

令和五年度 修士論文

In_2O_3 微結晶の作製及び光学的評価

指導教員 尾崎 俊二 准教授

群馬大学大学院理工学府 理工学専攻
電子情報・数理教育プログラム

大山 樹生

第1章 序論	4
1.1 研究の背景及び目的.....	4
1.2 本論文の構成.....	4
参考文献.....	5
第2章 測定原理及び解析方法	6
2.1 走査型電子顕微鏡(SEM)観察	6
2.1.1 はじめに.....	6
2.1.2 SEMの原理	8
2.2 X線回折(XRD)測定.....	9
2.2.1 はじめに.....	9
2.2.2 装置の構成.....	10
2.3 フォトルミネッセンス(PL)測定	11
2.3.1 原理.....	11
2.3.2 PL測定系.....	13
2.4 真空蒸着	14
2.4.1 はじめに.....	14
2.4.2 真空蒸着装置	14
参考文献.....	15
第3章 実験方法	16
3.1 はじめに	16
3.2 VLS(Vapor-Liquid-Solid)成長機構について.....	16
3.3 In ₂ O ₃ 微結晶の作製手順.....	17
3.4 作製基板の処理	18
3.5 SEM観察.....	18
3.6 XRD測定.....	18
3.7 PL測定	18

第 4 章 実験結果及び考察	19
4.1 はじめに	19
4.2 試料作製、SEM 観察、XRD 測定.....	19
4.2.1 作製条件 I	19
4.2.2 作製条件 II	23
4.2.3 作製条件 III	27
4.2.4 作製条件 IV	29
4.3 PL 測定	32
4.3.1 温度依存測定	32
4.3.2 ガウス関数による解析結果	33
参考文献	37
第 5 章 結論	38
研究業績	39
謝辞	40

第 1 章 序論

1.1 研究の背景及び目的

酸化インジウム(In_2O_3)は 3 eV 以上の広いバンドギャップエネルギーを有する酸化物半導体であり、立方晶系(ピクソバイト型, $\text{c-In}_2\text{O}_3$)、菱面体晶系(コランダム型, $\text{rh-In}_2\text{O}_3$)、六方晶系(コランダム型, $\text{r-In}_2\text{O}_3$)の 3 種類の結晶構造を形成できる。そのバンドギャップについては、特性評価法や結晶状態の違いから 2.9~3.75 eV といった広範囲での報告がされている。¹⁾

In_2O_3 はガスセンサーや発光デバイスの応用で広く知られており、 In_2O_3 をナノメートルオーダーまで微細化することによって高集積化、高効率化が期待できる。また、液晶ディスプレイや太陽電池の反射防止層などに用いられる透明導電性酸化物(TCO)として、スズ(Sn)を添加した酸化インジウムスズ(Indium Tin Oxide : ITO)が代表的な材料として広く知られており、新たな透明導電性材料の候補として In_2O_3 あるいは ITO を主体とした改良材の開発が期待されている。これを達成するために、 In_2O_3 の光学的特性について調べることで、そのバンド構造や不純物準位、欠陥準位などについての知見を得ることは重要である。²⁾

現在報告されている In_2O_3 ナノワイヤーを作製した研究では、 In_2O_3 の融点が高いことから主に化学気相成長法が用いられており、VLS(Vapor-Liquid-Solid)法では前駆体と同じ場合であっても蒸着温度が変化することがあるなど、その成長メカニズムや作製条件の詳細については未だに不明である。³⁾

以上のことから、本研究では VLS 成長を用いた比較的安価で安全な作製方法であるガス輸送気相成長法によって In_2O_3 微結晶を作製し、作製した試料について走査型電子顕微鏡(SEM)観察、X線回折(XRD)測定、フォトルミネッセンス(PL)測定を用いて評価を行うことを目的とした。

1.2 本論文の構成

本論文の構成は 5 章からなる。

第 1 章は、本論文の背景及び目的について述べた。

第 2 章は、本研究で用いた測定方法の原理及び解析方法について述べた。

第 3 章は、本研究で用いた実験方法について述べた。

第 4 章は、本研究の結果及び考察について述べた。

第 5 章は、結論として本論文のまとめを述べた。

参考文献

- 1) C. H. Ho, C. H. Chan, L. C. Tien, and Y. S. Huang, *J. Phys. Chem. C* **115**, 25088 (2011).
- 2) 水野雅夫, 宮本隆志, 酸化インジウムの電子状態に及ぼす不純物の影響 (1998)
https://www.kobelco.co.jp/technology-review/pdf/48_3/039-042.pdf.
- 3) Yu-Yang Chen, Shu-Meng Yang, and Kuo-Chang Lu, *Nanomaterials* **10**, 2100 (2020).

第 2 章 測定原理及び解析方法

2.1 走査型電子顕微鏡(SEM)観察¹⁾²⁾

2.1.1 はじめに

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) では、電子銃から放出された電子線を複数個の電子レンズを用いて細く絞り、試料上で走査させる。そのうえ、それと同期して CRT 上に検出した信号を表示することによって像形成が行われる。像のコントラストは、電子プローブを試料に照射したときに発生する 2 次電子量が、主に試料表面の凹凸に依存していることによって得られる。

Fig. 2.1.1 に電子プローブを照射したときの試料状態を示す。

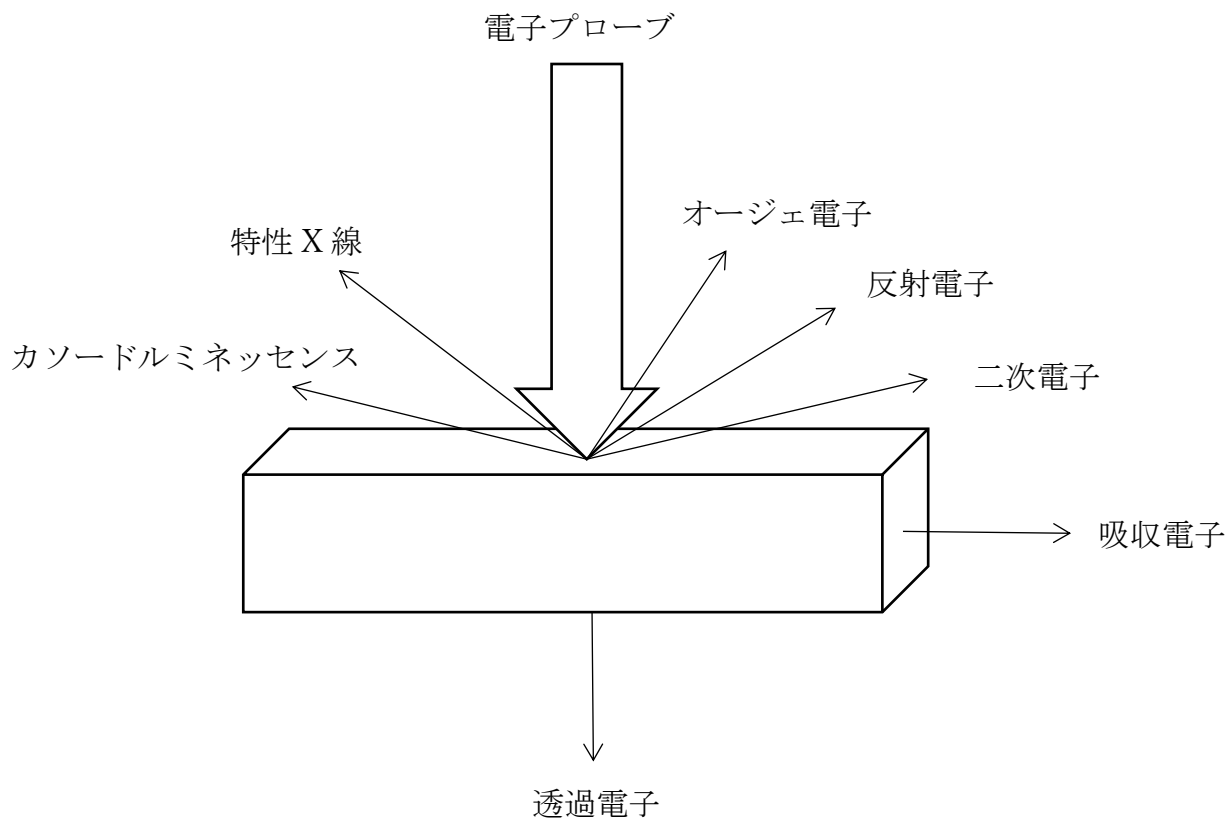


Fig. 2.1.1 照射電子線と物質の相互作用

次に、試料に電子プローブを照射した際の2次線とその情報を示す。

1. カソードルミネッセンス：試料に電子ビームを照射した際に、価電子帯に生じた電子が正孔と再結合することによって発する光。
2. 特性X線, オージェ電子：電子と試料構成原子の衝突によって、イオン化された原子が、より低いエネルギー状態になるときに放出される2次線。このとき、1価のイオン化準位が同じ1価のイオンに遷移するときには放出されるのが特性X線である。また、2価のイオンに遷移されるときには放出されるのがオージェ電子である。
3. 反射電子：試料に入射した電子のうち、高いエネルギーを保持したまま散乱されて放出されたもの。試料の組成、表面の凹凸、結晶性などの情報が得られる。
4. 吸収電子：エネルギーを失って試料に吸収された電子。反射電子と相補的な情報が得られる。
5. 二次電子：試料に入射した電子が散乱されて原子から離れる際に、それまで原子に束縛されていた電子が二次電子として電離される。表面の幾何学的形状を反映しており、SEM観察では主にこの二次電子を用いる。
6. 透過電子：試料が十分に薄いときに、入射電子がほとんどそのエネルギーを保ったまま透過したもの。

2.1.2 SEM の原理

SEM は電子線を発生させる電子銃、その電子線を細く集束させて試料上を走査させる電子光学系、観察試料を固定・移動させる試料ステージ、試料表面からの信号を検出する信号検出系、検出した信号を CRT 上に像として表示して記録する表示・記録系などから構成されている。SEM の本体部は真空装置の内部に組み込まれており、電気的に制御されている。

Fig. 2.1.2 に SEM の概略図を示す。

以下に SEM の特徴について示す。

- きわめて細い電子プローブを使用しているため、凹凸が激しい試料表面に対しても、ほぼ全面に焦点を合わせて観察できる。
- 試料作製が TEM に比べて簡単であり、金属、半導体などの試料については、そのまま観察することができる。
- 電子プローブを試料中の任意の点に止めたときに発生するいろいろな信号を分析することによって、試料表面の観察だけではなく、各種微小部分分析に応用することができる。

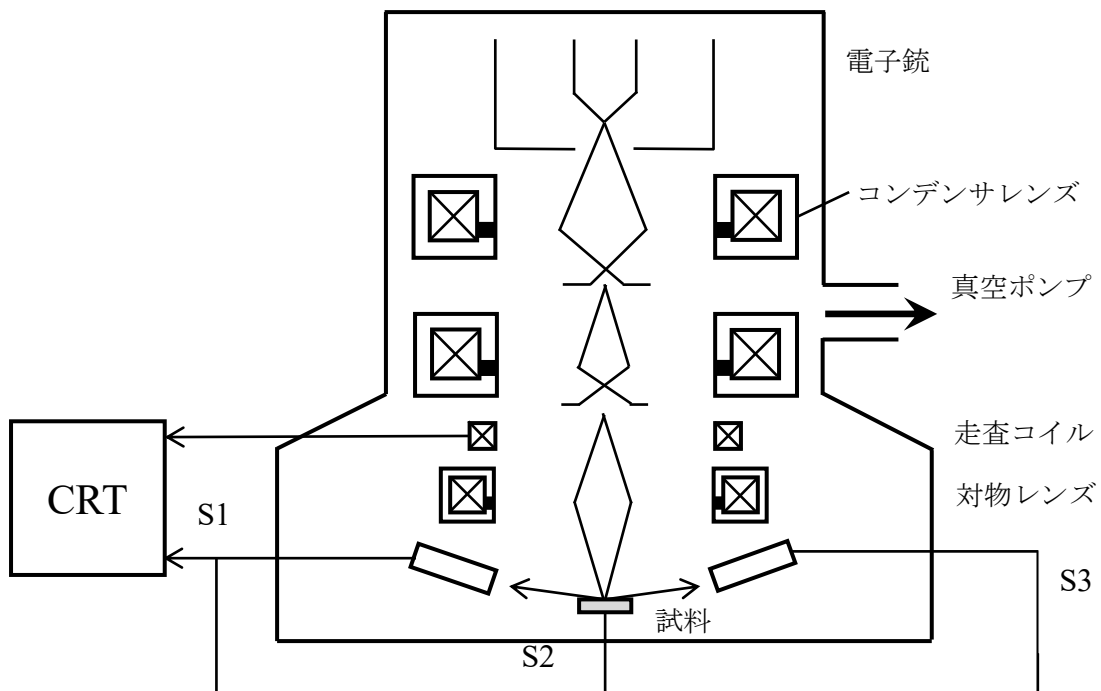


Fig. 2.1.2 SEM 概要図

2.2 X線回折(XRD)測定³⁾

2.2.1 はじめに

結晶では、原子または原子の集団が周期的に配列して空間格子を作っている。その間隔と同じ程度またはそれ以下の X 線が結晶に入射すると、X 線は特定の方向に散乱される。この現象を回折と呼ぶ。

次に X 線回折が起こる条件について説明する。ここで、Fig. 2.2.1 に示したように、原子面に波長 λ の X 線が原子面に対して角 θ で入射したとする。まず、1 枚の原子面について考える。このとき反射角が入射角と等しければ、各散乱波の位相はそろっており、鏡面反射となる。次に、異なる 2 つの面により鏡面反射を受けた波の間の干渉について考える。異なる面による散乱波は、原子面の間隔を d とし、 n を整数として、隣り合う面からの散乱波の光路差 $2d\sin\theta$ が波長の整数倍 $n\lambda$ と等しければ、位相がそろって波は強め合い回折が起こる。つまり、 $2d\sin\theta = n\lambda$ を満たすときに回折が起こる。これをブラッグ条件という。

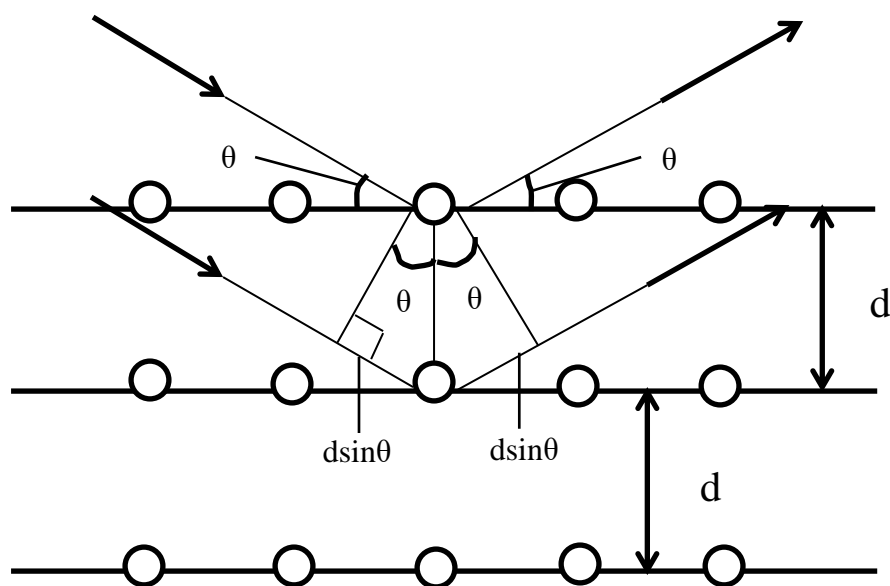


Fig. 2.2.1 結晶格子による X 線回折

2.2.2 装置の構成

X線回折測定の方法には、単結晶、多結晶、非晶質といった試料の状態や、特性線、連続線などといったX線の状態によって各種の方法がある。本研究では、粉末結晶、多結晶の試料からの回折線を測定するのに使われるディフラクトメーター法を用いた。Fig. 2.2.2に示すように、ディフラクトメーターは回折角を正確に測れるゴニオメーター（測角器）、スリット系、計数管とその計数回路、記録計などから構成されている。次に、ディフラクトメーター法の原理について説明する。まず、試料軸に垂直な方向から単色X線をあてる。試料には無数に近い結晶粒が含まれ、それらはあらゆる方向を向いているため、特定の格子面に対して回折条件を満たす結晶粒が多数ある。ここで、面間隔 d の格子面について考えると、入射角と格子面のなす角 θ がブラッグ条件を満たせば、回折線は入射線方向を中心軸として半頂角 2θ の円錐に沿って出てくる。異なった面間隔の格子面に対してはそれぞれ別の円錐ができる。このとき、入射X線に垂直に平板状のフィルムを置くことによって回折図形を得る方法をデバイ・シェラー法、フィルムの代わりに試料の周りに回転できる計数管を用いたものをディフラクトメーター法という。計数管法であるディフラクトメーター法は、写真法であるデバイ・シェラー法と比べて、回折角、X線強度を正確に求められる。

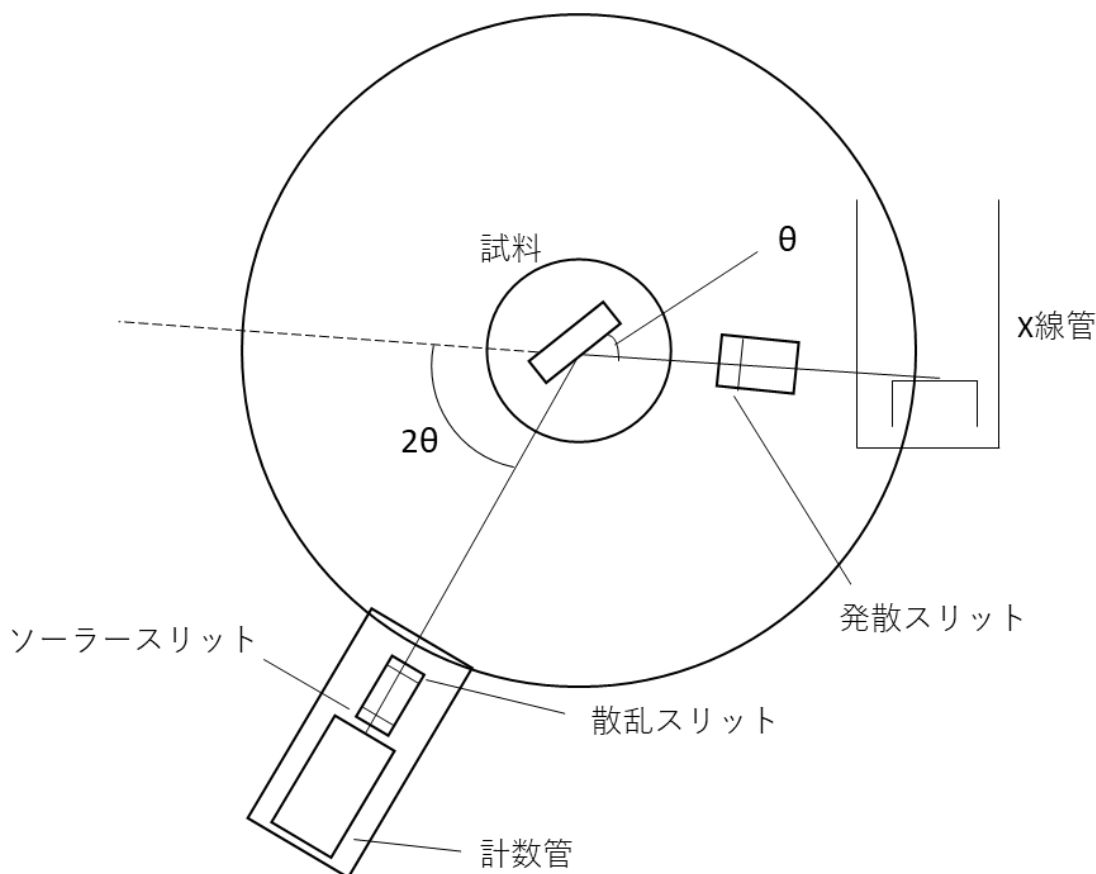


Fig. 2.2.2 ディフラクトメーターの構成

2.3 フォトルミネッセンス(PL)測定⁴⁾

2.3.1 原理

電子線や光などの外部からの刺激によって物質にエネルギーを与えることで、物質中のきわめて微小な発光中心と呼ばれる部分が励起状態になり、それが励起状態から基底状態に遷移する際に、そのエネルギー差が光として発せられる。この発光現象をルミネッセンスと呼び、励起に用いる方法によって呼び分けている。例えば、電子線を励起に用いるものをカソードルミネッセンス、電界によるものをエレクトロルミネッセンス、そして本研究で使用した光を用いたものをフォトルミネッセンス (photoluminescence) と呼ぶ。フォトルミネッセンスは物質に含まれている不純物や結晶欠陥に影響を受けやすいため、分光し解析を行うことによって、物質の不純物や欠陥の分析を行うことができる。またフォトルミネッセンス測定では、試料に特別な前処理を行う必要がないため、試料を破壊せずにそのままの状態での測定を行うことができる。

ここで、半導体のルミネッセンスについて代表的なものをいくつか述べる。

・電子-正孔直接再結合

伝導帯の底の電子と価電子帯の上端の正孔が直接再結合する、バンド構造を直接反映した発光過程が電子-正孔直接再結合である。この過程において、直接遷移型半導体では伝導帯の電子が同じ波数のまま遷移できるのに対し、間接遷移半導体では格子振動の誘発・減衰（フォノンの放出・吸収）によって運動量保存則を満たさなければならない、直接遷移半導体に比べて間接遷移半導体の発光効率は極めて低い。

伝導帯の電子と価電子帯の正孔の直接再結合によるフォトルミネッセンススペクトルは、吸収係数 α を用いて、

$$I \propto \frac{\alpha \tilde{n}^2 u^2}{e^u - 1} \times \frac{np}{n_i^2} \quad (2.3.1)$$

と表される。ここで $u = \hbar\omega/kT$ (\tilde{n} : 屈折率, n : 電子密度, p : ホール密度, n_i : 真性キャリア密度) である。

・伝導帯-アクセプタ遷移発光およびドナー-価電子帯遷移発光

結晶中の不純物原子は禁制帯の中に不純物準位を作り、これらを介して光遷移が生じることが多い。このうち、伝導帯の電子とアクセプタの正孔との再結合による発光を伝導帯-アクセプタ遷移発光と呼び、ドナーの電子と価電子帯の正孔との再結合による発光をドナー-価電子帯遷移発光と呼ぶ。

- ドナー-アクセプタ対(DAP)発光

ドナーの電子とアクセプタの正孔との再結合による発光をドナー-アクセプタ対発光と呼ぶ。空間的に距離 r 離れたドナーとアクセプタについて考えると、ドナーに電子、アクセプタに正孔がある励起状態から、これら電子と正孔が再結合し基底状態に移る際に放出する光のエネルギーは、

$$\hbar\omega = E_g - (E_a + E_d) + \frac{e^2}{\epsilon_s r} - \frac{e^2 b}{\epsilon_s r^6} \quad (2.3.2)$$

で与えられる。ここで、 E_g, E_a, E_d はそれぞれ禁制帯幅、アクセプタ活性化エネルギー、ドナー活性化エネルギーであり、 ϵ_s は静的誘電率、 b は定数である。右辺の第3項は基底状態の正に帯電したイオン化ドナーと負に帯電したイオン化アクセプタ間のクーロンポテンシャルを表し、第4項は、励起状態の中性ドナー-アクセプタの双極子間相互作用（ファンデルワールス相互作用）を表している。このようなドナー-アクセプタ対発光において、 r が小さいほど波動関数の重なり合いが増して遷移確率は高く、発光再結合寿命は短くなる。また発光スペクトルは、極低温においては多数の線状のスペクトルで構成されたものであり、常温ではあるエネルギーをピークとした幅を持ったものである。

- 自由励起子(FE)発光

伝導帯に電子、価電子帯に正孔がそれぞれ1個ずつ励起されたとしたときに、電子と正孔の間にはクーロン引力が働き、両者はお互いの周りを回りながら離れることなく結晶中を移動することがある。このような電子と正孔のペアを自由励起子(free exciton : FE)という。その再結合過程での発光を自由励起子発光という。

- 束縛励起子(BE)発光

自由励起子に対して、不純物原子を中心としてその近辺を周回するなどして、結晶内の一か所に局在する電子と正孔のペアを束縛励起子(bound exciton : BE)といい、再結合する過程での発光を束縛励起子発光という。束縛励起子は局在しているため、運動エネルギーはなく、発光スペクトルはシャープになる。また、不純物や欠陥に局在することから、解析によってそれらの情報を得ることができる。

2.3.2 PL 測定系

本研究で用いた PL 測定系を Fig. 2.3.2 に示す。He-Cd レーザーの 325.0 nm を励起光として用いた。レーザー光をチョッパーによって周波数を変調した後、試料上に集光させ、フィルターによりノイズ光をカットした。分光器を通して単色化された PL 光は、光電子増倍管 (Photomultiplier) によって光信号を電気信号に変換させた。

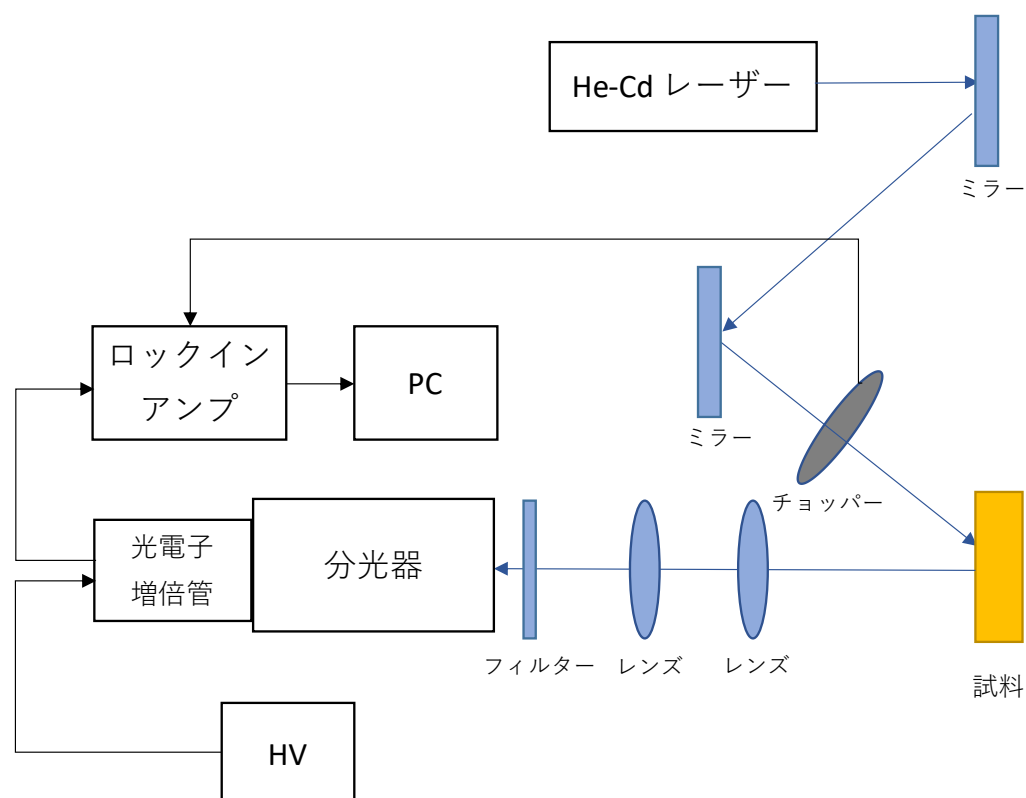


Fig. 2.3.2 PL 測定系

2.4 真空蒸着⁵⁾

2.4.1 はじめに

本研究では、Si 基板上に Au 薄膜を生成するために、真空蒸着法を用いた。真空蒸着法の原理について説明する。高真空中において、蒸発源を加熱することで、蒸気流が蒸発源表面から発生する。このとき、蒸発源の上部に基板を配置することによって、蒸発物質の一部が付着し、蒸着される。蒸着を行う条件として、蒸発分子が直線的に飛行するために 10^{-4} Torr 以下の低い圧力で行う必要がある。また蒸着を行う際に、蒸気流の大部分が基板周辺の壁に付着し、薄膜生成に寄与しない現象は避けられない。

2.4.2 真空蒸着装置

薄膜作製時に真空槽内に大気が存在すると、水分子や空気などの不純物が薄膜の中に入り込み、良質な薄膜生成が行えない。そのため、高真空排気を行っての薄膜生成が望ましい。Fig. 2.4.2 に真空排気系を示す。本研究では、真空排気装置には高真空ポンプである油拡散ポンプ (D.P.) 排気量 1000 l/sec 、低真空ポンプである油回転ポンプ (R.P.) 800 l/sec を用いた。

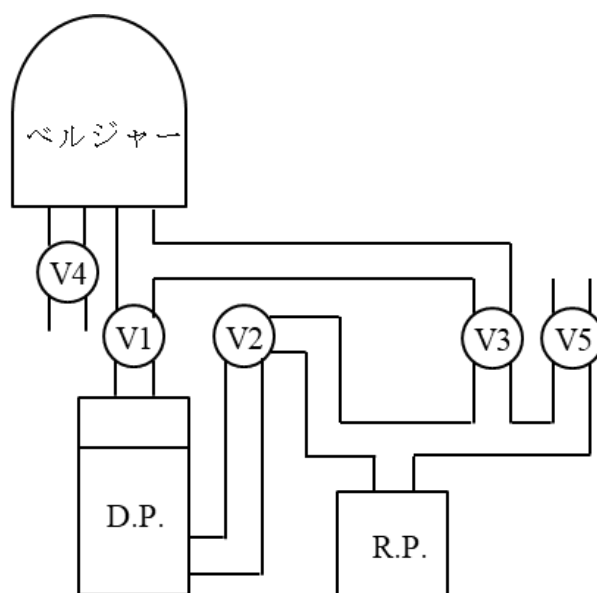


Fig. 2.4.2 真空蒸着装置の概略図

参考文献

- 1) 日本表面科学会編「ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡」丸善株式会社 (2004).
- 2) 日本電子顕微鏡学会関東支部編「走査電子顕微鏡の基礎と応用」共立出版株式会社 (1983).
- 3) 高良和武, 菊田惺志「X線回析技術」東京大学出版会 (1979).
- 4) 中澤叡一郎, 鎌田憲彦編「光物性・デバイス工学の基礎」培風館 (1999).
- 5) ジークフリート・シラー, ウルリッヒ・ハイジッヒ著 日本真空技術株式会社訳「真空蒸着」アグネ (1983).

第3章 実験方法

3.1 はじめに

この章では In_2O_3 微結晶の作製方法について説明する。本研究では VLS(Vapor-Liquid-Solid)成長機構を用いたガス輸送気相成長法によって In_2O_3 微結晶の作製を行った。

3.2 VLS(Vapor-Liquid-Solid)成長機構について

本研究で試料の作製に用いたナノワイヤーの成長メカニズムとして知られる VLS(Vapor-Liquid-Solid)成長機構について説明する。まず、高温で加熱された In_2O_3 とカーボンが反応し、 In と CO_2 に分かれる。その後 In は液化、気化し、一部は残留酸素と結合することで In_2O_x クラスタとなり、 Ar ガスによって成長部へ流れていく。一方、成長部では、金を蒸着したシリコン基板が加熱されることにより、 Si 基板の上に Au-Si ドロプレットが形成される。そして、 In 、 In_2O_x クラスタが Au-Si ドロプレットに取り込まれ過飽和が起こり、相分離によって Au-Si ドロプレットの下に残留酸素と結合した In_2O_3 が微結晶となって析出する。このように気相、液相、固相を介した成長を VLS 成長機構と呼ぶ。

Fig. 3.2 に成長メカニズムの模式図を示す。

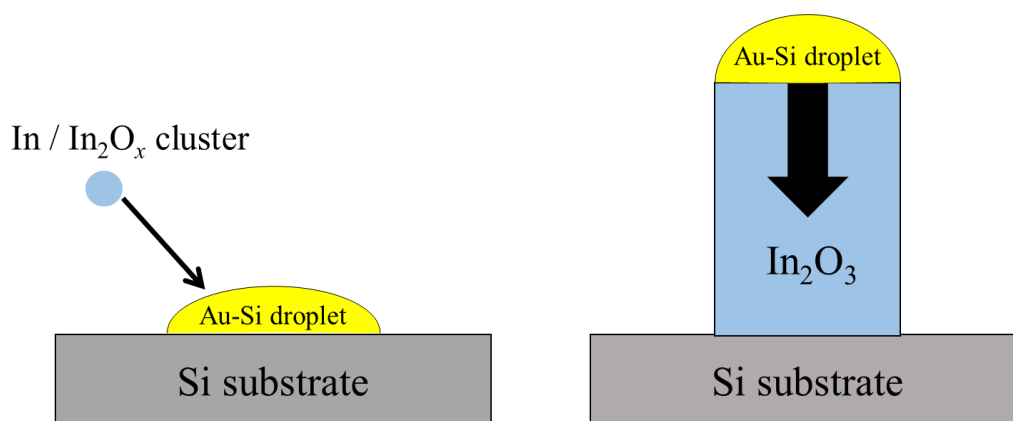


Fig. 3.2 VLS 成長機構

3.3 In₂O₃ 微結晶の作製手順

ガス輸送気相成長法による試料の作製方法について説明する。Fig. 3.3.1 に本研究で用いた6ゾーン管状横型電気炉の概略図を示す。

はじめに、横型電気炉内部にキャリアガスとして Ar ガスを流すため、太い石英管をあらかじめ電気炉に差し込んでおく。そして細い石英管内に、ガスの上流側がソースである In₂O₃ と C、下流側が Si 基板となるように配置し、それを太い石英管内に差し込むという二重構造になっている。ここで、Si 基板には金を~20 Å 蒸着したものを使用した。次に、太い石英管内において真空引きを行い、その後 Ar ガスを流し続け石英管内を Ar ガスで満たした。そして、横型電気炉を任意の成長温度まで上げ、電気炉の温度が上がりきるのを待ち、設定温度に達してから成長時間経過したのち電気炉を止めた。その後冷却のため2時間待ち、試料を取り出した。

Fig. 3.3.2 に、本研究で使用した高温側を 1100 °C、低温側を 800 °C に設定した際の電気炉内の温度分布を示す。

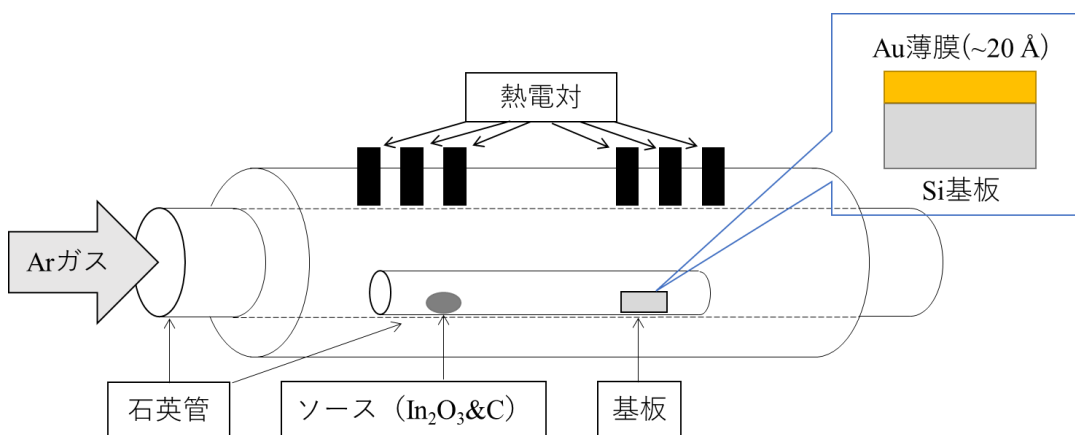


Fig. 3.3.1 横型電気炉の概略図

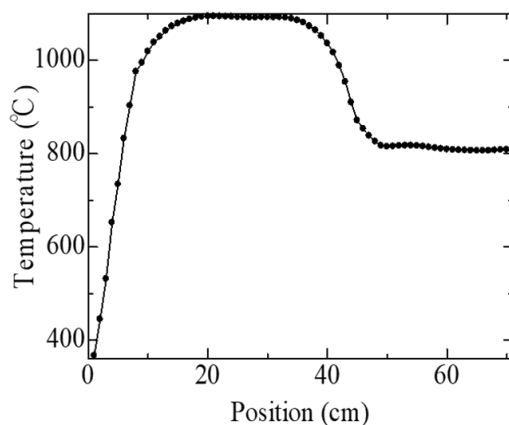


Fig. 3.3.2 横型電気炉の温度分布 (1100 °C ~ 800 °C)

3.4 作製基板の処理

作製基板には n 型 Si(100)を使用し、トリクロロエチレン、アセトン、メタノールの順に超音波脱脂洗浄をそれぞれ 10 分間行った。洗浄後、真空蒸着装置によって $\sim 10^{-4}$ Torr の真空下において基板表面に Au を 10 Å 蒸着した。

3.5 SEM 観察

試料の表面観察は SEM（島津製作所 SSX-550）を用いて行った。

3.6 XRD 測定

In₂O₃ 微結晶の組成を調べるために X 線回折装置(SmartLab)を用いた。

3.7 PL 測定

PL 測定は、Fig.2.3.2 に示す光学系にて行った。光源に He-Cd レーザー (325 nm)、分光器には Monochromator(iHR320)、受光器には Photomultiplier(R375)を用いた。また、分光器の前には He-Cd レーザーをカットするためのフィルター(20CGA-335)を置いた。

第 4 章 実験結果及び考察

4.1 はじめに

In₂O₃ 微結晶を第 3 章で述べた方法を用いて作製した。作製条件のうち基板温度、成長時間を変化させ、結晶の状態がどのように変化するののかについて考察した。

作製した試料について観察、評価する方法として、SEM 観察、XRD 測定、PL 測定を行った。

4.2 試料作製、SEM 観察、XRD 測定

4.2.1 作製条件 I

In₂O₃ 微結晶の作製条件を Table 4.2.1 に示す。作製には、n 型 Si(100)基板を使用し、ソースは純度 99.9 %の In₂O₃ 粉末 20 mg と純度 99.9 %の C 粉末 30 mg を混合したものを使用した。このとき、Si 基板表面には Au を 10Å の膜厚で蒸着したものを用い、ソース温度を 1100 °C、Ar ガス流量を 50 sccm、成長時間を 45 分として、基板温度を 600 °C、700 °C、800 °C、900 °C と変化させて試料作製を行った。

基板	n-Si(100)
ソース	In ₂ O ₃ (99.9 %) : 20 mg C (99.9 %) : 30 mg
ソース温度	1100 °C
基板温度	600, 700, 800, 900 °C
Au 膜厚	10 Å
Ar ガス流量	50 sccm
成長時間	45 min

Table 4.2.1 作製条件 I

作製した試料の SEM 画像及び XRD 測定結果について Fig. 4.2.1 (a-1), (a-2), (a-3), (a-4)に基板温度ごとに示す。SEM 画像については観察した倍率と 1 μm スケールの部分を拡大したものを左下図に示した。XRD 測定結果では、上図が作製した試料を用いた測定結果、下図が立方晶系の In_2O_3 の PDF データ(#010736440)を示してある。

SEM 観察の結果、基板温度 600 $^\circ\text{C}$ 、700 $^\circ\text{C}$ 、800 $^\circ\text{C}$ 、900 $^\circ\text{C}$ において、どの条件でも結晶の成長を観察することができ、基板温度 700 $^\circ\text{C}$ の条件においてはワイヤー状の結晶が見られた。基板温度 600 $^\circ\text{C}$ の条件では、作製した結晶の径は 171 ~ 403 nm (平均 268 nm)、基板温度 700 $^\circ\text{C}$ の条件で作製した結晶の径は 611 ~ 1564 nm(平均 989 nm)、基板温度 800 $^\circ\text{C}$ の条件で作製した結晶の径は 344 ~ 927 nm(平均 571 nm)、基板温度 900 $^\circ\text{C}$ の条件で作製した結晶の径は 104 ~ 432 nm(平均 283 nm)であった。各結晶の径は画像中に見られる結晶から適当な結晶を 20 個程度選び、画像左下のスケールバーを基準に計測を行った。

XRD 測定結果を見ると、各測定結果において得られたピークのうちほとんどが立方晶系の In_2O_3 の PDF データと一致していることが確認できる。一致していないピークについて、各試料に見られる 69 $^\circ$ 付近のピークについては Si 基板によるものである。よって、作製した試料はすべて立方晶系の In_2O_3 であることが分かった。

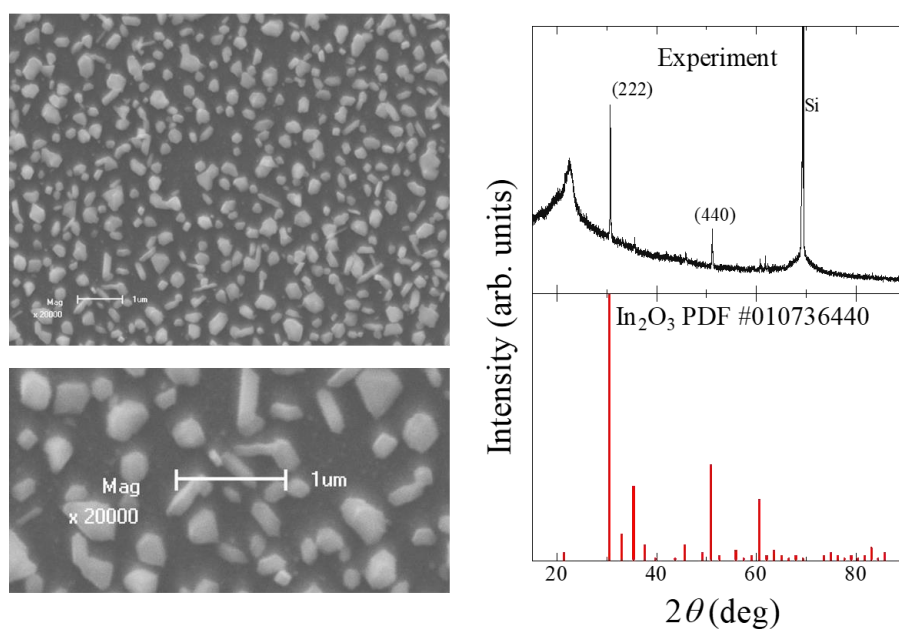


Fig. 4.2.1 (a-1) 基板温度 600 $^\circ\text{C}$

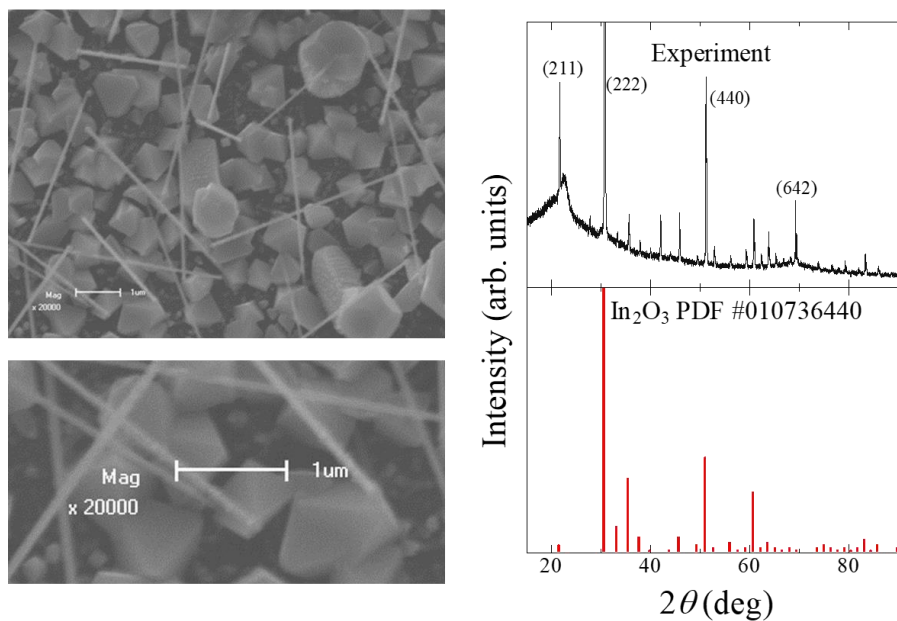


Fig. 4.2.1 (a-2) 基板温度 700 °C

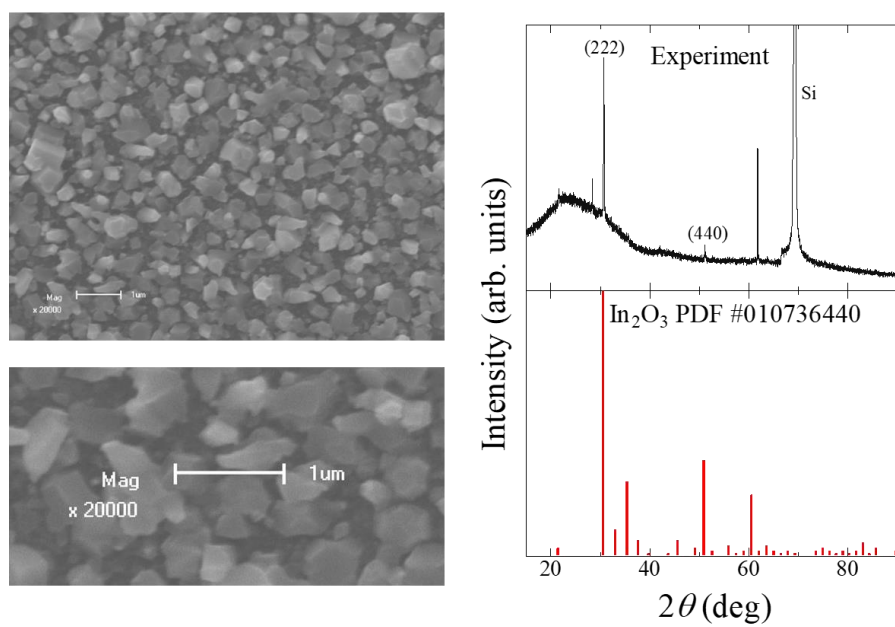


Fig. 4.2.1 (a-3) 基板温度 800 °C

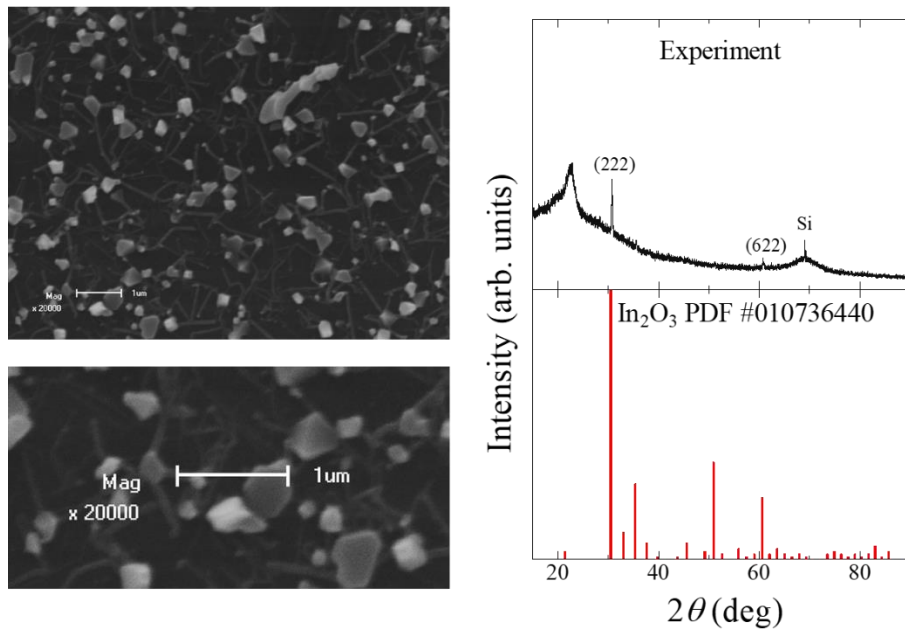


Fig. 4.2.1 (a-4) 基板温度 900 °C

Fig. 4.2.1 (b)に基板温度による結晶の粒径の変化について示す。横軸を基板温度、縦軸を結晶の粒径とし、粒径の平均値をプロットした。グラフから、基板温度 700°Cにおける結晶の粒形が一番大きく、その後は基板温度が上がるにつれて小さくなっていることが確認できる。これは本実験において、基板温度 600°Cの時点では結晶の成長があまり活発に行われておらず、基板温度が 800°C以降の条件では、基板温度が高くなりすぎてしまったことで基板上の結晶が再び昇華してしまっているのではないかと考えられる。

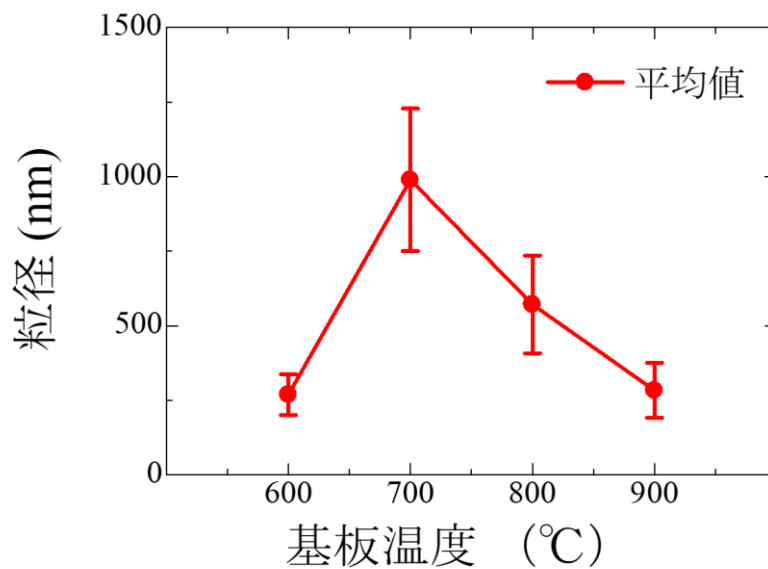


Fig. 4.2.1 (b) 基板温度による粒径の変化

4.2.2 作製条件 II

作製条件 II では、作製条件 I において結晶の粒径が最も大きく、ワイヤー状の結晶の結晶も見ることが出来た基板温度 700 °C の条件において、他の条件を同じにしたうえで成長時間を 15 分, 30 分, 45 分, 60 分, 90 分, 120 分と変化させて作製を行った。詳しい条件を Table 4.2.2 に示す。

基板	n-Si(100)
ソース	In ₂ O ₃ (99.9 %) : 20 mg
	C (99.9 %) : 30 mg
ソース温度	1100 °C
基板温度	700 °C
Au 膜厚	10 Å
Ar ガス流量	50 sccm
成長時間	15, 30, 45, 60, 90, 120 min

Table 4.2.2 作製条件 II

作製した試料の SEM 画像及び XRD 測定結果について Fig. 4.2.2 (a-1), (a-2), (a-3), (a-4), (a-5), (a-6) に成長時間ごとに示す。成長時間 45 分の実験結果については、条件が同じである作製条件 I の基板温度 700 °C のものを使用した。

SEM 観察の結果、どの条件においても結晶の成長を観察することができ、成長時間 45 分のほかに成長時間 30 分の条件でもワイヤー状の結晶が見られた。成長時間 15 分の条件では、作製した結晶の径は 263 ~ 1445 nm (平均 556 nm)、成長時間 30 分の条件で作製した結晶の径は 582 ~ 1273 nm (平均 812 nm)、成長時間 45 分の条件で作製した結晶の径は 611 ~ 1564 nm (平均 989 nm)、成長時間 60 分の条件で作製した結晶の径は 407 ~ 1267 nm (平均 877 nm)、成長時間 90 分の条件で作製した結晶の径は 448 ~ 708 nm (平均 577 nm)、成長時間 120 分の条件で作製した結晶の径は 185 ~ 362 nm (平均 253 nm) であった。

XRD 測定結果を見ると、作製条件 I のときと同様に各測定結果において得られたピークのうち、Si 基板のものを除いて立方晶系の In₂O₃ の PDF データと一致していることが確認できる。よって、作製した試料はすべて立方晶系の In₂O₃ であることが分かった。

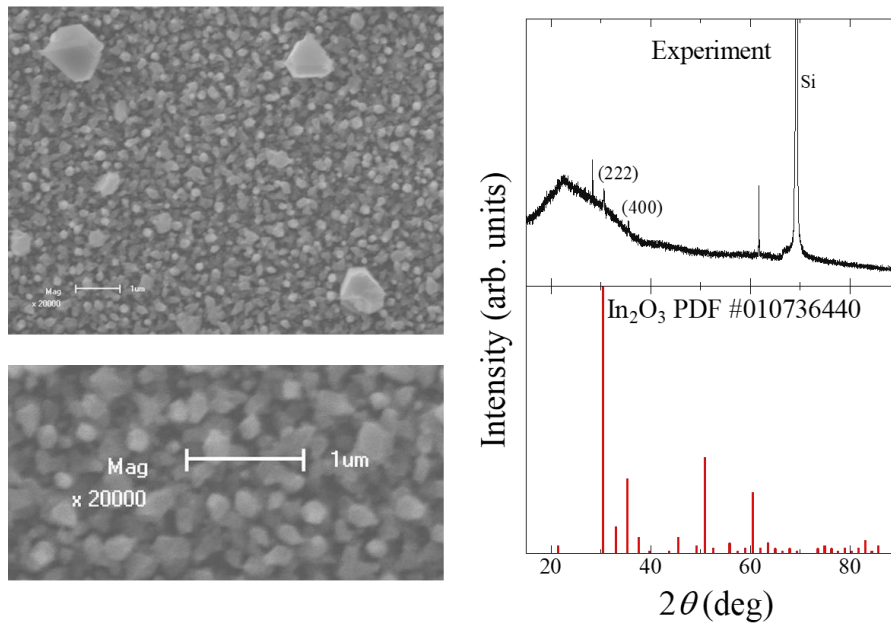


Fig. 4.2.2 (a-1) 成長時間 15 min

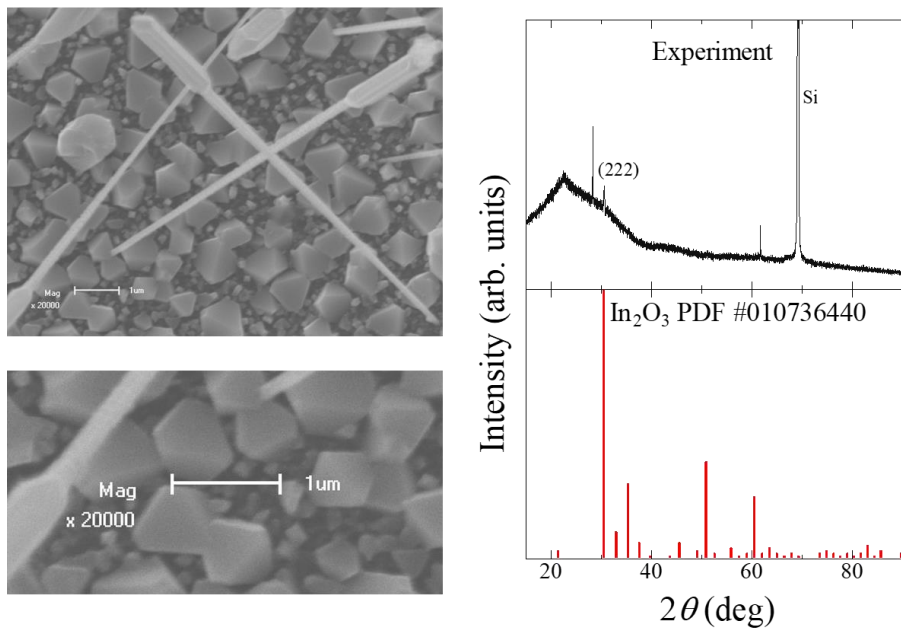


Fig. 4.2.2 (a-2) 成長時間 30 min

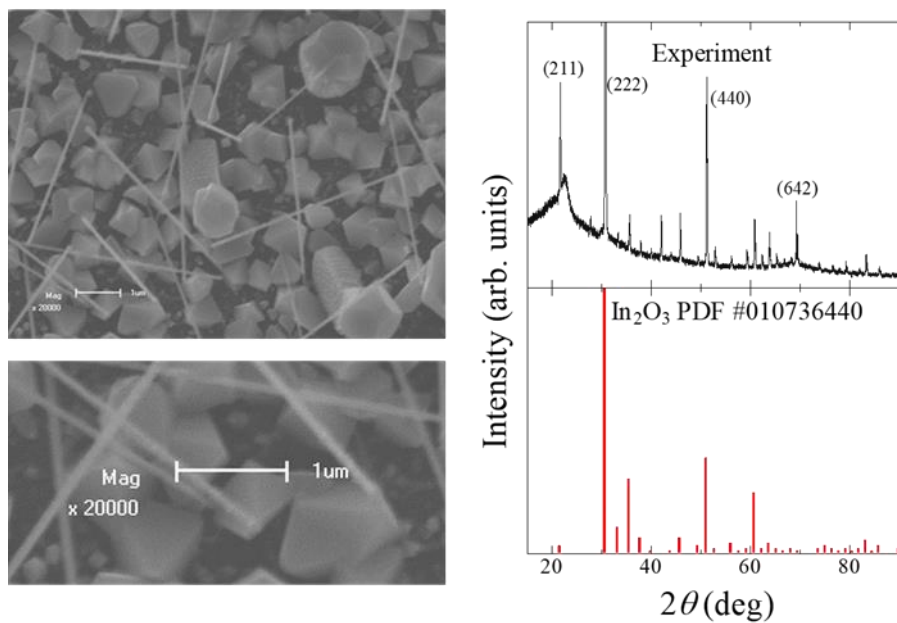


Fig. 4.2.2 (a-3) 成長時間 45 min

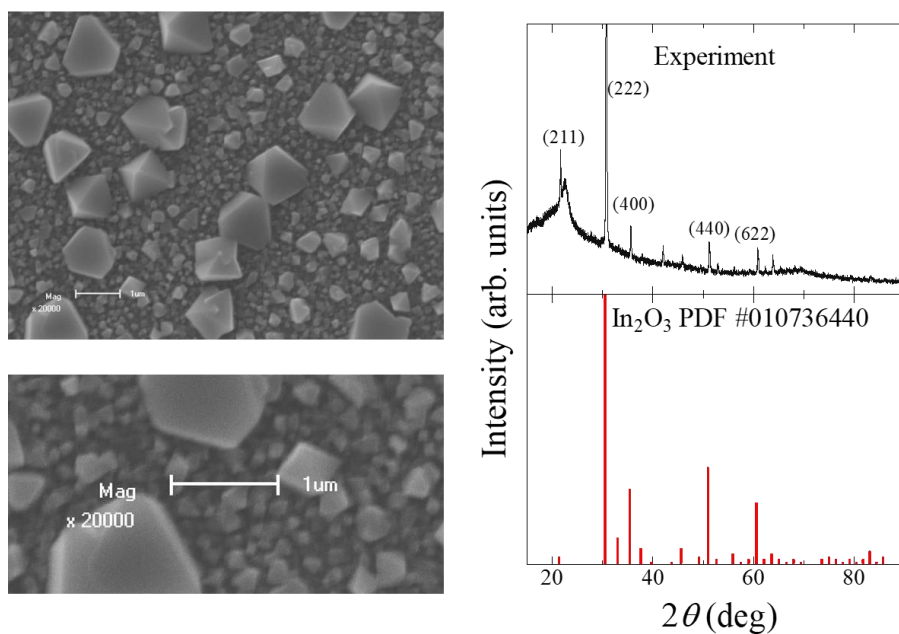


Fig. 4.2.2 (a-4) 成長時間 60 min

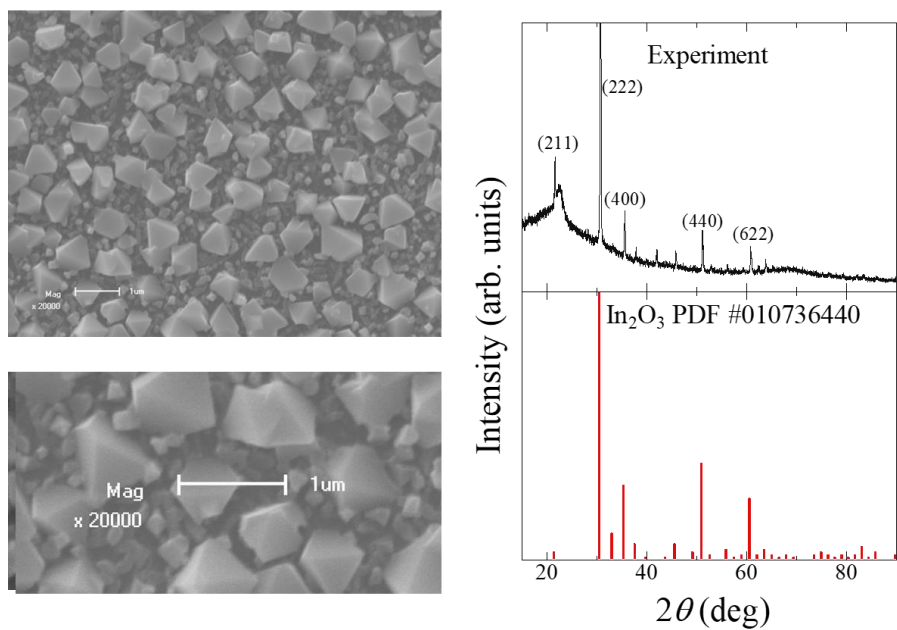


Fig. 4.2.2 (a-5) 成長時間 90 min

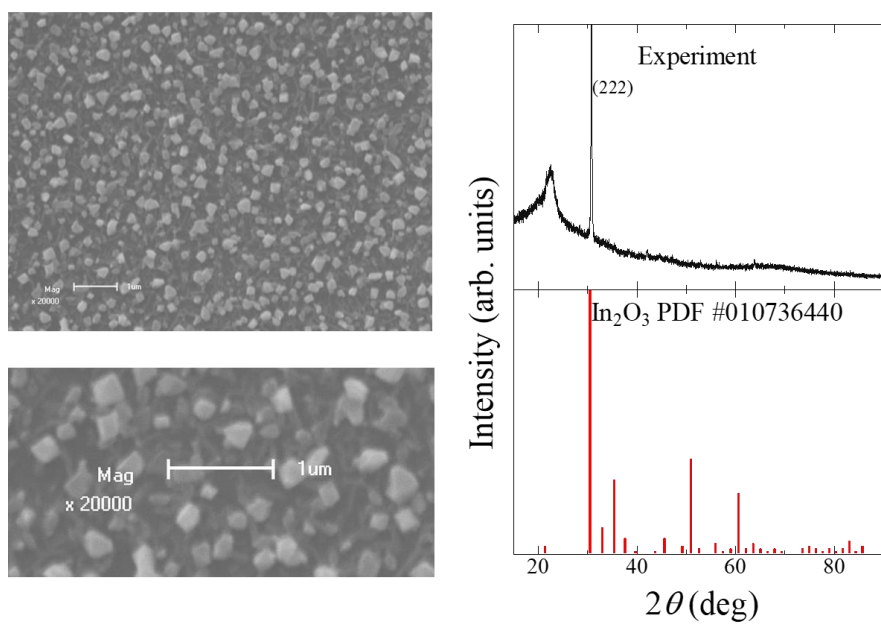


Fig. 4.2.2 (a-6) 成長時間 120 min

Fig. 4.2.2 (b)に成長時間による結晶の粒径の変化について示す。横軸を成長時間、縦軸を結晶の粒径とし、粒径の平均値をプロットした。グラフから、成長時間 45 分までは成長時間が長くなるにつれて結晶の粒径が大きくなり、成長時間 45 分以降では逆に成長時間が長くなると粒径が小さくなっていることが確認できる。これは成長時間 45 分まではソースの供給が増えていくことによって結晶の粒径が大きくなっていくが、成長時間 60 分以降ではソースである In_2O_3 が全て昇華してしまい、供給がなくなってしまうことに加え、基板上の In_2O_3 結晶の昇華が起こってしまったことで、成長時間が長くなるにつれて粒径が小さくなってしまったのだと考えられる。

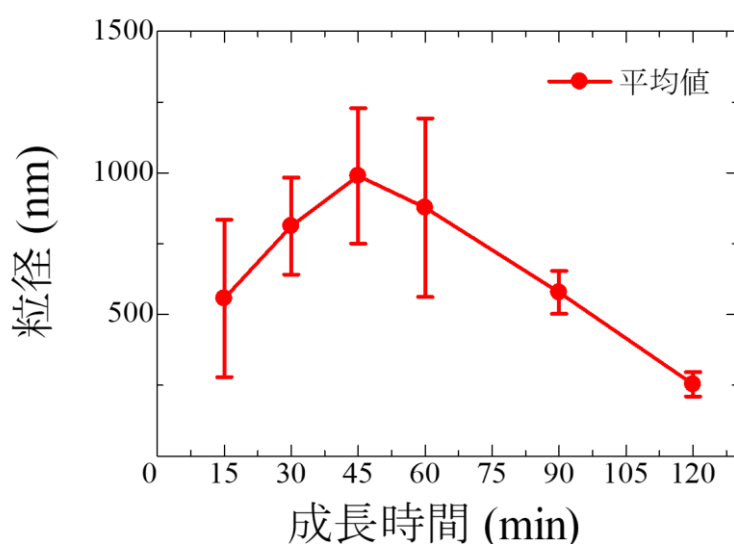


Fig. 4.2.2 (b) 成長時間による粒径の変化

4.2.3 作製条件Ⅲ

作製条件Ⅲでは Table 4.2.3 に示す条件で作製を行った。

基板	n-Si(100)
ソース	In_2O_3 (99.9 %) : 20 mg C (99.9 %) : 30 mg
ソース温度	1100 °C
基板温度	800 °C
Au 膜厚	20 Å
Ar ガス流量	100 sccm
成長時間	90 min

Table 4.2.3 作製条件Ⅲ

作製した試料の基板画像及び SEM 画像について Fig. 4.2.3(a), (b)に示す。また、XRD 測定結果について Fig. 4.2.3(c)に示す。

基板画像から試料に近い方を高温側、試料から遠い方を低温側とすると低温側に近づくにつれて基板表面が白くなっていき、中央付近で最も色が濃くなっていることが確認できる。このとき、最も基板上が白くなっている部分を中央部とし、高温側と低温側についてそれぞれの端に近い部分と中央部の SEM 観察を行った。

SEM 画像から、高温側ではワイヤー状の結晶はほとんど見られずバルク状の結晶が確認できた。中央部、低温側ではワイヤー状の結晶のみが見られた。高温側で見られた結晶の粒径は 1556 ~ 1993 nm (平均 1759 nm)、中央部で見られたワイヤー状の結晶の径は 85 ~ 225 nm (平均 140 nm)、低温側で見られたワイヤー状の結晶の径は 68 ~ 248 nm (平均 169 nm)であった。

中央部に対して XRD 測定を行った結果を見ると、作製条件 I, II のときと同様に各測定結果において得られたピークのうち、Si 基板のものを除いて立方晶系の In_2O_3 の PDF データと一致していることが確認できる。よって、作製した試料は立方晶系の In_2O_3 であることが分かった。

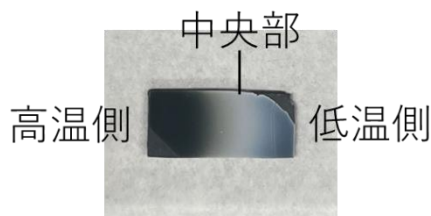


Fig. 4.2.3 (a) 基板画像

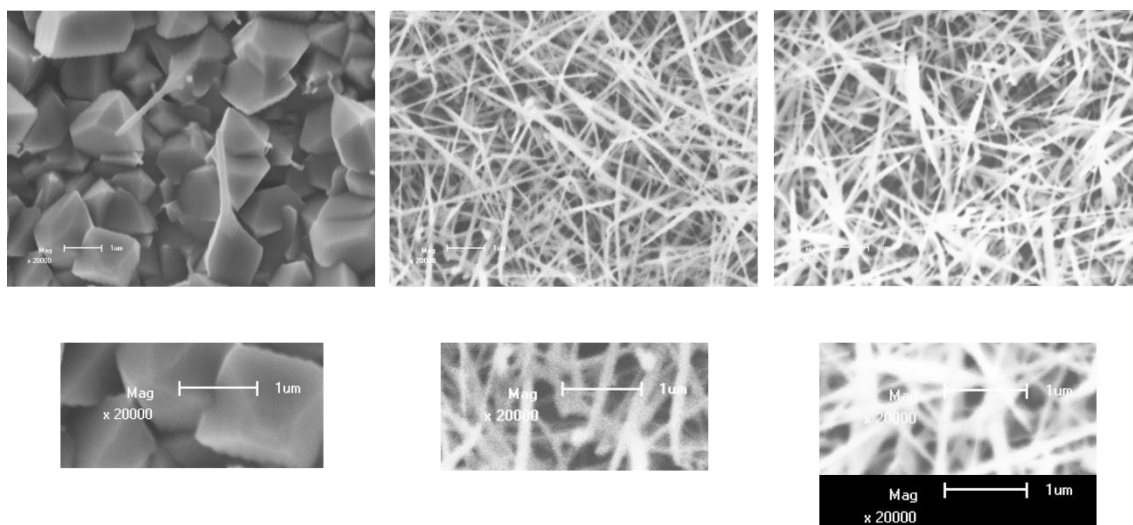


Fig. 4.2.3 (b) SEM 画像 (左：高温側、中央：中央部、右：低温側)

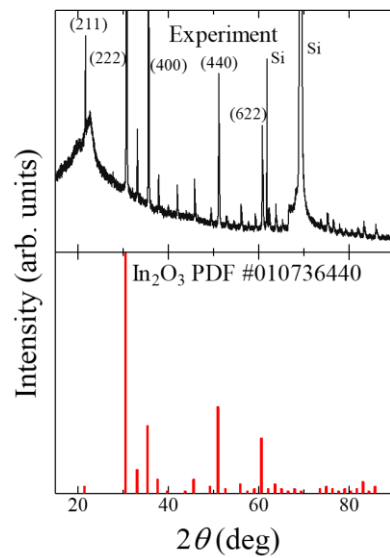


Fig. 4.2.3 (c) XRD 測定結果 (中央部)

4.2.4 作製条件IV

4.2.3 で作製した試料の SEM 画像に見られた、基板の位置による結晶の状態の違いについて更に詳しく調べるため、ソース量や温度、成長時間などの条件を Table 4.2.3 と全く同じにしたうえで、Fig. 4.2.4 (a)のように Si 基板 3 枚を横型電気炉の温度勾配が 800°C の位置になるように石英管内に配置し、作製を行った。このとき、4.2.3 のときと同様に基板をソースに近い方から高温側、中央部、低温側とした。

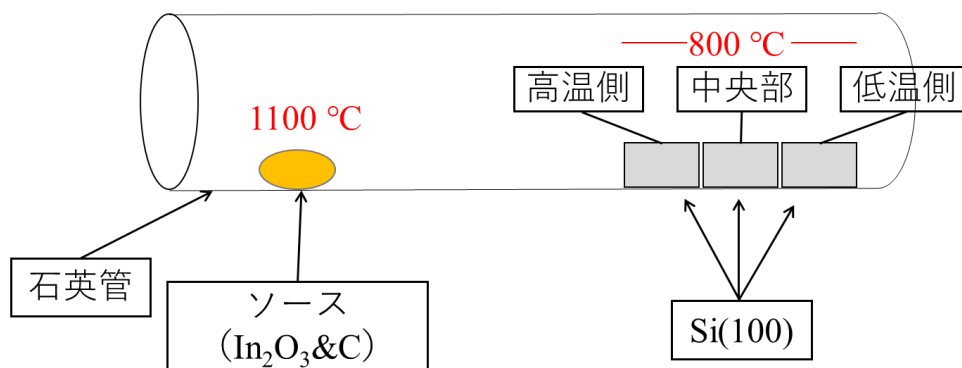


Fig. 4.2.4(a) 作製条件IVの実験方法

作製した試料の基板画像及び SEM 画像, XRD 測定結果についてそれぞれ Fig. 4.2.4 (a), (b), (c)に示す。

基板画像から、4.2.3 のときと同様に中央部の基板表面が最も白くなっており、中央部、低温側、高温側の順に基板表面の白色が薄くなっていることが確認できる。また、中央部の基板が脆くなっており、取り出しの際に半分に割れてしまった。

SEM 画像から、高温側ではバルク状の結晶のみが確認でき、中央部ではワイヤー状の結晶のみが見られ、低温側ではバルク状とワイヤー状両方の結晶を観察することができた。高温側で見られた結晶の粒径は 1818 ~ 4148 nm (平均 2541 nm)、中央部で見られたワイヤー状の結晶の径は 82 ~ 323 nm (平均 182 nm)、低温側で見られたワイヤー状の結晶の径は 68 ~ 172 nm (平均 111 nm)、低温側で見られたバルク状の結晶の粒径は 180 ~ 447 nm (平均 325 nm)であった。

このように基板の位置によって作製した結晶の状態が異なる原因としては、高温側では試料に一番近いため気相となった In 又は In_2O_x が届く量が多かったことや、高温に近いことから長い成長時間のなかで成長したワイヤー状の結晶が再び昇華されてしまったことが、ワイヤー状の結晶が見られず、数マイクロメートルサイズの結晶のみが見られた原因ではないかと考えられる。低温側では気相として届くソースの量が少なくなってしまうことで、結晶の成長が活発にならず、結果として他二つよりも小さいサイズの結晶が見られたのだと考えられる。

XRD 測定結果から、どの位置の試料においても得られたピークが Si 基板のものを除いて PDF データと一致していることから、作製した試料は立方晶系の In_2O_3 であることが分かった。

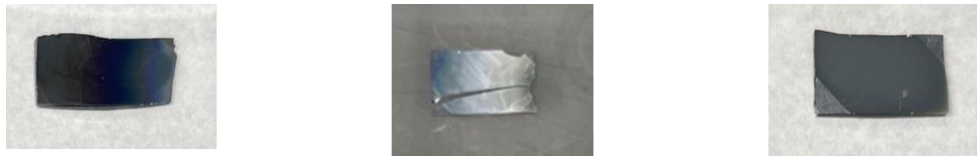


Fig. 4.2.3 (a) 基板画像 (左：高温側, 中央：中央部, 右：低温側)

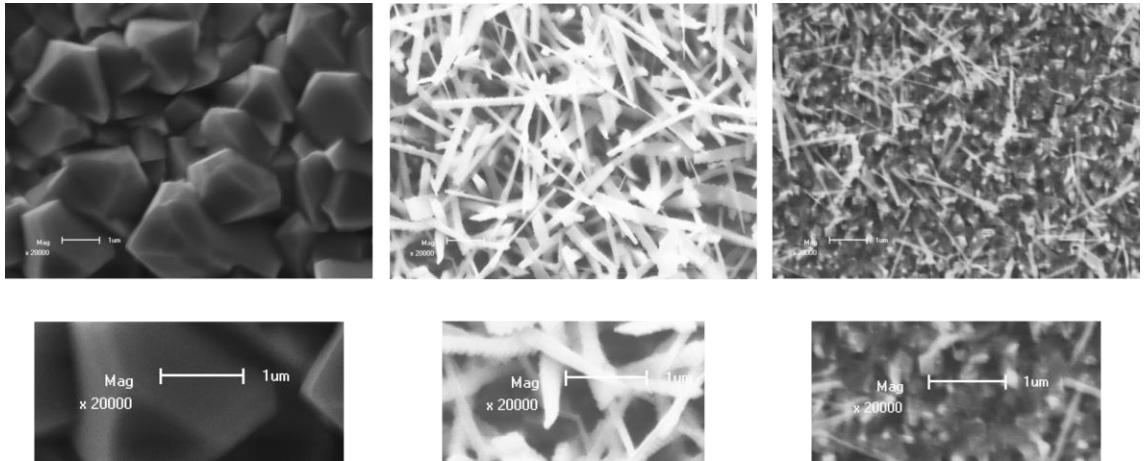


Fig. 4.2.3 (b) SEM 画像 (左：高温側, 中央：中央部, 右：低温側)

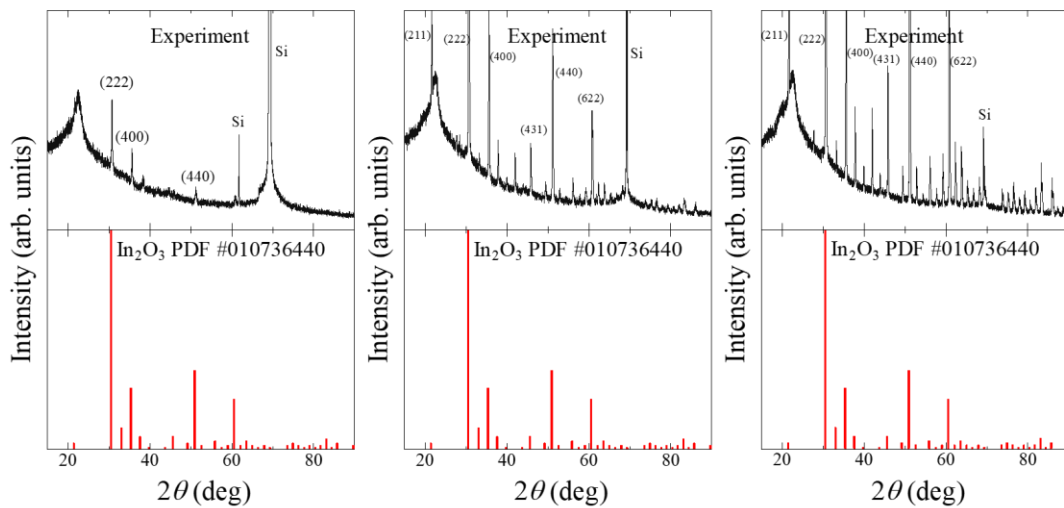


Fig. 4.2.3 (c) XRD 測定結果 (左：高温側, 中央：中央部, 右：低温側)

4.3 PL 測定

4.3.1 温度依存測定

作製条件Ⅲで作製した基板の中央部に He-Cd レーザーを当てて、PL 測定を行った。(Fig. 4.2.3(a)参照) Table 4.3.1 に測定条件を示す。

光源	He - Cd レーザー
受光器	Photomultiplier (R375)
グレーティング	1200 本/mm
測定範囲	1.3 ~ 4.0 eV
測定温度	30 ~ 300 K

Table 4.3.1 PL 測定条件

測定の際、目視で基板上が橙色のように発光していることを確認した。温度依存測定を行った結果を Fig 4.3.1 に示す。横軸を光子エネルギー、縦軸を発光強度としてプロットを行った。測定結果から In_2O_3 のバンドギャップ付近である 3.0 eV 付近にピークは見られず、30 K のとき 1.96 eV 付近に大きなピークが確認できた。また、温度が上がるにつれてピークの発光強度が弱くなっていくことが確認できた。一方、温度が上がるにつれてピークエネルギーが高エネルギー側にシフトしていくように見えた。

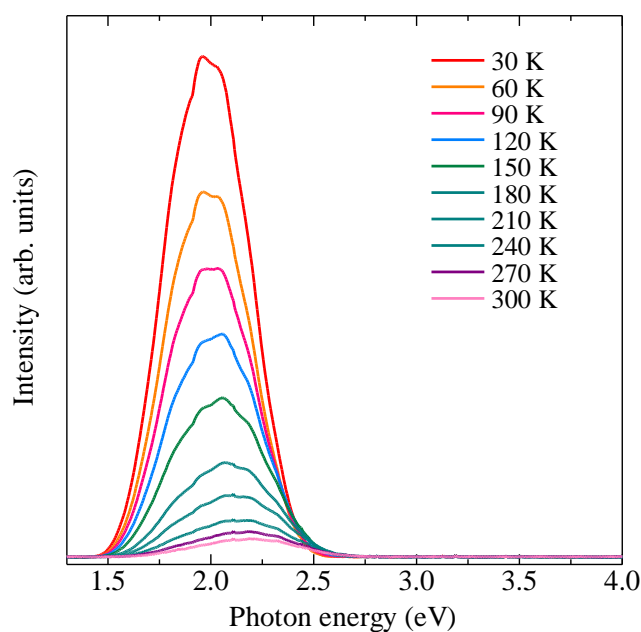


Fig. 4.3.1 PL 測定結果

4.3.2 ガウス関数による解析結果

PL 測定の結果について、以下の式(4.3.2)を用いてガウス関数によるフィッティングを行った。

$$I(E) = S \exp\left[-\frac{(E - E_p)^2}{\Gamma^2}\right] \quad (4.3.2)$$

このとき E_p は発光ピークのエネルギー値、 S は強度パラメータ、 Γ はブロードニングパラメータとした。

30 K における解析結果について Fig. 4.3.2(a) に、各ピークのパラメータについて Table. 4.3.2 に示す。

ガウス関数によるフィッティングを行った結果、E1(1.910 eV), E2(1.955 eV), E3(2.055), E4(2.180 eV) に発光のピークが観測できた。立方晶系の In_2O_3 ナノロッドのバンド端以下の発光は、酸素空孔によって誘起された一連の浅いドナー準位(V_0)と酸素-インジウム空孔ペアによる浅いアクセプタ準位(V_0-V_{In})やインジウム空孔による深いアクセプタ準位(V_{In})の再結合に起因した、 In_2O_3 微結晶の欠陥構造による発光であると考えられており、そのエネルギー位置は V_0 を満たす電子の量によって異なっている。¹⁾²⁾ したがって、E1, E2, E3, E4 はそれぞれ In_2O_3 微結晶の欠陥構造に起因した発光であると考えられる。

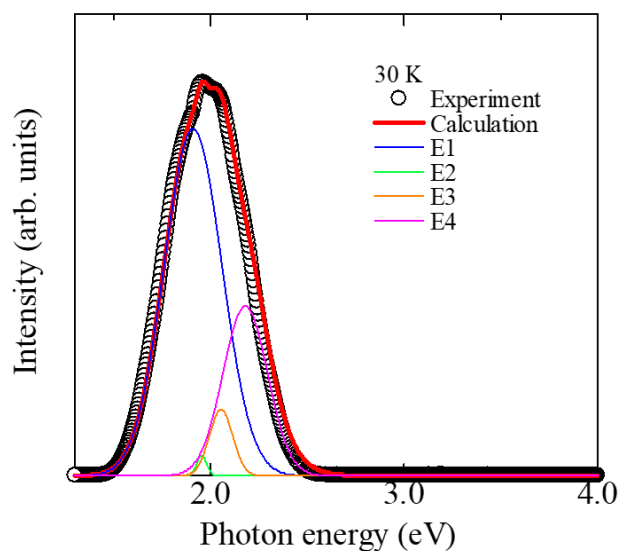


Fig. 4.3.2(a) 解析結果

	$10^{-6} S$	E_p (eV)	Γ (eV)
E1	225	1.910	0.150
E2	13	1.955	0.025
E3	43	2.055	0.060
E4	110	2.180	0.115

Table 4.3.2 フィッティングパラメータ (30 K)

同様に 30 K 以降についてガウス関数によるフィッティングを行った結果を、横軸を温度、縦軸をそれぞれピークのエネルギー値、ピークの強度として Fig. 4.3.2(b)に示す。また、その時のフィッティングパラメータを Table. 4.3.3 に示す。このとき、E2, E3 の 210 K 以降や 300 K については値が小さくなりすぎてしまったことで上手くフィッティングを行うことができなかったため省略した。

結果から、温度の変化によってピークのエネルギー値は変化しておらず、温度の上昇につれて各ピークの強度が減少していることがわかる。また、180 K の時点で E4 のピーク強度が E1 のピーク強度を上回っていることが確認でき、これが Fig. 4.3.1 において温度が上昇するにつれてピークが高エネルギー側にシフトしていくように見えた原因だと考えられる。ここで E1 と E4 のピーク強度について、低温では E1 のピーク強度が大きく、高温では E4 のピーク強度が大きくなっている原因について考察する。E1, E4 の発光はそれぞれ最も低い V_o 準位と、より高い V_{in} 準位とより低い V_{in} 準位に起因した発光であると考えられ、Fig. 4.3.2(c)に示すように、低温では高い V_{in} 準位はほぼ空であるが、低い V_{in} 準位は電子によってほぼ占有されていることから E1 の強度が E4 の強度よりも強くなる。温度が上昇すると、熱エネルギーによって高い V_{in} 準位に電子が遷移しやすくなることや、低い V_{in} から高い V_{in} に電子が遷移することによって、E4 の強度が E1 の強度よりも強くなっていくと考えられる。¹⁾

このとき、 V_{in} 準位が 2 つある理由としては、立方晶系の In_2O_3 の結晶構造において単位胞に 80 個の原子を含んでおり、その中に近接する 6 つの酸素との距離が 2.18 Å と一定である In サイトが 8 個と、近接する 6 つの酸素との距離が 2.13, 2.19, 2.23 Å と異なっている In サイトが 24 個あることから、In サイトの違いによるものだと考えられる。³⁾

60 K

	$10^{-6} S$	Ep (eV)	Γ (eV)
E1	164	1.910	0.150
E2	8	1.955	0.025
E3	31	2.055	0.060
E4	64	2.180	0.115

90 K

	$10^{-6} S$	Ep (eV)	Γ (eV)
E1	124	1.910	0.153
E2	6	1.955	0.028
E3	22	2.055	0.060
E4	70	2.180	0.130

120 K

	$10^{-6} S$	Ep (eV)	Γ (eV)
E1	83	1.910	0.154
E2	4	1.955	0.028
E3	13	2.055	0.060
E4	66	2.180	0.140

150 K

	$10^{-6} S$	Ep (eV)	Γ (eV)
E1	55	1.910	0.160
E2	2	1.955	0.030
E3	5	2.055	0.040
E4	54	2.180	0.160

180 K

	$10^{-6} S$	Ep (eV)	Γ (eV)
E1	25	1.910	0.165
E2	1	1.955	0.030
E3	2	2.055	0.040
E4	37	2.180	0.175

210 K

	$10^{-6} S$	Ep (eV)	Γ (eV)
E1	12	1.910	0.170
E4	27	2.180	0.200

240 K

	$10^{-6} S$	Ep (eV)	Γ (eV)
E1	6	1.910	0.170
E4	17	2.180	0.210

270 K

	$10^{-6} S$	Ep (eV)	Γ (eV)
E1	2	1.910	0.170
E4	12	2.180	0.220

Table 4.3.3 フィッティングパラメータ (60~270 K)

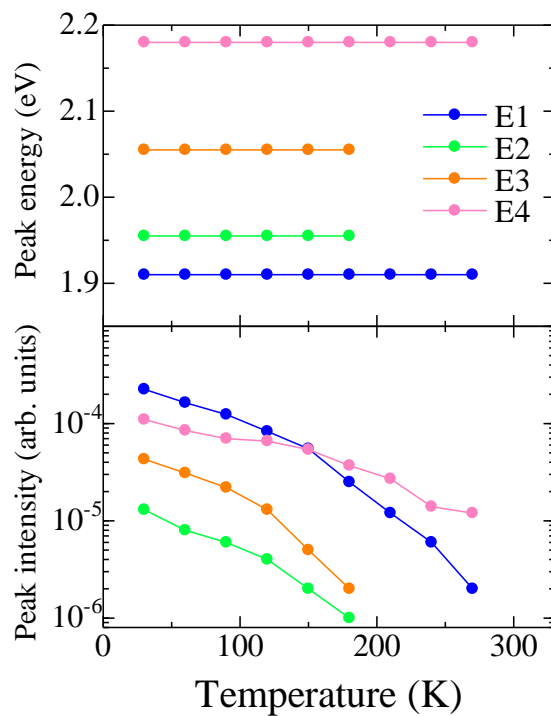


Fig. 4.3.2(b) 温度による変化 (上：ピークのエネルギー値, 下：ピーク強度)

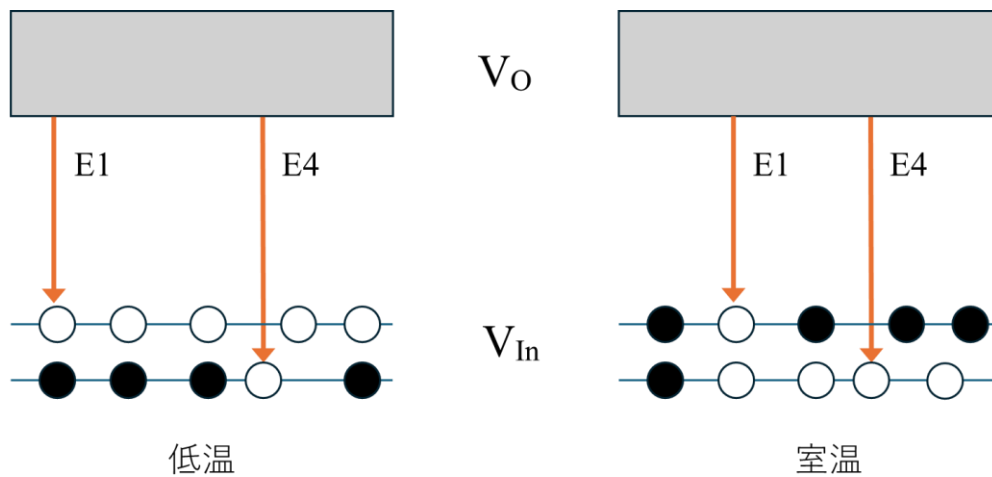


Fig. 4.3.2(c) 低温, 室温における E1, E4 の放出

参考文献

- 1) C. H. Ho, C. H. Chan, L. C. Tien, and Y. S. Huang, *J. Phys. Chem. C* **115**, 25088 (2011).
- 2) Tsung-Shine Ko, Chia-Pu Chu, Jun-Rong Chen, Tien-Chang Lu, Hao-Chung Kuo, Shing-Chung Wang, *J. Cryst. Growth*, **310**, 2264–2267 (2008).
- 3) M. Marezio, *Acta Cryst.*, **20**, 723-728 (1966).

第5章 結論

本論文では、ガス輸送気相成長法によって In_2O_3 微結晶の作製を行い、作製した試料について、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、X線回折(XRD)測定、フォトルミネッセンス(PL)測定による評価を行った。

第2章では、SEM観察、XRD測定、PL測定、真空蒸着についての原理を述べた。

第3章では、VLS(Vapor-Liquid-Solid)成長機構、ガス輸送気相成長法による In_2O_3 微結晶の作製方法、Si基板の処理、各評価に用いた機器について述べた。

第4章では、本研究で作製した In_2O_3 微結晶について、作製条件や測定条件、観察や測定による評価を述べた。

基板温度や成長時間を変化させてガス輸送気相成長法による In_2O_3 微結晶の作製を行った。SEM観察の結果、どの試料においてもSi基板の上にバルク状の結晶や、ワイヤー状の結晶が成長している様子が確認できた。基板温度を変化させて作製を行ったとき、基盤温度 700°C の時点で粒径が一番大きくなり、 700°C を超えると温度が上昇するにつれて粒径が小さくなっていくことが分かった。成長温度を変化させて作製を行ったときには、成長時間45分までは成長時間が長くなるにつれて結晶の粒径が大きくなり、成長時間45分以降では成長時間が長くなると粒径が小さくなっていくことが分かった。また複数の基板を用いて作製を行った際には、基板の位置によって結晶の形状が変化していることを観察することができた。

XRD測定の結果、どの試料においても観測されたピークがSi基板のものを除いてPDFデータと一致していたことから、作製した試料には不純物は含まれておらず、すべて立方晶系の In_2O_3 であることが確認できた。

PL測定によって、作製した試料について $30\sim 300\text{ K}$ 間での温度依存特性を調べた。PL測定の結果、 In_2O_3 のバンドギャップである 3.0 eV 付近での発光は見られず、 1.96 eV 付近で発光が観測された。また、温度が上昇するにつれてピークが高エネルギー側にシフトしていくように見えることを確認した。フィッティングを行った結果、PLスペクトルは4つのピークによって構成されていることが分かり、それらは酸素空孔によるドナー準位とインジウム空孔又は酸素-インジウム空孔ペアによる発光であると推測した。温度が上昇するにつれてピークが高エネルギー側にシフトしていくように見えた原因としては、温度が上昇すると各アクセプタ準位を占める電子の量が変化することによって、エネルギー位置は変わらないまま高エネルギー側のピークの強度が低エネルギー側のピークの強度よりも強くなっているからではないかと考察した。

研究業績

1. 大山 樹生, 尾崎 俊二 「 In_2O_3 ナノ結晶の作製及び光学的評価」
第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 23a-A305-18 (2023).

謝辞

本研究を進めるにあたり、常日頃から研究について丁寧なご指導、ご教授を賜るだけでなく、研究者としての姿勢や研究に取り組む姿勢を学ばせていただきました指導教員である尾崎俊二 准教授に大変深く感謝致します。

修士学位論文の主査をしていただいた後藤民浩 教授、副査をしていただいた三浦健太 准教授に深く感謝申し上げます。

また、共に尾崎研究室で辛い一時も楽しい一時も分かち合った研究室の皆様に感謝致します。

最後に、両親をはじめとする多くの方々のご支援があって本研究が行うことができました。これからの皆様のより一層のご活躍を期待しております。