酸化物半導体 ZnO 薄膜の成長表面と格子欠陥

松井 裕章・田畑 仁*

大阪大学ナノサイエンス・ナノテクノロジー研究推進機構 ☎ 560-8531 大阪府豊中市待兼山 1-3

*大阪大学産業科学研究所 ☎ 567-0047 大阪府茨木市美穂が丘 8-1

(2006 年 9 月 12 日受理)

Growth Morphologies and Lattice Defects
in Wide-gap Semiconductor ZnO Films

Hiroaki MATSUI and Hitoshi TABATA*

Center for the Promotion of Research on Nanoscience and Nanotechnology, Osaka University,
1-3 Machikaneyamacho, Toyonaka, Osaka 560-8531

*Institute of Scientific and Industrial Research Sanken, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047

(Received September 12, 2006)

Oxide materials with strong ionicity are associated with a large number of lattice defects because the defect formation enthalpy is very low. The control of growth mode and lattice defects in film growth of hexagonal ZnO plays an important role in producing new functional applications utilizing optical, magnetic and electrical properties. Thus far, we have investigated growth mode, optical and electrical characterizations in ZnO films in relation to polarity and non-polarity. In this report, we present a correlation between surface morphology and growth direction, and then show that optical and electrical properties were closely related to lattice defects generated in the host. Furthermore, we introduce self-organization of surface nanostructures and a local phase separation induced by interface defects in heteroepitaxial growth with lattice mismatch.

1. は じ め に

ZnO, TiO₂, SrTiO₃ 等の酸化物材料は、大気中で安定、安価、可視域透明と、化合物半導体にはない利点を持つ。近年、上記の酸化物材料をワイドギャップ半導体として位置づけ、光・磁気・電子機能からの探索が行われている。分子線エピタキシー^{1, 2)}やパルスレーザー堆積 (PLD) 法³⁾による薄膜成長の原子層制御は、高度な結晶成長・物性制御を可能にする。ZnO の場合は、電子供与型欠陥 (格子間 Zn や酸素空孔) を過剰に含み、n 型の単極性を示す。これは、イオン結合性が強いこと、欠陥の生成エンタルピーが低く、母体内に不定比性欠陥を内包しやすい。格子欠陥には、0 次元の不純物、原子空孔および自己格子間原子、1 次元の転位、2 次元の積層欠陥等がある。半導体結晶の電気・光学的性質は、これらの格子欠陥によって影響される。さらに、イオン結合性の強い酸化物では、自己補償効果が強く生じる。こ

れは、結晶中に電氣的に活発な不純物が導入されると、結晶内部では電氣的中性を保持するために、不純物と反対の電荷にイオン化した格子欠陥が生じる。例えば、ZnO へ高濃度の Ga をドーピングすると、結晶内に正孔供与型欠陥 (Zn 空孔) を生成し、自己補償や結晶性の劣化を起こす⁴⁾。ZnO における価電子制御 (n 型, p 型伝導) は⁵⁾、母体の結晶欠陥や自己補償効果の抑制を、高度なレベルで行うことが要求される。

薄膜表面のモホロジーは、結晶の成長過程の終端構造に相当する。薄膜物性の特性の多くは、その表面の特徴が顕著に反映される。成長中に発生した貫通転位は、成長表面で終端され、エッジピットとして観察される。また、ヘテロ界面で生じたミスフィット転位は、Stranski-Krastanov (S-K) モードを起こし、成長表面に三次元ドットの自己形成へと導く。さらに、成長させる方位面に依存して、表面モホロジーが大きく異なり、表面形態と光・電氣的性質は相関する。それは、成長モードおよび母体欠陥の形成過程に差異があるためである⁶⁾。本誌では、ZnO の成長方位面の相違やヘテロ界面での格子緩

E-mail: tabata@sanken.osaka-u.ac.jp

和を通じて、特徴的な表面モロロジーを形成させ、成長表面、格子欠陥および組成変動との関連性を紹介する。成長表面の観察には、主に原子間力顕微鏡 (AFM) を用い、電気的特性、分光分析および高分解能 X 線回折から、格子欠陥の形態を明らかにする。

2. Zn 極性方位と 2 次元成長

2.1 表面モロロジーと成長過程

六方晶系のウルツ構造は、 $[0001]$ 方向に沿って Zn および酸素原子層が周期的に繰り返され、ZnO (000 ± 1) 方位は、2 種類の終端面、“Zn 極性 (0001) および酸素極性 $(000\bar{1})$ 面”から構成される。特に、Zn 極性方位は、二次元成長が支配的であり、成長過程の変化に対して、成長表面が変化する。Zn 極性 ZnO 薄膜は、ステップ・テラス表面を有する ZnO (0001) 基板 (Crystal GmbH, 4 N) 上に基板温度 (T_g) 420°C で成長させた⁷⁾。薄膜成長には、ZnO 単結晶 (Eagle-Picher Co., 6 N) をターゲットとして用いた。Fig. 1 に AFM 観察の結果を示す。 $1.4 \times 10^{-4}\text{mbar}$ の酸素ガス (6 N) フロー下で成長させた ZnO 薄膜は、ファセットを有した多数のピットホールが観測される (Fig. 1 (a))。一方、 $1.4 \times 10^{-5}\text{mbar}$ の酸素プラズマ照射では、依然としてピットホールは見られるが、ピット間の平坦性は極めて高く (Fig. 1 (b))、 $1.4 \times 10^{-4}\text{mbar}$ の酸素プラズマ照射において、ピットホールは消失した。得られた表面の平均粗さは、 0.4 nm 程度で、ZnO ($c=0.5205\text{ nm}$) の c 軸長に相当する (Fig. 1 (c))。また $6.0 \times 10^{-4}\text{mbar}$ の酸素プラズマ照射下で成長させた時

は Fig. 1 (d) の形態を呈した。GaN の例に従えば⁸⁾、観測されたピットホールは貫通転位に起因し、最適な成長条件により転位密度が減少したと考えられる。実際、 (0002) および $(11\bar{2}4)$ の X 線ロッキングカーブ半値幅 (FWHM) は、 $40\sim90$ 秒を示し、らせん転位および混合転位の密度は $10^8\sim10^9\text{cm}^{-2}$ であると推定される。

Fig. 1 (e) に、 c 軸方向に沿っての Zn 極性方位の原子配列図を示す。Zn 極性成長の Zn 終端面は、1 配位のダンダリングボンドのため、Zn 終端面上への酸素原子の付着率は低い。Zn 極性は、負の電荷を帯びた成長表面で二次元成長が安定化するため、O-rich 条件下で薄膜を成長させる必要がある。高周波プラズマ源は、活性化した原子・分子種を効率的に生成させる。例えば、プラズマ源を通じて活性化した窒素原子 (N^*) および分子 (N_2^*) は、薄膜成長表面上での窒素の付着率を増大させ、ZnO への窒素原子のドーピング効率を向上させる⁹⁾。酸素分子は、窒素分子 ($E_b=9.76\text{ eV}$) と同様に高い解離エネルギー ($E_b=5.12\text{ eV}$) を有し、成長表面での反応性に乏しい。故に、酸素ガスフローによって、Zn 終端面上を完全に酸素原子によって終端させることが難しく、成長表面はラフニングを起こす。一方、酸素プラズマは、反応性の高い活性化した酸素 (O^*) 原子を成長表面に供給できる。故に、Zn 終端面は酸素原子により均一に終端され、一様に負の電荷を帯びた成長表面が実現できる。それは、二次元成長の安定化につながる。Fig. 1 で示した表面モロロジーの相違は、成長中の酸素終端の差異が影響している。この現象は、GaN の Ga 極性成長

Fig. 1. (a)-(d) AFM top images and cross-sectional line profiles of ZnO films fabricated at $T_g=420^\circ\text{C}$ under the different growth conditions; (e) Schematic images of O- and Zn-terminated surfaces along the Zn-polar direction in ZnO lattice.

Fig. 2. (a)-(d) Low-temperature PL spectra at 10 K and electrical properties for ZnO films grown at $T_g = 420^\circ\text{C}$ under $p(\text{O}_2)$ of (a) 1.4×10^{-4} , (b) 1.4×10^{-5} , (c) 1.4×10^{-4} and (d) 6.0×10^{-4} mbar. Oxygen flux was supplied by O_2 plasma exposure (a) or O_2 gas flow (b-d). (e) Electron concentration (n_e) as a function of reciprocal temperature for ZnO films at $T_g = 550^\circ\text{C}$ and ZnO (E.P.) single crystal. The solid line represents theoretical fits according to Eq. (1). Inset figure shows dependence of Hall mobility for ZnO films and ZnO (E.P.) single crystal on measurement temperature.

に良く似ている。Ga 極性の二次元成長は、窒素終端面上を過剰な Ga 原子によって完全に覆う、つまり Ga-rich 条件下で安定化する¹⁰⁾。

2.2 光学評価と電子輸送

電気・光学的特性は、表面モホロジーに関連している。Fig. 2 に低温 (10 K)、弱励起 (1.6 mW) 下でのフォトルミネッセンス (PL) 測定の結果を示す。多数のピットホールを有する試料は、3.351 eV でのドナー束縛励起子 (D° , X) に起因したバンド端発光に加え、母体欠陥に関連した 3.15 eV での青色発光が観測された (Fig. 2 (a))。格子間 Zn (Zn_i) や酸素空孔 (V_O) は、一般的に、低い酸素分圧下で生成されやすい。この試料における高い電子濃度 ($1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$) および低い電子移動度 ($1.3 \text{cm}^2/\text{V.s}$) は、膜中に多くの点欠陥が内在していることを示唆する。一方、酸素プラズマ照射により、3.15 eV の発光強度は減少し、バンド端発光を著しく向上した

(Fig. 2 (b))。更に、 1.4×10^{-4} mbar の酸素プラズマ下で成長させた試料 (Fig. 2 (c)) は、良好な光学特性を示した。その発光スペクトルは、狭い半値幅 (3.3 meV) を持つバンド端発光により支配され、可視発光は十分に抑制された。

化合物半導体の MBE 成長において、高結晶性・低欠陥密度を得るため、原料のフラックス量には最適な条件が存在する¹¹⁾。ZnO の MBE において、高い電子移動度および高結晶性は、ストイキオメトリが維持できる最適な Zn フラックス量と酸素分圧下で得られる¹²⁾。本研究では、Zn フラックス量に相当する ZnO のアプレーション条件を固定し、酸素分圧を変化させた。その結果、 1.4×10^{-4} mbar の酸素プラズマ照射が、ストイキオメトリの成長条件に適する。この成長条件下で得られた ZnO 薄膜は、低い電子濃度 ($1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) および高い電子移動度 ($84 \text{cm}^2/\text{V.s}$) を示し、光学・表面特性が最も良い。一方、 6.0×10^{-4} mbar の高い酸素プラズマ照射では、試料の成長表面は荒れ、光学・電気特性が悪化した (Fig. 2 (d))。低い電子濃度に伴う低い電子移動度は、正孔供与型 (Zn 空孔: V_Zn) の生成に関連している。

Fig. 2 (e) は、 $T_g = 550^\circ\text{C}$ で成長させた ZnO 薄膜および ZnO 単結晶 (6 N) の電子濃度と電子移動度の温度依存性を示す。ドナーの活性化エネルギー (E_d) は、次から導出した¹³⁾。

$$n_e + N_A = \frac{N_D}{1 + g_d \left[\frac{n_e}{N_C} \right] \exp \left[\frac{E_d}{k_B T} \right]} \quad (1)$$

($g_d = \frac{g_1}{g_0} = 2$, degeneracy factor)

ただし、 N_C および k_B は、それぞれ伝導帯の有効状態密度およびボルツマン定数である。また、 N_D および N_A は、ドナーおよびアクセプター密度である。ZnO 単結晶における 35 meV と 75 meV の浅いドナー準位は、 Zn_i および Al_Zn (Ga_Zn) に相当する¹⁴⁾。ZnO 単結晶および薄膜における E_d は、39 meV と 45 meV を示し、 Zn_i が関与している。また、ZnO 薄膜の $N_D - N_A$ 値が、ZnO 単結晶よりも大きいのは、 Zn_i に起因する点欠陥が、膜中に多く存在していること示唆する。残留欠陥は、電子移動度にも影響を与える。300 K および 100 K における ZnO 単結晶の電子移動度は、195 および 1280 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ を示す。一方、ZnO 薄膜は、105 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ (300 K) および 280 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ (100 K) に留まる。300 K での理論的な電子移動度は、極性散乱により最大で 430 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ である¹⁵⁾。薄膜中のドナー密度は、 10^{18}cm^{-3} 程度含まれ、電子散乱は、主に母体に起因する点欠陥 (Zn_i) が起因しており、今後、電子供与型欠陥の抑制が必須である。

一方、酸素極性方位は、成長初期から、六角形ファセ

ットを持つ成長核が生じる。極性による表面形状の違いは、ZnO 薄膜成長面での反応の違いである。表面反応で重要なプリカーサーの拡散長は、酸素極性面上の方が長い¹⁶⁾。より安定なサイトを探しやすい状況にある酸素極性成長は、結晶が持つ自形（六角形）を形成する。酸素極性 ZnO (000-1) 薄膜は、 10^{16}cm^{-3} 桁の低い電子濃度および良好な光学的性質を示す。本来なら極性依存性を示すはずがない光学・電気的特性は、薄膜化することによって、極性による成長モード、不純物混入や欠陥形成の違いにより影響される。

3. 高 Mg 組成 $\text{Mg}_{0.37}\text{Zn}_{0.63}\text{O}/\text{ZnO}$ のヘテロ成長

3.1 S-K 成長モードとナノドット

基板とエピタキシャル層の格子不整合に起因する S-K 成長モードは、ミスフィット転位をヘテロ界面に発生させて、孤立した三次元成長島を自己形成させる。また、混晶材料の場合、組成揺らぎに伴う弾性圧縮が、歪み層内に蓄積され、格子緩和により混晶組成が変調する。**Fig. 3 (a)** に成長時の膜厚 (t)、Mg 濃度 (x) と成長した $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ の特性の関係図を示す。 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x \leq 0.27$) までは、ZnO 基板上にコヒーレント成長を維持する。一方、Mg 濃度が 37% 以上の領域では、MgO が ZnO に固溶できず、非混和領域になる。格子緩和に伴う二次元から三次元成長への遷移は、固溶限界に近い $\text{Mg}_{0.37}\text{Zn}_{0.63}\text{O}$ 層で見られた。 $t=38\text{ nm}$ までは、二次元成長が

維持され、 $t=65\text{ nm}$ を超えると三次元成長に移行する。**Fig. 3 (b)** に、格子緩和した $\text{Mg}_{0.37}\text{Zn}_{0.63}\text{O}$ 層 ($t=100\text{ nm}$) の表面 AFM 像の結果を示した¹⁷⁾。ZnO の格子定数 0.3250 nm に対して、 $\text{Mg}_{0.37}\text{Zn}_{0.63}\text{O}$ の格子定数は 0.3267 nm であり、約 0.52% の格子不整合がヘテロ界面に生じる。S-K 成長モードに伴い、ヘテロ界面で生じたミスフィット転位の発生により、積層欠陥に起因したスパイラル成長が発生する。

臨界膜厚以上での $\text{Mg}_{0.37}\text{Zn}_{0.63}\text{O}$ の格子緩和は、X 線逆格子マッピング(RSM)より評価した¹⁷⁾。**Fig. 3 (c)** と **(d)** に、38 nm および 100 nm 厚さの $\text{Mg}_{0.37}\text{Zn}_{0.63}\text{O}$ 層の RSM の結果を示す。 $t=38\text{ nm}$ のコヒーレント成長層は、基板と薄膜の Q_x 値 (面内の格子定数の逆数) は同値であり、薄膜の逆格子点の半値幅は狭い。一方、 $t=100\text{ nm}$ の格子緩和層の逆格子点は、面内のコヒーレンス長が短い幅広くなる。これは、格子緩和によってらせん転位、刃状転位がヘテロ界面に導入されたことを示唆する。実験的に得られた臨界膜厚 (h_c) は、**Fig. 3 (a)** より 38 nm から 65 nm 内に存在し、Matthews ら¹⁸⁾による理論から推定された h_c (38 nm) に近い。

3.2 混晶揺らぎ

MgZnO 系のような混晶材料は、Mg と Zn 原子が不規則的に原子配列している。これを混晶揺らぎと呼び、電気、光学的性質に影響を与える。 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 系は、Mg 濃度の増加に伴い、バンドギャップは増大する。故に、発光ピークは、3.3 eV から 4.0 eV へ向けて、徐々に高エネルギー側にシフトする。また、Mg 濃度の増加による原子配列の不規則性から、発光ピークの半値幅も幅広くなる¹⁷⁾。**Fig. 4 (a)** に、異なる膜厚を有する $\text{Mg}_{0.37}\text{Zn}_{0.63}\text{O}$ 層の発光スペクトルを示す。コヒーレント成長した $t=38\text{ nm}$ の試料は、4.0 eV での単一の発光ピークを示すのに対して、格子緩和した $t=100\text{ nm}$ および 280 nm の試料は、低角度側 ($h\nu=3.7\text{ eV}$) に新たな発光ピークが観測された。さらに、走査型電子顕微鏡 (SEM) に付随したカソードルミネッセンス (CL) の発光イメージング像 ($h\nu=3.96\text{ eV}$) から、発光強度 (Mg 濃度) の不均一分布がマイクロ領域で見出された。そして、SEM 像による界面の荒れと CL 発光の不均一性は、密接に関連していた (**Fig. 4 (b)-(e)**)¹⁹⁾。この結果は、混晶組成が、成長モードの変化に対応して局所的に変調している。混晶材料の S-K 成長モードは、格子緩和に伴う三次元ナノドットの自己形成に加え、混晶組成の局所的な変調を生じる。この現象は、格子緩和した $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}$ 層においても同様に観測され、In 組成の局所的な変調 (スピノーダル分解) が起源とされる^{20, 21)}。ヘテロ界面での格子不整合による弾性応力および局所的な原子配列

Fig. 3. (a) Dependence of film thickness on Mg content (x) for $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films from a viewpoint of growth mode. (b) AFM top image of the $\text{Mg}_{0.37}\text{Zn}_{0.63}\text{O}$ layers with thickness of 100 nm. Reciprocal space mapping of the (11-24) reflection for $\text{Mg}_{0.37}\text{Zn}_{0.63}\text{O}$ films with thickness of (c) 38 nm and (d) 100 nm.

Fig. 4. (a) Dependence of μ -PL spectra on $\text{Mg}_{0.37}\text{Zn}_{0.63}\text{O}$ layers thickness. A forth harmonic generation of Nd:YAG laser ($\lambda = 266$ nm) was used as an excitation source; (b) Topological surface image. Note that the two bright spots do not indicate surface morphology but dust used for a correction of focusing of the electron beam; (c) Monochromatic cathodoluminescence image taken at 3.90 eV; (d) and (e) show the cross-section profiles of X- and Y-lines indicated by the white dot lines.

の乱れが, $\text{Mg}_{0.37}\text{Zn}_{0.63}\text{O}$ 層の格子緩和に関与している。

4. 表面ナノ構造と電子輸送

4.1 ナノストライプ構造の自己形成

ZnO (10-10) および (11-20) 面は, M 面および A 面と呼ばれ, 非極性方位に相当する。M 面および A 面 ZnO 基板上的ホモエピタキシャル成長において, 興味ある表面ナノ構造が自己形成される。**Fig. 5** (a) および (b) に M 面および A 面成長層の表面 AFM 像を示す²²⁾。M 面において, 10^5cm^{-1} 以上の高密度で集合したナノストライプ (細線) 構造が, $[0001]$ 方向に $5\mu\text{m}$ 以上にわたって伸張する。M 面の原子配列は, Zn-O ダイマーが $[0001]$ 方向に規則的に並んだ異方的な配列を有し, 2 配位のダングリングボンドが $[1-2\bar{1}0]$ 方向に沿う (**Fig. 5** (c))²³⁾。ゆえに, アブレーション過程から放出した活性化した原子・分子種の成長表面上での付着率に, 面内異方性が起きる。一方, A 面における原子の面内配列は, Zn-O ダイマーが $[0001]$ 方向に対して約 8° 程度折れ曲がりながら沿進し, ダングリングボンドは不規則な配列を取る (**Fig. 5** (d))。A 面の表面形態は, $[1-100]$ 方位に対して巨大なファセットを開き, $[0001]$ および $[0001] + 8^\circ$ の 2 種類の方向に対して延伸する。M 面で観測さ

Fig. 5. AFM top images of the ZnO films with growth direction of (10-10) (a) and (11-20) (b). (c) and (d) show schematic top views of the ZnO (10-10) and (11-20) lattices.

れたナノストライプ構造の形成には, 表面の原子配列, ダングリングボンドの方向等, 表面状態が強く影響している。

4.2 電子輸送特性の異方性

異方的な表面ナノ構造の自己形成は, 薄膜の電子輸送特性に大きな影響を与える。**Fig. 6** は, $T_g = 420^\circ\text{C}$ で成長した ZnO (10-10) 薄膜の電気特性の結果を示す²⁴⁾。初めに, 電気伝導度 (σ) の温度依存性の結果をあげる (**Fig. 6** (a))。電気伝導度の面内異方性は, 測定温度の減少に伴い増大し, 低温 (150 K) で 400 倍に達する。ストライプに沿った方向 ($\sigma_{[0001]}$) は, 高温域 (150~300 K) では熱活性型のバンド伝導 ($\sigma \propto -E_d/k_B T$) に従い, 低温域 (10~150 K) ではシングルホッピング伝導 ($\sigma \propto T^{-1}$) に支配されており, 典型的な半導体の電子輸送特性を反映する。しかし, ストライプと直交する方向 ($\sigma_{[1-2\bar{1}0]}$) は, 高温域で Mott によって提案された $\sigma \propto T^{-1/4}$ に基づくバリアブルホッピング (VRH) 伝導²⁵⁾が観測された。**Fig. 6** (c) に, 150~300 K でのホール移動度 (μ) の温度依存性の結果を示す。 $\mu_{[0001]}$ は, $\mu \propto T^x (x = -1.5)$ に従っており (x : 散乱因子), フォノン散乱によりホール移動度は律速される。一方, $\mu_{[11-20]}$ は, 電子濃度の抑制とともに単調に減少する。散乱因子 (x) は $x = 3.62$ に相当し, イオン化不純物散乱 ($x = 1.5$) および電荷転

Fig. 6. (a) Dependence of conductivity parallel ($\sigma_{[0001]}$) and perpendicular ($\sigma_{[11-20]}$) to the nanostripe arrays on reciprocal temperature. Inset figure shows conductivity versus $T^{-1/4}$ dependence in the $[11-20]$ direction. (b) Electron concentration (n_e) as a function of reciprocal temperature. The solid line represents theoretical fits according to Eq. (1); Dependence of Hall mobility parallel ($\mu_{H[0001]}$) and perpendicular ($\mu_{H[11-20]}$) to the nanostripe arrays on reciprocal temperature. The aforementioned data were obtained for the ZnO film at $T_g = 420^\circ\text{C}$.

位散乱 ($x=1$) と異なる。これは、他の散乱過程が関与していることを意味する。

高抵抗 GaN 薄膜において、300 K 近傍で $\sigma \propto T^{-1/4}$ の VRH 伝導が観測される原因は、粒界散乱に基づく²⁶⁾。結晶粒界でのポテンシャル障壁は、電子輸送を律速し、ホール移動度は、 $\mu_{[11-20]} \propto \exp(-\Phi_b/k_B T)$ の熱活性型に従う。パラメータフィットから、 $\Phi_b = 68.3 \text{ meV}$ のポテンシャルエネルギーを有し、高抵抗 GaN 薄膜の Φ_b (= 69 meV) の値に近い。また、Fig. 6 (b) にあげた電子濃度 (n_e) の温度依存性および式 (1) より、活性化エネルギーは $E_d = 37 \text{ meV}$, N_D および N_A 値は、それぞれ $7.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ および $3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を得た。試料内の電荷補償比 ($N_A/N_D = 0.42$) は高く、正孔供与型の欠陥の存在が示唆される。結晶粒界は、電子補償の中心として働くことが知られ、 V_{Zn} のような正孔供与型欠陥が生成され、キャリアの自己補償効果が生じる。ナノストラ

イプ構造に直交する方向の電子輸送には、ストライプ間に形成された 1 次元結晶粒界の影響が示唆される。

5. ま と め

成長方位面の相違は、供給される原子や分子の成長表面での動き方、表面反応、原子・分子の取り込み率、結晶成長モードに影響を与える。さらに、母体の結晶欠陥の形成にも大きく寄与し、光学・電氣的性質を決定する。酸化物半導体における格子欠陥の制御は、依然として発展途上にある。最近では、ZnO に加え、TiO₂ や SrTiO₃ のホモエピタキシーに基づいた成長モードの把握およびキャリア制御も報告されつつある^{27, 28)}。酸化物材料は、様々な結晶構造群を有し、誘電性、磁性、超伝導性と幅広い性質を有する。格子欠陥、不純物ドーピングおよび成長モードの極限的な制御は、酸化物材料の諸特性のさらなる向上や、新規現象の発見に寄与するものと期待される。

文 献

- 1) Y.F. Chen, D.M. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K.T. Park, K. Hiraga, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen and T. Goto: *J. Cryst. Growth* **181**, 165 (1997).
- 2) Y.F. Chen, D.M. Bagnall, H.J. Ko, K.T. Park, Z. Zhu and T. Yao: *J. Appl. Phys.* **84**, 3912 (1998).
- 3) R.D. Vispute, V. Talyansky, Z. Trajanovic, S. Choopun, M. Downes, P.P. Shurma and T. Venkatesan: *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2735 (1997).
- 4) H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto and T. Yao: *J. Cryst. Growth* **237-239**, 538 (2002).
- 5) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Koinuma and M. Kawasaki: *Nat. Mater.* **4**, 42 (2005).
- 6) M. Sumiya, K. Yoshimura, K. Ohtsuka and S. Fuke: *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2098 (2000).
- 7) H. Matsui, H. Saeki, T. Kawai, A. Sasaki, M. Yoshimoto, M. Tsubaki and H. Tabata: *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**, 2452 (2004).
- 8) B. Heying, R. Averbeck, L.F. Chen, E. Haus, H. Riechert and J.S. Speck: *J. Appl. Phys.* **88**, 1855 (2000).
- 9) H. Matsui, H. Saeki, T. Kawai, B. Mizobuchi and H. Tabata: *J. Appl. Phys.* **95**, 5882 (2004).
- 10) E.J. Tarsa, B. Heying, X.H. Wu, P. Fini, S.P. DenBaars and J.S. Speck: *J. Appl. Phys.* **82**, 5472 (1997).
- 11) M.A. Herman and H. Sitter: "Molecular Beam Epitaxy" (Springer, Berlin, 1996).
- 12) H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto and T. Yao: *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **42**, 2241 (2003).
- 13) R. Schaub, G. Pensl, M. Schulz and C. Holm: *Appl. Phys. A* **34**, 215 (1984).
- 14) D.C. Look, G.C. Farrow, P. Reunchan, S. Limpijumnong, S.B. Zhang and K. Nordlund: *Phys. Rev. Lett.* **95**,

- 225502 (2005).
- 15) T. Makino, Y. Segawa, A. Tsukazaki, A. Ohtomo and M. Kawasaki: Appl. Phys. Lett. **87**, 022101 (2005).
- 16) M. Kubo, Y. Oumi, H. Takada, A. Chatterjee, A. Miyajima, M. Kawasaki, M. Yoshimoto and H. Koinuma: Phys. Rev. B **61**, 16187 (2000).
- 17) H. Matsui, N. Hasuike, H. Harima and H. Tabata: J. Appl. Phys. **99**, 024902 (2006).
- 18) J.W. Matthews and A.E. Blakeslec: J. Cryst. Growth **27**, 118 (1974).
- 19) H. Matsui, N. Hasuike, H. Harima, T. Tanaka and H. Tabata: Appl. Phys. Lett. **89**, 091909 (2006).
- 20) M. Shimizu, Y. Kawaguchi, K. Hiramatsu and N. Sawaki: Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **36**, 3381 (1997).
- 21) S. Pereira, M.R. Correia, E. Pereira, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, K.P. O'Donnel, E. Alves, N. Franco and A.D. Sequeira: Appl. Phys. Lett. **81**, 1207 (2002).
- 22) H. Matsui and H. Tabata: Appl. Phys. Lett. **87**, 143109 (2005).
- 23) O. Dulub, L.A. Boatner and U. Diebold: Sur. Sci. **504**, 271 (2002).
- 24) H. Matsui and H. Tabata: J. Appl. Phys. **99**, 124307 (2006).
- 25) N.F. Mott: J. Non-Cryst. Solids **1**, 1 (1968).
- 26) M. Fehrer, S. Einfeldt, U. Birkle, T. Gollnik and D. Hommel: J. Cryst. Growth **189/190**, 763 (1998).
- 27) Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa: Appl. Phys. Lett. **86**, 252101 (2005).
- 28) M. Lippmaa, N. Nakagawa, M. Kawasaki, S. Ohashi and H. Koinuma: Appl. Phys. Lett. **74**, 3543 (1999).