

研究課題別評価

1 研究課題名:

酸化物量子井戸構造を用いた発光素子及び光非線形性素子の開発

2 研究者氏名:

大友 明

3 研究のねらい:

半導体量子井戸構造は、種々の量子現象の先端的な研究分野を生み出すとともに、半導体レーザーや高速光変調器などの光デバイス開発に革新をもたらしてきた。一方、酸化物半導体は、半導体としての電子機能に加えて強磁性、強誘電性、超伝導など多様な物性を制御することが可能であるため、次世代のエレクトロニクスや情報産業を支える超機能デバイスを構築するための候補として期待されている。しかしながら、単結晶エピタキシャル薄膜を基盤とした量子構造の物性研究はこれまでほとんど例がなかった。

本研究では、我々がこれまでに開発してきた酸化物薄膜成長の原子層制御技術を用いて、酸化物量子井戸構造を創製し、新しい光デバイスの開発に向けた基盤技術を構築することを目的とした。具体的には、大きなイオン分極を有するワイドギャップ酸化物半導体に注目し、ヘテロ界面の構造と電子物性の相関関係、特に分極電荷と局所電子状態の制御因子を明らかにして量子現象の観測を目指すとともに、物質系として未開拓の領域に光エレクトロニクス素子応用への可能性を開拓することをねらいとした。

4 研究成果:

1. $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ヘテロ構造および超格子薄膜

ペロブスカイト酸化物半導体は、化合物半導体にはない特徴として誘電率が一桁以上異なる物質のヘテロ接合で格子整合量子井戸構造を成長できる。花村らは、井戸層に高い誘電率、障壁層に低い誘電率の物質を選択した場合、励起子の結合エネルギーを大幅に増大できることを理論的に示した。我々は、この“誘電性増強効果”が極めて大きく、励起子効果を利用した光機能性素子の室温動作が期待できる $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ヘテロ構造に着目した。このヘテロ接合を構築する上で問題となるのは、界面における分極不連続である。図 1(A)は、 $(\text{LaO})^+$ 層と $(\text{TiO}_2)^0$ 層を接合した(100)界面で生成された余剰電子が SrTiO_3 層に自発的にドーピングされる様子を示している。

$(\text{TiO}_2)^0$ 層で終端した(100) SrTiO_3 基板上に LaAlO_3 薄膜を成長して図 1(A)の界面を作製した。この界面は低温まで金属伝導を示した。移動度は2 Kで $10,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達し、明瞭なシュブニコフ・ドハース(SdH)振動が観測された[図 1(B)]。SdH振動の磁場方位依存性は、フェルミ面が等方的であることを示している。さらに、もう一つの終端構造である $(\text{AlO}_2)^-/(\text{SrO}_2)^0$ 界面は絶縁体であること、両終端で被覆した界面ではその被覆率に対して電子濃度がほぼ線形に

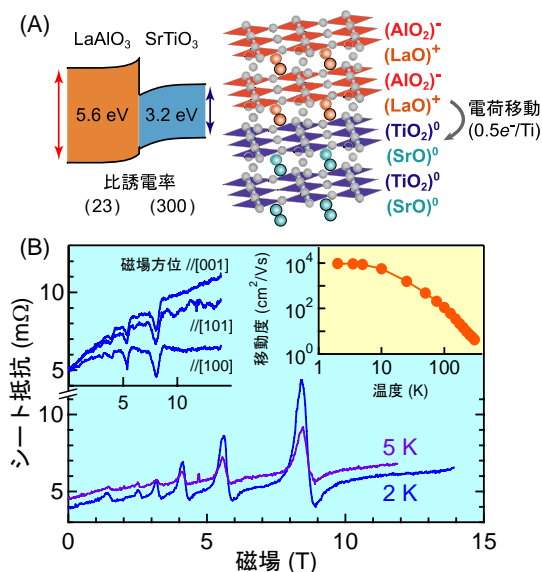


図 1: $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ヘテロ界面。(A) バンドラインナップ(括弧内の数字は室温の誘電率)および分極不連続と電荷移動の関係。(B) 振動磁気抵抗効果。挿入図は移動度の温度依存性(右上)および磁気抵抗の磁場方位依存性(左上)。

変化することがわかった。 $(\text{AlO}_2)^-/(\text{SrO}_2)^0$ 界面が正孔伝導を示さないことは、酸素空孔の生成（イオン補償）によると考えられる。その根拠として以下の実験事実が挙げられる。 $\text{LaAlO}_3\text{--SrTiO}_3$ 混晶薄膜の電子濃度の組成依存性は、電子補償とイオン補償が同時に起こると考えるとよく説明できる（図 2）。

ここで述べた研究を外観すると、化合物半導体で古くから知られている GaAs--ZnSe などの原子価不整合混晶や $(100)\text{GaAs/Ge}$ などの分極ヘテロ界面の問題とも関連し、ペロブスカイト酸化物半導体量子井戸構造を作製する上で重要な界面設計指針が得られたと結論できる。

我々は、終端界面を制御した超格子薄膜を成長し、光吸収分光法によって界面の分極に起因するバンド構造の変調についても調べた。これまでのところ励起子準位の観測には至っていないが、界面構造に依存した量子サイズ効果が観測された。この実験結果は、第一原理計算で得られた超格子の電子構造とも一致した。さらに、ナノスケールの界面操作による d 軌道の縮重度制御という観点でも興味深い結果が得られた。本研究の別の観点では、図 1(A)の界面において室温でバルクの 10 倍近い巨大なゼーベック効果が見出されており、熱電材料としての展開も期待できる。

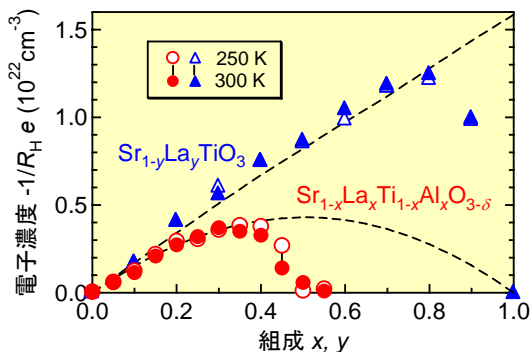


図 2: $\text{Sr}_{1-y}\text{La}_y\text{TiO}_3$ と $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ 混晶薄膜。電子濃度の組成依存性。

2. ZnO/MgZnO ヘテロ界面の量子ホール効果

ZnO 系半導体は、窒化物半導体に継ぐ紫外発光材料として最近注目されている。 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。高純度単結晶の室温における電子移動度は $440 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ であり、酸化物半導体の中では最も高い。 $\text{ZnO/Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ヘテロ構造は、ほぼ完全に格子整合する系である。これまでに量子井戸構造の光物性や輸送特性に関する研究が報告されているが、ヘテロ界面における分極不連続の効果については明らかになっていない。そこで本研究では、2 次元電子ガス(2DEG)の制御要因、すなわち分極不連続で誘起される界面電荷の効果を明らかにすることを目的とした。その結果、 $\text{ZnO/Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ヘテロ界面に高移動度 2DEGを形成すること、その密度を制御すること、および量子ホール効果を観測することに成功した。

図 3Aおよび 3Bは極低温で測定した磁気伝導の一例であるが、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は、量子ホール効果の発現を示している。特筆すべきことは、10 Tでランダウ指数 2 が得られるまで 2DEG密度を低減できている点である(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 軸方向の格子定数が x とともに増加する傾向によって実現されているといえる。磁場の逆数に対する振動周期を詳しく解析すると、試料AやBでは異常が見られた(図 3C)。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および分極電荷に起因した井戸層の内部電界によるスピン分裂、あるいは多谷バンドの存在が可能性として挙げられる。表 1 に物性パラメータをまとめるが、室温における移動度は $\sim 150 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ 程度であり、低温では $5,000 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ を超える値が得られている。

表 1. $\text{ZnO/Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ヘテロ界面の物性パラメータ。

試料	Mg 組成	電子密度 (10^{12} cm^{-2})		移動度 [$\text{cm}^2/(\text{Vs})$]	
		1 K	300 K	1 K	300 K
A	0.15	0.66	39	5,500	150
B	0.2	1.8	5.0	4,900	160
C	0.2	3.7	11	2,700	160

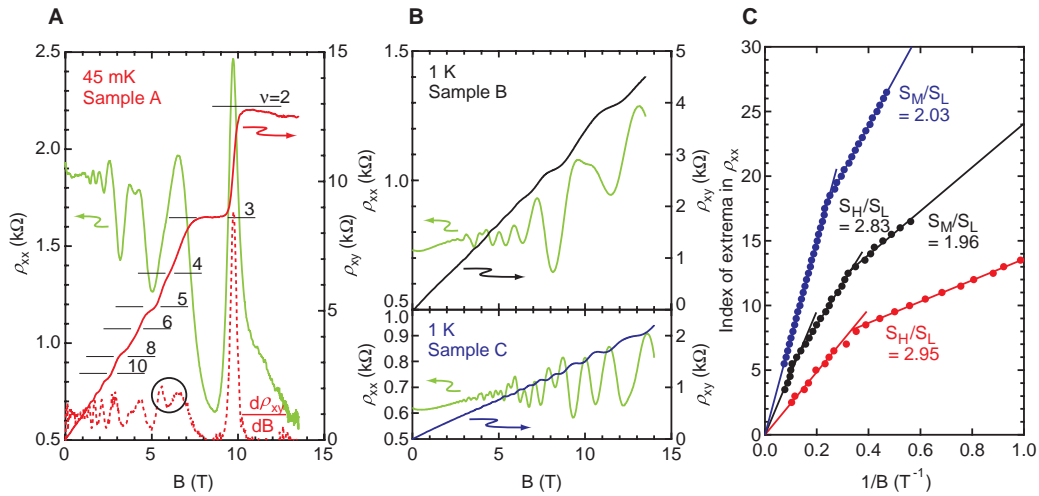


図 3: ZnO/Mg_xZn_{1-x}Oヘテロ界面. (A) 試料Aの磁気抵抗およびホール抵抗. (B) 同じく、試料BとCに対するもの. (C) 各試料におけるファン・ダイヤグラム. S_H/S_L は低磁場と高磁場の振動周期の比を示している.

2DEG密度の制御要因を界面の分極電荷の観点から検討した. 我々は、ウルツ鉱型結晶に共通する結晶化学的な経験則と複数の理論値から見積もったMg_xZn_{1-x}Oの自発分極(P_{sp})を用いて、2DEG密度のMg組成依存性に対する説明を試みた. 図 4(A)に実験に用いた薄膜の構造を示す. 厚さ 100 nmのMg_xZn_{1-x}O層は、高温アニールによって歪みが緩和しているので、Mg_xZn_{1-x}O層から圧縮歪みを受けたZnO層(~ 500 nm)にのみ圧電分極(P_{pe})が生じる. Mg_xZn_{1-x}Oの $|P_{sp}|$ はZnOよりも大きいこと、表面はO面で終端されていることから、自発分極だけ考慮すると $|P_{sp}/e|$ の正電荷は表面ではなく界面に誘起される. この電荷がZnO層の圧電分極電荷 $|P_{pe}/e|$ 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. 実験で得られた 2DEG密度のMg組成依存性はこの傾向をよく反映しており、フィッティング (青の実線) から得られる $|P_{pe}/e|$ (赤の実線)は理論値の範囲(青の帯)とよい一致を示した[図 4(B)].

以上の結果から $0.1 < x < 0.15$ でさらに低い 2DEG密度が実現できることがわかる. このことは、同じウルツ鉱型のGa_{1-x}Al_xN系ヘテロ構造ではxや積層構造の制御では容易に実現せず(Al_xGa_{1-x}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)、ZnO/Mg_xZn_{1-x}Oヘテロ構造に固有の特性といえる.

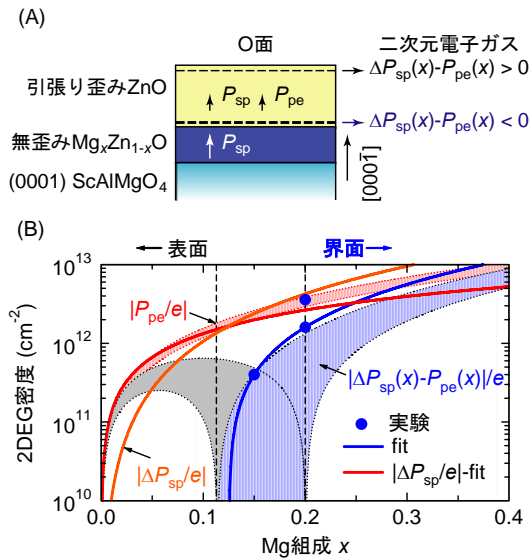


図 4: (A) ZnO/Mg_xZn_{1-x}Oヘテロ構造の模式図. (B) 分極電荷密度および 2DEG密度のMg組成依存性.

5 自己評価:

ワイドギャップ酸化物半導体ヘテロ界面の構造制御とその光・電子物性、特に金属的界面で発現する量子伝導効果について研究を行った. 提案時の研究計画では、(1)酸化物量子井戸構造の作製、(2)誘電性増強効果の検証、(3)励起子効果を利用した発光素子及び光非線形性素子

の開発を目標として設定した。(1)に関してはほぼ達成できた。原子層制御技術とハイスループット評価技術を確立したので、多数の試料に対する系統的な実験結果に基づき界面構造と物性の相関関係を明らかにすることができた。PLDIによる薄膜成長のダイナミクスを解明し、最適な成長条件を確実に設定できるレシピを確立できたことが大きい。研究室では、不慮のトラブルに見舞われた装置の復旧後、速やかな実験再開を可能にする方法として定着している。(2)については残念ながら効果を確認するまでに至っていない。しかし、我々は界面構造に依存した量子サイズ効果の観測に成功した。第一原理計算の結果は、実験結果とよい一致を示した。また、計算から界面の分極によってTi3d軌道の縮退が解ける効果を見出した。今後は、まず理論的なバックグラウンドを深く掘り下げることにつながる実験を計画し、再チャレンジしたい。(3)は(2)の延長上に計画したものの、全く取り組むことが出来なかった。非常に残念であるが、研究計画を練るにあたって単なる自分のアイデアに過信しすぎた点を反省している。今後の研究における教訓として活かしたい。他の研究機関から還元したバルクSrTiO₃が強いバンド端発光を示すことが報告されているので、この研究は方向修正を加えて継続するつもりである。一方、当初目標としていなかったZnO系ヘテロ接合における量子ホール効果の観測という成果も得ることができた(Science誌に掲載予定)。(1)の研究によってヘテロ界面の分極不連続への理解が進んだことが研究の契機となった。全体として、当初の目標を達成することはできなかったものの、2つのワイドギャップ酸化物ヘテロ構造で分極界面と量子伝導をキーワードとするインパクトのある成果を残せたと自負している。

6 研究総括の見解:

化合物半導体のうち、III-V族混晶材料は精密なヘテロエピタキシャル結晶成長技術が早くから確立し、量子構造を持つ光デバイスや高速電子デバイスに広く応用されてきた。一方で酸化物半導体の材料物性研究は遅れて進歩したが、強結合性に由来する多様な物性を有し、またバンドギャップが大きいことから高温でも安定な電気的性質を持つことが期待できる。我国は酸化物半導体の研究で世界の最先端を担っているが、本研究では結晶成長の制御性を一段と高めることにより量子効果を実現できる酸化物半導体を開発することを目指している。

主たる成果として次の3点を挙げることができる。1) パルスレーザー堆積法による高品質LaAlO₃/SrTiO₃ヘテロ構造結晶の作製と界面構造に依存した電気・光学物性の評価(Nature誌に掲載); 2) ペロブスカイト混晶Sr_{1-x}La_xTi_{1-x}Al_xO_{3-δ}の作製と電気輸送特性の精密評価(APL誌に掲載); 3) ZnO/Mg_xZn_{1-x}Oヘテロ界面の量子ホール効果観測(Science誌に掲載予定)。酸化物半導体の品質を高め、III-V族半導体なみの量子効果観測を実現したインパクトは大きい。III-V族よりも界面構造に敏感であるため、界面構造の同定が重要であるがシュブニコフ・ドハース振動などの量子効果観測によって電子状態をより直接的に調べることができるようになった。

これらは原著論文9篇、解説論文2件、公開された特許2件、学会招待講演10件に結実した。全体として予想に見合う水準の優れた研究であると判断する。

7 主な論文等:

(1) 原著論文(9件)

- [1] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, "A high mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface," *Nature* **427**, 423-426 (2004).
- [2] A. Ohtomo, J. Nishimura, Y. Murakami and M. Kawasaki, "Electronic transport properties in SrTiO₃-LaAlO₃ solid-solution films," *Appl. Phys. Lett.* **88**, 232107-1-3 (2006).
- [3] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Kita, Y. Ohno, H. Ohno and M. Kawasaki, "Quantum Hall effect in polar oxide heterostructures," *Science*, in press.

(2) 特許出願(2件)

発明者: 大友 明

発明の名称: 酸化物量子井戸構造及びそれを用いた光デバイス

出願人: 独立行政法人科学技術振興機構

出願番号（出願日）：特願 2004-066119（2004 年 3 月 9 日）
公開番号（公開日）：特開 2005-259815（2005 年 9 月 22 日）

発明者：大友 明，川崎雅司，西村 潤，大久保敦史
発明の名称：ワイドギャップ導電性酸化物混晶及びそれを用いた光デバイス
出願人：国立大学法人東北大学長
出願番号（出願日）：特願 2004-231061（2004 年 8 月 6 日）
公開番号（公開日）：特開 2006-49704（2006 年 2 月 16 日）

（3）招待講演（10 件）

- [1] A. Ohtomo, “Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices and alloys,” Annual APS March Meeting 2005 (Los Angeles, USA) March 21 – 25, 2005.
- [2] A. Ohtomo, A. Tsukazaki, J. Nishimura, and M. Kawasaki, “Integrated thin film and device libraries based on conducting wide-gap oxides,” 2005 MRS Fall Meeting (Boston, USA) November 28 – December 2, 2005.

（4）受賞（0 件）

（5）総説（2 件）

- [1] 大友 明, ファン ハロルド：「一格子層の結晶成長から生まれる新しい物理」パリティ **19** (5), 18-25 (2004).
- [2] 大友 明, ファン ハロルド：「SrTiO₃ヘテロ構造の高移動度電子輸送」応用物理 **73** (5), 605-609 (2004).

（6）新聞発表（1 件）

- [1] 日経産業新聞（2004 年 1 月 30 日）
「絶縁体境界に電流，金属と同程度を確認」