Approach to Transparent ElectroActive Materials: Fabrication of UV-LED composed of transparent oxide semiconductors and Holographic Encoding of Micro-gratings on Non-photosensitive Transparent Dielectrics

細野秀雄 (東工大応セラ研・科技団透明電子活性 P)

Hideo HOSONO (Tokyo Inst. Technol. & TEAM Project, ERATO, JST)

1. はじめに

酸化物は石器時代から使われている最古の材料であり、現在でもセラミックスとして我々の生活を支える基幹材料として活躍している。しかしながら、酸化物の多くは光学的に透明であるが電気的には絶縁体であるように、電子が主役となるアクティブな機能に乏しいのが一般的である。酸化物結晶とアモルファスの透明性を生かした新しい光・電子・化学機能材料を創ってもみようというのが我々のグループの研究主題である。そのためのアプローチとしてバンド構造や欠陥の電子状態の理解に基づき、機能物質の設計と探索、良質な試料を用いての物性測定とデバイス構造を作製しての機能探索をおこなっている。本プロジェクトは1999年10月にスタートし、現時点で一年余りが経過した。本講演ではこれまで得られたいくつかの成果から2つを取り上げ紹介したい。

2. 透明酸化物半導体からなる紫外発光ダイオード

透明酸化物の大部分は絶縁体だが、少数ながら In_2O_3 , SnO_2 , ZnO のように高い導電性を示す物質も知られている。これらの物質の伝導性がいずれもN型であり、P型伝導性の透明酸化物半導体は1997年まで報告されていなかった。多様な半導体機能の多くはPN接合の特性に起因するので、酸化物透明半導体の機能材料としての展開を図るには透明P型導電性酸化物とそれを用いた透明PN接合の形成がキーとなる。我々のグループは1997年に透明P型酸化物の設計指針とその実例として CuAlO_2 を報告した (Nature, 389)。そして1998年には $\text{SrCu}_2\text{O}_2(\text{SCO})$ のP型導電性と ZnO との組み合わせにより透明ダイオードを形成した (Appl. Phys. Lett. 73&75)。しかしながら、接合界面と素子構造の不完全さが原因で「透明電子活性」の代表的機能である紫外発光ダイオードの実現には至らなかった。

今回、パルスレーザー堆積法で原子平坦表面をもつ基板 (YSZ)/透明電極 (ITO/活性層 (n-ZnO)/P型透明半導体 (SCO)/オーミック金属電極 (Ni) の多層薄膜構造をヘテロエピタキシャル成長させ、リソグラフィと反応性エッチングで500ミクロン角の素子構造 (図1) を作製した (Electron Lett. 36)。SCOの製膜温度のよりエピタキシャルの方位関係が変わり、350°CではYSZ(111)に対して、ITO(111), $\text{ZnO}(0001)$, $\text{SCO}(112)$ が配向し、650°Cでは $\text{ZnO}(0001)$ に対して $\text{SCO}(100)$ が配向した。 ZnO と SCO は格子定数のミスマッチが約10%と大きい両者の格子定数の最小公倍数でよくマッチするドメイン整合エピタキシーが成立していた。イオン性の高い酸化物ならではのエピタキシーであろう。PN接合界面のTEM写真を図2に示す。350°Cで製膜した試料では数原子層の不整合層があるものの反応層などは見られず界面は急峻である。600°Cの試料では不整合は1原子層まで減少している。これらの素子の整流特性は良好であるが立ち上がり電圧は350°C製膜では約1V、600°C製膜では約3Vであった。

電流注入をおこなうと図3のように380nm付近にピークをもつ発光が明瞭に観察され、その閾値電圧は約3Vであった (Appl. Phys. Lett. 76)。この値は発光層と考えられるn型 ZnO のバンドギャップと一致する。発光が観察される閾値電流は600°C製膜した試料では350°C製膜したものの約1/5まで減少した。電流発光によるピーク波長は通常のフォトルミネッセンスのピークよりも長波長側にシフトしており、励起子発光よりの電子-正孔プラズマに起因すると考えられる。

3. フェムト秒レーザーのシングルパルス干渉露光によるマイクログレーティングの書き込み

光で書き込める回折格子はファイバーグレーティングなど広範な応用がある。しかしながら、書き込む物質には感光性が必須であり、Geなどのドーパントを含まないシリカやサファイア、ダイヤモンドなど透明な硬質材料は対象外であった。これらの物質は新しい展開が始まりつつある紫外～真空紫外光学用材料として主要な物質群であり、我々はこれらの物質に光でマイクログレーティングを形成する方法を模索した。そして、一発のフェムト秒レーザーパルスを2つの光路に分けて試料表面で時間的・空間的にびったり重ねあわせることで、材料の感光性の有無に無関係に回折格子を形成できることを見出した (Appl. Phys. Rapid Commun. B71)。この「シングル fs レーザーパルス干渉露光法」は、モードロック fs レーザーパルスがフーリエ限界に近く干渉性が極めて高いことを意図的に利用したはじめてのレーザー加工法であろう。図4に実験に用いた光学系を示す。～100fs, 0.1~3mJ/pulse のCPAパルスを角度10~150度で衝突させて、ホログラム形成を微分干渉顕微鏡と共焦点顕微鏡で調べた。図5に例としてサファイア基板上に書き込んだマイクログレーティングアレイの写真を示す (一つの微小回折格子は1発のパルスで形成される)。このような回折格子は CaF_2 , LiNbO_3 , SiC やガラスだけでなく超硬金属 WC やガラス上カーボンなど我々がテストした全ての物質に書き込むことができた。また、興味深いことにダイヤモンドでは表面ではなく0.7~1μmの深さの層に書き込むことができる (JJAP, express lett, 39)。大きな角度で2つのパルスを時間差ゼロで調整するために空気からのTHGを利用した方法を考案し、これにより800nmの波長で最小ピッチは～500nmとなった (Appl. Phys. Lett.)。

回折格子が形成される機構としてはアブレーションと基板材料の構造変化に大別され、支配的機構は物質とレーザーパワー密度に依存する。

Fig. 1. Schematic illustration of the LED structure. ITO and Ni are used as n- and p-electrodes, respectively.

Fig. 3 UV emission spectrum of p-SrCu₂O₂ / n-ZnO p-n junction LED. (a) EL: emission due to current injection, (b) PL: photoluminescence excited with 325nm He-Cd laser light, PV: action spectrum for photo-voltage (Photo-voltage of 0.26mV was obtained when excited with monochromated 0.2mW Xe lamp at $\lambda = 374\text{nm}$.) (c) LED emission intensity as a function of injection current. The turn-on voltage is about 3V.

Fig. 2. Cross-sectional HR-TEM images near the p-n heterojunction, SrCu₂O₂ (top)/ZnO (bottom). Growth temperature of SrCu₂O₂ of sample A and B were (a) 350°C and (b) 600°C, respectively.

Fig. 4. Experimental setup for holographic encoding of permanent gratings by holographic technique using fs pulses from a ML Ti:sapphire laser. For the fabrication of planar gratings, a substrate is moved at a constant speed, synchronized with laser pulse repetition rate, i.e., 0.1 mm/s

Fig. 5a,b. Optical microscopic photo of planar gratings encoded on Al₂O₃. a Top view of the gratings. b Bird's-eye view of the gratings. The reflection image from the bottom surface is also seen