

MgO/c-Al₂O₃ 界面構造解析

課題番号 2005B0434 利用ビームライン BL13XU

東北大学金属材料研究所 博士課程後期 3年の過程 2年 嶺岸耕

1. 背景

ZnO は直接遷移型のワイドギャップ半導体で、バンドギャップは室温で 3.37eV、光の波長に換算すると 368nm と紫外域にあることから貸し領域で透明である。この性質を利用して紫外域での発光素子としての応用に関する研究 [1-3]、透明トランジスターへの応用に関する研究 [4] が盛んに行われている。最近では ZnO で作製した p-n 接合からの電流注入による発光が報告されている [5]。ZnO はウルツ鉱構造を持ち、c 軸方向に極性を持つ。結晶成長時に極性は不純物取り込み特性に大きな影響を与える。また、結合のイオン性が大きいことから c 軸方向に大きな自発分極をもち、かつ圧電性を有する。自発分極および圧電分極は強力な内部電場を生じることから、その制御は電子デバイスへの応用上非常に重要である。

我々はこれまで c 面サファイア基板上における酸化亜鉛(ZnO)単結晶薄膜の極性制御の研究を行ってきた [6]。この研究の中で最も重要な事は、ZnO 薄膜と c 面サファイア(c-Al₂O₃)基板の界面にバッファー層として導入する MgO 層の結晶構造を制御することであることがわかっている。これまでに、反射高速電子線回折(RHEED)を用いた MgO 層の面内格子定数その場測定、および透過型電子顕微鏡(TEM)による ZnO/MgO/c-Al₂O₃ 基板界面の構造評価から、MgO 層の結晶構造をウルツ鉱構造、あるいは岩塩(Rocksalt)構造に制御することにより、その上に製膜する ZnO 薄膜の成長面が -c 面(O 極性)あるいは +c 面(Zn 極性)となることが確認されている。しかしながら、RHEED では測定精度が良くないこと、TEM はミクロスケールな評価手法であることから、Spring-8 の BL13XU に設置されているゴニオメーター ATX-GSOR を用いて、斜入射 X 線回折(以後 GIXD)による構造解析を試みた。GIXD では薄膜試料の面内回折を測定する。このときに X 線入射角を全反射臨界角程度まで小さくすることにより、X 線の進入深さを数 nm まで小さくすることが可能である。また、光源に放射光を用いることにより、膜厚が 1nm 程度の極薄膜に対しても非常に精度の良い評価が可能となる。

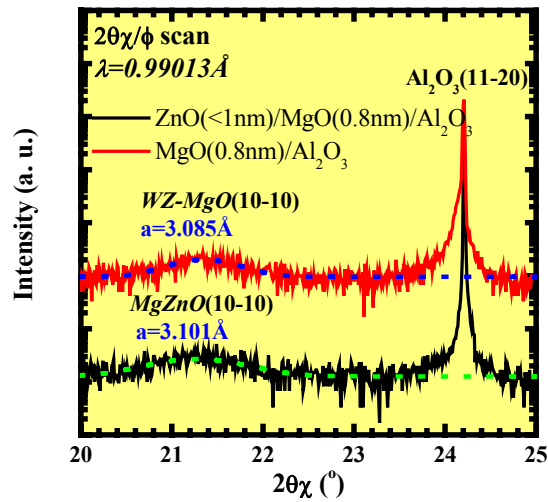


Fig.1 c-Al₂O₃ (11-20)面周りの 2θ x/φ スキャン

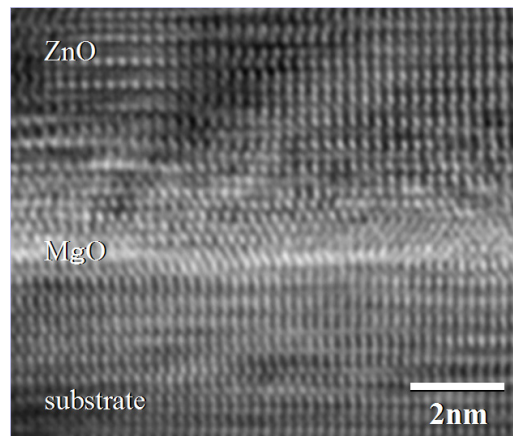


Fig.2 ZnO/MgO(1.5nm)/c-Al₂O₃ 界面の TEM 像

2.実験

まず、ウルツ鉱構造 MgO ができていると考えられている c-Al₂O₃ 基板の上に製膜した膜厚 0.8nm の MgO 薄膜、および同一の構造を持つ MgO 薄膜上に 1nm 以下の ZnO 薄膜を作製した試料に対して、c-Al₂O₃ 基板の(11-20)面という面内回折と平行な方向へ 2θ/φ スキャン(θ-2θ と同じと考えてよい)を行った。結果として、ウルツ鉱構造 MgO の(10-10)面と思われる回折が観測され、かつ、ZnO 層の製膜により、ウルツ鉱構造 MgO の(10-10)回折のピーク位置が ZnO の(10-10)回折の

位置へ近づくという結果が得られた(Fig.1)。これは MgO 層と ZnO 層が混合することにより、混晶である MgZnO が形成されたためであると考えられ、MgO 層から観測された観測された回折がウルツ鉱構造からのものであるということを裏付けている。また、MgO と ZnO が混ざり合って MgZnO を形成するという結果は、TEM 測定において ZnO/ MgO(1.5nm)/ c-Al₂O₃ 界面に明瞭な MgO 層が観測されないという結果と一致している(Fig.2)。MgO 上に ZnO 層を形成するよりも MgZnO 上に ZnO 層を形成したほうが当然ながら格子不整が小さくなることから、MgO バッファ層による ZnO 層の結晶性改善のメカニズムと MgZnO の形成は密接に関係していると考えられる。

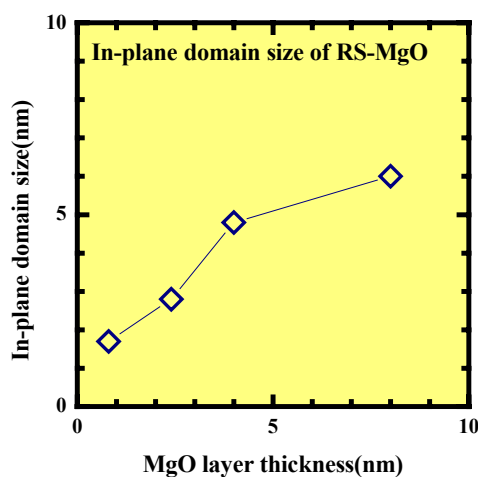


Fig.4 MgO 層の面内ドメインサイズ

続いて、MgO 層の膜厚を変化させてウルツ鉱構造 MgO の有無の確認および結晶性の変化を調べた。ウルツ鉱構造 MgO は膜厚 8nm の MgO 層からも観測され、また、観測されたウルツ鉱構造 MgO の面内格子定数は膜厚 0.8nm の MgO 層から観測されたものと全く同じであった。このことから、c-Al₂O₃ 基板上にウルツ鉱構造 MgO が形成され、さらにその上に岩塩構造 MgO が形成された場合にもウルツ鉱構造 MgO は存在していることがわかった。また、MgO 層の膜厚を変化させたときに面内ドメインサイズがどのように変化するかを調べた。面内ドメインサイズは、 $2\theta\chi/\phi$ スキャンの結果を用いてシェラーの式から導いた [7]。MgO(2-20)面の $2\theta\chi/\phi$ スキャンのスペクトルおよび求められた面内ドメインサイズをそれぞれ Fig.3、Fig.4 に示す。 $2\theta\chi/\phi$ スキャンのスペクトルから、岩塩構造 MgO の面内格子定数は膜厚によらずほぼ一定であるという結果が得られた。

このことから、岩塩構造の MgO 層は膜厚によらず格子不整がほぼ緩和しているということがわかった。また、面内ドメインサイズは膜厚の増加と共に単調増加しているが、膜厚 8nm で飽和しかけているように見える。この結果を踏まえると、MgO をバッファ層として用いる場合に膜厚を 8nm 以上厚くしても MgO 結晶性に関して劇的な改善は望めないということを示唆している。

3. 考察

ここでは、今回の実験で得られた知見をもとに ZnO 薄膜への影響の界面構造の影響を議論する。まず、ウルツ鉱構造 MgO と ZnO の混合による MgZnO の京成であるが、Fig.1 のウルツ鉱構造 MgO および MgZnO において、リラックスした c 軸配向の ZnO との格子不整は、それぞれ 5.3% と 4.8% と MgZnO の形成によりわずかだが格子不整が減少している。実際には ZnO 層の膜厚を更に厚くすることになる。膜厚が厚くなると Mg 組成がだんだんと小さくなっていくと考えられ、Fig.2 の TEM 像においても界面では Mg 組成が大きく、界面から離れるに従って徐々に Mg 濃度が小さくなっていくという傾向が見られる。以上の事から、MgZnO の Mg 組成を徐々に小さくしながらバッファ層を形成したのと同じ状態になっており、この様なバッファ層の形成方法は格子不整の大きな系におけるヘテロエピタキシーにおいて薄膜の高品質化に非常に有効であることが知られている。MgO バッファ層を用いた ZnO 薄膜形成で比較的高品質な薄膜が容易に得られるのはこのメカニズムによるところが大きいと考えられる。

つづいて、岩塩構造 MgO の面内ドメインサイズの膜厚依存性であるが、Zn 極性 ZnO 薄膜を MgO バッファ層を用いて形成しようとするときに、MgO バッファ層の結晶性が ZnO 層の結晶性に影響を与えることが考えられる。Fig.4 の結果を踏まえると、面内ドメインサイズが飽和する膜厚 8nm 程度が最適の膜厚であると考えられる。実際、Zn 極性 ZnO 成長時の最適の MgO バッファ層膜厚は 8nm 程度であった。MgO バッファ層がこれより薄いと螺旋転位密度および波状転位密度が上昇する。膜厚 5nm では膜厚 8nm の場合と比較して螺旋転位密度、刃状転位密度共に約 1.5 倍となった。また、これ以上厚くすると ZnO/MgO 界面ラフネスの増加により逆に結晶性が悪くなっていくという結果が得られている。

4. まとめ

本研究ではウルツ鉱構造 MgO に関しては、その存在の確認と格子定数が膜厚によらず一定であること、および岩塩構造 MgO と共存することを明らかにした。また、ウルツ鉱構造 MgO 上に ZnO 層の成長を行うと、MgO と ZnO が混ざり合い、MgZnO という混晶となることを明らかにした。岩塩構造 MgO に関しては、

膜厚によらず格子定数が一定であり、室温における歪みは $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板との間の熱膨張係数の差に起因することを明らかにした。また、膜厚が 8nm になるまでは面内ドメインサイズが単調増加するが、それ以上では飽和してゆくことがわかった。

また、測定結果からウルツ鉱構造 MgO の ZnO 薄膜作製において、どのようなメカニズムで結晶品質が良くなっているか、また、ZnO/MgO/ $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造を用いて Zn 極性 ZnO 薄膜を作製する場合に MgO の最適膜厚が MgO の面内ドメインサイズと ZnO/MgO 界面ラフネスの兼ね合いによって決定されていることを明らかにした。

参考文献

- [1] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2230 (1997).
- [2] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3270 (1998).
- [3] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M. Y. Shen and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1038 (1998).
- [4] A. Ohtomo, M. Kawasaki, *IEICE TRANSACTIONS ON ELECTRONICS E83C*, 1614 (2000).
- [5] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma and M. Kawasaki, *Nature Materials* **4**, 42 (2004).
- [6] T. Minegishi, J. H. Yoo, H. Suzuki, Z. Vashaei, K. Inaba, K. S. Shim, T. Yao, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 1286 (2005).
- [7] H. G. Jiang, M. Rühle, E. J. Lavernia, *J. Mater. Res.* **14**, 549 (1999).