

内21-5

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博士論文概要

## 論文題目

Structure, Morphology and Electronic State  
of ZnO Polar Surface and Control of  
Crystal Growth and Surface Morphology  
ZnO 極性表面の構造・形態・電子状態  
および表面形態・結晶成長の制御

申請者

牧 英之

Hideyuki Maki

環境資源及材料理工学専攻 セラミック材料工学

2001年10月



理 2672 (3328)

## 1. 緒言

ワイドギャップ半導体である酸化亜鉛(ZnO)は、近年透明電極材料やLED材料への応用に向け精力的に研究が行われている。これらの高品質化、長寿命化にはバッファーレイヤーの探索や成長様式・表面形態の制御が必要となり、表面・界面の研究は今後さらに重要となる。ZnO はウルツ鉱型結晶であり、Zn 層と O 層が  $c$  軸方向に交互に積層した構造をとる。そのため単結晶は Zn で終端した(0001)表面と O で終端した(000 $\bar{1}$ )表面の 2 つの極性表面を持つ。これら表面は、単結晶では単に表と裏の関係であり周期構造は全く同じであるにもかかわらず、最表面の構造の違いにより物理的・化学的性質が大きく異なっている。そこで、これら単結晶表面での(1)化学処理による形態の制御、(2)イオン散乱分光法および分子軌道法による表面構造緩和の解析を行った。また、結晶成長と表面制御を結びつけることを目指して、(3) ZnO 薄膜のホモエピタキシャル成長による成長制御、(4)窒素ラジカル処理による単結晶表面での窒素の挙動について研究した。

## 2. 化学処理による酸化亜鉛単結晶表面の表面形態制御

ZnO 単結晶極性結晶であり、(0001)、(000 $\bar{1}$ )表面はそれぞれ Zn 層、O 層で終端していることから、表面の制御法が異なると考えられる。そこで、酸によるエッチングやアニールなどの化学処理を行い、表面形態の変化を原子間力顕微鏡(AFM)、走査電子顕微鏡(SEM)により観察した。HNO<sub>3</sub>、HCl 水溶液によるエッチングをおこなった結果、(0001)表面にはステップ・テラス構造が見られ、ステップフロー型のエッチングがおこっていた。それにに対して、(000 $\bar{1}$ )表面はテラスで面に対して垂直方向にエッチングが起こり、通常のエッチングで見られるようなステップフローは見られなかった。さらに(000 $\bar{1}$ )表面上のエッチピットでは、エッチピット側面のエッチングが非常に遅く、結果として単結晶表面に大きさ約 500nm、線幅約 50nm の六角形状リングを作製できた。

また、(0001)、(000 $\bar{1}$ )表面上に四角形の Pt マスクをパターニングして、HCl 溶液でウエットエッチングを行った。(0001)表面では、マスクの形を反映することができず、晶癖による六角柱が現れた。それに対して、(000 $\bar{1}$ )表面ではマスクの形通りの四角柱を周期的に並べることができた。この違いは、(0001)と(000 $\bar{1}$ )表面でエッチング機構が異なることによるもので、特に(000 $\bar{1}$ )表面ではステップやキンクではなくテラスからエッチングされるために、マスクの形状を正確に反映することができる。このように、極性表面などの表面特性は、半導体デバイスの更なる微細化や量子構造の作製に積極的に利用できることと考えられる。

また、ZnO を基板として使用するには原子オーダーで制御された表面が

必要であるが、酸素雰囲気 800°C でアニールすることにより(0001)、(000 $\bar{1}$ )表面ともにステップ・テラス構造を出すことができた。このステップの高さは、(0001)、(000 $\bar{1}$ )両面共に約 0.26nm であり、ZnO の格子定数  $a_0=0.52\text{nm}$  の 1/2 の長さに相当する。

## 3. イオン散乱分光法による表面構造緩和の測定および分子軌道法による化学結合論からの考察

一般に最表面では結晶内部と周囲の環境が異なるために構造が変化(表面緩和)していることが知られている。そこで ZnO(0001)、(000 $\bar{1}$ )最表面の表面緩和を反射高速電子回折法(RHEED)および同軸型直衝突イオン散乱分光法(CAICISS)により詳細に調べ、その結果を分子軌道法により化学結合論の立場から考察した。単結晶表面を清浄化後、RHEED 測定により 1×1 構造をもつ ZnO 単結晶(0001)、(000 $\bar{1}$ )表面を CAICISS で表面を測定した。(0001)表面では、Zn ピークの polar 角依存性を観測し、最表面の Zn イオンの位置を変化させたシミュレーションと比較したところ、最表面の Zn イオンが結晶の外側に 0.035nm 格子緩和していることがわかった。もし、ZnO 表面構造がイオン結合に支配されている場合は、周りの非対称なマーデルングポテンシャルにより最表面 Zn イオンが結晶の内側に緩和すると予想される。しかし実際には逆の表面緩和がおこっていたことから、この表面緩和が共有結合に支配されていると考えられる。そこで、分子軌道法による電子状態計算により共有結合性と表面緩和の関係を調べた。最表面 Zn 層と第 2 層目 O 層の距離をバルクの位置から外側に  $\Delta d$  表面緩和させて計算したところ、約  $\Delta d=0.04\text{nm}$  で最表面と 2 層目の間の Bond Overlap Population(BOP)が極大となったことから、この表面緩和は共有結合性により引き起こされていることが分かった。この共有結合性の極大は、表面緩和させることによって反結合性が弱まるによるものであった。一方、(000 $\bar{1}$ )表面では CAICISS の結果より表面緩和は確認されなかつた。分子軌道法の結果でも、表面緩和による BOP の変化は小さく緩和がほとんどおきない結果となつた。

## 4. ZnO 薄膜のホモエピタキシャル成長による成長制御

薄膜の成長様式に関する研究は、これまで基板と薄膜の界面のエネルギー・構造に注目し行われてきたが、これに表面の効果を入れることでより幅広く薄膜の成長様式を制御することができる。例えば、半導体量子ドットの多くは基板 - 薄膜間の格子不整合を利用して量子ドットを作製しているが、表面エネルギーによって成長様式を制御できれば、非常に小さな格子不整合しか持たない材料でも量子ドットを作製することができる。また、欠陥、転位、亜粒界の無い高品質な薄膜を得るには、ステップ・フロー成長が必要となる。ところで、酸化亜鉛薄膜成長においては、基板の種類によらず薄膜は(000 $\bar{1}$ )面で成長することが多いことが知られているが、これは基

板と薄膜の界面のみならず表面のエネルギーの影響を受けている可能性があると考えられる。そこで、表面の立場から酸化亜鉛薄膜の高品質化、成長様式、表面制御についての体系を築くことを目的として、界面の影響の無いホモエピタキシャル成長を行った。基板温度 300~600°Cにおいて、ZnO(0001)、(000 $\bar{1}$ )両基板でエピタキシャル成長が起こった。しかし、基板温度に依存して表面形態は大きく変化し、特に(000 $\bar{1}$ )基板上では基板温度が高くなるにつれて、柱状～ステップ・テラス構造～帯状へと形態が変化した。(0001)基板上では、300°Cで比較的平滑な表面が得られたが、400°C以上では荒れた表面となった。このようにホモエピタキシャル成長においても 2 次元から 3 次元的成長まで成長様式を制御できることが分かった。また、成長速度と比較したところ、成長速度が速いときに 2 次元成長が起こっており、成長速度と成長様式に関係がある可能性がある。しかし、帯状成長は基板研磨の影響なども考えられ、更なる研究を要する。

##### 5. 窒素ラジカル処理による単結晶表面での窒素の挙動

ZnO を発光素子、整流素子として利用するためには、高品質の p 型酸化亜鉛の作成が望まれる。窒素は正孔ドープに有効であると期待されており、窒素ドープ ZnO 薄膜が p 型伝導性を示すとの報告例がある。しかし、再現性よく p 型酸化亜鉛を得るのは難しいとされている。そのため、特に薄膜成長時に酸化亜鉛への窒素の吸着取り込み挙動を明らかにすることを目的として、酸化亜鉛単結晶の(0001)、(000 $\bar{1}$ )表面に対して窒素ラジカル処理を行い、表面近傍での窒素の挙動を調べた。ECR ガンにより得られた窒素ラジカルを ZnO(0001)、(000 $\bar{1}$ )表面に照射し、その後、真空中アニール、酸素ラジカル処理を行った。XPS の測定により、(0001)表面では、窒素処理直後で NO、N<sub>2</sub> の 2 つの窒素状態が現れた。真空中 800°C 加熱により ZnO 格子の酸素と置換した窒素および最表面の Zn と結合をつくっている窒素の新たに 2 つの状態が現れた。(000 $\bar{1}$ )表面では、窒素処理直後で NO、N<sub>2</sub> および ZnO の酸素と置換した窒素の 3 つの窒素の状態が見られた。真空中 800°C アニール後では、酸素と置換した窒素のピークが非常に強くなった。p 型酸化亜鉛の作製で重要な N ドーピングの視点では、真空中のアニールにより窒素が ZnO の酸素を窒素が置換することから、アクセプタとしてドープできると考えられる。特に、(0001)表面では結晶内部の酸素イオンと窒素が置換されやすいことから、より効果的である可能性がある。しかしながら、窒素イオンは酸素ラジカル照射することで低温でも取り除かれてしまう。ZnO 薄膜を成長させる際には一般に酸素源として酸素ラジカルを照射することから、窒素ドーピングを行いながら結晶を成長させるには新たな酸化法が必要と考えられる。