

イオン結晶のヘテロエピタキシーと界面ひずみ

斉 木 幸一朗

東京大学大学院新領域創成科学研究科 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

(2000年2月4日受理)

Heteroepitaxy of Ionic Crystals and Its Interfacial Strain

Koichiro SAIKI

Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

(Received February 4, 2000)

This article describes the growth feature of alkali halide single crystalline films in order to discuss the heteroepitaxy of ionic crystals. With alkali halides heteroepitaxy is realized even for the lattice misfit as large as several tens %. Growth mode is classified into three groups according to the lattice misfit. Lattice strain was discussed for both continuous and discontinuous interfaces. A perfect pseudomorphism is not observed even for the continuous interface and a few % strain exists even for the discontinuous interface.

1. はじめに

近年の半導体テクノロジーの分野における、より短波長の光デバイスを目指しての III-V 族、II-VI 族化合物への研究の展開や、酸化物高温超伝導体とそれに続くペロブスカイト酸化物における種々の興味深い物性の出現は、結合にイオン性を含む物質が応用を視野に入れた物質科学の対象であることを示すこととなった。しかしながら、それまで電子デバイスへの応用が考えられなかったイオン結合性物質のエピタキシャル成長は、半導体、金属に比べて研究例が極めて少なかった。このような状況を踏まえ、我々は十数年前からイオン結合性物質のエピタキシャル成長の特徴を明らかにするため、最も典型的なイオン結晶であるアルカリハライド (Ia-VII b 化合物) を対象とした研究を開始し、共有結合半導体とは異なるエピタキシーの特徴を明らかにしてきた^{1,2)}。アルカリハライドは Li, Na, K, Rb のアルカリ原子*と F, Cl, Br, I のハロゲン原子からなる岩塩型構造の化合物で、その格子定数は 4 Å から 7.3 Å まで広く分布する。

同じ物質群でありながら格子定数が大きく変わるのは共有結合性結晶と対照的であり (Fig. 1 参照)、ミスフィット値を大きく変化させてヘテロ界面の構造変化を系統的に研究するには最適の系と考えられる。本稿では典型的なイオン性化合物であるアルカリハライドのヘテロ成長と界面のひずみについて我々の研究結果を中心に紹介する。

2. アルカリハライド薄膜成長の特徴

1950 年代の Schulz³⁾による研究以来、アルカリハライドは格子不整合が数十%におよぶ場合にもヘテロ成長することが知られている。成長様式の研究は反射高速電子回折 (RHEED) を用いることが多いが、イオン結晶の場合には電子線により表面損傷が起きやすく、特に界面を議論する際に重要な数十 Å といった超薄膜領域では電子線による観察自体が成長に影響を与えることが予想される。我々は RHEED 装置にマイクロチャネルプレート (MCP) を組み込むことにより観察に必要な電子線量を通常の 1/10000 にまで低減できることを明らかにした。Fig. 2 はその装置の模式図と、これを用いて観測した KCl (格子定数 6.29 Å) 基板上への NaBr (格子定数 5.96 Å) 薄膜の成長時の格子間隔変化の様子である。図では

E-mail: saiki@k.u-tokyo.ac.jp

* Cs もアルカリ原子であるが、そのハライドは CsCl 型構造をとるのでここでは除外する。

スクリーン上に現れた回折像の〔100〕方向に沿った強度分布を横軸に、時間を縦軸に取って表している。成長とともに回折スポットの間隔が拡がり、表面の格子定数がKClからNaBrへと減少していくのがわかる。

この高感度 RHEED 観測装置を用いて種々のアルカリハライドの組み合わせに対してヘテロ成長初期過程の表面格子定数変化を調べたところ、その変化の様子は格子不整合値によって Fig. 3 のように3つに分類されることがわかった。ミスフィットが小さい場合には RHEED 像は常に1組のストリークから成り、成長とともに薄膜の格子定数に対応するストリーク像に変化してゆく (Fig. 3 (a))。ミスフィットが中程度の場合には基板のストリークの上に薄膜のストリークが重畳し次第に置き換わってゆく (Fig. 3 (b))。ミスフィットが更に大きい時には、ストリークではなく透過像を表すスポット状の回折像が

現れ、薄膜は島状成長する (Fig. 3 (c))。以下ではそれぞれの成長様式を type I, II, III と呼ぶことにする。

種々の組み合わせがどの様式で成長するかについて薄膜と基板の格子定数 (それぞれ a_{film} , a_{sub}) に対してプロットしたものが Fig. 4 である。成長温度はすべて室温である⁴⁾。図中の破線はミスフィット値を符号とともに表している。図中二重丸で表した type I 様式はおおよそミスフィット値が0から10%程度の領域で現れる。丸で表した type II 様式はミスフィット値が10%から20%の領域に、また type III 様式はそれ以上の領域で現れている。最も格子定数の小さい LiF は基板、薄膜どちらの場合でも type III になる。

RHEED 像の変化から予想されるアルカリハライドの成長様式を模式的に示したものが Fig. 5 である。Type I

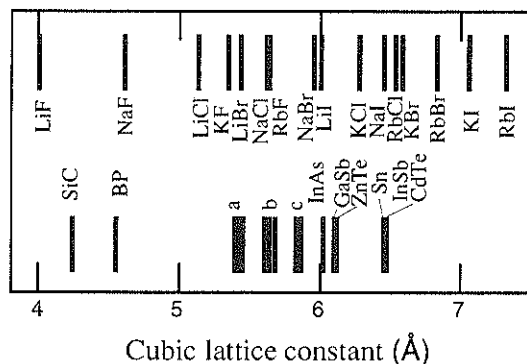


Fig. 1 Cubic lattice constant of (upper) alkali halide and (lower) zinc-blende compounds. a; CuCl, ZnS, Si, AlP, GaP; b; Ge, GaAs, ZnSe, CuBr; c; CdS, InP.

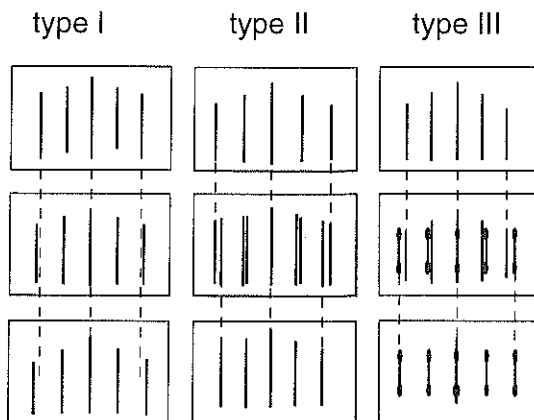


Fig. 3 Evolution of RHEED patterns observed during growth of alkali halide heterostructures.

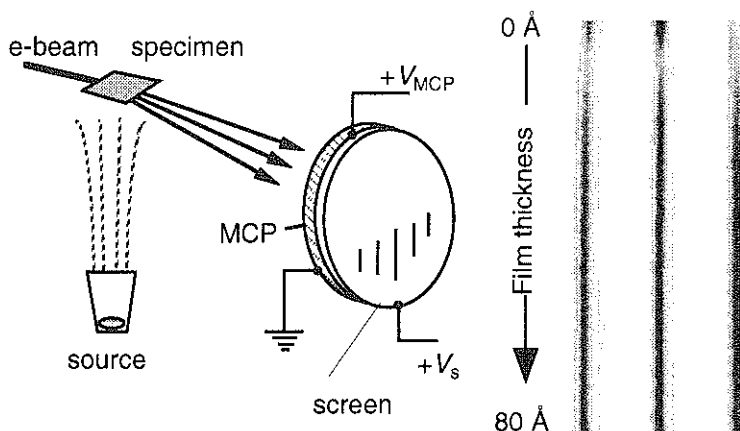


Fig. 2 (left) Experimental apparatus of MCP-RHEED system. (right) Continuous observation of RHEED streaks during growth of NaBr on KCl.

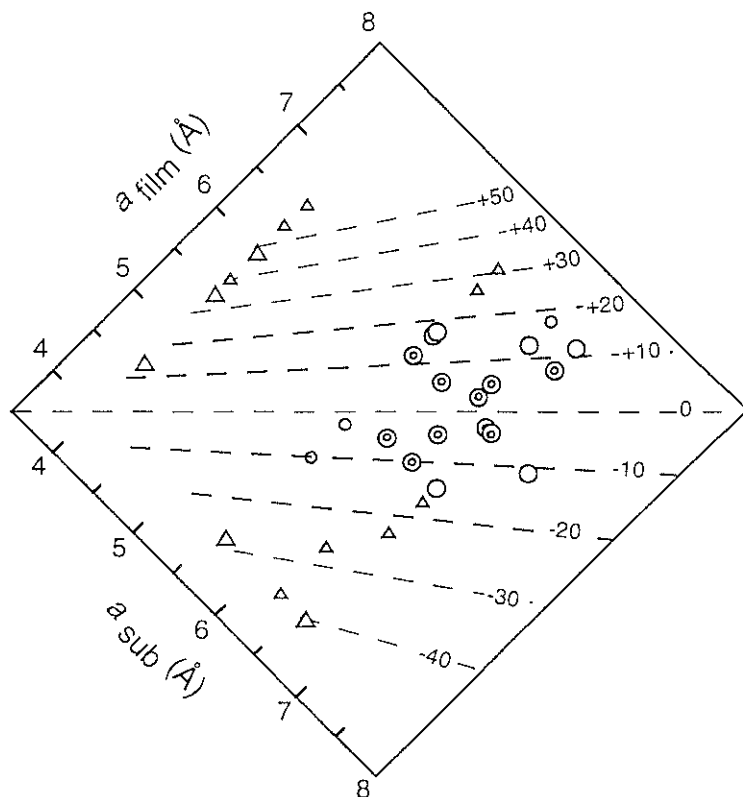


Fig. 4 Growth mode of alkali halide heterostructures. Double circles, circles and triangles denote type I, II and III growth modes, respectively.

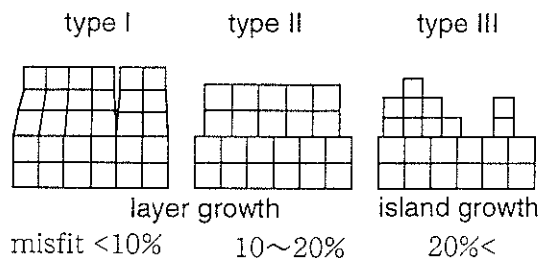


Fig. 5 Schematic growth modes of alkali halides according to misfit value.

の場合には層状成長で格子が連続的に緩和, type II の場合には薄膜は成長初期からバルクの格子定数で層状成長, type III の場合にはバルクの格子定数で島状成長する。いずれにせよ, 岩塩型結晶構造の主軸である $[100]$ 軸が薄膜と基板で揃ったエピタキシャル成長となる。ミスフィット値によらずエピタキシャル成長するのが代表的なイオン結晶であるアルカリハライドの特徴である。これはアルカリハライド分子のアルカリハライド基板上

での吸着エネルギーの小ささが原因と考えられている⁵⁾。この問題に関しては以前の解説を参照されたい¹⁾。

3. 界面におけるひずみ

前項で述べたように RHEED 回折像を用いた解析から 3 つの成長様式があることが明らかになったが, 次にヘテロ界面における原子構造やひずみに興味を持たれる。Type I の場合に界面第一層で pseudomorphic になっているのか否か, type II の場合に初期状態においてバルクの格子定数に完全に緩和しているのか否か, という点である。界面第 1 分子層 (立方晶格子定数の半分) 目の格子定数の整合度を表すパラメータとして次式で定義される β を導入し,

$$\beta = \frac{a_{1ML} - a_{film}}{a_{film}} \quad (1)$$

バルク格子での不整合の程度を表すパラメータ α , **

** ミスフィットは $m = (a_{film} - a_{sub}) / a_{sub}$ で定義されるので, α は m とは符号が異なることになる。

$$\alpha = \frac{a_{\text{sub}} - a_{\text{film}}}{a_{\text{film}}} \quad (2)$$

の関数としてプロットしたものが Fig. 6 である。ただし a_{film} は膜厚 1 分子層時の格子定数である。図中の破線は $\beta = \alpha$ の線で、1 層目が完全に pseudomorphic になればデータ点はこの線上に位置することになる。データが十分多いと言えないが、 α が正すなわち薄膜が伸びる場合には $\beta = \alpha$ の線に近いが、 α が負の場合には絶対値の増加とともに次第に線から離れるように見える。いずれにせよ、意味のある最小の膜厚 1 分子層時にも pseudomorphism は完全ではなく、格子不整合の増加とともに pseudomorphism からの乖離が大きくなる。最近、Kiguchi らは KCl/KBr, KCl/NaBr, NaCl/NaBr など type I の成長様式に属する系について EXAFS 法を用いてアルカリ金属-塩素原子間距離の膜厚依存性を調べ、回折法から評価されているよりも β の値が小さいことを報告している⁶⁾。

上記の電子線回折による評価は長距離秩序が存在する領域のみを見ていることになる。また、界面において混晶の形成が起きている場合には、ひずみによる効果と混晶効果の区別は回折像からは不可能である。そこで薄膜全体のひずみを知るために、超薄膜の励起子吸収スペクトルからひずみの評価を試みる実験を行った。

Type I の成長様式に属する KBr/KCl (ミスフィット +4.7%), NaI/KCl (+3.2%) と type II に属する KI/KCl (+10.5%) ヘテロ接合の励起子吸収スペクトルの膜厚依存性を測定し、励起エネルギーを膜厚に対してプロットしたものを Fig. 7 に示す。Type I に属する KBr, NaI 薄膜では膜厚の減少とともに励起子吸収のピークがおよ

そ 0.1 eV 高エネルギーシフトする。一方、Type II に属する KI 薄膜では 10-80 Å の領域では励起子のエネルギーは変化しない。

界面における混晶効果を評価するために、種々の組成を持ちバルクとしての性質を示すと考えられる 200 Å の KBr-KCl, NaI-KCl, KI-KCl の混晶薄膜を LiF 基板上に作製し、その励起子エネルギーを測定した。混晶の格子定数に関しては Vegard 則が成り立つことが知られているので、Vegard 則を仮定した KBr-KCl 混晶の格子定数と励起子エネルギーをプロットしたものが Fig. 8 の破線

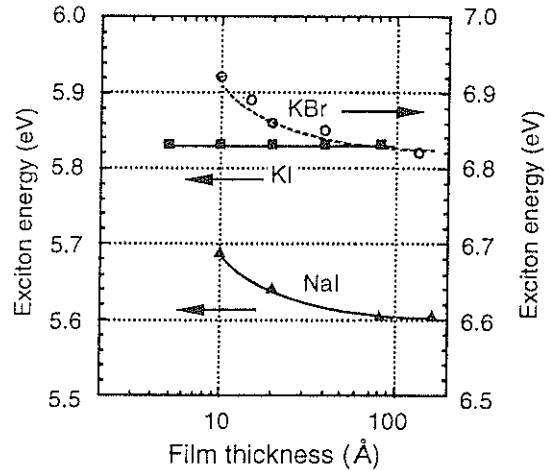


Fig. 7 Change in exciton energy as a function of film thickness.

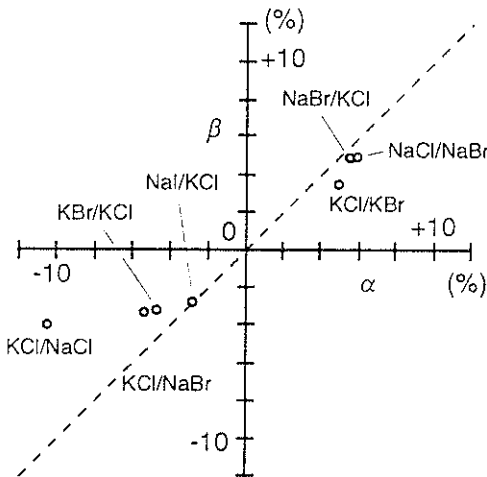


Fig. 6 β vs α for several type I heterostructures.

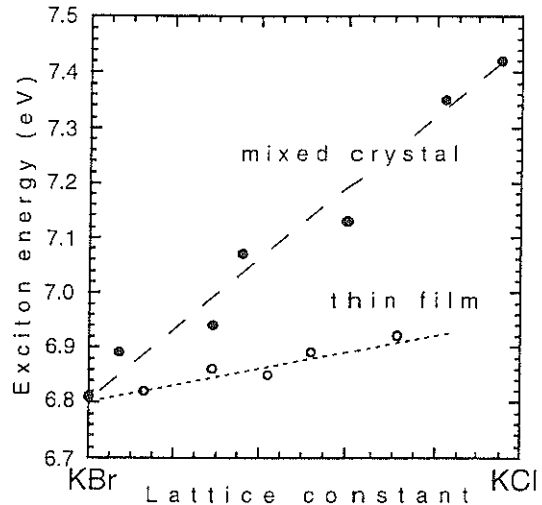


Fig. 8 Exciton energy of KBr/KCl systems as a function of lattice constant. Filled circles; mixed crystals, open circles; thin films of KBr on KCl.

である。一方、KCl 上の KBr 薄膜について RHEED 観察から求めた格子定数と、その薄膜の励起子エネルギーをプロットしたものが Fig. 8 の点線である。混晶の場合の破線と薄膜の場合の点線は明らかに分離することから、薄膜において混晶効果は測定した膜厚の領域においてはほとんど無いと考えられる。一方、EXAFS 法によって Kiguchi らが調べた系においても混晶形成が無いことが報告されている⁶⁾。

励起子エネルギーのブルーシフトが超薄膜領域のひずみと考えた場合の妥当性について次に議論する。ひずみによる励起子のブルーシフトについては立方晶の半導体においては Chandrasekhar と Pollak により議論され⁷⁾、最近 Nishimura らによりアルカリハライドのひずみの議論にも使われている⁸⁾。ここでは、これらの議論を上記のヘテロ接合系に適用してみる。結晶の [001] 方向に圧力をかけた場合、重い正孔バンド (ΔE_{HH}) と軽い正孔バンド (ΔE_{LH}) はそれぞれ変形ポテンシャル (deformation potential) により次のようなシフトを起こす。

$$\Delta E_{HH} = \Delta E_H + \frac{1}{2} \Delta E_s \quad (3)$$

$$\Delta E_{LH} = \Delta E_H - \frac{1}{2} \Delta E_s \quad (4)$$

ここで ΔE_H , ΔE_s はそれぞれ等方的応力と剪断応力によるエネルギーシフトで、弾性定数により次のように記述される。

$$\Delta E_H = [2a \{ (C_{11} - C_{12}) / C_{11} \} \varepsilon_{//}] \quad (5)$$

$$\Delta E_s = [-2b \{ (C_{11} + 2C_{12}) / C_{11} \} \varepsilon_{//}] \quad (6)$$

a , b はそれぞれ等方的な応力、剪断応力による変形ポテンシャル、 C は弾性ステイフネス定数、 $\varepsilon_{//}$ は薄膜平行方向のひずみである。実験ではピークの分裂は観測されていないので剪断応力による項は小さいと仮定してピークシフトは ΔE_H による寄与のみを考慮する。KBr の変形ポテンシャルの値については応力変調分光の結果から求められていて⁹⁾、その値を用いると ΔE_H は次のように表される。

$$\Delta E_H = -3.02 \varepsilon_{//} \text{ (eV)} \quad (7)$$

10 Å の薄膜のピークシフトは約 0.1 eV であり、これから (7) 式を使って換算するとひずみはおおよそ -3% になる。10 Å の薄膜の格子定数変化 (β) は約 -2.5% でありピークシフトから求めた値とほぼ合っていると考えられる。

次に type II の場合を考える。KI/KCl ヘテロ接合の励起子エネルギーはバルクのものに比べ若干高エネルギー側にシフトしている。KI/KCl 薄膜をアニールすると 27 meV の低エネルギーシフトが観測された。同時に RHEED により格子定数を観測したところ 6.98 Å からバ

ルクの値 7.05 Å まで増加した。このことは成長した KI 薄膜には当初圧縮ひずみが加わっていてアニールによりそれが解消することを示していると思われる。Type I の場合と同様に KI の変形ポテンシャル¹⁰⁾、弾性定数を用いて励起子エネルギーとひずみの関係を求めると

$$\Delta E_H = -3.43 \varepsilon_{//} \text{ (eV)} \quad (8)$$

となる。励起子エネルギーの変化を代入すると対応するひずみ量は -0.8% となる。一方、RHEED 像から求められたひずみは -1.0% である。半導体で用いる変形ポテンシャルの議論を適用したことを考えるとこの一致は良いと考えられる。

Type II 成長をする KBr/NaCl 系についても同様に初期成長領域の格子ひずみを評価すると -1.5% であった。薄膜の方が基板に比べて 10-20% 格子定数が大きい type II の場合に何故薄膜に圧縮ひずみがかかるのかについては Vernier 効果によるものではないかと考えている。KI/KCl 系では、KI 9 分子と KCl 10 分子の格子定数の差は -1.0% である。この commensuration により KCl 10 分子上に KI 9 分子が乗ると考えられる。KCl 9 分子上に KI 8 分子が整合すると格子定数の差は +0.2% となり絶対値ではこの引っ張りひずみの方が小さくなる。それにもかかわらず圧縮ひずみがかかるのはクーロン力の平衡位置の周りの非対称性が関係していると思われる。同じミスフィット値での type I 成長では、引っ張りひずみがかかる場合の方が圧縮ひずみがかかる場合よりも緩和が遅いことが観測されている。同様な Vernier 効果は type III の島状成長でも以前観測された¹¹⁾。

RHEED 像による格子定数の観測およびヘテロ薄膜に対する光吸収の解析からアルカリハライドのヘテロ界面の構造およびひずみについては以下のことが言える。

(1) Type I の場合、薄膜の格子定数は連続的に変化するが、第 1 分子層の pseudomorphism はミスフィットの増加とともに完全ではなくなる。この中間的 pseudomorphism はミスフィット 10% 前後の領域で type II 様式へ遷移する。

(2) Type II の場合、超薄膜領域において完全にバルクの格子定数と一致しているわけではなく、1% 程度の圧縮ひずみがかかっている。これは Vernier 効果とポテンシャルの非対称性によるものと考えられる。

4. イオン性と共有性

以上では典型的なイオン結晶であるアルカリハライドのヘテロエピタキシーと界面付近の構造、ひずみについて議論してきたが、ここではヘテロ成長におけるイオン性と共有性について触れたい。共有結合の大きな特徴は結合の方向性で、これが共有結合結晶のヘテロ成長に厳

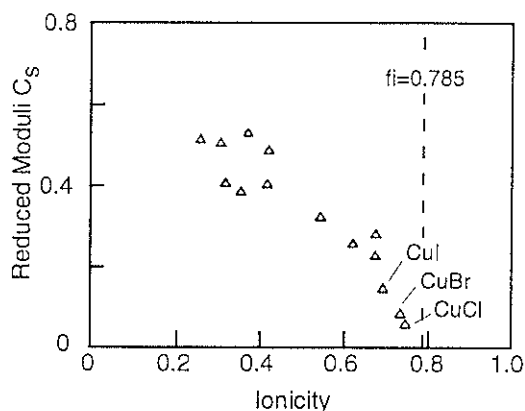


Fig. 9 Reduced elastic moduli of zinc-blende structure compounds plotted versus Phillips ionicity. $C_s = (C_{11} - C_{12})/C_0$ is proportional to bond-bending force.

しい格子整合条件を課していると言える。一方、アルカリハライドでは格子不整合 10% 程度までは原子が連続的に変位することによりミスフィットを吸収する。これはイオン結晶の結合力は静電力であり方向性が無いことによる。多くの化合物の結合は共有性とイオン性を兼ねそなえている。例えば sp^3 配置をとる閃亜鉛鉱型結晶の場合、完全に共有性の IV 族単体結晶から III-V 族, II-VI 族へ進むにしたがってイオン性が増し, I-VII 族の銅ハライドは正四面体構造を取るもののイオン化度は 0.7 程度になり、アルカリハライドの 0.9 前後にかなり近づく。イオン化度の増加とともに結合角度に対する剛性は急速に小さくなり (Fig. 9)¹²⁾, 0.785 を越えると閃亜鉛鉱型結晶は不安定になって岩塩型へ遷移する。境界領域に位置する銅ハライドのエピタキシャル成長の様相は、アルカリハライド系の特性にかなり近い¹³⁾。

5. ま と め

本稿では典型的なイオン結晶であるアルカリハライドのヘテロエピタキシーと界面の構造について現在までに明らかになっている事象を紹介した。薄膜成長の制御の

ために成長の微視的機構を理解することは、結局その物質の化学結合を良く理解することである。全ての化合物は多かれ少なかれイオン結合性を含むので、以上述べた典型的イオン結晶であるアルカリハライドのヘテロエピタキシーの特徴が種々の物質のエピタキシャル成長を考える上での参考になれば幸いである。

謝 辞

東京大学理学系研究科の小間研究科長と大学院生であった中村裕之、赤間信幸、河野孝臣氏には共同研究者として感謝申し上げる。また本稿を書くにあたり木口 学氏 (東京大学新領域創成科学研究科) との議論が大変参考になった。

文 献

- 1) 齊木幸一朗: 固体物理 **28**, 487 (1993).
- 2) K. Saiki: Appl. Surf. Sci. **113/114**, 9 (1997).
- 3) L.G. Schulz: Acta. Cryst. **4**, 483 (1951); **5**, 130 (1952).
- 4) アルカリハライドのヘテロ成長では基板温度が高い時に界面混晶の形成が起きることがある。本稿では界面のひずみに主眼をおき、成長温度が室温の場合のみを取り扱う。
- 5) M.H. Yang and C.P. Flynn: Phys. Rev. B **41**, 8500 (1990).
- 6) M. Kiguchi, T. Yokoyama, D. Matsumura, H. Kondoh, T. Ohta and Y. Kitajima: Phys. Rev. B **60**, 16205 (1999).
- 7) M. Chandrasekhar and F.H. Pollak: Phys. Rev. B **15**, 2127 (1977).
- 8) H. Nishimura, T. Ohashi, S. Kawase and M. Nakayama: J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 3514 (1995).
- 9) A. Yamada, H. Fukutani, S. Hashimoto and A. Misu: J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 1520 (1982).
- 10) S. Takahashi, M. Shirasaki, M. Kobayashi and A. Misu: J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 4169 (1990).
- 11) K. Saiki, Y. Nakamura and A. Koma: Surf. Sci. **250**, 27 (1991).
- 12) R.C. Hanson, J.R. Hallberg and C. Schwab: Appl. Phys. Lett. **21**, 490 (1970).
- 13) T. Wake, K. Saiki and A. Koma: J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 536 (2000).