

## 酸化亜鉛薄膜における圧力依存性分析及び熱処理効果

1190067 桑原 裕樹 (光・エネルギー研究室)

(指導教員 李 朝陽 教授)

## 1. 背景と目的

酸化亜鉛は電気光学的に優れた特性を有するため、ガスセンサー、透明導電膜の応用に用いられてきた材料である[1]。本研究では、RFマグネトロンスパッタ法で成膜時の圧力の異なる酸化亜鉛薄膜を作製し、結晶性を制御し、構造特性・光学特性を解析し、新規ガスセンサーを製作するにあたって必要不可欠であるナノ構造の制御方法を調査する。既存の半導体式ガスセンサーの検知方式は金属酸化物半導体の表面にガスが接触したときに生じる半導体の抵抗値の変化を検出する[2]。対して、今回構想している新規ガスセンサーでは、AZO基板上にZnOナノ構造を作製し、表面積の割合を増やすことでガスの吸着率を増やし、光ルミネセンスの変化から検知しようと考えている[3]。

## 2. 実験内容

RF マグネトロンスパッタ法で成膜時の圧力を 0.5Pa から 7Pa の範囲で変化させ、成膜時の圧力が異なる酸化亜鉛薄膜を AZO 基板上に 5 枚作製した。

次に、水素雰囲気中でアニーリング処理を行うことで ZnO ナノ構造が成長する適切な条件を調べた。作製したサンプルに対して、XRD, PL, FE-SEM, 透過率測定の方法で特性の評価の分析を行った。

最後に最もナノ構造の成長が良かったサンプルを用いて、 $H_2, O_2$  雰囲気中における PL 測定を行い、PL 強度の変化の有無を確認することで、センサーへの応用が可能か検証した。

## 3. 実験結果

成膜された酸化亜鉛薄膜から圧力依存性が確認できた。成膜時に圧力を増加させると、柱状構造が基板面に対して垂直に成長する傾向が強い事が確認できた。つまり、圧力を増加させると、C 軸方向の粒子サイズが大きくなり、結晶性が良くなる事が確認できた。

次に、成膜したサンプルに対して熱処理を施し、構造特性を確認すると、図1と図2のような結果になった。図1より、ナノロッドのサイズ、密度は成膜時の圧力に大きく依存し、圧力が高いほどサイズが大きくなり、密度が高くなった。光学特性を図3に示した。また、図2より、可視光の510nm(緑光)からのピークが強く観測され、このピークは酸素欠陥によるものだと考えた。また、成膜時の圧力が高くなるにつれて、強度は強くなった。

最後に最もナノ構造の成長が良かったサンプルを用いて、 $H_2, O_2$  雰囲気中における PL 測定を行い強度の変化を確認した。その結果を図4に示す。

①  $O_2$  雰囲気中で熱処理したサンプルは熱処理前(nanorods)と比較すると、PL 強度が低下することが確認できた。これは酸素雰囲気中で熱処理されたことによって、酸素欠陥が低減されたこと理由だと考えた。

②  $H_2$  雰囲気中で熱処理したサンプルを熱処理前(nanorods)のサンプルと比較した結果、強度が強くなる事が確認できた。これは  $H_2$  ガスによって  $O_2$  が除去され、ナノ構造内に酸素空孔を生成したためだと考えられる。また、 $H_2$  雰囲気中で熱処理したサンプルを再度、空气中で熱処理した結果、熱処理前(nanorods)の値に近づいていることから、リカバリー効果も期待できると考えた。

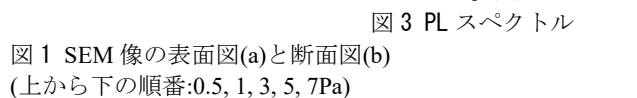
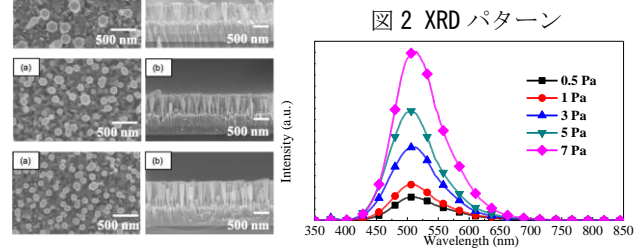
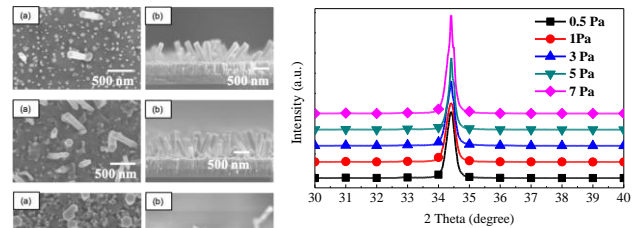
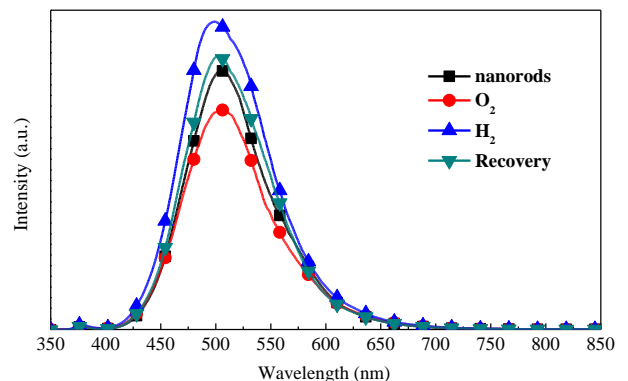


図1 SEM像の表面図(a)と断面図(b)

(上から下の順番:0.5, 1, 3, 5, 7Pa)

図2 XRDパターン

図3 PLスペクトル

図4  $H_2, O_2$  雰囲気中における PL スペクトル

## 4. まとめ

成膜時の圧力を増加させると、酸化亜鉛薄膜の結晶性がよくなる。熱処理を行うことで、全てのサンプルにおいて ZnO ナノ構造が合成できた。成膜時の圧力が高くなるにつれて、ZnO ナノ構造の密度が高く、AZO 基板に対して垂直の配向性がよいことが分かった PL の強度は  $H_2$  雰囲気中では強度が強くなり、 $O_2$  雰囲気中では強度が低下することがわかった。

よって、本研究の合成された酸化亜鉛ナノロッドは新規ガスセンサーに応用できることがわかった。

## 5. 参考文献

- [1] T. Tsuji, H. Kojima, M. Hirohashi, J. Surf. Fin. Soc. Jpn. 49 (1998)996
- [2] 小林哲彦: 水素および可燃性ガスセンサ技術, 水素エネルギー システム, 19-1, 46/51 (1994)
- [3] X. Li, C. Li, T. Kawaharamura, other 5 authors, Nanoscience and Nanotechnology Letter, 6, 174-180 (2014)