

(様式第5号)

## ZnO 薄膜の構造解析 Structural Analysis of ZnO Thin Film

梶山博司 徳島文理大学  
Hiroshi Kajiyama Tokushima Bunri University

久保山真 九州大学  
Shin Kuboyama Kyushu University

### 1. 概要

プラズマ CVD 法で合成した ZnO 薄膜は紫外線照射によりフォトクロミズム転移する。本研究では、ZnO 薄膜の結晶構造に及ぼす紫外線照射の影響を、Zn-K 吸収端の広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) スペクトル測定により調べた。その結果、Zn 原子の周囲の局所構造は紫外線照射により変化していることを明らかにした。

ZnO thin films are synthesized by using a plasma-assisted chemical vapor deposition apparatus. The film shows a photochromic transition by an exposure to UV photons. In this study, the effects of UV exposure of the ZnO film are studied by measuring an extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) at the Zn-K edge. It is confirmed that a local atomic structure around Zn atoms of the photochromic ZnO film is definitely changed as a result of UV irradiation.

### 2. 背景と目的

ワイドバンドギャップ半導体は、LED 素子、光触媒材料、熱電変換素子、透明電極材料、化粧品などで幅広く使用されている。こうした中、2013 年に発表された無機固体薄膜蓄電池(中澤明、“二次電池”、特許国際公開番号 WO2012/046325 A1)には、充放電材料としてワイドバンドギャップ酸化物半導体がいわれていることから、新たなデバイス応用例として注目された。我々は、極超短波 (VHF) プラズマ CVD 製膜装置を用いて蓄電作用のある ZnO ナノ結晶材料を創製し、電池応用や物性研究を進めている。

図 1 に ZnO 薄膜を合成した VHF プラズマ CVD 製膜装置の概略を示す。ZnO 薄膜は、亜鉛を含む有機金属原料を酸素プラズマ中で解離させて合成する。この方法で合成した ZnO 薄膜は、これまでの ZnO にはない幾つの特徴がある。そのひとつが、製膜直後は透明だった *as grown* 膜が、大気中室温での紫外線照射により黒く着色するという事実である。このような着色現象はフォトクロミズム (PC) 転移と呼ばれている。PC 転移した ZnO 試料を 500 K 付近で大気加熱すると、*as grown* 膜と同様の透明状態に初期化される。この状態で再び紫外線を照射すると、再び黒く着色する。着色試料を 500 K より高い温度で大気加熱すると、いくら紫外線照射しても着色しない薄膜になる。紫外線照射と加熱により PC 転移と初期化を繰り返すことから、VHF プラズマ CVD 法で合成した *as grown* 膜は非平衡結晶状態にあり、紫外線照射により別の非平衡結晶状態に遷移すると考えられる。着色現象はバンドギャップ準位が形成されたことを意味している。以上を総合して、紫外線照射による PC 転移は結晶状態の変化をとみなすと推定している。

VHF プラズマ CVD 法で合成した ZnO 薄膜の可逆的な PC 転移は、ワイドバンドギャップ半導体の新たな物性領域として注目されている。また、この捕獲準位には充放電作用があることから、持続可能な社会構築に不可欠である次世代蓄電池材料としても期待されている。我々のグループはすでに、捕獲準位形成には何らかの結晶状態変化がともなうことを突き止めているが、その詳細およびメカニズムは不明である [1-4]。

本測定の目的は、ZnO 薄膜の紫外線照射の前後での結晶構造変化、熱処理による結晶状態の関係を、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 計測により明らかにすることである。測定対象の ZnO 薄膜は、微結晶が堆積したもので、膜厚はおおよそ 10  $\mu\text{m}$  である。本実験は、① 透明な *as grown* 膜、② 紫外線照射による PC 転移膜、③ 熱処理による初期化 (透明) 膜について明らかにすることが狙いである。下記 (1)、(2) の結果に基づいて、VHF プラズマ CVD 法で合成した ZnO 薄膜の新規な構造物性の原因解明をめざす。

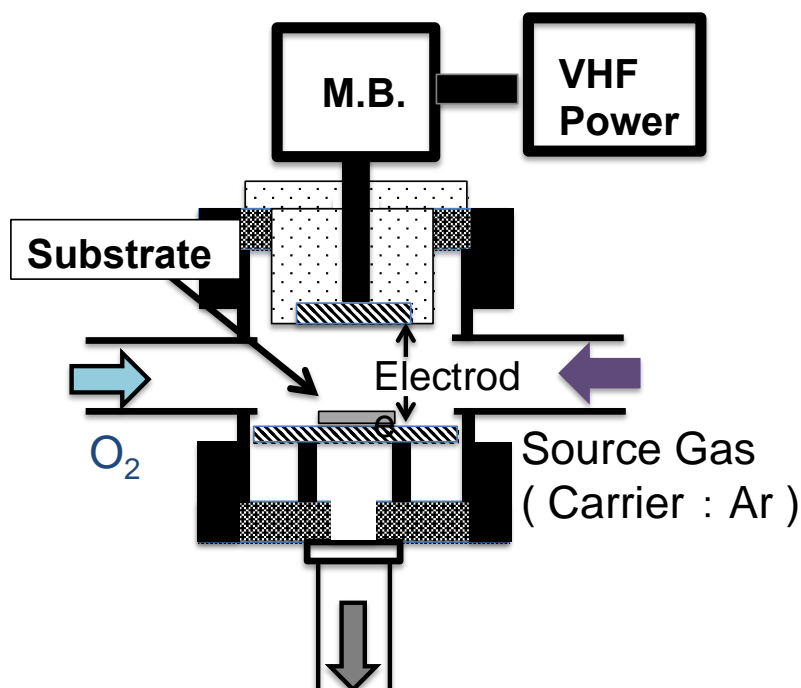


図 1 プラズマ CVD 装置の概略

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

- ・測定試料：ZnO 薄膜 (膜厚 1  $\mu\text{m}$ )
  - as grown 薄膜 A、紫外線照射膜 B、C
- ・測定方法：Zn-K 吸収端 EXAFS を蛍光モードで測定
- ・測定環境：大気中、室温
- ・解析方法：フーリエ変換による動径分布解析

### 4. 実験結果と考察

試料 A、B、C の Zn-K 吸収端 EXAFS を測定した。試料 A は *as grown* 薄膜、B および C は紫外線照射により PC 転移した試料であるが、試料 C は、試料 B よりも紫外線照射量が大きい。

図 2 に、フーリエ変換により求めた Zn 原子の周囲の動径分布関数を示す。試料 A、B、C の第 1 近接距離を R とすると、 $R(A) < R(B) < R(C)$  であった。ZnO 結晶はウルツ型の結晶構造であり、第 1 近接は Zn-O 結合である。この結果は、紫外線照射により Zn-O 結合距離が伸びたことを示している。こ

れにより、紫外線照射で誘起される PC 転移は結晶構造の変化を伴っていることが明らかになった。

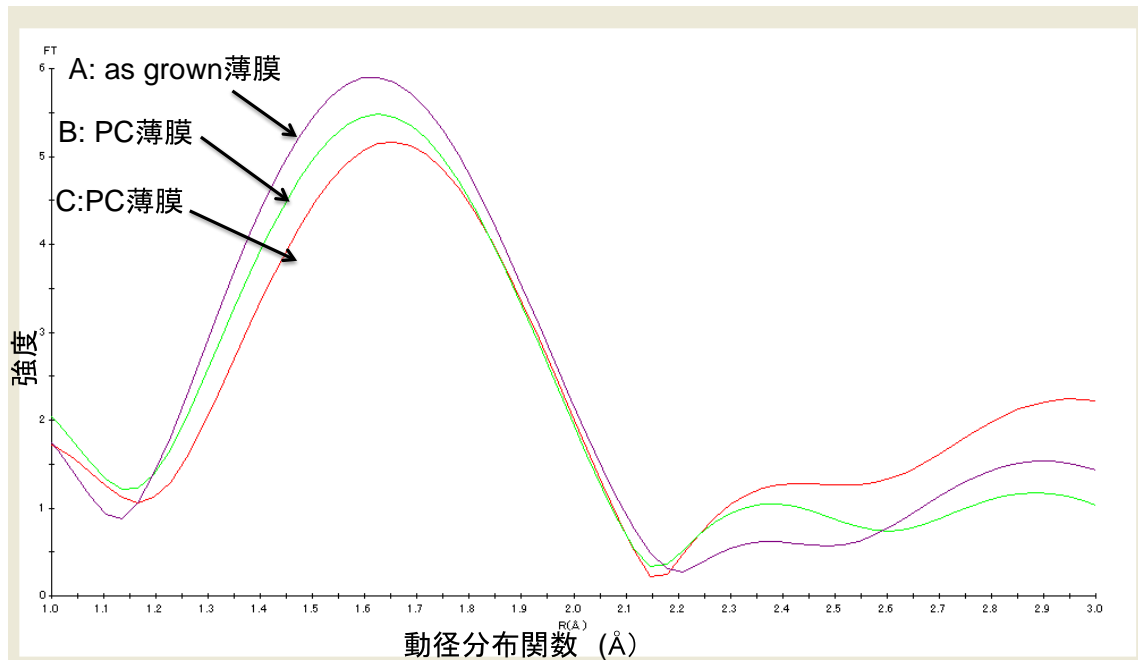


図2 動径分布関数 (Zn-K 吸収端)

## 5. 今後の課題

PC 転移メカニズムを検討するために、紫外線照射にともなう ZnO 結晶の全体的な構造変化を X 線回折測定により解析する。

## 6. 参考文献

[1] “熱ルミネッセンス法による酸化物半導体の電子トラップ状態計測”、宮本真太郎、大友惇、田中大、中澤明、井上修平、梶山博司、第 72 回応用物理学会学術講演会（山形大学）、2011 年、2a-ZK-2

[2] “熱ルミネッセンス法による酸化物半導体の電子トラップ状態計測”、宮本真太郎、大友惇、田中大、中澤明、井上修平、梶山博司、第 72 回応用物理学会学術講演会（山形大学）、2011 年、2a-ZK-2。□ “フォトクロミック半導体薄膜の X 線小角散乱測定”、大友惇、宮本真太郎、田中大、寺門信明、中澤明、井上修平、梶山博司、第 59 回応用物理学関係連合講演会（早稲田大学）、2012 年、18p-F6-8.

[3] “XAFS による酸化物半導体の電子状態解析”、大友惇、宮本真太郎、田中大、中澤明、井上修平、梶山博司、第 72 回応用物理学会学術講演会（山形大学）、2011 年、2a-ZK-1.

[4] 梶山博司、“酸化物ナノ粒子の新規な構造物性”、日本学術振興会 薄膜第 131 委員会第 272 回研究会、平成 26 年 11 月、春日野荘、奈良市。

## 7. 論文発表・特許

該当なし

## 8. キーワード

ZnO、フォトクロミズム転移、蓄電池

## 9. 研究成果公開について（

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：平成 29 年 10 月）