

氏名・(本籍)	つかざきあつし 塚崎敦
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2196号
学位授与年月日	平成17年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	ZnO 薄膜の価電子制御と発光ダイオードの作製に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 川崎 雅司 教授 寺前 紀夫, 福村 裕史

論文目次

第1章 序論

- 1.1 背景
- 1.2 これまでのZnO研究について
- 1.3 本論文の構成
- 参考文献

第2章 実験手法に関する詳述

- 2.1 薄膜作製手法
- 2.2 表面形状観察手法
- 2.3 構造評価手法
- 2.4 光学的特性評価手法
- 2.5 電気的特性評価手法
- 2.6 試料加工技術
- 参考文献

第3章 ZnO薄膜の熱処理効果

- 3.1 はじめに
- 3.2 実験
- 3.3 結果と考察
 - 3.3.1 As-grown ZnO薄膜について
 - 3.3.2 ZnO薄膜の熱処理効果
 - 3.3.3 $Mg_{0.06}Zn_{0.94}O$ の熱処理効果
- 3.4 まとめ
- 参考文献

第4章 バッファー層上undoped ZnO薄膜の成長と物性評価

- 4.1 はじめに
- 4.2 実験
- 4.3 結果と考察
 - 4.3.1 RHEED強度振動と表面形状の観察
 - 4.3.2 構造解析
 - 4.3.3 光学的特性評価
 - 4.3.4 電気的特性評価
- 4.4 まとめ
- 参考文献

第4章 補遺 移動度の計算

第5章 Ga添加による電子濃度制御

- 5.1 はじめに
- 5.2 実験
- 5.3 結果と考察
 - 5.3.1 ZnO:Ga薄膜の成長
 - 5.3.2 電気的特性評価
- 5.4 まとめ
- 参考文献

第6章 窒素添加ZnO薄膜の作製とp型伝導の実現

- 6.1 はじめに
- 6.2 実験
- 6.3 結果と考察
 - 6.3.1 反復温度変調法
 - 6.3.2 低温光学特性
 - 6.3.3 電気的特性評価
- 6.4 まとめ
- 参考文献

第7章 pnホモ接合電流注入発光ダイオードの作製

- 7.1 はじめに
- 7.2 実験
- 7.3 結果と考察
- 7.4 まとめ
- 参考文献

第8章 総括

研究業績

謝辞

論文内容要旨

1, 序論

窒化ガリウム(GaN)を用いた青色発光素子の登場により, 光の3原色が半導体固体素子によって実現された。青色信号や街頭のフルカラーディスプレイが発光ダイオードによって置き換えられ, 白色光源としても期待されている。しかし, 研究レベルでは, GaNを凌駕する可能性のある材料として, 酸化亜鉛(ZnO)が盛んに研究されている。ZnOはGaN同様のワイドバンドギャップ3.37eVを持つ直接遷移型半導体であり, 60meVの励起子束縛エネルギーを持つ。GaNの28meVや室温の熱エネルギー(約25meV)より大きく, 酸化亜鉛中の励起子は室温においても安定に存在できる。この励起子を利用することで高効率な紫外発光デバイスの実現が期待されている。半導体を用いた電流注入型発光デバイスを作製するためには, 価電子制御によるn, p型両方の半導体が必要となるが, ZnOにはn型伝導をもたらす格子欠陥が多く, p型になりづらいとされている。本研究では, 結晶欠陥の低減を目的として, ZnO薄膜の高品質化を目指した。Undoped ZnOの高品質化を確認後, 電子伝導制御としてGaドープZnO薄膜の作製を行った。さらに, 反復温度変調法を用いたNドープZnO薄膜において正孔伝導を実現, ZnOpnホモ接合発光ダイオードにおいて初めての電流注入青色発光を実現した。

序論では, ZnOバルク単結晶やZnO薄膜における既報の論文についてまとめ, ZnOの持つ特性やZnO薄膜の現状について述べている。

2, 実験手法に関する詳述

レーザー分子線エピタキシ法を用いてScAlMgO₃(0001)基板(SCAM)上にundoped ZnO薄膜もしくはMg_{0.16}Zn_{0.91}O薄膜を堆積し, その後1000°C, P_{0.2}:1mtorr雰囲気において1時間熱処理を施してバッファ層とした。その後, バッファ層上にundoped ZnO薄膜, n型電子濃度制御としてGaドープ薄膜, p型正孔伝導実現のためのNドープ薄膜を堆積し, 特性評価を行った。薄膜堆積時には, 反射高速電子線回折(RHEED)の強度振動を観測し, 成長条件探索を行った。作製された薄膜の構造学的評価を行うとともに, 光学的特性と電気伝導特性を評価した。さらに, p型伝導確認後, ZnOpnホモ接合を形成してデバイス特性を評価した。

第2章では, 実験手法について述べている。薄膜作製手法に用いたレーザー分子線エピタキシ法について述べている。表面形状観察には, RHEEDと原子間力顕微鏡を用いた。構造解析には, X線回折法と陽電子消滅法を用いた。光学特性評価には, フォトルミネッセンス(PL)測定, 反射測定, 透過吸収測定及び時間分解PL測定を行った。電気的特性評価には, 抵抗率測定とHall効果測定を行った。コンビナトリアル手法によって作製される試料の電気的特性評価を行うにあたり, Hall-bar形状に加工した。試料加工には, フォトリソグラフィ, Arイオンミリングと電子ビーム蒸着装置を用いた。

3, ZnO薄膜の熱処理効果

SCAM基板上に直接堆積されたZnO薄膜に多くの結晶欠陥が含まれていることが明らかとなり, ZnO薄膜の結晶品質を向上させるためにバッファ層を導入することを考えた。バッファ層には, 熱処理されたZnO薄膜を用いる。SCAM基板上ZnO薄膜の熱処理効果について検討した。高温熱処理を行うことにより, 薄膜表面形状の広い領域(10 μ m)に原子層平坦面が形成された。As-grown薄膜ではSCAM基板にコヒーレントに成長しているが, 熱処理を行うことによって, 格子緩和していることが逆空間マッピング

から確認された。熱処理を行うことによって電子濃度が増大しており、結晶欠陥(格子間亜鉛)が増加していることが示唆される。

さらに、 $Mg_{0.06}Zn_{0.94}O$ バッファ層についても検討を行っている。ワイドギャップ化したバッファ層を用いることにより、バッファ層上ZnO薄膜の透過吸収測定及び電気伝導特性評価を行えることを確認した。

4、バッファ層上undoped ZnO薄膜の成長と物性評価

高温熱処理された薄膜をバッファ層として利用してZnO薄膜を再成長すると、成長様式と光学的・電気的特性に改善が見られた。ZnO結晶格子の1/2ユニットである0.26nm毎のRHEED強度振動が観測され、2次元的なlayer-by-layerモードで成長している。強度振動は $1\mu m$ 堆積するまで持続しており、平坦性が維持されていることを示している。薄膜中電子濃度と移動度の関係をsapphire基板上、SCAM基板上の試料に比較すると、電子濃度の減少と移動度の向上が観測された。結晶中の欠陥(酸素空孔、格子間亜鉛など)は、電子濃度を生成し電子伝導の散乱体となるため、この結果はバッファ層上ZnO薄膜に含まれる欠陥密度の減少を示しており、結晶品質の向上を示唆するものである。また、SCAM基板上に直接堆積されたZnO薄膜とバッファ層上ZnO薄膜の低温光学特性にも品質向上が確認された。低温PLスペクトル、反射、吸収スペクトルに、高次励起子($n=2$)構造が薄膜において初めて観測された。 $n=2$ 準位の励起子が持つボーア半径は、基底準位に比べて約4倍広くなる。これは、結晶中の広い領域において均一なポテンシャルが形成されたためと考えられる。さらに、室温でのPL発光寿命を測定し、結晶中の非輻射再結合中心となりうる欠陥について評価し、これまでのバルク単結晶の結果を凌駕することを確認した。

5、Ga添加による電子濃度制御

ZnサイトをⅢ族元素であるGaで置換し、 $10^{17}cm^{-3}\sim 10^{20}cm^{-3}$ までの電子濃度制御が可能であることが示された。Ga濃度の変化に伴い、熱活性化型の電子伝導から金属的な電気伝導へと変化している。 $10^{18}cm^{-3}$ 以下の試料において、表面形状の平坦性が維持されていることが示され、下部電極層としてデバイス構築を行えることが確認された。

6、窒素添加ZnO薄膜の作製とp型伝導の実現

undoped ZnOの高品質化の後、正孔伝導性の制御を行うため、NドーブZnO薄膜の成長を行った。成長に際し、反復温度変調法を提案、適用した。コンビナトリアル手法を用いることによって、多くの試料の作製、評価を一度に行い、正孔伝導するNドーブ薄膜を再現良く作製できる成長条件を見出した。低温PL測定において、アクセプタ束縛励起子発光及びドナーアクセプタ対発光が観測された。Hall抵抗の磁場依存性が正の傾きを持つことから、正孔伝導性を確認した。室温における正孔濃度は $2\times 10^{16}cm^{-3}$ であった。さらに、NドーブZnO薄膜中正孔濃度の温度依存性を評価し、アクセプタ準位の活性化エネルギーが約100meVと見積もられた。現時点における、窒素の活性化効率(添加されている窒素濃度に対して実際に正孔を供給している窒素濃度)は低く、今後の改善が必要である。

7、pnホモ接合電流注入発光ダイオードの作製

SCAM基板上に、ZnOバッファ層、電子供給層のn型GaドーブZnO、undoped ZnO、正孔供給層のp型NドーブZnOを順に堆積し、デバイス加工を行って特性を評価した。電流電圧測定においてダイオード特性が観測された。高い立ち上がり電圧(約7V)となっており、pn接合部以外の抵抗成分が存在していることが示唆される。室温において直流電流20mAを引加した際に得られた電流注入発光(EL)スペクトルには、2つ

のブロードなピークと試料構造に起因する干渉振動が観測された。このようにブロードな発光となった要因は、以下の2点によるものと考えられる。1, 厚さ300nmのp型ZnOが400nm近傍の発光を吸収しており、観測できていないこと。2, 正孔濃度が少なく、p型層内でも発光再結合が起こっていること。1の要因が400nm近傍の発光に影響し、2が550nmの発光起源と思われる。より鮮鋭なELスペクトルを得るために、デバイス構造を変化させ、青色発光の観測に成功した。

8, 総括

undoped ZnO薄膜の結晶品質を向上させることによって、物性面での向上を実現した。バッファ層の導入によるバッファ層上薄膜の2次元成長が促され、結晶品質が向上したと考えられる。さらに、p型伝導を確認し、ホモ接合発光ダイオードから青色領域における電流注入発光を観測することに成功した。これらの結果は、ZnOが発光デバイスに利用可能であることを示しており、今後のデバイス特性改善によって応用が広がることを期待させる。デバイス特性を改善するために、正孔濃度の増大やワイドギャップ化した(Mg,Zn)Oのp型化が今後の課題と思われる。

[謝辞] 本研究は日本学術振興会奨励研究の助成を受けて行われました。

論文審査の結果の要旨

本論文は「酸化亜鉛薄膜の価電子制御と発光ダイオードの作製に関する研究」と題し、全8章から構成されている。

第1章「序論」では、本研究の背景および研究意義を記し、目的を述べている。第2章「実験手法に関する詳述」では、薄膜作製手法、構造解析などの実験手法について述べられている。第3章「ZnO薄膜の熱処理効果」ではScAlMgO₄(SCAM)基板上ZnO薄膜の高温熱処理を行い、バッファ層としての利用について検討している。高温熱処理を行うことで、薄膜表面形状が広い原子層平坦面を有し、ZnO薄膜が基板から格子緩和していることを明らかにしている。第4章「バッファ層上undoped ZnO薄膜の成長と物性評価」では、前章で開発したバッファ層上にundoped ZnO薄膜を様々な条件で成長し、光学的・電気的特性が格段に改善される最適成長条件を見出している。第5章「Ga添加による価電子制御」では、L-MBE法を用いた電子濃度制御について記述している。Ga添加濃度を変化させ、結晶中電子濃度の制御が可能であることが示されている。第6章「窒素添加ZnO薄膜の作製とp型伝導の実現」では、p型伝導性制御について述べている。反復温度変調法を適用し、高品質窒素添加ZnO薄膜の成長と光学的・電気特性評価を行い、p型伝導性を確認している。第7章「pnホモ接合電流注入発光ダイオードの作製」では、ZnOを母体としたpnホモ接合の作製を試みている。デバイス構造の最適化を行うことにより、明瞭な青色発光が観測されている。第8章「総括」では、本研究における結果を総括し、今後の課題を提示している。以上を要するに、本論文はZnOを用いた電子デバイス・発光デバイスを実現するための高品質薄膜成長を行ったもので、その結果、電子濃度制御、p型伝導性の実現、及びpn接合からの電流注入型発光を観測するに至っている。特に、再現性のあるデバイス応用可能なp型ZnOの実現とそれを用いたZnOpnホモ接合発光ダイオードの試作は世界に先駆けるもので、ZnOを利用した高効率紫外発光素子実現に道を拓くものと期待される。塚崎君は自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有している。したがって、塚崎君提出の博士論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。