

4-1 紫外 LED 技術の開発 (コア研究室)

テーマ概要

紫外 LED の実現には、酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜が半導体レベルの性能とそれを実現させる製膜法とが必要不可欠である。半導体レベルの性能とは、*n* 型と *p* 型とが実現でき、かつそれぞれキャリア密度が制御可能であることを表す。製膜法とは 6 インチほどの基板サイズで製膜が可能であることを指す。

一方、酸化亜鉛はこれまで、*p* 型の実現がむずかしいことが国内外でわかっている。*p* 型実現のためのドーパントも確定していない。

そこで、探索テーマとして、下記の理論と実験との両方からのアプローチを採用した。理論では、これまで成功していない ZnO の第 1 原理子構造計算法を開発する。実験では上記基板サイズの製膜が可能でかつ、原子レベルで、設計的にドーピングできる製膜法および装置を開発する。

フェーズ

理論：密度汎関数法の枠組みで、密度勾配展開法近似 (GGA: Generalized Gradient Approximation) を用い、Zn, O 両原子オンサイト上、クーロン力の制御、およびその効果を固有値、および格子定数、バンドギャップから検討する。

酸化亜鉛の結晶構造と理論的に考えられる酸化亜鉛分子軌道構造を図 1 にまとめた。

図 1 では、結合と結合との両面を考慮している。

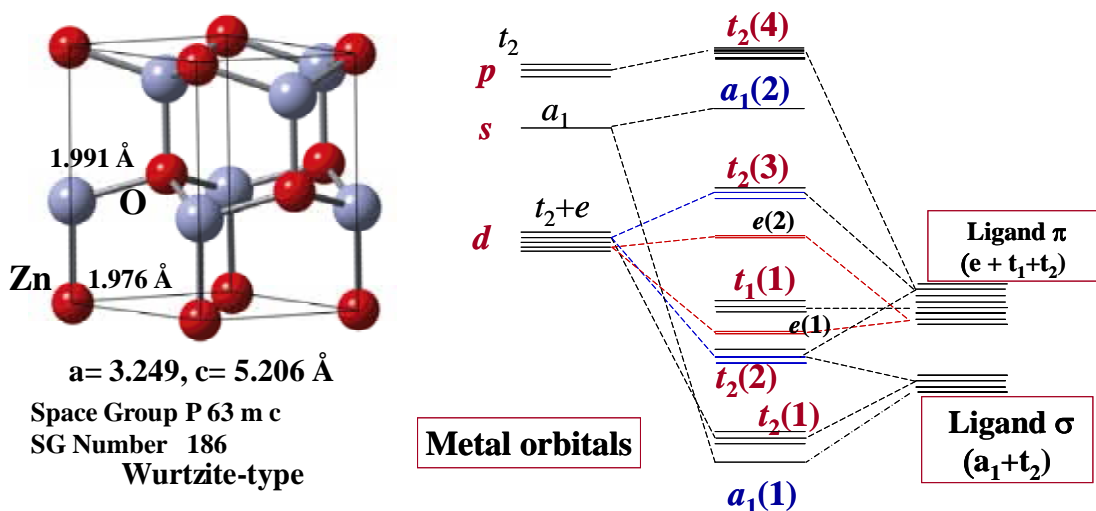


図 1 . 酸化亜鉛の結晶構造 (左) と分子軌道 (右)

図 1 が示すように、 $t_2(3)$ が電子最高占有軌道であり、 $a_1(2)$ が最低電子被占有軌道であり、固体として縮退すれば、前者が価電子帯最上部、後者が伝導帯最下部に対応する。

表 1 に局所密度近似による亜鉛と酸素の価電子の軌道エネルギーをまとめる。Zn 3d - O 2p のエネルギー差は、1.2 eV となり、相互作用の大小はオンサイトのクーロン力の大きさに強く依存することが予想される。

図 2 に従来の計算方法によって得られる状態密度をまとめた。過剰な Zn 3d - O 2p 相互作用によるバンドギャップ異常 (実験値: 3.2 eV、理論計算値: 0.3 eV) が生じており、計算が破綻している。

すなわち、過剰な Zn 3d -O 2p 相互作用によって、その反結合状態が価電子帯最上部に位置し、高エネルギー側にシフトする。その結果、価電子帯最上部固有値と伝導帯最下部固有値との差で決まるバンドギャップの大きさは、上記にあるように実験値から 1 桁下がる値となってしまう。その状態を図 3 としてまとめる。

表 1 . 酸素 (O) 亜鉛 (Zn) における価電子軌道エネルギー

| O | | Zn | |
|----------|-------|----------|-------|
| E_{2p} | -9.2 | E_{4p} | -1.5 |
| E_{2s} | -23.8 | E_{4s} | -6.2 |
| | | E_{3d} | -10.4 |

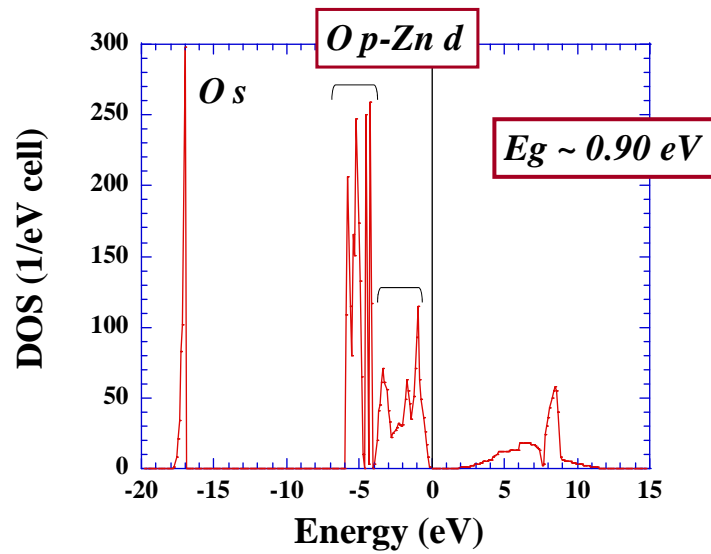


図 2 . LDA 近似による酸化亜鉛の全状態密度

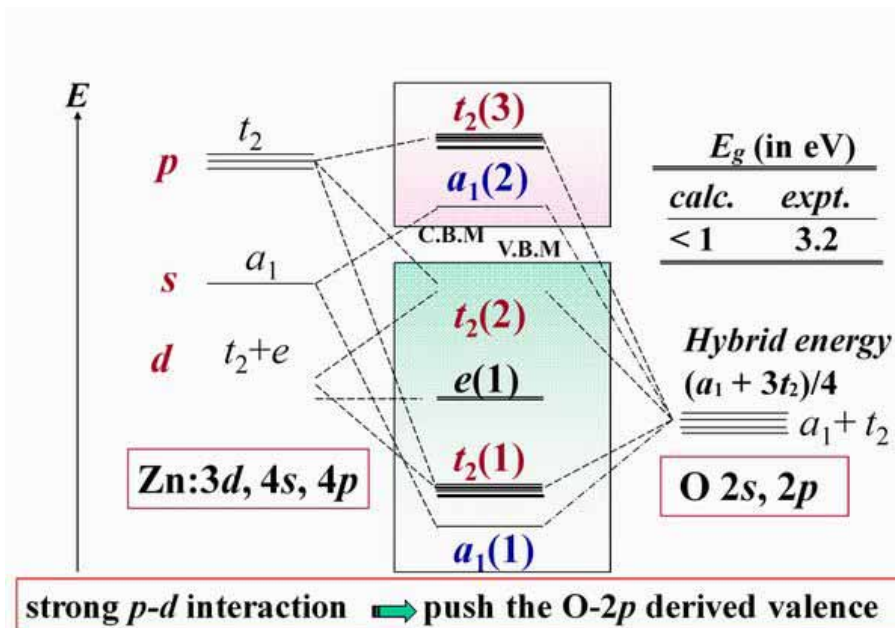


図 3 . LDA 近似による酸化亜鉛の固有軌道エネルギー

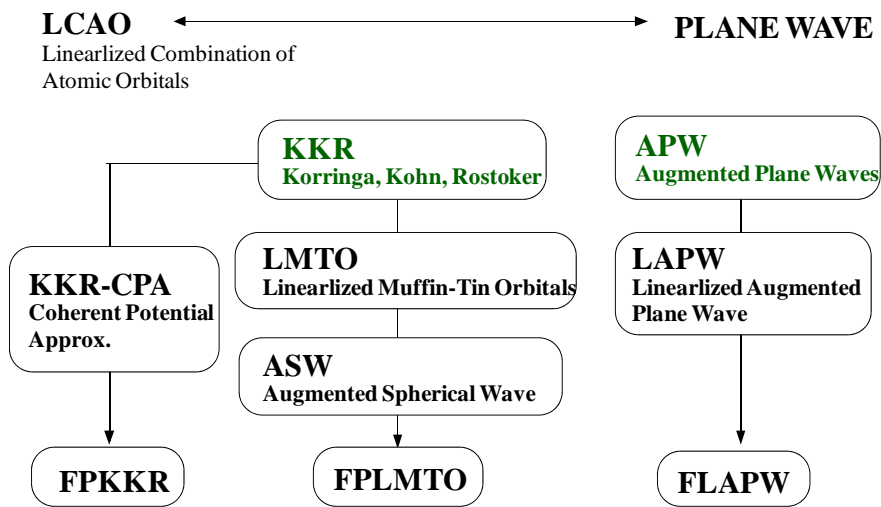


図4．各種波動関数とそれに対応するコード名称

一方、本テーマで用いる方法 (LDA + U) では、Zn 3d - O 2p 相互作用を抑える。また波動関数は平面波を用いる。各種の波動関数と従来的方法に対する名称を図4としてまとめた。

さて、計算結果を図5にまとめた。Zn 3d バンドの位置が明らかに図2と異なることがわかる。すなわち、Zn 3d バンドは価電子帯最上部にあるグループとエネルギー的に分裂していることがわかる。その結果、Zn 3d - O 2p 反結合による O 2p 上昇が抑えられ、その結果、バンドギャップは 2.0 eV を越える。なお、図5には各原子上での軌道対称に分けてある。

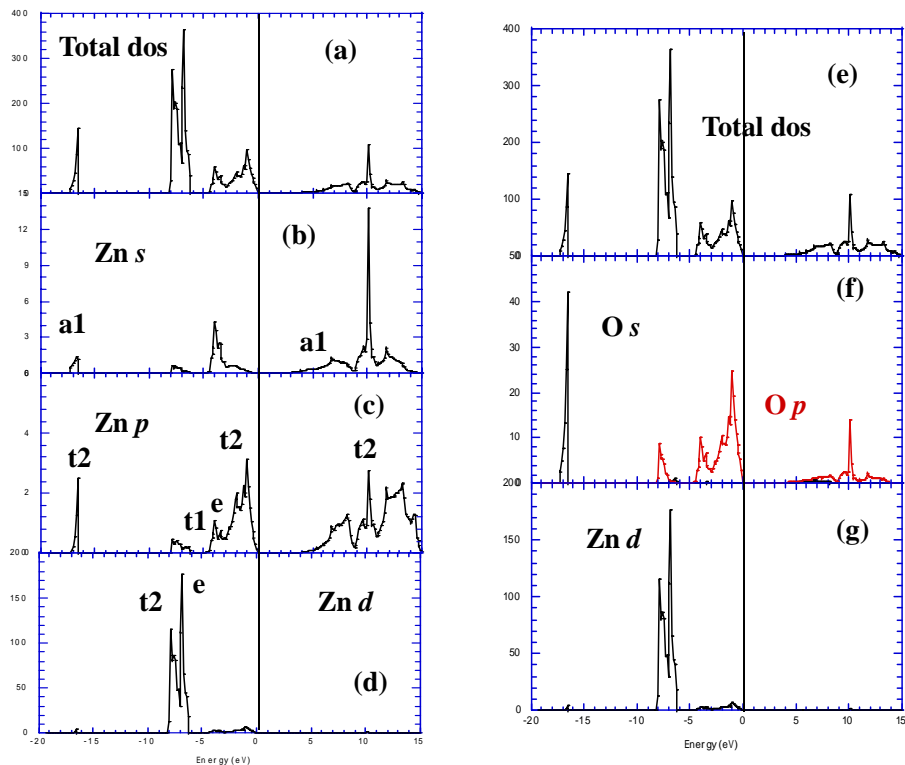


図5．オンサイトクーロンエネルギー制御による酸化亜鉛バンド構造

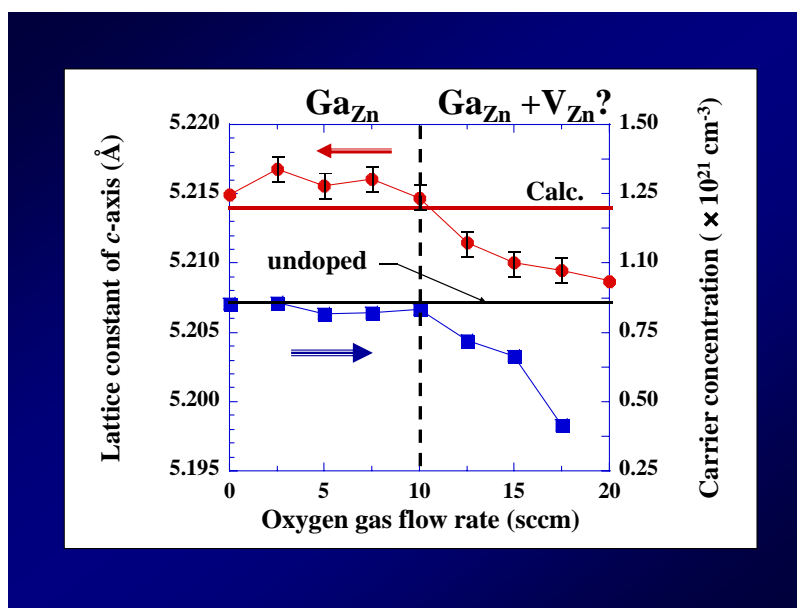


図6. ガリウム (3 wt.%) 添加酸化亜鉛における酸素ガス流量と格子定数 c 軸、およびキャリア密度との関係

次に理論計算を実験と照らし合わせ、実験だけでは結論できない議論をすることで、知見を確かにした例を挙げる。実験では Ga を酸化亜鉛にドーピングするが、ガリウム (Ga) が薄膜中のどこを占有しているかが問われる。2 次イオン質量分析 (SIMS) で薄膜中の Ga の量が、1 つの重要な製膜パラメータである酸素ガス流量で、ある流量幅内で、ほとんど変化が判別できなかったものが、第 1 原理電子構造計算法による格子定数との照らし合わせの結果、次の通りの発展となった成果を挙げる。

図 6 は、製膜中に流す酸素ガス流量 (x 軸) と X 線回折法による格子定数 (y 軸) との比較をまとめた。またホール効果測定評価によるキャリア密度も合わせている。

キャリア密度と格子定数との相関がはっきりと出ている。Ga がそのキャリア密度の担い手とすると明らかに図 6 のデータを解析すれば、“Ga は薄膜中のどこを占有しているか” といった問いに対する回答を与えることは疑いの余地はない。

第 1 原理電子構造計算をする際には、計算モデルをたてる必要がある。ここではドーピングした Ga はすべて Zn に置き換わっていると仮定する。第 1 原理電子構造計算によって得られた格子定数の値を図 6 では calc. と称して挿入してある。

図 6 に示されているように、酸素ガス流量が 10 sccm までは、格子定数に関して、理論と実験との間で整合していることがわかる。これは仮定した“Ga はすべて Zn に置き換わっている”が、ある程度、真であることと判断できる。キャリアは酸素空孔 (酸素欠損) も供与できるが、この場合、格子定数の大きさは明らかに異なる。

酸素ガス流量をさらに増やすと、格子定数が小さくなり、それとともにキャリア密度も減少していくことがわかった。ところが、SIMS では Ga の量は、先の酸素ガス流量が 10 sccm までのサンプルとほとんど変化が見られない。

そこで、現在では、下記の 2 つの可能性の中、どちらかが生じているのかを検討中である。

ケース : Ga は Zn に占有し、Zn が欠損し、キャリア補償が生じている。

ケース : Ga は Zn サイトを占有しておらず、粒界偏析している。

検討に当たっての評価法は、ラマン分光測定、平面透過型電子顕微鏡法などを予定している。これらの成果は、下記の国際ワークショップ招待講演で報告した。

T.Yamamoto, 2006 Asia-Pacific Workshop on Fundamental and Application of Advanced Semiconductor Devices, July 3-5, 2006 Tohoku University, Sendai, Japan, Session 3 Emerging Devices and Technologies I

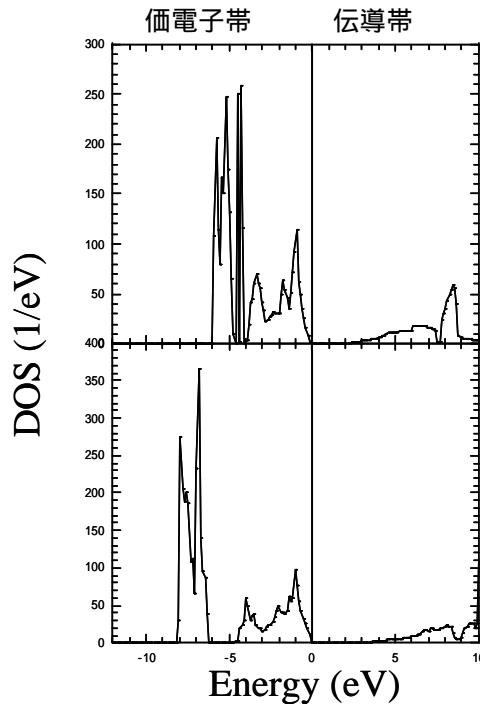


図7. 酸化亜鉛の状態密度。上段が従来 of 計算結果、下段が本成果

改めて、全状態密度の計算結果を、従来の枠組みでの計算結果と本成果による結果と対比でまとめたものが図7である。両者間で、価電子帯幅とバンドギャップに大きな違いがあることがわかる。

フェーズ

理論：フェーズ での枠組が可能であることを確立するためにも、1 結合当たりの凝集エネルギーを計算し、さらに精巧な実験との比較を行なうことで、現在の酸化亜鉛単結晶基板にかかる課題を理論側から提案するレベルへもっていく。

酸化亜鉛単結晶基板におけるバンド構造との比較を実施した。

実際の単結晶基板では成長機構の観点から Zn 面、O 面の違いが、バンド構造に影響する。その面構造の違いと酸化亜鉛マイクロ構造との相関が、第1原理電子構造計算法により、解明できる可能性が、フェーズ での枠組の成功により、出てきた。

実際の酸化亜鉛単結晶基板は水熱法によるものが、国内外において、現状では最も良好な品質を伴う（東京電波製作による）。酸化亜鉛はその成長所期の様相によって、表面構造が、Zn-面と O-面とに分かれる。

Zn-面と O-面とでは結晶の成長様式や表面コンタクトの取り安さなどに差があることも知られている。一方、SPring-8 の高輝度挿入光源を使った高分解能硬 X 線光電子分光法は検出深さが大きいので、ZnO 単結晶の電子構造が結晶の表面から内部に向かってどのように変化しているかを調べ

ることができる。

今回、物質材料科学研究機構、高輝度光科学研究センターらと NIMS ビ - ムライン BL15XU において 6keV の ZnO 単結晶の価電子帯および Zn2p、O1s 内殻スペクトルの面依存性、脱出角依存性を調べた。

第 1 原理電子構造計算法では、実験とは独立に、真性欠陥とそのバンド構造との拘わりについて、議論が可能となる。今回は、LDA + U において得られた価電子帯と実験との対比に焦点を絞った。すなわち、ZnO の硬 X 線光電子分光によって、Zn 面および O 面における価電子帯スペクトルの相違を見ることを目的に実験、理論を照合した。

実験によって得られた結果を図 8 に示す。エネルギー分解能が、理論の方が 3 桁ほど高いことに注意されたい。

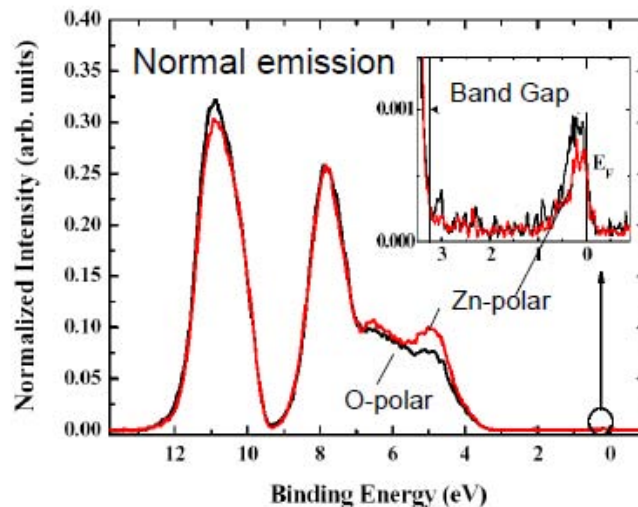


図 8 . Zn 極性、O 極性酸化亜鉛単結晶基板における各結合エネルギーとビーム強度との関係
物質材料科学研究機構、高輝度光科学研究センター、高知工科大 3、東北大 4、原子力機構 5
関係者：小林 啓介 1、金正鎮 2、山本 哲也 3、上田 茂典 1、野本 大介 1、吉川 英樹 1、
池永 英司 2、八百 隆文 4、竹田幸治 5、齋藤裕児 5、島田賢也 6、生天目博文 6

実験は、物質材料科学研究機構、高輝度光科学研究センター、東北大、および原子力機構によって実施された。NIMS ビ - ムライン BL15XU において 6keV の ZnO 単結晶の価電子帯および Zn2p、O1s 内殻スペクトルの面依存性、脱出角依存性を調べた。バンド幅との整合性が、図 7、図 8 との比較をみれば、大きく良好に飛躍的に生じたことがわかる。

さて、図 8 が示すように、価電子帯上端部とフェルミ準位直下のギャップ内状態において、Z 面、O 面でかなり異なることが明白となった。これから、表面組成のずれが O 面ではかなりあることがわかった。

課題は以下の通りである。実験では、Z 面、O 面で O/Zn の量論比が異なることが示唆される。実際の成長で、この問題が解消されるかどうか、およびその解明が今後なされねばならない。

今後の展開

量論比を第 1 原理電子構造計算法によって、変化させ、実験との照合をさらに行なう。また単結晶基板における議論を単結晶基板メーカーと実施する。

実験では、牧野久雄准教授を中心とし、プロジェクト化することを予定している。