

(様式第 5 号)

ZnO 薄膜の X 線回折測定

X-ray Diffraction Measurement of ZnO Thin Film

梶山博司 宇山裕貴、徳島文理大学

Hiroshi Kajiyama Hiroki Uyama, Tokushima Bunri University

久保山真、九州大学

Shin Kuboyama, Kyushu University

1. 概要

プラズマ CVD 法で合成した ZnO 薄膜は紫外線照射によりフォトクロミズム(PC)転移するが、熱処理により初期状態に戻る。本研究では、ZnO 薄膜の結晶構造に及ぼす紫外線照射の影響を、X 線回折測定により調べた。その結果、PC 転移する ZnO の結晶構造は標準試料とは大きく異なることが明らかになった。

ZnO thin films are synthesized by using a plasma-assisted chemical vapor deposition apparatus. The ZnO film shows a photochromic(PC) transition by UV irradiation. By annealing at the temperatures at 520 K, the film is bleached. The purpose of this study is to clarify the crystal structure of PC transited film by an x-ray diffraction measurement. It is found that the crystallinity are significantly different between the PC transited ZnO and standard ZnO.

2. 背景と目的

我々のグループでは、極超短波(VHF)プラズマ CVD 装置を用いてフォトクロミズム(PC)転移する ZnO 薄膜を合成している[1]。ZnO 薄膜は、*as grown* では透明であるが、大気中室温での紫外線照射により黒く着色する。これが ZnO 薄膜の PC 転移である。PC 転移した ZnO 薄膜を 500 K 付近で大気加熱すると、*as grown* 膜と同様の透明状態に戻る。この状態で再び紫外線を照射すると、再び PC 転移する。一方、PC 転移試料を 500 K より高い温度で大気加熱すると、いくら紫外線照射しても着色しなくなる。このように、ZnO 薄膜は紫外線照射と加熱により PC 転移と初期化を繰り返すことから、PC 転移薄膜は熱的な非平衡状態にあり、紫外線照射により別の非平衡状態に遷移すると推定している。

図 1 に、Zn-K 吸収端の EXAFS から求めた Zn 原子の周囲の局所構造を示す[2]。測定試料は、①PC 転移膜、②420K アニール、③570K アニール、④ZnO 標準試料である。PC 転移膜の第 2 近接ピークは 420K アニールではほとんど変化しなかったが、570K アニールでは強くなり、標準試料に近づいていた。420K アニールでは PC 転移膜のままであるが、570K アニール膜は非 PC 転移膜である。このことは、PC 転移膜は、第 2 近接原子の振動因子 σ^2 (デバイワラー因子) が平衡結晶に比べて大きくなっていることを意味している。一方、第 1 近接距離は標準試料にくらべて①、②、③すべてで長くなっていた。

図 2 は、Zn-K 吸収端の NEXAFS 変化である。吸収端を矢印で示している。①-④の内訳は図 1 と同じである。PC 転移膜の吸収端は最大で 7 eV 高エネルギー側にシフトしていた。このことは、Zn のイオン化は +2 から +2 + δ になっていることを示している。図 1 と 2 の結果を総合して、ZnO 薄膜は

特定の温度範囲でPC状態が保持される非平衡結晶であると結論した。

本研究の目的は、PC転移膜のX線回折測定により、非平衡状態にあるPC転移膜の結晶構造を明らかにすることである。

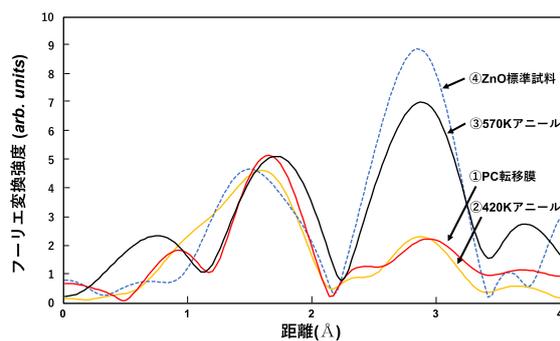


図1 アニールによる動径分布関数の変化

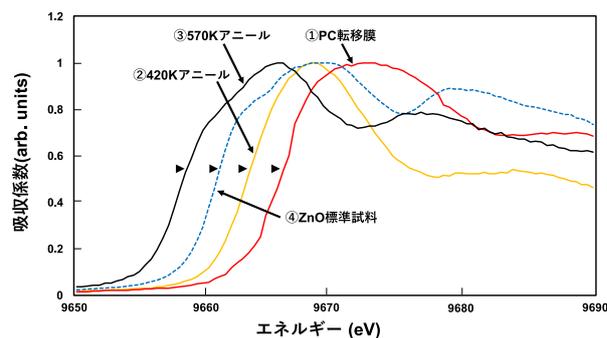


図2 アニールによるZn-K吸収端の変化

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

- ・測定試料：ZnO 薄膜（膜厚 1 μm ）
標準試料：1 種類、CVD で作成した ZnO 試料：2 種類
- ・X 線回折測定： θ -2 θ 法
- ・X 線エネルギー：9.6keV
- ・測定環境：大気中、室温

4. 実験結果と考察

図3にPC転移膜と基板として使用したITO付きガラスのX線回折パターンを示す。図の下部のインデックスを記した線は、ZnO標準試料の回折ピークと回折強度である。図中のPC-ZnOの矢印は、ITO付きガラスにはない回折ピークを示しているが、これらがPC転移膜に特有の回折ピークである。PC転移膜の結晶構造は、標準試料とは大きく異なっている。PC転移膜に特有の回折ピークを使って結晶構造を求めようとしたが、結局はうまくいかなかった。

ZnO薄膜は有機金属化合物を酸素プラズマ中で解離させている。結晶成長する際に、有機金属化合物に含まれている炭素原子が不純物としてZnO薄膜の中に混入することは十分に考えられる。炭素不純物が亜鉛や酸素と結合しているとすれば、局所構造を保存しながら、ユニットセルが変形する可能性はある。図1に示した動径分布関数からは、PC転移膜と標準試料の基本構造に大きな違いは認められなかった。このことから、PC転移膜はZnOのウルツ型構造を保持していると考えるのが妥当である。したがって、ウルツ型単位格子を出発点にして、PC転移膜の結晶構造を求める方針である。

現在、炭素原子が亜鉛や酸素と結合した場合に、結晶構造と結晶エネルギーがどのように変化するかを、第1原理計算手法をもちいて解析している。予備的な計算によれば、炭素原子が亜鉛と酸素と同時に結合すると、ZnO単位格子はそれにより歪むが、C軸長はほとんど変化しないこと、結晶エネルギーはわずかに増加することが明らかになっている。

図4に、XAFS解析から推定したPC転移膜のユニットセル構造を示す。炭素不純物は考慮していない。第1近接、第2近接原子ともに距離は長くなっている。第2近接原子のデバイワラー因子は標準試料に比べて異常に大きくなっているのが特徴である。すなわち、PC転移膜の結晶構造はわずかに膨張して、原子は振動しやすくなっている。

炭素原子が亜鉛と酸素と同時に結合するとして電子状態計算をおこなった。その結果、バンドギャップ内に新たな電子準位が形成されることが明らかになった。その時の状態密度は、可視光に対して

十分な分布をしていることも明らかになった。第1原理計算をさらに精密におこない、炭素不純物結合があるときのユニットセル構造を求めて、図1、2、3の結果と照合する予定である。

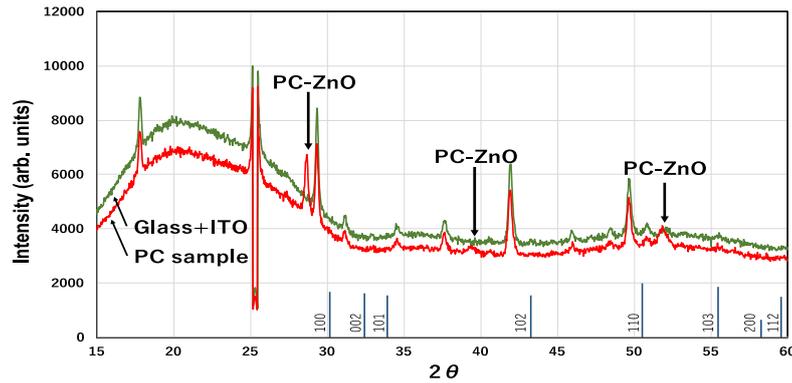


図3 ZnO薄膜のX線回折パターン

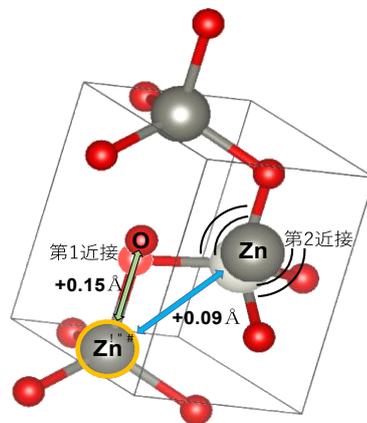


図4 PC転移膜の結晶構造

5. 今後の課題

X線回折とXAFSの結果を同時に説明できる結晶構造を探索する。

6. 参考文献

[1] 梶山博司、“酸化ナノ粒子の新規な構造物性”、日本学術振興会 薄膜第131委員会第272回研究会、平成26年11月、春日野荘、奈良市。

[2] 梶山博司、久保山真、“ZnO 薄膜の構造解析”、九州シンクロトロン光研究センター利用報告書、課題番号1609074F。

7. 論文発表・特許

特許出願 1件

8. キーワード

ZnO、フォトリソリズム転移、XAFS、非平衡結晶

9. 研究成果公開について

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期:平成30年10月予定)