

触媒反応生成高エネルギーH₂O を用いてサファイア基板上に 成長した ZnO 薄膜の転位分布

Dislocation distribution in ZnO thin films grown on a-plane sapphire substrates using high-energy H₂O produced by a Pt-catalyzed H₂ and O₂ reaction

長岡技科大工 ○中村 友紀, 石塚 侑己, 山口 直也, 玉山 泰宏, 安井 寛治*

Nagaoka Univ. Technol., ○T. Nakamura, Y. Ishiduka, N. Yamaguchi, Y. Tamayama, K. Yasui*

*E-mail: Kyasui@vos.nagaokaut.ac.jp

1. はじめに

酸化亜鉛(ZnO)は分子線エピタキシー法(MBE)やパルスレーザー堆積法(PLD)によって高品質な半導体特性を有する ZnO エピタキシャル膜の成長について多数報告されている [1-8]。我々は白金(Pt)ナノ粒子表面で水素と酸素の燃焼反応により生成した高エネルギーH₂O と有機金属ガスを気相中で反応させ生成した ZnO プリカーサを基板に供給する CVD 法を考案し a 面基板上にエピタキシャル膜の成長を試みた結果、室温で約 190 cm²/Vs の大きな Hall 移動度を示す ZnO 薄膜を得た。今回 a サファイア基板上に成長した ZnO 膜の結晶構造について断面 TEM 観察を行い、基板・膜界面近傍及び、膜表面近傍の層に存在する転位を観察しその密度を評価したので報告する。

2. 実験方法

CVD 装置の構造は以前報告したもの [9] と同じである。CVD 装置内にジルコニア粒子の表面に Pt ナノ粒子を担持させた白金担持触媒を充填した触媒反応容器を設置し、水素 (99.9999%) 及び酸素ガス (99.9995%) を供給し、触媒表面で反応させ、高エネルギー水分子を生成した。この高温水分子を真空チャンパー内にノズルから噴出させ、亜鉛原料の DMZn と気相中で反応させ、高エネルギー ZnO プリカーサを生成し基板に供給した。成長時の基板温度は 500°C で a 面サファイア基板上にバッファー層の挿入をせず直接成長させた。堆積時間は 60 min。観察したサンプルの膜厚は約 4.5 μm、室温での Hall 移動度 187 cm²/Vs、電子濃度 2.5 × 10¹⁷ cm⁻³ である。断面 TEM 観察には転位、結晶粒界を評価し易くするため FIB を用いて 50nm 及び 200nm に加工し、サファイアの c 軸に沿って観察した。

3. 実験結果

ZnO 薄膜の電子回折パターンからサファイア基板と ZnO 膜の結晶方位の関係は [11-20]ZnO//[0001]Al₂O₃, [1-100]ZnO//[1-100]Al₂O₃ であった。これはサファイア基板の c 軸長 1.300 nm と ZnO の a 軸長 0.325 nm の 4 倍とのミスマッチが 0.08% 以下となることからサファイアの c 軸に ZnO の a 軸がロックされたためと考えられる。また、得られた ZnO 膜の断面 TEM 像を観察した結果、転位線は観察されるものの ZnO 膜中に明らかな結晶粒界は確認されなかった。基板・膜界面近傍約 100nm の層の 2 波回折条件での TEM 像と転位の分布を Fig. 1 に示す。図の g=0001 とする条件で撮影した TEM 像で黒い線となり、g=-1100 の条件の TEM 像でコントラストが消失又は弱くなる転位を螺旋転位と同日し青線で示した。一方、g=-1100 の条件の TEM 像で黒い線で観察され、g=0001 の条件でコントラストが消失又は弱くなる転位を刃状転位と同日し赤線で示した。

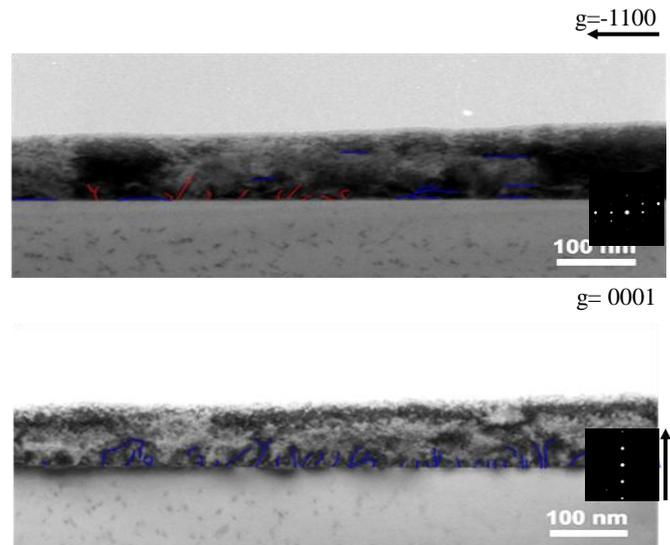


Fig.1 Cross-sectional TEM images near the film-substrate interface

TEM 像のコントラストが悪いので正確な評価は難しいが、TEM 像と転位の分布図をもとに Ham 法 [10] により基板・膜界面近傍 30nm の層の転位密度を求めたところ、刃状転位: 1.7 × 10¹⁰ cm⁻²、らせん転位: 1.5 × 10¹¹ cm⁻² と評価された。また ZnO 膜表面近傍約 1.35 μm の層についても同様に転位密度を求めたところ、刃状転位: 4.7 × 10⁸ cm⁻²、らせん転位: 5.0 × 10⁸ cm⁻²、混合転位: 1.6 × 10⁸ cm⁻² と評価された。精度が異なるため正確な比較は出来ないものの全転位密度は、膜表面近傍に比べ基板・膜界面近傍で約 100 倍高密度であると推察された。

謝辞

本研究の一部は(独)日本学術振興会科学研究費基盤研究 (No. 24360014) の助成を受けて行われた。

参考文献

1. M. Sano et al., J. Appl. Phys., 42 (2003) L1050
2. H. Tampo et al, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 4412.
3. K. Miyamoto et al, J. Cryst. Growth 265 (2004) 34.
4. A. Ohtomo et al, J. Cryst. Growth 214/215 (2000) 284.
5. E. M. Kaidashev et al.: Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 3901.
6. A. Ohtomo et al, Semicond. Sci. Technol. 20 (2005) S1.
7. J. Dai et al, Appl. Phys. A 89 (2007) 645.
8. J. Dai et al, J. Cryst. Growth 290 (2006) 426
9. 田原他, 信学技報 110, No. 154 (2010) 11.
10. R. K. Ham, Philos. Mag., 6 (1961) 1183.