交互原料供給法下での SnO₂ 及び β−Ga₂O₃ナノ構造の VLS 成長と 光学的特性

VLS Growth of SnO₂ and β -Ga₂O₃ Nanostructures under Alternate Source Supply and Their Optical Properties

> 愛媛大院理工¹, 愛媛大工², 香川高専³ ^〇寺迫 智昭¹, 河野 幸輝², 矢木 正和³

"守坦"省阳","刘邦"辛俾","天不"正和"

Grad. School Sci. Eng., Ehime Univ.¹, Fac. Eng., Ehime Univ.², Natl. Inst. Technol., Kagawa Coll.³, ^oTomoaki Terasako¹, Kohki Kohno², Masakazu Yagi³

E-mail: terasako.tomoaki.mz@ehime-u.ac.jp

【序論】SnO₂とβ-Ga₂O₃は, それぞれ 3.6および 4.9 eV のバンドギャップを有するワイドギャップ半導 体である.近年,透明導電膜,太陽電池や UV セン サなどの光電変換デバイス、ガスセンシングデバイ ス、蛍光体など多様な用途への応用が期待されてい る.特にガスセンシングにおいては、結晶粒径の低 下が性能の向上に寄与するとされている[1,2]. 我々 は,金属源に Sn 粉末あるいは Ga ビーズ,酸素源に H2O, 触媒に Au 薄膜を用いた大気圧 CVD (AP-CVD)法での気相-液相-固相 (VLS)成長に よる SnO₂ 及び β-Ga₂O₃ ナノワイヤー (NWs) 合成 について報告してきた [3,4]. 本講演では, 前回に引 き続き[5,6],金属原料とHOとを時間的に分離して 交互に供給する交互原料供給下での AP-CVD 法によ る SnO₂ 及び β-Ga₂O₃ ナノ構造の形状制御の可能性 と成長したナノ構造の光学的特性について報告する. 【実験方法】 基板には、Au 薄膜をスパッタリング 法によって 5~30 nm 堆積した c 面サファイアを用い た. Sn 粉末(あるいは Ga ビーズ) 用原料ボートは 反応管内の基板上流側に置かれ、基板とともに電気 炉で加熱された(成長温度 Tg). H2Oは蒸発器で気化 (蒸発器温度 T_{H20}) された. Sn (あるいは Ga) 及び H₂OはN₂キャリアガスによって基板上に供給される が, Sn(あるいは Ga)供給→N₂パージ→H₂O 供給 →N₂パージを250~800 サイクル繰り返した.

【結果と議論】SnO₂及びβ-Ga₂O₃ナノ構造ともに交 互原料供給(ASS)法では直径方向の成長に対する 活性化エネルギーが、従来の同時原料供給(SSS) 法に比べて低下することが明らかになった.

Fig.1 には, *T*g, *T*_{H20}, Sn 用及び H₂O 用 N₂キャリ アガス流量, 原料供給のタイムシーケンスを共通の



Fig. 1. Variations of NWs average diameters plotted as a function of cycle number for the ASS-SnO₂ NWs grown using the Au films with the thicknesses of 5, 10 and 30 nm.



Fig. 2. PL and PLE spectra of (a) SnO₂ NWs and (b) β -Ga₂O₃ NWs grown by ASS.

もとで成長した SnO₂ NWs に対する NWs 平均直径の サイクル数依存性を示している.サイクル数に依ら ず NWs 平均直径が一定であり,気相-固相(VS)成 長による直径の増加が ASS 法によって抑制されてい ることを示唆している.

Fig.2には ASS 法で成長した SnO₂ 及び β -Ga₂O₃ ナ ノ構造の PL スペクトルを示すが、それぞれ可視域 の 1.9 eV にピークを持つオレンジ色(OB)発光と 2.3 eV にピークを持つ青緑色(BB)発光が支配的で ある. SnO₂ NWs の OB 発光には、酸素空孔(V₀) と格子間 Sn 原子(Sn_i)(もしくは一方)[7-9], β -Ga₂O₃ NWs の BB 発光には V₀、ガリウム空孔(V_{Ga})ある いは両者の複合欠陥が関与するとの報告がある [10,11]. OB 及び BB 発光の PL スペクトル及びこれ らの発光に対する PLE スペクトルはともにベル型形 状をしており、PL ピークと PLE ピークとのエネル ギー差(ストークスシフト)が非常に大きく、励起 及び再結合発光過程への強いフォノンの結合が予測 される.

【謝辞】本研究は、科学研究費補助金(JP26390029) の助成のもと行われた.

【参考文献】[1] N. Yamazoe, K. Shimanoe, Sens. Actuators B 138 (2009) 107. [2] E. Comini, Analytica Chimica Acta, 568 (2006) 228. [3] T. Terasako *et al.*, IWGO 2015 (Kyoto, Japan), E32 (2015). [4] T. Terasako *et al.*, Thin SolidFilms 620 (2016) 23. [5] 寺迫他, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 14p-P10-7 (2016). [6] 寺迫他, 第 64 回応用物理学会春季学 術講演会 16p-P8-11 (2017). [7] A. Kar *et al.*, Appl Phys. Lett. 94 (2009) 101905. [8] H. T. Chen *et al.*, Appl Phys. A97 (2009) 365. [9] R. B. Liu *et al.*, Phys. E 39 (2007) 223. [9] L. Binet, D. Gourier, J. Phys. Chem. Solids 59 (1998) 1241. [10] K. Shimamura *et al.*, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 201914.