

# 残留 Ar を伴う ZnO 薄膜の化学結合状態

## Chemical-bonding states of ZnO films containing residual Ar atoms

高知工科大総研<sup>1</sup>, 産総研先進コーティング技研センター<sup>2</sup> °山本 哲也<sup>1</sup>, 野本 淳一<sup>2</sup>,

牧野 久雄<sup>1</sup>, 中島 智彦<sup>2</sup>, 土屋 哲男<sup>2</sup>

Kochi Univ. of Tech., Res. Inst.<sup>1</sup>, AIST., ACT.<sup>2</sup>, °Tetsuya Yamamoto<sup>1</sup>, Junichi Nomoto<sup>2</sup>,

Hisao Makino<sup>1</sup>, Tomohiko Nakajima<sup>2</sup>, Tetsuo Tsuchiya<sup>2</sup>

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, 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, 十分な該エネルギー収束が得られた。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。 $Ar_i$  の残留は 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。それは  $Zn_{1st}$  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  $\pi$  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  $Zn_{1st}$  原子の移動を促す温度領域程度まで  $Ar_i$  は膜中から抜けない可能性を示唆する。

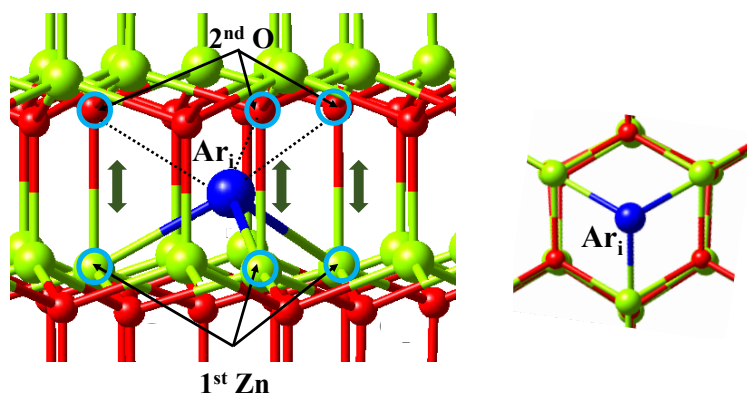


図 1. ZnO:  $Ar_i$  の (a) 断面図 と (b) 頂上図.  $Ar_i$  は格子間残留 Ar,  $1^{st}$  Zn 及び  $2^{nd}$  O は本文中,  $Zn_{1st}$  及び  $O_{2nd}$  と表記。

【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).