

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286056

研究課題名(和文) 酸化物半導体および絶縁体積層構造を用いた表面仕事関数制御

研究課題名(英文) Work function modulation in the heterostructures of semiconducting and insulating oxides

研究代表者

須崎 友文 (SUSAKI, Tomofumi)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・准教授

研究者番号：20332265

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：低仕事関数実現は、電子エミッター開発、またデバイス内における電子注入電極開発のために重要である。本課題では、安定な酸化物、窒化物の積層構造を工夫することで仕事関数を大幅に制御し、きわめて低い仕事関数を実現することを目指した。特に代表的なワイドギャップ酸化物である酸化マグネシウムの薄膜に荷電欠陥を導入することで、化学的に安定であるオール酸化物構造において 2 eV というきわめて低い仕事関数を実現した。

研究成果の概要(英文)：Work function plays a key role in any types of surface and interface functionalities which involve an electron transfer across the solid surface or interface. Surface work function is one of the most important parameters in catalytic functionalities and in efficient electron emitters. In addition, work function is fundamental to design diode junctions and metal-oxide-insulator (MOS) field-effect transistors (FETs). We have controlled work function in the form of heterostructures by using chemically stable oxides and nitrides. Specifically, by introducing charged defects in magnesium oxide thin films we have realized the work function as low as 2 eV.

研究分野：固体物理学

キーワード：仕事関数 表面 界面 電子デバイス 酸化物エレクトロニクス 荷電欠陥 薄膜成長

1. 研究開始当初の背景

仕事関数は電子デバイス材料における重要なパラメータの一つである。特に低仕事関数実現は、電子エミッター（フィールドエミッター、熱電子エミッター、フォトカソード）開発、またデバイス内における電子注入電極開発のために重要である。しかしながら、バルクで低仕事関数を示す物質は、アルカリ金属に代表されるように化学的に不安定であり、安定な表面・界面を設計するのが困難である。素子の動作の安定性を向上させ、寿命を延ばすためには、このような化学的不安定さを克服することが求められる。一方、仕事関数は表面被覆層により大きく変調することが知られ、特に絶縁体極薄膜で被覆された金属表面の仕事関数が、被覆膜によって変調の様子が今世紀に入って理論的に精力的に調べられている。応募者らも、絶縁膜被覆系における仕事関数変調を実験的に立証し (T. Susaki, A. Makishima, and H. Hosono, Phys. Rev. B 83, 115435 (2011) 及び Phys. Rev. B 84, 115456 (2011))、さらなる積層構造の工夫、荷電欠陥の導入、p 型半導体状態の利用などにより仕事関数の大幅な変調を実現するという着想を得た。

2. 研究の目的

化学的に安定である酸化物を用い、キャリア状態の制御、荷電欠陥の導入により表面・界面バンドの変調を行い、仕事関数の大幅な変調を実現する。酸化物以外では、化学的安定性が注目される新規窒化物、また酸素と同族の硫黄を含む硫化物において、仕事関数変調に資する材料系を見出す。

3. 研究の方法

非平衡成長法であるパルスレーザー堆積を利用し、極薄膜の電気的状態を大きく変調させ、積層系の仕事関数の大幅な変調を実現する。仕事関数の観察はケルビンプローブ法により行い、表面および界面におけるバンドの観察には紫外線光電子分光も併用する。p 型、および両極性半導体に関しては、積層構造に取り込める候補材料が少ないため、パルスレーザー堆積法に加え、スパッタ法や MBE 法などの他の薄膜作製技術、また、バルク合成手法も用い、新規な系の探索を行う。

4. 研究成果

(1) 室温堆積 MgO 薄膜による仕事関数変調
 代表的な導電性酸化物基板である Nb:SrTiO₃ 上にワイドギャップ絶縁体である MgO 薄膜を堆積させ、膜中の荷電欠陥を制御することで、数 eV にわたる仕事関数変調に成功した(図 1)。上のパネルに示したように、高温で MgO を堆積させた場合、仕事関数は初期堆積により急激に低下し、それ以降の追加堆積によってはほとんど変化しない。仕事関数変化のふるまいが堆積時の酸素圧に定性的

には依存しないこと、また仕事関数のプロファイルが直線的であることは、高温堆積による MgO 薄膜は良質であり、荷電不純物がほとんど含まれていないことを示唆する。一方、成膜時の非平衡性が増す室温堆積においては、初期堆積の効果は堆積時の酸素圧に敏感に依存し、還元雰囲気では減少するものの、酸化雰囲気では増加する(図 1 下)。

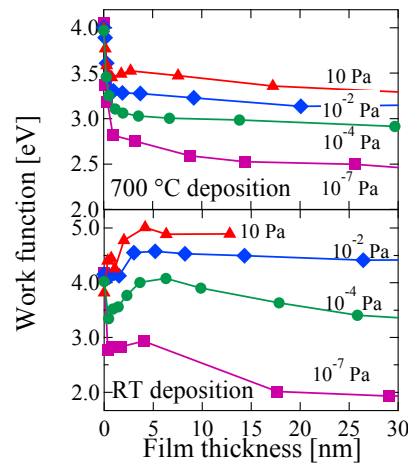


図 1 700 (上)および室温(下) MgO 堆積による仕事関数変調。記載真空度は成膜時の酸素分圧。

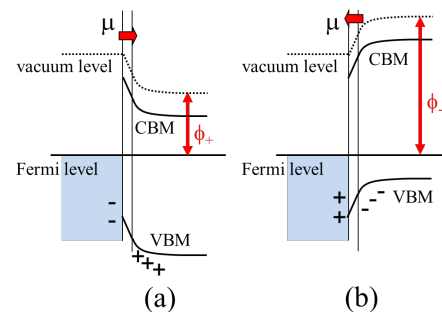


図 2 導体上の絶縁体薄膜に、正(a)あるいは負(b)の荷電欠損が導入されたヘテロ構造のバンドプロファイルの模式図。

このような絶縁体被覆膜中の荷電欠損による仕事関数変調は、図 2 に示したように、絶縁体被覆膜中の荷電欠損と、誘起される導体性基板内の鏡像電荷が作る電気双極子モーメント μ によるバンドプロファイル制御として理解することが出来る。このような効果は、系がエピタキシャル界面である必要はなく、したがって単結晶基板を用いる必要はない。さらに、曲面などにも適用でき、また成膜時の温度は室温が望ましいため、基板下地の材料にも制約がなく、広い用途での応用が見込める。

このような低仕事関数表面からの電子放出を実証するため、真空チャンバー内において低仕事関数表面と透明電極を狭いギャップを隔てて設置し、電圧印加およびキセノンランプ照射により、電子放出が表面全体から起こることを確認した。

(2) 窒化銅薄膜における両極性実現

n 型導電性酸化物基板である SrTiO₃ 上に良好なエピタキシャル成長をする p 型伝導半導体、もしくは両性半導体という枠で物質系探索を行い、ありふれた元素から成る窒化物系である窒化銅 (Cu₃N) が SrTiO₃ 上にパルスレーザ堆積、もしくは MBE 法において成長し、銅と窒素の比を変調することで、p 型伝導、n 型伝導性の両方を実現することを見出した(図3)。窒化銅のバンドギャップは太陽光のスペクトルによく対応しているため、この材料を用いた pn 接合は薄膜太陽電池としても有望である。さらにより一般的な応用を目指し、汎用性が高く製造工程でも使われている RF マグネトロンスパッタリング法により、基板温度、混合ガス比、RF 出力を最適化することで Cu₃N 多結晶薄膜の伝導型を制御することを実現し、紫外線光電子分光によりフェルミ準位の成膜条件依存性を調べた。

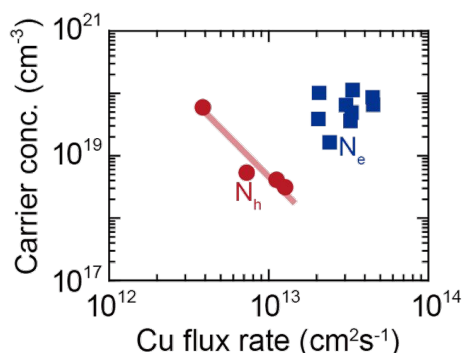


図3 MBE法によりさまざまな銅フラックス量において作製した Cu₃N 薄膜のキャリア密度。N_h、N_e はそれぞれホール密度・電子密度である。

なお SrTiO₃ 上に成長する Cu₃N 以外の材料としては、古典的な機能性酸化物である Fe₃O₄ に着目し、成膜条件による電気的狀態の変化、また欠陥導入の様子を明らかにした。

(3) CuO/TiO₂ 界面での光触媒機能

酸化物表面被覆による表面電気特性の変調を利用し、光触媒機能の制御を行った。具体的には、バンドギャップの大きさが異なるルチル型二酸化チタン (TiO₂) と酸化銅 (CuO) を組み合わせることで可視光に応答するパン

ドアラインメントを界面で実現することを目指した。ルチル型 TiO₂ 基板上の一部に CuO を堆積し、硝酸銀水溶液中で光照射を行ったところ、CuO のエッジにおいて銀の顕著な析出が現れ、TiO₂ と CuO が組み合わせられることで光吸収特性の波長が変調できることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計10件)

D. Gilks, Z. Nedelkoski, L. Lari, B. Kuerbanjiang, K. Matsuzaki, T. Susaki, D. Kepaptsoglou, Q. Ramasse, R. Evans, K. McKenna, and V. K. Lazarov, “Atomic and electronic structure of twin growth defects in magnetite”, *Sci. Rep.* **6**, 20943,1 – 8, ((2016)) DOI: 10.1038/srep20943, 査読有

H. Yanagi, Y. Iguchi, T. Sugiyama, T. Kamiya and H. Hosono, “N-type conduction in SnS by anion substitution with Cl” *Appl. Phys. Express* **9**, 051201,1-3, (2016) DOI : 10.7567/APEX.9.051201, 査読有

D. Gilks, D.M. Kepaptsoglou, K. McKenna, L. Lari, Q.M. Ramasse, K. Matsuzaki, T. Susaki, and V.K. Lazarov, “Atomic study of Fe₃O₄/SrTiO₃ Interface”, *Microsc. Microanal.* **21** (Suppl 3), 1299-1300, (2015) DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/S143192761500728X>, 査読有

K. Osako, K. Matsuzaki, H. Hosono, G. Yin, D. Atarashi, E. Sakai, T. Susaki, and M. Miyauchi, “Examination of interfacial charge transfer in photocatalysis using patterned CuO thin film deposited on TiO₂”, *APL Materials* **3**, 104409,1-5, (2015) DOI: 10.1063/1.4926934, 査読有

H. Yanagi, C. Sato, Y. Kimura, I. Suzuki, T. Omata, T. Kamiya, and H. Hosono, “Widely bandgap tunable amorphous Cd-Ga-O oxide semiconductors exhibiting electron mobilities ≥10 cm²V⁻¹s⁻¹”, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 082106,1-4 (2015) DOI : 10.1063/1.4913691, 査読有

K. Matsuzaki, T. Okazaki, Y.-S. Lee, H. Hosono, and T. Susaki, “Controlled bipolar doping in Cu₃N (100) thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 222102,1-4 (2014) doi: 10.1063/1.4903069, 査読有

T. Susaki, N. Shigaki, K. Matsuzaki, and H. Hosono, “Work function modulation in MgO/Nb:SrTiO₃ by utilizing highly nonequilibrium thin film growth”, *Phys. Rev. B*

90, 035453,1-6 (2014) doi: 10.1103/PhysRevB.90.035453, 査読有

D. Gilks, L. Lari, K. Matsuzaki, R. Evans, K. McKenna, T. Susaki, and V. K. Lazarov, "A STEM study of twin defects in Fe₃O₄(111)/YZO(111)", Electron Microscopy and Analysis Group Conference 2013 (EMAG2013), J. Phys.: Conf. Ser. 522, 012036,1-4 (2014) doi:10.1088/1742-6596/522/1/012036, 査読有

D. Gilks, L. Lari, K. Matsuzaki, H. Hosono, T. Susaki, and V. K. Lazarov, "Structural study of Fe₃O₄(111) thin films with bulk like magnetic and magnetotransport behaviour", J. Appl. Phys. 115, 17C107,1-3 (2014) doi: 10.1063/1.4862524, 査読有

K. Matsuzaki, H. Hosono, and T. Susaki, "Magnetotransport Properties across Verwey Transition in Fe₃O₄(111) Epitaxial Thin Films", Appl. Phys. Express 6, 073009,1-4 (2013) doi: 10.7567/APEX.6.073009, 査読有

〔学会発表〕(計 22 件)

C. Sato, Y. Kimura, H. Yanagi, "Post-annealing atmosphere and temperature effects on amorphous Cd-Ga-O thin films", E-MRS 2016 Spring Meeting, Lille, France (2016 年 5 月 3 日)

佐藤千友紀, 木村洋太, 柳 博 「アモルファス Cd-Ga-O の電気特性に及ぼすポストアニール効果」日本セラミックス協会 2016 年年会、(早稲田大、東京) (2016 年 3 月 14 日)

須崎友文「酸化物ヘテロ構造を用いた仕事関数制御」機能薄膜部会 ナノ構造機能創成専門部会 第 2 回研究会 (オミクロンナノテクノロジー・ジャパン株式会社セミナー・品川、東京) (2015 年 1 月 30 日)

K. Matsuzaki, T. Okazaki, Y.-S. Lee, D. Gilks, B. Kurbanjan, L. Lari, V. K. Lazarov, H. Hosono, T. Susaki, "Controlled bipolar doping in Cu₃N (100) films grown by plasma assisted molecular beam epitaxy", The 2015 E-MRS Spring Meeting, Lille, France (2015 年 5 月 12 日)

須崎 友文、上田 茂典、松崎 功佑、小林 敏洋、戸田 喜文、細野 秀雄 「LaAlO₃/(Nb:)SrTiO₃ の硬 X 線光電子分光：導電性基板 vs 絶縁性基板」第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 (名古屋国際会議場・名古屋・愛知) (2015 年 9 月 14 日)

A. Maeda, K. Matsuzaki, D. Gilks, B.

Kurbanjan, L. Lari, V. K. Lazarov, H. Hosono, T. Susaki, "Cu₃N(100) epitaxial films on SrTiO₃(100)" The 9th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-9) (つくば国際会議場、つくば、茨城) (2015 年 10 月 20 日)

T. Susaki, S. Ueda, K. Matsuzaki, T. Kobayashi, Y. Toda, H. Hosono "Hard X-Ray Photoemission Study of LaAlO₃/(Nb:)SrTiO₃" The 9th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-9) (つくば国際会議場、つくば、茨城) (2015 年 10 月 21 日)

K. Matsuzaki, H. Hosono, T. Susaki "Epitaxial growth of bipolar conducting Cu₃N (100) thin films" EMN 3CG 2015 (Hong Kong) (2015 年 12 月 16 日)

C. Sato, Y. Kimura, H. Yanagi "Post-annealing effects on electrical properties of amorphous Cd-Ga-O thin films" The 9th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO-9) (つくば国際会議場、つくば、茨城) (2015 年 10 月 21 日)

Y. Iguchi, T. Sugiyama, H. Yanagi, X. Zewen, T. Kamiya, H. Hosono "Demonstration of n-type conduction in bulk SnS by aliovalent anion doping" 2015 MRS Fall Meeting (Boston, USA) (2015 年 12 月 1 日)

Y. Iguchi, T. Sugiyama, H. Yanagi, X. Zewen, T. Kamiya, H. Hosono "Synthesis of n-type conducting bulk SnS" The 9th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO-9) (つくば国際会議場、つくば、茨城) (2015 年 10 月 20 日)

井口雄喜 杉山太樹 柳 博 Xiao Zewen, 神谷利夫, 細野秀雄 「n 型 SnS の合成とその電気特性」第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 (名古屋国際会議場、名古屋、愛知) (2015 年 9 月 14 日)

T. Susaki, "Structural and Magnetotransport Studies of Epitaxial Fe₃O₄ Thin Films" Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2014 (仁川、韓国) (2014 年 6 月 24 日)

松崎功佑、細野秀雄、須崎友文 "Bipolar conduction in Cu₃N epitaxial films grown by molecular beam epitaxy" The Eighth International Conference on the Science and

Technology for Advanced Ceramics (STAC8) (メルパルク横浜、横浜、神奈川) (2014年6月25日)

須崎友文、紫垣延洋、松崎功佑、細野秀雄「室温 PLD 堆積による MgO/Nb:SrTiO₃ の仕事関数変調」第 74 回応用物理学会秋季学術講演会(北海道大、札幌、北海道) (2014年9月17日)

松崎功佑、細野秀雄、須崎友文「窒化銅エピタキシャル薄膜の p/n 型伝導制御」第 74 回応用物理学会秋季学術講演会(北海道大、札幌、北海道) (2014年9月18日)

H. Yanagi, C. Sato, Y. Kimura “Band alignment and band gap control of amorphous oxide semiconductor: a-Cd-Ga-O”, E-MRS 2014 Fall Meeting (Warsaw, Poland) (2014年9月18日)

C. Sato, H. Yanagi, T. Kamiya and H. Hosono, “Band Alignment of New n-Type Amorphous Oxide Semiconductor: a-Cd-Ga-O”, Materials Science Engineering (MSE 2014)(Darmstadt, Germany) (2014年9月24日)

T. Susaki, N. Shigaki, Y. Hamana, K. Nakamura, H. Hosono, “Controlled WorkFunction in MgO Films Grown by Pulsed Laser Deposition”, The 7th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-7) (メルパルク横浜、横浜、神奈川) (2013年6月20日)

K. Matsuzaki, D. Gilks, L. Lari, V. K. Lazarov, H. Hosono, T. Susaki, “Annealing Effectson Magnetotransport Propertiesof Fe₃O₄ and FeO_x Films”, The 7th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-7) (メルパルク横浜、横浜、神奈川) (2013年6月20日)

① T. Susaki, “Work function control in LaAlO₃/SrTiO₃ and in MgO/SrTiO₃” Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2013 (Jeju, Korea) (2013年6月26日)

② T. Susaki, “Work Function Control in Oxide Thin Films” The 12th Asia Pacific Physics Conference of AAPPS (幕張メッセ、幕張、千葉)(2013年7月15日)

{図書}(計 0 件)

{産業財産権}

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

{その他}

ホームページ等

<http://www.msl.titech.ac.jp/~susaki/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

須崎 友文 (SUSAKI, Tomofumi)
東京工業大学・応用セラミックス研究所・准教授

研究者番号：20332265

(2)研究分担者

柳 博 (YANAGI, Hiroshi)
山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：30361794