

平成22年 4月20日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2008～2009

課題番号：20860014

研究課題名（和文）紫外域フォトデバイス用酸化亜鉛半導体の電極形成機構の解明

研究課題名（英文）Analysis of interface between electrode and zinc oxide semiconductor for ultraviolet photo device

研究代表者

斎藤 光浩（SAITO MITSUHIRO）

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：00510546

研究成果の概要（和文）：

紫外域フォトデバイスの母体材料となる酸化亜鉛(ZnO)には、整流特性を生み出すショットキー障壁を作る金属との接合が必要である。しかしながら安定な障壁を伴う電極形成技術に問題があり、接点である界面と物性との相関の知見が必要とされていた。主にPd/ZnO系をモデル界面として採用し、超高压高分解能透過型電子顕微鏡を用いて、界面局所原子構造の決定を行った。さらに第一原理計算から、界面電子状態を計算し、原子レベルで界面と物性との相関を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Schottky contact is essential for rectifiability between electrode and zinc oxide (ZnO) which can be applied as ultraviolet photo device. However, it was difficult to control formation of the electrode with stable Schottky contact. Elucidation of correlation between contacts and material properties has been required. Pd/ZnO interface was analyzed as model system by using a high-voltage high-resolution transmission electron microscope. The local atomic structure could be quantitatively determined and the interfacial electric state was simulated by first principle calculation. The correlation between the local atomic structure and electric properties could be elucidated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,330,000	399,000	1,729,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,530,000	759,000	3,289,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：界面、酸化亜鉛、電極、電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

次世代ワイドバンドギャップ半導体として、近年注目されている ZnO は、3.37eV の広いバンドギャップや 60meV 近い励起子束縛エネルギー、高いキャリア濃度を保有し、多くの基礎的な利点を持っており、紫外領域の発光ダイオードや受光素子として実用化が強く期待されている。この紫外域フォトデバイスの母体材料となる n 型 ZnO には、整流特性を生み出すショットキー障壁を作る金属との接合が必要である。しかしながら実用化の一手手前で、安定なショットキー障壁を伴う電極形成の技術的な問題に直面している。

仕事関数の大きい金属 Pt, Ni, Pd, Ti などのエピタキシャル膜が n 型 ZnO 単結晶との電極の候補として考えられる。しかし ZnO-金属間の電気特性の測定結果によると、Pt, Ni, Ti は低抵抗のオーミック的な電気伝導を示し、Pd だけがショットキー的な電気伝導を示すことが報告された。現在 Pd/ZnO 系が紫外領域のフォトデバイスとして有力な候補として選定され、研究されている [1-3]。[1]U. Grossner (他 5 名), Appl. Phys. Lett. 85, 2259-2261 (2004)。

高いショットキー障壁は発光強度 (受光感度) の増大やリーク電流を抑制するため大変重要であるが、Pd/ZnO 系のショットキー障壁高は、期待とは裏腹に、報告によってばらつきがあり安定した障壁が得られていない [1-3]。障壁高の低い再現性や制御の難しさが実用化の大きな障害となっている。[2]H. von Weckstern (他 8 名), Appl. Phys. Lett. 84, 79-81 (2004)。[3]S. J. Young (他 5 名), Acta. Mat. 55, 329-333 (2007)。

2. 研究の目的

一般に、半導体/金属界面のショットキー障壁は多くの系の組み合わせや作成プロセスなどを最適化することで経験的に得てきたが、材料に対する要求が高くなるにつれ、今までのような絨毯爆撃的な手法では対応が難しくなっている。この Pd/ZnO 系材料では、電氣的に極めて安定した接触をさせることが実用化のために強く要求されており、理想的な原子構造をもって接合させ、原子レベルで障壁を制御する段階にきていると思われる。しかし、未だに原子構造と障壁高の相関を説明できる知見は一切得られていない。

我々は高分解能透過型電子顕微鏡を用いた金属/半導体界面の局所原子構造解析に積

極的に取り組んできた。異相界面の高分解能像の解釈は原理的に容易ではない。そこで電顕像を繰り返しシミュレーションし、実験像と計算像が一致するまで、計算に投入する結像パラメータ、材料パラメータを自動的に変化させ続け、ベストフィットの像を与えるパラメータ (原子座標など) から、金属/半導体などの異相界面の高分解能像を定量的に解釈することを成功させてきた。

本研究の目的は、実際にショットキー特性を示す界面 (オーミック特性を示す界面) を作成し、高分解能電子顕微鏡を用いて、その接合状態を原子レベルで観察・比較することで、ショットキー特性を示す界面が、どのような局所原子構造をとり、その物性に反映しているか知見を得ることである。さらに、実験的に得られた界面原子構造モデルを使用して、DV-X α 法に基づく第一原理計算により界面電子状態をシミュレーションする。構造と物性の相関を得ることで、原子レベルでショットキー障壁を制御するための指針を得る。

3. 研究の方法

実験手順を次に示す。1. 原子レベルで平坦で化学的に清浄な n 型 ZnO 基板表面を準備する。2. ショットキーコンタクトを示すとされる Pd を ZnO 基板上に MBE でエピタキシャル

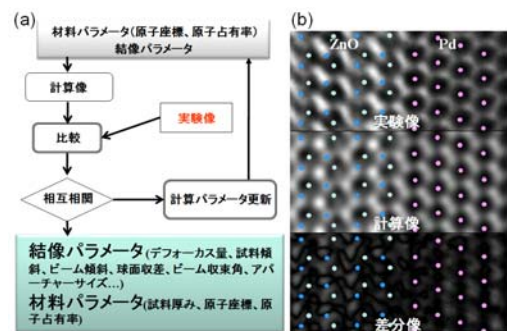


図 1(a) Iterative Digital Image Matching 計算のアルゴリズム (b) 予備実験的に撮影した Pd/ZnO 界面の HRTEM 実験像(上)、計算像(中)、差分像(下)

成長させる。3. 電顕観察用に断面を薄片化する。4. 極めて薄い結晶領域を電顕観察する。5. 界面の局所原子構造を定量的に解析するために、Iterative Digital Image Matching[4]計算を行う ([4]G. Möbus, Ultramicroscopy, 65, 205-216 (1996))。計算のアルゴリズムを図 1 に示す。

いろいろな入力パラメータ（結像パラメータ、材料パラメータ）を動かし、繰り返し像シミュレーションをして、その都度実験像と計算像を比較することで、最も一致度が高い入力パラメータから構造を抽出する。6. さらにこれから得られた構造モデル（原子座標）をもとに、DV-X α 法に基づく第一原理計算により界面電子状態をシミュレーションする。7. 経験的にオーミックコンタクトを示すとされるTi₃SiC₂/p型4H-SiC界面についても、参考のために同様の手法で作成、観察を行い、ショットキー界面と比較する。

4. 研究成果

(1) エピタキシャル金属膜の成長

酸素雰囲気下でのアニールにより基板表面を原子レベルで平坦化をさせた。さらに超高真空中でのアニールによって、化学的に清浄な基板を準備した。電極金属のエピタキシャル膜を基板上に成長させた。特にZnO基板の極性で、成長の仕方が異なっていたことが分かった。

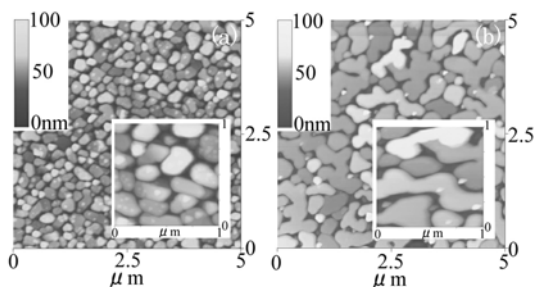


図2 (a) (0001)ZnO基板上的Pd薄膜のAFM像、(b) (000 $\bar{1}$)ZnO基板上的Pd薄膜のAFM像

(2) 電子顕微鏡観察

Pd/ZnO界面（図3, 4）、Ti₃SiC₂/p型4H-SiC界面それぞれを、高分解能透過型電子顕微鏡によって、観察を行った。界面原子構造を把握するために、全ての原子をセパレートさせて結像させなければならないが、ZnO(SiC)結晶のZn-O(Si-C)ボンドの投影原子間距離は0.114 nm(0.109 nm)と極めて短いことと、軽元素を結像させるために、空間分解能1Åを保有するハイパフォーマンスな1250kV超高压高分解能透過型電子顕微鏡（日本電子製JEM-ARM1250）を使用することで、識別に成功した。

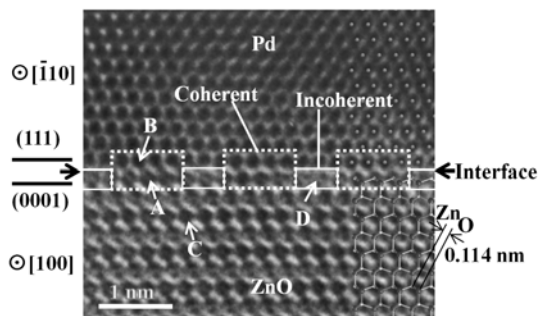


図3 Pd/(0001)ZnO界面のHRTEM像

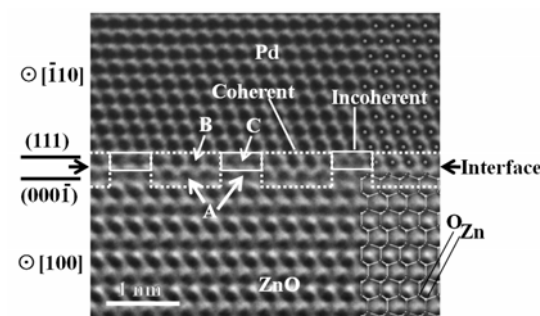


図4 Pd/(000 $\bar{1}$)ZnO界面のHRTEM像

(3) 定量解析

さらに高分解能電子顕微鏡像の直接的な解釈は困難なため、計算像によるシミュレーションを行った。15種類にまでも及ぶイメージングパラメータや構造モデルの原子座標を少しずつ変化させ計算を繰り返し行い、実験像と計算像を比較しながら、最も一致度が高いパラメータを選定し、原子種を識別、各原子中心を正確に決定する方法を使い、像から構造を抽出し、図5のように、定量的に局所原子構造の決定を行った。

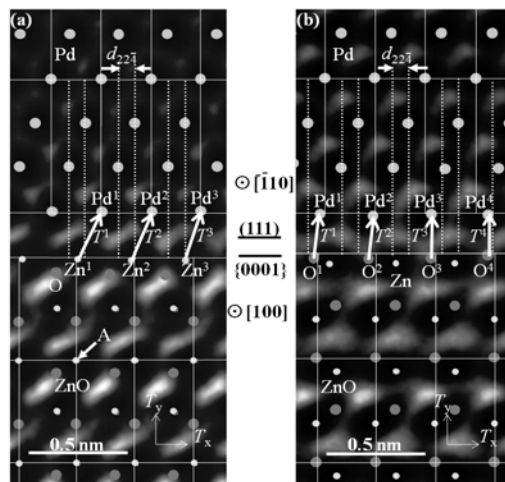


図5 (a) Pd/(0001)ZnO界面のHRTEM像、(b)

Pd/(000 $\bar{1}$)ZnO界面のHRTEM像の定量解析結果

定量解析結果をまとめると、図6のように、Pd/(0001)ZnO界面はZn終端していた。占有率は95%であった。その終端Zn原子はPdの格子点にFCC積層するように、Zn原子（終端層のみ）が格子を拡張しマッチしていた。一方、Pd/(000 $\bar{1}$)ZnO界面はO終端であった。占有率は100%であった。そのPd格子は、終端O原子のダングリングボンドを終端させるように、緩和していた。

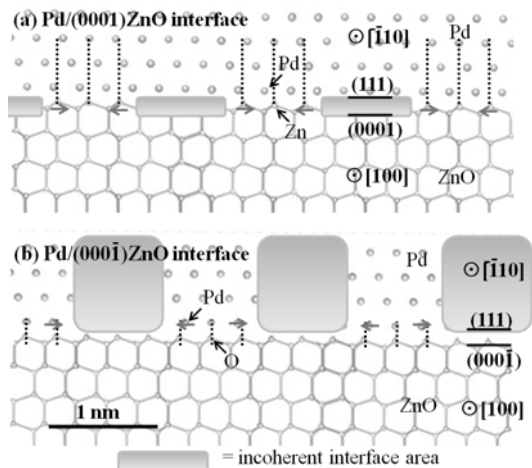


図6 (a)Pd/(0001)ZnO界面構造モデル、(b)Pd/(000 $\bar{1}$)ZnO界面構造モデル

(4)第一原理計算

実験で得られた代表的な局所原子構造のモデルクラスターを抽出して、DV-X α 法に基づいた第一原理計算から界面局所電子状態を計算し、その構造モデルをとる物理的背景を検証した。

界面で異常な電荷移動を検出した。終端Zn原子はPdから電子を供給され、負に帯電していた。終端O原子はPdに電子を供給し、正に帯電していた。

(5)まとめ

ZnOの{0001}面が平坦な表面として、存在する場合、古典電磁気的なモデルによると、自発的な分極によって、静電的に不安定となり、自発分極を相殺するような、電場が必要となることが知られている。これは、ZnOの表面ストイキオメトリーや、表面不純物、表面のチャージなどで、安定化が得られていることが放射光による実験で知られている。

PdとZnOの{0001}面が共有しても、界面不純物は存在せず、さらにZnO終端層近傍のストイキオメトリーは完全結晶と同じであった。計算

が示したように、界面での異常な電子移動が存在することがわかり、Pdとの電子のやりとりで、ZnO自体が静電的に、安定化できることが推察された。

Pd/ZnO界面、Ti₃SiC₂/p型4H-SiC界面それぞれの傾向をまとめた結果、界面原子構造、界面電子状態は、同じ系でも極性に強く影響していることが明らかにされた。従来の説である系の組み合わせだけで、ショットキー障壁高は、決まるとされていた説には限界が指摘される。界面における局所的な欠陥原子構造や電子分布、ポテンシャル分布、界面での大きな電子移動が、界面におけるバンドの不連続性、すなわちショットキー障壁の安定性に寄与していると推察される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

1. Mitsuhiro Saito、Thomas Wagner、Gunther Richter、Manfred Rühle、査読有、*Physical Review B*、80、2009年、134110
2. Zhongchang Wang、Susumu Tsukimoto、Mitsuhiro Saito、Yuichi Ikuhara、査読有、*Journal of Applied Physics*、106、2009年、093714

[学会発表] (計5件)

1. 齋藤光浩、王中長、着本享、幾原雄一、日本金属学会、2009年9月25日、熊本大学
2. 齋藤光浩、王中長、着本享、幾原雄一、日本顕微鏡学会、2009年5月29日、宮城
3. 着本享、齋藤光浩、王中長、幾原雄一、日本顕微鏡学会、2009年5月26日、宮城
4. 齋藤光浩、王中長、着本享、幾原雄一、日本金属学会、2009年3月29日、東京工業大学
5. 王中長、着本享、齋藤光浩、幾原雄一、日本金属学会、2009年3月28日、東京工業大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

齋藤 光浩 (SAITO MITSUHIRO)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：00510546