

称号及び氏名	博士（工学） 中村 立
学位授与の日付	平成 26 年 3 月 31 日
論文名	Polarity Effects on the Surface Morphology, Crystal Orientation and the Electronic Structure of ZnO-based Semiconductor Heterointerfaces (酸化亜鉛系半導体ヘテロ界面の表面形態、結晶配向および電子構造に対する極性の効果)
論文審査委員	主査 藤村 紀文 副査 平井 義彦 副査 堀中 博道

論文要旨

酸化亜鉛 (ZnO) は 3.37 eV のバンドギャップを有する直接遷移型半導体であり、可視光に対して透明である。このような特徴から透明トランジスタや透明電極等の透明デバイス、また紫外光デバイス等への応用が期待されている。また、ZnO の結晶構造 (ウルツァイト構造) は *c* 軸方向に反転対称性を持たないため、自発分極が発現し、圧電性を有する。そのため、ZnO をベースとしたヘテロ接合では界面に分極差に起因する 2次元電子ガスが生成する。近年その移動度が低温で $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超え、酸化物で初めて分数量子ホール効果が観測されるなど注目されている。同様の結晶構造を有する GaN 系半導体とは異なり良質な単結晶基板が入手可能であり、それを利用した薄膜結晶方位の自在な制御も可能であると期待される。

これまでに本研究室では O 極性 ZnO 基板を用いて ZnO 系希薄磁性半導体 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ (ZnMnO) を障壁層とした 2次元電子ガス (2DEG) を作製し、2DEG 中へのスピン注入を報告した。一方で ZnO 自体は半導体の中でもスピン軌道相互作用が小さい材料である。そのため、スピン注入効率を増大させるためには、理論提案されている *p* 型強磁性 ZnMnO ハーフメタルを実現することが重要な手段であると考えられるものの、実験的には確認されていない。アクセプタ不純物として利用される窒素に対しては、O 極性 $(000\bar{1})$ 表面と比べ Zn 極性 (0001) 表面の方がより効率的にドーパントを取り込むことが可能であることが報告されるなど、薄膜成長における極性制御の重要性も指摘されている。

そこで本研究では ZnO を母体とするヘテロ界面における分子・結晶配向そして電子構造に対して ZnO 中に存在する自発分極がどの様に影響を及ぼすかを明らかにするための検討を行った。

第2章では、分極の影響を議論するために最も重要である、ステップバンチングや表面構造変化そしてピット等が存在しない単一分極構造を有する ZnO 単結晶基板を得るための表面処理について検討した。特に表面の平坦化が困難で、単一ステップ構造が得られていない Zn 極性 ZnO 表面については、基板洗浄から熱処理まで詳細に検討した。本研究では基板ダメージ層のみを効率的に取り除く方法として、基板表面へのダメージの少ない洗浄方法である UV オゾン処理と、pH が制御可能な HF/NH₄F 混合液 (BHF) を用いたウェットエッチングとを組み合わせた手法を提案した。ウェットエッチング前の予備洗浄として UV オゾン処理を用いることで表面汚染を介した基板表面へのダメージを抑制することができた。また pH=6.5 の BHF を用いたウェットエッチングでは、その時間を10秒間から20分間まで変化させることでステップ構造の形成からエッチピットの発生に至るまでの過程を制御することに成功した。表面をより均一にエッチングするために pH のより低い BHF を用いてエッチングの核発生密度を増大させることを検討した。pH=5.5 の BHF を用いることで、pH=6.5 の場合と比べステップ端に沿ってテラスが途切れることなく均一にエッチングでき平坦性の高い表面を得ることができた。これらの熱処理効果を検討するため真空中及び酸素雰囲気中で熱処理を施した。熱処理後においてもステップ&テラス構造を維持しており、またそれに伴う過剰亜鉛の析出が認められないことから本手法の有用性が示された。

第3章では、パルスレーザー堆積法による ZnO ホモエピタキシャル薄膜の成長における極性の効果ならびに、薄膜表面近傍の原子配置や電子構造について述べた。Zn 極性 ZnO 薄膜の成長では、600 °C の低温においてピットを伴う3次元成長が確認された。成長温度の上昇に伴い薄膜の成長モードは2次元成長へと移行し、成長温度750 °C ではピットが消失し高い表面平坦性を示した。ZnO の成長においては、O 終端表面上の過剰な Zn 吸着原子が他のテラス上へホッピングする過程でピットが形成される。特に Zn 極性 ZnO の最表面 O は3本のダンダリングボンドを有し、O 極性表面と比べ Zn 吸着原子を脱離させるために高いエネルギーを要するため、ピットが形成しやすい。成長温度の上昇により過剰 Zn の再蒸発が促進された結果、ピットの形成が抑制されたと考えられる。また、ターゲットへのレーザーの照射によって生じるプラズマの発光分光分析により活性種密度の変化を評価した。レーザーエネルギー密度 E を変化させることで、プラズマの O* および Zn* の発光強度は E の増加に伴いともに増加した。また、その強度比 O*/Zn* も増加することから、O/Zn 供給比が O 過剰条件へと変化していると考えられる。 E を 90-210 mJ/cm² の範囲で変化させて ZnO 薄膜を製膜したところ、高エネルギーで製膜した試料において表面平坦性の劣化が確認された。これらの試料では X 線回折 (XRD) パターンにおける 0002 ピークのシフトも確認され、基板温度だけでなく O/Zn 供給比や成長速度が薄膜の成長モードに大きな影響を与えていると考えられる。以上の検討で得られたステップ&テラス構造を有する ZnO ホモエピタキシャル薄膜について X 線光電子分光 (XPS) と原子散乱法による表面構造を評価した。XPS から価電子帯頂上の位置を見積もり、その結果とホール効果の結果により求めたフ

ヘルミ準位位置から ZnO 極性表面でのバンド曲がりを見積もった。その結果、ZnO の極性に関わらず 0.3~0.7 eV 程度バンドが上方に曲がっていることが明らかになった。また価電子スペクトルにおいて O 2p バンドのスペクトル形状を評価したところ、Zn 極性と O 極性ともに基板とその上に成長したホモエピタキシャル薄膜とでその形状がよく一致した。原子散乱法による表面構造解析の結果は、薄膜表面から 2 nm 程度の深さにおける原子構造と極性は基板のそれらと同等であり、またバルク結晶のイオン配置を仮定したシミュレーションとも一致した。このことから Zn 極性、O 極性 ZnO 表面ともに、表面から 2 nm の深さに構造欠陥が形成していないことが初めて明らかになった。以上より本研究で得られた前処理方法と薄膜成長方法で完全に極性制御された ZnO 薄膜が得られることが示され、これらの基板を利用することによって、第4章以降の検討を行うことが可能になった。

第4章では、ZnO ベースの磁性半導体である ZnMnO の薄膜成長について論じた。Mn 濃度 12 at.% のターゲットを使用して Zn 極性 ZnO 基板上に製膜したところ、600 °C 以上の成長温度で製膜することで Mn₂O₃ の析出を抑制し Mn が固溶した ZnO 薄膜を得ることができた。また、成長速度依存性を検討した結果、成長速度が早い場合に平坦性に優れた薄膜が得られることが分かった。XRD による構造解析の結果から成長速度の高い試料ほどユニットセル体積が減少しており、基板からの Zn の再蒸発が抑制され膜中に取り込まれた Mn の濃度が減少していることが示唆される。ユニットセル体積が Mn 濃度のみで決まると仮定すると、Zn 極性 ZnMnO 薄膜における Mn の固溶限はおよそ 8 at.% 程度と推測され、過去に報告した O 極性 ZnMnO の Mn 濃度 15 at.% 程度よりも大きく減少していることが明らかとなった。

第5章および第6章では極性 ZnO 上の有機半導体分子の気相成長過程とその界面の電子構造について論じた。有機半導体は本質的には真性半導体であり、ZnO との接合を形成することで ZnO の極性に起因する表面電荷密度や電子状態の相違が通常の半導体で見られるキャリア変調ではなく、有機半導体の電子状態の相違となって現れることが期待される。超低速分子線蒸着法を用いて ZnO 基板上に有機半導体ペンタセンの極薄膜を製膜した。基板温度 52 °C で製膜した Zn 極性の試料においてのみ成長初期から3次元成長が確認できた。分子の表面拡散を促進するために基板温度を 64 °C に上昇させたところ、1~2分子層 (ML) までの成長初期においては単分子のアイランドが確認され層状成長すること、7.5 ML 以上堆積させると熱エネルギーによって分子が上部のテラスに移動し凝集したグレインが形成することを確認した。XRD 測定により成長過程での分子配向の変化を評価したところ、ZnO 極性表面上に成長したペンタセン分子は基板に対して垂直に配向していることが分かった。また膜中に薄膜相及びバルク相と呼ばれる2種類の結晶相が混在していることも明らかになった。O 極性 ZnO 上ではペンタセン薄膜が 9 ML 製膜後においてもその 95% 以上が薄膜相であるのに対し、Zn 極性 ZnO 上では膜厚の増加に伴う分子凝集の過程で分子の 20% 程度が薄膜相からバルク相に変化しており、ペンタセン-ZnO 間で生じる僅かな相互作用の相違が分子配向に影響を及ぼすことが確認された。ZnO 上へのペンタセン堆積による界面・表面での電位変化を調べるため、ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KFM) や X 線光電子分光測定 (XPS) による評価を行った。KFM 測定では、ペンタセン分子の表

面電位は2 ML までは増加し、3 ML 以上では相対電位が0 V へと変化し、ペンタセン/ZnO 界面形成初期におけるダイポール層の形成が示唆される。また、その大きさは Zn 極性で約100 meV、O 極性で約50 meV であり Zn 極性 ZnO の方がより大きな界面ダイポールが形成していることが分かった。XPS 価電子スペクトルには O 極性 ZnO の場合にのみペンタセンの最高被占有軌道が明瞭に確認され、ペンタセン/ZnO 界面における電子の混成状態にも影響を及ぼしていることが示唆される結果を得た。

第7章では、本研究で得られた研究成果を総括した。単分極を有する単結晶基板を作製することに成功し、その基板を用いて ZnO 系薄膜の分極量が制御可能であること、極性を用いて ZnO 界面伝導を制御できること、また有機/ZnO 界面のバンドオフセットを変化させることが可能になると結論付けた。

審査結果の要旨

本論文は、極性を有する ZnO を母体としたヘテロ界面において ZnO の分極が結晶・分子構造や電子構造に対して及ぼす影響を明らかにすることを目的とした研究を行ったものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 極性制御された ZnO 表面を得るための単結晶基板の表面処理方法を確立した。特に、これまで平坦表面を得ることが困難とされてきた Zn 極性(0001)面では UV オゾン法とウェットエッチングとを組み合わせることで、基板への洗浄ダメージを抑制しながらステップ/テラス構造を有する平坦性の高い基板表面が得られることを示した。
- (2) パルスレーザー堆積法を用いた ZnO のホモエピタキシャル成長過程におよぼす基板の極性の影響を明らかにした。Zn 極性面は O 極性面と比べ成長中における表面原子の未結合手の数が多いため、薄膜を2次元成長させるためにはより高温での製膜が必要であることを示した。また、それら薄膜の最表面近傍の原子構造を評価したところ、バルク ZnO のそれとよく一致しており本方法により作製された ZnO 薄膜が極性制御されていることを確認した。
- (3) 極性 ZnO 上に製膜した有機半導体ペンタセンの分子配向が基板の極性により変化することが明らかとなり、Zn 極性及び O 極性とでペンタセン/ZnO 界面において異なる相互作用が働くことを示した。またその界面において、ZnO の極性により制御可能なダイポール層の存在を明らかにした。

以上の諸成果は、有機デバイスにおける有機/無機界面のバンドオフセット制御に代表されるように、ZnO の持つ極性が素子設計における有効なパラメータであることを示すものであり、本分野の物質科学のおよび産業的な発展に大きく貢献するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。