

(様式第5号)

転換電子収量法 XAFS による Ag 高添加 ZnO 単結晶マイクロ構造
XAFS Analysis of Microstructure of Heavily Ag-Doped ZnO Single-Crystal
Thin Films by Conversion-Electron-Yield Method

野本淳一、山本哲也
Junichi Nomoto, Tetsuya Yamamoto

高知工科大学総合研究所
Research Institute, Kochi University of Technology

- ※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記してください。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です。(トライアルユース、及び産学連携ユースを除く)

1. 概要(注：結論を含めて下さい)

MBE 成膜法を用いて約 300 °C で低温成膜した Ga、Ag 共添加 ZnO 薄膜のマイクロ構造を XAFS 測定により評価した。Ga、Ag 共添加 ZnO 薄膜中の Ga の価数に変化は認められない事が得られた XANES スペクトルより示唆された。

(English)

Local atomic structures of the Ga and Ag co-doped ZnO single-crystal thin films on the single-crystal ZnO substrate deposited by MBE with(out) thermal annealing were investigated by using X-ray absorption fine structure (XAFS). From the analysis of XANES measurements, we found that a change in the valence of Ga is not observed regardless of the thermal annealing.

2. 背景と目的

ワイドギャップ半導体として広く認知されている酸化亜鉛 (ZnO) は、室温で 3.34 eV と紫外域にバンドギャップを持ち、励起子結合エネルギーが 60 meV と大きく、高効率な紫外発光デバイスとして期待されている。また発光波長に対する屈折率も 2.0 と小さく、かつ主要材料もレアメタルを使用していないので、安価な光デバイスを作製可能な材料と言える。しかし ZnO は、従来 n 型であり、単極生材料とされてきた。近年 p 型ドーピング技術として N、As や Li 等をドーパントとして用いて行われ、報告がなされている。

本課題の狙いは、酸素との結合力の弱い Ag をドーパントとして用いた場合、ZnO 中でのドーパント中心のマイクロ構造と電気・光学特性との相関を明確にすることである。p 型ドーパントとして遷移金属である Ag を採用し、高知工科大・山本らが提唱してきた co-doping 法を用いた ZnO 薄膜の新規 p 型ドーピング技術の提案ということが、本課題の特色である。

遷移金属である Ag は +1 価、+3 価の荷電状態を優先的にとりやすいことが、材料化学の多くのこれまでの研究によって報告されている。一方で、Ag と O との結合性は弱く、かつ Ag-O 間の原子間距離(計算値: 2.20Å) は Zn-O のそれよりも大きく、Ga-O の原子間距離(実験値: 1.85Å) とは両極となる。これらを考慮すると Ag と Ga とを同時に ZnO 薄膜に高濃度ドーピングすると、その割合で大きく 2 つの効果期待できる。

第1のケース (Ag 濃度 > Ga 濃度): 歪の軽減効果及び電荷エネルギー増大の軽減効果による高濃度ドーピングによる系の不安定の低減効果

第2のケース (Ag 濃度 >> Ga 濃度): O 欠損を抑えることで、n 型不純物の発生を抑制する効

果

前記2つのケースにおいて、いずれもドーパント中心のマイクロ構造と電気・光学特性との相関を明確にすることは、産業基盤の礎を築くためには重要である。ドーパント中心のマイクロ構造と電気・光学特性との相関を明確にすることにより、Ag+Ga の co-doping による p 型化の課題が明確になることが成果である。

現在まで我々は、各種条件により Ag+Ga ドープされた ZnO 膜の評価を行ってきた。p 型不純物濃度を示すサンプル (17 乗または 20 乗) は再現良く作製する技術を確認するまでには至ったが、現状 17 乗以上のホールキャリア濃度を持つ ZnO 膜の実現には至っていない。この原因が、単なるキャリアの活性化エネルギー (300~500 meV と計算から推定) によるものなのか、それとも酸化力の弱い Ag の亜鉛原子位置での置換効率によるものなのか、ドーパント近傍の点欠陥の存在によるものなのか明確になる。これにより、本ドーピング方法の課題を明確にすることができる。

本課題を明確にすることで、再現性・実用性のある p 型ドーピング技術の確立に大きく前進することになり、我々が最終的に目指す ZnO 系材料による光デバイス (LED、LASER) の実現により、光デバイス市場 (白色 LED を使用する照明、ディスプレイ、車載光源他、紫外 LED としての市場) に低コストで高効率な光源を提供することが可能となる。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定した試料は、単結晶 ZnO 基板の上に MBE 成膜法を用いて低温成膜した Ga、Ag 共添加 ZnO 薄膜 (膜厚: 150 nm) であり、成膜後に酸素雰囲気中でアニール処理を施している。このアニール処理は、Ag+Ga ドーピングにおいて生じる酸素空孔 (ドナーを生じるため、p型化にはネガティブに働く) の低減を期待している。ドーパント濃度は 10^{20} - 10^{21} cm^{-3} であるため、蛍光収量法では解析に十分なデータを得ることはできないと考えた。そのため、本課題では転換電子収量法による XAFS 測定を試みた。なお、ビームライン BL11 では Ga-K 端 (10.38 keV)、BL07 では Ag-K 端 (25.2 keV) の測定における転換電子収量法による XAFS 測定を試みた。

4. 実験結果と考察

図1に成膜後のアニール処理有り (青線)、若しくは無し (赤線) の Ga、Ag 共添加 ZnO 薄膜から転換電子収量法により得られた Ga-K 端 XANES スペクトルを示す。なお、Ag-K 端 XANES スペクトルは、解析可能な Ag 由来の信号が Zn のフィルタを用いたとしても母体材料である Zn 由来の巨大なピークに埋もれ得られなかった。図1から明らかなように各サンプルの XANES スペクトルの結果から、アニール処理の有無に関わらず、Ga-K 端スペクトルの立ち上がりエネルギー、そしてピークトップのエネルギーに変化は認められなかった。この結果は、アニール処理により ZnO 中に含まれる Ga の価数は変化しない事を示唆する。一方で、高エネルギー側における XANES スペクトルの変動がアニール処理の有無で大きく異なる。これは、アニール処理前後でマイクロ構造の変化が生じていると我々は考えている¹⁾。

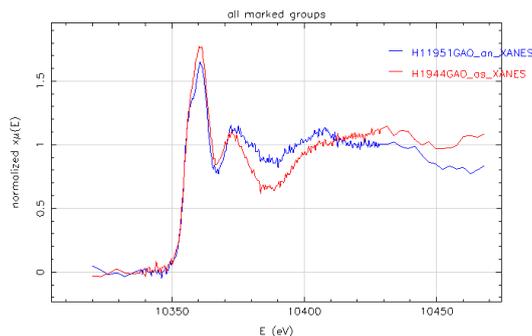


図1 Ga、Ag 共添加 ZnO 薄膜の Ga-K 端 XANES スペクトル

5. 今後の課題

Ga-K 端 XANES スペクトルより、アニール処理前後で Ga、Ag 共添加 ZnO 薄膜中の Ga の価数に変化が認められない事が示唆された。加えて、構造の変化が起きていることが予想された。今後は、X 線回折法による構造解析とクロスチェックすることで、アニール処理の本質を解明する。一方で、Ag+Ga の co-doping による p 型ドーピング技術の効果のメカニズムを解明するためには、薄膜中の Ag 及び Ga の取り込まれ方を十分に解析可能な XAFS スペクトルの取得が必須である。そのため、XAFS 測定に適した試料作りが極めて重要である。

6. 参考文献

1) J. A. Sans, G. Martinez-Criado, J. Pellicer-Porres, J. F. Sanchez-Royo, and A. Segura, *Appl. Phys. Lett.* 91, (2007) 221904.

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)

なし

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)

酸化亜鉛 (ZnO) 系薄膜、転換電子収量法による XAFS 測定

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ください。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ください(2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。