

ZnO系透明導電膜の特性とPLスペクトルの対応 II

Correspondence between PL spectra and conductive properties of ZnO films - II

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】我々はZnO透明導電膜の特性と発光スペクトルを関連づけることで、導電性の起源となる格子欠陥の構造に迫ることを目的に研究を行っている。今回は、最適条件で成膜した高透明で低抵抗なZnO膜、格子間Znを含み可視域に吸収のあるZnO膜、および酸素ガス導入によりZn空孔などの格子乱れを生じたZnO膜のPL特性について報告した。今回さらにプロセス条件を振ることで生じる変化として、成膜時の温度の影響とプラズマ照射の影響について調べた。

【実験】試料となるZnO膜は、ECRスパッタ法により、酸素ガス導入なしでガラス基板上に成膜した。PL測定はHe-Cdレーザー（波長325 nm）で励起して、室温スペクトルを取得した。

【成膜温度の影響】成膜温度を上げた場合、酸素供給が十分でないと、結晶中に欠陥が導入される。左下のPLスペクトルには、バンド端発光に隣接して、格子乱れによって生成する格子間Znからの400–480 nmの発光に加えて、500 nmから600 nmに連続する発光と600 nmから700 nmまでの発光が連続している。一般に600–700nmに生じる欠陥発光の起源は、格子間酸素 (O_i)あるいは亜鉛空孔 (V_{Zn})と言われているが、今の場合、酸素の供給がないので V_{Zn} の可能性が有力である。また500 nmの発光も V_{Zn} に帰属される。成膜温度を350°Cまで上げるとバンド端発光が弱まった。この理由としては、酸素量が不足して発光に必要なZnO格子が形成できないことが考えられる。加熱成膜するとZnO膜は高抵抗になるので、 V_{Zn} はアクセプターとして働くことを示唆している。

【プラズマ照射の影響】アンドープZnO膜にECRアルゴンプラズマを照射することで、透明導電特性が向上することを既に報告している[1, 2]。プラズマ照射によりバンド端発光の強度が1/4程度に減少した。これは導電性が高まって励起子の非輻射再結合が促進されたためと考えられる。右下のPLスペクトルには550 nmにピークを持つ欠陥発光が出現している。アルゴンイオンの衝突によりアニオン（酸素）原子が優先的に脱離し、表面近傍に酸素空孔 (V_O) が生成する。照射前のZnO膜中に含まれる酸素が少ないほど550 nmの発光が明瞭に見られることから、550 nmの発光は V_O に対応すると結論できる。しかし低抵抗化の起源が V_O ドナーであると即断はできない。新たに生成した V_O にトラップされた水素原子がドナーになっている可能性も十分にある。

[1] APEX 2 (2009) 081601, [2] JVST A 29 (2011) 031304

