

研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19201019
 研究課題名（和文） 同位元素分布を変調した化合物半導体超格子構造の創製とその物性
 研究課題名（英文） Synthesis of compound-semiconductor superlattice structures with isotopic modulation and their properties
 研究代表者
 羽田 肇（HANEDA HAJIME）
 独立行政法人物質・材料研究機構・センサ材料センター・センター長
 研究者番号：70354420

研究成果の概要（和文）：ワイドギャップ化合物半導体である酸化亜鉛（ZnO）、窒化ガリウム（GaN）、窒化アルミニウム（AlN）を対象として、電子状態は同じであるが質量数が異なる同位元素を任意に分布させた人工超格子構造を作製した。作製した超格子構造について、同位元素の変調ドーピングに伴う格子振動、および、結晶学的、光学的な変化について調査した。さらに、同位元素の質量差を利用した精密な質量分析を実施し、正確な拡散係数の算出、および、薄膜の欠陥構造、微粒子の成長機構の解明に成功した。

研究成果の概要（英文）：The isotope-modulated superlattice structures of zinc oxide (ZnO), gallium nitride (GaN) and aluminum nitride (AlN), that are wide bandgap semiconductors, were synthesized successfully. The isotope with same electronic state and different mass number were intentionally distributed in these thin films. The changes of lattice vibrations, crystallographic properties and optical properties of these thin films were investigated. Furthermore, precisely measurements of the mass difference of isotope using a secondary ion mass spectrometry (SIMS) were carried out to calculate the diffusion coefficients exactly. Based on these experimental results, the lattice defect structure of thin films and the growth mechanism of particles were clarified successfully.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	25,400,000	7,620,000	33,020,000
2008年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2009年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
年度			
年度			
総計	37,000,000	11,100,000	48,100,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ構造化学

キーワード：同位体、フォノン、酸化物半導体、窒化物半導体、人工超格子、拡散

1. 研究開始当初の背景

近年、結晶成長技術の進展によって、量子井戸構造に代表される超格子構造や量子ドットなど、高次構造制御による物性制御がな

されている。たとえば、変調ドーブ構造がそれにあたる。バンドギャップは、化学組成と結晶構造で決定されるものであり、バンドギャップを変調した半導体超格子構造は、すな

わち、化学組成による変調構造である。こうした概念での人工超格子構造は、化学組成を尺度としたものである。

従来概念の化学組成変調超格子構造に対し、本課題では、質量数変調人工超格子構造を対象とする。すなわち、化学組成分布（原子番号の分布）が均一な単一層であるが、同位元素（質量数）の分布において変調した超格子である。質量数変調は、化学組成を変調しないので、バンド構造に影響せず、その代わりに熱伝導率や誘電特性、熱電特性、ポーラロン伝導のような電子・格子相互作用が関与する物性、さらには、核スピンの寄与する物性に影響すると期待される。

同位元素置換による熱的効果については、ダイヤモンドについて報告がなされている。それによると、軽いダイヤモンド (^{12}C) と重いダイヤモンド (^{13}C) の格子定数差は極めて小さく、バンドギャップ差は 14 meV と、半導体物性には顕著な同位体効果は認められない。しかし、軽いダイヤモンドの熱伝導率 ($33 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$) は、普通の天然存在比のダイヤモンド ($22 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$) よりも極めて大きい。すなわち、熱的性質に対する質量数効果は極めて大きいことが報告されている。イオン分極については、近年、 ^{16}O からなる軽いチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) が常誘電体であるのに対して、 ^{18}O からなる重い SrTiO_3 で強誘電性を示すことが報告されている。強誘電性はフォノンと密接な関係を持つ特性であり、こうした誘電体としての特性には、質量数効果が顕著に発現することを示唆している。核磁気共鳴については、シリコン (Si) の核磁気共鳴を利用した量子計算機概念が提案され、また、これと関連し、 $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ 超格子において量子ビットの長寿命化が報告されている。

一方、近年の GaN 系半導体デバイスの実用化などに伴い、化合物半導体薄膜の重要性が再認識され、その詳細な欠陥構造の評価が要求されている。点欠陥の評価法には、ESR、陽電子消滅等、様々な手段があるが、非常に微量な欠陥量を評価する手段として、同位体を用いた拡散評価が極めて有効である。固相拡散の検討において、同位体は、電子状態をまったく変えることなく、質量のみを変化させるマーカーとして利用される。すなわち、同位体存在比の異なる層を接触させ、両者の間で拡散を誘起させると、界面において質量数分布の変化がもたらされる。この変化を質量分析計を用いて分析することによって、拡散の様子をとらえることができる。

こうした同位体を用いた拡散の検討は、特に、デバイス作製プロセスにおいて熱拡散が極めて重要な位置を占める Si では、緻密な検討が進められている。例えば、Si の同位体分布を変調した超格子構造に対して、砒素を添加し、砒素添加による熱拡散の影響を調べた

研究などが報告されている。

2. 研究の目的

本研究では、これまでにない、新しい機能を持った材料素子の創製を目指し、質量数変調超格子構造を創製し、そのフォノンが関与する物性、および、半導体物性について精査した。さらに、欠陥に関する問題点を解決することが、新規材料創製のための近道になるとの観点から、物性と欠陥構造の関係を明らかにするために、同位体を用いて拡散について詳細に調査した。本研究では、高効率発光素子や、希釈磁性半導体への応用が期待されている酸化亜鉛 (ZnO)、青色発光素子の材料として知られている窒化ガリウム (GaN)、高い熱伝導率、大きなバンドギャップを有する窒化アルミニウム (AlN) の質量数変調超格子を検討した。

3. 研究の方法

(1) 質量数変調 ZnO 人工超格子の作製

ZnO 超格子構造は、パルスレーザー蒸着法 (PLD) 法を用いて作製した。 ^{64}ZnO ターゲット、 ^{68}ZnO ターゲットは、それぞれ、 ^{64}Zn 、 ^{68}Zn を濃縮した ZnO 粉体を放電プラズマ焼結 (SPS) 法で焼結したものを使用した。Zn ^{18}O の合成には、不純物の混入を避けるために H_2^{18}O を濃縮した水を使用し、溶液から直接、ZnO 粉体を合成した。粉体合成は、無水酢酸亜鉛を出発塩とした、酢酸亜鉛-ヘキサメチレンテトラミン (HMT) -水-エチレングリコール系における均一沈殿法で行い、これを SPS 法で焼結し、Zn ^{18}O ターゲットとした。ZnO 超格子の合成は、a 面サファイア単結晶を基板として、合成温度 $500^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ で行った。作製したターゲットをアブレーションさせるために、YAG:Nd レーザの 4 倍波を使用した。成長中は、ZnO の酸化促進のために、高周波により活性化された酸素ラジカル、または、酸素ガスを供給した。本研究では、酸素ガスと ZnO ターゲットを切替えて酸素同位体を制御した 3 層 Zn $^{16}\text{O}/\text{Zn}^{18}\text{O}/\text{Zn}^{16}\text{O}$ 構造、ターゲットを切り替えて亜鉛同位体を制御した ^{64}ZnO 層と ^{68}ZnO 層を交互に積層した多層構造を作製した。

(2) 質量数変調 GaN 人工超格子の作製

GaN 超格子は、分子線エピタキシー (MBE) 法により、窒素同位体を制御した Ga ^{14}N 薄膜、Ga ^{15}N 薄膜、および、3 層 Ga $^{14}\text{N}/\text{Ga}^{15}\text{N}/\text{Ga}^{14}\text{N}$ 構造を作製した。Ga は K-cell から供給し、N はラジカルガンにより活性化された窒素を供給した。 $^{14}\text{N}_2$ ガスと $^{15}\text{N}_2$ ガスを切り替えてラジカルガンに供給することによって、Ga ^{14}N 層、Ga ^{15}N 層の積層を行った。基板にはサファイア単結晶の c 面、a 面、ZnO 単結晶の c(+)面、c(-)面を使用し、成長温度は

800°Cとした。

(3) 質量数変調 AlN 人工超格子の作製

MBE法を用いて、c面サファイア単結晶基板上に窒素同位体を変調させた AlN 超格子を作製した。AlはK-cellから供給し、Nは $^{14}\text{N}_2$ ガスと $^{15}\text{N}_2$ ガスをそれぞれ2つの独立したラジカルガンにより活性化して供給した。Nの供給は、2つのラジカルガンを動作させた状態で、それぞれのシャッターの開閉により制御した。サファイア単結晶基板は、真空中で熱処理後、200°Cで窒素ラジカルを照射し、基板窒化プロセスを行なった。その後、窒化処理した基板に、700°CでAlN超格子を成長させた。

(4) 作製した試料の評価

作製した薄膜、粉体の構造を調べるためにX線回折(XRD)測定、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、原子間力顕微鏡(AFM)観察を行った。薄膜の格子振動は、顕微ラマン分光法、および、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を利用した高圧下でのラマン分光法により評価した。これらの実験結果に対し、第一原理計算手法を用いて、同位体置換によるフォノンモードの変化について理論計算を実施し、フォノン状態の理論面からの検討も実施した。半導体物性の評価には、Hall効果測定、フォトルミネッセンス(PL)測定、カソードルミネッセンス測定(CL)を用いた。試料の同位体分布は、2次イオン質量分析計(SIMS)を用いて分析した。

4. 研究成果

(1) Zn^{18}O 粉体の合成と析出機構の解明

$^{18}\text{O}_2$ ガスを使って、金属 Zn を酸化する手段では、ガスの放散や大気との混合などが起こり、高効率の ZnO 合成は困難である。そのため、同位体酸素からなる H_2^{18}O を酸素源として利用し、 ZnO を溶液から析出させる方法を検討した。無水原料を使用し、pH 調整によって、 ZnO を析出させる手段を検討した結果、有機溶媒であるエチレングリコールで H_2^{18}O を希釈することで、析出する ZnO 中の ^{18}O 濃度を保ったまま Zn^{18}O が得られた。この方法により、高価な H_2^{18}O を用いても、PLD ターゲットを作製しうる量の Zn^{18}O 粉体を合成することに成功した。

また、この有機-水混合溶液を用いることで、焼結体の合成に有利となる球状の形状を持った Zn^{18}O 粒子を得ることも成功した。この球状粒子については、 Zn^{18}O 粒子の同位体分布を分析することで、その形態が形成される機構についても解明した(図1)。本研究で得られた ZnO 球状粒子は、放射状に針状粒子が発達した構造を持っており、かつ、中心部

が酸素極性面、表面が亜鉛極性面という興味深い構造であることがわかった。亜鉛極性の ZnO 表面は、化学的な耐久性に優れることが知られており、 ZnO の新しい応用につながる可能性が示唆された。

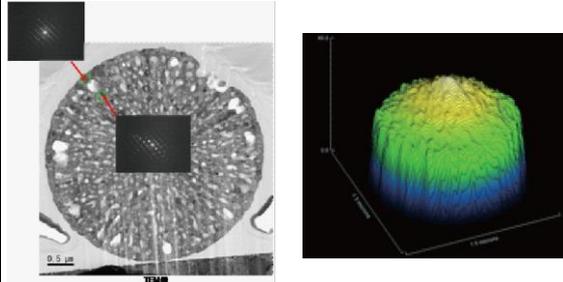


図1 ZnO 球状粒子断面の TEM 像と HR-SIMS による ^{18}O 分布像

(2) ZnO 薄膜中の拡散と欠陥構造の解明

PLD法で作製した同位体分布に変調を加えた ZnO 超格子構造に、酸素雰囲気中での拡散熱処理を施し、同位体分布を変化させた。これらの同位体分布を SIMS により分析することで、 ZnO 中の拡散現象を検討した。本研究で作製した多層構造は、薄膜成長方向に対して多数の同位体組成が異なる界面を有しているため、深さ方向、言い換えれば、基板/薄膜界面からの距離の関数として拡散係数を求めることが出来る。その特徴を活かし、基板近傍から薄膜表面にいたる膜厚方向での拡散係数の分布を明らかにし、ヘテロエピタキシャル薄膜中での格子不整合に由来する応力や歪みが拡散や欠陥構造に与える影響などを詳細に検討した。その過程において、厚さの薄い層から構成される多層構造に対して、SIMS 分析の結果から拡散現象や欠陥構造を論じるための解析手法について検討した。すなわち、周期的な積層であって、かつ、それぞれの層が異なる拡散係数を持つ可能性があるという条件での拡散方程式の解について検討した。計算による検証を行い、各界面近傍の同位体分布に対して、それぞれ周期的境界条件を仮定した拡散方程式の解を適用することで、それぞれ異なる拡散係数を持った層からなる積層構造の拡散の様子を記述することが可能であることを明らかにした。そこで得られた興味深い結果として、基板/薄膜界面において、 ZnO 薄膜の厚さに依存する拡散係数の変化が起こることが示唆された。すなわち、膜厚方向の均一性という観点からは、均一性を確保するためには、ある程度の膜厚を確保し、薄膜の構造緩和を誘起させることが有効であることを示唆する結果となった。また、酸素の拡散係数、亜鉛の拡散係数ともに、既に報告されている単結晶のデータにほぼ近いものとなった(図2)。このことから、近年、薄膜研究に広く用いられる PLD 法で合成される薄膜の欠陥構造は、

基本的に、単結晶と同じであるという結論が得られた。拡散の活性化エネルギーも単結晶の場合とほぼ同じ値となっており、PLD法で得られる ZnO 薄膜の物質移動に関連している欠陥種は、酸素空孔と亜鉛空孔であることを明らかにした。

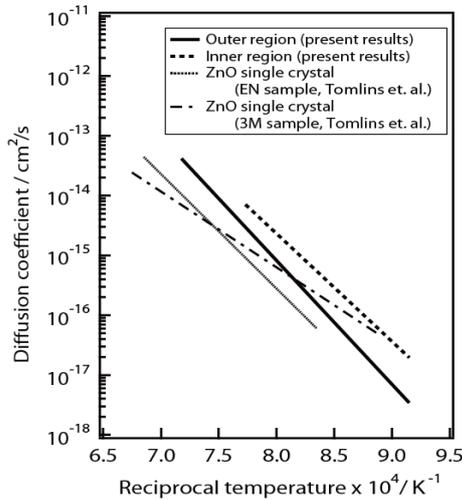


図2 PLD法で作製した ZnO 薄膜と報告されている ZnO 単結晶の酸素の拡散係数

(3) GaN 薄膜の同位体置換効果

Ga¹⁴N 薄膜、Ga¹⁵N 薄膜を MBE 法で作製し、質量数の変化が GaN の格子定数、バンドギャップに及ぼす影響を調査した。基板窒化プロセスを適用し、合成条件を最適化することで、c 軸配向した単結晶 GaN 膜を得ることに成功した。ラマン分光法を用いて単結晶膜の格子振動を調査した結果、E₂(low)、E₂(high)、A₁(LO)モードの格子振動が確認された。これらの振動モードの中で、Ga 原子の格子振動に対応する E₂(low)モードでは、窒素同位体置換の効果は見られなかったが、N 原子の関与する他の格子振動モードでは、明確なピークシ

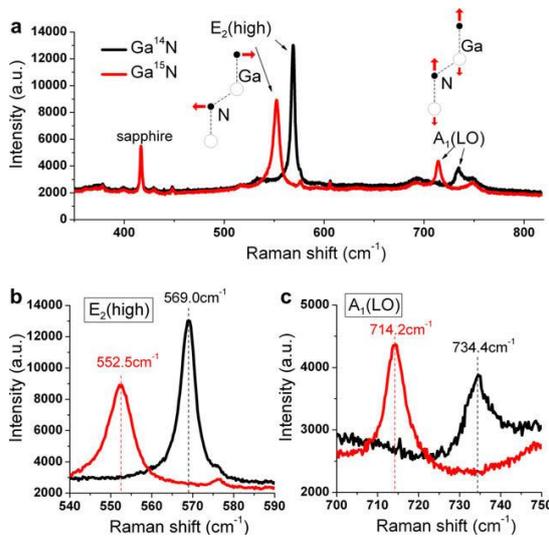


図3 Ga¹⁴N と Ga¹⁵N のラマンスペクトル

フトが確認された (図3)。

XRD 測定を用いて、GaN の格子定数を精密に調査した結果、Ga¹⁵N は Ga¹⁴N に比べ、a 軸長、c 軸長ともに、わずかに小さい値を持つことを明らかにした。さらに、PL 測定、CL 測定から、Ga¹⁵N のバンドギャップエネルギーが Ga¹⁴N よりも 6.0 meV 大きいことを明らかにした。

(4) GaN 薄膜の拡散と欠陥構造の解明

Ga¹⁴N/Ga¹⁵N/Ga¹⁴N 構造を 4 種類の基板上に作製し、窒素雰囲気中で熱処理を施し、3 層 ZnO 構造と同様の方法で、GaN の拡散と欠陥構造について調査した。これにより、GaN 薄膜中の窒素拡散係数を正確に算出することに成功し (図3)、さらに、調査した 1173K ~ 1273K の温度範囲では、GaN 中の窒素拡散が窒素空孔機構によるものであること、GaN 中の窒素拡散が外因的な振る舞いをしていることを明らかにした。基板の種類、方位の影響に関しては、GaN 薄膜中の拡散係数が基板によって異なる値をもつことから、GaN 薄膜は、成長させる基板の種類、方位により欠陥構造、欠陥濃度が異なることを明らかにした。また、すべての GaN 薄膜において、基板近傍では、薄膜表面よりも高い拡散係数を持つことも明らかにした。

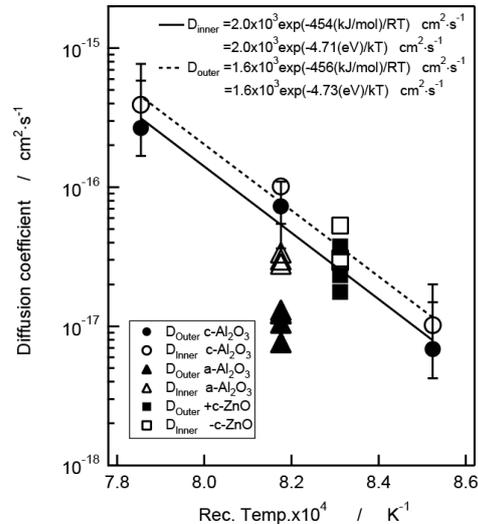


図4 様々な基板上に成長した GaN 薄膜の窒素の拡散係数

(5) 質量数変調 AlN 人工超格子の物性

2 台の窒素ラジカルガンから独立して ¹⁴N、¹⁵N を供給するプロセスにより、Al¹⁴N 薄膜、Al¹⁵N 薄膜、その固溶体薄膜、および、質量数変調人工超格子を作製することに成功した。XRD 測定の結果、成長した AlN 薄膜は、サファイア基板上にエピタキシャル成長し、0002 面のロックングカーブ半値幅が 70-100 秒の結晶性が高い単結晶膜であることが確認された。SIMS 分析時のミキシング、ラフ

リング効果を考慮した深さ方向の分析を行った結果、同位体界面は原子サイズオーダーの急峻性が保たれていることが判明した。

XRD 測定により格子定数を調査した結果、窒素同位体組成に依存した格子定数の変化は明確に確認できず、同位体置換による格子定数の変化は、極めて小さいことがわかった。AlN の格子振動に由来するラマンシフトのスペクトルピーク位置は、Al¹⁴N と Al¹⁵N で異なっていることが確認され、それらのピーク位置は、同位体組成に依存することを明らかにした。また、それらを積層した質量数変調人工超格子では、Al¹⁴N 薄膜、Al¹⁵N 薄膜の各ピークの重ね合わせから期待されるスペクトルとは異なるスペクトルが得られた(図5)。さらに、DAC を用いてラマンスペクトルを測定し、高圧下における AlN の同位体置換効果を明らかにした。このように、質量数の異なる同位体を利用することで、AlN の格子振動が制御可能であることを示すことに成功した。

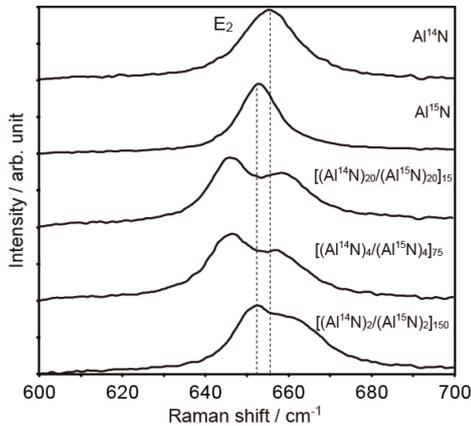


図5 同位元素分布を変調させた AlN 超格子の E₂(high)モードのラマンスペクトル

(6) AlN 薄膜の拡散と欠陥構造の解明

質量数変調 AlN 人工超格子を熱処理し、ZnO 超格子と同様に、周期的に積層したそれぞれの層が異なる拡散係数を持つ可能性があると仮定して、窒素の自己拡散係数を厚さ方向の関数として算出した。拡散係数は、熱処理雰囲気が大きく影響されず、基板/薄膜界面に近づくに従って拡散係数が増大することを明らかにした(図6)。また、AlN の拡散係数のレベルが、Si₃N₄ 中の窒素拡散に相当する極めて小さな値であることを初めて明らかにした。さらに、基板/薄膜界面の影響の少ない部分の拡散係数の活性化エネルギーが、焼結、クリープから得られる値に近いものであること、主な不純物である酸素の熱処理中の濃度変化から、界面近傍で拡散係数が増大する理由が、酸素の影響であるとの結論を得た。これらの結果から、酸素イオンの拡散係数も、固溶した酸素自身が欠陥量を増大させ

る効果によるものであること、AlN 中の窒素の拡散は格子間窒素が関与する機構であることを明らかにした。

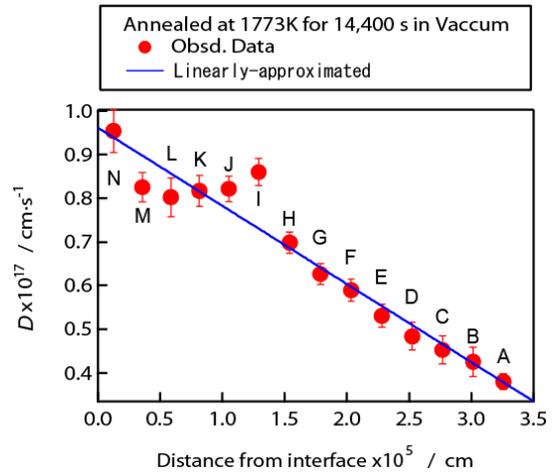


図6 AlN 薄膜中の窒素の拡散係数の厚さ方向依存性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 27 件)

- ① YZ Yao, T. Ohgaki, N. Fukata, 他 4 名, Nitrogen isotopic effect in Ga¹⁵N epilayers grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy, Scripta Mater., 査読有, 62, 2010, 516–519.
- ② K. Matsumoto, Y. Adachi, I. Sakaguchi, 他 2 名, Preparation and characterization of Zn¹⁸O/Zn¹⁶O isotope heterostructure thin films, J. Eur. Ceram. Soc., 査読有, 30, 2010, 423–428.
- ③ K. Matsumoto, N. Saito, T. Mitate, 他 3 名, Surface polarity determination of ZnO spherical particles synthesized via solvothermal route, Cryst. Growth & Des., 査読有, 9, 2009, 5014–5016.
- ④ K. Matsumoto, Y. Adachi, T. Ohgaki, 他 3 名, Oxygen diffusion in zinc-oxide thin films prepared by pulsed-laser deposition, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 117, 2009, 666–670.
- ⑤ T. Ohgaki, Interface structure and polarity of GaN/ZnO heterostructure, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 117, 2009, 475–481.

[学会発表] (計 51 件)

- ① H. Haneda, Defect structure and related characteristics of wurtzite compounds, International Conference on Electroceramics 2009, 2009/12/17, University of Delhi, India.
- ② YZ Yao, Lattice constants of isotopic natGa¹⁵N grown on c-plane sapphire by molecular-beam epitaxy, The International Conference on Nanophotonics 2009, 2009/5/11–14, Harbin Institute of

- Technology, China.
- ③ T. Ohgaki, Synthesis of Al¹⁴N and Al¹⁵N Films by Molecular Beam Epitaxy, The 6th Asian Meeting on Electroceramics, 2008/10/22-24, NIMS and Tsukuba Center for Institutes, Japan.
- ④ YZ. Yao, Growth and characterization of isotopic ^{nat}Ga¹⁵N by molecular-beam epitaxy, International Workshop on Nitride Semiconductors, 2008/10/6-10, Montreux Music and Convention Center, Switzerland.
- ⑤ H. Haneda, Defect structure of zinc oxide thin films deposited by a pulsed laser deposition method, 8th Conference on Solid State Chemistry, 2008/7/6-11, Comenius University Conference centre, Slovakia.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：無機凝集粒子

発明者：齋藤紀子、松本研司、北條純一、
稲田幹、羽田肇

権利者：独立行政法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2009-55790

出願年月日：21 年 3 月 10 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

〔その他〕

第 26 回日韓国際セラミックスセミナーにおいて Isotope symposium を開催 (2009 年 11 月 24 日, エポカルつくば, つくば市)

6. 研究組織

(1)研究代表者

羽田 肇 (HANEDA HAJIME)

独立行政法人物質・材料研究機構・センサ材料センター・センター長

研究者番号：70354420

(2)研究分担者

大橋 直樹 (OHASHI NAOKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・光材料センター・センター長

研究者番号：60251617

和田 芳樹 (WADA YOSHIKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・光材料センター・主幹研究員

研究者番号：90343847

坂口 勲 (SAKAGUCHI ISAO)

独立行政法人物質・材料研究機構・光材料センター・主幹研究員

研究者番号：20343866

遊佐 斉 (YUSA HITOSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノスケール物質萌芽ラボ・主幹研究員

研究者番号：10343865

安達 裕 (ADACHI YUTAKA)

独立行政法人物質・材料研究機構・光材料センター・主任研究員

研究者番号：30354418

菱田 俊一 (HISHITA SHUNICHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・センサ材料センター・主席研究員

研究者番号：40354419

齋藤 紀子 (SAITO NORIKO)

独立行政法人物質・材料研究機構・センサ材料センター・主任研究員

研究者番号：20354417

大垣 武 (OHGAKI TAKESHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・センサ材料センター・研究員

研究者番号：80408731

石岡 邦江 (ISHIOKA KUNIE)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ計測センター・主幹研究員

研究者番号：30343883

北島 正弘 (KITAJIMA MASAHIRO)

防衛大学校・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00343830

(H19→H20：研究協力者)

(3)連携研究者

()

研究者番号：