

発光、電子分光スペクトルによる酸化亜鉛中の 表面・欠陥の状態解析と発光特性制御

東京工業大学大学院 理工学研究科

大 橋 直 樹

Zinc oxide is an oxide semiconductor having direct band gap of 3.3 eV. It has been applied to white paint or additive for rubber forming. Recently, some new applications of ZnO have been developed because of its wide bandgap and capability of electron doping. For example, transparent electrodes for displays and solar cells, UV cut filters and coatings (sunscreen foundation), and light emitting diode including UV laser. For all electrical and/or optical applications, controlling of electronic states of defects and impurities is the most important technology to realize useful and efficient devices or components. Thus, in this study, growth of high quality ZnO single crystals, doping defects into them, and characterization of their electro-optical properties were carried out in order to investigate the electro-optical properties of ZnO.

The single crystals grown by CVT method exhibited high efficiency for UV emission, while the flux grown crystal showed relatively lower UV emission efficiency and/or relatively strong visible light emission originated by defects and impurities.

The origin of the visible light emission has been investigated by doping experiments and the following conclusions were given,

(1) the green emission due to deep donor is diminished by heat treatment, while that due to Cu impurity appear after the treatment.

(2) the yellow emission appears in the ZnO doped with donor (Al) and acceptor (Li, Na), simultaneously. Further, the reduction, which increase donor concentration, makes yellow emission intensity higher.

(3) red light emission was found by heavy doping of acceptors (Na, Li).

It is plausibly said that the understanding and controlling of light emission properties of ZnO will provides highly functional sunscreen cosmetics.

1. 緒 言

酸化亜鉛は室温で約 3.3 eV という広いバンドギャップをもつ¹⁾ 直接遷移型の半導体である。そのため、酸化亜鉛粉末は白色であり、白色顔料として利用されてきた。また、特定の手法で合成された再結合中心を有する酸化亜鉛粉末は、低速の電子による励起に対して極めて高い効率で青緑色の発光を与えるため、蛍光表示管などの発光・表示デバイス用の蛍光剤として利用されてきた。また、光、ないし、電子励起によって酸化亜鉛中に形成される励起子は 60 meV という高い結合エネルギーを持つことが知られている。1970 年代に励起子発光の同定²⁾ や低温での励起子レーザー発振³⁾ の確認など、多くの研究がなされた。

近年、高純度化された亜鉛金属、酸化亜鉛原料の入手が容易になり、また、酸化物作製プロセスが高度化し、後に述べるような新たな応用が検討され、また、実用化されつつある。材料合成においては、1998 年に Reynolds ら⁴⁾ が気相輸送 (CVT) 法によって直径 5 cm、厚さ数センチにもなる高純度酸化亜鉛単結晶の育成に成功した。この CVT 法で育成された結晶は、低温においては、強度の低い励起光によってもレーザー発振することが報告された

5)。同じく 1998 年に、パルスレーザーを用いた真空蒸着プロセスによって形成された亜鉛薄膜が、室温においても紫外線励起子レーザーとして機能することが報告された⁶⁾。また、先述した広いバンドギャップに起因する紫外線吸収特性や白色性を応用し、化粧品用顔料として応用されている。また、可視光に対する透明性やキャリア注入の容易さから、各種発光表示板や太陽電池用の透明電極へ向けての開発研究が進められている。

ここに紹介したように酸化亜鉛の新たな用途はいずれも、そのバンドギャップに起因する短波長発光、紫外線吸収、可視透明性を利用している。そこで、本研究では、酸化亜鉛の光特性を支配する欠陥や不純物の状態を分析し、また、その欠陥を積極的に制御することによって酸化亜鉛の光機能の向上に資することを目的としている。

そのため、単結晶や粉末などの種々の形態を持つ酸化亜鉛を作製し、それらに熱処理、不純物の拡散などの処理をほどこし、その発効特性を中心に評価した。また、酸化亜鉛中の欠陥・不純物濃度を変えることで、欠陥発光特性を積極的に変化させることを試みた。

カソードルミネッセンス (CL) 法は電子線を用いた発光測定である。フォトルミネッセンス法に比べて励起エネルギーが高いため、試料中に存在する発光中心を網羅的に探すには有効な手段である。また、試料の微細構造と対応した発光スペクトルの観測が可能である⁷⁾。

2. 実 験

粉体試料には市販の酸化亜鉛粉体、酸化亜鉛蛍光体粉体を用いた。欠陥量、欠陥の状態を変化させるため、粉体に



Spectroscopic analyses of surface and defects states of zinc oxide and controlling of its emission properties

Naoki Ohashi

Graduate school of science and technology,
Tokyo Institute of Technology

は熱処理を施した。熱処理は 800 ～ 1200℃ においてアルゴン、酸素などのガス中で行った。

単結晶試料は、CVT 法、フラックス法で育成した。CVT 法では蒸発・輸送を担うガスとしてアルゴン/水素混合ガスを用い、再酸化・析出のためのガスとして酸素ガスを用いた。結晶育成にあたっては、原料および結晶析出部の温度 (1000–1350℃)、アルゴン/水素混合ガスの混合比 (水素:0–30%) と流量 (10–200SCCM)、酸素ガスの流量 (0–50SCCM) の 3 種の育成条件を検討した。

フラックス法では、原料として ZnO 粉末、融剤として弗化鉛を用いて、1150℃ で溶融した後、毎時 5–10℃ で徐冷することで結晶を得た。不純物による欠陥発光の変化を検討するため、原料中にアルミ、リチウム、銅等の添加物を加えた。

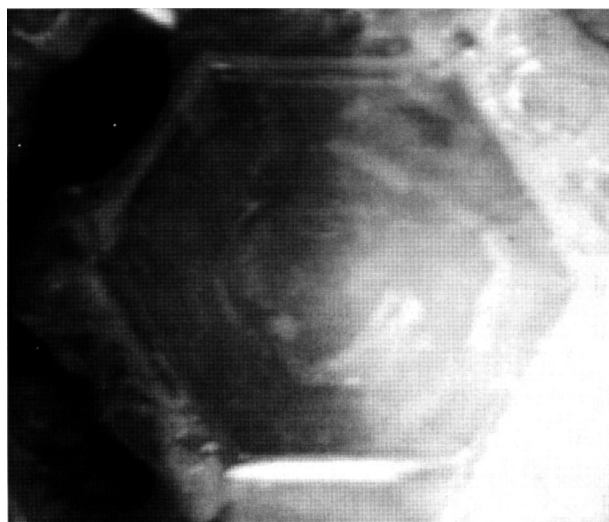
CL スペクトルは、室温から 10 K の範囲で、1.5 ～ 4.0nm の波長域で測定した。励起電子線は、5 keV、1 nA とした。装置の詳細は、引用文献 8 に示されている。

3 結果と考察

3-1 酸化亜鉛単結晶の育成

図 1 にフラックス法で育成された酸化亜鉛単結晶を示す。長手方向で 20mm、厚さ 0.5mm 程の結晶が得られた。組成分析の結果、電気炉の耐火物に由来するリチウム、アルミニウムが不純物として検出された。フラックスに用いた弗化鉛によって炉壁が浸食され、それが原因となって不純物が混入した物と推定された。アルミニウムは数百 ppm、リチウムは数十 ppm の濃度であった。このアルミニウム不純物により、キャリアが導入され、ホール計数測定により室温で 10^{17}cm^{-3} の電子濃度を持つことが確認された。

これに対して、CVT 法で得られた結晶は針状結晶であ



10 mm

図 1 フラックス法で育成した酸化亜鉛単結晶

った。図 2 に写真を示す。本研究で得られた CVT 結晶で最大の物は、太さ約 1 mm、長さ 1 cm 程の六角形の自形をもつ結晶であった。フラックス法と異なり、炉壁の浸食は見られず、そのため、より高純度の結晶が得られた。その結果、電子濃度は、フラックス法の 1/10 以下にあたる、 10^{16}cm^{-3} のオーダーであった。

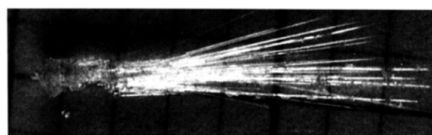
抵抗率、ホール係数の温度依存性から、フラックス法、CVT 法で得られた結晶とも室温ですでにキャリアが出払った状態にあり、キャリアを与えているドナー準位は極めて浅いことが示唆された。

先に述べた比較的大型の CVT 結晶はキャリアーガス中の水素濃度を高め、育成部位での亜鉛の濃度を高めた結果得られたものである。しかし、CVT 法では、一般に、核生成が顕著であり、供給した原料が核形成に消費され、小型の結晶の集合体となりやすかった。また、原料の蒸発量、すなわち、結晶成長部位への亜鉛の供給量が低くなると、より結晶が細く針状になる傾向が認められた。

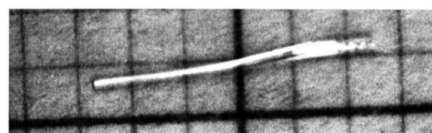
3-2 単結晶の発光

フラックス法で得られた結晶では、不純物量に対応した発光スペクトルの変化が確認された。特に、リチウムとアルミの濃度が高い結晶において欠陥に起因する可視光の発光が認められた。図 3 に代表的な発光スペクトルを示す。特に、育成直後の結晶に比べて、育成後に熱処理を加えた結晶において欠陥に由来する可視発光が顕著であった。

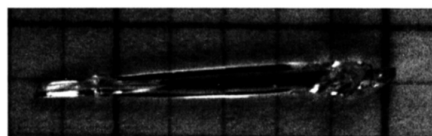
一方、CVT 法で得られた結晶では強いバンド端発光が認められ、欠陥発光は認められなかった。この結果は、キャリアー濃度の測定結果と良く対応しており、欠陥が少ないために、再結合中心の濃度が低く、酸化亜鉛本来のバンド端発光が強調されたものと考えられる。CVT 結晶の発光の特徴は、励起子発光のフォノンレプリカが強調されており、室温では、3 次の TO フォノンレプリカが最も強い発光を与えた。すなわち、室温における発光は、可視と紫外にまたがった発光となっている。



水素5%
垂直型反応容器

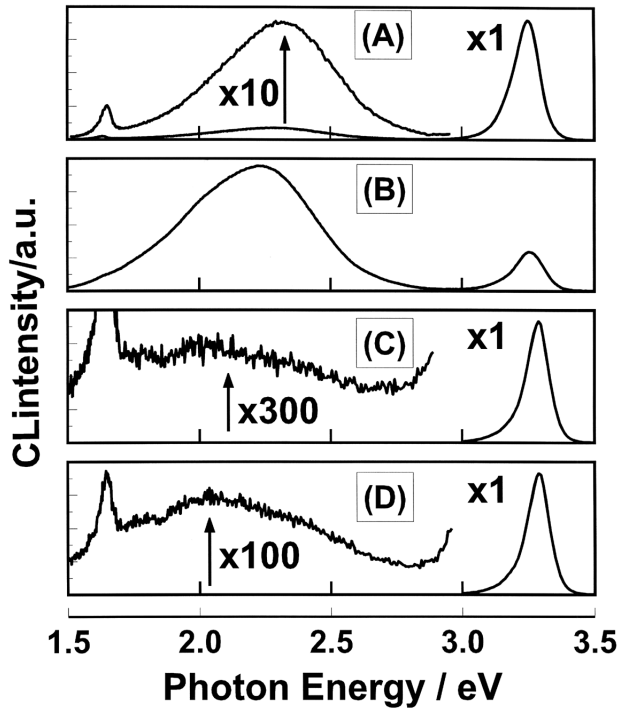


水素5%
水平型反応容器



水素30%
水平型反応容器

図 2 CVT 法で育成した酸化亜鉛単結 (方眼は 1mm)



(A) As-grown 結晶 (低純度) (B) 熱処理後の結晶 (低純度)
(C) As-grown 結晶 (低純度) (D) 熱処理後の結晶 (低純度)

図3 フラックス法で育成した酸化亜鉛単結晶のCLスペクトル

3-3 欠陥発光の同定

ここで、フラックス法で得られた結晶の欠陥発光を同定するため、各種の添加物を加えた酸化亜鉛粉末や、酸化亜鉛単結晶の発光スペクトルを測定し、可視発光の同定を試みた。

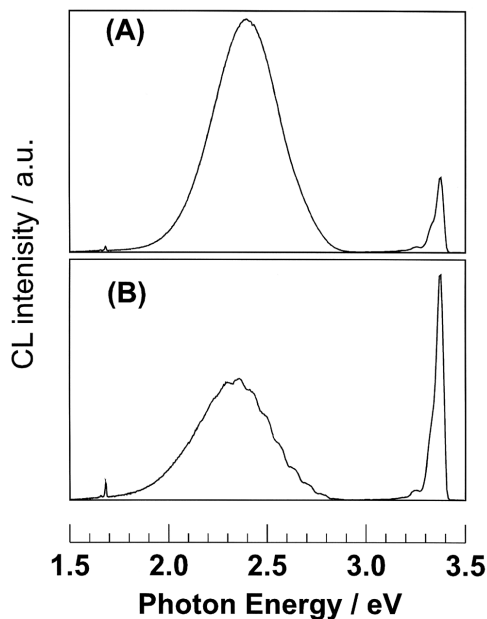
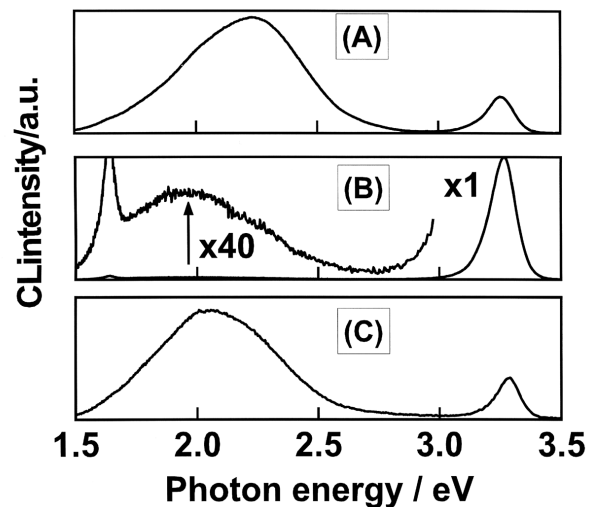


図4 市販の酸化亜鉛蛍光体に熱処理を施した際の発光スペクトルの変化。測定は、20°K (A) 熱処理前の市販品、(B) 熱処理後

図4に市販蛍光体粉末の熱処理前後の発光特性を示す。熱処理によって、発光ピークが若干長波長側にシフトとしており、熱処理によって発光機構が変化したことが分かる。特に、熱処理を施した後の試料では、低温においてフォノンとの相互作用に起因する60-70meV間隔の微細構造が観測された。

銅を添加した酸化亜鉛単結晶の発光スペクトルの温度依存性⁹⁾は、発光の強度が温度に対して単調増加ではなく、130K付近に発光強度の最大値をもっていた。この特徴は、熱処理後の市販蛍光体と一致した。これに対して、市販の青緑色光を発する酸化亜鉛蛍光体は、温度に対して発光強度があまり変化しなかった。これまで、緑色の発光について多くの議論がなされてきたが、酸素欠陥¹⁰⁾、不純物銅¹¹⁾などの諸説が存在し、明確な発光機構は明かされていなかった。上記の結果は、市販蛍光体粉末には、不純物銅が含まれているにもかかわらず銅を再結合中心としない発光が現れるが、熱処理によって、不純物銅の配位状態が変化し、発光中心となることが示唆された。

一方、図3に示したように不純物濃度が比較的高い、フラックス育成単結晶に熱処理を施すと、黄色(2.0eV)の発光が顕著となった。この黄色の発光は、これまでにLiが関与した発光であるとされている¹²⁾。しかし、フラックス結晶の主な不純物であるリチウムとアルミニウムを積極的に加えた結晶の発光特性を評価した結果、この黄色の発光が単純にLiの濃度との対応を示す物ではなく、酸化亜鉛中のドナー濃度とも強い相関を示すことを見いだした¹³⁾。すなわち、図5に示すようにアルミとリチウムを同時に添加した場合に黄色の発光強度が増した。特に、アルミを添加した試料をAr中で熱処理した際に、酸素中で熱処理し



(A) 熱処理後の無添加結晶 (低純度)
(B) 熱処理前のアルミ添加結晶 (高純度)
(C) 熱処理後のアルミ添加結晶 (高純度)

図5 アルミを添加した酸化亜鉛単結晶のCLスペクトル

た試料よりも強い黄色発光が観測された。また、図6に示すように酸化亜鉛中のドナーに関連した ESR シグナル ($g=1.96$) の強度と黄色の発光の強度が相関していることも確認された。これらのことから、黄色の発光強度が、単純にアクセプターである Li を介した発光ではなく、ESR シグナルを与えるドナーと相関していることがわかった。また、リチウム、ナトリウムなどのアルカリのみを添加した酸化亜鉛では、紫外線照射時に目視で赤色の発光が観測された。このことから、アルカリ添加のみでは、2.0 eV の発光が得られず、ドナーとアルカリの共ドーピングによって実現することが確認された。

なお、紙面の都合で割愛した、助成に関連するその他の成果は、引用 13) - 19) に詳細が報告されている。

4 結論

本研究で得られた実験結果から酸化亜鉛のコスメトロジー応用に関連して以下の知見が得られた。

①高純度結晶

CVT 法が高純度酸化亜鉛結晶の育成に効果的であることが確認された。CVT 成長結晶では、励起子のフォノンレプリカによる発光が顕著で、見かけ上、3.3 eV 以上のエネルギーの紫外線を吸収し、紫色 (約 3 eV) の光に変換する。そのため、化粧品応用においては必ずしもこの高純度・高品質結晶が有用ではないと考えられる。

②可視発光の長波長化

可視発光に関して、表1に示すの関係が導かれた。化粧品応用、特にサンスクリーン応用の観点からは、アルカリドーピングの赤や共ドーピングの黄色の色調が有用と考えられる。特に、ストロボ光などに含まれる紫外線成分を高効率で肌色に近い色に変換するという機能をもつことが可能と考えられる。

(引用文献)

- 1) D.M.Kolb and H.-J.Schulz, "Current Topics in Materials Science Vol. 7", Ed. E.Kaldis, Pub. North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1981), p226-268.
- 2) Tomizg and Helbig: *J.Luminescence*, 14 (1972) 403
- 3) C.F.Klingshirm, "Semiconductor Optics" Springer
- 4) D.C.Look, D.C.Reynolds, J.R.Sizelove 他, *Solid State Commun.*, 150 (1998) 399
- 5) D. C. Reynolds, D.C. Look, and B. Jogai, *J. Solid State Commun.*, 99 (1996) 869.
- 6) P.Zu, Z.K.Tang, G.K.L.Wong 他, *J. Solid State Commun.*, 103 (1997) 459.
- 7) S.Tanaka, T.Takahashi, T.Sekiguchi 他 *J.Appl. Phys.* 77 (1993) 4021

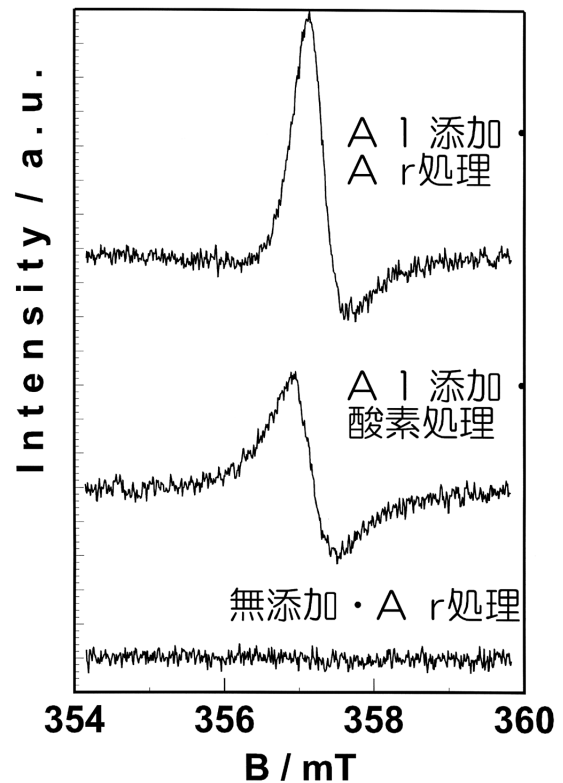


図6 アルミを加えた酸化亜鉛の ESR スペクトル

表1 添加物と酸化亜鉛の発光の関係

欠陥種	発光のエネルギー
ドナー (酸素欠陥)	2.3eV (青緑)
アクセプタ (リチウム・ナトリウム)	1.7eV (赤色)
共ドーピング (アルミ+アルカリ)	2.0eV (黄色)

- 8) T.Sekiguchi and K.Sumino, *Rev. Sci. Instrum.*, 66 (1995) 4277
- 9) N.Ohashi, T.Ohgaki, T.Nakata 他, "Cathodoluminescence and Photoluminescence of Zinc Oxide Single Crystals Grown by a Flux method" *J. Kore. Phys. Soc.*, 35(1999)S287-290
- 10) K.Vanheusden, W.L.Warren, C.H.Seager, D.R.Tailant, J.A.Voigt and B.E.Grande, *J. Appl. Phys.*, 79_(1996) 7983.
- 11) R.Dingle, *Phys. Rev. Lett.*, 23 (1969) 579.
- 12) O.F.Schermer and D.Zwingel; *Solid State. Commun.*, 8 (1970) 1559
- 13) N.Ohashi, K.Nakata, T.Sekiguchi 他, "Yellow Emission from Zinc Oxide giving an electron spin resonance signal at $g=1.96$ " *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) L113-115

- 14) N.Ohashi, S.Mitarai, T.Tsurumi 他 "Magnetization and Electric Properties of Pr-doped ZnO", *J.Electroceram* 4 Suppl.1 pp. 59 (1999)
- 15) N.Ohashi, Y.Terada, T.Ohgaki 他 "Synthesis of ZnO Bicrystals doped with Co or Mn and Electric Properties", *Jpn. J. Appl. Phys.* 38(1999)5028-32.
- 16) N.Ohashi, Y.Terada, T.Ohgaki 他 "Fabrication of ZnO bi-crystals with twist boundary using Co doped ZnO single crystals", *J. Kore. Phys. Soc.* 35(1999)S213-S215
- 17) 大橋直樹、田中 滋、鶴見敬章他 "プラセオジウム・コバルト添加酸化亜鉛バリスタのオージェ電子スペクトル", *日本セラミックス協会学術論文誌* 106(1998)914-919
- 18) H.MAKI, N.ICHINOSE, N.OHASHI "The Lattice Relaxation of ZnO Single Crystal (0001) Surface", accepted for publication in *J. Vac. Sci. Tech.*
- 19) T. Tsurumi, S. Nishizawa, N. Ohashi 他 "Electric Properties of Zinc Oxide Epitaxial Films Grown by Ion Beam Sputtering with Oxygen-Radical Irradiation", and T. Ohgaki, *Jpn J. Appl. Phys.*, 38(1999)3682-88.