

Zn(Mg,Cd)O混晶の光学特性評価とヘテロ構造発光デバイスの研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2012-01-13 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 山本, 兼司 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00006369

静岡大学 博士論文

Zn(Mg,Cd)O 混晶の光学特性評価と
ヘテロ構造発光デバイスの研究

2009年12月

創造科学技術大学院 自然科学系教育部

ナノビジョン工学専攻

山本 兼司

概要

ZnO 系可視域発光デバイスの実現に向けて、Zn(Mg,Cd)O 三元混晶をリモートプラズマ励起有機金属化学気相堆積 (RPE-MOCVD) 法で成長し、その光学特性を中心に評価を行った。そして励起子再結合の増強に伴う高効率発光をねらい、 $Zn_{1-x}Cd_xO/ZnO$ 多重量子井戸構造を作製した。さらに Zn(Cd,Mg)O 系ヘテロ接合による発光デバイスを作製してバンドラインアップを評価した。

まず、Zn(Mg,Cd)O 混晶薄膜を RPE-MOCVD 法で a 面サファイア基板上に成長した。これら格子定数やバンドギャップと混晶組成の関係を系統的に調べた。ラジカルを用いた熱非平衡度の高い結晶成長条件が広い混晶組成範囲でウルツ鉱構造 Zn(Mg,Cd)O の実現を可能とし、特に $Zn_{1-x}Cd_xO$ 混晶は Cd 組成 0.6 までの広い範囲で得られることを示した。 $Zn_{1-x}Cd_xO$ の Cd 組成を調整することでそのバンドギャップを 3.3 eV ($x=0$) から 1.9 eV ($x=0.6$) の紫外から青、緑、赤の可視域全域で発光波長を制御できるようになった。また $Mg_yZn_{1-y}O$ 混晶についても同様に、Mg 組成を調整することでバンドギャップ 3.3 eV ($y=0$) から 3.7 eV ($y=0.25$) まで制御できることを示した。広い範囲でのバンドギャップ制御の実現によって、RPE-MOCVD 法の混晶系材料の成長に対する優位性を示した。さらに、Zn(Mg,Cd)O 混晶の発光エネルギーやストークスシフトと混晶組成の関係を明らかにした。

Zn(Mg,Cd)O 三元混晶の PL アロイブローデニングを評価した。Steady-state PL 測定によって、Zn(Mg,Cd)O の PL 半値幅が混晶組成に対して大きく依存することが分かった。 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 混晶の PL 半値幅は Cd 組成 0.3 で極大となるように増大し、 $Mg_yZn_{1-y}O$ 混晶では Mg 組成 0.3 の範囲においては Mg 組成の増加に伴って PL 半値幅は単調に増大した。この PL 半値幅の増大傾向は統計的な混晶ゆらぎに基づく PL 半値幅計算値の増大傾向と良く一致した。混晶組成ゆらぎの程度を表すパラメータであるストークスシフトも混晶組成に対して同様の増大傾向を示したことから混晶組成が PL 半値幅の増大に影響することを示した。しかし、PL 半値幅が計算値よりも 3 倍程度大きいことから、他にも要因があると考えて time-resolved PL 測定から励起子の局在化を評価した。励起子の局在化の増大傾向は PL アロイブローデニング傾向と良く一致した。Zn(Mg,Cd)O 混晶の PL アロイブローデニングは統計的な混晶組成ゆらぎのみならず、励起子のボーア半径が小さいことを反映した励起子の局在化が大きく影響することを明らかにした。

励起子再結合の増強による発光効率を増大をねらい、ZnO 系多重量子井戸構造 (MQWs) を作製した。青緑色 PL 発光の $Zn_{0.85}Cd_{0.15}O$ 井戸層/ZnO 障壁層 MQWs は、c 面 ZnO バッファ層 (100 nm 厚)/a 面サファイア基板に成長した。井戸層

の Cd 組成 0.15 は薄膜で広い PL 半値幅を示した Cd 組成域であり、量子井戸構造の状態密度を反映した発光スペクトル半値幅の狭化をねらった。MQWs は $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ 井戸層と ZnO 障壁層 (10 nm) との積層 10 周期で構成され、井戸層幅を 21 nm から 2 nm まで薄した。 $\text{Zn}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}$ 井戸ならびに ZnO 障壁の各層厚さは、予備実験から得た成長速度に従って成長時間で制御した。XRD サテライトパターンによって MQWs の周期性が設計値と一致することが分かった。MQWs の発光準位を低温 cw-PL 測定で評価すると、井戸層幅の薄化に伴った PL ピークのブルーシフトを観測した。このブルーシフトが有限矩形井戸型ポテンシャルで計算した井戸層内の量子準位のシフトと良く一致したことから、PL が井戸層内での量子準位間遷移による発光であることが分かった。さらに、PL 発光寿命が井戸層幅の薄化に伴い短時間化することを時間分解 PL 測定によって明らかにした。この寿命から見積もった励起子の振動子強度は、薄膜の値よりも 1.3 倍大きく、井戸層内で励起子再結合の増強されていることが示された。

$n\text{-Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}$ 障壁層/ $n\text{-Zn}(\text{Mg},\text{Cd})\text{O}$ 活性層/ $p\text{-4H-SiC:Al}$ ヘテロ接合を作製し、そのバンドラインナップを EL 特性から評価した。そして発光メカニズムを明らかにした。 $n\text{-Zn}(\text{Mg},\text{Cd})\text{O}$ 活性層として $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ ($x > 0.05$) を用いた場合はタイプ I ヘテロ接合となり、 $p\text{-4H-SiC:Al}$ から $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 層への正孔注入によって、 $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 層で効率良く EL 発光することが分かった。一方、 $n\text{-ZnO}$ や $n\text{-Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}$ を用いた場合はタイプ II ヘテロ接合となり、2.9 eV 付近でブロードに EL 発光することを示した。このブロードな EL 発光は 2 つの発光再結合過程が寄与していると推測され、低注入電流での EL は、タイプ II ヘテロのためにヘテロ界面で空間的に分離されたキャリアの再結合による発光が支配的となる。高注入電流での EL は $n\text{-Zn}(\text{Mg},\text{Cd})\text{O}$ 層から $p\text{-SiC:Al}$ 基板へ電子が注入されて $p\text{-SiC:Al}$ 基板でのキャリアの再結合による発光が支配的となる。

本研究により $\text{Zn}(\text{Mg},\text{Cd})\text{O}$ 系半導体による可視域のみならず短波長発光ヘテロデバイスの実現可能性を示した。

In order to fabricate ZnO-based light-emitting diodes, I have fabricated Zn(Mg,Cd)O ternary alloys, $Zn_{1-x}Cd_xO/ZnO$ multiple quantum wells and ZnO-based hetero-junction diodes by remote-plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition (RPE-MOCVD) technique and characterized the optical properties.

I have clarified the dependency of the bandgap of Zn(Mg,Cd)O ternary alloys on alloy content, which was analyzed with high accuracy by atomic absorption spectroscopy. The bandgap of Zn(Mg,Cd)O is tunable from red (1.8 eV) to UV (3.7 eV) by changing alloy content.

I have described the alloy broadening in PL from Zn(Mg,Cd)O by applying the theory based on statistical alloy fluctuation. I have clarified that the alloy broadening in PL is in good agreement with the increment tendency of FWHM of PL caused by the statistical alloy fluctuation. As another way to confirm alloy broadening, we derived the localization of exciton in Zn(Mg,Cd)O alloys. The increment tendency of localized depth is also in good agreement. In Zn(Mg,Cd)O alloys, the localization of exciton strongly affects broadening of PL FWHM due to small Bohr radius of exciton.

I have fabricated ZnO-based multiple quantum wells (MQWs), in order to the enhancement of exciton recombination in $Zn_{0.85}Cd_{0.15}O$ well layer. The blue PL from MQWs consisting of 10-periods $Zn_{0.85}Cd_{0.15}O/ZnO$ has been observed. PL peak energy taken at 20 K increases with decreasing the $Zn_{0.85}Cd_{0.15}O$ well width from 21 nm to 2 nm. PL is the emission of a transition between quantum levels in $Zn_{0.85}Cd_{0.15}O$ well. Moreover, an oscillator strength of exciton in MQWs estimated from PL lifetime by Feldmann's model is 1.3 times larger than that in bulk.

I discussed the band line-up in ZnO-based hetero-junction (HJ) diodes utilizing *p*-4H-SiC:Al substrate by evaluating the EL. I have clarified the HJ is type I, when the Cd content in *n*- $Zn_{1-x}Cd_xO$ is less than 0.05. On the other hand, EL from the HJ consisting of *n*-ZnO and *n*- $Mg_{0.13}Zn_{0.87}O$ is broad due to type-II.

博士學位論文目次

山本 兼司

Zn(Mg,Cd)O 混晶の光学特性評価とヘテロ構造発光デバイスの研究

目次

第1章	序論	
	1.1 研究背景	1
	1.2 ZnO 系半導体材料の背景	2
	1.3 ZnO 系発光デバイスの背景	3
	1.4 ZnO 系量子井戸構造の背景	3
	1.5 研究の目的	5
	1.6 論文の構成	6
第2章	実験方法	
	2.1 結晶成長技術	11
	2.2 リモートプラズマ励起有機金属化学気相堆積法	11
	2.3 実験方法	17
	2.3.1 成長基板	17
	2.4 フォトルミネセンス (PL) 測定系	20
	2.4.1 定常 PL (Steady-state PL)	20
	2.4.2 時間分解 PL (Time-resolved PL)	21
第3章	Zn(Mg,Cd)O 三元混晶成長	
	3.1 はじめに	24
	3.2 実験方法	25
	3.3 結果と考察	26
	3.3.1 結晶構造	26
	3.3.2 光学バンドギャップ	28
	3.3.3 発光特性	31
	3.4 まとめ	32
第4章	Zn(Mg,Cd)O 三元混晶の PL アロイブローデニング	
	4.1 はじめに	34
	4.2 実験方法	35

	4.3 結果と考察 -----	36
	4.3.1 Steady-state PL 評価 -----	36
	4.3.2 Time-resolved PL 評価 -----	41
	4.4 まとめ -----	46
第5章	Zn _{0.85} Cd _{0.15} O/ZnO 多重量子井戸構造の作製	
	5.1 はじめに -----	49
	5.2 実験方法 -----	50
	5.3 結果と考察 -----	52
	5.3.1 周期性 -----	52
	5.3.2 量子準位間 PL 発光 -----	53
	5.3.3 励起子再結合の増強 -----	55
	5.4 まとめ -----	58
第6章	<i>n</i> 型 Zn(Mg,Cd)O/ <i>p</i> 型 4H-SiC ヘテロ接合のバンドラインナップ評価	
	6.1 はじめに -----	60
	6.2 実験方法 -----	61
	6.3 結果と考察 -----	63
	6.3.1 電流電圧特性 -----	63
	6.3.2 エレクトロルミネセンス -----	64
	6.3.3 バンドオフセット -----	70
	6.4 まとめ -----	73
第7章	結論 -----	75
付録 1	水平型 RPE-MOCVD 成長でのサセプタ高さに対する ZnO の 膜厚分布の依存性 -----	78
付録 2	非極性 <i>a</i> 面 Zn _{1-x} Cd _x O 混晶成長 -----	81
付録 3	励起子局在における発光寿命のエネルギー分散式の導出 ----	85
付録 4	Zn _{1-x} Cd _x O/ZnO MQWs の量子準位の計算 -----	87
	謝辞 -----	90
	発表論文リスト -----	92

第1章 序論

1.1 研究背景

高度情報化社会の根底を支えているシリコン (Si) デバイスはその優れた特性やその微細加工技術によって成り立ち、エレクトロニクスの主役の座を占めている。一方化合物半導体は Si デバイスでは達成し得ない分野や、さらなる高性能化を目指して研究が進められている。その応用として、発光ダイオード (LED: Light Emitting diode) やレーザーダイオード (LD: Laser Diode) が挙げられる。現在 LED は信号機に用いられ、LD は CD (Compact Disk), DVD (Digital Versatile Disk) の光ピックアップ、光ファイバー通信に用いられ、様々な分野での応用が見受けられる。半導体レーザーの波長が短いほど光ディスク上に集光スポット径を小さくでき、光ディスクの記録密度を上げることができる。そのため、次世代光情報通信技術にはレーザー光源の短波長化が必要となる。これまで発光デバイスでは、III-V 族化合物半導体が応用されている。LD に用いられる化合物半導体は、光ファイバー通信用 1.55 μm (近赤外発光) には InGaAsP を、CD ピックアップ用 780 nm (赤色発光) レーザーには GaAs 系量子井戸を、DVD ピックアップ用 660 nm (赤色発光) レーザーには AlGaInP, Blu-Ray ピックアップ用 405 nm (紫発光) レーザーには InGaN が用いられている。さらに緑色発光半導体レーザーの実現を目指して AlGaInP の短波長発光化や逆に InGaN の長波長化が検討されているが、両者ともに 500 ~ 600 nm の波長域で発光出力が急激に低下するために緑色発光の半導体レーザーは実現されていない。

短波長発光デバイス材料 GaN は直接遷移型のワイドバンドギャップ半導体であり、結晶構造は六方晶系ウルツ鉱構造をとる。GaN 系発光デバイスは通常 *c* 面 (極性面) を用いた構造であるが、この *c* 面構造では発光効率が低いという点が課題である。これは結晶構造が結晶対称性の低いウルツ鉱構造のために、量子井戸構造を形成した際に井戸層に生じる自発分極とピエゾ分極によって電子と正孔を空間的に分離するように内部電界が発現 (量子閉じ込めシュタルク効果) する。これによって再結合確率が低下してしまう。内部量子シュタルク効果を取り除いて発光効率を増大させるために、無極性面や半極性面のデバイス構造の研究が盛んに行われている。最近では非極性 *m* 面紫色発光¹⁻¹⁾や半極性緑色発光¹⁻²⁾の InGaN 系レーザーが報告され、高効率発光化に向けた研究がますます盛んに行われている。その中、高発光効率な短波長から可視域の発光材料として酸化亜鉛 (ZnO) が注目されている。

1.2 ZnO 系半導体材料の背景

ZnO は古くから多結晶体として用いられている材料であり、その応用として顔料、蛍光体、表面弾性波素子、ガスセンサー、バリスター、透明導電膜など広く利用されている材料である。最近では、ZnO の薄膜結晶成長技術¹⁻³⁾⁻¹⁻¹⁰⁾の進歩に伴い、半導体としての特性が注目されている。特に励起子を用いた高効率な発光デバイス材料として期待され、研究が盛んに行われている。ZnO は、室温でワイドバンドギャップ 3.3 eV を持つ直接遷移型半導体である。特長は、励起子結合エネルギー 60 meV が非常に高いことである。励起子とは結晶中に励起される素励起単位であり、電子と正孔が水素原子のようにクーロン力で互いに結合し安定した状態である。この励起子の結合エネルギーが室温の熱エネルギー $k_B T \sim 26$ meV よりも 2 倍以上高いため、室温においても励起子が安定して存在でき、励起子再結合による高効率な発光を得る。他ワイドギャップ半導体 (ZnSe: 18 meV, GaN: 24 meV) と比べても大きい。さらに、屈折率は 2.0 と他ワイドギャップ半導体 (ZnSe: 2.6, GaN: 2.5) と比べても低い。そのため高い光取り出し効率を持つことから高効率な発光素子材料として期待されている。

半導体発光素子はダブルヘテロ接合の発光波長は活性層のバンドギャップによって決まるため、ZnO 系混晶によるバンドギャップエンジニアリングは重要な技術である。ZnO 系混晶によるナローギャップ化の候補材料としては $Zn_{1-x}Cd_xO$ 混晶¹⁻¹¹⁻¹⁶⁾がある。一方、ワイドギャップ化の候補材料として $Mg_zZn_{1-y}O$ 混晶¹⁻¹⁷⁻²⁶⁾が主に検討され、盛んに研究されている。他にも $Zn_{1-z}Cu_zO$ ¹⁻²⁷⁾や、 $Be_zZn_{1-z}O$ ¹⁻²⁸⁾など様々な材料で検討されている。これら候補の中で $Zn_{1-x}Cd_xO$ 並びに $Mg_zZn_{1-y}O$ は混晶材料として適している。 Zn^{2+} のイオン半径 (配位数 4) が 0.6 Å であり、 Cd^{2+} 並びに Mg^{2+} のイオン半径 (配位数 4) はそれぞれ 0.74 Å, 0.57 Å と Zn^{2+} に近い¹⁻²⁹⁾。そのため、混晶化に伴う格子定数の変化が小さいために、ヘテロ構造を形成した際の格子不整合度が小さく抑えられるためである。ZnO 系半導体は励起子のボーア半径が小さいため、混晶組成のゆらぎが発光特性に顕著に現れる。InGaN でも報告されているように、混晶材料中の局所的に高い混晶組成領域に励起子が局在化するためである。結果として、発光発光スペクトルが広いことが課題となるが、発光効率の増大が期待される。

ZnO 系半導体の結晶成長はこれまでに様々な方法で検討されている。分子線エピタキシー (MBE; Molecular Beam Epitaxy) 法を始め、パルスレーザー堆積法、有機金属化学気相堆積法 (MOCVD; Metalorganic Chemical Vapor Deposition) 法、ミスト CVD 法スパッタリング法、ゾルゲル法等がある。しかし、混晶成長はどの結晶成長法において難しいが、ラジカルを用いた MOCVD (リモートプラズマ励起 MOCVD) 法で高い混晶組成までの $Zn(Mg,Cd)O$ 三元混晶が得られている。

1.3 ZnO 系発光デバイスの背景

ZnO 系発光デバイスの実現に向けての課題は大きく下記の3つがある。

- (1) ZnO 系混晶のバンドギャップエンジニアリング
- (2) p 形伝導性制御
- (3) ヘテロ構造・接合の作製

pn 接合を形成するために、 p 型及び n 型の伝導性制御が必要である。最近、 p - i - n ZnO ホモ接合からの青色 EL 発光¹⁻³¹⁾や、 p - n ZnO ホモ接合から EL 発光¹⁻³²⁾が報告されているが、欠陥を介した発光である¹⁻³³⁾。ZnO は酸素空孔や格子間亜鉛のドナー性欠陥を生じやすく、 n 型になり易い。ZnO の p 型ドーピングはこれまでに種々のドーパントを用いて研究されており、I 族元素 Li, Na, K, Cu や、VI 族元素の N, P, As などが検討されてきた。さらに、Ga と N を比率 1:2 で同時ドーピングすることで p 型 ZnO を得られるとの理論的な提案¹⁻³⁰⁾もあり検討されているが、現在 10^{18} cm^{-3} 程度の高い正孔濃度を再現性良く得ることは難しい。そのため、 pn ヘテロ接合の正孔注入層として様々な p 型ワイドギャップ半導体を用いられ、これと n 型 ZnO で形成したヘテロ接合が多く検討されている。 p 型半導体として Si ¹⁻³⁴⁾、 Cu_2O ¹⁻³⁵⁾、 SrCu_2O_2 ¹⁻³⁶⁾、 NiO ¹⁻³⁷⁾、 ZnTe ¹⁻³⁸⁾、GaN 薄膜¹⁻³⁹⁾、AlGaN 薄膜¹⁻⁴⁰⁾、6H-SiC 基板¹⁻⁴¹⁾、4H-SiC 基板¹⁻⁴²⁾、ダイヤモンド薄膜¹⁻⁴³⁾を用いた n 型 ZnO ヘテロ接合が作製されている。この中でも EL についての報告は極僅かである。どのヘテロ接合もタイプ II になってしまい、ヘテロ接合からの ZnO バンド端発光による EL は観測されていない。 n 型 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 系発光デバイスについては、 p 型 4H-SiC 基板を用いてヘテロ接合が作製され、青、緑、赤色 EL が観測されている¹⁻⁴²⁾。 N 型 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}/p$ 型 4H-SiC ヘテロ接合発光デバイスがグリーンギャップを補う発光デバイスとして期待されている。

1.4 ZnO 系量子井戸構造の背景

発光層に量子井戸 (QW: quantum well) 構造を用いる。QWs の最も簡単なものは単一量子井戸 (SQW: single quantum well) 構造であるが、この構造では QW 層に光の波長に比べて薄すぎるために光閉じ込めが弱くなる。そのため、多重量子井戸 (MQW: multiple quantum well) 構造が用いられる。これら量子井戸構造を形成し量子閉じ込め効果を発現させると、Fig. 1.1 に示すように井戸層内に離散的な量子準位が形成される。また電子やホール状態密度は、有効状態密度とフェルミ・ディラック分布の積で決まるが、半導体バルクでは点線で示すように有効状態密度がエネルギーに対して $1/2$ 乗で分布するが、量子井戸では有効状態密度が階段状になり取り得る状態密度が制限される。従って量子井戸構造では、量子準位間の遷移エネルギーが限定されることで発光再結合が増大し、階段状状態密度によって発光スペクトルの半値幅を狭化できる。

最近、ZnO 系量子井戸構造が作製されている。特に $\text{ZnO}/\text{Mg}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}$ MQWs¹⁻⁴⁴⁾が分子

線エピタキシー法による作製され、光学特性について多く報告されている。量子井戸構造などの励起子のボーア半径よりも十分に小さいスケールでの低次元量子閉じ込め構造によって励起子結合エネルギーがバルクの2倍程度まで増大し、高温でも励起子が安定に存在できる¹⁻⁴⁵⁾。そして光励起により室温での励起子再結合機構による誘導放出¹⁻⁴⁶⁾や、レーザー発振¹⁻⁴⁷⁾、さらには高温での励起子による誘導放出¹⁻⁴⁸⁾、励起子分子の形成¹⁻⁴⁹⁾が観測されている。

$Zn_{1-x}Cd_xO/Mg_yZn_{1-y}O$ MQWs¹⁻⁵⁰⁾の作製は、可視域発光デバイスの実現に向けて、発光効率の増大やPL半値幅の狭化のために重要な技術である。しかし $Zn_{1-x}Cd_xO$ の作製が困難であるために、MQWsの特性についてはもちろん作製の報告例はこれまでに極僅かに限られている。それら報告は発光効率に対する重水素ドーピング効果¹⁻⁵¹⁾について、MQWの熱的安定性¹⁻⁵²⁾、MQWs井戸層の分極によって誘発された内部電界が電子と正孔の空間的な分離を生じ、結果として発光寿命が急激に増大すること¹⁻⁵³⁾に限られる。

$ZnO/BeZnO$ MQWsが作製され、活性層にMQWを導入した $p\text{-BeZnO:As}/(ZnO/BeZnO$ MQWs)/ $n\text{-BeZnO}$ ダブルヘテロ接合から単色性の良い紫外EL発光(波長360 nm, エネルギー3.44 eV, 半値幅8 nm)も報告されている¹⁻⁵⁴⁾。

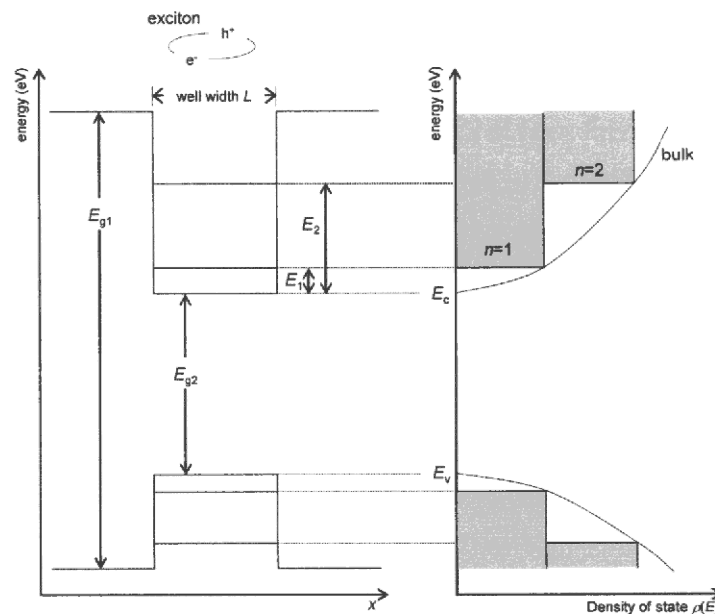


Fig. 1.1 Density of state for a quantum well structure(solid curve) and for a bulk semiconductor (dashed curve).

1.5 研究の目的

紫外及び可視域発光デバイスは固体光源として今後のニーズの大きさが予想されている。ZnO は励起子結合エネルギーが非常に大きい特長を持つため、室温での励起子再結合に伴う高効率発光材料である。本研究では、可視域 ZnO 系発光デバイスの実現を目指し、下記 4 つの研究を行った。

(1) ウルツ鉱構造 Zn(Mg,Cd)O 三元混晶薄膜の成長

Zn(Mg,Cd)O 混晶 ($Zn_{1-x}Cd_xO$, $Mg_yZn_{1-y}O$) 薄膜のバンドギャップエンジニアリングを行い、可視から紫外域での発光材料としての特性を評価する。また混晶組成を精度良く定量し、物性値と混晶組成との関係を系統的に明らかにする。これによって、今後のデバイス設計の指針となる重要な評価である。

(2) Zn(Mg,Cd)O 混晶の PL アロイローディング評価

Zn(Mg,Cd)O 混晶の発光特性を評価してみると、PL スペクトルの半値幅が大きいことが分かった。半値幅を低減させるためには、発光メカニズムを統計的な混晶組成のゆらぎや励起子の局在化に注目して調べた。Zn(Mg,Cd)O 混晶の混晶組成ゆらぎや励起子局在と発光特性との関係を明らかにすることで、PL 半値幅の低減に向けて混晶成長にフィードバックする。

(3) $Zn_{1-x}Cd_xO/ZnO$ 多重量子井戸構造の作製

$Zn_{1-x}Cd_xO/ZnO$ MQWs の作製し、励起子のボーア半径の小さい ZnO 系半導体で量子効果を発現させる。構造評価で周期性を確認し、発光特性より励起子が $Zn_{0.85}Cd_{0.15}O$ 井戸層内に形成された量子準位間を介した再結合発光を観測する。さらに、MQWs の発光効率の増大を観測する。発光効率のパラメータとして励起子の振動子強度を評価し、MQWs がバルクに対して高効率に発光すること明らかにする。

(4) 可視域発光 ZnO 系基本ヘテロ接合のバンドラインナップ評価

p 型 4H-SiC 基板を正孔注入層に用いたヘテロ接合 n 型 $Mg_{0.18}Zn_{0.82}O$ 障壁層/ n 型 Zn(Mg,Cd)O 活性層/ p 型 4H-SiC:Al 基板を作製し、そのバンドラインナップ評価を行った。 p 型 4H-SiC:Al は 10^{18} cm^{-3} 台の高い正孔濃度を供給でき正孔注入層として、さらに六方晶構造であるために ZnO 系半導体成長基板として有用である。また、バンドギャップが 3.26 eV と ZnO (3.28 eV) に近く障壁層としても有用である。しかし、4H-SiC の電子親和力の不確定性が大きいために、 n 型 Zn(Mg,Cd)O 活性層のバンドギャップを増大 (短波長化) すると、タイプ II 型ヘテロを形成して活性層での効率の良いキャリア閉じ込めが難しくなる。 n 型 Zn(Mg,Cd)O 活性層のバンドギャップを変化させて、ヘテロ接合のバンドラインナップを評価した。短波長化に向けたデバイス構造の知見を得る。

1.6 論文の構成

本研究では ZnO 系ヘテロ接合構造発光デバイスの実現に向けて、ZnO 薄膜並びに Zn(Mg,Cd)O 三元混晶薄膜を a 面サファイア基板上にリモートプラズマ励起有機金属化学気相堆積法で作製した。Zn(Mg,Cd)O 混晶の光学メカニズムを明らかにすることで、混晶成長へ特性を中心に評価を行った。ZnCdO/ZnO 多重量子井戸構造を作製し、ZnCdO 井戸層の量子準位間の遷移発光を観測し、バルクに比べて高効率発光することを明らかにした。最終的に、 p 型 4H-SiC を用いたヘテロ接合発光デバイスとして、 n 型 Zn(Mg,Cd)O 活性層/ p 型 4H-SiC ヘテロ接合を作製し、バンドラインナップ評価を行った。

本論文は 7 章で構成され、以下に各章の概要を説明する。

第 1 章では、ZnO の研究背景、ならびに発光デバイスと量子井戸構造の研究背景を説明する。本博士論文の研究の目的について説明する。

第 2 章では、本研究で用いた結晶成長装置のリモートプラズマ励起有機金属化学気相堆積法について、特徴と装置図を説明する。さらに、結晶成長基板として用いたサファイア基板評価として光学特性評価として行った定常フォトルミネセンス (Steady-state photoluminescence) 並びに時間分解フォトルミネセンス (Time-resolved photoluminescence) の測定系を説明する。

第 3 章では、 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 三元混晶及び $Mg_yZn_{1-y}O$ 三元混晶を成長し、バンドギャップエンジニアリングを行った。混晶組成に対する光学バンドギャップ、PL ピークエネルギー、格子定数 (c 軸長) の関係を系統的に示す。混晶組成の定量は原子吸光法で精度良く分析した。

第 4 章では、Zn(Mg,Cd)O 三元混晶の PL アロイブローデニングを評価した。 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 薄膜の定常 PL スペクトルの半値幅が Cd 組成に依存することを示す。Cd 組成の増加に伴う PL 半値幅の広がりには Cd 組成ゆらぎによって引き起こされることを明らかにした。Cd 組成に対する PL 半値幅の広がり結果は励起子局在に基づく Zimmermann モデルによる計算結果と傾向が良く一致することを示す。さらに PL アロイブローデニングを評価するもう 1 つ方法として、時間分解フォトルミネセンスを測定して、励起子の局在深さを調べた。局在深さは混晶組成ゆらぎが引き起こすポテンシャルゆらぎを反映し、この局在深さを発光寿命のエネルギー分散より評価した。PL アロイブローデニングは統計的な混晶組成のゆらぎのみならず、励起子の局在化が大きく影響していることを明らかにした。大きな PL アロイブローデニングは、励起子のボーア半径の小ささを特徴から来る Zn(Mg,Cd)O 混晶系の特有な値であることが分かった。

第 5 章では、 $Zn_{0.85}Cd_{0.15}O$ 系多重量子井戸構造の発光効率がバルクと比較して増大することを観測した。 $Zn_{0.85}Cd_{0.15}O/ZnO$ MQWs を作製し、青色 PL 発光を定常 PL 測定により観測して $Zn_{0.85}Cd_{0.15}O$ 井戸層内の量子準位の形成を確認した。さらに発光寿命が井戸層幅の減少に伴い短時間化することを明らかにした。Feldmann モデルを考慮して

Zn_{0.85}Cd_{0.15}O 井戸層における励起子再結合の増強を示した。

第6章では、*n*型 Zn(Mg,CdO)/*p*型 4H-SiC ヘテロ接合を作製し、EL 特性からバンドラインナップを明らかにした。*n*型-Zn(Mg,Cd)O 活性層の混晶組成に対する、ヘテロ接合からの EL 発光エネルギーの関係より、タイプ I ヘテロ接合もしくはタイプ II ヘテロ接合を明らかにした。さらに、Anderson モデルで見積もったエネルギーバンド図を用いてタイプ I、もしくはタイプ II を考慮することで、これまで不確定性の大きかった 4H-SiC の電子親和力を 3.9eV と決定できた。さらに、短波長 EL 発光デバイス構造の指針となった。

第7章では、第3章から第6章で明らかになった結果をまとめる。さらに今後の展望を示す。

参考文献

- 1-1) M. C. Schmidt, K. -C. Kim, R. M. Farrell, D. F. Feezell, D. A. Cohen, M. Saito, K. Fujito, J. S. Speck, S. P. Denbaars, S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L190 (2007).
- 1-2) Y. Yoshizumi, M. Adachi, Y. Enya, T. Kyono, S. Tokuyama, T. Sumitomo, K. Akita, T. Ikegami, M. Ueno, K. Katayama, T. Nakamura, *Appl. Phys. Express* **2**, 092101 (2009).
- 1-3) D. C. Look, *Material Science and Engineering B* **80**, 383 (2001).
- 1-4) Y. Chen, D. M. Bagnall, H.-J. Koh, K.-T. Park, K. Hiraga, Z.-Q. Zhu, T. Yao, *J. Appl. Phys.* **84**, 3912 (1998).
- 1-5) P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* **201/202**, 627 (1999).
- 1-6) H. D. Sun, T. Makino, N. T. Tuan, Y. Segawa, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 4250, (2000).
- 1-7) B. P. Zhang, L. H. Manh, K. Wakatsuki, T. Ohnishi, M. Lippmaa, N. Usami, M. Kawasaki, Y. Segawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 2291 (2003).
- 1-8) A. Nakamura, S. Shigemori, Y. Shimizu, T. Aoki, J. Temmyo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 7672 (2004).
- 1-9) T. Fujii, N. Yoshii, R. Masuda, T. Tanabe, A. Kamisawa, S. Hosaka, Y. Kumagai, A. Koukitsu, *J. Cryst. Growth* **311**, 1056 (2009).
- 1-10) Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- 1-11) T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1237 (2001).
- 1-12) Th. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, A. Waag, F. Bertram, D. Forster, J. Christen, M. Schreck, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3290 (2003).

- 1-13) S. Shigemori, A. Nakamura, J. Ishihara, T. Aoki, J. Temmyo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L1088 (2004).
- 1-14) J. Ishihara, A. Nakamura, S. Shigemori, T. Aoki, J. Temmyo, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 091914 (2006).
- 1-15) K. Sakurai, T. Takagi, T. Kubo, D. Kajita, T. Tanabe, H. Takasu, Sz. Fujita, Sg. Fujita, *J. Cryst. Growth* **237-239**, 514 (2002).
- 1-16) S. Sadofev, S. Blumstengel, J. Cui, J. Puls, S. Rogaschewski, P. Schäfer, F. Henneberger, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 201907 (2006).
- 1-17) A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2466 (1998).
- 1-18) Y. Matsumoto, M. Murakami, Z. Jin, A. Ohtomo, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L603 (1999).
- 1-19) A. K. Sharma, J. Narayan, J. F. Muth, C. W. Teng, C. Jin, A. Kvit, R. M. Kolbas, O. W. Holland, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3327 (1999).
- 1-20) S. Choopun, R. D. Vispute, R. P. Sharma, T. Venkatesan, H. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1529 (2002).
- 1-21) T. Takagi, H. Tanaka, Sz. Fujita, Sg. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L401 (2003).
- 1-22) S. Sadofev, S. Blumstengel, J. Cui, J. Puls, S. Rogaschewski, P. Schäfer, Y. G. Sadofyev, F. Henneberger, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 091903 (2005).
- 1-23) A. Nakamura, K. Yamamoto, J. Ishihara, T. Aoki, J. Temmyo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 7267 (2005).
- 1-24) W. I. Park, G.-C. Yi, H. M. Jang, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2022 (2001).
- 1-25) S. Muthukumar, J. Zhong, Y. Chen, Y. Lu, T. Siegrist, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 742 (2003).
- 1-26) Th. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, A. Waag, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5359 (2004).
- 1-27) B. Hu, K. Yamamoto, A. Nakamura, J. Temmyo, *Phys. Stat. Solid. (c)*, to be published.
- 1-28) Y. R. Ryu, T. S. Lee, J. A. Lubguban, A. B. Corman, H. W. White, J. H. Leem, M. S. Han, Y. S. Park, C. J. Youn, W. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 052103 (2006).
- 1-29) R. D. Shannon, *Acta Crystal. A* **32**, 751 (1976).
- 1-30) T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L166 (1999).
- 1-31) A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu, M. Kawasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L643 (2005).
- 1-32) A. Nakagawa, T. Abe, S. Chiba, H. Endo, K. Meguro, Y. Kashiwaba, T. Ojima, A. Aota, I. Niikura, Y. Kashiwaba, T. Fujisawa, *Phys. Status Solidi (c)* **6**, S119 (2009).
- 1-33) M. D. McCluskey and S. J. Jokela, *J. Appl. Phys.* **106**, 071101 (2009).
- 1-34) J. D. Ye, S. L. Gu, S. M. Zhu, S. M. Liu, R. Zhang, Y. Shi, Y. D. Zheng, *Appl. Phys. Lett.*

- 88**, 182112 (2006).
- 1-35) I. T. Drapak, *Semiconductors* **2**, 624 (1968).
- 1-36) H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 475 (2000).
- 1-37) H. Ohta, M. Hirano, K. Nakahara, H. Maruta, T. Tanabe, M. Kamiya, T. kamiya, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1029 (2003).
- 1-38) A. E. Tsurkan, N. D. Fedotova, L. V. Kicherman, P. G. Pas'ko, *Semiconductors* **6**, 1183 (1975).
- 1-39) Y. Alivov, J. E. V. Nostrand, D. C. Look, M. V. Chukichev, B. M. Ataev, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2943 (2003).
- 1-40) Y. I. Alivov, E. V. Kalinina, A. E. Cherenkov, D. C. Look, B. M. Ataev, A. K. Omaev, M. V. Chukichev, D. M. Bagnal, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4719 (2003).
- 1-41) Y. Alivov, D. Johnstone, Ü. Özgür, V. Avrutin, Q. Fan, S. S. Akarca-Biyikli, H. Morkoç, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 7281 (2005).
- 1-42) A. Nakamura, T. Ohashi, K. Yamamoto, J. Ishihara, T. Aoki, J. Temmyo, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 093512 (2007).
- 1-43) C. X. Wang, G. W. Yang, T. C. Zhang, H. W. Liu, Y. H. Han, J. F. Luo, C. X. Gao, G. T. Zou, *Diamond and Related Materials* **12**, 1548 (2003).
- 1-44) A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Sakurai, I. Ohkubo, R. Shiroki, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, H. Koinuma, *Mater. Sci. Eng. B* **56**, 263 (1998).
- 1-45) H. D. Sun, T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, H. Koinuma, *J. Appl. Phys.* **91**, 1993 (2002).
- 1-46) P. Zu, Z. K. Tang, G. K. K. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, *Solid State Commun.* **103**, 459 (1997).
- 1-47) D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Q. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Gotoh, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2230 (1997).
- 1-48) D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M. Y. Shen, T. Gotoh, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1038 (1998).
- 1-49) H. J. Ko, Y. F. Chen, Y. Yao, K. Miyajima, A. Yamamoto, Y. Gotoh, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 537 (2000).
- 1-50) T. Makino, C. H. Chia, N. T. Tuan, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1632 (2000).
- 1-51) I. A. Buyanova, X. J. Wang, G. Pozina, W. M. Chen, W. Lim, D. P. Norton, S. J. Pearton, A. Osinsky, J. W. Dong, and B. Hertog, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 261912 (2008).
- 1-52) A. V. Thompson, C. Boutwell, J. W. Mares, W. V. Schoenfeld, A. Osinsky, B. Hertog, J. Q.

- Xie, S. J. Pearton, D. P. Norton, Appl. Phys. Lett. **91**, 201921 (2007).
- 1-53) S. Kalusniak, S. Sadofev, J. Pauls, H. J. Wunsche, F. Henneberger, Phys. Rev. B **77**, 113312 (2008).
- 1-54) Y. R. Ryu, T.-S. Lee, J. A. Lubguban, H. W. White, B.-J. Kim, Y.-S. Park, C.-J. Youn, Appl. Phys. Lett. **88**, 241108 (2006).

第2章 実験方法

2.1 結晶成長技術

薄膜を基板上に成長させる方法は、一般的に2種類あり、化学反応を利用した化学的気相堆積 (CVD: Chemical Vapor Deposition) 法と粒子の物理的な運動を利用した物理的気相堆積 (PVD: Physical Vapor Deposition) 法である。

PVD 法は目的とする薄膜構成原子を含む固体のターゲットを物理的な作用 (蒸発や昇華, スパッタリング) で原子, 分子, クラスタ状にして, 基板表面に輸送し, 薄膜を形成する方法である。PVD 法には真空蒸着法やスパッタリング法, 分子線エピタキシー (MBE: Molecular Beam Epitaxy) 法, パルスレーザー堆積 (PLD: Pulsed Laser Deposition) 法がある。

CVD 法は, 薄膜構成原子を含む化合物ガスを原料として, 化学反応を利用して薄膜化する方法である。化学反応のためのエネルギーを何から得るかによって, あるいは原料ガスの違いによって, 幾つかの方法に分類される。熱 CVD, プラズマ CVD, MOCVD 法を以下に示す。

熱 CVD 法は, 堆積させようとする物質の構成元素を蒸気圧の高い化学種をして, 水素や窒素などのキャリアガスとともに基板領域に供給して, 基板材料上に結晶を成長させる方法である。主として反応を進行させる原動力が熱励起された化学反応過程である。

プラズマ CVD 法は, プラズマ放電を利用して原料ガスをプラズマ状態にし化学的に活性な励起分子, ラジカル, イオンを高効率に生成させて, 化学反応を促進する方法である。特徴として, 熱 CVD 法よりも低い基板温度で成膜できる。また, 熱非平衡状態で化学反応が進行するために, 熱 CVD では得ることの難しい構造や組成, 物性の薄膜が成長できる。

MOCVD (Metalorganic CVD) 法は, 原料ガスに炭素 - 金属結合を持つ有機金属化合物を用いる CVD である。MOCVD 法は, MBE 法に比べ数多くのプロセスパラメータのコントロールが必要となるが, 大面積で成長ができるために, 工業的に優れた方法である。

2.2 リモートプラズマ励起有機金属化学気相堆積法

MOCVD 法では基板加熱によって原料分解を行うために, 原料の種類によって基板温度を原料分解温度にする制限がある。本研究で用いたリモートプラズマ励起 MOCVD (RPE-MOCVD) 法は, MOCVD とプラズマ CVD を組み合わせた薄膜成長法である。成長圧力は 1 ~ 10 Pa であり, 一般的に行われている MOCVD 法の成長圧力として用いられる常圧から減圧 ($\sim 10^2$ Pa) 域よりも 1 桁低く, 気相中での反応を抑制している。

本研究では, 垂直型チャンバーならびに水平型チャンバーの RPE-MOCVD 装置を用

いて結晶成長を行った。垂直型はマニュアルでバルブ開閉を操作し、これを用いて基本単膜やヘテロ接合を作製した。一方、水平型はコンピュータでの自動バルブ開閉制御を備え、多重量子井戸構造の作製に用いた。

まず垂直型チャンバーを備える RPE-MOCVD 装置のガス系統図を Fig. 2.1 に示す。ロードロック機構を備えており、成長チャンバー内は常に外気と遮断されている。排気系を 2 ライン持ち、成長室排気と成長前室排気用のターボ分子ポンプ (TMP: Turbo Molecular Pump) によって成長時から基板搬送までオイルフリーとなっている。これにより、成長室のバックグラウンド圧力は 10^{-7} Pa に達する。EtCp₂Mg 原料供給ラインは、原料供給中のライン内の原料液化の防止目的で、ヒータで温められている。水素ガスはパラジウム式水素精製機を通して高純度化している。

成長反応炉を Fig. 2.2 に示す。垂直型のステンレス製チャンバーであり、水平に置かれた基板ホルダーの上部約 10 cm の高さに位置する石英導入管を通して有機金属原料ならびに、キャリアガス、原料ガスが供給される。基板ホルダー表面は SiC コーティングされている。本装置の特長である、プラズマ生成部はパイレックス製であり、基板表面から約 30 cm の高さに設置されている。VI 族原料として用いた酸素ラジカルは、酸素ガスがプラズマ生成管を経由して生成され、成長チャンバーに導入された。プラズマ生成部に容量結合型で rf13.56MHz を印加してラジカル、イオン、電子、光、が生成され、比較的寿命の長い中性酸素ラジカルのみが輸送管を通過して基板直上へ供給される。II 族有機金属原料としてジエチル亜鉛 (DEZn: Diethyl zinc), ジメチルカドミウム (DMCd: Dimethyl cadmium), ビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウム (EtCp₂Mg: bis-ethylcyclopentadienyl magnesium) を用いた。これら有機金属原料は常温で液体である。有機金属原料は恒温槽内にて一定温度に保持され、水素キャリアガスでバブリングされて、有機金属原料気体と水素の混合ガスとして反応容器内の基板表面に供給される。

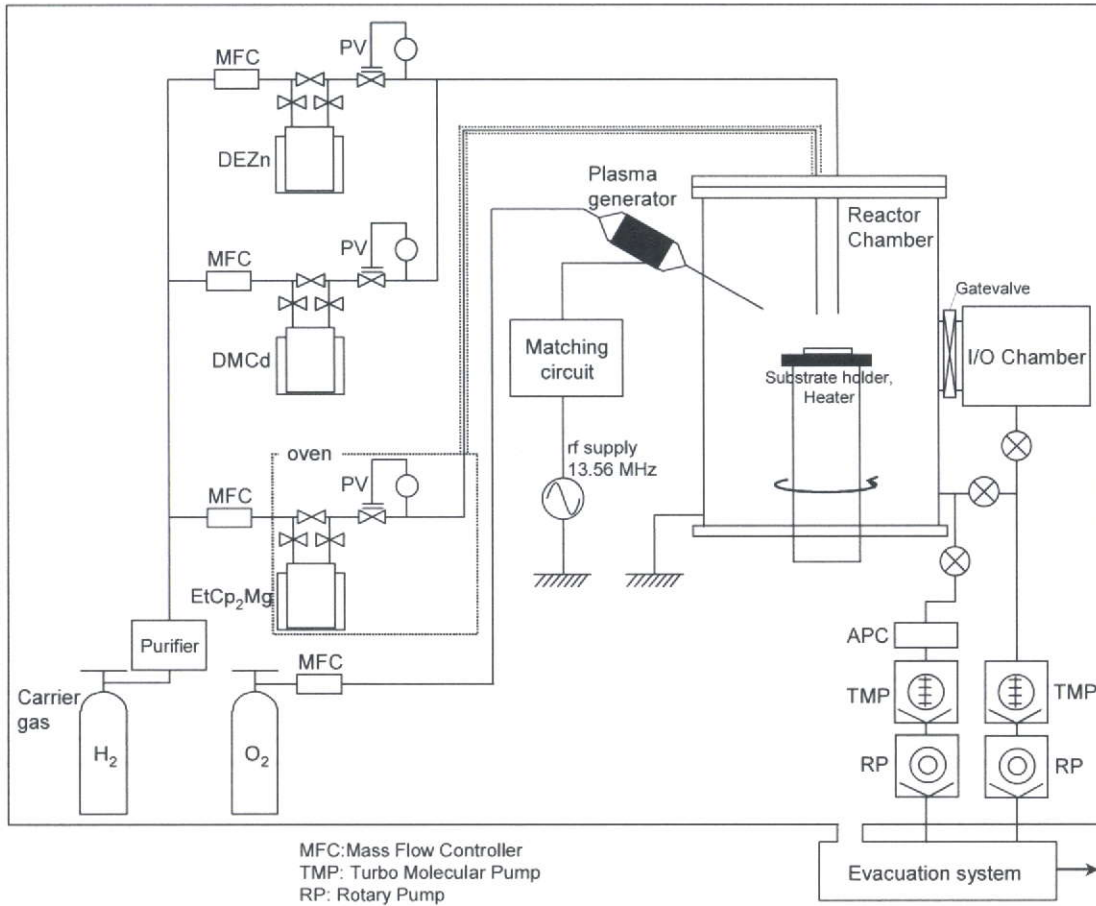


Fig. 2.1 Schematic diagram of gas flow line of RPE-MOCVD system.

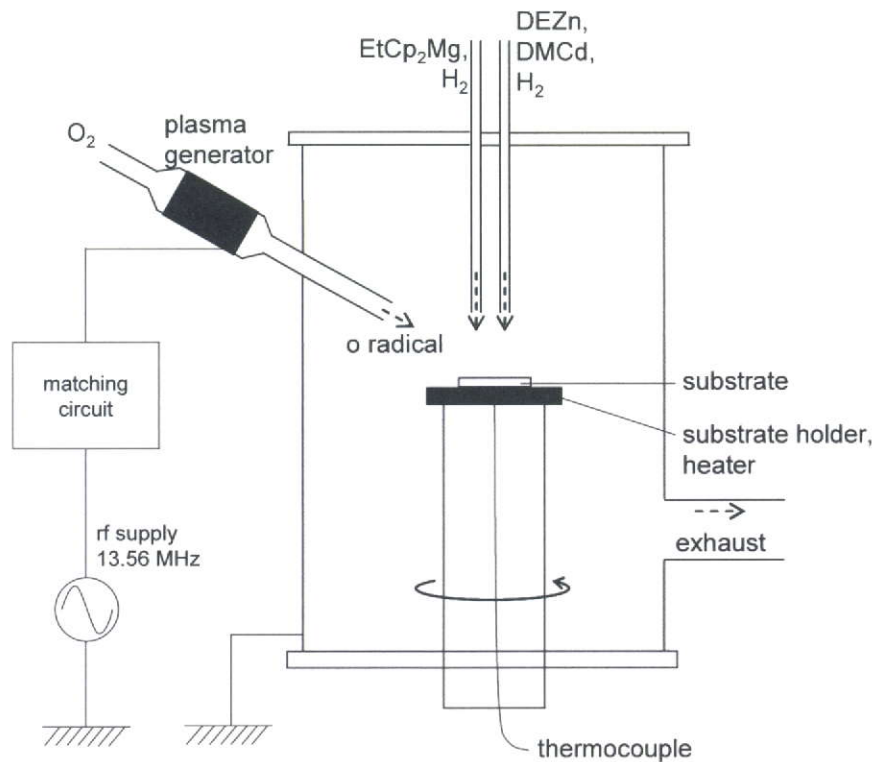


Fig. 2.2 Schematic diagram of the vertical reaction chamber of RPE-MOCVD

次に水平型 RPE-MOCVD 装置のガス系統図を Fig. 2.3 に示す. 排気系は 2 ラインあり, 成長チャンバーはメカニカルブースターポンプ (EDWARDS 製, EH250) とロータリーポンプ (EDWARDS 製, E2M40) を備え, ベントはロータリーポンプ (アルカテル製, 2015SD) を備えている. チャンバー圧力はこれら真空排気ポンプと自動圧力調整器 (MKS 製, type651C) で 1~10 Pa の圧力範囲で制御一定に保つ. キャリアガスとして用いた水素は, パラジウム透過膜式水素高純度精製装置によって純化されている.

成長反応炉を Fig. 2.4 に示す. 水平型石英製チャンバーであり, 有機金属原料は基板に対して水平方向から供給される. VI 族原料の酸素ラジカルは基板上部よりシャワーヘッドを通して供給される. 成長基板は, カーボンホルダー上石英サセプタの上に置かれる. 基板加熱は, 石英チャンバーの外部に設置された高周波誘導加熱用発振機 (第一機電社製, TR-01001) から高周波 (rf)20KHz 印加によるカーボンホルダーの誘導加熱によって行われる. 基板温度の制御は, 熱電対で計測した温度をフィードバックし rf 電力の PID 制御で行なわれる. プラズマ生成部は誘導結合型で rf13.56MHz を印加してプラズマ生成する. プラズマ生成部は基板直上から 50cm 離れており, 寿命の長い中性酸素ラジカルが基板上に供給される.

II 族有機金属原料として DEZn, DMCd を用いた. これら有機金属原料は恒温槽内にて一定温度に保持され, 水素キャリアガスでバブリングされて, 有機金属原料気体と水素の混合ガスとして反応容器内の基板表面に供給される. 供給する原料流量は, MFC 調整の水素キャリアガス流量と, 恒温槽調整の原料温度, 圧力バルブ調整のバブリング圧力によって決まる.

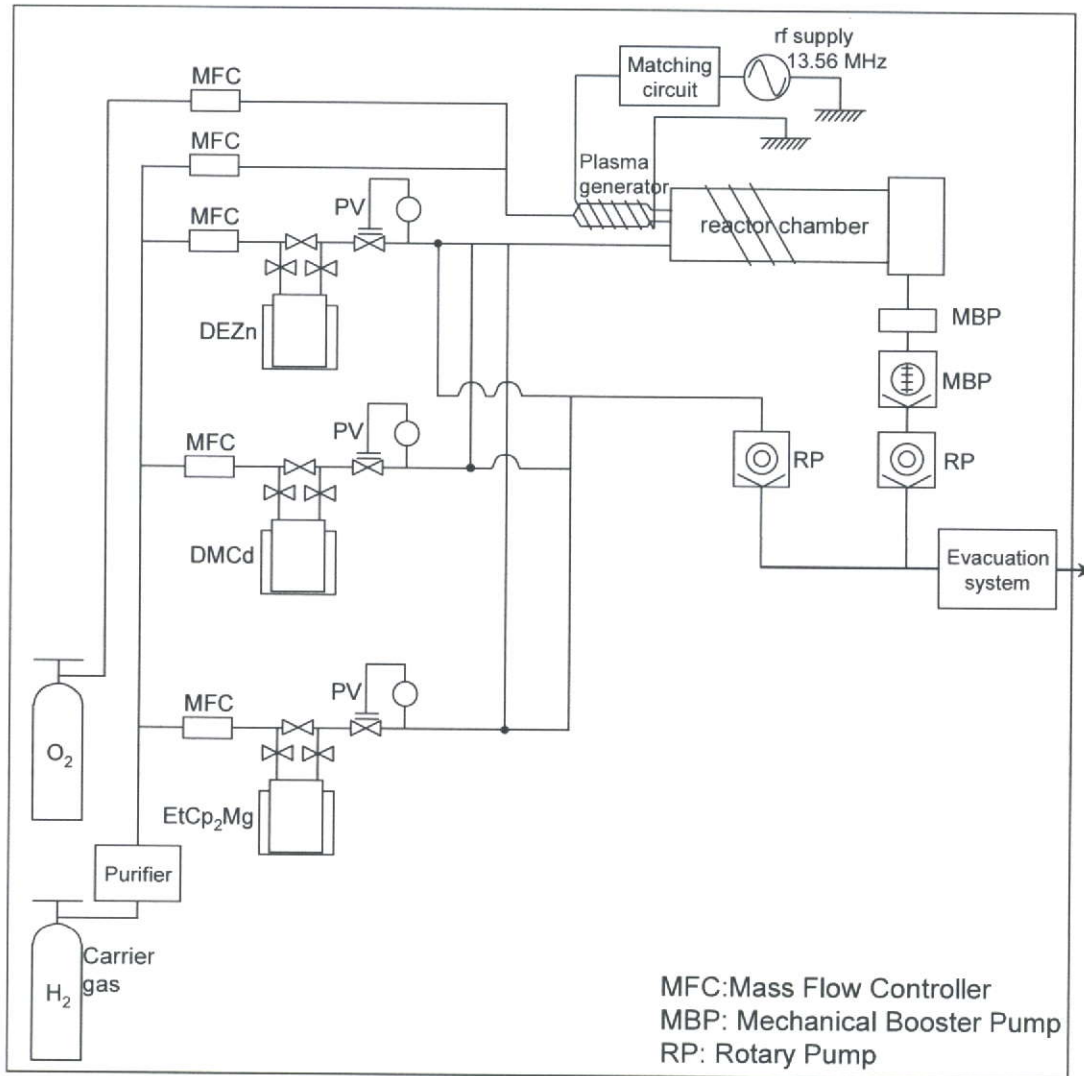


Fig. 2.3 Schematic diagram of gas flow line of RPE-MOCVD system with horizontal reaction chamber.

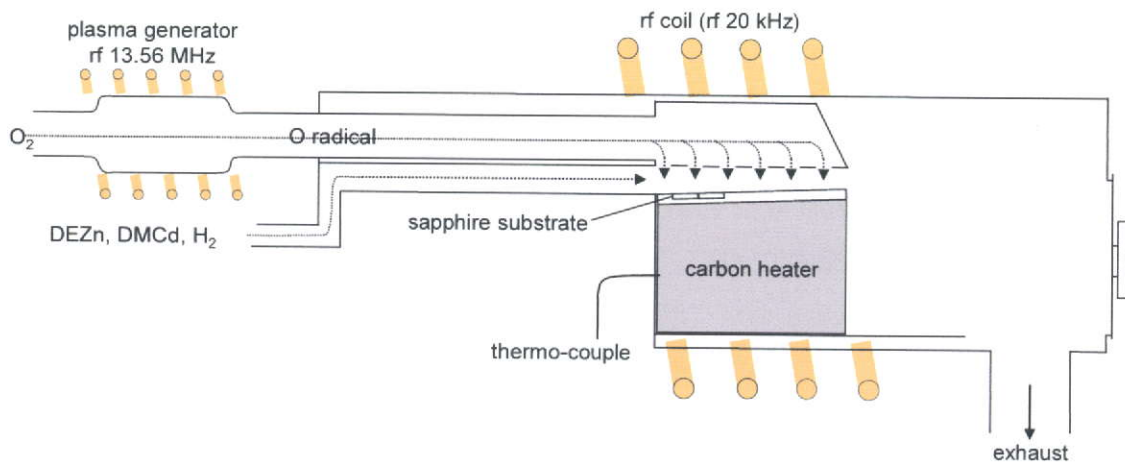


Fig. 2.4 Schematic diagram of the horizontal reaction chamber of RPE-MOCVD.

II 族有機金属原料の飽和蒸気圧曲線を Fig. 2.5 に示す. DEZn, DMCd, EtCp₂Mg の飽和蒸気圧 P_{DEZn} , P_{DMCd} , $P_{\text{EtCp}_2\text{Mg}}$ は, 温度の関数として表される式(2.1), (2.2), (2.3)で見積もった. 供給する原料流量は, マスフローコントローラ (MFC: mass flow controller) 調整のキャリアガス流量と, 恒温槽調整の原料温度, 圧力調整バルブ調整のバブリング圧力によって決まる. 基板は約 25 rpm で回転させながら成長を行う.

$$\log_{10} [P_{\text{DEZn}} (\text{torr})] = 8.28 - \frac{2190}{T(\text{K})}, \quad (2.1)$$

$$\log_{10} [P_{\text{DMCd}} (\text{torr})] = 7.76 - \frac{1850}{T(\text{K})}, \quad (2.2)$$

$$\log_{10} [P_{\text{EtCp}_2\text{Mg}} (\text{torr})] = 12.17 - \frac{4020}{T(\text{K})}, \quad (2.3)$$

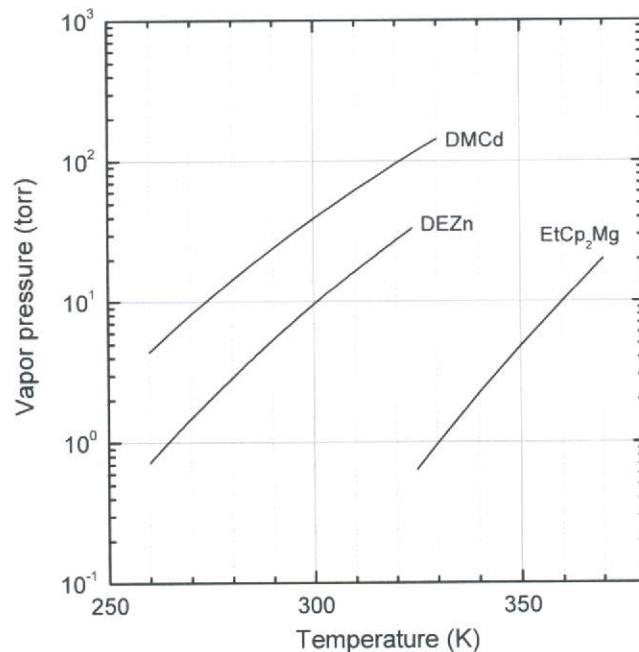


Fig. 2.5 Vapor pressure of DEZn, DMCd and EtCp₂Mg.

MOCVD 法による ZnO 成長では, 通常 DEZn が II 族有機金属原料として使用されるが, DEZn と酸素が爆発的に反応して気相中で ZnO パウダーが生成し成膜が難しい. そのために, 比較的反應不活性な酸素源を用いる. 例えば, CO₂, N₂O, NO₂, H₂O, アルコールを用いることで, 気相中の有機金属の酸化反応を抑えて, 基板上で酸化させるように工夫している. また, 酸素との反応性が低い Zn 原料として亜鉛アセチルアセトナートを用いている報告例もある.²⁻¹⁾この成長法では ZnO 成長条件は, 酸素空孔の低減のために II 族原料流量に対する VI 族原料流量比, VI/II 比を大きくしている. 気相中

での酸化反応を抑え基板表面上での酸化を促進させるためには、基板温度を高くする必要がある。しかし、高温では基板への原料の付着係数が低く初期核生成が遅いため製膜が困難である。RPE-MOCVD法では中性酸素ラジカルが原料の分解エネルギーに寄与するために低い基板温度で製膜できる。

2.3 実験方法

ZnO系半導体の成長基板としてa面(11-20)サファイアを用いた。成長基板の洗浄は、まず有機溶剤アセトン、メタノールの有機溶剤で超音波洗浄する。その後100℃に加熱された、リン酸と硫酸との混合酸中でエッチングを行う。さらに反応装置内で成長前の基板表面クリーニングとして、基板温度800℃で水素ラジカルを照射した。

成長した試料の評価として、膜厚は触針式段差計(Veeco社製, Dektak³)で計測し、混晶薄膜の混晶組成を原子吸光分析(AAS: Atomic Absorption Spectroscopy)装置(Thermo scientific社製, Solaar S4-AA)で評価した。結晶構造と配向性はX線回折(XRD: X-Ray Diffraction)装置(リガク製, ULTIMA-III)で調べた。光学特性として、光学バンドギャップの見積りを分光透過率測定(島津製作所製, UV-3100PC)で、発光エネルギーやその半値幅(FWHM: Full width at half-maximum)を低温並びに室温におけるフォトルミネセンスで調べた。さらに、発光寿命を低温での時間分解フォトルミネセンス(TRPL: Time-Resolved PL)によって評価した。Steady-state PLとTRPLの測定系は次節で示す。キャリア濃度をVan der Pauw法Hall測定で調べた。ヘテロ接合デバイスには電流電圧特性、エレクトロルミネセンスを評価した。

2.3.1 成長基板

ZnOの結晶構造は六方晶系のウルツ鉱構造である。サファイアはGaNの成長基板として用いられるなど比較的安価に手に入る²⁻³⁾。サファイアの結晶構造はコランダム構造と呼ばれる、六方最密充填したO²⁻の層があり、アニオンの間に八面体配位の穴の2/3をAl³⁺カチオンが埋められている構造である。正確には菱面体晶系であるが六方晶系で近似され、ZnOのウルツ鉱構造と同じである。一般に、サファイアのような酸化物はイオン結晶であり、アニオンがカチオンをきつく引き付けているために、結晶の表面は酸素原子で覆われている。結晶成長基板として用いられる面方位は(0001), (11-20), (10-12)で、これらはそれぞれc面, a面, r面と呼ばれる。面方位をFig. 2.6に示す。

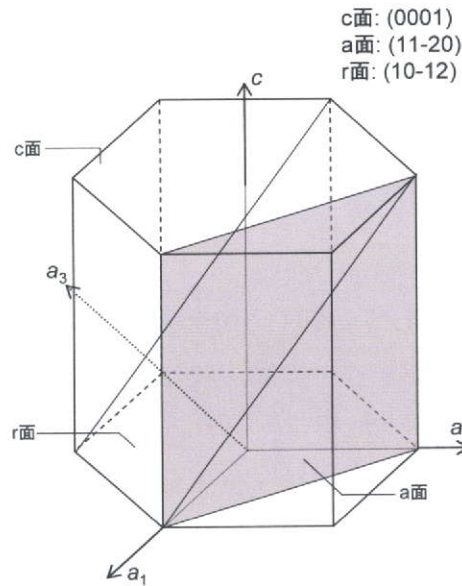


Fig. 2.6 Schematic diagram of hexagonal-type crystal structure and typical Miller index.

本研究では ZnO 系半導体の成長基板として、a 面サファイア及び r 面サファイアを用いた。ZnO の格子定数は a 軸長が 3.250 \AA 、 c 軸長が 5.213 \AA である。一方、サファイアの a 軸長と c 軸長はそれぞれ 4.754 \AA 、 12.99 \AA である。 a 面サファイア基板では ZnO は c 面で成長する。これはサファイアの r 面に沿って ZnO の a 軸長の 4 倍がサファイアの c 軸長に一致し、3 回対称の ZnO は 2 回対称のサファイア a 面の c 軸長と整合し、ZnO $\langle 11-20 \rangle$ とサファイア $[0001]$ が平行となるようにして高品質な ZnO 薄膜が得られる (2-2)。

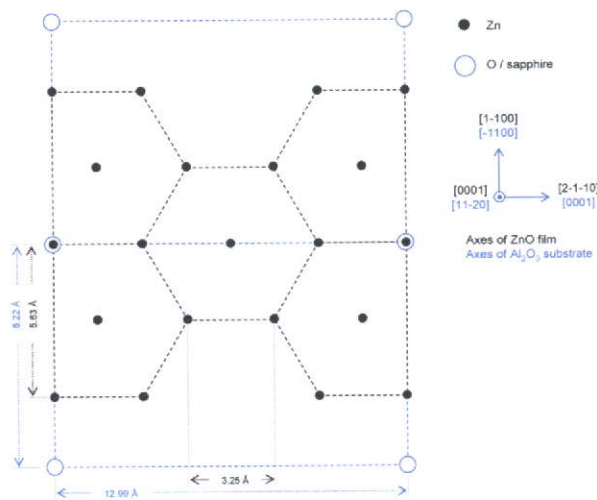


Fig. 2.7 Schematic diagram of the atom positions for basal ZnO grown on a -plane sapphire. The dots mark the Zn-atom position and the dashed lines show the sapphire a -plane unit cells. The open circles mark the O-atom positions.

R 面サファイアの面内格子定数は ZnO の c 軸長の 3 倍と一致し、等倍格子整合する。ZnO は a 面成長するため回転ドメインの無いエピタキシャル成長が得られる。Fig. 2.8(a) に r 面サファイア基板上的 ZnO エピタキシャル成長面方位を、(b) に面内方向の格子の関係を示す。

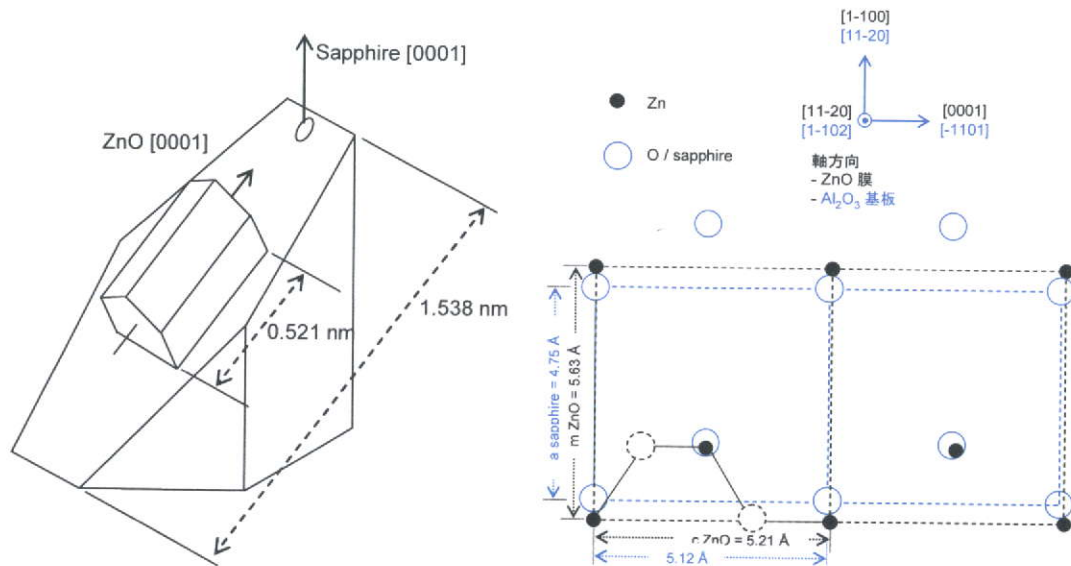


Fig 2.8 Schematic representation of (a) the epitaxial relationship between a -plane ZnO and r -plane sapphire substrate and (b) a plane view of the surface atoms, which lie on the a -plane ZnO surface.

2.4 フォトルミネセンス (PL) 測定系

2.4.1 定常 PL (Steady-state PL)

低温での steady-state PL 測定系を Fig. 2.9 に示す. 励起光源には He-Cd レーザー (Kimmon 製, IK5652R-G) の波長 325 nm を用いた. 最大出力は 3 mW である. He-Cd レーザーはレンズ系で集光され, 試料表面上ではスポット径 0.5 mm ϕ でまで絞られる. 試料はクライオスタット (イワタニブランテック製) ヘリウム冷凍機によって冷却され, 到達最低温度は 16 K である. フォトルミネセンスはレンズ系で集光され, ファイバプローブを通り分光器に送られる. 光入射部の構造は, 光ファイバを複数本ランダムにバンドル状に束ねられ, 分光器側出射部ではスリット形状に一系列に並べられている. 分光器は浜松ホトニクス製の C5094 であり, 構造はツェルニターナ型である. 通常の測定で使用する回折格子は 150 gr/mm である. 高分解波長測定では 1200 gr/mm を用いる. 光検出器は浜松ホトニクス製 C4564 の 1024 チャンネル MOS 型リニアイメージセンサである. スペクトルデータをコンピュータで取得する.

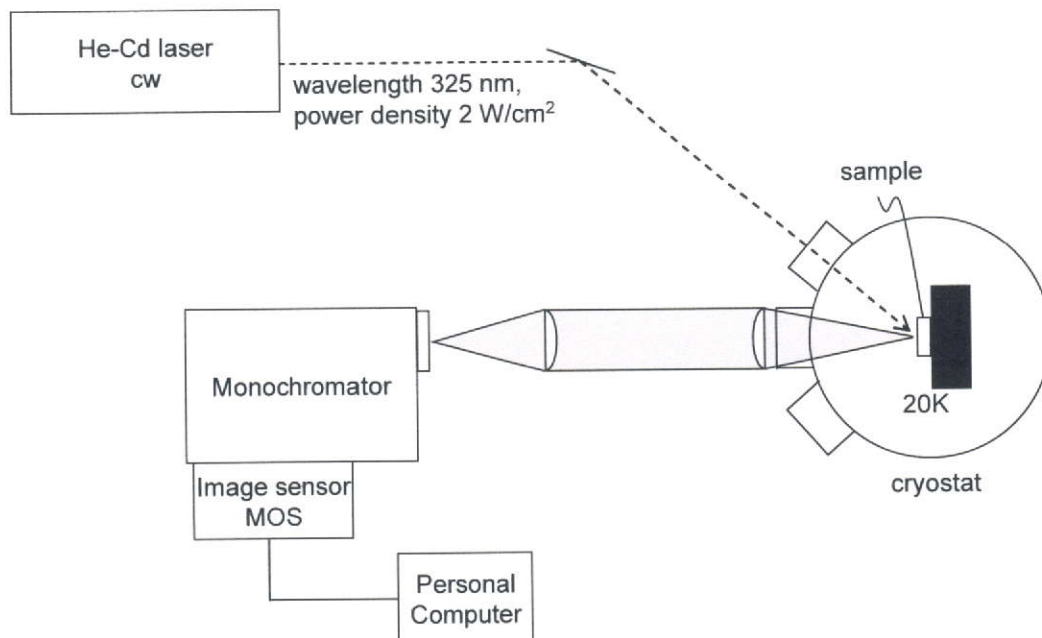


Fig. 2.9 Experimental setup for cw-photoluminescence system.

2.4.2 時間分解 PL (Time-resolved PL)

キャリア再結合におけるダイナミクス特性評価で用いた時間分解フォトルミネセンス (TRPL; Time-Resolve Photoluminescence) 測定した。本研究ではストリークカメラ法によって TRPL 測定している。測定系を Fig. 2.10 に、構成装置名、メーカーと併せ示す。

試料はヘリウム冷凍機によって到達温度 8 K まで冷却される。

励起光源はモード同期チタンサファイア (Ti:sapphire) レーザー第 2 高調波を用い試料に照射した。パルス幅 1.5 ps のパルス光が繰り返し周波数 40 MHz, 800 KHz で出射する。波長は 355 nm (エネルギー 3.49 eV), パワー密度は $1.6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ である。チタンサファイアレーザーは Nd:YVO レーザー第 2 高調波 (波長 532 nm) によって励起されている。

分光器はツェルニターナ型で構成され、通常測定で使用するグレーティングは 300 gr/mm である。波長分散されたフォトルミネセンス光は、ストリークカメラによって時間情報を持たせる。ストリークカメラでの掃引開始のタイミングは、Ti:sapphire レーザーのパルス光をフォトダイオードで受光してトリガーディレイユニットで同期している。フォトルミネセンス光は CCD で検出され、データをコンピューターで取得した。

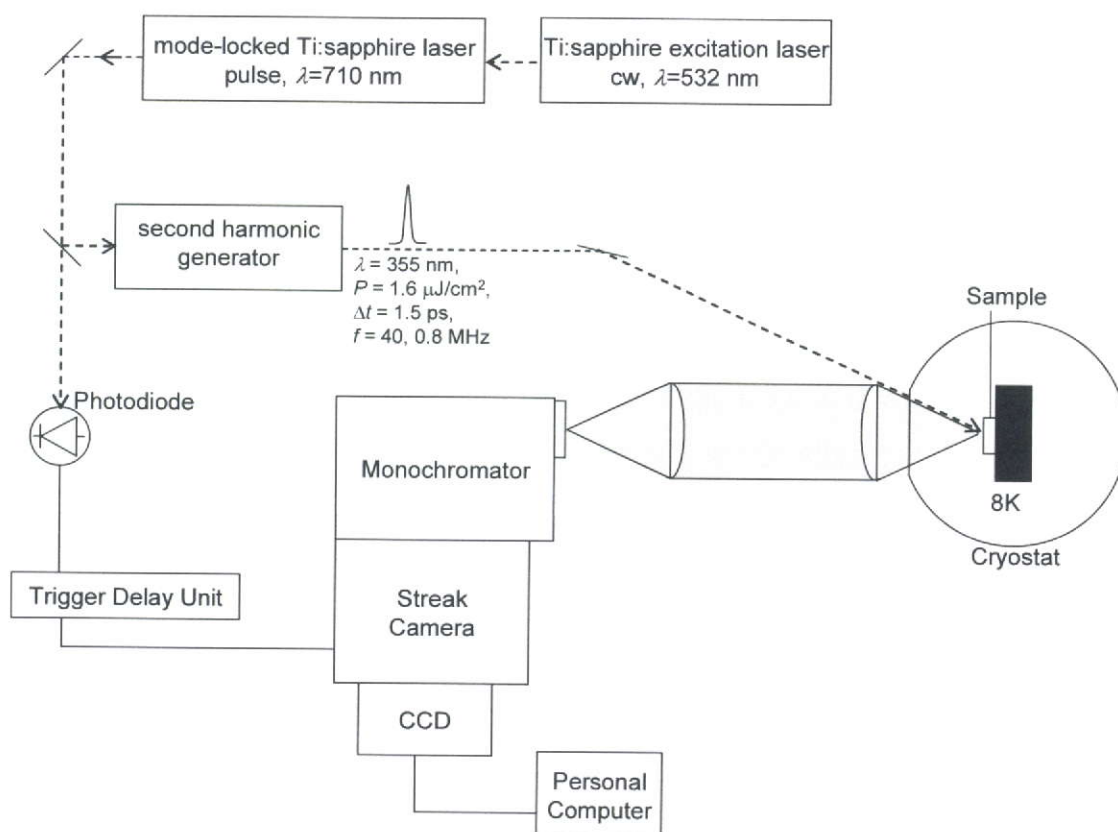


Fig. 2.10 Experimental setup for time-resolved photoluminescence system.

• Ti:sapphire レーザー(710 nm)	Tunami	Spectra-Physics 製
• Ti:sapphire 励起レーザー(532 nm)	Millennia Xs	Spectra-Physics 製
Nd:YVO ₄ (波長 1064nm)光の非線形光学結晶 LiB ₃ O ₅ による第2高調波		
• 第2高調波発生器(355 nm)	Tunami 3980	Spectra-Physics 製
• 分光器	C5094	浜松ホトニクス製
• ストリークカメラ	C5680-14	浜松ホトニクス製
• CCD 光検出器	C4742-95	浜松ホトニクス製

ストリークカメラの原理を Fig. 2.11 を用いて説明する。ストリーク管の構成はスリット、レンズ、光電面（光を電子に変換）、掃引電極、MCP、蛍光面（電子から光に変換）である。被測定光はスリット、レンズ系を介して、ストリーク管の光電面に入射する。光電面上で光は電子に変換される。MCP(Micro Channel Plate)は電子増倍器であり、チャンネルは細いガラス管（内径 10~20mm 程度）を多数束ねた厚さ 0.5~1 mm 程度の大きさである。チャンネルに入射した電子は、チャンネル内壁にコーティングされた2次電子放出材料によって、内壁への衝突を繰り返しながら増倍する。増倍率は最大 10⁴ 程度である。

時間的にも空間的にもずれた、強度の異なる4つの光パルスがスリットへ入射して光電面に達した場合を考える。入射光は光電面でその強度に応じた数の電子群に変換され、これら電子群は加速電極によって蛍光面に向かって飛び出す。4つの光パルスによって生じた電子群は、掃引電極を通過すると同時に掃引電圧を印加することで、通過タイミングの少しずつ異なる電子群は角度の異なった進行方向へ進む。その先のMCPで数千倍に増倍された電子群は蛍光面で再び光に変換される。蛍光面で垂直軸が時間軸となり、実際の計測では、この掃引を繰り返して積算して微弱光信号を高 S/N で取得する。

実際のストリークカメラ法の測定では分光器と組み合わせて使用し、Fig. 2.12 に示すように、蛍光面上で被測定光の強度変化を時間情報（縦軸）と波長情報（横軸）の輝度分布に置き換えられる。ストリークカメラの時間分解能は非常に高く、本研究で使用したストリークカメラ（C5680、浜松ホトニクス製）の時間分解能は 2 ps である。

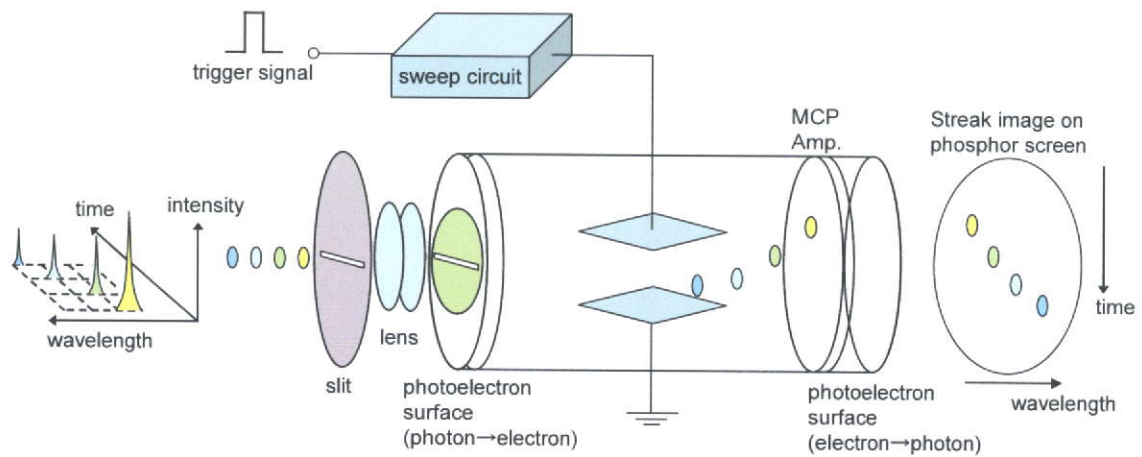


Fig. 2.11 Schematic diagram of Streak-camera system.

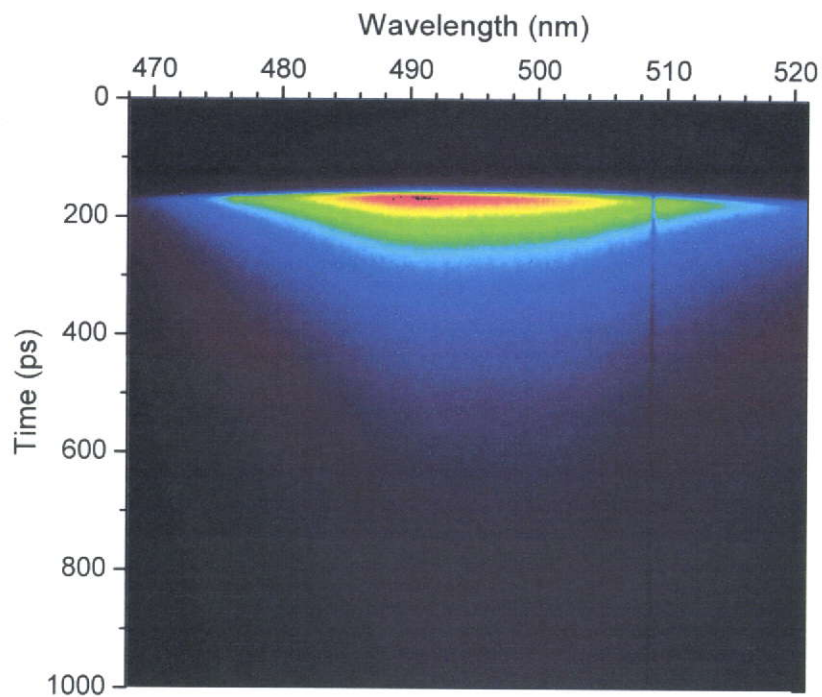


Fig. 2.12 Data taken by time-resolved PL measurement.

参考文献

- 2-1) K. Haga, T. Suzuki, Y. Kashiwaba, H. Watanabe, B. P. Zhang, Y. Segawa, *Thin Solid Films* **433**, 131 (2003).
- 2-2) P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1801 (2000).
- 2-3) J. Bai, T. Wang, H. D. Lib, N. Jianga, S. Sakai, *J. Cryst. Growth* **231**, 41 (2001).

第3章 Zn(Mg,Cd)O 三元混晶成長

3.1 はじめに

可視、紫外の発光デバイスを実現するためには、ZnO系ヘテロ構造の作製は必須である。そのためには、ZnO系三元混晶のバンドギャップエンジニアリングが必要である。混晶の候補としては、アニオンのイオン半径が近いことから、 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 並びに $Mg_yZn_{1-y}O$ がある³⁻¹⁾。しかし、二元の結晶構造が異なり、ZnOはウルツ鉱構造であるが、CdOとMgOは岩塩構造であるために、 $Zn_{1-x}Cd_xO$ や $Mg_yZn_{1-y}O$ の結晶構造はウルツ鉱構造も岩塩構造もとれる。混晶組成 (Cd組成 x や Mg組成 y) が小さいときはウルツ鉱構造を保つが、大きくした場合に岩塩構造をとるようになる。これまでに、 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 薄膜は幾つかの方法で作製されており、パルスレーザー堆積 (PLD) 法³⁻²⁾、分子線エピタキシー (MBE) 法^{3-3), 3-4)}、MOCVD法³⁻⁵⁾⁻³⁻⁷⁾が報告されている。 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 混晶化は難しく、いかに非平衡条件下で作製するかが重要となる。本研究では酸素ラジカルをVI族原料として導入したMOCVD法でCd組成0.6までウルツ鉱構造 $Zn_{1-x}Cd_xO$ を作製している³⁻⁸⁾⁻³⁻¹⁰⁾。他グループの報告でもラジカルを用いたMBE法では最大Cd組成0.3まで混晶化されたと報告されている。一方、 $Mg_yZn_{1-y}O$ 薄膜成長はPLD法^{3-11), 3-12)}やレーザー-MBE法³⁻¹³⁾、MBE法³⁻¹⁴⁾⁻³⁻¹⁶⁾での報告がある。大面積成長が可能であり産業的に有用なMOCVD法での報告例は少ない。MOCVD法ではMg有機金属原料に Cp_2Mg ³⁻¹⁷⁾ や $MeCp_2Mg$ ^{3-18), 3-19)}、 $EtCp_2Mg$ ^{3-20), 3-21)}を用いて成長されている。本実験ではその中で最も飽和蒸気圧が高く混晶成長に適した $EtCp_2Mg$ を用いた。

ヘテロ構造発光デバイスの設計には、 $Zn(Mg,Cd)O$ の発光特性や光学特性と混晶組成との関係が必要となるが、広い混晶組成域であきらかになっていない。本章では、RPE-MOCVD法によって作製したウルツ鉱構造 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 、 $Mg_yZn_{1-y}O$ の構造特性や光学特性と混晶組成 (x, y) との関係性を系統的に評価した。混晶組成の定量は原子吸光分析 (AAS: Atomic Absorption Spectroscopy) によって精度良く行われた。バンドギャップやPL発光エネルギーの混晶組成に対する変化を明らかにし、その結果よりバンドギャップが大きくボウイングすることも明らかにした。

3.2 実験方法

ZnO, $Zn_{1-x}Cd_xO$, $Mg_yZn_{1-y}O$ を a 面サファイア基板上に RPE-MOCVD 法によって成長した。II 族有機金属原料には DEZn, DMCd, $EtCp_2Mg$ を, VI 族原料には酸素ラジカルを用いた。 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 並びに $Mg_yZn_{1-y}O$ の典型的な成長条件をそれぞれ Table 3.1, 3.2 に示す。混晶組成(x, y)の制御は II 族有機金属原料の調整によって行った。試料膜厚は $0.5 \sim 1 \mu m$ である。

Table 3.1 Typical growth condition of $Zn_{1-x}Cd_xO$ ternary alloy

Chamber pressure	1.3 Pa
Substrate temperature	300 °C
Rf power	30 W
(DEZn + DMCd) flow rate	Total 6 $\mu mol/min$
O ₂ flow rate (for plasma)	5 sccm
H ₂ Carrier gas	10 sccm

Table 3.2 Typical growth condition of $Mg_yZn_{1-y}O$ ternary alloy

Chamber pressure	1.3 Pa
Substrate temperature	450 °C
Rf power	30 W
(DEZn + $EtCp_2Mg$) flow rate	Total 2 $\mu mol/min$
O ₂ flow rate (for plasma)	5 sccm
H ₂ Carrier gas flow rate	10 sccm

成長基板に用いたサファイアは, アセトン, メタノール, 超純水で超音波洗浄した後, 硫酸とリン酸との混合酸 (割合 3 : 1) 160 °C に浸け, 15 分間の表面エッチング処理をした。

$Zn(Mg,Cd)O$ 三元混晶薄膜の混晶組成は原子吸光分析 (AAS) 法によって精度良く分析した。8mm 角試料を酸で溶かし出して組成定量するため, 得られる混晶組成は試料全体の平均的な値である。結晶構造の評価として XRD 測定を行った。光学特性として, 光学バンドギャップを分光透過率測定より評価し, 発光エネルギーを室温並びに 16 K でのフォトルミセンス測定より評価した。

3.3 結果と考察

3.3.1 結晶構造

ウルツ鉱構造 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 並びに $Mg_yZn_{1-y}O$ の XRD パターンを Fig. 3.3 に示す. (a) ZnO, (b) $Zn_{0.86}Cd_{0.14}O$, (c) $Zn_{0.70}Cd_{0.30}O$, (d) $Zn_{0.47}Cd_{0.53}O$, (e) $Mg_{0.07}Zn_{0.93}O$, (f) $Mg_{0.26}Zn_{0.74}O$ である. (a)で 34.42° に ZnO(0002)の回折ピークのみが観測され, c 面 ZnO 単結晶が得られていることが分かる. 37.78° の回折ピークはサファイア基板(11-20)である. (b)~(d)は徐々に Cd 組成を大きくした $Zn_{1-x}Cd_xO$ の XRD パターンを示している. Cd 組成の増加に従って, $Zn_{1-x}Cd_xO$ (0002)の回折ピークが低角度側にシフトしていることが分かる. これは Zn^{2+} (イオン半径 0.60 \AA) サイトにイオン半径の大きい Cd^{2+} が置換されたために c 軸長が伸びていることを示す. 一方, (a), (e), (f)は徐々に Mg 組成を大きくした $Mg_yZn_{1-y}O$ の XRD パターンを示す. Mg 組成の増加に伴い $Mg_yZn_{1-y}O$ (0002)の回折ピークが高角度側へシフトしていることが分かる. これは Zn^{2+} サイトにイオン半径の小さな Mg^{2+} (イオン半径 0.57 \AA) が置換されて c 軸長が縮んだためである.

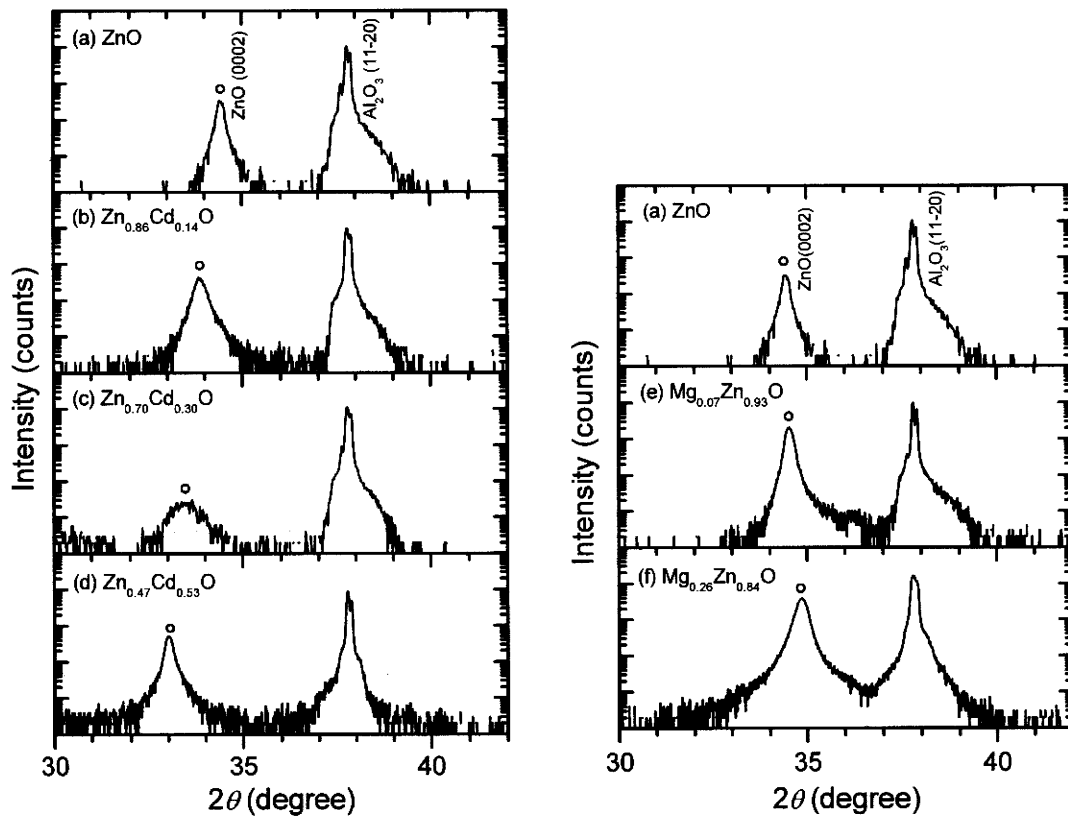


Fig. 3.3 XRD patterns from Zn(Mg,Cd)O alloy films: (a) ZnO, (b) $Zn_{0.86}Cd_{0.14}O$, (c) $Zn_{0.70}Cd_{0.30}O$, (e) $Mg_{0.07}Zn_{0.93}O$, and (f) $Mg_{0.26}Zn_{0.84}O$. Open circle shows XRD peak position of Zn(Mg,Cd)O(0002).

ZnO の結晶構造はウルツ鉱構造であるが, CdO と MgO はともに岩塩構造をとる. そのため, $Zn_{1-x}Cd_xO$ や $Mg_yZn_{1-y}O$ は混晶組成の大きな領域ではウルツ鉱構造と岩塩構造が存在する相分離が生じる. Figure 3.3 より a 面サファイア基板上的 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 並びに $Mg_yZn_{1-y}O$ 三元混晶はウルツ鉱構造をとり c 面で成長していることが分かった. Bragg の回折条件の式を用いて算出した $Zn(MgCd)O$ の格子定数 (c 軸長) と混晶組成 (x, y) の関係を Fig. 3.4 に示す. ウルツ鉱構造 $Zn(Mg,Cd)O$ のみを示している. $Zn_{1-x}Cd_xO$ の c 軸長を黒丸で, $Mg_yZn_{1-y}O$ の c 軸長を黒四角で示す.

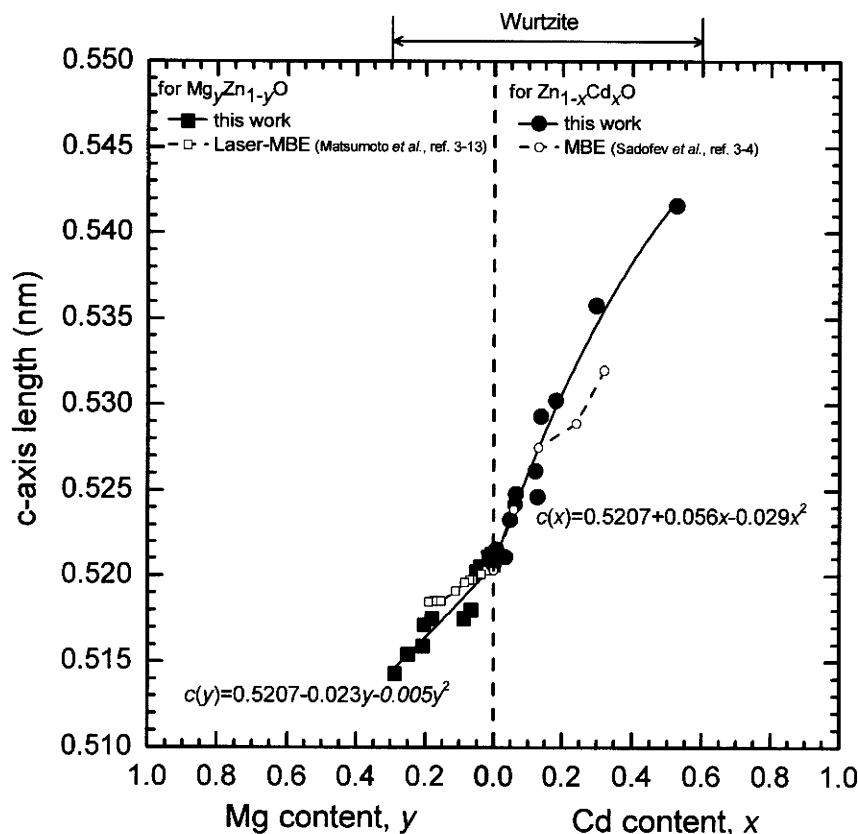


Fig. 3.4 Dependence of c -axis length in $Zn_{1-x}Cd_xO$ and $Mg_yZn_{1-y}O$ on alloy content (x, y).

ZnO の c 軸長は 0.5207 nm である. ウルツ鉱構造 $Zn_{1-x}Cd_xO$ が Cd 組成 0 から 0.6 の広い範囲で得られ, Cd 組成の増加に伴い $Zn_{1-x}Cd_xO$ の c 軸長は増大することが分かった. $Zn_{0.47}Cd_{0.53}O$ では c 軸長 0.5416 nm となる. c 軸長の実験結果を Cd 組成 x に対する 2 次関数で最小二乗法によりフィッティングすると,

$$c(x) = 0.5207 + 0.056x - 0.029x^2 \quad (x < 0.6), \quad (3.1)$$

で表される. Cd 組成に対する $Zn_{1-x}Cd_xO$ の c 軸長の増大傾向について, Fig. 3.4 に白丸と破線で示した, 極最近 Sadofev らによって報告された MBE 成長 $Zn_{1-x}Cd_xO$ の結果³⁻⁴⁾と比較する. 本研究結果による混晶化に伴う $Zn_{1-x}Cd_xO$ の c 軸長の増大傾向と良く一致

していることが分かる。

$\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ は Mg 組成 0 から 0.3 の範囲でウルツ鉱構造であり, Mg 組成の増加に伴い c 軸長は減少する. $\text{Mg}_{0.29}\text{Zn}_{0.71}\text{O}$ では c 軸長 0.514 nm である. c 軸長の実験結果を Mg 組成 y に対する 2 次関数で最小二乗法によりフィッティングすると,

$$c(y) = 0.5207 - 0.023y - 0.005y^2 \quad (y < 0.3), \quad (3.2)$$

で表される. Matsumoto らによって報告されたレーザー-MBE 成長 $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ の c 軸長の結果³⁻¹³⁾と比較する. Mg 組成の定量方法は RBS (Rutherford Back Scattering) である. 結果を白四角と破線で示す. Mg 組成に対する c 軸長の変化はこれまでの報告値と傾向が一致していることが分かる.

3.3.2 光学バンドギャップ

$\text{Zn}(\text{Mg},\text{Cd})\text{O}$ の室温における透過率スペクトル並びに PL スペクトルを Fig. 3.5 に示す. 左縦軸は透過率を示し, 右縦軸は PL 強度を示す.

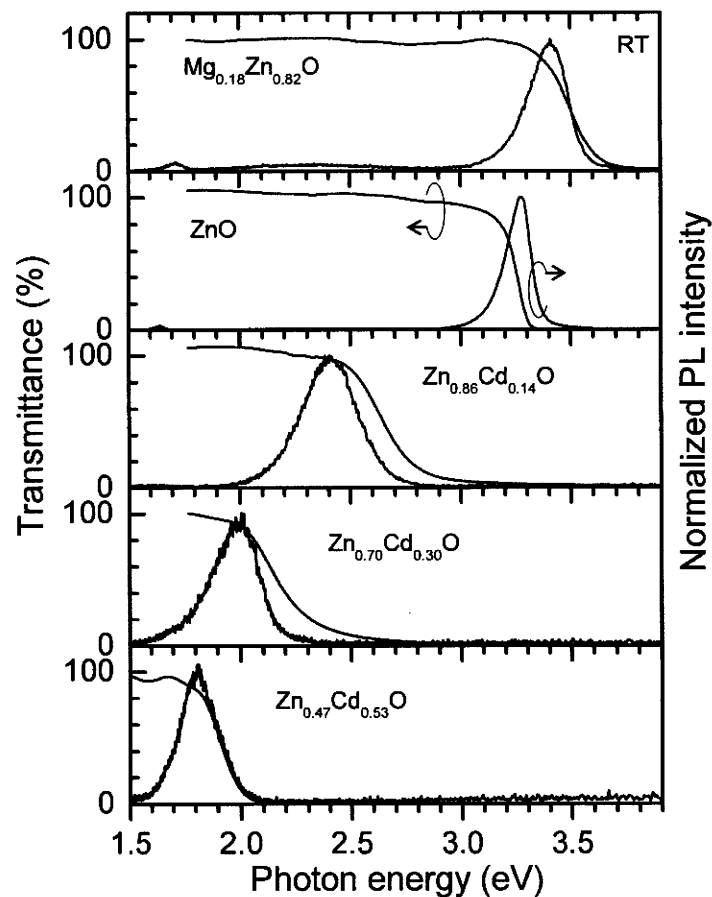


Fig. 3.5 Transmittance spectra and PL spectra from $\text{Zn}(\text{Mg},\text{Cd})\text{O}$ alloy films.

ZnO の吸収端エネルギーは PL ピークエネルギーにほぼ一致し、3.3 eV である。Zn_{1-x}Cd_xO では Cd 組成の増大に伴って吸収端エネルギーや PL ピークエネルギーはともに低エネルギー側へシフトすることが分かる。また吸収端エネルギーと PL 発光エネルギーとの差が Cd 組成 0.3 付近まで増大し、Cd 組成 0.5 付近で再び小さくなることが分かる。Mg_yZn_{1-y}O では Mg 組成の増大に伴って吸収端エネルギーや PL ピークエネルギーはともに高エネルギー側へシフトすることが分かる。

光学バンドギャップが分光透過率から導出した α^2 プロットによって見積もることができる。ウルツ鉱構造 Zn_{1-x}Cd_xO ($0 < x < 0.6$) 並びにウルツ鉱構造 Mg_yZn_{1-y}O ($0 < y < 0.3$) の光学バンドギャップの Cd 組成 x , Mg 組成 y 依存性を Fig. 3.6 に示す。Zn_{1-x}Cd_xO を黒丸で表し、Mg_yZn_{1-y}O を黒四角で表す。

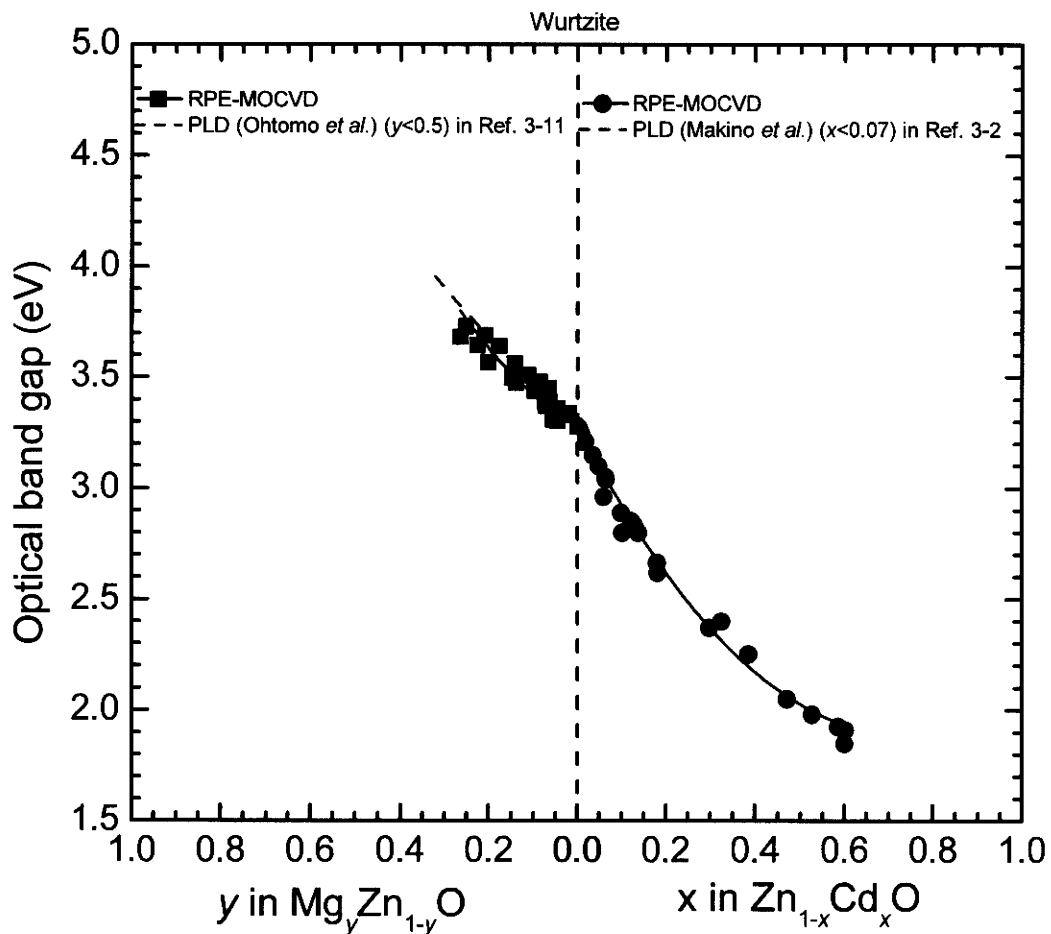


Fig 3.6 Dependence of optical bandgap for Zn(Mg,Cd)O at room-temperature on alloy content (x, y).

ZnO のバンドギャップは 3.28 eV である。Zn_{1-x}Cd_xO は Cd 組成の増加に伴い 1.9eV まで減少し、Mg_yZn_{1-y}O は Mg 組成 y の増加に伴い 3.75 eV まで増大する。光学バンドギャップの混晶組成(x, y)に対する 2 次関数を最小二乗法でフィッティングすると、式(3.3), (3.4) のようになる。

$$E_g(x) = 3.28 - 4.02x + 3.04x^2 \quad (0 < x < 0.6), \quad (3.3)$$

$$E_g(y) = 3.28 + 1.05y + 3.47y^2 \quad (0 < y < 0.3), \quad (3.4)$$

他グループの報告結果を破線で示した^{3-2), 3-11)}。Zn_{1-x}Cd_xO について、本研究結果を Makino らによる PLD 成長 Zn_{1-x}Cd_xO の結果と比較する。Cd 組成定量方法は EPMA (Electron Probe Micro Analysis) と ICP (Induction Coupling Plasma) である。Cd 組成 0.07 までの領域ではあるが、本実験の傾向と良く一致している (Fig. 3.6 では線が重なっている)。Mg_yZn_{1-y}O については、Ohtomo らの PLD 成長 MgZnO³⁻¹¹⁾の結果と比較すると、傾向が一致していることが分かる。

ここでバンドギャップボウイングを議論する。バンドギャップボウイングは二元半導体のバンドギャップ間を直線近似したときの、直線性からのずれ意味する。式(3.3), (3.4) を式(3.3'), (3.4')に変形してボウイングパラメータ b を求める。

$$\begin{aligned} E_g(x) &= E_{g,ZnO} \cdot (1-x) + E_{g,CdO} \cdot x - b \cdot x \cdot (1-x) \\ &= 3.28 \cdot (1-x) + 2.3 \cdot x - 3.04 \cdot x \cdot (1-x) \end{aligned} \quad (3.3')$$

$$\begin{aligned} E_g(y) &= E_{g,ZnO} \cdot (1-y) + E_{g,MgO} \cdot y - b \cdot y \cdot (1-y) \\ &= 3.28 \cdot (1-y) + 7.8 \cdot y - 3.47 \cdot y \cdot (1-y) \end{aligned} \quad (3.4')$$

Zn_{1-x}Cd_xO, Mg_yZn_{1-y}O のボウイングパラメータはそれぞれ 3.0, 3.5 である。他ワイドギャップ半導体と併せて Table 3.4 に示す。Zn_{1-z}Cd_zSe の 0.5 や In_zGa_{1-z}N の 2.5 と比較しても大きい値であることが分かる。これは Zn(Mg,Cd)O 混晶はイオン性が強く、ZnO と CdO (MgO)との電気陰性度の差が大きいためである。このような二元半導体間の直線近似から離れた特性変化を持つ材料系でバンドギャップと混晶組成の関係を明らかにした意義は大きい。発光波長のデバイス設計で重要な知見である。

Table 3.4 Bowing parameter of various ternary alloys

Materials	Bowing parameter b	Electron negativity
Mg _y Zn _{1-y} O	3.5	1.96
Zn _{1-x} Cd _x O	3.0	1.77
In _z Ga _{1-z} N	2.5	1.25
Zn _{1-z} Cd _z Se	0.5	0.88

3.3.3 発光特性

$Zn_{1-x}Cd_xO$ ならびに $Mg_yZn_{1-y}O$ 室温測定 of PL 発光エネルギーを Fig. 3.7 (a) に示す. 併せ, Fig. 3.6 で示した光学バンドギャップも示す. 光学バンドギャップから PL 発光エネルギーの差で定義されるストークスシフトを Fig. 3.7 (b) に示す. $Zn_{1-x}Cd_xO$ のストークスシフトは Cd 組成 0.2 ~ 0.3 で最大 400 meV である. この組成領域で Cd 組成のゆらぎが大きいことを示唆する. 混晶組成ゆらぎの詳細な評価は次章第 4 章で示す. $Mg_yZn_{1-y}O$ でも同様に Mg 組成 y の増加に伴うストークスシフトの増大が観測された.

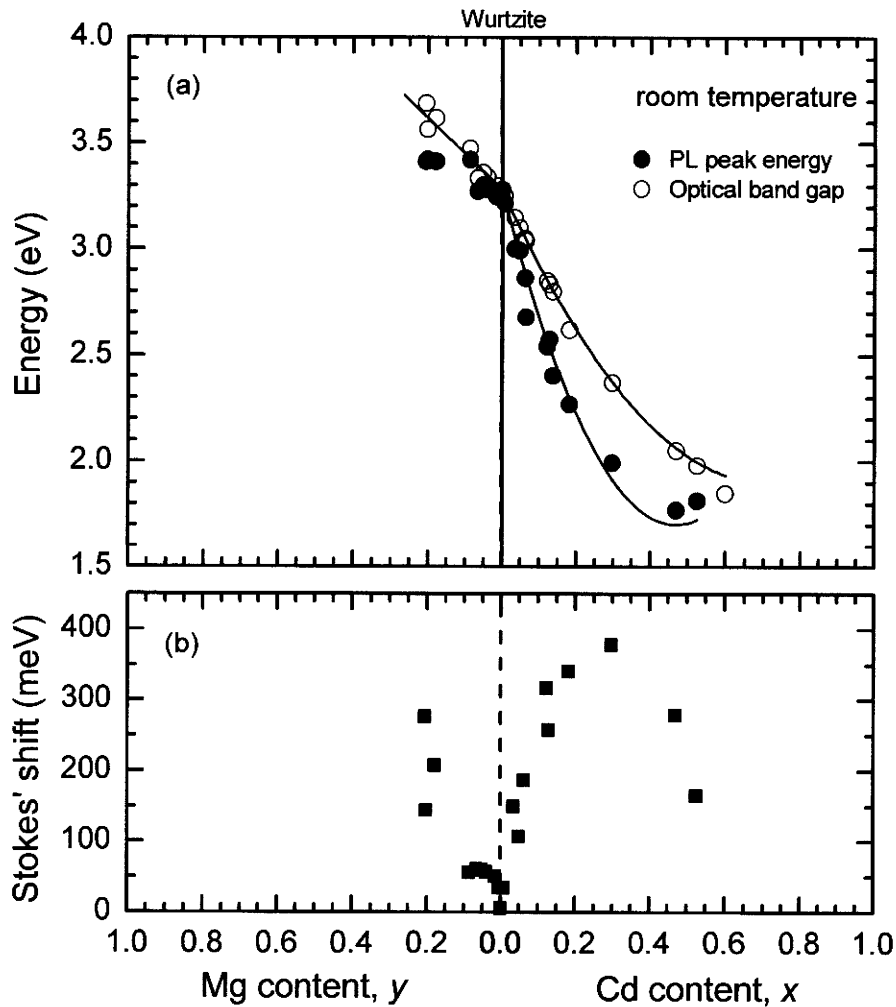


Fig. 3.7 Dependence of (a) PL peak energy and (b) Stokes's shift for Zn(Mg,Cd)O at room temperature on alloy content (x, y).

3.4 まとめ

Zn(Mg,Cd)O 三元混晶薄膜を RPE-MOCVD 法で *a* 面サファイア基板の上に成長し, 光学バンドギャップ及び格子定数 (*c* 軸長) と混晶組成 (*x, y*) との関係を系統的に明確にした. 本研究では, 混晶組成を原子吸光分析によって精度良く定量した. ウルツ鉱構造 Zn(Mg,Cd)O は広い範囲で得られ, Zn_{1-x}Cd_xO は Cd 組成 $0 < x < 0.6$ の範囲で, Mg_yZn_{1-y}O は Mg 組成 $0 < y < 0.3$ の範囲で得られた. ウルツ鉱構造 Zn_{1-x}Cd_xO はこれまでに Cd 組成 0.07 の狭い範囲で得られると報告されていたが, 本研究により広い範囲で混晶化実現できることを明らかにした. Mg_yZn_{1-y}O についてもこれまでに報告されている同程度の Mg 組成 0.3 まで作製できた. この結果から, Zn(Mg,Cd)O 混晶のバンドギャップを紫外から貸し全域まで制御可能であることを示した. 光学バンドギャップと混晶組成の関係から Zn_{1-x}Cd_xO, Mg_yZn_{1-y}O のバンドギャップボウイングを見積もるとそれぞれ 3.0, 3.5 と比較的大きく, 酸化物の特徴である電気陰性度の差が ZnO と CdO (MgO) との間で大きいことを反映していることが分かった. バンドギャップボウイングのために, CdO のバンドギャップは 2.3 eV であるが, 光学バンドギャップが 1.8 eV まで小さくなることを明らかにした. 一方, Mg_yZn_{1-y}O の光学バンドギャップは Mg 組成の増加に伴い 3.3 eV ($y=0$) から 3.7 eV ($y=0.25$) まで増大することを明らかにした. これら Zn(Mg,Cd)O 混晶の *c* 軸長や光学バンドギャップと混晶組成との関係を系統的に明らかにすることで, ヘテロ発光デバイスの発光波長を設計する際に必要となる有用な結果を得た.

参考文献

- 3-1) R. D. Shannon, *Acta Crystal. A* **32** (1976) 751.
- 3-2) T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 1237.
- 3-3) K. Sakurai, K. Sakurai, T. Takagi, T. Kubo, D. Kajita, T. Tanabe, H. Takasu, Sz. Fujita, Sg. Fujita, *J. Cryst. Growth* **237-239**, 514 (2002).
- 3-4) S. Sadofev, P. Schäfer, Y. -H. Fan, S. Blumstengel, F. Henneberger, D. Schulz, D. Klimm, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 201907.
- 3-5) Th. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, A. Waag, F. Bertram, D. Forster, J. Christen, M. Schreck, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 3290.
- 3-6) F. Bertram, S. Giemsch, D. Forster, J. Christen R. Kling, C. Kirchner, A. Waag, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 061915.
- 3-7) J. Z.-Pérez, V. M.-Sanjosé, M. Lorenz, G. Benndorf, S. Heitsch, D. Spemann, M. Grundmann, *J. Appl. Phys.* **99**, 023514 (2006).
- 3-8) S. Shigemori, A. Nakamura, J. Ishihara, T. Aoki, J. Temmyo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L1088.

- 3-9) J. Ishihara, A. Nakamura, S. Shigemori, T. Aoki, J. Temmyo, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 091914.
- 3-10) A. Nakamura, J. Ishihara, S. Shigemori, K. Yamamoto, T. Aoki, H. Gotoh, J. Temmyo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L1452.
- 3-11) A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Segawa, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 2466.
- 3-12) S. Choojun, R. D. Vispute, W. Yang, R. P. Sharma, T. Venkatesan, H. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 1529.
- 3-13) Y. Matsumoto, M. Murakami, Z. Jin, A. Ohtomo, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L603.
- 3-14) T. Takagi, H. Tanaka, Sz. Fujita, Sg. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) L401.
- 3-15) S. Sadofev, S. Blumstengel, J. Cui, J. Puls, S. Rogaschewski, P. Schäfer, Y. G. Sadofyev, F. Henneberger, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 091903 (2005).
- 3-16) H. Shibata, H. Tampo, K. Matsubara, A. Yamada, K. Sakurai, S. Ishizuka, S. Niki, M. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 124104 (2007).
- 3-17) W. I. Park, G-C. Yi, H. M. Jang, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2022 (2001).
- 3-18) S. Muthukumar, J. Zhong, Y. Chen, Y. Lu, T. Siegrist, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 742 (2003).
- 3-19) Th. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, A. Waag, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5359 (2004).
- 3-20) A. Nakamura, K. Yamamoto, J. Ishihara, T. Aoki, J. Temmyo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 7267 (2005).
- 3-21) K. Yamamoto, K. Enomoto, A. Nakamura, T. Aoki, J. Temmyo, *J. Cryst. Growth* **298** (2007) 468.

第4章 Zn(Mg,Cd)O 三元混晶の PL アロイブローデニング

4.1 はじめに

第3章でウルツ鉱構造 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 混晶薄膜の Cd 組成 0.6 まで RPE-MOCVD 法によって成長できることを示した。 $Mg_yZn_{1-y}O$ 混晶薄膜についても Mg 組成 0.3 まで成長に成功している。 $Zn(Mg,Cd)O$ 混晶薄膜の混晶組成を調整することで、そのバンドギャップを紫外 3.7 eV (波長 335 nm) から 1.8 eV (690 nm) までの可視全域で制御できることを明らかにした。 これまでに ZnO 系発光ダイオードについて実現可能性が検討され、紫外から可視域での発光ダイオードに対する ZnO 系混晶の応用が示されてきた。 $Zn_{1-x}Cd_xO$ が可視域 ZnO 系発光デバイスの発光層として有用であることを前章で示した。

高性能な ZnO 系ヘテロ接合を精密に設計するために、 $Zn(Mg,Cd)O$ 混晶薄膜の発光エネルギーやその半値幅の詳細な情報を必要とする。 様々な三元混晶 II-VI 族, III-V 族半導体の半値幅の混晶組成に対する依存性は統計的な混晶ゆらぎに基づく理論的なモデルで解析されてきた。 酸化物半導体での励起子の局在化はポテンシャルゆらぎの最下点で生じると思われる。 $Mg_yZn_{1-y}O$ 混晶系に対する報告は未だ極僅かである⁴⁻¹⁾が、典型的な $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶系⁴⁻²⁾と比較して、 $Zn(Mg,Cd)O$ の PL 半値幅が大きいことを示している。

本章では RPE-MOCVD 法によって成長した $Zn(Mg,Cd)O$ 混晶系の PL 半値幅を中心に光学特性を系統的に評価する。 $Zn_{1-x}Cd_xO$ の Cd 組成に対する PL 発光エネルギーと半値幅の依存性を評価した。 $Mg_yZn_{1-y}O$ についても同様に行った。 実験結果を励起子モデルに基づく計算結果と比較すると、 PL 半値幅のブローデニングは $Zn(Mg,Cd)O$ 混晶での混晶ゆらぎによって引き起こされることを明らかにした。 もう1つのアロイブローデニングを確かめる評価方法として、時間分解 PL 測定を ZnO 系混晶の励起子の局在深さを調べると、 PL 半値幅ブローデニングと良く一致することを示す。

4.2 実験方法

ウルツ鉱構造(0001)c 面 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 薄膜並びに $Mg_yZn_{1-y}O$ 薄膜を RPE-MOCVD 法で (11-20)a 面サファイア基板の上に成長した。 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 膜は Cd 組成 x の異なる 6 水準の試料 0, 0.11, 0.18, 0.19, 0.30, 0.55 を評価した。 $Mg_yZn_{1-y}O$ 膜は Mg 組成 0.03 を評価した。 Table 4.1 にこれら評価した $Zn(Mg,Cd)O$ 試料の 20 K での PL ピークエネルギー (発光色), 膜厚を示す。

Table 4.1 PL peak energy and thickness of Zn(Mg,Cd)O samples

Zn _{1-x} Cd _x O	Mg _y Zn _{1-y} O	PL peak energy (eV) at 20 K	Thickness (μm)
0.55	---	1.88 (red)	1.4
0.30	---	2.18 (yellow)	1.2
0.19	---	2.50 (green)	2.3
0.18	---	2.68 (blue-green)	0.5
0.11	---	2.79 (blue)	2.8
0	---	3.34 (UV)	0.5
---	0.03	3.39 (UV)	0.5

Zn(Mg,Cd)混晶薄膜の発光特性として発光ピークエネルギーと半値幅 (FWHM: full-width at half maximum) を評価するために, steady-state PL 測定を 20 K で行った. 励起光源は He-Cd レーザーであり, 励起エネルギーは 3.82 eV (波長 325nm), 励起パワー密度は 1.5W/cm² である. レーザー径は 0.5 mmφ である. さらに発光寿命と励起子の局在深さを評価するために, Time-resolved PL (TRPL) 測定を 8 K においてストリークカメラ法で行った. 励起光源はモード同期 Ti-sapphire レーザーの第 2 高調波を用いた. 励起光エネルギーは 3.49 eV (波長 355nm), パルス幅は 1.5 ps, パルス繰り返し周期は 40 MHz (シンクロスキャン) もしくは 800 kHz (スロースキャン) である. 励起パワー密度は 1.6 μJ/cm² である. ストリークカメラの時間分解能は 5ps である.

4.3 結果と考察

4.3.1 Steady-state PL 評価

Zn(Mg,Cd)O 混晶の 20 K における steady-state PL スペクトルを Fig. 4.1(a)に示す. PL 強度は規格化されている. ZnO の PL ピークのエネルギーは 3.36 eV であり, その半値幅は 36 meV である. $Zn_{1-x}Cd_xO$ の PL ピークは Cd 組成 x の増加に伴って低エネルギー側にシフトし, $x=0.11$ では 2.8eV, $x=0.19$ では 2.5 eV, $x=0.55$ では 1.89 eV に至る. その半値幅は Cd 組成の増加に伴って増大し, $x=0.19$ では最大 280 meV に達し, さらに Cd 組成が増大し $x=0.30, 0.55$ となると半値幅は減少することが分かる. 一方 $Mg_yZn_{1-y}O$ 混晶では, PL ピークは Mg 組成の増加に伴い高エネルギー側にシフトし, Mg 組成 $y=0.19$ では 3.66 eV に至る. 半値幅は Mg 組成の増加に伴って単調に増大し, $x=0.19$ では 130 meV となる. ここで, $Mg_{0.19}Zn_{0.81}O$ 薄膜の PL 強度の S/N が低いのはゲインを下げたためである. $Mg_{0.19}Zn_{0.81}O$ 薄膜の光学バンドギャップは 3.60 eV であり, 励起光源の He-Cd レーザーの励起エネルギー 3.8 eV に近い. そのため He-Cd レーザー光のカットフィルタを取り外し, ゲインを 1 桁下げて He-Cd レーザーとともに PL をイメージセンサに取り込んでいるためである.

Zn(Mg,Cd)O 混晶の PL ピークエネルギーの混晶組成 (Cd 組成 x , Mg 組成 y) 依存性を Fig. 4.1 (b)に示す. $Zn_{1-x}Cd_xO$ 混晶の PL ピークエネルギー $E_{PLZnCdO,20K}$ を Cd 組成 x に対する 2 次関数によって最小二乗法でフィッティングすると式(4.1)のように表される. 同様に, $Mg_yZn_{1-y}O$ 混晶の PL ピークエネルギー $E_{PLMgZnO,20K}$ も Mg 組成 y に対して 2 次関数で式(4.2)のようによくフィッティングできる.

$$E_{PLZnCdO,20K}(x) = 4.18x^2 - 4.49x + 3.36, \quad (4.1)$$

$$E_{PLMgZnO,20K}(y) = 3.71y^2 + 0.75y + 3.36, \quad (4.2)$$

フィッティング結果を実線で Fig. 4.1 (b)に併せ示している.

Zn(Mg,Cd)O 混晶の PL 半値幅の混晶組成依存性を Fig. 4.1 (c)に示す. ZnO の PL 半値幅は 38 meV である. Cd 組成 0.2 以下の $Zn_{1-x}Cd_xO$ 混晶では, PL 半値幅は Cd 組成の増加に伴って増大し, Cd 組成 0.2 で最大 280 meV に至る. Cd 組成が 0.2 よりも大きくなると, Cd 組成の増大に伴って PL 半値幅は減少する. $Mg_yZn_{1-y}O$ では, Mg 組成の増加に伴って PL 半値幅は増大し, Mg 組成 0.2 において 140 meV となる. アロイブローデニングは他の三元 III-V 族, II-VI 族化合物混晶でも報告されている. 特に, $Al_zGa_{1-z}As^{4-3)}$ や $Al_zGa_{1-z}N^{4-2)}$, $Zn_{1-z}Cd_zS$, $Zn_{1-z}Cd_zSe^{4-4)}$, $CdS_zSe_{1-z}^{4-5)}$ などの小さな励起子のボーア半径を持つ混晶材料系で見られる. そこで Zn(Mg,Cd)O 混晶に統計的な混晶ゆらぎに基づく理論的な PL アロイブローデニング計算結果と比較する. 理論的な PL アロイブローデニングは Zimmermann モデルと Schubert モデルを組み合わせて計算した ^{4-3),4-5)}.

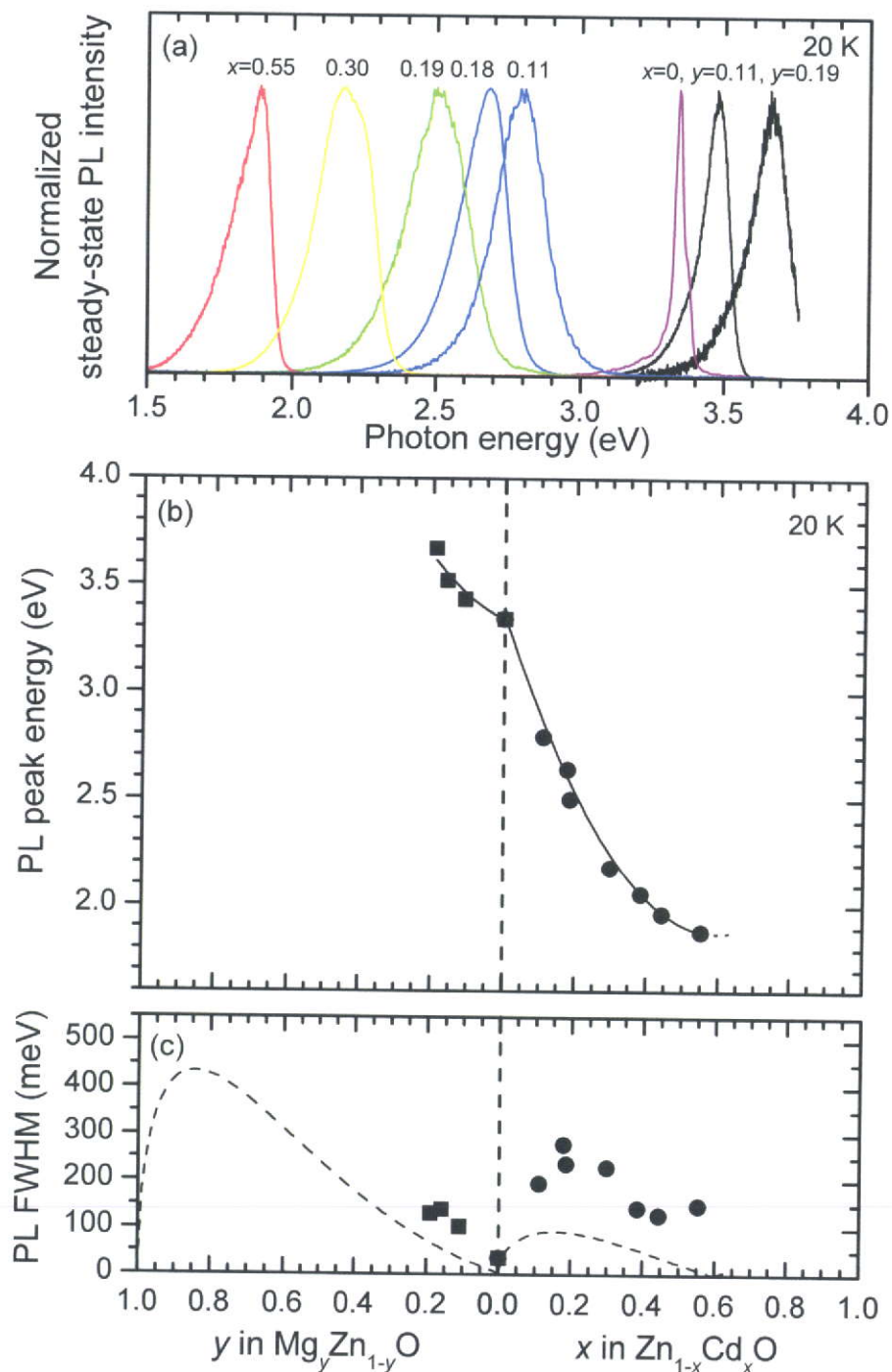


Fig. 4.1 (a) steady-state PL spectra from Zn(Mg,Cd)O alloy films, which were measured at 20 K. The PL intensity is normalized. Dependencies of (b) PL peak energy and (c) PL FWHM on alloy content. Broken line shows results calculated by Zimmermann's^{4,5)} and Schubert's^{4,3)} model.

混晶 $A_{1-x}B_x$ の励起子線の半値幅 $\Delta(x)$ は Lifshitz の式(4.3)で得られる^{4,6)}.

$$\Delta(x) = 2\sqrt{2\ln 2} \frac{dE_{ex}(x)}{dx} \sqrt{x(1-x) \frac{V_0(x)}{V_{ex}(x)}}, \quad (4.3)$$

ここでは PL スペクトルがガウス分布であると仮定する. $E_{ex}(x)$ は励起子遷移エネルギーであり, Zn(Mg,Cd)O 混晶の PL が励起子再結合によるものと考え, $E_{ex}(x) = E_{PL}(x)$ としている. $\Delta E_{ex}(x)/dx$ は式 (4.1), (4.2) を用いて,

$$\frac{dE_{PLZnCdO,20K}(x)}{dx} = 8.36x - 4.49 \quad (4.4)$$

$$\frac{dE_{PLMgZnO,20K}(y)}{dy} = 7.42y - 0.75 \quad (4.5)$$

である. $V_{ex}(x)$ は励起子の体積, $V_0(x)$ は基本セルの体積である. 励起子の体積 $V_{ex}(x)$ は Schubert らによって励起子のボーア半径 r_B を用いて^{4,3)},

$$V_{ex}(x) = \frac{4\pi}{3} \{r_B(x)\}^3, \quad (4.6)$$

と表される. ここで $r_B(x)$ は Zn(Mg,Cd)O 混晶中の励起子のボーア半径である. ウルツ鉱構造の Zn(Mg,Cd)O の基本セルの体積 $V_0(x)$ は,

$$V_0(x) = \frac{1}{N} \frac{3\sqrt{3}}{2} \{a(x)\}^2 c(x) \quad (4.7)$$

N は単位胞中のカチオン数であり, ウルツ鉱構造では $N=6$ である. $a(x)$, $c(x)$ はそれぞれ Zn(Mg,Cd)O 混晶の a 軸長並びに c 軸長である.

ウルツ鉱構造 CdO 膜は利用可能でなく, ウルツ鉱構造 $Zn_{1-x}Cd_xO$ ($0 < x < 1$) の励起子のボーア半径は未だ明らかではないが, ウルツ鉱構造 $Zn_{1-x}Cd_xO$ ($0 < x < 0.6$) の Cd 組成に対する PL 半値幅の依存性は同じ物理的メカニズムによって支配されていると推測できる. PL 半値幅 (ポテンシャルゆらぎ) は $Zn_{1-x}Cd_xO$ 系で約 0.3 の中間 Cd 組成で最大となる.

ZnO 並びに CdO, MgO の励起子のボーア半径 r_B , 励起子の体積 V_{ex} , 格子定数 (a 軸長, c 軸長), 基本セルの体積 V_0 を Table 4.2 に示す. CdO と MgO の安定相は岩塩構造であるが, ここでは Zn(Mg,Cd)O が全混晶組成域でウルツ鉱構造であると仮定し, CdO (MgO) の格子定数 (a 軸長, c 軸長) は第 1 原理計算による報告値を用いた. さらに, $Zn_{1-x}Cd_xO$ 混晶の励起子ボーア半径 $r_B(x)$ 及び格子定数 $a(x)$, $c(x)$ が組成 x に伴い線形的に変化すると仮定する.

Table 4.2 Exciton Bohr radius (r_B) and lattice constant (a -, c -axis length) for ZnO, CdO, and MgO.

materials	r_B (nm)	V_{ex} (nm ³)	a (nm)	c (nm)	V_0 (nm ³)
ZnO	1.8	24	0.3250	0.5205	0.024
CdO	2.5 ^a	65	0.3546 ^b	0.5734 ^b	0.031
MgO	0.8 ^c	2.1	0.3281	0.5033	0.023

a: CdO の励起子ボーア半径は知られていないため、仮定した値である。他 II-VI 族化合物半導体 $Zn_{1-x}Cd_xSe$, $Zn_{1-x}Cd_xS$ 系半導体の励起子ボーア半径とバンドギャップの関係を $Zn_{1-x}Cd_xO$ 系半導体に適用した。Fig. 4.2 に示すように $Zn_{1-x}Cd_xSe$, $Zn_{1-x}Cd_xS$ の勾配を $Zn_{1-x}Cd_xO$ 系に用いて、CdO の励起子ボーア半径を仮定した。

b: Ref. 4-7

c: Ref. 4-8

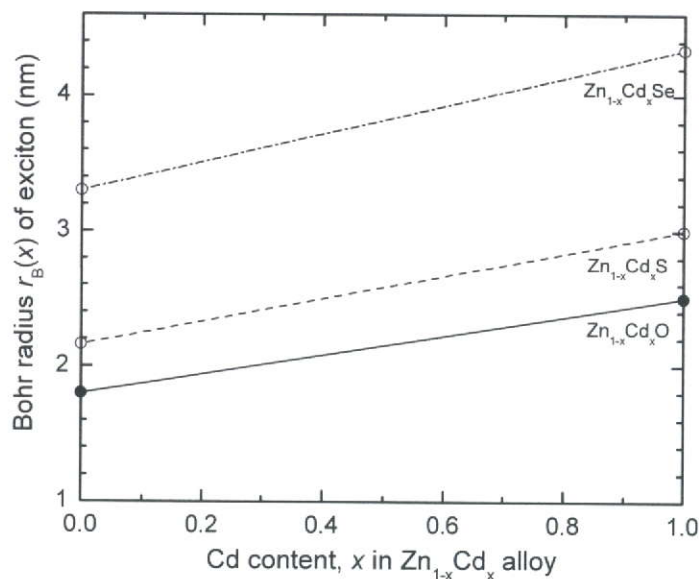


Fig. 4.2 Bohr radius of exciton as a function of Cd content, x in $Zn_{1-x}Cd_x$ alloy.

$Zn(Mg,Cd)O$ 混晶の PL アロイブローデニング計算結果を Fig.4.1(c)に破線で示す。 $Zn(Mg,Cd)O$ 混晶の PL 半値幅の増大傾向は計算結果と良く一致することが分かる。計算結果は $Zn_{1-x}Cd_xO$ では Cd 組成 0.15 で最大をとり、 $Mg_yZn_{1-y}O$ では組成 0.85 で最大となる。しかし、PL 半値幅は計算値よりも大きく、 $Zn_{0.81}Cd_{0.19}O$ の PL 半値幅 270 meV は計算値約 90 meV よりも 3 倍程度大きいことが分かる。O'Donnell らは $In_2Ga_{1-x}N$ 混晶系で大きな PL 半値幅を示し、PL ピークエネルギー 2.5 eV @15 K の $In_2Ga_{1-x}N$ では 200 meV であることが報告されている⁴⁹⁾。 $Zn(Mg,Cd)O$ の大きな PL 半値幅は、統計的な混晶ゆらぎだけではなく、 $In_2Ga_{1-x}N$ 系で観測されているような励起子の局在化が大きく影響していると考えられる⁴¹⁰⁾。これまでに $Zn(Mg,Cd)O$ 系の PL アロイブローデニングの報告

は, Heitsch らによる $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ についてのみである. 彼らは $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ の PL 半値幅を, Zimmermann と Schubert の統計的な混晶ゆらぎモデルで計算した理論的な PL アロイブロードニングと比較し, PL 半値幅の増大傾向がアロイブロードニングと一致することを示している.

ここで, 第3章で述べたストークスシフトは吸収端エネルギーと PL 発光ピークエネルギーの差で定義され, 混晶ゆらぎ程度を表すパラメータである. $\text{Zn}(\text{Mg,Cd})\text{O}$ の (a) ストークスシフトと (b) PL 半値幅の混晶組成依存性を Fig. 4.3 に示す. ZnO のストークスシフトは 4 meV と小さいが, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ のストークスシフトは Cd 組成 0.2 付近で最大 210 meV に達し, 高 Cd 組成 ($x > 0.3$) では減少し, PL 半値幅の傾向とよく一致していることが分かる. したがって, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ の混晶化に伴う PL 半値幅の広がりや混晶ゆらぎによって引き起こされていると考えられる.

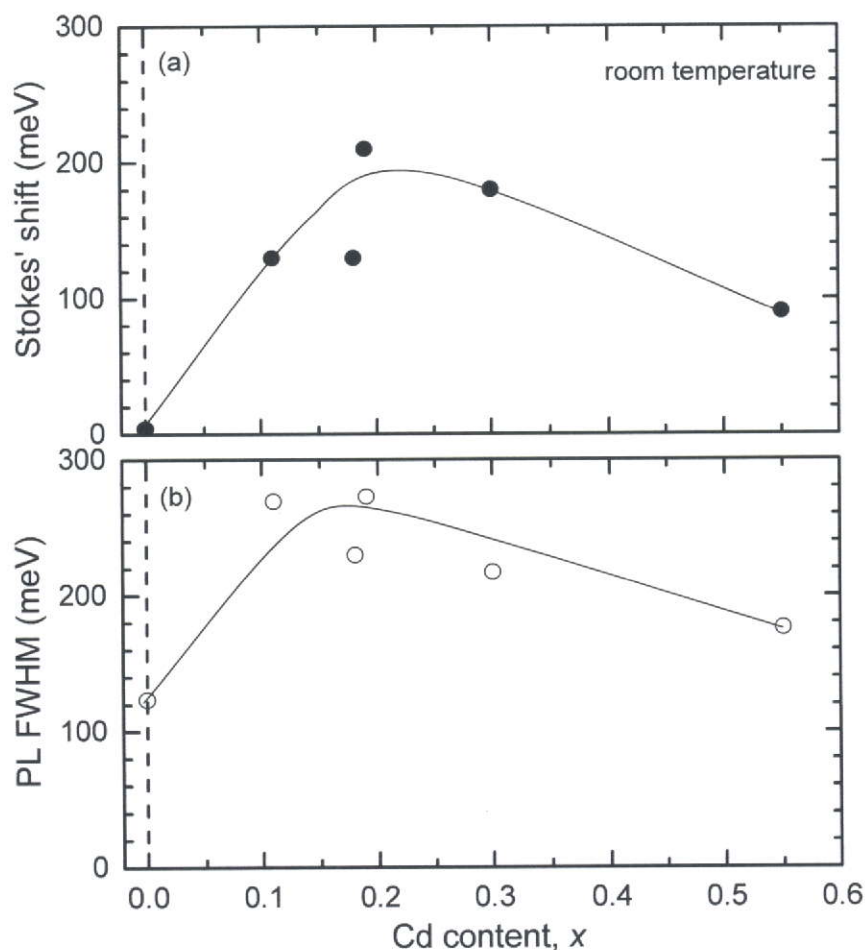


Fig. 4.3 Dependence of (a) Stokes' shift and (b) PL FWHM on Cd content, x in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$.

4.3.2 Time-resolved PL 評価

Zn(Mg,Cd)O 混晶の励起子の局在深さを評価するために, TRPL を 8 K で測定した. TRPL において励起光源のエネルギーの制限のために Mg_yZn_{1-y}O は Mg 組成 0.03 までを測定した. まず TRPL 測定で得られた 8 K での Zn(Mg,Cd)O 混晶薄膜の PL 減衰を Fig. 4.4 (a), (b)に示す. (a)は Mg_{0.03}Zn_{0.97}O, ZnO, Zn_{0.89}Cd_{0.11}O について, (b)は Zn_{0.70}Cd_{0.30}O, Zn_{0.45}Cd_{0.55}O について示す. Zn(Mg,Cd)O の PL 減衰曲線は指数関数でうまく描かれる. 低 Cd 組成 Zn_{1-x}Cd_xO に対しては二重指数関数, 高 Cd 組成 Zn_{1-x}Cd_xO に対しては三重指数関数でうまくフィットされる.

$$I(t) = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4.8)$$

$$I(t) = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + I_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (4.9)$$

Zn_{1-x}Cd_xO の発光寿命の結果を説明する前に, まず ZnO についての発光寿命をこれまでに報告されている寿命と比較し, ZnO の寿命を示す. 本研究で測定した水熱合成法成長の ZnO バルクの 8 K における発光寿命は 200 ps の 1 成分である. 報告されている水熱合成法成長の ZnO バルクの 2 K における発光寿命は 322 ps であり⁴¹¹⁾, 測定結果は同程度のものであることが分かる. 本研究でロッド状の薄膜は早い成分 τ_1 が 40 ps, 遅い成分 τ_2 が 130 ps である. 報告されている有機金属気相エピタキシャル (MOVPE) 成長 ZnO ナノロッドの発光寿命は 2 成分あり, 早い成分 τ_1 が 60 ps, 遅い成分 τ_2 が 330 ps である⁴¹²⁾. レーザー MBE 成長 ZnO 薄膜の発光寿命 τ は 293 K ではあるが 40 ps である⁴¹³⁾. このように ZnO の発光寿命は 40 ps から 300 ps である.

Zn(Mg,Cd)O の発光寿命の混晶組成依存性を Fig. 4.5 に示す. まず Zn_{1-x}Cd_xO について Cd 組成が 0.19 より低い場合は, PL 発光寿命は Cd 組成の増加に伴って長くなり, 遅い成分の寿命 τ_2 は 125 ps ($x = 0.19$) となる. 発光の長寿命化は混晶化に伴う励起子の局在化が生じているためである. Cd 組成が 0.3 よりも高い領域では寿命 τ_2 が急激に長くなり, ZnO の寿命 τ_2 に比べて 2 桁長くなる. さらに発光強度としては弱い成分の発光寿命が現れる. ここで高 Cd 組成の Zn_{1-x}Cd_xO は長い PL 寿命であるが狭い PL スペクトルを持つことが特徴である. 間接遷移型半導体の PL 発光寿命は直接遷移型半導体の寿命よりも長いことが知られている. 0.3 よりも高い Cd 組成で Zn_{1-x}Cd_xO の寿命が 2 桁長くなる原因として, ウルツ鉱構造をとる Zn_{1-x}Cd_xO の臨界 Cd 組成 0.6 付近であることから, XRD 測定で岩塩構造 CdO(111)の回折ピークを観測していないが, 岩塩構造 CdO に起因した間接遷移成分が存在しているためであると推測する.

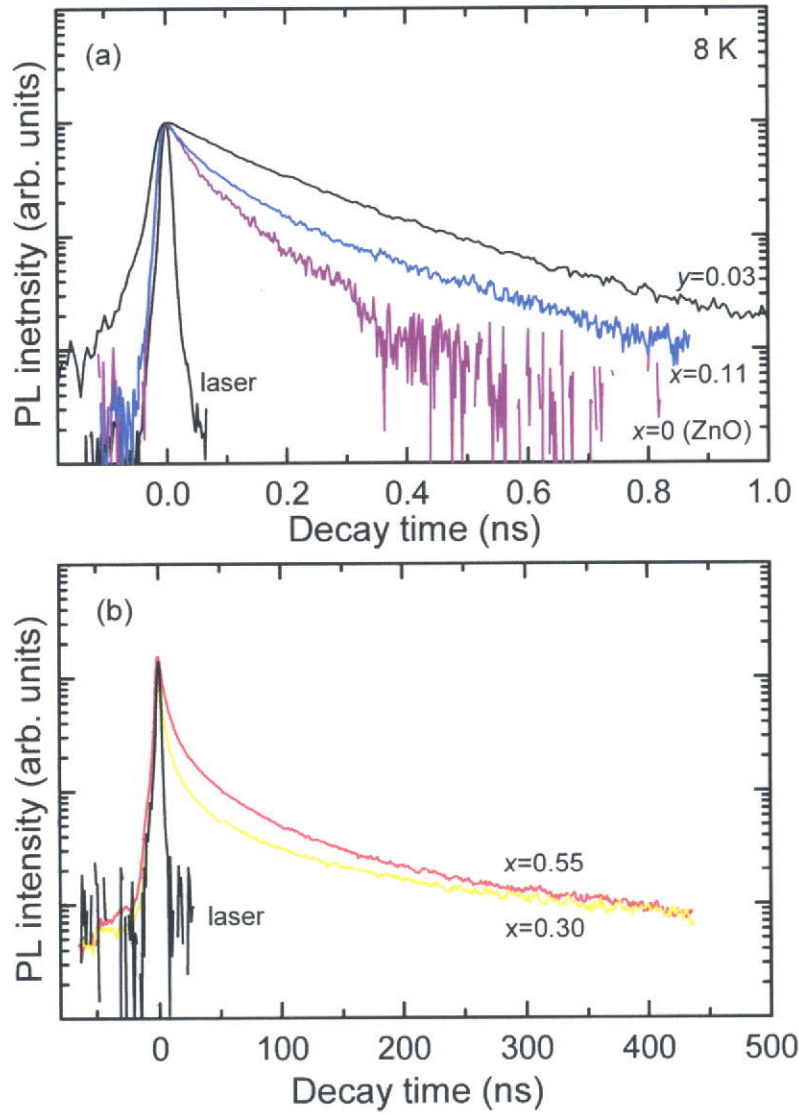


Fig. 4.4 PL decay curves of Zn(Mg,Cd)O at 8 K. (a) $\text{Mg}_{0.03}\text{Zn}_{0.97}\text{O}$, ZnO, $\text{Zn}_{0.89}\text{Cd}_{0.11}\text{O}$. (b) $\text{Zn}_{0.70}\text{Cd}_{0.30}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.45}\text{Cd}_{0.55}\text{O}$.

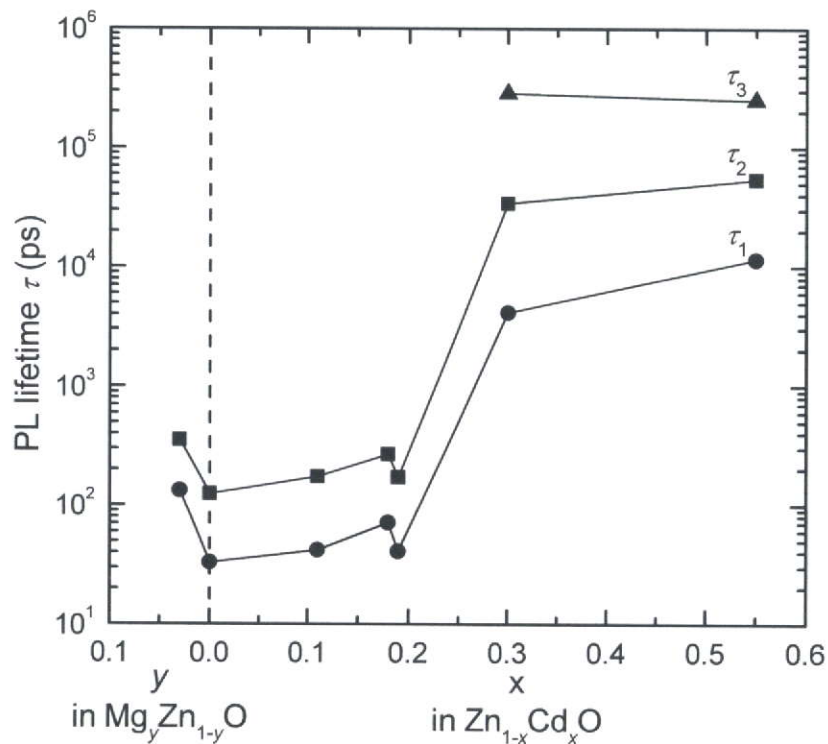


Fig. 4.5 PL lifetime (τ_1 , τ_2 , τ_3) of Zn(Mg,Cd)O alloy films on alloy content at 8K.

Fig. 4.6 (a)は8 Kにおける規格化された時間積分 PL (TIPL; time-integrated PL) スペクトルを示す. Fig. 4.6 (b)はスペクトルにおける遅い発光寿命 (τ_2 , τ_3) のエネルギー分散を示す. 発光寿命のエネルギー分散に励起子の局在モデルを適用して, 混晶ゆらぎを評価する. 混晶ゆらぎにより Zn(Mg,Cd)O 混晶のテイリングで伝導帯の裾準位が形成されるため, その裾準位深さ (局在深さ) は発光寿命のエネルギー分散を評価することで評価できる. Fig. 4.5 (b)より τ_2 や τ_3 はスペクトルの高エネルギー側では短く, 低エネルギー側では長くなるのが分かる. これは Fig. 4.6 に示すように, 励起子の局在化に伴う輻射再結合と励起子の裾準位への移動過程が含まれたためである. 局在深さは裾準位の状態密度がエネルギーに対して指数分布 $\exp[-(E/E_0)]$ していると仮定され, 光子エネルギー分散を Gourdon と Lavallard らの励起子の局在モデルで導かれる式(4.10)でフィッティングすることで評価される⁴⁻¹⁴⁾. 発光寿命 $\tau(E)$ は発光エネルギー E の関数として,

$$\tau(E) = \frac{\tau_r}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{me}}{E_0}\right)}, \quad (4.10)$$

ここで, τ_r は励起子の発光再結合寿命である. E_0 は局在深さ (ポテンシャルゆらぎ) であり, 状態密度に関する特徴的なエネルギーである. E_{me} は発光寿命が遷移時間の半分に等しいときのエネルギーであり, 移動度端エネルギーに似た物理量である⁴⁻¹⁴⁾.

τ_2, τ_3 のエネルギー分散は式(4.10)でうまくフィッティングでき、局在深さ E_0 を見積もることが出来た。

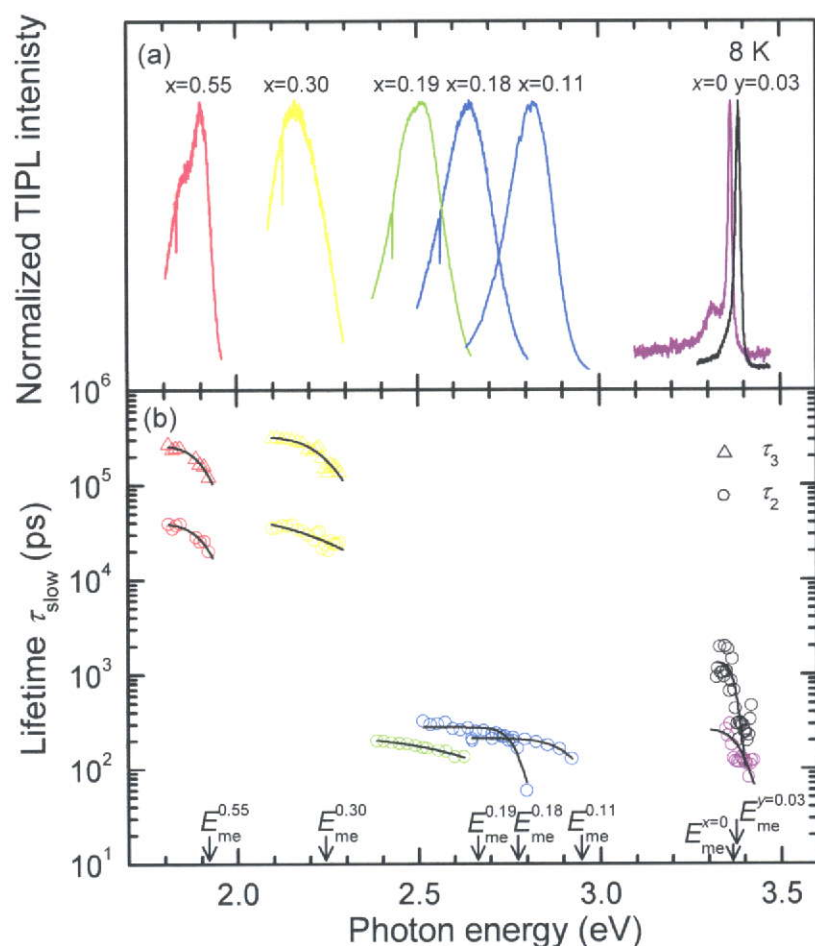


Fig. 4.6 (a) Time-integrated PL (TIPL) spectra from Zn(Mg,Cd)O alloy films at 8 K and (b) slow component PL lifetime τ_{slow} (τ_2 and τ_3) dispersion to photon energy. The open circles and the open triangles show τ_2 and τ_3 , respectively. The solid curves are the fitting results by using Eq. (4.10).

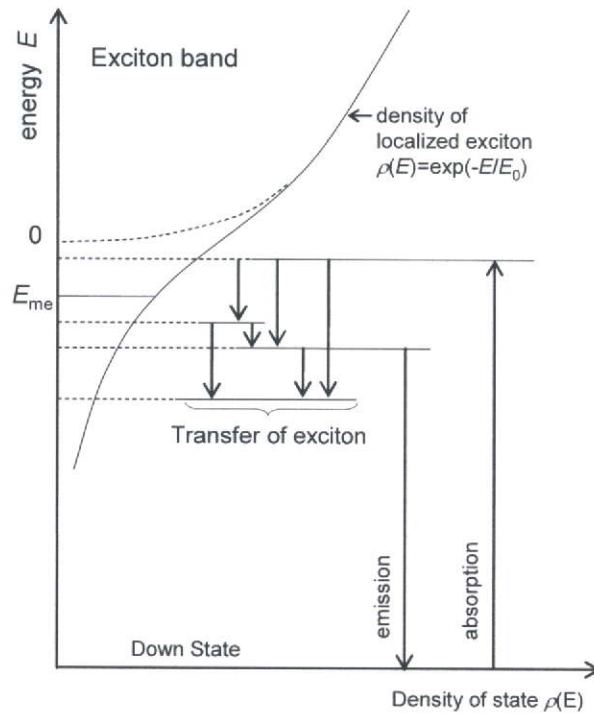


Fig. 4.7 Schematic representation of localized excitonic states and processes in Zn(Mg,Cd)O alloys. $\rho(x)$ is the density of localized states. E is the energy of an excitonic state and is negative.

Zn(Mg,Cd)O の E_0 の混晶組成に対する依存性を Fig. 4.8 (a)に示す. ZnO の E_0 は 8 meV であるが, $Zn_{1-x}Cd_xO$ では Cd 組成の増加に伴って局在深さ E_0 は急激に増大し, Cd 組成 0.2 において最大 160 meV となる. Cd 組成 0.3 以上での $Zn_{1-x}Cd_xO$ の局在深さ E_0 は Cd 組成の増大とともに減少し, Cd 組成 0.55 では約 30 meV となる. Buyanova らによって報告された MBE 成長 $Zn_{1-x}Cd_xO$ の励起子の局在深さは本研究結果と傾向が一致し, Cd 組成 $x = 0.09, 0.16$ の $Zn_{1-x}Cd_xO$ の局在深さは 55 - 70 meV である⁴⁻¹⁵⁾. これら Cd 組成に対する $Zn_{1-x}Cd_xO$ の励起子の局在深さの依存性は, Fig. 4.7 (b)に示す $Zn_{1-x}Cd_xO$ 混晶の時間積分 PL 半値幅の Cd 組成に対する依存性と良く一致する.

$Mg_yZn_{1-y}O$ については $Mg_{0.03}Zn_{0.97}O$ の励起子局在 E_0 は 9 meV であり, ZnO の E_0 よりも僅かに増大する. 併せて PLD 成長 $Mg_{0.08}Zn_{0.92}O$ ⁴⁻¹⁶⁾ や MBE 成長 $Mg_{0.15}Zn_{0.85}O$ ⁴⁻¹⁷⁾ もの E_0 並びに時間積分結果を示すが, これら $Mg_yZn_{1-y}O$ の結果からも, $Mg_yZn_{1-y}O$ の混晶化に伴う E_0 の増大は時間積分 PL の半値幅に一致することが分かる.

これら結果より, Zn(Mg,Cd)O の PL アロイブローデニングは統計的な混晶ゆらぎだけではなく励起子の局在化が大きく影響していることが分かった. これは Zn(Mg,Cd)O 混晶系特有の励起子の小さなボーア半径を反映しているためである.

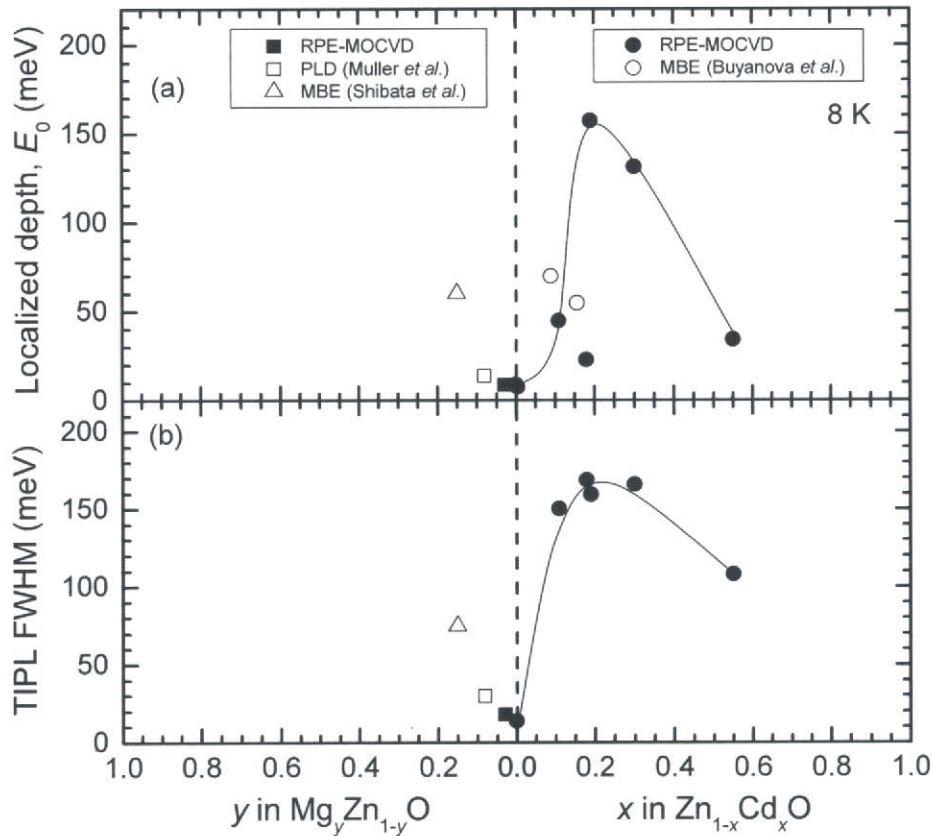


Fig. 4.8 Dependence of (a) the localized depth, E_0 and (b) time-integrated PL FWHM on alloy content in $\text{Zn}(\text{Mg,Cd})\text{O}$ at 8 K.

4.4 まとめ

ウルツ鉱構造 $\text{Zn}(\text{Mg,Cd})\text{O}$ 三元混晶の PL アロイブローデニングを解析した. $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ は Cd 組成 0 から 0.6 の範囲を, $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ は Mg 組成 0 から 0.3 の範囲で調べた. $\text{Zn}(\text{Mg,Cd})\text{O}$ 混晶の PL 半値幅は統計的な混晶ゆらぎに加えて励起子の局在化も大きく影響していることを明らかにした.

Steady-state PL 測定を 20 K で行い, $\text{Zn}(\text{Mg,Cd})\text{O}$ 混晶の PL 半値幅の Cd 組成に対する依存性を評価すると, PL 半値幅の増大傾向は統計的な混晶ゆらぎによって引き起こされる PL 増大傾向と良く一致した. $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ の PL 半値幅は Cd 組成 0.2 で最大 300 meV となり, $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ は Mg 組成 0.3 までの範囲で単調に増大することが分かった. また, 室温で簡便に測定できる混晶ゆらぎの程度を表すパラメータとして, ストークスシフトを評価した. 混晶ゆらぎに対する依存性を評価すると, PL 半値幅の Cd 組成に対する増大傾向とよく一致した Cd 組成 0.2 付近で最大となった.

さらに, Time-resolved PL を 8 K で行い励起子の局在化を評価した. 発光寿命はエネルギー分散を持ち, スペクトルの高エネルギー側での寿命は短く, 低エネルギー側での

寿命は長くなることが分かった。発光寿命のエネルギー分散結果に Zn(Mg,Cd)O 混晶の裾準位への励起子の局在化に基づく理論から、Zn(Mg,Cd)O 混晶の励起子の局在深さを導出すると、PL 半値幅の増大傾向に一致した。Zn_{1-x}Cd_xO 混晶での Cd 組成に対する局在深さの増大傾向は PL 半値幅の増大傾向に良く一致し、Cd 組成 0.2 で局在深さは最大 160 meV となった。一方、Mg_yZn_{1-y}O 混晶においても励起子の局在深さの増大傾向は PL 半値幅の増大傾向に一致した。Zn(Mg,Cd)O 混晶では励起子のボーア半径が小さい (ZnO 中の励起子のボーア半径は 1.8 nm) ために混晶ゆらぎによって生じるポテンシャルゆらぎの影響を受けやすく、励起子が容易に局在化すると考えられる。

Zn(Mg,Cd)O 混晶の PL アロイブローデニングは、Zn(Mg,Cd)O 混晶が小さな励起子ボーア半径を有することを反映し、統計的な混晶ゆらぎに加えて励起子の局在化が大きく影響していることを明らかにした。

参考文献

- 4-1) S. Heitsch, G. Zimemrmann, D. Fritsch, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, C. Schulz, H. Hochmuth, D. Spemann, G. Benndorf, B. Rheinlander, Th. Nobis, M. Lorenz, M. Grundmann, *J. Appl. Phys.* **101**, 083521 (2007).
- 4-2) G. Stude, B. K. Meyer, A. Goldner, A. Hoffmann, F. Bertram, J. Christen, H. Amano, I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2456 (1999).
- 4-3) E. F. Schubert, E. O. Göbel, Y. Horikoshi, K. Ploog, H. J. Queisser, *Phys. Rev. B* **30**, 813 (1984).
- 4-4) Y. Kawakami, M. Funato, Sz. Fujita, Sg. Fujita, Y. Yamada, and Y. Masumoto, *Phys. Rev. B* **50**, 14655 (1994).
- 4-5) R. Zimmermann, *J. Cryst. Growth* **101**, 346 (1990).
- 4-6) I. M. Lifshitz, *Ad. Phys.* **13**, 483 (1965).
- 4-7) H. Rozale, B. Bouhafs, P. Ruterana, *Superlattices and Microstructures* **42**, 165 (2007).
- 4-8) D. M. Roessler and W. C. Walker, *Phys. Rev.* **159**, 733 (1967).
- 4-9) K. P. O'Donnel, T. Breitkopf, H. Kalt, W. Van der Stricht, I. Moerman, P. Demeester, P. G. Middleton, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1843 (1997).
- 4-10) S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2822 (1997).
- 4-11) D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. Hoelscher, R. E. Sherriff, M. T. Harris, M. J. Callahan, *J. Appl. Phys.* **88**, 2152 (2000).
- 4-12) W. I. Park, S. J. An, J. L. Yang, G. C. Yi, S. Hong, T. Joo, M. Kim, *J. Phys. Chem. B* **108**, 15457 (2004).
- 4-13) T. Koida, S. F. Chichibu, A. Uedono, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, T. Sota, Y. Segawa, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 532 (2003).

- 4-14) C. Gourdon and P. Lavallard, *Phys. Status Solidi (b)* **153**, 641 (1989).
- 4-15) I. A. Buyanova, J. P. Bergman, G. Pozina, W. M. Chen, S. Rawal, D. P. Norton, S. J. Pearton, A. Osinsky, J. W. Dong, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 261907 (2007).
- 4-16) A. Müller, M. Stölzel, C. Dietrich, G. Benndorf, M. Lorenz, M. Grundmann, *J. Appl. Phys.* **107**, 013704 (2010).
- 4-17) H. Shibata, H. Tampo, K. Maejima, K. Matsubara, A. Yamada, S. Ishizuka, S. Niki, *Ext. Abstr. (56th Spring Meet., 2009) Japan Society of Applied Physics and Related Materials*, 30a-ZK-1[in Japanese].

第5章 Zn_{0.85}Cd_{0.15}O/ZnO 多重量子井戸構造の作製

5.1 はじめに

Zn_{1-x}Cd_xO 系多重量子井戸構造(MQWs: Multiple Quantum Wells)の作製は可視域発光デバイスとして、発光効率の増大やPL半値幅の狭化のために重要な技術である。しかし、Zn_{1-x}Cd_xO/ZnO MQWs⁵⁻¹⁾は、Zn_{1-x}Cd_xOの作製が困難であるために、MQWsの特性についてはもちろん作製の報告例はこれまでに極僅かに限られている。それら報告は発光効率に対する重水素ドーピング効果⁵⁻²⁾について、MQWの熱的安定性⁵⁻³⁾、MQWs井戸層の分極によって誘発された内部電界が電子と正孔の空間的な分離を生じ、結果として発光寿命が急激に増大すること⁵⁻⁴⁾が報告されている。しかし、未だMQWの光学的特性の報告例は少ない。

ウルツ鉱構造のZnOは空間反転対称性が無いために自発分極を有する。またエピタキシャル歪みを与えると圧電分極を生じる。したがって、格子定数や自発分極の異なるウルツ鉱構造同士のヘテロ界面では分極電圧の差分に相当する圧電分極を生じる。この平面電荷によって生じた内部電界は量子井戸構造において電子正孔対の空間分離を引き起こして発光効率を減少させる量子閉じ込めシュタルク効果(QCSE: Quantum Confinement Stark effect)が発生する。ZnO/Mg_yZn_{1-y}O MQWsではQCSEの発光特性に与える影響が調べられている。QCSEによって発光エネルギーが減少⁵⁻⁵⁾し、さらに発光効率の減少や発光寿命の長時間化などである。非極性面MQWsの作製も試みられている。

本章では、極性*c*面Zn_{0.85}Cd_{0.15}O/ZnO MQWにおける励起子再結合の増強について示す。構造の周期性はXRDサテライトピークによって確認している。MQWsからのPL発光エネルギーが、井戸層幅の減少に伴って、高エネルギーへシフトすることを観測した。これは励起子がZn_{0.85}Cd_{0.15}O井戸層内に形成された量子準位間を介して再結合していることを示唆する。さらに、井戸層幅の減少に伴い、MQWsのPL発光寿命が短くなることを明らかにした。これは井戸層内で効率良く励起子再結合しているためである。発光効率のパラメータとして励起子の振動子強度を評価し、MQWsでの振動子強度が増大することを明らかにした。

5.2 実験方法

ウルツ鉱構造 $(0001)\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}/\text{ZnO}$ MQWs を $(11\text{-}20)$ サファイア基板の上に RPE-MOCVD 法で作製した. MQWs の構造を Fig. 5.1 に示す. $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ 井戸層 (L_w) と ZnO 障壁層 10 周期からなる MQWs は, 100nm 厚 $(0001)\text{ZnO}$ バッファ層 / a 面 $(11\text{-}20)$ サファイア基板の上に積層され, 上部から 30 nm 厚 ZnO キャップ層で挟まれている. $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ 井戸層幅 L_w を 21 nm から 2 nm の間で変化させた. MQWs の各層幅は, $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ ならびに ZnO の成長速度に従って, 成長時間で制御した. $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$, ZnO の成長速度は, Fig. 5.2 に示す膜厚と成長時間の傾きから見積もられ, それぞれ 2.37 nm/min, 1.70 nm/min である.

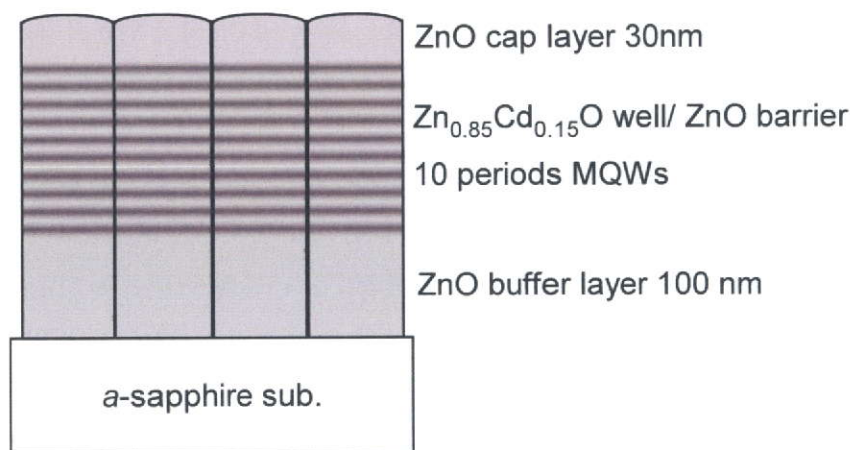


Fig. 5.1 Schematic diagram of $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}/\text{ZnO}$ MQWs.

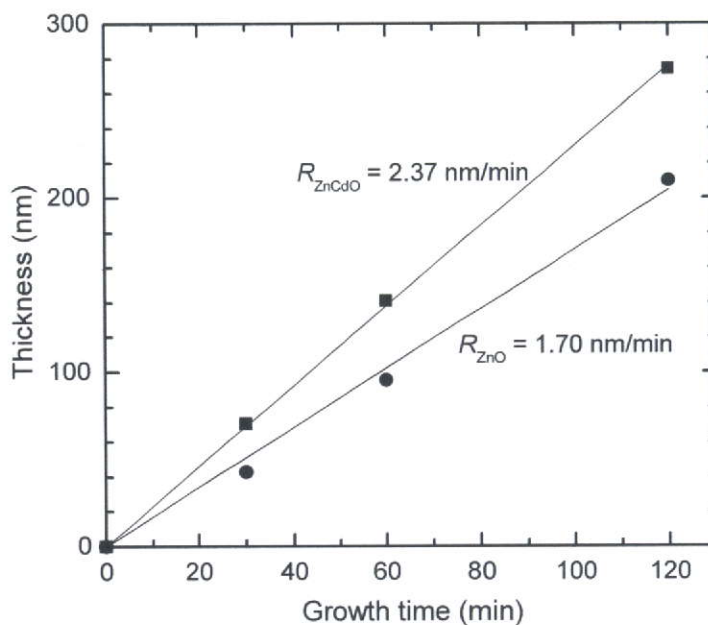


Fig. 5.2 Thickness of $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ and ZnO as a function of the growth time. Each growth rates on $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ and ZnO are 2.37 nm/min and 1.70 nm/min, respectively.

II 族原料には DEZn, DMCd を用いた。サファイア基板は、アセトン、メタノール、超純水で超音波洗浄をそれぞれ 5 分間行った後、硫酸とリン酸との混合酸（割合 3 : 1）100 °C で 10 分間表面エッチする。最後に超純水で超音波洗浄する。成長前に水素プラズマ雰囲気では基板温度 800 °C に加熱し、表面清浄化した。

作製した MQWs は周期性を調べるために XRD サテライトピークを評価した。発光エネルギー及び半値幅を調べるために Steady-state PL を低温 16 K で測定した。励起光源は He-Cd レーザーを用いた。励起エネルギーは 3.81 eV（波長 325 nm）、励起パワー密度は 1.2 W/cm² である。さらに発光寿命を評価するために、ストリークカメラ法による Time-resolved PL 測定を 8 K で行った。励起光源にはモード同期 Ti:sapphire レーザーの第 2 高調波を用いた。エネルギーは 3.49 eV（波長 355 nm）、パワー密度は 1.6 μJ/cm²、パルス幅は 1.5 ps、パルス繰り返し周波数は 4 MHz である。

5.3 結果と考察

5.3.1 周期性

$\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ 井戸/ ZnO 障壁 MQW の XRD サテライトパターンを Fig. 5.3(a)に示す。井戸幅 L_W は 2 nm, ZnO 障壁幅 L_B は 10 nm であり, この MQWs の周期幅($L_W + L_B$)設計値は 12 nm である。MQWs の($L_W + L_B$)の周期性を反映したサテライトパターンは 0 次, -1 次まで観測され, $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}/\text{ZnO}(0002)$ の 0 次回折ピークは 34.412° , -1 次は 33.782° に現れている。また測定時に Ni フィルターで完全に除去できない Cu $K\beta$ X 線による $(11-20)\text{Al}_2\text{O}_3$ 回折ピークも 34° 付近に含まれている。サテライトピーク角度 2θ を用いた $\sin(2\theta/2)$ とサテライトピークの次数 n の関係は, ブラッグの回折条件を用いて, 式 (5.1) のように表される。

$$\sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) = \frac{\lambda_{\text{CuK}\alpha}}{2d} \times n, \quad (5.1)$$

ここで $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ は Cu $K\alpha$ X 線の波長 1.5045 \AA であり, d は周期幅($d = L_W + L_B$)である。

サテライトピークの角度 2θ を用いて求めた $\sin(2\theta/2)$ とサテライトピークの次数の関係を図 5.3 (b)に示す。破線は MQW の設計値($L_W + L_B$)12 nm を示している。実線の傾きが, 式(5.1)から分かるように, 周期幅($d = L_W + L_B$)を反映している。プロットで示した傾きより見積もった周期幅 d は 14.6 nm であり, MQWs の周期幅は設計値に近いことが分かる。

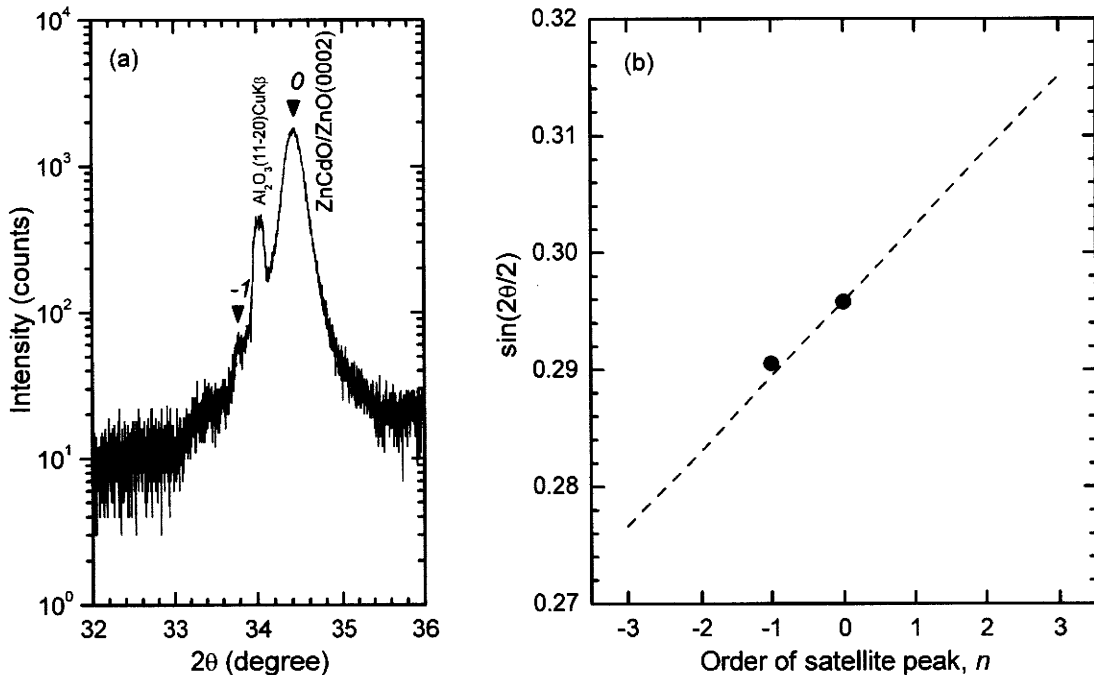


Fig. 5.3 (a) XRD satellite pattern of (0002) diffraction from $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}/\text{ZnO}$ MQWs having L_W of 2 nm. (b) $\sin(2\theta/2)$ as a function of the order of the satellite peak. The dashed line shows design value of periodicity.

5.3.2 量子準位間 PL 発光

MQWs からの 20 K における Steady-state PL スペクトルを Fig. 5.4 (a)に示す. バルク $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ (140nm 厚) の PL スペクトルも併せ示す. PL 強度は規格化されている. $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ 成分ピークには三角印を付した. バルク $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ の PL ピークエネルギーは 2.77 eV である. MQWs の井戸層幅の減少に伴いブルーシフトし, 4nm 以下の井戸層幅では急激に高エネルギー側へシフトしている. $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ 井戸層からの PL ピークエネルギーと井戸層幅に対する変化を Fig. 5.4 (b)に示す. 実線は実験結果で破線は計算結果である. MQWs の PL ピークエネルギーは 2.77 eV から 2.97 eV に高エネルギー側へシフト (ブルーシフト) する. PL ピークエネルギーのシフトが計算結果と良く一致し, この発光遷移は井戸層の伝導帯と伝導帯に生じた量子準位間によるものと考えられる. 量子準位の計算は有限矩形ポテンシャルモデルで Schrödinger 方程式を解いて見積もった. $\text{Zn}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{O}/\text{ZnO}$ の伝導帯と価電子帯のオフセット比 ($\Delta E_c / \Delta E_v$) は XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 分析によって 64/36 であると報告されている⁵⁻⁶⁾. 本実験では, $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}/\text{ZnO}$ のオフセットは $\Delta E_c / \Delta E_v = 64/36$ として計算した. $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ 井戸層と ZnO 障壁層との光学バンドギャップのエネルギー差は 390 meV であるから, ΔE_c 及び ΔE_v はそれぞれ 250 meV, 140 meV である. $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ 中の電子の有効質量 m_e と正孔の有効質量 m_h は, ZnO 中の値と同じであると仮定して $m_e = 0.28 \times m_0$, $m_h = 0.59 \times m_0$ ⁵⁻⁴⁾を用いることで実験結果のシフトと一致した. ここで, m_0 は自由電子の質量である. 本実験では観測されていないが, 通常 c 面 ZnO 系 MQWs には構造内に形成される内部電界によって量子閉じ込めシュタルク効果 (QCSE; Quantum confinement Stark Effect) が観測されている⁵⁻⁴⁾. Fig. 5.5 (a)の極性面井戸構造では QCSE が生じ, 井戸層内の電子と正孔の波動関数が空間的に分離されるために, 発光ピークが低エネルギーへシフトして発光効率が減少する. また QCSE は六方晶系の結晶構造を有する GaN 系⁵⁻⁷⁾や ZnO 系量子井戸構造で発現する. ZnO はウルツ鉱構造であり, 低い結晶対称性から自発分極を有する. さらに $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}/\text{ZnO}$ 積層構造を形成すると, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ は面内に圧縮歪みを受けて圧電分極を生じる. 井戸層内の内部電界はこれら自発分極と圧電分極に起因する. 本研究で作製した $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}/\text{ZnO}$ MQWs において QCSE が観測されていないのは, MQWs の $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ 井戸層のキャリア密度が高いためにスクリーニングが生じ, Fig. 5.5 (b)のバンド図を形成していると考えられる.

Figure 5.4 (c) に PL 半値幅の井戸層幅依存性を示す. $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ バルクからの PL 半値幅はおよそ 200 meV である. MQWs の構造化に伴い半値幅が低減すると理論的に考えられるが, MQWs で井戸層幅を 8nm では半値幅は一定である. さらに井戸層 4nm 以下で半値幅は僅かに増大する. この半値幅の増大は井戸層と障壁層の界面の乱れが原因である. ZnO のボーア半径が 1.8 nm であることから, 井戸層幅 4nm 程度で界面の乱れが現れると考える.

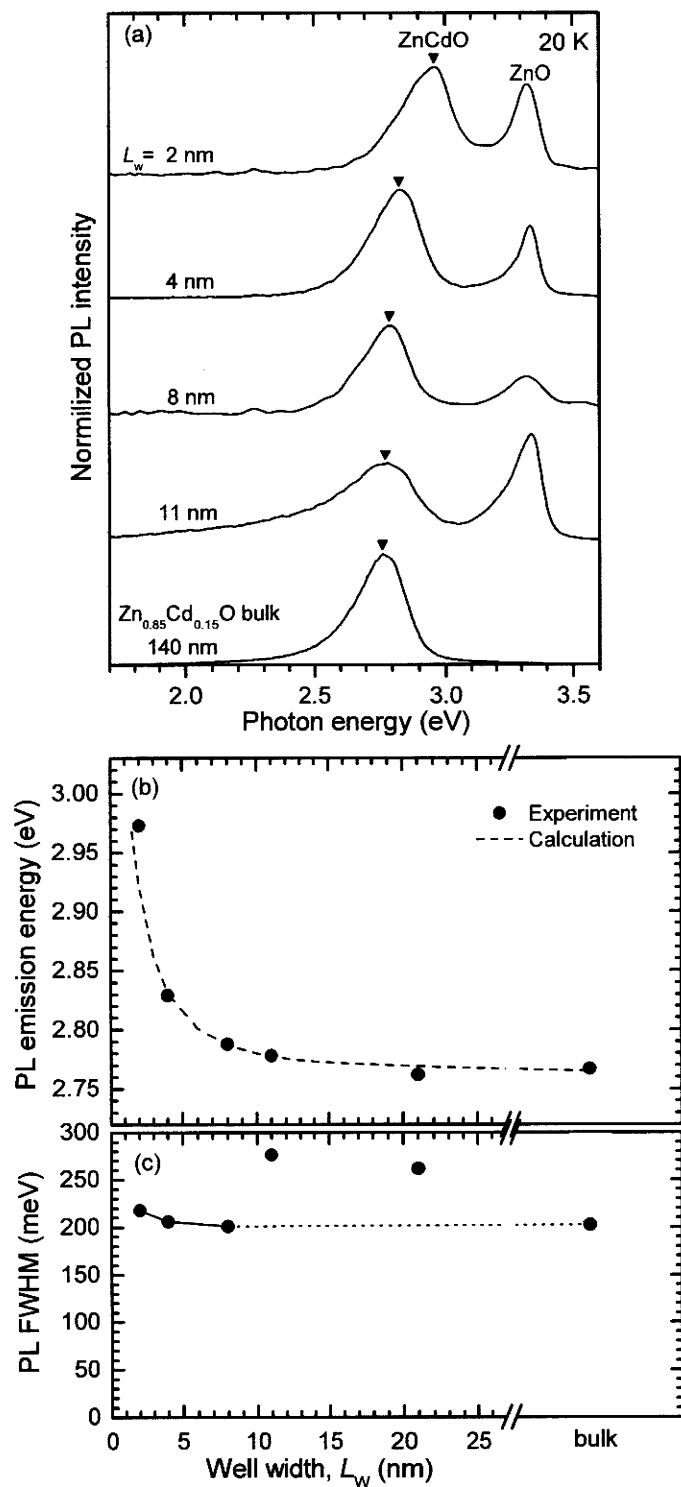


Fig. 5.4 (a) PL spectra from $Zn_{0.85}Cd_{0.15}O/ZnO$ MQWs at 20 K. The intensity is normalized. The peaks with a triangle show PL from $Zn_{0.85}Cd_{0.15}O$ well layer. The dependency of (b) PL peak energy and (b) FWHM of MQWs on L_w . A solid circle and a broken line are the experimental result and the calculated result, respectively.

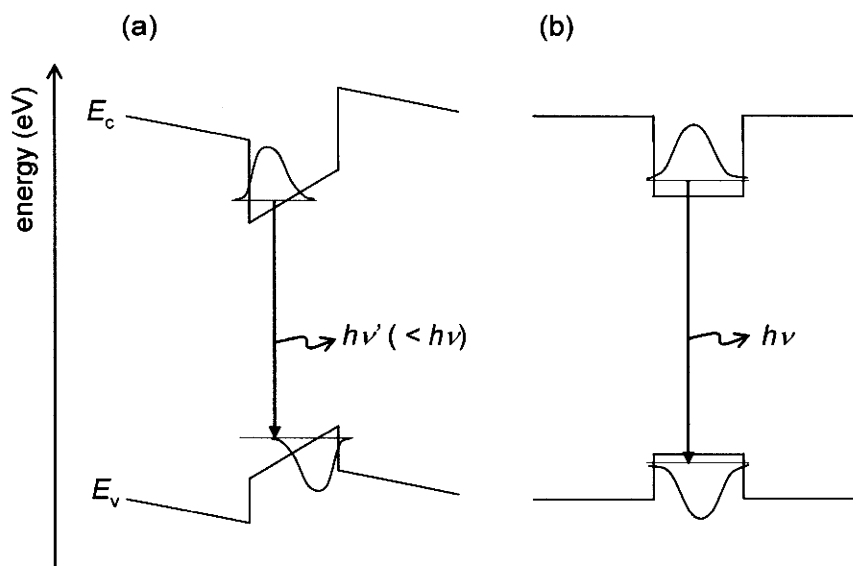


Fig. 5.5 Schematic diagram of the conduction and the valence bands of wurtzitic quantum wells under the spontaneous and piezoelectric polarization field. (a) QCSE and (b) screening

5.3.3 励起子再結合の増強

MQWs (井戸層幅 2, 4, 8 nm) とバルク $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ について時間分解 PL 測定を 8K で行った. MQWs 及びバルク $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ の PL 発光減衰を Fig. 5.6 に示す. (a)はバルク $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$, (b)は MQWs (井戸層幅 2 nm) からの PL 発光減衰を示している. PL 発光減衰は式 (5.2) の二重指数関数で最小二乗法によってうまくフィッティングできた. その結果を Fig. 5.5 に実線で示す.

$$I(t) = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (5.2)$$

$\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ バルクの PL 発光寿命 τ_1, τ_2 はそれぞれ 16 ps, 80 ps である. MQWs の τ_1, τ_2 はそれぞれ 13 ps, 54 ps であり, MQWs は発光寿命が短時間化することが分かる. さらに, MQWs の励起子の局在深さ E_0 と移動度端エネルギー E_{mc} は, 局在励起子モデルに基づく Gourdon と Lavallard の式⁵⁻⁸⁾で見積もると, それぞれ 200 meV, 2.88 eV である. ここで, 第 4 章において示したように, 早い発光寿命 τ_1 はドナー束縛励起子の発光成分であり, 遅い発光寿命成分 τ_2 は局在励起子の発光成分であると考えている.

$\text{ZnO}/\text{Mg}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}$ MQWs の発光寿命が QCSE の影響によって μs オーダーまで長時間化する報告がある⁵⁻⁵⁾. GaN 系 QWs でも同様に QCSE の影響による発光寿命の長時間化が報告されている⁵⁻⁷⁾. 発光寿命が μs オーダーまで長時間化していないことから, MQWs のスクリーニングによって QCSE の影響は弱いと考える.

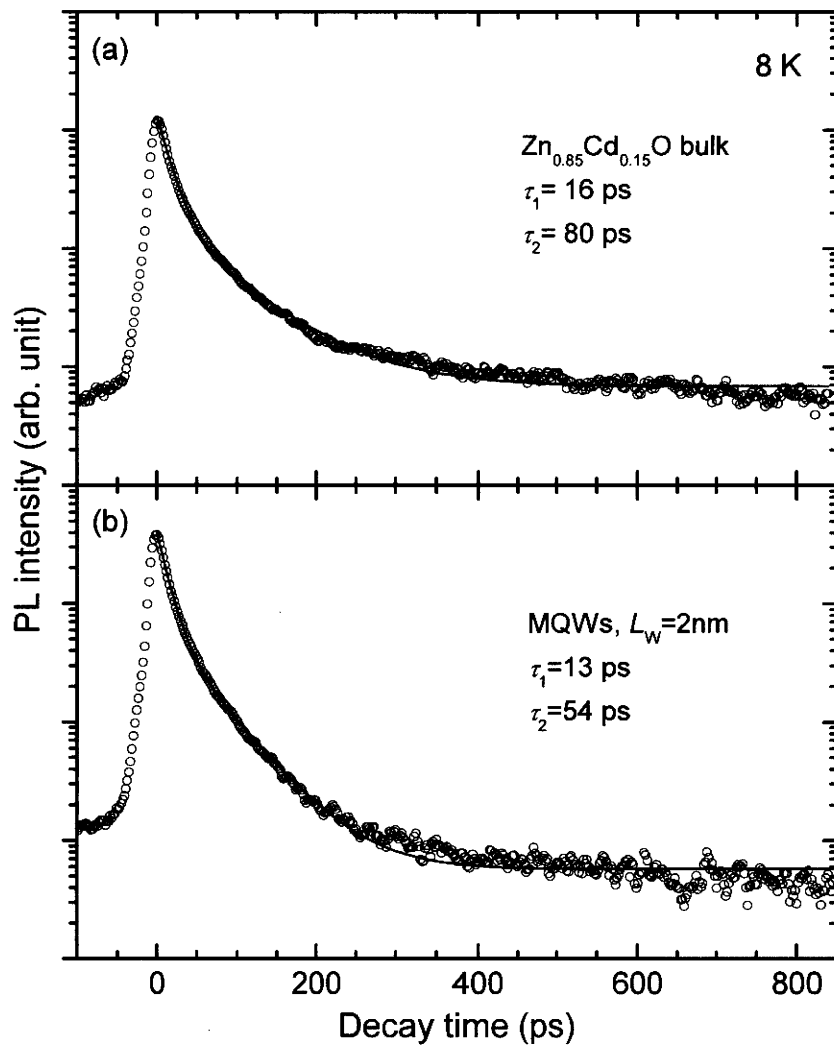


Fig. 5.5 PL decay curves from (a) ZnCdO bulk and (b) Zn_{0.85}Cd_{0.15}O/ZnO MQWs having well width, L_w of 2 nm recorded at 8 K. The solid lines show the decay curves fitted by double exponential function of $I(t) = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2)$.

MQWsの発光寿命 τ_1 , τ_2 とZn_{0.85}Cd_{0.15}O井戸層幅の関係をFig. 5.6 (a)に示す. 併せバルクZn_{0.85}Cd_{0.15}Oも示す. τ_1 はMQWs(13 ps)においてバルク(16 ps)と同程度であることが分かる. τ_1 はドナー束縛励起子での再結合成分であり, 束縛の空間($c_{ZnO}/4 \sim 0.1$ nm)から考えると井戸層幅(2-8 nm)は1桁大きいために, 井戸層幅変化の影響が小さいためであると考えている. 一方, τ_2 はMQWs(70 ps)においてバルク(80 ps)より短時間化することが分かる. さらに, MQWsの L_w が8 nmから2 nmへ減少することで, 70 psから55 psにさらに短時間化することが分かる. τ_2 は局在励起子の再結合成分であり, 井戸層の体積が減少することで揺らいだポテンシャルに捕獲される確率が減少したためであると考えている. ここで, 発光寿命 τ_2 の短時間化はZn_{0.85}Cd_{0.15}O井戸層での励起子再結合の増強を示していると考え, 発光寿命の短時間化についてPloogらによってGaAs系で扱われた励起子再結合モデル⁵⁻⁹⁾の観点で議論する. GaAs/Al_xGa_{1-x}As MQW系はMQWsで

のキャリアの局在化のために増強された再結合は減少傾向を示す^{5-9), 5-10)}. この傾向は, ZnO系MQWsについての本研究結果の議論とうまく合う.

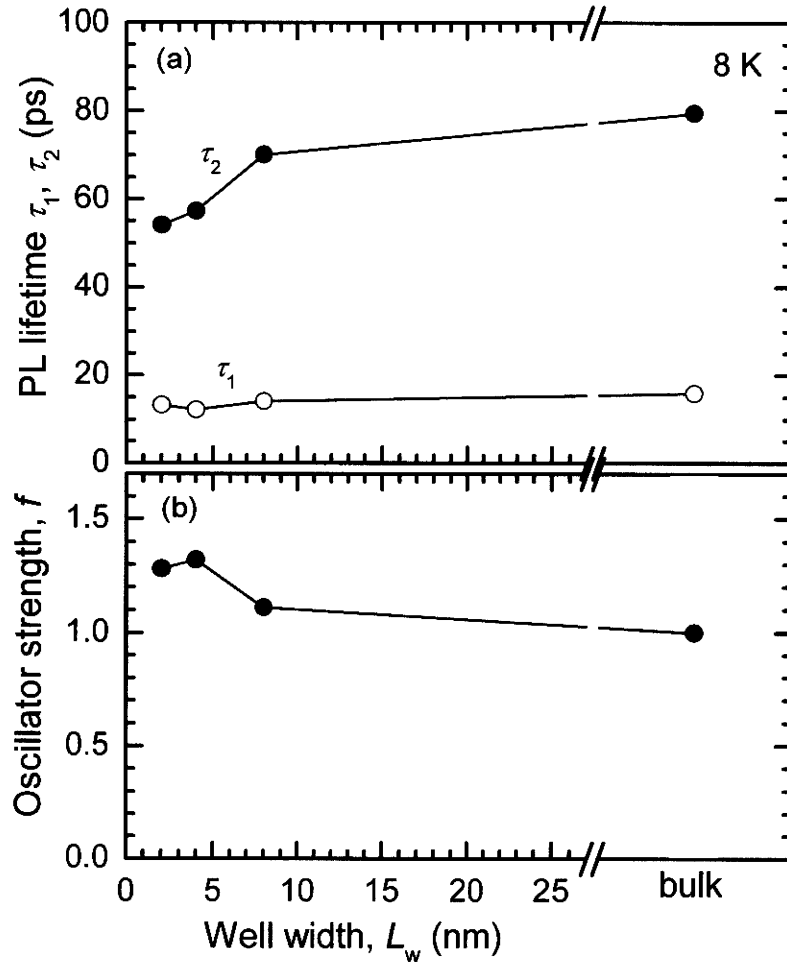


Fig. 5.6 Dependency of PL lifetime (τ_1 and τ_2) and oscillator strength in $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}/\text{ZnO}$ MQWs on $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ well width, taken at 8 K.

ここで, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 系の励起子振動子強度について議論する. $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}/\text{ZnO}$ MQWsの励起子の振動子強度 f は, 式(5.3)の式を用いて, 測定した PL 発光寿命 τ_2 から見積もられる.⁵⁻¹¹⁾

$$f = \frac{2\pi\epsilon_0 m_0 c^3}{\tilde{n} e^2 \omega^2 \tau_R}, \quad (5.3)$$

ここで \tilde{n} は屈折率 2.2 (ZnO) である. τ_R は発光再結合であり, この値は低温 8 K で測定した発光寿命 τ_{PL} に同じであると仮定する. その他の記号は一般的な物理量であり, ϵ_0 は真空の誘電率, m_0 は電子の質量, c は光速, e は電子の電荷, ω は発光エネルギーにおける角振動数である. ここで, 実験値と計算値との間の f 値の一致は $\text{GaAs}/\text{Al}_2\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ MQWs においてでさえ未だ明らかになっていない.⁵⁻⁹⁾したがって, 井戸幅 2 nm の $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}/\text{ZnO}$ MQWs での典型的な振動子強度 f は 1.28 と計算された. この f 値は

ZnCdO バルクの励起子振動子強度で規格化されている。この結果から MQWs では励起子再結合が増強されていることを示唆する。

5.4 まとめ

Zn_{0.85}Cd_{0.15}O/ZnO 10 周期 MQWs を *c* 面 ZnO バッファ層(100 nm 厚)/*a* 面サファイア基板上に作製し、励起子再結合の増強について評価した。Zn_{0.85}Zn_{0.15}O 井戸ならびに ZnO 障壁の作製した MQWs の周期性は XRD 測定からサテライトピークの存在によって確かめられ、0 次、-1 次のサテライトピーク間隔から見積もった周期幅は、設計した周期幅に近いものが出来ていることが分かった。MQWs 試料の発光準位を低温 Steady-state PL 測定で評価すると、井戸層幅の薄化に伴った PL ピークのブルーシフト（高エネルギー側へのシフト）を観測した。有限矩形井戸型ポテンシャルで井戸層内の量子準位を計算すると、実験で得たブルーシフトと一致することが分かり、PL 発光準位が井戸層内での量子準位間遷移であると推測される。さらに、PL 発光寿命についても井戸層幅の薄化に伴い短時間化することを時間分解 PL 測定から明らかにした。この寿命を用いて Feldmann モデルで見積もった励起子の振動子強度は薄膜の値よりも大きく、さらに井戸幅を 8nm から 2nm に狭くするとより振動子強度が増大することが分かり、井戸層内での励起子再結合の増強が示された。

参考文献

- 5-1) T. Makino, C. H. Chia, N. T. Tuan, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1632 (2000).
- 5-2) I. A. Buyanova, X. J. Wang, G. Pozina, W. M. Chen, W. Lim, D. P. Norton, S. J. Pearton, A. Osinsky, J. W. Dong, and B. Hertog, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 261912 (2008).
- 5-3) A. V. Thompson, C. Boutwell, J. W. Mares, W. V. Schoenfeld, A. Osinsky, B. Hertog, J. Q. Xie, S. J. Pearton, D. P. Norton, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 201921 (2007).
- 5-4) S. Kalusniak, S. Sadofev, J. Pauls, H. J. Wunsche, F. Henneberger, *Phys. Rev. B* **77**, 113312 (2008).
- 5-5) C. R. Hall, L. Dao, K. Koike, S. Sasa, H. H. Tan, M. Inoue, M. Yano, P. Hannaford, C. Jagadish, J. A. Davis, *Physical Review B* **80**, 235316 (2009).
- 5-6) J. J. Chen, F. Ren, Y. Li, D. P. Norton, S. J. Pearton, A. Osinsky, J. W. Dong, P. P. Chow, J. F. Weaver, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 192106.
- 5-7) P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, K. H. Ploog, *Nature* **406**, 865 (2000).
- 5-8) G. Gourdon and P. Lavallard, *Phys. Status Solidi (b)* **153**, 641 (1989).
- 5-9) E. O. Göbel, H. Jung, J. Kuhl, K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1588 (1983).

- 5-10) J. Feldmann, G. Peter, E. O. Göbel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxon, R. J. Elliott, Phys. Rev. Lett. **59**, 2337 (1987).
- 5-11) L. C. Andreani, F. Tassone, F. Bassani, Solid State Commun. **77**, 641 (1991).

第6章 n 型 Zn(Mg,Cd)O/ p 型 4H-SiC ヘテロ接合のバンドラインナップ評価

6.1 はじめに

ZnO は酸素空孔や格子間亜鉛に起因するドナー性欠陥のために n 型を生じやすく、さらに補償効果によってアクセプタをドーピングしても 10^{18}cm^{-3} 程度の高い正孔濃度を再現性良く得ることが難しい。これまでに ZnO ホモ接合⁶⁻¹⁾による EL 発光が報告されているが、欠陥を介した発光で主である⁶⁻²⁾。そのため、 pn 接合を実現するためにこれまでに種々の p 型半導体を正孔注入層として用いた n 型 ZnO ヘテロ接合が多く検討され、EL 発光について報告されてきた。本研究では p 型 4H-SiC 基板を採用し、 n 型 Zn(Mg,Cd)O とのヘテロ接合を形成した。 n 型 ZnO の正孔注入層として 4H-SiC を用いる優位点は 3 つある。1. 高い正孔濃度 $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ のものが市販で購入可能である。2. ワイドバンドギャップ 3.26 eV であり、ZnO のバンドギャップ 3.28 eV に近い。3. 結晶構造が六方晶系であり、 c 面 ZnO/ c 面 4H-SiC ヘテロ構造の面内格子不整合は 5.3 % (a 軸長 $_{\text{ZnO}}$: 3.240 Å, a 軸長 $_{\text{4H-SiC}}$: 3.076 Å) と比較的小さい。これら特長によって、高品質な ZnO 系発光デバイスの実現が期待できる。さらに、発光デバイスの構造は n 型基板上の p 型層を成長したヘテロ接合、いわゆる n 側ダウンであるが、本研究構造では p 側ダウン構造の試みである。4H-SiC の熱伝導率が $4.9 \text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ⁶⁻³⁾ と ZnO (約 $0.3 \text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$) よりも 1 桁高く、放熱に優れているため可能であると考えられる。 p 型 4H-SiC はワイドバンドギャップ半導体 n 型 SnO_2 とのヘテロ接合形成で用いられ、電気特性評価や EL 評価が検討されている⁶⁻⁴⁾。これまでに、 n 型 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}/p$ 型 4H-SiC 系ヘテロ接合デバイスを作製し赤、緑、青色 EL 発光が観測されている^{6-5), 6-6), 6-7)}。短波長発光 n 型 Zn(Mg,Cd)O/ p 型 4H-SiC ヘテロ接合構造を設計するために、互いの電子親和力とバンドギャップの大小関係のために、タイプ II ヘテロ接合となると予測できる。しかし、4H-SiC の電子親和力の不確定性が大きいために、タイプ I もしくはタイプ II の判断は電子親和力とバンドギャップの計算からでは難しい。そこで本章では、ZnO 系ヘテロ接合 n 型 $\text{Mg}_{0.19}\text{Zn}_{0.81}\text{O}$ 障壁層 / n 型 Zn(Mg,Cd)O 活性層 / p 型 4H-SiC:Al 基板を作製し、 n 型 Zn(Mg,Cd)O 活性層のバンドギャップを変えたときの EL 発光エネルギーの変化を調べることによって、ヘテロ接合のバンドラインナップを評価した。さらに、ヘテロ接合界面のバンドオフセットを考慮して n 型 Zn(Mg,Cd)O 層への正孔注入や再結合過程を議論する。

6.2 実験方法

ヘテロ接合, n - $\text{Mg}_{0.19}\text{Zn}_{0.81}\text{O}$ 障壁層/ n - $\text{Zn}(\text{Mg,Cd})\text{O}$ 活性層/ p - 4H-SiC:Al を RPE-MOCVD 法で作製した. その構造を Fig. 6.1 (a)に示す. ヘテロ接合は, n 型 c 面 $\text{Zn}(\text{Mg,Cd})\text{O}$ (200 nm 厚) と p 型 c 面 SiC:Al 基板で構成される. さらに, ヘテロ接合上部に n 型 $\text{Mg}_{0.19}\text{Zn}_{0.81}\text{O}$ 障壁層 (400nm 厚) と n 型 ZnO コンタクト層 30nm 厚を成長した. n 型 ZnO 層へのオーミック電極にはインジウム (In) を用い, 裏面 SiC:Al 基板とのオーミック電極にはアルミニウム (Al) を用いている. n 型 $\text{Zn}(\text{Mg,Cd})\text{O}$ 層のバンドギャップが異なる 5 水準のヘテロ接合試料を用意した. $\text{Zn}_{0.87}\text{Cd}_{0.13}\text{O}$ (バンドギャップ 2.80 eV), $\text{Zn}_{0.92}\text{Cd}_{0.08}\text{O}$ (3.00 eV), $\text{Zn}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{O}$ (3.11 eV), ZnO (3.28 eV), $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}$ (3.52 eV) であり, Fig. 6.1 (b)に $\text{Zn}(\text{Mg,Cd})\text{O}$ 層のバンドギャップを, 4H-SiC と $\text{Mg}_{0.19}\text{Zn}_{0.81}\text{O}$ 障壁層のバンドギャップと併せて示す. n 型 $\text{Mg}_{0.19}\text{Zn}_{0.81}\text{O}$ 障壁層のバンドギャップは 3.60 eV である. p 型 4H-SiC:Al 基板のキャリア濃度は $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である. n 型 $\text{Mg}_{0.19}\text{Zn}_{0.81}\text{O}$ と n 型 ZnO 層の電子濃度はそれぞれ $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と Van Der Pauw 法による Hall 測定で見積もられた. DEZn , DMCd , EtCp_2Mg を II 族有機金属原料として用い, O ラジカルを VI 族原料に用いた. 成長条件を Table 6.1 に示す. ヘテロ接合作製前に p 型 SiC 基板はアセトンとメタノールで超音波洗浄した後に, フッ酸に 30 分間浸して基板表面酸化膜を除去した. その後, 成長反応管内で 800°C に加熱された基板は水素ラジカル雰囲気中で 30 分間表面清浄した.

予備実験として, $\text{Zn}(\text{Mg,Cd})\text{O}$ 薄膜の吸収端エネルギーから試料の混晶組成を見積った. ヘテロ接合作製では同条件で成長を行った. 各層厚さは, 予備実験で得た成長速度から見積もった成長時間で制御した. リファレンス混晶薄膜の混晶組成は原子吸光分析 (AAS) から見積もっている.

ヘテロ接合形成後, リーク電流を防ぐために試料端 4 辺を硝酸でエッチングしている. n 型 $\text{Zn}(\text{Mg,Cd})\text{O}/p$ 型 SiC:Al ヘテロ接合の電流電圧 (I - V) 測定並びに EL 測定は室温で行われた. さらに, p 型 4H-SiC 基板の PL 測定は低温 16 K から室温までの範囲で行った. 励起光源には He-Cd レーザの 325 nm を用いた. 励起パワーは 2mW である.

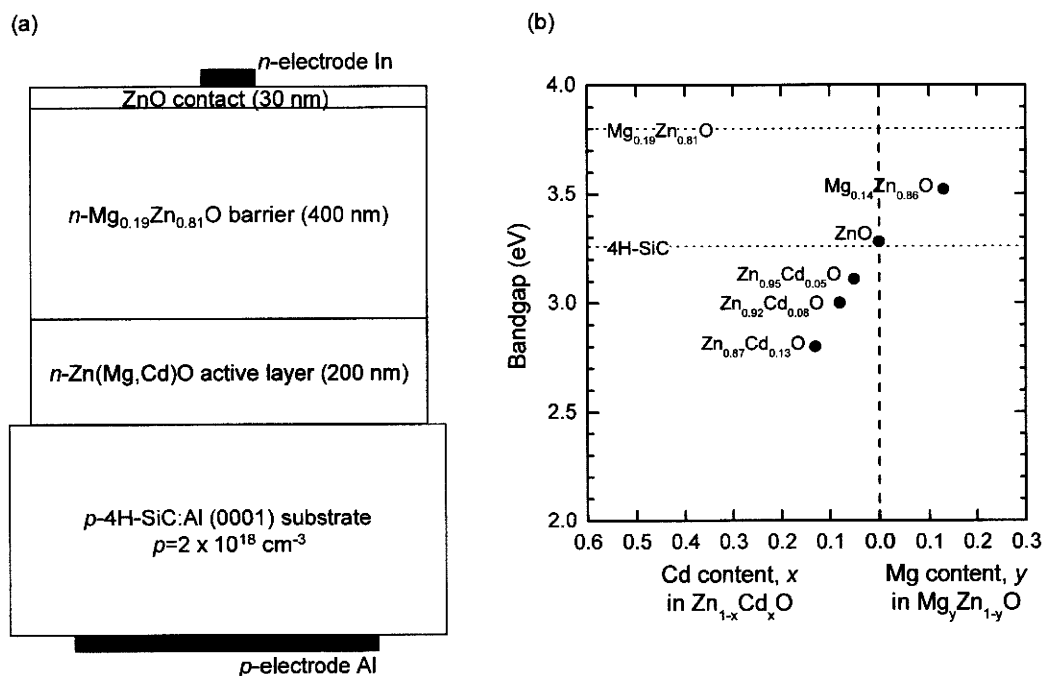


Fig. 6.1 (a) Schematic diagram of the heterojunction with n -Mg_{0.19}Zn_{0.81}O barrier/ n -Zn(Mg,Cd)O active layer on a p -4H-SiC:Al substrate. (b) Bandgap of Zn(Mg,Cd)O active layer consisting of heterojunctions are shown. And bandgap of 4H-SiC and Mg_{0.19}Zn_{0.81}O barrier is also shown.

Table 6.1 Typical growth condition of Zn_{1-x}Cd_xO active layer

Chamber pressure	1.3 Pa
Substrate temperature	450 - 600 °C
Rf power	20 W
(DEZn + DMCD) flow rate	Total 6 $\mu\text{mol}/\text{min}$
O ₂ flow rate (for plasma)	25 sccm
H ₂ push gas	12 sccm

6.3 結果と考察

6.3.1 電流電圧特性

n -Zn(Mg,Cd)O/ p -4H-SiC:Al ヘテロ接合の電流電圧特性を Fig. 6.2 に示す. 活性層に(a) n -Zn_{0.95}Cd_{0.05}O, (b) n -ZnO, (c) n -Mg_{0.14}Zn_{0.86}O を用いたヘテロ接合の結果である.

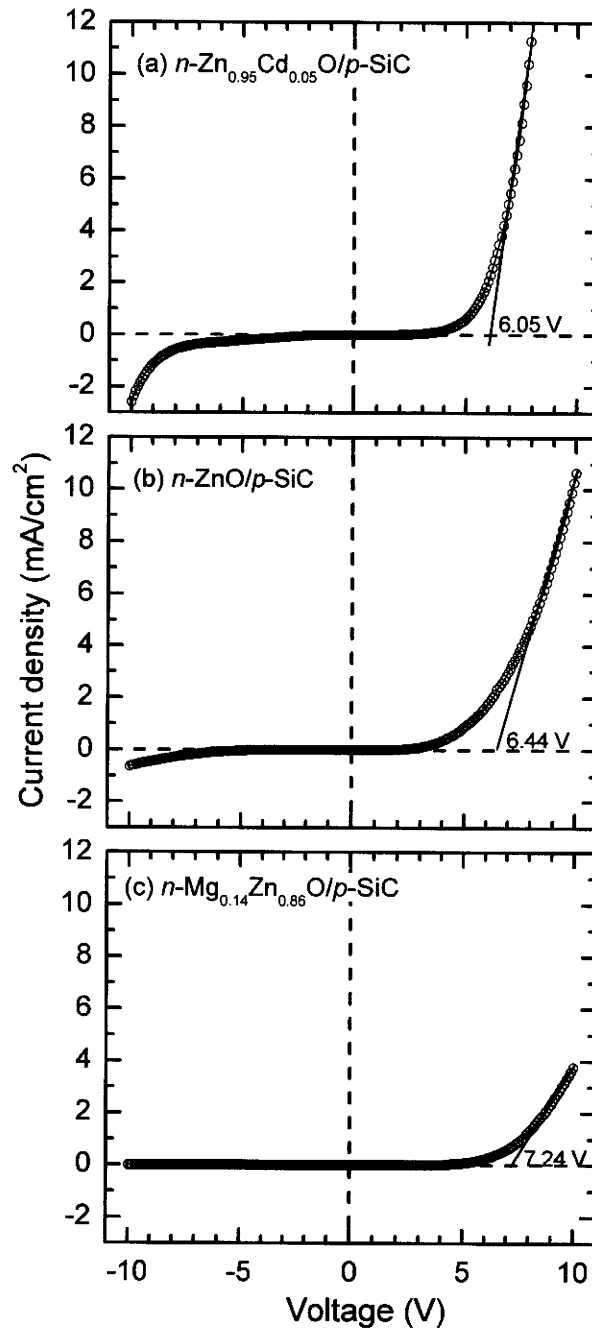


Fig. 6.2 I-V characteristics of n -Zn(Mg,Cd)O/ p -4H-SiC:Al heterojunction: (a) n -Zn_{0.95}Cd_{0.05}O, (b) n -ZnO, (c) n -Mg_{0.14}Zn_{0.86}O.

試料によって逆方向バイアス印加時にリーク電流が観測されるものもあるが、全ての試料において整流性を示している。立ち上がり電圧は(a) $n\text{-Zn}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{O}$ 活性層, (b) $n\text{-ZnO}$ 活性層, (c) $n\text{-Mg}_{0.14}\text{Zn}_{0.86}\text{O}$ 活性層についてそれぞれ 6.05 V, 6.44 V, 7.24 V であり, 活性層のバンドギャップの増加に伴って立ち上がり電圧が増大していることが分かる。しかし, 立ち上がり電圧が活性層のバンドギャップよりも約 3 eV 高い。このエネルギーの起源を, 結果結果と設計で見積もった立ち上がり電圧とを比較して考察する。まず, In 電極/ $n\text{-ZnO}$ ならびに Al 電極/ $p\text{-4H-SiC}$ の接合を考える。In は仕事関数 ϕ_n が $= 4.09 \text{ eV}^{6-8}$ であり, ZnO の電子親和力 $\chi_{\text{ZnO}} = 4.05 \text{ eV}$ に近いので, In 電極/ $n\text{-ZnO}$ はオーミック接合であると考えられる。一方, Al 電極/ $p\text{-4H-SiC:Al}$ はショットキー接合と考えられる。Al の仕事関数は 4.17 eV^{6-8} である。4H-SiC の電子親和力とバンドギャップはそれぞれ $3.5 \pm 0.3 \text{ eV}$, 3.26 eV である。正孔濃度 $p = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のときのフェルミ準位 E_f と価電子帯 E_v とのエネルギー差 $E_f - E_v = (k_B T/q) \ln(N_v/p) = 0.07 \text{ eV}$ であるため, 4H-SiC:Al の真空準位からフェルミ準位までのエネルギーが $6.69 \pm 0.3 \text{ eV}$ となる。したがって, 障壁高さ $2.52 \pm 0.3 \text{ eV}$ のショットキー接合の形成を示唆する。このショットキー接合の障壁高さが, ヘテロ接合の立ち上がり電圧を高くする原因であると考えられる。

6.3.2 エレクトロルミネセンス

ヘテロ接合からの典型的な EL スペクトルを Fig. 6.3 に示す。注入電流は 200 mA である。 $n\text{-Zn}_{0.87}\text{Cd}_{0.13}\text{O}/p\text{-4H-SiC}$ は 2.4 eV に EL ピークを持つ。 $n\text{-Zn}_{0.92}\text{Cd}_{0.08}\text{O}/p\text{-4H-SiC}$ は 2.8 eV に EL ピークを持つ。一方, $n\text{-ZnO}/p\text{-4H-SiC}$ 及び $n\text{-Mg}_{0.14}\text{Zn}_{0.86}\text{O}/p\text{-4H-SiC}$ は 2.9 eV のメインピークに加えて 2.5 eV 付近に肩ピークを含んでいることが分かる。

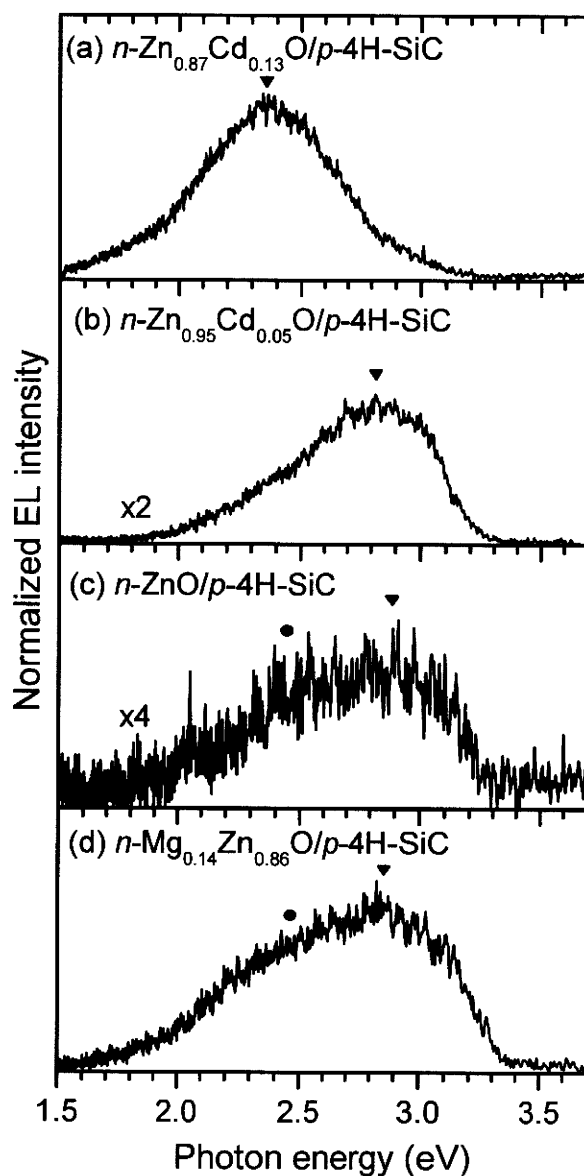


Fig. 6.3 EL spectra from n -Zn(Mg,Cd)O/ p -4H-SiC:Al heterojunctions: (a) n -Zn_{0.87}Cd_{0.13}O, (b) n -Zn_{0.95}Cd_{0.05}O, (c) n -ZnO, and (d) n -Mg_{0.14}Zn_{0.86}O. EL taken at room temperature under an injection current of 200 mA. The triangle and the circle show the main peak and the shoulder peak, respectively.

Figure 6.4 (a)はヘテロ接合のELピークエネルギーの n -Zn(Mg,Cd)O活性層の混晶組成(x, y)依存性を示す。併せて横軸に活性層の混晶組成に対応するバンドギャップを示す。実線はヘテロ接合からのELピークエネルギーを示し、破線はZn(Mg,Cd)O薄膜(α面サファイア基板上)のPLピークエネルギーを示す。活性層のELピーク、PLピークエネルギーを比較している。 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 活性層のCd組成 $x > 0.05$ (バンドギャップ3.1 eV以下)では、Cd組成の減少に伴いELピークエネルギーが増大する。これはPLピークエネルギーの増大傾向と良く一致しており、 n -Zn_{1-x}Cd_xO層でのキャリア再結合による

発光である。しかしながら、 $\text{Zn}(\text{Mg,Cd})\text{O}$ 活性層に $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ ($0.05 > x > 0$) や $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ を用いた ($\text{Zn}(\text{Mg,Cd})\text{O}$ 活性層のバンドギャップを 3.1 eV より大きくした) $n\text{-ZnO}$ や $n\text{-Mg}_{0.14}\text{Zn}_{0.86}\text{O}$ の場合、 $\text{Zn}(\text{Mg,Cd})\text{O}$ の PL ピークエネルギーは組成に依存して増大するにも関わらず、EL ピークエネルギーは 2.9 eV で一定となる。これはタイプ II ヘテロ接合の形成による $p\text{-4H-SiC:Al}$ 中の Al アクセプタ準位を介した発光である。Fig. 6.4 (b) は $n\text{-Zn}(\text{Mg,Cd})\text{O}$ 層の混晶組成 (x, y) に対する EL 半値幅の依存性を示す。タイプ I ヘテロ接合となる Cd 組成 0.05 以下では、EL 半値幅は Cd 組成の減少に伴い、0.6 eV から 1 eV に増大する。一方、活性層に $n\text{-ZnO}$ や $n\text{-Mg}_{0.14}\text{Zn}_{0.86}\text{O}$ を用いたタイプ II ヘテロ接合の場合は、 $p\text{-4H-SiC:Al}$ 基板でのキャリア再結合が寄与しているために、EL 半値幅は混晶組成によらず 1 eV で飽和する。

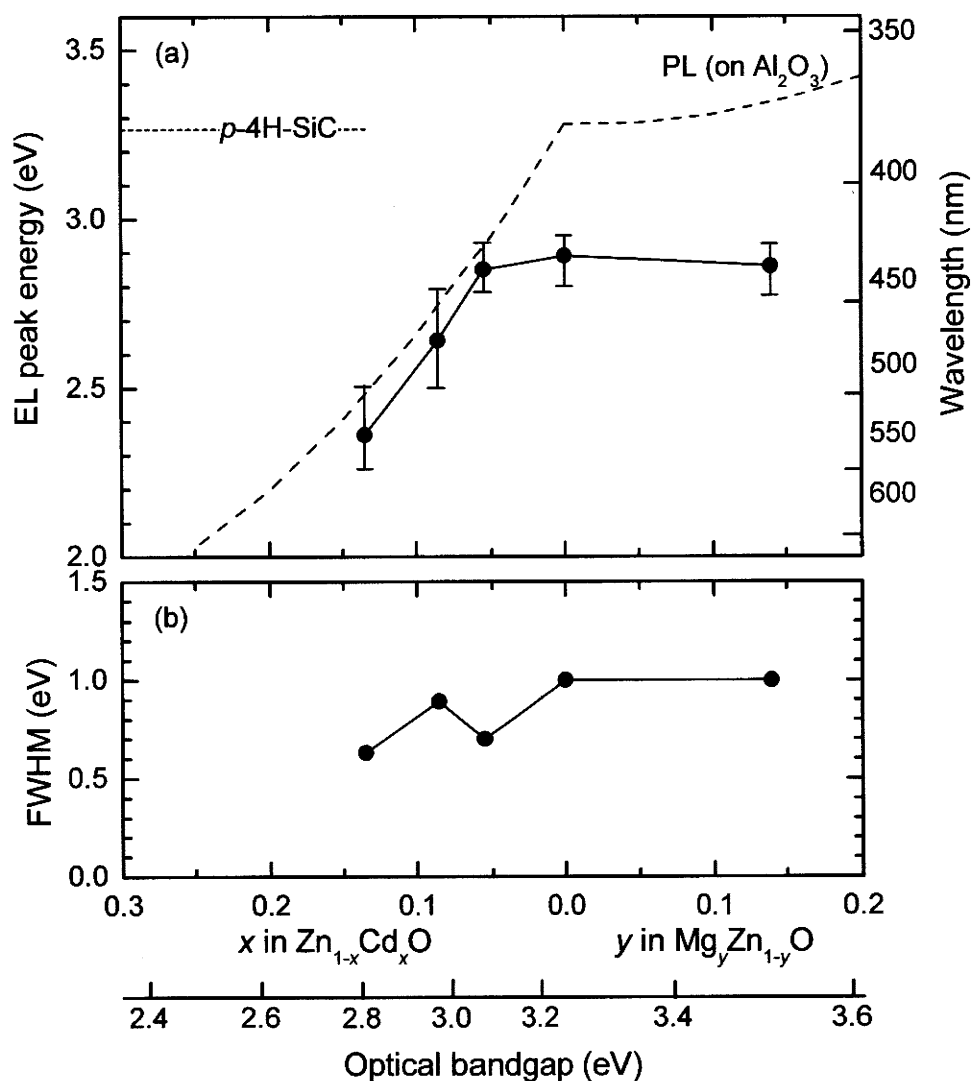


Fig. 6.4 (a) EL peak energy and (b) the FWHM of a heterojunction as a function of alloy content (x, y) in $n\text{-Zn}(\text{Mg,Cd})\text{O}$ active layer.

ヘテロ接合 $n\text{-ZnO}/p\text{-4H-SiC:Al}$ からの室温 EL スペクトルに注目し, Fig. 6.5 (a)に示す. 注入電流は 200 mA である. EL ピークは 2.9 eV をメインピークとして 2.5 eV 付近に肩ピークをもつブロードな EL スペクトルである. EL スペクトルを 2 つのガウス関数でピーク分離すると破線及び点線でうまくピーク分離でき, 分離したピークのエネルギーは 2.93 eV, 2.51 eV である. これら発光ピークが基板での発光であることを確認するために 4H-SiC 基板の発光スペクトルを低温から室温の範囲において PL 測定を行った. Fig. 6.5 (b)に示す $p\text{-4H-SiC:Al}$ 基板の温度依存 PL スペクトルより, $p\text{-4H-SiC:Al}$ 基板は 3 つの発光遷移準位が 2.9, 2.5, 1.9 eV に存在することが分かる. 2.9 eV 付近にメインピークをもつ発光準位が低温 16 K から 80 K の範囲で観測され, この発光強度は温度上昇に伴い小さくなる. これは, 3.06 eV に位置する 4H-SiC 中 Al 準位 (Fig. 6.5 (b)中矢印位置) の LO フォノンを介した発光である. 4H-SiC のバンドギャップは 3.26 eV であり, 4H-SiC 中の Al アクセプタ準位と価電子帯の頂上のエネルギー差が 0.19 eV であるため, 価電子帯の電子とアクセプタ準位の正孔の再結合するエネルギーは $3.26\text{ eV} - 0.19\text{ eV} = 3.07\text{ eV}$ である⁶⁹⁾. 2.5eV の発光ピークが温度 80 K から 200 K の範囲で, 2.9 eV の発光強度に比べて 1/700 と極めて弱いが見れる. さらに 1.9 eV の発光ピークが 200 K から室温付近で, 1/700 と同様に極めて弱い発光ピークが見れるが, 現在は 2.5, 1.9 eV の発光準位の起源は明らかになっていない. このように 4H-SiC:Al には 3 つの発光準位が存在することが分かる. ここで, $n\text{-ZnO}/p\text{-4H-SiC:Al}$ ヘテロ接合からの 2.9 eV 付近のブロードな EL 発光スペクトルは $p\text{-4H-SiC:Al}$ 基板の PL 発光準位 2.9, 2.5 eV とよく一致し, $n\text{-ZnO}/p\text{-4H-SiC:Al}$ ヘテロ接合からの EL は $n\text{-ZnO}$ から流れ込んだ電子と $p\text{-4H-SiC}$ の正孔のキャリア再結合によるものである. 特に EL での電流注入によって $p\text{-4H-SiC:Al}$ 内の励起キャリアの密度は PL の光励起による励起キャリアの密度よりも高いため, 励起キャリアは発光遷移準位 2.9, 2.5, 1.9 eV を介して発光すると考えられる. この結果から, Fig. 6.4 (a)で示された 2.9 eV をメインピークとした EL 発光は高注入電流下で $p\text{-4H-SiC:Al}$ 基板の発光準位を介した再結合過程によるものである.

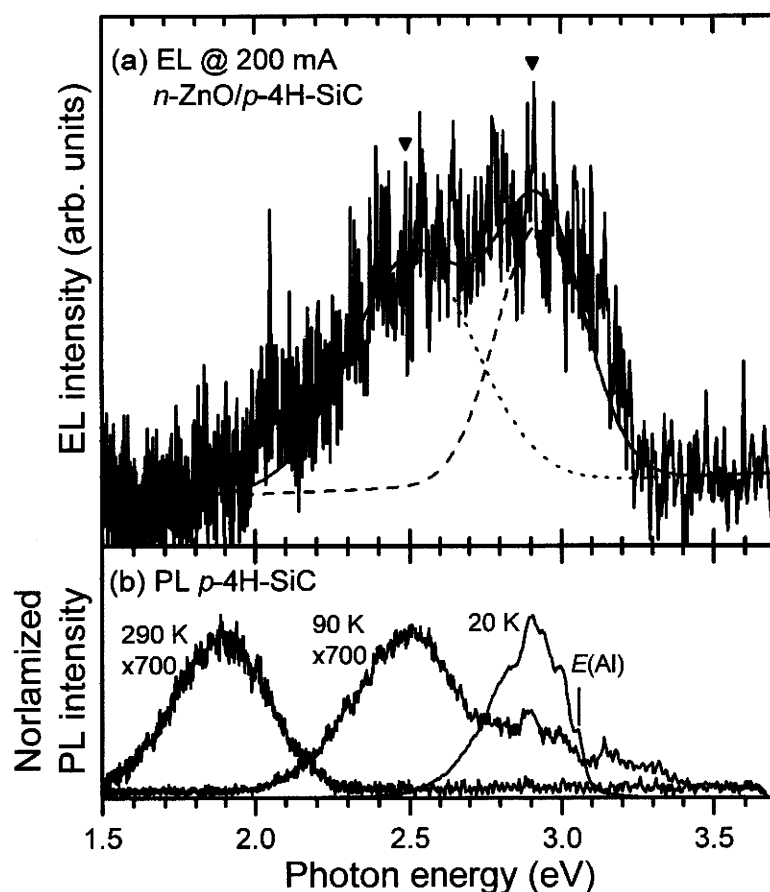


Fig. 6.5 (a) EL spectrum from the $n\text{-ZnO}/p\text{-4H-SiC}:\text{Al}$ heterojunction at room temperature under an injection current of 200 mA. (b) PL spectra from the $p\text{-4H-SiC}:\text{Al}$ substrate at various temperatures.

Fig. 6.6 はヘテロ接合からの EL 発光強度の注入電流依存性を示す。 $n\text{-Zn}(\text{Mg},\text{Cd})\text{O}$ 層として、(a) $n\text{-Zn}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{O}$ 、(b) $n\text{-ZnO}$ 、(c) $n\text{-Mg}_{0.14}\text{Zn}_{0.86}\text{O}$ について評価した。 EL 強度は、エネルギー 2.9 eV での EL ピークの最大値である。 全ての注入電流で EL スペクトルは 2.9 eV での発光が支配的である。 実線は EL 強度の注入電流依存を示す、式(6.1)で表される、フィッティング曲線である。 べき乗 k 値は Fig. 6.6 で勾配にあたる。

$$EL\text{Intensity} \propto \text{Current}^k, \quad (6.1)$$

$n\text{-Zn}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{O}/p\text{-4H-SiC}:\text{Al}$ ヘテロ接合では、 $k \sim 1$ であり、注入電流の増加に伴って EL 強度が線形的に増大する。 これは $n\text{-Zn}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{O}$ 層への正孔注入を示唆する。 一方、 $n\text{-ZnO}$ や $n\text{-Mg}_{0.14}\text{Zn}_{0.86}\text{O}$ を用いたヘテロ接合では、弱注入電流条件において、 k はそれぞれ 0.16, 0.36 である。 この小さい k 値は、タイプ II ヘテロ接合の界面で空間的に分離されたキャリア遷移で生じた低い発光効率のためであると推測される。 高注入電流条件では $k \sim 1$ であり、EL 強度が注入電流の増加に伴って線形的に増大する。 この高注入条

件では, Fig. 6.3 (d)に示すように, EL スペクトルは 2.5 eV 付近に肩ピークを持つ. この肩ピークは, 小さい ΔE_c によって電子が容易に p -4H-SiC:Al 領域へ注入され, p -4H-SiC:Al の発光遷移であると考える.

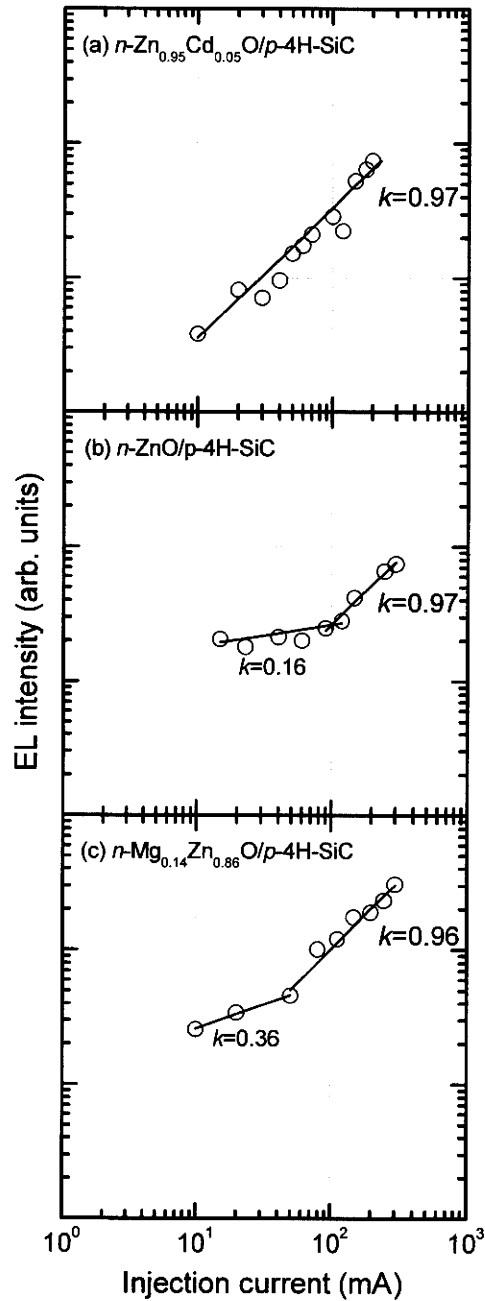


Fig. 6.6 Injection current dependence of the EL intensity of the heterojunctions at room temperature. The slope is the value of k in equation $\text{EL intensity} \propto \text{Current}^k$.

6.3.3 バンドオフセット

アンダーソンモデルを適用して描いた $n\text{-Zn(Mg,Cd)O}/p\text{-4H-SiC:Al}$ ヘテロ接合のエネルギーバンド図から、EL 発光の起源が n 型 Zn(Mg,Cd)O 層から生じているか、もしくは p 型 4H-SiC:Al 基板から生じているかを議論する。Fig. 6.7 に、アンダーソンモデル^{6-11), 6-12)}で描いた $n\text{-ZnO}/p\text{-4H-SiC:Al}$ ヘテロ接合のエネルギーバンド図を示す。(a)は熱平衡状態、(b)は順方向バイアス 2.5 V 印加時を示す。アンダーソンモデルでは、電子親和力とバンドギャップを用いて、ヘテロ界面のバンドオフセットを見積ることができる。 ZnO と 4H-SiC の電子親和力 χ は、それぞれ 4.05 eV ⁶⁻¹³⁾、 $3.5 \pm 0.3 \text{ eV}$ ⁶⁻¹⁴⁾と報告されている。 4H-SiC の電子親和力は不確定性が大きいですが、本実験で 3.9 eV と決定する事でうまく説明ができる。ヘテロ界面の伝導帯オフセット ΔE_C と価電子帯オフセット ΔE_V はそれぞれ 0.25 eV 、 0.27 eV である。これらの値は、式(6.2)、(6.3)で求まる。

$$\Delta E_C = \chi_{\text{ZnO}} - \chi_{4\text{H-SiC}} = 4.05 - 3.9 = 0.25 \text{ eV}, \quad (6.2)$$

$$\Delta E_V = (\Delta E_{g,\text{ZnO}} - \Delta E_{g,4\text{H-SiC}}) + \Delta E_C = (3.28 - 3.26) + 0.25 = 0.27 \text{ eV}, \quad (6.3)$$

Figure 6.7 (b)の順方向バイアス 2.5 V 印加時では、 $n\text{-ZnO}$ 領域の電子が $p\text{-4H-SiC:Al}$ 領域へ注入され、 $p\text{-4H-SiC:Al}$ 領域の正孔はヘテロ界面の価電子帯オフセット ΔE_V によってブロックされていると考えられる。このエネルギーバンド図から、Fig. 6.6 (a)で 2.9 eV で飽和した EL 発光は 2 つの発光再結合過程に起因すると考えられる。1 つは、 $p\text{-4H-SiC:Al}$ 領域でのキャリアの再結合遷移である。もう 1 つは、ヘテロ界面で空間的に分離された電子と正孔の再結合遷移である。 $p\text{-4H-SiC}$ 基板での発光は先に述べたように Al アクセプタを介した発光が支配的である。 4H-SiC 中の Al アクセプタ準位は 0.19 eV であるため、キャリアの遷移エネルギーは 3.07 eV である。Al アクセプタ準位の LO フォノンが発光に大きく寄与して PL ピークが 2.9 eV に現れる (Fig. 6.5 (a))。一方、ヘテロ界面で空間的に分離された $n\text{-ZnO}$ 層伝導帯の電子と $p\text{-4H-SiC}$ 価電子帯の正孔との再結合は、電子と正孔の波動関数の重なりが小さく、発光確率は低い。

これまでの報告で $n\text{-ZnO}/p\text{-6H-SiC}$ ヘテロ接合では、 $n\text{-ZnO}$ 側から $p\text{-6H-SiC}$ 側への電子注入によって、 $p\text{-4H-SiC}$ 側で発光すると報告されている⁶⁻¹⁵⁾。本研究では $p\text{-4H-SiC}$ の電子親和力 3.9 eV が 6H-SiC の電子親和力 4.0 eV と同程度であり、 $n\text{-ZnO}/p\text{-4H-SiC}$ ヘテロ接合では $n\text{-ZnO}/p\text{-6H-SiC}$ と同様に電子が $n\text{-ZnO}$ 層から $p\text{-4H-SiC}$ 基板へ注入されていると考えられる。

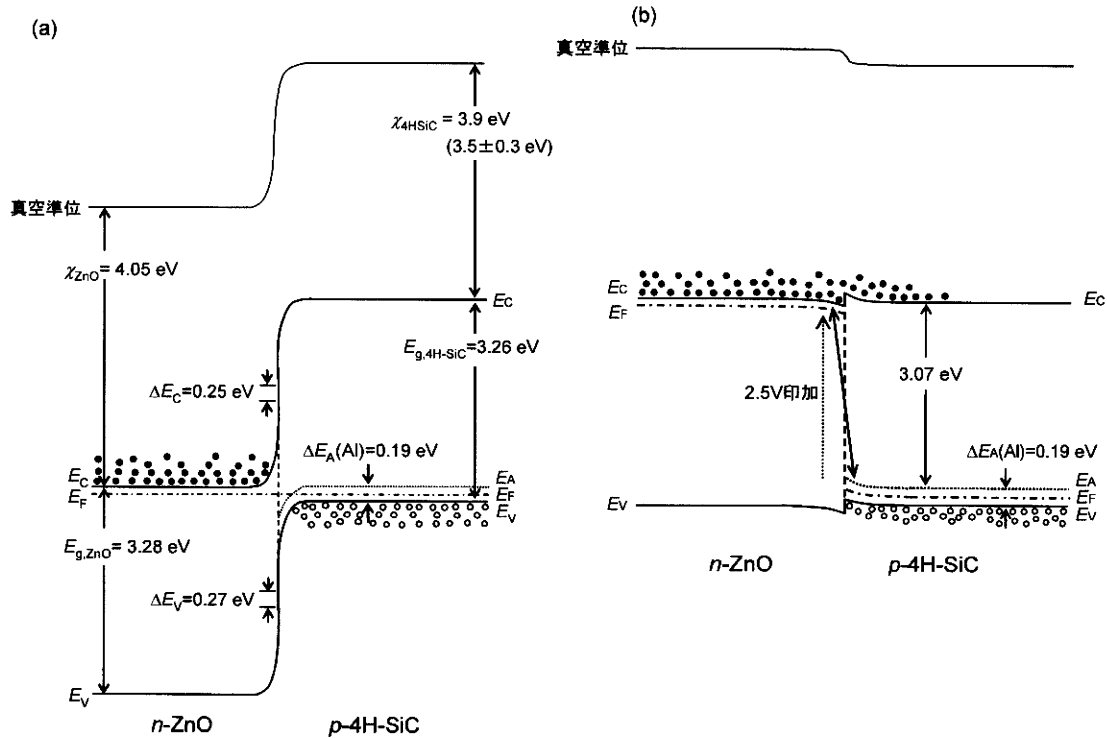


Fig. 6.7 Anderson model energy-band diagrams of n -ZnO/ p -4H-SiC heterojunction under (a) thermal equilibrium and under (b) a forward bias voltage of 2.5 V.

Figure 6.8 に n -Zn(Mg,Cd)O/ p -4H-SiC ヘテロ界面のバンドオフセット(a) ΔE_C , (b) ΔE_V と n -Zn(Mg,Cd)O 層の混晶組成の関係を示す. CdO と MgO の電子親和力はそれぞれ 4.35 eV, 1.37 eV である⁶⁻¹². $Zn_{1-x}Cd_xO$ ($Mg_yZn_{1-y}O$) の電子親和力は, ZnO 4.05 eV と CdO 4.35 eV (MgO 1.37 eV) の間を x に対して, 線形的に変化すると仮定する. $Zn_{1-x}Cd_xO$ ($0 < x < 0.6$) と $Mg_yZn_{1-y}O$ ($0 < y < 0.3$) のバンドギャップは第 3 章の結果で示したバンドギャップと混晶組成の関係を用いている. Fig. 8 では n -Zn(Mg,Cd)O の E_c (E_v) に対する 4H-SiC の E_c (E_v) のオフセット ΔE_C (ΔE_V) を正にとっている. そのため, ΔE_V が負となる混晶組成領域がタイプ I ヘテロ接合を示す. これまでの結果で明らかのように, 活性層に n - $Zn_{1-x}Cd_xO$ ($x > 0.05$) を用いたときのヘテロ接合はタイプ I である. この結果を用いて 4H-SiC の電子親和力を 3.9 eV と決定すると, Fig. 8 (b) で ΔE_V が n - $Zn_{1-x}Cd_xO$ ($x > 0.05$) で負となる. n - $Zn_{1-x}Cd_xO$ ($x < 0.05$) を用いたヘテロ接合では, Cd 組成の減少とともに ΔE_V が急激に増大して p -4H-SiC 領域の正孔がヘテロ界面でブロックされる. しかし, n - $Zn_{1-x}Cd_xO$ ($x < 0.05$) の電子は ΔE_C でブロックされるために, 電子と正孔はヘテロ界面で空間的に分離されたタイプ II ヘテロ接合となる. 空間的に分離された電子と正孔の波動関数の重なりは小さくなり, 再結合確率が低下して EL 強度が低くなると考えられる. Fig. 6.3 (c) から分かるように, n -ZnO を活性層に用いた場合は EL 発光強度が(a), (b)に示すタイプ I ヘテロの EL 強度よりも 1/4 程度低くなっている. 一方, n - $Mg_yZn_{1-y}O$ 活性層を用いたヘ

テロ接合では, Mg 組成の増大に伴って, 電子の障壁ポテンシャルの意味を持つ ΔE_c が急激に減少することが考えられる. そのため, $0.2 < y < 0.3$ の Mg 組成領域では, 4H-SiC が活性層となるようなタイプ I ヘテロ接合となり, $n\text{-Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 層の電子が $p\text{-4H-SiC:Al}$ 領域へ注入され, 基板での発光するようになる. そのために, Fig. 6.4 (c) に示した $n\text{-Mg}_{0.14}\text{Zn}_{0.86}\text{O}$ 活性層を用いたヘテロ接合の EL 強度は $n\text{-ZnO}$ 活性層を用いたヘテロ接合 (タイプ II) よりも強度が高くなる. や場合は, $n\text{-Zn(Mg,Cd)O}$ 層の電子が容易に $p\text{-4H-SiC:Al}$ 領域へ注入されると考えられる.

以上, Fig. 6.4 (a) に示した, ピークエネルギー 2.8 eV 以下の EL 発光を示すヘテロ接合は $n\text{-Zn(Mg,Cd)O}$ 活性層でのバンド端遷移再結合過程が支配的である. EL 半値幅が大きいことから, ヘテロ界面で再結合センターが存在もしくは再結合遷移も EL に寄与していると考えられる. 一方, ヘテロ接合からの 2.9 eV EL 発光は $p\text{-4H-SiC:Al}$ 基板での遷移やヘテロ界面での空間的に分離されたキャリアの遷移によって生じている.

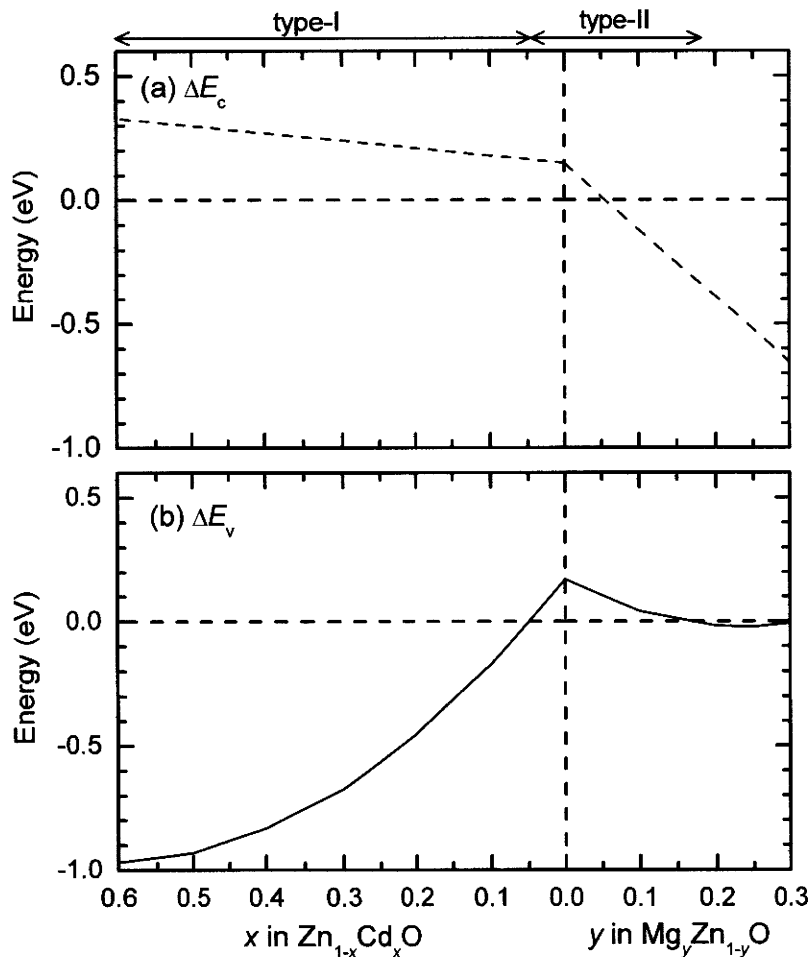


Fig. 6.8 Band offset of heterojunction interface between $n\text{-Zn(Mg,Cd)O}$ and $p\text{-4H-SiC}$ as a function of alloy content (x, y) in $n\text{-Zn(Mg,Cd)O}$ active layer: (a) ΔE_c , (b) ΔE_v .

6.4 まとめ

$n\text{-Mg}_{0.19}\text{Zn}_{0.81}\text{O}$ 障壁層 / $n\text{-Zn}(\text{Mg,Cd})\text{O}$ 活性層 / $p\text{-4H-SiC:Al}$ ヘテロ接合ダイオードを作製し、EL 特性からバンドラインナップを評価した。I-V 特性から pn ヘテロ接合を確認した。さらに pn 接合がうまく形成していることが、活性層のバンドギャップの増加に伴って立ち上がり電圧が増大したことから考えられる。 $n\text{-Zn}(\text{Mg,Cd})\text{O}$ 活性層のバンドギャップを変化させてヘテロ接合からの EL 発光エネルギーの変化を測定することで、ヘテロ接合のバンドラインナップを評価した。そこから、タイプ I ヘテロとタイプ II ヘテロを考慮して発光再結合過程を議論した。 $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ ($x > 0.05$) 活性層を用いたヘテロ接合はタイプ I であり、正孔が $p\text{-4H-SiC:Al}$ から $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 活性層へ注入されて、 $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 層で EL 発光することを明らかにした。ヘテロ接合 EL 発光エネルギーが $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 層の PL 発光エネルギーに一致することからも、タイプ I ヘテロ構造であり $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 活性層のバンド端で電子と注入正孔が効率良く再結合している。一方、 $n\text{-ZnO}$ 活性層、 $n\text{-Mg}_{0.14}\text{Zn}_{0.86}\text{O}$ 活性層を用いたヘテロ接合は、それぞれタイプ II、電子が 4H-SiC に電子が注入されるタイプ I となり、ヘテロ接合からは 2.9 eV 付近にピークを持つブロードな EL 発光を観測した。これは 2 つの発光再結合過程が EL に寄与していると推測している。低注入電流における EL は、タイプ II のために、ヘテロ界面での空間的に分離されたキャリアの発光再結合が支配的である。高注入電流における EL は、 $n\text{-Zn}(\text{Mg,Cd})\text{O}$ 層から $p\text{-4H-SiC:Al}$ 基板への電子注入のために、 $p\text{-4H-SiC:Al}$ 基板でのキャリアの再結合が支配的である。 p サイドダウンのダイオード構造で可視域発光 (2.9 eV より低いエネルギー) デバイスの実現可能性を示した。また本実験結果から、 4H-SiC の不確定性の大きい電子親和力が 3.9 eV と決定することが出来た。

参考文献

- 6-1) A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohotomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu, and M. Kawasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L643 (2005).
- 6-2) M. D. McCluskey and S. J. Jokela, *J. Appl. Phys.* **106**, 071101 (2009).
- 6-3) K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu, in *Wide Bandgap Semiconductor* (Springer, 2007).
- 6-4) C. Yuen, S. F. Yu, A. P. Lau, Rusli, T. P. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 241111 (2005).
- 6-5) A. Nakamura, T. Ohashi, K. Yamamoto, J. Ishihara, T. Aoki, J. Temmyo, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 093512 (2007).
- 6-6) K. Yamamoto, T. Ohashi, A. Nakamura, J. Temmyo, *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 2929 (2008).
- 6-7) T. Ohashi, K. Yamamoto, A. Nakamura, J. Temmyo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 2961 (2008).
- 6-8) David R. Lide, in *CRC handbook of chemistry and physics*, 84th ed. (CRC Press, Ohio,

2003).

- 6-9) M. Ikeda, H. Matsunami, and T. Tanaka, *Phys. Rev. B* **22**, 2842 (1980).
- 6-10) H. Y. Yang, S. F. Yu, C. W. Cheng, S. H. Ysang, H. K. Liang, H. J. Fan, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 201104 (2009).
- 6-11) P. Bhattacharya, in *Semiconductor Optoelectronic Devices* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1994).
- 6-12) R. L. Anderson, *Solid-State Electronics* **5**, 341 (1962).
- 6-13) C. Kilic and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 73 (2002).
- 6-14) M. Wiets, M. Weinelt, and T. Fauster, *Phys. Rev. B* **68**, 125321 (2003).
- 6-15) Y. I. Alivov, D. Johnstone, Ü. Özgür, V. Avrutin, Q. Fan, S. S. Akarca-Biyikli, H. Morkoç, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 7281 (2005).

第7章 結論

ZnO系半導体は励起子再結合によって室温で高効率に発光することが特長であり、可視から紫外域の高効率発光デバイス材料として期待されている。ZnO系ヘテロ接合構造による高効率発光デバイスを実現するために、Zn(Mg,Cd)O系混晶のバンドギャップエンジニアリング、デバイスクオリティの結晶品質の実現、ヘテロ接合構造の形成を課題として研究を行った。具体的にはウルツ鉱構造 Zn(Mg,Cd)O混晶をリモートプラズマ励起有機金属化学気相堆積 (RPE-MOCVD) 法によって広い混晶組成域で実現できること明らかにし、それらのバンドギャップや格子定数 (c 軸長) と混晶組成との関係を系統的に明らかにした。Zn(Mg,Cd)O混晶の PL アロイブローデニングが統計的な混晶組成のゆらぎに加えて励起子の局在化が大きく影響していることを明らかにした。高効率な発光を得るために、青色発光 Zn_{0.85}Cd_{0.15}O/ZnO 多重量子井戸構造を作製し、ZnCdO 井戸層幅の薄化に伴う量子準位間遷移の PL ピークブルーシフトを観測した。さらに発光寿命を評価して発光効率の増大を観測した。ヘテロ接合ダイオードとして、 p 型 4H-SiC を用いた n 型 Zn(Mg,Cd)O ヘテロ接合構造を作製した。ヘテロ接合界面のバンドラインナップを明確にするとともに、 p サイドダウン構造のデバイス実現性を示した。以下に本研究で得られた結果を纏め、結論とする。

Zn_{1-x}Cd_xO 薄膜ならびに Mg_yZn_{1-y}O 薄膜を RPE-MOCVD 法で a 面サファイア基板に成長し、これら格子定数やバンドギャップと混晶組成の関係を系統的に調べた。混晶組成は原子吸光法によって精度良く定量した。ラジカルを用いた熱非平衡度の高い成長条件によって広い混晶組成域でウルツ鉱構造 Zn(Mg,Cd)O を実現し、特にウルツ鉱構造 Zn_{1-x}Cd_xO は Cd 組成 0.6 までの広い範囲で得られることを示した。これによって、Cd 組成を調整することでバンドギャップを 3.3 eV ($x=0$) から 1.9 eV ($x=0.6$) まで制御でき、紫外から青、緑、赤の可視域全域で発光波長を制御できるようになった。ウルツ鉱構造 Mg_yZn_{1-y}O についても同様に、Mg 組成を調整することでバンドギャップ 3.3 eV ($y=0$) から 3.7 eV ($y=0.25$) まで制御を可能になった。広い範囲でのバンドギャップ制御の実現によって、混晶成長に対する RPE-MOCVD 法の優位性を示した。さらに、Zn(Mg,Cd)O 混晶の混晶組成と物性値 (格子定数 (c 軸長)、光学バンドギャップ、発光エネルギー、ストークスシフト) の関係を系統的に明確にした。今後のデバイス設計における重要な知見を得た。

発光の単色性を調べるために、Zn(Mg,Cd)O 三元混晶の PL アロイブローデニングを評価した。Steady-state PL 測定によって得られた Zn(Mg,Cd)O の PL 半値幅の混晶組成に対する依存性から、PL アロイブローデニングが混晶組成に対して大きく依存することが分かった。Zn_{1-x}Cd_xO 混晶の PL 半値幅は Cd 組成 0.3 で極大となるように増大し、Mg_yZn_{1-y}O 混晶では Mg 組成 0.3 の範囲においては Mg 組成の増加に伴って PL 半値幅は

単調に増大した。この PL 半値幅の増大傾向は統計的な混晶組成ゆらぎに基づく PL 半値幅計算値の増大傾向と良く一致した。さらに、同様に混晶組成ゆらぎの程度を表すパラメータであるストークスシフトも混晶組成に対して増大傾向が一致した。しかし、PL 半値幅が統計的な混晶組成ゆらぎによる計算値よりも 3 倍程度大きいことが分かった。もう 1 つのアロイブローデニングを確かめる方法として time-resolved PL を測定し、発光寿命のエネルギー分散から励起子の局在化を評価した。励起子の局在化の増大傾向は PL アロイブローデニング傾向と一致した。Zn(Mg,Cd)O 混晶での PL アロイブローデニングは統計的な混晶組成ゆらぎのみならず励起子の局在化が大きく影響することを示し、励起子のボーア半径が小さい酸化物特有の広がりであることを明らかにした。

励起子再結合を増強させて発光効率を増大させるために、ZnO 系多重量子井戸構造 (MQWs) を作製した。青緑色 PL 発光の $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ 井戸層/ZnO 障壁層 MQWs を c 面 ZnO バッファ層(100 nm 厚)/a 面サファイア基板上に成長した。井戸層の Cd 組成 0.15 は薄膜で広い PL 半値幅を示した Cd 組成域であり、量子井戸構造の階段状状態密度からくる発光スペクトル半値幅の狭化を望めると考えた。MQWs は $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}$ 井戸層と ZnO 障壁層 (10 nm) との積層 10 周期で構成され、井戸層幅を 21 nm から 2 nm まで薄く変化させた。 $\text{Zn}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}$ 井戸層ならびに ZnO 障壁層の各層厚さは成長速度に従って成長時間によって制御した。作製した MQWs の周期性は XRD サテライトピークの存在と一致することが観測された。MQWs 試料の低温 Steady-state PL による発光準位を評価すると、井戸層幅の薄化に伴った PL ピークのブルーシフトを観測した。ブルーシフトは、有限矩形井戸型ポテンシャルで計算した井戸層内の量子準位のシフトと良く一致し、PL 発光準位が井戸層内での伝導帯と価電子帯の量子準位間遷移であることが分かった。さらに Time-resolved PL 測定によって PL 発光寿命が井戸層幅の薄化に伴い短時間化することを明らかにした。発光寿命の短時間化に Feldmann モデルを適用して計算した励起子の振動子強度は、薄膜の値よりも 1.3 倍大きいことが分かった。この結果から発光遷移確率が MQWs 構造によって増大されたことを明らかにした。課題として、MQWs による PL 半値幅の狭化には至らなかった。これは層間の Cd 組成分布や、井戸/障壁での界面の急峻性の改善が必要であると考えられる。

$n\text{-Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}$ 障壁層 / $n\text{-Zn(Mg,Cd)O}$ 活性層 / $p\text{-4H-SiC:Al}$ ヘテロ接合ダイオードを作製し、EL 特性からバンドラインナップを評価した。 $n\text{-Zn(Mg,Cd)O}$ 活性層のバンドギャップを変化させたヘテロ接合からの EL ピークエネルギーを評価し、正孔注入による発光再結合過程を評価した。 $n\text{-Zn(Mg,Cd)O}$ 層に $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ ($x > 0.05$) を用いた場合、ヘテロ接合はタイプ I であり、 $p\text{-4H-SiC:Al}$ から $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 層への正孔注入によって、 $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 層で効率良く EL 発光することを明らかにした。一方、 $n\text{-ZnO}$ や $n\text{-Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}$ を用いた場合はタイプ II ヘテロ接合となり、2.9 eV 付近でブロードに EL 発光することを示した。このブロードな EL 発光は 2 つの発光再結合過程が寄与してい

ると推測される。低注入電流での EL 発光は、タイプ II 型のために、ヘテロ界面での空間的に分離されたキャリアの発光再結合が支配的である。高注入電流における EL は、 $n\text{-Zn(Mg,Cd)O}$ 層から $p\text{-4H-SiC:Al}$ 基板への電子注入のために、 $p\text{-4H-SiC:Al}$ 基板でのキャリアの再結合が支配的である。 p サイドダウンのダイオード構造で可視域発光 (2.8eV より低いエネルギー) デバイスの実現可能性を示した。また本実験結果によって、これまでに不確定性の大きかった 4H-SiC の電子親和力を 3.9 eV と決定することができた。

以上、ウルツ鉱構造 Zn(Mg,Cd)O 三元混晶を広い組成範囲で成長できたことによって、紫外から可視全域での発光波長制御を同一ホスト材料で実現できることを明らかにした。そして、それらの物性値と混晶組成の関係を系統的に明らかにし、ヘテロ接合構造発光デバイスを設計するための重要な知見を得た。ヘテロ構造として、多重量子井戸構造を形成することで励起子再結合を増強させ発光の高効率化を可能にした。実際に $n\text{-Zn(Mg,Cd)O}/p\text{-4H-SiC}$ ヘテロ接合デバイスを作製して可視域発光デバイスを実現した。

今後は紫や紫外の短波長発光デバイスの実現が強く望まれる。そのためには、ヘテロ発光デバイスの障壁層として用いる $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 混晶の p 型伝導性制御の実現が必須である。本研究結果の知見を基にして、 p 型 $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 層を導入した $n\text{-Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 障壁層/ $n\text{-ZnO}$ 活性層/ $p\text{-Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 障壁層/ $p\text{-4H-SiC}$ ダブルヘテロ接合構造を形成することで、ZnO 活性層でのバンド端紫外発光が実現可能であると考えている。

付録1 水平型 RPE-MOCVD 成長でのサセプタ高さに対する ZnO の膜厚分布の依存性

第3章 3.3.4 で示した a 面 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 薄膜, ならびに第5章で示した $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}/\text{ZnO}$ MQWs は水平型 RPE-MOCVD で成長した. 装置図は第2章の Fig. 2.4 で示しているが, ここで改めて Fig. A1.1 に示す. 基板はカーボンヒータ上の 1.5 mm 厚サセプタ上に置かれる. 基板に対して水平方向から II 族有機金属原料が流れ, 上方から酸素ラジカルがシャワーヘッドを流れて流れる. カーボンヒータの高さ (サセプタの高さ) を変えることで成長薄膜の膜厚分布の最適化を図った. 基板配置箇所の拡大図を種々のサセプタ高さについて Fig. A.1.2 (a)~(d) に示す. (a) シャワーヘッドから基板までの距離 6 mm (サセプタ高さ 34 mm), (b) 11 mm (29 mm), (c) 16 mm (24 mm), (d) 20 mm (20 mm) である. 成長は Table A1.1 水平型反応管 RPE-MOCVD 法での ZnO の標準的な成長条件を示す. 用いた反応管は 2nd 石英管である.

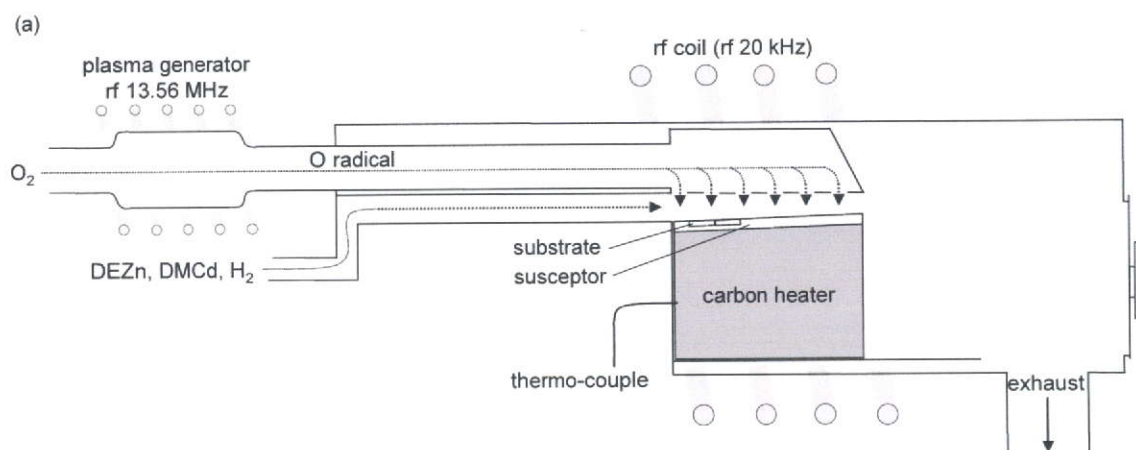


Fig. A1.1 Schematic diagram of RPE-MOCVD utilizing horizontal reactive chamber.

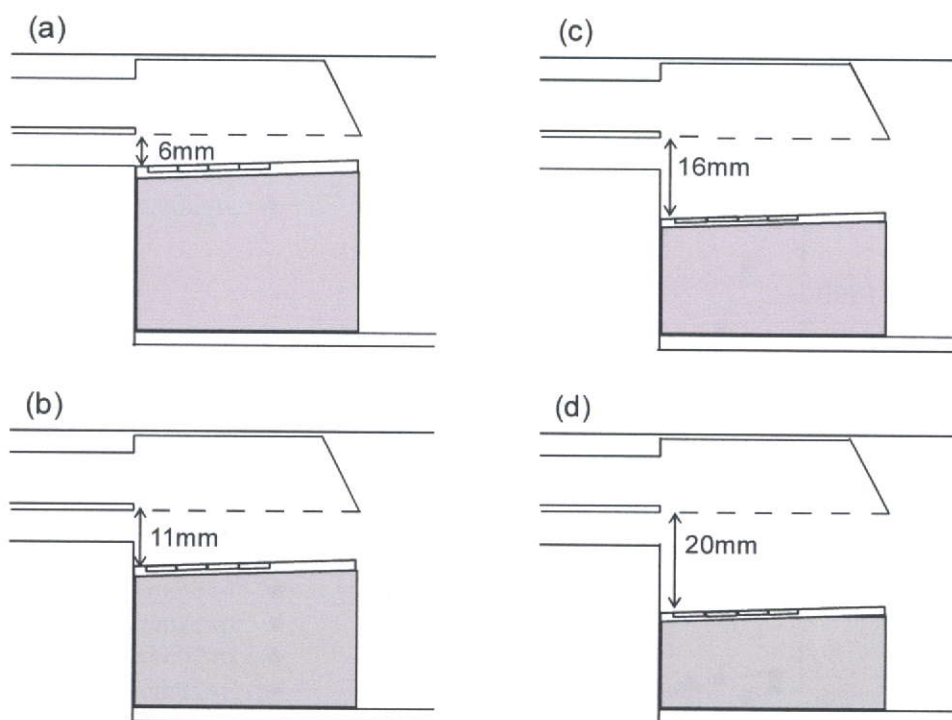


Fig. A1.2 Schematic diagram of RPE-MOCVD utilizing horizontal reactive camber.

Table A1.1 Growth condition of ZnO

基板温度	300 °C
Rf 電力	20 W
チャンパー圧力	10 Pa (0.08 torr)
DEZn 流量	4 $\mu\text{mol}/\text{min}$
O ₂ 流量	100 sccm

ZnO の膜厚分布を Fig. A1.3 に示す. (a)は線形軸を, (b)は対数軸を示す. 横軸は原料フロー方向の試料位置であり, 試料の上流端を原点にとっている. (a)より, サセプタ高さを下げて, シャワーヘッドから基板までの距離 h を離すことで膜厚分布が小さくなることが分かる. $h=16\text{ mm}, 20\text{ mm}$ の条件で試料の膜厚分布が小さく抑えられるため, 薄膜成長に採用している. (b)の結果より, 境界層モデルを適用して, 膜厚 G を試料位置 x の関数で表すと,

$$G(x) = \frac{2C_i M D}{b \rho M_s} \exp\left(-\frac{\pi^2 D}{4vb^2} x\right) \propto \exp(-Ax), \quad (\text{A1-1})$$

となる. ここで, C_i は初期位置での濃度, M は分子量, b は反応管の内径, 管壁までの距離である. 膜厚は試料位置に対して指数関数的に薄くなることを示す. (b)のプロットに式 (A1-1) でフィッティングした結果を直線で示す. サセプタ高さを下げたことで境界層厚が原料フロー方向に対して均一になり, 膜厚分布が小さく抑えられている.

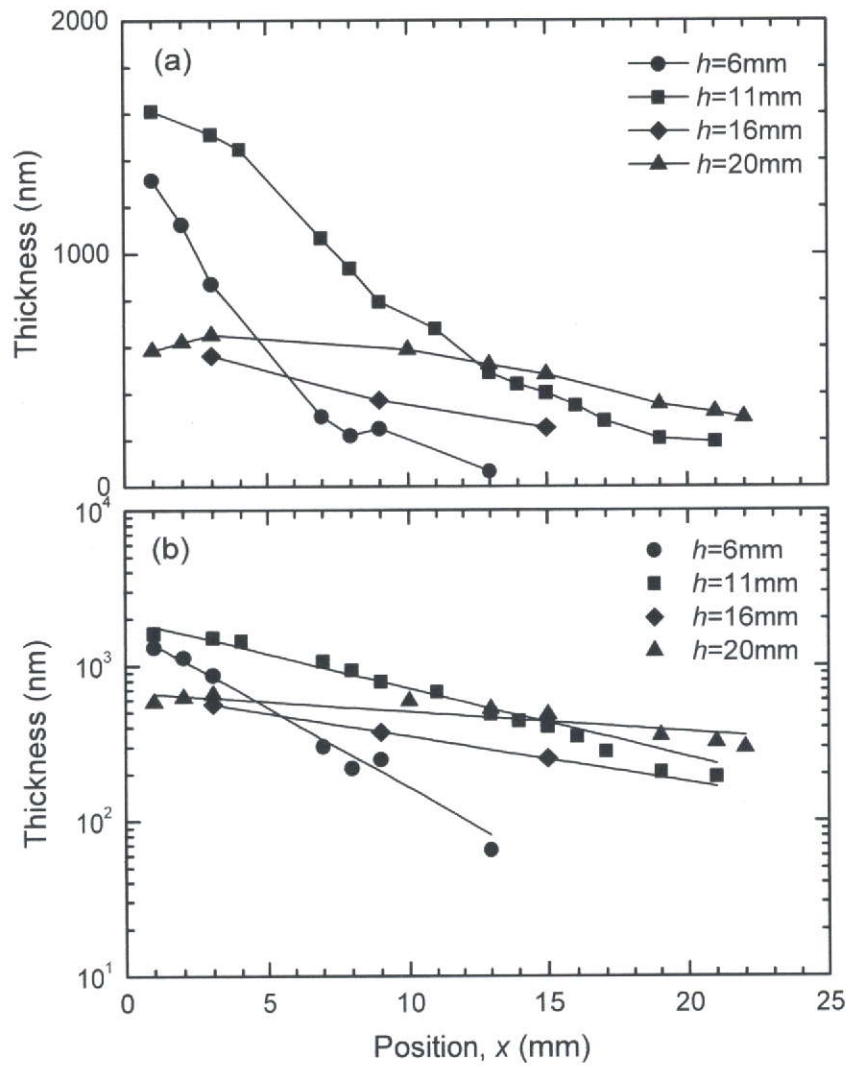


Fig. A1.3 Thickness distribution of ZnO grown by horizontal RPE-MOCVD (a) linear and (b) logarithm.

付録2 非極性 a 面 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 混晶成長

極性 c 面の ZnO 系量子井戸構造では内部電界（自発分極と圧電分極）によって電子と正孔の波動関数が井戸層内で空間的に分離されるために発光効率を低下させることが問題である。いわゆる量子閉じ込めシュタルク効果（QCSE; Quantum-Confinement Stark effect）である。QCSE を克服するには非極性面で量子井戸構造を形成する必要がある。同じウルツ鉱構造を持つ GaN 系井戸構造を中心に ZnO/MgZnO 系井戸構造で非常に盛んに研究が進められている。

非極性 a 面 ZnCdO/ZnO 系井戸構造を実現するために、まず初期検討として、高効率 a 面 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ を r 面サファイア基板上に水平型石英反応管 RPE-MOCVD 法で成長した。試料構造は、Fig. A2.1 に示すように、 r 面サファイア基板上的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 薄膜直接成長(a)，と a 面 ZnO テンプレート上の $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 薄膜成長(b)の2水準を検討した。Fig. A2.2 に基板温度のタイムチャートを示す。(a)は a 面 ZnO テンプレート層を導入しない場合、(b)は a 面 ZnO テンプレート層を導入する場合である。 r 面サファイア基板への直接成長の場合は水素プラズマによる 800°C での基板前処理後に、基板温度 400°C で成長する。一方、 a 面 ZnO テンプレート層を導入した場合は、基板前処理後、基板温度 550°C で成長 a 面 ZnO テンプレート上に、 350°C で $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 薄膜成長する。Table A2.1 に典型的な $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ の成長条件として、II 族有機金属原料流量や酸素流量、プッシュ水素流量、rf 電力、成長チャンバー圧力、基板温度を示す。

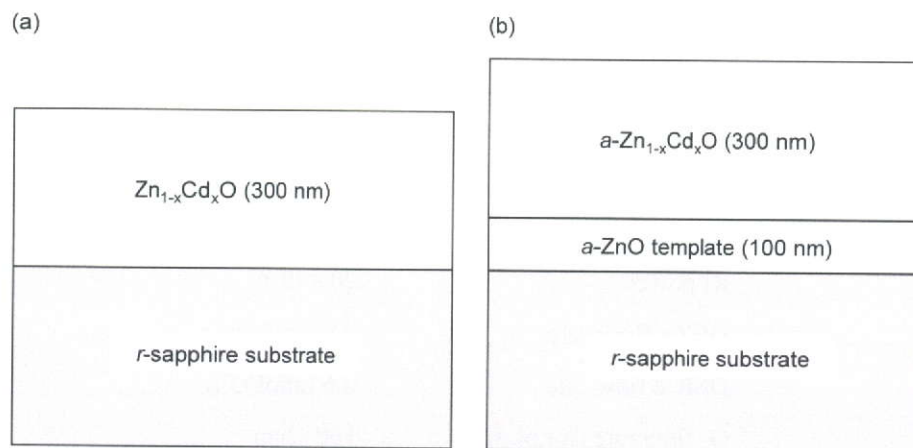


Fig. A2.1 Sample structure of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ films on (a) a - ZnO template on r -sapphire substrate, (b) r -sapphire substrate.

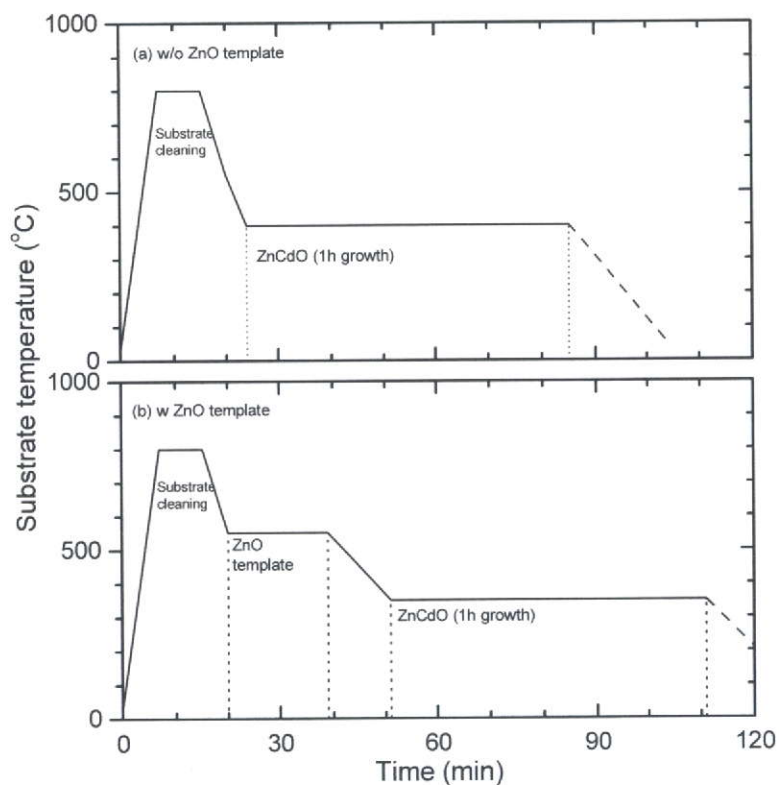


Fig.A2.2 Time chart of substrate temperature of non-polar a -plane $Zn_{1-x}Cd_xO$ film growth: (a) without and (b) with ZnO template.

Table A2.1 Typical growth condition of a -plane $Zn_{1-x}Cd_xO$ ternary alloy

Chamber pressure	10 Pa
Substrate temperature	350 °C
Rf power	20 - 40 W
DEZn flow rate	4 $\mu\text{mol}/\text{min}$
DMCd flow rate	0.6 $\mu\text{mol}/\text{min}$
O ₂ flow rate (for plasma)	100 sccm
VI/II	2000
H ₂ Carrier gas	10 sccm

r 面サファイア基板上 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 薄膜の XRD パターンを Fig. A2.3 に示す. (a)は r 面サファイア基板上の直接成長 $Zn_{1-x}Cd_xO$ (基板温度 $400^\circ C$), (b)は a 面 ZnO (r 面サファイア基板) テンプレート上成長 $Zn_{1-x}Cd_xO$ (基板温度 $350^\circ C$) である. r 面サファイア上直接成長 $Zn_{1-x}Cd_xO$ は, 回折角度 $2\theta 56.51^\circ$ の $Zn_{1-x}Cd_xO(10-12)$ ピークと 34.40° の $Zn_{1-x}Cd_xO(0002)$ ピークが観測され, a 面と c 面の多結晶であることが分かった. 一方 a 面 ZnO テンプレート上 $Zn_{1-x}Cd_xO$ は, Fig. A2.3 (b)に示すように, $Zn_{1-x}Cd_xO(11-20)$ 55.81° ピークが ZnO テンプレート $(11-20)$ 56.62° ピークとともに観測され, a 面単結晶であることが分かった.

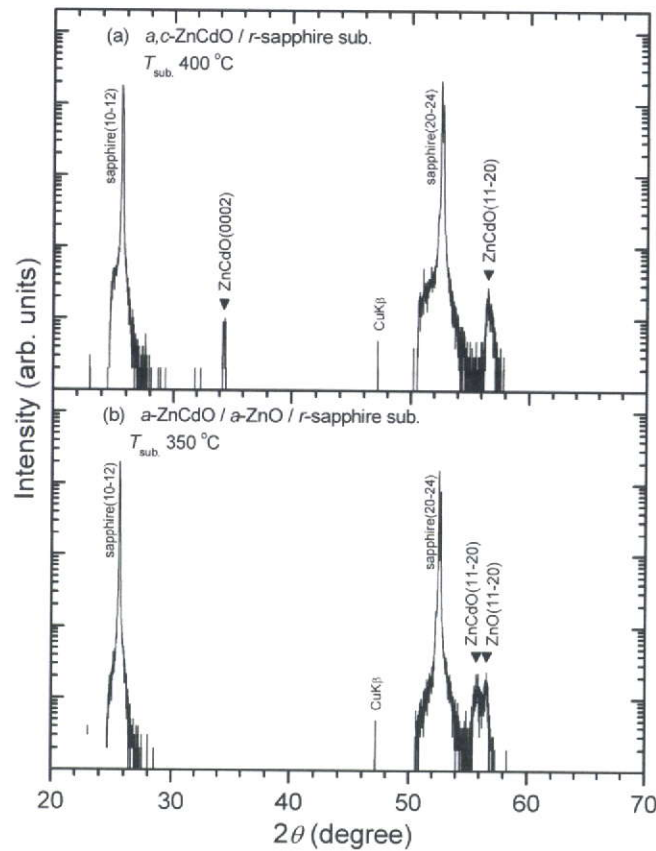


Fig. A2.3 XRD patterns from $Zn_{1-x}Cd_xO$ film grown on (a) r -sapphire substrate and on (b) a -ZnO template (r -sapphire substrate).

高温成長 a 面 ZnO テンプレート上で成長できる a 面 $Zn_{1-x}Cd_xO$ の光学特性を示す. Figure A2.4 は $Zn_{1-x}Cd_xO$ の低温 20K での PL スペクトルである. (a)は多結晶 (a 面, c 面) $Zn_{0.95}Cd_{0.05}O$ 薄膜/ r 面サファイア基板, (b)は a 面 $Zn_{0.82}Cd_{0.18}O$ 単結晶薄膜/ a 面 ZnO テンプレート/ r 面サファイア基板を示す. (a)は $3.188 eV$ (Cd 組成 0.05) であり, (b)は $2.689 eV$ (Cd 組成 0.18) である. CdO の飽和蒸気圧は ZnO よりも 2 桁高いため, 高温成長では Cd が優先的に脱離する. 直接成長 $Zn_{0.95}Cd_{0.05}O$ は基板温度が $400^\circ C$ であるために Cd 脱離が生じたことで Cd 組成が抑制されたと考えている. テンプレート使用した $350^\circ C$ 成長 a 面 $Zn_{0.82}Cd_{0.18}O$ は Cd

組成の脱離が抑えられた。

r 面サファイア基板に直接 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 成長する場合、基板温度を $400\text{ }^\circ\text{C}$ まで上げたが、多結晶で a 面、 c 面の存在が確認された。この基板温度では Cd 脱離が支配的で、 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 成長の Cd 組成制御が難しい。一方、基板温度 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 成長 ZnO テンプレート上への $Zn_{1-x}Cd_xO$ 薄膜成長は低い基板温度 $350\text{ }^\circ\text{C}$ で a 面単結晶成長を可能にした。

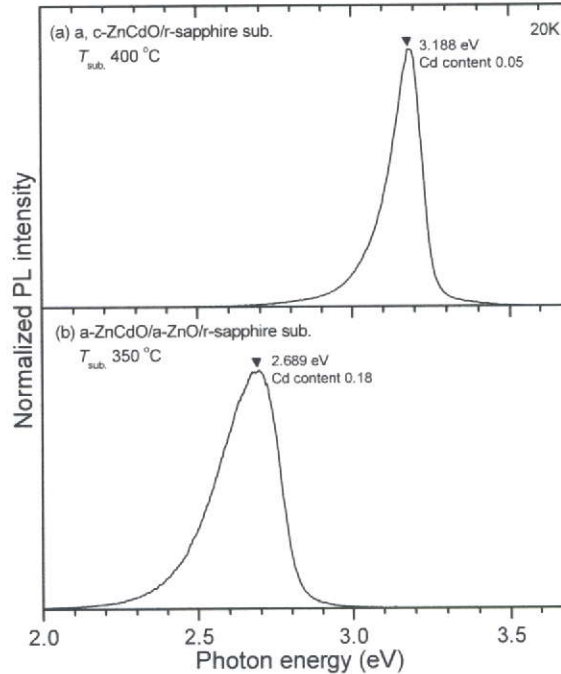


Fig. A2.4 PL spectra from $Zn_{1-x}Cd_xO$ film grown on (a) r -sapphire substrate and (b) ZnO template (r -sapphire substrate), taken at 20 K.

a 面 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 単結晶薄膜が、 a 面 ZnO (r 面サファイア基板上) テンプレート上において成長可能であることが明らかにした。 $350\text{ }^\circ\text{C}$ の比較的低温においても a 面 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 薄膜成長できた。一方、 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 薄膜を r 面サファイア基板に直接成長した場合は基板温度を $400\text{ }^\circ\text{C}$ まで上げた成長を試みたが、 a 面及び c 面を含む多結晶となることが確認された。 $400\text{ }^\circ\text{C}$ の高い基板温度では Cd 脱離が支配的になるため、 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 薄膜の Cd 組成制御が難しい。以上、 a 面 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 薄膜を安定して成長するためには a 面 ZnO (r 面サファイア基板上) テンプレートの導入が必要であることを明らかにした。

付録3 励起子局在における発光寿命のエネルギー分散式の導出

発光寿命はエネルギー分散を持ち、発光ピークの高エネルギー側では寿命が短く、低エネルギー側では寿命が長くなる。これは Oueslati らによって提唱された、励起子局在モデルで説明が付く。このモデルでは励起子の寿命を、励起子の発光再結合寿命 (τ_R) に加えて、裾準位への励起子局在効果であるより低エネルギー準位への励起子移動成分 (τ_r) を考慮する。

光励起によってエネルギー E_s の局在励起子が、ランダム混晶ポテンシャルによって誘発されるノンフォノン吸収を介して生成される。この励起子は、確率 W_R で再結合するか、もしくは確率 W_r でより低いエネルギーの励起子状態に移動する。再結合確率 W_R はエネルギー E に対して依存しない定数である。一方、励起子移動確率 W_r は E の増大によって急速に減少する。これは、励起子状態がより局在化され、取りうる状態密度が減少するためである。励起子移動確率が再結合確率と等しい $W_r(E) = W_R$ なるエネルギー E_{me} を考える。エネルギー E_{me} より高いエネルギーでは、局在励起子はより深いエネルギー状態へ向かって移動し、 E_{me} より低いエネルギーでは再結合する。しかしこのエネルギー E_{me} は、純粋な電氣的トンネルや励起トンネルを含む本物の移動度端とは関係しない。

$W_r(E)$ の変化を E_{me} での $W_r(E)$ の対数の微分によって特徴付ける。

$$\alpha = \frac{d}{dE} [\ln W_r(E)], \quad (A3-1)$$

(A3-1) を積分すると式(A3-2)が得られる。

$$W_r = W_R \exp[\alpha(E - E_{me})], \quad (A3-2)$$

温度 $T=0$ や弱励起で生成したエネルギー E での励起子状態密度 $N(E)$ は、式(A3-3)の連続方程式によって与えられる。

$$\frac{dN(E)}{dt} = G(E,t) + \sum_{\substack{E' \\ (E' > E)}} \omega(E' \rightarrow E) N(E') - [W_R + W_r(E)] N(E), \quad (A3-3)$$

$G(E,t)$ は光励起の項 (励起子生成の項) であり、強度は E_s での状態密度に比例する。ここで、緩和確率 $\omega(E \rightarrow E')$ もまた終状態の密度に比例する。

$$\omega(E \rightarrow E') = \frac{1}{N} \exp\left(\frac{E'}{E_0}\right), \quad (A3-4)$$

N は、式(A3-5)を満たす正規化因子である。

$$\sum_{\substack{E' \\ (E' < E)}} \omega(E \rightarrow E') = W_r(E), \quad (A3-5)$$

したがって、式(A3-2)並びに(A3-4)より $\alpha=1/E_0$ を得るため、式(A3-2)は

$$W_{tr} = W_R \exp\left[\frac{E - E_{me}}{E_0}\right], \quad (\text{A3-6})$$

となる。確率 W_i と寿命 τ_i は $W_i = \tau_i^{-1}$ なる関係を持つ。

寿命 τ は発光再結合寿命 τ_r 、非発光再結合寿命 τ_{nr} 、励起子移動時間 τ_{tr} に分解される。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_{tr}}, \quad (\text{A3-7})$$

$T=0$ では非発光再結合寿命が無視できること、 τ_r は式(A3-6)で関係付けられることから、エネルギー E での寿命 $\tau(E)$ は、式(A3-8)となる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau(E)} &= \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_r} \exp\left(\frac{E - E_{me}}{E_0}\right) \\ &= \frac{1}{\tau_r} \left\{ 1 + \exp\left(\frac{E - E_{me}}{E_0}\right) \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A3-8})$$

これを式変形した式(A3-9)は、式(4.5)である。

$$\tau(E) = \frac{\tau_r}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{me}}{E_0}\right)}, \quad (\text{A3-9})$$

参考文献

A2-1) M. Oueslati, C. B. Guillaume, M. Zouaghi, Phys. Rev. B **37**, 3037 (1988).

付録4 Zn_{1-x}Cd_xO/ZnO MQWs の量子準位の計算

第5章で Zn_{0.85}Cd_{0.15}O/ZnO MQWs の量子準位間の遷移発光による発光効率の増大を述べた。MQWs (井戸層 2 nm, 障壁層 10 nm) のエネルギー図を Fig. A4.1 に示す。横軸はサファイア基板表面からの距離である。10 周期 Zn_{1-x}Cd_xO/ZnO MQWs の井戸層に量子準位が伝導帯と価電子帯に形成され、これら量子準位の遷移発光により量子井戸が形成されている。量子準位は Schrödinger 方程式を解いて計算したが、ここではその計算方法を示す。

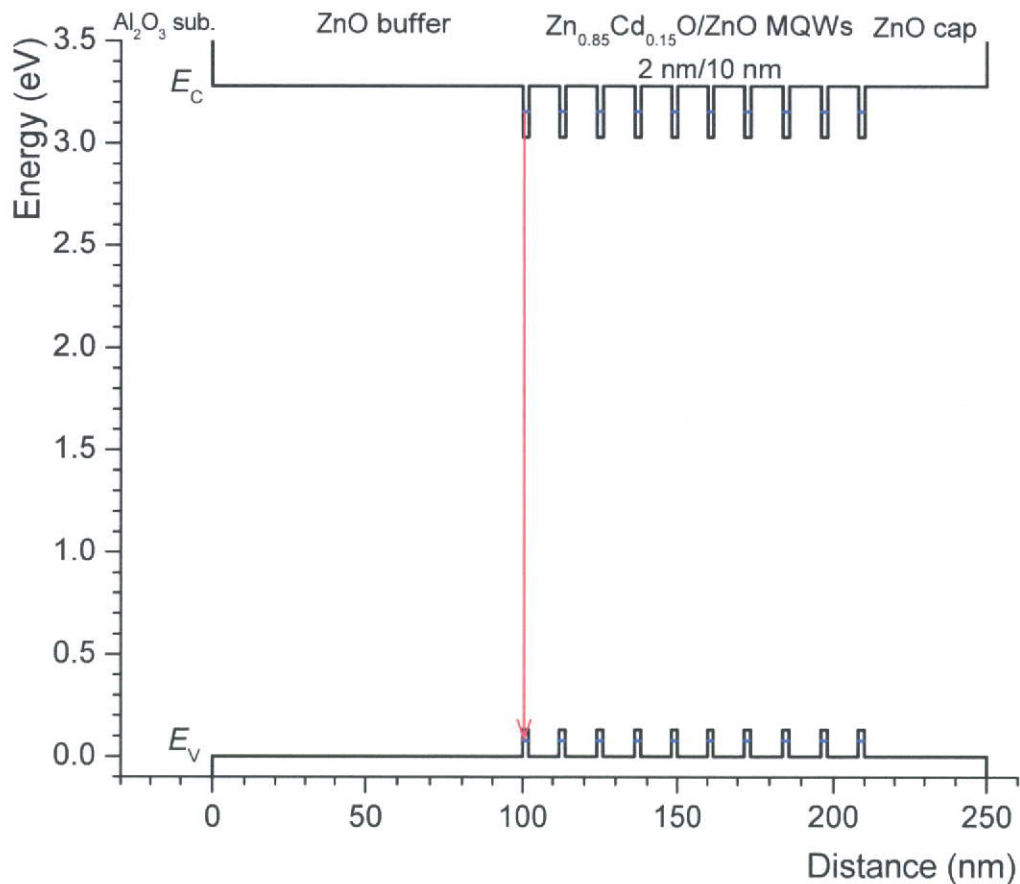


Fig. A4.1 Energy diagram of Zn_{0.85}Cd_{0.15}O/ZnO MQWs.

Fig. A4.2 に示す井戸深さ V_0 の有限ポテンシャル矩形井戸に対して Schrödinger 方程式 (A4-1) を解く。エネルギー原点を井戸底にとり、領域 I, II, III で表す 3 領域に区別する。量子準位 E がポテンシャル V_0 よりも小さい場合を考える。領域 I, III では波動関数 $\psi(x)$ は原点から離れるにしたがって 0 に収束し、領域 II ではその解は正弦関数となる。領域の原点を井戸の中心にとる。

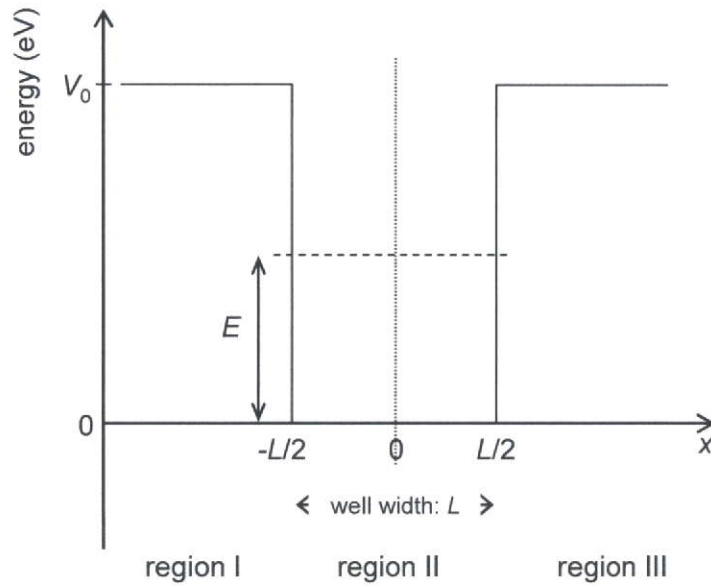


Fig. A4.2 Schematic diagram of finite-potential square well.

Schrödinger 方程式を解く.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi, \quad (\text{A4-1})$$

k と α を次のように置けば, これらの関数は Schrödinger 方程式を満足する.

$$k = \frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar}; \alpha = \frac{[2m(V_0 - E)]^{1/2}}{\hbar}, \quad (\text{A4-2})$$

$x = \pm L/2$ で ψ および $d\psi/dx$ の連続条件が満たされなければならない.

領域 I, II, III での波動関数 ψ はそれぞれ式(A4-3)のようになる.

$$\begin{aligned} \psi_I &= Ae^{\alpha x} \\ \psi_{II} &= B \cos kx, \\ \psi_{III} &= Ae^{-\alpha x} \end{aligned} \quad (\text{A4-3})$$

これら $\psi(x)$ を x で微分すると,

$$\frac{d\psi_I}{dx} = \alpha Ae^{\alpha x}; \frac{d\psi_{II}}{dx} = -kB \sin kx; \frac{d\psi_{III}}{dx} = -\alpha Ae^{-\alpha x}, \quad (\text{A4-4})$$

$x = \pm L/2$ で ψ が連続であると,

$$Ae^{-\alpha L/2} = B \cos\left(\frac{kL}{2}\right), \quad (\text{A4-5})$$

となる. $x = \pm L/2$ で $d\psi/dx$ が連続であると,

$$\alpha Ae^{-\alpha L/2} = kB \sin\left(\frac{kL}{2}\right), \quad (\text{A4-6})$$

式(A4-5), (A4-6)より

謝辞

本研究は2007年4月から2010年3月まで静岡大学創造科学技術大学院自然科学系教育ナノビジョン工学専攻（博士後期課程）において行われたものである。

本研究を行うにあたり、静岡大学電子工学研究所 天明二郎教授には、終始ご指導とご助言を賜りました。ここに深く感謝いたします。また中村篤志助教には、実験手法のご指導や実験結果の御討論をいただき深く感謝いたします。

本論文の作成にあたり、御多忙中、内容を親切に検討していただき、有意義な御助言を賜りました創造科学技術大学院 永津雅章教授、電子工学研究所 早川泰弘教授、電子工学研究所 原和彦教授、工学部 岩田太准教授に深く感謝いたします。

時間分解フォトルミネセンス（PL）測定、顕微 PL 測定で御指導いただき、また解析結果について御討論いただきました NTT 物性科学基礎研究所光量子デバイスグループ 後藤秀樹博士、俵毅彦博士、G. Zhang 博士に深く感謝いたします。

電子工学研究所 青木徹准教授には MOCVD 装置の構造や操作方法について御指導いただきました。電子工学研究所 田中昭准教授には実験装置のご指導や SiC の光学特性を御討論頂きました。中西洋一郎名誉教授、小南裕子准教授には PL 測定法、結果の御討論をいただきありがとうございました。XRD、分光透過率、FE-SEM 観察はナノデバイス作製・評価センターにて測定を行いました。センター長 村上健司准教授を始め、下村勝准教授、浦部和雄技官、青山満技官、小山忠信技官には技術的御協力をいただきました。電子工学研究所 勝野廣宣技官には EPMA、高圧ガス取り扱いに関して御指導、御討論いただきました。電子工学研究所 百瀬与志美技官にはプラズマ生成部の技術的な御協力を頂きました。ここに深く感謝いたします。

工学部 東直人教授、共通講座 生駒修治准教授には原子吸光分析の実験方法を御指導いただき、解析結果を御討論いただきました。

Institute for Systems based on Optoelectronics and Microtechnology, Universidad Politécnica de Madrid の Elias Muñoz 教授, Adrian Hierro 准教授には発光特性について御討論いただきました。心より感謝いたします。

本研究を行うに際し、静岡大学電子工学研究所フォトニックデバイス分野、ビジョンインテグレーション分野、アクティブディスプレイ分野の卒業生、在学生の皆様には常日頃から公私に渡り大変お世話になりました。有意義な学生生活を送ることが出来ましたこと感謝します。特に、石原純二氏（現日立電線株式会社）には MOCVD 装置の操作を御指導いただきました。大橋俊哉氏（現日本特殊陶業株式会社）、榎本圭悟氏（現林テンプ株式会社）には結晶成長の御協力いただきました。安達允彦氏（現本田技研工業株式会社）には多重量子井戸試料の作製に御協力いただきました。坪井貴子氏（現大日本スクリーン製造株式会社）には Zn(Mg,Cd)O 混晶の組成定量で御協力を頂きまし

た。工学研究科1年 金子寿氏にはMOCVD装置について御討論いただきました。藤井哲雄研究員，吉井直樹研究員，青木謙介研究員には測定方法や実験結果について御討論いただきました。ここに深く感謝いたします。

本論文の完成を支えてくださいました多くの皆様に感謝いたします。

最後に9年間の大学・大学院生活を快く援助してくださり，励まし続けていただいた両親や家族に心より感謝いたします。

発表論文リスト

I. 査読付き論文 筆頭著者分 5 件 (他 連名 2 件)

1. K. Yamamoto, K. Enomoto, A. Nakamura, T. Aoki, J. Temmyo
“Mg_xZn_{1-x}O films grown by remote-plasma-enhanced MOCVD with EtCp₂Mg”
J. Cryst. Growth **298**, pp. 468-471, 2007.
2. T. Ohashi, K. Yamamoto, A. Nakamura, J. Temmyo
“Optical properties of wurtzite Zn_{1-x}Cd_xO films grown by remote-plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition”
Jpn. J. Appl. Phys., Institute of Pure and Applied Physics, **46**, pp. 2516-2518, 2007.
3. K. Yamamoto, T. Ohashi, A. Nakamura, J. Temmyo
“Electroluminescence from *n*-Zn(Mg,Cd)O/*p*-4H-SiC:Al heterojunctions”
Journal of the Korean Physical Society **53**, pp. 2929-2933, 2008.
4. T. Ohashi, K. Yamamoto, A. Nakamura, J. Temmyo
“Red emission from ZnO-based double heterojunction diode”
Jpn. J. Appl. Phys. **47**, pp. 2961-2964, 2008.
5. K. Yamamoto, T. Ohashi, T. Tawara, H. Gotoh, A. Nakamura, J. Temmyo
“Photoluminescence lifetime and potential fluctuation in wurtzite Zn_{1-x}Cd_xO alloy films”
Appl. Phys. Lett. **93**, 171913, 2008.
6. K. Yamamoto, M. Adachi, T. Tawara, H. Gotoh, A. Nakamura, J. Temmyo
“Synthesis and characterization of ZnCdO/ZnO multiple quantum wells by remote-plasma-enhanced MOCVD”
J. Cryst. Growth
7. K. Yamamoto, T. Tsuboi, T. Ohashi, T. Tawara, H. Gotoh, A. Nakamura, J. Temmyo
“Analysis of alloy broadening in PL from Zn(Mg,Cd)O alloy films”
J. Appl. Phys. (submitted).

II. 口頭発表

・ 国際会議 6 件 (*Oral* 4 件, *Poster* 2 件)

1. K. Yamamoto, K. Enomoto, A. Nakamura, T. Aoki, J. Temmyo *Oral*
“Mg_xZn_{1-x}O films grown by remote-plasma-enhanced MOCVD with EtCp₂Mg”,
13th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, We-B3.3, Miyazaki, May 23-26,
2006.
2. T. Ohashi, K. Yamamoto, A. Nakamura, T. Aoki, J. Temmyo *Oral*
“ZnO-based semiconductors for visible light emission devices”

- 2006 International Conference on Solid State Devices and Materials, I-2-8L, Yokohama, Sept. 12-15, 2006.
3. K. Yamamoto, T. Ohashi, A. Nakamura, J. Temmyo Poster
 “Band offset analysis on ZnO-based heterojunctions”
 The 13th International Conference on II-VI Compounds, Tu-P-127, Jeju, KOREA, Sept. 10-14, 2007.
 4. K. Yamamoto, T. Ohashi, A. Nakamura, J. Temmyo Poster
 “Electroluminescences from single heterojunction with *n*-ZnO-based system on *p*-4H-SiC substrate”
 The 9th Takayanagi Kenjiro Memorial Symposium and The 4th International Symposium on Nanovision Science, Session 6-9, Hamamatsu, JAPAN, October 30, 2007.
 5. K. Yamamoto, T. Ohashi, T. Tawara, H. Gotoh, A. Nakamura, J. Temmyo Oral
 “PL lifetime and potential fluctuation in ZnO-based alloy films”
 5th International Workshop on ZnO and Related Materials, Session D2-6, MI, USA, Sept. 24, 2008.
 6. K. Yamamoto, M. Adachi, T. Tawara, H. Gotoh, A. Nakamura, J. Temmyo Oral
 “Blue-green PL emission from ZnCdO-based multiple quantum wells grown by RPE-MOCVD”
 The 14th International Conference on II-VI Compounds, St. Petersburg, RUSSIA, Aug. 23-28, 2009.

・国内学会／シンポジウム 全 28 件

1. 山本兼司, 中村篤志, 石原純二, 青木徹, 天明二郎
 「リモートプラズマ MOCVD 法による $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜のストークスシフト評価」
 第 52 回応用物理学関係連合講演会, 1p-ZN-1, 埼玉大学, 2005 年 3 月 29 日-4 月 1 日
2. 山本兼司, 中村篤志, 石原純二, 青木徹, 天明二郎
 「リモートプラズマ MOCVD 法による $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜成長と光学特性評価」
 電子情報通信学会技術研究報告 Vol.105, ED2005-26(pp.57-62), 三重大学, 2005 年 5 月 26 日
3. 山本兼司, 中村篤志, 石原純二, 後藤秀樹, 青木徹, 天明二郎
 「リモートプラズマ励起 MOCVD 法による ZnCdO ナノドットからの紫色発光」
 第 66 回応用物理学学会学術講演会, 7p-ZA-16, 徳島大学, 2005 年 9 月 7 日-9 月 11 日
4. 山本兼司, 榎本圭悟, 中村篤志, 青木徹, 天明二郎
 「リモートプラズマ励起 MOCVD 法による $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中 Mg 組成の RF 出力依存性」
 第 67 回応用物理学学会学術講演会, 1a-ZE-6, 立命館大学, 2006 年 8 月 29 日-9 月 1 日
5. 山本兼司, 大橋俊哉, 中村篤志, 天明二郎
 「p 型 SiC 基板を用いた ZnO 系ヘテロ接合評価」
 第 54 回応用物理学関係連合講演会, 30p-ZC-3, 青山学院大学, 2007 年 3 月 27 日-3 月 30 日
6. 山本兼司, 大橋俊哉, 俵毅彦, 後藤秀樹, 中村篤志, 天明二郎
 「a 面サファイア基板上 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 混晶膜の発光寿命」
 第 68 回応用物理学学会学術講演会, 5p-E-8, 北海道工業大学, 2007 年 9 月 4 日-9 月 8 日

7. 山本兼司, 大橋俊哉, 依毅彦, 後藤秀樹, 中村篤志, 天明二郎
「赤色発光 ZnCdO 混晶膜の発光寿命とポテンシャルゆらぎ」
第 55 回応用物理学関係連合講演会, 30p-V-3, 日本大学, 2008 年 3 月 27 日-3 月 30 日
8. 山本兼司, 安達允彦, 中村篤志, 天明二郎
「a 面サファイア基板上 ZnCdO/ZnO 多重量子構造の RPE-MOCVD 成長」
第 69 回応用物理学会学術講演会, 3p-N-6, 中部大学, 2008 年 9 月 2 日-9 月 5 日
9. 山本兼司, 坪井貴子, 中村篤志, 天明二郎
「極性・非極性 ZnCdO 混晶の RPE-MOCVD 成長」
第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2p-ZK-8, 筑波大学, 2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日
10. 山本兼司, 安達允彦, 依毅彦, 後藤秀樹, 中村篤志, 天明二郎
「 $\text{Zn}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{O}/\text{ZnO}$ 多重量子井戸の PL ブルーシフト」
第 28 回電子材料シンポジウム, I-7, ラフォーレ琵琶湖, 2009 年 7 月 8 日-7 月 10 日
11. 山本兼司, 金子寿, 中村篤志, 天明二郎
「ZnCdO/ZnO 多重量子構造の成長温度依存性」
第 70 回応用物理学会学術講演会, 9a-J-11, 富山大学, 2009 年 9 月 8 日-9 月 11 日
12. 山本兼司, 中村篤志, 天明二郎
「Zn(Mg,Cd)O 混晶の励起子モデルによる光学特性解析」
第 57 回応用物理学関係連合講演会, 19p-TM-15, 東海大学, 2010 年 3 月 17 日-3 月 20 日
(口頭発表等, 他 16 件)