

研究報告書

「自発分極変調を機軸とする物質探索と機能開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 24 年 10 月～平成 28 年 3 月

研究者: 塚崎 敦

1. 研究のねらい

本研究では、薄膜化技術を駆使して連続的な組成変化や非対称な超格子構造を作製し、従来の結晶構造の空間反転対称性から一義に決定される自発分極量を構造制御によって拡張することを目的とする。このような薄膜成長方位の構造を非対称に作製することで、自発分極量の活用方法を機能として拡張的に引き出すことが期待できる。従来、2 層の均一組成膜を積層した界面での分極量制御によって、新しい物質系にも二次元電子系の機能性付与が可能となることが知られていた。さらに、非対称な積層構造とすることで、構造内に電場を内在的に生み出し、電子系の機能だけでなく、空乏層に似た電界としての機能を引き出す。これは、ドナーやアクセプタなどのドーパントフリーでの半導体発光ダイオードや太陽電池などへの光電変換素子として、物質の可能性を広げられる可能性がある。

通常、物質を構成する元素が決まると、自ずと構造も大気圧下ではほぼ一義的に規定される。しかしながら、構成元素をそのままに、超格子構造の非対称性や組成の連続的な変化を操ることで、薄膜構造としての機能を拡張できると期待される。従来の一定組成、対称超格子構造での機能を大きく凌駕すると同時に、新規の物性制御法として物質科学の指針ともなりうる重要な課題と言える。本研究では、元素と構造の一義的関係性を打破すべく、自在な薄膜設計指針による機能開発を目指す。

上記の研究コンセプトの実証研究として、最初に二次元電子系を用いたトランジスタの立ち上がり電圧制御に取り組む。立ち上がり電圧が、非対称超格子構造を導入することによって、正負に制御可能となれば、ノーマリーオンとノーマリーオフの電界効果トランジスタを、同一成長装置内での構造制御のみで選択的に作製可能となる。特に、本研究のチャンネル材料として選択した酸化亜鉛(ZnO)は窒化ガリウム(GaN)と同じ結晶構造であり、性質や特徴も似通っている。そのため、この技術は、GaN 系パワーデバイスの立ち上がり電圧制御技術としてもそのまま適用可能である。

続いて、分極変調構造の適用で正孔活性化技術へと展開する。ZnO 系電流注入発光素子は、青色もしくは紫外線領域の発光ダイオードとして期待され、長年の研究が継続的に行われている研究課題である。安価かつ安定な酸化物である ZnO 系で高効率な電流注入発光ダイオードを実現することは、インジウムを用いた GaN 系高効率発光素子の一部置き換えとして大変有用と期待される。しかしながら、正孔濃度の低さゆえの発光効率の低さや発光素子安定性についての未熟な技術が課題となっており、高効率化が目下の課題となっている。特に、活性化エネルギーの大きなアクセプタを活性化させる作用として、分極効果に期待し、発光素子特性の大幅な改善に取り組んだ。アクセプタの活性化に向けて、構造制御と Zn 極性および O 極性成長を検証し、発光素子の大幅な特性改善を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

実験の概要について述べる。非対称超格子構造の適用によって、界面に生じる 2 次元電子濃度の制御とトランジスタ構造における立ち上がり電圧の制御に成功した。その結果、ノーマリーオンとノーマリーオフの動作状態を試料の構造だけで制御可能な技術として活用できることが実証された。この技術は GaN 系パワーデバイスにも適用可能と期待される。

続いて、正孔の高濃度生成に取り組み、発光素子特性の改善を観測した。特に、pn 接合における立ち上がり電圧のシフトと同時に、オン抵抗の低減を観測したことから、分極制御のコンセプトが有効に働いた結果、正孔濃度が増大したと期待される。また、発光素子の構造最適化を実施し、紫外線領域 390nm の明瞭な発光を観測することにも成功した。この点からも構造制御によって、正孔濃度増大と発光特性改善の成果を得た。しかしながら、ZnO 単結晶基板の導電性や接触抵抗の問題から、正孔濃度の増大を Hall 効果測定などの直接的な評価比較によって確認するには至っていない。今後、さらに分極効果を活用した薄膜化技術を改善していくことで、既存の物質群においても、デバイス特性としての性能向上や新しい機能開発に発展していく可能性を示した。

(2) 詳細

以下に実験の詳細を記載する。

まず、設定した研究課題に共通する、薄膜作製について記載する。超格子構造を構成するのは、ZnO と Mg 添加 ZnO(MgZnO)である。マグネシウム(Mg)添加を行うことで、単層膜における物質中の自発分極量が制御可能である[2]。試料作製には分子線エピタキシー法を用い、Mg 濃度制御や最適成長温度はすでに確立している。この技術を用いて、ZnO と MgZnO の 2 層積層構造を作製すると、2 つの物質の持つ自発分極量の差から、界面に二次元電子ガスが生成される。この基盤技術は、申請者らの研究グループが見出した知見である[1]。さらに、界面の二次元電子系輸送現象を制御するための新しいゲート電界印加技術についても、air-gap 型構造の作製と輸送特性の制御を実証した[4]。2 層積層構造を対称な超格子構造へと展開すると、量子閉じ込めシュタルク効果の発現が光学特性によって示されている。本研究では、上記の背景技術をさらに発展的に活用することで、物質自身が持つ自発分極という性質を、構造としての機能で活用すべく、(1)電界効果トランジスタと(2)発光ダイオードに適用した。

研究課題 1「分極量変調超格子構造の設計と電気的手法による構造内在電場の実証」

非対称超格子構造の作製による内在電場の制御実証に用いた試料構造を図 1(a)-(c)に示す。本研究では、(a)に示す単調 2 層積層構造の上に、(b)では分極効果を増大させる構造、(c)では分極効果を低減させる構造を堆積した。図に示す赤い領域が MgZnO 層であり、Mg 添加量で自発分極量が制御されている。ZnO に比べて MgZnO の自発分極が大きいので、[0001]方位での積層界面に白点線で示す二次元電子が生成される。この MgZnO と ZnO の膜厚をそれぞれ制御することで、自発分極および超格子構造内に内在する電場の制御が可能であることを実証する。まず、試料構造作製にあたり、様々な構造での Mg 分布について調査したところ、高濃度 Mg 添加では、拡散を生じることがわかった[3]。したがって、本研究では、Mg 濃度を 10%

以下に抑えた構造で膜厚制御を行った。これら3つの積層試料を用いてショットキー型の電界効果素子を作製し、低温でトランジスタ特性を評価した。図 1(d)に、ドレイン電流のゲート電圧依存性を示す。2層積層膜(Bilayer)では、立ち上がり電圧がほぼゼロボルトであることがわかる。この構造を基本特性として比較すると、(b)に示す MgZnO の厚い超格子構造では立ち上がり電圧がマイナス側にシフトしていることがわかる。また、MgZnO の薄い(c)の構造では、プラス側にシフトしていることもわかる。対称な超格子構造(25/25)は2層積層構造よりプラスとなっている。この結果から、非対称な超格子構造を設計・制御することで、構造内に電場を生成していることが、電界効果型トランジスタとしての立ち上がり電圧のシフトとして検出された。この技術は、GaN 系パワーデバイスの立ち上がり電圧制御にも有効な技術と考えられる。

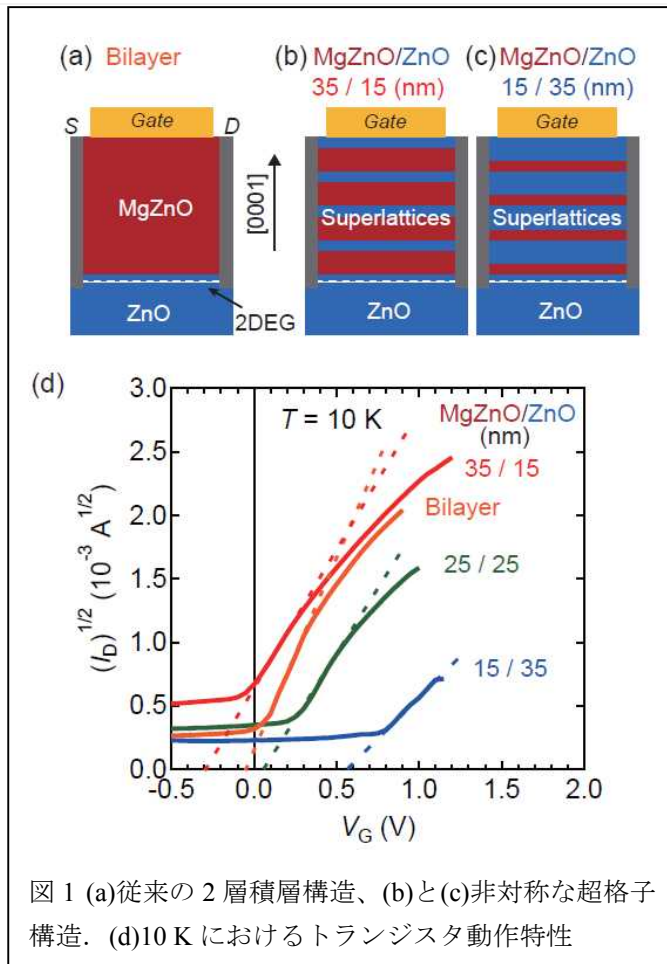


図 1 (a)従来の 2 層積層構造、(b)と(c)非対称な超格子構造、(d)10 K におけるトランジスタ動作特性

研究課題 2「pn 接合発光素子への超格子構造適用と電流注入発光特性評価」

分極効果の活用による正孔濃度の増大と発光ダイオードの特性改善に取り組んだ。課題 1 において、非対称超格子構造が構造内に電場を有することが示されたため、超格子構造に窒素を添加することで正孔の活性化が期待される。実験では、アンモニアガス、一酸化窒素プラズマと窒素プラズマの同時供給といった手法を検討し、窒素の高濃度添加と同時に活性化について検討した。一酸化窒素のプラズマ導入によって 10^{19}cm^{-3} 程度の窒素が添加されることを二次イオン質量分析計(SIMS)で確認した。同時に、Mg の組成分布が設計どおりに行われていることも確認した。図 2 に、作製した試料構造と発光特性の関係を示す。試料構造の特徴は、(1)窒素添加層に正孔の活性化が期待される超格子構造を採用し、(2)電子と正孔を効率的に再結合させるための電子ブロッキング層を導入している点である。構造最適化に向け、東北大学の秩父研究室の共同研究で素子設計および評価に取り組んだ。2 つの超格子構造の特性を比較すると、立ち上がり電圧のシフトと立ち上がり後のオン抵抗に改善が見られた。立ち上がり電圧のシフトは発光層である量子井戸構造の導入によるものと考えられる。黒で示した超格子構造を用いない素子特性と比較して、立ち上がり後の電流－電圧特性の傾きが、赤で示す超格子導入試料では、急峻となっていることがわかる。これはオン抵抗の低減を示す結果である。このオン抵抗の低さは窒素添加層を通じた伝導特性の改善を反映するため、正孔濃度

が実効的に増大していると期待される。また、発光特性においては、390nm を発光中心とするバンド端での電流注入発光が観測された。これらの結果から、ZnO 系発光素子特性の改善に超格子構造が有効であると期待される。しかしながら、正孔濃度の増大をより直接的な手法で検出するなど、今後の継続的な研究が必要である。

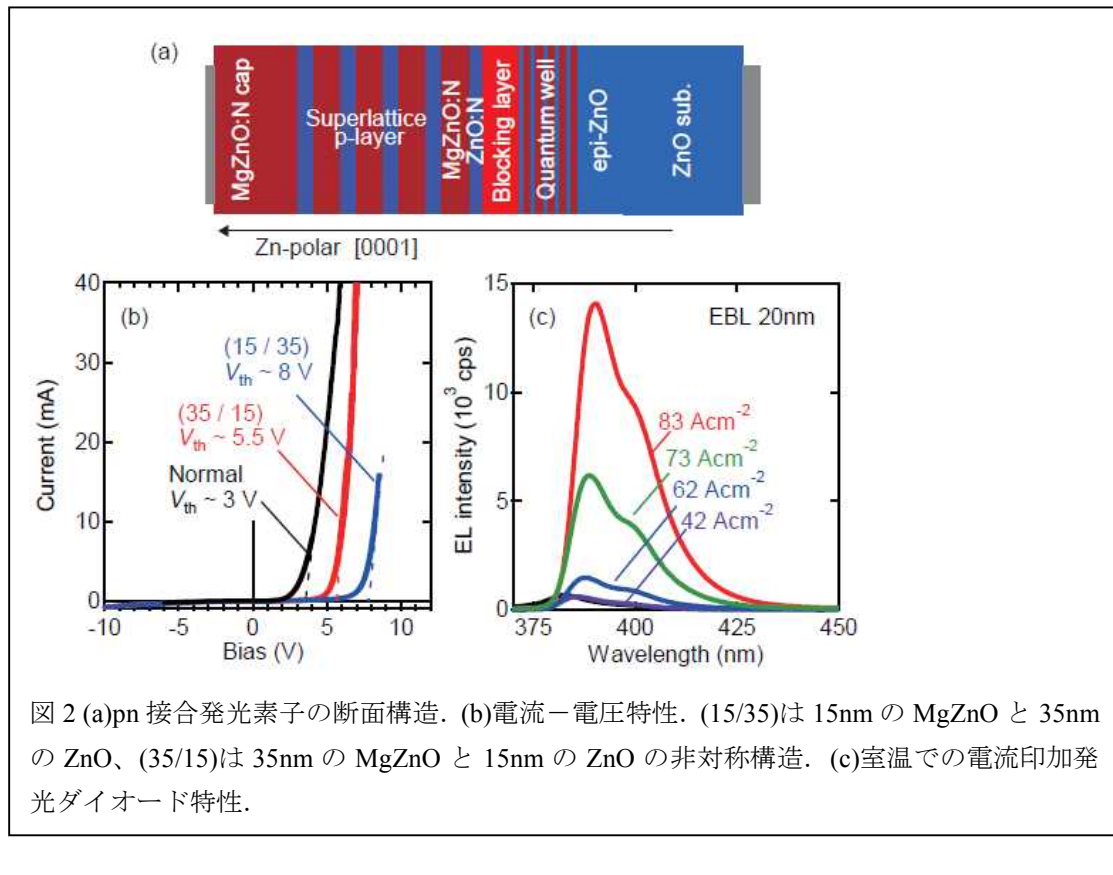


図2 (a)pn 接合発光素子の断面構造. (b)電流－電圧特性. (15/35)は 15nm の MgZnO と 35nm の ZnO、(35/15)は 35nm の MgZnO と 15nm の ZnO の非対称構造. (c)室温での電流印加発光ダイオード特性.

3. 今後の展開

本研究において、分極効果を構造制御によって広く活用できることが実証された。結晶内だけでなく、超格子構造内に電場を誘起する技術は、今後様々な展開が期待される。一つには、ウルツ鉱構造物質群の超格子構造における物性開拓で、太陽電池や発光素子などの光電変換素子の変換効率向上にも役立つ技術と考えられる。しかしながら、最も重要な技術は ZnO 系酸化物の発光素子や電界効果トランジスタ素子、または二次元電子系を用いた量子輸送素子への適用によって、その機能を発展させる技術へと深化していくことと考えられる。また、違った観点では、電界効果を適用する下地層として、真空一貫で磁性を有する物質や二次元層状物質との界面を形成すれば、ノーマリーオンでの物性発現を誘起できる可能性がある。元素と結晶構造のみならず、超格子構造の空間反転対称性を制御することで、構造内に自発分極を誘起できた実証結果は、今後の他の物質設計にも指針を与えることが期待される。

4. 評価

(1)自己評価

(研究者)

研究の進め方としては、検証すべき事項を順序立てて確認しながら順調にステップアップしたと考えている。予算執行については、異動があったものの、評価機器と薄膜成長用機器を順次導入することで、作製した試料の最適化実験や特性評価実験を円滑に進められた。

課題[1]の、二次元電子系を利用した電界効果トランジスタの動作と制御の結果では、結晶内に電場が生成されていることを実験的に確認できた。このことは、非対称構造の制御による自発分極などの特性制御が可能であることを意味しており、元素と結晶構造の一義的な性質だけではない、新しい機能開発の可能性としての超格子構造の一面を見出せたと言える。また、表面状態や絶縁体、金属との接合界面状態に影響されやすいトランジスタの立ち上がり電圧を、素子構造として制御できる技術となることから、今後有用になっていく可能性があると感じている。特に、GaN パワーデバイスの立ち上がり電圧制御は重要な技術であり、この知見が検討されていくことを期待する。しかしながら、課題[2]については、当初計画した内容まで深くは取り組みなかったと言わざるを得ない。Zn 極性において、非対称超格子の pn 接合と電子ブロッキング層の活用による、紫外線 390nm での電流注入発光観測には最低限到達できた。到達できなかった課題としては、O 面成長への窒素添加、Mg の異常拡散現象の理解と制御、発光特性の絶対評価、Hall 効果測定による正孔伝導の直接的な実験検証などが挙げられる。これらの知見こそ、半導体素子特性の基本的な性質理解と将来的な発展に向けた基盤情報であり、総括して反省すべき点である。

元素戦略と新物質科学の視点から見て、酸化物に限らず、全ての元素における結晶構造制御や超格子化による構造での新規性を引き出す技術開発は、将来的に重要な技術になると考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

薄膜化技術を駆使して連続的な組成変化や非対称な超格子構造を作製し、元来的には結晶構造の空間反転対称性から一義に決定される自発分極量を構造制御によって拡張することを目的とする。対象物質としてはユビキタス元素からなる酸化物半導体 ZnO。ZnO と ZnO:Mg では、自発分極量の差によって界面に二次元電子ガス(2DEG)が生成する。超格子構造を形成することでこの内部電場を利用し、TFT と LED の特性の制御を試みている。TFT に関しては閾値電圧の制御に成功し、後者では発光に閾値の変調を観測している。ZnO 薄膜で豊富な経験を有する本研究者ならではのよく考えた狙いであったが、最終目的である ZnO の優れた LED の実現に必要な高濃度の正孔の生成には残念ながら、現時点では成功していない。正孔生成が期待できる分極界面では、むしろ Mg イオンの拡散が誘発されており、ZnO という物質の本性として高濃度の正孔生成がかなり困難であることを思わせる。このレベルまで実験的に詰めた研究は、膨大な数の論文が報告されている ZnO 中でもこれまでなかったのではないかと考えられる。この研究で実証したコンセプトは GaN など他の半導体でも適用可能であり、本研究者のみならず、波及効果が期待できる。ZnO で性能のいい LED やレーザーダイオードができるかどうかは、酸化物半導体の本来のポテンシャルと限界を探る重要なテーマであり、実現できるとしたら本研究者が最右翼であろう。さらなるチャレンジに期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, Surface and interface engineering of ZnO based heterostructures fabricated by pulsed-laser deposition. Journal of Physics D: Applied Physics. 2014, 47, 034003-1-19. 2014年1月
2. Y. Kozuka, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, Challenges and opportunities of ZnO-related single crystalline heterostructures. Applied Physics Review. 2014, 1, 011303-1-18. 2014年1月
3. K. Imasaka, J. Falson, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, Spontaneous polarization driven Mg concentration profile reconstruction in MgZnO/ZnO heterostructures. Applied Physics Letters. 2014, 104, 242112-1-5. 2014年6月
4. T. Tambo, J. Falson, D. Maryenko, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, Air-gap gating of MgZnO/ZnO heterostructures, Journal of Applied Physics. 2014, 116, 084310-1-5. 2014年8月

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

- 1, 第5回物質科学セミナー 2012年11月
酸化物半導体 ZnO の魅力(国内/招待)
- 2, 「強磁場コラボラトリーが拓く次世代の強磁場サイエンスの展望」 2012年11月
酸化物界面における量子ホール効果研究の現状と将来展望(国内/招待)
- 3, 第6回物性科学領域横断研究会 2012年11月
高品質 ZnO 薄膜の作製と酸化物エレクトロニクスへの応用(国内/招待)
- 4, The 40th international symposium on Compound Semiconductors, Kobe, 2013. 5. 23
Interface engineering for high mobility 2DEG on polar-oxide semiconductors (国際/招待)
- 5, JSAP-MRS symposium, Kyoto, 2013.9.19
Polar discontinuity effect in Wurtzite ZnO based heterostructures (国際/招待)
- 6, MRS Fall meeting, Boston, 2013. 12. 4
High mobility 2D transport in well-regulated ZnO based wurtzite heterostructures (国際/招待)

受賞

- 1, 凝縮系科学賞 2012年11月
「高品質 ZnO 薄膜の作製と酸化物エレクトロニクスへの応用」

解説記事

1, ZnO ヘテロ構造を用いた光・電子素子応用への展望

塚崎敦、小塚裕介、川崎雅司

電子情報通信学会誌 3月号 p. 227 (2014).

2, 酸化亜鉛ヘテロ界面の高品質化と二次元量子輸送現象

フォルソン・ジョセフ、小塚裕介、塚崎敦、川崎雅司

応用物理 84巻、11月号、p. 984 (2015).