

# Al 添加 ZnO の橙色発光に対する熱処理雰囲気の影響

1201001 中西 凌 (機能性薄膜研究室)  
(指導教員 牧野 久雄 准教授)

## 1 研究背景・研究目的

量子通信の光源候補として酸化亜鉛(ZnO)の点欠陥による発光が期待されており[1]、欠陥発光の制御と理解が求められている。DCマグネトロンスパッタ装置で成膜されたAl(2wt%)添加 ZnO(AZO)を大気中で熱処理(400°C~500°C)後のフォトルミネッセンス(PL)スペクトルでは深い準位(約 600nm)の発光が観測される[2]。この発光の発現は、キャリア濃度の大きな減少をとともなうため[2]、欠陥発光とキャリア濃度に何らかの関係性が予想される。

本研究では AZO 膜で観測された欠陥由来の発光に着目し、熱処理条件による発光現象と電気特性の関係性を明らかにすることを目的とする。

## 2 実験方法

DC マグネトロンスパッタ装置により石英ガラス基板上に200°Cで成膜した AZO(2wt%)膜を大気中・乾燥空気中・酸素雰囲気・窒素雰囲気を用いて熱処理温度 400°C~500°Cで熱処理を行った。評価方法はホール効果測定、PL 測定(励起光:He-Cd レーザー,325nm)、X 線回折測定を室温で行った。

## 3 実験結果・考察

### 3.1 橙色発光と電気特性

熱処理を施していない as-depo 膜を大気中・乾燥空気中・酸素雰囲気・窒素雰囲気熱処理(500°C)を行った。PL 測定結果を図1に示す。深い準位において大気中と乾燥空気中、酸素雰囲気熱処理で発光強度が大きく増加するのに対して、窒素雰囲気ではわずかに増加することとどまる。このことから酸素由来の発光ではないかと考えられる。

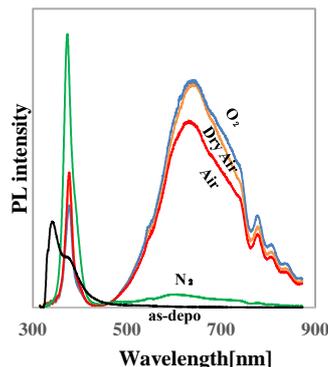


図1 熱処理環境による深い準位の PL 測定結果

次に大気中(500°C)熱処理後に窒素雰囲気(300°C~500°C)で熱処理を行った。キャリア濃度と PL 測定結果を図2に示す。窒素雰囲気熱処理温度に依存して発光強度の減少とキャリア濃度の増加がみられる。ここでキャリア濃度の as-depo 膜から N<sub>2</sub>(400°C)の範囲を a、N<sub>2</sub>(400°C)から Air までの範囲を b とすると、400°Cで発光強度が十分に減少することから発光に伴って変化するキャリア濃度の変化は b の範囲で起きていると考えられる。また、as-depo、Air、N<sub>2</sub>(400°C)のキャリア濃度の増加は  $\frac{b}{a+b} \times 100 \cong 3\%$  に対して発光強度は 90%程度減少しており、大気中熱処理では少なくとも2つ以上の要因によりキャリア濃度が減少し、そのうちの1つに橙色発光を引き起こすものが存在すると考えられる。

次に乾燥空気中(400°C)と窒素雰囲気(400°C)で交互に熱処理を行った。キャリア濃度と PL 測定結果を図3に示す。乾燥空気中でキャリア濃度の減少と発光強度の増加、窒素雰囲気熱処理でキャリア濃度の増加と発光強度の減少がみられ再熱処理時にも同様のふるまいが観測されたが、再熱処理時にキャリア濃度減少発光強度が増加していることから膜の変化が進んでいると推測する。

以上の結果より、ZnO は酸素空孔をもつ n 型の特性を示すことから酸素を含む雰囲気での熱処理により膜に酸素が吸着されていると考える。酸素が膜に吸着し自由電子をトラップ

することでキャリア濃度が減少し、発光因子として働くことで発光がみられていると考えられる。その後、窒素雰囲気熱処理により酸素が膜から脱離することでキャリアの増加と発光の減少が生じると推測される。また、大気中と水素雰囲気熱処理においてもキャリア濃度と深い準位の発光に同様の可逆性が確認されており、この発光因子は格子間酸素と報告されている[3]。

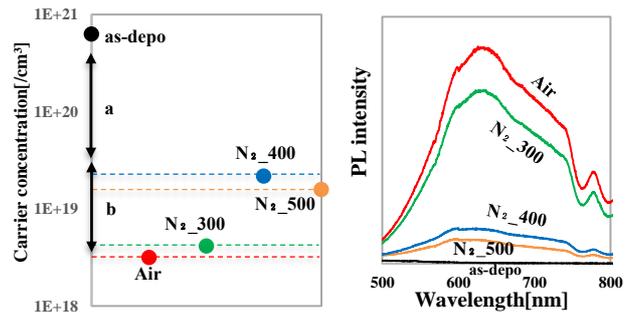


図2. キャリア濃度と深い準位の PL 測定結果

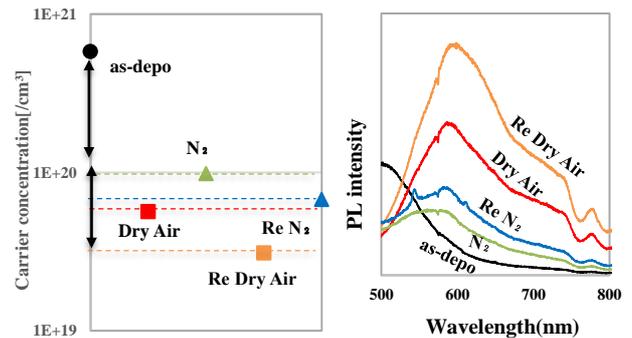


図3 キャリア濃度と深い準位の PL 測定結果

### 3.2 結晶構造の変化

図2で測定を行った5つの試料のX線回折測定の結果を図4に示す。熱処理によってピークが高角度側にシフトしており、これはc軸格子定数の減少を示す。熱処理ごとの違いがみられないことから、図2で示したaの範囲のキャリア濃度の減少が引き起こした要因として結晶構造が変化したと考えられる。

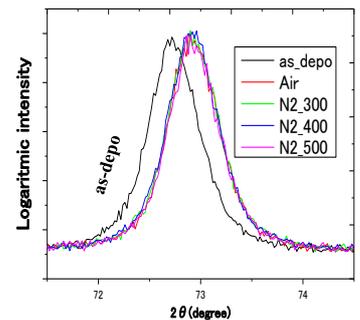


図4 格子面間隔の測定結果

## 4 まとめ

橙色発光には酸素を含む雰囲気での熱処理と電気特性の変化が関係していることがわかった。発光強度の増減は酸素の脱離・吸着と考察した。また、発光因子の特定として昇温脱離分析装置で測定を試みたが酸素の吸着・脱離を決定づける結果には至らなかった。

## 5 参考文献

- [1]Nicholas R. Jungwirth, ACS Nano 2016,10,1210-1215
- [2]松井亨平,高知工科大学,卒業研究報告書,H29年
- [3]Jun Hong Noh, J. Appl. Phys. 104, 073706(2008)