

東京大学 大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 修士論文

19

論文題目：AlN/Al₂O₃界面の原子構造解析

指導教員：山本剛久 助教授



学籍番号：46129

氏名：徳本有紀

平成 18 年 1 月

目次

| | |
|---|----|
| 第1章 序論 | 3 |
| 1.1 緒言 | 3 |
| 1.2 III族窒化物半導体 | 4 |
| 1.3 薄膜中転位 | 5 |
| 1.4 AlN、 α -Al ₂ O ₃ の結晶構造 | 7 |
| 1.4.1 AlN | 7 |
| 1.4.2 α -Al ₂ O ₃ | 10 |
| 1.5 本研究の目的 | 14 |
| 1.6 パルスレーザー堆積法 | 15 |
| 1.7 透過型電子顕微鏡法 | 16 |
| 1.7.1 結晶構造像の形成機構 | 19 |
| 1.7.2 HRTEM像シミュレーション | 27 |
| 1.8 格子静力学法 | 29 |
| 1.9 参考文献 | 31 |
| 第2章 実験方法 | 33 |
| 2.1 薄膜作製 | 33 |
| 2.2 透過型電子顕微鏡観察 | 34 |
| 2.2.1 試料作製 | 34 |
| 2.2.2 観察 | 36 |
| 2.3 界面構造シミュレーション | 37 |
| 2.3.1 界面原子構造の構造最適化計算 | 37 |
| 2.3.2 HRTEM像シミュレーション | 38 |
| 2.4 参考文献 | 39 |
| 第3章 実験結果および考察 | 40 |
| 3.1 TEM観察 | 40 |
| 3.1.1 明視野像観察 | 40 |
| 3.1.2 HRTEM観察 | 42 |

| | |
|-------------------------------|----|
| 3.2 界面原子構造の構造最適化計算 | 43 |
| 3.2.1 初期構造モデル構築 | 43 |
| 3.2.2 ポテンシャル作成 | 47 |
| 3.2.3 構造最適化計算 | 51 |
| 3.3 HRTEM像シミュレーション | 56 |
| 3.3.1 シミュレーション条件決定 | 56 |
| 3.3.2 構造モデルの緩和構造に基づく像シミュレーション | 60 |
| 3.4 界面における終端面に関する考察 | 63 |
| 3.5 界面原子構造の緩和挙動の解析 | 68 |
| 3.6 参考文献 | 71 |
| 第4章 結論 | 72 |
| 関連する発表 | 74 |

第1章 序論

1.1 緒言

昨今、GaN系Ⅲ族窒化物半導体が青色発光ダイオードをはじめとする様々な光・電子デバイスに応用されている。こうした高性能の半導体デバイスを実現するには、一般に、高品質の単結晶の成長と、その電気伝導の制御が必要不可欠である。Ⅲ族窒化物半導体の代表であるGaNについても 1960 年代後半から 1980 年代前半にかけて、昇華法や液相成長といった各種方法による結晶成長に関する研究が行われてきた[1]。しかし、GaNは融点が極めて高く、また、窒素の平衡蒸気圧が極めて高いため、融液からのバルク結晶の成長は容易ではなかった。このため、近年は専らエピタキシャル成長による単結晶成長が行われている。このエピタキシャル成長に際し、GaNなどのⅢ族窒化物は格子定数が他の半導体結晶などに比べて小さく、格子定数や熱膨張係数の似通った基板結晶が存在しないという問題がある。そこで、GaN系デバイスの結晶成長基板として、格子不整合は大きいものの、熱化学的に安定であり、結晶の対称性がエピタキシャル層のそれに似通っている $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が広く用いられてきた。1969 年に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を基板とするハイドロフラーバルVPE(HVPE)法によりGaNの単結晶膜が得られた[2]。しかしながら、これらのGaNは単結晶とはいえ表面の凹凸が激しくクラックの多いものであった。その後、AlNがGaNと基板の間のバッファ層として用いられたのをはじめとし[3]、低温バッファ層技術が開発され[4]、GaNの結晶性ならびに電気的・光学的特性が飛躍的に向上した。

しかし、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上にGaNをエピタキシャル成長させた場合、GaNと $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の格子不整合が約 14 %と非常に大きいため $10^{10\text{-}11}\text{cm}^{-2}$ と高密度な転位が存在することが知られている。転位低減のためにAlNバッファ層を用いた場合でも、AlNと $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の格子不整合が約 11 %と依然大きく、AlNバッファ層中にも転位が生じる。この薄膜中転位はデバイスの発光特性、電気伝導特性に悪影響を与えるため[5]、転位の低減が重要な課題となっている。

1.2 III族窒化物半導体

AlN、GaN、InN に代表されるIII族窒化物およびそれらの固溶体は、従来の半導体に比べてバンドギャップの大きいワイドギャップ半導体であり、また Al、Ga、In の濃度を変化させることにより、バンドギャップを紫外領域から可視・赤外領域まで大きく変化させることができる。そのため可視光領域のほぼ全てをカバーでき、中でも GaN 系半導体は高効率青色緑色および白色発光ダイオード(light-emitting diodes, LEDs)に用いられ、既に商品化されている[6],[7]。LED は高効率・高出力かつ長寿命であるため、屋外ディスプレイや信号機、自動車の方向指示器などといった種々の表示機に用いられている。このほかにも、AlGaN 系紫外 LED の開発が進められており、こうした紫外光源は照明・ディスプレイ・蛍光分析・光触媒化学・高分解能光学機器など、多様な分野への応用が期待されている[8]。また、こうした LED に加え、レーザーダイオード(laser diodes, LDs)[9],[10]および紫外線検出素子用材料[11],[12]としても開発が進められている。これらIII族窒化物半導体は物理的にも強固で化学的にも安定であり、また、AlN や GaN は熱伝導率が比較的大きい(AlN 2.85 W/cm·K, GaN 1.3 W/cm·K)ため、通常の半導体デバイスに比べてより過酷な環境・条件下での動作が可能である。さらに、ヒ素などの有毒物質が用いられていないので、化合物半導体の中でも環境負荷の低い物質である。

また近年、新たに光触媒機能についても報告された[13]。これは、窒化物半導体を用いて電気エネルギーを光として取り出す従来の「発光」の性質の逆を利用し、光を窒化物半導体に吸収させて水を電気分解させるという原理に基づいている。太陽光を利用して水から水素を発生させるというものであり、今後燃料電池などへの応用が期待されている。

このように、III族窒化物半導体は、高出力スイッチングデバイス、耐環境デバイスをはじめとして光触媒に至るまで、広範な応用の可能性も多く秘めており、エネルギー問題、環境問題、資源問題の面からも重要な材料であるといえる。

1.3 薄膜中転位

薄膜中に生じる転位の大部分は界面の格子不整合に起因するといわれている。この界面における格子の不整合を緩和するために導入される転位は、格子不整合が小さい場合と大きい場合に分けて考慮する必要がある。基板に対して小さな格子不整合を有する結晶が基板上に形成される場合、結晶全体が一様にひずむことによって、いわゆる整合界面を形成する。結晶の厚さが増すにしたがってこのひずみが大きくなり、ある臨界厚さ h_c を越えるとき、このひずみを緩和するために Fig. 1-1 に示すようにミスフィット転位が導入される。 h_c は

$$h_c = \frac{G_s}{G_f + G_s} \frac{b}{4\pi\delta(1+\nu)} \left[\ln\left(\frac{h_c}{b}\right) + 1 \right] \quad (1-1)$$

と表される。ここで G_s 、 G_f はそれぞれ基板、薄膜の剛性率、 δ は薄膜 - 基板間の格子不整合、 b はミスフィット転位のバーガースベクトル、 ν は薄膜のポアソン比である。この場合のミスフィット転位の形成機構として、結晶表面における半転位ループの形成とそのすべり運動を考えられている[14]。しかし、これらの機構は格子不整合が 4~5 %以下のときにのみ当てはまるものである。格子不整合がこの値を越えると、式(1-1)の臨界厚さ h_c が 1 原子層以下となるので、その物理的意味が失われ、非整合界面になると考えられている。

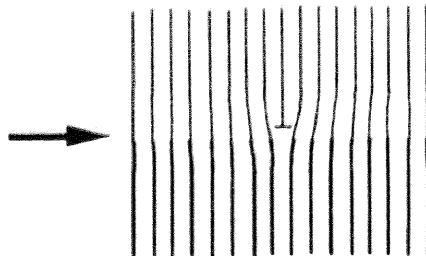


Fig. 1-1 ミスフィット転位が導入された界面

本研究で研究対象とするAlNと α -Al₂O₃は格子不整合が約 11 %と大きく非整合界面に分類されるが、このように格子不整合が非常に大きい場合でも、整合性の悪い界面を挟む異種の原子間で化学結合が生じることで部分的に整合領域が形成されると考えられている[15]。このため、格子不整合が大きい薄膜と基板の界面における転位の形成は、薄膜と基板の単純な格子不整合の大きさだけではなく、界面原子の化学結合状態によるところが大きいと考えられる。また、このような異相界面は、界面に沿ったミスフィット転位のみならず、モザイク構造や薄膜中貫通転位の起源にもなっているといわれているが[16]、この界面の原子構造と転位の形成機構の相関性は未だ

明らかにされていない。

1.4 AlN、 α -Al₂O₃の結晶構造

ここで、本研究で研究対象とする薄膜材のAlNおよび基板材の α -Al₂O₃の結晶構造について述べておく。

1.4.1 AlN

AlNの結晶構造は六方晶のウルツ鉱構造(wurzite)と立方晶の閃亜鉛鉱構造(zinc blend)をとりうるが、室温、大気圧における最安定構造はウルツ鉱構造(wurzite)である。ウルツ鉱構造は空間群P6₃mcに属する構造で、Fig. 1・2 のように六方最密充填構造における単位格子の原子の位置にAl原子とN原子とを重ねて置き、次いでそれらのN原子を垂直方向に(0, 0, u)だけ動かした構造として表すことができる。このuを内部パラメーターとよび、AlNの場合u = 0.385 である[17]。この構造の単位胞におけるAl原子とN原子の原子座標は、それぞれ

$$Al = (0, 0, 0), (1/3, 2/3, 1/2) \quad (1 \cdot 2)$$

$$N = (0, 0, u), (1/3, 2/3, u+1/2) \quad (u = 0.385) \quad (1 \cdot 3)$$

であり、それぞれの原子のまわりを他の元素による四面体が囲む構造になっている。また、ウルツ鉱構造は対象中心をもたないため、Fig. 1・3 に示すように[0001]Al 極性と[000 $\bar{1}$]N 極性は区別される。

Table 1・1 にウルツ鉱構造 AlN の諸性質を、Table 1・2、Table 1・3 にウルツ鉱構造 AlN の熱的性質および機械的性質を示す。

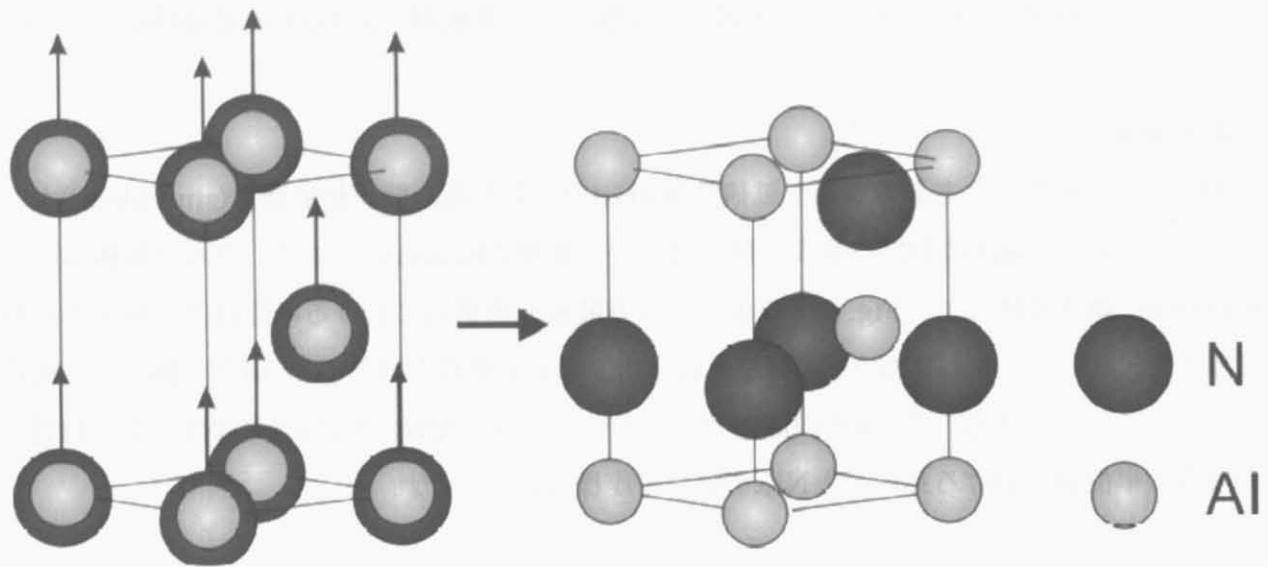


Fig. 1-2 ウルツ鉱構造

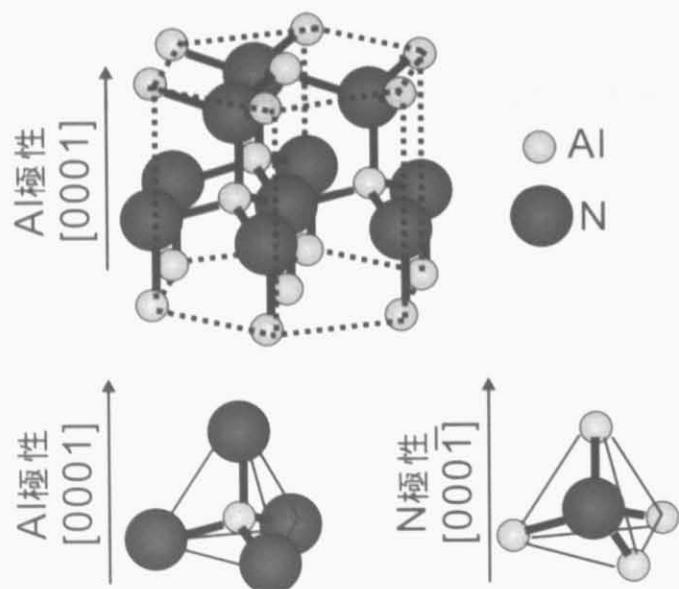


Fig. 1-3 ウルツ鉱構造 AlN の極性

Table 1-1 ウルツ鉱構造 AlN の諸性質

| 格子定数 (Å) | 密度 (g/cm ²) | バンドギャップ (eV) | 融点 (°C) | 比抵抗 (Ω·cm) |
|-------------------------------|----------------------------|------------------|------------|-----------------------|
| a = 3.1106 [18] c = 4.9794 | 3.255 [19] | 6.2 (300 K) [20] | 3273 [21] | 10 ¹⁰ [22] |

Table 1-2 ウルツ鉱構造 AlN の熱的性質

| 熱伝導率 (W/m·K) | 熱膨張係数 (10 ⁻⁶ /K) |
|------------------|--|
| 285 (300 K) [23] | c _{//} = 5.27 (300–700 K) [24] c _⊥ = 4.15 (300–900 K) |

Table 1-3 ウルツ鉱構造 AlN の機械的性質

| 弾性定数 (GPa) | ヤング率 (GPa) |
|--|---------------|
| C ₁₁ =411 [25] C ₁₂ =149 C ₁₃ =99 C ₃₃ =389 C ₄₄ =125 | 308 [26] |

1.4.2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ はFig. 1・4に示すコランダム構造(Corundum)と呼ばれる空間群R3cに属する結晶構造を有する。この構造はFig. 1・5のように六方最密充填構造に配列したOイオン格子の8面体間隙の $2/3$ を規則正しくAlイオンが埋められた構造を有する。しかし、同種イオン間の静電気的な反発力のため、厳密にはOイオンが六方最密充填構造からはずれた構造となっている。

コランダム構造の単位胞は10個の原子からなる菱面体であるが、菱面体晶を六方晶に置き換えることができる。六方晶は菱面体晶と比較して、幾何学的に理解しやすいため、コランダム構造は六方晶として扱うのが一般的である。六方晶として取り扱った場合、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の単位胞は30個の原子からなり、各原子の座標は

$$\begin{aligned} \text{Al} = & (0, 0, 0 ; 1/3, 2/3, 2/3 ; 2/3, 1/3, 1/3) \pm (0, 0, z ; 0, 0, 1/2+z) \\ & (z = 0.306) \end{aligned} \quad (1\cdot4)$$

$$\begin{aligned} \text{O} = & (0, 0, 0 ; 1/3, 2/3, 2/3 ; 2/3, 1/3, 1/3) \pm (x, 0, 1/4 ; 0, x, 1/4 ; -x, -x, 1/4) \\ & (x = 0.352) \end{aligned} \quad (1\cdot5)$$

と表せる。

Table 1・4に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の諸性質を示す。また、Table 1・5、Table 1・6に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の熱的性質および機械的性質を示す。

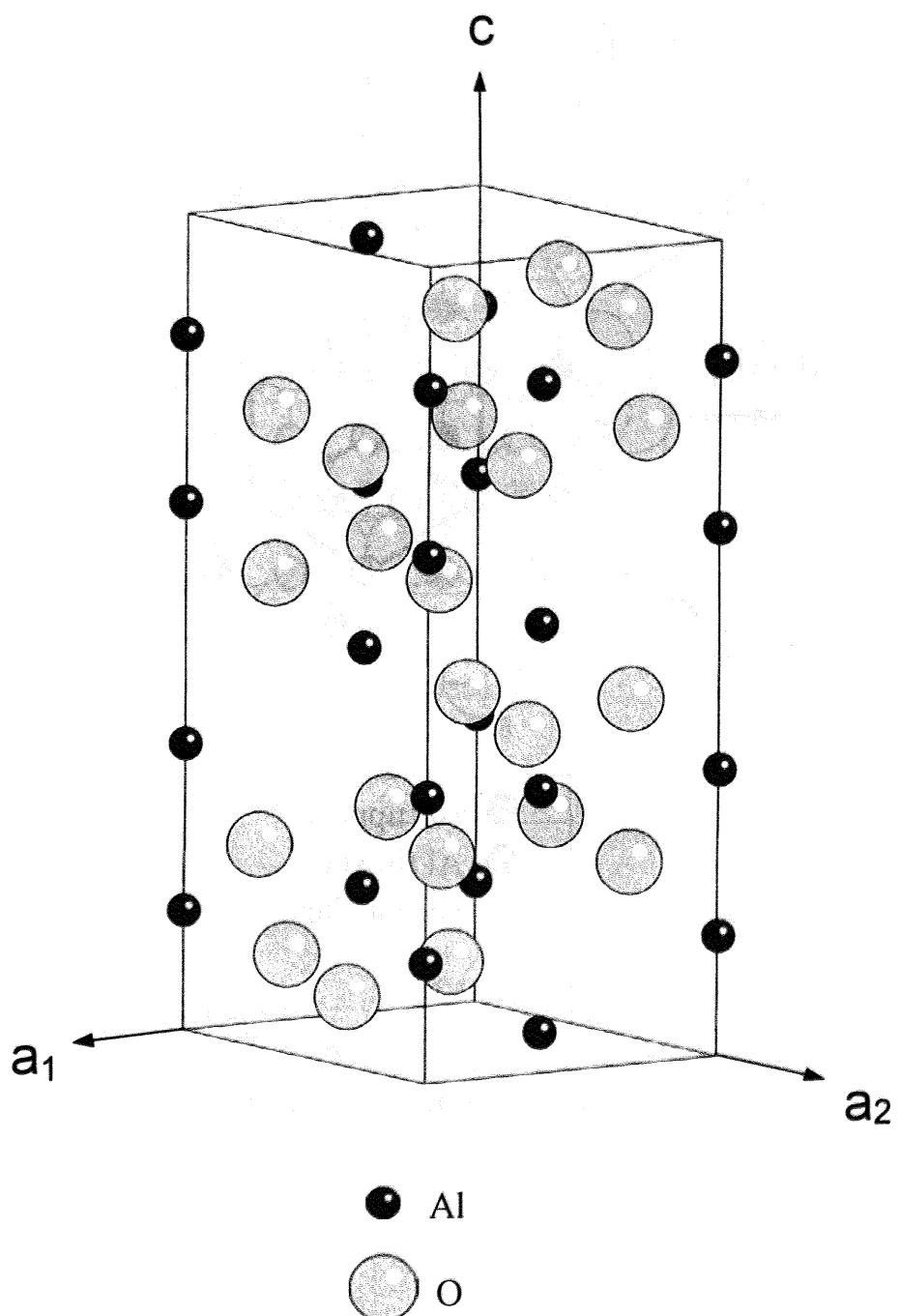


Fig. 1-4 α -Al₂O₃の結晶構造

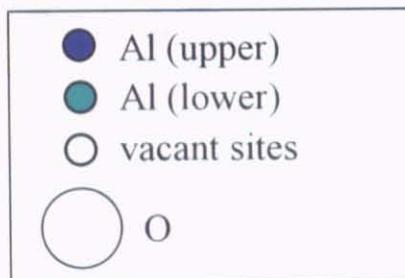
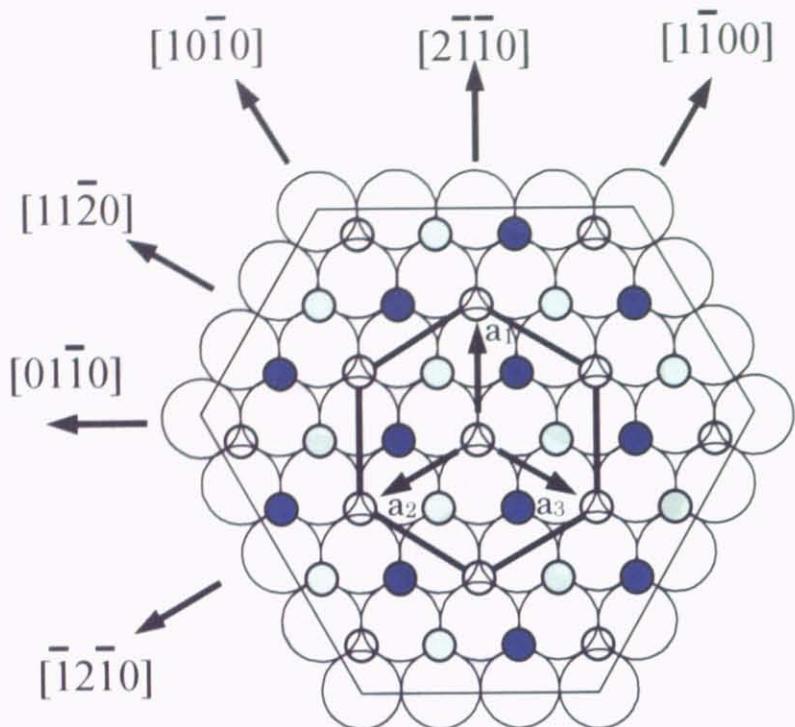


Fig. 1-5 [0001]投影の α -Al₂O₃の結晶構造

Table 1-4 α -Al₂O₃の諸性質

| 格子定数 (Å) | 融点 (°C) |
|------------------|------------|
| $a = 4.757$ [27] | |
| $c = 12.988$ | 2050 [28] |

Table 1-5 α -Al₂O₃の熱的性質

| 熱膨張係数 ($10^{-6}/\text{K}$) |
|---------------------------------|
| 8.3 [29] |

Table 1-6 α -Al₂O₃の機械的性質

| 弾性定数 (GPa) |
|---------------------|
| $C_{11}=497.3$ [30] |
| $C_{12}=162.8$ |
| $C_{33}=500.9$ |
| $C_{44}=146.8$ |
| $C_{13}=116$ |
| $C_{14}=-21.9$ |

1.5 本研究の目的

1.3節で述べたように、格子不整合が大きい薄膜と基板の界面における転位の形成は、薄膜と基板の単純な格子不整合の大きさだけではなく、界面原子の化学結合状態によるところが大きいと考えられる。さらに、界面原子の化学結合状態は界面における原子構造に大きく依存するので、転位の形成機構と界面原子の化学結合状態の相関性を解明するためには、まず薄膜と基板の界面の詳細な原子構造を知る必要がある。

そこで本研究では、約 11 %と非常に大きい格子不整合を有するにもかかわらずエピタキシャル成長することが知られているAlN/Al₂O₃を一つのモデル材料として選択し、高分解能透過型電子顕微鏡法(HRTEM)を用いてその界面の原子構造を観察し、さらに、格子静力学法による界面緩和構造の計算、および、マルチスライス法によるHRTEM像シミュレーションを併せて行うことにより、界面の原子構造を解析することを試みた。そしてこの界面の原子構造解析を通して、異相界面における原子構造緩和の傾向を調べることを目的とした。

1.6 パルスレーザー堆積法

お読みの題「」

本研究で薄膜作製法として用いたパルスレーザー堆積(PLD: Pulsed Laser Deposition)法について述べる。PLD法は、物理的気相蒸着法の一つであり、パルスレーザーを真空中に設置されたターゲット(固体薄膜材料)に照射し、光化学反応を伴う爆発的気化により発生した励起化学種(イオン、中性原子、分子等)を、対向する基板上に薄膜として堆積させる方法である。PLD法を 10^{-3} Pa以下の高真空中で行うと、気化した化学種の自由行程がcm以上のいわゆる分子線となりエピタキシャル成長に適した条件にできる。PLD法の最大の特徴としては、10 ns程度のパルス幅を持つレーザー光をターゲット上に集光、照射するので、1パルスのピーク時に非常に大きなパワー密度が得られ、レーザー光を吸収する物質であれば、高融点のものでも容易に薄膜化できるということが挙げられる。また、ターゲットの固体材料を気化するエネルギーを成膜チャンバー外からレーザー光によって導入するので、抵抗加熱ヒーターや電子ビーム用フィラメントを成膜チャンバー中に設置する必要がなく、汚染が少ないという特徴もある。PLD装置の模式図を Fig. 1-6 に示す。

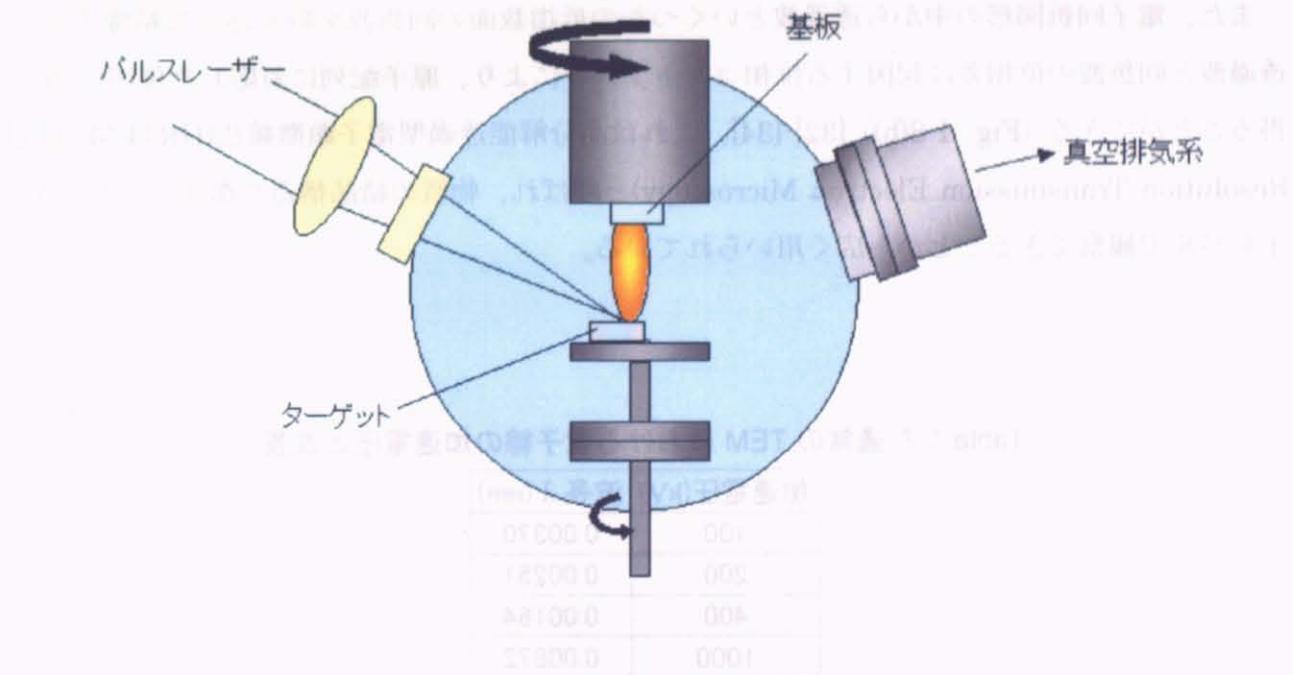


Fig. 1-6 PLD 装置の模式図

1.7 透過型電子顕微鏡法

透過型電子顕微鏡法(TEM: Transmission Electron Microscopy)は電子線の波長が非常に短い(**Table 1-7**)ことから高い空間分解能を有しており、結晶中の欠陥や微細組織の観察、電子回折図形による結晶構造の解析、異相界面などの局所領域における原子構造の観察などを行うにあたって非常に有用な手法である[31]・[33]。

TEM では、電子銃より放出された電子線が試料を通過(一部は散乱)した後に電子レンズで拡大され、最終的にはスクリーン上で像を結ぶ。TEM には主に像観察モードと回折モードの 2 つのモードがあり、像観察モードでは、明視野像や高分解能像といった微細組織、原子構造の観察を行うことができ、回折モードでは、電子線を照射した領域からの電子回折図形を得ることができる(**Fig. 1-7**)。

像観察モードにおいては、対物絞りの使い方、すなわち、電子回折図形の中からの電子波の選択の仕方によって異なる像が得られる。

このうち、対物レンズの下方にある後焦点面に形成されている電子回折図形の中から対物絞りを用いて透過波のみを選択して結像したものを明視野像と呼ぶ。これは試料内における回折条件を反映した回折コントラストを強めることができるために、試料内の微細組織や欠陥の観察などに適した方法である(**Fig. 1-8(a)**)。

また、電子回折図形の中から透過波といくつかの低指数面の回折波を取り込んで結像すると、透過波と回折波の位相差に起因する位相コントラストにより、原子配列に対応した像(構造像)を得ることができる(**Fig. 1-8(b)**) [32]・[34]。これは高分解能透過型電子顕微鏡法(HRTEM: High Resolution Transmission Electron Microscopy)と呼ばれ、物質の結晶構造や微小欠陥などを原子レベルで観察できることから広く用いられている。

Table 1-7 通常の TEM における電子線の加速電圧と波長

| 加速電圧(kV) | 波長 λ (nm) |
|----------|-------------------|
| 100 | 0.00370 |
| 200 | 0.00251 |
| 400 | 0.00164 |
| 1000 | 0.00872 |

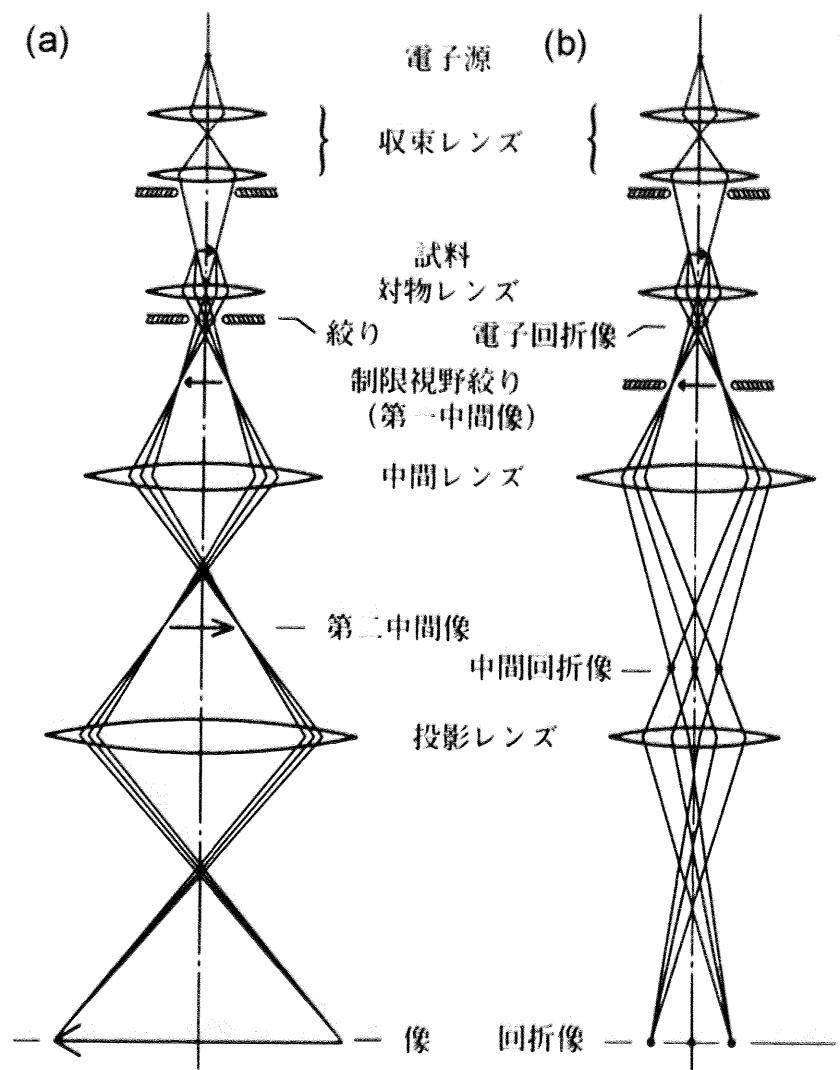


Fig. 1-7 TEMにおける結像光路. (a)像観察モードおよび(b)回折モード.

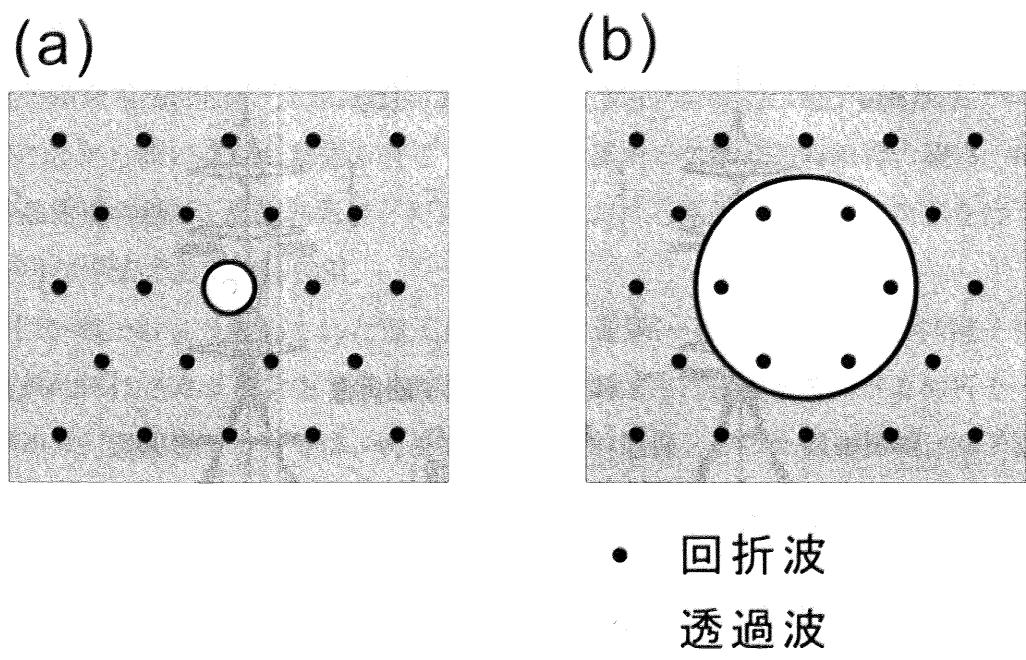


Fig. 1-8 電子回折図形におけるスポットの選択およびそれに対応する像。
(a)明視野像の場合および(b)HRTEM 像の場合。

高分解能透過型電子顕微鏡法(HRTEM)

HRTEM では、分解能の値が原子間距離のオーダーであり、かつ、透過波と回折波の干渉項に起因する位相コントラストにより、構造像を得ることができる。しかしながら、この位相コントラストは、試料の厚さや観察時の焦点外れ量(Defocus 量)といった条件によって変化する。したがって、像から正確な情報を引き出すためには、コンピューターによるシミュレーション像と観察により得られた実験像とを比較し、評価する必要がある。

ここではまず 1.7.1 節で HRTEM において結晶構造像が形成される機構について述べ、次いで 1.7.2 節で、HRTEM 像シミュレーションで用いられるマルチスライス法の原理について述べる。

1.7.1 結晶構造像の形成機構

位相コントラストは、入射電子が弱位相物体である試料に加え収差を有する対物レンズを通過することにより生じる。以下に弱位相物体について述べた後、結晶による位相変化、対物レンズによる位相変化について順に述べる。その後、結晶構造像を得る最適条件であるシェルツァー条件(Scherzer 条件)についてふれる。

(a) 弱位相物体

電子線が物体内に入射されると、入射電子線が物体内のポテンシャルで散乱されることにより、その振幅及び位相が変化する。しかし、薄い試料では振幅の変化は無視し得るほど小さいので、位相変化のみを考えればよい。このような近似が可能な物体を位相物体と呼ぶ。また、位相物体の中でも特に弱い位相変化しか生じない物体を弱位相物体といい、TEM で扱う試料は非常に薄いためこれに相当する。

(b) 結晶による位相変化

試料中を距離 dz 通過するときの結晶による位相変化量 $d\phi(x, y, z)$ は、真空中および結晶中の電子の波長をそれぞれ λ 、 λ' として、

$$d\phi(x, y, z) = 2\pi \left(\frac{dz}{\lambda'} - \frac{dz}{\lambda} \right) \quad (1\cdot6)$$

と表せる。ここで、結晶のポテンシャルを $V(x, y, z)$ 、電子の加速電圧を E とおくと、

$$\lambda' \propto \frac{1}{\sqrt{E + V(x, y, z)}} \quad (1\cdot7)$$

$$\lambda \propto \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (1\cdot8)$$

であるので、式(1・6)は、

$$\begin{aligned} d\phi(x, y, z) &= 2\pi \left(\frac{dz}{\lambda} \right) \left(\sqrt{\frac{E + V(x, y, z)}{E}} - 1 \right) \\ &\equiv 2\pi \left(\frac{dz}{\lambda} \right) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{V(x, y, z)}{E} \\ &= \left(\frac{\pi}{\lambda E} \right) V(x, y, z) dz \end{aligned} \quad (1\cdot9)$$

と展開でき、さらに、 $\frac{\pi}{\lambda E}$ を相互作用係数 σ で置き換えると、

$$d\phi(x, y, z) = \sigma V(x, y, z) dz \quad (1 \cdot 10)$$

と書ける。

弱位相物体では、試料の厚さを t 、 (x, y) 投影ポテンシャルを $V_t(x, y)$ とすると、次のように、

$$\int_0^t V(x, y, z) dz = V_t(x, y) \quad (1 \cdot 11)$$

とみなすことができるので、試料全体を通過したときの位相変化量 $\phi_t(x, y)$ は、

$$\begin{aligned} \phi_t(x, y) &= \int_0^t d\phi(x, y, z) \\ &= \sigma V_t(x, y) \end{aligned} \quad (1 \cdot 12)$$

である。

電子波が弱位相物体を通過する場合、入射波の波動関数を $\Psi_0(x, y)$ 、物体の透過関数を $q(x, y)$ とすると、試料通過直後の電子の波動関数 $\Psi_1(x, y)$ は次のように表すことができる。

$$\Psi_1(x, y) = q(x, y) \Psi_0(x, y) \quad (1 \cdot 13)$$

式(1・12)の試料通過による位相変化量 $\phi_t(x, y)$ を用いて、透過関数 $q(x, y)$ は次のように表される。

$$q(x, y) = \exp\{i \phi_t(x, y)\} \quad (1 \cdot 14)$$

入射波 $\Psi_0(x, y)$ が振幅 1 の平面波であるとすると、試料直後の電子波の波動関数 $\Psi_1(x, y)$ は、

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= q(x, y) \\ &= \exp\{i \phi_t(x, y)\} \end{aligned} \quad (1 \cdot 15)$$

と表される。ここで、試料が弱位相物体である場合 $\phi_t(x, y) \ll 1$ であるので、

$$\begin{aligned} \Psi_1 &\equiv 1 + i \phi_t(x, y) \\ &= 1 + i \sigma V_t(x, y) \end{aligned} \quad (1 \cdot 16)$$

となる。

さらに対物レンズを通過すると、試料直下の波動関数をフーリエ変換・逆フーリエ変換し、その間にレンズ伝達関数を乗算することに相当する。したがって、対物レンズによる位相変化を χ とすると、像面上での電子波の波動関数 $\Psi(x, y)$ は

$$\Psi(x, y) = 1 + i \sigma V_t(x, y) * F[\exp\{-i \chi(u, v)\}] \quad (1-17)$$

となり、 $\sigma \ll 1$ とすると像強度 I は

$$\begin{aligned} I &= |\Psi(x, y)|^2 \\ &\equiv 1 + 2\sigma V_t(x, y) * F[\sin \chi(u, v)] \end{aligned} \quad (1-18)$$

で与えられる。ここで、* はコンボリューション演算を表す。

したがって、高分解能像のコントラストは $\sin \chi(u, v)$ によって決まり、この $\sin \chi(u, v)$ を位相コントラスト伝達関数(レンズ伝達関数)という。次に対物レンズによる位相変化 χ および位相コントラスト伝達関数 $\sin \chi$ について述べる。

(c) 対物レンズによる位相変化

対物レンズによる位相変化 χ は、以下に示すようにレンズの球面収差および焦点外れ量に依存する。

球面収差とは Fig. 1-9 に示すようにレンズへの入射角が大きい電子線が無収差の場合より内側に曲がり、焦点より手前で収束してしまうことである。この球面収差により後焦点位置でのスポットは、レンズの球面収差係数を C_s 、レンズへの入射角を α とすると、 $C_s \alpha^3$ だけぼける。これを角度に換算すると、球面収差がない場合より

$$\delta_s = \frac{C_s \alpha^3}{f} \quad (1-19)$$

だけ内側に曲がることになる。

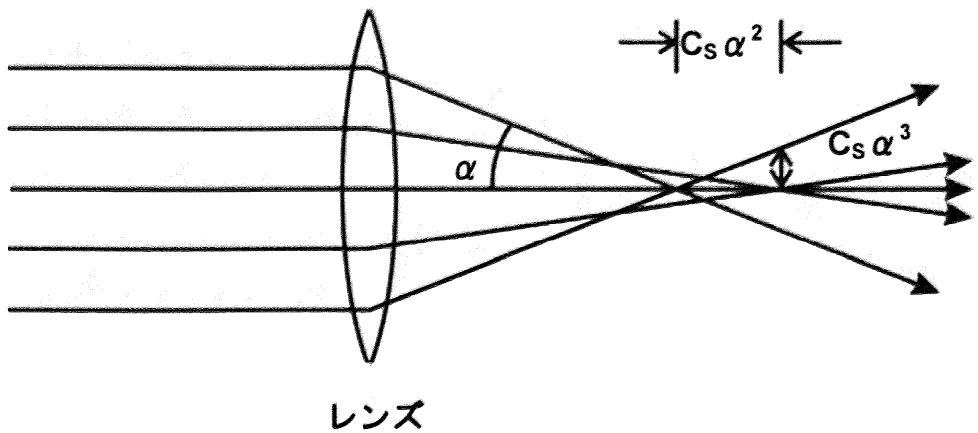


Fig. 1-9 レンズの球面収差の図

さらに、焦点外れ量が Δf のとき、後焦点位置でのスポットにおいて $\Delta f \alpha$ だけぼけが生じ、角度に換算すると

$$\delta_D = \frac{\Delta f \alpha}{f} \quad (1-20)$$

だけ曲がることになる (Fig. 1-10)。

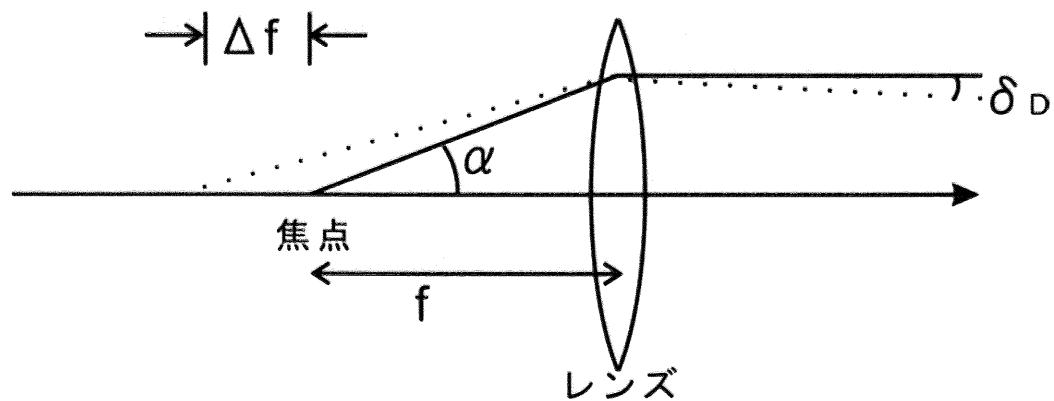


Fig. 1-10 焦点外れ量による電子線の屈曲の図

したがって式(1-19)および式(1-20)より、電子線が無収差の場合より内側に曲がる角度は

$$\begin{aligned}\delta &= \delta_s + \delta_D \\ &= \frac{C_s \alpha^3}{f} + \frac{\angle f \alpha}{f}\end{aligned}\quad (1 \cdot 21)$$

となる。ただし、 $\angle f > 0$ の場合をオーバーフォーカス状態、 $\angle f < 0$ の場合をアンダーフォーカス状態とする。

この角度に対応する位相変化量を求める。位相差 χ がレンズの中心からの距離 r によって生じるとすると、

$$\chi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta r \quad (1 \cdot 22)$$

であるので、

$$d\chi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta dr \quad (1 \cdot 23)$$

の関係が成り立つ。ここで、

$$dr = f d\alpha \quad (1 \cdot 24)$$

であるので、式(1・22)の位相差 χ は

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^{r_m} \delta dr \\ &= \frac{\pi}{2\lambda} (C_s \alpha^4 + 2 \angle f \alpha^2)\end{aligned}\quad (1 \cdot 25)$$

となる。

式(1・25)で示されるように、対物レンズによる位相変化 χ が球面収差係数 C_s 、電子線の波長 λ および焦点外れ量 $\angle f$ に依存する。したがって、位相コントラスト伝達関数 $\sin \chi$ の値も Fig. 1・11 に示すように、焦点外れ量 $\angle f$ に依存して複雑に変化する。

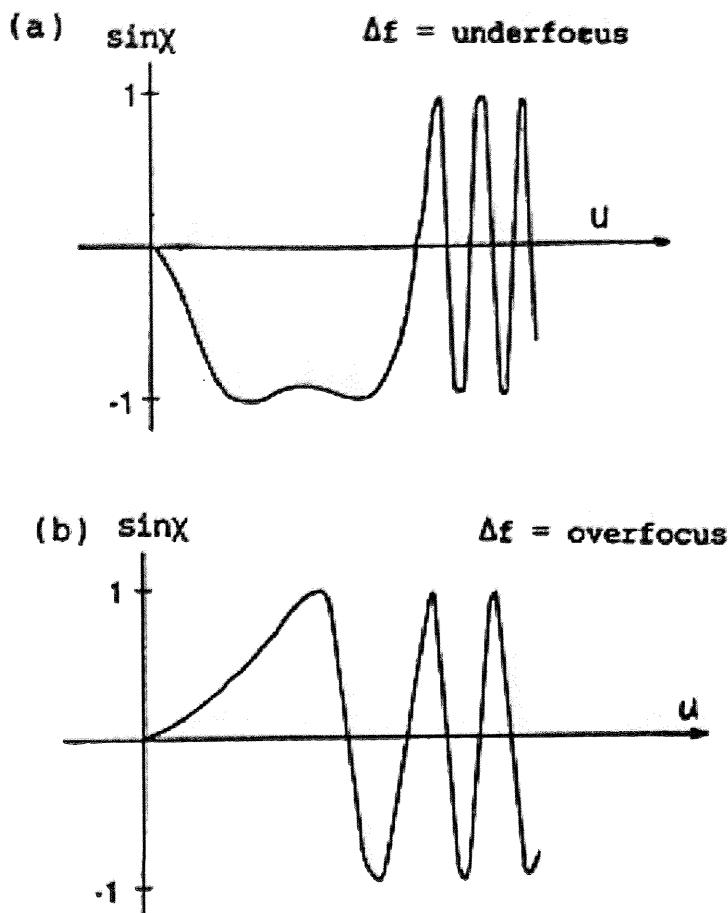


Fig. 1-11 位相コントラスト伝達関数の例。
 (a)アンダーフォーカスの場合および(b)オーバーフォーカスの場合.

(d) Scherzer 条件

結晶構造像を得る最重要条件は、位相コントラスト伝達関数が $\sin \chi \approx -1$ であることである。これは、結晶構造像を得るには、対物レンズによる位相コントラストがある(C_s および Δf が 0 でない)ことが重要であるともいえる。

$\sin \chi \approx -1$ であるならば、式(1-18)の位相コントラスト像の強度 I は

$$I \approx 1 - 2\sigma V_t \quad (1-26)$$

で表され、結晶内の原子配列の投影が V_t に応じて構造像として見えることになる。

(c) 対物レンズによる位相変化で述べたように、結晶構造像のコントラストは球面収差係数 C_s 、電子線の波長 λ および焦点外れ量 Δf に依存するが、個々の電子顕微鏡は加速電圧を一定にした

場合、 C_s および λ の値は固定されるので、よいコントラストを得る最適条件は $\angle f$ に依存する。

ここで、プラッタの回折条件

$$2d \sin \theta_B = n\lambda \quad (1 \cdot 27)$$

において、電子線のレンズへの入射角 α と θ_B の関係式

$$\alpha = 2\theta_B \quad (1 \cdot 28)$$

を適用し、さらに原子面間隔 d をその逆数である空間周波数 u で表すと、

$$\alpha = \lambda \cdot \frac{1}{d} = \lambda u \quad (1 \cdot 29)$$

とおけるので、式(1・25)の位相差 χ は

$$\chi = \frac{1}{2}\pi C_s \lambda^3 u^4 + \pi \angle f \lambda u^2 \quad (1 \cdot 30)$$

と書き換えられる。

式(1・30)において、 $\frac{d\chi}{du} = 0$ とし、また、できるだけ広い空間周波数領域 u にわたって $\sin \chi \approx -1$ のコントラストを得るために $\chi = -\frac{2}{3}\pi$ とすると、 $\angle f$ の最適値は、

$$\angle f_{sch} = -\sqrt{\frac{4}{3}C_s \lambda} \quad (1 \cdot 31)$$

で与えられ、これをシェルツァー・フォーカス(Scherzer focus)という。また、このとき、 $\sin \chi = 0$ になる最初の u の値を u_{sch} とすると、

$$u_{sch} \propto C_s^{-\frac{1}{4}} \lambda^{-\frac{3}{4}} \quad (1 \cdot 32)$$

となり、これに相当する分解能限界は

$$r_{sch} = \frac{1}{u_{sch}} \propto C_s^{\frac{1}{4}} \lambda^{\frac{3}{4}} \quad (1 \cdot 33)$$

で与えられる。

したがって、弱位相物体の結晶構造像を得るには、焦点外れ量を式(1・31)のシェルツァー・フ

オーラス Δf_{sch} にし、 u_{sch} よりも大きい空間周波数の回折波を対物絞りで除去すればよい。このような観察条件をシェルツァー条件(Scherzer 条件)という。

1.7.2 HRTEM 像シミュレーション

HRTEM 像は、電子顕微鏡の収差の他、試料物質内の多重散乱による影響を受ける。したがって、HRTEM 像を解釈するためには、まず、構造モデルをもとに、多重散乱によって生じる効果と収差を考慮した計算からシミュレーション像を導出し、次に、このようにして得られたシミュレーション像と実験像とを比較する必要がある。これまで述べてきた結像過程に対応する計算を行うことは、試料を通過した後の電子線の波動関数を求め、この波動関数をフーリエ変換・逆フーリエ変換し、その間にコントラスト伝達関数を乗算することを意味する。このような HRTEM 像のコンピューターシミュレーションを行うにあたり、Cowley と Moodie によって提案された物理学的な扱い、いわゆるマルチスライス法が広く用いられている。マルチスライス法は、試料での多重散乱（動力学的散乱）によって生じる電子線の位相変化を再現できる手法である。以下に、マルチスライス法の原理を簡単に述べる。

マルチスライス法では、試料を電子線入射方向に垂直に多数スライスしたものと想定する (Fig. 1-12 (a), (b))。さらに個々のスライスを、スライス内のポテンシャルが投影された仮想的な「ポテンシャル面」と、それに続く仮想的な「真空層」という二つの部分からなるものとする (Fig. 1-12 (c))。このような想定の下に、電子線が各スライスを通過する際に受ける影響を、ポテンシャル面での位相変化と真空層中の伝播という二つのプロセスに分けて考える。

Fig. 1-12 (c) のスライス 1 を電子線が通過する場合を考える。波動関数 $\Psi_0(x, y)$ で表される電子線がポテンシャル面 1 を通過すると、電子線に位相変化が与えられる。その際の透過関数を $q_1(x, y)$ とすると、ポテンシャル面 1 を通過した直後の電子線の波動関数は、 $q_1(x, y) \Psi_0(x, y)$ となる。

次にこの電子線がポテンシャル面 1 から距離 Δz だけ離れたポテンシャル面 2 まで、真空中を伝播するものとする。この真空中の伝播関数をとすると $p_1(x, y)$ とすると、スライス 2 に入射する電子線の波動関数 $\Psi_1(x, y)$ は次のように表せる。

$$\Psi_1(x, y) = [q_1(x, y) \Psi_0(x, y)] * p_1(x, y) \quad (1-34)$$

ここで、* はコンボリューション演算を表す。

ポテンシャル面 2 における透過関数 $q_2(x, y)$ とポテンシャル面 2 から 3 まで伝播する際ににおける伝播関数 $p_2(x, y)$ を用いると、スライス 2 の下面での波動関数 $\Psi_2(x, y)$ は、

$$\begin{aligned}\Psi_2(x, y) &= [q_2(x, y)\Psi_1(x, y)] * p_2(x, y) \\ &= q_2(x, y)[[q_1(x, y)\Psi_0(x, y)] * p_1(x, y)] * p_2(x, y)\end{aligned}\quad (1 \cdot 35)$$

と表せる。これと同様な手法を n 回繰り返すことにより、 n 個のスライスからなる試料を透過した後の電子の波動関数 $\Psi_n(x, y)$ が求められ、

$$\Psi_n(x, y) = q_n(x, y)[\cdots [q_2(x, y)[[q_1(x, y)\Psi_0(x, y)] * p_1(x, y)] * p_2(x, y)] \cdots] * p_n(x, y) \quad (1 \cdot 36)$$

となる。

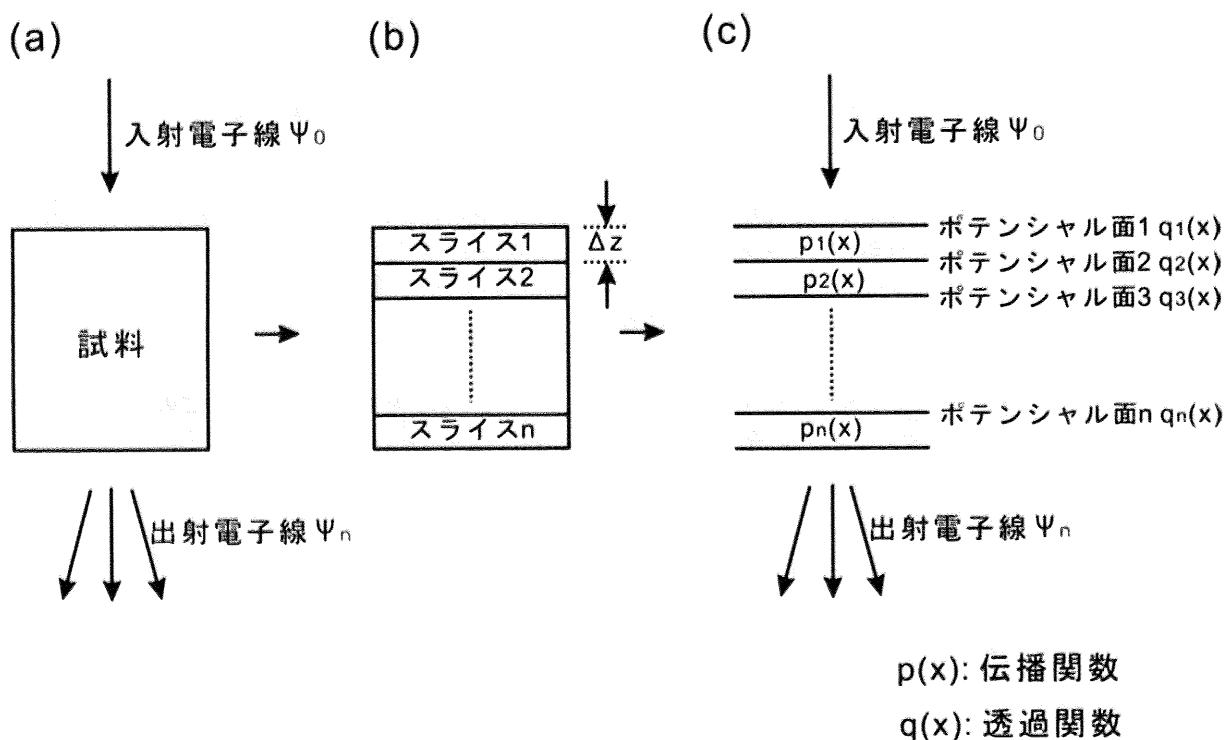


Fig. 1-12 マルチスライス法の模式図

1.8 格子静力学法

本研究で取り扱っているAlN/Al₂O₃のような異相界面はバルクとは異なる原子配置を有している。そのため、界面における構造緩和を考慮していないリジッドモデルでは界面構造を正確に再現することができない。また、このAlN/Al₂O₃界面は短い周期構造を有しておらず、第一原理状態計算を適用することは難しい。よって本研究では大規模系の計算を高速に行うことができる格子静力学法により最適界面原子構造の理論計算を試みた。以下、格子静力学法について簡単に述べる。

格子静力学法では、固体をイオンの集合体として扱い、格子の全エネルギーを多体間相互作用の和として次のように考える。

$$E(1, \dots, N) = \sum_i E(i) + \sum_{i,j} E(i, j) + \dots + \sum_{i,j,k,l} E(i, j, k, l, \dots) + \dots \quad (1-37)$$

しかし、上の式(1-37)に表されるすべての多体間相互作用を理論的に計算するのは事実上不可能であるため、通常格子の全エネルギーを考える場合、相互作用の及ぶ範囲が短距離のポテンシャルと長距離のポテンシャルに分離して考える。これは短距離のポテンシャルは一般的に容易に収束するが、長距離のポテンシャルは相互作用の数が系の粒子数に比例して増加し、収束が条件付となるためである。また通常、この多体間相互作用について、2体間相互作用が支配的であると近似する。イオン*i*と*j*の2体間ポテンシャル*E(i, j)*は、短距離のポテンシャル ϕs_y と長距離のポテンシャル ϕI_y の和として次のように表すことができる。

$$E(i, j) = \phi s_y(r_y) + \phi I_y(r_y) \quad (1-38)$$

ここで、 r_y は2つのイオン*i*と*j*の距離である。

短距離のポテンシャルは数多く提案されているが、本研究では、次の式(1-39)で表されるBuckingham型のポテンシャルを用いた。

$$\phi s_y(r_y) = A \exp(-r_y/\rho) - C r_y^{-6} \quad (1-39)$$

長距離のポテンシャルは、静電的相互作用が支配的であるので、イオン*i*、*j*それぞれの電荷を q_i 、 q_j として、次のように表される。

$$\phi l_j(r_j) = \frac{q_i q_j}{r_j} \quad (1\cdot40)$$

したがって、2体間ポテンシャルとしては式(1・39)に式(1・40)を加えた次の式(1・41)で表されるポテンシャルを用いた。

$$E(r_j) = A \exp(-r_j / \rho) - C r_j^{-6} + \frac{q_i q_j}{r_j} \quad (1\cdot41)$$

1.9 参考文献

- [1] 赤崎勇編著：Ⅲ－V族化合物半導体，培風館（1993）第13章。
- [2] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969).
- [3] S. Yoshida, S. Misawa and S. Gonda, Appl. Phys. Lett. **42**, 427 (1983).
- [4] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
- [5] T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. T. Romano and S. Sakai, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L398 (1998).
- [6] S. Nakamura, N. Iwata, M. Senoh and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 1258 (1992).
- [7] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, Appl. Phys. Lett. **64**, 1687 (1994).
- [8] T. Nishida, H. Saito and N. Kobayashi, Appl. Phys. Lett. **79**, 711 (2001).
- [9] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L74 (1996).
- [10] K. Iida, T. Kawashima, A. Miyazaki, H. Kasugai, S. Mishima, A. Honshio, Y. Miyake, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano and I. Akasaki, J. Crystal Growth **272**, 270 (2004).
- [11] C. Pernot, A. Hirano, M. Iwaya, T. Detchprohm, H. Amano and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L487 (1999).
- [12] W. Yang, T. Nohava, S. Krishnankutty, R. Torreano, S. McPherson and H. Marsh, Appl. Phys. Lett. **73**, 978 (1998).
- [13] K. Fujii, K. Kusakabe and K. Ohkawa, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 7433 (2005).
- [14] J. W. Matthews, Epitaxial Growth, Academic Press, (1976).
- [15] Y. Ikuhara, P. Pirouz, A. H. Heuer, S. Yadavalli and C. P. Flynn, Phil. Mag. A **70**, 75 (1994).
- [16] X. J. Ning, F. R. Chien, P. Pirouz, J. W. Yang and M. Asif Khan, J. Mater. Res. **11**, 580 (1996).
- [17] J. Pastinak and L. Roskovcova, Phys. Status Solidi **14**, K5 (1966).
- [18] M. Tanaka, S. Nakahata, K. Sogabe, and H. Nakata, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **36**, L1062 (1997).
- [19] G. A. Slack, J. Phys. Chem. Solids **34**, 321 (1973).
- [20] H. Yamashita, K. Fukui, S. Misawa and S. Yoshida, J. Appl. Phys. **50**, 896 (1979).
- [21] J. B. MacCheney, P. M. Bridenbaugh and P. B. O'Conner, Mater. Res. Bull. **5**, 783 (1970).
- [22] T. Renner, Z. Anorg. Chem. **298**, 22 (1959).
- [23] G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl and J. W. Vandersande, J. Phys. Chem. Solids **48**, 641 (1987).
- [24] N. N. Sirota and V. Z. Golodushko, Tezisy Dokl., Vses Konf. Khi., Svyazi Poluprovdn. Polumetallakh 5th 98 (1974).
- [25] L. E. McNeil, M. Grimsditch and R. H. French, J. Am. Ceram. Soc. **76**, 1132 (1993).

- [26] D. Gerlich, S. L. Dole and G. A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 437 (1986).
- [27] M. Catti and A. Pavese, *Acta Cryst. B* **54**, 741 (1998).
- [28] P. B. Kantor, E. N. Fomichev and V. V. Kandijba, *Izmeritel'n Tekhn* **5**, 27 (1966).
- [29] J. A. Kohn, P. G. Colter and R. A. Potter, *Am. Min.* **41**, 355 (1956).
- [30] M. Catti and A. Pavese, *Acta Cryst. B* **54**, 741 (1998).
- [31] 日本表面科学会編, 表面分析技術選書 透過型電子顕微鏡, 丸善 (1999).
- [32] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Kluwer academic / Plenum Publishers (1996).
- [33] 堀内繁雄, 高分解能電子顕微鏡—原理と利用法—, 共立出版株式会社 (1988).
- [34] 田中信夫, 高分解能電子顕微鏡法 1, 日本結晶学会誌 **39**, 393 (1997).

第2章 実験方法

2.1 薄膜作製

PLD法におけるレーザーとしては高効率・大出力が可能なエキシマレーザー(エキシマ: ArF(193 nm)、KrF(248 nm)、XeCl(308 nm))が主流である。本研究ではエキシマレーザー発生装置としてLamda Phisik製COMPexを用い、レーザー波長 248 nm であるKrFレーザーを用いて実験を行った。また、ターゲットにはAlN(99.9%)焼結体(直径 20 mm × 厚さ 5 mm)を、基板には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)単結晶基板(10 mm × 10 mm × 厚さ 0.5 mm、(0001)片面鏡面仕上げ)を用いた。

成膜チャンバー中にAlNターゲットおよび $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板を設置し、ターボ分子ポンプおよびクロールポンプからなる真空排気系により、 7×10^{-5} Paまで排気した後、基板温度を 750°Cまで上昇させた。その後基板温度を 750°Cに保持した状態で成膜を行った。

2.2 透過型電子顕微鏡観察

2.2.1 試料作製

高分解能電子顕微鏡(HRTEM)観察を行う場合、厚さ 10 nm 以下程度で均一な試料が必要である。本研究では薄膜試料の界面を断面方向から観察するために、イオンミリング法により断面観察試料を作製した。以下にその手順を記す。

前処理

まず、ダイヤモンドホイールカッターを用いて薄膜基板試料を 3 mm × 3.5 mm の大きさに切断した。切断した 2 枚の試料の薄膜面同士をエポキシ樹脂(Gatan社製、G-2 ボンド)ではり合わせ、さらに厚さをかせぐために両方の基板側にダミーとして Al₂O₃ 多結晶体をはった。その薄膜基板および Al₂O₃ 多結晶体をはり合せたものを、接着用圧力治具を用いて固定し、150 °C、1 時間の熱処理によりエポキシ樹脂を硬化させた(Fig. 2-1 (a))。その後、ダイヤモンドホイールカッターを用いて Fig. 2-1 (b) に示すように $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板の [1̄100] 方向に垂直に約 500 μm の厚さに切断した。

機械研磨

イオン研磨を行う前に、自動研磨機により機械研磨を行った。断面観察用試料は、両面を鏡面にする必要があるため、まず片面の平面出しおよび鏡面仕上げを行い、補強リング(ステンレス製単孔メッシュ、内径 1.0 mm ϕ 、厚さ 20 μm)に鏡面仕上げ処理を行った面をはりつけた後、もう片面の平面出しおよび鏡面仕上げを行った。なお、試料を補強リングにはりつける際には、前述の熱硬化性エポキシ樹脂を使用した。また、研磨剤としては 9 μm 、3 μm および 1 μm のダイヤモンドスラリーを用いた。本実験で扱っている AlN/Al₂O₃ 異相界面では AlN と Al₂O₃ のイオン研磨に対する研磨効率が大きく異なるため、後述のイオン研磨を行う前の段階で試料厚さをできる限り薄くしておく必要がある。本実験では試料厚さが 10 μm 以下になるまで機械研磨を行った。

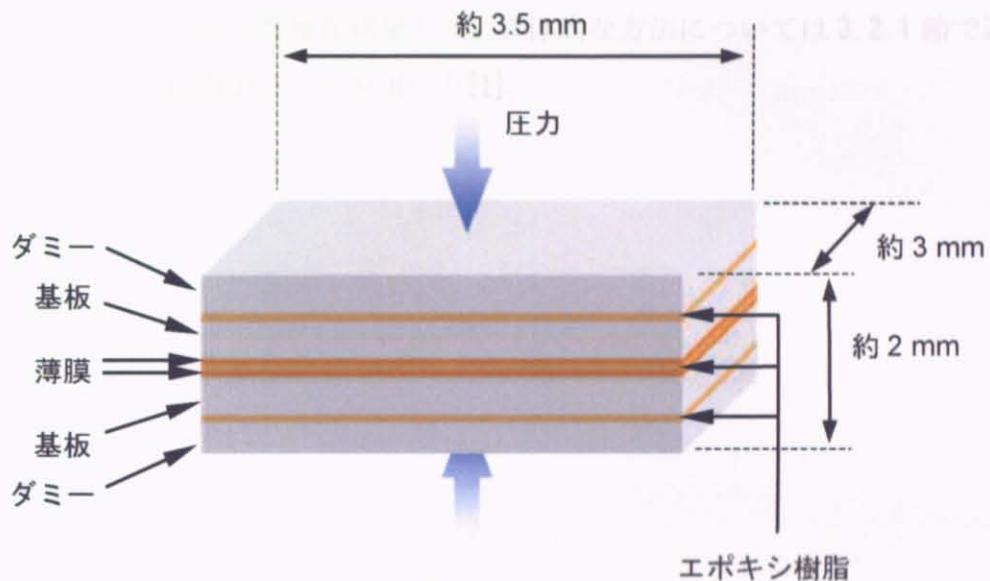
イオン研磨

機械研磨の後、Ar⁺ イオンビームによるイオン研磨を行った。イオン研磨には精密イオン研磨装置(PIPS: Precision Ion Polishing System、Gatan社製)を用いた。まず、加速電圧 3.9 kV、ビーム入射角 7° で試料に小さい孔が開くまでイオン研磨を行った。その後、最終仕上げとして、加速電圧 2.0~2.5 kV、ビーム入射角 7° で 5~10 分のイオン研磨を行った。なお、界面に対し平行方向からのイオン研磨をさけるように試料回転条件を設定した。

カーボンコーティング

AlNとAl₂O₃は導電性を有さない。そのため、TEM観察中のチャージアップを防ぐ目的で試料表面に導電性物質をコーティングする必要がある。コーティング材料としては電子線の透過能が高く、像への影響が少ないカーボンを選択し、真空蒸着装置(PECS: Precision Etching Coating System、Gatan社製)を用いて厚さ3 nm程度コーティングした。

(a)



(b)

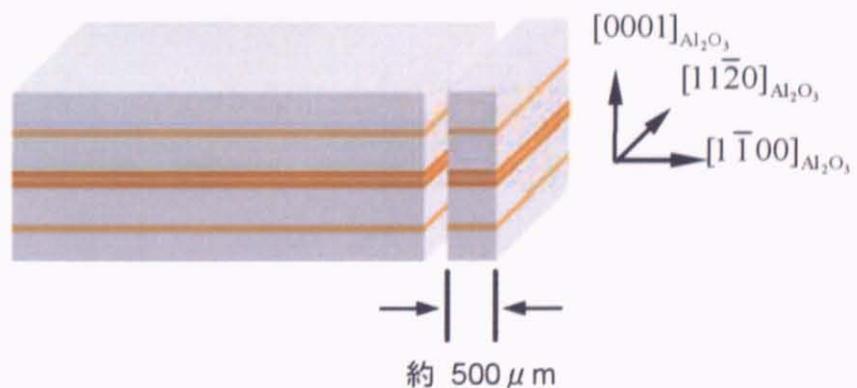


Fig. 2-1 TEM 試料作製の模式図. (a)薄膜試料はり合わせ, (b)切断.

2.2.2 観察

明視野像観察には JEOL 製 JEM-2010HC(加速電圧 200 kV)を、HRTEM 観察には JEOL 製 JEM-4010(加速電圧 400 kV)を用いた。

2.3 界面構造シミュレーション

2.3.1 界面原子構造の構造最適化計算

1.8 節でも述べたように、本研究で取り扱っているAlN/Al₂O₃のような異相界面はバルクとは異なる原子配置を有しているため、界面における構造緩和を考慮していないリジッドモデルでは界面構造を正確に再現することができない。そこで、界面における構造緩和を考慮に含め、HRTEM像をより詳細に解析するために、格子静力学法により界面原子構造の構造最適化計算を行った。その際に、候補となる界面構造の初期構造モデルとして、AlNの結晶とAl₂O₃の結晶をつなぎ合わせたスーパーセルを数種類構築した。具体的な方法については3.2.1節で述べる。なお、格子静力学計算にはGULPコードを用いた[1]。

2.3.2 HRTEM 像シミュレーション

構造最適化計算後の構造モデルに対し、HRTEM 像シミュレーションを行い、実験像との比較を行うことで、実験像を再現する構造モデルを抽出することを試みた。本研究では、Tempas コードを用い、マルチスライス法に基づいた HRTEM 像シミュレーションを行った[2]。

シミュレーションを行うにあたり、まず、対象となる物質の結晶学的パラメーターおよび電子顕微鏡の性能や観察条件に関するパラメーターをそれぞれ入力する必要がある。電子顕微鏡に関するパラメーターについては、JEM-4010 の値を用い、球面収差係数 Cs を 0.7 mm、ビームの開き角を 0.75 mrad と設定した。また、観察試料の厚さ t および観察時の焦点外れ量 Δf については、それぞれ 3-13 nm、-79-+9 nm の範囲で系統的に変化させてシミュレーションを行った。

2.4 参考文献

- [1] J. D. Gale, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **93**, 629 (1997).
- [2] R. Kilaas, Proceeding of the 49th Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America, edited by G. W. Bailey (San Francisco: San Francisco Press), 528 (1991).

第3章 実験結果および考察

3.1 TEM観察

3.1.1 明視野像観察

Fig. 3-1 はAlN/Al₂O₃界面の[1̄100]_{Al₂O₃}入射の断面明視野像である。この断面明視野像から、堆積されたAlN薄膜の厚さは約50 nmと見積もられた。またAlN薄膜内には界面に垂直なカラム状または線状のコントラストが見られ、残留歪みや欠陥の存在が示唆された。同じく[1̄100]_{Al₂O₃}入射の断面試料の薄膜と基板の界面を含む領域から得られた制限視野電子回折図形を**Fig. 3-2**に示す。この制限視野電子回折図形から[1̄100]_{AlN}//[11̄20]_{Al₂O₃}、(0001)_{AlN}//(0001)_{Al₂O₃}の方位関係が認められ、得られた薄膜はエピタキシャル単結晶薄膜であることが確認された。また、制限視野電子回折図形内のAlNの回折点が界面と平行な方向に伸びていることから、AlN薄膜が界面に垂直な欠陥を含んでいる可能性やAlNが(0001)基板表面と平行な微小な面内回転成分をもって堆積している可能性も示唆された。しかしながら、今回の観察では薄膜中貫通転位の存在を確認するには至らなかった。

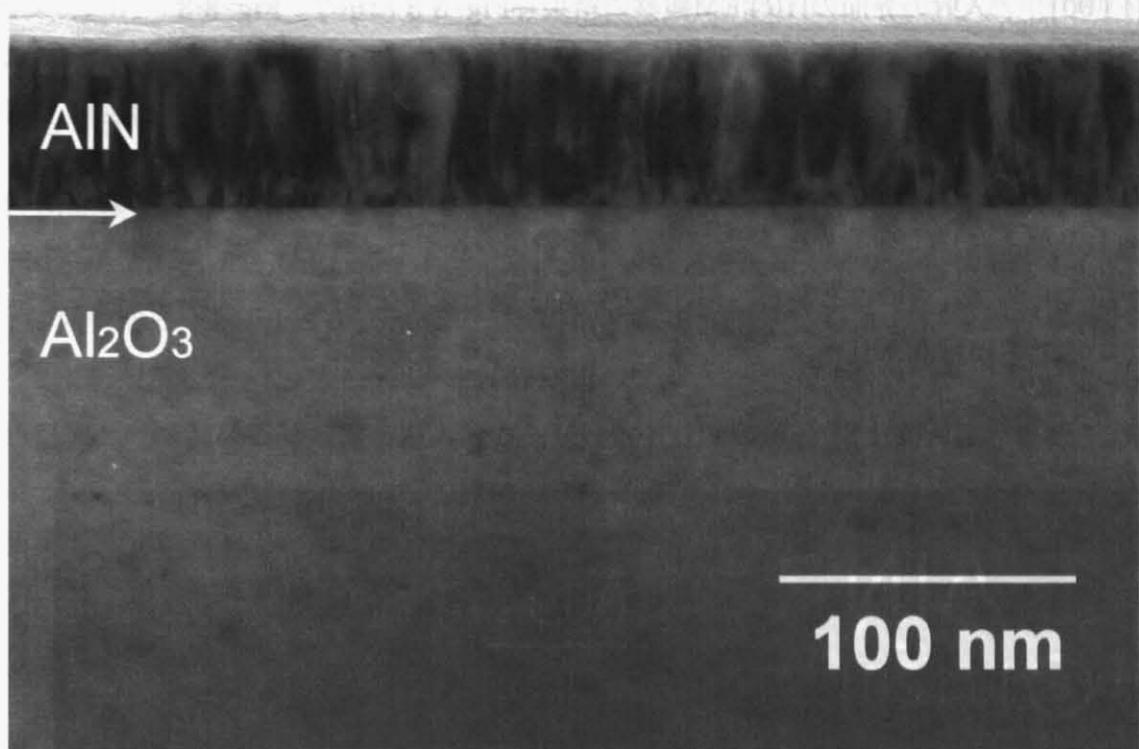


Fig. 3-1 AlN/Al₂O₃界面の断面明視野像

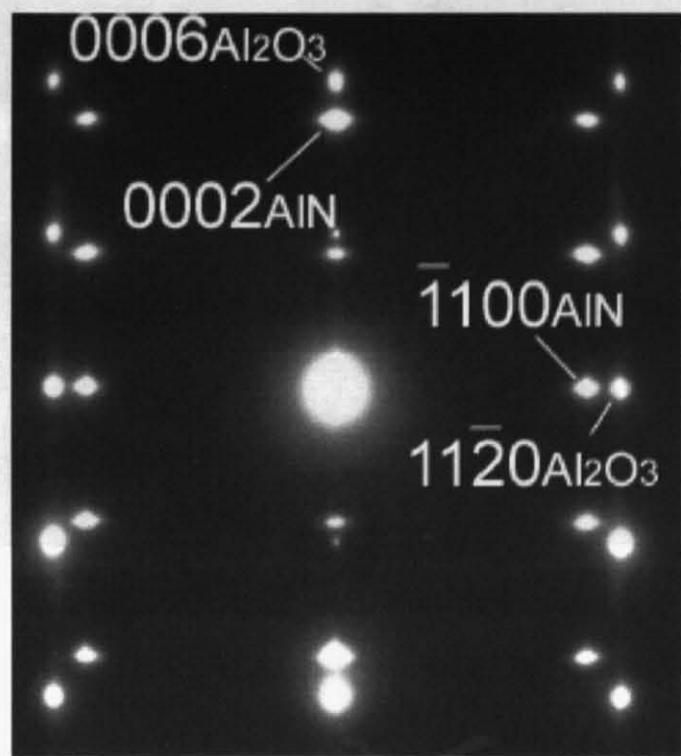


Fig. 3-2 AlN/Al₂O₃界面を含む領域から得た制限視野電子回折図形

3.1.2 HRTEM 観察

$[1\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 人射の界面のHRTEM観察の結果をFig. 3・3に示す。Fig. 3・3 のAlNおよび Al_2O_3 の領域にそれぞれ $[11\bar{2}0]_{\text{AlN}}$ および $[1\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 投影の原子構造を重ね合わせてある。Fig. 3・3 中矢印で示した界面は原子レベルで平坦であり、アモルファスなどの第二相が存在することなくAlN薄膜が堆積していることが確認された。ここで界面近傍の原子構造に注目すると、AlN側では界面に面した原子だけでなく界面から数原子層にわたる領域においてバルクとは異なるコントラストが認められた。このことから、AlN側では界面から数原子層離れた領域においても原子が緩和していることが推測された。

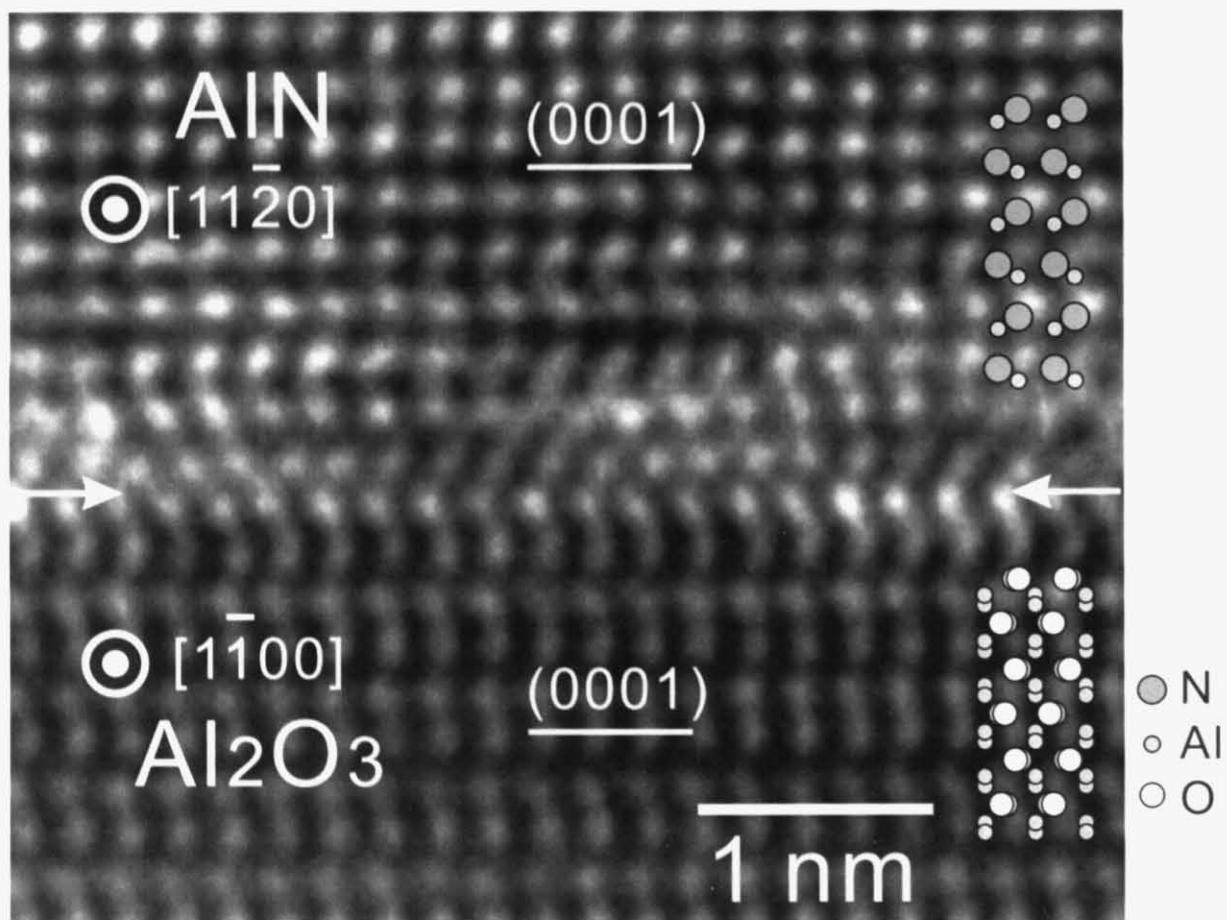


Fig. 3-3 AlN/ Al_2O_3 界面のHRTEM像

3.2 界面原子構造の構造最適化計算

Fig. 3-3 の HRTEM 像からもわかるように本研究で取り扱っているような異相界面はバルクとは異なる原子配置を有しているので、経験的な2体間ポテンシャルを用いた格子静力学法により界面原子構造の構造最適化計算を行った。

3.2.1 初期構造モデル構築

界面原子構造の構造最適化計算を行うにあたり、候補となる構造モデルを構築する必要がある。まず、初期構造モデルとして、薄膜側のAlNの結晶と基板側のAl₂O₃の結晶をつなぎ合わせたスーパーセルを用意した。このスーパーセル作成用のセルとして、AlNについては**Fig. 3-4(a)**、(b)に示すように、TEM観察時の電子線入射方向($[1\bar{1}20]_{\text{AlN}}$)から見て横方向および奥行き方向にそれぞれユニットセル8周期分および3周期分のセルを用意した。また、Al₂O₃については**Fig. 3-4(c)**、(d)に示すように、TEM観察時の電子線入射方向($[\bar{1}\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)から見て横方向および奥行き方向にそれぞれユニットセル9周期分および1周期分のセルを用意した。この時点におけるAlNとAl₂O₃のセルは横方向および奥行き方向にそれぞれ約0.53 %および13 %の格子不整合を有している。ここで、周期的境界条件を考慮し、AlNとAl₂O₃の横方向および奥行き方向のセルの長さを合わせておく必要があるため、AlNのセルの長さを縮めてAl₂O₃のセルの長さに合わせることにより、AlNとAl₂O₃の格子不整合を補正した(**Fig. 3-5**)。なお、TEM観察時の電子線入射方向から見て奥行き方向の格子の長さを変えるより横方向の格子の長さを変える方がTEM像に与える影響が大きいと考えられるため、**Fig. 3-4**に示すセルを作成する時点で、横方向($[\bar{1}100]_{\text{AlN}}$ 、 $[1\bar{1}\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)の格子不整合を小さくすることを優先させた。また、今回作成したスーパーセル中に含まれる総原子数は1116となった。

以上のような初期構造モデルを、**Fig. 3-6**に示すようにAlNとAl₂O₃の終端面およびAlNの極性の違いによって8種類構築し、それぞれモデルI、II、III、IV、V、VI、VII、VIIIとした。なお、モデルIII、IVおよびV、VI、VII、VIIIは全てAl₂O₃がAl面で終端しているが、Al面1層で終端しているかAl面2層で終端しているかで分類し、それぞれAl1終端、Al2終端と区別した。

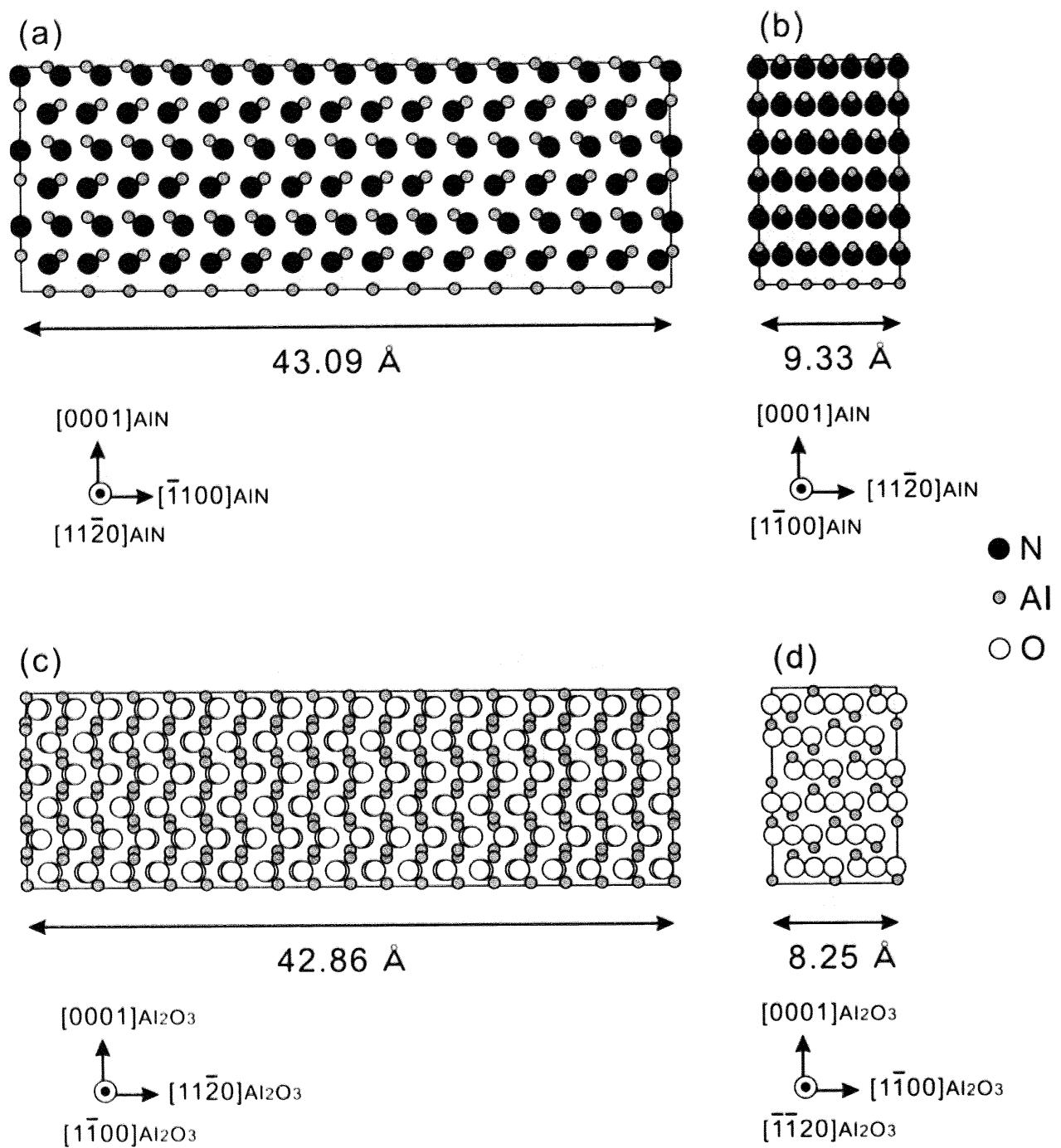


Fig. 3-4 スーパーセル作成用のAlN, Al_2O_3 のセル(格子不整合補正前).
(a)AlN 電子線入射方向($[11\bar{2}0]_{\text{AlN}}$), (b) AlN 横方向($[1\bar{1}00]_{\text{AlN}}$),
(c) Al_2O_3 電子線入射方向($[1\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$), (d) Al_2O_3 横方向($[\bar{1}\bar{1}20]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)から見た図.

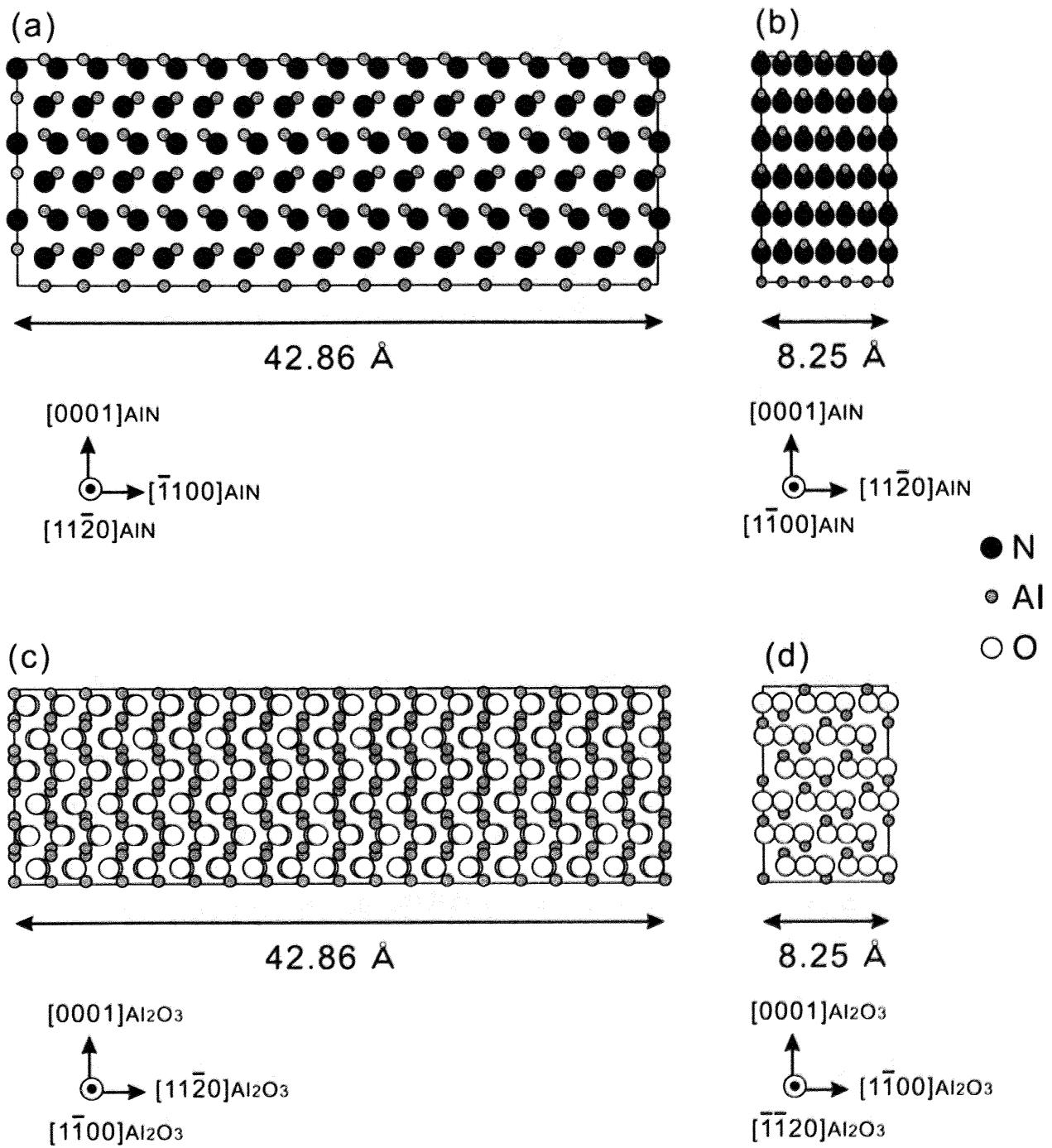


Fig. 3-5 スーパーセル作成用のAlN, Al_2O_3 のセル(格子不整合補正後).
(a)AlN 電子線入射方向 ($[11\bar{2}0]_{\text{AlN}}$), (b) AlN 横方向 ($[1\bar{1}00]_{\text{AlN}}$),
(c) Al_2O_3 電子線入射方向 ($[1\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$), (d) Al_2O_3 横方向 ($[\bar{1}\bar{1}20]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)から見た図.

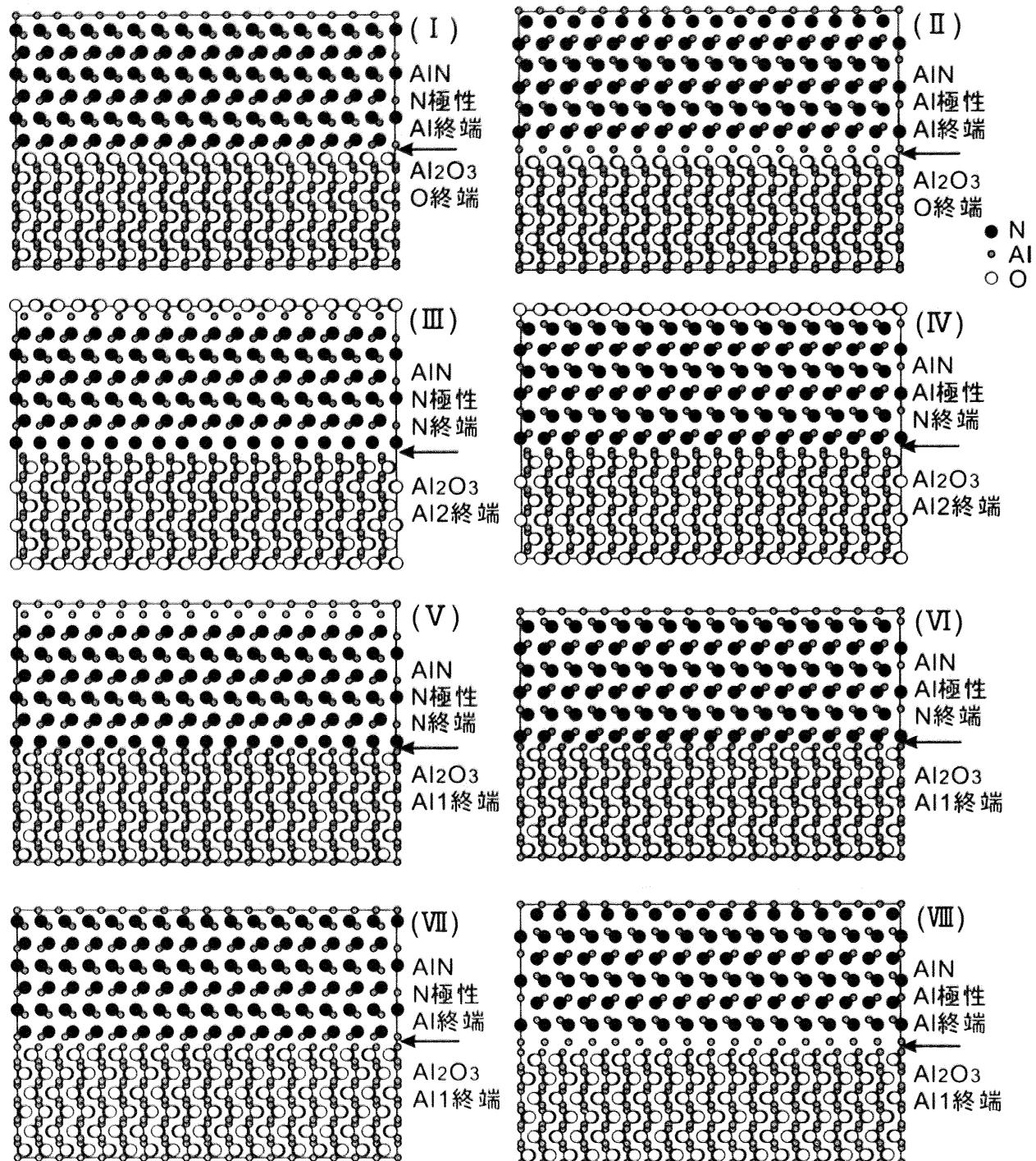


Fig. 3-6 AlN/Al₂O₃界面の初期構造モデル.

(I) モデル I , (II) モデル II , (III) モデル III , (IV) モデル IV ,
 (V) モデル V , (VI) モデル VI , (VII) モデル VII , (VIII) モデル VIII .

3.2.2 ポテンシャル作成

AlN/Al₂O₃界面の構造最適化計算を行う際に、Al-Al、Al-N、N-N、Al-O、O-O、N-Oそれぞれについて、式(1-41)で表される2体間ポテンシャルのパラメーターA、ρ、Cおよび電荷を設定する必要がある。Al₂O₃についてはCatlowのポテンシャルなどがよく知られており[1]・[4]、AlNについても報告例があるが[5]、Al-Al、Al-N、N-N、Al-O、O-O、N-O 全てを含んだAl-O-N系の2体間ポテンシャルは現在までに報告されていない。したがって、これら一連の2体間ポテンシャルを作成することから行った。

N-N、O-O、N-Oの2体間ポテンシャルはYoshiyaらによってSi₃N₄-SiO₂の計算のために提唱されたものを使用した[6]。そのSi₃N₄-SiO₂の計算に用いられた2体間ポテンシャルのパラメーターおよびグラフをそれぞれTable 3-1およびFig. 3-7に示す。Al、N、Oの電荷に関しても、YoshiyaらがSi₃N₄-SiO₂の計算に用いたSi、N、Oの有効電荷を参照し、Al、N、Oそれぞれの有効電荷を1.875、-1.875、-1.25と設定した。Al-Nの2体間ポテンシャルは、Yoshiyaらにより提唱されたN-Nの2体間ポテンシャルを用いてウルツ鉱型AlNの格子定数、内部パラメーター、弾性定数にフィッティングして求めた。Al-Oの2体間ポテンシャルについても同様に、Yoshiyaらにより提唱されたO-Oの2体間ポテンシャルを用いてα-Al₂O₃の格子定数および弾性定数にフィッティングして求めた。得られた2体間ポテンシャルのパラメーターおよびグラフをそれぞれTable 3-2およびFig. 3-8に示す。また、Al-Alに関しては、Al³⁺のイオン半径が小さい(0.68 Å [7])ため、式(1-39)の短距離のポテンシャルは無視できるものとし、式(1-40)の長距離の静電的相互作用のみを考慮した。Al-Alも含めた2体間ポテンシャルのグラフをFig. 3-9に示す。

Fig. 3-7のSi-N、Si-OとFig. 3-8のAl-N、Al-Oのポテンシャルを比較すると、SiとAlとともに、NよりOとの最安定2体間距離の方が短くなっている。また、SiとAlとともに、Oとの2体間ポテンシャルの方が最安定距離より近づいたときの障壁の勾配が急である。これらのポテンシャルの特徴から、今回得られたAl-N、Al-Oのポテンシャルの妥当性が確認された。

Table 3-1 Si_3N_4 - SiO_2 の計算に用いられた2体間ポテンシャルのパラメーター

| | A (eV) | ρ (\AA) | C (eV \AA^6) |
|------|-----------|-------------------------|------------------------|
| Si-N | 7583.947 | 0.2583 | 207.1801 |
| N-N | 5937.051 | 0.3789 | 1662.8200 |
| Si-O | 18003.757 | 0.2052 | 133.5381 |
| O-O | 1338.773 | 0.3623 | 175.0000 |
| N-O | 1961.531 | 0.3623 | 174.9823 |

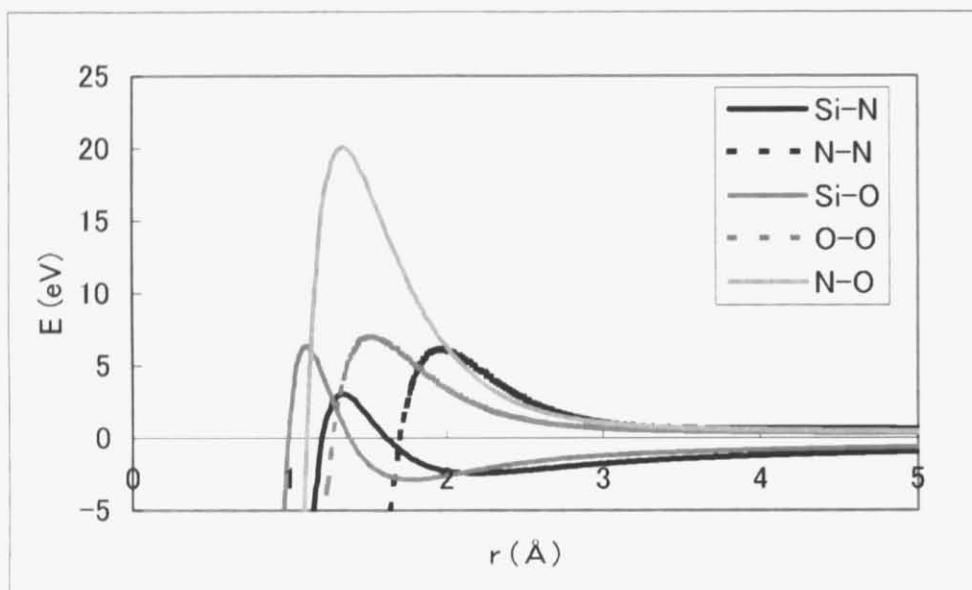


Fig. 3-7 Si_3N_4 - SiO_2 の計算に用いられた2体間ポテンシャル
(2体間距離に対するグラフ)

Table 3-2 AlN/ Al_2O_3 界面の計算のために求めた2体間ポテンシャルのパラメーター

| | A (eV) | ρ (\AA) | C (eV \AA^6) |
|------|-----------|-------------------------|------------------------|
| Al-N | 3636.3286 | 0.2935 | 200.8280 |
| N-N | 5937.0512 | 0.3789 | 1662.8200 |
| Al-O | 8137.0954 | 0.2341 | 129.6076 |
| O-O | 1338.7730 | 0.3623 | 175.0000 |
| N-O | 1961.5314 | 0.3623 | 174.9823 |

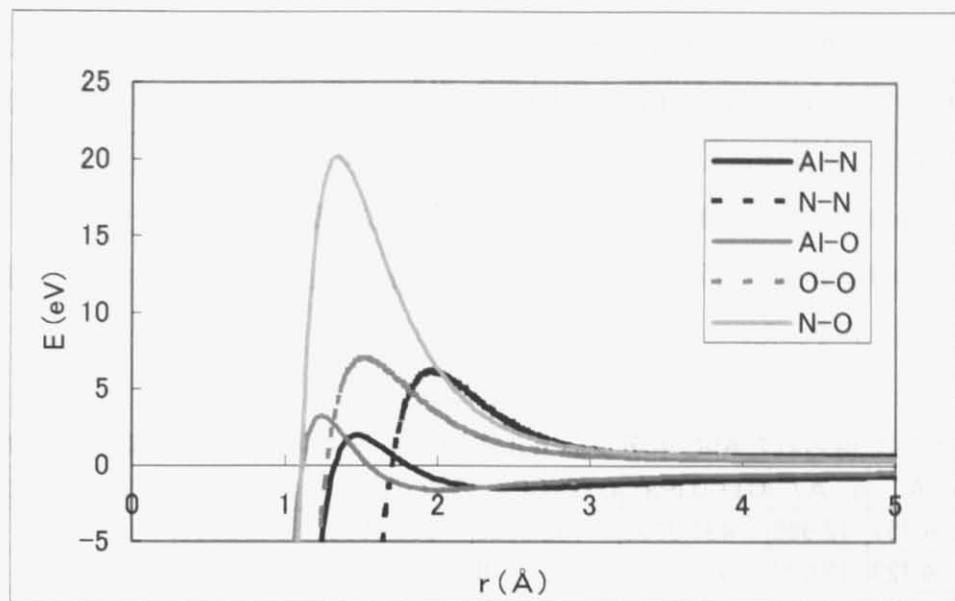


Fig. 3-8 AlN/Al₂O₃界面の計算のために求めた2体間ポテンシャル.
(2体間距離に対するグラフ)

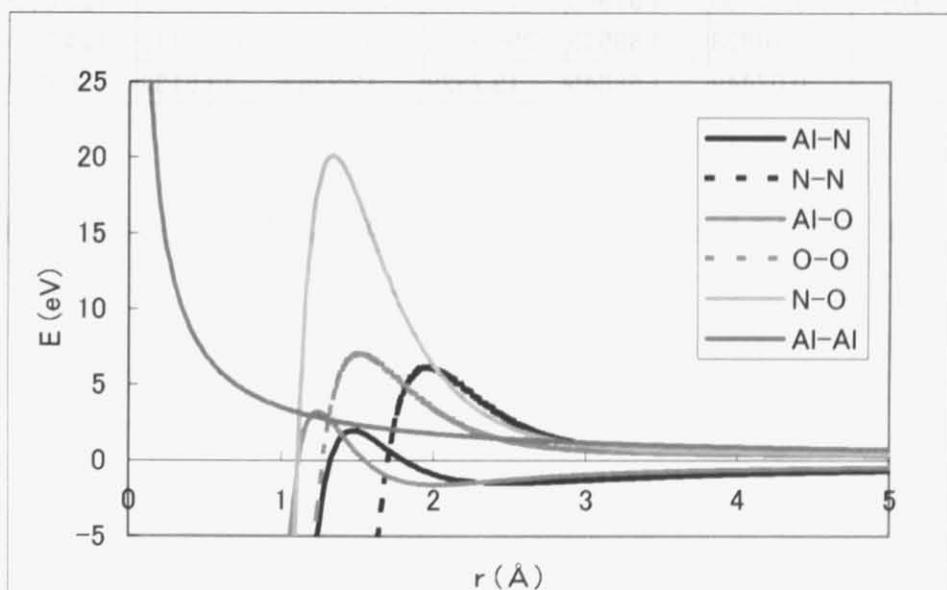


Fig. 3-9 AlN/Al₂O₃界面の計算のために求めた2体間ポテンシャル.
(2体間距離に対するグラフ, Al-Alも含める)

以上のようにして得られたAl-O、Al-Nのポテンシャルの妥当性をさらに定量的に確認するために α -Al₂O₃とウルツ鉱型AINの構造最適化計算をそれぞれ行った。その結果、Table 3・3 および Table 3・4 のように結晶構造および弾性定数の実験値を再現することができた。さらに、Al-Al、Al-N、N-N、Al-O、O-O、N-Oのポテンシャルが一貫して妥当であることを確認するためにスピネル型Al₃O₃Nの構造最適化計算を行った。それに関しても、Table 3・5 のように結晶構造の実験値を再現することができた。

Table 3-3 得られたAl-Oポテンシャルを用いた α -Al₂O₃の構造最適化計算の結果

| | a (Å) | c (Å) | C11 (GPa) | C12 (GPa) | C33 (GPa) | C44 (GPa) | C13 (GPa) | C14 (GPa) |
|---------|-------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 実験値 [8] | 4.757 | 12.988 | 497.3000 | 162.8000 | 500.9000 | 146.8000 | 116.0000 | -21.9000 |
| 計算値 | 4.728 | 13.023 | 523.1373 | 203.5116 | 514.3333 | 143.4549 | 173.6114 | -22.3309 |
| 誤差 (%) | 0.609 | 0.269 | 5.1955 | 25.0071 | 2.6818 | 2.2787 | 49.6650 | 1.9676 |

Table 3-4 得られた Al-N ポテンシャルを用いたAINの構造最適化計算の結果

| | a (Å) | c (Å) | C11 (GPa) | C12 (GPa) | C33 (GPa) | C44 (GPa) | C13 (GPa) |
|---------------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 実験値 [9], [10] | 3.11060 | 4.97940 | 411.0000 | 149.0000 | 389.0000 | 125.0000 | 99.0000 |
| 計算値 | 3.10828 | 4.89543 | 356.6133 | 167.3810 | 336.0446 | 124.2414 | 128.0961 |
| 誤差 (%) | 0.07449 | 1.68645 | 13.2328 | 12.3362 | 13.6132 | 0.6069 | 29.3900 |

Table 3-5 得られたポテンシャルを用いたAl₃O₃Nの構造最適化計算の結果

| | a (Å) |
|----------|--------|
| 実験値 [11] | 7.9526 |
| 計算値 | 7.9726 |
| 誤差 (%) | 0.2511 |

3.2.3 構造最適化計算

3.2.2節の2体間ポテンシャルを用い、Fig. 3-6に示す各初期構造モデルについてそれぞれ構造最適化計算を行った。その結果、Fig. 3-10に示すような緩和構造が得られた。

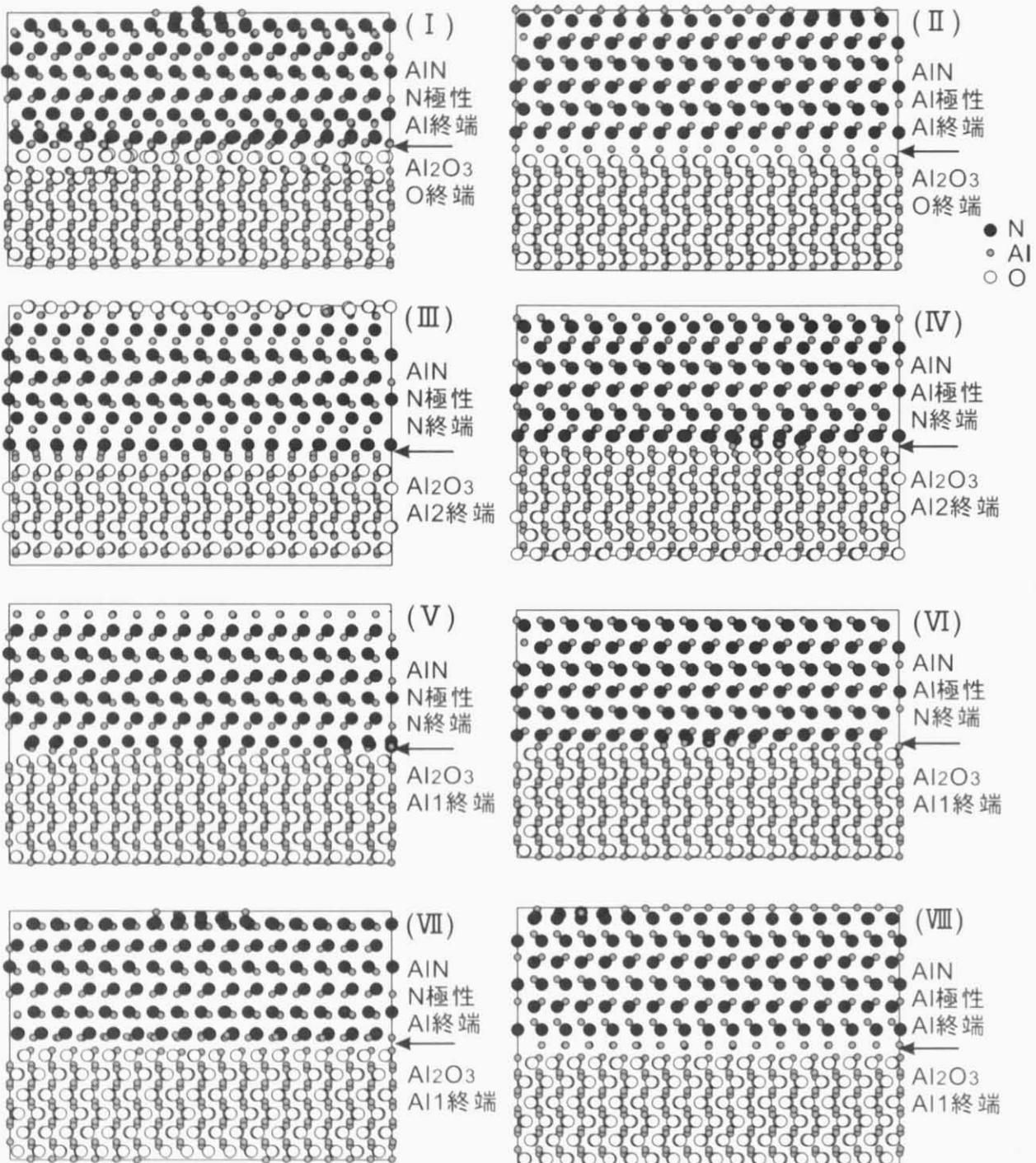


Fig. 3-10 AlN/Al₂O₃界面初期構造モデルの構造最適化計算後の緩和構造

(I) モデル I, (II) モデル II, (III) モデル III, (IV) モデル IV,
 (V) モデル V, (VI) モデル VI, (VII) モデル VII, (VIII) モデル VIII.

Fig. 3-10 より、モデル I と II、III と IV、V と VI、VII と VIII の AlN および Al_2O_3 の終端面が同じである 2 種類のモデル同士を比較すると、モデル II より I、III より IV、V より VI、VIII より VII の方がそれぞれ界面近傍の原子の構造緩和が顕著に見られた。より顕著な構造緩和が見られたモデル I、IV、VI、VII と構造緩和があまり見られなかったモデル II、III、V、VIII は、界面における AlN 側の終端面に着目した場合、AlN 側が **Fig. 3-11** に示すような N もしくは Al のなす四面体の底面で終端しているか頂点で終端しているかで分類することができる。四面体の底面で終端しているモデル I、IV、VI、VII では、界面から 1 層目の原子と 2 層目の原子は 3 本の結合で結ばれており、1 層目と 2 層目の原子が連鎖的に変位することによって 2 層目の原子がより緩和しやすい構造になっているといえる。一方で四面体の頂点が界面に面しているモデル II、III、V、VIII では界面から 1 層目の原子と 2 層目の原子は 1 本のみの結合で結ばれており、2 層目の原子が界面の存在による構造緩和の影響を受け難いことが考えられる。

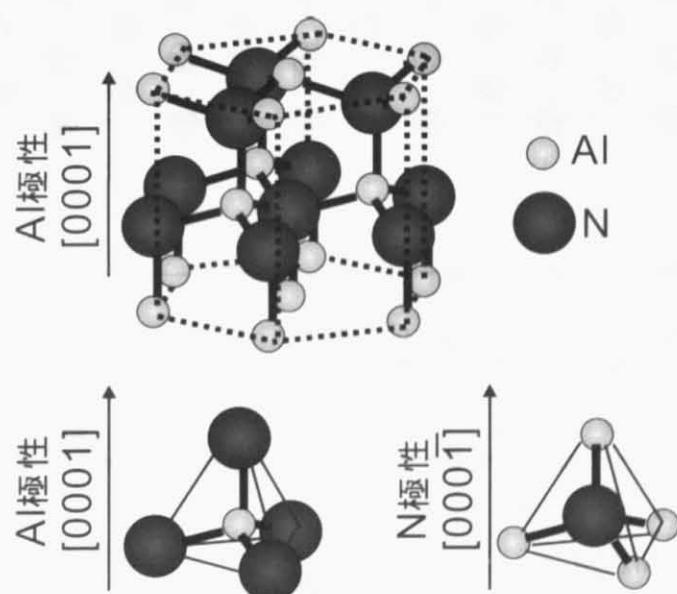


Fig. 3-11 (上)ウルツ鉱型 AlN の結晶構造と(下)N 原子および Al 原子のなす四面体

続いて、モデル I、IV、VI、VII の比較を行った。その結果、モデル I では界面近傍の N、Al および O 原子層において界面に平行な方向の緩和が見られ、モデル VII でも界面の Al 原子層において界面に平行な方向の緩和が見られた。これに対し、モデル IV、VI では界面に垂直な方向の緩和は

見られたものの、界面に平行な方向の緩和はほとんど見られなかった。こうした緩和傾向の違いは、界面におけるAl原子密度の違いによるものであると考えられる。1.4.2 節で述べたように、 Al_2O_3 においてはAl面の原子密度がO面の原子密度の $2/3$ となっている。このため、モデルIVのように Al_2O_3 側がAl2 終端でAlN側がN終端である場合、Fig. 3-12 に示すように Al_2O_3 側のAl原子密度がAlN側のN原子密度の約 $3/4$ となっており、さらにモデルVIのように Al_2O_3 側がAl1 終端でAlN側がN終端である場合、Fig. 3-13 に示すように Al_2O_3 側のAl原子密度がAlN側のN原子密度の約 $2/5$ と少なくなっている。このため、界面を挟んだ2原子層の相互作用が小さくなり、モデルIと比較して緩和が起こりにくくなつたものと考えられる。

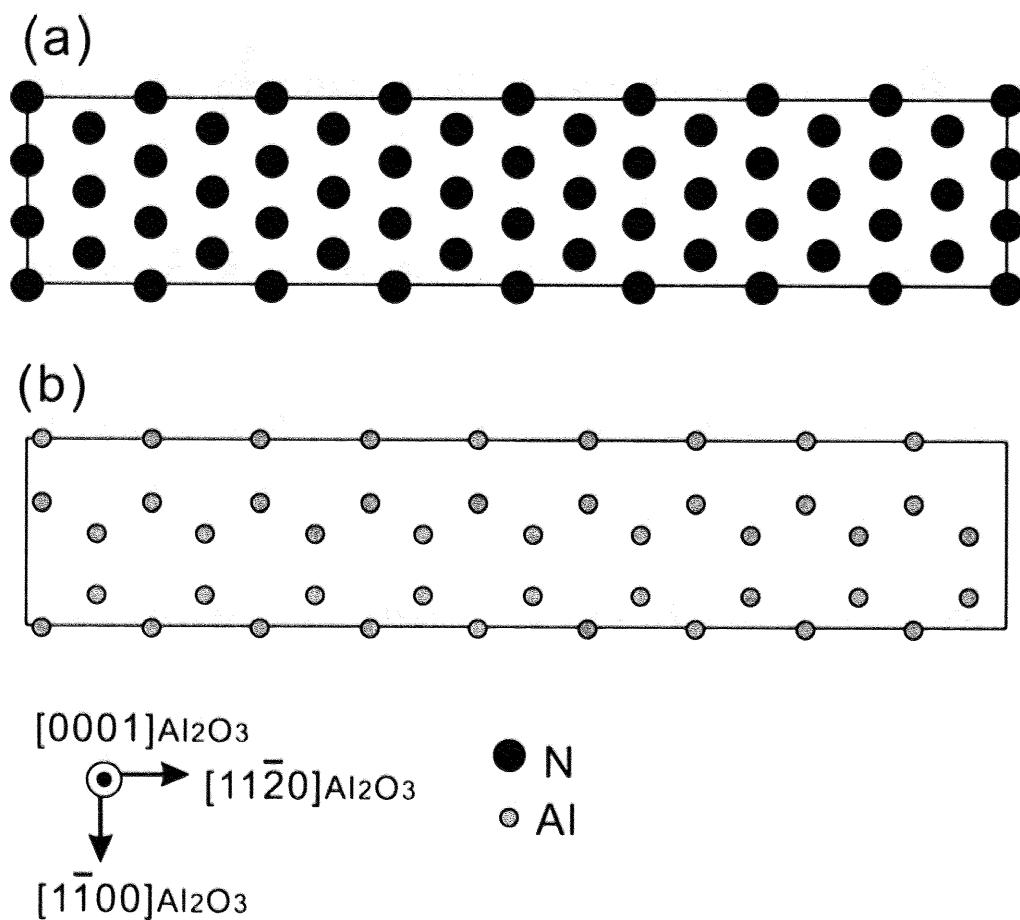


Fig. 3-12 モデルIVの構造最適化計算前の界面を挟んだ2原子層の原子配列を界面に垂直な方向から見た図。(a)AlN側N原子層および(b) Al_2O_3 側Al原子層.

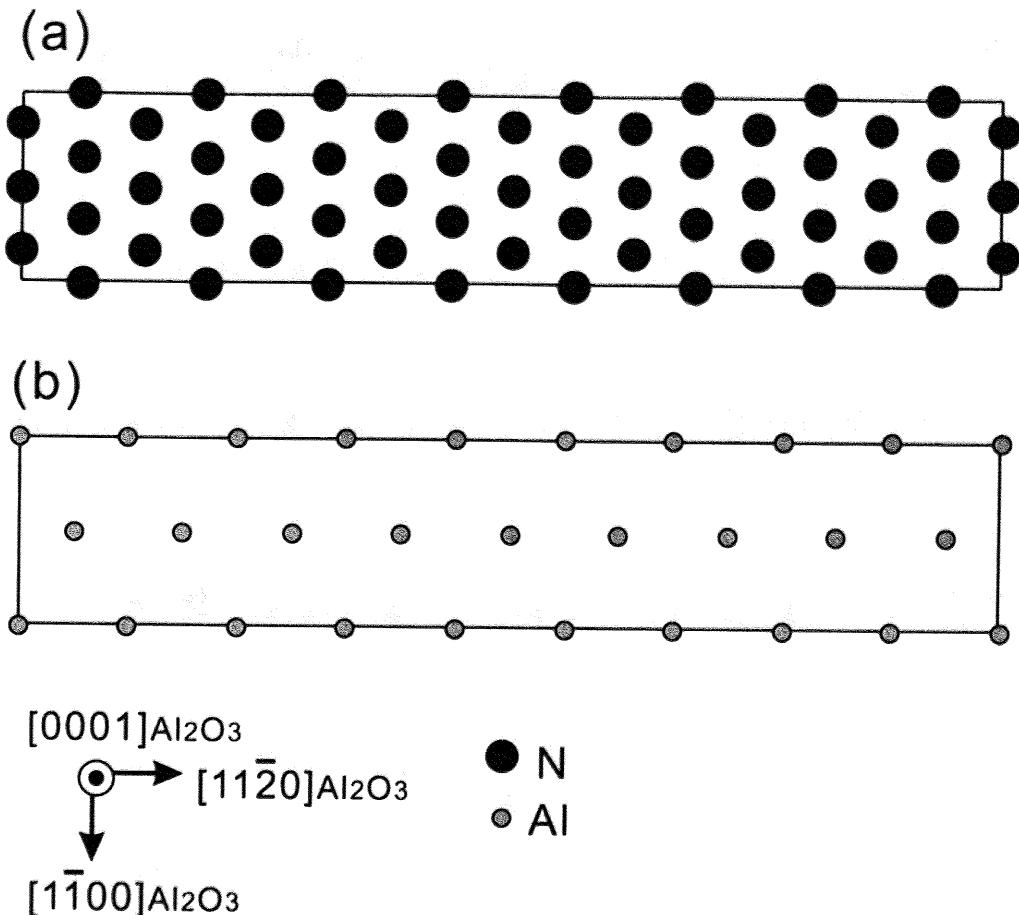


Fig. 3-13 モデルVIの構造最適化計算前の界面を挟んだ2原子層の原子配列を
界面に垂直な方向から見た図. (a)AlN側N原子層および(b)Al₂O₃側Al原子層.

3.3 HRTEM 像シミュレーション

Fig. 3-10 に示すモデル I-VIII の構造最適化計算により得られた緩和構造に基づいて HRTEM 像シミュレーションを行い、得られたシミュレーション像と実験像との比較により実験像を再現する構造モデルの決定を試みた。

3.3.1 シミュレーション条件決定

HRTEM像は試料の厚さおよび撮影時の焦点外れ量によって変化するので、実験像との比較を行うにあたり、AlNおよびAl₂O₃のバルクの部分のコントラストが実験像とよく一致する試料の厚さおよび焦点外れ量の値を検討する必要がある。そこで、まず試料の厚さtと焦点外れ量Δfを系統的に変化させてシミュレーションを行った。Fig. 3-14(a)、(b)にモデル I の緩和構造に基づいて系統的にシミュレーションを行った結果を示す。

Fig. 3-14(a)、(b)から、試料の厚さtと焦点外れ量Δf によって得られる像のコントラストが大きく変わるのがわかる。Fig. 3-14(a)、(b)のAlNおよびAl₂O₃のバルクの部分のコントラストに注目すると、実験像とよく一致する条件は焦点外れ量Δf = -39 nm、試料の厚さt = 3.5 nmである。そこで、試料の厚さt = 3.5 nm、焦点外れ量Δf = -39 nmの近傍で焦点外れ量Δfをさらに細かく変化させてシミュレーションを行った。その結果、Fig. 3-15 に示すように、AlNおよびAl₂O₃のバルクの部分のコントラストに注目すると、焦点外れ量Δf = -39 nm、試料の厚さt = 5 nmの条件で実験像とよく一致した。また、Fig. 3-15 に示す範囲では界面に関しては試料の厚さtと焦点外れ量Δf によるコントラストの大きな変化は見られなかった。モデル II-VIII の緩和構造についても同様に系統的なシミュレーションを行った結果、試料厚みt = 3 nm、5 nm、7 nm、焦点外れ量Δf = -43 nm、-41 nm、-39 nm、-37 nm、-35 nm の範囲では界面に関してコントラストの大きな変化は見られなかった。したがって、焦点外れ量Δf = -39 nm、試料の厚さt = 5 nmの条件でFig. 3-10 のモデル I-VIII の緩和構造に基づくシミュレーションを行い、実験像との比較を行った。なお、この焦点外れ量Δf = -39 nm は式(1-31)より今回HRTEM観察を行ったJEM-4010(加速電圧 400 kV、λ=0.00164 nm、Cs=0.7 mm)のシェルツァー・フォーカスに相当し、この条件では黒いコントラストの位置が原子位置に対応している。

(a)

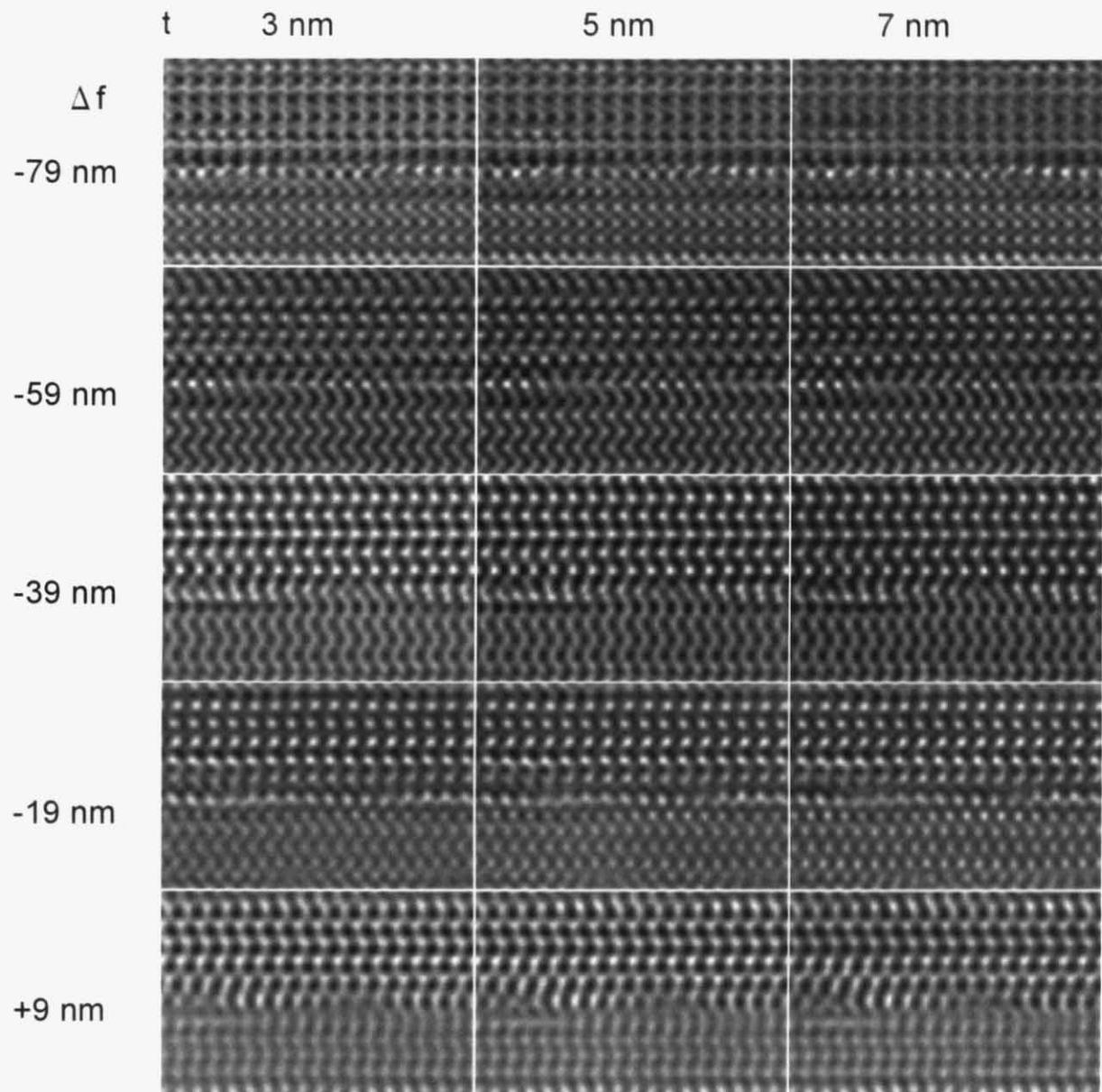


Fig. 3-14 モデル I の緩和構造に基づいた HRTEM シミュレーション像.

(a)試料厚み $t = 3 \text{ nm}, 5 \text{ nm}, 7 \text{ nm}$, 焦点外れ量 $\Delta f = -79 \text{ nm}, -59 \text{ nm}, -39 \text{ nm}, -19 \text{ nm}, +9 \text{ nm}$.

(b)

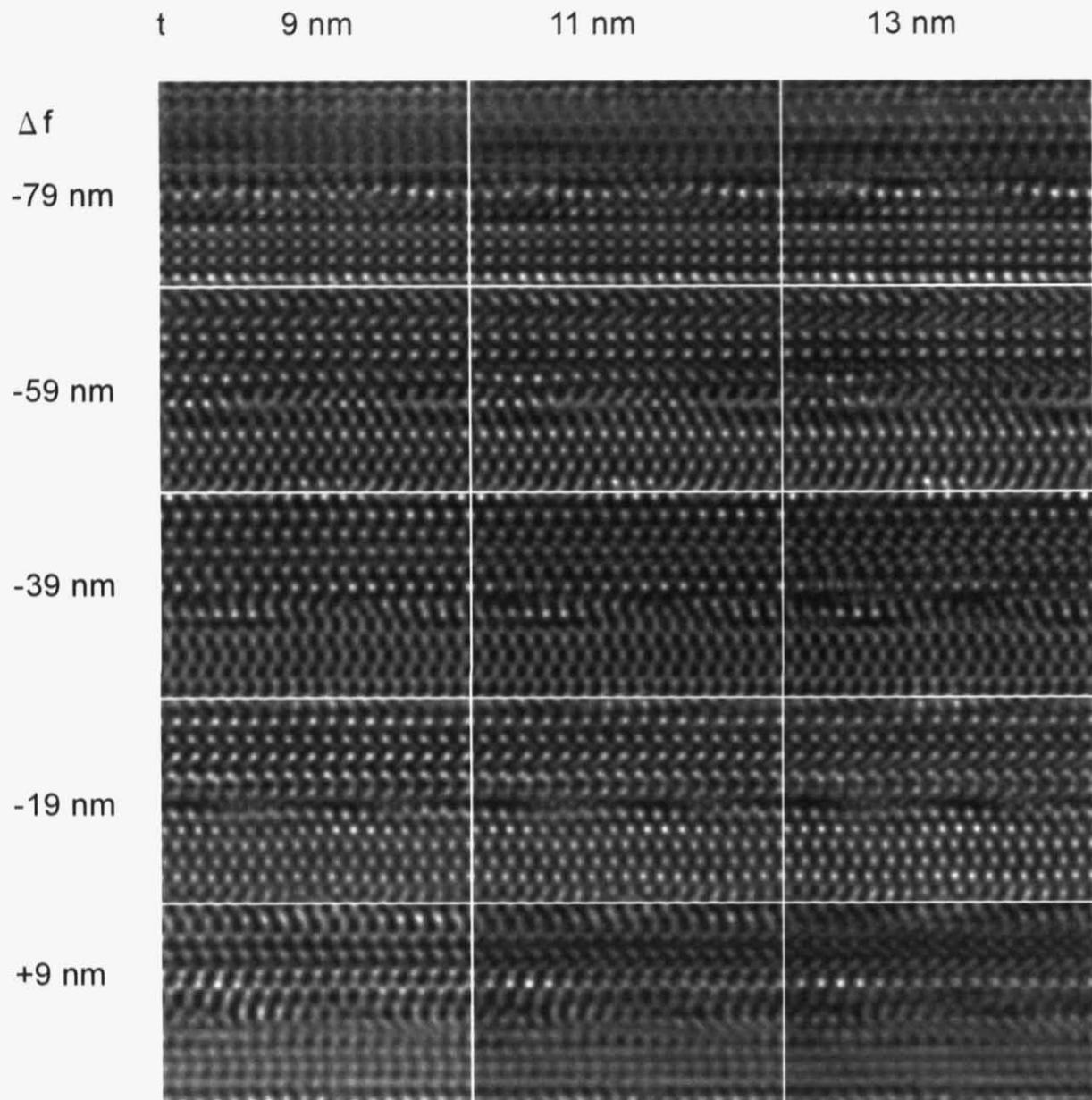


Fig. 3-14 モデル I の緩和構造に基づいた HRTEM シミュレーション像.

(b) 試料厚み $t = 9 \text{ nm}, 11 \text{ nm}, 13 \text{ nm}$, 焦点外れ量 $\Delta f = -79 \text{ nm}, -59 \text{ nm}, -39 \text{ nm}, -19 \text{ nm}, +9 \text{ nm}$.

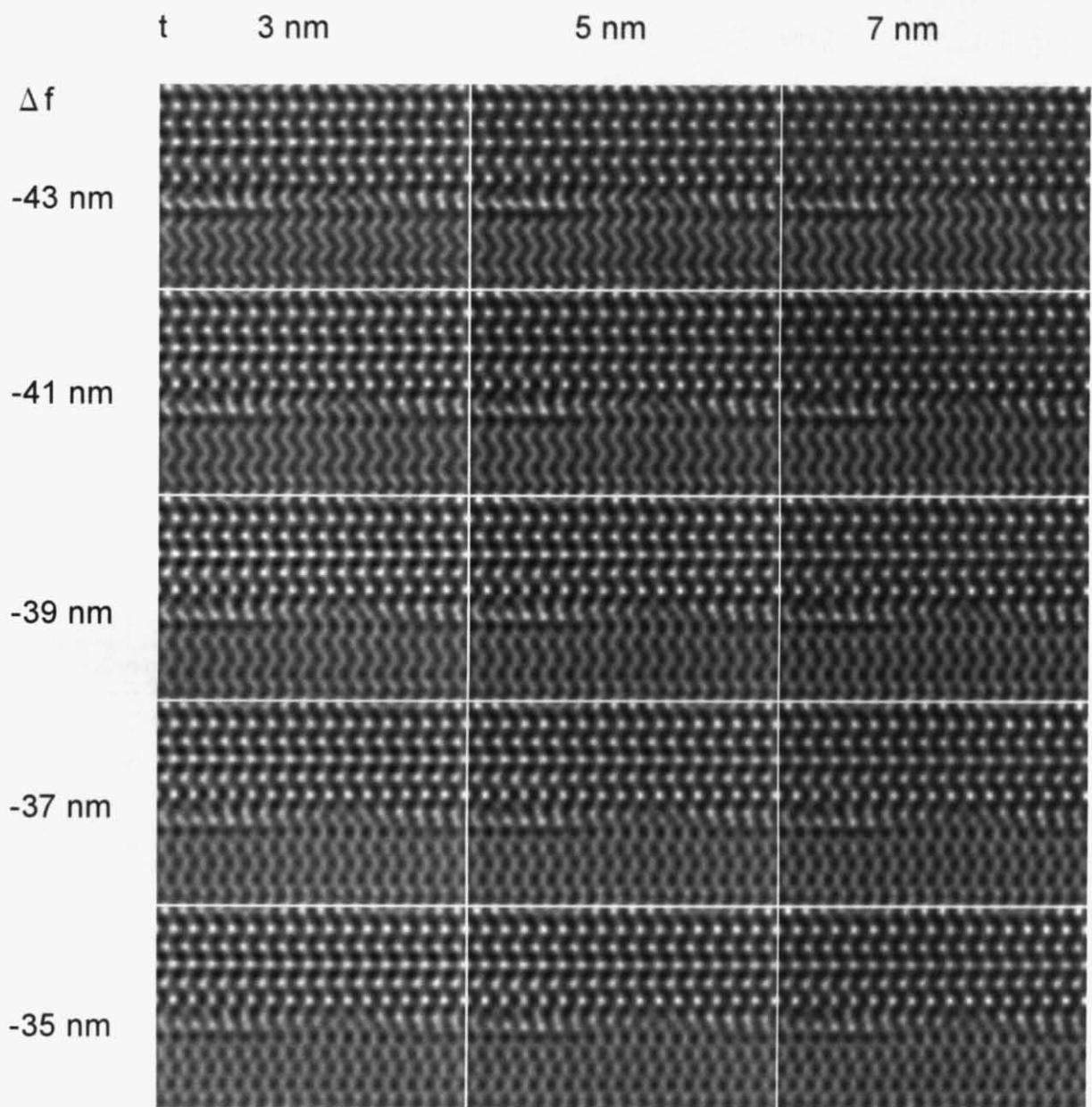


Fig. 3-15 モデル I の緩和構造に基づいた HRTEM シミュレーション像。
 試料厚み $t = 3 \text{ nm}, 5 \text{ nm}, 7 \text{ nm}$, 焦点外れ量 $\Delta f = -43 \text{ nm}, -41 \text{ nm}, -39 \text{ nm}, -37 \text{ nm}, -35 \text{ nm}$.

3.3.2 構造モデルの緩和構造に基づく像シミュレーション

Fig. 3-16 にモデル I-VIII の緩和構造に基づくシミュレーション像を示す。

ここで、実験像とシミュレーション像の比較を行う前に、実験像の特徴を挙げておく。**Fig. 3-17** は **Fig. 3-3** と同一の実験像であるが、この実験像の主な特徴として、次の 2 点が挙げられる。

特徴 1：界面に沿った白いコントラストの強度が周期的に変化している。

特徴 2：そのような周期的なコントラストの変化が現れる領域が複数の層に渡っている。

特徴 1 が見られる層を **Fig. 3-17** 中に白線で囲って示す。

上述の実験像の特徴を踏まえ、実験像とシミュレーション像の比較を行った。その結果、モデル I の緩和構造に基づくシミュレーション像が実験像の特徴 1 および 2 を両方満たす像として選択された。したがって、モデル I の緩和構造に基づくシミュレーション像が最もよく実験像を再現していると判断した。**Fig. 3-18** に実験像とモデル I の緩和構造に基づくシミュレーション像の比較の図を示す。

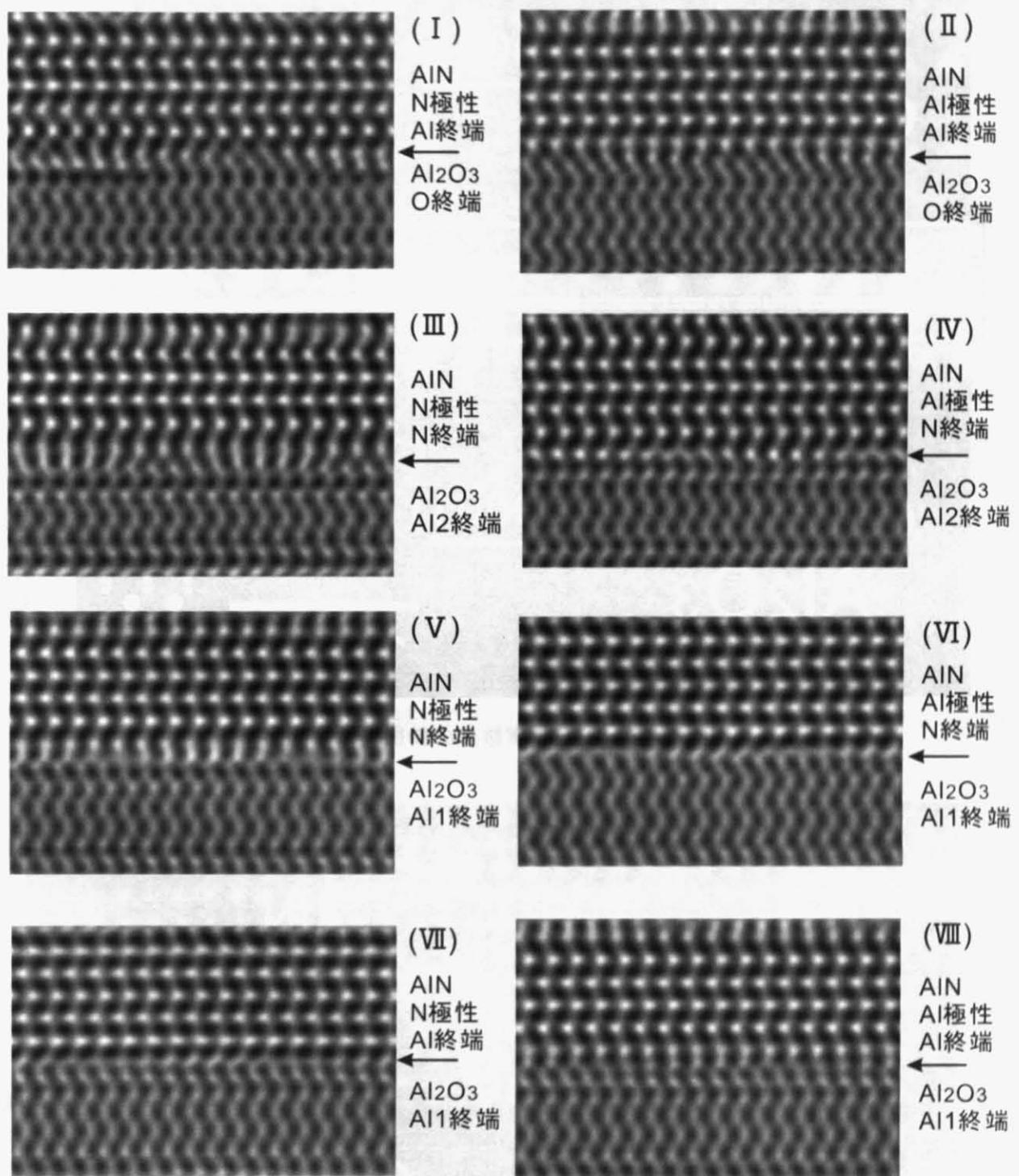


Fig. 3-16 構造最適化計算後の緩和構造に基づいた HRTEM シミュレーション像.

(I) モデル I, (II) モデル II, (III) モデル III, (IV) モデル IV,
 (V) モデル V, (VI) モデル VI, (VII) モデル VII, (VIII) モデル VIII.
 試料厚み $t = 5 \text{ nm}$, 焦点外れ量 $\Delta f = -39 \text{ nm}$.

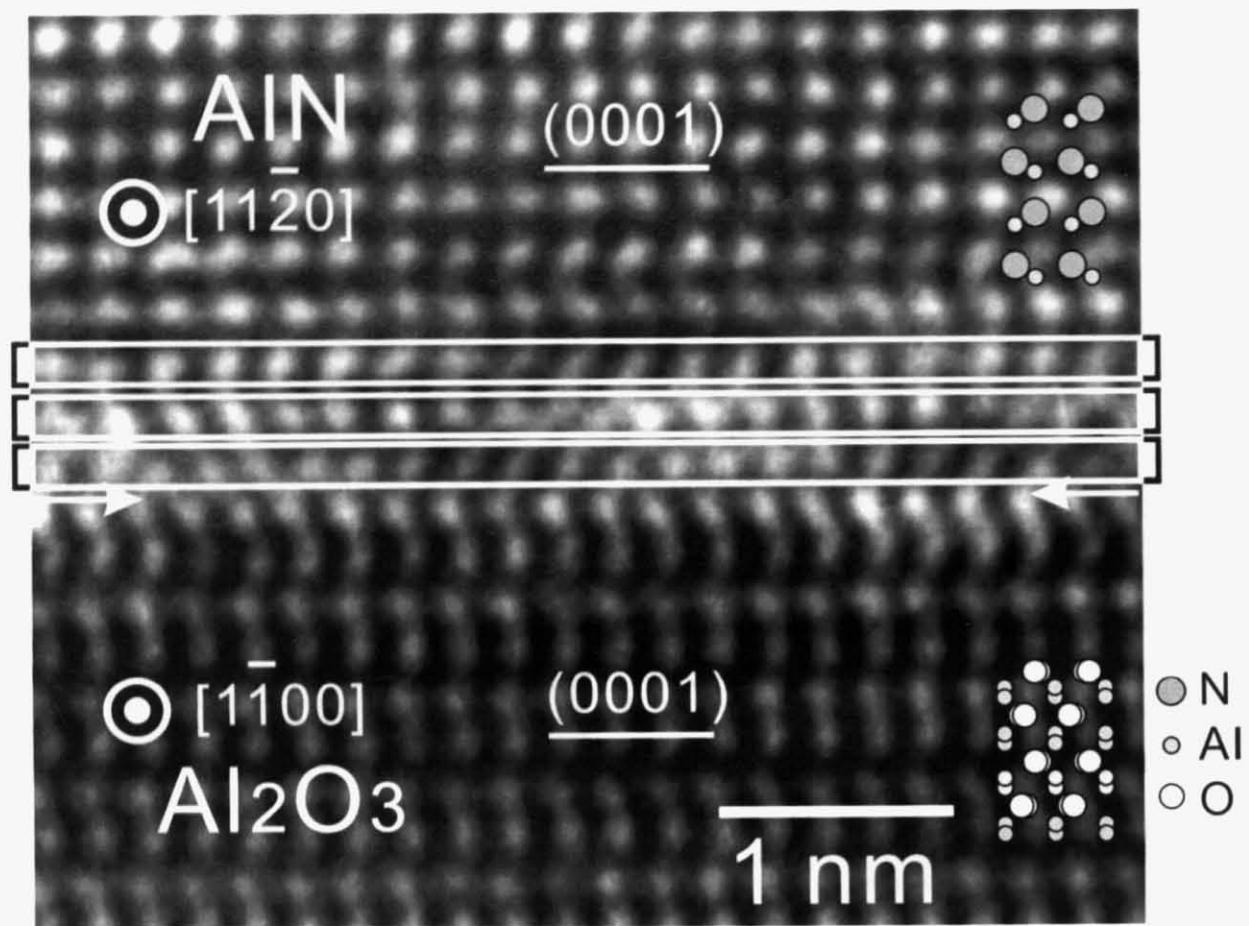


Fig. 3-17 HRTEM 実験像の特徴を示す図。

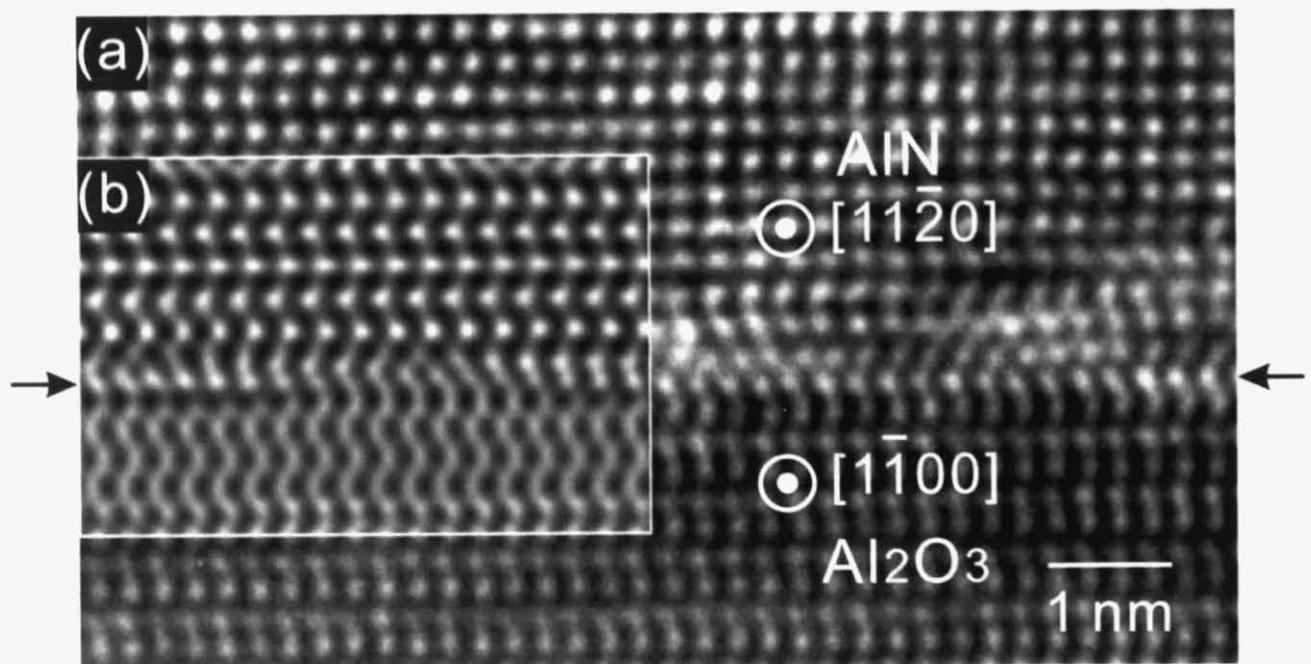


Fig. 3-18 (a)HRTEM 実験像と(b)モデル I の緩和構造に基づくシミュレーション像。

3.4 界面における終端面に関する考察

3.3.2節でモデルIの緩和構造が実験像を再現する構造として得られた要因を調べることを目的とし、モデルI-VIIIの界面における終端面の違いについて考察した。

Fig. 3-6 のモデルIII、IVのように Al_2O_3 がAl2 終端でAlNがN終端の場合と、モデルV、VIのように Al_2O_3 がAl1 終端でAlNがN終端の場合、モデルVII、VIIIのように Al_2O_3 がAl1 終端でAlNがAl 終端の場合、およびモデルI、IIのように Al_2O_3 がO終端でAlNがAl終端の場合の、界面を挟んだ2原子層(Al_2O_3 がAl1 終端でAlNがAl終端の場合については4原子層)の原子配列を界面に垂直な方向から見た図を、それぞれFig. 3-19、Fig. 3-20、Fig. 3-21、Fig. 3-22に示す。

Al_2O_3 がAl2 終端でAlNがN終端の場合、Fig. 3-19に示すように、 Al_2O_3 側のAl原子密度がAlN側のN原子密度の約3/4と少なくなっている。このため、界面を挟んだ異種の原子間の結合を強める相互作用が少ないといえる。また、 Al_2O_3 がAl1 終端でAlNがN終端の場合は、Fig. 3-20に示すように、さらに界面における Al_2O_3 側のAl原子密度が少なく、AlN側のN原子密度の約2/5となっているため、界面を挟んだ異種の原子間の結合を強める相互作用がより少ないといえる。

また、 Al_2O_3 がAl1 終端でAlNがAl終端の場合、Fig. 3-21に示すように、(a)のAlN側のN原子層と(c)の Al_2O_3 側のAl原子層の間に(b)のAlN側のAl原子層があり、(b)のAlN側のAl原子層と(d)の Al_2O_3 側のO原子層の間に(c)の Al_2O_3 側のAl原子層がある。このため、界面を挟んだ異種の原子間の結合を強める相互作用が、界面を挟んだAl原子間の相互作用により抑制されていることが推測される。

これに対し、 Al_2O_3 がO終端でAlNがAl終端の場合、Fig. 3-22に示すように、AlN側のAl原子密度は Al_2O_3 側のO原子密度の約8/9であるので、界面を挟んだ異種の原子間の結合がより多く、安定であるといえる。

以上の考察から、AlN/ Al_2O_3 界面では、 Al_2O_3 がO終端になりやすいことが推察された。

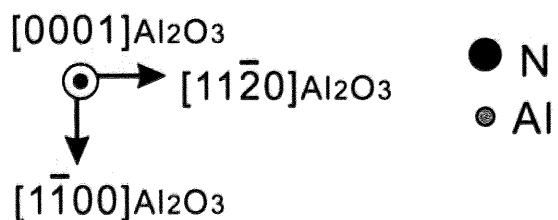
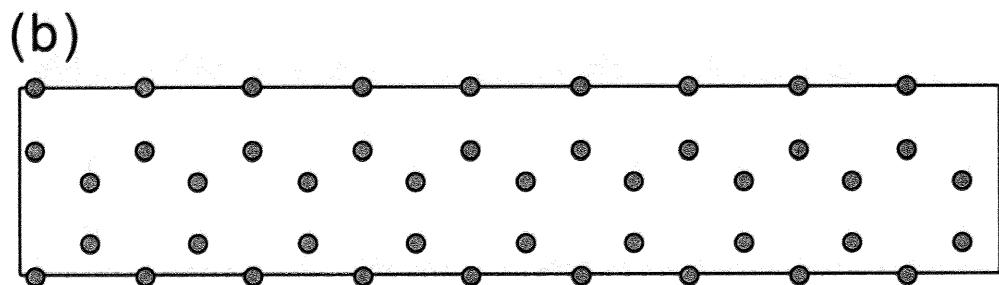
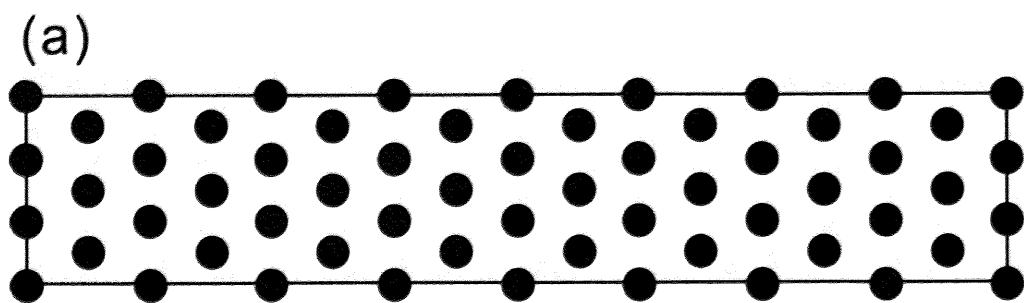


Fig. 3-19 Al₂O₃がAl2 終端でAlNがN終端の場合の界面を挟んだ2原子層の原子配列.
(a)AlN側N原子層および(b)Al₂O₃側Al原子層.

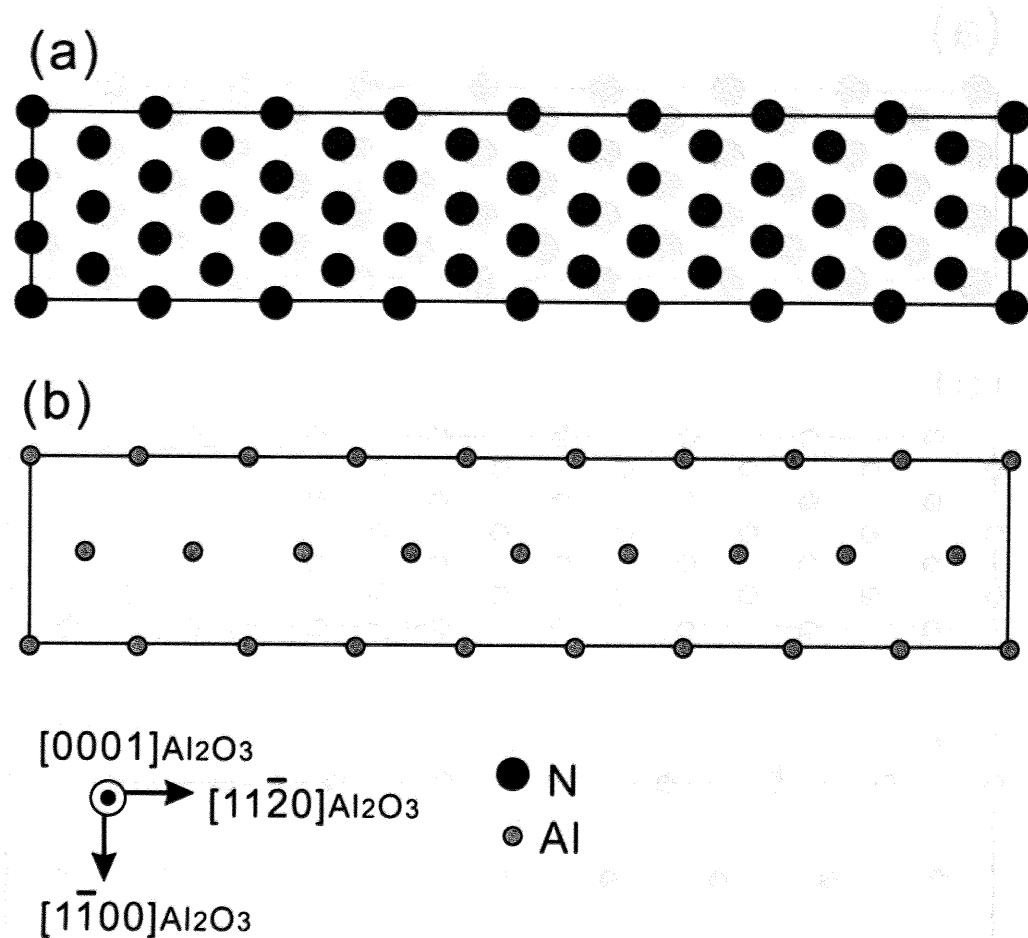
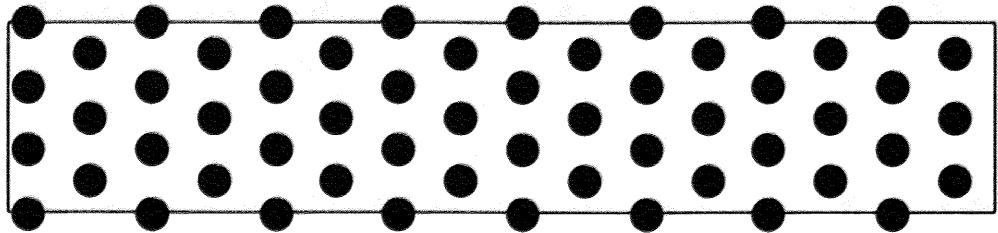


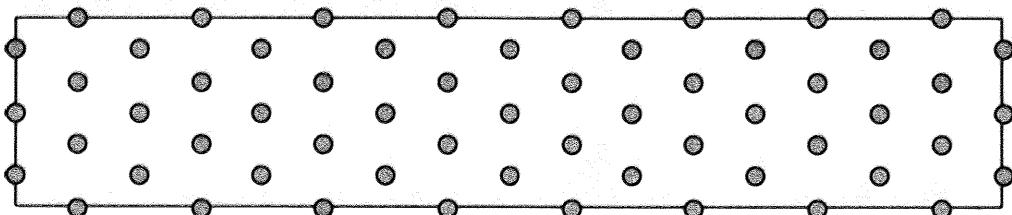
Fig. 3-20 Al_2O_3 がAI1 終端でAINがN終端の場合の界面を挟んだ 2 原子層の原子配列.
 (a)AIN側N原子層および(b) Al_2O_3 側Al原子層.

この界面構造は、AlN側のN原子層と Al_2O_3 側のAl原子層が各々2 原子層で構成される構造である。また、この構造は、AlN側のN原子層と Al_2O_3 側のAl原子層が各々2 原子層で構成される構造である。

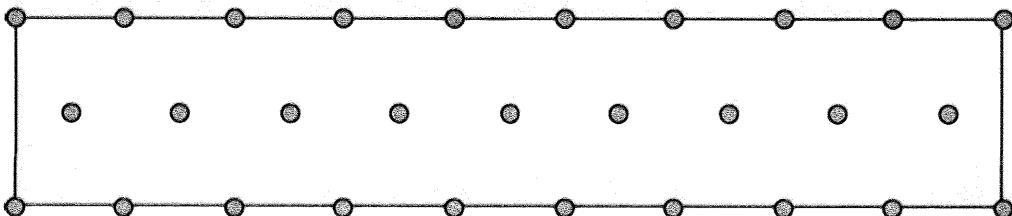
(a)



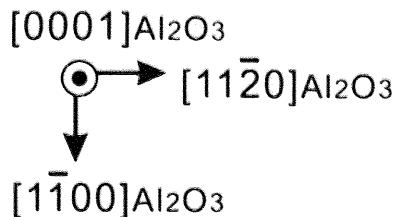
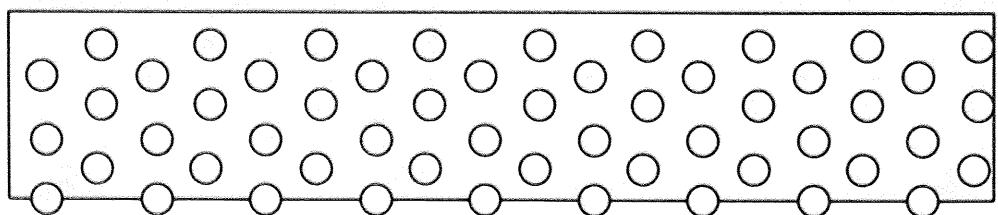
(b)



(c)



(d)



● N
○ Al
○ O

Fig. 3-21 Al₂O₃がAl1 終端でAINがAl終端の場合の界面を挟んだ4原子層の原子配列.
(a)AIN側N原子層, (b) AIN側Al原子層, (c) Al₂O₃側Al原子層および(d)Al₂O₃側O原子層.

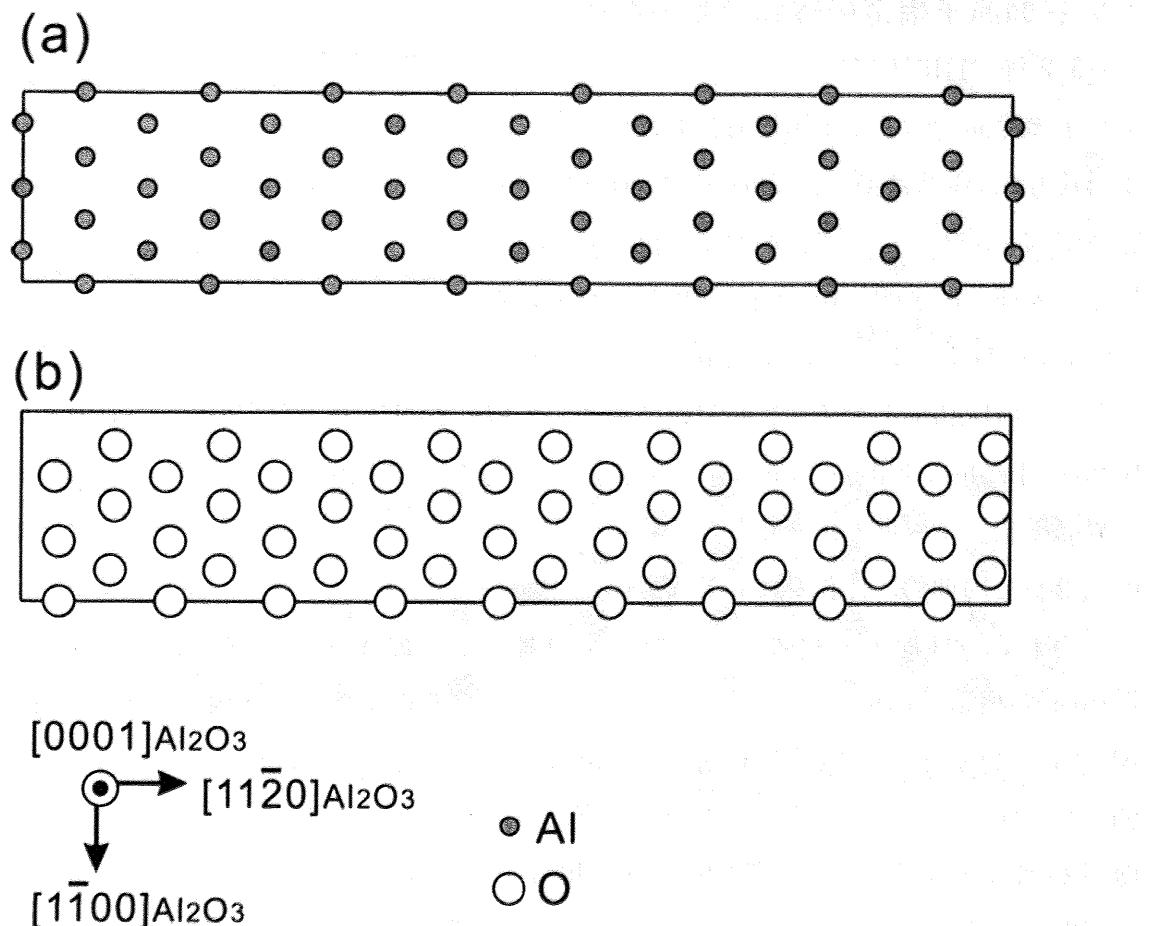


Fig. 3-22 Al_2O_3 が○終端でAINがAl終端の場合の界面を挟んだ2原子層の原子配列.
(a)AIN側Al原子層および(b)Al₂O₃側O原子層.

3.5 界面原子構造の緩和挙動の解析

3.3.2節のHRTEM像シミュレーションにより実験像を再現する構造モデルとして選択したモデルIの界面近傍の原子層に着目し、原子構造の緩和挙動の特徴を調べた。**Fig. 3-23**にモデルIの緩和前(構造最適化計算前)の界面近傍のAlN側のN原子とAl原子およびAl₂O₃側のO原子の原子配列を示す。ここで、Al原子とO原子を例にとり、界面に垂直な方向から見たときの界面を挟んだ異種の原子間の相対的位置関係を**Fig. 3-24**のように定義する。すなわち、Al原子(N原子)がO原子の真上にあるときはon-top、2つのO原子の間にあるときはbridge、3つのO原子の間にあるときはhollowとする。この定義に基づいて**Fig. 3-23**を見ると、Al原子とO原子の位置関係はhollow、bridge、hollow、on-top、N原子とO原子の位置関係はon-top、hollow、bridge、hollowと界面に沿って周期的に変化しているのがわかる。このことから、界面原子の化学結合状態が界面に沿って周期的に変化しているということがいえる。

その中で、Al原子とO原子、N原子とO原子がon-topの位置関係にあるサイトに着目し、緩和前後(構造最適化計算前後)における原子配列の変化を調べた(**Fig. 3-25**)。**Fig. 3-25**中で、Al原子とO原子、N原子とO原子がon-topの位置関係にあるサイトをそれぞれ実線と破線で囲んで示す。なお、ここでは、界面に垂直な方向から見たAl原子(N原子)とO原子の中心間距離がO原子のイオン半径の範囲内である場合をon-topとした。その結果、Al原子とO原子の位置関係が緩和前にon-topに近いサイトでは、緩和後もon-topを維持するか、あるいはさらにon-topに近づく傾向が見られ、on-topであるサイト数が増加しているのがわかる。これに対し、緩和前にN原子とO原子の位置関係がon-topであるサイトでは、緩和後にはon-topからずれるような変位が見られ、on-topであるサイト数が減少しているのがわかる。これらのことから、界面近傍の原子は界面を挟んだ原子間の相対的位置関係によって、安定な位置関係を維持する、あるいは不安定な位置関係を回避するという緩和挙動の傾向が示唆された。

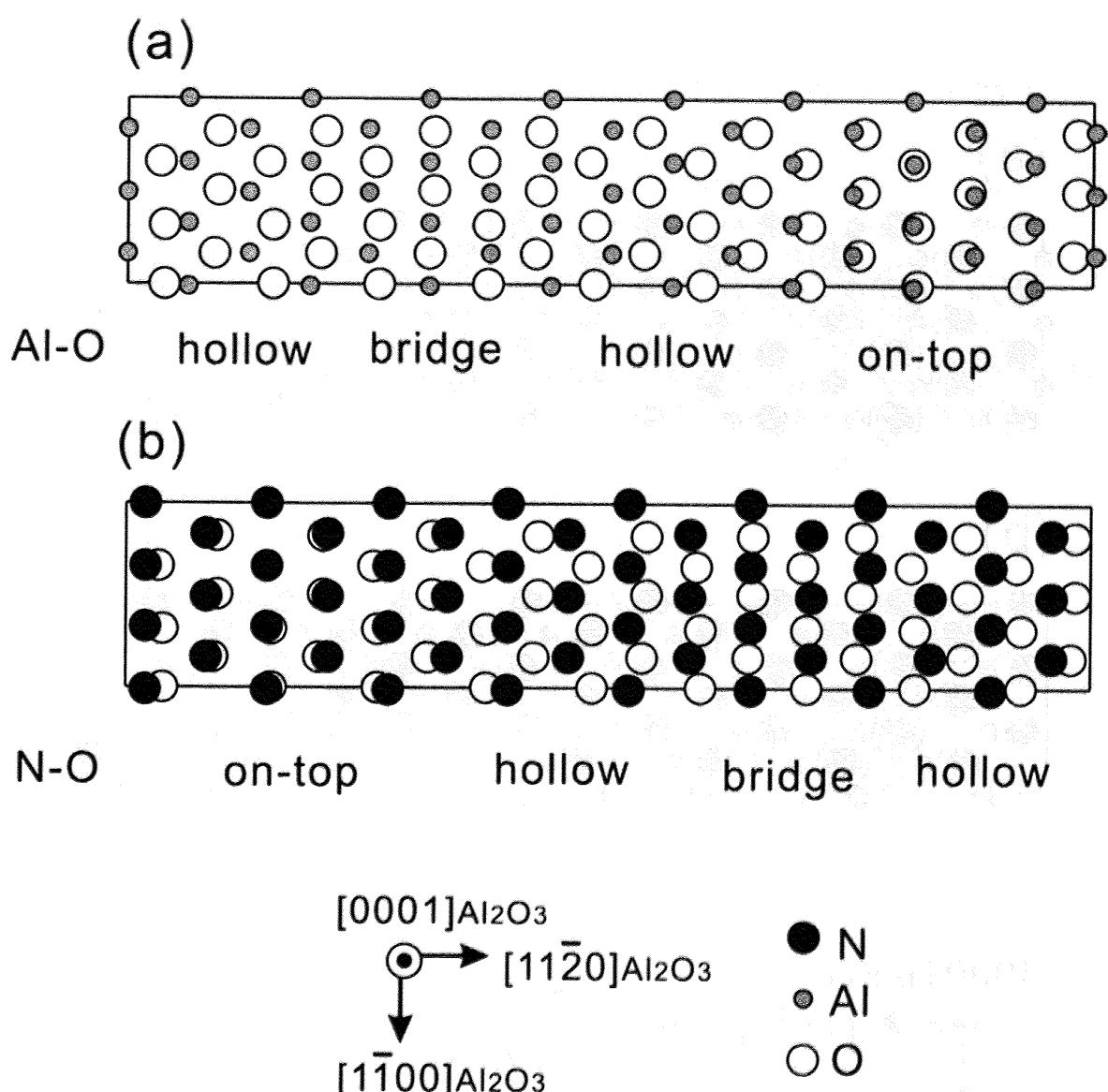


Fig. 3-23 モデル I の界面を挟んだ異種の原子層の原子配列を界面に垂直な方向から見た図。
 (a)AlN側Al原子層とAl₂O₃側O原子層および(b) AlN側N原子層とAl₂O₃側O原子層.

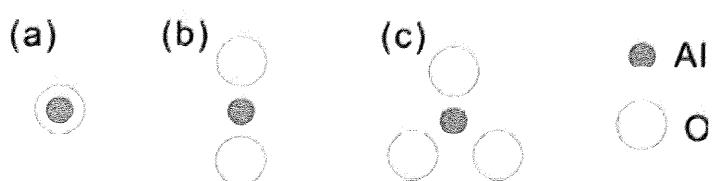


Fig. 3-24 界面に垂直な方向から見た異種の原子間(Al 原子と O 原子)の相対的位置関係.
 (a)on-top, (b)bridge, (c)hollow.

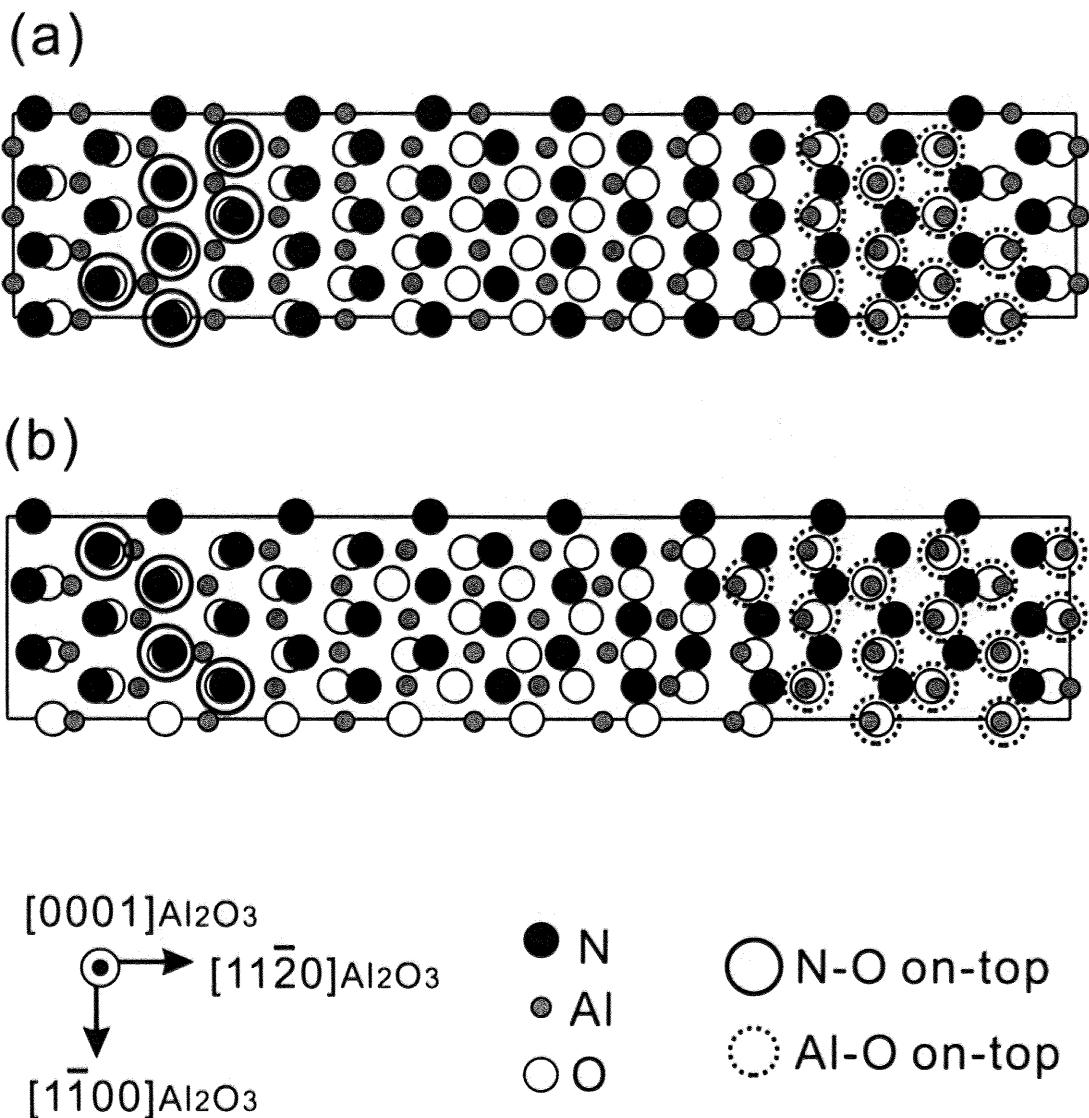


Fig. 3-25 界面に垂直な方向から見たモデル I の(a)緩和前および(b)緩和後の界面近傍の原子配列.

3.6 参考文献

- [1] C. R. A. Catlow, R. James, W. C. Mackrodt and R. F. Stewart, Phys. Rev. B **25**, 1006 (1982).
- [2] S. M. Woodley, P. D. Battle, J. D. Gale and C. R. A. Catlow, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 2535 (1999).
- [3] T. S. Bush, J. D. Gale, C. R. A. Catlow and P. D. Battle, J. Mater. Chem. **4**, 831 (1994).
- [4] L. Minervini, M. O. Zacate and R. W. Grimes, Solid State Ionics **116**, 339 (1999).
- [5] J. A. Chisholm, D. W. Lewis and P. D. Bristowe, J. Phys.: Condens. Matter **11**, L235 (1999).
- [6] M. Yoshiya, I. Tanaka and H. Adachi, Acta mater. **48**, 4641 (2000).
- [7] R. D. Shannon, Acta Cryst. A**32**, 751 (1976).
- [8] M. Catti and A. Pavese, Acta Cryst. B**54**, 741 (1998).
- [9] M. Tanaka, S. Nakahata, K. Sogabe and H. Nakata, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **36**, L1062 (1997).
- [10] L. E. McNeil, M. Grimsditch and R. H. French, J. Am. Ceram. Soc. **76**, 1132 (1993).
- [11] H. X. Willems, G. de With, R. Metselaar, R. B. Helmholtz and K. K. Petersen, J. Mater. Sci. Lett. **12**, 1470 (1993).

第4章 結論

本研究ではPLD法により $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上にAIN薄膜を作製した。そのAIN/ Al_2O_3 界面のHRTEM観察を行った結果、AINでは界面に面した原子だけではなく界面から数原子層に渡る領域においてバルクとは異なるコントラストが認められた。このことから、界面から数原子層に渡る領域において原子が緩和していることが示唆された。さらに、界面原子構造の候補となる初期構造モデルを構築し、格子静力学法による構造最適化計算を行い、各初期構造モデルの緩和構造を求めた。その緩和構造に基づきHRTEM像シミュレーションを行い、実験像との比較を行った。その結果、本研究で作製したAIN/ Al_2O_3 界面は Al_2O_3 側がO終端でAINがN極性を有していると判定することができた。以上のようなHRTEM法と格子静力学法を併せた界面原子構造解析により、AIN/ Al_2O_3 界面においては界面近傍の数原子層が格子不整合を緩和する重要な役割を担っているということが実験と計算の両面から示された。またこの結果は、HRTEM法により異相界面の終端面の判定および極性を持った結晶の極性判定を行うことができるということを示すという点でも意義のあるものである。

さらに、本研究で、 Al_2O_3 がO終端でAINがAl終端であるモデルIが実験像を最もよく再現する構造モデルとして得られた要因を調べることを目的とし、AIN/ Al_2O_3 界面における終端面について考察した。その結果、モデルIのように Al_2O_3 がO終端でAINがAl終端である場合は、他のモデルと比較して界面を挟んだ異種の原子間の結合がより多く、安定であることが示唆された。したがって、AIN/ Al_2O_3 界面では、 Al_2O_3 がO終端になりやすいことが推察された。

また、本研究で実験像を最もよく再現すると判定した構造モデル(モデルI)について、構造最適化計算前後、すなわち緩和前後における界面近傍の原子構造の緩和挙動を解析した。AIN/ Al_2O_3 界面では、界面を挟んだ原子間の相対的位置関係が界面に沿って周期的に変化している。つまり、界面原子の化学結合状態が界面に沿って周期的に変化している。その中で、ある特定の相対的位置関係を有するサイトに着目し、緩和前後における界面近傍の原子構造の緩和挙動を解析した結果、界面を挟んだ原子間の相対的位置関係によって、安定な位置関係を維持する、あるいは不安定な位置関係を回避するといった特定の挙動を示すことがわかった。

今回はこのような界面近傍の原子構造の緩和挙動の傾向について、界面を挟んだ原子間がある特定の位置関係を有するサイトにのみ着目して検討を行ったが、今後さらに今回検討したサイト以外についても界面を挟んだ原子間の相対的位置関係とその緩和挙動について検討していくことにより、界面近傍の原子配列とその緩和挙動の相関性を見出すことができるのではないかと考えられる。また、AIN/ Al_2O_3 界面だけでなく、例えばGaN/ Al_2O_3 界面などに関しても同様の原子構造解析を行い、AIN/ Al_2O_3 界面およびGaN/ Al_2O_3 界面における原子構造の緩和挙動の比較を通

して、物質によって異なる傾向や、異なる物質においても共通して見られる傾向を見出すことにより、格子不整合が大きな異相界面における緩和挙動に影響を与えていたる因子を抽出することができるのではないかと考えられる。さらに、このことが界面における原子構造と転位の形成機構との相関性の解明につながる可能性もある。

異相界面における原子構造と転位の形成機構の相関性が解明されれば、転位の生成を抑制しやすい界面構造を有する薄膜と基板の組み合わせを予測したり、異元素ドープなどにより転位の発生源を原子レベルで制御したりするなど、将来薄膜成長の分野に展開していくことも考えられる。

関連する発表

学術雑誌発表論文

1. "Atomic structure of AlN/Al₂O₃ interface fabricated by pulsed laser deposition"

Y. Tokumoto, Y. Sato, T. Yamamoto, N. Shibata and Y. Ikuhara

Journal of Materials Science, in press.

学会発表

1. "Atomic structure of AlN/Al₂O₃ interface fabricated by pulsed laser deposition"

Y. Tokumoto, N. Shibata, Y. Sato, K. Matsunaga, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara

International Symposium on Characterization of Real Materials and Real Processing by Transmission Electron Microscopy,

Nagoya University, Nagoya, Japan, Jan. 27 (2005)

2. "AlN/Al₂O₃界面の原子構造"

徳本有紀, 柴田直哉, 佐藤幸生, 山本剛久, 幾原雄一

文部科学省科学研究費・特定領域研究(B)「局在量子構造に基づいた新しい材料機能創出技術の構築」 第5回公開シンポジウム,
京都国際高等研究所, 2005年3月5日.

3. "PLD法により作製したAlN/Al₂O₃の界面構造"

徳本有紀, 佐藤幸生, 柴田直哉, 山本剛久, 幾原雄一

日本金属学会 2005年秋季大会,
広島大学, 2005年9月30日.

4. "AlN/Al₂O₃界面のHRTEM観察"

徳本有紀, 佐藤幸生, 柴田直哉, 山本剛久, 幾原雄一

The 16th Symposium of The Materials Research Society of Japan,
日本大学, 2005年12月11日.

その他

1. "PLD法により作製したAlN薄膜とα-Al₂O₃基板の界面構造"

徳本有紀, 佐藤幸生, 柴田直哉, 山本剛久

日本金属学会誌 44, 964 (2005).

謝辞

本研究の遂行にあたり、実験方法から論文作成に至るまで終始懇切丁寧なご指導を賜りました山本剛久助教授に深く感謝いたします。

また、東京大学工学部総合研究機構 幾原雄一教授には研究室における毎週の報告会や夏に行われる勉強合宿などの折に貴重なご意見をいただきました。この場を借りて深く感謝いたします。

本論文の作成にご尽力頂きました東京大学工学部総合研究機構の柴田直哉助手ならびに溝口照康助手に心より感謝いたします。

研究内容の助言をしていただき、実験技術も伝授していただいた山本研究室博士課程の佐藤幸生先輩および幾原研究室博士課程の佐々木健夫先輩、中川翼先輩に感謝いたします。

山本研究室の五十嵐誠君、幾原研究室の田村昌之君にも同期として刺激を受け、ともに研究生活を送ることができたことに感謝いたします。

また、秘書の荻田さんをはじめ幾原研究室、山本研究室の皆様には日頃から暖かいご支援およびご協力を頂きました。本当にありがとうございます。

最後に、私の修士課程学生生活を全面的に後押ししてくれた家族に心より感謝いたします。

平成18年1月吉日

徳本 有紀