

RHEED ロッキング曲線による ZnO(0001)表面の極性評価

Polarity Determination of ZnO(0001) Surface by RHEED Rocking Curve

堀尾吉巳* 安部功二** 高桑雄二***

Yoshimi Horio Koji Abe Yuji Takakuwa

Summary

Zinc oxide (ZnO) is a wide bandgap semiconductor and is a hoped material as a transparent conducting film and photo-electronic devices. Since ZnO crystal has wurtzite structure, the polarity of ZnO surface, Zn-polar and O-polar, influences the crystal growth process, surface morphology and electrical properties. Therefore, it is important to determine the polarity of ZnO. We have measured RHEED rocking curves from ZnO(0001) surface and analyzed these results by dynamical calculations. The calculated rocking curves for Zn- and O-polar surfaces are found to be rather different. The calculated rocking curves for Zn-polar surface reproduced the experimental ones relatively well. The result is consistent with the sample specification. It has been found that the determination of surface polarity is possible by RHEED rocking curves.

キーワード : 反射高速電子回折、ロッキング曲線、極性表面、酸化亜鉛

Keywords : reflection high-energy electron diffraction (RHEED), rocking curve, polar surface, Zinc oxide (ZnO)

1. はじめに

酸化亜鉛 (ZnO) はワイドギャップ半導体であり、透明導電膜や光-電子素子の材料^{1,2)}として期待されている。ZnO 結晶はウルツァイト構造をとり、最上表面層が Zn 面となるか O 面となるかの極性の違いにより、結晶成長過程や電子的特性に影響を与える。それ故、ZnO の極性を識別することは重要である。これまで ZnO の表面極性を評価するための手法として、収束電子回折 (CBED)、エッチング、同軸型直衝突イオン散乱分光 (CAICISS)、そして X 線光電子分光 (XPS) 等が用いられてきた³⁻⁶⁾。これらの中で、CBED とエッチングは破壊的手法である。また、XPS は非破壊的手法であるが、シンクロトロン放射光を利用する必要がある。CAICISS は極性評価によく用いられる手法であるが、

比較的広い試料表面サイズを必要とする。

これらの手法に比べ、反射高速電子回折(RHEED)⁷⁾は比較的簡便な手法であり、結晶成長中のその場観察も可能である。入射電子の視斜角変化に対する反射回折電子強度の変化、これをロッキング曲線と呼ぶが、本研究では RHEED のロッキング曲線を用いて ZnO(0001)表面の極性識別が可能か検証したので報告する。実験で測定されたロッキング曲線を動力的回折理論を用いた計算により、表面構造を解析した。このような解析手法はこれまで幾つかの表面構造に対して行っているが⁸⁻¹⁰⁾、今回は同様な計算手法を ZnO(0001)表面構造に対して適用した。実験と計算のロッキング曲線を比較することにより、表面の極性を識別可能であることを見出したので報告する。

* 大同大学工学部電気電子工学科

** 名古屋工業大学大学院工学研究科機能工学専攻

*** 東北大学多元物質科学研究所

2. ZnO(0001) 表面の極性について

ZnO 結晶は図 1 に示すウルツァイト構造をとり、 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} を基本ベクトルとする単位胞で表される。この結晶格子の場合、方向指数と面指数は通常 4 つ整数で示すが、3 つの整数で示す場合もあるため、図には両表記で記述した。また、図には基本逆格子ベクトル \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* も示してある。実験での電子線の入射方位 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ (もしくは $[100]$) は \mathbf{a} 軸方向であり、図中に示されている。

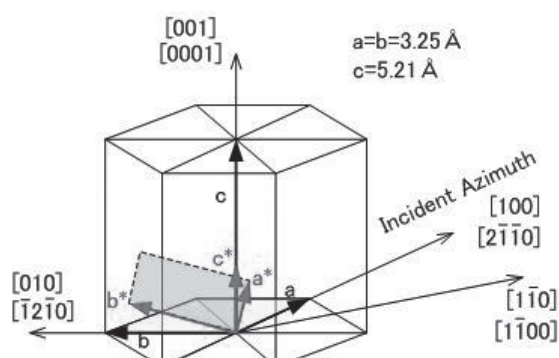


Fig. 1 Wurtzite crystal structure

2 種類の構成元素 Zn と O のイオン半径で描いた構造を図 2 に示す。図 2(a)と図 2(b)はそれぞれ Zn 原子面が表面に現れる構造と O 原子面が表面に現れる構造の 2 つの極性表面を示す。いずれの極性表面においても 3 回対称性を有し、 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 入射方位から (0001) 表面を眺めれば、左右方向の原子配列に非対称性が存在することを確認できる。従って、RHEED パターンは左右の回折強度が異なるはずである。しかしながら、実際の表面には必ず原子ステップが多数存在する。このステップ高さは、表面垂直ボンドが切断されて生じるため $c/2$ の整数倍となる。ここで c は表面垂直方向の格子定数である。最も低いステップ高さ $c/2$ 或いはこの奇数倍のステップ高さが存在する場合、高いテラス表面と低いテラス表面の原子配列は互いに反対称の非対称性を有することになる。それぞれのテラス表面の原子配列を A、B と名付ければ、2 重分域表面として捉えることができる。多数のステップが存在する実際の表面では A と B の分域が等分の割合で存在することが予想されるため、RHEED パターンの左右両側のそれぞれの相対する回折斑点の強度は等しくなり、あたかも対称入射のような回折強度を与えることが予想される。

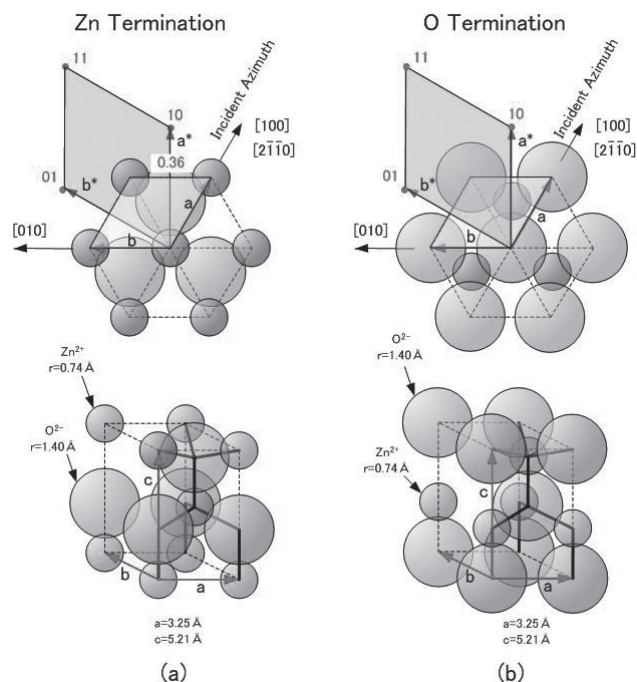


Fig. 2 Polarity of ZnO(0001) surface:
(a) Zn terminated surface, (b) O terminated surface

3. 実験方法

実験は図 3 に示す超高真空 RHEED 装置を用いて行った。装置内の基本真空は 1×10^{-9} Torr である。試料は ZnO(0001) (東京電波株式会社) であり、その仕様書によれば、 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 方位に沿った方向に $0.5 \pm 0.2^\circ$ の微傾斜角を有するものである。ここでは Zn 終端表面を試料表面として用いた。試料は $5 \times 10 \times 0.5$ mm³ のサイズに切り出され、試料ホルダーにセットする際には厚さ 0.05 mm の Ta シートを試料裏面に敷き、Ta シートに通電することにより試料加熱が出来るようにした。Ta シートに流す電流と試料温度との関係は予め CA 熱電対を用いて測定した結果、10A の電流で 650°C の試料温度となり、電流と温度との関係はほぼ比例することがわかった。

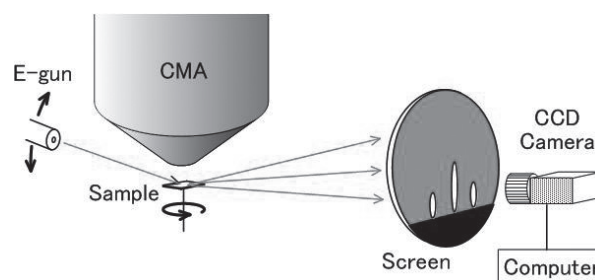


Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus

超高真空内で Ta シートを通電加熱することにより試料表面の清浄化を試みた。また、試料表面上に吸着している汚染元素は図 3 に示す円筒鏡面型エネルギー分析器 (CMA) を用いたオージェ測定から評価した。

入射電子の加速電圧は 10kV であり、入射方位は $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方位 ($[100]$ 方位) に固定した。入射視斜角は 0° 付近から約 6° まで電子銃を機械的に傾斜させ、蛍光スクリーンに映し出される反射回折斑点の強度変化を CCD カメラを用いて検出した。約 0.05° 刻み毎の視斜角変化に対する回折強度変化をパソコンにデータ保存し、ロッキング曲線を計測した。

4. 結果および考察

4.1 試料表面の清浄化処理

試料の清浄化のため、超高真空内で徐々に試料の加熱温度を上げ、その都度、CMA を用いてオージェ測定を行ったが、図 4(a)に示すように 450°C までの加熱で汚染炭素は除去できなかった。しかしながら、図 4(b)に示すように RHEED パターンは比較的明瞭な ZnO(0001) 表面を特徴付けるものであり、炭素由来の構造は認められなかった。したがって汚染炭素原子は恐らく表面にランダムに吸着しているものと思われる。清浄化のための更なる高温加熱は逆に試料表面の組成に変化を及ぼす可能性があるため、本研究ではこの程度の清浄度の表面に対して解析を行った。

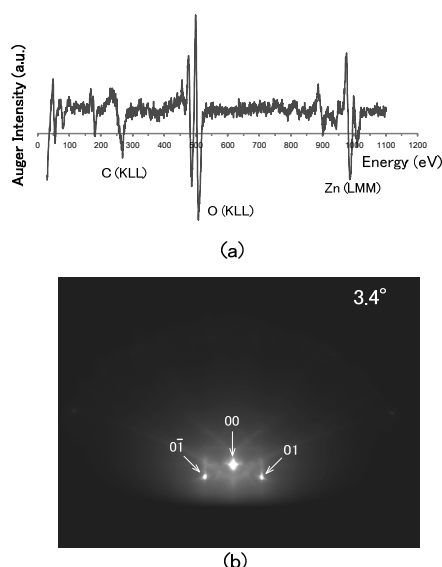


Fig. 4 After heat treatment of 450°C for ZnO(0001): (a) Auger spectrum, (b) RHEED pattern (Arrows indicate three diffraction spots of 00, 01 and $0\bar{1}$.)

4.2 RHEED パターンの視斜角変化

入射電子の視斜角を変化させたときの ZnO(0001) 表面からの RHEED パターンの変化を図 5 に示す。本研究では、00, 01, $0\bar{1}$ の 3 つの反射回折強度のロッキング曲線を測定し、計算との比較を行った。

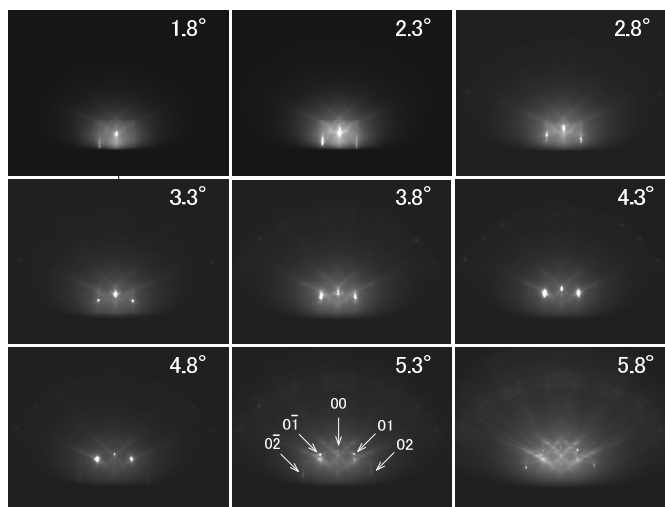


Fig. 5 Change of RHEED pattern of ZnO(0001) surface depending on the glancing angle from 1.8° to 5.8° (Arrows indicate five diffraction spots of 00, 01, $0\bar{1}$, 02 and $0\bar{2}$.)

4.3 ロッキング曲線の計算

計算には動力的回折理論を用いた。ここでは、ZnO(0001) 表面から深さ約 100\AA までを約 0.1\AA の厚さでスライスし、スライスされた平板内は深さ方向のポテンシャルは一定と見なし、表面平行方向の周期的ポテンシャルを考慮した Schrödinger 方程式を解いて波動関数を求めた。各平板内で求めた波動関数は連続につながるように境界条件を付して最終的に反射波強度を求めた。結晶ポテンシャルは Doyle と Turner によって計算された数表¹¹⁾から求め、またデバイ温度は 510 K とした。計算では 0 次ラウエ帯上の 7 ビーム (00, 01, $0\bar{1}$, 02, $0\bar{2}$, 03, $0\bar{3}$) を用いた。

計算対象の ZnO(0001) 表面は図 2 に示すような Zn および O を終端表面とする 2 種類の極性表面であり、その深さ方向に対する平均ポテンシャル分布を図 6 に示す。ここでは表面緩和は考慮されていない理想表面を扱った。

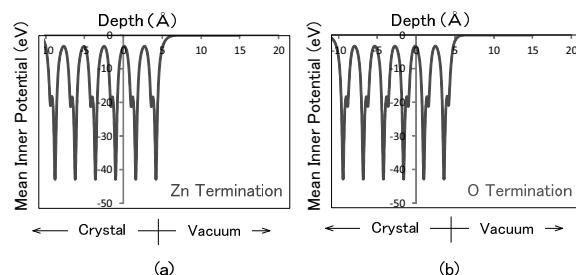


Fig. 6 Potential distribution of ZnO(0001) surface: (a) Zn terminated surface, (b) O terminated surface

それぞれの表面に対するロッキング曲線の計算結果を図7の(a)と(b)に示す。これらの図には7つの反射回折強度の計算結果が示されているが、回折パターンの左右に現れる相対する回折斑点 01 と $0\bar{1}$ 、 02 と $0\bar{2}$ そして 03 と $0\bar{3}$ のロッキング曲線は互いに異なるプロファイルを示すことがわかる。これは非対称入射であるためである。しかしながら、実際の表面は既に述べたように、多数のステップテラスが現れているため、A と B の分域からの強度和で議論する必要がある。そこで、 $0n$ と $0\bar{n}$ (n は 1,2,3) の両回折斑点強度の平均値でロッキング曲線を表示したグラフを図8に示す。ただし、回折斑点の指数表示は $0n$ で代表して表記した。

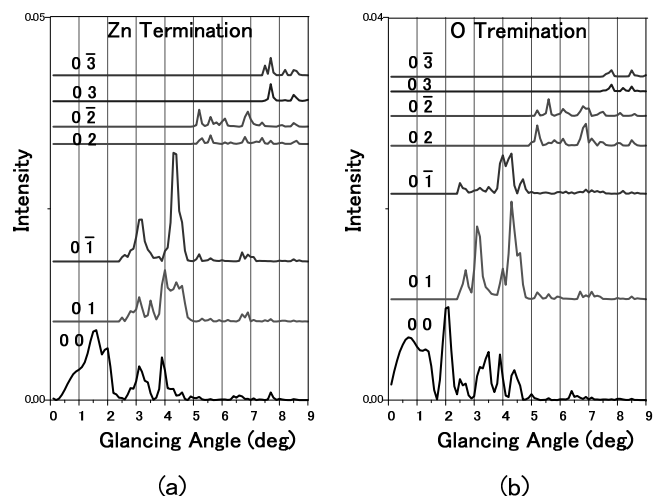


Fig. 7 Rocking curves from ZnO(0001) surface without surface steps:
(a) Zn terminated surface, (b) O terminated surface

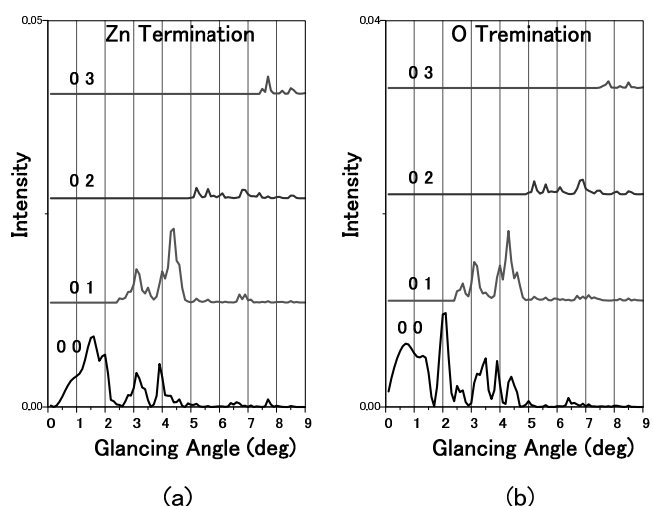


Fig. 8 Rocking curves from ZnO(0001) surface with double domains of surface step terraces:
(a) Zn terminated surface, (b) O terminated surface

用いた試料は微傾斜表面である。RHEED パターンのシャドーエッジや菊池線を参考に微傾斜角 α を求めたところ、入射方位に対して $\alpha=0.55^\circ$ であり、ステップダウンの方向に電子線が入射していることがわかった。図9(a)に示すようにステップによって発生する電子線の影の領域は特に低視射角では無視できないものと考え、電子線の照射面積割合 d/L が入射視射角に対してどのように変化するかを計算したものが図9(b)である。入射電子の視射角 θ は規則的ステップ端を結ぶ直線(図9(a)中の一点鎖線)が実験的には $\theta=0^\circ$ であるが、これは ZnO(0001) ジャスト面を基準とすれば既に α だけ高い角度に相当する。そこで、本論文では実験も計算も ZnO(0001) ジャスト面を視射角 $\theta=0^\circ$ の基準として視射角を表示した。従って、図9(b)では視射角 0.55° から照射面積割合が立ち上がっている。この照射面積割合を計算ロッキング曲線に考慮した結果が図10であり、実験結果と比較すべきものである。ここで注目すべき点は 00 反射(鏡面反射)の計算ロッキング曲線は Zn 終端表面か O 終端表面かにより大きく異なることである。このことから RHEED は極性表面の識別に有効であると期待される。

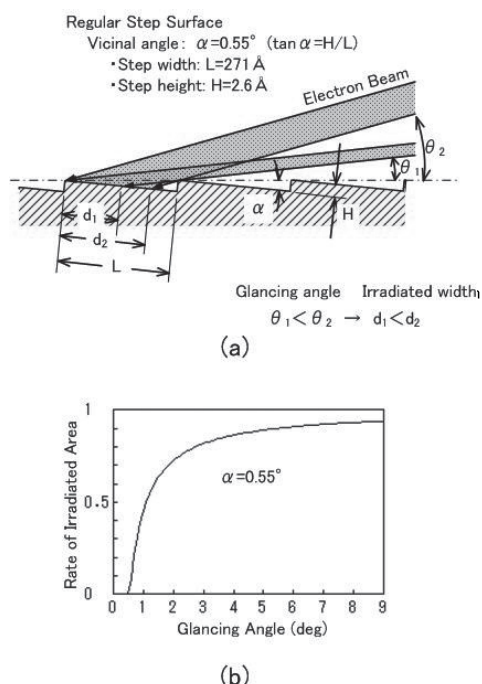


Fig. 9 Beam irradiated area on regular step surface: (a) irradiated and shadow areas by incident beam, (b) rate of irradiated area depending on the glancing angle

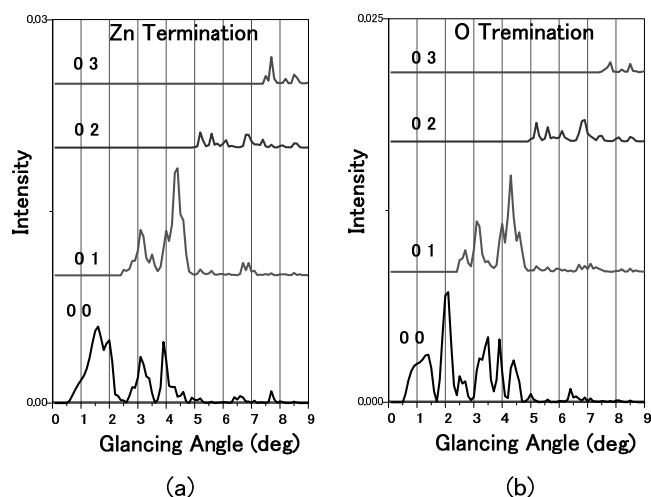


Fig. 10 Rocking curves from ZnO(0001) surface taking into account of the double domains and the rate of irradiated area:

(a) Zn terminated surface, (b) O terminated surface

4.4 実験及び計算ロッキング曲線との比較

図 11 に実験ロッキング曲線（破線）と計算ロッキング曲線（実線）とを並べて示す。実験ロッキング曲線は(a) の Zn 終端表面の構造モデルに比較的よい一致を示し、(b) の O 終端表面では特に 00 反射において一致しないことがわかった。すなわち、試料の仕様書と矛盾しない結果が得られた。Zn 終端表面の(a)図の中の 00 反射については 3° 付近と 4° 付近に現れるピークはほぼ再現されている。しかしながら 1.5° 付近のピークについては実験では現れていない。01 反射について、計算では 01 と $0\bar{1}$ の平均された一本のロッキング曲線が 01 と指数付されて示されているが、実験では RHEED パターンの左右に現れる 01 と $0\bar{1}$ の 2 本の反射ビームのロッキング曲線が示されている。実験の 01 と $0\bar{1}$ は互いによく似たプロファイルであることがわかる。本来であれば、非対称入射であるため両者は異なるプロファイルを示すはずであるが、既に述べたように多数のステップの存在により反対称な原子配列を有する A と B の分域テラスが混在していることによるものと考えられる。いずれにせよ計算結果と実験結果はともに視射角 4.3° 付近の極めて強いピークが現れており、よい一致を示すことがわかる。詳細に微細構造を見れば、十分一致しているとは言えない点も認められる。その原因として、計算では理想的結晶構造を想定しているが、実際には表面原子のエネルギー安定化に向けた構造緩和が生じているはずである。そのような最適構造をここでは考慮していないためと推察される。また、今回測定した試料表面には炭素原子が残存することもその要因を生んでいる可能性はあるため、表面の清浄

化に向けた処理方法を今後講じる必要がある。

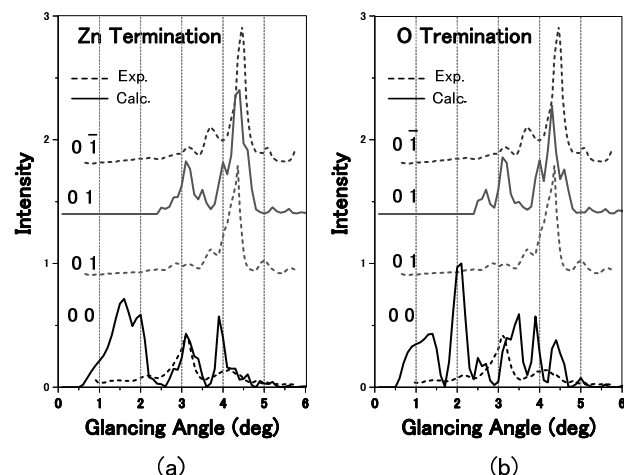


Fig. 11 Comparison between calculated (solid line) and experimental (broken line) rocking curves:

(a) Zn terminated surface, (b) O terminated surface

5. まとめ

本研究の目的である極性表面の識別が RHEED 法で可能か否かという点で、可能性を見出したことに意義がある。従来の手法に比べて RHEED 法は今や広く普及した手法であり、実験室レベルで比較的容易に実験できる。また、その場観察にも適しているため ZnO 膜の成長や ZnO を基板として用いる研究等に対してその有効性が発揮できる。現在、試料表面の清浄化対策として、酸素導入系を準備している。酸素雰囲気内で高温加熱することにより、表面の汚染炭素は炭素酸化物として脱離し、また表面に生じる酸素欠陥に対しては、酸素補給の役割も果たすことが期待されるためである。また、エネルギー的に安定な構造緩和を計算から求め、その構造パラメータを指針に表面構造解析を今後行う予定である。

謝辞

本研究の一部は物質・デバイス領域共同研究拠点における支援ならびに JSPS 科研費 25390085 の助成を受けたものであり、感謝の意を表す。

参考文献

- 1) T. Minami, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 1765 (1999).
- 2) M. Nakano, T. Makino, A. Tsukazaki, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Yuji, S. Akasaka, K. Tamura, K.

- Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. **93**, 123309 (2008).
- 3) S. Hong, T. Hanada, H. Ko, Y. Chen, T. Yao, D. Imai, K. Araki, M. Shinohara, K. Saitoh, and M. Terauchi, Phys. Rev. B **65**, 115331 (2002).
 - 4) H. Tampo, P. Fons, A. Yamada, K. Kim, H. Shibata, K. Matsubara, S. Niki, H. Yoshikawa, and H. Kanie, Appl. Phys. Lett. **87**, 141904 (2005).
 - 5) S.K. Hong, Y. Chen, H.J. Ko, and T. Yao, phys. stat. sol. (b) **229**, 803 (2002).
 - 6) J. Williams, H. Yoshikawa, S. Ueda, Y. Yamashita, K. Kobayashi, Y. Adachi, H. Haneda, T. Ohgaki, H. Miyazaki, T. Ishigaki, and N. Ohashi, Appl. Phys. Lett. **100**, 051902 (2012).
 - 7) A. Ichimiya and P. I. Cohen: *Reflection High Energy Electron Diffraction*, Cambridge, UK, 2004.
 - 8) Y. Horio, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L164 (1998).
 - 9) Y. Horio and D. Sakai, Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 066501 (2009).
 - 10) Y. Horio, Y. Takakuwa and S. Ogawa, Sur. Interface Anal. **46**, 1165 (2014).
 - 11) P. A. Doyle and P. S. Turner, Acta Crystallogr. A **24**, 390 (1968).