

# 溶液成長 ZnO ナノロッドの成長モード制御による残留ドナー濃度均一化

## ZnO nano-rod growth in aqueous solution: growth mode control for its electrical uniformity



物材機構<sup>1</sup>, 筑波大<sup>2</sup>, ハンガリー科学アカデミー<sup>3</sup>, <sup>○</sup>渡辺 健太郎<sup>1,2</sup>, 吳 承俊<sup>1</sup>,  
長田 貴弘<sup>1</sup>, 若山 裕<sup>1</sup>, 関口 隆史<sup>1</sup>, フォルク ヤノシュ<sup>3</sup>

NIMS<sup>1</sup>, Univ. of Tsukuba<sup>2</sup>, MFA<sup>3</sup>, <sup>○</sup>Kentaro Watanabe<sup>1,2</sup>, Seungjun Oh<sup>1</sup>, Takahiro Nagata<sup>1</sup>, Yutaka Wakayama<sup>1</sup>, Takashi Sekiguchi<sup>1,2</sup>, János Volk<sup>3</sup>

E-mail: WATANABE.Kentaro@nims.go.jp

ZnO ナノロッドは、ZnO が直接キャップ半導体( $E_g \sim 3.37$  eV)であり、大きな励起子束縛エネルギー(60meV)と圧電係数 ( $d_{33} \sim 10$  pm/V)を有し、OEIC や NEMS 等の Si 集積回路の光素子・圧電素子材料として有望である。前駆体水溶液中で ZnO ナノロッドの化学合成[ $Zn^{2+} + 2OH^- \Rightarrow Zn(OH)_2 \Rightarrow ZnO + H_2O$ ]を行う溶液成長法は、低コストであり、集積化・低温成長が可能で既存の Si プロセスと整合する。しかし、既出の作製報告は、材料の電気特性評価も殆ど行われておらず、デバイス材料作製手法としては未熟である。特に、他の水熱合成酸化化合物材料と同様、成長中の ZnO 表面で脱水過程が完了せずに-OH 基が結晶中に導入されると、残留水素ドナーと成り得るが、成長速度とドナー濃度の相関やその空間分布も検討されていない。

結晶成長窓の電子線描画と溶液成長とを組み合わせた選択的ホモエピ成長法は、成長窓間隔を十分離して溶液中で ZnO ナノロッドを独立にホモエピ成長出来、成長窓サイズによりナノロッド径を、前駆体水溶液濃度により過飽和度を大幅に変えられ、成長条件の最適化に適する。本講演では、過飽和度によりナノロッド頂面の成長モード(付着成長/二次元核成長/渦巻成長)を制御し、二次元核成長モードにおいて、ナノロッド径により多層成長/単層成長モード制御をすることを試みた。また、ロッドのドナー濃度とその均一性を局所 CL 発光分光から評価し、成長モードとの相関を調べた。ZnO(0001)基板を表面処理後、レジスト膜の電子線描画により成長窓配列を作製した。その後、前駆体溶液中に基板を吊るして容器を密閉し、液温を一定に保って ZnO ナノロッド配列構造の選択的ホモエピ成長を行った。個々のナノロッドに対し、形状・頂面分子層ステップの SEM/AFM 評価、バンド端キャリア再結合発光の高空間分解能 SEM-CL 評価を行った。高濃度条件( $10^{-2}$  Mol)で長時間( $\sim 1$  day)成長した試料では、側面のバンド端再結合 CL 発光は頂面に比べて強度が強く、80meV レッドシフトしており、発光の強いスポットが見られた。採取したナノロッド断面のバンド端再結合 CL 発光像(図)も成長面の発光特性の違いを反映した成長方位分布を示した。低温/室温 CL 分光評価から、残留水素ドナー濃度が頂面成長域( $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ )に比べて側面成長域( $8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ )で高くかつ不均一であることが分かった。また、成長窓のサイズが小さくなると、単層成長により頂面の凹凸が nm レベルで平坦化し、成長レート、CL スポット生成密度も低下した。更に同様の実験を ZnO 溶解度程度までの濃度範囲で行った。本研究は科研費若手(B)[23760022, 26790046]の助成を受けた。

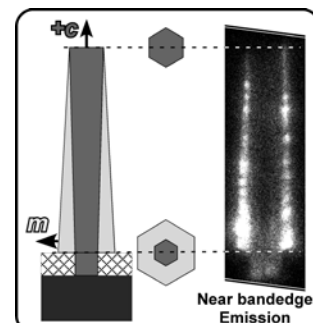


図 高濃度成長ナノロッドの断面 CL 像が示す頂面/側面成長域分布。側面成長域内部に明点がある