

残留 Ar を伴う Al 添加 ZnO 透明導電膜の化学結合状態

Chemical-bonding states of transparent conductive Al-doped ZnO films containing retained Ar atoms

高知工科大総研¹, 産総研先進コーティング技術研究センター²

○山本 哲也¹, 野本 淳一², 牧野 久雄¹, 土屋 哲男²

Kochi Univ. of Tech., Res. Inst.¹, AIST, ACT.²,

○Tetsuya Yamamoto¹, Junichi Nomoto², Hisao Makino¹, Tetsuo Tsuchiya²

E-mail: yamamoto.tetsuya@kochi-tech.ac.jp

【背景】直流マグネトロンスパッタリング法による薄膜成膜時においては反跳アルゴン (Ar) の膜内残存による成膜緩和後での残留圧縮応力などへの影響がこれまで議論されてきている。我々は Al 添加 ZnO 透明導電多結晶薄膜において残留 Ar の定量化及び前記応力への影響について報告した [1,2]。一方で実験とは別に残留 Ar が ZnO 結晶中で格子間を占有する (Ar_i と略記) と共に近傍で点欠陥発生はないとの仮定の下, 第 1 原理バンド構造電子計算法による全エネルギー最小条件構造最適化を行った。結果, 十分な収束が得られた。本発表では Ar_i -第 1 近接 Zn (Zn_{1st})-第 2 近接 O (O_{2nd}) との間で生成される化学結合状態の特徴を議論する。

【計算方法】第 1 原理バンド構造電子計算は密度汎関数法に基づく VASP コード (平面波基底 PAW 法) を用いた。本研究では計算モデルはスーパーセル法を採用、 $Zn_{100}Ar_1O_{100}$ のサイズとし, 一般化勾配近似 (GGA(PBE-SOL 型)) を行った。価電子軌道とする Zn 3d のオンサイトクーロン相互作用エネルギー U (GGA+U) は 8 eV (ハバードモデル補正) とした。

【結果と考察】図 1 (a), (b) は, 各々, 断面図と頂上図とを示す。計算された原子間距離 $D(Ar_i-Zn_{1st})$ は Ar と Zn との共有結合半径の和に近い大きさとなった。 Ar_i の存在は Zn-O 4 配位化学結合の中, 化学結合力の弱い c 軸方向の原子間距離 $D(O_{2nd}-Zn_{1st})$ を 1.97 から 2.29 Å まで増大させる。その結果, Zn_{1st} から O_{2nd} への電荷移動を抑止する。電荷分布解析から前記電荷は Ar_i-Zn_{1st} 間に π 結合的な様相での役割を担うことが判った。Zn 3d と Ar 3p との反結合状態が価電子帯内にあることから Ar_i-Zn_{1st} 化学結合力は 2 原子分子同様に弱い。本計算結果は Zn 原子の空孔発生及び移動が始まる温度領域程度まで Ar_i は膜中から抜けない可能性を示唆する。

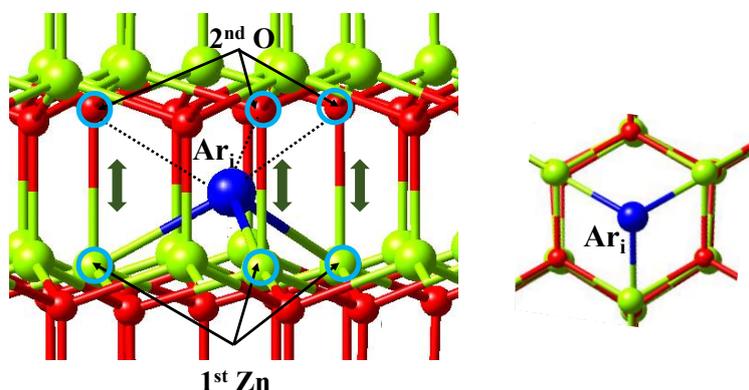


図 1. ZnO: Ar_i の (a) 断面図 と (b) 頂上図.

【参考文献】(1) J. Nomoto et al., J. Appl. Phys. 124, 065304 (2018). (2) J. Nomoto et al., ACS OMEGA 4, 14526 (2019).