

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：92704

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01834

研究課題名（和文）自己触媒成長技術によるシリコン基板上新規ナノワイヤ構造・レーザーデバイスの創出

研究課題名（英文）Towards silicon-based telecom-band nanowire lasers by self-catalyzed growth approach

研究代表者

章 国強（Zhang, Guoqiang）

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・フロンティア機能物性研究部・主任研究員

研究者番号：90402247

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,500,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究課題は以下の研究成果が有る：通信波長帯のナノワイヤレーザ発振の熱影響の解明；自己触媒法bottom-upナノワイヤにFIB法でフォトニック結晶構造加工に成功；自己組織化によってSi(111)基板上の触媒インジウム微粒子の配列制御技術確立；Si基板上にInPナノワイヤのエピタキシャル成長モードの直径依存性の解明；<111>A方位を持つ高品質なInPナノワイヤ配列作製技術の確立；InP/InAsナノワイヤヘテロ構造の界面特性・格子変形メカニズムの解明；InP/InAsナノワイヤ発光ダイオードの電気特性の改善。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の2次元膜構造に対し、1次元ナノワイヤ構造は、格子不整合系においても高品質な結晶成長が可能な点に強い特徴がある。しかし、界面特性・格子変形を完全に解明する必要がある。Spring-8放射光と透過型電子顕微鏡を用いて格子界面の状態や歪緩和のメカニズムを解明することに成功した。これらの界面特性に関する研究は、高性能レーザーデバイス実現に非常に重要であるだけでなく、格子不整合系の歪緩和の新しい知見に繋がっており、学術にも大きく貢献するものである。

研究成果の概要（英文）：Goal of the proposal is to develop monolithic integration CMOS-compatible technology of telecom band laser sources on silicon substrate. we have made achievements as shown below.

1. Clarification of thermal influence on telecom band nanowire laser performance; 2. Fabrication of 1D photonic crystal cavity structure on a single InP/InAs nanowire with multi active InAs quantum disks; 3. Control of indium particles on Si(111) substrate by self-assembly approach and clarification of growth mode dependence of InP epitaxial growth on Si(111); 4. Growth technology establishment of <111>A-oriented InP nanowires with high crystalline quality; 5. Elucidation of InP/InAs heterointerface property and lattice deformation mechanism. 6. Improvement of optoelectronic properties of InP/InAs nanowire p-i-n devices with telecom-band electroluminescence.

研究分野：結晶成長

キーワード：化合物半導体 異種接合 ナノワイヤ 歪 InP レーザ フォトニック結晶 発光ダイオード

1. 研究開始当初の背景

IoT/ビッグデータ/AI/5G といった技術が普及していくことで、産業と社会の変革が進行しつつある。これにより、データセンターなどにおける通信需要は指数関数的に増大している。これらの需要を満たすために、近年大規模集積回路技術と光通信技術を融合した Si フォトニクス技術が急速に発展している。しかしながらこの技術において最も重要な要素の一つである半導体レーザーがIV族半導体では実現できていない。この理由は、Si は間接遷移型であり「発光素子には不向きな」半導体だからである。

これに対し、InGaAs(P)/InP などの通信波長帯半導体デバイスを Si 基板上に直接集積する研究が長年盛んに研究されてきた。しかし Si と III-V 族半導体は格子不整合が大きいと、Si 上で高品質な III-V 族結晶を得ることは非常に困難であり、III-V 族の直接成長による光源集積には至っていない。近年この格子不整合による問題を回避する手法として、1次元ナノワイヤ構造が注目されている。従来の薄膜構造に比べ、ナノワイヤではその直径が小さいため、直径方向に生じる格子不整合歪みを格子変形により解放することが可能である。これにより従来の薄膜成長技術では極めて難しかった格子不整合度が大きい材料の組み合わせの半導体（例えば InP/InAs や InP/Si など）においてもヘテロエピタキシャル成長が可能になった。

これまでナノワイヤ成長に主に用いられている方法が VLS 成長モードを用いるものである。触媒微粒子を加熱することで原料が溶け込み、過飽和状態になると微粒子/基板界面に結晶核が形成され、成長が継続する。また供給原料を切り替えることで、軸方向にヘテロ構造も形成できる。しかしこれまでのナノワイヤ VLS 成長には二つの大きな課題がある。一つは金属微粒子として主に用いられる金 (Au) が CMOS プロセスに整合しないことである。これは Si フォトニクスの実現において許容できない問題である。もう一つの課題は光源としての動作波長である。これまで Si 基板上での成長が比較的容易な GaAs/InGaAs/GaSbAs ナノワイヤレーザーが多く研究されてきたが動作波長は 1.2 μm 以下に制限され、1.2-1.6 μm の通信波長での動作は実現されていない。

2. 研究の目的

本研究課題では、ナノワイヤ成長技術を用い、シリコン (Si) フォトニクスの実現に必須なモノリシック通信波長帯レーザーの開発を目指す。独自に開発した自己触媒 vapor-liquid-solid (VLS) 成長法により高品質な InP/InAs 軸方向ヘテロ構造を持つナノワイヤを Si 或は SOI (Silicon On Insulator) 基板上に直接形成し、電流注入によりレーザー動作を実証する。

3. 研究の方法

本提案の SOI 基板上でのデバイス作製には、開口部の Si 表面自然酸化膜の除去のための高温加熱が必要になるが、当初使用した MOCVD リアクターの高温対応できないため、2021 年度に新しい MOCVD 装置を導入した。新装置は 1000°C まで加熱可能、開口部の Si 表面自然酸化膜の除去ができるようになった。

金属触媒として CMOS 整合性がない Au ではなく、III 族金属を用いることとなる。InP と InAs の材料組合せでは III 族が共通の Indium であるため、この Indium を自己触媒とすることで V 族原料の切り替えだけでヘテロ構造を形成できる。

開口部を持つ誘電体 (SiN_x) マスク付き基板を用い、触媒材料の Indium 原子を拡散させることで開口部だけに微粒子を自己集成的に形成させる。従来の直接的にリソグラフィで微粒子の位置・サイズを制御する方法に対して、高自由度・高材料純度などの利点がある。

4. 研究成果

(1) InP/InAs ナノワイヤレーザー発振に対する熱影響の解明

InP/InAs ナノワイヤレーザーの連続発振実現のため、周囲環境の熱影響の解明が必要になる。分散用の基板 (Au/Si, Au/SiNx)、励起用のパルスレーザーの間隔、更に Al_2O_3 膜コーティングなどの要素がナノワイヤレーザー発振の影響を解明できた。Au 膜の熱伝導率が高いため、ナノワイヤレーザー発振の閾値が下がる傾向があるとわかった。励起用のパルスレーザーの間隔が長いほど、熱が逃げやすいため、ナノワイヤレーザー波長が安定になれるとわかった。

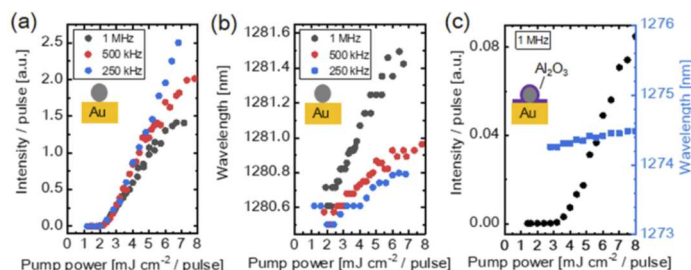


Fig. 1. (a) L-L curve of nanowire laser on Au at different frequencies (250 kHz, 500 KHz, 1 MHz). (b) Cavity wavelength at different frequencies (250 kHz, 500 KHz, 1 MHz). (c) L-L curve and cavity wavelength of nanowire laser on Au after Al_2O_3 deposition.

(2) FIB加工でのナノワイヤフォトニック結晶の形成及び光学特性解明

一次元ナノワイヤに一次元フォトニック構造を形成すれば、新しいナノ構造の創製になり、新しい機能期待できる。多層の InAs 活性層を挟んで、理論計算に基づいて、両側に多数の丸い穴を加工すれば、キャビティ構造なれる (Fig. 1b)。自己触媒法 InP/InAs ヘテロナノワイヤに Si 基板に分散してから、FIBを用いて、一次元フォトニック構造加工を実験してみた (Fig. 2b)。

FIBでの穴加工が成功したが、加工ダメージの影響で、発光強度が大幅に減少したことが分かった。時間分解 PL 測定の結果で、非発光中心がかなり増えたことを分かった。これは望ましくないため、ナノワイヤ表面に Al₂O₃ 膜コーティング (表面 passivation 用) してから FIB 加工することで、改善できると考えられる。時間分解 PL 測定の結果

で、加工前と加工後の発光寿命がほぼ変わらないと分かり (Fig. 2c), 発光特性改善に実現した。更に、加工後のナノワイヤにも通信波長帯範囲での発振できたことも確認できた (Figs. 2d, 2e)。

本研究成果は、bottom-up ナノワイヤと top-down フォトニック構造の融合であり、更に、大きく発展できる可能性 (フォトニックナノワイヤレーザダイオード) があると考えられる。

(Nanotechnology 34 (2023) 135301, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/acb0d5>)

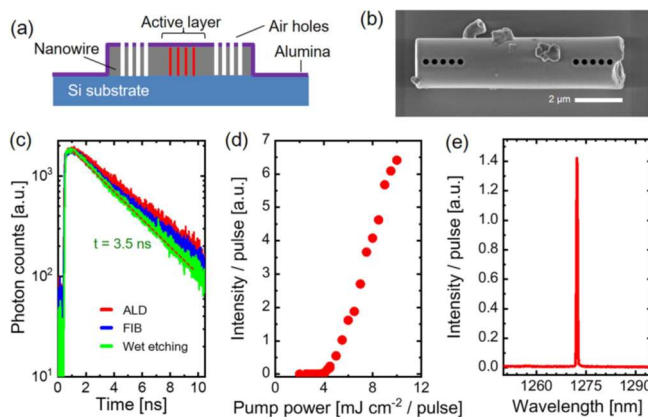


Fig. 2. (a) Schematic of cross-sectional nanowire with Al₂O₃ deposition. (b) SEM image of InP nanowire with air holes by Ga-FIB. (c) Emission lifetime for each step of fabrication process. (d) L-L plot. (e) Emission spectra after lasing.

(3) Si 基板上的 InP ナノワイヤのエピ成長

この研究テーマについて、最初に取り込んだのは Si (111) 基板上的触媒インジウム微粒子の配列制御の試みである。進捗結果として：①フッ酸表面処理+910°C高温アニール処理で、Si 基板上的自然酸化膜を除去できた；②配列ナノワイヤ作製のために、事前にパターンされた Si 基板にインジウム原子拡散現象を利用してインジウム微粒子位置制御できた (60nm と 1 μm 直径の円形開口部両方, Fig. 3)。1 μm 直径の開口部が多いため、インジウム微粒子の位置制御がまだ正確ではないが、形成時間が長くすれば、

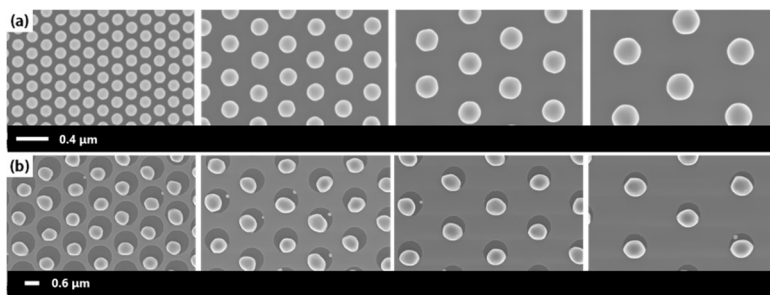


Fig. 3. SEM images of indium particles formed on Si substrates with varied pitches and open window diameters by self-assembly approach. (a) 60-nm open window diameter with increasing pitch of 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 μm. (b) 1-μm open window diameter with increasing pitch of 1.2, 1.6, 2.0, 2.5 μm.

次に Si 基板上に InP ナノワイヤのエピタキシャル成長関連実験を行った。直径細い (< 100nm) ナノワイヤは Si 基板上に垂直成長が可能 (Figs. 4a, 4b) だが、直径大きいナノワイヤは横方向成長しやすいことを (Figs. 4c, 4d) 分かった。InP/Si の格子不整合が極めて大きい (8.06%) ため、島状の成長モードになりやすいが、ナノワイヤ直径細い場合 (< 100 nm) は歪に強い (格子変形しやすい) ため、layer-by-layer 成長モードになれやすいと考えられる。大きい直径が必要になる (> 500 nm) の垂直なナノワイヤレーザデバイス実現のために、新しい解決策を含めて、現在検討し続けている。一方で、横方向ナノワイヤ構造では、従来の垂直な構造に対して、新しい平面構造を持つ InP/InAs ヘテロナノワイヤへ発展できる可能性も考えられる。

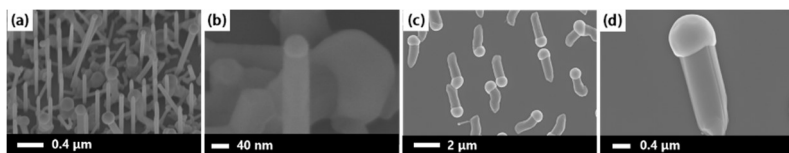


Fig. 4. SEM images of InP nanowires grown on Si(111) substrates with varied magnification. (a, b) vertical InP nanowires with < 100nm diameter. (c, d) Lateral InP nanowires with > 1000 nm diameter.

(4) (111)A 方位を持つ InP ナノワイヤ配列作製技術の確立

InP などの化合物半導体ナノワイヤでは、ほとんど (111)B の成長方位であり、積層欠陥が生

じやすい現状である。高品質ナノワイヤ構造⇒高性能光・電デバイス実現のために、積層欠陥を減らさないといけない。

一つの方法として、(111)B 方位ではなく、(111)A 方位成長させると積層欠陥が少ないという実験が報告された。ただ、安定的な作製方法更に配列成長技術はまだ、確立されていない。開口部が加工された InP(111)A 基板を用いて、インジウム微粒子を形成してから、InP ナノワイヤ成長実験を試みた。結果として、(111)A 方位を持つ InP ナノワイヤ配列技術を確立できた。透過電子顕微鏡の測定結果では、同じ条件で成長した(111)B 方位持つ InP ナノワイヤに比べて、積層欠陥が大幅に減少したことを確認できた。今後、(111)A 方位を持つ InP ナノワイヤを用いて、InAs 活性層を持つ高品質なコアシェル構造を作製し、低閾値ナノワイヤレーザー・更に連続発振ダイオード実現が期待できる。

(Compound Semiconductor Week (CSW)2024, https://mkon.nu/csw/accepted_abstracts, 論文執筆中)

(5) InP/InAs ナノワイヤヘテロ構造の界面特性・格子変形メカニズムの解明

我々の自己触媒法 InP/InAs/InP 軸方向ヘテロ構造ナノワイヤは、直径 $1\mu\text{m}$ 超・3.2%の高い格子不整合にもかかわらず、コヒーレントな界面を保っていることが解明してきた。しかし、これは今までの理論では考えられない結果であり、界面特性・格子変形機構を完全に解明する必要がある。2022年10月末頃、SPring-8放射光を用いて逆空間マッピング法で格子界面の状態や歪緩和のメカニズムを完全に解明する提案申請書を作成し、高輝度光科学研究センター (JASRI) に申請した。12月頃、選考に通った連絡が来たので、直径異なる単層 InAs 持つ InP ナノワイヤ試料を作製してから、2月中旬頃、SPring-8放射光施設で三日間の測定を行った。InAs 活性層 (20nmの厚さまで) の回折スポット信号を取ること成功した。ただ、ナノワイヤ長さ (<500 nm) が短いため (既存の装置設定では、成長レートがかなり遅い)、freestanding ナノワイヤになれず、格子変形しにくくなることを分かった。

これを踏まえて、2023年度新しいナノワイヤヘテロ試料 (異なる InAs 活性層厚さを持つ, Figs. 6a, 6b) を作製し、TEMを用いて、実空間でナノワイヤ格子変形機構解明研究を試みた。結果として、ナノワイヤヘテロ界面の中心側の格子が成長方向の変形がほとんどないが、界面の側表面近くの格子がかなり大きく変形することが明瞭に観察された (Figs. 6c, 6d)。更に、InAs 活性層が薄くなると、それらの違いが小さくなっていると見出した。臨界膜厚を超える厚い InAs 活性層の場合、ひずみエネルギーが大きくなり、本来の膜構造では格子不整合欠陥が形成される。ナノワイヤは界面の側表面近くの格子が大きく変形することで (Figs. 6e-6h)、ひずみエネルギーを解放することができ、格子不整合欠陥が生じせず、coherent なヘテロ構造形成できると考えられる。これらの結果はナノワイヤ構造が歪に強い謎のポイントだと考えられる。定量的に評価及び変形機構完全解明するために、更に X-ray nanobeam diffraction 解析方法を含めて進めたいと考えておる。

(6) InP/InAs ナノワイヤ発光ダイオードの電気特性の改善

自己触媒法 InP/InAs ナノワイヤ通信波長帯発光ダイオードデバイスは漏電流が大きい課題が残されている。省電力・低閾値レーザーダイオード実現のために、根本的な漏電流の原因解明と改善策が見出される必要がある。

ナノワイヤ軸方向に触媒法成長しながら、ナノワイヤの側面に薄いシェル層ができてしまうことを見出した (Figs. 7a-d)。これは、ナノワイヤ側面に吸着される原料分子が一部脱離できなくなり、そのまま分解されて、側面に蒸着層ができたと考えられる。350°Cほどの低い温度

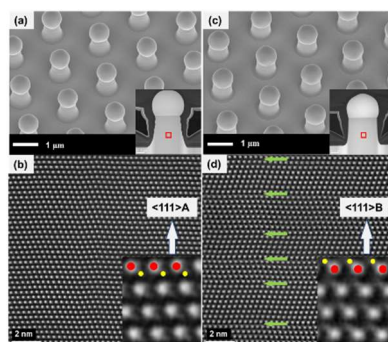


Fig. 5. SEM (a and c) and HAADF-STEM (b and d) images of InP nanowire arrays grown on InP(111) substrates with (111)A (a and b) and (111)B (c and d) directions. In contrast to high density stacking faults in (111)B-oriented nanowires (d, indicated by green arrows), there are very few stacking faults in (111)A-oriented nanowires.

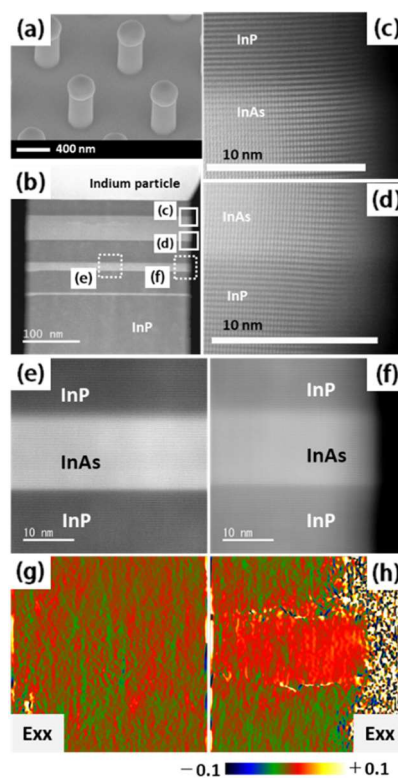


Fig. 6. (a) SEM images (tilt: 38°) of InP nanowires grown on InP (111)B. (b-f) HAADF-STEM images of an InP/InAs heterostructure nanowire. Rectangles shown in (b) correspond to images of (c-f). (g, h) GPA images converted from Figs. e and f (Exx denotes horizontal direction).

のため、この蒸着層は結晶成長層になれない。さらに金属性の indium 成分が多いため、漏電流の原因になると考えられる。ナノワイヤ側面の蒸着層を削ると、漏電流を大幅に下がるはずではないかと思われる。希釈される Piranha 溶液を用いて、ナノワイヤ表面をエッチングしたら、滑らかな側面になり、InP/InAs 量子構造を含めてナノワイヤ結晶層が明瞭に現れるようになった (Figs. 7e-h)。さらに、これらの二つのナノワイヤ試料を電流注入デバイスまで作製し、電気特性を比較した。漏電流が大幅に下がり、重要なデバイス性能指標である open-circuit 電圧が 0.084V から 0.412V まで上がったことを確認できた。ナノワイヤの構造と成長メカニズムをより一層深く理解でき、漏電流の原因解明にも繋がった。

(Optics Continuum 3 (2024)176, <https://doi.org/10.1364/OPTCON.511645>)

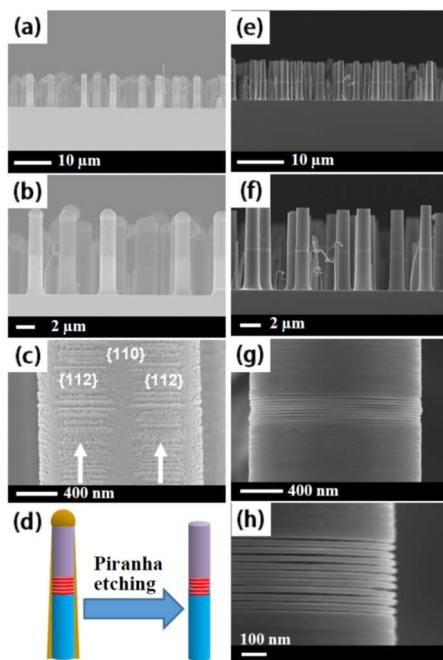


Fig. 7. SEM images of InP/InAs nanowires before (a-c) and after (e-h) piranha etching. Indium particles and shell layers on side surface were removed by piranha etching. The nanowire exhibits a rough layer on {112} sidewalls (c, indicated by white arrows), while the side surface becomes very smooth after etching (g and h). Due to faster etching rate of InAs segment than InP segment, surface etching process reveals the multiple quantum heterostructure region (g and h). (d) schematic diagram of nanowire structure before and after etching.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Masato Takiguchi, Guoqiang Zhang, Evans Frandsen, Hisashi Sumikura, Tai Tsuchizawa, Satoshi Sasaki, Akihiko Shinya, Katsuya Oguri, Hideki Gotoh, and Masaya Notomi	4. 巻 4
2. 論文標題 Thermal effect of InP/InAs nanowire lasers integrated on different optical platforms	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 OSA Continuum	6. 最初と最後の頁 1838-1845
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/OSAC.424375	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Takiguchi Masato, Zhang Guoqiang, Sasaki Satoshi, Tateno Kouta, John Caleb, Ono Masaaki, Sumikura Hisashi, Shinya Akihiko, Notomi Masaya	4. 巻 34
2. 論文標題 Damage protection from focused ion beam process toward nanocavity-implemented compound semiconductor nanowire lasers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 135301 ~ 135301
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6528/acb0d5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhang Guoqiang, Tateno Kouta, Sasaki Satoshi, Tawara Takehiko, Hibino Hiroki, Gotoh Hideki, Sanada Haruki	4. 巻 3
2. 論文標題 Improving optoelectronic properties of InP/InAs nanowire p-i-n devices with telecom-band electroluminescence	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Optics Continuum	6. 最初と最後の頁 176 ~ 176
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/OPTCON.511645	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Zhang Guoqiang, 舘野功太, 依 毅彦, 日比野浩樹, 後藤秀樹, 眞田治樹
2. 発表標題 自己触媒VLS法InP/InAsヘテロナノワイヤ成長と通信波長帯光デバイス
3. 学会等名 日本結晶成長学会第51回結晶成長国内会議、31 p -A09（招待講演）
4. 発表年 2022年 ~ 2023年

1. 発表者名 滝口雅人、Zhang Guoqiang、佐々木智、館野功太、J. Caleb、小野真証、角倉久史、新家昭彦、納富雅也
2. 発表標題 半導体ナノワイヤレーザへの集束イオンビーム加工とそのダメージ抑制
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会、18p-A202-2
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 章 国強、館野功太、小栗克弥、後藤秀樹
2. 発表標題 Predominant incorporation of Bi atoms on (111)B rather than on (111)A in InP _{1-x} Bi _x nanowires
3. 学会等名 2021年 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 滝口 雅人、谷山 秀樹、小野 真証、角倉 久史、館野 功太、章 国強、新家 昭彦、納富 雅也
2. 発表標題 フォトリック結晶およびプラズモニク導波路内における半導体ナノワイヤの光閉じ込め最適化と比較
3. 学会等名 2021年 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Guoqiang Zhang、Katsuya Oguri
2. 発表標題 Polarity-dependent incorporation efficiency of Bi atoms in <112>-oriented diluted InP _{1-x} Bi _x nanowires
3. 学会等名 International Symposium on Novel maTerials and quantum Technologies (ISNTT2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Zhang Guoqiang, 舘野功太, 日比野浩樹, 後藤秀樹, 眞田治樹
2. 発表標題 <111>A-oriented InP nanowire array grown by self-catalyzed vapor-liquid-solid mode towards stacking-fault-free nanowires
3. 学会等名 2023年 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Guoqiang Zhang, Kouta Tateno, Hiroki Hibino, and Hideki Gotoh, Haruki Sanada
2. 発表標題 <111>A-oriented InP nanowire array grown by self-catalyzed vapor-liquid-solid approach towards stacking-fault-free nanowires
3. 学会等名 Compound Semiconductor Week (CSW)2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	俵 毅彦 (Tawara Takehiko) (40393798)	日本大学・工学部・教授 (32665)	
研究分担者	日比野 浩樹 (Hibino Hiroki) (60393740)	関西学院大学・工学部・教授 (34504)	
研究分担者	徐 学俊 (Xu Xuejun) (80593334)	日本電信電話株式会社NTT物性科学基礎研究所・フロンティア機能物性研究部・主任研究員 (92704)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	滝口 雅人 (Takiguchi Masato) (90728205)	日本電信電話株式会社N T T物性科学基礎研究所・ナノフォ トニクスセンタ・主任研究員 (92704)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関