

非極性面ZnO薄膜成長と光熱偏向分光法による欠陥準位の検出に関する研究

NAKAURA, Takuya / 中浦, 拓也

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

127

(発行年 / Year)

2016-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2016-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(理工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2015 年度 修士論文

非極性面 ZnO 薄膜成長と 光熱偏向分光法による 欠陥準位の検出に関する研究

GROWTH OF NONPOLAR PLANE ZINC OXIDE THIN FILMS AND
DEFECT LEVEL DETECTION BY
PHOTOTHERMAL DEFLECTION SPECTROSCOPY

指導教員 石垣隆正 教授

法政大学大学院理工学研究科

応用化学専攻修士課程

14R2121

ナカウラ タクヤ
中浦 拓也

To fabricate p-type ZnO thin films reproducibly and to apply to LED, nonpolar a-plane ZnO thin films doping with nitrogen (a-ZnO:N) have been deposited on r-plane sapphire substrates by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD). To activate dopant atoms, ZnO films were annealed in atmospheric pressure oxygen. In growth of semiconductor thin films, it is important to find correlation between growth condition and defect of semiconductor thin film. Since it is needed to detect defect levels of semiconductor thin films sensitively, it has been set up the equipment of photothermal deflection spectroscopy (PDS) to detect defect levels in band gap of fabricated ZnO films.

As-deposited a-ZnO:N films had very high N concentration of more than 10^{21} cm^{-3} by supplying mix gas with N_2O and NO. The surface of as-deposited a-ZnO:N films was rough. Bandgap energy and band edge emission intensity of as-deposited a-ZnO:N films were declined. Annealing improve the quality of a-ZnO:N film which was deposited supplying NO gas at 0.5 sccm. The N concentration was maintained by more than 10^{19} cm^{-3} even after annealing. In the electric characteristic evaluation such as thermal electromotive force evaluation and hall measurement, the annealed a-ZnO:N film showed p-type conductivity. Band line-up of N-doped ZnO before and after the annealing was determined by band gap energy and energy at maximum of valence band evaluated by x-ray photoelectron spectroscopy. Fermi level of a-ZnO:N films was shifted to the center of bandgap. The variation of band structure of annealed a-ZnO:N film contradicts the electric characteristic evaluation. It is considered that fermi level of the annealed a-ZnO:N film reflected impurities which contributed n-type conduction and precipitated on the surface. It is needed to perform sensitive defect level evaluation to deepen understanding of band structure.

PDS equipment has been improved by introduction of interferometer to detect signal. Although alignment of probe light, pump light and sample to maximize signal was performed carefully, enough signal to measure defect levels wasn't detected. Further improvement is needed from approach of two, rise of probe light deflection and improvement of the measurement sensitivity. It is effective to make alignment easy by introduction of micrometer.

When PDS equipment is completed, it becomes possible to consider correlation between growth conditions and defects of a-ZnO thin film deposited by MOCVD. It is expected to establish growth conditions and fabricate p-type ZnO reproducibly.

目 次

第 1 章 序 論	1
1 緒言	1
2 ZnO	2
2.1 ZnO の物性	2
2.2 ZnO の LED への応用	3
2.3 有機金属化学気相堆積法による ZnO 薄膜成長	4
2.4 ZnO への N ドープ	5
2.5 非極性面 ZnO 薄膜	7
3 半導体の欠陥評価	9
3.1 電氣的な欠陥評価技術	9
3.1.1 DLTS 法	9
3.1.2 ICTS 法	10
3.1.3 光容量法	11
3.2 光学的な評価技術	11
3.2.1 フォトルミネッセンス法	12
3.2.2 光伝導電流測定	12
4 光熱偏向分光法	13
4.1 光熱偏向分光法の原理	14
4.2 光熱偏向分光法の理論	14
4.3 光熱偏向分光装置の基本構成	21
5 研究目的	41
第 2 章 MOCVD 法による a 面 ZnO 薄膜の成長	42
1 緒言	42
2 MOCVD 法による N ドープ a 面 ZnO 薄膜の成長	42
2.1 実験装置	42
2.2 実験方法	45
2.3 評価方法	47
2.4 実験結果と考察	57
2.4.1 表面観察結果	57
2.4.2 構造評価	58

2.4.3 N 濃度測定	68
2.4.4 発光特性評価	70
2.4.5 電気的特性評価	72
2.4.6 バンド構造評価	76
3 デバイス作製および特性評価	78
3.1 ZnO / ZnO:N 積層膜の作製	78
3.2 デバイス作製プロセス	82
3.3 デバイス特性評価	83
3.3.1 評価方法	83
3.3.2 デバイス特性評価	85
4 まとめ	87
 第 3 章 光熱偏向分光装置の開発	89
1 緒言	89
2 測定システムの開発	89
2.1 実験方法	89
2.2 実験結果	94
3 光熱偏向分光装置の開発	95
3.1 実験方法	95
3.2 実験結果	100
4 光熱偏向分光装置の改良	101
4.1 実験方法	101
4.1.1 励起光源系における装置改良	103
4.1.2 偏向計測系における装置改良	106
4.2 実験結果	109
5 まとめ	111
 第 4 章 結 言	113
 参考文献	115
謝辞	120

第 1 章

序 論

1 緒言

近年、従来デバイスに用いられてきた半導体にはない多くの特徴的な物性を持つワイドギャップ半導体が注目され、ワイドギャップ半導体デバイスの実現のため研究が盛んに行われてきた。現在では、その物性を活かした新規の光・電子デバイスが次々に生まれている。代表的な例として、窒化ガリウム(GaN)を用いた青色発光ダイオード(LED)が挙げられる。青色 LED によって、光の 3 原色青・緑・赤の LED が揃ったことにより、白色 LED が作れるようになった。この白色 LED は、従来の白色光源にはなかった超小型・超軽量・長寿命・容易駆動などの特徴があり、急速に普及した。照明器具や液晶ディスプレイ、信号機など幅広い分野で利用され、省エネルギーに大きく貢献している[1]。

我々の生活に様々な恩恵をもたらす LED であるが、普及は十分に進んでいない。特に大きな理由としてコスト面がある。これは GaN そのもののコストが高いためである。この問題へのアプローチとして、LED の材料を他の物質に置き換えようという取り組みが行われている。そこで注目を集めているのが、材料自身が安価で我々の生活にも広く使われている酸化亜鉛(ZnO)である。現在、ZnO を用いた LED 実現に向けた研究が盛んに行われている。

半導体薄膜材料を用いたデバイスを実現するためには、材料そのものの高品質化が重要である。そのために薄膜成長を行い、発生した欠陥を評価して成長条件との相関を考察する必要がある。

本章では、ZnO 薄膜成長に関する理論、半導体材料の欠陥評価方法、様々な欠陥評価方法の中でも高感度な測定が可能な光熱偏向分光法について述べる。

2 ZnO

Zn は、資源的に極めて豊富で、地殻中の元素存在比では 23 位である。その酸化物である ZnO は、自動車のタイヤのゴムを硬くする添加剤やガラスへの添加剤として日本だけで年間数万トンも消費されており、化粧品やベビーパウダーの白色顔料としても使用される安価で人畜無害な化成品である[2]。

2.1 ZnO の物性

ZnO は、常温・常圧で Fig. 1.1 に示すようなウルツ鉱型構造をとる結晶である。亜鉛原子と酸素原子のそれぞれが互いの 4 個の原子により四面体配位されている。ZnO の物性データを Table 1.1 に示す[2][3]。

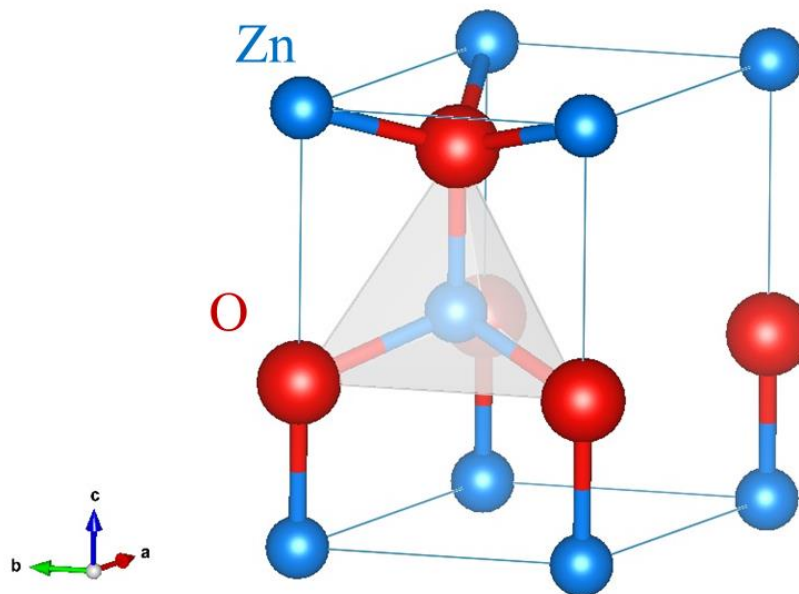


Fig. 1.1 ZnO の結晶構造

Table 1.1 ZnO の物性

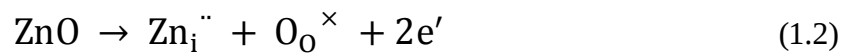
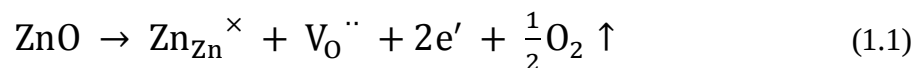
項目	物性値
式量	81.39
融点(K)	2248(加圧下)
蒸気圧(Pa)	1600 (1773 K) 1.0×10^5 (2223 K)
比熱容量(J K ⁻¹ mol ⁻¹)	40.3
熱伝導率(W m ⁻¹ K ⁻¹)	54
線熱膨張率(K ⁻¹)	2.92×10^{-6} (a // c) 4.75×10^{-6} (a $\perp$ c)
密度(g cm ⁻³)	5.676
比誘電率	8.15
モース硬度	4～5
バンドギャップエネルギー(eV)	3.37
屈折率	1.9～2.0
励起子結合エネルギー(meV)	59～63
格子定数(Å)	a = 3.250, c = 5.207
ボンド長(Å)	1.99

2.2 ZnO の LED への応用

ZnO の薄膜は、大きなバンドギャップエネルギーを持つⅡ-VI族のワイドギャップ半導体として、青色及び白色発光デバイスへの応用が期待されている。また、現在 LED 材料として用いられている GaN を置き換える有力候補とされている。その理由は、GaN とほぼ同程度のバンドギャップを持ち、GaN と同じく直接遷移型であるため、また発光の起源となる励起子の結合エネルギーが GaN よりも高いためである。ZnO のバルクが GaN のよりも簡単に良質に作製できることも理由のひとつである[4]。GaN の結合エネルギー25 meV を大きく上回り、

発光デバイスの高効率化そして低消費電力化が期待される。同様に、室温の熱エネルギーよりも倍以上も結合エネルギーが高く、励起子が解離せず熱的に安定して存在できるため、温度変化に対して発光特性の揺れが小さくデバイス応用に有利に働く[5]。また、材料自身が安価であること、成長温度が GaN に比べて低いため、幅広い基板の選択が可能で安価な基板を使用できることから、既存の LED のさらなる低価格化が期待される。

しかし、ZnO は伝導性の制御が大変困難であるため、ZnO を用いた LED の実現には至っていない。それは、ZnO には電子が多い n 型になりやすい性質があるためである。n 型伝導をもたらす原因として、結晶構造中に生じる欠陥である酸素空孔や格子間亜鉛がある[6]。欠陥方程式を以下の(1.1)式、(1.2)式に示す。



また、p 型伝導制御のため異なる原子をドーピングすると、自己補償効果により n 型をもたらす欠陥が発生する[6]。直流電流で駆動して電流注入発光を可能にするには、ZnO の p 型化および pn 接合を実現する必要がある。

2.3 有機金属化学気相堆積法による ZnO 薄膜成長

ZnO などの半導体薄膜の成長法として、有機金属化学気相堆積法(Metalorganic chemical vapor deposition : MOCVD)がある。薄膜作製の原料に有機金属を使用した化学蒸着法(CVD)の 1 つである。CVD 法では、適当なキャリアガスによって原料を基板の直上まで運び、熱などのエネルギーによる分解・反応過程を経て基板とエピタキシャル成長を行う。成膜中の成膜チャンバー内の全圧は高く、

必ずしも真空が必要ではない。原子レベルでの制御性があり、原料ごとの流量調整が可能であるため、組成比の調節が簡単で多元素材料でも成膜できる。また、比較的大面積で均一な薄膜が得られる手法として知られ、大量生産性に優れている。

MOCVD 法をはじめとする CVD 法は、原料を分解・反応させるエネルギーの種類によって分類される。その分類には、熱をエネルギーとする熱 CVD 法、プラズマを用いるプラズマ CVD 法、光を用いる光 CVD 法などがある。

ZnO 成長の場合、原料のジエチル亜鉛(DEZn)、ジメチル亜鉛(DMZn)とともに、反応性ガスとして酸素 O_2 、窒素酸化物 NO_x 、 H_2O 、アルコールなどが使用されている。

伝導制御のために、MOCVD 法では成膜中に不純物となるガスを導入しその流量を調節することで、物質への不純物添加およびその制御を行う[5]。

2.4 ZnO への N ドープ

ZnO を p 型制御するために、異種原子を結晶中にドープする方法が用いられる。異種原子の価電子が結晶中の置換される原子の価電子より多い場合、Fig. 1.2(a)に示すようにバンド構造の伝導帯の下にドナー準位がつくられ、ここを過剰の電子が占めるため n 型となる。異種原子の価電子が結晶中の置換される原子の価電子より少ない場合には Fig. 1.2(b)に示すように、価電子帯の上にアクセプター準位がつくられる。価電子帯内の電子は励起により容易にアクセプター準位に上がる。この結果、価電子帯内にホールが生成して正の電荷が運ばれるため p 型となる[7]。

ドープする原子として、リチウム(Li)、銅(Cu)など Zn を置換する原子、リン(P)やヒ素(As)など O を置換する原子がある。中でも有力なドーパントは窒

素(N)である。理由は、ZnO の酸素(O)原子とイオン半径が近く、価電子数が6であるOを価電子数5のNで置換しホールが発生するためである[8]。また、イオン化エネルギーが高いこと、取り扱いが簡便であること、材料が豊富で毒性が低いこともNがZnOへのドーパントとして注目される理由である[9]。

ZnO へのNドーピングを行う際には、 NH_3 、 N_2 、 NO 、 NO_2 、 N_2O などが用いられる[8]。 NH_3 使ったNドーピングでは、成長温度によって効果が変わることが報告されている。基板温度を $650\sim 800^\circ\text{C}$ とした中で、低温領域ではNはZnだけでなくHとも結合する。その結果、薄膜中には ZnNH として取り込まれる。基板温度を上げることで、 ZnNH のN-H結合が切れて、Nのアクセプターとしての活性が高まる[10]。 N_2 を使う場合には、Zn-Oの間に位置する格子間酸素(O_i)、Oサイトを置換する N_2 ($(\text{N}_2)_\text{O}$)、ZnとNがそれぞれOサイトを置換する複合欠陥($\text{N}_\text{O}-\text{Zn}_\text{O}$)、NがOサイトを置換しZnが格子間に入る複合欠陥($\text{N}_\text{O}-\text{Zn}_i$)が生じる。N濃度が低いとき、アクセプターは酸素空孔 V_O によって補償され、N濃度が高いときは $\text{N}_\text{O}-\text{Zn}_\text{O}$ 複合欠陥によって補償される[11]。 N_2O を用いる場合は、 N_2O が N_2 、 O_2 、 NO 、 NO_2 などに分解し、またNがOサイトを置換するNOの形成エネルギーが正の値であるためNドーピングが困難である[12][9]。 NO や NO_2 を用いる場合、 N_O の形成エネルギーは特にZnが豊富な条件において低く、負の形成エネルギーを持つ。このため、 NO や NO_2 により効率的なNドーピングが可能である。また、同時にアクセプターの補償欠陥 $(\text{N}_2)_\text{O}$ も形成されやすいので、いかに原子状窒素Nを供給するかがZnOへのNドーピングにおいて重要である[8]。

ここで述べたとおり、ZnO へのNドーピングのために不純物添加を行うと、様々な欠陥が生じてアクセプターを補償することが多い。そこで、有効とされているのがNドーピングZnOのアニール処理である。アニールにより活性化したNによって、酸素空孔などn型伝導を与えるドナーを補償することができる[13]。

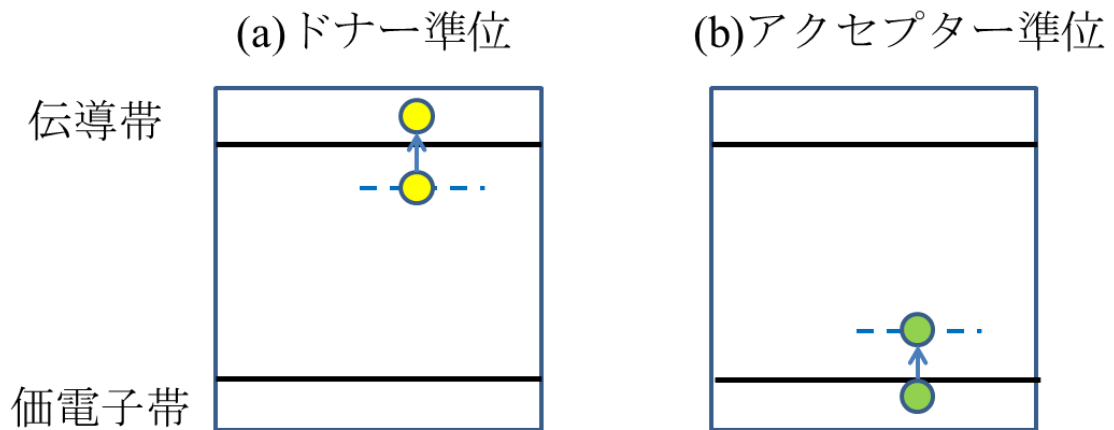


Fig. 1.2 ドナー準位およびアクセプター準位

2.5 非極性面 ZnO 薄膜

六方晶系ウルツ鉱型構造などの対称性の低いイオン性をもつ結晶がひずんだ場合、piezo電界という電界が発生する[3]。成長方向に極性を持つc面ZnOをc面サファイア(0001)基板上に成長したときに、格子ミスマッチが18%と大きいいため結晶がひずみ、piezo電界が生じる。デバイスの作製でZnOよりもバンドギャップの小さな $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ や $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ などの発光層を入れたとき、c軸方向のバンド構造に傾斜が生じる[2]。Fig. 1.3に発光層を入れたZnOデバイスのpiezo電界が生じたときのバンド構造を示す[14][15]。バンド構造の傾斜により、注入された電子・ホール対の発光再結合エネルギーの減少による発光波長の長波長化、電子とホールの存在確率分布の差かなりの減少による発光効率の減少などが起こる[2][16]。

発光効率の高い発光デバイスを作製するためには、piezo電界を避けなければならない。そこで、成長方向に極性のない非極性面の薄膜が求められる。r面サファイア(1 $\bar{1}$ 02)基板上にZnO成長を行うと、無極性a面ZnO(11 $\bar{2}$ 0)が得られる。Fig. 4に六方晶系の結晶構造における面方位を示す。この場合も基板

と 18%のミスマッチがあるが、成長方向に極性がないため、piezo電界の影響を無視することができる[17]。したがって、無極性 a 面 ZnO を成長することが ZnO を用いた LED の実現に有利である。しかし、ZnO は c 軸方向に成長しやすく、c 面に垂直な a 面の成長がしにくいため、良質な a 面 ZnO 薄膜の成長が課題となっている。

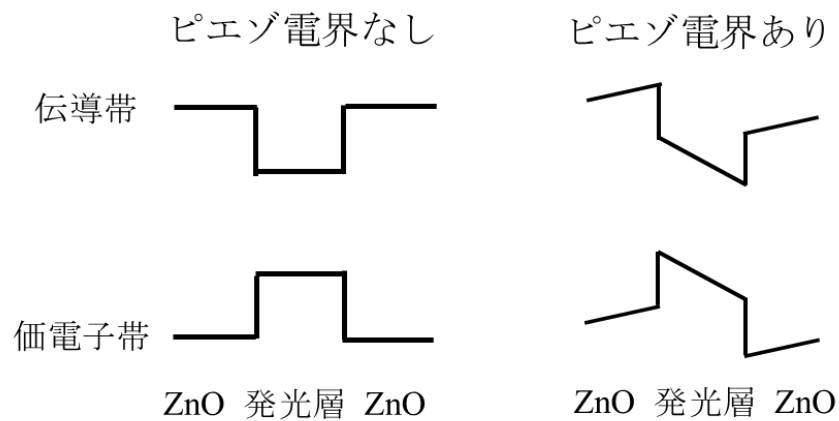


Fig. 1.3 piezo電界発生時のバンド構造

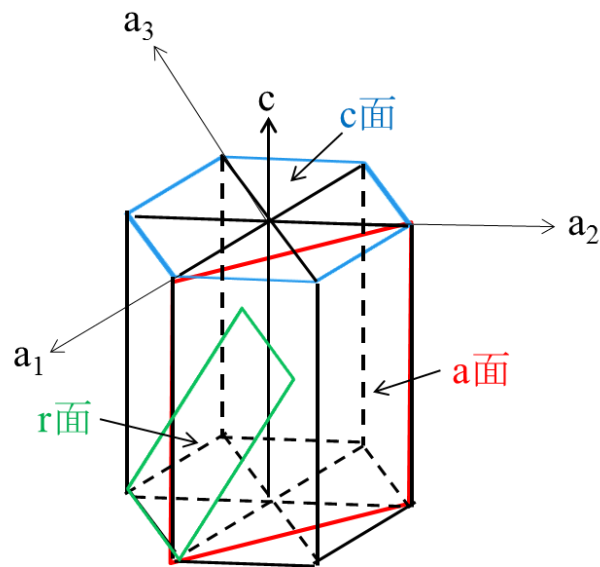


Fig. 1.4 六方晶系の結晶構造における面方位

3 半導体の欠陥評価

半導体の欠陥評価技術には様々な方法がある。欠陥による深いエネルギー準位は、ルミネッセンスや光吸収のスペクトルを求める場合を除いて、いろいろなパラメータの温度依存性から求めるのが一般的である。すなわち、活性化エネルギーを測定してエネルギー準位を決める。しかし、キャリアの捕獲に格子緩和を伴う場合には、測定で求めた見かけ上の活性化エネルギーが、本来の活性化エネルギーとは異なるので注意を要する[18]。

3.1 電気的な欠陥評価技術

深いエネルギー準位の荷電状態は、キャリアの捕獲、放出、再結合あるいは発生に伴って変化する。深いエネルギー準位の荷電状態の違いを空乏層容量の変化として検出する方法を総称して、接合容量法という。深いエネルギー準位の荷電状態は、温度変化、光照射、バイアス電圧の変化などによって変化する。そこで深いエネルギー準位の荷電状態を変えるために加える外部パラメータの種類によって熱刺激容量(Thermally Stimulated Capacitance : TSCAP)法、光容量 (Photocapacitance : PHCAP)法、過渡容量法といった名称が付けられている。中でも DLTS(Deep Level Transient Spectroscopy)法とそれを変形した方法は、感度、直感性、弁別性などに優れているため、深いエネルギー準位の評価に多用されている[18]。

3.1.1 DLTS 法

DLTS 法の本質は、温度を掃引することによって 2 つ以上の過渡現象を分離するための信号処理の方法にある。したがって、DLTS 法の信号処理の考え方は、空乏層容量の解析だけでなく、過渡電流(電流 DLTS 法)、光伝導の過渡応答の

解析(PITS 法 : Photo-Induced current Transient Spectroscopy)などにも応用されている。

通常の DLTS の測定モードでは、逆方向バイアスの減少、増加を繰り返すパルス電圧を接合に印加する。n 型中の電子トラップについて考えると、逆方向バイアスを増加した状態では空乏層容量は時間とともに増大する。接合容量の過渡的な変化に注目すると、高温になるほど時定数が短くなる。DLTS 信号は、2 つの定まった時刻 t_1 、 t_2 における容量値の差を、温度に対して測定することによって得られる。DLTS 信号はある温度 T_m において極値をとるため、DLTS スペクトルは 1 つの深いエネルギー準位に対して 1 つのピークを示す。熱的放出割合の活性化エネルギー ΔE_t は、2 つ時刻のいくつかの組み合わせに対して信号を測定し、 $\log(T_m^2 \tau_m)$ を $1 / T_m$ に対してプロットすることで得られる。ここで、 τ_m は $\tau_m = (t_1 - t_2) / \ln(t_1 / t_2)$ である。 ΔE_t は伝導帯準位と深いエネルギー準位の差であることから、 ΔE_t を求めることで深いエネルギー準位を検出することができる [18]。

3.1.2 ICTS 法

DLTS 法では、温度を掃引することで多数の深いエネルギー準位を弁別する。これに対し、ICTS(Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy)法では、一定の温度で接合容量の過渡的な変化のデータを取り込んだのちデータ処理を行うことで、DLTS と等価なスペクトラムを得ることができる。ICTS 信号を時刻の対数に対してプロットすると、時定数と深いエネルギー準位密度をスペクトルの形で知ることができる [18]。

3.1.3 光容量法

深いエネルギー準位からのキャリア熱的放出が無視できる程度の低温であれば、バイアス電圧を一定にしたまま単色光を照射すると深いエネルギー準位の電子占関数が増加する。深いエネルギー準位密度がキャリア密度に比べて純分小さければ、電子占有関数の変化は接合容量の変化に比例する。このように単色光のエネルギーを順次掃引させて容量変化を測定する方法を総称して、光容量(PHCAP)法という。光子エネルギー $h\nu$ を掃引したときの光容量スペクトルでは、深いエネルギー準位からの光イオン化は、価電子帯あるいは伝導帯に対してのみ起こる。価電子帯準位を E_v 、伝導帯準位を E_c とすると、深いエネルギー準位 E_T が伝導帯に近いときには $h\nu \sim E_c - E_T$ において容量が階段状に変化する。したがって、この変化量と光子エネルギーの値から、深い準位密度とエネルギー準位の換算値を求めることができる[18]。

3.2 光学的な評価技術

光学的評価には、評価目的に応じてさまざまな測定方法がある。半導体中の不純物の作るエネルギー準位に関する精密な情報を光吸収法、フォトルミネッセンス法、光伝導度などから得ることができる。試料が厚い場合、光吸収スペクトルから不純物によるスペクトルが測られ、そのエネルギー準位や濃度を正確に求めることができる。しかし、エピタキシャル薄膜のような薄膜結晶の場合は、吸収長の小さなことや基板による光吸収などのために用いることが難しい。また、光反射測定も感度が低いことからフォトルミネッセンス測定が用いられる。光伝導測定は、感度の良い光検知器がない赤外領域での不純物分析に使用される[18]。

3.2.1 フォトルミネッセンス法

フォトルミネッセンス(Photo Luminescence : PL)法は、物質に光を照射して励起された電子が基底状態に戻る際に発生する光を測定する評価法である。比較的広いバンドギャップを持つ半導体の研究において威力を発揮してきた。原理的には電極や表面摩擦などを必要としない非破壊的評価法である。また、試料の厚さにはこだわらず、励起光波長や試料の吸収係数にもよるが、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚さがあれば測定可能である。試料の大きさについても励起光のスポットの大きさがあればいい。このように試料に対して融通性が大きいことが大きな長所となっている。深いエネルギー準位を形成する欠陥は、必ずしも光学的に活性ではないが、遷移金属原子やある種の準位は、PL 法により感度良く測定することが可能であり、スペクトルの解析により他の測定方法では得られない貴重な情報をもたらす。

励起光源として、半導体のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ紫外光のレーザーを用いる。光照射によって試料から発した光をレンズで可能な限り集めて分光器で波長ごとに分ける。光検出器で特定の波長における光を検出してデジタルマルチメータで信号強度を測定する[18]。

3.2.2 光伝導電流測定

半導体に光を照射する時、その光のエネルギーがバンド幅より大きければ、価電子帯の電子は伝導帯に励起され、結晶内には励起電子とホールが生成される。半導体に電界をかけると、これらの光によって生じた過剰の自由キャリアのために伝導度が増大する。この光による伝導度の増加分を光伝導度という。

光伝導電流を測定する際には試料に電極をつける。通常、電極として光照射部をスリットとして開けておくようなマスクを用いて適当な金属を蒸着し、熱

処理によってオーム性電極とする。このような試料に分光した光を照射し、誘起された電流を測定する。ここで波長を走査することで光電流スペクトルが得られる。

光伝導現象には、光によるキャリア励起過程とキャリアの伝導過程の 2 つが含まれており、理論的な考察が複雑となる。さらに光電流の大きさは、照射強度に単純に比例するとは限らないので定量解析はますます困難になる。これを克服するために、光電流が常に一定になるように照射強度をコントロールする手法である定電流光伝導度測定法が開発されている。また、一般に高抵抗試料ではオーム性電極を形成することは極めて困難であり、光伝導電流測定結果はあいまいなものになってしまう[19]。

4 光熱偏向分光法

光熱偏向分光法（ Photothermal Deflection Spectroscopy : PDS ）は、物質の光吸収による励起状態からの非発光遷移に基づく、光学的な欠陥評価法である。励起状態からの発光遷移に基づいた PL 法とは相補的な関係にある。可視・紫外分光法など従来の分光透過法では測定できなかった微弱な光吸収を測定できるため、特に薄膜半導体において、サブギャップ吸収スペクトルを測定し、バンド端付近のギャップ内準位を評価する場合に大変有効である[20]。また、散乱の無視できない場合や透過光のない場合など、分光透過法では測定不可能な試料においても、光吸収スペクトルを測定することが可能である[21]。以下に PDS の原理、装置構成、理論について記述する。

4.1 光熱偏向分光法の原理

PDS の原理を Fig. 1.5 に示す。媒質中にある試料の表面に垂直な方向から、特定の波長を持つ単色光を照射したとき、価電子帯に存在する電子は、伝導帯や欠陥準位などのより高いエネルギー状態へ励起される。励起状態にある電子が緩和するときに、非発光遷移によりエネルギーが熱として放出される。ギャップ内準位に起因する発熱による試料周辺にある媒質の密度変化から、屈折率が変化するため[22]、試料表面近傍に He-Ne レーザーのようなプローブ光を通すと偏向してプローブ光の位置が変化する。この変化から物質の光学吸収スペクトルを測定することができ、試料のギャップ内準位を評価することができる[23]。

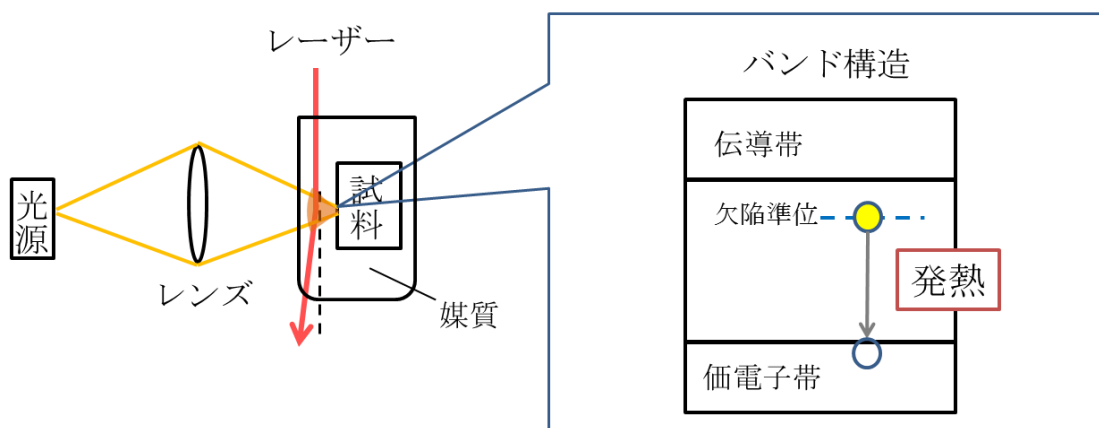


Fig. 1.5 光熱偏向分光法の原理

4.2 光熱偏向分光法の理論

Fig. 1.6 に示すように、光吸収に伴って発生した熱の流れを単純化した一次元モデルで PDS の理論を取り扱う。試料表面に照射する単色光の断続周波数を ω [rad/s] とする。試料は厚さ l_1 で、基板は厚さ l_2 である。y 平面に広がっている試料は励起光の幅 L に比べて大きいものとする。プローブ光は媒体中の熱の追従を考慮して、媒体の熱拡散長より短い距離 X_0 に試料表面に平行に通す。励

起光の吸収は試料の y 座標の $-L/2$ から $L/2$ の領域で起こり、光の吸収される領域では励起状態からの非発光遷移により光の断続周波数に同期した熱が発生する。熱拡散により、試料に接する媒体の境界層における温度勾配は、試料表面から遠ざかるにつれ減衰し、周期 $2\pi/\omega$ [Hz] で変化する。この減衰する温度勾配は媒体の熱拡散長に大きく依存している。

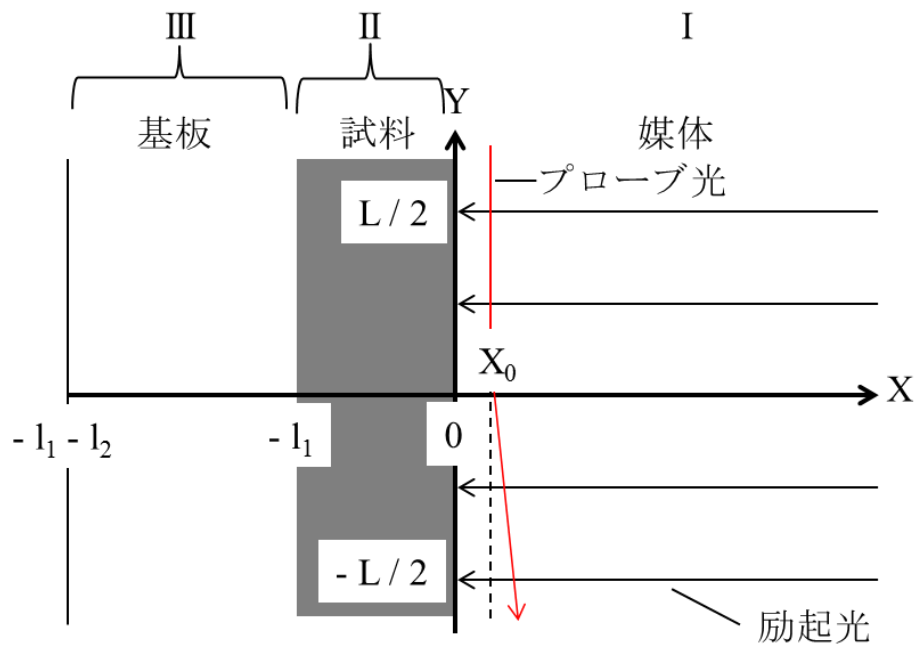


Fig.1.6 PDS の 1 次元モデル

Fig. 1.6 に示した 3 つの領域は以下に示す熱拡散方程式を満足する。熱源を含む領域 II では、(1.3)式のようになる。ただし、試料中の $-l_1 \leq x \leq 0$ での多重反射は無視する。

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} T_s(x, t) - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial}{\partial t} T_s(x, t) = \frac{\dot{H}(x, t)}{k_s} \quad (1.3)$$

熱源を含まない領域 I、III では(1.4)式のようになる。

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} T_i(x, t) - \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial}{\partial t} T_i(x, t) = 0 \quad (1.4)$$

ここで、添え字の i は、固体試料に対して s 、媒体に対して f 、基板に対して b とし、 T_i は複素温度[K]を表す。試料内部の位置 x で光吸収の結果生成する熱 $\dot{H}$ [W · cm⁻³]は(1.5)式のようになる。

$$\dot{H}(x, t) = \frac{1}{2} \eta I_0 \beta \exp(-\beta|x|) \operatorname{Re}[1 + \exp(j\omega t)] \quad (1.5)$$

η は熱変換効率で、ここでは $\eta = 1$ とする。 I_0 は入射光の強度[W · cm⁻²]、 β は光吸収係数[cm⁻¹]、 k_i は熱伝導率[cal / (cm · s · K⁻¹)]である。 α_i は熱拡散率[cm² / s]で(1.6)式のように表せる。

$$\alpha_i = \frac{k_i}{\rho_i C_i} \quad (1.6)$$

ρ_i は密度[g · cm⁻³]、 C_i は比熱[cal / (g · K)⁻¹]である。試料に吸収された光はすべて熱に変換され、変調周波数と比較して十分早い熱変換速度を有しているとする。また、励起光は、吸収係数の逆数である $1/\beta$ [cm]の位置まで進行する。

ここで、 $T_f(x, t)$ に注目する。これは室温 T_A を基準とした温度であり、したがって実際の温度は(1.7)式のようになる。

$$T_f(x, t)_{\text{actual}} = \operatorname{Re}[T_f(x, t)] + T_A \quad (1.7)$$

2つの熱拡散方程式を解くにあたり、試料で発生した熱の媒体および基板への伝導機構、すなわち界面での境界条件が必要となる。界面での温度および熱流の連続条件から(1.8)～(1.11)式に示す関係式が成り立つと仮定する。

$$T_b(-l_1, t) = T_s(-l_1, t) \quad (1.8)$$

$$T_s(0, t) = T_f(0, t) \quad (1.9)$$

$$k_b \left. \frac{\partial T_b}{\partial x} \right|_{x=b} = k_s \left. \frac{\partial T_s}{\partial x} \right|_{x=b} \quad (1.10)$$

$$k_s \left. \frac{\partial T_s}{\partial x} \right|_{x=0} = k_f \left. \frac{\partial T_f}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (1.11)$$

境界条件のもとで熱拡散方程式を解くと、時間に依存する媒体温度の成分は(1.12)式のようにになる。

$$T_f^{(ac)}(x, t) = \frac{A}{\beta^2 - \sigma_s^2} \times \left\{ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l_1} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l_1} + 2(b-r)e^{-\beta l_1}}{(f+1)(b+1)e^{\sigma_s l_1} - (f-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_1}} \right\} e^{\sigma_f x + j\omega t} \quad (1.12)$$

ここで、 $A \equiv I_0 \beta / 2k_s$ 、 $\sigma_i \equiv (1+j)a_i$ 、 $i = b, s, f$ である。 a_i は、熱拡散係数 $[\text{cm}^2/\text{s}]$ で $a_i \equiv (\omega / 2\alpha_i)^{1/2} \equiv 1/\mu_i$ のように表せる。 μ_i は熱拡散長 $[\text{cm}]$ である。また、(1.12)式中の r, b, f は、 $r \equiv (1-j)(\beta / 2\sigma_s)$ 、 $b \equiv (a_b k_b / a_s k_s)$ 、 $f \equiv (a_f k_f / a_s k_s)$ のように表せる。

時間に依存しない媒体温度の成分は、(1.13)式のようにになる。

$$T_f^{(dc)}(x) = -\frac{A}{\beta^2} \left\{ \frac{(1-e^{-\beta l_1})(1-F_{sb}\beta l_2)-\beta l_1}{1+F_{fs}Gl_1+F_{fb}Gl_2} \right\} \exp(-Gx) \quad (1.13)$$

G は、試料表面から媒体の温度が試料表面上の温度の $1/e$ になる位置までの距離の逆数である。また、 F は、 $F_{ij} \equiv k_i/k_j$ ($i = b, s$ 、 $j = f$) のように表される。

媒体領域(I)の屈折率 $n(\mathbf{x}, t)$ は、試料から発生した熱により空間的、時間的に変動する。プローブ光の軌線は、伝播媒質の屈折率が一様でない場合の軌線伝搬方程式から得られる。この方程式を(1.14)式に示す。

$$\frac{d}{ds} \left[n(\mathbf{r}, t) \frac{d\mathbf{r}}{ds} \right] = \nabla n(\mathbf{r}, t) \quad (1.14)$$

s は、 $y = L/2$ の位置から測られた光路に沿っての距離である。 $\mathbf{r}$ は s に沿った点の位置ベクトルである。

試料から熱が伝わってくる境界層での屈折率 n と励起光の周囲の温度における屈折率 n_0 との差および偏向角 θ が微小であることから、(1.14)式は(1.15)式のよう簡単にできる。

$$n_0 \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial y^2} = \frac{\partial}{\partial x} n(\mathbf{x}, t) \quad (1.15)$$

偏向したビームの経路に沿って(1.15)式を積分すると、(1.16)式のようにビームの偏向角 θ を表す式を得る。

$$\theta(x_0, t) = \frac{L}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \Big|_{T_A} \left[\frac{\partial}{\partial x} T_f(\mathbf{x}, t) \Big|_{x=x_0} \right] \quad (1.16)$$

ここで $T_f(x, t)$ は(1.17)式のようになる。

$$T_f(x, t) = T_f^{(ac)} + T_f^{(dc)}(x) \quad (1.17)$$

x_0 はプローブ光のビームオフセット、すなわちプローブ光を通す位置である。

さらに(1.18)式のようにマテリアルパラメータ T_0 を定義する。

$$-\frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \Big|_{T_A} \equiv \frac{1}{T_0} \quad (1.18)$$

(1.18)式が偏向角 θ と媒体との温度 T_f の関係を表す式で、温度勾配 $\partial T_f / \partial x$ および励起光が試料表面を照射する幅 L が大きいほど偏向角 θ は大きくなる。(1.12)式、(1.13)式からわかるようにプローブ光を試料表面から遠ざけるに従い、 $\partial T_f / \partial x$ が小さくなり、偏向角 θ も指数関数的に減少する。 T_0 は励起光の波長に対してゆっくりと変化する関数であるが、それを無視すると T_0 は媒体温度の周囲の温度からの微小なずれに対して一定であるとみなされる。

偏向角 θ も媒体温度と同様に、時間に依存しない成分 $\theta^{(dc)}$ と時間に依存する成分 $\theta^{(ac)}$ とからなり、(1.19)～(1.21)式を用いて以下の式を得る[24]。

$$\theta^{(dc)}(x_0) = \left(\frac{L G I_0}{2 T_0 k_s \beta} \right) \left\{ \frac{\beta l_1 K - (1 - e^{-\beta l_2})(1 - F_{sb} \beta l_2)}{1 + F_{fs} G l_1 + F_{fb} G l_2} \right\} \exp(-G x_0) \quad (1.19)$$

$$\theta^{(ac)}(x_0, t) = -\frac{1}{n_0} \cdot \frac{\partial n}{\partial T} \cdot L \cdot \sigma_f \cdot B \cdot \exp(-\sigma_f x_0 + j \omega t) \quad (1.20)$$

$$B = \frac{I_0 \beta}{2 k_s (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left\{ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l_1} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l_1} + 2(b-r)e^{-\beta l_1}}{(f+1)(b+1)e^{\sigma_s l_1} - (f-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_1}} \right\} \quad (1.21)$$

時間に依存しない成分 $\theta(\text{dc})$ は、試料表面から試料に隣接した媒体の層への定常の熱流束によって、プローブ光が一定の偏向をしていることを表している。偏向の dc 成分は、試料からの熱伝導によって、境界面と媒体層の間で急速に弱まる。このため、信号の dc 成分は考慮しなくてよい[25]。

したがって、信号の大きさは(1.20)式と(1.21)式から、屈折率の温度勾配、プローブ光が熱を受ける距離、励起光の強度、試料表面とプローブ光の距離、変調周波数に依存することが分かる。PDS 測定を行う際にはこれらを考慮しなければならない。

Fig. 1.7 に、媒質を水としたときの SiO_2 の光吸収係数 α に対する信号 $\theta(\text{ac})$ の相対的な振幅を示す[25]。変調周波数 $\nu = 50 \text{ Hz}$ 、試料の厚さ $l_1 = 50 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $b = 1$ 、 $f = 1.13$ 、 SiO_2 の熱拡散率 $\alpha_s = 1.95 \times 10^{-3} [\text{cm}^2/\text{s}]$ 、水の熱拡散率 $\alpha_f = 1.465 \times 10^{-3} [\text{cm}^2/\text{s}]$ 、プローブ光を通す位置 $x_0 = 5 \times 10^{-2} [\text{cm}]$ である。Fig. 1.7 より、 $\alpha = 1 \times 10^3 [\text{cm}^{-1}]$ 以下では信号は吸収係数に比例している[25]。また、媒質を水として SiO_2 を測定したときの光吸収係数 α に対する、測定信号と参照信号との位相差 Φ の大きさを Fig. 1.8 に示す。PDS では、光吸収係数の大きさによって位相差が変化する。

目的の信号を得るためには、周波数を低くする、励起光の直径を小さくし強度を上げる、励起光とプローブ光の高さを近づける、プローブ光の傾きをなくす、プローブ光を試料に近づけることが必要である[26]。特に PDS では、プローブ光の偏向を信号として読み取るためにレーザー光、励起光、試料位置の微調節が重要である。

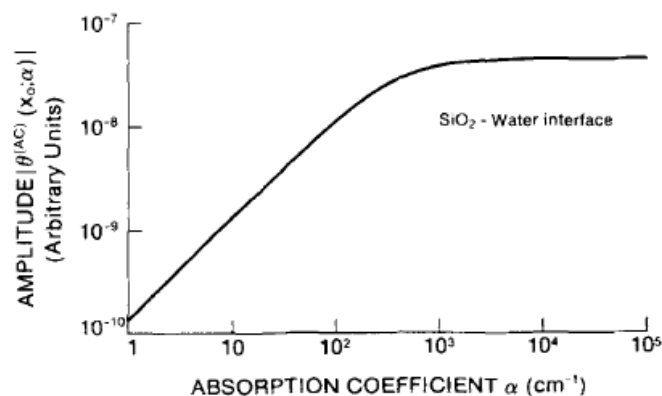


Fig. 1.7 SiO₂ の光吸収係数に対する信号 $\theta(AC)$ の変化

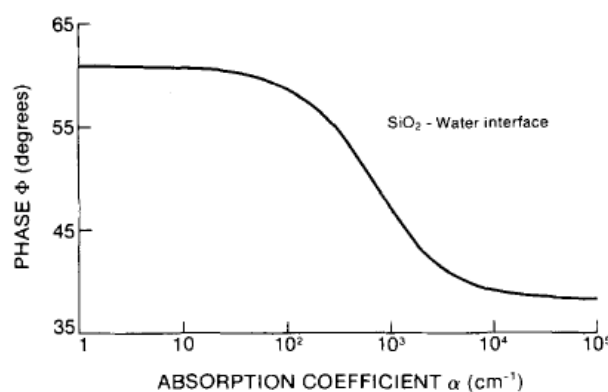


Fig. 1.8 SiO₂ の光吸収係数に対する位相差 Φ の変化

4.3 光熱偏向分光装置の基本構成

PDS で用いる装置図を Fig.1.9 に示す。装置構成は励起光源系と偏向計測系に分けられる。

励起光源系では、周波数が制御された単色光を試料表面に照射する。光源からの光は、分光器によって波長が制御され単色光となる。単色光は、チョッパで切り出され特定の周波数となり、レンズで集光された状態で試料に照射される。周波数の設定はチョッパ制御部で行われ、その周波数がロックインアンプに参照信号として送られる。

偏向計測系では、プローブ光の偏向を測定信号の変化から測定する。偏向を計測する位置検出器（PSD）では、位置検出器の中心から入光位置までの距離を信号に変換し、測定信号としてロックインアンプに送る。

信号処理を行うロックインアンプでは、参照信号と同じ周波数を持つ測定信号の振幅と位相差を測定することができ、雑音に埋もれた目的の信号のみを検出できる。目的の信号はPCにデータとして取り込まれる。

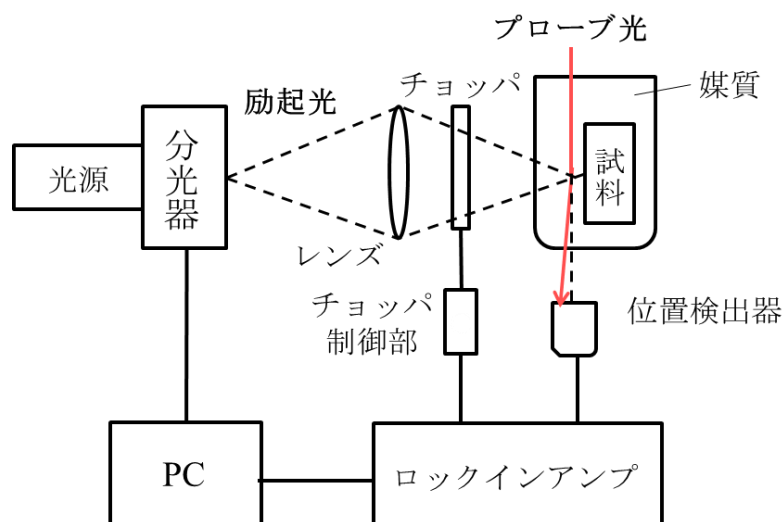


Fig. 1.9 光熱偏向分光装置の基本構成

PDS 装置で使用する主な装置について記述する。

I. 光源

● ハロゲンランプ

ハロゲンランプは、バルブ壁に石英を使用し、管内にハロゲンガスを封入した小型のタングステン電球である。

フィラメントが高温になると、タングステンが蒸発するので、一般の白熱電

球ではバルブ壁面が黒化し、フィラメントの消耗が速い。ハロゲンランプでは、封入されているハロゲンガスが、蒸発してきたタングステンと反応し、ハロゲン化タングステンになる。これは管内の対流によって、蒸発してきたタングステンをフィラメントに戻す作用(ハロゲンサイクル)を行うので、バルブの黒化と、フィラメントの消耗が阻止される。ハロゲンランプの寿命は、一般の白熱電球の約 2 倍である。

ハロゲンランプは、放射強度の経時変化が 0.5%以下と安定に動作でき、また分光分布特性が波長に関してなだらかで、分光測定が容易なため、分光放射輝度や照度の 2 次標準としても用いられている[27]。

- キセノンランプ

主としてアーク放電によるキセノンガスの励起によって発光する放電ランプである。バルブ内に電極を設け、電極間隔を 1~3 mm 程度にして放電により発光させる。高い輝度を持ち、入力電力変動や寿命中での相対分光分布の変化が少ない。分光分布は、紫外域から可視域にかけての連続スペクトルと、近赤外部の強力な線スペクトルからなる。特に可視域は、色温度約 6000 K の自然昼光に極めて近い分布を持つ[27]。

II. 分光器

分光器は、様々な波長が含まれた光から特定の波長の光を取り出し、単色光にする装置である。装置構成を Fig. 1.10 に示す。光を回折格子に入射する光学系、様々な色が混ざった光を各波長に分ける分散素子である回折格子、分散した光を出射する光学系、波長を選択する機構から構成されている。

入射スリットを通過した光は、コリメーターミラーで平行光となって集光ミ

ラーにより絞られ、回折格子に照射される。回折格子では(1.22)式に示す回折条件に基づいて、波長ごとに決まった特定の角度で光が強め合う光の回折が生じる。回折格子による光の回折の様子を Fig. 1.11 に示す。光の回折で強め合った光から単色光を取り出すことが可能である[28]。

$$m\lambda = d (\sin i + \sin \theta) \quad (1.22)$$

m : 次数 d : 回折格子の溝間隔 i : 入射角 θ : 回折角

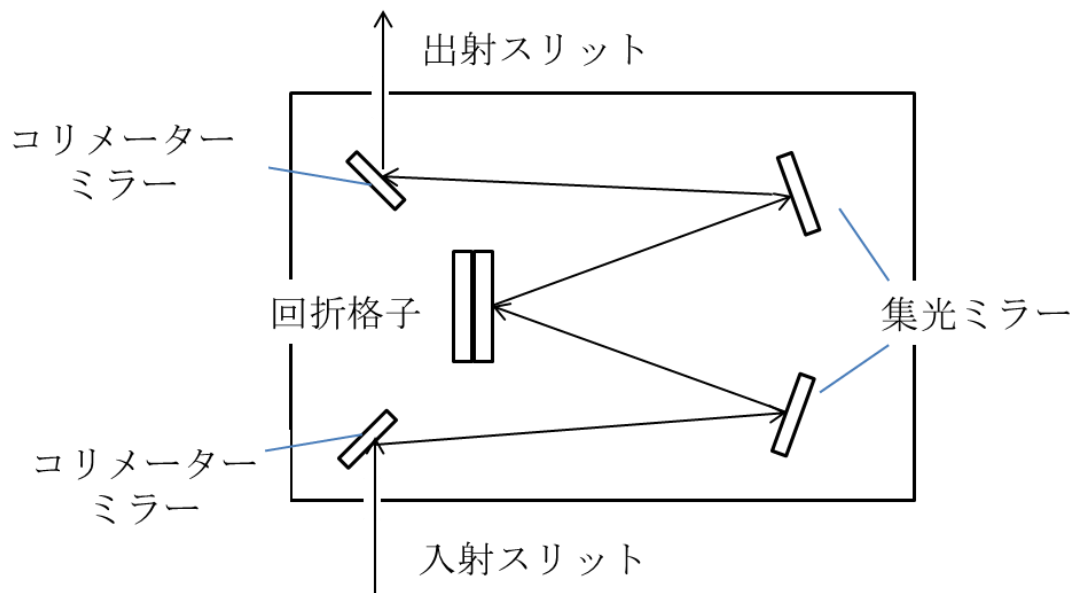


Fig. 1.10 分光器の構成

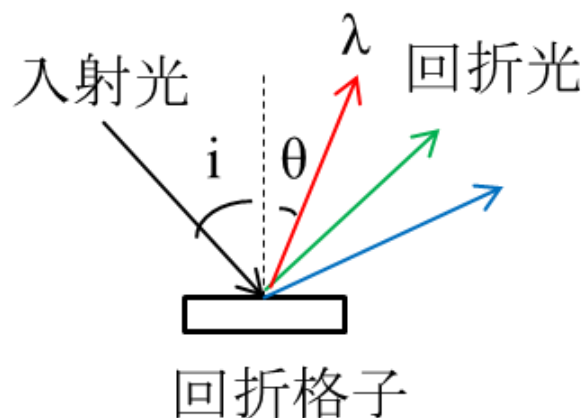


Fig. 1.11 回折格子による光の回折の様子

III. チョッパ

光を連続的に切り出すことで断続光または変調光を作ることができる装置である。等間隔に穴の開いた円板をシンクロサモーターなどで回転させる構造である。円板にあけた穴の数と円板の回転速度を変えることにより、様々な周波数の断続光が得られる。チョッパは、制御部とチョッパ部に分かれており、制御部で設定した周波数がロックインアンプの参照信号になり、その周波数に同期したチョッパ部で光を切り出す[27]。

IV. レンズ

● レンズの働き

レンズの基本的な働きは、屈折を利用して光を集める、または発散させることである。レンズの形状は軸対称とし、この対称軸を光軸という。また、レンズの光が入射する面と出射する面は球面とする。任意の入射光線がたどる光路は、各面に順次屈折の法則を適用すれば正確に求めることができる。ただし、光線を近軸光線に限定する。近軸光線とは、光軸となす角が 1 rad に比べて十分小さく、光軸から最も遠い距離がレンズ面の曲率半径に比べて十分小さい光線

である。すなわち、常にレンズ面への入射角 θ が小さく、近似で $\tan \theta \approx \theta$ 、 $\sin \theta \approx \theta$ などと置き換えられる光線である。Fig. 1.12 に示すように、点Mから出た光線はレンズを通過してすべて点M'に集まる、または点M'から出たように進む。点Mから光軸と角度 θ をなして出た近軸光線がたどる経路は次のように求められる。レンズの前面と後面の曲率半径をそれぞれ R_1 と R_2 とする。ただし、曲率半径は、レンズ面が凸面ならば正、凹面ならば負とする。薄レンズとは、 R_1 と R_2 の絶対値がともにレンズの口径より十分大きく、厚さの最大値が口径に比べて十分小さいレンズを指す。レンズから M までの距離を s とすると、入射点と出発点の高さ h は $s\theta$ に等しい。偏角 δ は、 $\delta = (n-1) h (1/R_1 + 1/R_2)$ であるため、出射光線が光軸となす角 $\theta' = \theta - \delta$ が決まり、出射光線が光軸と交差する点M'とレンズとの距離 s' は、 $s' = -h/\theta'$ より(1.23)式のようになる。

$$s' = \frac{s}{(n-1)\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)s - 1} \quad (1.23)$$

(1.23)式より、(1.24)式に示すレンズの公式が得られる。

$$\frac{1}{s} + \frac{1}{s'} = \frac{1}{f} \quad (1.24)$$

ここで、 f は薄レンズの焦点距離であり(1.25)式のように表される。

$$f = \frac{1}{(n-1)\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)} \quad (1.25)$$

両凸レンズと平凸レンズでは $f > 0$ 、両凹レンズと平凹レンズでは $f < 0$ となる[29]。

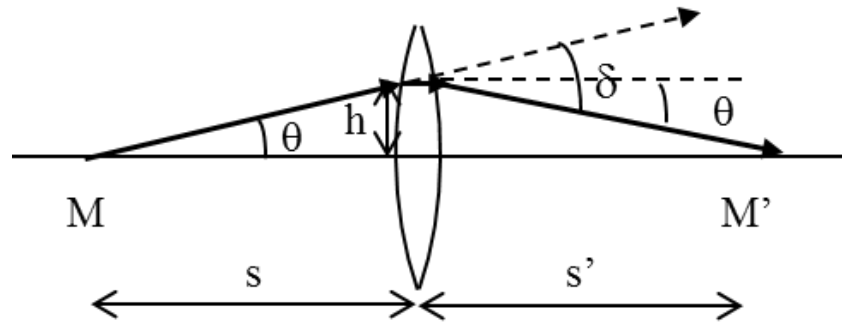


Fig. 1.12 光軸上の点から出てレンズによって屈折する光線の経路

レンズの公式は s 、 s' の正負に関わらず成り立つ。凸レンズと凹レンズでの代表的な光線経路を Fig. 1.13 に示す。 $s < 0$ のときは、入射光線は M から出るのではなく、 M に向かって進む。 $s' < 0$ のときは、出射光線は M' を通るのではなく、 M' から出たように進む。 $s = \infty$ のときレンズの公式より $s' = f$ となり、光軸に平行に入射したすべての光線は、 $f > 0$ であれば光軸上でレンズの後方 f の 1 点に集まる。 $f < 0$ であれば、光線はレンズの前方 $|f|$ の一点から出たかのように進む。どちらの場合もこの点を第 2 焦点といい F_2 で表す。レンズの後方から入射する光に対する焦点は、レンズに関して F_2 と対称な位置にある。この点を第 1 焦点といい、 F_1 で表す[28]。

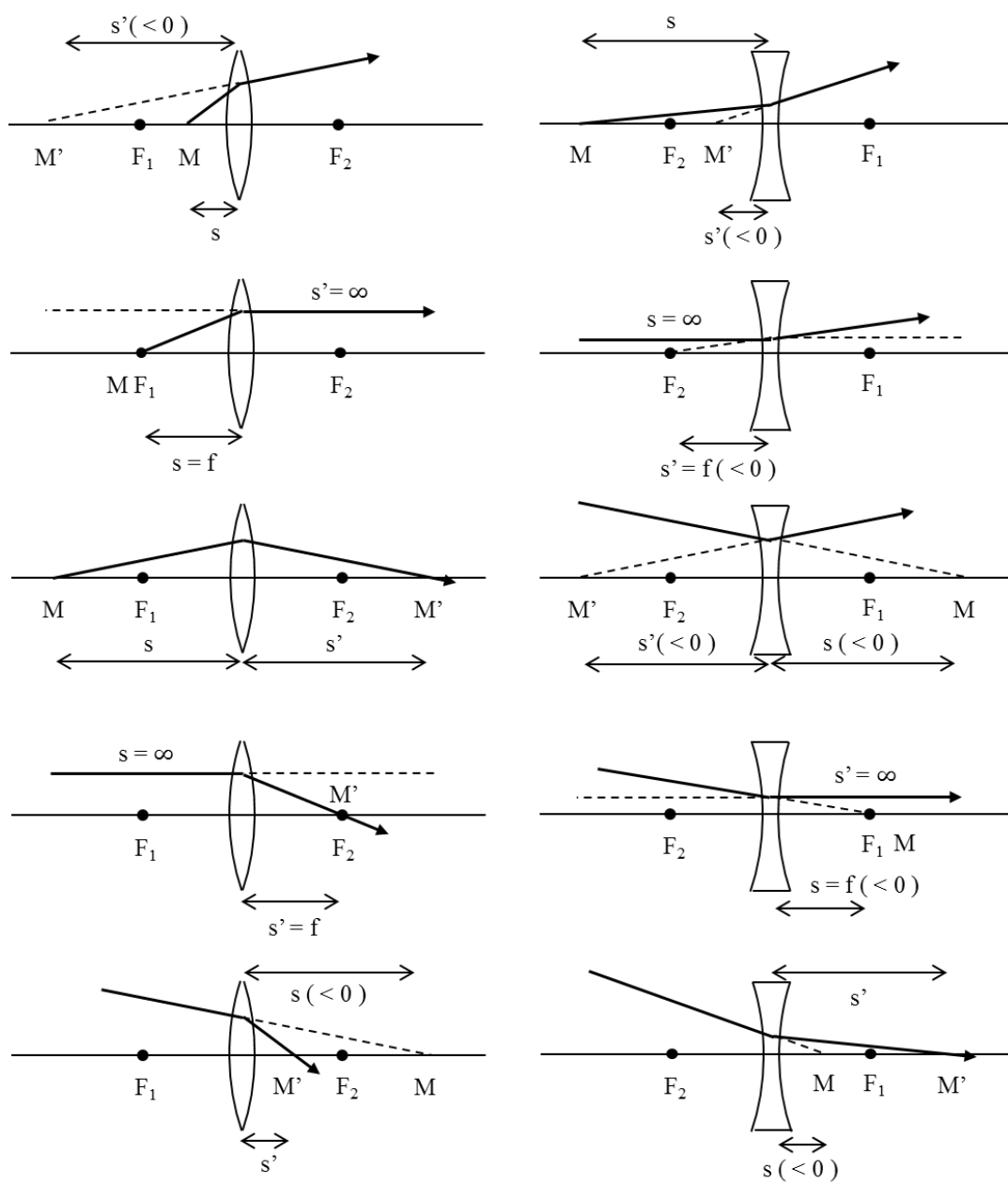


Fig. 1.13 凸レンズと凹レンズでの代表的な光線経路

- 光学系の明るさ

光学系に入射する光量は、瞳の大きさに依存する。像面に到達する光エネルギー σ は、像面から瞳側を見たときに張る立体角に比例する。拘束が円錐形をしているものとし、像側の屈折率を n 、像側の光束が光軸となす最大角度を θ と

すると、 σ は $(n \sin \theta)^2$ に比例する。よって、 $n \sin \theta$ は光学系の明るさを表す量と考えられる。物体が十分遠くにあるとき、後側焦点に結像する。物体とレンズの距離を l_1 、光線の入射高を h 、レンズの焦点距離を f とすると光学系の明るさは(1.26)式のように表せる。

$$\lim_{|l_1|} (n \sin \theta) = \frac{h}{f} \quad (1.26)$$

したがって、光学系の明るさは、 $(h/f)^2$ に比例する。

有効口径 $D = 2h$ の焦点距離 f に対する比 D/f を口径比という。また、(1.27)式に示すような口径比の逆数を F 値という。

$$F \equiv \frac{f}{2h} = \frac{f}{D} \quad (1.27)$$

したがって像面の明るさ、すなわち光学系の明るさは口径比の 2 乗に比例し、 F 数の 2 乗に反比例する。よって、 F 値が小さいほど光学系が明るくなる。レンズの大小によらず、 F 値が同じレンズは同じ明るさとなる。

開口絞りが一定のとき、物体がレンズに近づくと、像距離 l_2 は焦点距離 f より大きくなるので、像の明るさは $(f/l_2)^2$ に比例して減少する。そこで、物体距離が有限値のときの $F^* = 1/D$ を有効 F 値という。

顕微鏡などでは、レンズの集光能力を表す量として F 値との関係で結ばれる開口数(NA)がある。 NA は以下の(1.28)式あるいは(1.29)式ように示される。

$$NA = \frac{1}{2F} \quad (1.28)$$

$$NA = n \sin \theta \quad (1.29)$$

開口数は入射光量の目安となり、開口数の他の意義としては分解能との関係がある。被測定物体の周波数が μ_0 まで分布している場合、情報を失うことなく観測するためには λ を観測波長として(1.30)式を満たす必要がある。

$$\mu_0 \leq \frac{NA}{\lambda} \quad (1.30)$$

つまり、分解能を上げて観測するためにはNAの大きなレンズがいる[29]。

- 収差

現実の光学系では近軸があまりよい近似にならないことがあり、1点から出た光が1点に集まらずに大きさを持ったり、物体の像に歪みが生じたりする。この現象を収差という。

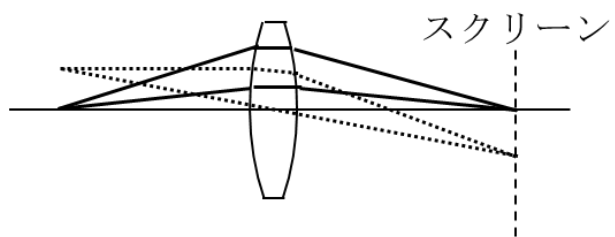
収差のひとつに色収差があり、光が異なる波長成分をもつことによって起こる。色収差の原因は、レンズの材料の屈折率が波長によって異なるためである。また、光軸上のある点から出た光線が再び光軸と交わる点は、光線と光軸がなす角度によって異なる。このような現象は単色光であっても起こるので単色収差という。単色収差には、球面収差、コマ収差、非点収差、像面湾曲、歪曲収差がある。これらのうち、球面収差、コマ収差、非点収差は、光が1点に集まらない現象、すなわちボケに関する収差である。像面湾曲、歪曲収差は、像の歪みに関する収差である。非点収差と湾曲収差は関係性がある[28]。

Fig. 1.14 に球面収差、コマ収差、非点収差についての図を示す。Fig. 1.14(a)に示したのは収差がない場合である。Fig. 1.14(b)に示した球面収差には、近軸像面

上でのボケが同心円状であり光軸上の物体に対しても収差が生じるという特徴がある。要因は、光軸上の物点から出た光線が波面上の位置によって、像点が軸上の前後にずれることにあり、光学系のコントラスト再現性や解像力への影響がある。Fig. 1.14(c)のコマ収差には、像が1方向に尾をひいた彗星状になるという特徴がある。光軸より離れた物点の横倍率が物体の位置によって異なるため生じ、球面収差と同様に光学系のコントラスト再現性や解像力に影響する。Fig. 1.14(d)に示した非点収差は、光軸に垂直な同一面内にある光軸上の物点と光軸上から離れた物点から出た光線が、それぞれ光軸に対して垂直な異なる面内に結像するという特徴がある。これは、物点が光軸からずれているために起き、縦横の線の再現が異なるため周辺部ではピントが合わない。

Fig. 1.15 に像面湾曲、糸巻型の歪曲収差、樽型の湾曲収差についての図を示す。Fig. 1.15(a)に示した像面湾曲は、像面が回転放物面上に歪曲するという特徴がある。光軸に平行な光線と傾いた光線が、光軸に垂直な同一面に結像しないことで起こる。ピントを合わせるときに中心部と周辺部のいずれかがぼける。歪曲収差では、光軸から離れた部分ほど像がひずむ。ひずむ像の形には Fig. 1.15(b)に示した糸巻型と Fig. 1.15(c)に示した樽型の2種類がある。これは、入射光線の画角または像高により結像倍率が異なるために生じる。航空測量用などのレンズでは歪曲収差は致命的となる[29]。

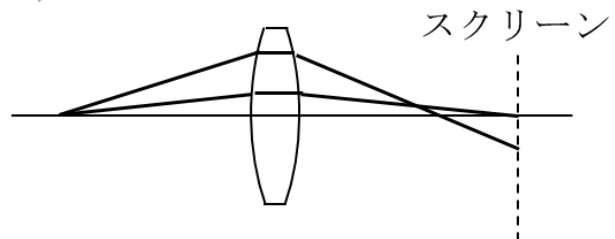
(a) 収差がない場合



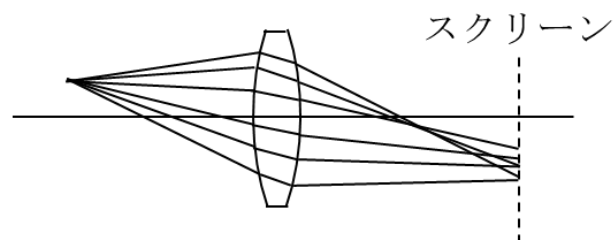
スクリーン上での
ビームの形状



(b) 球面収差



(c) コマ収差



(d) 非点収差

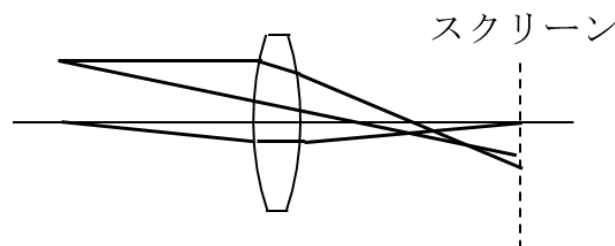
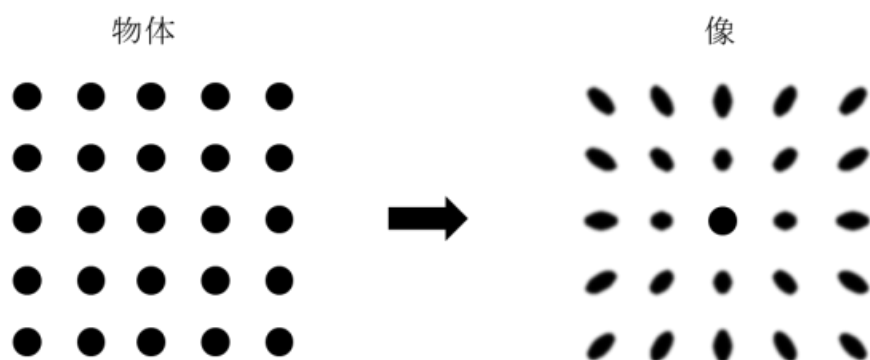
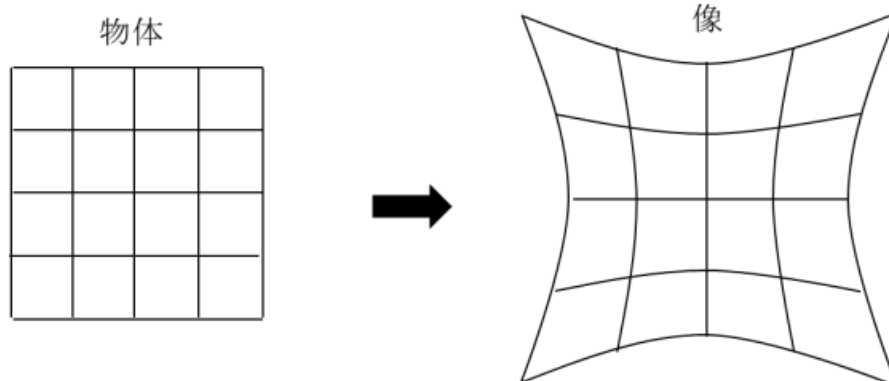


Fig. 1.14 球面収差、コマ収差、非点収差

(a) 像面湾曲



(b) 歪曲収差 (糸巻型)



(c) 歪曲収差 (樽型)

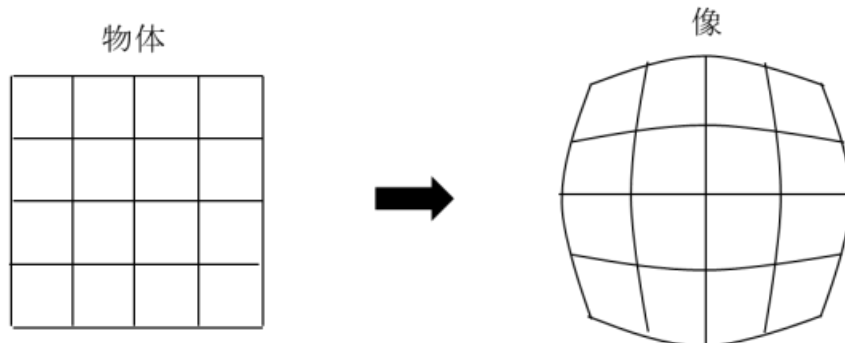


Fig. 1.15 像面歪曲、糸巻型および樽型の歪曲収差

V. レーザー

レーザー(laser)は、light amplification by stimulated emission of radiation の頭文字をとってつくられた術語で、励起された媒質中における光の誘導放出作用を利用して、光の増幅を行うようにした装置である。レーザー発振器の構成を Fig. 1.16 に、発振原理を Fig. 1.17 に示す[7]。

レーザーに用いられている媒質はレーザー媒質と呼ばれており、気体、液体、固体についてそれぞれ多種類のレーザー媒質が知られている。媒質に光の誘導放出作用を行わせるには、ある 2 つのエネルギー状態間でエネルギーの高い状態にある原子や分子の数がエネルギーの低い状態にある原子や分子の数より多くなるという反転分布を実現する必要がある。そのため、レーザー媒質によって異なる手段を用いて、媒質を強く励起しておかなければならない。一般的に、気体については放電による励起が、固体や液体については光による励起が、半導体については通電による励起が行われている。反転分布の状態では、外部から光が入射し、それが刺激となって電子が一斉に基底状態へ遷移し発光する。レーザー光は高出力であり、振幅、波長、位相などが互いに揃った状態で発光する。このような状態の光をコヒーレントな光という。基底状態への遷移により発した光が内部の反射鏡で反射し、その反射の繰り返しにより光が増幅して一定のレベルに達した段階で発振する[27]。

実用化されている代表的なレーザーに He-Ne レーザーがある。ガラス管にヘリウムとネオンの混合ガスが封入され、放電によって励起された希ガス原子がレーザーとして発光する。ヘリウムとネオンのエネルギー準位は Fig. 1.18 のようになる。ヘリウムは約 100 Pa、ネオンは約 10～20 Pa で封入されているため、放電により発生した電子はまずヘリウム原子を励起する。ヘリウムの励起状態の電子配置は $1s2s$ で表され、 $2s$ 電子のスピン磁気量子数が $1s$ 電子と同じ場合と

異なる場合が存在する。前者をオルトヘリウム、後者をパラヘリウムという。ヘリウム原子が励起されると電子はこれらの状態へ遷移し、その後ヘリウム原子からネオン原子へのエネルギーの移動により、 $2p^54s$ あるいは $2p^55s$ の励起状態のネオン原子が生成する。これらの準位から、例えば $2p^55s$ から $2p^53p$ への遷移にともなって発生する波長 632.8 nm の光が最も出力の大きいレーザー光となる[7]。

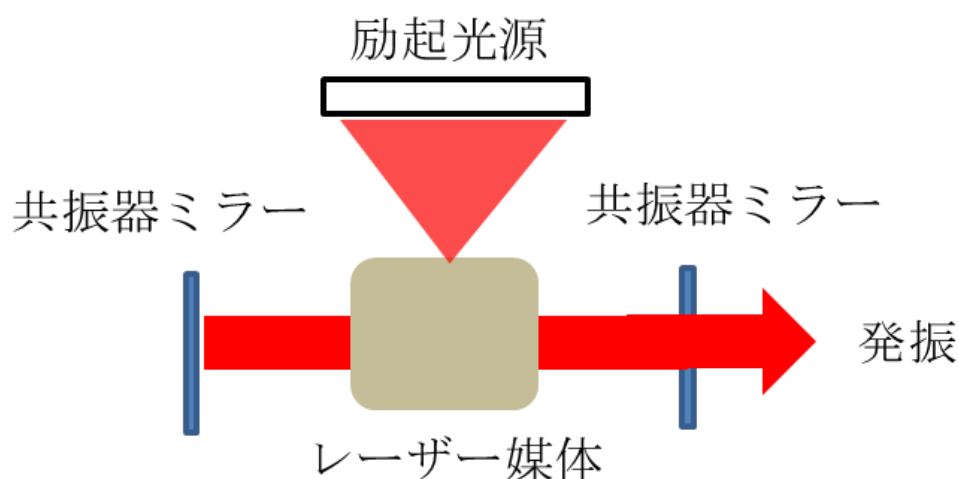


Fig.1.16 レーザー発振器の構成

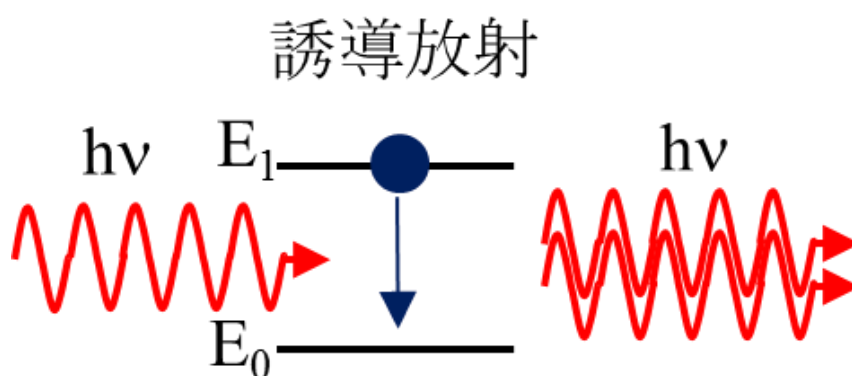


Fig. 1.17 レーザー発振の原理

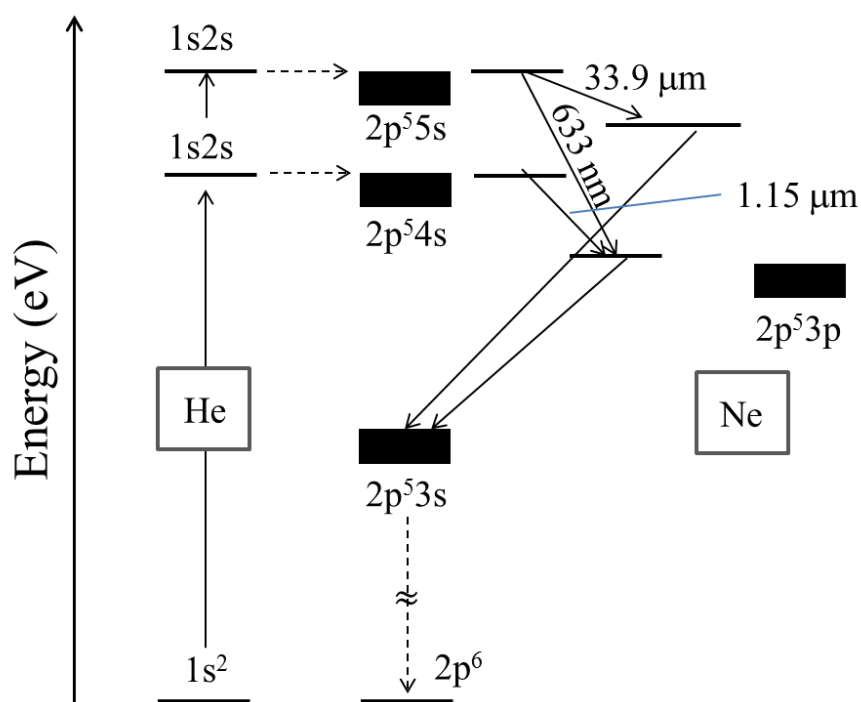


Fig. 1.18 ヘリウムおよびネオンのエネルギー準位と

He-Ne レーザー発振の原理

VI. 位置検出器

位置検出器は、光の入射位置の中心からの距離を電気信号に変換する光検出器である。Fig. 1.19 に位置検出器の断面構造を示す。n 型高抵抗シリコン基板の表面に、受光面と抵抗層を兼ねた p 型抵抗層を形成しており、その両端に 1 対の出力電極が形成されており、また、裏面は n 層であり共通電極が形成されている。スポット光が入射すると入射位置には光量に比例した電荷が発生する。発生した電荷は光電流として抵抗層に到達し、出力電極 X_1 、 X_2 より分割して取り出される。光強度とは無関係に入射光の位置を求めることができる。Fig. 1.19 におけるスポット光の入射位置 X_A と出力電極 X_1 、 X_2 の電流の関係を(1.31)～(1.33)式に示す[30]。

$$I_{X_1} = \frac{\frac{L_x}{2} - X_A}{L_x} \times I_0 \quad (1.31)$$

$$I_{X_2} = \frac{\frac{L_x}{2} + X_A}{L_x} \times I_0 \quad (1.32)$$

$$\frac{I_{X_2} - I_{X_1}}{I_{X_1} + I_{X_2}} = \frac{2X_A}{L_x} \quad (1.33)$$

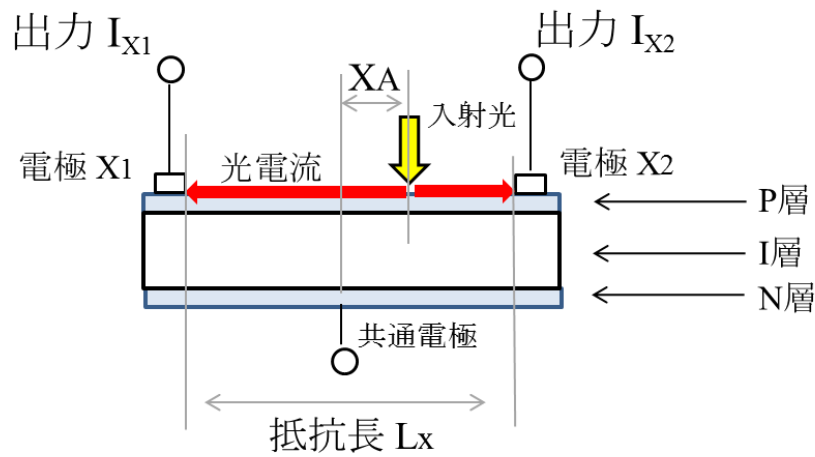


Fig. 1.19 位置検出器の断面構造

VII. ロックインアンプ

ロックインアンプは、周波数を制御して雑音に埋もれた微少信号を高感度に検出できる信号処理器であり、PDS 測定には最適のアンプである。Fig. 1.20 にロックインアンプによる検出における電圧の時間変化を示す。Fig. 1.20 (a)に示したロックインアンプによる検出がない場合には、様々な周波数成分が含まれており目的の信号を検出することができない。Fig. 1.20(b)に示したようにロックインアンプによる検出を行った場合は、雑音がなくなり電圧の時間変化は一定となる。以下にロックインアンプの信号処理の原理を記述する。

ロックインアンプの内部処理の様子を Fig. 1.21 に示す。ロックインアンプには、フォトダイオードにより得られる測定信号の他に、チョッパより得られる参照信号が必要になる[31][32]。測定信号を $V_0 \sin(\omega t + \alpha)$ 、参照信号を $\sin(\omega t + \beta)$ とする。この 2 つの信号に同じ周波数を持たせたとき、位相検波器(PSD)で 2 つの信号が乗算されたときの出力は(1.34)式のようにになる。

$$V_0 \sin(\omega t + \alpha) \times \sin(\omega t + \beta) = \frac{\cos(\beta - \alpha) - \cos(2\omega t + \alpha + \beta)}{2} \times V_0 \quad (1.34)$$

PSD で乗算された後は、ローパスフィルタ(LPF)を通過することで交流成分が除かれ、位相差に応じた直流分のみを得ることができる。位相差が 0° のときは正の直流分、位相差が 180° のときは負の直流分が出力される。位相差が 90° のときは出力が 0 になる。測定信号と参照信号の周波数が異なる場合は、信号の直流分が PSD から出力されず信号が得られなくなる[32]。

目的の信号を正しく出力するために、測定信号の位相に合わせて、位相シフト回路で参照信号の位相を調節することが必要である。しかし、測定信号の位相が不安定な場合は連続的に正確な出力を得ることが困難である。そのため現在では、測定信号をベクトル成分に分解して、位相調節を行わずに信号の大きさと位相差を求めることができる 2 位相ロックインアンプが多く用いられる。

Fig. 1.22 に 2 位相ロックインアンプの構成を示す。入力される測定信号は交流でありベクトルとして扱うことができる。位相シフト回路で 90° の位相差がある 2 つの参照信号をつくり、測定信号をそれぞれで乗算すると入力信号をベクトル (X, Y) に分解することができる。X と Y は、それぞれ(1.35)式、(1.36)式のように表される。

$$X = V_0 \cos(\phi) \quad (1.35)$$

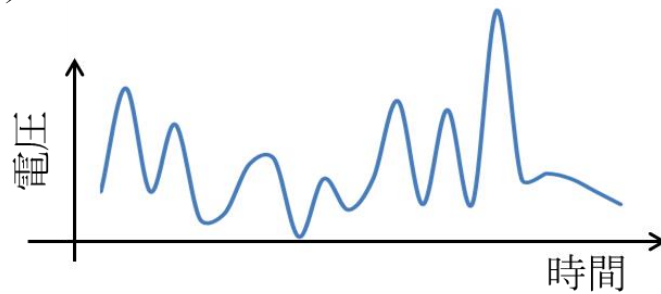
$$Y = V_0 \sin(\phi) \quad (1.36)$$

この2成分を(1.37)式と(1.38)式のように計算することで、目的の信号Rと位相差 ϕ を求めることができる。R、X、Y、 ϕ はFig. 1.23のように示される[33]。

$$R = \sqrt{X^2 + Y^2} = \sqrt{V_0^2 \cos^2(\phi) + V_0^2 \sin^2(\phi)} = V_0 \quad (1.37)$$

$$\phi = \tan^{-1} \frac{X}{Y} \quad (1.38)$$

(a) ロックインアンプによる検出なし



(b) ロックインアンプによる検出あり

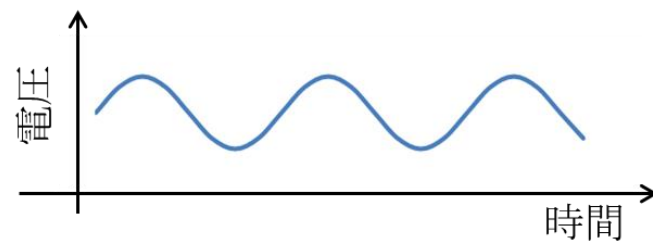


Fig. 1.20 ロックインアンプによる信号検出における電圧の時間変化

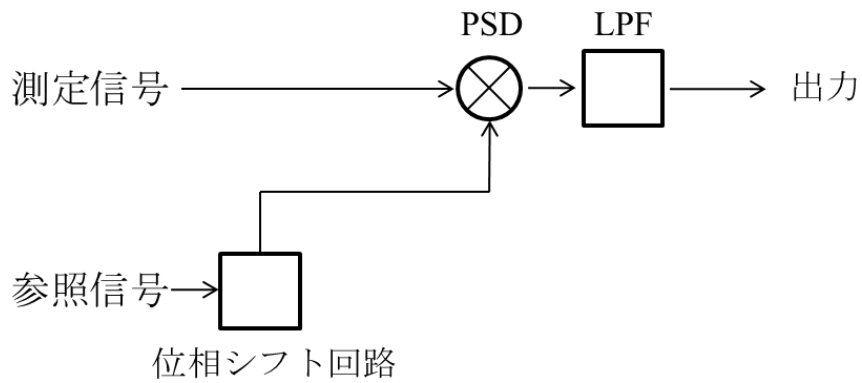


Fig. 1.21 ロックインアンプの構成

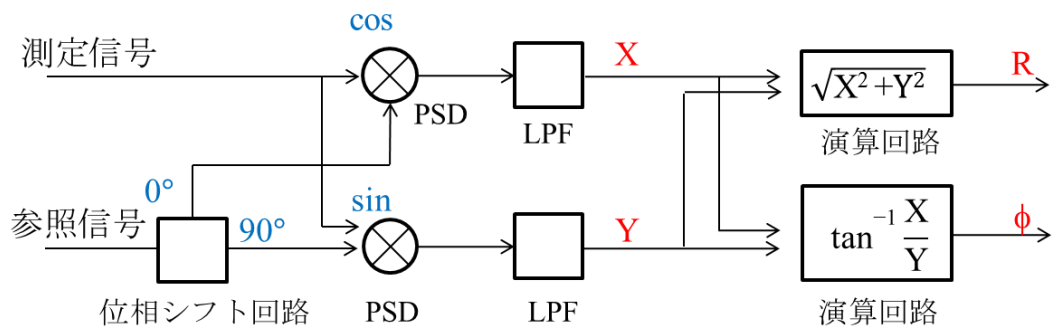


Fig. 1.22 2位相ロックインアンプの構成

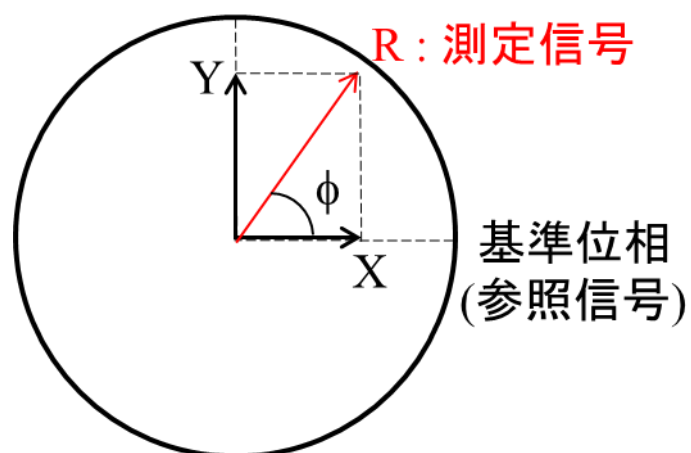


Fig. 1.23 2位相ロックインアンプにおける R、X、Y、 ϕ の定義

5 研究目的

本研究では、MOCVD 法を用いて、非極性面である a 面の N ドープ ZnO 薄膜を成長し、ドーパント活性化のため酸素雰囲気下でのアニール処理を行った。N ドープおよびアニール処理で、a 面 ZnO の p 型化および発光効率の高い LED の実現を目指す。

半導体材料の成長では、材料に生じる欠陥と成長条件との相関を見出すことが重要である。そこで、試料の欠陥準位を検出するため、物質のバンドギャップ内の欠陥準位を高感度で測定できる PDS を用いた欠陥評価装置の開発に着手した。目的の信号を測定することができるように装置改良を行うことで、成長した ZnO 薄膜の欠陥準位を検出し、成長条件との相関を考察することを目標とする。

第 2 章

MOCVD 法による a 面 ZnO 薄膜の成長

1 緒言

水素雰囲気下レーザー加熱 MOCVD 法を用いて a 面 ZnO 薄膜の成長を行った。p 型伝導制御のため NO ガスの導入により ZnO へ N をドーブし、さらにドーパント活性化のため酸素雰囲気下でのアニール処理を行った。以下に本実験で用いた実験装置、実験方法、評価方法、実験結果及び考察について述べる。

2 MOCVD 法による N ドープ a 面 ZnO 薄膜の成長

2.1 実験装置

本実験では Fig. 2.1 に示すようなレーザー加熱 MOCVD 装置を用いた。原料とガスを供給して ZnO の成長を行う反応容器の概要を Fig. 2.2 に示す。原料の分解・反応のエネルギー源としてレーザーを使用した。このレーザー加熱機構には、成膜装置外部にレーザーを設置できるためメンテナンスが容易であり、成膜装置内も簡素化できる利点がある。装置の操作においては、レーザーパワーの供給を瞬時に調節でき、高速温度変化が可能である。また、レーザーのパワーをダイレクトかつ局所的に基板ホルダーへ伝達できるため、最高到達温度を高くすることができる。薄膜成長時には、基板温度を局所的にあげられるため、気相反応を抑制することが可能である[5]。

原料の分解・反応のエネルギー源であるレーザーには、コリメーションタイプ高出力半導体レーザーを使用した。レーザーを基板の背面に置いた熱吸収体

に照射し、間接的に基板を加熱した。基板表面の温度測定には放射計を使用した。ガス導入には、経路が分離された横型のフローチャネルを使用した。これにより、反応容器へガス供給する途中での気相反応をなくし、原料と酸化ガスが基板直上ではじめて反応が起こるようになっている。MOCVD では反応物によりレーザー入射ポートを汚す問題がある。そこで、ベローズで入射ポートと基板ホルダーの間を覆うことで対策をしている。基板温度、原料およびガス導入、圧力制御などの装置のオペレーションは、NATIONAL INSTRUMENTS 社製の PC 制御ソフト LAB View を用いて行った。作成したスクリプトによって、成膜における一連の操作を自動で行うことができる。

Fig. 2.3 に製膜装置の真空系およびガス系の概要を示す。真空ポンプにはターボ分子ポンプ(TMP)、メカニカルブースターポンプ(MBP)、ロータリーポンプ(RP)を使用した。MOCVD 成膜チャンバーには準備室(load lock 室)が備わっており、製膜室を大気に暴露することなく試料を搬送することが可能である。装置に備わった反射高速電子線回折(Reflection High-Energy Electron Diffraction : RHEED)により製膜後の薄膜表面の平坦性および結晶性について、真空を破ることなく評価することができる。ガスは流量計(Mass Flow Controller : MFC)によって供給量を調整し、製膜室の全圧はバラトロン真空計で計測し、バタフライバルブでフィードバック、PID 制御させることで一定となる。製膜室への原料の供給は、パラジウム(Pd)により高純度化された H_2 を使用してバブリングを行い、別系統の H_2 の加速ガスラインに乗せて行う。

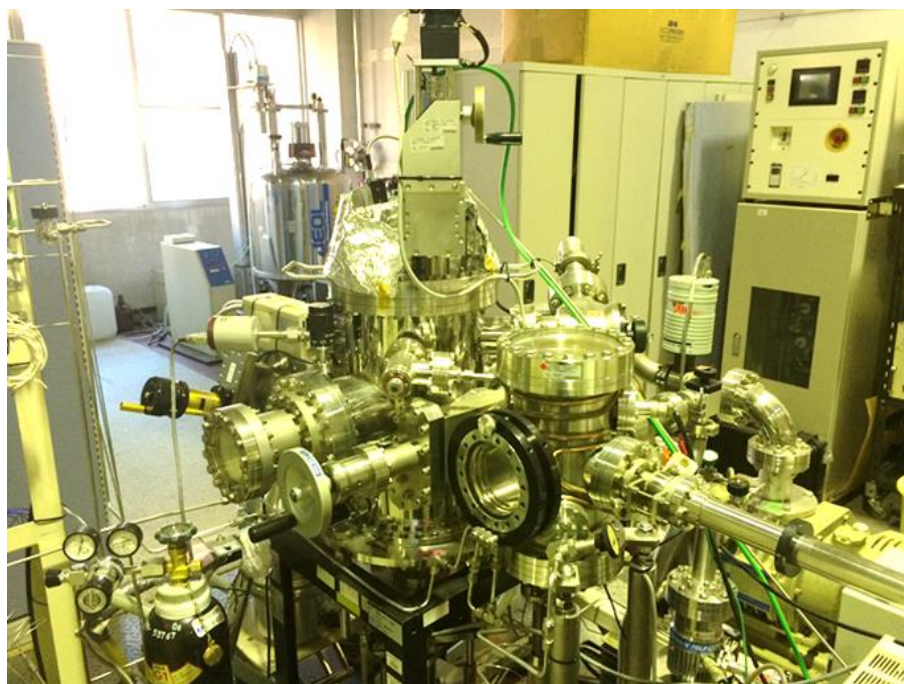


Fig. 2.1 MOCVD 装置外観

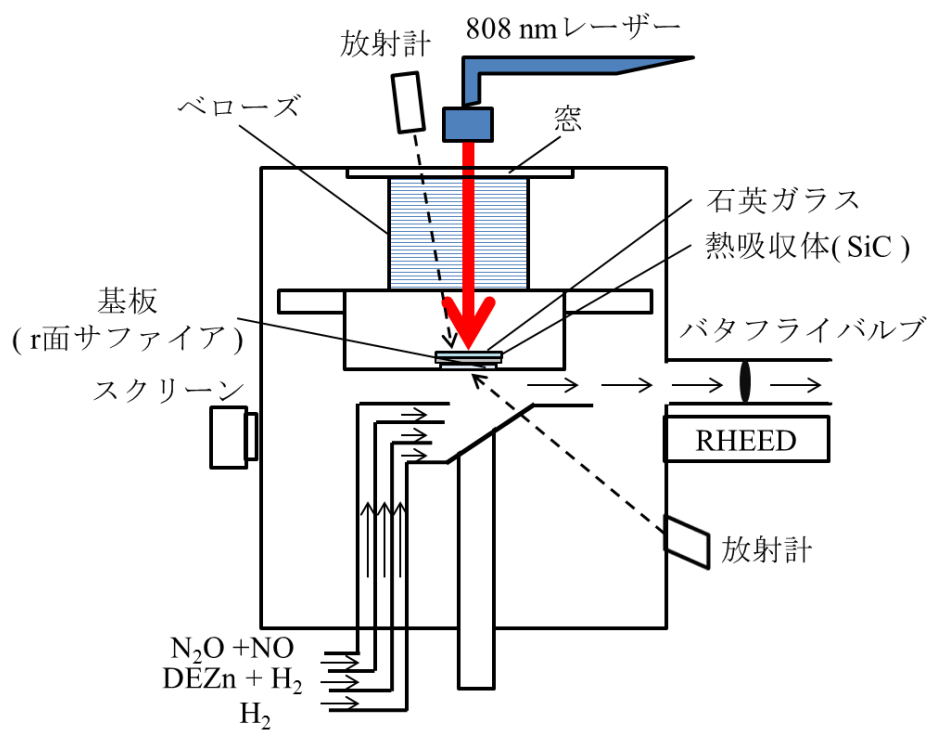


Fig. 2.2 MOCVD 装置の反応容器の概要

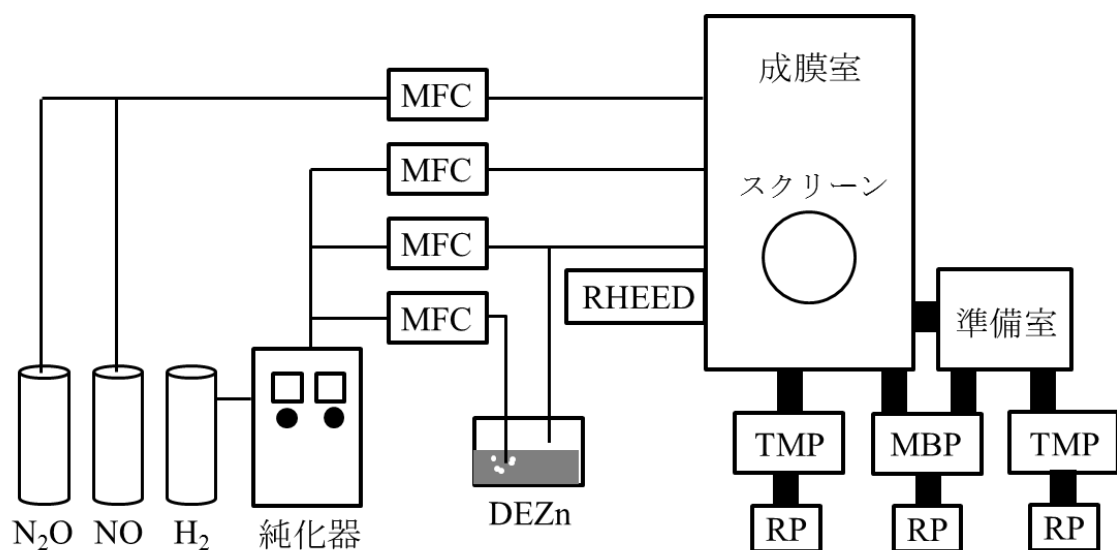
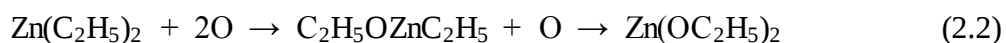
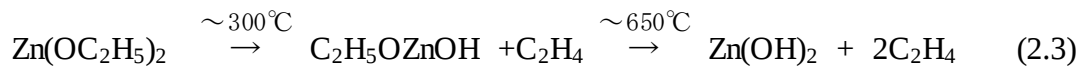


Fig. 2.3 MOCVD 装置の真空計およびガス系

2.2 実験方法

MOCVD 法を用いて、水素雰囲気下で r 面 (1 0 $\bar{1}$ 2) サファイア基板上に、 N ドープ a 面 ZnO (a - $ZnO:N$) 薄膜の成長を行った。反応容器内の圧力を 200 Torr、基板温度を 400 $^{\circ}C$ とした。また、供給するガスの流量は、加速 H_2 を 400 sccm、抑え H_2 を 300 sccm、原料であるジエチル亜鉛 (DEZn) のキャリアガス H_2 を 100 sccm、酸素源である N_2O ガスを 1 sccm、窒素源である NO ガスを 0.5 sccm とした。初期成長層として DEZn、 N_2O 、 H_2 でノンドープ a 面 ZnO (a - ZnO) 層を 5 分間成長した後、 N_2O ガスに NO ガスを混合して 25 分間 N ドープ a 面 ZnO 層を成長した。DEZn と N_2O の反応は (2.1) ~ (2.3) 式のようになる。





反応式で示したとおり DEZn と N_2O の反応で、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OZnC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OZnOH}$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が生成する。これらの物質は基板上に運ばれて ZnO に代わる [34][35][36]。

製膜を行った後、試料を一旦取り出し、Fig. 2.4 に示すように他の ZnO 膜と重ねて MOCVD 装置に戻し、ドーパントの活性化のため酸素雰囲気下でアニール処理を行った。ZnO 膜を重ねるのは、アニールによる ZnO 格子からの O の脱離を防ぐためである。O₂ 流量 0.3 slm、圧力 700 Torr、基板温度 800 °C、処理時間 30 min のアニール条件とした。

成長した a 面 ZnO 薄膜について、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて表面観察を行った。また、構造評価として、可視・紫外分光法 (UV-Vis) で光学的特性評価や X 線回折法 (XRD) で結晶相や結晶性の評価を行った。膜中の N 濃度を求めるため、二次イオン質量分析法 (SIMS) を用いて測定を行った。フォトルミネッセンス法 (PL) で発光特性を、熱起電力評価およびホール測定で電気的特性を評価した。さらにバンド構造からの考察を行うために、X 線光電子分光 (XPS) 法により価電子帯構造を観察した。以下に各評価方法について記述する。

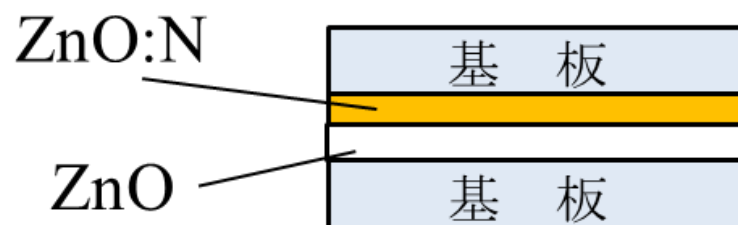


Fig. 2.4 アニール処理を行う際の 2 つの ZnO 膜を重ねた様子

2.3 評価方法

I. 原子間力顕微鏡

原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)は、トンネル電流が流れない絶縁体試料の表面の凹凸を非常に弱いバネであるカンチレバーにより導電性の凹凸に置き換えて、その凹凸を像として観察するものである。信号の大きさは、カンチレバーについたプローブに用いる金属針の先端の原子と試料表面の原子との原子間力によって決まる。原子間に働く力は 2 種類の成分で構成される。遠距離では原子が互いに誘起する双極子モーメントによって引き合う力が、近距離では原子の電子軌道が重なり始める時に生じる Pauli の排他原理に基づく交換斥力が働く。通常の AFM 観察では、プローブに用いる金属針を試料表面に接触させ、試料からの斥力を検出する方法が採用されている[37]。

AFM の特徴として、半導体から絶縁体までほとんどの試料を大気中、液中、真空中で測定可能である、原子オーダーの分解能、ナノスケールで 3 次元の形状情報の測定が可能である、測定圧が小さくほぼ非破壊で測定可能であるなどが挙げられる[38]。

本実験では、S II 社製の E-sweep を用いた。

II. 可視・紫外分光法

可視・紫外分光法(UV-Vis)は、ある特定の波長の光に対して、物質がどれほどの吸光度、反射率、透過率を持つか測定する方法である。光の吸収スペクトルや透過スペクトルには、半導体のエネルギー構造が強く反映されており、エネルギー帯に対する多くの基本情報を得ることができる[18]。

測定試料の入射光の強さを I_0 、透過光束の強さを I とすると、透過率 T は $T = I/I_0$ となる。ここで、反射、散乱がないものとし、試料中の吸収体が均質

の場合には、光の強度は試料の厚さ t に対して指数関数的に減衰し、(2.4)式のように表せる。これを Lambert の法則という。

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha t} \quad (2.4)$$

試料中での多重反射を考慮した場合には、

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-2\alpha t}}{1-R^2 e^{-2\alpha t}} \quad (2.5)$$

となる。 R は反射率である。光の減衰の度合いを表す係数を吸収係数 α [cm^{-1}] として定義している。この吸収係数は(2.6)式より与えられる。

$$\alpha = \frac{2.303}{t} \times \left(\log_{10} \frac{1}{T} \right) \quad (2.6)$$

半導体の不純物や欠陥による吸収を測定する場合、格子振動による吸収および自由キャリア吸収などが重畳していることがある。このような場合には、着目する不純物や欠陥の入っていない試料を参照試料としてその透過光 I_0 を測定し、対象試料の透過光 I との比を求めることによって、対象試料中の着目する不純物あるいは欠陥のみの吸収を調べることができる。このため、通常の分散型分光器では、 I と I_0 測定用の 2 試料室を用意し、 I_0 の方に減光器を入れることによって I とバランスさせ、その減光量から T を求めるダブルビーム方が一般に用いられる[19]。

本実験では、株式会社 島津製作所製の UV-3150 を使用した。

III. X 線回折法

X 線回折法(X-ray Diffraction : XRD)は、物質の状態や物性を調べる手段として、研究や生産の分野で広く利用されている。装置は、X 線発生装置、ゴニオメータ、検出器からなる。X 線源には、加速電子の制動輻射によりターゲット金属から発生する特定 X 線が利用される。多くの無機化合物の原子間距離は 0.1 nm 以下であり、3d 遷移金属元素の特定 X 線の波長と同程度なので、結晶は X 線に対する回折格子になる。結晶に X 線ビームを入射すると原子で散乱されるが、隣り合う格子面で散乱された X 線の光路差が入射 X 線の波長の整数倍になる方向では、位相が揃い強められて回折 X 線が生じる。回折条件は(2.7)式に示す Bragg の式で表される。

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2.7)$$

λ : 入射 X 線波長 d : 格子面間隔 θ : 回折角 $n: 1, 2, 3, \dots$

ZnO のような六方晶系の結晶の場合、格子面間隔は(2.8)式のように表される。

$$\frac{1}{d} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.8)$$

ここで、 a 、 c は結晶の格子定数を、 h 、 k 、 l はミラー指数(hkl)を表す。

XRD では、結晶からの回折曲線、すなわち回折 X 線強度の角度依存性が基本的な測定量となる。回折曲線には、回折角度、半値幅、回折強度を通してそれぞれに結晶の情報が入っている。回折角には格子定数や面方位、半値幅には結晶の乱れ、そりなどの光子面の配列の完全性、回折強度は原子の種類や結晶の厚さを反映する[18]。

本実験では、PANalytical 社製の 4 軸 X 線回折装置 X'Pert PRO を使用した。4 軸 X 線回折装置の正面と上面をそれぞれ Fig. 2.5 と Fig. 2.6 に示す。4 軸 X 線回折装置は、 2θ 、 ω 、 ϕ 、 ψ の独立した回転を備えている。通常 X 線源は固定され、試料台本体が $\omega(\theta)$ スキャン、検知器部が 2θ スキャンする。この他に試料が 360° 面内回転できる ϕ スキャンと、試料のあおり角である ψ スキャンができるようになっている。 θ - 2θ 測定は X 線源を固定し試料台を θ だけ動かした時、検知器部を 2θ 動かしながらスキャンする方法である。 θ - 2θ 測定のピーク位置により試料の同定、混晶の場合は混晶比の決定もできる。 ω 測定は X 線源と検知器部を固定して、Bragg 反射角付近で試料台のみを ω 動かしてスキャンする方法である。 ω 測定のピークの半値幅より結晶性の評価ができる。また、 θ - 2θ 測定では基板の面方位と平行な面のみが測定できるが、 ω 測定では基板面に平行でない面も測定できるという利点がある[38][39]。

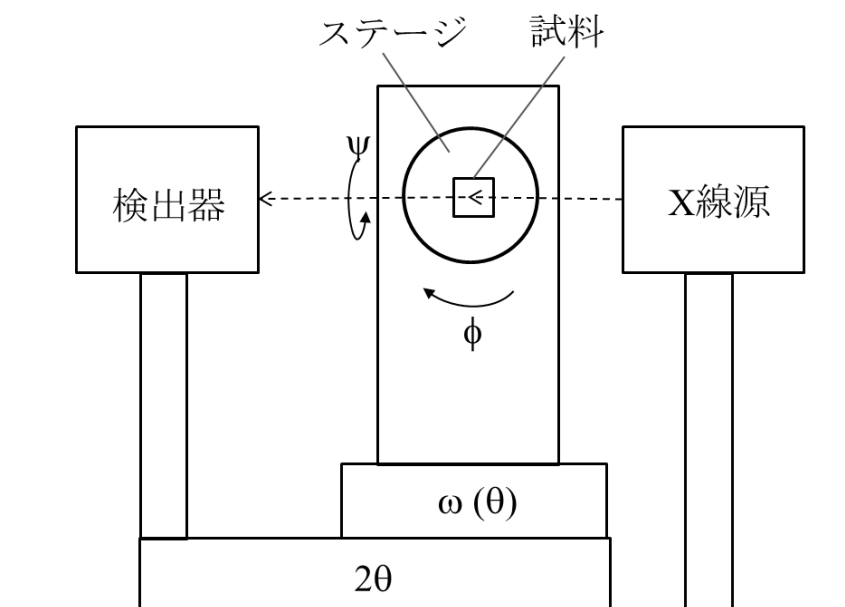


Fig. 2.5 4 軸 X 線回折装置の正面図

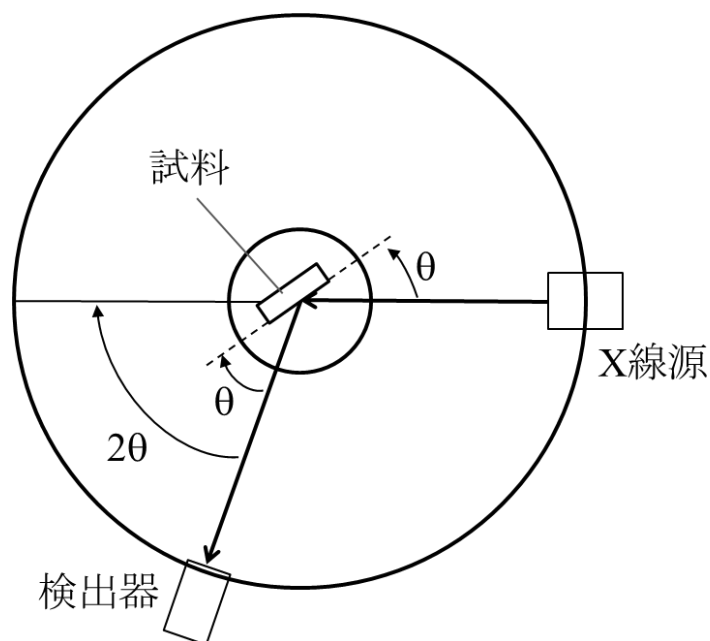


Fig. 2.6 4 軸 X 線回折装置の上面図

IV. 二次イオン質量分析法

二次イオン質量分析法(Secondary ion mass spectrometry : SIMS)は、極微量不純物元素を同定・定量できる非常に高感度な分析手法である。

1～10 KeV のイオンを固体試料に照射すると、そのイオンの一部は表面の原子によって後方散乱され、残りは固体内部で衝突を繰り返しながらエネルギーを失う。この時、固体試料の原子はスパッタされ、中性またはイオンの状態で放出される。最初に試料表面位照射したイオンを一次イオンといい、それによって放出されたイオンを二次イオンという。二次イオンの質量分析を行うと、それを放出した試料の組成を求めることができる。スパッタリングしながら測定するため、破壊分析ではあるが膜中の不純物の深さ方向濃度分布を得ることができる。

一次イオンの電流、エネルギー、イオン種、試料のバルクおよび表面の性質、質量分析器の透過率、妨害元素の量によって決まる。試料中の元素分布が一樣

である、測定時間を十分にとるなど適切な条件がそろえば、Si 中の B などは ppb オーダーの検出が可能である。また、SIMS の面分解能は 1 μm 程度で、深さ方向の分解能は 50~100 $\text{\AA}$ である[18]。

本実験では、株式会社 東レリサーチセンターに分析を依頼した。

V. フォトルミネッセンス法

原理や評価方法については、第 1 章の 3.2.1 で示したとおりである。本実験では、励起用のレーザーとして金門光波社製の He-Cd レーザー IK565R-G、顕微分光装置として RENISHAW 社製 RAMASCOPE SYSTEM1000、分光器として Acton Research 社製 SpectraPro-300i、高感度電子冷却 CCD 検出器ローパーサイエンティフィック社製 PIXIS:100B eX/LW を用いた。

VI. 熱起電力評価

熱を直接電気に変換したり、その逆に電流を流して熱を容易に作り出せる熱電変換において、熱電機能を決める因子の 1 つにゼーベック係数がある。半導体ではキャリアが電子であるかホールであるかによって、ゼーベック係数の正負が変わる。そのためゼーベック係数を測定することで n 型か p 型かを判断することができる。この測定は、特に酸化物半導体やアモルファス半導体のような移動度が小さい半導体で有効である[40]。

Fig. 2.7 に示すように、試料の 2 点にテストの + 端子と - 端子の針をそれぞれ置き、+ 端子(赤)側にはんだごてを近づけて加熱する。熱を与えることで 2 つの端子の間に温度傾斜ができ、電位差が生じる。2 点間の電位差、すなわち熱起電力を ΔE 、温度差を ΔT とすると、(2.9)式のような比例関係が成り立つ。

$$\Delta E = S\Delta T \quad (2.9)$$

S: ゼーベック係数

キャリアが電子の場合、 $S < 0$ となり ΔE が負の値になる。キャリアがホールの場合 $S > 0$ となり、 ΔE が正の値になる。したがって、熱起電力の測定からキャリアが電子であるかホールであるかを判断することができる[40]。

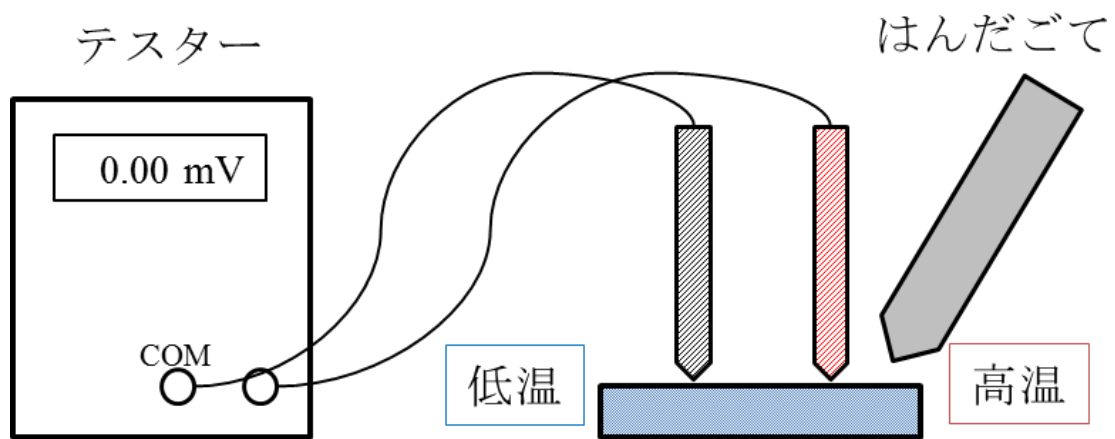


Fig. 2.7 熱起電力測定方法の概要

VII. ホール測定

ホール測定は、物質中に流れる電流に垂直方向に磁界を加えると電流と磁界に垂直な方向に電界が生じる現象を利用する測定法である。この測定により、半導体における基本的な電気物性である抵抗率、ホール係数、キャリア濃度、キャリア移動度を得ることができる。ホール係数はキャリアが電子であれば負の値に、キャリアがホールであれば正の値になる。ホール測定の中でも **van der Pauw** 法は、エピタキシャル層のような薄膜状あるいは薄片上の半導体を測定するのに適した方法である[18]。

van der Pauw 法では、Fig. 2.8 のように試料の周辺の 4 か所にできるだけ小さく、電流の方向と電圧の大きさに関係なく抵抗値が一定であるオーミック接触となるように電極を形成する。まず磁界をかけないで電極 AB 間に電流 I_{AB} を流し、電極 CD 間の電圧 V_{CD} を測定する。このとき抵抗 $R_{AB,CD}$ を次のように定義する。

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \quad (2.10)$$

次に電極 BC 間に電流 I_{BC} を流し、電極 DA 間の電圧 V_{DA} を測定する。このときの抵抗 $R_{BC,DA}$ を以下のように定義する。

$$R_{BC,DA} = \frac{V_{DA}}{I_{BC}} \quad (2.11)$$

電極 AC 間に電流 I_{AC} を流し、試料面に垂直に磁束密度 B の磁界を印加する。この時の電極 BC 間に生じる電圧を V_{BD} とする。抵抗 $\Delta R_{AC,BD}$ を(2.12)式のように表す。

$$\Delta R_{AC,BD} = \frac{V_{BD}}{I_{AC}} \quad (2.12)$$

抵抗率 ρ は(2.13)式のように与えられる。

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} \cdot f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (2.13)$$

f はエピタキシャル層や試料の形状、電極の位置などから生じる不均一性を補正するための係数で、 $R_{AB,CD}$ および $R_{BC,DA}$ の次のような関数である。

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccos} h \left\{ \frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} \right\} \quad (2.14)$$

$$R_{AB,CD} > R_{BC,DA}$$

ホール係数 R_H 、キャリア濃度 n 、キャリア移動度 μ はそれぞれ以下のように与えられる[42]。ただし、 e は電子の電荷、 d はエピタキシャル層の厚さである。

$$R_H = \frac{d \Delta R_{AC,BD}}{B} \quad (2.15)$$

$$n = \frac{B}{e \cdot d \cdot \Delta R_{AC,BD}} \quad (2.16)$$

$$\mu = \frac{d}{B} \cdot \frac{\Delta R_{AC,BD}}{\rho} \quad (2.17)$$

本実験では、ECOPIA 社製のホール効果測定システム HMS-5000 を用いた。

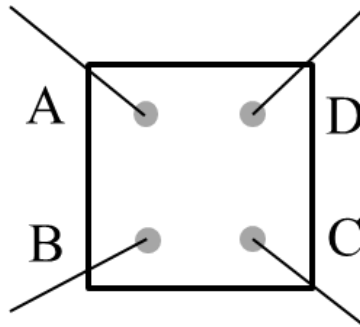


Fig. 2.8 van der Pauw 法において形成する電極の配置

VIII. X線光電子分光法

X線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)法は、超高真空中に置かれた X 線を試料に照射し、試料内の電子を外に飛び出させ、その電子の運動エネルギーと強度を測定することによって物質内にある固有の電子の結合エネルギー、電子のエネルギー準位と量を知る方法である。光のエネルギーが大きい X 線を用いるので、固体に強く束縛された深い内殻準位の電子も真空中に放出させることができる。また、XPS には化学シフトの同定ができるという特徴がある。化学シフトは、同一元素の同一準位のスペクトルであっても、主に原子価の違いによってエネルギーの位置や形状に変化が生じることをいう。このような特徴から XPS は、半導体の表面準位、元素の拡散、気体の吸着、不純物元素、原子の化学結合状態の確認などの分析に用いられている[18]。

XPS 分析では、まずワイドスキャンスペクトル分析を行い、試料中の元素の同定と、各元素間のピーク強度からそれらの定量性を評価する。その後、注目するピークに関して検出電子エネルギー範囲を狭めて分解能や S/N 比を向上させてスペクトルを取得する。分解能の向上に伴い、結合エネルギーの正確な決定の重要性が増している。固体の XPS においては、結合エネルギーの基準をフェルミ準位にとることが多い。特に試料が金属の場合、試料と分光器のフェルミ準位が一致するため、分光器の仕事関数が既知であれば試料の仕事関数に依存せず結合エネルギーを決定することができる。フェルミ準位から測った電子の束縛エネルギーE は、(2.18)式のように表せる。

$$E = h\nu - E_k - \phi \quad (2.18)$$

$h\nu$ は入射光のエネルギー、 E_k は検出される電子の運動エネルギー、 ϕ は仕事関数

である。入射光を単色になるように制御して表面に入射し、エネルギー分析器を使って光電子の運動エネルギー E_k を測定できれば E を求めることができる[43]。

本実験では、国立研究開発法人物質・材料研究機構 半導体デバイス材料グループ MANA 研究者 長田貴弘博士、法政大学精密分析室 原田善之博士に依頼して行った。

2.4 実験結果と考察

2.4.1 表面観察結果

作製した a 面 ZnO 薄膜の外観を Fig. 2.10 に示す。Non-doped a-ZnO は無色透明であったが、As-deposited a-ZnO:N はオレンジ色となった。試料を取り出し、ZnO 膜を重ねて酸素雰囲気下でアニール処理を行った後は、中心付近が無色透明になった。試料表面の色の変化は、多量の N が膜中に取り込まれて、アニールで脱離したことによる見かけ上のバンドギャップエネルギーの変化に関するものであると考えられる[12]。N 源として NH_3 を用いて ZnO への N ドープを行ったグループでは、表面が茶色に変色したことが報告されている[44]。

a 面 ZnO 膜の AFM 観察結果を Fig. 2.11 に示す。As-deposited a-ZnO はウッドデッキ状の平坦な表面であったが、N ドープにより小さな短冊状の荒れた表面になった。短冊状になったものは、そのほとんどが一様に並んでいた。アニール処理を行うことで表面の荒れの改善が見られた。これは、アニール処理によって、原子が結晶格子のサイトを占有するのに必要な活性化エネルギーが生じ、粒成長が起こったためであると考えられる[45]。

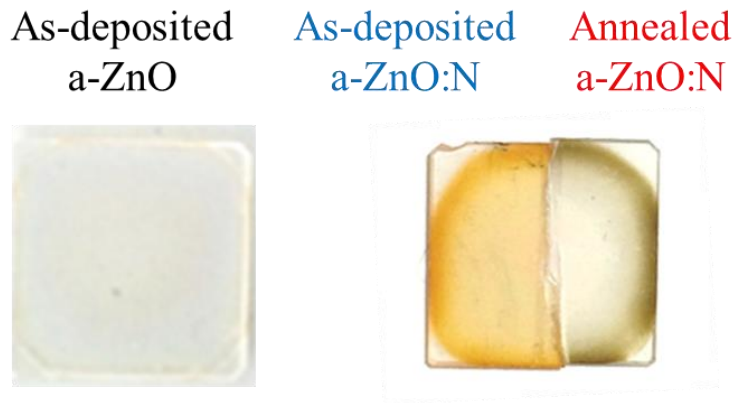


Fig. 2.10 成長した a 面 ZnO 薄膜の外観

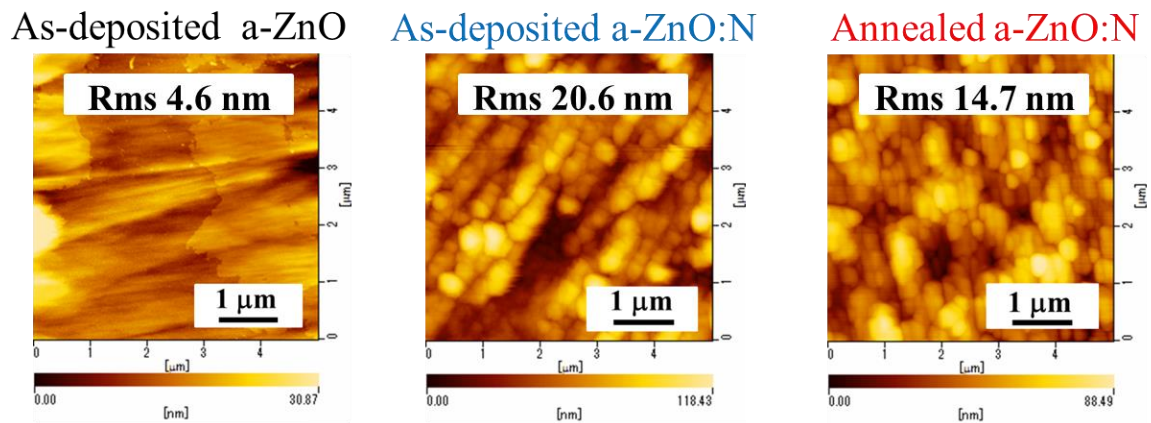


Fig. 2.11 AFM により観察した a 面 ZnO 薄膜の表面

2.4.2 構造評価

I. UV-Vis 測定結果

As-deposited a-ZnO の、UV-Vis による透過率測定から求めた光吸収スペクトルを Fig. 2.12 に示す。また、NO ガス流量 0.1 sccm で成長した As-deposited a-ZnO:N および Annealed a-ZnO:N の光吸収スペクトルを Fig. 2.13 に、NO ガス流量 0.1 sccm で成長したものは Fig. 2.14 に示した。それぞれの光吸収スペクトルの吸収端からバンドギャップエネルギーを求めた。NO ガス流量に対するバンドギャッ

エネルギー変化を Fig. 2.15 に示す。As-deposited a-ZnO:N ではバンドギャップエネルギーが低下したが、これは導入した N が過剰に膜中に取り込まれ、 $(N_2)_O$ など N 由来の欠陥に関するギャップ内準位が生じたことによる見かけ上のものである[46]。アニール処理を行うことでバンドギャップエネルギーが 3.3 eV に戻った。アニール処理によって、膜中の N のうち ZnO の O サイトに置換されなかった分が脱離したと考えられる。

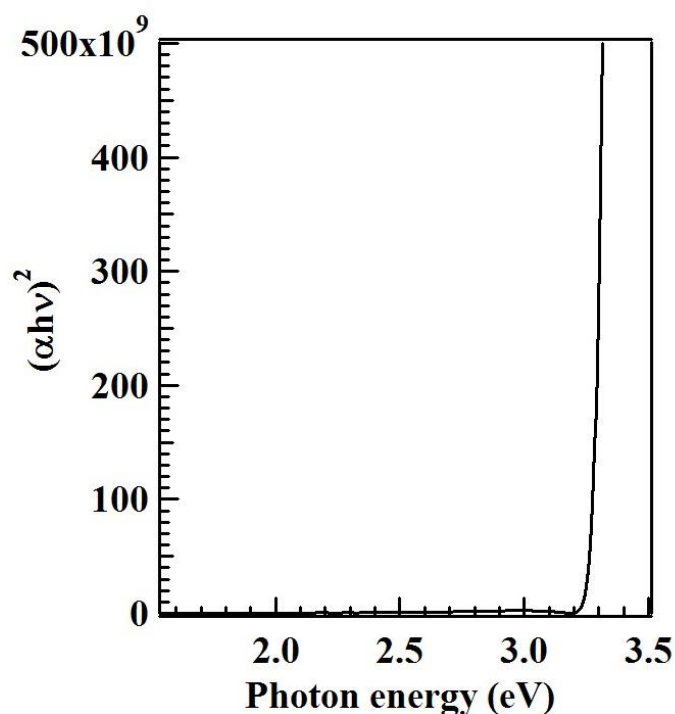


Fig. 2.12 As-deposited a-ZnO の光吸収スペクトル

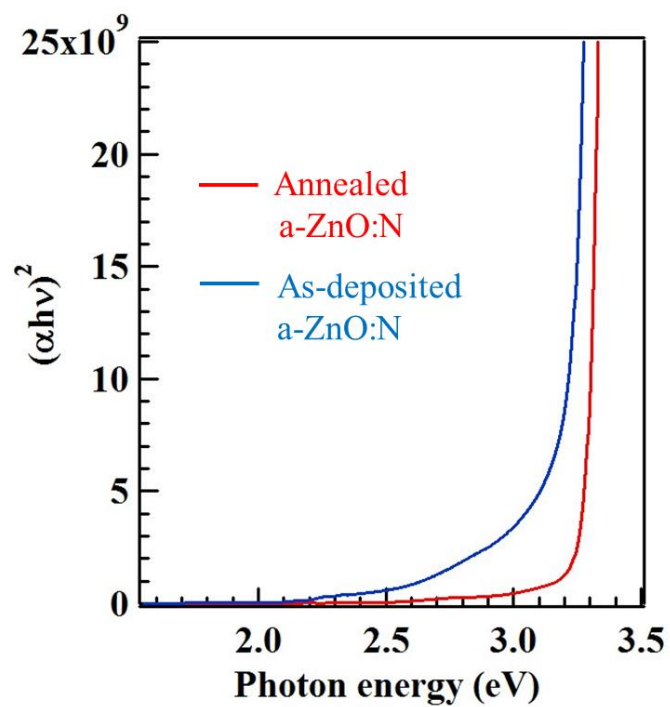


Fig. 2.13 NO ガス流量 0.1 sccm で成長した a-ZnO:N の光吸収スペクトル

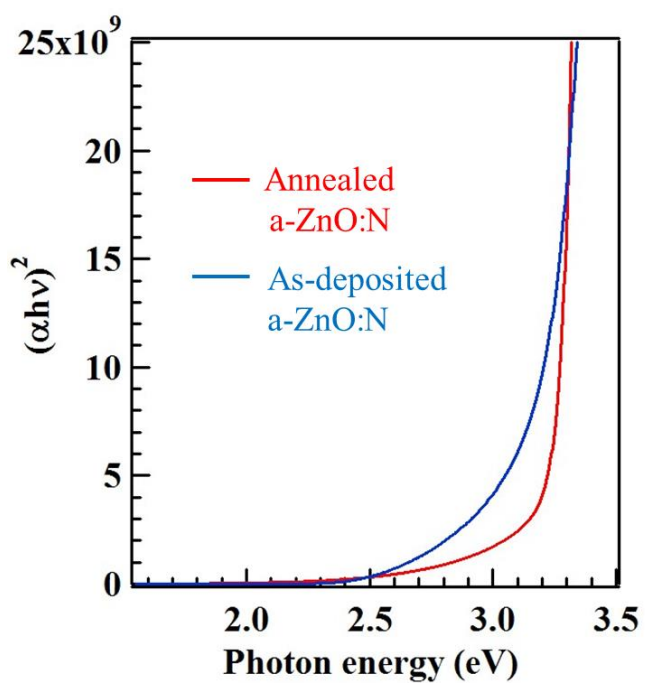


Fig. 2.14 NO ガス流量 0.5 sccm で成長した a-ZnO:N の光吸収スペクトル

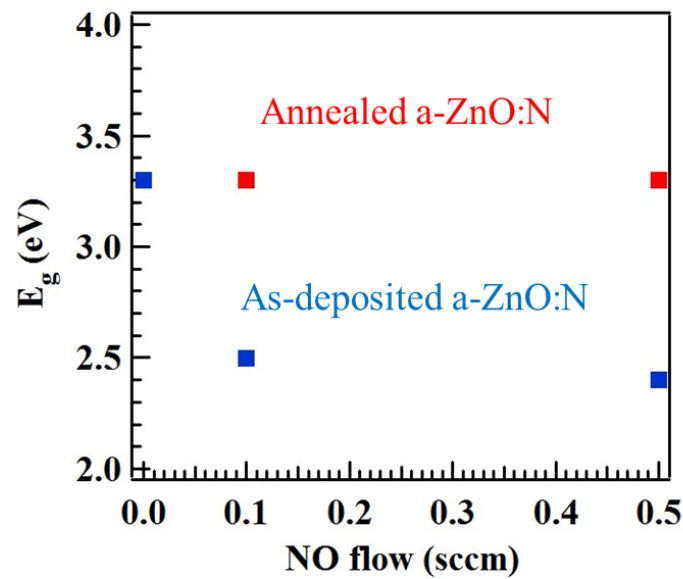


Fig. 2.15 NO ガス流量に対するバンドギャップエネルギーの変化

II. XRD 測定結果

成長した a 面 ZnO 薄膜の結晶相評価として、NO ガス流量 0.1 sccm の場合と 0.5 sccm の場合の XRD ワイドスキャンの測定結果を、それぞれ Fig. 2.16、Fig. 2.17 に示す。メインピークは ZnO (110) に該当しており、ZnO の a 面成長を確認できた。その他にも $2\theta = 63.1^\circ$ に ZnO (103) に当てはまるピークが見られた。ZnO 以外の結晶相として、As-deposited a-ZnO:N では多量の N による Zn_3N_2 の生成が予想された[8]。しかし、XRD ではそのピークは検出されなかった。

ZnO (110) ピーク付近でナロースキャンした測定結果を、NO ガス流量ごとに分けて示す。成膜時に NO ガスを供給しなかったものを Fig. 2.18 に、NO ガスを 0.1 sccm 供給したものを Fig. 2.19 に、NO ガスを 0.5 sccm 供給したものを Fig. 2.20 とする。結晶性評価のため ω 測定を行った。成膜時に NO ガスを供給しなかったものを Fig. 2.21 に、NO ガスを 0.1 sccm 供給したものを Fig. 2.22 に、NO ガスを 0.5 sccm 供給したものを Fig. 2.23 とする。Fig. 2.24 に NO ガス流量に対する

半値幅の変化を示す。また、 $\text{ZnO} (110)$ 、 $\text{ZnO} (101)$ の測定から a 軸、c 軸それぞれにおける面間隔を求め、a 軸長および c 軸長を算出した。Fig. 2.25 に NO ガス流量に対する格子定数の変化について示す。 ZnO バルクの格子定数の値を破線で示した。

NO を供給しなかった場合には、アニール後でピークが低角側へシフトしていた。アニールにより結晶中の O が脱離したためであると考えられる。NO ガス流量 0.1sccm の場合では、ピークの形状に変化が見られた。As-deposited a-ZnO:N では 2 つのピークに分離していたが、アニールを行うことでピークが 1 つになり対称性が上がった。2 つに分離したピークのうち高角側の $2\theta = 56.7^\circ$ に出ていたものは $\text{ZnO} (110)$ であるが、低角側の $2\theta = 56.5^\circ$ に出ていたものは六方晶系の水酸化亜鉛 $\text{Zn}(\text{OH})_2 (300)$ に該当した。DEZn と N_2O の反応で ZnO になりきらずに膜中に取り込まれたものだと考えられる。NO ガス流量 0.5sccm の場合では、As-deposited a-ZnO:N でピーク強度が小さく結晶性が低かったが、アニールにより大幅にピークが大きくなり結晶性が向上した。結晶性の低下が起こったのは N を過剰に供給したためである。NO ガスを導入したものは、NO 0.5 sccm の As-deposited a-ZnO:N を除いてピーク強度が大きくなっていた。これは、NO ガスが N 源としてだけでなく、NO の O 原子が ZnO の成長を促進していたためであると考えられる。本研究では NO ガスを窒素源として導入したが、MOCVD 法による ZnO 成長の研究では NO ガスが酸素源としても窒素源としても使用される[47]。

As-deposited a-ZnO:N では、NO 流量が 0.5 sccm と多かったときに半値幅 (FWHM) が広がり結晶性が低下した。これは過剰の N により、N の複合欠陥(N_2)_o などの欠陥が生じたためであると考えられる。Annealed a-ZnO:N では、NO 流量が 0.5 sccm であるときに半値幅が狭くなり結晶性が向上した。多くの不純物に

よって生じた結晶格子の乱れが、アニールによる原子の活性化で少なくなったと考えられる[45]。多くの N をドーピングした ZnO の結晶性は低くなるが、その結晶性の改善にはアニールが有効であることが分かった。

格子定数は、As-deposited a-ZnO:N では NO ガス流量 0.1 sccm、0.5 sccm いずれの場合でも c 軸長が大きくなっていた。これは、過剰の N の取り込みによって、ZnO に本来生じやすい欠陥や No-Vo、No-Zno のような複合体が生じたためであると考えられる[8][11]。また、アニール後は NO ガス流量が少なかった時に c 軸長がバルクの値に近づいたが、NO ガス流量 0.5 sccm の Annealed a-ZnO:N では c 軸が伸びたのが確認された。NO ガス流量が多かったのでアニールを行っても欠陥や複合体が残ったことが考えられるが、N が ZnO 構造中の O サイトに置換された可能性も十分にある。

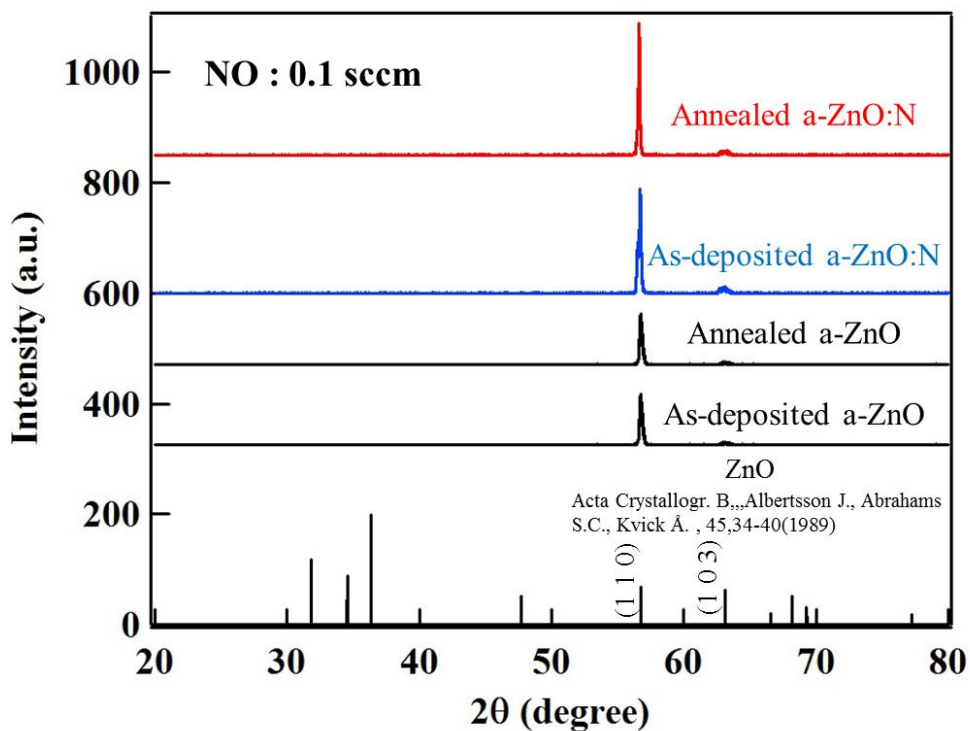


Fig. 2.16 NO ガス流量 0.1 sccm で成長した a-ZnO:N の XRD ワイドスキャン

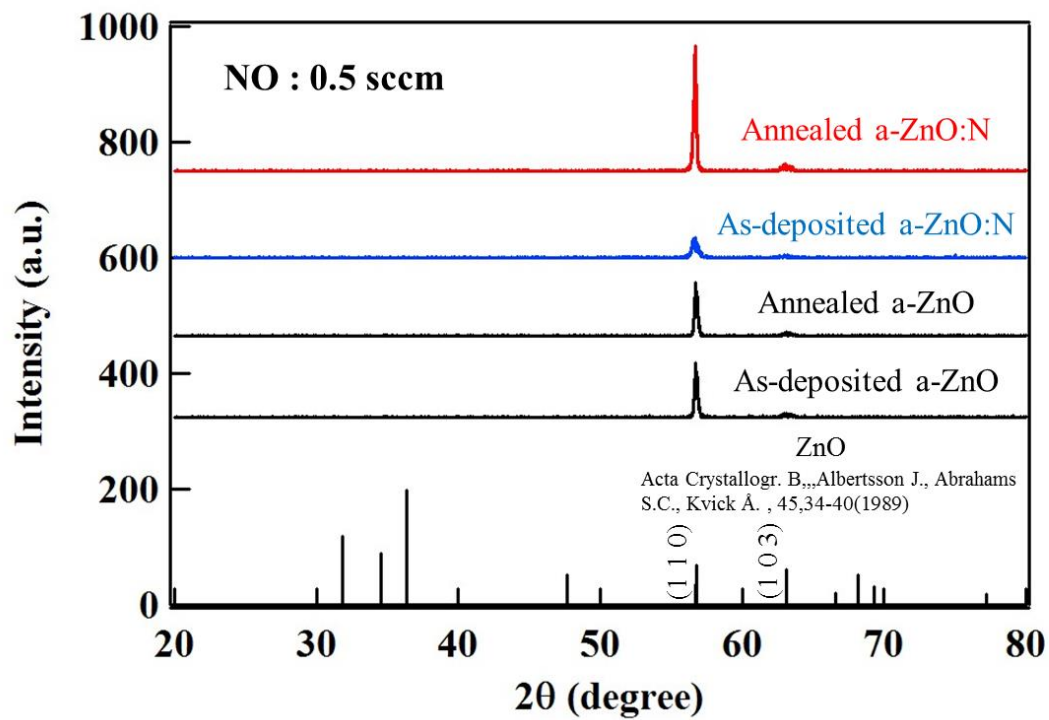


Fig. 2.17 NO ガス流量 0.5 sccm で成長した a-ZnO:N の XRD ワイドスキャン

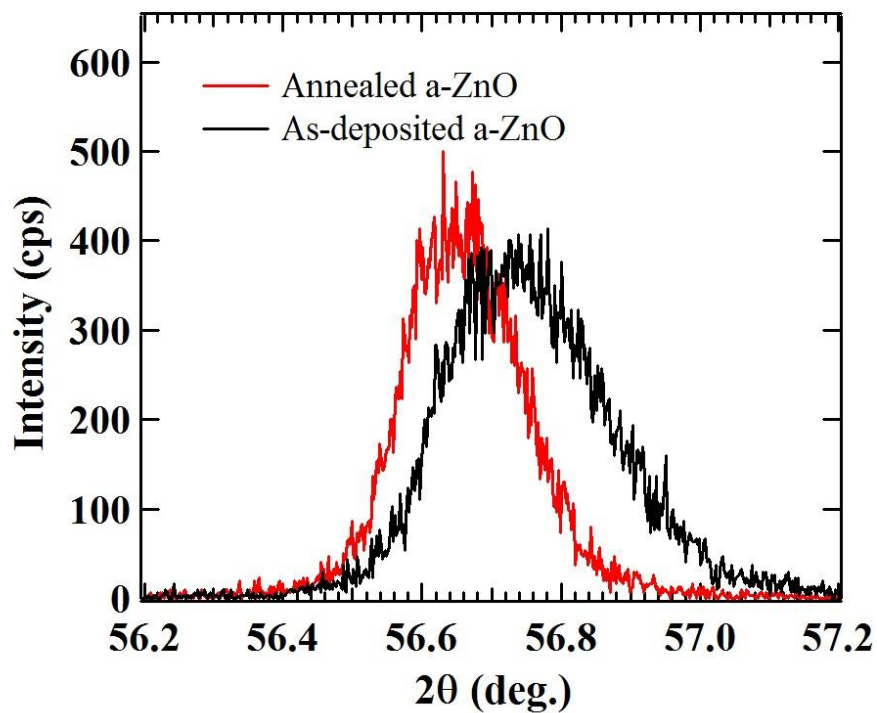


Fig. 2.18 a-ZnO の XRD ZnO(110)スキャン

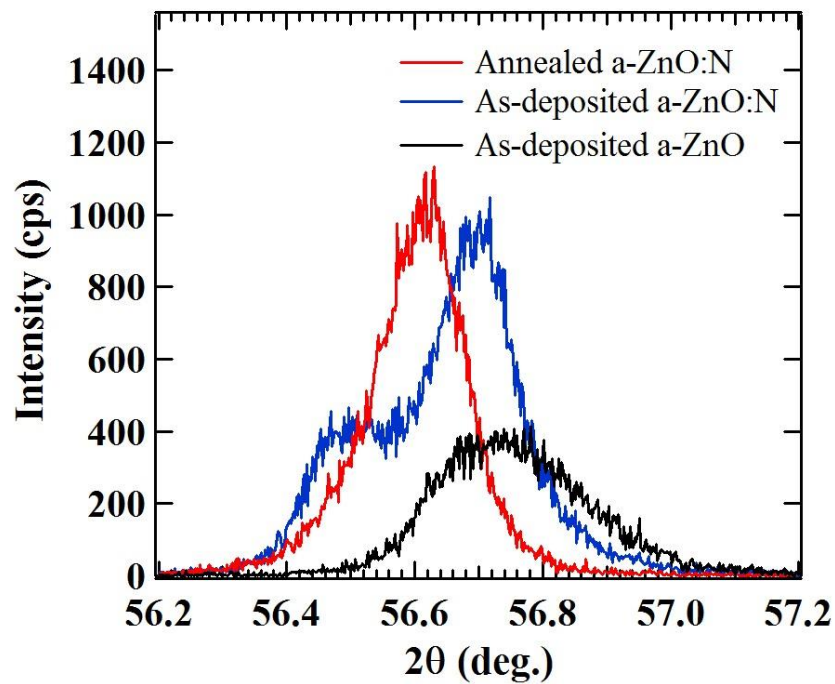


Fig. 2.19 NO ガス流量 0.1 sccm で成長した a-ZnO:N の XRD ZnO(110)スキャン

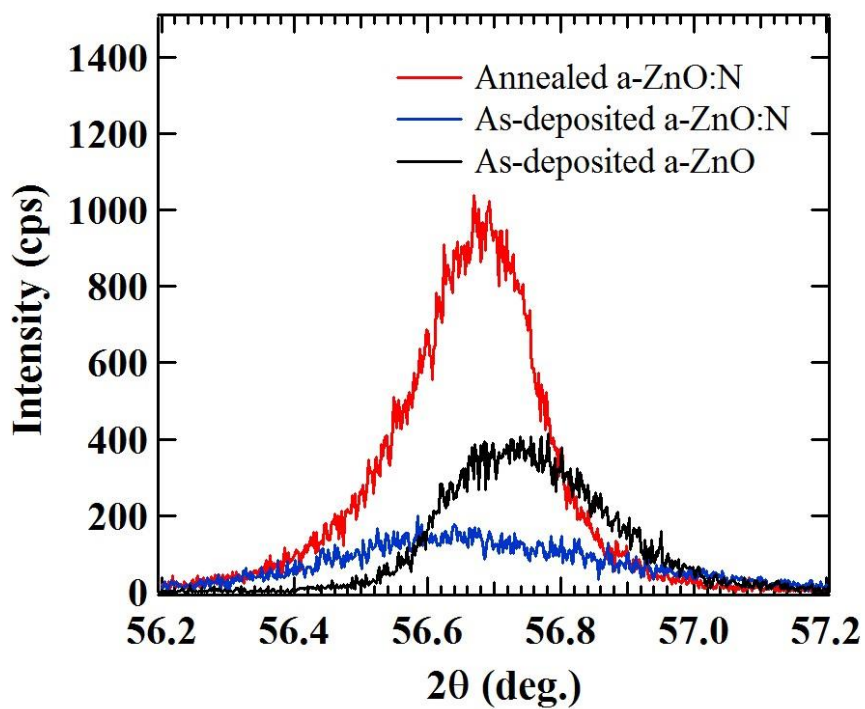


Fig. 2.20 NO ガス流量 0.5 sccm で成長した a-ZnO:N の XRD ZnO(110)スキャン

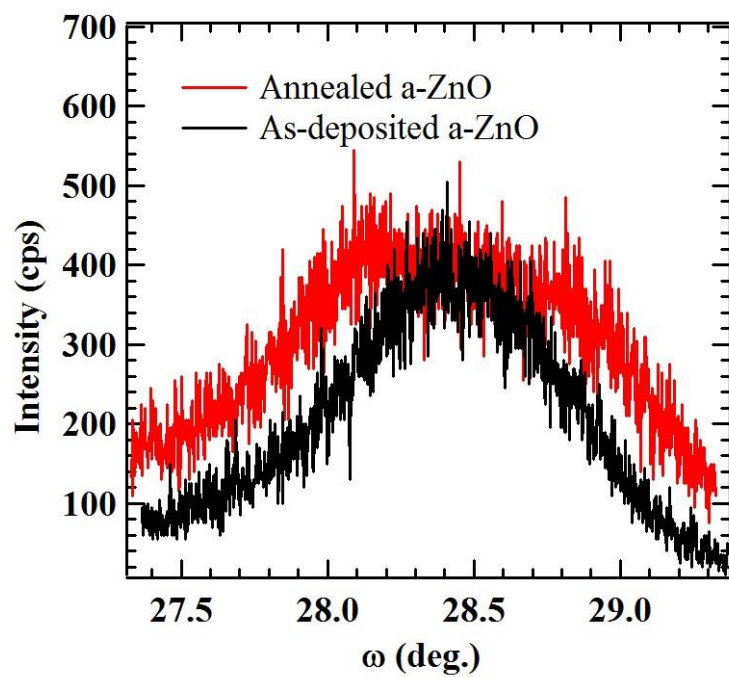


Fig. 2.21 a-ZnO:N の XRD ω 測定 ZnO(110)スキャン

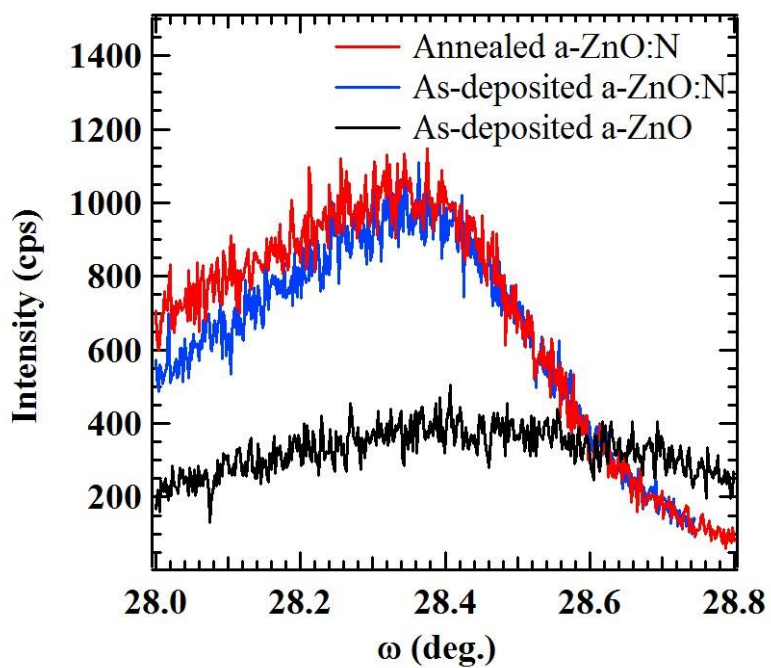


Fig. 2.22 NO ガス流量 0.1 sccm で成長した a-ZnO:N の

XRD ω 測定 ZnO(110)スキャン

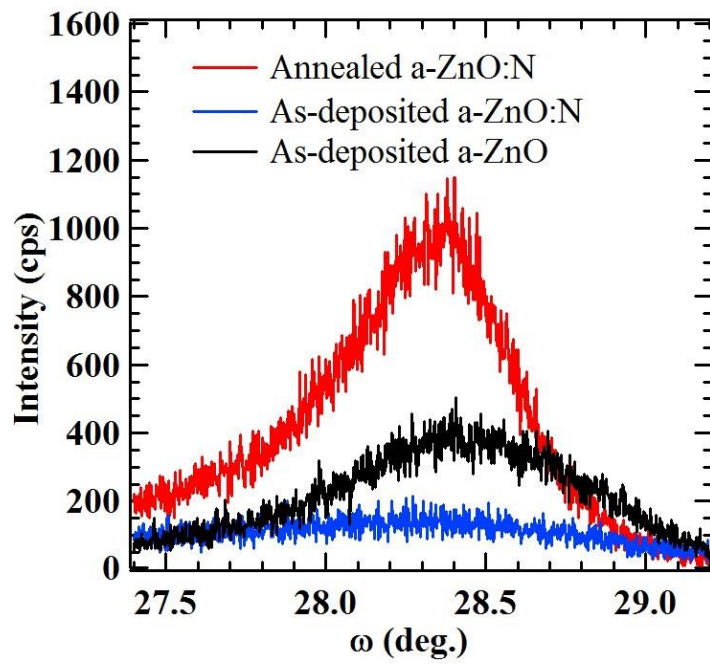


Fig. 2.23 NO ガス流量 0.5 sccm で成長した a-ZnO:N の
XRD ω 測定 ZnO(110) ω スキャン

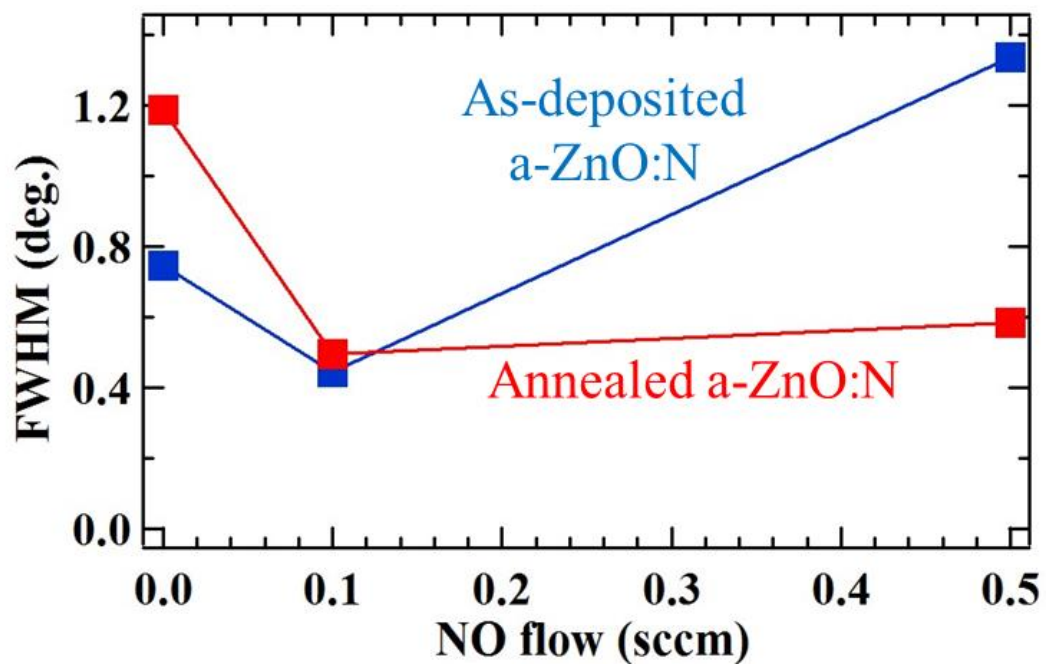


Fig. 2.24 NO ガス流量に対する半値幅の変化

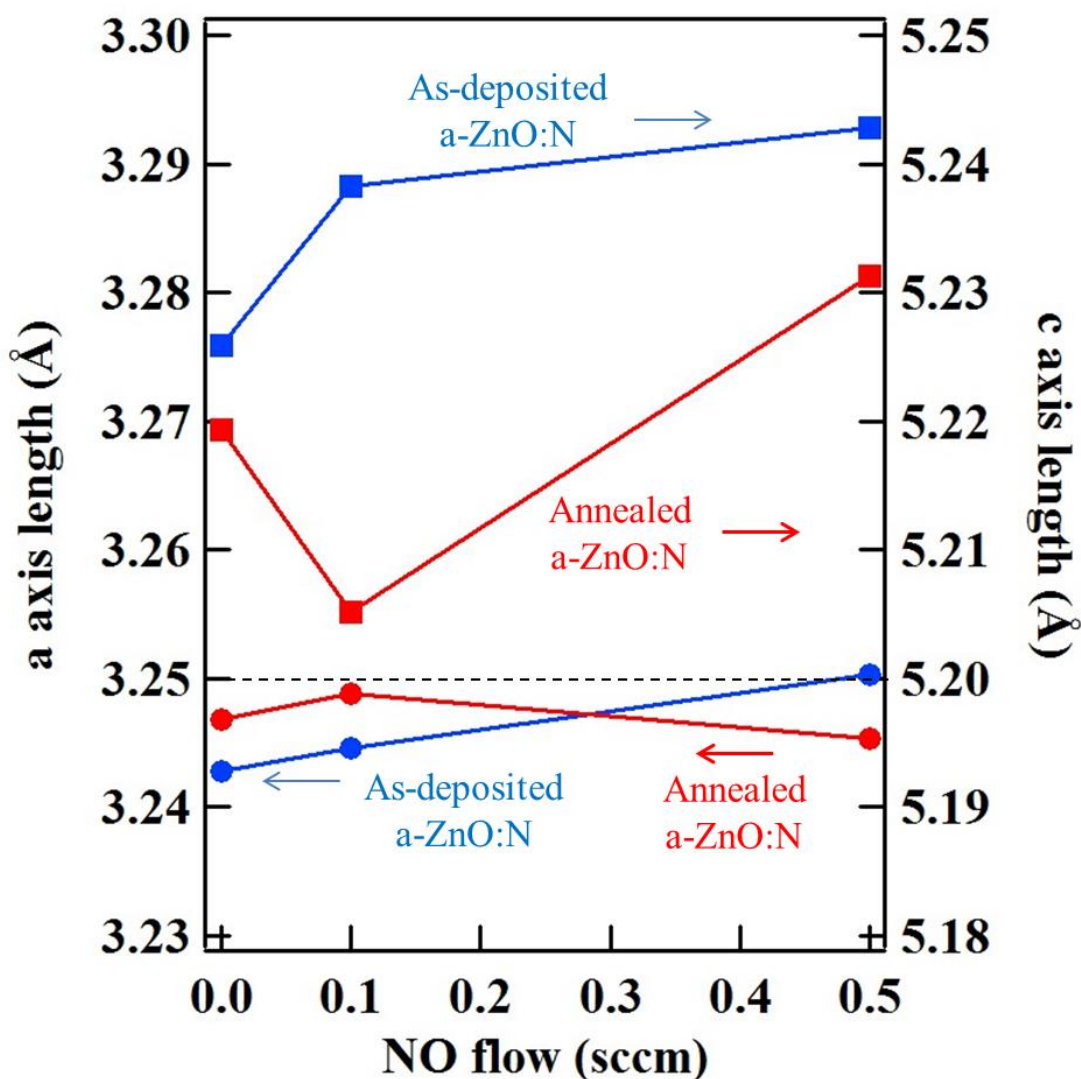


Fig. 2.25 NO ガス流量に対する a 軸長および c 軸長の変化

2.4.3 N 濃度測定

SIMS 測定により a 面 ZnO 膜の N 濃度を求めた。NO ガス流量に対する N 濃度変化を Fig. 2.26 に示す。黒丸で示したデータは、前任者が N_2O ガス流量 5.0 sccm で成長を行った As-deposited a-ZnO の N 濃度をプロットしたものである[48]。As-deposited ZnO は、 10^{21} cm^{-3} 以上と非常に高い N 濃度を示した。

過去に ZnO の p 型化に成功した Tsukazaki らの発表では、成長した ZnO:N の N 濃度が $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であったと報告されている[49]。Tsukazaki らが成長した

ZnO:N は、分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy : MBE)において、400℃の低温成長と 1000℃のアニールを交互に繰り返す反復温度変調法を利用して、SCAM (ScAlMgO_4)基板上で作製されたものである。MBE とは、蒸着源であるクヌーセンセルから、抵抗加熱により高真空中に導いた原子や分子のビームを制御しながら、結晶基板表面に薄膜をエピタキシャルに成長させる方法である[5]。

NO ガス流量に関わらず、アニール処理を行うことにより N 濃度が大きく減少した。それでも 10^{19} cm^{-3} 以上と高い濃度を維持しており、p 型 ZnO の実現には十分な N 濃度であると考えられる。また、前任者の研究では、ラマン分光測定結果の Zn-N 結合のピークから、a-ZnO:N の N は ZnO 結晶構造のサイトに取り込まれたことが示されている[48]。

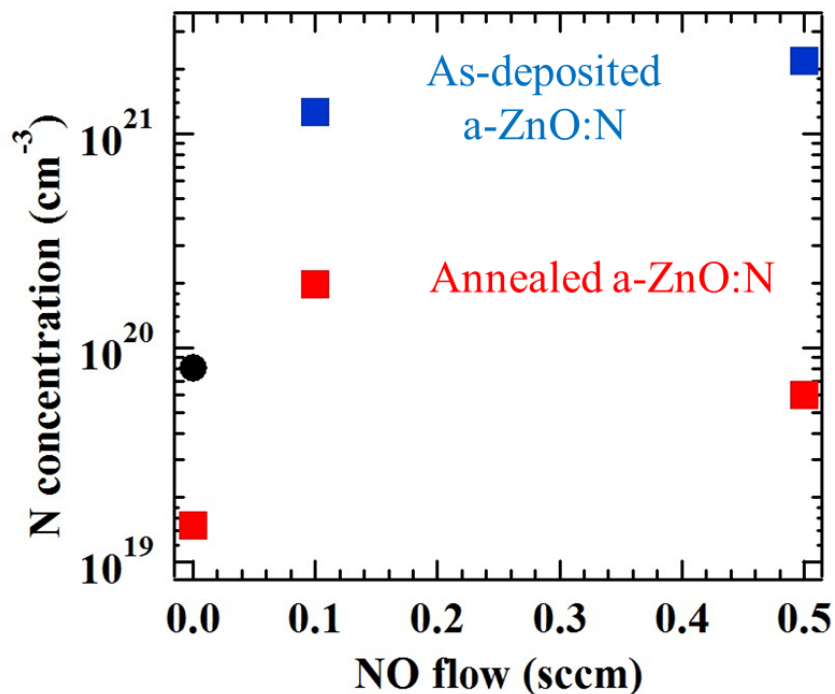


Fig. 2.26 NO ガス流量に対する N 濃度変化

2.4.4 発光特性評価

PL 測定結果を NO ガス流量ごとに分けて示す。成膜時に NO ガスを供給しなかったものを Fig. 2.27 に、NO ガスを 0.1 sccm 供給したものを Fig. 2.28 に、NO ガスを 0.5 sccm 供給したものを Fig. 2.29 とする。

Fig. 2.27 より、NO を供給しないで成長した As-deposited a-ZnO:N は、3.3 eV 付近の明確なバンド端発光が確認された。アニール処理をすると、バンド端発光は小さくなり、2.3 eV での発光強度が大きくなった。これは、ZnO に生じやすい欠陥である酸素空孔や格子間 Zn に関するものである[50]。アニールにより ZnO の格子中の O 原子が抜けたため 2.3 eV のピークが大きくなったと考えられる。

Fig. 2.28 より、NO ガス流量 0.1 sccm で成長した As-deposited a-ZnO:N はバンド端発光が見られたが、ノンドープの試料と比べてかなり強度が小さくなった。これは、NO ガス導入により生じた結晶格子の歪みに関係していると考えられる。アニールを行うとバンド端発光がさらに小さくなり、2.3 eV 付近での発光が大きくなった。アニールによる O が脱離したためであると考えられる。

Fig. 2.29 より、NO ガス流量 0.5 sccm で成長した As-deposited a-ZnO:N は、測定した領域では発光が確認されなかった。これも NO ガス流量 0.1 sccm の場合と同様、NO ガスにより ZnO の結晶性が大きく低下しバンド構造が歪んだためであると思われる。また、発光遷移とは関係ない欠陥が生成した可能性もある。アニールを行うことで、強度は小さいもののバンド端発光が見られ、2.3 eV 付近の発光も確認された。アニールによって歪んだ ZnO の構造が元に戻り、ノンドープの ZnO に生じる欠陥が生成したことが分かる。

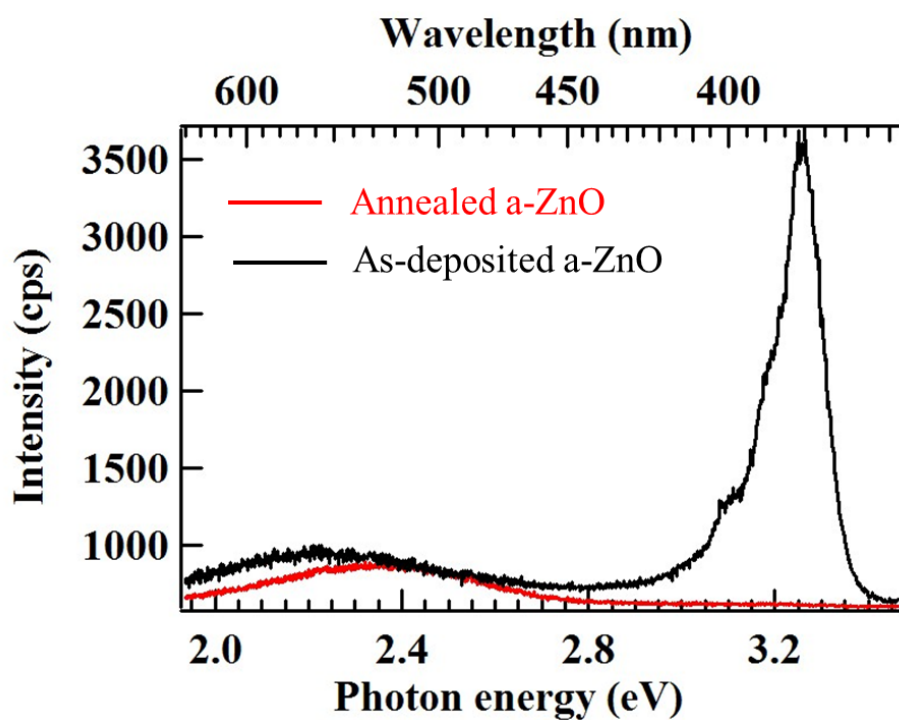


Fig. 2.27 NO ガスを供給しないで成長した a-ZnO:N の PL スペクトル

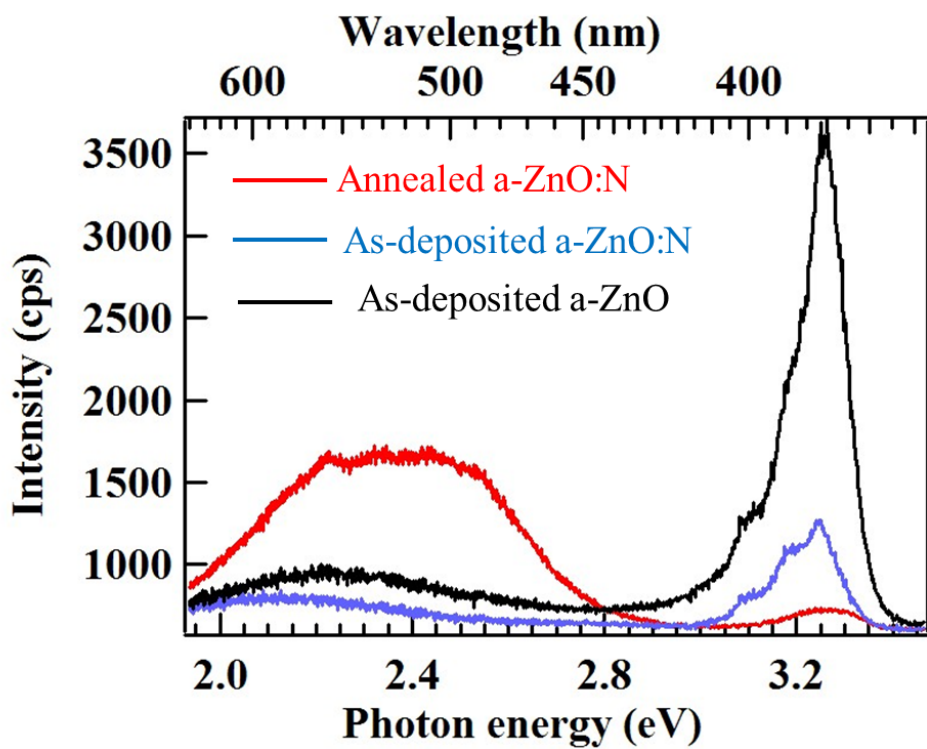


Fig. 2.28 NO ガス流量 0.1 sccm で成長した a-ZnO:N の PL スペクトル

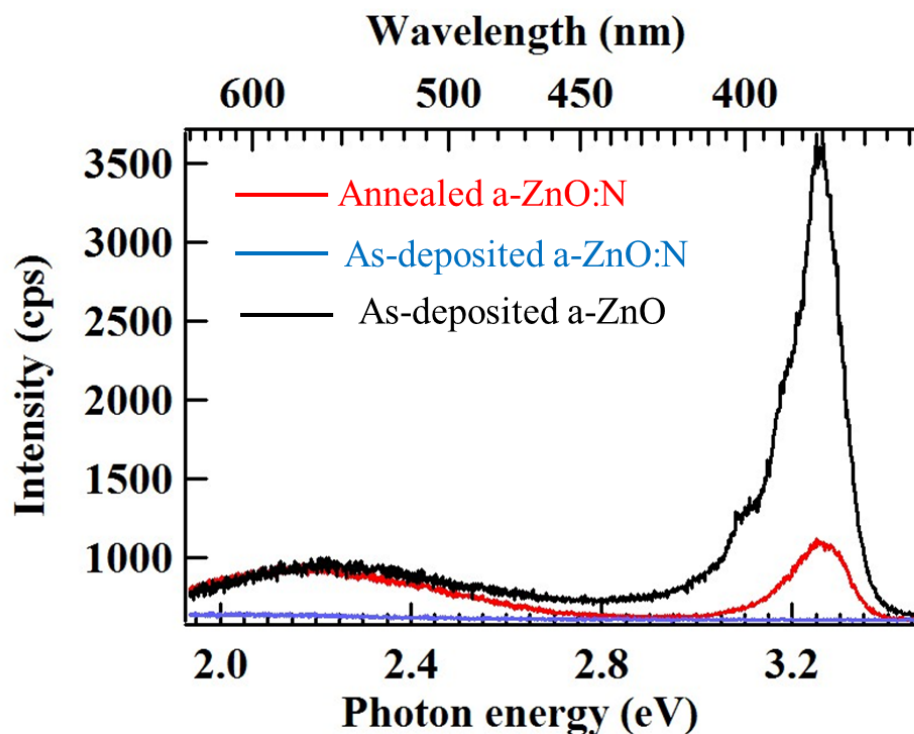


Fig. 2.29 NO ガス流量 0.5 sccm で成長した a-ZnO:N の PL スペクトル

2.4.5 電気的特性評価

I. 熱起電力評価

成長した a 面 ZnO 薄膜について熱起電力評価を行った。テスターで測った各試料の抵抗値と熱起電力評価の結果を Table 2.1 にまとめた。NO ガスを導入した試料では、アニール処理後に大幅な高抵抗化が見られた。また、NO ガスを 0.5 sccm で供給して成長し、アニールを行った試料で熱起電力は正を示した。高抵抗化したのは、膜中に有効質量の大きなホールが増えたためであり、熱起電力が正を示したことから、この試料におけるキャリアはホールであることが考えられる。この試料について、さらに電気的特性を調べるためにホール測定を行った。

Table 2.1 成長した a 面 ZnO 薄膜の抵抗値および熱起電力評価の結果

NO流量 (sccm)	状態	抵抗 (k Ω)	熱起電力
0	As-deposited	10	-
	Annealed	Over load	-
0.1	As-deposited	10 ²	-
	Annealed	10 ³	+?
0.5	As-deposited	10 ²	-
	Annealed	10 ⁴	+

II. ホール測定

NO を 0.5 sccm で供給して成長し、アニールを行った試料のホール測定を行った。また、再現性確認のために、同じ条件で成長およびアニールした試料についても測定した。印加電流を 0.5、1、2、5、10、15 mA と変えることで、1 つの試料の測定を複数回行った。印加電流に対するホール係数を Fig. 2.30 に、キャリア濃度を Fig. 2.31 に、抵抗率を Fig. 2.32 に、移動度を Fig. 2.33 に示す。

ホール係数は正の値であり、キャリアがホールであることが示された。また、キャリア濃度は、SIMS より求めた N 濃度 $6.03 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の値に近く、膜中の N の活性が非常に高いことが分かる。移動度はノンドープ ZnO の値よりも低かったが、抵抗率でもノンドープ ZnO より低い値を示した。移動度が低かったのは、ホールの有効質量が電子のよりも大きいためであり、抵抗率も低かったのはキャリア濃度が高かったためである。

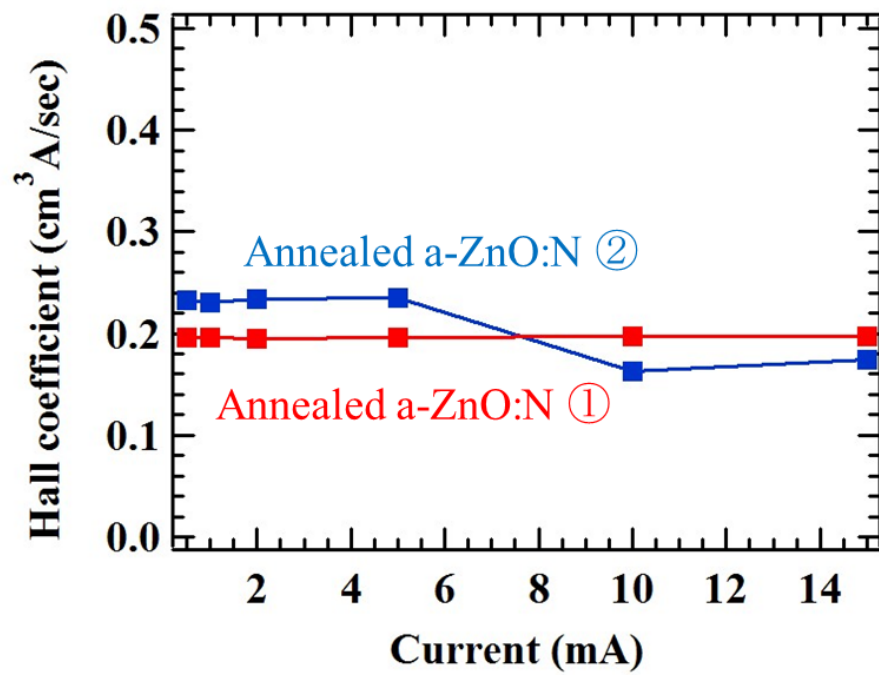


Fig. 2.30 NO ガス流量 0.5 sccm で成長した Annealed a-ZnO:N のホール係数

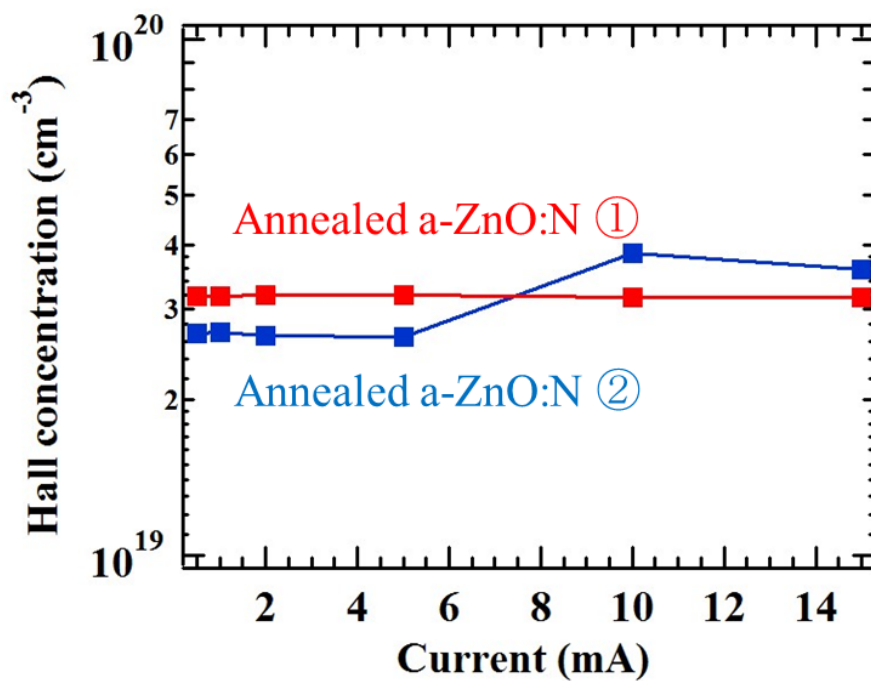


Fig. 2.31 NO ガス流量 0.5 sccm で成長した Annealed a-ZnO:N のキャリア濃度

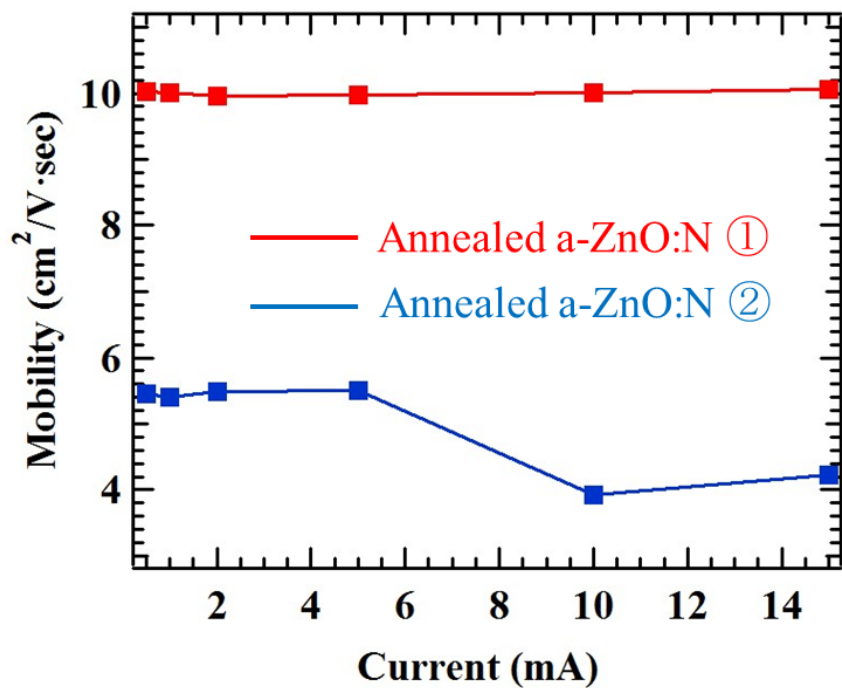


Fig. 2.32 NO ガス流量 0.5 sccm で成長した Annealed a-ZnO:N の移動度

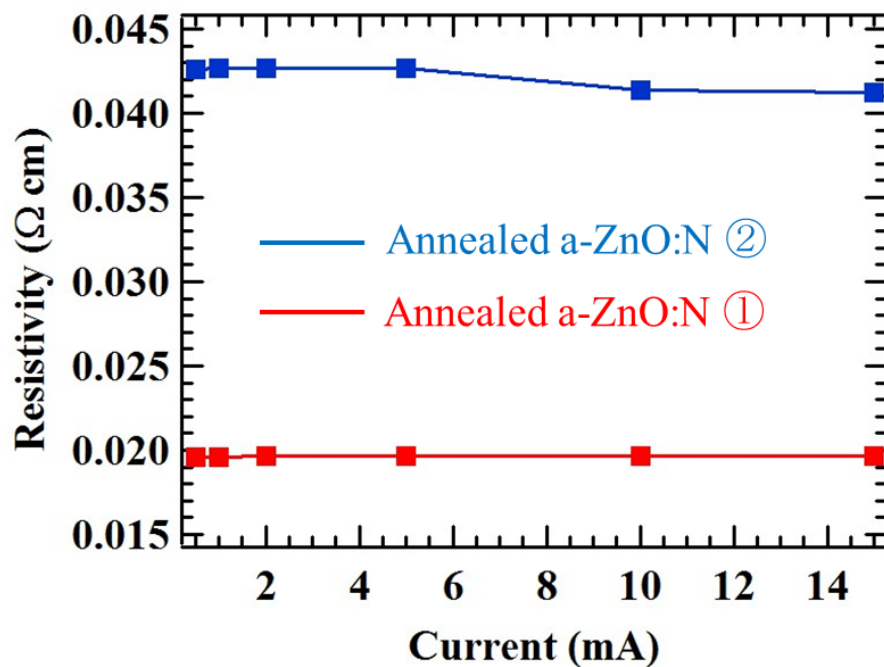


Fig. 2.33 NO ガス流量 0.5 sccm で成長した Annealed a-ZnO:N の抵抗率

2.4.6 バンド構造評価

電気的特性の評価では、ZnO の p 型化を示す結果が得られた。さらにバンド構造からの考察を行うために、NO ガス流量 0.5 sccm で成長した a 面 ZnO について XPS 測定による価電子帯評価を行った。XPS 測定により求めた価電子帯付近のスペクトルを Fig. 2.34 に示す。スペクトルは、C1s ピーク位置を 284.7 eV でチャージアップ補正をして、10.3 eV 付近の Zn 3d ピーク強度で規格化したものである。As-deposited ZnO:N では、ピーク A とピーク B の強度比がアニールしたもの比べて小さくなった。価電子帯スペクトルから ZnO 特有の構造を示しているため、a 面 ZnO 薄膜中への N ドープによって価電子帯構造が変調されたと考えられる。

これらのスペクトルより価電子帯上端とフェルミ準位の位置を求めた。Fig. 2.34 に破線で示したスペクトルの立ち上がりの位置と束縛エネルギー 0 eV の差が、価電子帯上端とフェルミ準位のギャップに相当する。価電子帯上端からフェルミ準位のギャップは、Non-doped a-ZnO は 3.0 eV、As-deposited a-ZnO:N は 2.0 eV、Annealed a-ZnO:N は 2.2 eV である。バンドギャップエネルギーを求めるために行った UV-Vis 測定の結果と合わせて、バンド構造を評価した。求めた a 面 ZnO 薄膜のバンド構造を Fig. 2.35 に示す。ただし、Annealed a-ZnO:N のバンドギャップエネルギーについては、UV-Vis で求めた値はギャップ内準位による見かけ上のものであるため、N ドープによる格子定数の変化などを考慮して 3.2 eV くらいであると推定する。NO ガスを導入して成長した場合では、フェルミ準位のバンドギャップの中心付近へのシフトが見られた。As-deposited a-ZnO:N では、過剰の N により生成した No-Vo、No-Zno のような複合体などから生じたギャップ内準位が反映されていると考えられる[8][11]。また、バンドギャップエネルギーが 2.9~3.1 eV で n 型伝導性を持つ Zn₃N₂ が多量の N により生

成した可能性もある[51]。しかし XRD では Zn_3N_2 は検出されなかった。Annealed a-ZnO:N では、電気的特性の結果を考慮すると、フェルミ準位は価電子帯付近にシフトするはずである。アニールによって、膜中にあった H や C などドナー準位を形成する不純物が表面に析出し、それが XPS 測定で反映されたことが原因として考えられる[9]。アニールによる不純物の析出によって、Annealed a-ZnO:N 薄膜の表面と内部とで構造に差異が生じたと考えている。

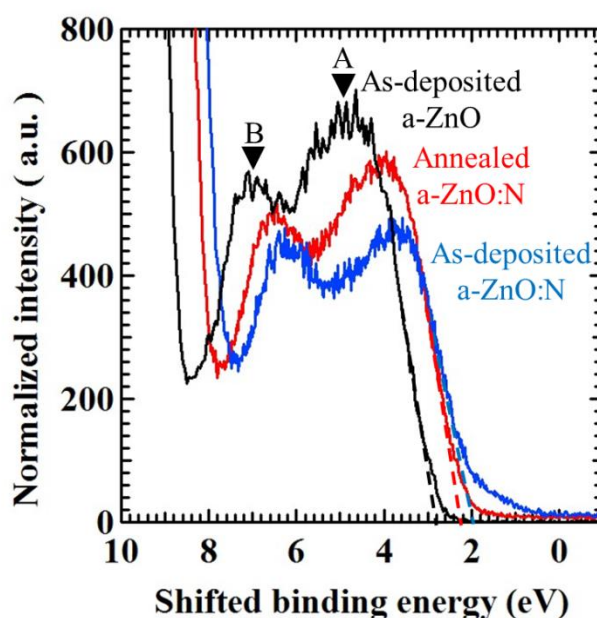


Fig. 2.34 成長した a 面 ZnO 薄膜の価電子帯付近のスペクトル

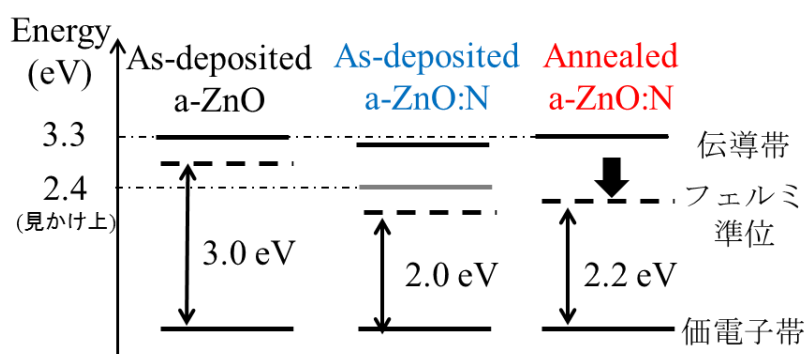


Fig. 2.35 成長した a 面 ZnO 薄膜のバンド構造

3 デバイス作製および特性評価

2 MOCVD 法による a 面 ZnO 薄膜の成長では、NO ガスを N₂O ガ스에 混合して供給し、酸素雰囲気下でのアニールを行うことで ZnO の p 型化を試みた。NO ガスを 0.5 sccm で供給して成長した試料では、電気的特性評価で p 型を示す結果が得られた。MOCVD 法による a 面 ZnO 薄膜成長の集大成として、安価で汎用的な Si(100)基板を用いた発光デバイスの作製を行った。また、デバイスの特性を評価するために電流電圧(I-V)測定を行った。

ZnO / ZnO:N 積層膜の作製、デバイス作製プロセス、デバイス特性評価について以下に記述する。

3.1 ZnO / ZnO:N 積層膜の作製

ZnO を用いたデバイスを作製するため、Fig. 2.36 に示すプロセスのように ZnO/ZnO:N 積層膜の作製を行った。安価で汎用的な基板である Si(100)面上に、立方晶をもつ硫化物緩衝層 MnS(100)を成長させ、その上に分極効果を持たない a 面 GaN(11 $\bar{2}$ 0)薄膜を成長させたものを基板とした。この基板の様子を Fig. 2.33①に示す。MnS 層は、Si や GaN との反応性が少なく、非極性面 GaN の成長において Si(100)と GaN との格子定数の差を埋めるのに有効な緩衝層である。GaN 層は、LED デバイスの活性層として用いられる ZnO エピタキシャル成長のためのシード層として用いられる[52]。

ZnO/ZnO:N 積層膜の作製を行うにあたり、さらに膜の質を向上させるために成長温度の再検討を行った。成長温度を 400、410、420、430、440℃として、r 面サファイア基板上に a 面 GaN が積層された GaN テンプレート上にノンドープ ZnO 膜を成長し、XRD 測定を行い比較した。各成長温度で成長したノンドープ ZnO 膜の XRD ZnO(110)測定結果を Fig. 2.37 に示す。最も結晶性が高かったの

は成長温度を 440℃としたときであるが、Fig. 2.38 に示す各試料の外観から、成長温度 440℃の試料では表面が白濁し、ほとんど透明性がないのが確認された。そこで、表面の透明性を持ちつつ結晶性の高かった 430℃を ZnO/ZnO:N 積層膜の作製における成長温度とした。

GaN/MnS/Si 基板上に、まずは Fig. 2.36②に示すように ZnO:N 層を成長し、酸素雰囲気下でのアニールを行った。成長条件およびアニール条件を Table 2.2 に示す。ZnO:N 層は、テスターで抵抗値を測定したところオーバーロードになり、熱起電力評価を行ったところ熱起電力は正の値を示した。ZnO:N 層の上に、Fig. 2.36③に示すように ZnO 層を成長した。成長条件を Table 2.3 に示す。ZnO 層は、テスターで測定した抵抗値が 5.5 kΩとなり、熱起電力評価を行ったところ熱起電力は負の値を示した。

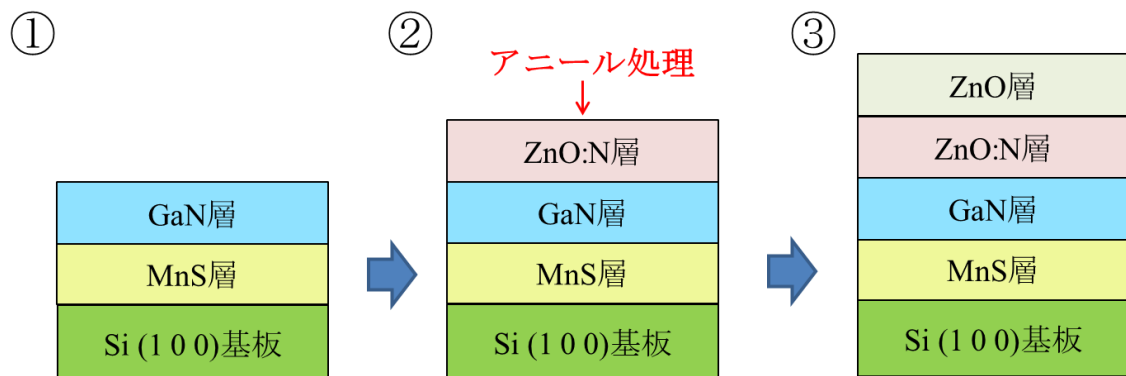


Fig.2.36 ZnO/ZnO:N 積層膜の作製プロセス

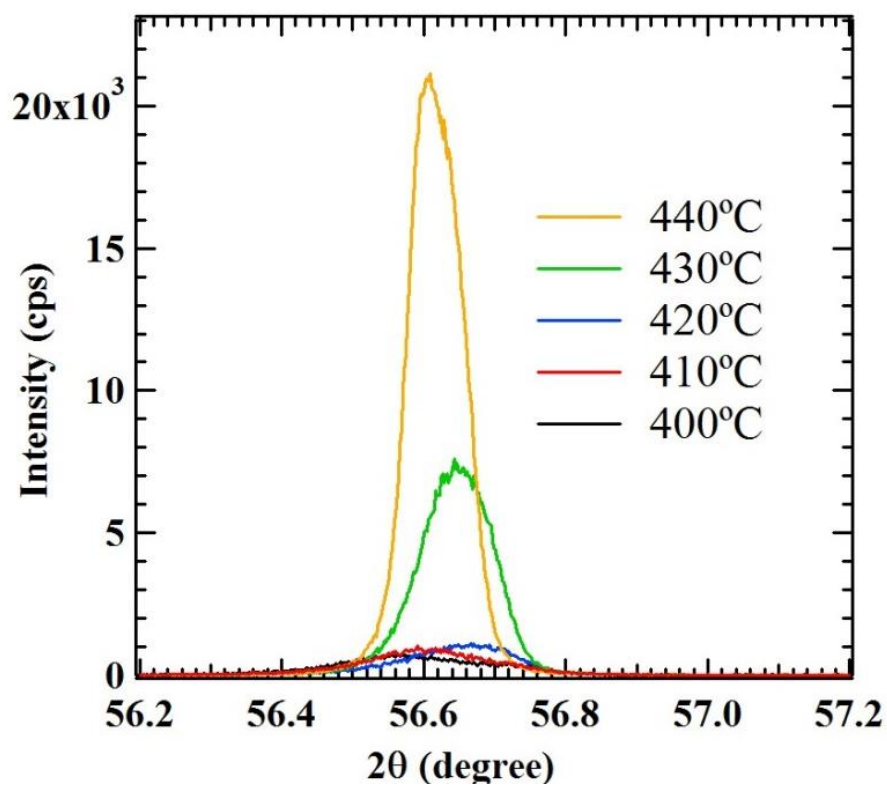


Fig. 2.37 ZnO 薄膜の XRD ZnO(110)スキャン

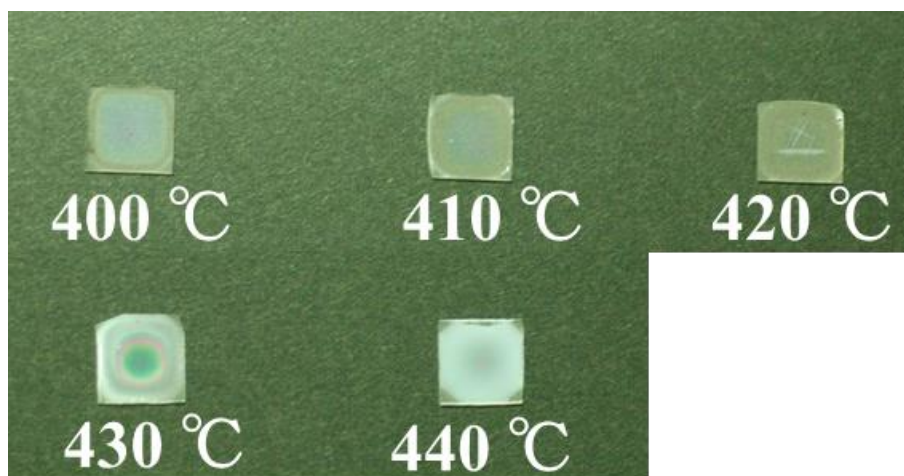


Fig. 2.38 GaN テンプレート上に成長した ZnO 薄膜の外観

Table 2.2 ZnO:N 層の成長条件およびアニール条件

	成長条件	アニール条件
ガス流量	DEZn + H ₂ : 100 sccm 加速H ₂ : 400sccm 抑えH ₂ : 300 sccm N ₂ O : 1.0 sccm NO : 0.5 sccm	O ₂ : 0.3 slm
反応容器内 圧力	200 Torr	700 Torr
基板温度	430°C	800°C
時間	DEZn+N ₂ O : 5 min DEZn+N ₂ O+NO : 25 min	30 min

Table 2.3 ZnO 層の成長条件

	成長条件
ガス流量	DEZn + H ₂ : 100 sccm 加速H ₂ : 400sccm 抑えH ₂ : 300 sccm N ₂ O : 1.0 sccm
反応容器内圧力	200 Torr
基板温度	430°C
時間	DEZn+N ₂ O : 30 min

3.2 デバイス作製プロセス

ZnO / ZnO:N 積層膜を成長した後、Fig. 2.39 に示すプロセスでデバイスを作製した。

デバイスの作製プロセスを以下に示す。Fig. 2.39①に示すように、成長した ZnO / ZnO:N 積層膜の上に Au/Ti 電極を付けた。その後、フッ酸(HF)で電極を付けた部分以外のノンドープ ZnO を処理し、Fig. 2.39②に示すように ZnO:N 層を露出させた。Fig. 2.39③に示すように ZnO:N 層に Au/Ni 電極を付けた。作製したデバイスの顕微鏡写真を Fig. 2.40 に示す。

本実験では、デバイス作製を株式会社コメントに委託して行った。

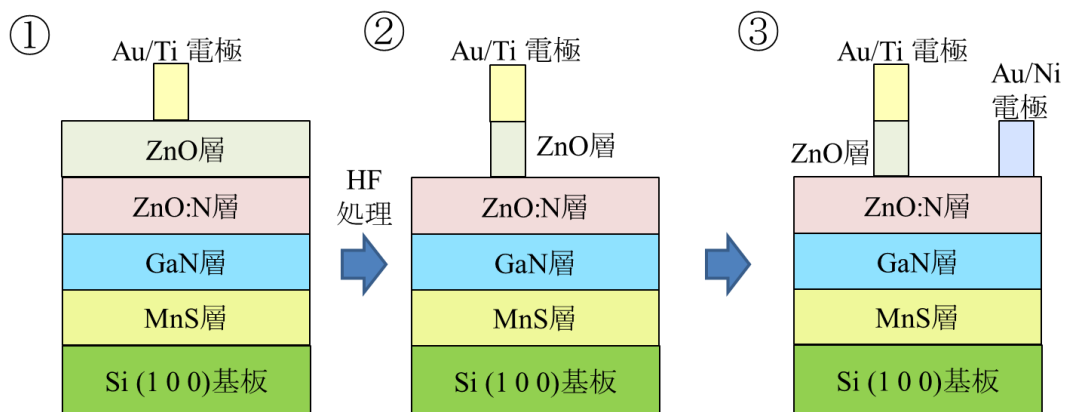


Fig. 2.39 デバイス作製プロセス

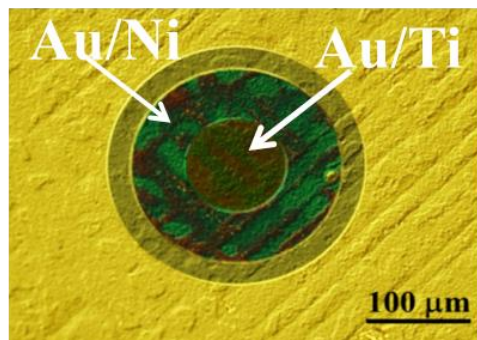


Fig. 2.40 作製したデバイスの顕微鏡写真

3.3 デバイス特性評価

作製した ZnO デバイスについて、I-V 特性の評価を行った。評価方法とその結果を以下に述べる。

3.3.1 評価方法

p 型半導体と n 型半導体を接合すると、Fig. 2.41 に示すような pn 接合のバンド構造になる。p 型半導体と n 型半導体ではフェルミ準位の位置が異なっているが、両者が接合されると互いのフェルミ準位の位置を等しくするように n 型から p 型への電子の移動と p 型から n 型へのホールの移動が起こり、電子構造が変化する。ドナー準位から放出された電子とアクセプター準位から放出されたホールは、pn 接合の界面領域で互いに結合して消滅するので、結果としてドナー準位は正に、アクセプター準位は負に帯電する。接合部分ではこれらの電荷による電場が発生してバンドの曲がりを保つ。バンドの曲がりが存在する領域を空乏層という。空乏層では電子とホールの数が等しく、電荷を運ぶ正味の粒子が存在しないため電気抵抗が高い。

pn 接合に外部から電場を加えるとき、p 型半導体を正極に、n 型半導体を負極につなぐと、Fig. 2.42(a)に示すように p 型ではホールが負極に向かって移動し、n 型では電子が正極に向かって移動するので電流が流れる。また、p 型には正極からホールが流れ込み、n 型には負極から電子が流れ込むためキャリアの数が減少せず電流が流れ続ける。この場合の電流の向きが順方向である。n 型半導体を正極に、p 型半導体を負極に接続すると、Fig. 2.42 (b)のように n 型の電子は正極に引き寄せられ、p 型のホールは負極に引き寄せられて、空乏層が大きくなり全体の電気抵抗が上昇し、電流が流れにくくなる。この場合の電場の方向が逆方向である[7]。

電子デバイスは、デバイスに電圧を印加して、印加電圧に対する電流を測定することで基本特性を評価することができる。白色 LED モジュールの I-V 特性の測定回路を Fig. 2.43 に示す。直流電源、直流電流計、電流制限用抵抗、LED のアノード(A)とカソード(K)を直列接続して直流回路を構成する。この直流回路が LED を発光させる LED ドライブ回路となる。また、LED のアノードとカソードの間に直流電圧計を接続する。電圧計と電流計は、デジタルテスタやデジタルマルチメータなどの測定器を使用する。直流電源の電圧を徐々に上げていき、直流回路に流れる駆動電流とアノード・カソード間の電圧の関係を測定する。LED に流れる電流 I_D は、アノード・カソード間電圧 V_{AK} があるしきい値から急激に流れ始める。しきい値が小さいほど LED の発熱は低く抑えられ、LED に加える直流電圧を低くすることができる。LED のようなデバイスは、順方向に電流を流すことができるが、理論的には逆方向に流れない。しかし、厳密には逆方向電流または逆電流という漏れ電流が流れる。この最大電流を逆方向飽和電流という[53]。

本実験では、I-V 特性の測定を株式会社コメントに委託して行った。

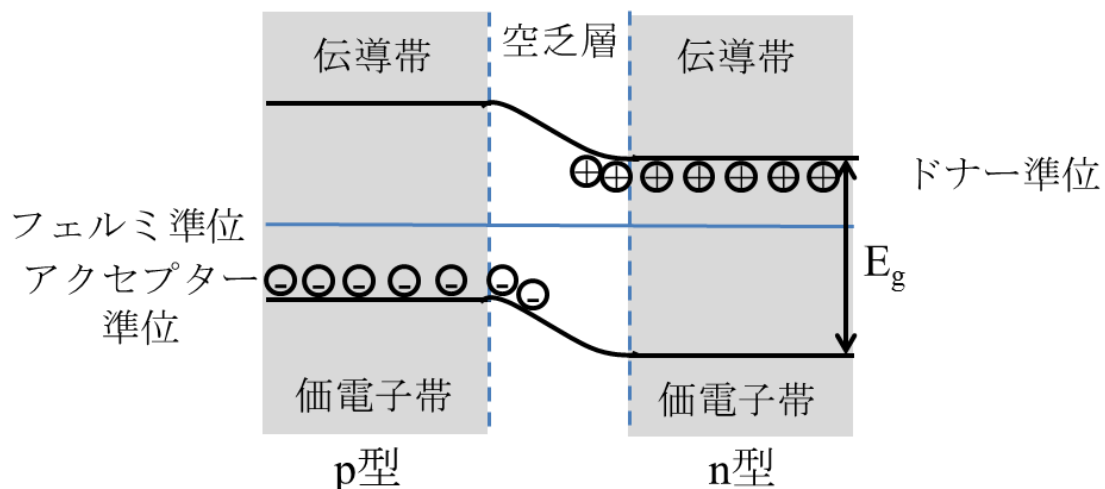


Fig. 2.41 半導体の pn 接合

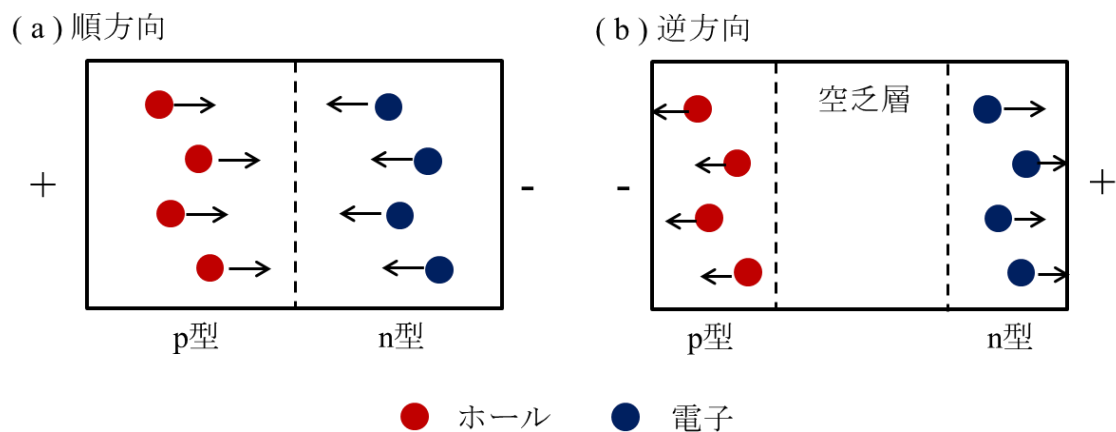


Fig. 2.42 pn 接合への電場の印加

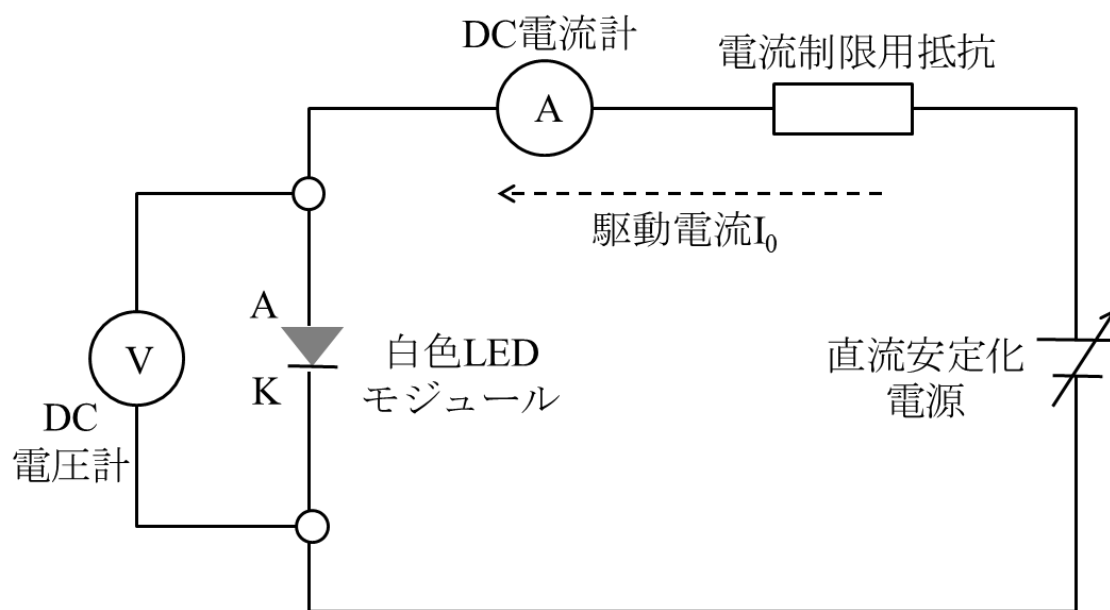


Fig. 2.43 LED の I-V 特性の測定回路

3.3.2 デバイス特性評価

作製した ZnO デバイスについて、I-V 測定を行った結果を Fig. 2.44 に示す。I-V 測定結果では良好な整流特性を示し、デバイスの接合面において空乏層の形成が確認された[5]。また、しきい値電圧 V_{th} は 3.1 V であった。Tsukazaki らによって作製され、実際に青色発光が確認されたデバイスでは、 V_{th} は 7.0 V であった

[49]。MOCVD 法で成長した a 面 ZnO 薄膜によるデバイスは、Tsukazaki らによって作製されたデバイス以上の特性を示したと言える。さらに、電流注入時にはデバイスからわずかに白色発光しているのが見られた。ZnO の a 面成長による分極効果の抑制から発光効率を向上できたこと、ZnO:N 層の成長においてアクセプターとして活性の高い N ドープをできたことが、この I-V 特性の結果に反映されていると考えられる。

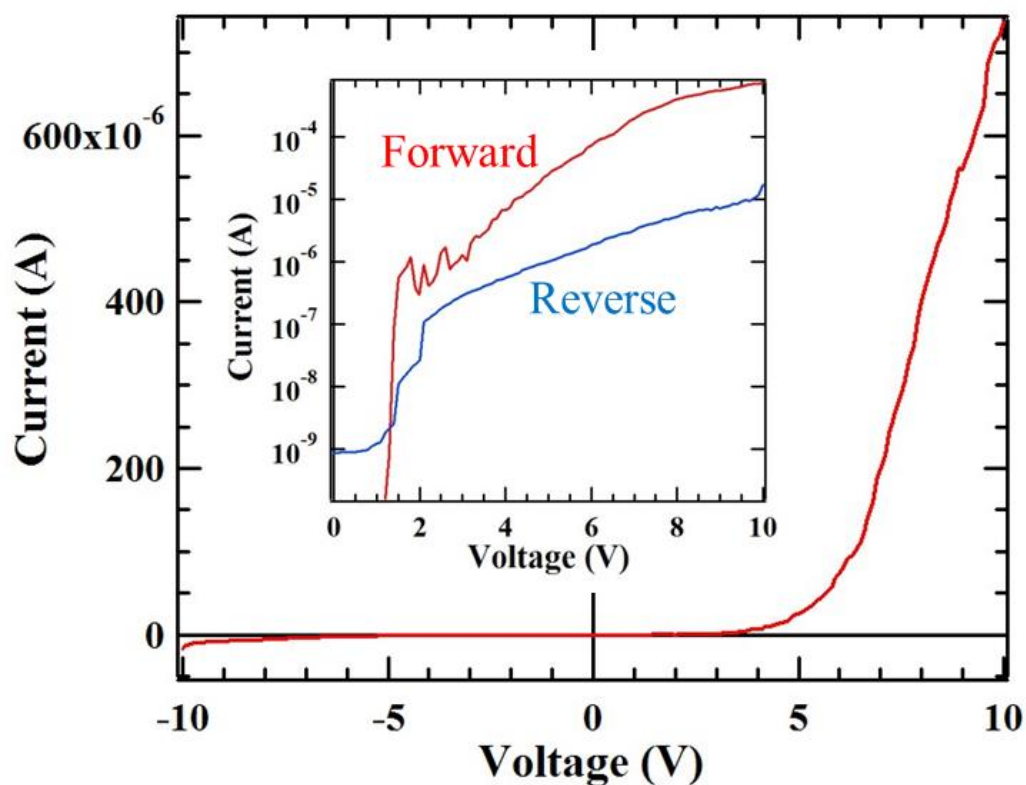


Fig.2.44 ZnO デバイスの I-V 特性

4 まとめ

本実験では、水素雰囲気下レーザー加熱 MOCVD 法を用いて a 面 ZnO 薄膜の成長を行った。p 型伝導制御のため、成長時に NO ガスを N₂O ガスと混合して導入することにより ZnO へ N をドーピングし、さらにドーパント活性化のため酸素雰囲気下でのアニール処理を行った。N ドーピングおよびアニール処理で a 面 ZnO の p 型化、さらに発光効率の高い LED の実現を目指した。

N ドーピング a 面 ZnO 薄膜の成長では、NO ガスを N₂O ガスに混合して導入することで、 10^{21} cm^{-3} 以上の濃度で多量の N が膜中に取り込まれた。アニール未処理の N ドーピング ZnO は、AFM による表面観察では表面の凹凸の増大、UV-Vis 測定からはバンドギャップエネルギーの低下、XRD 測定からは結晶格子の歪みや結晶性の低下、PL 測定からはバンド端の発光強度の低下など、薄膜としての質の低下が確認された。アニール処理を行うことで、特に NO ガス流量 0.5 sccm で成長した試料では、表面の荒れの改善、バンドギャップエネルギーの回復、結晶性の向上、バンド端発光の増加など膜の質が大きく向上した。N 濃度はアニール前と比べると減少していたが、 10^{19} cm^{-3} 以上と十分な N 濃度を維持していた。NO ガス流量 0.5 sccm で成長しアニールした試料では、熱起電力評価、ホール測定による電気的特性の評価において p 型を示す結果が得られた。一般的に ZnO の p 型化は、異種原子をドーピングしたときにドナーとなる欠陥が生じるため困難である。さらに考察を深めるために、UV-Vis から求めたバンドギャップエネルギー、XPS から求めた価電子帯上端からのフェルミ準位の位置からバンド構造を考察した。ノンドーピングの試料ではフェルミ準位が伝導帯付近にあったのに対し、N ドーピング試料ではフェルミ準位のバンドギャップ中心へのシフトが見られた。アニールした N ドーピング試料は、電気的特性評価では p 型を示していたが、バンド構造は真性半導体の結果を示していた。この結果の違いについて

は、アニール前は n 型伝導を与える H、C などの不純物が膜全体に存在していたが、アニール処理によってこれらの不純物が表面に析出し、試料表面の分析を行う XPS 測定での結果に反映されたと考えている。膜の内部では N ドープにより生じたホールが多く、ZnO 薄膜としての電気的特性は p 型を示したと考えられる。欠陥準位を含めたバンド構造をより詳細に求めるためにも、PDS による精度の高い欠陥評価が必要である。

第 3 章

光熱偏向分光装置の開発

1 緒言

PDS を利用した物質の欠陥評価を行うため、PDS 装置の開発を行った。はじめに装置の測定システムを立ち上げ、PDS 装置の基本構成をもとに必要な装置を構成して装置開発に取り組んだ。必要に応じて装置の改良を進めていった。

2 測定システムの開発

2.1 実験方法

分光器から特定の波長の光を出すこと、ロックインアンプで処理された信号をデータとして PC に読み込み、PC の画面上で測定スペクトルを作成することが自動で行えるように、Wave Metrics 社のグラフ処理ソフト Igor Pro を用いてプログラミングを行った。Igor Pro の画面を Fig. 3.1 に示す。信号が、ロックインアンプの測定可能な最大電圧を超えないようにするため、電圧レンジの切り替えを自動でできるようにした。レンジ切り替えの自動化は、ロックインアンプに測定可能な最大の電圧を自動で変化させるコマンドを送ることで行った。本実験で使用する 2 位相ロックインアンプでは、位相差に関係なく目的の信号を検出できるが、位相が安定している場合は位相差を小さくして信号処理の回路を簡素にした方が雑音の影響が少なくなる。目的の信号強度を正確に測るため、測定信号と参照信号の位相差が 0° になるようにした。位相を自動調節するコマンドを送り、出力電圧が立ち上がる時間の目安となる時定数を光源の波長領域

や位相差の大きさによって変化させた。時定数の大きさに応じて、信号が安定するまで待機できるように、測定開始までの待機時間も調整するようにした。

Table 3.1 に時定数に対する測定開始までの待機時間、Table 3.2 に光源の波長領域および位相差に応じて設定したそれぞれの時定数を示す。

作成したプログラムで装置が正常に作動するかどうかの確認テストを行った。確認テストを行うために装置を Fig. 3.2 に示すように構成した。光源のハロゲンランプからの光を分光器で波長 400～750 nm に制御した。単色光をチョッパで周波数 84 Hz に制御し、虹彩絞りで光量を調節してフォトダイオードに入射した。フォトダイオードからの信号をロックインアンプで処理して読み取り、ハロゲンランプのスペクトルが測定できるか確認した。また、信号を電圧計でも読み取り、ロックインアンプを用いた場合との比較を行った。本実験で使用したハロゲンランプは SPECTRAL PRODUCTS 社製 ASB-W-30、分光器は SPECTRAL PRODUCTS 社製 CM110、チョッパは New Focus 社製 Model 3501、フォトダイオードは浜松ホトニクス株式会社製 Si フォトダイオード S2281、ロックインアンプは EG&G INSTRUMENTS 社製 Model 7265 である。Fig. 3.3 に各装置の外観を示す。

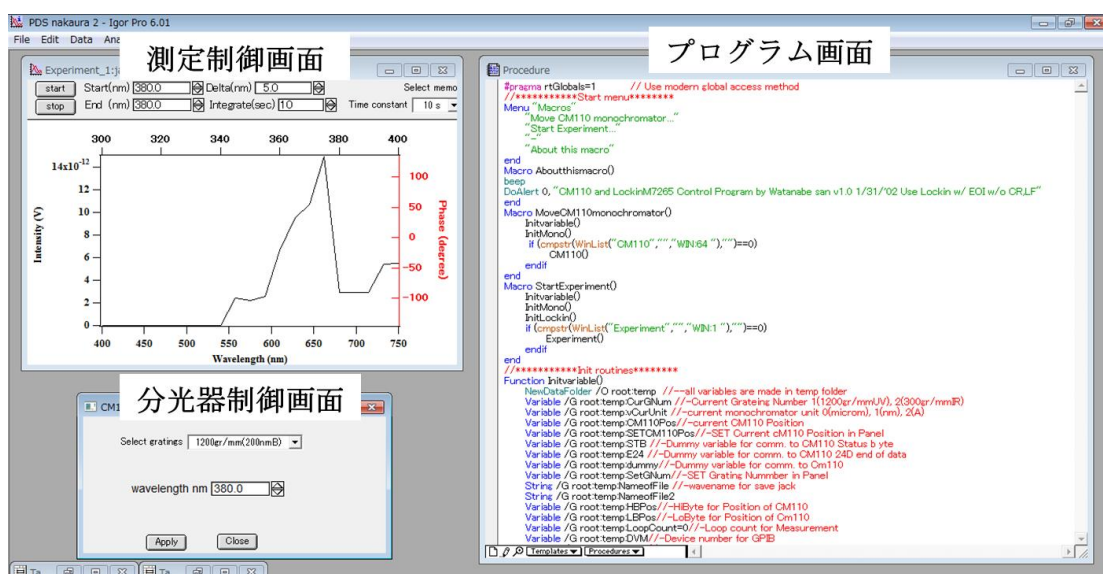


Fig. 3.1 Igor Pro 画面

Table 3.1 時定数に対する測定開始までの待機時間

時定数 τ (s)	待機時間 t (s)
0.1	1.4
0.2	1.8
0.5	3.0
1	5.0
2	9.0
5	21.9
10	40.9
20	80.8
50	200.5

Table 3.2 波長領域および位相差に応じた時定数の設定

波長 λ (nm)	時定数 τ (s)	位相差 θ (degree)	時定数 τ (s)
～410	20	20～	20
410～550	10	10～20	10
550～	0.5	5～10	2
		2.5～5	1

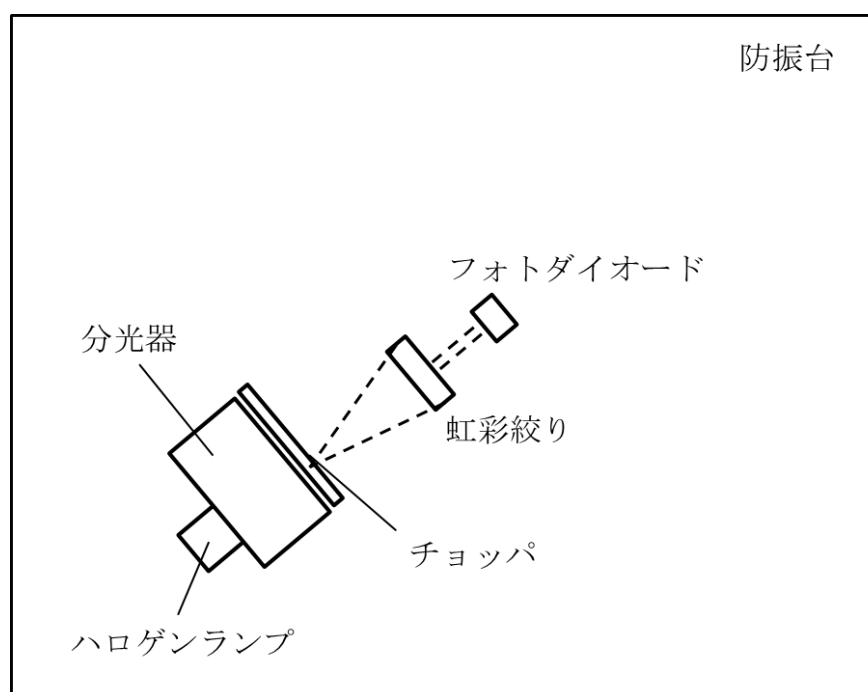


Fig. 3.2 光源スペクトル測定における装置構成



Fig. 3.3 各装置の外観

2.2 実験結果

ロックインアンプおよび電圧計でそれぞれ測定した光源スペクトルを Fig. 3.4 に示す。ロックインアンプを用いて得られた光源スペクトルは、電圧計を用いた場合に近い波形であった。したがって、このスペクトルはフォトダイオードからの目的の信号によるものである。また、**Phase** に注目するとほとんどが 0° 付近であった。2つのスペクトルは信号の値が大きく異なるが、これはロックインアンプでは特定の周波数の目的信号のみを読み取ったのに対し、電圧計では他の周波数の信号も加えて読み取ったためであると考えられる。開発した測定システムにより、装置は正常に作動し目的の信号を測定することができた。

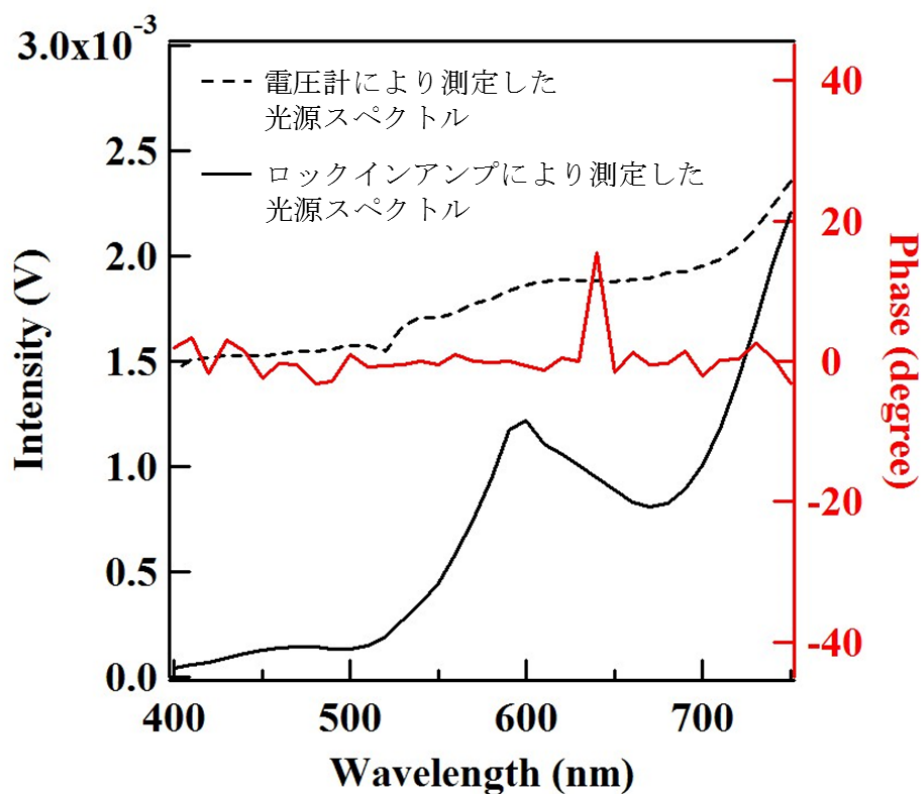


Fig. 3.4 電圧計、ロックインアンプで測定した
光源スペクルおよび測定信号と参照信号の位相差

3 光熱偏向分光装置の開発

3.1 実験方法

PDS による欠陥評価を行うため、装置を Fig. 3.5 に示すように構成して開発を行った。

励起光源系では、光源として放射強度の大きなキセノンランプ(株式会社ワコム電創製 KXL-500F)を使用した。外観を Fig. 3.6 に示す。フォトダイオードで読み取ったキセノンランプとハロゲンランプの光源スペクトルを Fig. 3.7 に示す。試料表面へ照射する光の強度を高めるため、焦点距離 80 mm のレンズを導入した。

偏向計測系では、プローブ光として He-Ne レーザー(昭和オプトロニクス株式会社製 GLG5380)を使用した。外観を Fig. 3.8 に示す。レーザーは、ND フィルターで強度が小さくなって適切な強度となり、焦点距離 200 mm の集光ミラーで絞られて試料表面の付近を通る。その後、もう一枚の焦点距離 200 mm の集光ミラーによってレーザー光の広がりを抑えながら、位置検出器(浜松ホトニクス株式会社製 C10443-04)へ入光する。出力信号は、位置検出器用信号処理ユニット(浜松ホトニクス株式会社製 C10460)で光の重心の位置信号に変換され、ロックインアンプへ測定信号として送られる。位置検出器および信号処理ユニットの写真を Fig. 3.9 に示す。

試料は Fig. 3.10 に示すように、テフロン製のサンプルホルダーにセットして石英セルの中に入れ、溶媒の四塩化炭素(CCl_4)で満たした。 CCl_4 は、屈折率 n が 1.46 と大きく、また温度に対する屈折率の変化 $\delta n/\delta T$ も $-6.6 \times 10^{-4} [\text{K}^{-1}]$ と大きいため、プローブ光の偏向による信号変化をより大きくするのに有効である [54][55]。その変化の大きさは、空気を媒質とした場合と比べて 3 桁程も上回る [20]。また、試料とプローブ光との距離によって信号の大きさが指数関数的に変

化するため[21]、マイクロメーター付き X- θ ステージを導入した。試料を 10 μm ずつレーザー光に近づけ、0.01°ずつ回転させることを可能にした。これにより、試料とプローブ光との距離を一定に保つことができるので、異なる試料間での光吸収の相対的な差異を観測できる利点がある[56]。

装置を構成した後、プローブ光の偏向現象による信号変化を確認するための測定テストを行った。標準試料として、PDS による欠陥準位評価がよく行われていたバンドギャップエネルギーが 1.7 eV である水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) 薄膜を用いた。a-Si:H は、励起状態からの緩和のほとんどが非発光遷移によるもので熱を放出しやすく[20]、信号変化を確認するのに有効である。光吸収端の波長 729 nm の光を試料に照射し、X- θ ステージで試料の位置を調節しながら、ロックインアンプに表示される信号の最大化を図った。このときに、試料表面とレーザーの接触による光の吸収から媒質の熱対流が起こらないようにした[55]。信号が最大となった位置に試料を合わせ、分光器により 700~1600 nm の光を 10 nm ずつ出し、分光した励起光の波長に対する信号を PC 上で読み取った。

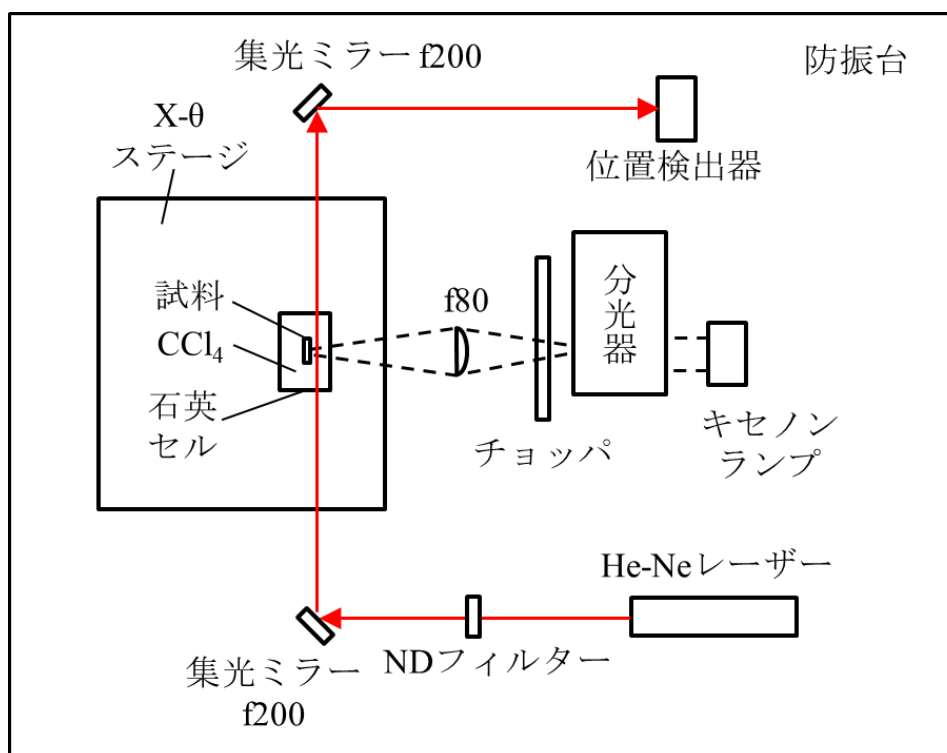


Fig. 3.5 PDS 装置の構成



Fig. 3.6 キセノンランプの外観

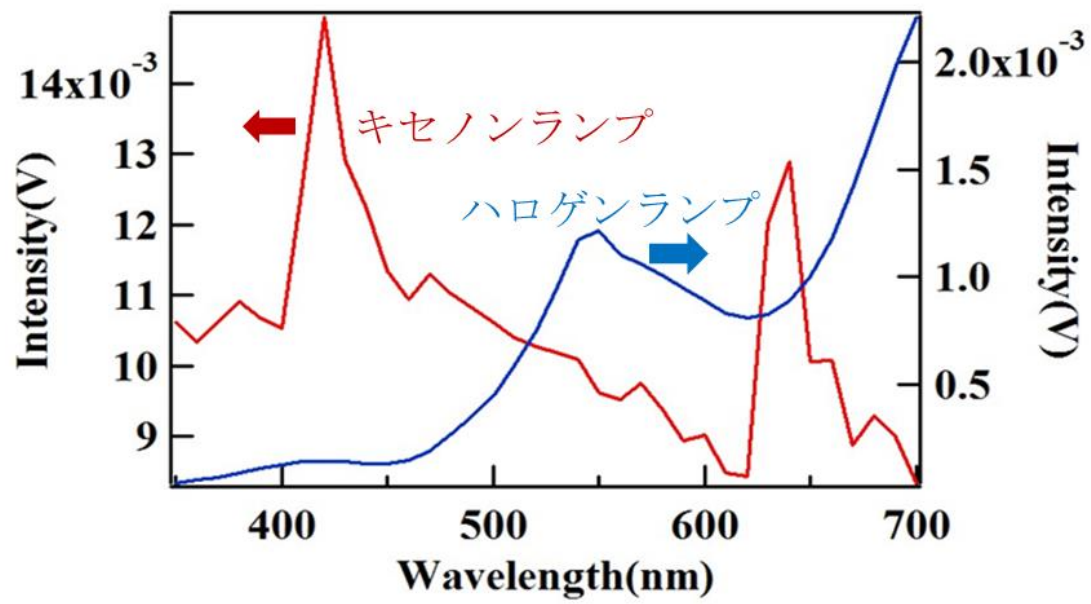


Fig. 3.7 光源スペクトルの強度比較



Fig. 3.8 He-Ne レーザーの外観

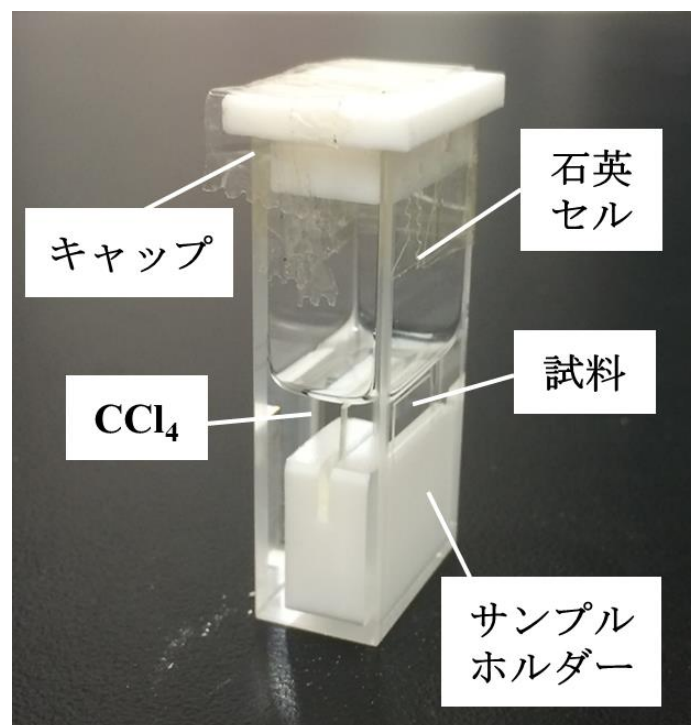


Fig. 3.9 試料セットの外観

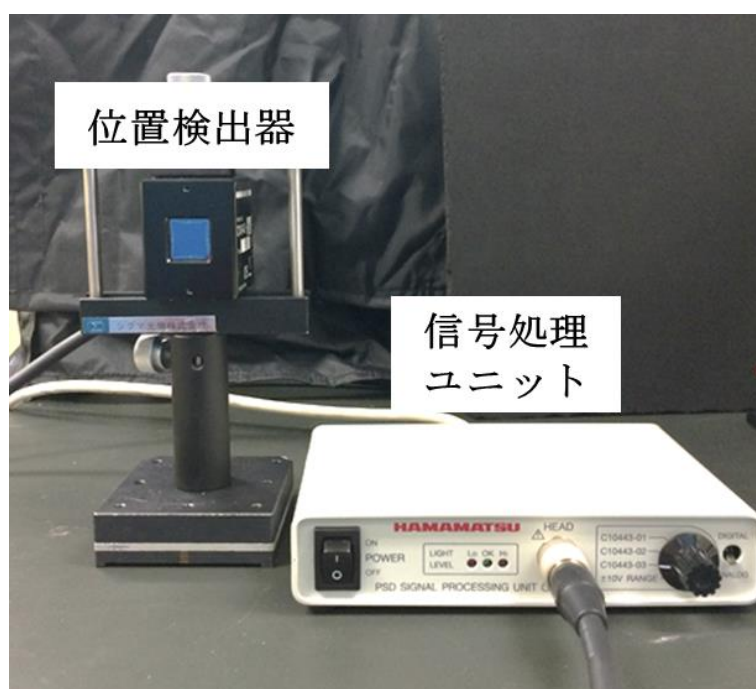


Fig. 3.10 位置検出器および信号処理ユニットの外観

3.2 実験結果

試料を信号が最大となる位置に合わせ、分光した励起光を照射しながら PC 上で読み取った位置検出器からの信号の変化を Fig. 3.11 に示す。励起光の波長 1240、1500 nm で局所的に信号が高くなったものの、全体的に信号は 2.00×10^{-3} V 前後で安定していた。光吸収端の 729 nm 以下の短波長の領域では、a-Si:H の吸収係数は 10^3 cm^{-1} 以上であり、高波長領域と比べて $10^2 \sim 10^3$ 倍以上の大きさであるはずであるが信号の増加は見られなかった[21]。これは、試料表面への励起光照射による発熱が起きなかった、あるいは発熱によるレーザー光の偏向が信号変化に反映されなかったためである。励起光強度を高め、またレーザー光全体が試料表面からの熱を受けるようにさらにレーザーを絞る必要がある。波長 1240、1500 nm で局所的に高くなった信号は雑音によるものである。雑音の原因として、キセノンランプから位置検出器への迷光、ミラーや石英セルによるレーザー光の散乱が考えられる。迷光の影響を避けるため、位置検出器の周辺を十分に遮光することが必要である。レーザー光の散乱を防ぐためには、ミラーの角度など光学系の調節を正確に行うことが求められる。

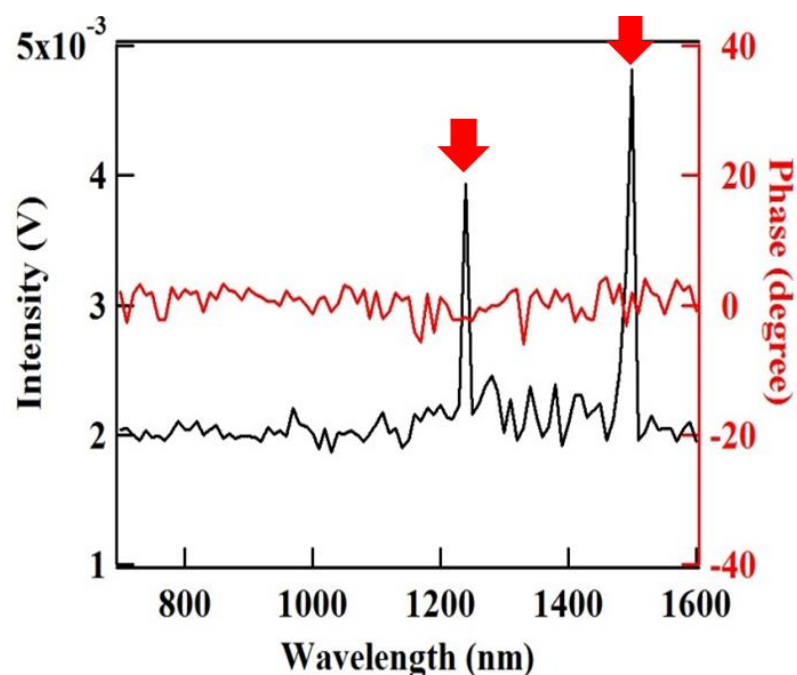


Fig. 3.11 励起光の波長に対する信号変化

4 光熱偏向分光装置の改良

4.1 実験方法

開発した PDS 装置には、目的の信号を増大する、偏向成分を増やす、雑音信号を低減するなどの課題があったため、その課題を克服すべく装置を Fig. 3.12 に示すように改良した。室内の明かりや空調からの風を遮り、雑音を少なくするため光学系を暗幕で覆った。改良後の装置全体の外観を Fig. 3.13 に、光学系の外観を Fig. 3.14 に示す。励起光源系、偏向計測系それぞれの改良した点を以下に記述する。

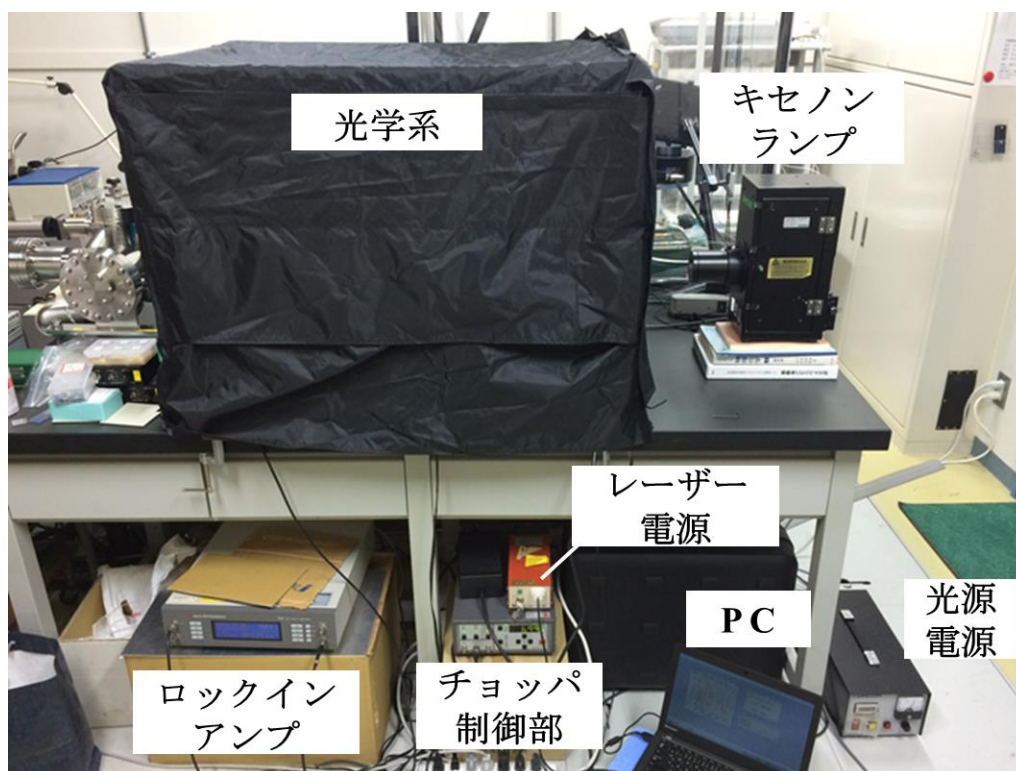


Fig. 3.12 改良した光熱偏光分光装置全体の外観

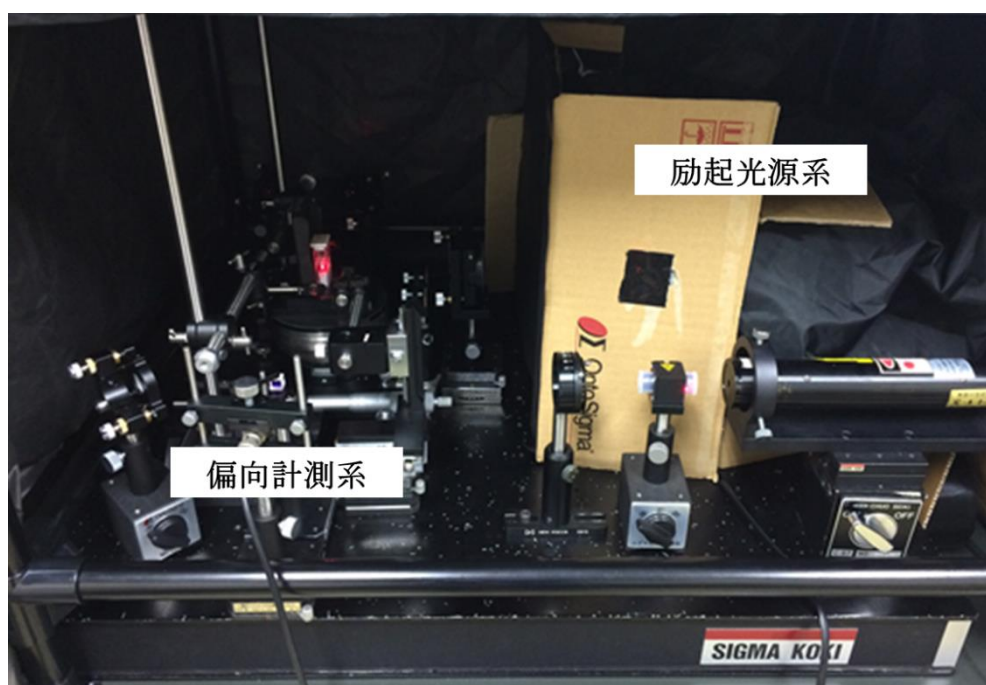


Fig. 3.13 暗幕内の光学系の外観

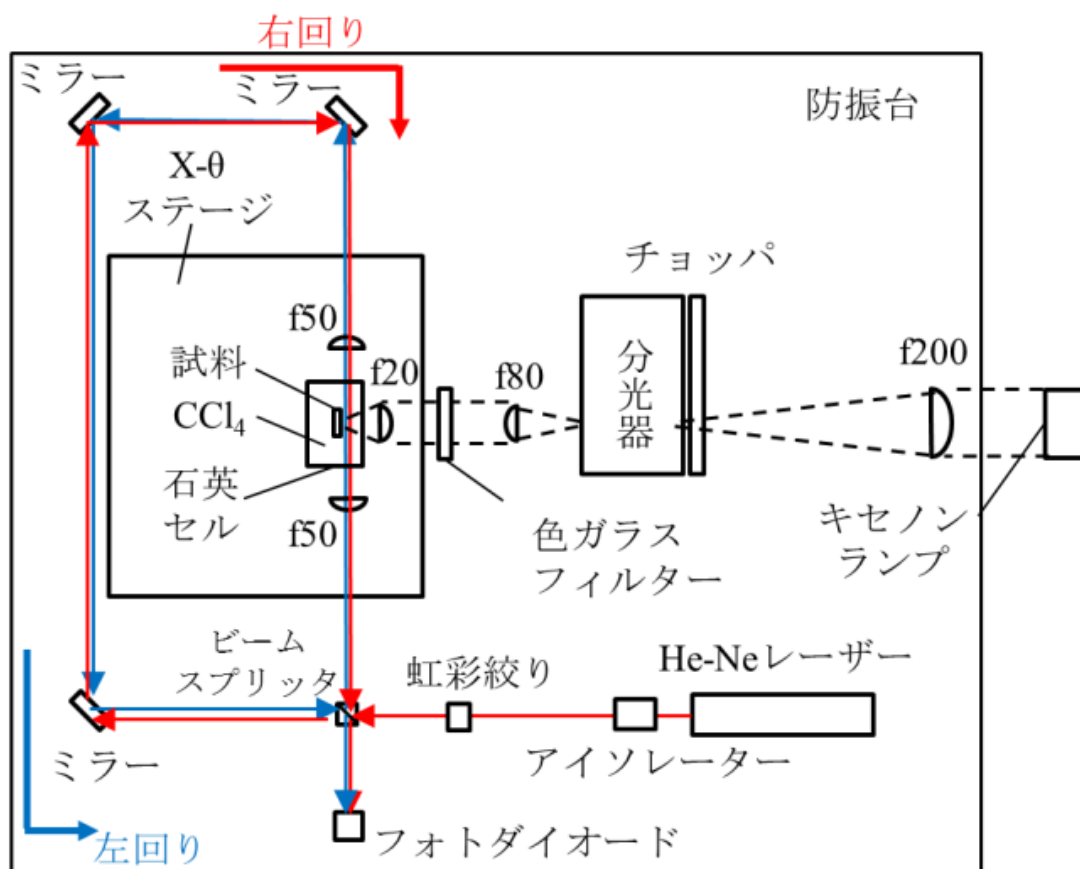


Fig. 3.14 PDS 装置改良後の装置構成

4.1.1 励起光源系における装置改良

励起光源系では、キセノンランプから発する熱が測定に影響を与えないようにするために、暗幕の外にキセノンランプを置いて暗幕内の光学系へと光を入射した。キセノンランプの光を焦点距離 200 mm のレンズで集光してチョッパに通し分光器に入れる。分光器から出た光は焦点距離 80 mm のレンズで平行光となって色ガラスフィルターを通り、焦点距離 20 mm のレンズで集光され試料表面に照射される。以下に具体的に改良したポイントを示す。

・ F 値マッチング

分光器への入射光の F 値を分光器の F 値に合わせた。分光器の F 値に比べて入射光の F 値が大きい場合、Fig. 3.15(a)に示すように光源からのわずかな光しか入射できず、光の強度が小さくなる。分光器の F 値に比べて入射光の F 値が小さい場合、Fig. 3.15(b)に示すように分光器の中で光が大きく広がりわずかな光しか分光できない。分光器の F 値と入射光の F 値が一致した場合、Fig. 3.15(c)に示すように光源からの全ての光を有効に分光できる[57]。キセノンランプの光は直径 50 mm で、焦点距離 200 mm のレンズで集光することで F 値が 4 となる。分光器の F 値は 3.9 であるため、F 値をほとんど一致させることができた。

・ 集光レンズの変更

励起光集光用のレンズを焦点距離 80 mm から 20 mm に変更した。レンズへの入射光の大きさが同じであるとした場合、集光時のスポットサイズは 0.25 倍になり、光の面積は約 0.05 倍になる。したがって、理論上では単位面積当たりの光の強度を 20 倍に高まり、測定信号もその分大きくなることが期待できる。

・ 色ガラスフィルターの導入

色ガラスフィルターは、特定の波長より短波長の光を遮断する光学フィルターである。分光器では、回折格子によって光が波長ごとに分散される。回折格子の角度によって、特定の波長の光を取り出せる。回折の次数が異なると、特定の回折角 θ に対する回折光の波長 λ も変わる。波長 λ の 1 次光に加えて、波長 $\lambda/2$ の 2 次光や波長 $\lambda/3$ の 3 次光も分光器から出射する。例えば、波長 1100 nm に設定した際に、分光器から出射した光を確認すると緑色(波長 550 nm)の光が見られる。波長 1100 nm の光は光子エネルギーが低い、波長 550 nm の光は光

光子エネルギーが高い。したがって、分光器からの多次元光により、低光子エネルギー側の測定に大きな影響があると考えられる。そのため、色ガラスフィルターを入れることで多次元光による影響を除外した[57]。

本実験では、透過限界波長 370 nm、 640 nm、 720 nm の 3 種類の色ガラスフィルターを測定領域に応じて使い分けることにした。透過限界波長以下の波長の光は、このフィルターにより遮断される。Fig. 3.16 にそれぞれのフィルターの外観を示す。

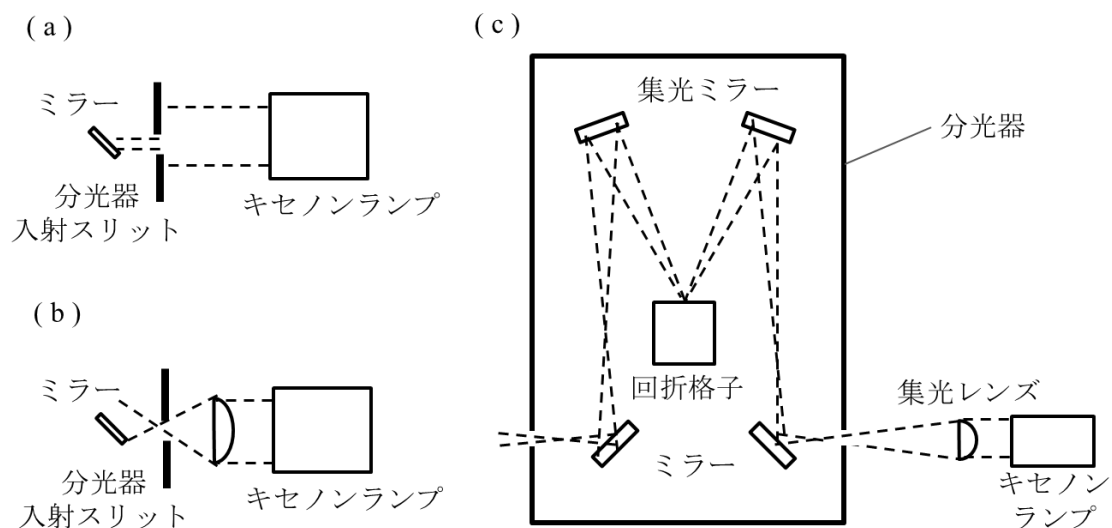


Fig. 3.15 F 値マッチング

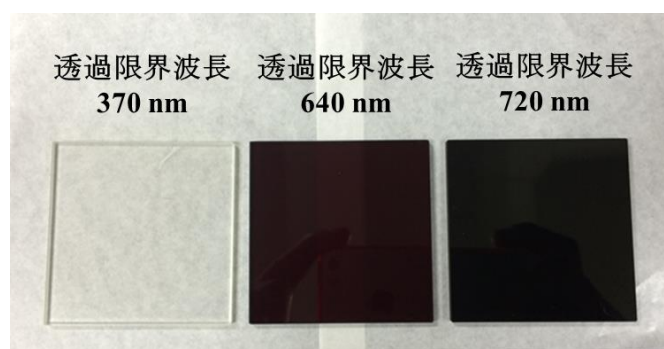


Fig. 3.16 色ガラスフィルターの外観

4.1.2 偏向計測系における装置改良

偏向計測系では、He-Ne レーザーが発振器から出た後、アイソレーターと虹彩絞りを通過する。その後、ビームスプリッタと3枚のミラーで構成される Sagnac 干渉計の光路を通り、その間に焦点距離 50 mm のレンズで集光され試料表面近傍を横切る。Sagnac 干渉計を通った光は最終的にフォトダイオードに入る。以下に具体的に改良したポイントを示す。

・ Sagnac 干渉計の導入

同一光源から出た光波が、分岐されて異なる光路を伝播した後、また合成された時に光強度が大きくなったり小さくなったりする現象を干渉という。周波数が等しく同じ向きに直線偏光した2つの波の電場の瞬時の強さをそれぞれ E_1 、 E_2 とすると、重ねて得られる電場の強さ E は $E = E_1 + E_2$ で与えられる。光の強度 I は、 E_2 の時間平均 $\overline{E^2}$ に比例し、(3.1)式のように表される。

$$I \propto \overline{E_1^2} + \overline{E_2^2} + 2\overline{E_1 E_2} \quad (3.1)$$

右辺の3つの項のうち初めの2項は元の2つの光の強度 I_1 と I_2 に対応する。第3項 $2\overline{E_1 E_2}$ の値は、もし E_1 と E_2 が同位相ならば正になり、その結果 $I > I_1 + I_2$ となる。もし位相差が 180° ならば第3項は負なので $I < I_1 + I_2$ となり、特に $E_1 = -E_2$ ならば $I = 0$ である。さらに位相差が 90° ならば第3項は0になり、 $I = I_1 + I_2$ となる。一般に、位相差が Ψ のとき第3項の大きさは $\cos\Psi$ に比例する[28]。

干渉は波動性固有の現象であり、光波が干渉する性質を可干渉性という。干渉現象は、波長程度の光路長差で変化するので、高精度な計測手段として距離・平面度測定、分光測定などに利用されている[29]。レーザーの光はスペクトルが

狭く、時間的にも空間的にも可干渉性が優れているので、干渉効果が明瞭に観察される。

Sagnac 干渉計は、干渉計自体が回転すると回転の角速度に比例するビート信号が観測されるため、回転計(ジャイロ)に使われる[58][59]。Sagnac 干渉計を光熱偏向分光装置に導入するメリットとして、干渉した光の強度変化から微小なプローブ光の偏向を高感度に測定できること、レーザーの振動や不安定性をノイズとして検出されるのを防ぐことが挙げられる[55]。したがって、信号雑音比(S/N 比)の大幅な向上が期待できる。ビームスプリッタで、レーザーは透過光と反射光に分けられ、透過光は右回りに、反射光は左回りに同じ光路を通る。2つのビームは光路を1周した後、ビームスプリッタで重なり干渉する。干渉具合による光の強度の変化をフォトダイオードで読み取る。ここで導入した干渉計が、基本的な PDS の構成で用いられる位置検出器の代わりとなる。

戻り光のレーザー発振器への入射を防ぐため、アイソレーターを導入した。アイソレーターとは、順方向のみ光を通し、逆方向の光は遮断する部品であり、Fig. 3.16 に示すように磁場を印加したファラデー素子と透過容易軸が互いに 45° 傾いた偏光板で構成される[28]。順方向の場合、偏光板②の透過容易軸の方向に対し平行であるため光が透過する。逆方向の場合、偏光板①の透過容易軸の方向に対し垂直であるため、光が遮断される。

レーザーの発振は Fig. 3.17(a) に示すように、ある準位 E_1 の電子にある振動数 ν の光子が入射すると、この光子と共鳴して全く同じ位相と振動数、偏光を持つ光子を放出して遷移することで起こる。Fig. 3.17(b) に示すように、一度レーザーを出た光が外の光学素子で反射されてレーザーに戻ってくると、この光が誘導放出を誘発してしまう。戻り光はレーザー内部の位相の揃った光とは異なり位相のずれた光である。したがって、誘導放出が混乱して発振が不安定になり、

干渉具合が揺らぎやすくなって雑音が増加する[60]。

戻り光の対策としてよく行われるのは、戻り光が発生する光学素子をわずかに傾けることである。しかし、本装置では干渉計を組み込んでおり、光の干渉を維持するため光学素子を傾けることができない。そこで、干渉を保ったまま戻り光を遮断できるアイソレーターを導入することが大変有効である。

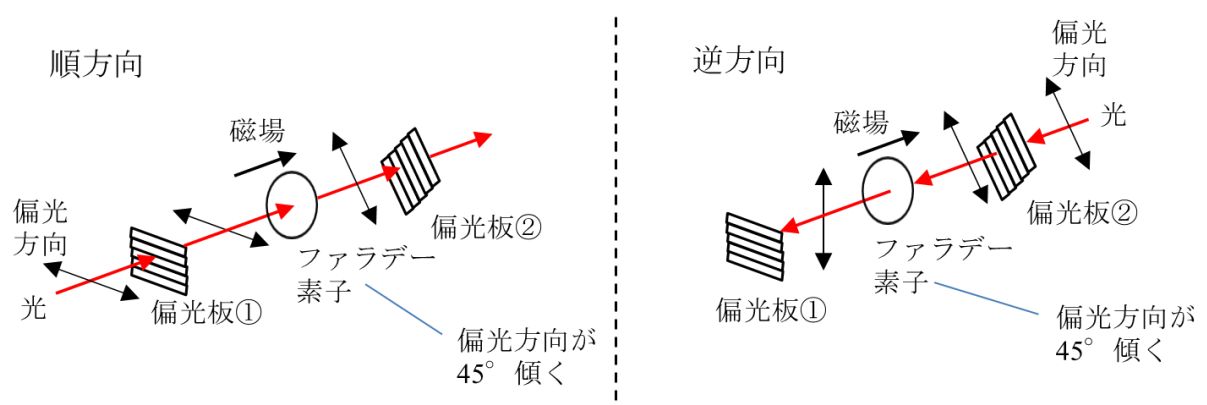


Fig. 3.16 アイソレーターの原理

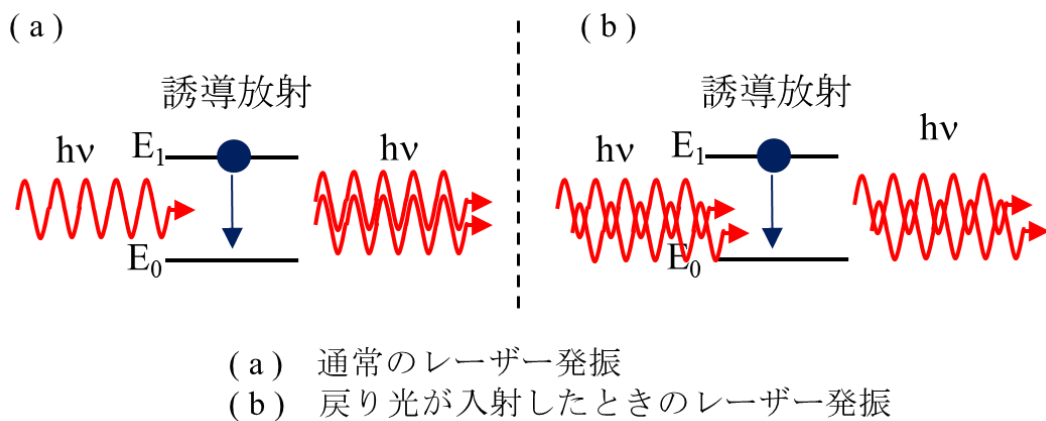


Fig. 3.17 戻り光入射時のレーザー発振

・集光系の導入

レーザーが試料を横切る前に焦点距離 50 mm のレンズを入れて集光し、もう一枚のレンズで平行光にするという集光系を導入した。これにより、試料表面の近くのみでレーザーのウェストサイズを約 40 μm まで小さくし、レーザー全体が試料表面からの熱拡散長に収まるようにした。熱拡散長は、変調周波数が 10 Hz のとき約 62 μm である。

4.2 実験結果

PDS では、試料とレーザー光の距離の微調節が重要である。レーザーが試料に近いほど信号強度が高まるが、レーザーが試料に当たるとレーザーの吸収による熱が発生する[56]。これが雑音になるため、この微調節は時間をかけて慎重に行った。また、励起光の位置調節も大変重要である。試料を空気と屈折率の異なる媒質に入れるため、位置を合わせにくくなる。試料表面に照射するとき十分に集光されていないと、励起光強度が小さくなり、励起光がレーザーと交差していないと、レーザーが熱を受けないため偏向が起こらなくなってしまう。位置調節とロックインアンプに表示される信号の確認を繰り返し行いレーザー光、励起光、試料位置の最適化を図った。

装置の設定としては、チョッパの制御部で設定する変調周波数がある。変調周波数は低くするほど目的信号の強度が高まるが、その反面で $1/f$ 雑音が増え、目的信号が埋もれてしまう可能性がある[31]。そのため、必要に応じて変調周波数を変更した。

現時点では、分光した光照射に対する十分なプローブ光の位置変化が得られていない。プローブ光の偏向を大きくするというアプローチからの改善が有効であると考えている。波長分解能を下げることになるが、分光器のスリットを

大きくして励起光強度を高める必要がある。光を線状に集光するシリンドリカルレンズを導入し、励起光の照射範囲を広げることも有効である。励起光の集光レンズにマイクロメーター付きステージを導入し、励起光とレーザー光を完全に交差させることで、測定信号の増大が期待できる。虹彩絞りを随所に入れて迷光を除去するなどの方法により、レーザー干渉の鮮明度を向上させ、測定感度を高めることを試みている。

これらの改良を行っても現状と変わらぬままであったら、さらに別のアプローチから問題を特定していく。プローブ光が必ず偏向する状態をつくりだし、プローブ光の偏向が信号の変化として検出できるか確認する。必ず偏向する状態をつくるために、Fig. 3.18 に示すように溶媒で満たした2つの電極が入ったセルを干渉計にセットする。2つの電極の間にレーザーが通るようにし、電極間に電界をかける。電界により媒質の屈折率が変化し、レーザーが偏向する。電界の発生器をロックインアンプに接続することで、ロックインアンプ内部のオシレータにより電極間にかかる電界の周波数を制御することができる。プローブ光の光強度変化は、変調周波数に同期されてロックインアンプで検出される[61]。この状態で信号を検出できれば、現状ではレーザーの偏向が十分でないということになるし、検出できなければ信号処理自体に問題があるということになる。

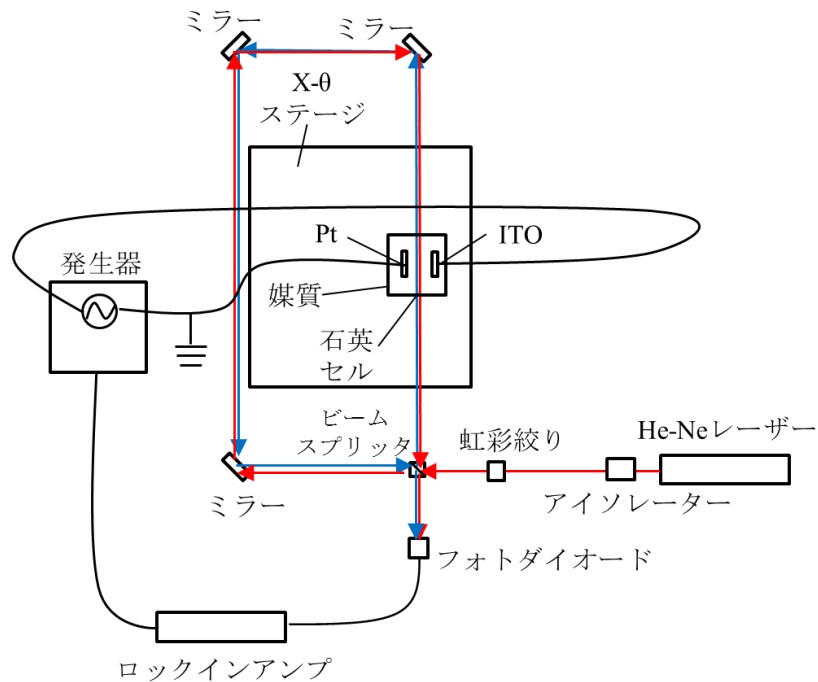


Fig. 3.18 干渉計に2つの電極を入れたときの装置構成

5 まとめ

半導体材料の成長では、材料に生じる欠陥と成長条件との相関を見出すことが重要であるため、物質の欠陥準位を高感度に測定できる PDS を用いた欠陥評価装置の開発に着手した。目的信号の測定を可能にして成長した ZnO 薄膜の欠陥準位を検出し、成長条件との相関を考察することを目標とした。

測定システムの開発ではプログラミングを行うことで、励起光の波長の制御、ロックインアンプからのデータの取得など、装置を自動で制御することを可能にした。

PDS 装置の開発では、基本的な PDS の構成にそって開発に取り組んだ。アモルファスシリコンで測定した結果は、信号にほとんど変化がなく、雑音信号が検出されるのみであった。そこで、レーザーの偏向の増大、雑音信号の低減といったアプローチから装置の改良に着手した。

PDS 装置の改良では、装置の偏向計測系に干渉計を取り入れるなど、目的の信号を測定するために基本的な構成から大幅に変更した。信号を最大化するために励起光、プローブ光、試料の位置調節に時間をかけて慎重に行ったが、試料の欠陥準位を検出するのに十分な信号は測定できなかった。欠陥準位の検出を可能にするために、さらなるレーザーの偏向の増大、測定感度の向上といったアプローチから装置改良を行う必要がある。また、PDS では励起光、プローブ光、試料の位置調節が重要であるため、マイクロメーターなどを導入して微調節を簡便に行えるようにすることも有効である。これらの改良を行っても現状と変わらぬままであったら、さらに別のアプローチから問題を特定していく。プローブ光が必ず偏向する状態をつくりだし、プローブ光の偏向が信号の変化として検出できるか確認する。

第 4 章

結 言

本研究では、ZnO を用いた LED 実現のため非極性 a 面 ZnO 薄膜の p 型化を目指し、MOCVD 法を用いて a 面 N ドープ ZnO 薄膜成長および酸素雰囲気下でのアニール処理を行った。また、ZnO 薄膜の成長条件と欠陥との相関を考察することを可能にするため、物質の欠陥準位の高感度な測定が可能な PDS を用いた装置の開発に取り組んだ。

N ドープ a 面 ZnO 薄膜の成長では、NO ガスを N₂O ガスに混合して導入することで、 10^{21} cm^{-3} 以上の濃度で多量の N が膜中に取り込まれた。アニール未処理の N ドープ ZnO は、AFM による表面観察では表面の凹凸の増大、UV-Vis 測定からはバンドギャップエネルギーの低下、XRD 測定からは結晶格子の歪みや結晶性の低下、PL 測定からはバンド端の発光強度の低下など、薄膜としての質の低下が確認された。アニール処理を行うことで膜の質が大きく向上し、アニール処理を行っても十分な N 濃度は維持していた。熱起電力評価、ホール測定による電気的特性の評価において、NO ガス流量 0.5 sccm で成長しアニールした試料は p 型を示す結果が得られた。UV-Vis から求めたバンドギャップエネルギー、XPS から求めた価電子帯上端からのフェルミ準位の位置からバンド構造を考察したところ、N ドープ試料においてフェルミ準位のバンドギャップ中心へのシフトが見られた。アニール後のフェルミ準位の位置は、表面に析出した n 型伝導を与える不純物を反映しているものであると考えている。欠陥準位を含めたバンド構造をさらに考察するためにも、PDS による精度の高い欠陥評価を

行うことが必要である。

PDS を用いた欠陥評価装置の開発では、はじめに測定システムを開発し、その後は目的の信号を検出するために、偏向計測系に干渉計を取り入れるなど基本的な構成からの大幅な改良を行った。励起光、プローブ光、試料の位置調節に時間をかけて慎重に行ったが、十分な信号は測定できなかった。欠陥準位の検出を可能にするために、レーザーの偏向の増大、測定感度の向上といったアプローチから装置改良を行う必要がある。マイクロメーターなどを導入して微調節をより簡便にできるようにすることも有効である。これらの改良を行っても現状と変わらぬままであったら、さらに問題を切り分ける。プローブ光が必ず偏向する状態をつくりだし、プローブ光の偏向が信号の変化として検出できるか確認する。

開発を進めている PDS 装置が完成したら、MOCVD 法により成長した ZnO 薄膜の欠陥を評価し、成長条件と生じる欠陥との相関を考察することが可能になる。そして、ZnO の p 型化に必要な成長条件を確立し、再現性ある p 型 ZnO 薄膜成長を可能にすることが期待できる。

参考文献

- [1] 日本学術振興会 ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス第 162 委員会
編, 吉川明彦 監修, 赤崎勇, 松波弘之 編, “ワイドギャップ半導体 あ
けぼのから最前線へ” (2013 年).
- [2] 高橋清 監修, 長谷川文夫, 吉川明彦 編, “ワイドギャップ半導体 光・
電子デバイス” (2006).
- [3] 社団法人日本セラミックス協会 編, “セラミック工学ハンドブック 応用”
(1989).
- [4] U.Ozgun, Y.I.Alivov, C.Liu, A.Teke, M.A.Reshchikov, S.Dogan, V.Avrutin,
S.J.Cho, H.Morkoc, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, **98**(041301),
1-103(2005).
- [5] 藤本英司, 平成 23 年度 東京工業大学 物質科学創造専攻 博士課程 学位論
文(2012).
- [6] A.Janotti, C.G. Van de Walle, PHYSICAL REVIEW B, **76**(165202), 1-21(2007).
- [7] 平尾一之, 田中勝久, 中平敦 著, “無機化学 その現代的アプローチ”
(2002).
- [8] 八百隆文, 固体物理, **82**(10), 852-857(2013).
- [9] X.Li, S.E.Asher, S.Limpijumnong, B.M.Keyes, C.L.Perkins, T.M.Barnes,
H.R.Moutinho, J.M.Luther, S.B.Zhang, S.H.Wei, T.L.Coutts, Journal of Crystal
Growth, **287**, 94-100(2006).
- [10] K.Minegishi, Y.Koiwai, Y.Kikuchi, K.Yano, Jpn. J. Appl. Phys., **36**(11A),
L1453-L1455(1997).
- [11] E.C.Lee, Y.S.Kim, Y.G.Jin, K.J.Chang, PHYSICAL REVIEW B, **64**(85120),

- 1-5(2001).
- [12] H.Matsui, H.Saeki, T.Kawai, H.Tabata, B.Mizobuchi, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, **95**(10), 5882-5888(2004).
- [13] N.Y.Garces, N.C.Giles, L.E.Halliburton, G.Cantwell, D.B.Eason, D.C.Reynolds, D.C.Look, APPLIED PHYSICS LETTERS, **80**(8), 1334-1336(2002).
- [14] 岩本敏, 黒田和男, 光機能材料およびデバイスの基礎Ⅱ, **28**(10), 705-711(2000).
- [15] 京野孝史, 塩谷陽平, 秋田勝史, 上野昌紀, 足立真寛, 住友隆道, 徳山慎司, 池上隆俊, 片山浩二, 中村孝夫, SEI テクニカルレビュー, 176, 88-92(2010).
- [16] C.Y.Peng, J.S.Tian, W.L.Wang, Y.T.Ho, S.C.Chuang, Y.H.Chu, L.Chang, J.Vac.Sci.Technol., Journal of Vacuum Science&Technology A, 29(03A110), 1-4(2011).
- [17] Y.T.Ho, W.L.Wang, C.Y.Peng, M.H.Liang, J.S.Tian, C.W.Lin, L.Chang, APPLIED PHYSICS LETTER, **93**(121911), 1-3(2008).
- [18] 河東田隆 編, “半導体評価技術” (1989).
- [19] 生駒俊明, 長谷川文夫 監修, “半導体の欠陥評価技術 GaAs 基板評価・Si MOS 界面評価” (1985).
- [20] 浅野明彦, 酒井博, 応用物理, **55**(7), 713-717(1986).
- [21] W.B.jackson, N.M.Amer, PHYSICAL REVIEW B, **25**(8), 5559-5562(1982).
- [22] 伊藤昭彦, 後藤昭和, 日本機械学会論文集(B編), 60(576), 2875-2881(1994).
- [23] 畑朋延, 初田次康, 宮保徹, 超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム講演予稿集, **6**, 107-108(1985).
- [24] 竹中進, 栗田満史, 中川紀美雄, 赤尾文雄, 岡山大学紀要. A, 自然科学

- 24, 129-136(1989).
- [25] A.Mandelis, J.Appl.Phys, **54**(6), 3404-3409(1983).
- [26] W.B.Jackson, N.M.Amer, A.C.Boccara, D.Fournier, APPLIED OPTICS, **20**(8), 1333-1344(1981).
- [27] 沢田嗣朗, 織田昌平, 鷲尾邦彦, “日本分光学会 測定法シリーズ1 光音響分光法とその応用 PAS” (1982).
- [28] 日本分光学会 編, “分光測定入門シリーズ2 光学実験の基礎と改良のヒント” (2009).
- [29] 左貝潤一 著, “光学の基礎” (1997).
- [30] 浜松ホトニクス株式会社 HP,
http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/psd_techinfo.pdf
- [31] 日本分光学会 編, “分光測定入門シリーズ3 分光装置 Q&A” (2009).
- [32] 今井太一, 神田和也, 計測自動制御学会東北支部 第 260 回研究集会, **260**(10), 1-6(2010).
- [33] 田村優人, 独立行政法人国立高等専門学校機構 富山高等専門学校制御情報システム工学専攻 平成 22 年度卒業研究報告(2012).
- [34] S.M.Smith, H.B.Sclegel, Chem. Mater. **15**(1), 162-166(2002).
- [35] K.Maejima, S.Fujita, Journal of Crystal Growth, **293**, 305-310(2006).
- [36] K.Maejima, S.Fujita, phys. stat. sol. **3**(4), 1022-1025(2006).
- [37] 奥村公平, 豊田中央研究所 R&D レビュー, **31**(2), 1-13(1996).
- [38] 岡本吉弘, 筑波大学博士 (工学) 学位論文(2000).
- [39] 高橋東之, 松原英一郎, 早稻田嘉夫, 東北大学選鑛製錬研究所彙報, **46**(2), 112-121(1991).
- [40] 山田直臣, 多賀康訓, 総合工学, **24**, 10-16(2012).

- [41] 梶川武信, 長谷川亮, 白石健太郎, 電学論 A, **119**(10), 1265-1266(1999).
- [42] 分島亮, 増田秀俊, 山田耕太, 佐藤修彰, 藤野威男, 東北大学素材工学研究
所彙報, **52**(1・2), 135-144(1996).
- [43] 日本分光学会 編, “分光測定入門シリーズ(7) X 線・放射光の分光”
(2009).
- [44] A.Dadgar, N.Olenyik, J.Blasing, S.Deiter, D.Forster, F.Bertram, A.Diez, M.Seip,
A.Greiling, J.Christen, A.Krost, Journal of Crystal Growth, **272**, 800-804(2004).
- [45] H.Li, H.Liu, J.Wang, S.Yao, X.Cheng, R.I.Boughton, Material Letters, **58**,
3630-3633(2004).
- [46] W.Xu, Z.Ye, T.Zhou, B.Zhao, L.Zhu, J.Huang, Journal of Crystal Growth, **265**,
133-136(2004).
- [47] X.Li, Y.Yan, T.A.Gessert, C.DeHart, C.L.Perkins, D.Young, Electrochemical and
Solid-State Letters, **6**(4), C56-C58(2003).
- [48] 原田善之, 応用物理学会 2014 年春季大会.
- [49] A.Tsukazaki, A.Ohtomo, T.Onuma, M.Ohtani, T.Makino, M.Sumiya, K.Ohtani,
S.F.Chichibu, S.Fuke, Y.Segawa, H.Ohno, H.Koinuma, M.Kawasaki, nature
materials, **4**, 42-46(2005).
- [50] J.Ye, S.Gu, S.Zhu, T.Chen, L.Hu, F.Qin, R.Zhang, Y.Shi, Y.Zheng, Journal of
Crystal Growth, **243**, 151-156(2002).
- [51] N.Yamada, K.Watari, T.Yamaguchi, A.Sato, Y.Ninomiya, Japanese Journal of
Applied Physics, 53(05FX01), 1-5(2014).
- [52] J.H.Song, Y.Z.Yoom K.nakajima, T.Chokyow, T.Sekiguchi, H.Koinuma,
JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 97(043531), 1-3(2005).
- [53] 臼田昭司 著, ”よくわかる LED 活用入門”, (2007).

- [54] O.Ambacher ,W.Rieger ,P.Ansmann ,H.Angerer ,T.D.Moustakas ,
M.Stutzmann ,Solid State Communications , **97** (5), 365-370(1996).
- [55] N.Shiokawa, Y.Mizuno, H.Tsuchiya, E.Tokunaga, OPTICS LETTERS, **37**(13),
2655-2657(2012).
- [56] 野々村修一, 後藤民浩, 仁田昌二, 応用物理, **63**(10), 1043-1044(1994).
- [57] 佐藤勝昭, 応用物理, **84**(2), 164-169(2015).
- [58] J.hwang, M.M.Fejer, W.E.Moerner, PHYSICAL REVIEW, **A73**(021802),
1-4(2006).
- [59] 中村茂, レーザー研究, **26**(4), 318-321(1998).
- [60] 和田健司, 張吉夫, レーザー研究, **21**(10), 38-51(1993).
- [61] S.Yukita, N.Shiokawa, H.Kanemaru, H.Namiki, T.Kobayashi, E.Tokunaga,
APPLIED PHYSICS LETTERS, **100**(171108), 1-3(2012).

謝 辞

本研究は法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻 石垣研究室にて行われました。本論文の執筆にあたり、多くの方々にご指導やご助言、ご協力をいただきました。

法政大学生命科学部環境応用化学科 石垣隆正教授には、研究室配属時から今日に至るまで懇切丁寧にご指導を賜りました。また、国立研究開発法人物質・材料研究機構で高度な研究活動を行う機会をいただき、大変貴重な経験をすることができました。心より深く感謝申し上げます。

法政大学生命科学部環境応用化学科 高井和之准教授には、本論文の審査過程において、本論文をご丁寧に読んでいただき、大変貴重なご教示とご助言をいただきました。心より感謝致します。

国立研究開発法人物質・材料研究機構 ワイドギャップ機能材料グループ 角谷正友主幹研究員には、指導担当者として素晴らしい研究テーマを与えていただき、薄膜試料の作製や欠陥評価装置の開発など様々なことに挑戦する機会をいただきました。また、修士課程の2年間にわたり多くのご指導、ご助言をいただきました。厚くお礼申し上げます。

非極性面酸化亜鉛薄膜の成長に関する研究について、法政大学精密分析室 原田善之博士には、物質・材料研究機構での酸化亜鉛に関する研究の前任者として、実験に関する知識や技術をじっくり丁寧にご指導いただきました。また、試料の XPS 測定において多大なるご協力をいただきました。心から感謝申し上げます。国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 MANA 独立研究者 Liwen Sang 博士には、酸化亜鉛薄膜試料のホール測定において大変親切にご指導をいただきました。深く感謝致します。国立研

究開発法人物質・材料研究機構 半導体デバイス材料グループ MANA 研究者
長田貴弘博士には、酸化亜鉛試料の XPS 測定において多大なご協力をいただきました。誠にありがとうございました。株式会社コメント 李成奇様には、酸化亜鉛を用いたデバイスの作製および評価において多大なるご協力をいただきました。誠にありがとうございました。また、株式会社コメント 鈴木摂様、
国立研究開発法人物質・材料研究機構 MANA-ナノマテリアル分野ナノエレクトロニクス材料ユニット 知京豊裕ユニット長、同研究機構 同ユニット半導体特性評価グループ 関口隆史グループリーダーからも研究を行うにあたって多大なるご支援を賜りました。厚くお礼申し上げます。

光熱偏向分光法による欠陥準位の検出に関する研究について、国立研究開発法人物質・材料研究機構 ワイドギャップ機能材料グループ 渡邊賢司主席研究員には、光熱偏向分光装置の開発に着手した当初から懇切丁寧に数々のご指導、ご助言をいただきました。厚くお礼申し上げます。東京理科大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程 塩川直幸氏には、光熱偏向分光装置の改良にあたって、大変親身にご相談に乗っていただき、たくさんのご助言をいただきました。心より感謝致します。

本研究の一部は、JST A-Step の支援により行われました。

物質・材料研究機構ワイドギャップ機能材料グループ 事務業務員 南部真夕女史には、同機構での研究生生活をご丁寧にサポートしていただき、日々研究に打ち込むことができました。深く感謝申し上げます。物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 ポスドク研究員 Kexiong Zhang 博士には、実験についてのご助言や励ましの言葉をいただきました。深く感謝致します。
同機構ワイドギャップ機能材料グループの同輩である筑波大学大学院数理物質科学研究科物性・分子工学専攻 岡本裕二氏、工学院大学大学院電気・電子工

学専攻 豊満直樹氏には、活発な議論を交わすことで貴重なご意見をいただき、有意義な時間を過ごすことができました。深く感謝致します。

法政大学生命科学部環境応用化学科 特任教育技術員 服部里絵女史には、日ごろからとても親切に接していただき、研究室での生活を支えていただきました。心より感謝致します。石垣研究室の先輩方には、研究活動における基本的な事柄から丁寧にご指導いただき、また多くの励ましのお言葉をいただきました。深く感謝致します。石垣研究室の同輩である石井沙耶花女史、志田守氏、角田啓氏、藤田俊二氏とは互いに切磋琢磨しあいながら研究に励み、大変充実した毎日を送ることができました。誠にありがとうございました。同研究室の後輩の皆様にも、研究や生活面において大変お世話になりました。ありがとうございました。

以上記載したように、本論文は数多くの方々に支えられ執筆されたものです。ここに改めて皆様への感謝の意を表します。本当にありがとうございました。