

還元熱処理による ZnO ナノロッドの光学特性影響

Optical property of zinc oxide nanorods influenced by reducing annealing treatment

1235115 上野友大 (光・エネルギー研究室)

(指導教員 李 朝陽 教授)

1. 背景と目的

ワイドバンドギャップ半導体であるZnO(酸化亜鉛)は、良好な導電率、3.37 eVの広い直接バンドギャップ、約60meVの励起子結合エネルギー、低コスト、および高い機械的安定性により、希少金属のインジウムを含むインジウム・スズ酸化物(ITO)の代替材料として期待されており、透明導電膜、薄膜トランジスタ、UVセンサー等の研究開発が活発化している。また、ZnOナノ構造を作製することは容易であり、ZnOナノ構造は発光型ガスセンサーや薄膜蛍光体に応用が期待され、研究開発が行われている。ZnOを利用した発光型ガスセンサー、薄膜蛍光体はZnOナノロッドに含まれる格子欠陥による発光を利用している。発光型ガスセンサー、薄膜蛍光体の実用化のためには格子欠陥による発光強度を強くする必要があり、ZnOナノロッドの密度、体積、成長方向、ZnOナノロッドに含まれる格子欠陥の量を制御する必要がある。ZnOナノロッドの合成法には熱処理法やレーザーアブレーション、溶液成長法など様々な方法が適用されている。本研究ではZnOナノロッドの合成法として酸素欠陥増加のために酸化還元反応による熱処理法を選択した。また、先行研究では基板バイアス印加したZnO薄膜は、バイアスが増加するにつれ成膜速度の向上、導電性の向上、結晶性の低下があり、ZnO薄膜のバイアス依存性があることがわかっている。[1]

RFM-SPT法で基板バイアス印加した4つの酸化亜鉛薄膜を酸素熱処理、マルチプルアニーリングの2つの手法を用いてZnOナノロッドを成長させ、基板バイアス印加したZnOナノロッドの構造特性、光学特性について新たな知見を得ることを目的とした。

2. 研究内容・方法

RFM-SPT法でアルミニウムドープ酸化亜鉛(AZO)基板上にバイアスを0Wから60Wまで20Wずつ増加させ、ZnOを500nm成膜した。先行研究の熱処理条件[1]から酸素時間を変化させた時の構造特性、光学特性について解析評価を行った。また、マルチプルアニーリングでは酸素雰囲気中からフォーミングガス雰囲気中への移行を1サイクルとし、酸素熱処理で得られた結果から1サイクルから3サイクル追加したときの構造特性、光学特性について解析評価を行った。構造特性として走査型電子顕微鏡(SEM)、X線回折測定装置(XRD)、光学特性としてフォトルミネッセンス(PL)測定装置を用いた。

RFM-SPT法及び熱処理の実験条件については以下に示す。

- RFM-SPT……………基板温度 150℃, Ar(30sccm), 180W, 7Pa
- 熱処理(電気炉)…STEP1 温度 430℃, O₂, 25kPa, /20/40/60min
STEP2 温度 430℃, N₂:O₂(98:2), 50kPa, 5h
- 1サイクル…温度 430℃, O₂, 25kPa, 40min
- 温度 430℃, N₂:O₂(98:2), 50kPa, 2h

結果と考察

基板にバイアスを印加して ZnO 薄膜を成膜することで酸化亜鉛粒子のサイズはバイアスが増加するにつれて、増加傾向にあることが確認された。また、XRD 回折測定により、バイアスが増加するにつれ、ZnO 薄膜の(002)ピーク強度が減少することが確認された。結果より、基板バイアスを印加して成膜することで、ZnO 薄膜の結晶配向性を制御することが示された。

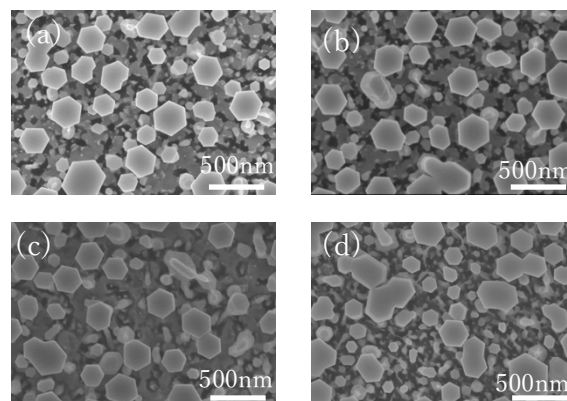


図1 酸素雰囲気中に60分熱処理したZnOナノロッド SEM像 (a) 0W, (b) 20W, (c) 40W, (d) 60W

図1-(a)～(d)は60分間酸素熱処理したZnOナノロッドの表面のSEM像である。20分、40分に熱処理したZnOナノロッドと比べ、体積の増加が確認された。また、PL測定では、60Wに印加したZnOナノロッドが他のバイアスと比べ、500nm付近の酸素欠陥に由来する発光が一番高いことが確認された。さらに、酸素熱処理時間を増加させることで、すべてのサンプルにおいて500nm付近の発光強度が高くなったことが確認された。この結果から、酸素熱処理を行うことでZnOナノロッドの表面積の増加、密度の増加、酸素欠陥の量を制御することが示された。

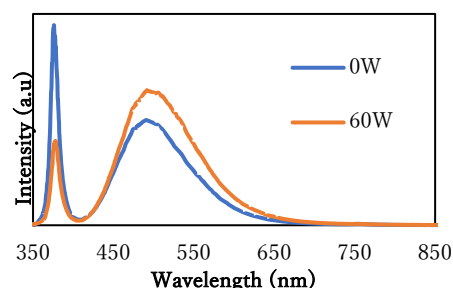


図2 2サイクルでマルチプルアニーリングしたZnOナノロッドのX線回折パターン

図2は2サイクルのPL測定結果である。PL測定結果から370nm付近のUVピークはZnOバンドギャップのピーク、500nm付近の可視光ピークは酸素欠陥であり、2サイクルで熱処理して合成されたZnOナノロッドの発光強度が高いという結果が得られた。3サイクルでは発光強度が減少したことからZnOナノロッドの成長度合いに合わせた熱処理条件の検討をする必要がある。

4. 結論

以上の結果から酸素アニーリングを行うことで体積、密度、酸素欠陥の量が増えることが確認され、マルチプルアニーリングでは2サイクルの発光強度が高いという結果になった。

5. 参考文献

[1]上野友大:酸化亜鉛ナノ構造の基板依存性とバイアス効果 高知工科大学卒業論文(平成31年)