

(様式第5号)

$Zn_xNi_{(1-x)}O$ ($x=0\sim 1$) 薄膜におけるXPS及びNEXAFSによる価電子帯近傍の電子状態の評価・解析

Characterization of the electronic state near around the valence band of $Zn_xNi_{(1-x)}O$ ($x=0\sim 1$) thin films with XPS and NEXAFS.

西谷幹彦 森田幸弘

Mikihiko Nishitani, Yukihiro Morita

大阪大学・パナソニック材料デバイス基盤協働研究所

Osaka University Panasonic Device Science Alliance Research Laboratory

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

$ZnO-NiO$ の混晶系薄膜における電子の局所的非占有状態を NEXAFS を用いて測定した。NEXAFS の測定は、 $Zn2p$ (1000- 1100eV), $Ni2p$ (840-900eV) と $O1s$ (520-560eV) のエネルギー領域で測定した。 $O1s$ のエネルギー領域の測定から得られたスペクトルから $ZnNiO$ 薄膜の電子状態は、 NiO とよく似たスペクトル形状を示し ZnO のそれとは大きく異なった。すなわち、 $ZnNiO$ の電子状態は、 ZnO の電子状態より NiO の電子状態に強く依存している。

(English)

We observed that the unoccupied state with the information of local electronic state on $ZnO-NiO$ system, using NEXAFS. The NEXAFS measurements of around $Zn2p$ (1000- 1100eV), $Ni2p$ (840-900eV) and $O1s$ (520-560eV) were carried out by using the same samples in addition to NiO single crystal sample. As well as in the XPS measurement, it is shown in the NEXAFS spectra of $O1s$ that the spectrum shape of $ZnNiO$ looks alike that of NiO , and is different from that of ZnO . That is, the unoccupied DOS of $ZnNiO$ strongly depends on that of NiO , not ZnO .

2. 背景と目的

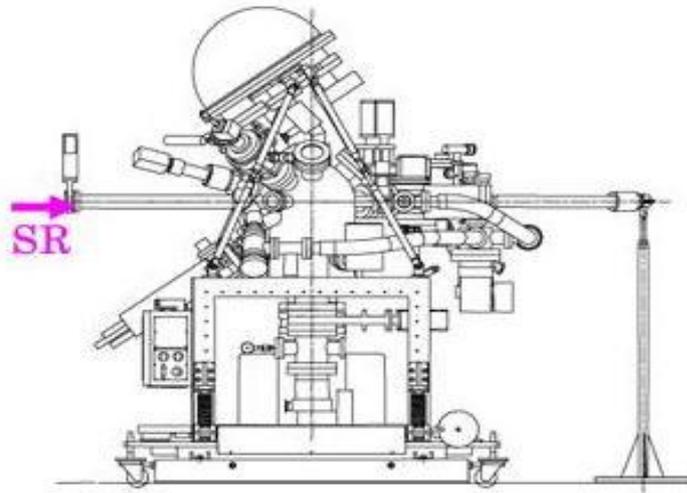
ZnO は、室温でのエキシトンの束縛エネルギーが 60 meV と大きく、近紫外光源として期待され、実証されている¹⁾。しかし、大面積展開できるデバイスを構想する際に p タイプの ZnO を低温 (600°C 以下) で安定して作製することが困難であるために研究開発のネックとなっている。一方、 NiO はワイドバンドギャップでかつ比較的低温で作製できる p タイプの材料であるが²⁾、 ZnO とのバレンスバンドオフセットが大きく正孔 (ホール) 注入効率に課題がある。われわれは、ワイドバンドギャップで低温作製が可能でかつ ZnO とのバレンスバンドオフセットがなるべく小さい材料系として $ZnO-NiO$ の混晶系を検討し、ある一定の成果を得てきた³⁾。

本実験で電子の非占有状態に関する情報得て、 $ZnO-NiO$ 系の各組成におけるバンドダイアグラムを実験的に得て、実際得られているデバイス特性との関係を明らかにするのが目的である。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

実験に用いたサンプルは、 $Zn_xNi_{(1-x)}O$ ($X=0.2, 0.5$) : RF スパッタ膜作製、 NiO 、 $Zn_{0.5}Ni_{0.5}O$: PLD 膜作製 (基板は石英)、 NiO 単結晶、 ZnO 単結晶である。また、

用いたビームラインはBL12である。図1はBL12のエンドステーションに設置されているXPS/NEXAFS測定装置を示している。NEXAFSの測定は、Zn2p (1000-1100eV)、Ni2p (840-900eV)とO1s (520-560eV)のエネルギー領域で全電子収率法を用いて測定した。薄膜のシート抵抗として50MΩ程度以下のサンプルは測定可能であったが、それ以上に高抵抗、実際には本実験で用いたZn_{0.8}Ni_{0.2}O薄膜はチャージアップが原因で測定することができなかった。ZnO-NiO系のバンドダイアグラムの解析は、それぞれのサンプルの価電子帯近傍のXPSデータと組み合わせて解析した。



XPS/NEXAFS測定装置

図1 BL12のエンドステーション

4. 実験結果と考察

BL12で測定した各サンプルのO1s吸収端のNEXAFSデータとXPSの価電子帯近傍のデータをO1sのXPS測定から得られる束縛エネルギー値を基に同一面上に配置することができる。たとえば、NiO/石英のXPS測定から得られたO1sの束縛エネルギーは、529.9eV

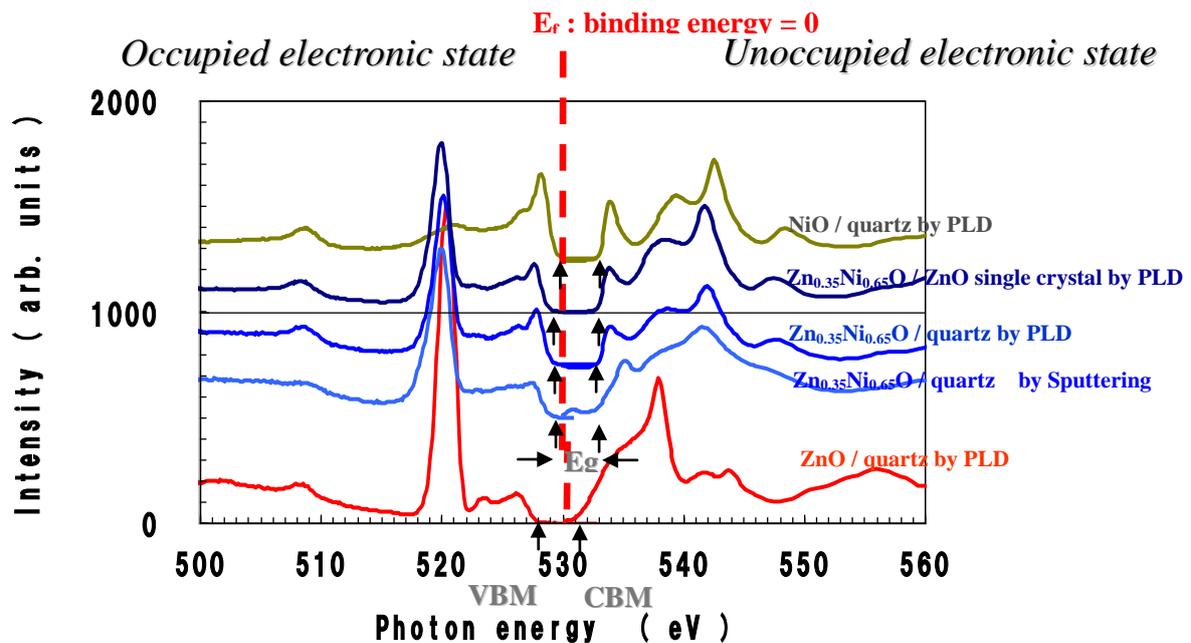


図2 O1s NEXAFS測定データとXPSのO1s束縛エネルギー値を基に配置したXPS測定による価電子帯近傍のスペクトル

であることから、NEXAFS測定の前軸の529.9 eVの位置をXPSのEf (フェルミレベル)の位置に一致させて配置することで、価電子帯から伝導帯 (電子占有状態から非占有状態) へ繋げて電子状態を観測できる。図2には、NiO、ZnO薄膜にZn_{0.5}Ni_{0.5}Oのターゲットを用いてPLD法およびスパッタ法で作製したZn_{0.35}Ni_{0.65}O薄膜の結果を示している。図中に示した矢印位置のエネルギー位置は、VBM (Valence Band Maximum) 及びCBM (Conduction Band Minimum) に対応しその間隔のエネルギーはバンドギャップに相当すると考えられる。赤色の破線の位置がEfであることから、ZnOはn型を示し、NiO、ZnNiOはp型の電気伝導を示すことと定性的に一致している。さらに ZnNiOスパッタ膜において吸収端の低エネルギー側に弱い吸収バンドが観測されていることに注目している。このサンプルは、他のNiO、ZnNiO薄膜が高抵抗p型伝導で薄緑色の膜であるのに対し、低抵抗のp型伝導を示し、膜も褐色に着色している。詳細に関しては不明である。

図1の解析の結果得られたZnO-NiOの混晶系のバンドオフセットの組成比を図2に示している。図の原点は、ZnOのVBMに設定してそのエネルギー準位と各サンプルで得られた結果の差エネルギーをプロットした。PLDで作製した薄膜は、組成に対して線型に変化している結果が得られた。

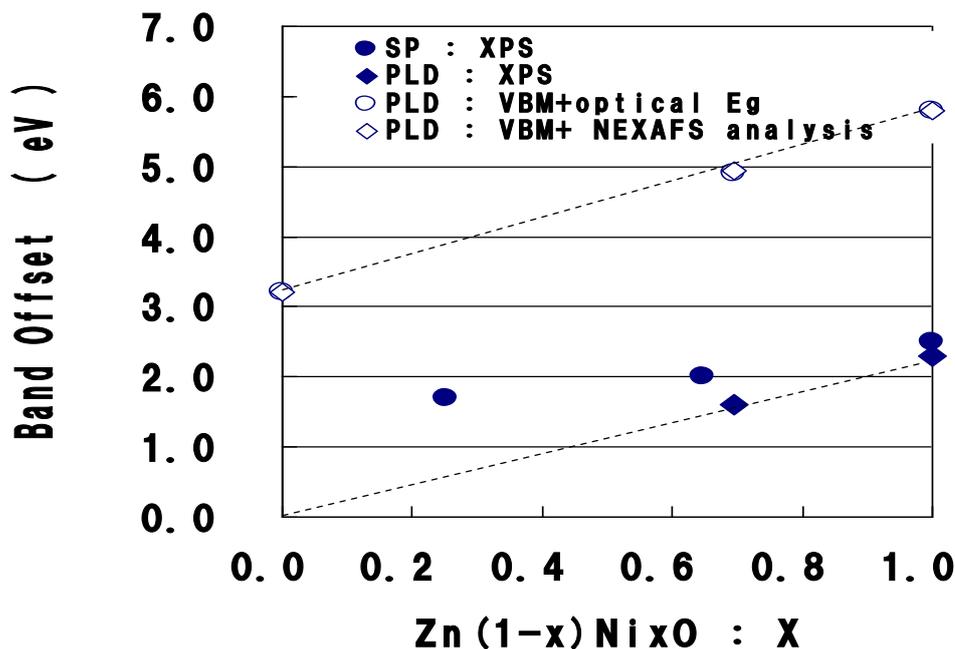


図2 ZnO-NiO混晶系における価電子帯上端 (VBM) と伝導帯下端 (CBM) の組成比依存性

5. 今後の課題

ZnNiOスパッタ膜において吸収端の低エネルギー側に弱い吸収バンドが観測されていることを先に述べたが、膜の電気的・光学的物性と深く関わっていると推察される。その詳細に関して、今後明らかにしていきたい。

6. 参考文献

- 1) H. Kato, et al. : Applied Physics Express 4 (2011) 091105.
- 2) H. Sato et al. : Thin Solid Films, 236 (1993) 27-31.
- 3) 特開 2013-004529 : p型半導体材料 (西谷幹彦 ほか)

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- 1) 特開 2013-004529 : p型半導体材料 (西谷幹彦 ほか)

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

ZnO, NiO, NEXAFS

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい（2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。）

① 論文（査読付）発表の報告 （報告時期：2013年7月頃）

MR S（Material Research Society）meeting 2013年4月開催にて既発表。
同時 MRS に提出査読された論文が2013年7月頃掲載される予定。