科学研究費助成事業

研究成果報告書



平成 26 年 6月 20 日現在

機関番号: 82108
研究種目:挑戰的萌芽研究
研究期間: 2011 ~ 2013
課題番号: 2 3 6 5 6 0 3 5
研究課題名(和文)極性と組成を変調した面内周期構造を持つZnO薄膜の創製とその物性
研究課題名(英文)Fabrication of ZnO films with a composition and polarity modulated structure
研究代表者
安達 裕(Adachi、Yutaka)
独立行政法人物質・材料研究機構・光・電子材料ユニット・主任研究員
研究者番号:30354418
交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,300,000 円 、(間接経費) 990,000 円

研究成果の概要(和文): 本研究では、申請者らが見出した不純物添加によるZnO薄膜の極性反転現象を応用して、極性と組成が変調した面内周期構造を持つ(Al、Mg、Zn)O薄膜をパルス・レーザー・デポジション法により作製した。この薄膜の移動度は、おなじ組成で周期反転構造を持たない薄膜よりも約1.5倍大きかった。 また、フォトルミネッセンス測定による新たなZnO薄膜の極性判定法も開発した。

研究成果の概要(英文): In this study, composition modulated (AI,Mg,Zn)O films with a periodically polari ty-inverted structure were prepared using pulsed laser deposition. The mobility of the films was about 1.5 times larger than that of (AI,Mg,Zn)O films having no composition modulation or periodic polarity inversi on. It was demonstrated that photoluminescence measurements can be applied to polarity determination of a ZnO film.

研究分野:工学

科研費の分科・細目:応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード: 酸化亜鉛 PLD 透明導電膜 ドーピング 極性 変調構造 フォトルミネッセンス

1.研究開始当初の背景

研究開始当時、尖閣諸島問題に端を発した レアアースの輸入停滞や、希少元素の有効利 用という観点から、レアアース・レアメタル フリーの材料開発が注目を集めており、現在 もこれら研究開発が盛んに行われている。酸 化亜鉛(ZnO)は、資源的に豊富で安価で あることから、透明導電膜の主流であるIT O膜の代替材料として期待されていた。透明 導電材料としてのZnO薄膜の課題のひと つは、可視光透過性を保ったままいかに電子 移動度を大きくして導電率をあげるか、とう いう点にあった。

また、申請者は研究開始の数年前に、パル ス・レーザー・デポジション(PLD)法で 作製したZnO薄膜の極性が、不純物の添加 の有無によって変化することを見出してい た。ZnOはc軸方向に自発分極を有してい るため、 c 軸配向膜には2 種類のタイプの表 面が存在する。最表面がZn原子で終端され ている c(+)極性面と、O原子で終端されてい る c(-)極性面である。どちらの原子が最表面 にくるかでZnO薄膜の物性が大きく異な るため、この極性の制御はZnO薄膜の応用 のために重要である。申請者は、無添加Zn Oターゲットを用いて蒸着するとc(-)極性、 Alを添加したZnOターゲットを用いて 蒸着すると c (+)極性になること見出してお り、これは、ZnO薄膜の極性制御が、Zn OターゲットへのA1添加の有無により容 易に行えることを意味する。申請者は、この ZnO薄膜の極性制御法を、高移動度ZnO 薄膜の作製に応用することを検討していた。

2.研究の目的

ZnO薄膜中への不純物の取り込み効率 は、薄膜最表面がどちらの原子で終端されて いるかにより大きく異なる。もしc(+)極性面 とc(-)極性面が薄膜中に混在していれば、不 純物濃度が高い場所と低い場所が空間的に 分離して存在しているはずである。不純物濃 度の高い場所はキャリア供給層として、不純 物濃度の低い場所はキャリア伝導層として 働けば、化合物半導体での変調ドーピングさ れたへテロ接合のように、高移動度の薄膜が 得られる可能性がある。

本研究の目的は、申請者らが見出した不純物添加によるZnO薄膜の極性反転現象を応用して、極性と組成が変調した面内周期構造を持つZnO薄膜の作製を行い、このZn O薄膜の面内変調組成、変調周期を制御することにより、レアアース・レアメタル元素を使用しない低抵抗透明ZnO薄膜を実現することである。 3.研究の方法

これまでの実験結果から、下記の事実が判 明している。

- (1) Alを1mol%以上添加したZnOタ ーゲットを用いて650から700の 基板温度でPLD法により薄膜を成長さ せると、サファイヤおよびガラス基板上 でc(+)極性面をもった薄膜が成長する。
- (2) Mgを添加したZnOターゲットの場合、
 Mg濃度および基板温度によらず c(-)
 極性で成長する。
- (3) MgとAlを同時に添加したZnOター ゲットを用いると、Mgの濃度が数%以 上であればc(-)極性面で成長する。
- (4) c(-) 極性面は c(+) 極性面と比較してM gおよびA1元素を取込やすい。

これら結果から、ZnO薄膜の低抵抗化を 実現するために以下のように薄膜作成プロ セスを検討することとした。まず、無添加お よびA1添加ZnOターゲットを用いてシ ード層となる極性反転周期構造をPLD法 で作成する。その上にMgとA1を添加した ZnO薄膜を蒸着すれば、図1のような組成 と極性が周期的変調された薄膜が得られる ことになる。MgはZnOのバンドギャップ を広げる効果を、A1はZnO中でドナーと して働く。この薄膜において、c(-)極性面 は高濃度のMgとA1が存在することにな るのでキャリア供給層として、c(+)極性面は MgとA1が低濃度となるのでキャリア伝 導層として働くことが予想される。



図 1 周期極性変調構造薄膜と そのバンド図

作製した薄膜の面内の極性分布は、ケルビ ンプロープフォース顕微極(KFM)などで 評価を行った。また、薄膜の光学および電気 特性はフォトルミネッセンス(PL)マッピ ングおよびHall効果測定により評価した。

4.研究成果

まず、A1およびMg元素のZnO中への 取り込み効率の極性依存性について、定量的 な評価を行った。図2に、ZnO単結晶のc (+)面とc(-)面上に作製した(Mg,Zn) O薄膜のMg濃度と、ターゲットとして用い た(Mg,Zn)Oセラミックス中のMg濃 度の関係を示す。



図 2 Z n O 単結晶 c (+) 面と c (-) 面 上に作製した (Mg, Z n) O 薄膜のMg濃 度と、ターゲット中のMg濃度との関係

図からわかるように、薄膜中のMg濃度は基 板の極性によらずターゲット中のMg濃度 よりも高く、c(+)面上およびc(-)面上の 薄膜はそれぞれターゲットの2.2および3 3倍のMg濃度の違いは、ZnおよびMg元素の 蒸気圧の違いにより説明できる。Zn元素の 薄膜成長温度(500~700)での蒸気 圧はMgの蒸気圧よりも一桁以上大きい。こ のことは、薄膜成長表面上のZn原子はMg 原子よりも再蒸発しやすいことを意味して いる。そのため、薄膜中のMg濃度はターゲ ット中のMg濃度よりも高くなったと考え られる。

c(-)面上の薄膜のMg濃度は、c(+)面 上の薄膜よりも約1.5倍高かった。c(-) 面上の薄膜のMg濃度がc(+)面上の薄膜 よりも高い理由として、Zn原子とMg原子 のc(+)面上およびc(-)面上への付着係 数の違いが考えられる。薄膜成長温度でのM g原子の蒸気圧は低いので、Mg原子の付着 係数は極性によらずほぼ1であると考えら れる。一方、乙n原子の蒸気圧は薄膜成長温 度では非常に高いので、その付着係数は成長 表面の構造に依存することが予想される。実 際、ZnO結晶表面のダングリング・ボンド の数の違いによって、c(+)面上のZn原子 の付着係数は、c(-)面上の付着係数の約3 倍であることがKatoらによって報告さ れている [J. Cryst. Growth, 265, 375 (2004)]。 Mg x Z n 1 - x O 薄膜の組成 x は以 下の式で表される。

 $x=k_{Ma}J_{Ma}/(k_{Ma}J_{Ma}+k_{Zn}J_{Zn}),$

ここで $J_{Mg} \geq J_{Zn}$ はターゲットからアブレ ーションされたMgおよびZnフラックス、 $k_{Mg} \geq k_{Zn}$ はMg原子とZn原子の付着係 数である。この式はZn原子の付着係数の違 いが、薄膜中のMg濃度の違いをもたらすこ とを意味している。c(+)面上およびc(-) 面上のZn原子の付着係数の違いは、成長速 度の違いからも推察できる。図3に薄膜成長 温度と薄膜成長速度の関係を示す。



図3 (Mg,Zn)O薄膜の成長速度の成 長温度依存性

この図から、 c (+) 面上の薄膜の成長速度は c(-) 面上の薄膜の成長速度より速いこと は明らかであり、このことは c (+) 面上のZ n 原子の付着係数は c (-) 面上の付着係数 よりも大きいことを示唆している。以上の結 果より、極性による薄膜中のMg濃度の違い は、Z n 原子の付着係数の違いによるものと 結論づけられた。

A 1 元素の Z n O 中への取り込み効率の 極性依存性については、Hall効果測定か ら求められた電子濃度を比較することによ り行った。Al1mo1%添加ZnOセラミ ックスをターゲットとして用いて作製した c(+) 極性および c(-) 極性の A 1 添加 Z n O 薄膜の電子濃度はそれぞれ、3.3×1 0²⁰ cm⁻³および4.2×10²⁰ cm⁻³で あった。ZnO薄膜中のA1原子がすべて活 性化していると仮定すれば、 c (-)極性の Z n O 薄膜のA 1 濃度は c (+) 極性 Z n O 薄 膜よりも高く、A1元素の取り込み効率は約 1.3倍である。A1元素取り込み効率が極 性依存性を示す理由は、上述のMg元素の取 り込み効率の極性依存性と同じ理由である と考えられる。従って、これらの実験結果は Mg元素の取り込み効率とほぼ同じであり、 AlおよびMgともに取り込み効率はc (+)極性成長のほうが高く、約1.3~1. 5倍薄膜中のAlおよびMg濃度が高くな ることを示している。

これら研究の過程で、ZnO薄膜の極性判

定にPL測定が有効であることが明らかに なった。上述したように極性によって薄膜中 のMg濃度は異なる。(Mg,Zn)O薄膜の PL測定で観察されるバンド端近傍発光の ピーク波長は薄膜のMg濃度に比例するこ とはよく知られている。従って、極性を知り たいサンプルの上に(Mg,Zn)O薄膜を作 製し、PL測定からバンド端近傍のピーク波 長を求めれば、極性を決定することができる。 図4に単結晶ZnOc(+)面とc(-)面上 にMg濃度4、10、15mol%の(Mg, Zn)Oターゲットを用いて作製した(Mg, Zn)O薄膜のPL測定結果を示す。



図4 (Mg,Zn)O薄膜のPLスペクト ル

すべてのMg濃度で、基板の極性以外は同じ 製膜条件で作製したにもかかわらず、c(-) 極性の薄膜のバンド端近傍ピーク波長はc (+)極性の薄膜のピーク波長よりも短波長 側に観察された。すなわち、この結果は、バ ンド端近傍のピーク波長を求めることによ り、薄膜の極性が判定できることを意味して いる。

以上の結果を踏まえて、極性と組成が変調 した面内周期構造を持つZnO薄膜を作製 した。まず、マスクを用いたPLD法でA1 添加ZnO薄膜をサファイヤ基板上の一部 に蒸着した。これをテンプレートとし、この 上に(Mg,Zn)O薄膜を作製した。得られ た薄膜が設計どおりに極性が周期的に反転 しているかを確認するため、PLマッピング で測定すると、図5に示すようにA1添加Z nOテンプレート上に蒸着された薄膜から のバンド端近傍発光のピーク波長は、テンプ レートがない部分に作製した薄膜からのピ ーク波長よりも長波長であることがわかっ た。この結果は、テンプレート上はc(+)極 性、それ以外の部分はc(-)極性であること を示しており、設計どおりに極性が周期的に 反転した構造が作製できていることを意味 している。



図5 極性と組成が変調した面内周期構 造を持つ(Mg,Zn)O薄膜のバンド端近傍 PL発光ピークの波長マップ

この(Mg,Zn)O薄膜の移動度は、面内周 期構造を持たない(Mg(Mg,Zn)O薄膜の 移動度の約9分の1であった。このことは、 極性反転界面は電子を散乱して移動度の低 下をもたらしていることを示唆している。一 方、ドナーであるAlを1mo1%添加した ((A1,Mg,Zn)O薄膜の場合、面内周期 構造を持つ薄膜の移動度は、面内周期構造を 持たない薄膜よりも約1.5倍大きかった。 A1添加により、面内周期構造を持つ薄膜の 移動度が向上した理由は現段階では明らか ではない。A1濃度の空間的変調が移動度向 上をもたらしているのか、それともその他の 要因があるのかについて、今後も研究を継続 して明らかにしていく予定である。

5.主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

【雑誌論文】(計 2 件) <u>Y. Adachi</u>, N. Ohashi, I. Sakaguchi and H. Haneda, "Influence of Crystal Polarity on Mg incorporation in ZnO", Phys. Status Solidi B, 250, 2122 (2013), 査読あり.

> <u>Y. Adachi</u>, N. Ohashi, I. Sakaguchi and H. Haneda, "Crystal Polarity and Electrical Properties of Heavily Doped ZnO Films", MRS Proceedings, 1434, 1 (2013), 査読あり.

[学会発表](計 9 件) <u>安達 裕</u>、大橋直樹、坂口 勲、羽田 肇、 不純物添加ZnO薄膜の極性、第61回 応用物理学会春季学術講演会、2014年3 月 17~20 日、青山学院大学(相模原市)

<u>Yutaka Adachi</u>, Isao Sakaguchi, Naoki Ohashi, Hajime Haneda, Polarity of heavily doped ZnO films, MRS 2013 Fall Meeting, 2013 年 12 月 1~6 日、ヘイン ズコンベンションセンター(ボストン、 アメリカ)

<u>安達 裕</u>、坂口 勲、大橋直樹、羽田 肇、 不純物添加ZnO薄膜の構造特性、第3 3回エレクトロセラミックス研究討論会、 2013年10月24~25日、研究交流センタ ー(つくば市)

<u>Yutaka Adachi</u>, Isao Sakaguchi, Naoki Ohashi, Hajime Haneda, Polarity of impurity doped ZnO films, E-MRS 2013 Fall Meeting, 2013 年 9 月 16~20 日、 ワルシャワ工科大学(ワルシャワ、ポー ランド)

<u>安達 裕</u>、坂口 勲、大橋直樹、羽田 肇、 A1バッファー層を用いたZnO単結晶 基板上の無添加ZnO薄膜の極性、日本 セラミックス協会第26回秋季シンポジ ウム、2013年9月4~6日、信州大学(長 野市)

<u>安達 裕</u>、大橋直樹、坂口 勲、羽田 肇、 a 面配向 Z n O薄膜に生じる面内異方性 の膜厚依存性、日本セラミックス協会 2013 年年会、2013 年 3 月 17~19 日、東 京工業大学(東京)

<u>安達 裕</u>、大橋直樹、坂口 勲、羽田 肇、 極性がヘビードープZnOおよび(Mg, Zn)O薄膜の結晶成長、光学特性およ び電気特性に及ぼす影響、日本セラミッ クス協会第25回秋季シンポジウム、 2012年9月19~21日、名古屋大学(名 古屋市)

<u>Yutaka Adachi</u>, Naoki Ohashi, Isao Sakaguchi, Hajime Haneda, Influence of crystal polarity on Mg incorporation in ZnO films, International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials 2012, 2012年9月11~14日、Acropolis conference centre (ニース、フランス)

<u>Yutaka Adachi</u>, Naoki Ohashi, Isao Sakaguchi, Hajime Haneda, Structural and Electrical Propperties of a-axis Oriented ZnO and (Mg.Zn)O Films on (11-20) Sapphire Substrates, STAC-6, 2012 年 6 月 26~28 日、メルパルク横浜 (横浜市) (1)研究代表者
 安達 裕(ADACHI, Yutaka)
 独立行政法人物質・材料研究機構・光電子
 材料ユニット・主任研究員
 研究者番号:30354418