L-42

Off-Axis PLD 法を用いた ZnO : Al 薄膜の発光特性

Photoluminescence Characteristice of ZnO : Al_2O_3 Composite Thin Films Fabricated by Off-Axis Pulsed Laser Deposition Method

○加藤将人 [1]，和田雅貴 [2]，胡桃聡 [3]，松田健一 [3]，鈴木薫 [3,4]
*Yukihito Kato[1]，Masataka Wada[2]，Satoshi Kurumi[3]，Ken-ichi Matsuda[3]，Kaoru Suzuki[3, 4]

Abstract: Zinc oxide related materials have a possibility of begin an ingredient for near-ultraviolet light emitting devices. In this study, ZnO films were grown by off axis pulsed laser deposition on sapphire (0001) substrates. The target bulk used in this study was a composite of ZnO and aluminum oxide powder. As a result, the film of off-axis was shown four peaks indicating the exciton emission of light and the blue emission of light were confirmed by photo luminescence measurement. And four peaks became dominant by increasing mixed quantity of the aluminum oxide powder.

１．研究背景

1990 年代初め，窒化ガリウム(GaN)系青色発光デバイスが開発され，青色 LED や白色 LED などに多用されている．しかし，Ga 系材料はレアメタルであるため産出量が少なく，材料費が高価である．そのため近年では，資源が豊富で安価な酸化亜鉛(ZnO)を代替材料として用いる青色発光デバイスの研究がなされている．ZnO のエネルギーギャップ(E_g)は 3.37 eV であり，GaN の E_g = 3.40 eV に近く，380 nm 付近のエキシトン発光することが知られている．[1]しかし，380 nm の発光は近紫外領域の波長であるため可視光波長の発光デバイスを製作するには E_g の調整を行う必要がある．

過去の研究において我々は on-axis PLD 法(Pulsed Laser Deposition)[2]を用いることで Al がドープされた ZnO 薄膜を作製した．この薄膜は，約 420 nm～470 nm 付近の青色発光を示し，ZnO のみに比べ強い青色発光が観測された．しかし，成膜した膜表面にドロップレットと呼ばれる堆積物が多く付着し，平滑性が保てないことから，素子化に不適切である．

本実験では，ドロップレットが少ない平滑な薄膜を作製する為にターゲットと基板を垂直に設置し，アブレーションプルムの進行と平行な方向に成膜する方法(off-axis)を用いた．さらに，ZnO 粉末に Al_2O_3 粉末を 0~3 wt%混入したものをターゲットとして作製し，ZnO 薄膜を成膜した．2 つの方法を組み合わせることで，膜表面の平滑さと青色発光の両立を目指した．

２．実験方法

Fig 1 に実験概略図を示す。使用するターゲットの原材料は ZnO 粉末(SOEKAWA，99.99 %)を使用した．Al のドーピングは Al_2O_3(SOEKAWA, 99.99 %)粉末を ZnO 粉末に 0~3 wt%混入させることで行った．これらの粉末を 80 kN で 30 min 加圧することで PLD ターゲットを形成した．ZnO を成膜する基板はサファイア基板(Al_2O_3)(0001)(10×10×0.5 mm)を使用し，ターゲットの側面方向に基板を設置して成膜を行った．成膜中の基板温度は 300 K とした．PLD 法の光源は波長 355 nm，パルス幅 20 ns，レーザエネルギー320 mJ の Nd : YAG レーザ(LOTIS TII，PS-2225M)を使用した．成膜時間は 60 min とした．チャンバー内の気圧には，1.5×10^{-5} Torr まで排気した後，アクセプタとして窒素ガスを流入し 4.0×10^{-2} Torr に調節した．作製したサンプルの発光特性は波長 325 nm の He-Cd レーザ(金門製作所 IK525IR-C)を励起光源とし，分光器(分光計器 Atras-25)を用いてフォトルミネッセンス(PL)測定を行った．また，集束イオンビーム装置による SIM(Scanning Ion Microscope)像観察を行い，膜表面の平滑さを確認した．さらに，分光器(EPP 2000-UVN-SR-50)を用いて透過率測定を行い，タークプロット法による E_g の算出を行った．

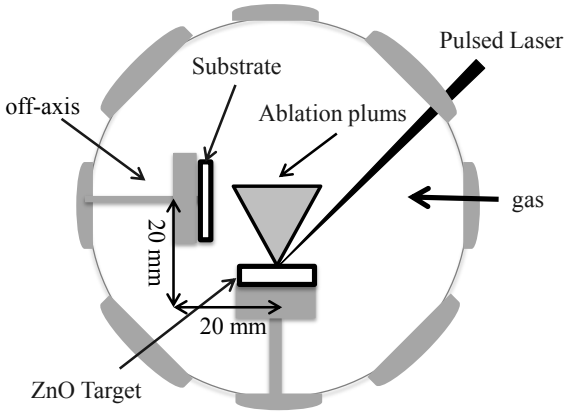

Fig 1. 実験装置の概略図

１：日本大学理工学部電気工学科, 学生　２：日本大学大学院理工学研究科電気工学専攻, 院生　３：日本大学理工学部電気工学科, 教員　４：先端材料科学・材料創造研究センター

３．実験結果

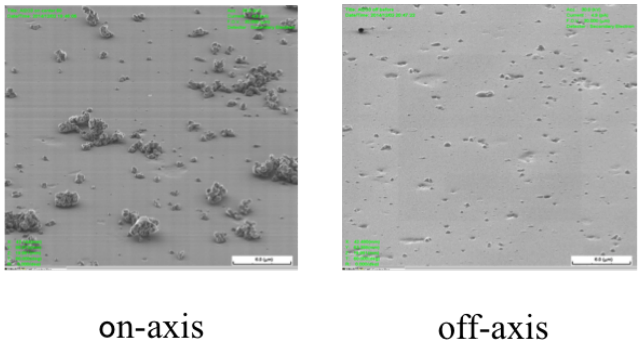

Fig 2.　薄膜表面観察結果

Fig 2 は SIM 像による膜表面を観察した結果である．on-axis 法による成膜を行うことで，約 3 μm 程度のドロップレットが多く付着していることが確認された．これに対して，off-axis 法による成膜を行うことにより，ドロップレットの付着を抑制することに成功し，p-n 接合に適した平滑な膜表面を保つことができた．

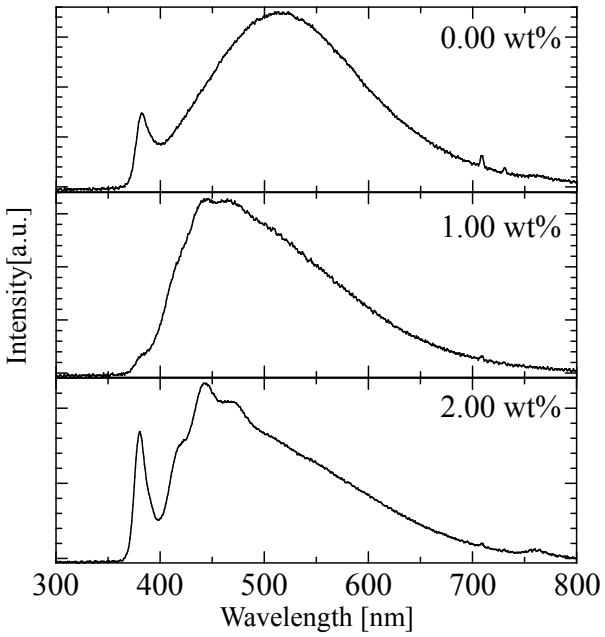

Fig 3.　PL 測定グラフ

Fig 3 は PLD 法によって成膜した ZnO 薄膜の発光特性を測定した結果である．全てのサンプルにおいて 380 nm に ZnO のエキシトン発光が確認された．また，約 500 nm～550 nm 付近に酸素欠損によって発生した欠陥準位が確認された．[3]ターゲットに Al_2O_3 粉末を混入した場合，エキシトン発光と同時に，約 420 nm～500 nm 付近に青色の発光を示す4つのピークが確認された．これは Al ドープにより不純物準位が形成されたためと示唆される．[4]また，Al_2O_3 粉末の混入量を増やすことにより 4 つのピークが支配的になったことが確認された．

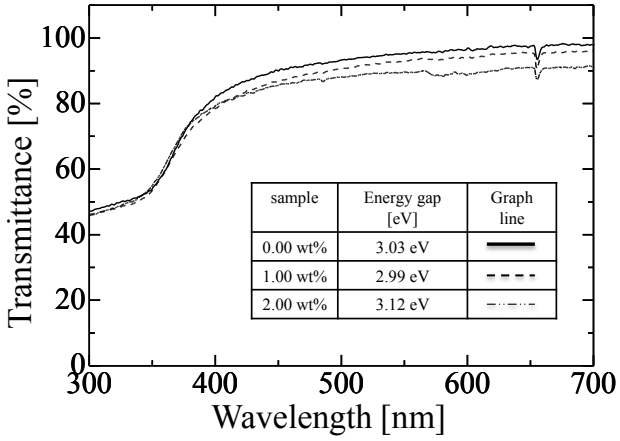

Fig 4.　透過率測定グラフ

Fig 4 は透過率測定をし，タークプロット法に用いて E_g の算出を示した結果である．全てのサンプルにおいて，300 nm～450 nm において ZnO による光の吸収が確認された．また，450 nm~700 nm において透過率が約 90%以上に増加した．

Al を混入させることによる E_g 変化は認められなかった．

４．まとめ

本実験では，off-axis PLD 法を用いて ZnO：Al 薄膜を作製することにより，表面の平滑さ青色発光強度増幅の両立を目指した．off-axis 法を導入することで，膜表面の平滑さを保ちつつ Al に起因する 400 nm～500 nm 付近の青色発光を有した ZnO：Al 薄膜を作製することができた．

今後の進展として成膜したサンプルについてホール測定を行い，青色発光デバイスの作製を行っていく．

参考文献

［1］X. M. Fan, J. S. Lian, Z. X. Guo, and H. J. Lu, Appl. [Surf. Sci., **239**, 176 (2005).

［2］T. Uehara, S. Kurumi, K. Takase and K. Suzuki, Appl. Phys. A., Vol. 101, p. 723 (2010).

［3］K. Iwata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara and S. Niki, J. Cryst. Growth, **209**, 526 (2000).

[4] M. Wang et al., Mater. Lett., **61**, 1118 (2007).