

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289084

研究課題名(和文) 酸化物量子井戸界面における結晶対称性の破れと偏光光電機能

研究課題名(英文) Crystal symmetry breaking of oxide quantum well interfaces and polarized light-electric conversions

研究代表者

松井 裕章 (Matsui, Hiroaki)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：80397752

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、半導体的性質と誘電体的性質を併せ持つ酸化物半導体(非極性ZnO)に着目し、分極方位制御及び電子構造制御に基づいて、高い偏光性と光電機能を実現することを目指した。k-p摂動法による電子バンド構造計算に基づいた試料内への異方的格子歪の導入に伴い、室温下において高い偏光性を有する非極性ZnO薄膜の形成に成功した。更に、ZnO/MgxZn1-xO量子井戸構造内の井戸層と障壁層界面に強い格子歪の導入にした試料において、15%程度の高い光電変換効率を実現した。偏光の光学的制御は、偏光性を利用した光学用にむけた要素技術であり、紫外域における偏光検出デバイス等への応用に寄与する。

研究成果の概要(英文)： In this work, we focus on an oxide semiconductor (nonpolar ZnO) with both semiconducting and dielectric characteristics, and realize a high optical anisotropy and a light-electric conversion based on polarization and electronic band control. We succeeded introduce anisotropic lattice strains in the samples on the basis of electronic band calculations derived from the k-p perturbation method, and obtained nonpolar ZnO thin films with high anisotropy in the in-plane optical transitions. In addition, we fabricated ZnO/MgxZn1-xO quantum wells that were introduced strong lattice strains at an interface between well and barrier layers. As a result, we realized high light-electric conversion of 15%, which contributes to applications for optical detection devices of light polarizations in the ultra-violet region.

研究分野：酸化物半導体工学

キーワード：非極性 ZnO 偏光性 光電変換機能 紫外領域 格子歪 量子井戸

1. 研究開始当初の背景

(1) 偏光の光学的制御は、偏光性を用いた光学応用において重要な要素技術となる。例えば、高速度・大容量のDVDディスクは、青色領域の波長帯域が限界である。しかし、研究段階において、紫外レーザー光源の開発も進展し、更なる高密度記憶媒体の構築に向けて、紫外域の偏光・受光素子の開発が重要となる。紫外域は可視光よりも短波長であり、光の回折限界が小さく、高い光分解能を与える。従って、紫外域における偏光素子や偏光検出器の開発は、大容量の光情報記憶を可能にする。更に、紫外域はソーラープラインドであり、太陽光の影響を大きく受けない。故に、偏光 (TE/TM 波) 情報を用いて、3次元の物体情報を検出可能な偏光イメージング等の光検出応答に期待される。

(2) 従来の化合物半導体は、可視域に高い光学応答が存在し、紫外域において急激にその効率が低下するため、紫外域で高い光学性能を有するワイドギャップ半導体が目される。ワイドバンドギャップを持つ酸化亜鉛 (ZnO) は、3.4 eV の直接遷移型の電子構造を有し、更に、MgO と ZnO の混晶化に伴い深紫外 (300 nm) までバンドギャップを広げることが可能である¹⁾。故に、紫外・深紫外域の光エネルギーを高い量子収率で光吸収し、高い光電変換が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、偏光性が発現する非極性 ZnO(11-20)や(10-10)面に着目し、偏光・検出デバイスとしての可能性を実証する。ZnO に関する偏光性能の理解とその制御、及び光電特性の評価を主な目的とする。特に、電子バンド構造の理論計算に基づいて、高い偏光検出が可能な試料条件を探索し、実験的に検証する。ZnO の偏光検出に関する理論的考察から実験的検証は、国内外で初めての試みとなる。研究実施は、偏光性能と受光効率の両観点から評価・検討する。

3. 研究の方法

ZnO 薄膜及び量子井戸試料は、原子・分子層スケール制御可能なパルスレーザー堆積 (PLD) 法を採用した。試料の高純度化の目的において、6N (99.9999%) グレードの ZnO と MgZnO ターゲットを用いた。薄膜成長は、基板温度 570 - 600°C、酸素ガスフローの分圧 10^{-3} Pa の条件下で行い、高速電子線回折 (RHEED) を用いて成長過程の観察下で実施した。

4. 研究成果

(1) 非極性 ZnO への異方的格子歪に伴う結晶対称性の低下と、電子バンド構造 (伝導帯・価電子帯) との相関を理論的に考察する。ブリュアン帯域のある k_0 点近くの特定のエネルギーバンドの波動関数とエネルギーについて、 $k \cdot p$ 摂動法を用いて考察する。特に、

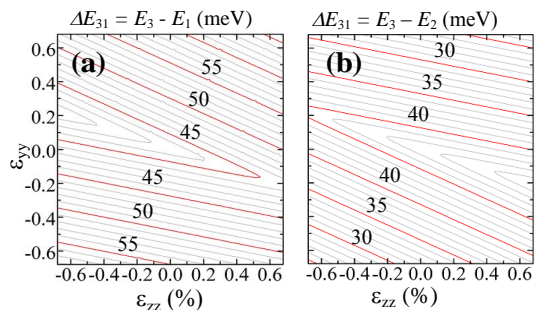


図 9. 面内格子歪 (ϵ_{yy} , ϵ_{zz}) と価電子帯のエネルギー分裂: ΔE_{31} (a) 及び ΔE_{32} (b).

価電子帯におけるスピン・軌道相互作用は 3 種類のエネルギーバンドに分裂する様子を 8×8 のハミルトニアン行列を用いて評価する。上記の $k \cdot p$ 摂動法に基づいた電子バンド計算に基づいて、面内の格子歪 (ϵ_{yy} , ϵ_{zz}) に伴い価電子帯のエネルギー分裂の大きさを抽出した。高い偏光性能を達成するためには、大きなエネルギー分裂が要求される。故に、 E_1 と E_3 のエネルギー準位間 ($\square E_{31}$) において光吸収遷移が存在することが要求される。図 1 より、面内圧縮方向 ($\epsilon_{yy} < 0$, $\epsilon_{zz} < 0$) もしくは面内伸長方向 ($\epsilon_{yy} > 0$, $\epsilon_{zz} > 0$) が高いエネルギー準位差を実現できることを見出した。

(2) 光電機能は、半導体母体の光吸収特性に強く関連している。故に、高い偏光性を示す光電機能の達成に向けて偏光フィルター特性を評価していく。偏光度 (Φ) は $\Delta\alpha$ 方向 ($E \parallel c$, $E \parallel c$) の吸収係数の差分 ($= \alpha - \alpha_{\parallel}$) から以下の式を用いて決定する。

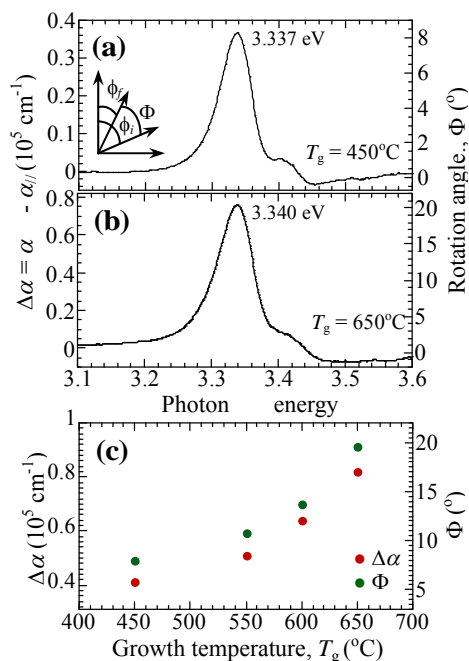


図 2. 450°C 及び 650°C で成長させた非極性 ZnO 薄膜における吸収係数 ($\Delta\alpha$) 及び偏光度 (Φ) スペクトル。

$$\Phi = \phi_i - \arctan[\tan(\phi_i) \exp(-\Delta\alpha d / 2)] \quad (1)$$

d は薄膜の層厚を意味し、 ϕ_i は 45° と仮定した。図2a及び2bに、吸収係数(α)と偏光度に関連するスペクトルを示す。450°Cで低温成長させたZnO薄膜は、小さい偏光度($\Phi = 8^\circ$)を示し、一方、大きな偏光度($\Phi = 20^\circ$)は高温成長($T_g = 650^\circ\text{C}$)させた試料において観測された。式(2)から、偏光度 Φ は $\Delta\alpha$ に依存するため、高い偏光度を達成するためには、2方向のバンド端遷移エネルギーの差分(ΔE)を大きくする必要がある。図2(c)に、偏光度 Φ の成長温度依存性を示す。成長温度の増大と共に、 Φ 値は系統的に大きくなり、最大で $\Phi = 21.6$ に達した。故に、試料内の異方的格子歪を制御して、 ΔE 値を大きくする条件となる。

(3) 本項目では量子井戸構造を採用する。格子定数の近い物質を用いたヘテロ界面においてはコヒーレント(格子整合)成長が実現し、貫通転位等の結晶欠陥の導入が抑制される。更に、量子井戸構造を適用することで、価電子帯のエネルギー分裂(ΔE)の増大と同時に寄与する。

$$\Delta E = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (A_4 - A_5) - \varepsilon_v \left(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}}\right) (D_4 - D_5) \left\{ 1 - \frac{D_5 + 2D_4}{(D_4 - D_5) \left(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}}\right)} \right\} + \frac{(3D_4 + D_5)(\varepsilon_a - \varepsilon_c)}{2} \quad (2)$$

ここで、 C_{11} (C_{12})は弾性係数、 D_4 (D_5)は変形ポテンシャル、 A_4 (A_5)は有効質量ポテンシャル、及び \square は格子歪を与える。式(17)は、量子井戸におけるバンド端遷移のエネルギー差 $\square E$ の理論的な見積もりを与える。式(17)の中に、 L という量子井戸の幅に関する項目が加えられ、井戸幅が小さくなると $\square E$ が増大していく。故に、大きなバンド端エネルギー差を実現すべく量子井戸の適用は、大きい ΔE を実現する手法として有効的に働く。

本項目において、量子井戸構造としてZnOとMgZnOを適用する。ZnOへのMg元素の添加はバンドギャップが増大し、ZnOの量子障壁層として機能する。更に、MgZnOはZnOよりも面内格子定数が大きくなるため、ZnO量子井戸層に面内圧縮歪を導入する役割も果たす。図17に、ZnO/Mg_xZn_{1-x}O量子井戸構造における格子歪の理論的考察を示す。Mg_xZn_{1-x}O量子障壁層の空間対称性はウルツ構造に由来する C_{6v} を有する。一方、ZnO井戸層における結晶対称性は、ZnOとMg_xZn_{1-x}O間の格子不整合に伴い、歪がヘテロ界面に導入され、結果として空間対称性が C_{6v} から C_{2v} に低下する。図17(a)より、Mg濃度の増大と共に面内圧縮歪に伴う x 方向の格子歪 ε_{xx} が増加する傾向を示す。故に、量子井戸構造を適用することで、上手く面内圧縮歪を導入して、高い偏光光電機能を実現していく。

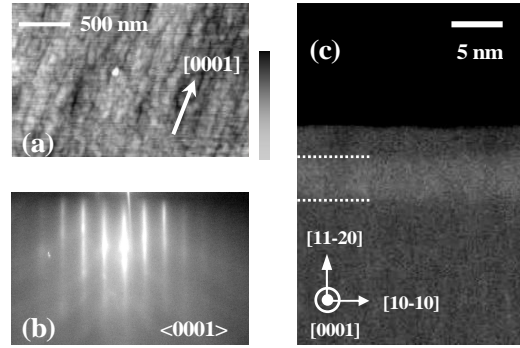


図3. 量子井戸試料におけるAFM像(a), RHEED像(b),及び断面TEM像(c).

PLD法を用いてMg_xZnO_{1-x}O/ZnO量子井戸試料の作製を実施した。 R 面 Al_2O_3 基板の上に、Mg_{0.20}Zn_{0.80}O層を200 nm堆積させ、その後、ZnO層(3 nm), Mg_{0.20}Zn_{0.80}O層(10 nm)を連続的に堆積させた。作製した量子井戸試料の表面AFM像は原子スケールで高平坦性を示し、それはRHEED像からも同様に同定された。更に、断面TEM観察の結果から、ZnO量子井戸層が空間的にMg_{0.80}Zn_{0.20}O層とナノスケールで分離配置されていること確認した。

(4) 図4(a)に、量子井戸試料における光電変換の偏光性とエネルギー依存性を示す。光電特性の評価は、Alのオーミック電極とSiO_xの酸化絶縁層を介したAu/Tiのショットキー電極を用いて行った(図4の挿入図)。ZnO

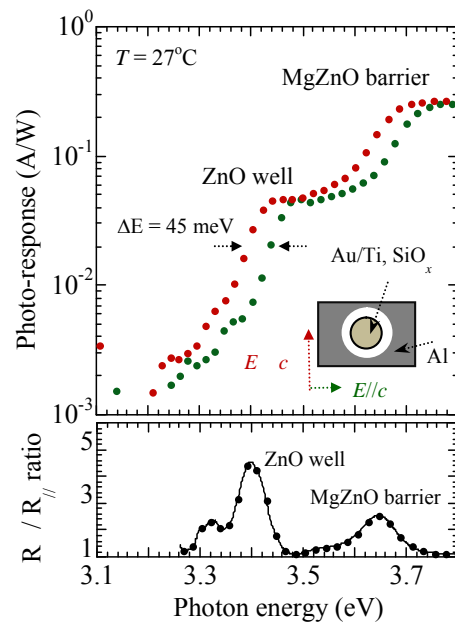


図4. (a) 量子井戸試料における偏光光電機能のエネルギー依存性. 挿入図は、電極形成の模式図. (c) 光応答の偏光依存性.

量子井戸層とMg_{0.80}Zn_{0.20}O障壁層から光応答が観測された。特に、ZnO井戸層からの光応答、 4.7×10^{-2} (A/W)を示し、ZnO単層膜の光応答(2.0×10^{-2} A/W)よりも高い数値を示し

た。また、ZnO 層の光応答のエネルギー領域における分裂の大きさ ΔE は 47 meV と大きく、これは ZnO 層内に面内圧縮歪の導入に関係する。更に、偏光性能は、ZnO 量子井戸層において、4.4 程度を示した。光電機能の変換効率、量子井戸試料において 15% に達成し、ZnO 単層膜の 6.7% よりも大きな数値を与えた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

松井裕章、古田晋也、長谷部貴之、田畑仁、Plasmonic-field interactions at nanoparticle interfaces for infrared thermal-shielding applications based on transparent oxide semiconductors、ACS Appl. Mater. Inter. 査読有、on-line publication (5, May 2016).

松井裕章、池羽田晶文、田畑仁、Surface plasmon sensors on ZnO:Ga layer surfaces: Electric field distributions and absorption-sensitivity enhancements、Appl. Phys. Lett. 査読有、Vol. 106、2015、pp.011905-1-4.
DOI: 10.1063/1.4905211.

松井裕章、Y. L. Ho、神吉輝夫、田中秀和、J. J. Delaney、田畑仁、Mid-infrared plasmonic resonances in 2D VO₂ nanosquare arrays、Adv. Opt. Mater.、査読有、Vol. 3、2015、pp.1759-1767.
DOI: 10.1002/adm.201500322.

松井裕章、田畑仁、酸化物半導体のナノプラズモニック励起とキャリア制御、レーザー研究、査読有、Vol. 43、2015、pp.292-296.

D. Sun、山原博靖、中根了昌、松井裕章、田畑仁、Hydroxyl radical and thermal annealing on amorphous InGaZnO₄ films for DNA immobilizations、Coll. Surf. B Biointer.、査読有、Vol. 130、2015、pp.119-125.
DOI: 10.106/jcolsrfn.2015.04.24.

松井裕章、Wasanthamala Badalawa、長谷部貴之、古田晋也、野村航、八井崇、大津元一、田畑仁、Coupling of Er light emissions to plasmon modes on In₂O₃: Sn nanoparticle sheets in the near-infrared range、Appl. Phys. Lett. Vol. 105、2014、pp.041903-1-5.
DOI: 10.1063/1.4892004.

松井裕章、古田晋也、田畑仁、Role of electron carriers on local surface plasmons in doped oxide semiconductor nanocrystals、Appl. Phys. Lett. Vol. 104、2014、pp.211903-1-4.
DOI: 10.1063/1.4769036

松井裕章、蓮池紀幸、播磨弘、田畑仁、Engineering of optical polarization based on electronic band structures on A-plane ZnO layers under biaxial strains、J. Appl. Phys. Vol.116、2014、pp.113505-1-7.
DOI: 10.1063/1.4895842

松井裕章、wasanthamala Badalawa、池羽田晶文、田畑仁、Oxide surface plasmon resonances for a new sensing platform in the near-infrared range、Adv. Opt. Mater. Vol. 1、2013、pp.397-403.
DOI: 10.1002/adom.201500322

〔学会発表〕(計 7 件)

松井裕章、酸化物半導体ナノ粒子の近接場制御と光応用、京都光産業研究会(招待講演) 2016 年 1 月 20 日、京都中小企業技術センター(京都府京都市下京区)

松井裕章、Solar thermal shielding and oxide plasmonics、Swiss-Japan Workshop 2015(招待講演)、2015 年 9 月 8 日、Eurotel Victria, Switzerland.

松井裕章、Oxide plasmonic engineering for infrared applications、EMN Qingdao Meeting(招待講演) 2015 年 6 月 13 日、Qindao, China.

松井裕章、Surface plasmons on oxide semiconductor nanoparticles for heat insulating sheets of solar energy in the near-infrared region、The 3rd International Conference on Optical, Electronic and electrical materials 2014 年 10 月 12 日、Shanghai, China.

松井裕章、Surface plasmons on oxide semiconductors for nano-sensing in the infrared、The 6th Medical Biotech forum 2013 年 9 月、Shenzhen, China.

松井裕章、強相関電子系のナノプラズモニック励起と創発機構、ナノ光励起における複雑性と機能シンポジウム(招待講演) 2013 年 10 月 18 日、慶応大学。

松井裕章、Crystal Growth and optoelectronics in quantum nanostructures on nonpolar oxides、The Collaborating Conference on Crystal Growth(招待講演) 2013 年 6 月 12 日、Cancun、Mexico.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.bioxide.t.u-tokyo.ac.jp/lab.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 裕章 (MATSUI Hiroaki)
東京大学・大学院工学系研究科・講師
研究者番号: 80397752

(2) 研究分担者

蓮池 紀幸 (HASUIKE Noriyuki)
京都工芸繊維大学・大学院工芸研究科・
助教
研究者番号: 40452370