

AlN/Al₂O₃界面の原子構造解析

46129 徳本有紀 山本剛久研究室

【背景・目的】

AlN、GaN、InNに代表されるⅢ族窒化物及びそれらの固溶体は、ワイドギャップ半導体であり、Al、Ga、Inの濃度を变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变化させることができる。その中でもGaN系薄膜は、青色および緑色発光ダイオードに用いられており、さらにレーザーダイオードおよび紫外線検出素子用材料としても研究開発が進められている。GaN系デバイスの結晶成長基板としてはα-Al₂O₃が広く用いられているが、GaNに対する格子不整合が14%と大きいため、GaN薄膜中には高密度な転位が形成される。この薄膜中転位は発光特性、電気伝導特性に悪影響を与えるため、転位の低減が重要な課題となっている。転位低減のためにAlNがGaNと基板の間のバッファ層として広く用いられている。しかしながら、AlNとα-Al₂O₃の格子不整合も11%と依然大きく、AlNバッファ層中にも転位が生じる。このような薄膜中の転位の形成は、薄膜と基板の単純な格子不整合の大きさだけでなく、薄膜/基板界面における原子構造によるところが大きい。したがって、この転位の形成機構を探るためには薄膜/基板界面の原子構造を詳細に知る必要がある。

本研究ではα-Al₂O₃基板上にAlN薄膜を堆積し、その界面の原子構造を高分解能電子顕微鏡(HRTEM)と格子静力学計算を用いて解析した。

【実験方法】

パルスレーザー堆積(PLD)法により薄膜作製を行った。ターゲットにはAlN焼結体を、基板にはα-Al₂O₃(0001)を用い、基板温度は750℃とした。7×10⁻⁵Paの真空下でKrF(波長248nm)レーザーを繰り返し周波数10Hzで15000shots照射した。成膜した試料からイオンミリング法により断面観察用TEM試料を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った。明視野像観察にはJEM-2010HCを用い、高分解能観察にはJEM-4010を用いた。さらにHRTEM像を精緻に解析するために、マルチスライス法による像シュミレーションを行った。その際に構造モデルを構築する必要があるが、本研究で取り扱っているような異相界面は通常の化合物とは異なる原子配置を有しているため、経験的な二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理論計算を行った。得られた構造のシミュレーション像と実験像の比較から界面原子構造の決定を試みた。

【結果・考察】

Fig.1に明視野像と薄膜・基板を含む領域から得られた制限視野電子回折図形を示す。制限視野回折図形から $[\bar{1}100]_{\text{AlN}} // [11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 、 $(0001)_{\text{AlN}} // (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 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。

界面のHRTEM観察の結果をFig.2に示す。Fig.2中矢印で示した界面にはアモルファス層などの第二層は観察されなかった。ここで界面近傍の原子構造に注目すると、界面に面した原子だけでなく界面から第二原子層目の領域もバルクとは異なるコントラストが認められており、このこ

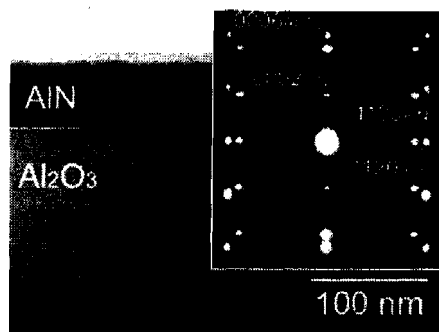


Fig.1 AlN/Al₂O₃界面のTEM断面明視野像および界面を含む領域から得た制限視野電子回折図形

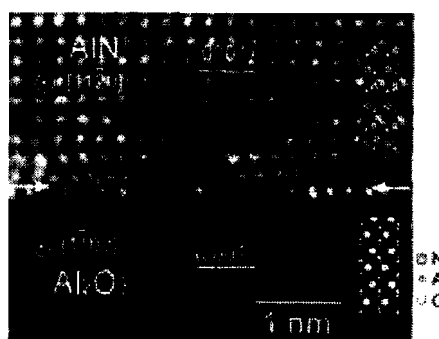


Fig.2 AlN/Al₂O₃界面のHRTEM像

と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を示している。

HRTEM像をより詳細に解析するために界面原子構造の計算を行った。Fig.2 からわかるようにこの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を用いて安定界面原子構造の理論計算を試みた。Al-O-N系の二体間ポテンシャルは現在までに報告されていないため、ポテンシャルの作製も行った。O-N、O-O、N-Nの二体間ポテンシャルはYoshiyaらがSi-O-N系の計算に用いたものを使用した^[1]。それらをウルツ鉱型AlN、 α -Al₂O₃結晶の格子定数、内部パラメーター、弾性定数にフィッティングしてAl-O、Al-Nの二体間ポテンシャルを求めた。得られたポテンシャルの妥当性を確かめるためにAl₃O₃Nを計算した結果、実験の格子定数を再現することができた。

計算を行うにあたり、候補となる界面構造モデルをAl₂O₃の終端面およびAlNの極性の違いによって4つ構築し、それぞれモデルI、II、III、IVとした(Fig.3)。それぞれのモデルの緩和構造を計算した結果、モデルI、IVにおいては実験像から推測されたのと同様にAlN側の界面から1原子層から2原子層目にわたり構造緩和が顕著に見られた。それに対し、モデルII、IIIの界面においてはそのような傾向が見られなかった。このモデルI、IVとII、IIIは、界面におけるAlN側の終端面に着目した場合、AlN側がFig.4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では、界面から1層目の原子と2層目原子は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では界面1層目の原子と2層目の原子とでは1本のみ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。

さらに、モデルIとモデルIVを比較すると、モデルIの方で緩和が顕著に見られた。これは、界面におけるAl原子の密度の違いによるものと考えられる。Al₂O₃においては、Al面の原子密度がO面の原子密度の2/3となっているので、モデルIVのように

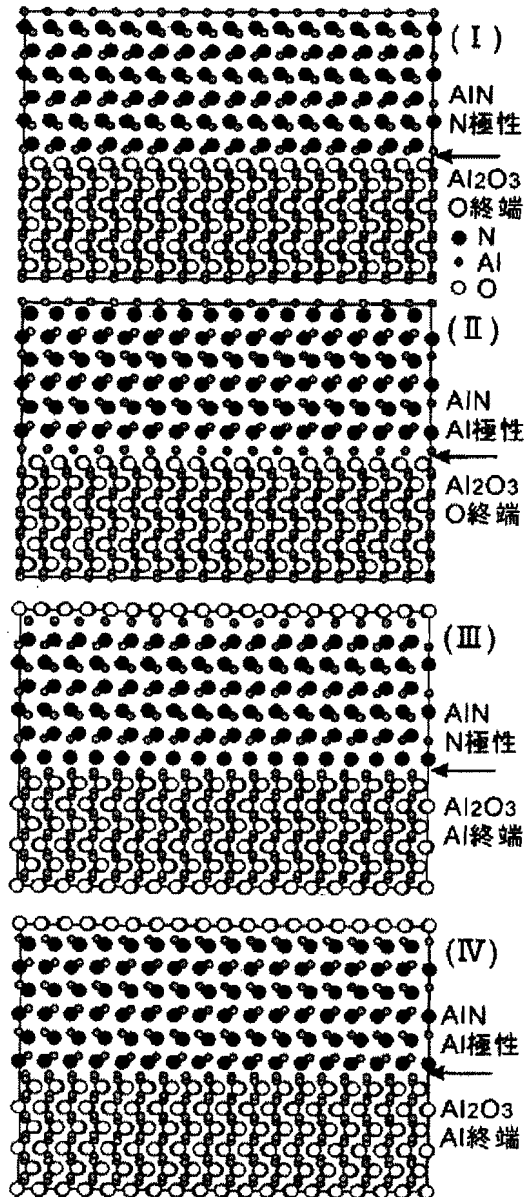


Fig.3 AlN/Al₂O₃界面の原子構造モデル (I)モデルI (II)モデルII (III)モデルIII (IV)モデルIV

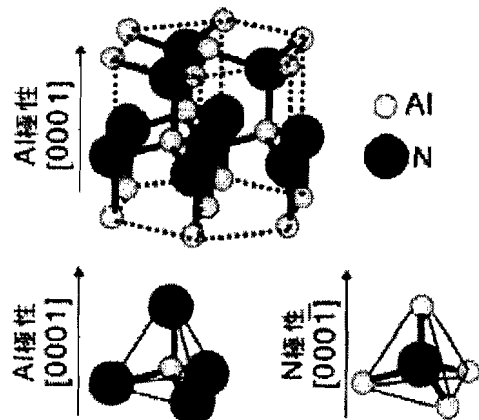


Fig.4 (上)ウルツ鉱型AlNの結晶構造と (下)Al原子およびN原子のなす四面体

Al₂O₃側がAl終端である場合、Al₂O₃側のAl原子の密度がAlN側のN原子の密度の約 3/4 と少なくなる。このため、界面を挟んだ2原子間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るといえる。

以上のような緩和後の構造モデルの特徴を踏まえ、それぞれのモデルの緩和構造に基づいた像シミュレーションを行った。得られたシミュレーション像と実験像を比較した結果、モデルIの緩和構造に基づくシミュレーション像が最もよく実験像を再現すると判断した(Fig.5)。

このモデルIの界面近傍の層に注目し、構造緩和前後の界面原子の変位を調べた。ここで、界面に垂直な方向から見たときの界面を挟んだO原子とAl原子(またはN原子)の位置関係を、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(Fig.6)。Fig.7は緩和前後のAlN側のNおよびAl層とAl₂O₃側のO層を界面に垂直な方向から見た図であるが、これを見ると、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bridge、hollow、on-top、hollowと周期的に変化しているのがわかる。その中で、Al原子とO原子の位置関係がon-topの部分に着目すると、緩和前にon-topに近い場合、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る。また、緩和前にN原子とO原子の位置関係がon-topである部分では、緩和後にはon-topからずれるような変位が見られる。これらのことから、界面近傍の原子の緩和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ような挙動を示すと結論付けることができる。

【結論】

HRTEM観察および格子静力学計算から、本研究で作製したAlN/Al₂O₃界面はAl₂O₃側がO終端でAlNがN極性を有していると判定することができた。さらに、AlN/Al₂O₃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、その界面近傍の原子の緩和は界面を挟んだ原子間の相対的位置関係によって特定の挙動を示すことがわかった。

【参考文献】

[1] M. Yoshiya, I. Tanaka and H. Adachi, Acta Mater. 48, 4641-4645 (2000).

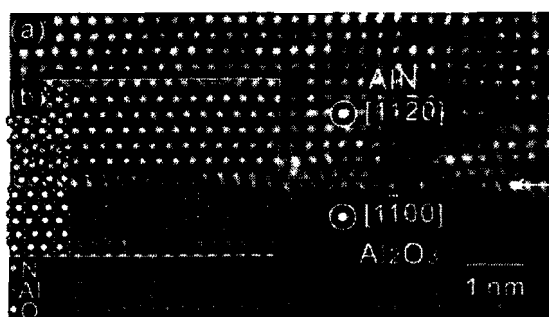


Fig.5 (a)HRTEM 実験像と(b)モデルIの緩和構造およびそれに基づくシミュレーション像

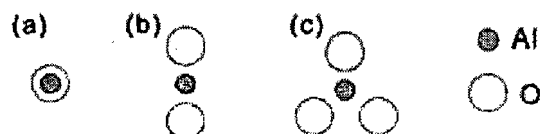


Fig.6 界面に垂直な方向から見たAl原子とO原子の位置関係(a)on-top, (b)bridge, (c)hollow

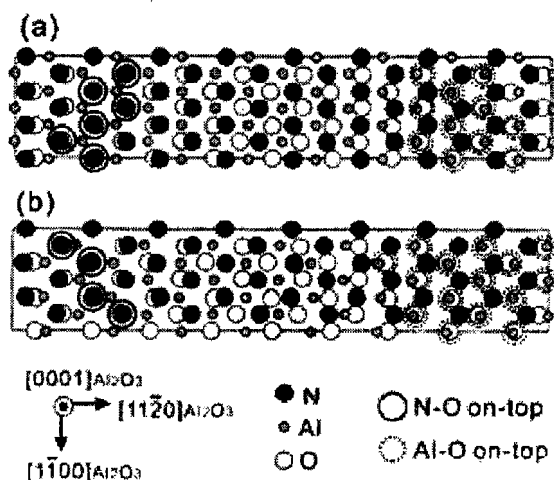


Fig.7 界面に垂直な方向から見たモデルIの(a)緩和前および(b)緩和後の界面近傍の原子構造