

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 (000 $\bar{1}$)-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_{s-t}) とスパッタ粒子の基板への入射角度 (θ) はそれぞれ ZnO ($d_{s-t} = 106$ mm, $\theta = 45^\circ$)、Ag ($d_{s-t} = 49$ mm, $\theta = 30^\circ$) とした。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-K α 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。ガラス基板の上に作製した 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。

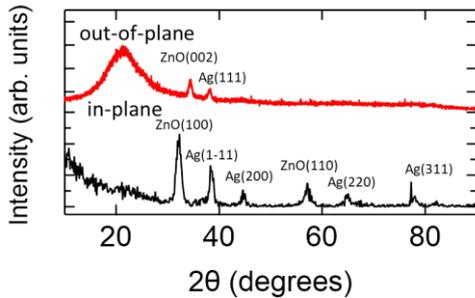


Fig. 1 XRD patterns for the ZnO/Ag/ZnO film.

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。

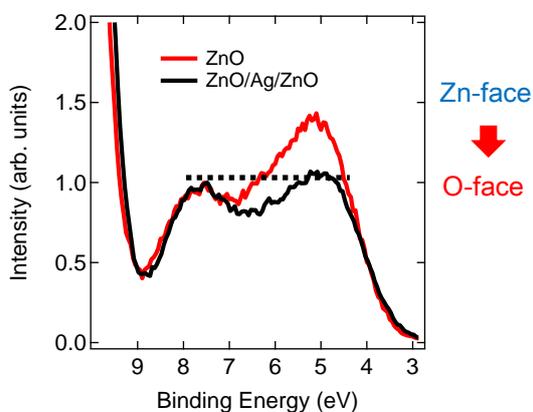


Fig. 2 Valence band XPS spectra of ZnO/Ag junctions

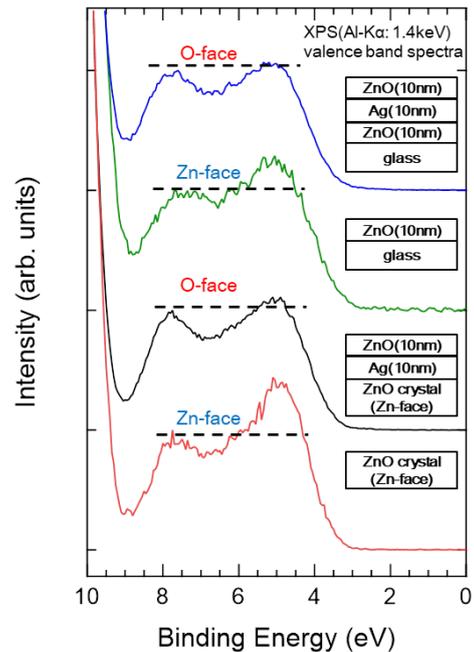


Fig. 3 Polarity dependence of sample

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).
- 2) 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).