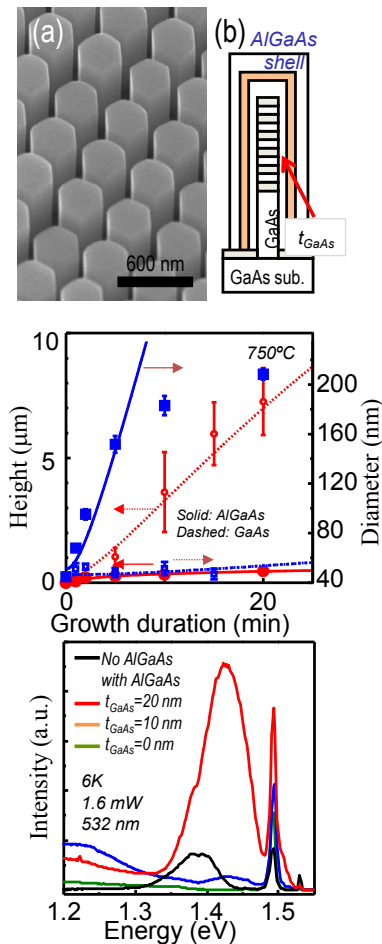


図5 AlGaAs/GaAs コアシェルナノワイヤ中 InGaAs/GaAs 積層量子ドットの (a)SEM 像及び(b) 概念図。 (c) $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ 及び GaAs ナノワイヤの直径・高さの成長時間依存性。 (d) AlGaAs 層を有する InGaAs/GaAs ナノワイヤ積層量子ドット (30 層) の低温 PL 特性

【最終年度の成果】

<AlGaAs/GaAs コアシェル構造内 InGaAs/GaAs ナノワイヤ積層量子ドットの光学特性>

ナノワイヤ構造は表面対体積比が大きく、表面再結合速度の大きい GaAs 系ナノワイヤでは如何に表面準位を低減するかがデバイス特性向上の課題となっている。今回 GaAs よりバンドギャップが大きく表面パッシベーション効果を持つ AlGaAs ナノワイヤの成長ダイナミクスを明らかにするとともに AlGaAs コアシェル構造を導入することによりキャリアの表面への拡散を抑制しナノワイヤ量子ドットの発光特性の改善を図った。GaAs (111)B パターン基板に MOCVD 選択成長法を用いてナノワイヤ積層量子ドットを成長し $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ (10nm)/GaAs コアシェル層で覆い (図 5 (a) 及び (b)) 表面酸化防止のため薄い GaAs 層 (10nm) で終端した。作製した

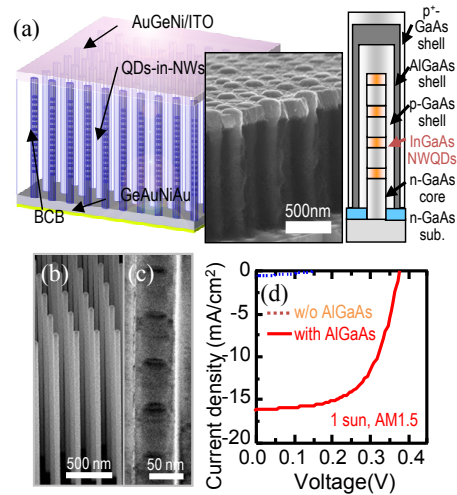


図6 (a) InGaAs/GaAs ナノワイヤ量子ドット太陽電池構造のイラスト図及びナノワイヤ量子ドットの (b) SEM 及び (c) 断面 STEM 像 (d) $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 窓層を有する $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As}/\text{GaAs}$ ナノワイヤ量子ドット太陽電池の I-V 特性

構造について低温フォトルミネッセンス測定により光学評価を行った。図 1(c) は同一成長条件 (成長温度 750°C ・III 族分圧 $2.2 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{min} \cdot \text{V}/\text{III}$ 比 200) での $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ 及び GaAs ナノワイヤの形状 (直径・高さ) の成長時間依存性を調べた結果である。同一条件の GaAs と比べ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ の方がより等方的に成長することが分かる。InGaAs/GaAs 積層量子ドット (30 層) を AlGaAs/GaAs コアシェル構造に埋め込んだ時の低温発光特性を図 5 (d) に示す。積層量子ドット形成後 GaAs シェル層 (厚さ 20nm) を成長した後 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}/\text{GaAs}$ で覆うことにより発光強度が 6.1 倍増大しており、AlGaAs 層の表面パッシベーション効果により非発光再結合が抑制されていることを示唆している。

<AlGaAs 窓層を有するナノワイヤ量子ドット太陽電池のデバイス特性改善>

ナノワイヤ量子ドット太陽電池は、特異な境界条件から材料間の格子定数差に起因する歪みも軽減できるため量子ドットの高品質化・高積層化に有利であり、ナノワイヤの構造に起因する光トラップ効果も相俟って大幅な高効率化が期待される。しかしながら GaAs 系材料は高い表面再結合速度を持ち表面準位によるデバイス性能の劣化が避けられない。今回、表面準位を低減する手段として AlGaAs 窓層をコアシェル構造として導入しナノワイヤ量子ドット太陽電池のデバイス特性の改善を図った。n 型 GaAs (111)B 基板に円状パターンを形成した後 n 型 GaAs コア、60 層積層した $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As}/\text{GaAs}$ ナノワイヤ積層量子ドット及び p 型 GaAs シェルを成長し、AlGaAs 窓層 (10nm) をコアシェル構

造として導入後酸化防止のため薄い p⁺-GaAs 層 (10nm) で終端した (図 6 (a) 及び (b))。ナノワイヤ成長後ベンゾシクロブテン (BCB) により平坦化しドライエッチングによりエッチバック処理を施した後ナノワイヤ側に GeAuNi (2nm)/ITO (透明電極: 300nm)、基板側に GeAuNi/Au (厚さ 30/150nm) を蒸着した。作製した太陽電池構造の電流-電圧特性を評価した結果、AlGaAs 窓層を導入したデバイスは開放電圧 0.375V、短絡電流密度 16.2mA/cm²、変換効率 3.6% と AlGaAs 窓層が無いデバイスよりも性能が格段に向上している (図 6 (c))。これは窓層導入によりキャリアのナノワイヤ表面への拡散が抑制される結果表面準位の影響が低減されることを示唆している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

1. J. Tatebayashi, Y. Ota, S. Ishida, M. Nishioka, S. Iwamoto and Y. Arakawa, "Formation and optical properties of multi-stack InGaAs quantum dots embedded in GaAs nanowires by selective metalorganic chemical vapor deposition", J. of Cryst. Growth. 370, 299, 2013 May. 査読有り。
2. J. Tatebayashi, Y. Ota, S. Ishida, M. Nishioka, S. Iwamoto and Y. Arakawa, "Formation and optical properties of site-controlled InGaAs/GaAs quantum-dot-in-nanowires by selective metalorganic chemical vapor deposition", Jpn J. Appl. Phys. 51, 11PE13, 2012 November. 査読有り。
3. J. Tatebayashi, Y. Ota, S. Ishida, M. Nishioka, S. Iwamoto and Y. Arakawa, "Site-controlled formation of InAs/GaAs quantum-dot-in-nanowires for single photon emitters", Appl. Phys. Lett. 100, 263101, 2012 June. 査読有り。

[学会発表] (計 5 件)

1. J. Tatebayashi, Y. Ota, K. Tanabe, M. Nishioka, S. Iwamoto, and Y. Arakawa, "Formation of highly-uniform multi-stacked InGaAs/GaAs quantum-dots-in-nanowires for photovoltaic applications", International Symposium on Compound Semiconductors 2013, WeB1-1, Kobe, Japan, 2013 May 22nd. (invited) 査読有り。
2. J. Tatebayashi, D. Karunathillake, Y. Ota, S. Ishida, M. Nishioka, Y. Takayama, T. Ishida, H. Fujita, S. Iwamoto, and Y. Arakawa, "Formation and optical properties of multi-stack InAs/GaAs quantum dots embedded in GaAs nanowires grown by selective metalorganic chemical vapor deposition", 16th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, MoB3-2, Busan, Korea,

2012 May 22nd. 査読有り。

3. J. Tatebayashi, Y. Ota, D. Karunathillake, S. Ishida, M. Nishioka, S. Iwamoto, and Y. Arakawa, "Site-controlled InAs/GaAs quantum-dot-in-nanowires for non-classical photon emitters", 7th International Conference on Quantum Dots (QD 2012), 10-3, Santa Fe, USA, 2012 May 16th. 査読有り。
4. J. Tatebayashi, D. Karunathillake, Y. Ota, S. Ishida, M. Nishioka, S. Iwamoto, and Y. Arakawa, "Formation and optical properties of multi-stack InAs/GaAs quantum dots embedded in GaAs nanowires grown by selective metalorganic chemical vapor deposition", 2012 Materials Research Society Spring Meeting, AA11.2, San Francisco, USA, 2012 April 13th. 査読有り。
5. J. Tatebayashi, Y. Ota, S. Ishida, M. Nishioka, S. Iwamoto and Y. Arakawa, "Formation and optical properties of single InGaAs quantum dots embedded in GaAs nanowires grown by selective metalorganic chemical vapor deposition", International Conference on Quantum Nanostructures and Nanoelectronics, Mo-10, Tokyo, JAPAN, 2011 October 3rd. 査読有り。

[図書] (計 1 件)

1. 荒川泰彦, 有田宗貴, 館林潤, "ナノワイヤ最新技術の基礎と応用展開" 第 4 章ナノワイヤ量子ドットの光学特性, 福井孝志監修、シーエムシー出版、2013 年 3 月、146-155 頁。

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)
無し

[その他]

ホームページ等
特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

館林潤 (TATEBAYASHI, Jun)
東京大学・ナノ量子情報エレクトロニクス
研究機構・特任助教
研究者番号: 40558805