

## 実験室硬 X 線光電子分光装置による Al 添加 ZnO 薄膜の評価

1190096 武田 樹 (機能性薄膜工学研究室)

(指導教員 牧野 久雄 教授)

## 1. 研究背景・目的

Al 添加 ZnO(AZO)薄膜は、高い透過性と低抵抗率が得られることから、太陽電池の透明電極として用いられている。しかし、耐熱性に課題があり、色素増感太陽電池やペロブスカイト型太陽電池などの作製過程で高温の熱処理を必要とするようなデバイスへの応用には適さない。加熱による電気特性劣化の原因として亜鉛欠損の形成が報告されている[1]。熱処理によってドーパントである Al の化学状態が変化していることも考えられるが、それについては十分に理解されていない。本研究では、バルク敏感な実験室硬 X 線光電子分光装置(HAX-PES)を用いて、ドーピング濃度および熱処理温度に依存した AZO 膜のドーパント化学状態の変化を検討した。

## 2. 実験方法

膜厚約 500 nm の AZO 膜を DC マグネトロンスパッタリング法によりガラス基板上に基板温度 200 °C で堆積させた。ターゲットとして、ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.5wt%, 1 wt%, 2wt%, 3 wt%) 焼結体を用いた。AZO 膜は、酸素中および窒素中において、200, 300, 400, 500 °C で 30 分間熱処理し、室温まで自然冷却させた。評価方法として、ホール効果測定と HAX-PES 測定を行い、熱処理を施していない as-depo 膜との比較を行った。HAX-PES 測定は、5.4 keV の単色化 Cr K $\alpha$  収束 X 線源(アルバック・ファイ社)と EW4000 電子アナライザ(シエンタ オミクロン社)を用い、Zn 2p、O 1s、Al 1s、および価電子帯スペクトルを測定した。また、HAX-PES 測定で得られたそれぞれの内殻スペクトルは、価電子帯の面積強度で規格化した。

## 3. 実験結果と考察

## 3.1 ドーピング濃度依存性

熱処理を施していない as-depo 膜の AZO のドーピング濃度依存性を検討した。HAX-PES 測定で得られたスペクトルは価電子帯の頂上を結合エネルギーの原点とした。Al 1s スペクトルを図 1 に示す。as-depo 膜では、Al 1s スペクトルの強度はターゲットの仕込み組成に比例した。また、ドーピング濃度の増加に伴うピーク位置の低結合エネルギー側へのシフトが見られた。

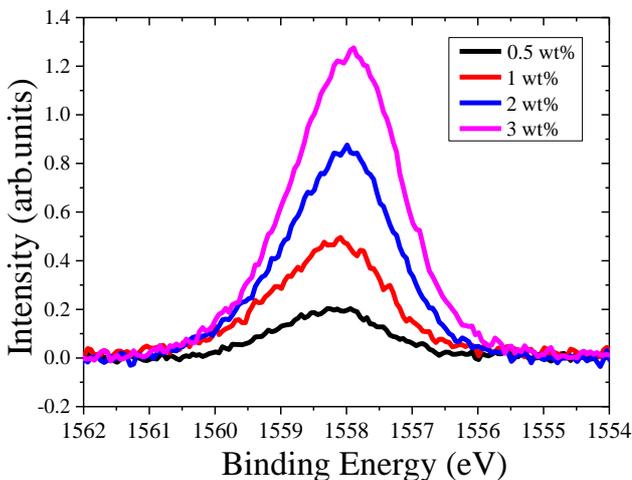


図 1 Al 1s スペクトル

## 3.2 熱処理温度依存性

ホール測定によって得られたキャリア密度の熱処理温度依存性を図 2 に示す。2 wt%において、400°C以上の熱処理でキ

ャリア密度が急激に減少した。それに対し、0.5 wt%では 400 °C以上で緩やかに減少し、急激な変化は見られなかった。HAX-PES 測定では、2 wt%において 400 °C以上の熱処理で Al 1s 強度の急激な減少が見られたが、0.5 wt%では、Al 1s の強度は熱処理温度に依存せずほぼ一定であった。このふるまいは、キャリア密度の減少と概ね一致する。このことから、ドーパントの減少はキャリア密度減少の原因の 1 つであることが考えられる。また、400°C以上の熱処理で、ピーク位置が低結合エネルギー側へシフトした。スペクトル形状から、2つの異なる化学状態の Al が示唆され、ピークの分離を行った。Al 1s の高結合エネルギー側のピーク P1 の面積強度を図 3 に示す。P1 の面積強度はキャリア密度の熱処理温度依存性とほぼ一致した。P1 はキャリアの振る舞いに強い相関を示す活性な Al であり、熱処理で新たに発生した低結合エネルギー側のピーク P2 はキャリアを出さない不活性な Al であることが考えられる。

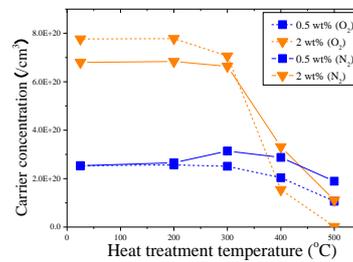


図 2 キャリア密度

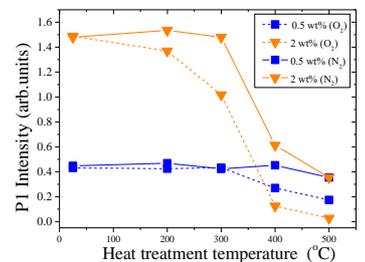
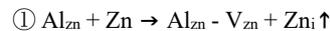


図 3 P1 面積強度

## 3.3 不活性な Al の発生要因

キャリアを出さない不活性な Al は、Zn の欠陥 V<sub>Zn</sub> と Al<sub>Zn</sub> による複合欠陥であると考えた。成膜時または熱処理時に Al 近傍の Zn が脱離し V<sub>Zn</sub> が生成され、Al<sub>Zn</sub> とともに複合欠陥をつくる(①)。この複合欠陥が電子をトラップすることで、Al 1s のピーク位置が低結合エネルギー側へシフトしたと考えられる。また、2 wt%では①に加えて、高温の熱処理によって Al<sub>Zn</sub> も脱離し、これによって生成された V<sub>Zn</sub> と他の Al<sub>Zn</sub> がペアとなって複合欠陥を形成したことも考えられる(②)。また、高濃度でも、高温の熱処理時と同様に V<sub>Zn</sub> が出来やすく、①によって不活性な Al が生じたと考えられる。



## 4. まとめ

本研究では、ドーピング濃度と熱処理温度に依存した AZO のドーパント化学状態の変化を検討した。熱処理温度の増加に対し、2 wt%は Al の濃度が急激に減少したが、0.5 wt%では大きな変化は見られなかった。電気特性との比較により、AZO のドーパントの減少はキャリア密度減少の原因の一つであること、また、熱処理温度増加に伴いキャリアに関与する活性な Al が減少し、キャリアを出さない不活性な Al が増加することが示唆された。不活性な Al は、Al<sub>Zn</sub> - V<sub>Zn</sub> の複合欠陥がキャリアをトラップしたものであることが考えられる。

## 参考文献

[1] Takashi Koida, Tetsuya Kaneko, Hajime Shibata, "Carrier Compensation Induced by Thermal Annealing in Al-Doped ZnO Films," Materials 10,141, Feb 2017