## 酸素雰囲気アニールによる ZnO 自立ナノロッドの電気絶縁化とそのナノ分光・電気特性評価 Nanospectroscopic / *in-situ* electrical analyses of individual ZnO free-standing nanorods insulated by thermal annealing in oxygen ambient

## 信州大学, (M1C)村田 雄生, (M1C)宮嶋 航汰, °渡辺 健太郎 Shinshu Univ., (M1C) Yuki Murata, (M1C) Kota Miyajima, °Kentaro Watanabe E-mail: <u>kentaro watanabe@shinshu-u.ac.jp</u>

【背景】 圧電材料として一般的な PZT は Curie 点(350°C)以上の高温で圧電性を失うため,高温下 の超音波探傷試験などの圧電応用には適用できない。一方、ZnO などのワイドギャップ半導体は、 ウルツ鉱型結晶構造の[0001] (+c) 方向が圧電性を有する極性軸であり、Curie 温度が存在しないた め、高温用圧電材料として優れる。更に我々は,直径 100nm 程度以下の ZnO 単結晶ナノロッド(NR) は、バルク単結晶に比べて100倍ほど高い4%もの弾性歪を保持でき、大きな圧電応答が期待でき ることを見出した[1]。よって ZnO 自立 NR は,個々の結晶が高温下でも高い圧電応答を示しう るため、高温下の超音波探触子材料として潜在的に優れる。しかし実際には、ZnO の合成プロセ スに由来して格子間 H<sub>l</sub>等の不純物原子や,ZnOの組成ずれによる格子上の格子空孔 V<sub>Zn</sub>,Voや格 子間原子 Zn<sub>1</sub>, O<sub>1</sub>等がバンドギャップ内にドナー性欠陥準位を形成して n型の導電性を持ちやすく、 自由電子が圧電電荷を相殺して圧電応答が劣化することが課題である。本研究ではO2雰囲気中ア ニール処理による ZnO NR の電気絶縁化を実現し、またその微視的起源を探ることを目的とした。 【実験】Au 薄膜/Si(111)基板上に溶液成長(CBD)法により化学合成した[0001]配向 ZnO 自立 NR 配列[Fig. 1(a)]を試料とし、その電気絶縁性を高めるため、1atm, O2雰囲気中で 200-600℃, 1 hour のアニール処理を行った。アニール処理前後の個々のZnONRの電気伝導率σは、独自の「その 場差分 I-V 法[2]」を用いてそれぞれ評価した。バンドギャップ内のドナー性欠陥準位のエネルギ ーおよび空間濃度分布は、カソードルミネセンス(CL)顕微分光法による ZnO NR 局所のバンド端 再結合発光(NBE CL: E<sub>NBE</sub> ~ 3.3 eV)と欠陥再結合発光(Defect CL: E<sub>Defect</sub> ~ 2 eV)を分光検出し調べた。 【結果・考察】以下①~⑥の微視的知見を得た(これら知見の解釈の詳細は講演にて述べる)。 ①O2雰囲気中のアニール処理によって、アニール温度が高いほどσは低減し、σが2桁低減する。 ②アニール前後の ZnO NR の CL 特性はアニール温度域 I [T < 300 ℃]、II [300 ℃ < T < 550 ℃]、</p> および III [T>550 °C]に大別される[Fig. 1(c)(d)]。

③CL スペクトルの NBE CL / Defect CL ピーク強度比は温度域 I および III で低く、温度域 II で 最も高かった[Fig. 1(c)(d)]。

④温度域 II を境に支配的な Defect CL ピークは 2.0 eV→1.8 eV に遷移した[Fig. 1(b)]。

⑤NBE CL と Defect CL の発光分布はいずれの温度域でも相補的である[Fig. 2 & Fig.3]。Defect CL 発光は、温度域Iでは[0001](+c)面で支配的だが、温度域II, IIIでは{1-100}(m)面で支配的である。以上から、アニール処理による電気特性の変化は ZnO 結晶面ごとに異なることから、m 面成長を抑制し、+c 面成長分域のみからなる NR 配列を作製することで、電気特性を均質化し、アニール処理による電気絶縁性の向上も容易になるという材料設計指針も得られた。

【謝辞】本研究は科研費基盤研究(B)[20H02632]および文部科学省卓越研究員事業の支援を受けた。

参考文献 [1] K. Watanabe, et al., ACS Nano 9, (2015) 2989. [2] K. Watanabe, et al., Nat. Commun. 7, (2016) 10609.



Fig. 1 (a) Side-view SEM image of [0001] (+*c*)-oriented ZnO NR arrays grown on Au film / *n*-Si(111) substrate. (b) CL spectra of ZnO NR annealed in O<sub>2</sub> at 1 atm. (c) Annealing temperature dependence of CL peak intensities in the range of E > 2.8 eV (*I*<sub>NBE</sub>) and that of E < 2.8 eV (*I*<sub>Defect</sub>). (d) Corresponding CL peak intensity ratios (*I*<sub>NBE</sub> / *I*<sub>Defect</sub>).



Fig. 2 (a) Top-view SEM image of a ZnO NR annealed at 200°C in O<sub>2</sub> at 1 atm. A [0001] top-plane (+c) and six {1-100} (*m*) planes are indicated. (b) NBE CL map at 3.32eV. (c) Defect CL map at 2.06eV.



Fig. 3 (a) Top-view SEM image of a ZnO NR annealed at 350°C in O<sub>2</sub> at 1 atm. (b) NBE CL map at 3.37eV. (c) Defect CL map at 2.03eV.