

論文内容要旨 (和文)

平成 14 年度入学 大学院博士後期過程
生体センシング機能工学専攻 生体機械情報学 講座

氏 名 柏葉 安宏



論文題目 有機金属化学気相成長法による a 軸配向酸化亜鉛薄膜の作製と評価

本論文は無極性である a 軸配向 ZnO 薄膜の特性に関する報告である。はじめに単結晶 Sapphire(011 $\bar{2}$)面基板上へ成長した a 軸配向 ZnO 薄膜の特性に関して述べる。次に、酸素欠陥の低減を目的に多量の O₂ ガスの供給条件で ZnO 薄膜の作製をおこなった結果を述べる。また、単結晶 ZnO(11 $\bar{2}$ 0)面基板の使用により成功した、a 軸配向 ZnO 薄膜の特性改善の結果も示す。

酸化亜鉛(ZnO)は、3.37 eV の直接遷移形の広い光学的禁制帯幅と 60 meV と大きな励起子の結合エネルギーを有することから、GaN に変わる近紫外領域での光デバイスの材料として期待されている。しかし、ZnO 薄膜は格子間 Zn あるいは O 欠陥に起因した多量の n 形残留キャリアを発生しやすいことから、低抵抗 p 形 ZnO 薄膜は未だ実現していない。また、ZnO 薄膜は基板上へ c 軸の c 軸が成長しやすいことが知られているが、c 軸配向 ZnO 薄膜を利用した量子井戸は、c 軸方向への強い極性に起因した分極による内部電界のため、効率の低下が懸念されている。

本研究で着目した a 軸配向 ZnO 薄膜は、アクセプター不純物の取り込み効率が c 軸配向 ZnO 薄膜と異なることが期待されている。さらに、極性を有しないことから高効率な量子井戸の形成が期待される。しかし、a 軸配向 ZnO 薄膜に関する研究は、c 軸配向 ZnO 薄膜に対して非常に少ない。

本研究の目的は、高品質な a 軸配向 ZnO 薄膜を作製することおよび a 軸配向 ZnO 薄膜の特性を明らかとすることである。

本論文では、亜鉛アセチルアセトナートと O₂ ガスを用いた大気圧 MOCVD 法という工業生産性に優れた手法で a 軸配向 ZnO 薄膜の作製をおこない、X 線回折(XRD)法、原子間力顕微鏡、Van der Pauw 法、フォトルミネッセンス測定を用いて ZnO 薄膜の特性を評価した。作製手法および評価方法の詳細は第 2 章に示した。

第 3 章では単結晶 Sapphire(011 $\bar{2}$)面上への ZnO 薄膜の成長に関して述べる。

はじめに、詳細な XRD 測定をおこない、単結晶 Sapphire(011 $\bar{2}$)面基板と ZnO 薄膜におけるエピタキシャルの関係が ZnO(11 $\bar{2}$ 0)//Sapphire(011 $\bar{2}$)および ZnO[0001]//Sapphire[10 $\bar{1}$ 1]であること、ZnO(11 $\bar{2}$ 0)面と Sapphire(011 $\bar{2}$)面間の格子不整合は ZnO[0001]において 1.56 %、ZnO[11 $\bar{0}$ 0]において 18.3 %であることを明らかとした。

次に、多量の O₂ ガス供給で ZnO 薄膜中の O 欠陥が低減可能か否かを検証するために、O₂ ガ

ス流量を変えて ZnO 薄膜を作製した。単結晶 Sapphire(011 $\bar{2}$)面基板上の ZnO 薄膜の電子密度は、O₂ガス流量の増加に従い減少し、最小で $2.75 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。この電子密度は MBE 法で作製した ZnO 薄膜と同程度の低い値であり、多量の O₂ガス供給という簡便な方法で、残留キャリア密度の低減に成功したといえる。しかし、多量の O₂ガス供給をおこない作製した ZnO 薄膜の 4.2 K におけるフォトルミネッセンススペクトルからは強いドナーアクセプターペア (DAP)発光が確認された。また、この DAP 発光は格子間 O に起因しており、格子間 O が、ZnO 薄膜の歪を緩和していることを示唆する結果が得られた。

第 4 章では単結晶 ZnO(11 $\bar{2}$ 0)面基板上へのホモエピタキシャル成長に関して述べる。

はじめに単結晶 ZnO(11 $\bar{2}$ 0)面基板の XRD 法による評価をおこなった。XRD 2θ - ω および ω スキャンの半値全幅は数十秒のオーダーであり、単結晶 ZnO(11 $\bar{2}$ 0)面基板の結晶性が優れていることが明らかとなった。

次に単結晶 ZnO(11 $\bar{2}$ 0)面基板上へ成長した a 軸配向 ZnO 薄膜の特性を評価した。単結晶 ZnO(11 $\bar{2}$ 0)面基板上の ZnO 薄膜の表面は比較的平坦であり、室温のフォトルミネッセンススペクトルでは可視領域の発光は弱く、また、自由励起子発光が支配的であった。ZnO(11 $\bar{2}$ 0)面基板上へ成長した a 軸配向 ZnO 薄膜は欠陥が少ない良質な結晶であることが確認された。

単結晶 ZnO(11 $\bar{2}$ 0)面基板上の a 軸配向 ZnO 薄膜と単結晶 Sapphire(011 $\bar{2}$)面上の a 軸配向 ZnO 薄膜の特性を比較した結果、単結晶 ZnO(11 $\bar{2}$ 0)面基板上の ZnO 薄膜の特性は、単結晶 Sapphire(011 $\bar{2}$)面上よりも、結晶性、表面性、PL 特性すべてにおいて優れていた。

単結晶 ZnO(11 $\bar{2}$ 0)面基板上へのホモエピタキシャル成長をおこなうことで、a 軸配向 ZnO 薄膜の特性を改善することに成功した。

本論文は、極性を有する c 軸配向 ZnO 薄膜よりも優位な点を持つ、無極性 a 軸配向 ZnO 薄膜に関する報告であり、本研究をとおして a 軸配向 ZnO 薄膜の特性が明らかとなった。また、単結晶 ZnO(11 $\bar{2}$ 0)面基板上へホモエピタキシャル成長をおこない、優れた特性を有する a 軸配向 ZnO 薄膜の作製に成功した。

論文内容要旨 (英文)

平成 14 年度入学 大学院博士後期過程
生体センシング機能工学専攻 生体機械情報学 講座

氏 名 柏葉 安宏



論 文 題 目 **Evaluation of characteristics of a-axis-oriented ZnO films prepared by metal organic chemical vapor deposition**

Heteroepitaxial growth and homoepitaxial growth of a-axis-oriented zinc-oxide (ZnO) films were successfully achieved by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) on sapphire (01 $\bar{1}$ 2) and ZnO (11 $\bar{2}$ 0) substrates, respectively. Characteristics of homoepitaxial ZnO films were superior to those of heteroepitaxial ZnO films.

ZnO is a promising semiconductor material for highly efficient ultraviolet optical devices because it has a direct wide band gap of 3.37 eV and a large excitonic binding energy of 60 meV. An a-axis-oriented ZnO film is more advantageous than a c-axis-oriented ZnO films for preparation of p-type ZnO and quantum wells, because an a-axis-oriented ZnO film has non-polarity.

In this paper, I describe the characteristics of a-axis-oriented ZnO films prepared on sapphire (01 $\bar{1}$ 2) and ZnO (11 $\bar{2}$ 0) substrates.

ZnO films were prepared by an atmospheric pressure MOCVD. The starting material of a Zn source was zinc acetylacetonate ($\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$), and the reaction gas for $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2)_2$ was O_2 gas. ZnO films were easily and safely prepared by this simple growth system. Characteristics of a-axis-oriented ZnO films were evaluated by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy, Van der Pauw method and photoluminescence (PL) measurement.

Electron density of a-axis-oriented ZnO films on a sapphire (01 $\bar{1}$ 2) substrate decreased with increase in O_2 gas flow rate. The lowest electron density of a ZnO film on a sapphire (01 $\bar{1}$ 2) substrate was $2.75 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, and this value was almost the same as that of c-axis-oriented ZnO films grown by MBE. ZnO films with low electron density showed strong PL

emission due to donor-acceptor pairs.

However, characteristics of a-axis-oriented ZnO films were remarkably improved by using a ZnO (11 $\bar{2}$ 0) substrate. ZnO films on a ZnO (11 $\bar{2}$ 0) substrate dominantly showed PL emission due to free-exciton.





ZnO films on a ZnO (11 $\bar{2}$ 0) substrate are of excellent quality, and homoepitaxial growth is advantageous for growth of high-quality a-axis-oriented ZnO films.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成17年 2月 2日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 松下 若一 
副査 大嶋 重利 
副査 石井 修 
副査 佐藤 学 

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 生体センシング機能工学 専攻
氏名 柏葉 安宏

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

..... 有機金属化学気相成長法による a 軸配向酸化亜鉛薄膜の作製と評価

3. 学位論文公聴会

開催日 平成 17年 1月 26日
場 所 山形大学工学部 9号館 300-2教室

4. 審査年月日

論文審査 平成17年 1月26日 ~ 平成17年 1月28日
最終試験 平成17年 1月31日 ~ 平成17年 2月 2日

5. 学位論文の審査及び最終試験の結果

(1) 学位論文審査 合格
(2) 最終試験 合格

6. 学位論文の審査結果の要旨

別紙のとおり

7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別紙

専攻名	生体センシング機能工学専攻	氏名	柏葉 安宏
学位論文の審査結果の要旨			
<p>現在、青から近紫外領域での発光および受光素子の高効率化が求められている。本学位論文では、青から近紫外領域での高効率な発光素子材料として、酸化亜鉛(ZnO)を選択している。さらに、低抵抗 p 形 ZnO 薄膜の作製が期待され、高効率な量子井戸構造の形成に有利な無極性の a 軸配向 ZnO 薄膜に着目している。この a 軸配向 ZnO 薄膜に関する研究報告は少ないのが現状であり、本論文により明らかとされた a 軸配向 ZnO 薄膜の特性は、学術的に非常に重要である。特に a 軸配向 ZnO 薄膜のホモエピタキシャル成長は、報告例が無いことから、価値有るデータといえる。また、本論文における薄膜作製手法は工業生産性に優れた大気圧有機金属化学気相成長(MOCVD)法であり、工学への寄与を図っている。有機金属(MO)原料としては、安定、安全、安価な亜鉛アセチルアセトナートを使用し、人体や環境へも配慮している。論文の内容は以下の通りである。</p> <p>本論文は全 5 章より構成されている。第 1 章では、本研究の背景を述べており、ZnO の特徴、a 軸配向 ZnO 薄膜の優位性と研究目的を説明している。</p> <p>第 2 章は、実験および測定方法をまとめたものであり、MO 原料、反応ガス、成膜装置、薄膜堆積基板、評価方法について述べている。</p> <p>第 3 章では単結晶 Sapphire(01$\bar{1}$2)面基板上へ作製した a 軸配向 ZnO 薄膜について記している。初めにエピタキシャルの関係、格子不整合率を述べ、MBE で作製した ZnO 相当の薄膜が得られていることを示している。次に真空装置では困難な多量の酸素ガス供給により、電気的特性としては電子密度の低減を実現し、その結晶性、表面形態および PL 特性等を明らかとした。</p> <p>第 4 章では a 軸配向 ZnO 薄膜の更なる品質改善のためにおこなったホモエピタキシャル成長に関してまとめている。本章で明らかとされた a 軸配向のホモエピタキシャル ZnO 薄膜の諸特性は単結晶 Sapphire(01$\bar{1}$2)面基板上の結果よりすべてにおいて優れており、a 軸配向 ZnO 薄膜の特性を改善することに成功している。</p> <p>第 5 章は結論であり、論文を総括している。</p> <p>上述のように、本研究では高品質な無極性の a 軸配向 ZnO 薄膜の作製に成功し、その特性を明らかとしている。</p> <p>本研究の成果は、国際会議において本人が 2 回の発表をおこなっている。また、学術雑誌には 2 報が掲載されている。</p> <p>これらの研究成果は、学術的・工学的に価値の有る知見を多く含んでおり、よって博士論文として十分なものと認め、合格と判定した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>本学位論文は、高品質な無極性の a 軸配向 ZnO 薄膜に関してその重要性を示唆し、実際に高品質な無極性の a 軸配向 ZnO 薄膜の作製に成功し、その特性を明らかとしており、今後の高効率な発光素子作製に対して、重要な指針になるものと期待される研究成果である。</p> <p>学位論文公聴会における質疑応答、口頭試問を通じて、論文の意義、独創性、新規性を分かりやすく説明すると共に、関連する知識、理解力、洞察力、問題解決能力など博士(工学)として必要とされる十分な能力を備えていると認められた。よって、最終試験に合格と判定した。</p>			