

Off-axis PLD 法による Mg ドープ ZnO の成膜 Deposition of Mg-doped ZnO by off-axis pulsed laser deposition method

○三瓶賢哉¹, 庵下力¹, 佃勇人², 胡桃聡³, 松田健一³, 鈴木薫^{3,4}

* Kenya Sanpei¹, Riki Anshita¹, Hayato Tsukuda², Satoshi Kurumi³, Ken-ichi Matsuda³, Kaoru Suzuki^{3,4}

Abstract: Zinc oxide materials have the possibility to development blue light emitting devices and near-ultraviolet light emitting devices. In this study, Mg-doped ZnO films were grown by pulsed laser deposition(PLD) on quartz substrates. In the XRD profile, the half value width narrowed due to off-axis PLD. In the surface observantion results by FE-SEM, reduced droplets were observed on the substrate after deposition. Transmittance of the all samples in visible light region were 80 % to100 %. Absorption attributed from ZnO energy gap was shown from 200 nm to 400 nm. Band gap increased(3.0+0.21 eV) by Mg doping.

1. 研究背景

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、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]またZnOはMgをドーピングすることにより、バンドギャップが増加する^[2]。これにより深紫外発光素子の開発ができ、水の殺菌への応用も期待できる。

過去の研究において我々は on-axis PLD 法(Pulsed Laser Deposition)^[3]を用いることでZnO薄膜を作製した。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。

本稿では、ドロップレットを減らして結晶性の良いZnO薄膜を作製する為にターゲットと基板を垂直に設置し、アブレーションプラズマ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MgO粉末を10 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、高バンドギャップ化に加え、膜表面の平滑性と結晶性のあるZnO薄膜の作製を目指した。

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。MgのドーピングはMgO粉末をZnO粉末に0 wt%及び10 wt%混入することで行った。これらの粉末を80 kN

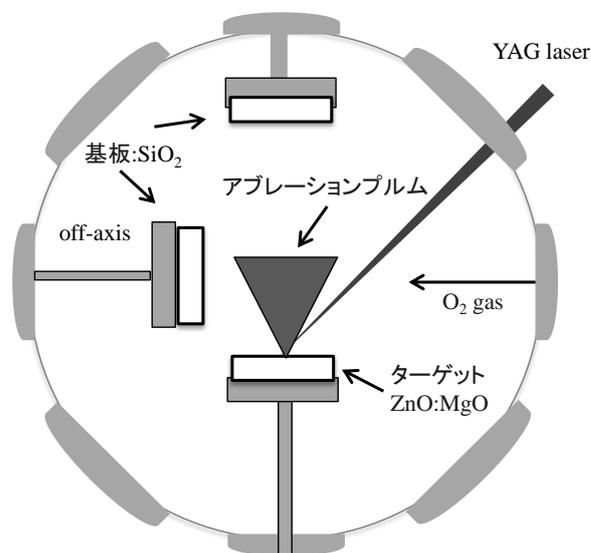


Fig. 1 Experimental system of PLD method

で30 min 加圧することでPLDターゲットを形成した。ZnOを成膜する基板は石英基板(SiO_2) (10×10×0.5 mm)を使用し、ターゲットに対して垂直方向と平行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レーザー(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、酸素ガスを流入し 4.0×10^{-2} Torrに調節した。また、X線回折分析XRD(Rigaku RINT2000)による結晶性の確認をした。また、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM HITACHI, S-4500)による、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。

1 : 日大理工・学部・電気 2 : 日大理工・院・電気(前) 3 : 日大理工・教員・電気 4 : 先端材料科学・材料創造研究センター

3. 実験結果

Fig. 2は成膜した ZnO 薄膜を XRD により結晶性を測定した結果である。全てのサンプルにおいて ZnO の (0002)面のピークが確認された。Mg ドーピングによる結晶性の差異はなかった。Off-axis では半値幅が狭まり結晶性の改善がみられた。

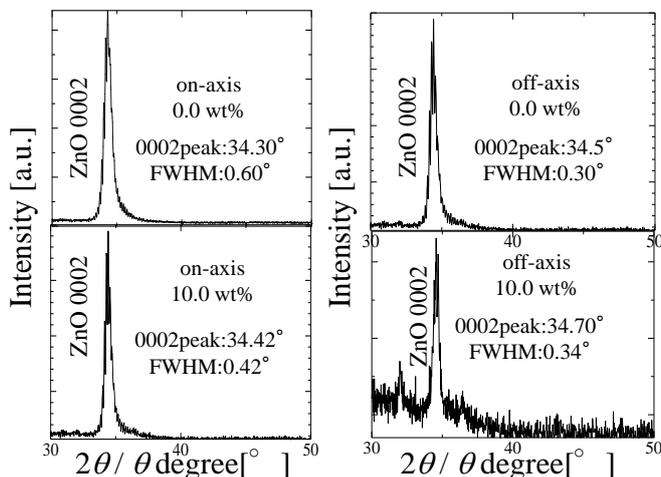


Fig. 2 XRD profile of the deposited ZnO film

Fig. 3は電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による、膜表面の平滑さを確認した結果である。On-axis の場合は、多量のドロップレットが付着した。Off-axis において、ドロップレットの減少が確認され、平滑性のある ZnO 薄膜が得られた。

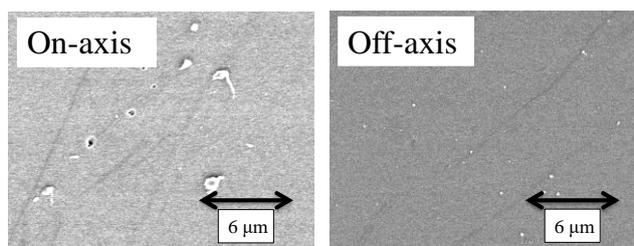


Fig. 3 Surface observantion results by FE-SEM

Fig. 4は成膜した ZnO 薄膜(On-axis), Fig. 5は成膜した ZnO 薄膜(Off-axis)の透過率を測定した結果である。可視光領域において透過率 80~100%の透明性が得られた。また、200 nm~400 nm にかけて ZnO のバンドギャップに由来する光吸収が確認された。Mg ドーピングによりバンドギャップが 0.0 wt%で 3.01 eV, 10.0 wt%で 3.22 eV となり 0.21 eV 増加した。Off-axis PLD 法による光吸収率は 70~80%に減少した。また、Mg ドーピングによりバンドギャップが 0.0 wt%で 3.00 eV, 10.0 wt%で 3.21 eV となり 0.21 eV 増加した。

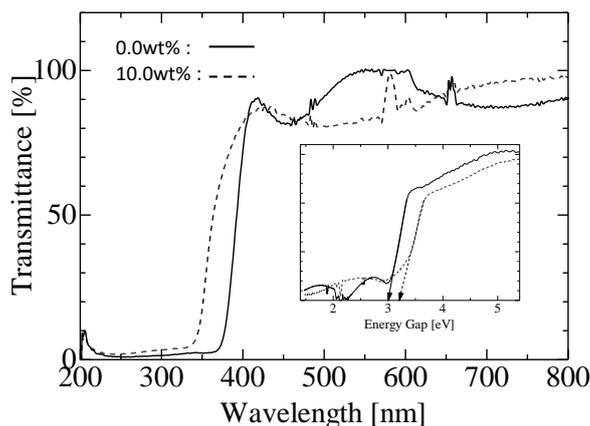


Fig. 4 Transmittance spectrum of the deposited on-axis ZnO film

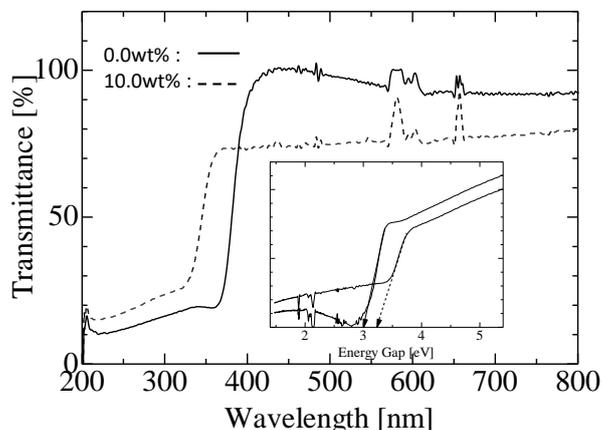


Fig. 5 Transmittance spectrum of the deposited off-axis ZnO film

4. まとめ

XRD より Off-axis では半値幅が狭まり結晶性の改善がみられた。FE-SEM による表面観察結果では Off-axis によって成膜後の基板にドロップレットの減少が見られた。透過率測定では、2つのサンプルで可視光領域における 70~100%の透明性が得られ、200nm~400 nm にかけて光吸収が確認された。Mg ドーピングにより、バンドギャップが増加した。

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] P. Bhattacharya, Rasmi R. Das, and R. S. Katiyar, Appl. Phys. Lett. 83, 2010 (2003).
- [3] T. Uehara, S. Kurumi, K. Takase, and K. Suzuki, Appl. Phys. A, Vol. 101, p. 723 (2010).