

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360114

研究課題名(和文)半導体ナノワイヤを用いたナノ発光素子の作製

研究課題名(英文)Fabrication of nanowire-based light emitting nanodevices

研究代表者

本久 順一(Motohisa, Junichi)

北海道大学・情報科学研究科・教授

研究者番号：60212263

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：半導体ナノワイヤによる発光ダイオードやレーザなどのナノ発光素子の実現と特性解明のため、主として以下の3点について研究を行い、ナノワイヤを発光素子へと応用する上で重要な知見を得た。(1)ナノワイヤを用いた発光ダイオードの放射パターンを実験的・理論的に評価し、ナノワイヤに特徴的な放射パターンを確認した。(2)量子ドットを含む低密度のInPナノワイヤアレイを作製し、量子ドットからの発光を確認した。(3)ナノワイヤを用いた光共振器の共振モードをシミュレーションで解析しその設計指針を明らかにするとともに、基板から垂直に立った状態でのコアマルチシェル型ヘテロ構造ナノワイヤにおいて共振モードを確認した。

研究成果の概要(英文)：To realize nanowire-based light-emitting devices, we grew III-V semiconductor nanowires by selective-area metalorganic vapor-epitaxy (SA-MOVPE) and carried out characterization of their optical properties. Main results are summarized as follows. (1) The far-field emission pattern of nanowire-based light-emitting diode was investigated experimentally and theoretically. Peculiar emission patterns for nanowires were clarified. (2) Density-controlled InP nanowire arrays were realized by SA-MOVPE. The InAsP quantum dots (QDs) were embedded in the low-density InP nanowire arrays, and emission from a single QD in a single nanowire was confirmed. (3) Mode structure of the nanowire-based optical cavity was investigated by numerical simulation and its design principle was established. GaAs/InGaAs/GaAs core-multishell heterostructure nanowires were grown following the established design and cavity mode resonance was clearly identified by temperature-dependent photoluminescence study.

研究分野：半導体ナノ構造

キーワード：半導体ナノワイヤ 有機金属気相選択成長 発光ダイオード レーザ 量子ドット 光共振器

### 1. 研究開始当初の背景

半導体ナノワイヤは結晶成長により形成する直径数 nm から数 100 nm 程度、長さ数 100 nm から数ミクロンの 1 次元細線の構造であり、従来のプレーナ技術の枠組みを超えた革新的なナノ材料として注目を集めている。応用分野の 1 つとしては化合物半導体ナノワイヤによる発光素子があり、その利点として以下のようなことが挙げられる。

(1) 断面寸法により光の閉じ込めの強さを制御でき、高光取り出し効率の構造が容易に実現可能であること。

(2) 高い材料選択の自由度があり、多様なヘテロ構造が実現可能であるとともに広範囲にわたって発光波長が制御可能であること。

(3) 断面寸法が小さく、結晶成長上問題となる格子整合に関する制約が弱いこと、このため様々な基板上にナノワイヤの形成が可能であり、シリコン基板上に発光素子の形成が容易であること。

(4) 複雑な後工程なく、単一のナノワイヤに対しても電極形成が容易であること。

これまでナノワイヤを用いた発光ダイオードのほか、ZnO や GaN 等の材料系においては光励起によるレーザ発振、さらには電流注入レーザ発振も報告されている。

は多くの課題がある。

研究代表者は、有機金属気相成長(MOVPE)を用いた選択成長法により、基板から垂直に立った GaAs 系および InP 系ナノワイヤおよびそのアレイを作製してきた。このナノワイヤの形成技術は微細加工というトップダウン手法と、結晶成長というボトムアップ技術を融合し、研究代表者らが開発した独自の技術である。同時に、形成したナノワイヤの電子・光デバイス応用に関する研究を行っており、特に光デバイスに関しては、基板から分離したナノワイヤにおけるファブリペロ共振の観測[1]および光励起によるレーザ発振の観測[2]、および Si 基板上の発光ダイオードの作製[3]に成功している。

今後、これらのナノワイヤ光デバイスを実用的な素子へと結びつけるためには、ナノワイヤの形成手法の最適化・高品質化とともに、ナノワイヤ発光素子の発光特性の解明が必要である。また、基板から垂直に成長した as-grown 状態でのナノワイヤによるレーザを実現する必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、研究代表者のこれまでの研究をさらに発展させ、ナノワイヤの特徴を活かした新しい発光素子を実現することにある。具体的には次の点を明らかにしつつ研究を進める。

(1) ナノワイヤ LED の発光特性の解明：ナノワイヤ LED の特徴を明らかにするため、LED の放射パターンや光取り出し効率、あるいはナノワイヤサイズやヘテロ構造導入による発光波長変化に伴う発光特性の変化等を評

価する。

(2) 単一ナノワイヤ量子ドット LED の作製と評価：ナノワイヤおよび LED の作製技術を最適化し、LED の発光効率を向上させるとともに、単一のナノワイヤによる LED、さらには量子ドットを有するナノワイヤを用いた量子ドット LED の作製と評価を行う。

(3) 基板から垂直に立ったナノワイヤを用いたレーザの実現：as-grown 状態でのナノワイヤの共振器としての性質を明らかにするとともに、ナノワイヤのレーザ発振を試みる。

### 3. 研究の方法

これらの目的を達成するため、本研究では以下の 3 点について主に研究を行った。

(1) ナノワイヤ LED の発光の放射強度分布の実験的・理論的な解明

(2) 単一の InP 系ナノワイヤ量子ドットの形成と評価

(3) 垂直ナノワイヤを用いた共振器の設計手法の解明とその作製・評価

### 4. 研究成果

#### 4.1 ナノワイヤ LED における放射パターンの評価

ナノワイヤ LED の発光特性を評価するため、InP ナノワイヤ LED の放射パターンの測定を行った。ナノワイヤの断面模式図、断面 SEM 像、および実験系の概略図を図 1 に示す。ナノワイヤ LED の作製手順は論文[4]で報告している。ナノワイヤアレイに対し電極形成後、基板上方に約 4~6cm 程度離して光ファイバ(バンドルファイバ、総コア系 400 $\mu$ m)を置き、光ファイバの位置を鉛直面から  $\theta$  だけ傾け、発光スペクトルを  $\theta$  の関数として評価する。図 2 に用いたナノワイヤ LED の典型的 I-V および I-L 特性、および EL スペクトルを示す。EL スペクトルは 2 つ幅の広いピークから構成されており、短波長(高エネルギー)側から結晶構造が WZ および ZB の InP からの発光だと考えられる。点線は室温 PL スペクトルであるが、こちらは、WZ-InP からの発光が支配的である。

図 3 に放射パターンの測定結果の一例を示す用いたナノワイヤの平均直径  $d$  は 230nm、アレイの間隔  $a$  は 1 $\mu$ m である。放射パターンにおいて角度  $\theta=0$  において明瞭な dip が観測された。このような dip は測定に用いたナノ

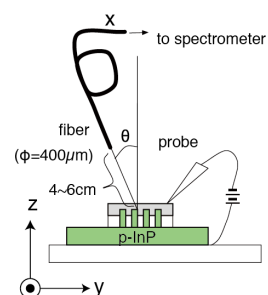


図 1：放射パターンの測定系

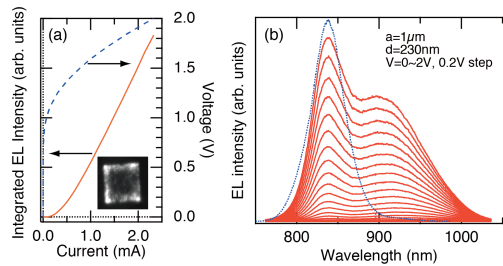


図 2: ナノワイヤ LED の特性の例。(a) I-V および I-L 特性。(b) EL スペクトルおよび PL スペクトル(点線)。

ワイヤ LED アレイ 20 個中 16 個で観測され、ナノワイヤ固有の放射パターンであることが言える。また一般的な傾向として、ナノワイヤアレイの間隔が増大するにつれ Dip がより明瞭になる。さらに、 $a=3\mu\text{m}$ 、 $d=460\text{nm}$  の試料では、図 4 に示したとおり、角度の変化にともない発光ピーク位置が短波長および長波長へと遷移していくことが観測された。この  $\theta=0$  における放射パターンの dip はダイポールアンテナとの類推により理解できる [5]。すなわち、ダイポールアンテナではその放射パターンは  $\sin^2\theta$  で与えられる。ここで  $\theta$  はダイポールの方向から測った方位角であり、ダイポールに沿った方向、すなわち鉛直方向には電磁波は放射されない。ナノワイヤは、媒質が誘電体であるという差はあるもの、放射に寄与するダイポールの方位がナノワイヤの方向に強く制限されるため、このような鉛直方向への電磁波の放射が抑制されると考えられる。

このことをより定量的に確認するために、有限領域時間差分(FDTD)法と近接場-遠方場変換を用いたシミュレーションにより放射パターンの計算を行った。FDTD 法のシミュレーションには Meep [6]を用いた。図 4 に結

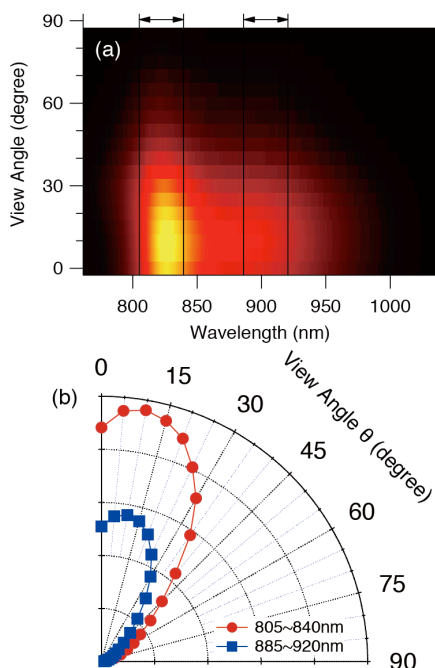


図 3: 放射パターンの測定結果の一例

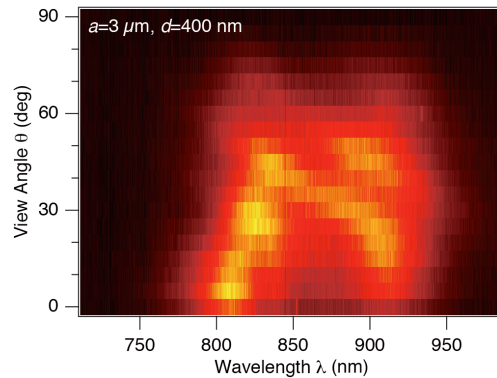


図 4:  $a=3\mu\text{m}$ 、 $d=460\text{nm}$  のナノワイヤ LED の放射パターン

果を示す。放射源となるダイポール(ナノワイヤの中心に点光源として置く)の方位は  $x, y, z$  の 3 方向の偏光が考えられるが、 $z$  方位のダイポールでは  $\theta=0$  方向には放射しないこと、また  $x$ 、および  $y$  方位のダイポールでも  $\theta=0$  方向の放射強度はあまり強くなく、 $xyz$  3 方向を平均すると、 $\theta=0$  において dip となることが確認された。

その他、実験結果は以下のように定性的に説明できる。ナノワイヤアレイの間隔に関しては、間隔が狭い場合、ナノワイヤ側面からの放射は他のナノワイヤによる干渉を受けるため、主としてナノワイヤ上方からの放射が寄与するようになり、このため dip が明瞭でなくなるが、間隔が広がるほどナノワイヤ側面の放射が寄与し、より単一のナノワイヤの放射の状況に近くなることが考えられる。また、図 4 の角度とともに変化する発光波長のピーク位置については、[7]でも報告されているように、波長が長くなるほどナノワイヤ中に光が閉じこめられにくくなり、導波路のカットオフ波長を越えるとナノワイヤ側面から放射しやすくなる。このためカットオフ波長周辺では、波長が長くなればなるほど外側、すなわち  $\theta$  が大きい方向に放射されやすくなるためであると考えられる。

#### 4.2 単一の InP 系ナノワイヤ量子ドットの形成と評価

これまでの研究において、InAsP 量子ドットを有する InP ナノワイヤの作製およびそこから単一光子発生 [8] と、InP 系ナノワイヤ LED の作製 [4] に成功しているが、本研究の目的の一つは、これらの成果を組み合わせる量子ドットを有する単一ナノワイヤ LED を作

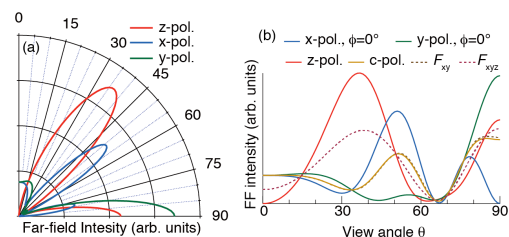


図 5: 放射パターンの計算結果

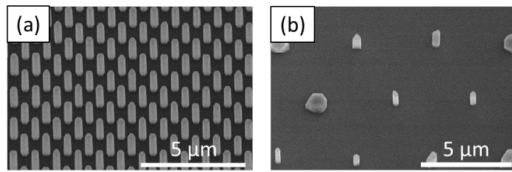


図 6 : 従来での条件での InP ナノワイヤの成長結果。(a) $a=1\mu\text{m}$ , (b)  $a=5\mu\text{m}$ 。

製することである。この単一ナノワイヤ量子ドットの作製のために最初に解決すべき問題として、1本のナノワイヤに対してLEDを作製するため、間隔が広いInPナノワイヤのアレイを形成し、そのナノワイヤに対してInAsP量子ドットを埋め込むことである。

このようなナノワイヤアレイを実現するために、まず開口直径 $d_0$ を100nmとし、その間隔 $a$ を1~6 $\mu\text{m}$ と変化させたInPマスク基板を作製し、従来のもの[9]と近い成長条件(成長温度605°C、TBP分圧 $1\times 10^{-4}\text{atm}$ 、V/III比20)を用い、MOVPE選択成長を行った。結果を図6に示す。InPの成長時間は20分である。 $a$ が小さい場合には均一なInPナノワイヤアレイが得られているが、開口間隔が広がるにつれ横方向成長が顕著になり、ナノワイヤ直径 $d$ が $d_0$ に比べて著しく増大するとともに、均一性が低下した。この理由としては、 $a$ が大きくなるとナノワイヤ密度が低くなるため、ナノワイヤ1本あたりに供給されるIII族原料が多くなったためだと考えられる。そこで、V族(TBP)分圧は一定としつつIII族原料供給量を1/5(V/III比100)とし、さらに開口直径 $d_0=50\text{nm}$ のものも準備したマスク基板を用いて成長を行った。その結果を図7に示す。供給量を低減させることによりナノワイヤの均一性が向上するとともに、 $d_0=50\text{nm}$ とすることにより、断面寸法の小さなナノワイヤが形成できることが明らかとなった。

このように間隔の広いInPナノワイヤの形成に適した条件を用い、InPナノワイヤ中にInAsPを埋めこんだヘテロ構造ナノワイヤの形成を試みた。成長手順は以下のとおりである。まず基板温度585°C、V/III比100でInPを10分間成長する。その後、温度を580°Cに下げ、InAsPおよびInPをそれぞれ3分、2分成長し、さらにその後温度585°CでInPを10分成長する。TBP分圧は $1.05\times 10^{-4}\text{atm}$ と一定とし、InAsP成長時のAsH<sub>3</sub>分圧 $5.25\times 10^{-6}\text{atm}$

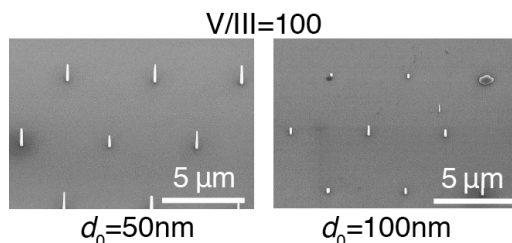


図 7 : III族供給量を減少させたInPナノワイヤの成長結果の $d_0$ 依存性

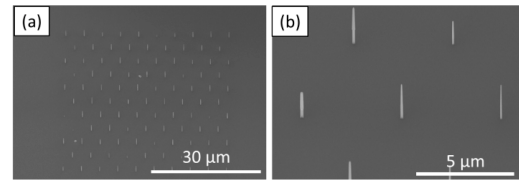


図 8 : 量子ドットを含むナノワイヤの成長後のSEM像。(a)全体像、(b)拡大像

である。成長後のSEM像を図8に示す。開口周期は5 $\mu\text{m}$ であり、非常に均一性よくInAsP層を含んだInPナノワイヤが形成されていることがわかる。このナノワイヤアレイに対し低温(4K)顕微PLを測定した、PLスペクトルにはエネルギー1.4~1.5eV付近に強度の強いピークが観測され、これはZBおよびWZのInPナノワイヤからの発光だと考えられる。加えて、InAsPに起因し、半値幅が1meV以下の鋭いピークが低エネルギー側(1.3eV付近)に観測された。その代表例を励起光強度依存性ととも図9に示す。これからわかるように、低エネルギー側のピークの強度が励起光強度に対し線形に増加しているのに対し、高エネルギー側のピークは励起光強度の2乗に比例して増加していることがわかる。このことより、これらのピークはInAsP量子ドットからのそれぞれ励起子および励起子分子からの発光だと考えられる。

一般に、励起子分子発光は励起子発光の低エネルギー側で観測されるが、InAs自己形成量子ドットでよく見られるように、励起子分子の発光が高エネルギー側でしばしば観測されている。これは、特に量子ドットサイズが小さい場合、量子ドットに閉じこめられた正孔間のクーロン反発エネルギーが増大するためと考えられている。本研究でのナノワイヤ量子ドットでも、高エネルギー側で励起子分子発光が観測されていることから、サイズの小さなInAsP量子ドットがInPナノワイヤ中に形成されていることが示唆される。

#### 4.3 ナノワイヤを用いた垂直共振器の設計と評価

これまで主にナノワイヤのレーザ応用に関しては、主としてナノワイヤ成長後、基板から分離して横に倒したナノワイヤからのレーザ発振が観測されていた。これはナノワイヤの端面が空気との境界となり、これによって大きな屈折率差に起因する端面反射率

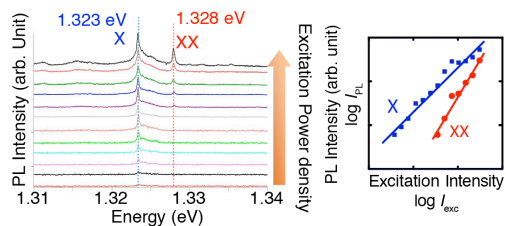


図 9 : ナノワイヤ量子ドットのPLスペクトルの励起光強度依存性(左図)とピーク強度と励起光強度との関係(右図)



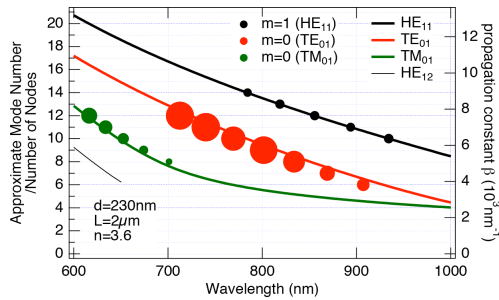


図 10 : ナノワイヤ共振器における共振モードの計算結果

の大きな構造が比較的容易に形成されることから、 $Q$  値の大きなファブリペロ共振器が容易に実現可能であるからである。一方応用面を考慮すると基板から垂直に立った as-grown の状態のナノワイヤを利用することが望ましいが、基板とナノワイヤの屈折率差が大きく望めないため、 $Q$  値の高い構造の実現が困難である。一方、断面寸法の大きな構造を用いた場合、 $Q$  値の大きなモードの存在が数値計算により確かめられ、またレーザー発振も観測されている。この点も含め、 $Q$  値の大きな構造を実現するためには、ナノワイヤの断面寸法をある程度大きくする必要がある。そこで、大きな共振器  $Q$  値を有するナノワイヤ共振器を実現するためには、どの程度のナノワイヤの断面寸法が必要か、そしてナノワイヤ共振器において存在するモードの特性を理解するため、第 4.1 節と同様、Meep を用いて電磁波解析を行なった。簡単のためナノワイヤは円筒形で、電磁波は  $\exp(im\phi)$  に従う軸対称を有するとする。このため電磁波のモードは方位モード  $m$  に対して定まる。この他、後述のように縦モード  $l$ 、および動径方向のモード  $n$  を加え、3 つのモードにより共振モードが指定される。

まず断面寸法の小さな ( $d=230\text{nm}$ ) ナノワイヤにおいて得られた共振モードを図 10 に示す。ここで共振モードの波長を横軸に、ナノワイヤ中の電場の  $\phi$  成分  $E_\phi$  の節の数を縦軸にプロットしている。また実線はナノワイヤを導波路(ステップインデックスファイバ)と考えた場合の伝搬定数  $\beta$  の分散曲線である。この結果より、縦モードのモード番号  $l$  は次式により近似できるといえる。

$$l = L\beta(\lambda)/\pi \quad (1)$$

これは波長  $\lambda=2\pi/\beta$  を持つ長さ  $L$  のファブリペロ共振器の共振条件と同じであり、すなわち、ナノワイヤ共振器は端面が反射鏡として機能するファブリペロ共振器として理解できる。この関係は、方位モード  $m$  が大きくなったり、また断面寸法が波長と比べて大きくなり動径モード  $n$  に対し導波路がマルチモードとなったりする場合でも成立する。このことは実際、断面寸法やサイズの大きなナ

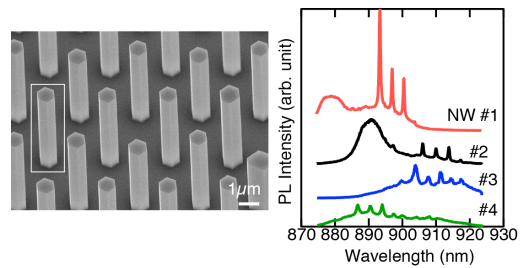


図 11 : GaAs/InGaAs/GaAs コアマルチシェルナノワイヤの SEM 像(左)と低温顕微スペクトル(右)

ノワイヤに対するシミュレーションでも確認された。

この結果より本研究でのナノワイヤに必要な断面寸法は以下のとおりと考えられる。一般に  $m$  が大きければ  $Q$  値が大きくなるが、MOVPE 選択成長で形成されるナノワイヤは六角形断面であるので、 $m=6$  とする。そして、動径方向のモードがシングルモードとなる条件は、ナノワイヤの断面直径  $d$  に対し

$$0.796\lambda < d < 0.914\lambda \quad (2)$$

である。したがって、対象とする波長を  $890\text{nm}$  と考えると、ナノワイヤの断面寸法は  $710\text{nm} < d < 810\text{nm}$  となる。この程度での断面寸法で目標とする波長に高い  $Q$  値を有するモードが存在することは FDTD により確認した。

このように断面寸法の大きなナノワイヤを形成するため、2 段階成長を行った。すなわち、最初に成長条件 A(V/III=93、温度  $720^\circ\text{C}$ ) で GaAs ナノワイヤを GaAs(111)B 基板上に形成した後、成長条件 B(V/III=370、温度  $570^\circ\text{C}$ ) で GaAs ナノワイヤの側面に横方向成長させた。得られた結果から成長条件 B を用いることにより、横方向成長が促進され、断面寸法の大きなナノワイヤが形成されていることがわかる。また、横方向成長時間を変化させた実験結果より、横方向成長速度はほぼ一定であると考えられ、これによりナノワイヤの断面寸法の制御が可能であると言える。

このように横方向成長させた GaAs ナノワイヤの側面にさらに InGaAs 量子井戸を形成し、GaAs/InGaAs/GaAs コアマルチシェル構造のナノワイヤを形成し、単一のナノワイヤの低温顕微 PL の測定を行った。作製したナノワイヤの SEM 像と PL スペクトルを図 11 に示す。 $d=800\text{nm}$  となっている。SEM 像から、非常に均一なコアマルチシェル構造ナノワイヤが形成されていることがわかる。しかし PL スペクトルはナノワイヤごとに大きく異っており、これは特に InGaAs 層のミクロ的な構造がナノワイヤによって異なっているためだと考えられる。ここで注目すべきは、測定したナノワイヤの多くで、ほぼ周期的な PL ピークが現われていることである。

このピークの起因について調べるため、PL の温度依存性を測定した。結果を図 12 に

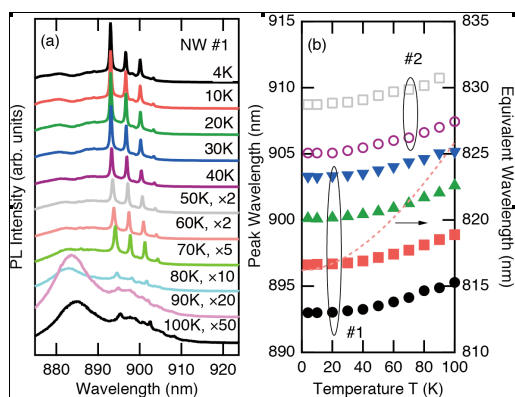


図 12 : コアマルチシェルナノワイヤの PL の温度依存性(a)および PL ピーク位置の温度依存性

まとめる。温度とともに PL は長波長側にシフトしているが、そのシフト量は GaAs のバンドギャップ変化によるエネルギーシフト(点線)比較し非常に小さいことがわかる。このことから観測されたピークは、ナノワイヤが共振器として作用し、その共振ピークであると結論される。この結果より垂直・as-grown 状態のナノワイヤでも良好な共振器が形成されることが示された。共振器 Q 値の値は 2000 程度となっている。

#### 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 2 件)

(1) J. Motohisa, Y. Kohashi, and S. Maeda: "Far-Field Emission Patterns of Nanowire Light-Emitting Diodes", *Nano Lett.* **14**, 3653-3660 (2014). (査読あり)

(2) J. Motohisa, "Selective-area growth InP-based nanowires and their optical properties", *Proceedings of 24th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM)* pp. 249-252 (2012). (査読なし)

[学会発表] (計 9 件)

(1) 柳瀬祥吾、原真二郎、本久順一 : 「間隔の広い InP 系 NW アレイと量子ドットの形成と評価」、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 11 日～14 日、東海大学(神奈川県平塚市)

(2) 和田年弘、原真二郎、本久順一 : 「GaAs/InGaAs/GaAs コアマルチシェルナノワイヤ共振器の評価」第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 11 日～14 日、東海大学(神奈川県平塚市)

(3) T. Wada, S. Hara, and J. Motohisa: "Design and Growth of Nanowire Nanocavity", 2014 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2014), September 8-11, 2014, Epochal Tsukuba, Tsukuba, Japan.

(4) S. Yanase, Y. Kohashi, S. Hara, and J. Motohisa: "A New growth mode of InP Nanowires in Selective-area Metal-organic Vapor-phase Epitaxy", International Symposium on Advanced Nanodevices and Nanotechnology, December 8-13, 2013, Kauai, Hawaii, USA.

(5) 和田年弘、小橋義典、原真二郎、本久順一 : 「横方向成長させた GaAs ナノワイヤの評価」、第 74 回応用物理学会春季学術講演会、2013 年 9 月 16 日～20 日、同志社大学(京都府田辺市)

(6) T. Wada, Y. Kohashi, S. Hara, and J. Motohisa: "Study on the lateral growth of GaAs Nanowires", 第 32 回電子材料シンポジウム、2013 年 7 月 10 日～12 日、ラフォーレ琵琶湖(滋賀県森山市)

(7) J. Motohisa, "Selective-area growth and optical properties of InP-based nanowires (invited)", *Nanowires 2012*, September 19-21, 2012, Paul Drude Institute (Germany)

(8) J. Motohisa, "Selective-area growth InP-based nanowires and their optical properties (invited)", *Proceedings of 24th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM)*, September 27-30, 2012, Santa Barbara, California, USA.

(9) J. Motohisa, S. Maeda, and S. Kohashi: "Far-Field Emission Patterns in InP Nanowire LEDs," 31st International Conference on Physics of Semiconductors 2012.7.31-August 4, 2012, Swiss Federal Institute of Technology Zurich (ETH) (Switzerland)

[図書] (計 1 件)

「光物性」、(福井孝志「ナノワイヤ最新技術の基礎と応用展開」、福井孝志(監修、分担執筆)、シーエムシー出版、分担執筆)(2013).

[産業財産権]

□出願状況 (計 0 件)

□取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

本久 順一(MOTOHISA、Junichi)  
北海道大学・大学院情報科学研究科・教授  
研究者番号：60212263

(2)研究分担者

笹倉 弘理(Sasakura、Hirotaka)  
北海道大学・創成研究機構・特任助教  
研究者番号：90374595

(3)連携研究者

なし