

ZnO薄膜中にドーピングしたEuドナーと水素の働き Contribution of europium and hydrogen donors in ZnO films

NTT デバイスイノベーションセンター, [○]赤沢方省

NTT Device Innovation Center, [○]Housei Akazawa

E-mail: akazawa.housei@lab.ntt.co.jp

【はじめに】 ZnO膜中の外因性ドナーとしては、Ga、Alが最もよく研究されているが、近年は水素ドナーの寄与が認識されつつある。3価イオンはZnO中でドナーになる素質があり、ドナー種ごとの到達可能な最小抵抗率がいくらになるかは興味深い問題である。我々はH₂Oガスを用いてEuドーピングZnO膜を成膜することで膜中に水素を含有し、光学活性になったEu³⁺イオンが612 nmの赤色発光を示すことを見出している[1]。電流注入型の発光デバイスを目指すには、電気的特性を把握しておく必要があり、EuとHのドナー特性とアニールによる電気的活性化について調べた。

【実験】 ZnO:Eu (1 at.%)ターゲットとEu₂O₃ターゲットの同時スパッタにより、ZnO:Eu膜を形成した。導入ガスはアルゴンのみか、もしくは酸素源としてO₂あるいはH₂Oを追加導入した。

【Euドナーの特性】 ZnO:Eu (0.9 at.%)膜をガス導入なしで室温成膜した。膜厚に対するキャリア密度(*n*)、ホール移動度(*μ*)、抵抗率(*ρ*)を左下図に示す。Euをドーピングすることで、キャリア密度2.5×10²⁰ cm⁻³が得られている。抵抗率1.8 mΩcmの値は同じ成膜条件で得られたアンドープZnO膜の値3 mΩcmよりも低く、Eu³⁺のドナー効果が認められた。200°Cで成膜した場合、アンドープZnOでは内因性ドナーがつぶれて、500 mΩcmまで高抵抗化するのに対し、ZnO:Euでは6 mΩcmと2桁程度低い値に留まった。この結果もEu³⁺のドナーとしての寄与を保証している。

【水素ドナーの効果】 H₂OとO₂で成長した場合の抵抗を比較すると、前者の方が1桁低い値を示すことから、水素ドナーの寄与が示唆された。しかしH₂OガスはZnOの酸化をも促進するため、ガス導入なしの成膜に比べて抵抗率は1桁高かった。O₂ガスで成膜したZnO:Eu膜を水素中、真空中、酸素中にてアニールしたところ、右下図に見られるように水素雰囲気中に限り、350-450°Cにおいてシート抵抗の低減が見られた。一方、酸素中あるいは真空中でアニールした場合は、抵抗率は逆に高くなった。同様にH₂Oで成膜した試料を水素中でポストアニールしたところ、アニール温度の上昇とともに、450°Cまで抵抗値が単調に下がった。以上の傾向は、GZO膜における観測結果と同様であり、水素はEu³⁺ドナーを活性化する働きをも有していることが分かる[2]。

[1] JAP **114** (2013) 153502; [2] JVST A **32** (2014) 051511

