

ZuO系薄膜のエピタキシャル成長とヘテロ構造に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-03-31 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 中村, 篤志 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/1203

氏名・(本籍)	中 村 篤 志 (静岡県)		
学位の種類	博 士 (工 学)		
学位記番号	工博甲第 266 号		
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 24 日		
学位授与の要件	学位規程第 5 条第 1 項該当		
研究科・専攻の名称	電子科学研究科 電子応用工学		
学位論文題目	ZnO 系薄膜のエピタキシャル成長とヘテロ構造に関する研究		
論文審査委員	(委員長)		
	教授	中 西 洋 一 郎	教授 福 家 俊 郎
	教授	田 中 昭	教授 青 木 徹
	教授	天 明 二 郎	

論 文 内 容 の 要 旨

リモートプラズマ励起有機金属気相堆積法(RPE-MOCVD)によるZnO成長、 $Mg_xZn_{1-x}O$ 成長、 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 成長、および $Zn_{1-x}Cd_xO/ZnO$ ヘテロ構造の成長と評価に関する研究を行った。このRPE-MOCVD法はリモート領域のプラズマから生成したラジカルをMOCVDに導入する方法であり、ラジカルによる有機金属の分解反応を促進する方法である。

II族原料のジエチル亜鉛(DEZn)と酸素プラズマからの酸素ラジカルをVI族源として用いZnOの成長を行った。成長メカニズムの解明のために、キャリアガスの違いによる成長速度の変化を調べた。キャリアガスには水素ガス、窒素ガスの違いによる成長速度変化では、水素ガスを用いた場合では窒素ガスを用いた場合よりも7倍成長速度が速くなった。O、OHラジカルが共存することでZnOの発光特性を向上させることがわかり、酸素プラズマを用いた場合では効率よくそれらの活性化学種を生成するため高品質ZnO成長には適した成長方法であることがわかった。

ZnOを発光層とした紫外発光デバイス作製にはポテンシャル障壁層としての $Mg_xZn_{1-x}O$ のバンドギャップエンジニアリングが必要である。II族原料にDEZn、エチルシクロペンタジエニルマグネシウム(bis-EtCp₂Mg)を使用し、II族原料流量比を変化させて $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜を成長した。ポテンシャル障壁層としてのウルツ鉱構造 $Mg_xZn_{1-x}O$ は $x=0.88$ までの間で得られ、光学吸収端から求めたバンドギャップは3.69eVまで増加することが分かった。Mg組成の増加に応じて光学吸収端が短波長側へ変化する一方で、PL発光はストークスシフトし、Mg組成の増加に応じて大きくなる傾向が見られた。

ZnO系発光材料としてバンドギャップを ZnO よりも小さくできる CdO との混晶成長を行った。II 族原料に DEZn、ジメチルカドミウム (DMCD) を使用し、II 族原料流量比を変化させて $Zn_{1-x}Cd_xO$ 薄膜を成長した。ウルツ鉱構造の $Zn_{1-x}Cd_xO$ 薄膜のバンドギャップは 3.2eV から 1.9eV まで変化し、近紫外から赤色までの発光材料として有用であることがわかった。ウルツ鉱構造 $Zn_{1-x}Cd_xO$ の発光特性からは励起子発光が観察され、ZnO と同様に励起子の束縛エネルギーは大きく、50meV 以上であることが分かった。また、Cd 組成の増加と共にストークスシフトを示し、 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 結晶の不安定さから起因するものであることが分かった。発光材料としての特性を調べるため、 $Zn_{1-x}Cd_xO/ZnO$ ヘテロ構造を作製し、光学評価を行った。それに先だって、レーザー、発光ダイオード等に用いるためには発光層となる $Zn_{1-x}Cd_xO$ 薄膜の平坦性が重要となる。サファイア基板上に $Zn_{1-x}Cd_xO$ 全組成を成長させ、平坦な膜であることを AFM によって確かめ、典型的な $Zn_{1-x}Cd_xO$ 薄膜の二乗平均粗さは 0.5nm であった。

$Zn_{1-x}Cd_xO/ZnO$ ヘテロ構造を作製し、光学評価を行った。ZnO 上に成長した $Zn_{1-x}Cd_xO$ は均一な組成であり、励起子発光が得られる薄膜であることがわかった。 $ZnO/Zn_{1-x}Cd_xO/ZnO$ ダブルヘテロ構造を作製し、励起子の発光特性を評価した。ダブルヘテロ構造からは青緑色の発光を得た。

ZnO の紫外発光デバイスとしての有用性だけでなく、ZnMgO の短波長紫外発光デバイス、ZnCdO の可視光発光デバイスの可能性も提案し、高い発光効率を得られる励起子発光を ZnO 系ヘテロ構造で得ることが出来ることが明らかとなった。本研究によりリモートプラズマ MOCVD 法が光デバイスエピタキシャル成長技術として有用であることを明らかにした。

論文審査結果の要旨

本論文は、近紫外から可視域での新しい材料である ZnO とその混晶膜のエピタキシャル成長並びにヘテロ構造についての光学評価をまとめたものである。

第 1 章は序論で、本研究の背景、研究の目的とその意義について述べた。第 2 章では、実験方法と評価法について記述した。本研究の中心の成長法である RPE-MOCVD(リモートプラズマ励起有機金属化学気相堆積)法について詳述した。本方法はリモート領域のプラズマから生成したラジカルを MOCVD 反応炉に導入することを特徴としており、ラジカルによる有機金属の分解反応を促進する方法である。本研究で主に使用したサファイア基板を中心に、各種成長基板の特徴をまとめた。また、選択した有機金属材料についても議論を加えた。第 3 章では基本の ZnO 薄膜成長の実験結果について述べた。酸素リモートプラズマによる ZnO 薄膜の成長速度を評価し反応をモデリングした結果を示した。またフォトルミネッセンスによる評価を行い、ZnO バルク単結晶と比較し、光学品質の良い膜が得られていることを示した。また、X線解析の測定から、エピタキシャル成長が得られていることを明らかにした。次に、バンドギャップエンジニアリングの結果を述べている。

第 4 章では、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 三元混晶の結果について議論した。まず、軽元素 Mg の組成同定法について詳述した。また、Mg の全組成でのウルツ鉱型から岩塩型構造への変化の様子を結晶構造解析から明らかにし、バンドギャップを 3.7eV まで拡大できることを示した。

第 5 章では $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 混晶膜についての実験結果を述べた。Cd 組成が約 70% までウルツ鉱型構造(バンドギャップ約 1.8eV)が保てることを示した。さらにストークスシフト量を評価し、結晶の微細な組成ゆらぎについて議論した。第 6 章では $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}/\text{ZnO}$ ヘテロ接合の実験結果について述べた。表面平坦性について議論した後、シングルヘテロ並びにダブルヘテロ構造について光学評価を行い、青緑発光を実験的に得た。また低温測定、強度依存性などから、励起子発光であることを確認した。第 7 章はまとめであり、本研究の結果を総括している。

本研究で、ZnO 系薄膜のエピタキシャル成長が可能であることを示し、バンドギャップエンジニアリングの結果、この系で初めて、青緑発光のダブルヘテロ構造を実現し、この分野での多くの新しい知見を与えている。よって、博士(工学)の学位を与えるに十分な内容があると認定する。