法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-01-14

自発分極方向の異なる酸化亜鉛/金属接合の 作製とその評価

HOSAKA, Takumi / 保坂, 拓己

(出版者 / Publisher)
法政大学大学院理工学研究科
(雑誌名 / Journal or Publication Title)
法政大学大学院紀要.理工学・工学研究科編
(巻 / Volume)
61
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
2
(発行年 / Year)
2020-03-24
(URL)
https://doi.org/10.15002/00022779

自発分極方向の異なる 酸化亜鉛/金属接合の作製とその評価

FABRICATION AND CHARACTERIZATIONS OF SPONTANEOUSLY POLARIZED STRUCTURES OF ZINC OXIDE / METAL JUNCTIONS

保坂拓己

Takumi HOSAKA

指導教員 石垣隆正

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻博士前期課程

Zinc oxide (ZnO) is a transparent oxide semiconductor and is spontaneously polarized in the *c*-axis direction. It is known that the polar surface, either Zn- or O-terminated surface, provides different electronic and defect states. These effects are of significant importance to investigate precisely the changes in electronic state occurred at the ZnO/silver (Ag) junctions for developments of low emissivity glasses. For improvements of the performance, it is important to better understand the ZnO/Ag junctions. Here, we focused crystalline polarity of ZnO at the ZnO/Ag junctions using X-ray photoelectron spectroscopy. As a result, we find the polarity reversal of ZnO surface when Ag layers were inserted in these junctions.

Key Words : ZnO, polarity, sputtering, oxide/metal, X-ray photoelectron spectroscopy

1. 緒言

酸化亜鉛(ZnO)はn型電気伝導を示すワイドバンドギ ャップ酸化物半導体である。可視光に対して透明であり、 不純物のドーピングによって電子濃度を制御することが 可能である。このような高い機能性を有することから、電 子デバイスやエネルギー分野での応用や研究開発が進展 している[1]。ZnOは、六方晶ウルツ鉱型構造を有する結晶 であるため、c軸方向に自発分極し、終端イオンによって (0001)-亜鉛面と(0001)-酸素面の二つの化学的異方面を持 つ。この極性面の違いによって化学的安定性や電子輸送特 性、濡れ性、不純物取り込み効率など様々な物性が異なる ことが知られている[2]。そのため、これらの極性面はZnO 系デバイスの性能を支配する重要な因子である。

ZnO 系デバイスの応用例の1つとして、低放射(Low-E) ガラスが挙げられる。Low-E ガラスは、太陽光や室内から 放射される赤外線を反射する、断熱・遮蔽性を持った機能 性ガラスである。Low-E ガラスは、nm サイズの銀(Ag) を、ZnO 保護膜で挟み込んだ多層膜を利用している。Ag は 90%以上の高い赤外線反射率を持ち、透明な赤外線反 射層として利用されており、ZnO は可視光透過性を維持し ながら、Ag の接着性、結晶性を向上させる保護層として 利用されている。

Ag など金属上における ZnO の極性面は、結晶構造や表面形状、電子状態などの諸物性に影響を与えることが予想される。しかしこの ZnO/Ag 接合に関して、ZnO の自発分

極方向に着目した検討は行われていない。ZnO/Ag 接合の 極性面に関する知見を得ることは ZnO/Ag 接合を用いた Low-E ガラス開発において有用である。

本研究では、ZnO/Ag 接合の作製と結晶成長の評価、お よび極性面を非破壊で判定できる X 線光電子分光(XPS) 測定を用いた電子状態観察を行った。その結果、Ag 薄膜 上において ZnO の極性反転が生じることを見出した。

2. 実験方法

ZnOとAg薄膜は、それぞれ高周波(RF)マグネトロン スパッタリング法と直流 (DC) マグネトロンスパッタリ ング法により室温にて作製した。基板には石英ガラスと ZnO(0001)単結晶を用いた。RF 出力は 40 W、DC 出力は 50 W とした。Ar ガスを 2.0 sccm の流量で導入し、スパッ タリング時の圧力を1 Paに調整した。基板-ターゲット間 距離(d_{st})とスパッタ粒子の基板への入射角度(θ)はそれぞ $\ln \text{ZnO} (d_{\text{s-t}} = 106 \text{ mm}, \theta = 45^{\circ}), \text{Ag} (d_{\text{s-t}} = 49 \text{ mm}, \theta = 30^{\circ}) \geq 10^{\circ}$ した。成膜時間にて各膜厚を調整し、ZnO (10 nm) / Ag (10 nm) / ZnO (10 nm)の多層膜を作製した。作製した試料の評 価は、電子状態と極性面判定には、単色化した Al-Ka 線を 励起光(1486 eV)とする X 線光電子分光法(XPS)と、 高輝度放射光施設 SPring-8 内の BL15XU ビームラインに 設置された硬 X線光電子分光法 (HAXPES、6 keV) を用い た。結晶性や配向性の評価には X 線回折法(XRD)を、 表面形状測定には原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。

3. 結果と考察

Figure 1 に XRD の測定結果を示す。ガラス基板上に作製 した ZnO (10 nm) / Ag (10 nm) / ZnO (10 nm)の多層膜につ いては、面外方向では ZnO(002)および Ag(111)のピークの みが検出された。面内方向では複数の Ag ピークが存在し、 多結晶の Ag 薄膜であった。



次に、作製した多層膜の表面形状を調べた。ZnO単一膜 では粒径が 20 nm と小さいのに対して、ZnO/Ag/ZnO では 粒子が 50 nm に大きく成長した。また、表面粗さの指標で ある二乗平均粗さは、単一膜と多層膜どちらも1 nm 程度 であり、表面の平坦性を維持しながら多層膜を形成してい ることがわかった。

さらに、ZnO 薄膜と ZnO/Ag/ZnO 多層膜の電子構造を調 べた。Figure 2 に光電子分光測定により得られた価電子帯 スペクトルを示す。既報論文から、結合エネルギー5 eV 付 近に見られる相対ピーク強度が大きい場合は Zn 極性、同 等である場合は O 極性となることが報告されている [3,4]。 この極性判定法により、ガラス上に堆積した ZnO 単一膜 は亜鉛面であったのに対して、Ag 中間層上に堆積させた ZnO は酸素面であった。つまり、ZnO/Ag 接合界面で ZnO 層の自発分極方向が反転することが分かった。



Fig. 2 Valence band XPS spectra of ZnO/Ag junctions



Fig. 3 Polarity dependence of sample

最後に、本研究で作製した主な試料の価電子帯スペクトル を Figure 3 に示す。興味深いことに、ZnO 単結晶基板を用 いた場合においても、Ag 中間層を介することによって、 亜鉛極性から酸素極性へと変化した。したがって、下部の ZnO 層の結晶性や表面構造に依らず、Ag 層単体で ZnO の 極性を亜鉛極性から酸素極性へと反転させる効果を持つ ことがわかった。また Ag と同じ面心立方格子で、貴金属 系の白金(Pt)を中間層に用いた場合も、同様に極性反転し た。これらの結果から、極性反転は Ag の結晶構造に起因 しており、ZnO と接する面である Ag 表面の再配列面が極 性反転をもたらしたと要因だと考えられる。

4. 結言

本研究では、ZnO/Ag 接合の作製とその電子状態評価を 行った。その結果、Ag 中間層は平坦な ZnO/Ag/ZnO 多層 膜の形成に役立つこと、かつ ZnO 表層を亜鉛極性から酸 素極性に反転させる効果があることを見出した。これらは ZnO/Ag 接合を用いるデバイスの設計指針の構築において、 有用な知見である。

参考文献

- 1) Ü. Özgür, et al. Appl. Phys., 98, 041301 (2005).
- N. Ohashi, et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 799, Z5.40.1 (2003).
- 3) J.R. Williams et al. Appl. Phys. Lett. 103, 042107 (2013).
- 4) N. Ohashi et al. Appl. Phys. Lett. 94, 122102 (2009).