ZnOの基本物性と光デバイス応用

藤田 静雄

京都大学大学院 工学研究科 (〒615-8520 京都市西京区京都大学桂2)

Fundamental Properties and Optical Device Applications of ZnO

Shizuo FUJITA

Graduate School of Engineering, Kyoto University, 2 Kyotodaigaku-katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8520

(Received October 10, 2010)

Zinc oxide (ZnO) has been recognized as a promising material for ultraviolet optical devices, especially in light emitting diodes (LEDs) and lasers, supported by high exciton binding energy, small lattice mismatches in (ZnMgCd)O alloys, and low cost for material and fabrication. Recent achievement of a MgZnO/ZnO heterojunction LED emitting 382 nm encourages the future development of a variety of not only optical devices but also electronic devices. This paper reviews the fundamental properties of ZnO and related materials, emphasizing the application of single crystalline thin films and multilayers for devices. Up-to-date achievements on materials properties, multilayer structures, and p-type doping followed by optical devices are summarized and their future trends are discussed.

Key Words: Ultraviolet light emitters, Excitons, Heterostructures, Doping, Functional oxide semiconductors

1. はじめに

酸化亜鉛 (ZnO) からの電子ビーム励起レーザー発振が見られたのは40年以上前の時代であった^{1,2)}。その後、半導体結晶成長技術の進展により、発光ダイオード (light emitting diode; LED) やレーザー等の紫外発光デバイス材料として注目されるようになり、早や10年以上を経た。この間、全世界的に研究のアクティビティが増し、高品質の結晶および多層構造が実現されるに至ったものの、p型伝導の実現・制御に決め手を欠き、発光デバイスの実証に至る最後の段階で足踏み状態というのが実際のところと言えるのではないだろうか。その中で、2010年になり、MgZnO/ZnO シングルヘテロ構造ダイオードにおいて、ZnOのバンド端に近い382 nmに単一ピークを持つ電流注入発光が報告されるに至り³⁾、今後の応用への期待が高まってきた。本稿では、単結晶による光デバイスへの応用に焦点を当て、ZnOの基礎的な性質と物性制御に関して、従来の研究の流れを概観する。あわせて、今後のデバイス応用に向けた展望を述べる。

2. ZnOの基礎物性

Table 1に、ZnOの基本的な物性定数をまとめて示す。ZnOの特徴の一つとして、励起子結合エネルギーが約60 meVと大きいことが挙げられる。これはGaNにおけ

る28 meVより大きい。このことは励起子が安定に存在すること、かつ光学遷移における振動子強度が大きいことを意味する⁴⁾。例えば室温で励起子発光が観測されるとともに、550 Kまで励起子-励起子散乱による誘導放出が観測されている⁵⁾。また、早い時代に室温においてZnO薄膜およびMgZnO/ZnO超格子から励起子が関与した誘導放出が見られた^{6,7)}ことも、高い発光機能を裏付けている。さらに、ZnOの励起子分子結合エネルギーが15 meVと比較的大きいことも魅力的である。励起子分子を利用することにより、超低しきい値のレーザー発振が期待されるためである^{8,9)}。

以上のような特徴をもとに、ZnOが紫外領域におけるLEDやレーザー等の発光デバイス材料として注目されるようになった。折しも、GaN系のLEDが急速に進歩した時代であったが、インジウム(In)を添加したInGaNに生じる励起子の局在効果が高効率の発光をもたらす理由であることが明らかになり¹⁰⁾、400 nm以下の波長領域における発光効率が急激に低下することから、ZnOは紫外領域の発光デバイスとしてより有望であると考えられたのである。とくに注目されたのが紫外発光をもとに蛍光体を励起し、色純度に優れた白色発光を得るという白色LEDとしての応用である。その後、GaN系LEDの高効率化、短波長化が進んだが、まだ紫外領域での発光効率が十分でなく、デバイスにかかるコストも決して安くないことから、ZnOの応用でここに突破口を開けることがで

Table 1 Crystal structures and several fundamental physical parameters of ZnO and related oxide materials, comparing to non-oxide semiconductors.

	Si	GaAs	SiC	GaN	ZnO	MgO	CdO
crystal structure*	D	Z	W	W	W	R	R
bandgap [eV]	1.1	1.4	3.3	3.4	3.4		
lattice constants [Å]	5.43095	5.6533	a=3.086 c=15.117	a=3.189 c=5.185	a=3.250 c=5.2707		
bond length [Å]	2.35	2.45	1.89	1.95	1.99	2.35	2.11
exciton binding energy [meV]		4		25	60		
biexciton binding energy [meV]				5.6	15		
mobility (bulk) [cm ² /Vs]	1500	6500	1000	900	300		
saturation electron mobility [$\times 10^7$ cm/s]	1.0	1.3	2.0	2.7	3.0		

*D=diamond, W=wurtzite, Z=zincblende, R=rock salt

きるかという点が、今後注目すべきことである。

ZnOが応用上注目されているもう一つの分野が、電子デバイスである。Table 1に示したように、ZnOの飽和電子速度は比較的大きいものと期待されている¹¹⁾。これを活かした超高速電子デバイスへの応用を目指す動きも活発である。

Table 1に記したように、ZnOは六方晶の結晶構造を持つ。その格子定数は、同じ六方晶構造を持つGaNのそれに近いことから、ZnOバルク基板上へのGaN系半導体の成長¹²⁾、GaNをバッファ層としたZnOの成長^{13,14)}、GaN系発光デバイスの上部透明電極としてのZnOの利用¹⁵⁾、等の報告がある。今後も両者の融合による新しいデバイスへの展開が期待できるように思われる。

3. ZnOベース混晶の基礎物性

ZnOをベースとするデバイス応用にとって、ZnOを基礎としたバンドギャップエンジニアリングが不可欠である。実際には、CdOおよびMgOとの混晶化により、バンドギャップエンジニアリングや多層構造の作製が可能である^{16,17)}。これらの材料の結晶構造および電子物性の基本パラメータをTable 1に示してある。この混晶系における問題は、ZnOが六方晶の結晶構造をとるのに対し、CdOおよびMgOは岩塩構造が安定となることである。そのため、混晶化においては、結晶欠陥や相分離が生じやすく、応用においてはその制御が不可欠である。

Fig. 1にMgZnOおよびCdZnO混晶で観測されたa軸方向の格子定数を材料のバンドギャップ(MgおよびCd組成)に対してプロットした結果¹⁷⁾を示す。同図には、InGaInおよびAlGaIn混晶についての同様の結果を合わせて記してある。この図から、ZnO系混晶の特徴として、バンドギャップの変化に対して格子定数の変化が小さい、すなわち一定の格子不整合の範囲でバンドギャップ差の大きいヘテロ構造が作製できることがあげられる。

CdZnO混晶は、ZnOに比べてバンドギャップが小さいため、青色発光層としての機能を持つ。しかし、ZnOとCdOは結晶構造の違いに加え、ボンド長も大幅に異なるため、Cdの組成が0.1を越すと顕著な相分離が生じることが報告されてきた^{17,18)}。しかしプラズマ援用MOCVD法により、Cd組成比が0.7(バンドギャップ1.8 eV)と大きい六方晶ZnCdOが得られたという報告がある¹⁹⁾。

他方、MgZnO混晶は、ZnOに比べてバンドギャップが大きくなり、またZnMgO/ZnOヘテロ構造は、タイプI型のバンド接続をとることが示されている²⁰⁾。したがって、MgZnO混晶は、紫外発光層としての多重量子井戸の形成、紫外発光デバイスのクラッド層、紫外短波長の

Fig. 1 Lattice constants along the a-axes of MgZnO and CdZnO as a function of the bandgap, that is, Mg and Cd contents, respectively¹⁷⁾. The results are compared with those for InGaIn and AlGaIn against the In and Al contents.

光検出層, さらにヘテロ接合トランジスタへの応用といった多くの用途が期待されている。MgOは岩塩構造が安定であるが, 六方晶構造を取ることができればMg-Oボンド長が1.96 Åと, Zn-Oボンド長の1.99 Åに近くなることが予想されている²¹⁾。したがって, 下地層として高品質のZnOを用いることで結晶構造が六方晶に引き込まれやすいものと期待される。実際, 最近になってMg組成が0.5(バンドギャップ4.4 eV)と大きい六方晶の単結晶が得られることが報告され^{22,23)}, ソーラブラインド領域の光検出器²²⁾, MgZnO/ZnO界面における二次元電子ガスの形成²⁴⁻²⁶⁾とトランジスタ²⁷⁾, バイオセンサ²⁸⁾等が示されている。さらに, 六方晶ZnOの上では極薄膜のMgOが六方晶をとり, 六方晶MgO/ZnO超格子の作製が可能である²⁹⁾。

4. 結晶成長

ZnOが今日の注目を浴びるに至ったのは, パルスレーザ堆積法(pulsed-laser deposition; PLD)法による先駆的な研究がバネとなっている。単結晶薄膜による半導体の機能創成という観点で見ると, 酸化物にとっては未知の世界であった。ZnOはもともと日焼け止め, 歯科用セメント, ベビーパウダーといった応用に用いられていた物質である。また酸化物薄膜といえば絶縁物, 超伝導体, といった目的に用いられる材料である。つまり, ZnOをはじめとする酸化物はそもそも単結晶により半導体としての機能を利用するという観点からは程遠いものであった。したがって, 半導体としての応用にとって, 制御すべきパラメータがあまりに多かった。そこでPLD法を利用し, コンビナトリウムの手法で各種パラメータを効果的に最適化して, 材料の高品質化が一気に進められた³⁰⁾。PLD法は大面積基板上への実用的なデバイス作製技術としては不向きであるという指摘もあるが, 材料の機能を明確化するという観点では効果的な成長技術である。

実際のデバイス作製技術という点では, 分子線エピタキシ(molecular beam epitaxy; MBE)や有機金属気相エピタキシ(metalorganic chemical vapor deposition; MOCVD)は有益な方法である。ZnOの結晶成長では, 蒸気圧の高い酸素が空孔を生じることが大きな問題であるため, 酸素の原料や供給方法が重要なポイントである。MBEでは一般にO₂ガスをプラズマ化して供給する方法が用いられ, 原子状酸素が十分に供給されることが重要と考えられている³¹⁾。また, より活性な酸化種として, H₂O^{32,33)}やオゾン³⁴⁾を原料とする試みもある。MOCVDでは, 酸素原料としてO₂やH₂Oが古くから用いられているものの, 反応性が高すぎるため気相での前駆反応を起こしやすいという問題³⁵⁾がある。他方前駆反応をある程度抑えられる原料としては, テトラヒドロフラン(tetrahydrofuran; C₄H₈O)³⁶⁾, ターシャリブチルアルコール(tertiarybutylalcohol; *t*-BuOH)³⁷⁾, 亜酸化窒素(nitrous oxide; N₂O)^{38,39)}, 二酸化窒素(nitrogen dioxide; NO₂)⁴⁰⁾などが試みられているが, 原料の純度が不十分という懸念

がある。また, プラズマ励起を用いた低温成長も試みられている⁴¹⁾。

さて, ZnOの応用としてLEDといった大量生産を目指す観点に立てば, MOCVDのような気相成長技術が鍵になると思われる。一方, 酸化物であるということは, 他の化合物半導体で問題となる酸素の混入は重く考える必要がない。そこで, Znの原料である有機亜鉛を安全な原料で代替できれば, 成長コストの大幅な低減を図ることが期待される。

この観点で, われわれはミストCVD法の応用に注目している。この技術は, 金属原料として水やアルコール溶媒に可溶なものを選び, 溶液に超音波を印加して生成したミスト(溶液が直径2-3 μmの微粒子になったもの)をキャリアガスで基板上へ送り成長反応を起こすものである。ミストCVD法は, 誘電体薄膜⁴²⁾やZnO透明導電膜⁴³⁾の成膜に用いられてきたが, これを単結晶薄膜の成長に利用しようとしたものである。Fig. 2に, ZnO単結晶基板上に成長したZnO薄膜の表面モフォロジを示す⁴⁴⁾。基板のオフ角が小さい場合には, 段差0.26 nm(1分子層に相当)を持つステップ・テラス構造が見られる。基板のオフ角が大きい場合にはステップ・バンチングが生じてステップ高さは1.04 nm(4分子層に相当)になるが, やはり明確なステップ・テラス構造を持つ。このように, この技術によって, MOCVDでも困難なステップ・フロー成長が実現したことを示している。また, 電気的にもCVD技術としては高い移動度が得られている⁴⁵⁾。このように, 安全・安心で省エネルギー, 低コストの成長技術がZnOの特徴を活かした実用化を支えることが大いに期待される。

Fig. 2 Surface AFM images of the ZnO epilayers homoepitaxially grown on ZnO substrates⁴⁴⁾. The step-terrace structure showing one monolayer step height (0.26 nm) was seen on small off-axis substrates. On large off-axis substrates step bunching occurred and the step height became 1.04 nm, corresponding to four layers.

5. 発光デバイスに向けた取り組み

5.1 高品質薄膜の育成

当初は基板としてc面サファイアが用いられることが多く、基板との格子不整合から生じる欠陥の低減や成長層の極性制御(ZnOは表面がZn面になる場合とO面になる場合とがある)が大きな課題であった。また、蒸気圧の高い酸素が空孔を生成しやすいという問題もあった。MBEの研究初期には、酸素空孔や不純物に起因して、アンドープでの残留キャリア密度が 10^{19} cm^{-3} に及んでいた³¹⁾が、その後、界面制御による極性制御⁴⁶⁻⁴⁸⁾、a面サファイア基板の利用⁴⁹⁾、等による高品質化が進んだ。また、ZnOとほぼ格子整合するScAlMgO₄(SCAM)基板の利用⁵⁰⁾、さらにZnO薄膜の研究と並行して開発が進んだZnO基板を利用したホモエピタキシャル成長⁵¹⁾により、結晶の品質が向上して、残留キャリア密度 $2.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $158 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という値が得られている⁵¹⁾。

MgZnOは光デバイスの閉じ込め層としての役割から、その高品質化は光デバイス実現に不可欠である。Mgの混入により結晶性が劣化するという傾向が多く報告されているが、逆に発光効率が増加し、これがInGaNと同様の励起子局在効果と考察されている⁵²⁾のは興味深い。また、最近になってZnO基板上のホモエピタキシャル成長により、光学特性に優れ残留キャリア密度が 10^{15} cm^{-3} 以下というMgZnOがMg組成0~0.39の範囲で得られたという報告がある^{53,54)}。

これら高品質薄膜のベストな結果はPLD法とMBE法により得られており、現状でCVD系のZnO薄膜は品質的にこれらに及ばない。デバイス応用への実用技術としてはCVD法の開発が必要であると思われるが、後述のp型ドーピングを含めZnOはまだ材料探索の部分が多く残されていることから、ZnOの特質を見極める点でPLD法とMBE法が中心的な役割を果たして行くものと思われる。

5.2 多層構造の成長

ZnMgOは、Fig. 1に示したようにZnOとの格子定数差が小さいため、広いMg組成で基板とコヒーレントな成長が可能で⁵³⁾、ZnOをベースとした各種多層構造への応用が期待される。MgZnO/ZnO界面における二次元電子ガスの形成とその高移動度を示す結果²⁴⁻²⁶⁾から、急峻性に優れ欠陥の少ない界面が形成可能といえよう。また、MgZnO/ZnO超格子において、ZnOに比べ励起子結合エネルギーが増加する結果もあり⁵⁵⁾、光デバイスに向けた素養は十分と考えられる。

5.3 p型伝導の制御と発光デバイス

ZnOの光デバイス応用にとって、p型伝導性制御が最大の課題である。p型ZnOが得られたという論文は多いが、それが光デバイスにつながっている結果を示すものは多くない^{3,56-59)}。これらの中で、Asドーピングによる 10^{16} ~ 10^{17} cm^{-3} のp型伝導の実現と室温・パルス電流下でレーザー発振を示唆する結果が得られていることは興味

深い⁵⁷⁾。東北大学/ロームのグループは、PLD法による温度変調法による 10^{16} cm^{-3} 以上のp型ZnOを得て青色LEDの実現を報告した⁵⁹⁾が、その後MBEでNドーピングによるMgZnO/ZnOダブルヘテロ構造LEDの382 nm紫外光発光に成功している³⁾。これは上で述べてきたように、格子整合系の多層構造と残留不純物の少ない高品質薄膜、さらに急峻なヘテロ構造の形成という、これまでの化合物半導体光デバイスのマイルストーンを踏まえることによって得られた結果である。その意味で、現状におけるZnOデバイス技術の集積が結実した結果と言えよう。

5.4 他の光・電子デバイスへの応用

受光デバイスは必ずしもpn接合が必要ではないことから、ショットキー型MgZnO光検出器の研究が行われている⁶⁰⁾。Mg組成によって検出光の波長を変化させることができ、六方晶を保つ限界と思われる高Mg組成によれば、自然光の影響を受けないソーラブラインド深紫外光検出器を得ることが可能である。ZnOのトランジスタは実際に高い飽和移動度を活かすことができるのかという実証には至っていないが、バイオセンサへの応用²⁸⁾は、環境に優しい材料の特性を活かした分野であるといえよう。また、ZnOの室温強磁性の可能性を踏まえ⁶¹⁾、スピントランジスタを目指す動きもある⁶²⁾。今後、ZnOのバンドギャップエンジニアリングをもとに、多くのデバイスへの挑戦が期待される場所である。

6. 酸化物半導体エレクトロニクスへの波及効果

単結晶の半導体デバイスを目指すという観点でのZnOの研究は大きな進展を見せたが、残念ながら実際のデバイスとして開花するには至っていない。今後どうなるのか、という点に関しては、肯定的な意見もあれば否定的な意見もある。一方で、ZnOに関する一連の研究進展が、酸化物半導体単結晶薄膜、多層構造を活かしたデバイス応用という新たな挑戦的分野を拓けるという波及効果をもたらしたことは特筆すべきである。

酸化物には多くの種類があり、磁性や圧電性を含めた多様な機能を持つ。また、多くの酸化物は安定で安全な材料である。このことから、酸化物半導体を用い、原

Fig. 3 Bandgap and lattice constants of several corundum-structured oxide thin films. Alloys or multi-layer structures of Ga_2O_3 - Cr_2O_3 - Fe_2O_3 on sapphire substrates may be a candidate of new functional materials⁶⁷⁾.

料, 成長, 廃棄を含めたプロセスで省エネルギー化を実現し, かつ新規な機能を持つデバイスを目指すという動きが強くなった. 具体的には, 酸化ガリウム (Ga_2O_3)⁶³⁾, 酸化スズ (SnO_2)^{64,65)}, 酸化インジウム (In_2O_3)⁶⁶⁾などが注目されている. また, サファイア (Al_2O_3)と同じコランダム型の結晶を持つ酸化物として, Fig. 3のように Ga_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 と性質が大きく異なる材料があり, これらの混晶化や多層化による機能の創成も期待されるようになった⁶⁷⁾. ZnOに限らず, このような広い意味での酸化物半導体の進展に期待したい.

7. まとめ

ZnOを用いた紫外光デバイスの実用化の可能性はいかなものか, という質問をいただくことが多い. 決め手はp型伝導の制御であることはまず間違いなく, これが達成されればLEDやレーザーにつながってゆくであろうことは, ZnSeやGaNの例を見ても十分予想される. ただし, ZnSeの場合はプラズマ化窒素ドーピング, GaNの場合は熱アニールといった新しい技術の開発がp型伝導の制御につながったことを考えると, ZnOの場合にも何かブレークスルーを与える技術があるのかもしれない. これまでのZnO光デバイスに向けた研究経過を見ると, 基板との格子整合による高品質化, ヘテロ界面の形成, 残留キャリア密度の低減, といった半導体デバイスに共通するプロセスで着実な成果が上がっている. 酸化物という新しい材料ゆえの問題もあると思われるが, 今後地道で着実な研究進展により, ZnOの魅力ある物性を活かしたデバイス創成につながることを大いに期待したい. また, 本号にもあるように, ZnOの応用によりこれまでにない観点での新規物性が発現しており, デバイス応用としての拡がりを見せるものと思われる. あわせて, ZnOから波及した酸化物半導体の進展も今後重要である.

本稿は限られた頁の範囲で大きな題目を取り上げたこともあり, 参考文献の紹介に注力して内容的に及ばない点も多いと思われる. これまで多くの方がZnOの物性についてまとめていられるため^{11,68-70)}, そちらもぜひご参照をいただきたい.

参考文献

- 1) F. H. Nicoll: Appl. Phys. Lett. **9** (1966) 13.
- 2) S. Iwai and S. Namba: Appl. Phys. Lett. **16** (1970) 354.
- 3) K. Nakahara, S. Akasaka, H. Yuji, K. Tamura, T. Fujii, Y. Nishimoto, D. Takamizu, A. Sasaki, T. Tanabe, H. Takasu, H. Amaike, T. Onuma, S. F. Chichibu, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, and M. Kawasaki: Appl. Phys. Lett. **97** (2010) 013501.
- 4) I. Suemune, K. Yoshida, H. Kumano, T. Tawara, A. Ueta, and S. Tanaka: J. Cryst. Growth **248** (2003) 301.
- 5) D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M. Y. Shen, and T. Goto: Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 1038.
- 6) Z. K. Tang, G. K. L. Wang, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa: Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 3270.
- 7) A. Ohtomo, K. Tamura, M. Kawasaki, T. Makino, Y. Segawa, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, Y. Matsumoto, and H. Koinuma: Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 2204.
- 8) 塩谷 繁雄: 固体物理 **30** (1995) 24.
- 9) 菅原 充: 電子情報通信学会技術報告, OPE96-140/LQE96-138 (1997).
- 10) Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita, S. Fujita, and S. Nakamura: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 981.
- 11) 仁木 栄, 反保 崇志, 柴田 肇: 応用物理 **77** (2008) 500.
- 12) A. Kobayashi, S. Kawano, K. Ueno, J. Ohta, H. Fujioka, H. Amano, S. Nagao, and H. Horie: Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 191905.
- 13) R. D. Vispute, V. Talyansky, S. Choopun, R. P. Sharma, T. Venkatesan, M. He, X. Tang, J. B. Halpern, M. G. Spencer, Y. X. Li, L. G. Salamanca-Riba, A. A. Iliadis, and K. A. Jones: Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 348.
- 14) Ya. I. Alivov, J. E. Van Nostrand, D. C. Look, M. V. Chukichev, and B. M. Ataev: Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 2943.
- 15) K. Nakahara, K. Tamura, M. Sakai, D. Nakagawa, N. Ito, M. Sonobe, H. Takasu, H. Tampo, P. Fons, K. Matsubara, K. Iwata, A. Yamada, and S. Niki: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L180.
- 16) A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa: Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 2466.
- 17) T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, and H. Koinuma: Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 1237.
- 18) K. Sakurai, T. Kubo, D. kajita, T. Tanabe, H. Takasu, Sz. Fujita, and Sg. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L1146.
- 19) T. Ohashi, K. Yamamoto, A. Nakamura, T. Aoki, and J. Temmyo: Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 2516.
- 20) T. Makino, C. H. Chia, Nguen T. Tuan, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, and H. Koinuma: Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 1632.
- 21) W. R. L. Lambrecht, S. Limpijumnong, and B. Segall: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**. (1999) G6.8.
- 22) T. Takagi, H. Tanaka, Sz. Fujita, and Sg. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L401.
- 23) A. Ohtomo and T. Tsukazaki: Semicond. Sci. & Technol. **72** (2005) S1.
- 24) M. Yano, K. Hashimoto, K. Fujimoto, K. Koike, S. Sasa, M. Inoue, Y. Uetsuji, T. Ohnishi, and K. Inaba: J. Crystal Growth **301-302** (2007) 353.
- 25) H. Tampo, K. Matsubara, A. Yamada, H. Shibata, P. Fons, M. Yamagata, H. Kanie, and S. Niki: J. Crystal Growth **301-302** (2007) 358.
- 26) A. Tsukazaki, H. Yuji, S. Akasaka, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu, A. Ohtomo, and M. Kawasaki: Appl. Phys. Express **1** (2008) 055004.
- 27) T. Hayafuji, M. Kawasaki, K. Koike, M. Yano, and M. Inoue: IEEE Elec. Device Lett. **28** (2007) 543.
- 28) K. Koike, D. Takagi, M. Hashimoto, T. Hashimoto, T. Inoue, K. Ogata, S. Sasa, M. Inoue, and M. Yano: Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 04C081.
- 29) H. Tanaka, S. Fujita, and S. Fujita: Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 192911.
- 30) Y. Matsumoto, M. Murakami, Z. Jin, A. Ohtomo, M. Lippma, M. Kawasaki, and H. Koinuma: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L603.
- 31) M. A. L. Johnson, S. Fujita, W. H. Rowland, Jr., W. C. Hughes, J. W. Cook, Jr., and J. F. Schetzina: J. Electron. Mater. **25** (1996) 855.
- 32) A. B. M. A. Ashrafi, I. Suemune, and H. Kumano: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 2851.
- 33) T. Terasako, Y. Ishiko, K. Saeki, S. Yodate, and S. Shirakata: J. Cryst. Growth **298** (2007) 481.
- 34) Y. W. Heo, K. Ip, S. J. Pearton, D. P. Norton, and J. D. Budai: Appl. Surf. Sci. **252** (2006) 7442.
- 35) C. K. Lau, S. K. Tiku, and K. M. Lakin: J. Electrochem. Soc. **127** (1980) 1843.
- 36) P. J. Wright, R. J. Griffiths, and B. Cockayne: J. Cryst. Growth **66** (1984) 26.
- 37) B. Hahn, G. Heindel, E. Pschorr-Schoberer, and W. Gebhardt: Semicond. Sci. Technol. **13** (1998) 788.
- 38) K. Haga, M. Kamidaira, Y. Kashiwaba, T. Sekiguchi, and H. Watanabe: J. Cryst. Growth **214/215** (2000) 77.
- 39) K. Ogata, K. Maejima, S. Fujita, and Sg. Fujita: J. Electron. Mater. **30** (2001) 659.
- 40) S. Fujita, K. Maejima, S.-W. Kim, K. Ogata, and Sg. Fujita: Proc. 10th Int. Ceramics Congress, Florence, Italy (Techina Srl., 2003)

- p.65.
- 41) M. Shimizu, H. Kamei, M. Tanizawa, T. Shiosaki, and A. Kawabata: *J. Cryst. Growth* **89** (1988) 365.
 - 42) S. Kawasaki, S. Motoyama, T. Tatsuta, O. Tsuji, S. Okamura, and T. Shiosaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 6562.
 - 43) 川原村 敏幸, 西中 浩之, 藤田 静雄: *材料* **57** (2008) 481.
 - 44) H. Nishinaka and S. Fujita: *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 5007.
 - 45) H. Nishinaka, Y. Kamada, N. Kameyama, and S. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 121103.
 - 46) H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano, and T. Yao: *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 4562.
 - 47) X. Wang, Y. Tomita, O.-H. Roh, M. Ohsugi, S.-B. Che, Y. Ishitani, and A. Yoshikawa: *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 011921.
 - 48) Z. X. Mei, X. L. Du, Y. Wang, M. J. Ying, Z. Q. Zeng, H. Zheng, J. F. Jia, Q. K. Xue, and Z. Zhang: *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 112111.
 - 49) P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe, and H. Takasu: *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 1801.
 - 50) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, S. Yoshida, M. Kawasaki, C. H. Chia, T. Makino, Y. Segawa, T. Koida, S. F. Chichibu, and H. Koinuma: *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 2784.
 - 51) H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto, and T. Yao: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) L1002.
 - 52) H. Shibata, H. Tampo, K. Matsubara, A. Yamada, K. Sakurai, S. Ishizuka, and S. Niki: *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 124104.
 - 53) Y. Nishimoto, K. Nakahara, D. Takamizu, A. Sasaki, K. Tamura, S. Akasaka, H. Yuji, T. Fujii, T. Tanabe, H. Takasu, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, S. F. Chichibu, and M. Kawasaki: *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 091202.
 - 54) S. Akasaka, K. Nakahara, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, and M. Kawasaki: *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 071101.
 - 55) T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, and H. Koinuma: *Semicond. Sci. Technol.* **20** (2005) S78.
 - 56) Z. P. Wei, Y. M. Lu, D. Z. Shen, Z. Z. Zhang, B. Yao, B. H. Li, J. Y. Zhang, D. X. Zhao, X. W. Fan, and Z. K. Tang: *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 042113.
 - 57) Y. R. Ryu, T. S. Lee, J. A. Lubguban, A. B. Corman, H. W. White, J. H. Leem, M. S. Han, C. J. Youn, and W. J. Kim: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 052103.
 - 58) W. Z. Xu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, L. P. Zhu, B. H. Zhao, L. Jiang, J. G. Lu, H. P. He, and S. B. Zhang: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 173506.
 - 59) A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ono, S. F. Chichibu, and M. Kawasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L643.
 - 60) M. Nakano, T. Makino, A. Tsukazaki, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Yuji, Y. Nishimoto, S. Akasaka, D. Takamizu, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, and M. Kawasaki: *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 121201.
 - 61) T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand: *Science* **287** (2000) 1019.
 - 62) T. Edahiro, N. Fujimura, and T. Ito: *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 7673.
 - 63) T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, N. Suzuki, H. Hino, and S. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 011605.
 - 64) M. E. White, M. Y. Tsai, F. Wu, and J. S. Speck: *J. Vac. Sci. Technol. A* **26** (2008) 1300.
 - 65) T. Oshima, T. Okuno, and S. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 120207.
 - 66) Z.X. Mei, Y. Wang, X. L. Du, Z. Q. Zeng, M. J. Ying, H. Zheng, J. F. Jia, Q. K. Xue, and Z. Zhang: *J. Cryst. Growth* **289** (2006) 686.
 - 67) K. Kaneko, T. Nomura, and S. Fujita: *Phys. Stat. Solidi (c)* **7** (2010) 2467.
 - 68) 応用物理学会第42回応用物理学会スクールテキスト.
 - 69) 工業材料 **56** No.10 (2008).
 - 70) 高橋 清監修: ワイドギャップ半導体光・電子デバイス (森北出版, 2006).