

大気圧化学気相堆積法で成長した酸化亜鉛薄膜の光学特性への窒素添加効果

Effects of Nitrogen Doping on Optical Properties of Zinc Oxide Films

Grown by Atmospheric-pressure Chemical Vapor Deposition

愛媛大学理工学研究科¹, 香川高等専門学校²寺迫 智昭^{1,*}, 小倉 佳典^{1,**}, 矢木 正和², 白方 祥¹Grad. School of Sci. & Eng. Ehime Univ.¹, Kagawa Natl. Coll. Technol.²Tomoaki Terasako^{1,*}, Yoshinori Ogura^{1,**}, Masakazu Yagai², Sho Shirakata¹

* E-mail: terasako.tomoaki.mz @ehime-u.ac.jp

[序論] 酸化亜鉛(ZnO)は室温で3.37eVのバンドギャップエネルギーを有し, Al, Ga, In など III 族元素や F のような VII 族元素を添加することで低抵抗 *n* 型薄膜が成長可能である。我々は, これまでに大気圧化学気相堆積(AP-CVD)法による *r* 面サファイア基板上への Ga 添加 ZnO(GZO)薄膜の成長とフォトルミネッセンス(PL)特性を報告してきた[1,2]。室温で $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以上のキャリア濃度を有する GZO 薄膜を得ており, キャリア濃度の上昇に伴う多体効果によるバンド端(NBE)発光の高エネルギー側へのシフトを観察している。ZnO の *pn* ホモ接合による電流注入型発光デバイスの実現には, 10^{17}cm^{-3} を越えるホール濃度を有する *p*-ZnO 薄膜が必要である。*p* 型不純物添加については多くの報告があるが, 不純物添加に伴う結晶性低下, 不純物分布の不均一性, 再現性などの問題が残されている。また Lyons らは, 酸素(O)格子位置を置換した窒素原子(N)(N_O)が深い準位を形成することを理論的に予測している[3]。本研究は, AP-CVD 法によって N 添加 ZnO 薄膜を成長し, N 添加が ZnO 薄膜の光学的特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

[実験方法] ZnO:N 薄膜は, Zn 原料に高純度 Zn 粉末, O 原料に H_2O , N 原料に窒素希釈アンモニア(N_2+NH_3)ガスを用いた AP-CVD 法によって *r* 面サファイア基板上に成長した。基板温度(T_S)を 725 °C, Zn 原料温度(T_Zn)を 575 °C, H_2O 原料温度($T_\text{H}_2\text{O}$)を 54 °C, Zn 用キャリアガス流量(F_Zn)を 120 SCCM 共通とした。 N_2+NH_3 流量(F_NH_3)は, 0, 5, 10, 15 SCCM とした。 H_2O 用キャリアガス流量($F_\text{H}_2\text{O}$)と F_NH_3 の総和は 320 SCCM とした。成長時間は, 2 時間とした。作製した試料は, 大気圧中あるいは N_2+NH_3 雰囲気中での熱処理を施した。成長した薄膜は, X 線回折測定, 走査型電子顕微鏡観察, PL 及び PL 励起 (PLE) スペクトル測定, 光音響 (PA) スペクトル測定によって評価した。

[実験結果と議論] F_NH_3 を 0, 5, 10, 15 SCCM と変えて無添加 ZnO 及び ZnO:N 薄膜を成長

した。いずれの as-grown 薄膜の PL スペクトルも ~390 nm の NBE 発光と ~530 nm の緑色(GB)発光からなっていた。NBE 発光に対する GB 発光の強度は $F_\text{NH}_3=5$ SCCM で作製した薄膜で最大であった。一方, バンドギャップ内光音響(PA)信号の強度は $F_\text{NH}_3=5$ SCCM において最小であり, 非発光中心濃度もしくは非発光遷移過程が抑制されていることが明らかになった。

Fig. 1 には, as-grown 薄膜, 大気中及び NH_3 雰囲気中でアニールを施した薄膜の室温における PL 及び PLE スペクトルを示す。アニールを施した薄膜の可視域 PL スペクトルでは, GB 発光に加えて ~720 nm にピークを持つ赤色(RB)発光が見られる。RB 発光に対する PLE スペクトルは, バンドギャップよりも高エネルギーの吸収が支配的であるが, 480~600 nm にかけて吸収帯が見られる。これらの励起過程と放射過程の観察は, Lyons らの提唱している N_O に関する配位座標モデルとも良好に一致している[3]。

<<参考文献>> [1] T. Terasako *et al.*, Thin Solid Films 549 (2013) 12. [2] T. Terasako *et al.*, Surf. Coat. Technol. 230 (2013) 245. [3] J. L. Lyons *et al.*, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 252105.

**現在, 日立造船株式会社

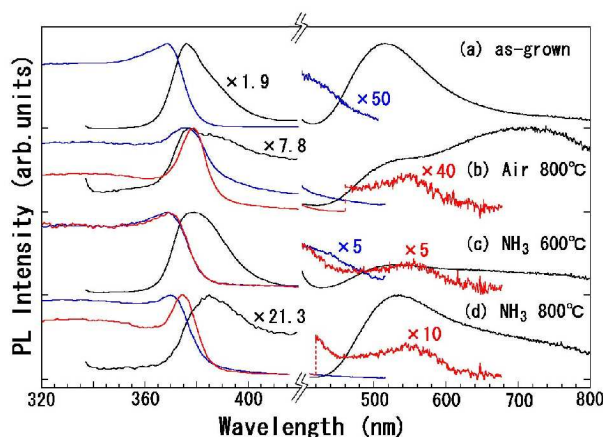


Fig. 1. Room Temperature PL and PLE spectra for (a) undoped and (b)-(d) annealed ZnO films (b: air, 800 °C; c: NH_3 , 600 °C and d: NH_3 , 800 °C). The blue and red lines indicate PLE spectra for GB and RB emissions, respectively.