

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

中浦, 拓也 / NAKAURA, Takuya

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

57

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2016-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00013663>

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

中浦拓也

Takuya NAKAURA

指導教員 石垣隆正

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Non-polar a-plane zinc oxide (ZnO) thin films doping with nitrogen have been deposited on r-plane sapphire substrates by metal organic chemical vapor deposition. To activate dopant atoms, ZnO films were annealed in oxygen ambient at atmosphere at 800 °C for 30 minutes. Band line-up of N-doped ZnO before and after the annealing was determined by band gap energy and energy at the maximum of valence band evaluated by x-ray photoelectron spectroscopy. Since it has been considered the variation of band structure must be attributed to defect inside band gap, the equipment of photothermal deflection spectroscopy (PDS) has been set up to detect defect levels in the band gap.

Key Words : ZnO, thin films, non-polar plane, photothermal deflection spectroscopy .

1. 緒言

半導体薄膜材料を用いたデバイスで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、成長条件との相関を考察する必要がある。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 1 つの方法として、あらゆる欠陥を検出できる光熱偏向分光法(Photothermal Deflection Spectroscopy : PDS)がある。この方法では、単色光を試料表面に照射したとき、欠陥準位が存在すると非発光遷移により発熱し、試料表面近傍に平行に通したレーザー光が、発熱による屈折率変化により偏向する。この現象を利用すると、バンドギャップより低いエネルギーの単色光を照射することによって、ギャップ内に存在する欠陥準位を検出することができる特徴がある。

本研究では、有機金属化学堆積法(MOCVD 法)を用いて、非極性面である a 面の N ドープ ZnO 薄膜の成長を行い、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。また、試料の欠陥準位を検出するため、光熱偏向分光法を用いた欠陥評価装置の開発を行った。

2. 実験方法

2.1 非極性 ZnO 薄膜の成長

MOCVD 法を用いて、水素雰囲気下で r 面(10 $\bar{1}2$)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 °C とした。また、ガス流量は、加速 H₂ を 400 sccm、抑え H₂ を 300 sccm、原料であるジエチル亜鉛(DEZn)のキャリアガス H₂ を 100 sccm、酸素源である N₂O 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、N₂O、H₂ でノンドーパ a 面 ZnO(a-ZnO)層を 5 分間成長した後、N₂O 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。

成膜後、一旦取り出した試料を他の ZnO 膜と重ねて反応容器に戻し、酸素雰囲気下でアニール処理を行った。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、可視・紫外分光法(UV-Vis)による透過率測定からバンドギャップを求めた。また、X 線光電子分光法(XPS)による価電子帯スペクトルを観測した。バンドギャップと価電子帯上端のエネルギーから成長した a 面 ZnO 薄膜の伝導帯下端とフェルミのエネルギー差を考察した。

2.2 光熱偏向分光装置の開発

成長した a 面 ZnO 薄膜の欠陥準位の検出を行うため、Fig. 1 に示す光熱偏向分光装置のセットアップを行った。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

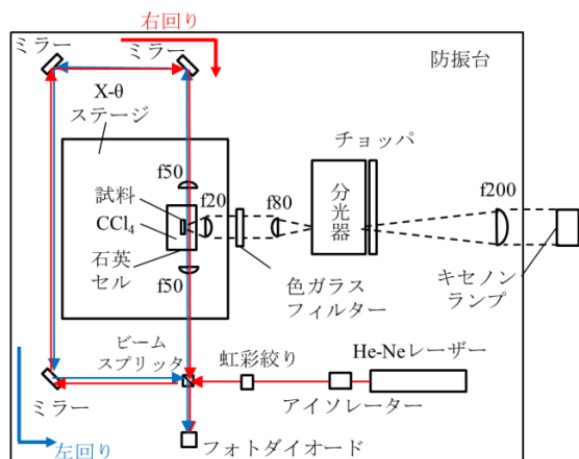


Fig. 1 光熱偏向分光装置の構成

に照射する。キセノンランプの光は、焦点距離 200 mm のレンズで絞られ、チョッパで特定の周波数となって分光器に入射する。設定した周波数がロックインアンプに参照信号として送られる。分光器では入射光が単色光となり、焦点距離 20 mm のレンズで絞られて、四塩化炭素 (CCl_4) で満たした石英セル内の試料に照射される。X- θ ステージのマイクロメーターで試料とレーザーの距離の微調節を可能とした。

偏向計測系では、プローブ光である He-Ne レーザーの偏向を検出器で測定する。S/N 比向上のため Sagnac 干渉計を導入した[1]。ビームスプリッターで、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。レーザーがセルを通る前後に焦点距離 50 mm のレンズを入れて集光することで、レーザー全体が試料からの熱を受けるようにした。2 つのビームは干渉計の光路を 1 周した後、ビームスプリッターで重なり干渉する。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。読み取った信号は測定信号としてロックインアンプへ送られる。ロックインアンプでは、測定信号と参照信号の位相差の調節により目的の信号のみを検出する。

3. 結果

3.1 非極性 ZnO 薄膜の成長

N ドープした ZnO はオレンジ色に着色していて、バンドギャップ (E_g) は 2.4 eV と見積もられたが、アニールすると透明化されて、 E_g はノンドープと同じ 3.3 eV であった。N 濃度は、アニール前では $2.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であったが、アニール後は $6.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。XPS 測定により観測した価電子帯上端のエネルギーと E_g から求めたバンド構造を Fig. 2 に示す。アニール未処理の試料はフェルミ準位が伝導帯付近であったのに対し、アニール後ではバンドギャップの中心付近へのシフトが見られた。バンドギャップエネルギーが 2.9~3.1 eV である副生成物 Zn_3N_2 の存在などが理由として考えられるが、X 線回折ではその存在が認められなかった。そこで、 E_g の変化と着色は欠陥によるものではないかと考えて PDS 装置の開発に着手した。

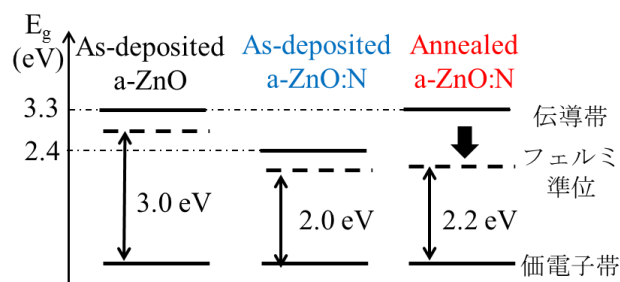


Fig. 2 成長したa面ZnO薄膜のバンド構造

3.2 光熱偏向分光装置の開発

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。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。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。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。また、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。虹彩紋りを随所に入れて迷光を除去する方法により、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。

4. 結言

成長した N ドープ a 面 ZnO 薄膜のアニール処理によって、フェルミ準位のバンドギャップ中心付近へのシフトが見られた。光熱偏向分光装置を開発し測定を行ったが、まだ安定な信号を検出できていない。測定信号を大きくするために装置改良を行い、MOCVD で成長した ZnO 薄膜のギャップ内欠陥準位を検出する。

参考文献

- [1] N.Shiokawa, Y.Mizuno, H.Tsuchiya, E.Tokunaga, OPTICS LETTERS, 37(13), 2655-2657(2012).