

n 型ドーピング ZnO のキャリアダイナミクス Carrier dynamics of n-type doped ZnO

酒巻真粧子^a, 河合宣彦^a, 三木達郎^a, 金子拓真^a, 小西健久^a,
渋谷由香理^b, 服部義之^b, 酒井正俊^c, 藤川高志^a

Masako Sakamaki^a, Nobuhiko Kawai^a, Tatsuro Miki^a, Takuma Kaneko^a, Takehisa Konishi^a,
Yukari Shibuya^b, Yoshiyuki Hattori^b, Masatoshi Sakai^c, Takashi Fujikawa^a

^a千葉大院 融合科学, ^b信州大 繊維, ^c千葉大院 工

^aGraduate School of Advanced Integration Science, Chiba University,

^bFaculty of textile Science and Technology, Shinsyu University

^cGraduate School of Engineering, Chiba University

我々は今回、ワイドギャップ半導体における伝導帯へのキャリアドーピングの機構、とくに置換型ドーピングの伝導帯電子状態への影響を明らかにする目的で、Al ドープ ZnO 試料を用いてオージェ共鳴ラマン散乱測定を行った。この手法では、中間状態から電子が移動する速さと Auger decay の早さを比較することにより、伝導電子の局在性について議論できる可能性がある。特に Zn 2*p* 付近のエネルギーを連続的に振っていき、2*p*3*d*3*d* オージェを観測することで Zn 4*s* 伝導帯中に遷移した電子のダイナミクスを観察することを試みた。その結果、Al ドープに伴ってスペクトル中の normal Auger に対する共鳴成分の割合が増大していることがわかった。この結果は、高ドーピング領域において、ドーピングによる構造の乱れ、もしくは結晶子サイズの減少等によって、伝導帯中の電子状態が局在化する様子を直接反映していると考えられ、置換型ドーピングでの高ドーピング領域におけるキャリア移動度減少の機構について重要な示唆を与えるものと考えられる。

In order to clarify the doping mechanism of the carrier electrons into the conduction band of wide gap semiconductors and in particular the effect of substitutional doping on the electronic states in the conduction band, we performed Auger resonant Raman scattering measurement on Al doped ZnO thin films. We show that this is promising technique which is capable of providing us with information about the degree of localization of the conduction electrons, by observing the electron dynamics in the conduction band within the femto-second time scale. Here, we recorded Zn 2*p*3*d*3*d* Auger spectra by changing the incident photon energy over the Zn 2*p* absorption threshold, and we found that the branching ratio to the resonant channel increased dramatically with the Al doping. This result can be interpreted as a direct consequence of the localization of the conduction electrons, that would be due to the structural disorder at the high-doped regime, e.g. uniformly distributed disorder produced by the substitutional doping, or decrease of the crystallite size.

背景と研究目的： ZnOは安価に手に入る上にバンドギャップが3.37 eVと可視光に対して透明なので、透明電極などの発光デバイス材料として脚光を浴びている。ドーパントの種類やドーピング量の変化により電気特性の制御が可能であるが実用化にはいたっておらず、現在はデバイス作製技術の進化、デバイス特性の向上、物性そのものの理解に視点をおいた研究が平行して行われている。その理由は、物性を支配するフェルミ準位付近の電子状態についてまだ決着がついておらず、ドナー準位の起源、伝導帯への電子ドーピングのメカニズムといった基本的な理解に欠けているためである。我々はこれまでAlドープZnO薄膜の光学・電気特性、デバイス特性（特に有機LEDの電子注入層として用いた場合）

について、ドーピング量を変えて評価を行ってきた[1]。詳細な電子状態についてはX線吸収/光電子分光から考察を行った。Fig. 1に室温におけるZn 2*p* XASスペクトルを示した。Alのドーピング量を0-23 at.%の範囲内で変化させると、ドーピング量の増加に伴ってフェルミレベルが高エネルギー側へシフトし、1022 eV付近に新しくピークが出現し、徐々に強度が増す様子が確認できる。また、この領域は偏光依存性を示さず、スペクトル形状は等方的であることから、主にZn 4*s*成分から成る伝導帯の状態密度を反映していると考えられる。ここでは示していないが、スペクトルの温度依存性の測定を行ったところ、前記の1022 eVのピークも含めて、低温でスペクトル全体がほぼリジッドに低エネルギー側にシフトす

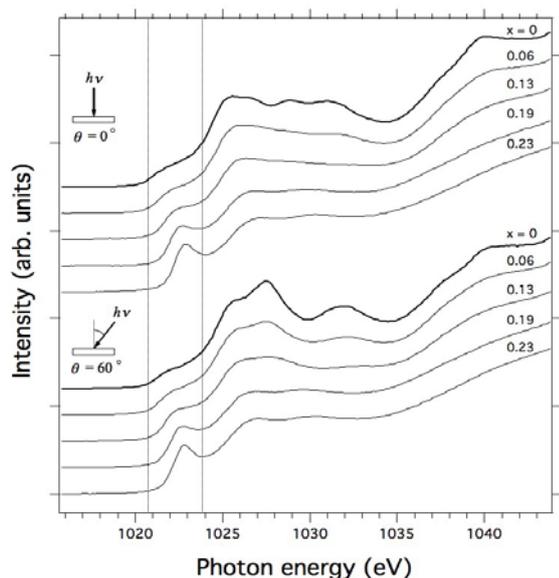


Fig. 1. Zn L_3 -edge XAS spectra of $\text{Al}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films with $x=0-0.23$ at room temperature. The upper spectra were measured at $\theta=0^\circ$, and the lower ones were at $\theta=60^\circ$. The structures at 1024-1034 eV show strong angular dependence in contrast to the threshold region.

ることが観測されており、Fig. 1で観測されているドーピングによるスペクトル変化は、他の相の析出等のextrinsicなものではなく、この系にintrinsicなものであると解釈できる。一方1024 eV以降は明らかな角度変化を示し、ドーピング量が増すにつれて構造がなだらかに変化していく。このことは、Alのドーピングによって構造の乱れが生じていることを表している。今回の実験では、このZn $4s$ 領域に新しく見られたピークの起源を調べることによって、ドーピング量に依存したキャリアの性質を理解することを目的とした。ピークの起源としては二つのシナリオが考えられる。一つは高ドーピング側で縮退半導体となり、多体効果によるFermi edge singularityが見えている場合、もう一つは伝導電子が何らかの影響で局在しており、その局在した状態が見えている場合である。我々はこれら二つの可能性を検証するため、内殻ホールの寿命が数フェムト秒であることを利用し、中間状態から電子が移動する速さとAuger decayの早さを比べることによって、中間状態の局在性に関する情報を得ようと考えた[2]。具体的にはZn $2p$ 吸収しきい値付近のエネルギーを連続的に振っていき、Zn $2p3d$ オージェの崩壊プロセスを観察した。これにより、Zn $4s$ 伝導帯中に励起された電子の移動のダイナミクスを内殻ホールの寿命の時間スケールで観察することができると考えられる。以上のような解析からキャリア電子のダイナミクスを理解し、最終的にキャリア濃度-移動度-伝導度のドーピング量依存性を説明したい。

SPring-8利用の位置づけ: この測定では、BL27SUで利用できる高分解能、高強度の軟X線が不可欠であり、また、Auger/resonant Augerのチャンネルと、直接光電子放出のチャンネルの分離のために、縦・横方向の直線偏光が利用できることも重要であった。

実験: 試料は全てガラス基板上にマグネトロンスパッタ法で製膜し、薄膜の厚さは30 nmで組成の異なる5種のAlドーピングZnO薄膜を作成した (Alドーピング量: 0-23 at.%)。実験はBL27SUにて行った。今回、温度は常に100 Kに設定し、XAS測定は電子収量、光電子測定は常設の光電子分光装置を用いた。測定前は Ar^+ スパッタによる表面処理を行ったが、スパッタ前後でスペクトル形状は変化しなかった。なお、Zn $2p_{3/2}$ の寿命幅は約0.6 eV、入射光の分解能はオージェ共鳴ラマンの条件をみたく約0.2 eVに設定した。

結果、および考察: Fig. 2にZnOの光電子スペクトルを示す。図中右がXASスペクトルで、1018-1032 eVの光エネルギーの範囲で光電子スペクトルを得た (図中左)。価電子帯領域にはO $2p$ 、Zn $3d$ が見られる。高エネルギー側 (30 eV~) に見られるピークが d^8 終状態で、しきい値以上に見られる「動く(=運動エネルギー一定の)」成分はnormal Augerであり、Fig.3からFig.6に見られるようにAlドーピングZnOのいずれの試料でも確認された。一方しきい値より低エネルギー側からZn $4s$ への遷移 (1020-1023 eV) に対応するエネルギー領域にかけて、運動エネルギーが入射光エネルギーとともに分散を示す(オージェ共鳴ラマン)、結合エネルギー一定の共鳴成分が見られ、この2つのdecayチャンネルが競合するが、Alドーピング量の多い試料ほどnormal

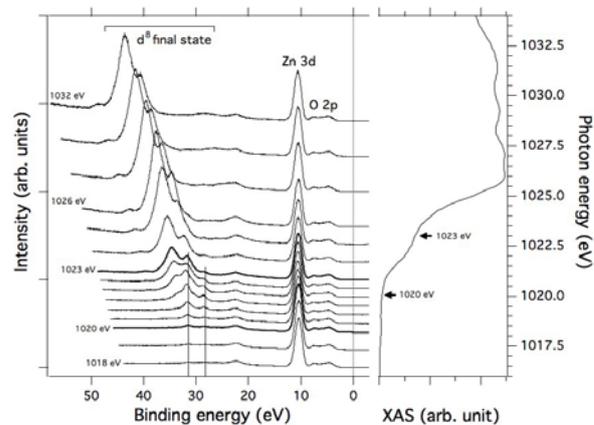


Fig. 2. Photoemission spectra of ZnO thin film. Photon energy was varied between 1018-1032 eV. Two resonant components were seen at 1020-1023 eV. Other d^8 components are assigned to normal Auger, whose kinetic energies are constant.

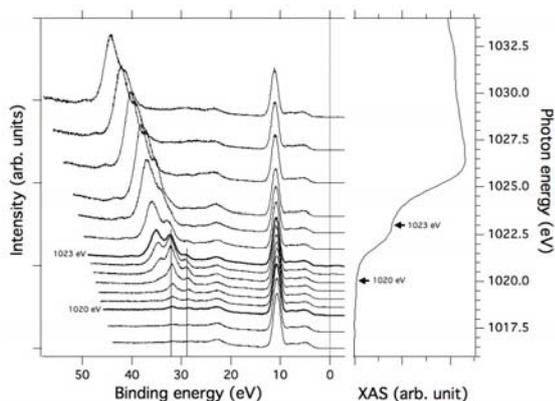
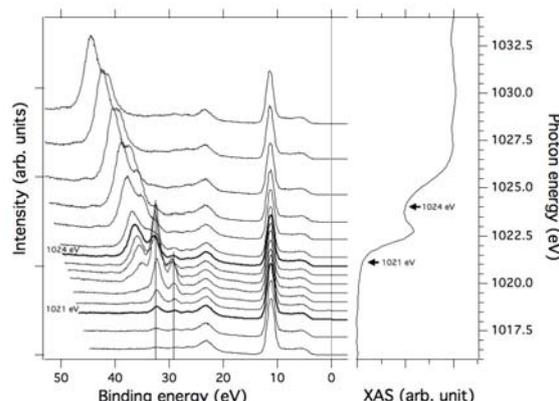


Fig. 3. Photoemission spectra of $A_xZn_{1-x}O$ thin film with $x=0.06$. Photon energy was varied between 1018-1032 eV.



5. Photoemission spectra of $A_xZn_{1-x}O$ thin film with $x=0.19$. Photon energy was varied between 1019-1032 eV.

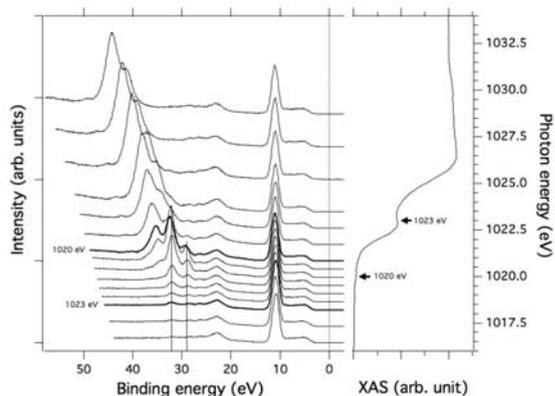


Fig. 4. Photoemission spectra of $A_xZn_{1-x}O$ thin film with $x=0.13$. Photon energy was varied between 1018-1032 eV.

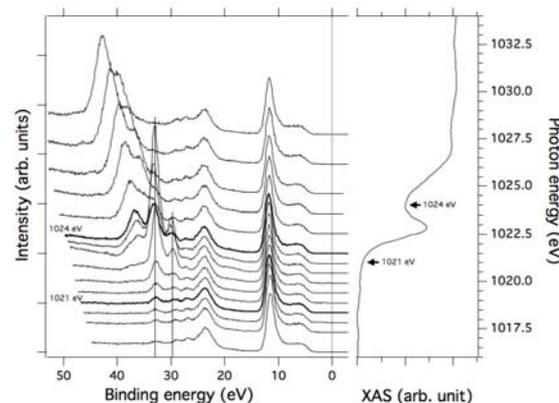


Fig. 6. Photoemission spectra of $A_xZn_{1-x}O$ thin film with $x=0.23$. Photon energy was varied between 1019-1030 eV.

Auger の割合が少なく、共鳴成分が多くなることがわかった。伝導帯バンド構造と照らし合せて検討を行っているところであるが、この共鳴成分は、終状態に励起された $Zn\ 4s$ 電子が残る共鳴過程 (spectator autoionization) に対応すると解釈できると思われる。このことは、Al ドープによってより伝導電子の局在性が増すことを示唆している。また、スペクトルの偏光依存性から共鳴成分が直接光電子放出との共鳴ではないことがわかり、この解釈の正当性を与える結果も得られた。以上の結果から、 $Zn\ 2p$ XASに見られた鋭いピークは伝導電子の局在性に帰属されるものであり、Al ドープ量が増す程その割合が増すことがわかった。現在、共鳴/非共鳴成分の branching ratio から、中間状態の decay rate を定量的に求める解析を試みている。この局在性は、置換型ドーピングによる均一に分布した乱れ、もしくは、結晶子サイズの減少等によって生じたと考えられるが、詳しくは検討中である。また、ドーパント周辺の構造情報に関しては Al の吸収端 (XANES、EXAFS) を用いた詳細な解析が望まれる。

今後の研究展開: まず今回得られた結果の Fig.

定量的な解析、すなわちスペクトルと移動度を直接比較できるような手続きを行いたい。それぞれのドーパ量における伝導帯電子のホッピング確率を導出し、キャリアの拡散モデルを仮定することで伝導の機構が説明できると考えている。構造に関する情報としては、Al K-edge EXAFS 解析から、Al のサイト、および構造乱れに関する情報を得ようと考えている。また、価電子帯とドーパントの軌道成分との混成も伝導に影響することが第一原理計算から示唆されているので、異なる電子状態を与えるドーパント種 (特に In、Ga) に関して同様な実験が望まれる。

現状に対する優位性・新規性、期待される効果: 比較的有効質量の小さいパラボリックな分散を示す伝導帯にキャリアおよび乱れを入れた、典型的と考えられる系において、内殻吸収および内殻正孔の decay を用いて高ドーパ領域にいたるまで系統的に伝導帯電子状態の変化を見た、という実験はこれまでに例がなく、基礎的な固体スペクトロスコピーの観点からも意義が深いと思われる。また、比較的小さい吸着分子系な

どで行われている core-hole clock の実験[3]が、このような無機半導体でも有効である可能性を示すことができた。特に今回は、実際のデバイス作成条件に近い方法で作成した一連の試料で測定を行っており、このような現実の材料に近い系でのキャリア移動メカニズムの解明につながる結果は、デバイス設計、材料探索に直接役立つものであることから、今後の応用が期待される。

成果発表： 2008年7月のビームタイムでの測定で、現在最終的なデータ解析を行っている段階であり、これについてはこのワークショップで詳細を紹介できる見込みである。また、投稿論文を現在準備中である。この結果は博士論文の一部とする予定である。

研究の実施体制： 実験の立案、申請、準備、ビームタイム、データ解析にいたるまで、申請者がすべて行った。ただし、試料は共同研究者の酒井正俊（千葉大学）助教が作成したものである。他の共同研究者の寄与は、ビームタイム中のマンパワーおよび研究実施中におけるディスカッションである。

謝辞： 実験において多大なご協力を下さいました JASRI 室隆桂之先生、加藤有香子先生、木下豊彦先生に心より御礼申し上げます。また、解析において貴重なご意見、ご助言を下さいましたベルリン・ヘルムホルツ研究センターの H. Rossner 先生、E. Weschke 先生、スウェーデン・ウプサラ大学の D. Arvanitis 先生、オーストラリア核科学技術機構の P. Imperia 先生に心より御礼申し上げます。

参考文献

- [1] H. Iechi *et al.*, *Electrical Engineering in Japan*, **158**, 2 (2007)
- [2] A. Föhlisch *et al.*, *Physical Review Letters*, **88**, 027601 (2002)
- [3] P.A. Brühwiler *et al.*, *Reviews of Modern Physics*, **74**, 703 (2002)