

1、有機金属分子線エピタキシャル法によるフォトクロミック材料の合成

Preparation of photochromic materials by organometallic molecular beam epitaxial

2、小林健吉郎 愛媛大学工学部応用化学科、助教授

Associate professor Kenkichiro Kobayashi, Department of Applied Chemistry,  
Faculty of Engineering, Ehime University,

3、Using zinc acetate as a precursor, ZnO films have been prepared on sapphire substrates at pressure of  $2.7 \times 10^{-2}$  and  $6.7 \times 10^{-3}$  Pa. The deposition rate increases with substrate temperature. The crystal structure depends upon the substrate temperatures and H<sub>2</sub>O partial pressure. (110) oriented ZnO films are formed at (102) sapphire substrates, while (002) oriented ZnO films are formed at (002) sapphire substrate. A broad band is observed at 3.4 eV in photoluminescence spectrum.

4、 4-1 研究目的

遷移金属を添加した着色セラミックスをフォトクロミック材料として利用した光メモリを開発するためには、暗所での逆電荷移動過程を抑制する必要がある。我々は、この抑制方法として、外部から電場を印加するか、あるいはフェルミー準位の違いによる内部電場の発生を二つを検討してきた。外部電場を印加する方法により酸化亜鉛中のコバルトや銅イオンが関与した光誘起電荷移動過程の動的挙動を光電流の分光スペクトルや経時変化から解析してきた。その結果、数%の遷移金属を添加した酸化亜鉛では光照射によって発生した空間電荷により数100オングストロームの範囲にのみ電場が印加されていることが明らかになった。すなわち、1ミクロンの薄膜では1%の遷移金属しか電場効果が起こらないことに対応している。したがって、外部電場の方法は絶縁破壊電圧の極めて高い薄膜を作製する必要があることが示唆された。これに対して内部電場を用いる方法では電場を印加しないのでこうした問題は自動的に解決される。内部電場発生は超格子構造のように2種類の遷移金属を数百オングストロームの周期でドーピングするもので、これまで分子線エピタキシャル法(MBE)により行われてきた。しかし、このMBE法は装置が高価であり、遷移金属の種類を多くできない欠点をもっている。そこで本研究では低圧で有機金属化学気相法を行う有機金属分子線エピタキシャル法(OMMBE)を採用して、フォトクロミック材料を合成することを目的としている。フォトクロミック材料のホストとして反転対称性を持たず、また、バンドギャップが3-4eV程度である酸化亜鉛に注目し、OMMBEによりZnO薄膜を合成することを検討した。

4-2 研究経過および成果

酢酸亜鉛を亜鉛原料の前駆体とした。反応チャンパーの中に酢酸亜鉛を昇華させるセラミックヒータを置き、100-180Cの温度で昇華を行った。反応容器は最初 $10^{-4}$ Paまで真空に引きその後

$2.7 \times 10^{-2}$  から  $2.7 \times 10^{-3}$  Pa までの範囲に水蒸気を導入した。基板として(102)及び(002)サファイヤを用いた。基板温度は250–350°Cに調節した。酢酸亜鉛の昇華速度を決定するため酢酸亜鉛の重量減少の経時変化を測定した。顕著な重量減少が開始30分以内に観測され、この変化は130–160°Cのすべての昇華温度範囲で観測された。これは酢酸亜鉛に含まれている結晶水がまず最初に昇華したものである。一定の昇華速度は昇華開始から2時間以降に得られた。昇華速度が4mg/hよりも多い場合に不透明な膜がしばしば得られた。そこで、膜作成は昇華温度を150°Cとした。昇華速度は3mg/h、 $2.7 \times 10^{-3}$  Pa および 1.5 mg/h ( $5.7 \times 10^{-3}$  Pa) で真空度により若干差が現れた。図1は $2.7 \times 10^{-2}$  Paの真空状態で作成したZnO薄膜のX線回折図である。サファイヤ基板の(204)反射は出ないように測定の際試料を少し傾けてある。基板温度が250°Cの試料(1)では反射強度は非常に弱く(110)と(100)反射が認められる。基板温度300°Cで作成した試料(2)では弱い(002)反射と比較的強い(110)反射が認められる。更に基板温度を300°Cに高くして作成した試料(3)では(002)反射の強度は余り変化せず、(110)反射が著しく増加した。この(110)反射のロッキング曲線の解析からZnOの(110)面はサファイヤ(102)面にたいして2.2度傾いておりロッキング曲線は標準偏差1.5度をもつガウス分布として近似された。従ってこの薄膜はかなり高い優先配向していることが明らかになった。真空度 $5.7 \times 10^{-3}$  Paで薄膜作成を行った場合、配向性に関しては同じ傾向性が得られたが、X線の反射強度は全般的に弱い。これは反応に必要な水蒸気の量が十分に供給されなかったため

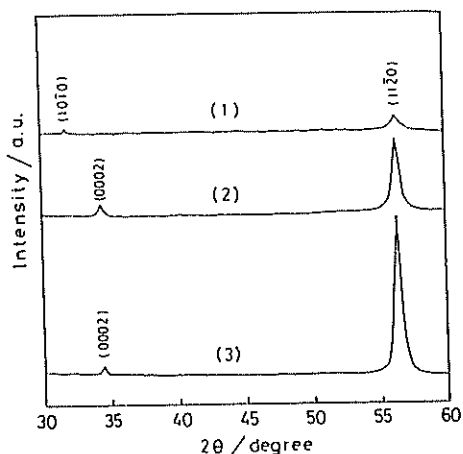


Fig. 1. XRD of ZnO films deposited on sapphire (102) substrates.

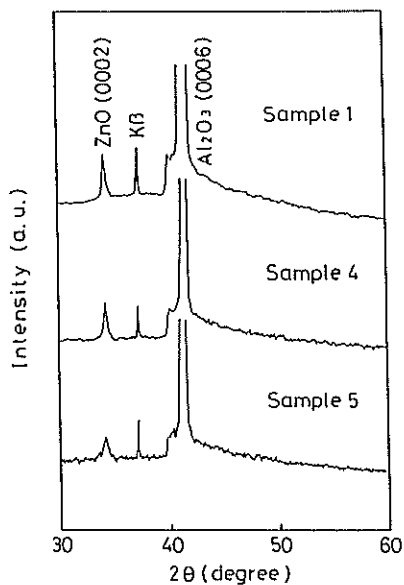


Fig. 2. XRD of ZnO films deposited on sapphire (002) substrates.

と考えられる。図2は(002)サファイヤ基板の上に堆積させたZnO薄膜のX線回折図である。試料1、4、5は昇華速度はおおの0.4mg/h,0.9mg/h,0.7 mg/hであり、真空度はおおの $2.7 \times 10^{-2}$ ,  $6.7 \times 10^{-3}$ ,  $2.7 \times 10^{-3}$  Paである。(002)反射の半値幅は0.25,0.25,0.4であり図1の(110)反射に比較して大きい。一方、(002)反射のロックンク曲線のピークはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の(006)反射と一致し、また、その半値幅は4.3,5.0となっており、やはり(110)反射のものより大きくなっている。こうした結果から判断するとc軸配向のZnO薄膜の結晶性は(110)配向のものより劣ると思われる。図3は(110)優先配向したZnO薄膜の吸収スペクトルである。360 nmよりも短い波長領域で強い吸収が観測される。これはZnOの基礎吸収に対応し、光学的にもZnOの生成が支持される。また、可視領域では全く吸収が認められず、これは薄膜内部に粒子等が存在していないことを示唆している。同様な吸収スペクトルがc軸配向ZnO薄膜でも得られた。図4はc軸配向試料のフォトルミネセンススペクトル(PL)である。ブロードなバンドが3.4 eV近傍にも現れている。また、弱い発光が1.65 eVにもある。紫外線領域での発光にはエキシトンA、多重フォノン構造、そして束縛エキシトンに関するピークは全く存在しない。幅広いPLスペクトルは単結晶ZnOでも多くの歪みや不完全性をもっている場合にはしばしば観察されている。従って、得られたPLスペクトルからこのC軸優先配向ZnO膜には多くの歪みあるいは不完全性が存在していると推測される。(110)優先配向ZnO薄膜でも同様なブロードな発光が紫外線領域に観測できることから、基板による差異ではなく酢酸亜鉛を前駆体として使用したMOMBEの特徴と思われる。一方、c軸優先配向では赤い発光が認められるが(110)優先配向ZnO薄膜では確認されない。この赤い発光はスパッタ薄膜やAr注

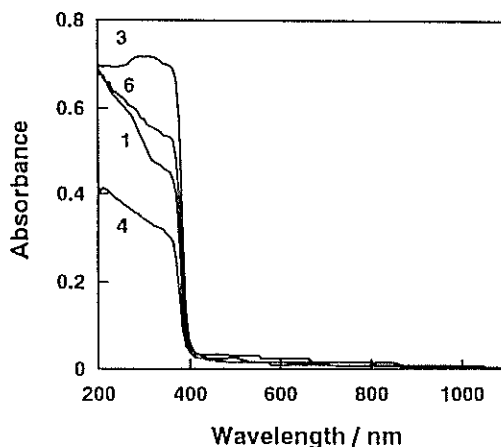


Fig. 3. Absorption spectra of (110) oriented ZnO films.

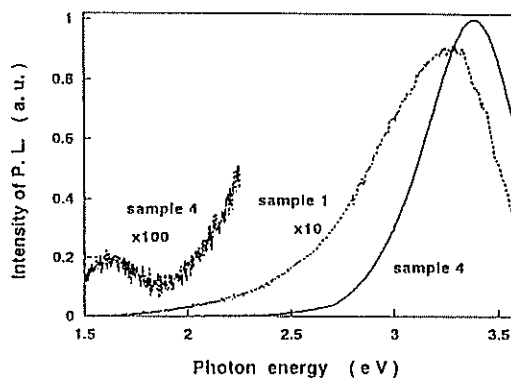


Fig. 4. Photoluminescence spectrum of c-axis oriented ZnO film.

入されたZnO単結晶でよく観測されており、赤い発光に欠陥が関与していると解釈されている。この観点からもc軸配向膜は若干多くの欠陥を含有していると思われる。

#### 4-3 発表論文リスト

(1) Mechanism of photoinduced charge transfer of Cu-doped ZnO film in strong electric field.

Kenkichi Kobayashi, Hiroaki Udaka, Shigenori Matsushima and Genji Okada,

Jpn. J. Appl. Phys. 32, 3854 (1993).

(2) Growth of ZnO films by low-pressure organometallic chemical vapor deposition,

Kenkichi Kobayashi, Toshihiro Matsubara, Shigenori Matsushima and Genji Okada,

Thin Solid Films, 235, 20 (1993).

(3) Preparation of ZnO films by low-pressure organometallic chemical vapor deposition,

Kenkichi Kobayashi, Toshihiro Matsubara, Shigenori Matsushima and Genji Okada,

Chem. Lett., 2133 (1993).

(4) Localization of carriers of Y-doped CaCuO<sub>2</sub> films prepared by organometallic chemical vapor deposition method.

Kenkichi Kobayashi, Yozo Ishihara, Shigenori Matsushima and Genji Okada,

J. Materials Science, 28, 6699 (1993).

(5) Characterization of ZnO films prepared by low-pressure organometallic chemical vapor deposition,

Kenkichi Kobayashi, Toshihiro Matsubara, Shigenori Matsushima and Genji Okada,

Submitted to Thin Solid Films.

(6) Preparation of c-axis oriented ZnO films by low-pressure organometallic chemical vapor deposition,

Kenkichi Kobayashi, Toshihiro Matsubara, Shigenori Matsushima and Genji Okada,

Submitted to J. Mater. Sci. Lett.