

ZnO系透明導電膜の特性とPLスペクトルの対応

Correspondence between PL spectra and conductive properties of ZnO films

NTT デバイスイノベーションセンタ, [○]赤沢方省

NTT Device Innovation Center, [○]Housei Akazawa

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

【はじめに】ZnOのPL測定は、これまで主に単結晶やエピタキシャル薄膜の品質をバンド端発光により評価することを第一義に行われてきた。一方、長波長域に出現する欠陥由来の発光の電子遷移の同定は、まだ完全には決着していない。アンドープZnO透明導電膜の導電性は欠陥に由来するが、輸送特性とPLスペクトルを関連づけた報告は非常に少ない。本研究では、様々な条件のもとで成膜したアンドープZnO膜のPLスペクトルを取得し、導電性と発光特性の関係を調べた。

【実験】ZnOターゲットを備えたECRスパッタ法により、ガラス基板上にZnO透明導電膜を室温成膜した。PL測定は、He-Cdレーザー (325 nm) で励起して、室温スペクトルを得た。ZnO膜中で励起光が吸収され、基板の影響が及ばない膜厚 (250 nm以上) の試料について測定した。

【膜厚特性】酸素供給なしで成膜したアンドープZnO透明導電膜のPLスペクトルを左下図に示す。400 nmよりも短波長だけに強度を有するバンド端発光のみが観測されている。膜厚の増加に伴い、バンド端発光強度は一定に落ち着いた。一方、抵抗率は成膜初期において膜厚とともに変化し、3 mΩcmで飽和した。これはZnO結晶子の構造が膜の上部で定常になったことを反映しているが、このときPLスペクトルも定常となり、励起光の表面からの侵入領域の情報だけを拾っている。欠陥発光がないのは、バンド端発光優位に励起エネルギーが消費されているためと考えられる。

【強還元性膜の欠陥】成膜中の酸素の供給量に比べてAr流量が大きいと、膜が還元的になり、可視域の透過率が低下するが、これは酸素を加えることで解消する。可視域の光吸収は酸素と結合していない格子間亜鉛原子 (Zn_i) に原因がある。実際、Zn単結晶の光学スペクトルは、可視域に吸収を持っている。このような Zn_i リッチなZnO膜のPLスペクトルを右下図に示す。400 nmから480 nmにかけて裾を引いており、この部分が Zn_i の寄与に相当している。 Zn_i は伝導帯の直下に浅い準位を形成するので、バンド間吸収で生じた励起エネルギーが Zn_i にトラップされた後に、価電子帯へ遷移する発光と同定される。このような400-500 nmに強度を有するPLスペクトルは、著しく格子が乱れた結晶で観測される現象である。ZnO中に半径の大きな希土類イオンを相当量ドーピングして高温でアニールすると、格子が乱されて Zn_i が大量生成し、同様なスペクトルが得られる。

【O₂導入による欠陥】酸素ガスを導入して成膜すると、その流量によっては結晶格子が乱れ、欠陥が発生する。その場合、バンドエッジから欠陥発光まで緩やかに続く発光が得られた。

