

L-45

基板加熱支援 PLD 法による ZnO 薄膜の成膜

Substrate heating support Growth Zinc Oxide Films by PLD method

○佃勇人¹, 胡桃聡², 松田健一², 鈴木薫^{2,3}*Hayato Tsukuda¹, Satoshi Kurumi², Ken-ichi Matsuda², Kaoru Suzuki^{2,3}

Abstract: Zinc oxide materials have the possibility to development blue light emitting devices and near-ultraviolet light emitting devices. It is known that nanowires was grown on a substrate with substrate heating. In this study, ZnO films were grown by pulsed laser deposition on sapphire (0001) substrates. Target bulks were used of sintered ZnO. The substrate temperature during film formation was heated to 300 K and 873 K using SiC heater. As a result, luminescence due to exciton emission and oxygen deficiency were confirmed at 300 K. Transmittance of the all samples in visible light region was 90 %. Absorption attributed from ZnO energy gap was shows from 370 nm to 420 nm.

1. 研究背景

酸化亜鉛 (ZnO) はエネルギーギャップ (E_g) 3.37 eV の直接遷移型の半導体であり、励起子結合エネルギー 60 meV を有する。また、ZnO は 380 nm 付近のエキシトン発光することが知られており^[1]、資源が豊富で安価であることから高価な窒化ガリウム (GaN) に替わる有望な青色発光ダイオード (LED) の材料として知られている。しかし、ZnO 薄膜は酸素欠損のため n 型半導体である。そのため素子化に必要となる p 型半導体の作製が困難であり、作製するためには成膜時に不純物をドーピングする必要がある。ZnO はパルスレーザ堆積法 (PLD) を用いて、基板を加熱しながら適切な気圧で成膜することによりナノロッドやナノワイヤが基板上に堆積する。^[2] よって ZnO は基板の加熱に加え、不純物をドーピングして成膜することで、特異な性質を持つ素子の作製が可能になると考えられる。

先行研究では ZnO 粉末を圧縮形成したターゲットを使用していた。^[3] このターゲットは物理的強度が弱いため、ドロップレッドと呼ばれる堆積物が薄膜表面に多く付着する。これにより pn 接合した際に発光強度が著しく低下することから素子化に不適切となる。したがって、強度が高い焼結体ターゲットを使用することで、平滑性が保たれた薄膜が得られることが期待できる。本稿では焼結体 ZnO ターゲットを用いて基板を加熱しながら成膜することによる ZnO 薄膜の特性の変化について実験的に検討した。

2. 実験方法

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。使用するターゲットは焼結体 ZnO (フルウチ化学, 99.99%) を使用した。ZnO を成膜する基板はサファイア基板 (Al_2O_3) (0001)

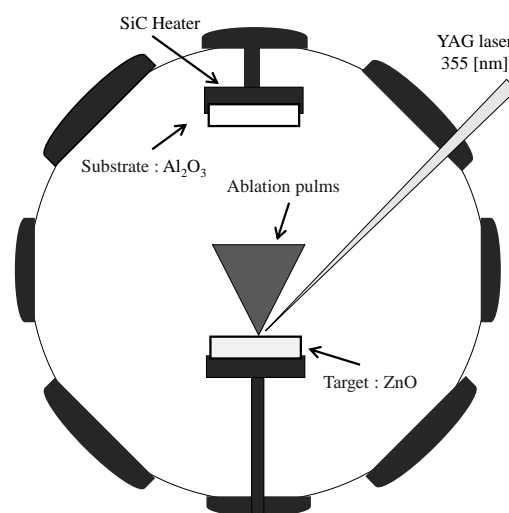


Fig. 1 Experimental system of PLD method

(10×10×0.5 mm) を使用し、ターゲットの平行方向に基板を設置して成膜を行った。PLD 法の光源は波長 355 nm, パルス幅 20 ns, レーザエネルギー 320 mJ の Nd : YAG レーザ (LOTIS TII, PS-2225M) を使用し、成膜時間は 60 min とした。チャンバー内の気圧は、 1.5×10^{-5} Torr まで排気して行った。成膜中の基板温度は SiC ヒーターより 300 K, 873 K に加熱し、2 つのサンプルを作製した。

作製したサンプルは分光器 (EPP 2000-UVN-SR-50) を用いて透過率測定を行った。また、X 線回折分析 XRD (Rigaku RINT2000) による結晶性の確認をした。さらに、波長 325 nm の He-Cd レーザ (金門製作所 IK525IR-C) を励起光源とし、分光器 (分光計器 Atras-25) を用いてフォトルミネッセンス (PL) 測定を行い、発光特性を確認した。

1 : 日本大学理工学部電気工学科, 学生 2 : 日本大学理工学部電気工学科, 教員 3 : 先端材料科学・材料創造研究センター

3. 実験結果

Fig. 2 は 873 K で成膜した ZnO 薄膜の透過率を測定した結果である。可視光領域で 90 % 以上の透明性が得られた。また、370 nm ~ 420 nm にかけて ZnO のバンドギャップに由来する光吸収が確認された。300 K のサンプルでも同様の結果が得られた。

Fig. 3 は 873 K で成膜した ZnO 薄膜を XRD により結晶性を測定した結果である。ZnO の (0002) 面のピーク (34.42°) を確認することができ、c 軸に成長した結晶が得られた。300 K のサンプルでは ZnO の明確なピークが確認されなかったため、アモルファスな薄膜が成膜された。

Fig. 4, Fig. 5 は成膜した ZnO 薄膜を PL 測定により発光特性を測定した結果である。300 K のサンプルでは、380 nm に ZnO のエキシトン発光、また 500 nm ~ 560 nm 付近に ZnO の酸素欠損に起因する発光が確認された。873 K のサンプルでは、500 nm ~ 560 nm 付近の酸素欠損に起因する発光は確認されたが、エキシト

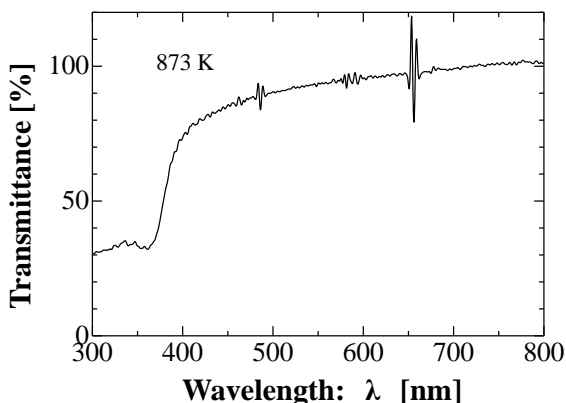


Fig. 2 Transmittance spectrum of the deposited ZnO film

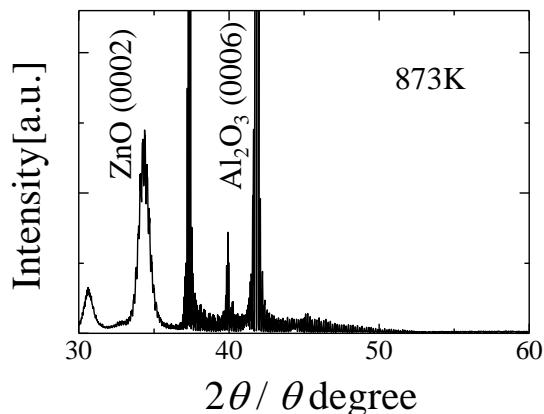


Fig. 3 XRD profile of the deposited ZnO film

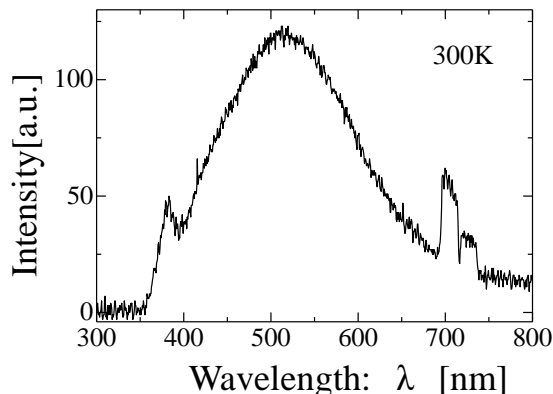


Fig. 4 PL spectrum of the ZnO film

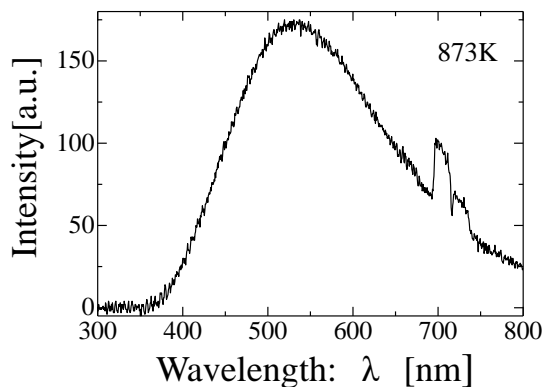


Fig. 5 PL spectrum of the ZnO film deposited at 873 K

ン発光は確認されなかった。これは熱処理によって酸素欠損に起因する発光が支配的になったと考えられる。

4. まとめ

本稿では、PLD 法を用いて基板加熱をしながら成膜した ZnO 薄膜の特性を検討した。2つのサンプルで可視光領域における 90 % 以上の透明性が得られ、370 nm ~ 420 nm にかけて光吸収が確認された。873 K のサンプルでは ZnO の (0002) 面のピーク (34.42°) が確認された。また、300 K のサンプルでは ZnO のエキシトン発光が確認された。

参考文献

- [1] X. M. Fan, J. S. Lian, Z. X. Guo, and H. J. Lu, Appl. Surf. Sci., **239**, 176 (2005).
- [2] Daisuke Nakamura, Kosuke Harada, Tetsuya Shimogaki, Shihomi, Nakao, Tetsuya Shimogaki, Yuuki Muraoka, Hiroshi Ikenoue and Tatsuo Okada, J. Phys. D: Appl. Phys. **47** (2014) Phys. **47** (2014).
- [3] T. Uehara, S. Kurumi, K. Takase, and K. Suzuki, Appl. Phys. A, Vol. 101, p. 723 (2010).