

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：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656035

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(AI、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 (Al,Mg,Zn)O films with a periodically polarity-inverted structure were prepared using pulsed laser deposition. The mobility of the films was about 1.5 times larger than that of (Al,Mg,Zn)O films having no composition modulation or periodic polarity inversion. 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ITO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ZnO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、ZnOターゲットへのAl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ヘテロ接合のように、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ZnO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MgおよびAl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Al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Al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、Al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Al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Al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。

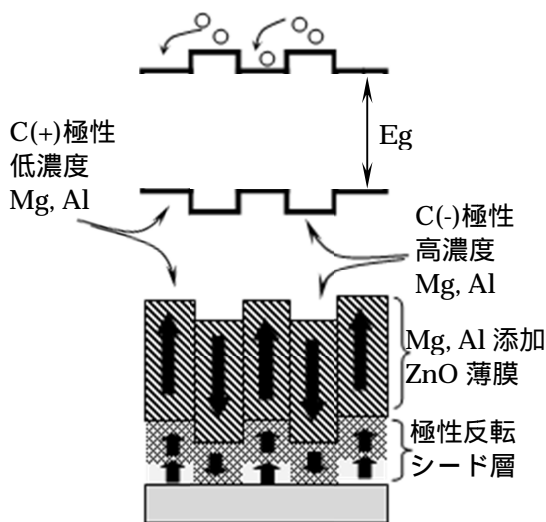


図1 周期極性変調構造薄膜とそのバンド図

作製した薄膜の面内の極性分布は、ケルビンプローブフォース顕微鏡 (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) マップ

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 ZnO c(+)面と c(-)面上に Mg 濃度 4、10、15 mol% 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。

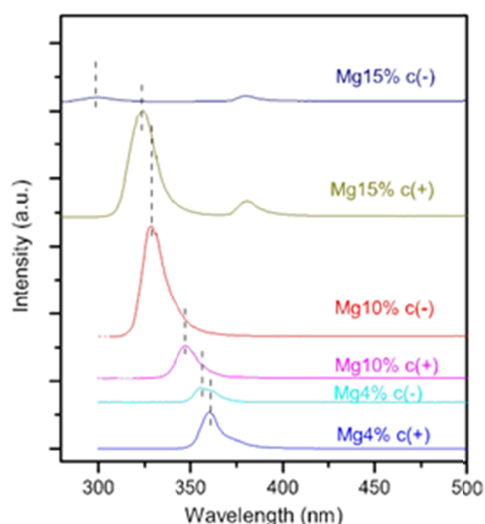


図 4 (Mg, Zn)O 薄膜の PL スペクトル

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 Al 添加 ZnO 薄膜をサファイヤ基板の一部に蒸着した。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 Al 添加 ZnO 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。

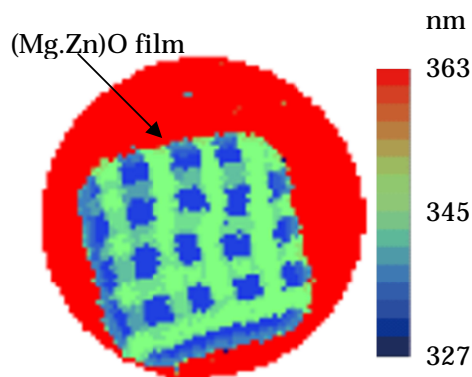


図 5 極性と組成が変調した面内周期構造を持つ (Mg, Zn)O 薄膜のバンド端近傍 PL 発光ピークの波長マップ

この (Mg, Zn)O 薄膜の移動度は、面内周期構造を持たない (Mg, 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 1 mol% 添加した ((Al, 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。Al 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现阶段では明らかではない。Al 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)

Y. Adachi, 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。

Y. Adachi, 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)

安達 裕, 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)

Yutaka Adachi, 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)

安達 裕、坂口 勲、大橋直樹、羽田 肇、不純物添加 ZnO 薄膜の構造特性、第 33 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)

Yutaka Adachi, 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)

安達 裕、坂口 勲、大橋直樹、羽田 肇、A1 バッファ層を用いた ZnO 単結晶基板上的無添加 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)

安達 裕、大橋直樹、坂口 勲、羽田 肇、a 面配向 ZnO 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)

安達 裕、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)

Yutaka Adachi, 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)

Yutaka Adachi, Naoki Ohashi, Isao Sakaguchi, Hajime Haneda, Structural and Electrical Properties 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