

称号及び氏名	博士（工学） 大塩 武士
学位授与の日付	平成 20 年 3 月 31 日
論文名	「Mn Doping Effect on the Electric and Piezoelectric Properties of ZnO Epitaxial Films」 (酸化亜鉛エピタキシャル膜の電気特性および圧電特性におよぼすマンガン添加効果に関する研究)
論文審査委員	主査 藤村 紀文 副査 内藤 裕義 副査 堀中 博道

論文要旨

酸化亜鉛 (ZnO) は、表面弾性波素子、焦電素子、圧電素子、ガスセンサー、透明導電膜、バリスターなどに用いられてきた優れた機能を有する材料である。近年その薄膜成長技術の向上に伴って高品質な単結晶薄膜の作製が可能になり、ZnO 薄膜を用いた新しい応用分野が拓かれつつある。ZnO は禁制帯幅 3.4 eV を有する直接遷移型の半導体であることから、青色から紫外域の光電子デバイス用材料として有望である。禁制帯幅がほぼ同じ GaN に比べて、励起子結合エネルギーが格段に大きく (ZnO:59meV、GaN:21meV、ZnSe:20meV)、室温においても高効率な励起子発光過程を利用した、単色性に優れた発光デバイスが実現可能である。また、電界効果トランジスタや透明トランジスタ等の研究も精力的に進められている。さらに磁性元素である V や Co を添加することで、強磁性が付加された希薄磁性半導体を作製することも可能である。Mn を添加した ZnO ベース希薄磁性半導体が p 型の場合に室温強磁性体となることを Dietl らが理論的に示していることは興味深い。一方、n 型の ZnO:Mn においては、最近接 Mn 間は超交換相互作用を有するものの常磁性秩序を示すことが実験的に明らかになっている。このように ZnO 薄膜に関する研究が急激に増加する中、高品質のエピタキシャル膜を用いて、欠陥構造やそれに伴って生じる準位などが電子輸送特性に及ぼす影響を明らかにすることが重要となっている。

ZnO 薄膜を用いて上記のような素子を実現する場合 2 つの問題が存在する。一つ目は ZnO 薄膜と基板との格子不整合である。ZnO を製膜する際の基板として一般的に用いられているサファイアは、ZnO との間に 18 % の格子不整合を有するため、エピタキシャル成長させた場合ミスフィット転位などの非常に多くの欠陥が導入され、電氣的に縮退した金属的伝導を呈する界面層が形成される。二つ目の問題は、ZnO が酸素欠損や格子間亜鉛などの点欠陥を容

易に形成し、多数のネイティブキャリアを生じるということである。

本研究では、電子輸送特性や圧電特性のような ZnO の圧電性半導体としての基礎的な評価を行った。まず ZnO が抱える問題の一つである界面縮退層を電子輸送特性から詳細に解析し、その改善を行った。次に縮退層が改善された ZnO 膜中のネイティブキャリアを低減するため、製膜条件の最適化を行った。また、さらなる点欠陥の低減を目的として Mn 添加を行った。高抵抗化された ZnO:Mn 膜は高電界を印加できる圧電素子として期待できるため、膜厚方向に電界を印加し、その誘電特性および電気伝導特性の周波数、電界、温度、Mn 濃度依存性について評価した。リーク電流の起源や Mn 添加がリーク電流を低減するメカニズムについて検討するとともに、正圧電効果や、電気光学 (E-O) 効果を測定し、Mn 添加が ZnO 膜の圧電特性におよぼす影響について詳細に検討した。

第 1 章では、本研究の背景、目的および内容について調べた。

第 2 章では、界面に形成する電氣的縮退層の物性に関する検討を行った。膜厚の異なる ZnO 膜の電子輸送の温度特性を解析することによって、縮退層の存在や縮退層が試料全体の電気特性におよぼす影響について明らかにした。まず、膜厚 2 ~ 20 nm の初期成長層の電気特性を測定した結果、金属的な伝導が確認され、基板との界面近傍に電氣的に縮退した層が存在することが明らかになった。また、膜厚が 150 nm, 1 μm の試料の電子移動度とキャリア濃度を二層モデルによって解析し、電氣的縮退層の影響は膜厚が 1 μm の場合はほとんど無視できることが明らかになった。電氣的縮退層の輸送特性において、格子不整合が変化することによってどのように変化するかを調べるために、サファイアより格子不整合が 10 % と小さいイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 基板上に製膜した ZnO 試料を作製し、電氣的縮退層の輸送特性の輸送特性に及ぼす格子不整合の影響について調べた。その結果、YSZ 基板を用いたことによる格子不整合の減少はサファイアを用いた場合と比べ、縮退層に存在するキャリア濃度やその温度変化の膜厚依存性に対してほとんど影響をおよぼさないことが分かった。また、ZnO 初期層に酸素アニールを施した試料については、縮退層の影響が低減されることが確認された。しかしながら、界面縮退層の影響が低減した場合、その電子輸送における移動度に対して粒界のダブルショットキバリアの影響が大きくなることも明らかになった。

第 3 章では、二つ目の問題であるネイティブキャリアの起源を明らかにし、その低減を試みた。ZnO 膜の電気特性の温度依存性を測定し、その結果を free carrier concentration spectroscopy を用いて解析したところ、酸素欠損に起因する準位が確認された。そこで試料中の酸素欠損を低減させるため、より酸素過剰な製膜条件での試料の作製を試みた。pulsed laser deposition においてエキシマレーザーがターゲットに照射された際に生じるプルームの発光スペクトルを解析し、酸素励起種と Zn 原子状励起種の割合 (O^*/Zn^*) を指標に成長条件を最適化するとともに、そのキャリア濃度との関係を調べた。その結果、プルーム中の O^*/Zn^* の割合が増加することによって ZnO 薄膜中のキャリア濃度が減少することを明らかにした。

第 4 章では、ZnO 膜のキャリア濃度を更に低減させるため、Mn の添加を行った。高抵抗の薄膜試料は膜厚方向に電界を印加する圧電素子や E-O 素子に適していると考えられる。従って、この章以降は、膜厚方向に電界を印加した際の物性の評価に特化して研究を進めた。リーク電流および誘電分散は Mn 濃度の増加に伴い減少し、Mn 濃度 4 at% で最小となった。

しかし4 at%以上ではリーク電流は増加した。ZnO:Mn 膜のリーク電流の起源を明らかにするため、試料の交流電気伝導度の温度依存性を測定した。アレニウス・プロットによる解析の結果、Mn を添加していない ZnO 膜で確認された酸素欠損に起因する伝導が Mn を添加することで確認されなくなった。これは Mn が酸化剤として働いたためと考えられる。酸素の供給律速で ZnO 薄膜の化学気相成長を行った場合に Mn の添加によって成長速度が増加するという実験結果も報告されていることから、Mn の酸化剤としての役割が示唆される。また、ZnO:Mn 試料の伝導については、Mn 濃度2 at%までは格子間亜鉛に起因した伝導が確認され、Mn 濃度が3 at%以上では酸素サイトに存在する亜鉛（アンチサイト亜鉛）に起因する伝導が確認された。インピーダンス解析によって、ZnO 膜と下部電極の界面近傍に抵抗の低い界面縮退層（欠陥の多数存在する層）が確認され、ZnO:Mn 膜の抵抗はバルク領域に支配されていることが明らかになった。この結果は第2章の報告をサポートするものである。

ZnO:Mn 薄膜が高い電気抵抗を示したので、第5章では、その正圧電効果の評価を行った。試料に歪みを印加することにより生じる電荷量を測定することによって正圧電定数である $e_{31,f}$ が得られる。リーク電流の低い ZnO: 3, 4, 5 at% Mn 試料においては全て正圧電効果が確認され、その $e_{31,f}$ はそれぞれ-0.73, -0.56, -0.06 C/m²であった。これらの値は試料の格子定数から導かれる圧電定数とは異なっていた。

第6章では、ZnO:Mn 中の空間電荷と圧電効果の相関を詳細に検討するため、圧電効果の一つである E-O 効果の測定を行った。100 Hz ~ 100 kHz の方形波電圧を印加した際の複屈折率変化 (Δn) を測定した結果、1 kHz 近傍で大きな周波数分散が確認された。この分散がピークとなる周波数領域で E-O 定数を算出すると、バルク単結晶の値 (2.6 pm/V) より大きな2.94 pm/Vであった。従って、 Δn の分散の起源は ZnO 固有の双極子分極ではなく空間電荷であると予想できる。しかし誘電損失 ($\tan\delta$) の測定結果からは1 kHz 近傍に空間電荷に起因した誘電分散は確認されなかった。その他、 Δn と $\tan\delta$ の測定時に試料に印加される電界の波形の違いによる周波数分散の可能性が考えられる。そこで誘電損失測定と同様のサイン波の電圧を印加した際の E-O 特性や方形波電圧印加時の充・放電特性を測定した。その結果、Mn 3 at%および5 at%試料において方形波電界印加時に時定数が5 ms の放電が確認された。しかしこの時定数を有する放電電流は Δn の分散が最も大きな Mn 4 at%試料においては確認されなかったため、時定数5 ms の放電電流は Δn の分散の起源ではないと考えられる。また、 Δn の分散は正弦波電圧印加時においても確認され、 Δn の分散は印加電圧の波形とは関係無く生じていることが確認された。このように1 kHz 近傍における Δn の分散と大きな電気光学効果の起源は未だ明らかになっていない。この大きな電気光学効果が ZnO 固有の圧電応答である可能性もあるが、本論文では Δn の分散の影響が最小となる20 kHz の方形波電圧印加時において ZnO 固有の双極子分極に起因した圧電特性が得られると考え、20 kHz で Δn の電界依存性を測定した。その結果、 Δn は電界の増加に伴って線形的に増加し、その傾きから算出した ZnO: 3, 4, 5 at% Mn 膜の E-O 定数はそれぞれ0.19, 0.28, 0.26 pm/Vであった。

第七章では、本論文で得られた結果の総括を行った。

審査結果の要旨

本論文は大きな圧電応答を有する酸化亜鉛 (ZnO) 膜の実現を目的として、電子輸送特性や圧電特性など圧電性半導体としての基礎的な評価を行ったものであり、以下の成果を得ている。

- (1) ZnO 薄膜とサファイア基板とのエピタキシャル界面に形成する電氣的縮退層の物性に関する検討を行い、基板との界面近傍に電氣的に縮退した界面層が存在することを明らかにした。さらに、膜厚が 150 nm, 1 μm の試料の電子移動度とキャリア濃度を二層モデルによって解析し、膜厚が 1 μm の場合は電氣的縮退層の影響がほとんど無視できることを明らかにした。
- (2) ZnO 膜のホール特性の温度依存性を測定し、その結果を free carrier concentration spectroscopy を用いて解析したところ、酸素欠損に起因する準位が確認された。そこで、より酸素供給が可能な製膜条件での試料の作製を試みた。製膜中に生じるプラズマの発光分析を行い、製膜条件を最適化することによって ZnO 薄膜中のキャリア濃度が減少した。
- (3) ZnO 膜のキャリア濃度を更に低減させるため、Mn の添加を行ったところ、リーク電流および誘電分散は Mn 濃度の増加に伴い減少し、Mn 濃度 4 at% で最小となった。インピーダンス解析によって、ZnO 膜と下部電極の界面近傍に抵抗の低い界面縮退層が確認され、ZnO:Mn 膜の抵抗はバルク領域に支配されていることを明らかにした。
- (4) 電気抵抗の高い ZnO: 3, 4, 5 at% Mn 膜の正圧電効果の評価を行った結果、全ての試料において正圧電効果が確認され、その有効圧電定数はそれぞれ -0.73, -0.56, -0.06 C/m² であった。
- (5) 逆圧電効果の一つである E-O 効果の測定を行った結果、ZnO 固有の双極子分極に起因した圧電特性が得られると考えられる印加電圧の周波数領域において、ZnO: 3, 4, 5 at% Mn 膜の電気光学定数はそれぞれ 0.19, 0.28, 0.26 pm/V と算出された。

以上の諸成果は、高品質のエピタキシャル膜を用いてその欠陥構造やそれに伴って生じる準位などが電子輸送特性および圧電特性に及ぼす影響を明らかにするものであり、現在 ZnO 薄膜に関する研究が急激に増加する中、ZnO 薄膜を用いた新しい応用分野の開拓に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。本委員会は、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。