

MOCVD 法を用いて成長した N ドープ ZnO 膜のアニール効果

Annealing effect on N-doped ZnO films grown by MOCVD method

中浦 拓也^{1,3}, 原田善之³, 王剣宇¹, 長田貴弘¹, 関口 隆史¹, 知京 豊裕¹,
鈴木 摂², 石垣 隆正³, 角谷 正友¹

NIMS.¹, COMMET², 法政大³

°T. Nakaura¹, Y. Harada³, J. Wang¹, T. Nagata¹, T. Sekiguchi¹, T. Chikyo¹,
S. Suzuki², T. Ishigaki³, M. Sumiya¹

E-mail: SUMIYA.Masatomo@nims.go.jp

【はじめに】水素雰囲気下でのレーザー局所加熱 MOCVD 法を用いて、平坦性の高いヘテロエピタキシャル非極性 a 面 ZnO 膜を成長してきた[1]。本研究では、a 面 ZnO の p 型化に向けて、酸化源である N₂O ガスと N ドープ源となる NO ガスを導入し、N ドープ a 面 ZnO 薄膜成長を行った。結晶性の向上と N ドープの活性化のために a-ZnO:N 薄膜のアニール処理を行ったので報告する。

【実験方法】レーザー局所加熱 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 a-ZnO 膜を成長した。有機金属材料 DEZn のキャリアガス H₂ を 100 sccm、N₂O ガスを 1 sccm、NO ガスを 0.5 sccm と流量で成長した。圧力 200 Torr、基板温度 400 °C を成長条件とした。初期成長層として 5 分間ノンドーパ a-ZnO 層を成長した後、NO ガスを導入して 25 分間 a-ZnO:N 層を成長した。成長した a-ZnO:N 膜を取り出し、他の ZnO 膜と重ねて MOCVD 装置に戻し、酸素雰囲気下でアニール処理をした。O₂ 流量 0.3 slm、チャンバー内圧力 700 Torr、基板温度 800 °C、処理時間 30 min のアニール条件とした。SIMS 測定によって ZnO 膜中の N 濃度を求め、XPS で価電子帯構造を観測した。

【結果と考察】SIMS 測定により求めた a-ZnO:N 膜の N 濃度プロファイルから、As-depo の a-ZnO:N ではほぼ均一に N が導入され、N 濃度は $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上と非常に高く、アニール処理後では $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と N 濃度の減少が見られた。光吸収から求めたバンドギャップエネルギーは、As-deposited a-ZnO:N で 3.0 eV、Annealed a-ZnO:N で 3.2 eV で、試料の色がオレンジ色から透明色に変化したので、アニールによって N が脱離したと考えられる。また、a-ZnO:N のアニール処理によって高抵抗化が確認された。図 1 に XPS で観測した価電子帯上端付近のスペクトルを示す。C1s ピークエネルギーを 284.7 eV で補正(-1.0 eV)をして、10.3 eV 付近の Zn 3d ピーク強度で規格化した。As-depo 試料では 3.5 eV 付近のピーク A と 6.3 eV 付近のピーク B との比が、アニールしたものとは比べて小さくなり、酸素中のアニールによって回復した。高濃度の N により Zn₃N₂ 形成の可能性があるが、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-ZnO 薄膜中に NO ガスドーピングによって価電子帯構造が変調されたと考えられる。

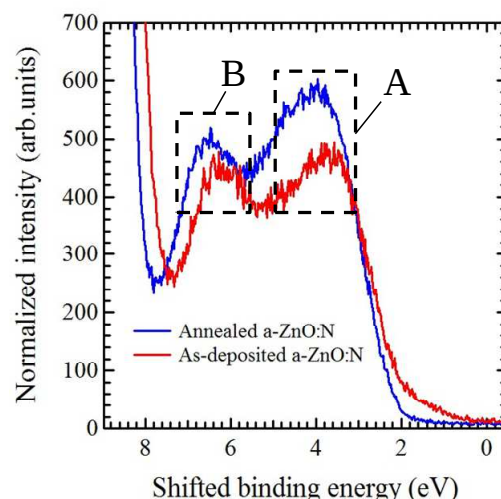


図 1 a-ZnO:N膜のアニール前後 (赤、青)の価電子帯上端付近のスペクトル

謝辞 本研究の一部は JST A-Step の支援を受けて行われた。

参考文献 [1] Y. Harada et al., JSPS-MRS joint Symp M6-9.