

# MgO/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面構造解析

課題番号 2006A1582 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

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可視領域で透明である。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。

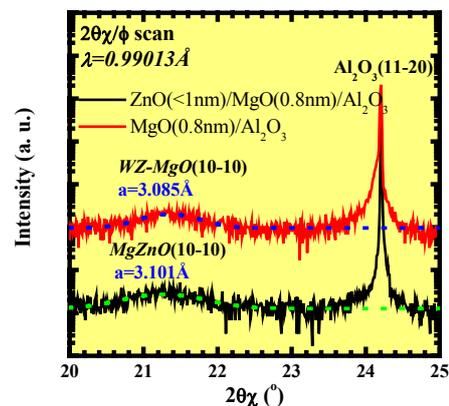


Fig.1 c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11-20)面周りの 2θ  $\chi$ /φ スキャン

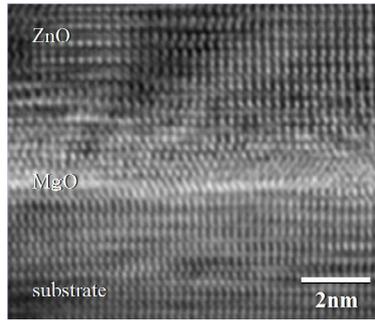


Fig.2 ZnO/MgO(1.5nm)/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面の TEM 像

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]。また、SPring-8 の BL13XU に設置されているゴニオメーターATX-GSOR を用いた斜入射 X 線回折(以後 GIXD)による構造評価、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 面あるいは +c 面となることが確認された。また、ウルツ鉱構造の MgO 上に O 極性の ZnO 薄膜が製膜される場合には、MgO と ZnO が混ざり合って ZnMgO が形成され、結晶性向上に関与していることを明らかにした(Fig.1, Fig.2)。

ここまで、ZnO 薄膜の極性制御には MgO バッファー層の結晶構造制御が重要であることがわかった。今期は、製膜時の最も重要なパラメーターの一つである製膜温度を変化させる実験を行った。製膜温度を最適化することにより、結

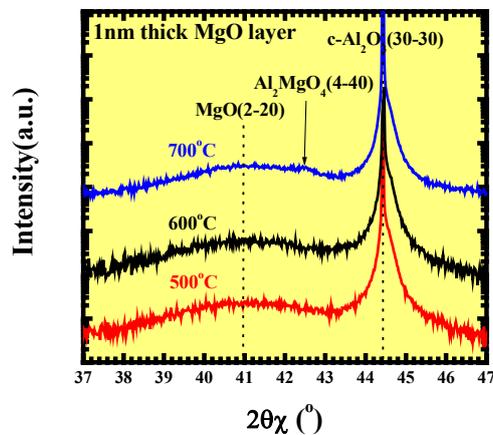


Fig.3 GIXD スペクトルの製膜温度依存性

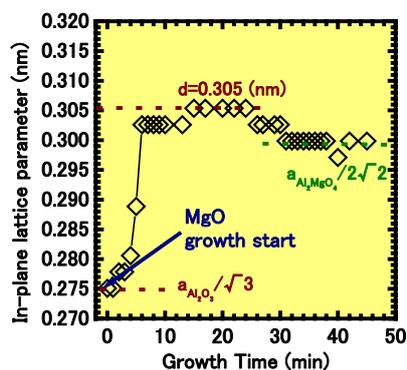


Fig.4 RHEED による成長過程その場観察から求めた表面面内格子定数の変化

晶性の向上等が期待できる。一方で、界面で相互拡散が起こった場合には製膜に非常に大きな影響を与える場合が多い。ここでは界面でのスピネル( $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ )の形成の有無および岩塩構造  $\text{MgO}$  の面内格子定数について調べた。 $\text{MgO}$  薄膜の膜厚を 1nm と固定して製膜温度を  $500^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$  としたものの GIXD スペクトルを Fig.3 に示す。製膜温度が  $700^\circ\text{C}$  のものでは  $\text{MgO}(2-20)$ 面の回折の隣に  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$  の(4-40)面からの回折が現れている。この  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$  は  $\text{MgO}$  と  $\text{c-Al}_2\text{O}_3$  の相互拡散によって形成されたと考えられる。 $700^\circ\text{C}$  という値はこれまでの報告地である  $850^\circ\text{C}$ [7, 8]と比較してかなり低い、GIXD という非常に表面センシティブな評価手法に加え、放射光という非常に強力な光源を組み合わせることにより界面ごく近傍での相互拡散をディテクトできたものと考えられる。しかしながら、GIXD から得られた  $\text{Al}_2\text{MgO}_4(4-40)$ の面間隔は  $0.287\text{nm}$  と一般的に言われている値と比較して 3%ほど小さい値である。一方、RHEED を用いた成長過程その場観察で測定した値は  $0.299\text{nm}$  であった(Fig.4)。GIXD と RHEED の間での格子定数の相違は形成された場所が異なる  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$  を観測しているために生じたと考えている。具体的には、GIXD は基板側に  $\text{Mg}$  が拡散して形成された、RHEED は  $\text{Al}$  が表面に拡散して形成された  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$  の格子定数を反映していると考えられる。また、GIXD および RHEED の測定結果から、形成された  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$  は(111)配向であることがわかった。続いて、面内格子定数の変化を Fig.5 に示す。2005B 期に行った(課題番号;2005B0434)面内格子定数の膜厚依存性の実験結果から、基板との格子不整による格子定数変化は無いと考えられ、基板と  $\text{MgO}$  薄膜の熱膨張係数差に起因する歪みと考えられる。一方で、 $\text{MgO}$  の膜厚を 1 nm、4 nm とした時の面内ドメインサイズと製膜温度の関係を Fig.6 に示す。製膜温度の増加と共に単調増加するという結果が得られたが、膜厚 1nm では膜厚 4nm の場合と比較して、面内ドメインサイズの増加が小さいことがわかった。

本研究では以下の 3 点を明らかにすることが出来た。1. 製膜温度  $700^\circ\text{C}$  以上

で相互拡散により MgO/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面に Al<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub> が(111)配向で形成されること。  
2. Al<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub> の面内格子定数が GIXD および RHEED から測定したものでは値が異な  
った。これは測定している場所が表面であるか界面であるかの違いに起因す  
ると考えられる。3. 製膜温度によって面内格子定数が異なることがわかった。  
これは熱膨張係数の違いに起因すると考えられる。4. 製膜温度を上昇するこ  
とによって MgO の面内ドメインサイズの増加が見られた。この傾向は、膜厚が  
1nm の場合と比較して 4nm の場合に、より顕著であった。以上のように相互拡  
散の起こる温度、および製膜温度の面内ドメインサイズへの影響等を明らかに  
することに成功した。今回得られた結果の中で、特筆すべきは(111)配向 Al<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>  
界面層の形成である。Al<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub> の(111)面基板は GaN 系窒化物半導体のヘテロエ  
ピタキシー用として注目されているものの、エピタキシャル成長に適した表面  
を得ることは非常に困難であると共に、高価なものとなっている。

今後は、今回得られた知見をもとに ZnO 薄膜の極性制御技術をより発展させ  
ると共に、相互拡散に関してより詳細に調べ、高品質 Al<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub> 層の形成とその  
ZnO 系酸化物半導体ヘテロエピタキシーへの応用へと研究を発展させて行きた  
い。

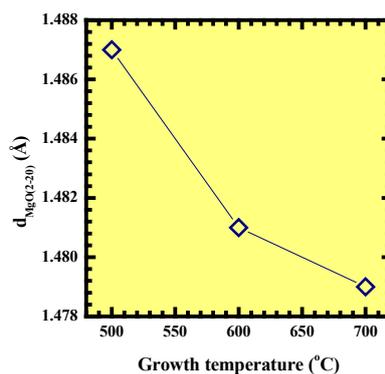


Fig.5 面内格子定数の膜厚依存性

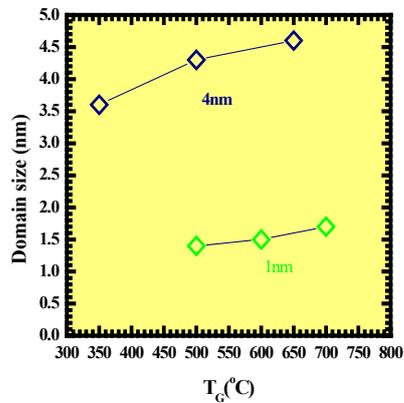


Fig.6 製膜温度の面内ドメインサイズへの影響

#### 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] C. H. Lei, G. V. Tendeloo, J. G. Lisoni, M. Siegert, and J. Schubert, J. Cryst. Growth **226**, 419 (2001).
- [8] B. Hallstedt, J. Am. Ceram. Soc. **75**, 1497 (1992).