

# 酸化物表面の古くて新しい諸問題

東京工業大学大学院理工学研究科

小澤健一

酸化亜鉛 (ZnO) はバリスタや piezo 素子などの電子部品材料に用いられているが、大きなバンドギャップ (3.37 eV) とエキシトン結合エネルギー (60 meV) を持つことから GaN をしのぐ効率の紫外~青色 LED といった光電子材料としてばかりでなく、Al ドープによる低抵抗化が実現できることから現行の ITO に代わる透明電極材料の第一候補と目されているなど、幅広い応用が期待されている物質である。表面科学の分野では、ZnO は二酸化チタンに次いで精力的に研究が行われている酸化物であるが、明らかにされていない基本的な表面物性が意外と多い。ここでは、多くの研究者の頭を悩ませている ZnO 極性表面の安定化機構と、最近発見された ZnO 表面の水素吸着誘起金属化について取り上げたい。

## (1) 極性 ZnO 表面の安定化機構

単結晶 ZnO の低指数面のうち、電気的極性面である (0001)-Zn と (000-1)-O 表面の安定化機構は未解決の問題として取り残されてきた。このような電気的極性面は本質的には不安定であるが、両表面とも (1×1) 構造で表面が終端されていることが LEED 観測から分かっている。最近の STM の観測結果に基づいて、Zn 極性面では (1×1) テラスにステップを導入することで表面電荷を低減できるために安定化が実現しているとするモデルが提唱され、受け入れられつつある [2]。一方 O 極性面についてはより混乱した状況にあり、過去に清浄面で観測したとされる (1×1) 構造は実は水素原子で覆われているはずだという報告や [3]、吸着水素がない場合でも (1×1) 構造で終端されるという報告もあり [4]、安定化機構を議論できる段階にまで至っていない。この原因の一つとして、O 極性面の原子組成や表面電子状態が明らかになっていないことが挙げられる。そこで我々は、O 極性表面のバンド構造を角度分解光電子分光法 (ARPES) により検証した。その結果、(1×1) 構造は吸着水素なくても実現できること、(1×1) で分散する O 2p ダングリングボンドバンドが形成されること、このバンドはこれまでに報告されている理論計算では再現できていないことなどを明らかにした。

## (2) ZnO(10-10) 表面の水素誘起金属化

n 型半導体である ZnO に水素を照射すると、水素が電子ドナーとなり表面近傍に電荷蓄積層を形成することは 1970 年代には既に知られていた。一方、(10-10) 表面では水素吸着により電荷蓄積層形成とは異なる機構で金属化が起こることが最近になり見出された [5]。我々は、この新しい金属化現象の詳細を明らかにするために、水素吸着 (10-10) 表面の電子状態を ARPES より明らかにした。その結果、表面構造に敏感で表面に強く局在している水素誘起金属準位が形成されること、この準位が表面ブリルアン域の中心近傍に電子ポケットを形成することなどを明らかにした。

[1] *Surf. Sci.* **519** (2002) 201. [2] *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 016102. [3] *Phys. Rev. B* **66** (2002) 081402. [4] *Surf. Sci.* **565** (2004) L283. [5] *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 266104.