

第28回無機材料に関する最近の研究成果発表会、霞ヶ関
日本板硝子材料助成会、2011年1月24日

酸化亜鉛系並びにナノカーボン 作製と光素子展開

静岡大学・電子工学研究所
フォトリソグラフィデバイス分野

天明二郎

rjtenmy@ipc.shizuoka.ac.jp

概要

- ・ 研究背景
- ・ ZnO系材料の特長
- ・ RPE-MOCVD法の提案
UV-可視域ZnO系混晶の実現
- ・ MQW、LED/PDへの展開
- ・ 最近のグラフェン関連のトピックス
- ・ まとめ

研究背景

- 低環境負荷 & Energy harvestingデバイスのニーズ
 - ・ LED照明(低消費電力)、透明導電膜
蛍光灯、自動車ヘッドランプ、PV、タッチパネル分野へ
新しい固体半導体材料
 - ・ ナノ・ジェネレータ
未利用の光、電波、振動& 音を電気変換
マイクロ電池
- 酸化物ナノ材料とナノカーボンへの期待
特に、ZnO系材料とグラフェンの可能性
光半導体、圧電材料、透明電極、...

自己紹介

1970 1980 1990 2000 2010

SAW素子

NTT研究所

(水晶、ZnO
LN, LT酸化物)

ジョセフソン
接合IC

(PbInAu/PbBi系
Nb系)

PIN/FET
LD/HBT

0.98-1.06 μ m
InGaAs QW-LD

MOMBE
MOVPE

(InGaAs/InP系
GaAs/AlGs系)

フラーレン CNT

MOVPE

InGaAs Q-dot
for Qbit

(CREST)

Graphene/CNT

UV-可視
ZnO LED/PD

RPE-MOCVD

静大

現在

→
2007
日本板硝子
助成

Intel 4040
1Kb DRAM
SiO₂ファイバー
GaAs DH CW
DARPA UNIX

TCP/IP

光ファイバー通信
赤色LD

EDFA

青色LD
WWW IT

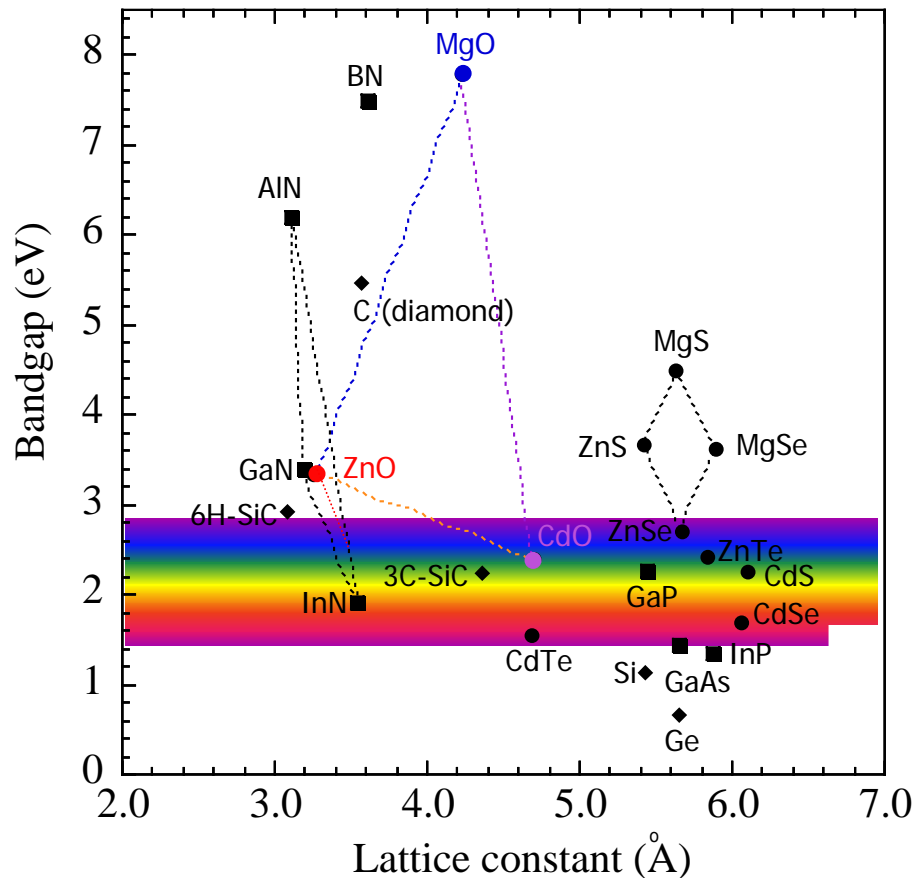
WDM

Google

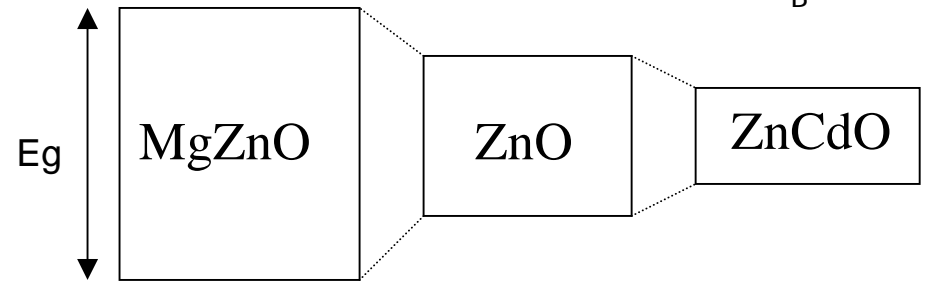
Pentium

白色LED
iPhone iPad

ZnO系材料の特長 (ウルツ鉱構造)



ZnO ($a=3.15$, $c=5.12$) $E_g=3.3\text{eV}$
 混晶: Mg^{2+} 0.57\AA Zn^{2+} 0.60\AA Cd^{2+} 0.74\AA
 $r_B=1.8\text{nm}$



V S .

GaN ($a=3.25$, $c=5.21$), 3.4eV
 混晶: Al^{3+} 0.39\AA , Ga^{3+} 0.47\AA , In^{3+} 0.80\AA
 $r_B=2.2\text{ nm}$

- ポイント:
- ・励起子束縛エネルギー 60 meV vs GaN 25meV
 - ・室温で高效率励起子発光の優位性
 - ・資源量と生産コスト低減の可能性

RPE-MOCVD法の提案

- これまでも現在もZnO単層成長の試みは多数
L-MBE (PLD), MBE, PA反応性蒸着、スパッタ、ゾルゲル、...
- デバイス実用化には MOCVD法が望まれる
混晶系の成功例少ない
- リモートプラズマ励起MOCVD法の新規開発
特長:ラジカルの積極的利用(非平衡性に着目)、関連特許2件
- デバイス結晶成長技術としてのフィージビリティ実証
 - ・ バンドギャップ・エンジニアリング、DH構造からEL発光
 - ・ ロッド・ワイヤとナノ閉込構造
 - ・ pドーピング技術(r面サファイア上等、検討継続中)

RPE-MOCVD法の構成

PC ——— spectrometer

quartz view window

DEZn,
DMCd

EtCp2Mg

cathode

anode

O₂

quartz guide tube

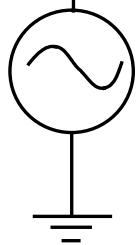
jet zone

substrate

matching circuit

heater

thermo couple



13.56MHz

基板から離れた場所で
プラズマ発生させ寿命
の長いラジカルを反応
部分に輸送

酸素プラズマ

酸素流量 5 sccm

水素流量 5 sccm

RF出力 0-50 W

圧力 0.01 Torr

成長温度

300-800

新混晶

TlIn, Cu(dibm)₂

成長用基板

- サファイア基板

- a面: c軸 極性ZnO成長

- サファイアc軸長: 1.299 nm

- ZnO a軸長 x 4 : 1.300 nm

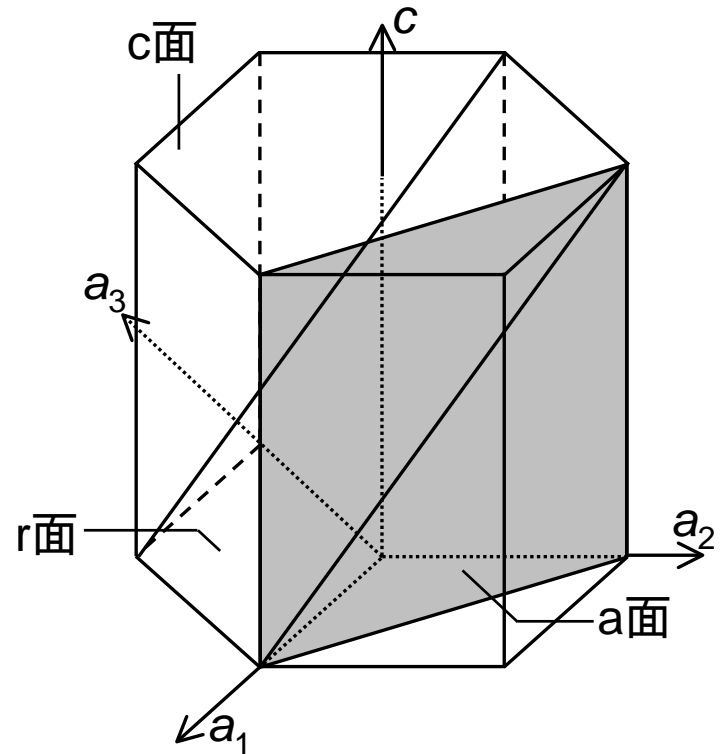
- 格子不整合 0.08%, 擬似整合

- r面: a軸 無極性ZnO成長

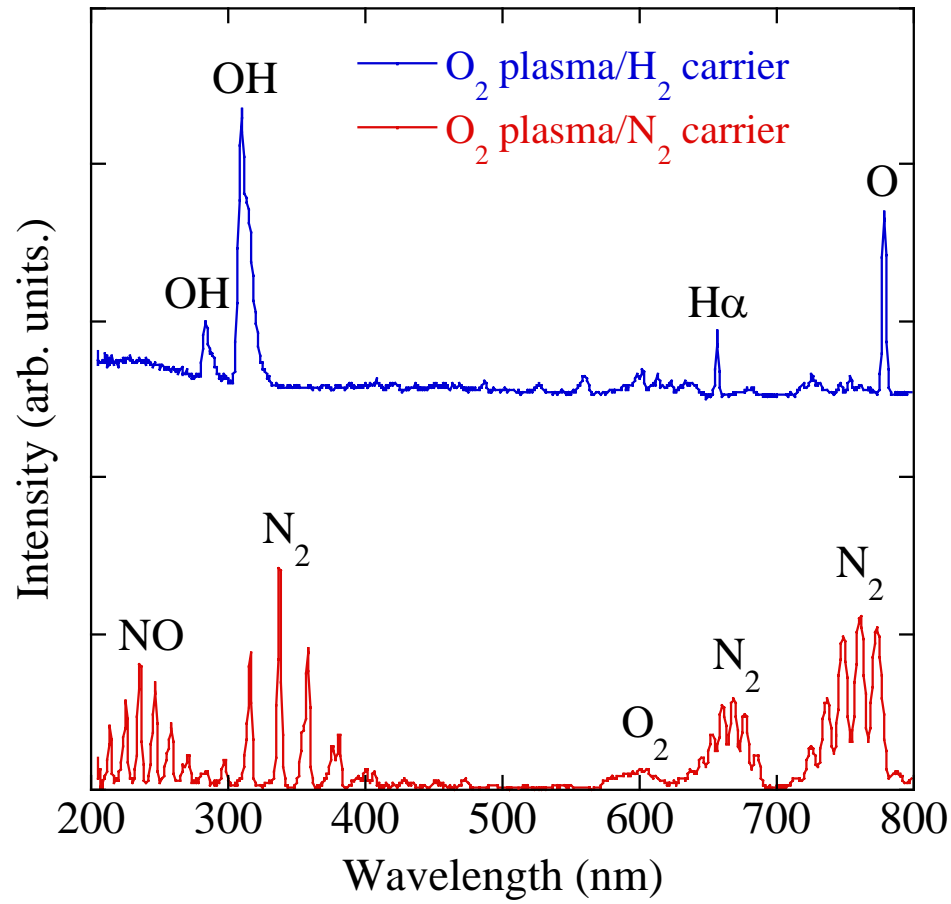
- c面

- SiC基板 (p-4H-, 8° off)

- ZnO系DH、格子不整合4.9%、



プラズマ解析



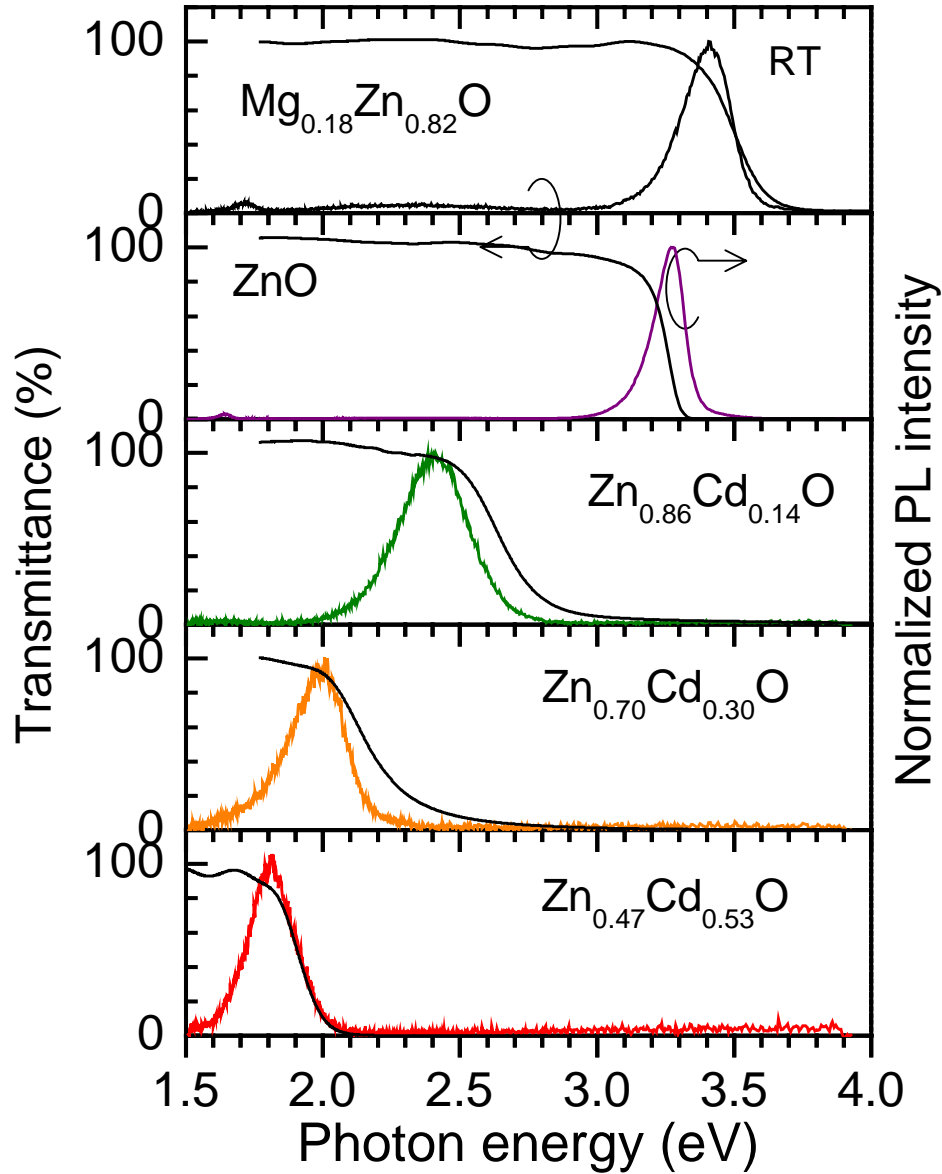
H₂ Carrier gas

O^{*}, H α ^{*} radicals

N₂ Carrier gas

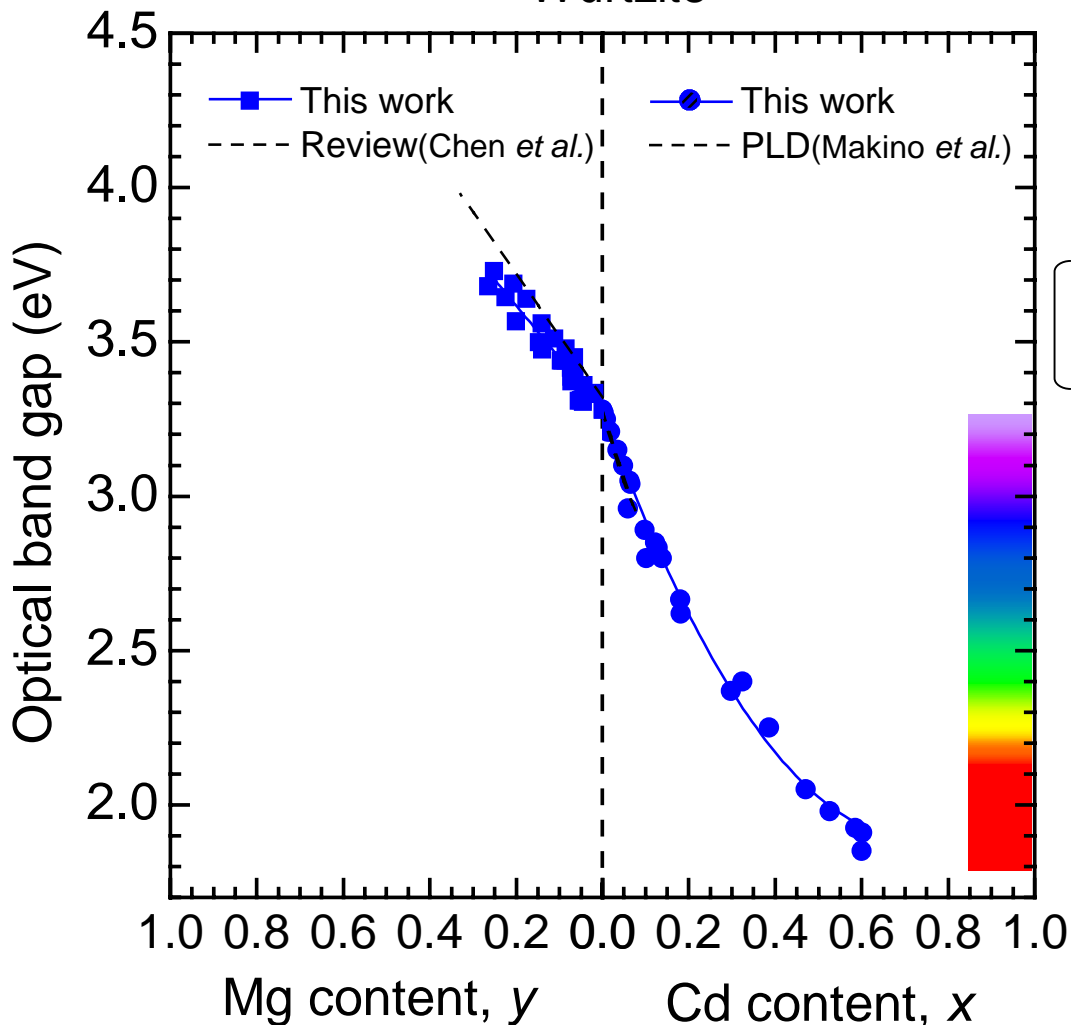
O₂^{*}, N₂^{*}, NO^{*}

分光透過率並びにPLスペクトル



Zn(Mg,Cd)O混晶バンドギャップ

Wurtzite



E_g と混晶組成の関係 (1.8 - 3.7 eV)

$$E_g(x) = E_g(0)(1-x) + E_g(1)x - bx(1-x)$$

$$\left[\begin{array}{l} E_{g,\text{ZnCdO}}(x) = 3.28(1-x) + 2.3x - 3.04x(1-x) \\ E_{g,\text{MgZnO}}(y) = 3.28(1-y) + 7.8y - 3.47y(1-y) \end{array} \right]$$

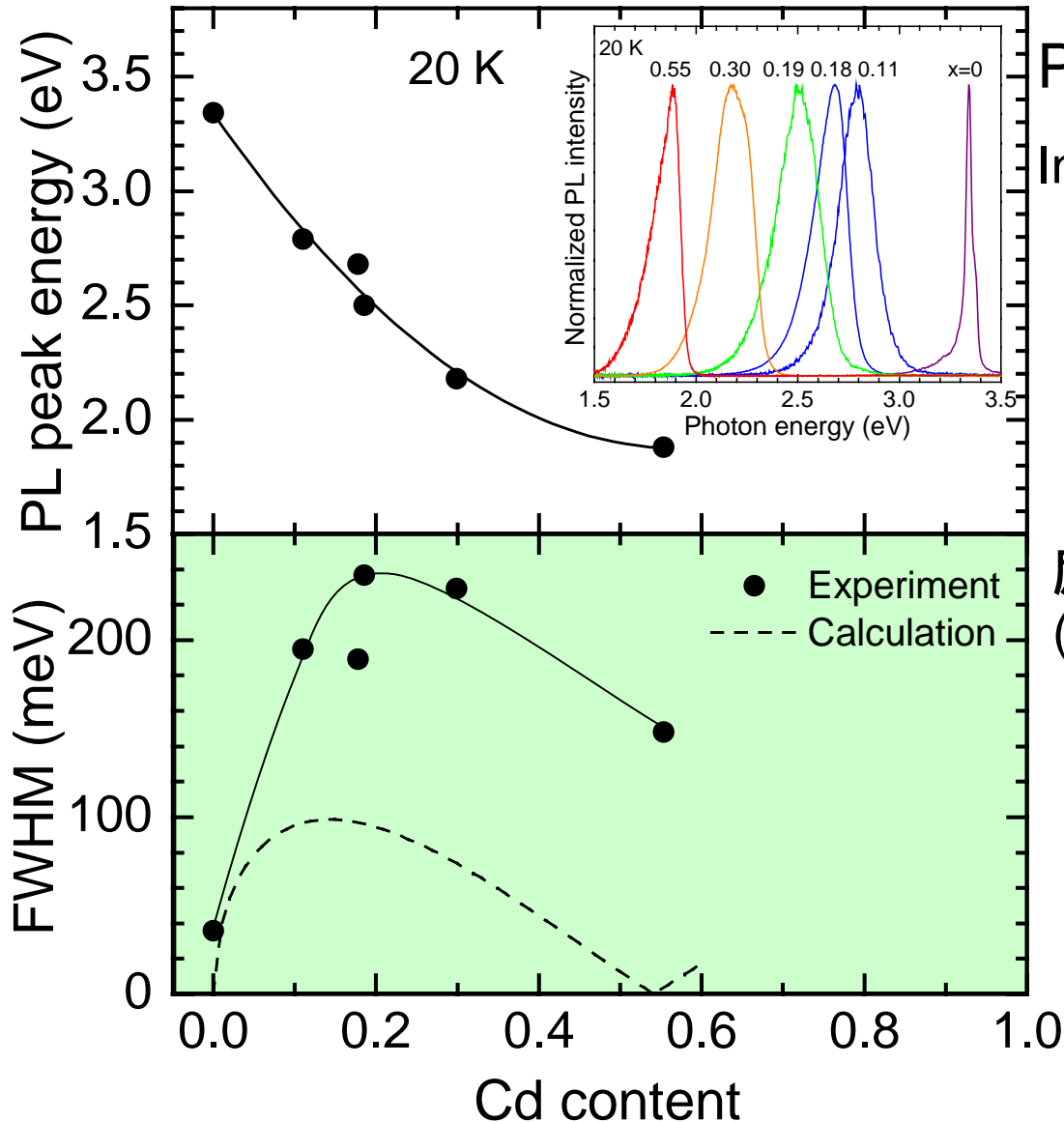
但し、 E_g α^2 プロットより算出

ボーイングパラメータ b 比較

ZnCdSe	0.5
InGaN	2.5
ZnCdO	3.0
MgZnO	3.5

電気陰性度の差が大きい

PL 半値幅の変化



PL半値幅 240 meV ($x=0.19$)

$\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ 200 meV @ 15 K

励起子に基づく解析
(Zimmermannモデル)

$$\Delta(x) = 2\sqrt{2\ln 2} \left(\frac{dE_{ex}(x)}{dx} \right) \sqrt{x(1-x) \frac{V_0(x)}{V_{ex}(x)}}$$

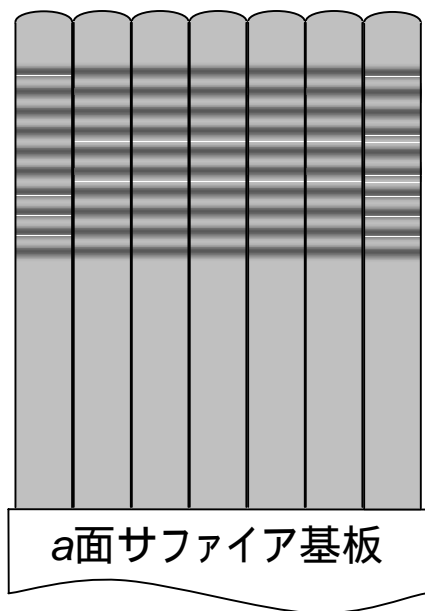
$E_{ex}(x)$: PL発光エネルギー

$V_0(x)$: ユニットセル体積

$V_{ex}(x)$: 励起子体積: $V_{ex}(x) = 8\pi r_b^3(x)$

$r_b(x)$: 励起子のボーア半径

MQW構造と評価方法



ZnOキャップ層 30 nm

10周期 MQWs ZnCdO井戸層: 2 ~ 21 nm
 ZnO障壁厚 : 10 nm

ZnOバッファ層 100 nm

評価方法

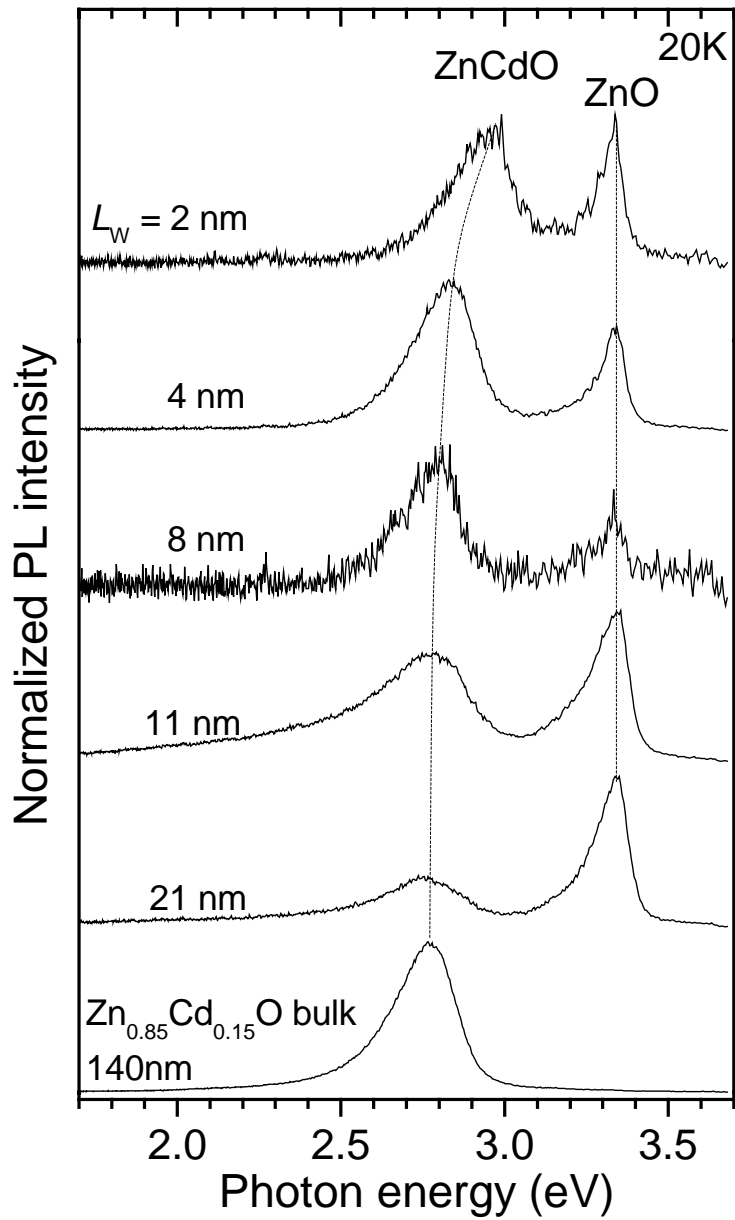
- 周期性
- 発光エネルギー
- 発光寿命

XRDサテライトパターン

steady-state PL @ 20 K

時間分解PL @ 8 K

ブルーシフトを示す低温PLスペクトル



励起光源: He-Cdレーザ

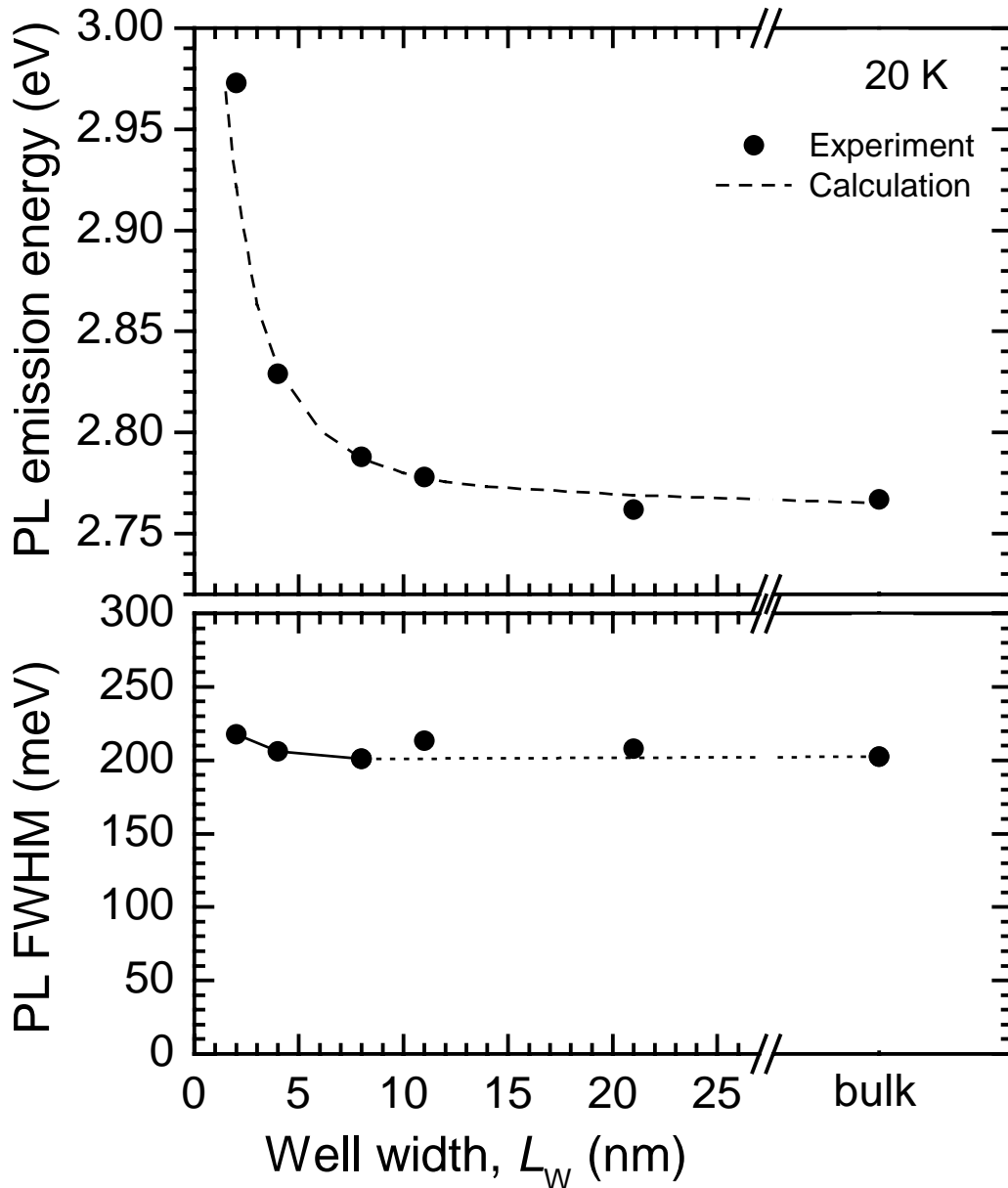
- 波長 325 nm

- パワー 35 mW/cm²

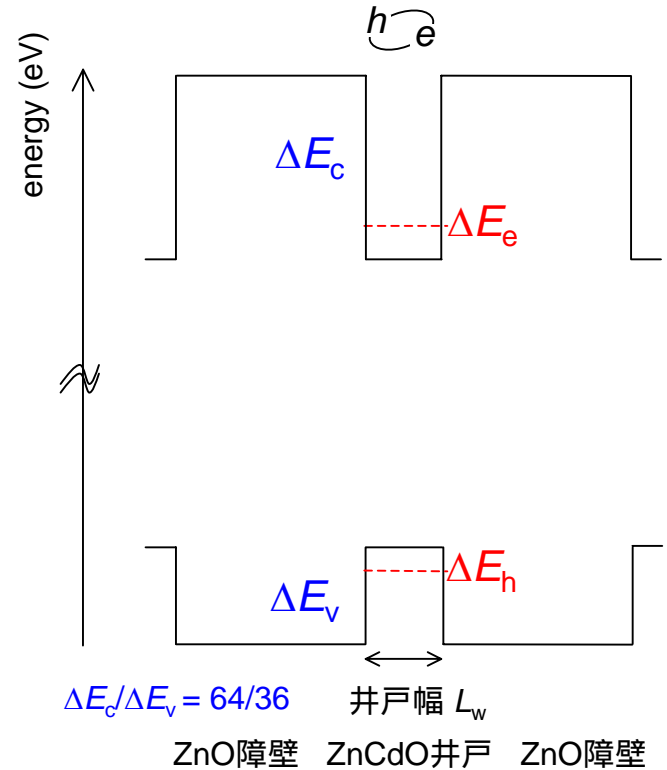
井戸層幅の減少に伴い
PLピーク 高エネルギー側シフト

量子準位間の遷移発光

量子準位間の励起子遷移発光



- $L_w < 4\text{nm}$ で急激に増大

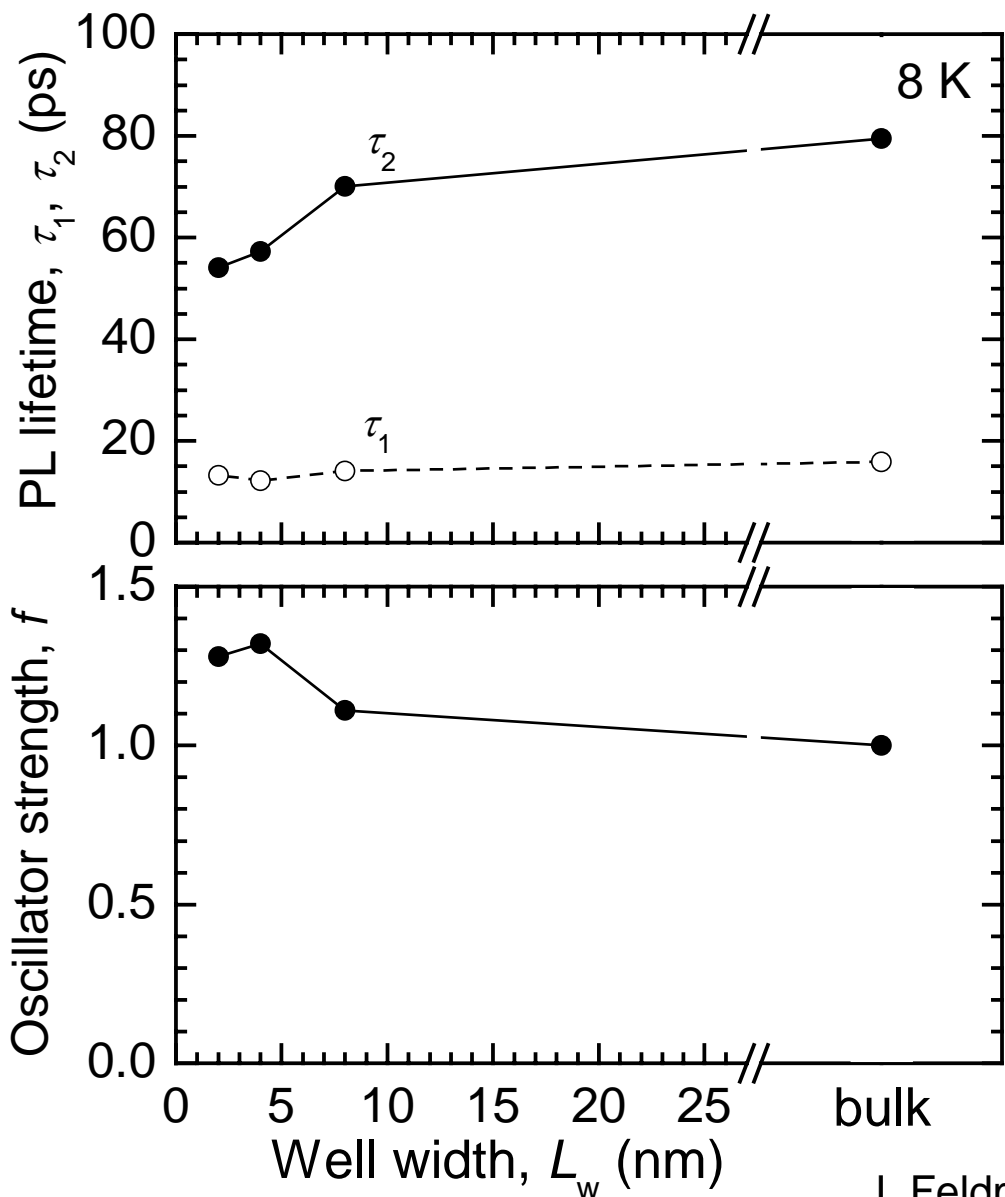


- 半値幅の増大

井戸層厚4 nm以下 (~ ボーア半径: 1.8 nm)

- 井戸/障壁での界面ゆらぎの影響

励起子再結合の増強



発光成分寿命 τ_2 短時間化

- 55 ps (L_w 2nm) ~ 70 ps (L_w 8nm)

振動子強度(発光遷移確率)の計算

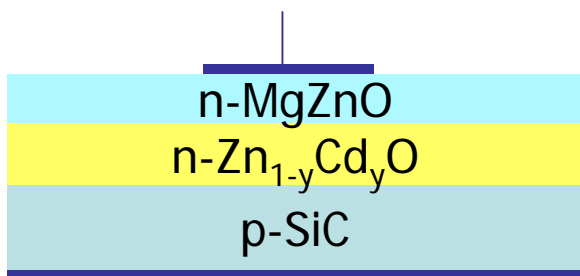
$$f = \frac{2\pi\epsilon_0 m_0 c^3}{\tilde{n} e^2 \omega^2 \tau_R} \propto \frac{1}{\tau_R}, \quad (\tau_R = \tau_2)$$

$$f = 1.3 \quad (L_w \text{ 2nm})$$

$$|\psi(x)|^2 \propto f$$

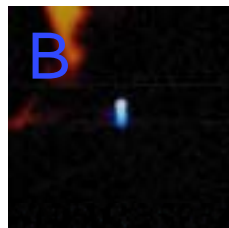
励起子の再結合確率の増大

LED(DH接合)からのRGB-EL発光

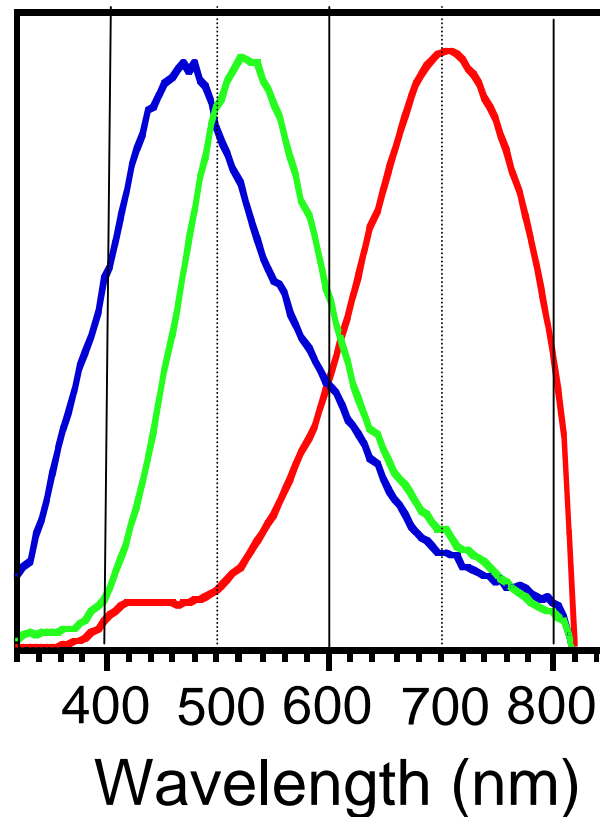


Cross section

FWHM=146meV 34meV

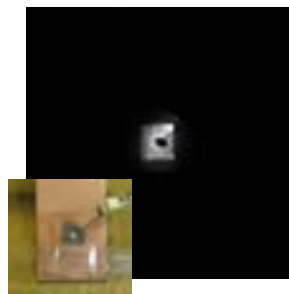


EL intensity



A. Nakamura et al., APL 90(2007) 093512

白色EL発光例
(2層活性層)



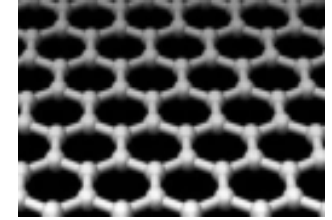
グラフェンとラマン信号

製作法

・ピール法: グラファイト結晶からスコッチテープで物理的に剥離
SiO₂/Si上に付着させる

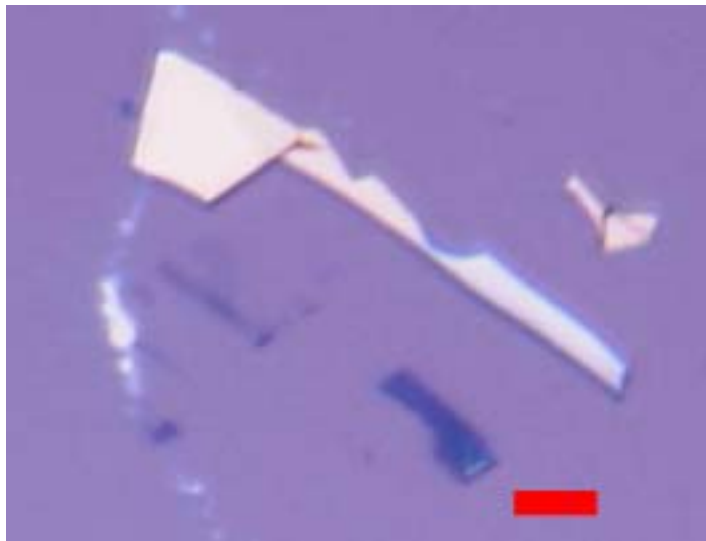
・CVD法: Ni, Cu 薄膜利用(触媒)、C₂H₂, ..., アルコール

・SiC熱分解法: SiC基板を真空下で熱分解 $2\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SiO} + \text{C}$

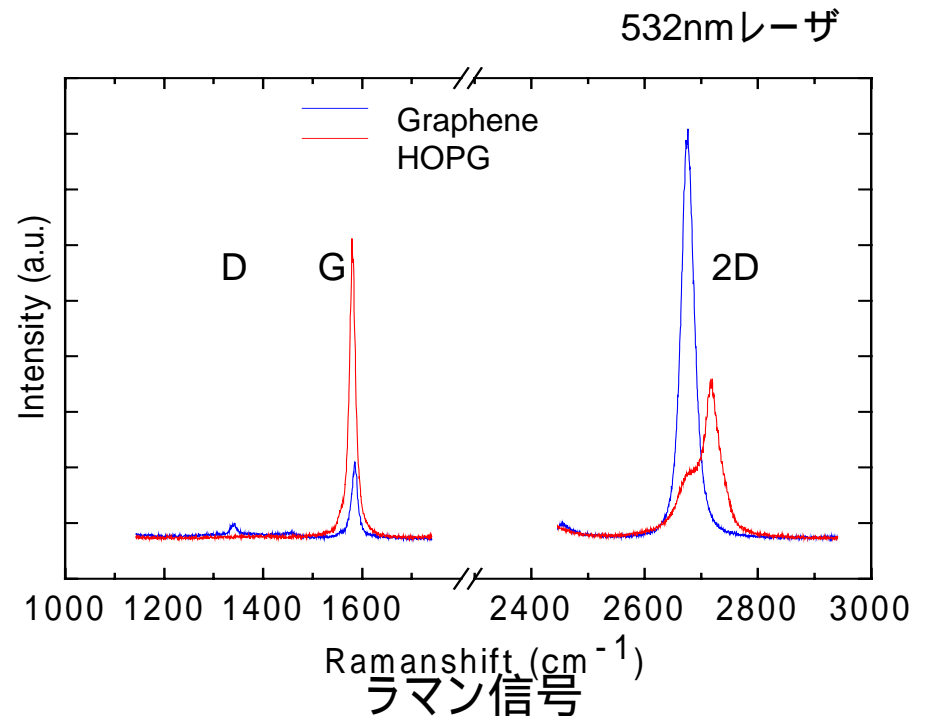


グラフェン

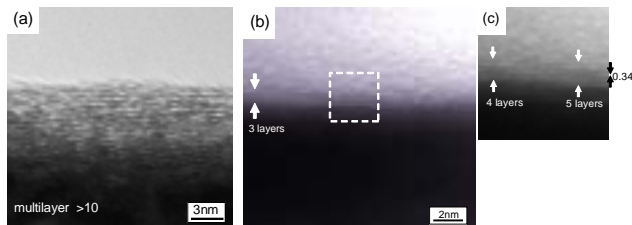
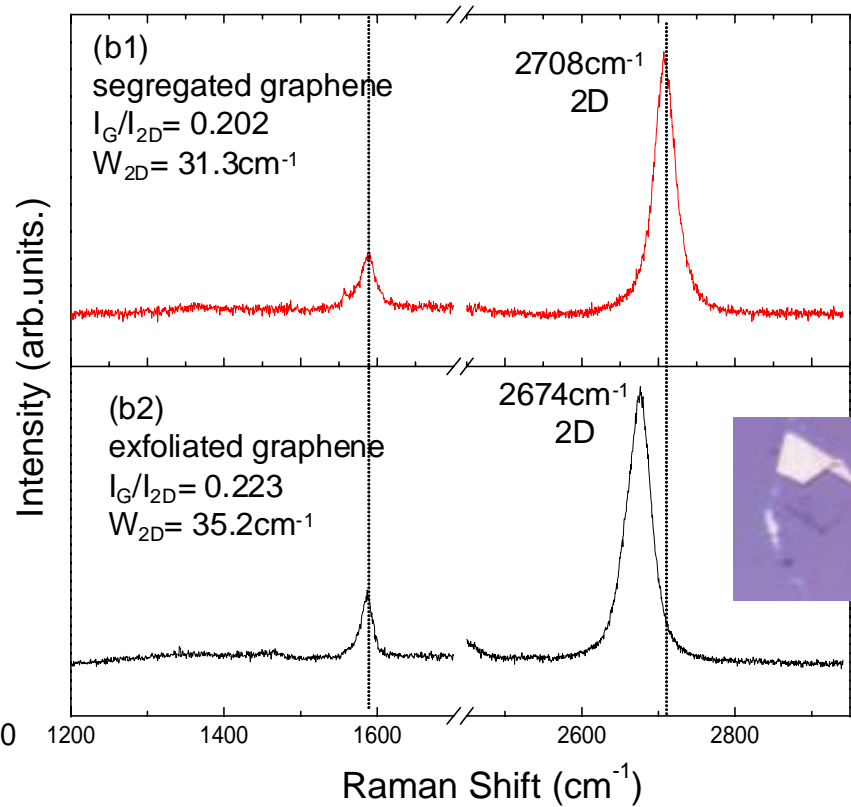
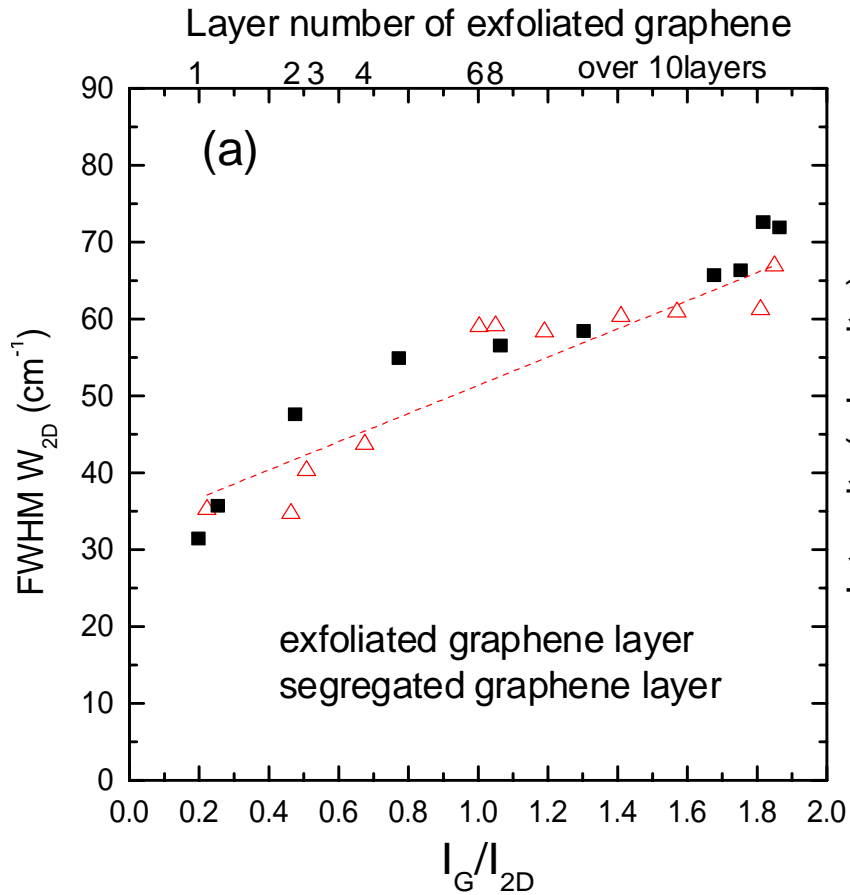
評価: ラマン分光解析、顕微鏡、TEM...



ピール法グラフェン層の顕微鏡写真

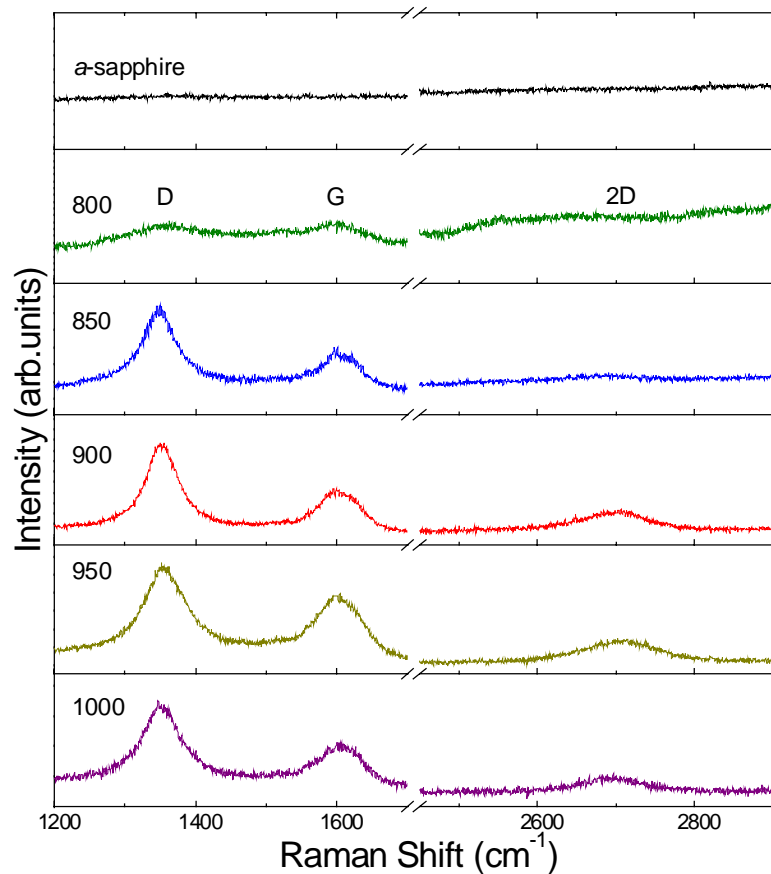


Ni ACVD法とピール法グラフェン

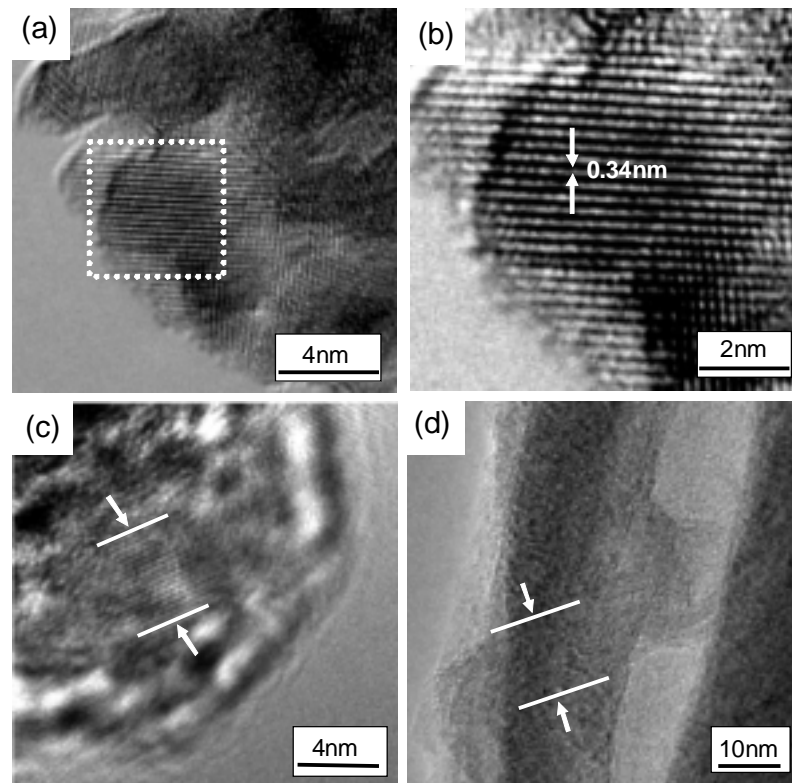


TEM像例(多層、3-5層、拡大図)

直接CVD成長グラフェンの温度依存



a-sapphire上グラフェン



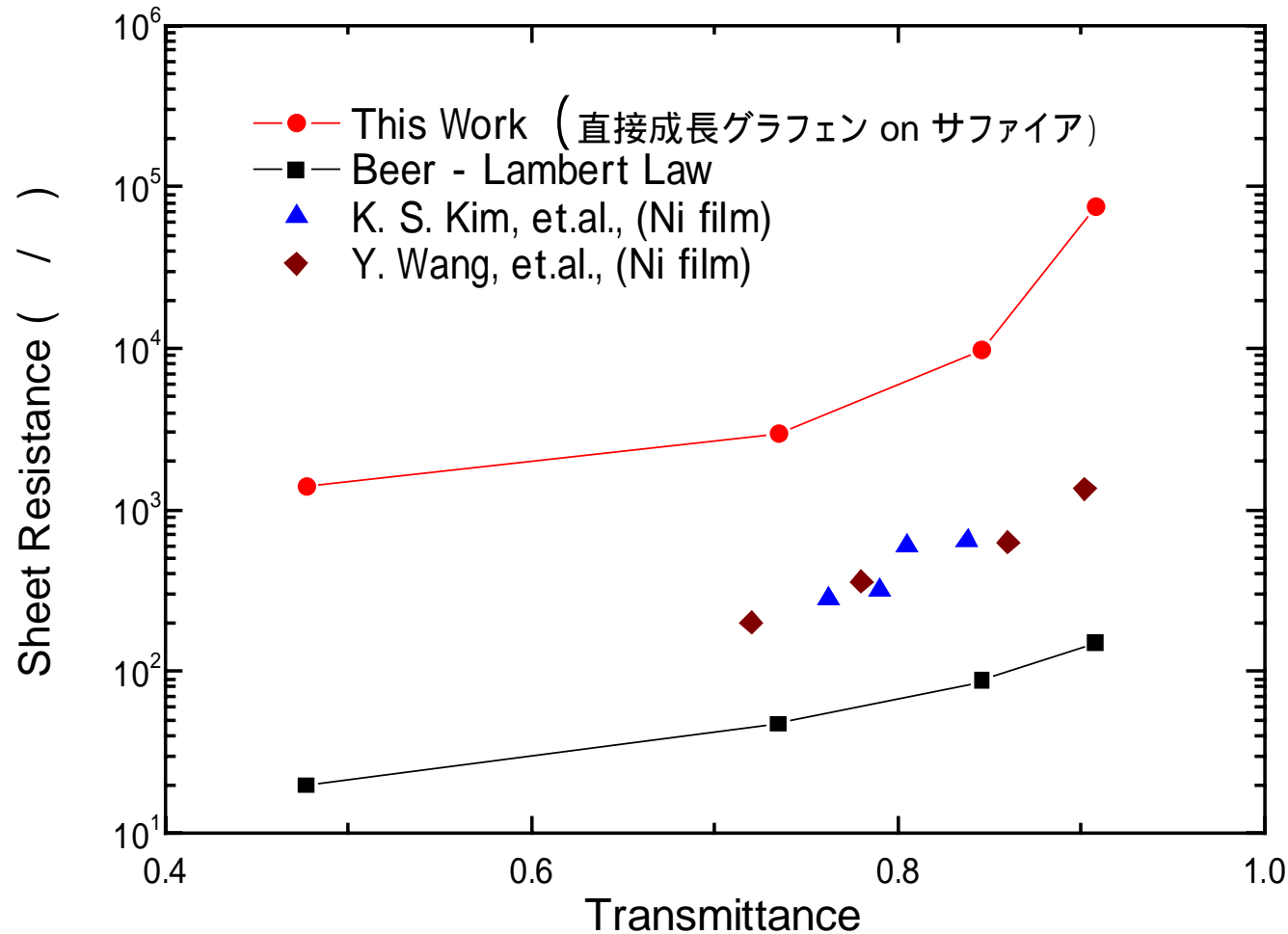
(a) 900

(b) 900 (拡大)

(c) 800

(d) 1000

グラフェン膜の透過率とシート抵抗



まとめ

- RPE-MOCVD法によるZnO系混晶薄膜成長
 - ・ OHラジカル、Oラジカルの役割の重要性
 - ・ バンドギャップエンジニアリング (1.8eV ~ 3.7eVの励起子発光)
 - ・ LED、MQW LED, Schottky-PD動作の実現
フィジビリティー研究から、基礎固め/開発へ
- グラフェンの可能性
 - ・ 2次元性の特長: プロセスとの親和性
ウエーハーレベルの大面積・均一化作製が必要

謝辞: 2007年度日本板硝子材料工学助成会のご援助に深謝します

2009.3.21送別会

