

# 固体照明光源に最適化した ZnO 量子井戸の設計と作製

研究代表者 東北大学原子分子材料科学高等研究機構 教授 川崎雅司

共同研究者 東北大学金属材料研究所 助教 大友明

## 1. はじめに

紫外発光ダイオードやトランジスタなどへの応用に向けて ZnO 系半導体の研究が盛んに進められており、先端電子材料としての展望が見えつつある [1-3]. 単結晶エピタキシャル薄膜成長の研究は、90年代半ばごろから本格的に始まった [4]. 代表者らは、2004 年に酸化物半導体として初めてホモエピタキシャル pn 接合による発光ダイオード(LED)を実現した [5]. 近年では3インチ径の大型単結晶が合成されており、産学連携による LED 量産化に向けた技術開発を後押ししている [2,6]. 薄膜技術の向上によって不純物や結晶欠陥の密度が低下した結果、移動度や室温発光寿命などのイントリンシック半導体としての物性が明らかになっている [7,8]. 一方で、ZnO は圧電体であるウルツ鉱型結晶構造を有しており、その量子構造の半導体物性はあまり明らかになっていない。高効率の LED を実現するためには、ZnO とよりバンドギャップの大きな  $Mg_xZn_{1-x}O$  を接合したヘテロ構造や量子構造が必要不可欠となる。しかし、圧電結晶のヘテロ構造では、内部電界のために電子と正孔が空間分離され、発光効率が劣化する懸念がある。本研究では、この問題にアプローチする基礎的な物性を研究対象とした。具体的には、ZnO/ $Mg_xZn_{1-x}O$  ヘテロ接合界面に生じる内部電界を用いて、高移動度 2 次元電子ガス(2DEG)を形成し、その電子物性を調べた。その結果、酸化物では初めてとなる量子ホール効果(QHE)の観測に成功した [9]. 本報告書では、QHE に絞って材料科学的な背景を簡単に述べた後、研究結果を報告する。

## 2. 半導体の量子ホール効果

QHE は、Si MOSFET のホール抵抗が極低温で高精度に量子化される現象として初めに見出された [10]. ゲート電界で p 型 Si 表面に n 型反転層を形成すると、Si/SiO<sub>2</sub> 界面に 2DEG が生じる。2DEG のフェルミ準位と磁場によって生じたランダウ準位が交差することで、ホール抵抗が磁場に対して階段状に変化する。このとき反転層のシート抵抗は、シュブニコフ・ドハース (SdH) 振動と呼ばれる磁気抵抗振動を示す。Si の移動度は  $1 \times 10^4 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  程度であるが、分子線エピタキシー技術の向上によって化合物半導体ヘテロ接合で変調ドーピングの手法が用いられるようになると、バルク

表 1. 量子ホール効果が観測された半導体ヘテロ接合

ヘテロ接合 (井戸層/障壁層)	井戸層半導体の 電気陰性度の差	キャリア有効質量 ( $m^*/m_0$ )
Si/SiO <sub>2</sub>	0	0.19 (電子)
SiGe/Si	0	0.30 (正孔)
HgTe/CdTe	0.2	0.025 (電子)
InGaAs/InP	0.35	0.047 (電子)
GaAs/AlGaAs	0.4	0.067 (電子)
GaN/AlGaN	1.4	0.22 (電子)
ZnO/MgZnO	1.9	0.32 (電子)

を3桁以上も上回る移動度 ( $> 10^7 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ) が実現されるようになった [11]. GaAs/AlGaAs で確立されたこの技術は、いくつかの半導体ヘテロ接合に適用され、QHE の測定解析を通して界面電子状態の理解が著しく進んだ. これまでに QHE が観測された半導体ヘテロ接合を表1にまとめる.

SdH 振動は、伝導キャリアが熱擾乱やポテンシャルの乱れによる散乱を受けずにサイクロトロン軌道を周回できるという条件、 $\omega_c \tau > 1$  と  $\hbar \omega_c > k_B T$  ( $\omega_c$ : サイクロトロン周波数 ( $eB/m^*$ ),  $\tau$ : キャリアの緩和時間) が満たされると発現する. 第一式は、移動度  $\mu$  が  $1 \times 10^4 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  のとき、磁場  $B$  が 1 T 以上必要ということに相当する. 移動度は  $\mu = e\tau/m^*$  と定義されるから、 $m^*$  が小さいほど、 $\tau$  が大きいほど高くなる.  $m^*$  と  $\tau$  は、半導体を構成する元素の電気陰性度の差と相関があり (表1および図1), QHE を観測する上では、電気陰性度の差が大きい ZnO は、他の半導体と比べてハンディを負っていると言える. QHE の発現には、前述の条件に加えて、ホール抵抗が量子化抵抗 ( $h/e^2 = 25,813/i \Omega$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ )) 程度になること、すなわち単一界面あたりの 2DEG 密度が  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  台かそれ以下という条件が要求される.

したがって、ZnO を含めたイオン性結晶で QHE や SdH 振動の観測を目指す実験は、高品質結晶成長へのチャレンジと言える.

### 3. ZnO の量子ホール効果

#### 3.1. 量子ホール効果

パルスレーザ堆積装置を用いて、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  層の Mg 組成や ZnO 層の成長温度を系統的に変化させた単一ヘテロ接合を作製した [9]. 図2は磁気伝導特性である. すべての試料で明瞭に見られる SdH 振動とホールプラトー (横向きのはりは量子化抵抗の計算値) は、QHE の発現を示している. 特筆すべき点は、10 T でランダウ準位占有率  $\nu = 2$  が得られるほど低い 2DEG 密度が得られえていることである (試料 A). 後述するように、このことは  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  障壁層の  $a$  軸長が  $x$  とともにわずかに増加する傾向によって実現されているといえる. 室温の移動度は  $\sim 150 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  であり、低温では

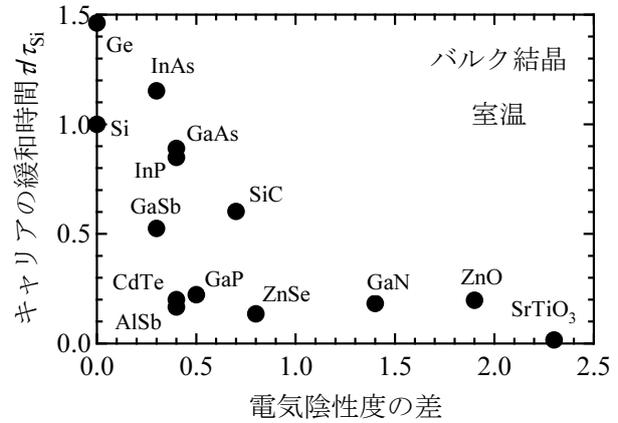


図1. 規格化したキャリア散乱時間.

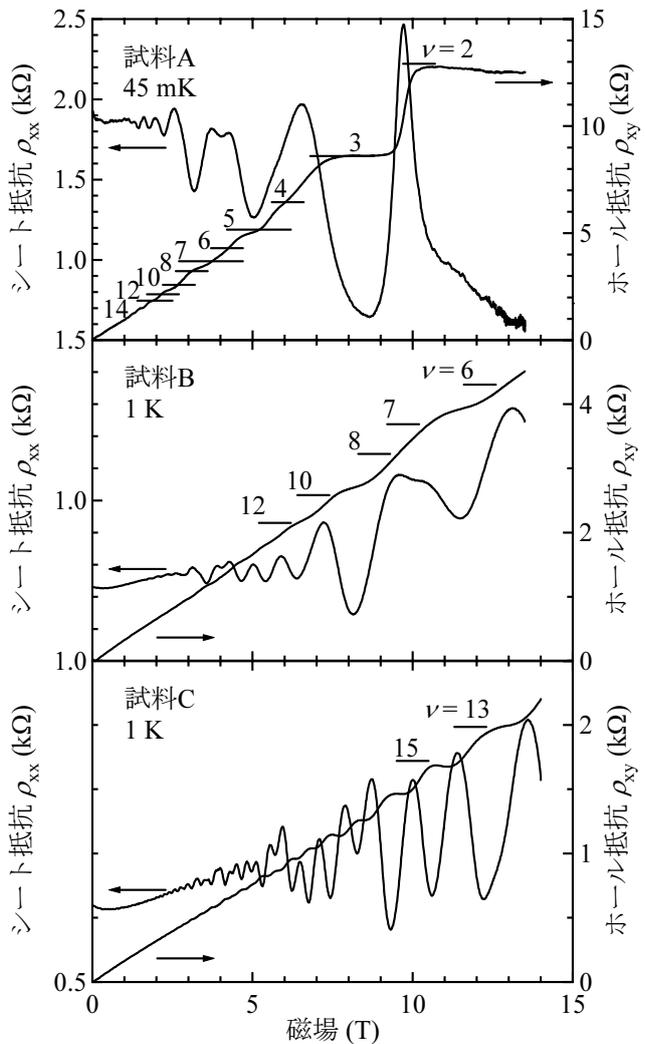


図2. ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O ヘテロ構造の量子ホール効果.

5,000 cm<sup>2</sup>/(Vs)を超える値が得られている (表 2). SdH 振動の振幅の温度依存性から有効質量を見積もったところ, 0.32±0.3m<sub>0</sub> であった. この値は, バルク結晶におけるポーラロンの有効質量(0.28m<sub>0</sub>)に比べて若干大きい.

詳述は原著に譲るが, 振動周期を解析すると試料ごとに特異性が見られた. この理由は今のところ明らかになっていないが, ポテンシャル障壁の非対称性と分極電荷に起因した井戸層内の強い電界によるスピン分裂, あるいは Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O の多谷バンド構造が可能性として挙げられる [9]. 前者の場合, 電子系として非常に大きなスピン-軌道相互作用を持つことになり, スピントロニクス観点から興味深い可能性を示唆している.

表 2. ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O ヘテロ構造の成長, 構造および物性パラメーター.

試料	ZnO 層の 厚さ(μm)	成長温度 (°C)	Mg 組成 x	電子密度 (10 <sup>12</sup> cm <sup>-2</sup> )		移動度 [cm <sup>2</sup> /(Vs)]	
				1 K	300 K	1 K	300 K
A	1.1	1020	0.15	0.66	39	5500	150
B	0.4	900	0.20	1.8	5.0	4900	160
C	0.4	1000	0.20	3.7	11	2700	160

### 3.2. ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O ヘテロ界面の分極電荷

表 2 に示した物性値の構造および成長パラメーター依存性について考察する. まず, 300 K の電子密度は ZnO 層中の 3 次元に分布した自由電子密度であり, 成長温度の上昇とともに系統的に増加していることがわかる. これは薄膜中の格子間 Zn 等のイントリンシックドナーの増加によるもの

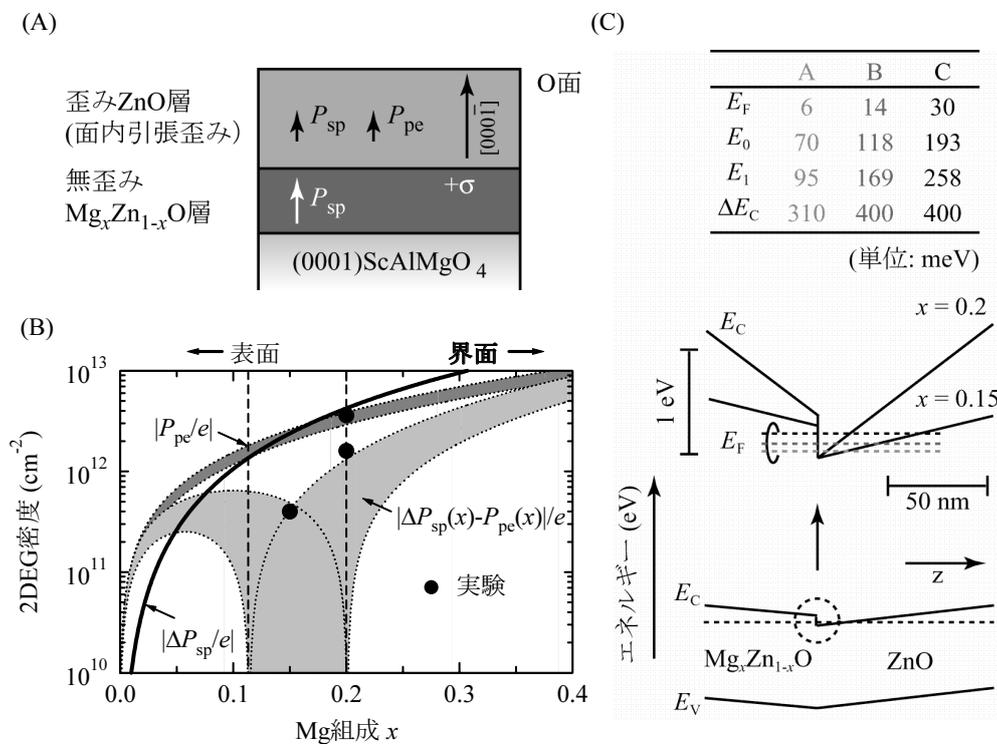


図 3 (A) ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O ヘテロ構造と分極. (B) 分極電荷と 2DEG 密度の Mg 組成依存性. (C) ヘテロ界面近傍のポテンシャルダイアグラムとバンドパラメーター.

と考えられる [7]. 3次元に分布した電子の多くは降温とともに不活性化するが、残った電子は分極電荷と釣り合うだけ界面または表面に蓄積されると予想される. 実際, 電子密度は降温とともに減少し 1 K 以下では一定となった. ZnO は GaN と同様にウルツ鉱構造を有し, 空間反転対称性のない  $c$  軸方向のイオン分極の大きさは同構造の半導体の中では最も大きい. ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 量子井戸構造に関する多くの研究報告があるが, ヘテロ界面における分極効果についてはわかっていない.

そこで, 次に 1 K における 2DEG 密度について考察する. 図 4(A) にヘテロ構造と各層の分極成分を示す. 2DEG 密度は, 自発分極 ( $P_{sp}$ ) と圧電分極 ( $P_{pe}$ ) で生じた電荷の密度 (分極の絶対値を  $e$  で割った値) の差 ( $\sigma$ ) に等しいと仮定する. ZnO の分極成分は既知であるが, Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O については知られていない. 我々は, 点電荷モデルを基にウルツ鉱型結晶に共通する結晶化学的な経験則と理論計算の文献値から Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O の  $P_{sp}$  を見積もった [12,13]. Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O の  $P_{sp}(x)$  と ZnO の  $P_{sp}$  との差を  $\Delta P_{sp}(x)$  とすると,

$$\Delta P_{sp}(x) = -(0.17x^2 + 0.009x) \quad [\text{C/m}^2] \quad (1)$$

と表すことができる.  $P_{pe}$  の寄与を知るために, 高分解能 X 線回折パターンのフィッティングから各層の歪み量を求めた (図 4). 厚さ 100 nm の Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 層は, 高温アニールによって歪みが緩和し, ZnO 層は Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 層との格子定数ミスマッチに相当する面内圧縮歪みを受けていることがわかった. したがって, ZnO 層にのみ  $P_{pe}$  が生じ, その大きさは Mg 組成に依存し, 圧電定数, 弾性定数と歪み量 ( $\Delta a = 0.027x^2 + 0.0083x$ ) を用いて次式で与えられる [14,15].

$$P_{pe}(x) = 2\Delta a[e_{31} - e_{33}(C_{13}/C_{33})] = (1.98 \pm 0.28)(0.027x^2 + 0.0083x) \quad [\text{C/m}^2] \quad (2)$$

圧電定数と弾性定数については実験値・理論値ともに文献によってばらつきがあるが, 比較的ばらつきの少ない (30%) 理論値を採用した.

ヘテロ接合におけるトータルの分極電荷は,

$$\sigma = [P_{sp}(0) + P_{pe}(x)] - P_{sp}(x) = |\Delta P_{sp}(x)| + |P_{pe}(x)| \quad [\text{C/m}^2] \quad (3)$$

となり, (1) および (2) 式と合わせて  $\sigma$  が得られる. Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O の  $|P_{sp}|$  は ZnO よりも大きいこと, また

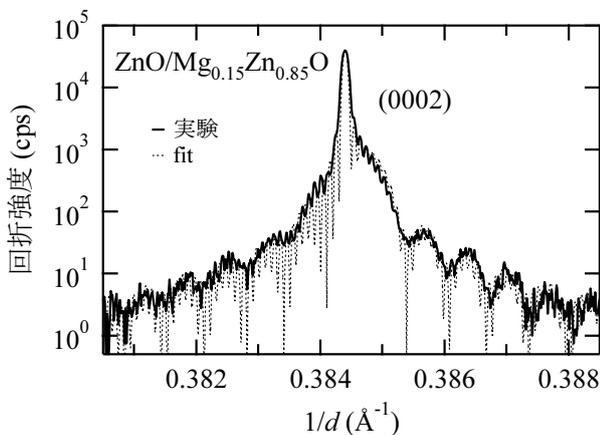


図 4. ZnO/Mg<sub>0.15</sub>Zn<sub>0.85</sub>O 薄膜の X 線回折パターン.

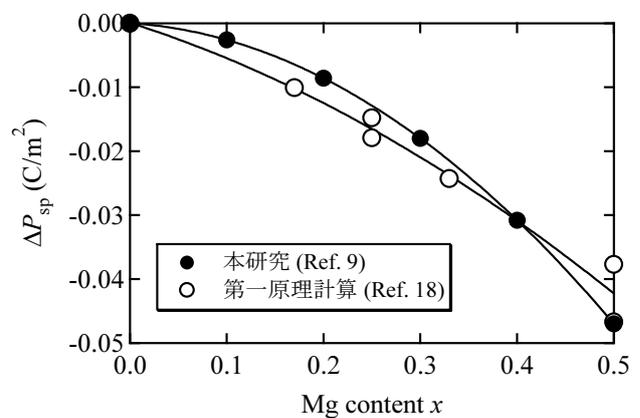


図 5. Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O の自発分極.

表面は O 面 ( $-c$  面) で終端されていることから, 自発分極だけを考慮すれば,  $|\Delta P_{sp}/e|$  の正電荷は表面ではなく界面に誘起されることになる. この電荷が ZnO 層の  $|P_{pc}/e|$  よりも大きいとき, 界面の正電荷は保たれ, Mg 組成の増加に伴って 2DEG 密度は増加する. 図 4(B) に 1 K の 2DEG 密度と (1)~(3) 式から計算した電荷密度をプロットする. 実験 (●) と計算 (薄いグレーの網掛け領域) は良く一致していることから, 今回作製したヘテロ接合における Mg 組成範囲では, 電子は界面に蓄積され, Mg 組成とともに増加すると結論できる.

以上の考察は, 分極電荷が障壁層の Mg 組成で一義的に決まり 2DEG 密度の下限を与えるということを示している. この特徴は, 分極電荷に加えて変調ドーピングによって電子を注入すれば 2DEG 密度を増加させることができるので, HEMT などの素子設計を容易にする利点であると言える. もうひとつ重要な点として,  $0.1 < x < 0.15$  でさらに低い 2DEG 密度が実現できる可能性がある. このことは, 同じウルツ鉱構造の GaN/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 系ヘテロ構造では, Al 組成や極性を変えても容易に実現しないことである (Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N の面内格子定数は  $x$  とともに減少するので, 圧電分極電荷と自発分極電荷は常に界面あるいは表面で相加される [16].). 結晶品質を向上して移動度をさらに高くできれば, 分数量子ホール効果観測の可能性も高まる.

上記の分極電荷とバンドオフセット [17] を元に描いたヘテロ界面近傍のポテンシャルプロファイルを図 4(C) に示す. 三角ポテンシャル近似を用いて計算したサブバンド準位とフェルミ準位のエネルギーを図中の表にリストする. 第一サブバンド準位と第二サブバンド準位のエネルギー差は, フェルミ準位のエネルギーよりも十分大きいことから, 今回の測定温度では, 伝導電子は第一サブバンド準位だけを占有していると考えられる.

最後に, Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O の  $P_{sp}$  に関する (1) 式と本研究発表後に報告された第一原理計算の結果を図 5 で比較する [18]. 互いに良く一致することから, (1) 式や図 4(B) は妥当であり, 本研究によって ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O ヘテロ構造を用いた電子デバイス設計に役立つ重要な知見が得られたと結論できる.

#### 4. まとめと今後の展望

ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O ヘテロ接合において QHE を観測した. 分極不連続の制御を通じて 2DEG 密度を広範囲に制御できることを示した. QHE 自体はすぐに応用につながるものではないが, 今回開発した高移動度ヘテロ接合の作製技術は, 高性能固体照明光源を実現する量子構造の基本要素であり, その基礎物性の理解はデバイス設計に重要なフィードバックを可能にすると期待できる.

#### 謝辞

本研究は, 東北大学金属材料研究所塚崎敦氏, 電気通信研究所北智洋氏, 大野裕三氏, 大野英男氏と共同で行われた.

#### 参考文献

1. J. F. Wager, *Science* **300**, 1245 (2003).
2. 大久保聡: 日経エレクトロニクス **898**, 79 (2005).
3. A. P. Ramirez, *Science* **315**, 1377 (2007).
4. A. Ohtomo, A. Tsukazaki, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S1 (2005).
5. A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Nature Mater.* **4**, 42 (2005).

6. K. Maeda, M. Sato, I. Niikura, T. Fukuda, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S49 (2005).
7. A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 152106 (2006).
8. S. F. Chichibu, T. Onuma, M. Kubota, A. Uedono, T. Sota, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, *J. Appl. Phys.* **99**, 093505 (2006).
9. A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Kita, Y. Ohno, H. Ohno, M. Kawasaki, *Science* **315**, 1388 (2007).
10. K. v. Klitzing, G. Dorda, M. Pepper, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494 (1980).
11. H. L. Stormer, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 875 (1999).
12. J. Jerphagnon, H. W. Newkirk, *Appl. Phys. Lett.* **18**, 245 (1971).
13. Supporting online materials for Ref. 9 (<http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/1137430/DC1>).
14. T. Makino, T. Yasuda, Y. Segawa, A. Ohtomo, K. Tamura, M. Kawasaki, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1282 (2001).
15. A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2466 (1998).
16. O. Ambacher, B. Foutz, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, A. J. Sierakowski, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, A. Mitchell, M. Stutzmann, *J. Appl. Phys.* **87**, 334 (2000).
17. A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2466 (1998).
18. A. Malashevich, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **75**, 045106 (2007).