

MBE法による銅およびマンガン酸化薄膜の作製および評価に関する研究

《序論》

銅(Cu)の酸化プロセスは酸化物超伝導体の作製の一つの重要なプロセスである。CuOは直接遷移型半導体として、発光ダイオードなどへの応用が考えられている。ここでは分子線エピタキシー(MBE)法を用いて銅(Cu)の酸化物薄膜を作製した。MBE法で銅を十分に酸化する事は、容易でないことが一般的に知られている。MBE装置の概要を図1に示す。MBEは、成長室を超高真空中にK-cellで金属(Cu)などを加熱し成長室との蒸気圧の差を用いてマニピュレータ上の基板に金属を供給する。マニピュレータでは基板の温度を変えることが出来る。酸化物超伝導体作製時の酸化源としてオゾン、NO₂などが用いられているが、本研究では酸素ラジカル(O*)を用いた。酸素ラジカルは、酸素(O₂)に高周波放電を発生させたもので、成長室との蒸気圧の違いを用いて基板に供給する。酸素ラジカル(O*)は成膜温度の低温化や、高真空状態での酸化膜作製に有効であると考えられている。ここでは基板の種類、基板の温度、CuとO*の供給比(Cu/O*:フラックス比)を変えて様々な条件でCuの酸化物薄膜を作製し、その薄膜の電気的、光学的、結晶学的特性を調べた。

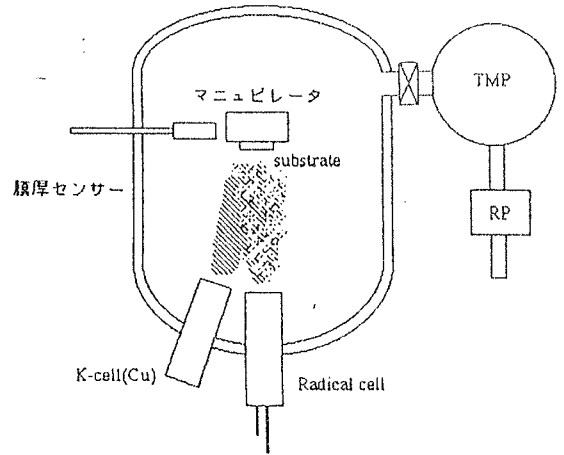


図1.MBEの概略

《実験と結果》

◆試料の作製

本研究では基板として石英ガラス、単結晶MgO(100)面を用いたが、薄膜成長の場合には、基板の清浄化は非常に重要である。この実験では、基板をアセトンで超音波洗浄し、その後エタノールで置換洗浄し真空チャンバに導入した。その後基板を800°Cまで昇温して、10分間サーマルクリーニングを行った。

成膜はCuとO*を同時に蒸着させる同時蒸着法を用いた。O*フラックス量を 2.5×10^{15} atoms/cm²sに固定し、Cuフラックス量を変化させることでフラックス比(Cu/O*)を変化させた。この時の成長室圧は $3 \sim 5 \times 10^{-5}$ Torrに保たれている。

CuとO*のフラックス量をそれぞれあらかじめ膜厚センサーにより定量しておき、フラックス比(Cu/O*)または基板温度を変えて基板に薄膜を蒸着した。その後作製した薄膜の評価を行った。

◆X線回折(XRD)

基板を石英ガラス、基板温度を550°C一定とし、フラックス比(Cu/O*)を変えた時のX線回折パターンを図2に示す。この図よりCu:O* = 1:2まではCuOの(111)面、(111)面、(202)面が現れる。この範囲ではCuOの単相を得ることが出来る。Cu:O* = 1:2~2:1の範囲ではCu₂Oの(111)面のみが現れる。これ以上にCu量を増やすとCu₂OとCuのピークが現れてくる。このことよりフラックス比(Cu/O*)の制御により酸化の強さを制御できる。

基板を単結晶MgO(100)面、基板温度を550°C一定とし、フラックス比(Cu/O*)を変えた場合のCuOの(111)面、(111)面、(202)面の回折強度を膜厚で規格化したグラフを図3に示す。このグラ

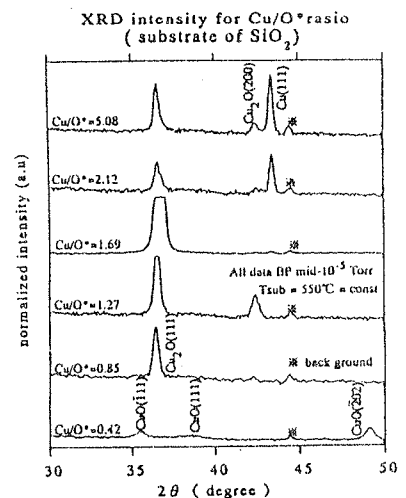


図2 石英ガラス基板でのXRD回折パターン

フよりCuOの(111)面はフラックス比が0.473(Cu:O* ≒ 1:2)のときに最も大きくなり、フラックス比が0.27(Cu:O* ≒ 1:4)では見られなかった(202)面が0.5(Cu:O* ≒ 1:2)以上では見られるようになることが解る。このことよりフラックス比(Cu/O*)の制御により配向性の制御が出来る可能性がわかった。

つぎに基板を石英ガラス、単結晶MgO(100)面としてフラックス比(Cu/O*)を0.27(Cuフラックス=6.8×10¹⁴atoms/cm²s, O*フラックス=2.5×10¹⁵atoms/cm²s:約1:4)に一定とし、基板温度を室温から750℃まで変え作製した試料のCuOの(111)面の回折強度を、膜厚で規格化したグラフを図4に示す。このグラフより石英ガラス基板の場合と異なり、MgO基板のときCuOの(111)面の回折強度は基板温度を高温にすることにより非常に強くなっていくことが解る。この事より、単結晶MgO基板の場合は、基板温度を上げることにより、著しく結晶性が向上する事がわかった。

◆分光波長透過特性測定

光吸収の測定は試料に波長を変えて光を当て、どの波長で吸収が起こるのかを測定した。得られた結果から光のエネルギーと吸収係数を求めた。この時の吸収端が試料の光学的に求めた価電子帯から伝導帯に電子が移るのに必要なエネルギー(バンドギャップE_g)となる。ここで光学的に求めたE_g≒2.0eVとなり、文献の値とほぼ一致した。光学的に求めたバンドギャップ(E_g)と基板温度、フラックス比(Cu/O*)の間には、依存性は見られなかった。

◆電気伝導率の温度依存性(ρ-T)

CuO薄膜の、ρ(T)の結果を図5に示す。図5では横軸に1/T、縦軸に電気伝導率(σ)の自然体数をとった。このグラフの傾きからバンドギャップE_gを求めようとした。薄膜との比較のためにCuOといふCu₂Oの焼結体も測定したが、測定温度領域(室温~400℃)では、真性領域(CuOの真性領域は約1000℃から)にならないためバンドギャップ(E_g)を求めることは出来なかった。測定されたエネルギーは価電子帯からアクセプタ準位に移るエネルギー(活性化エネルギー)であり、薄膜(Cu/O* = 0.27、基板温度350℃)では、約0.31eVだった。

◆ゼーベック係数の測定

作製した試料がP型半導体かN型半導体のどちらかを調べるためにゼーベック係数を測定した。その結果は測定したCuOとCu₂Oの焼結体、薄膜ともゼーベック係数は正となった。この結果よりP型の半導体であると考えられる。

《結論》

酸素ラジカル(O*)を用いることで、酸素ガスだけでは酸化させることの出来なかったCuを酸化させることが出来るようになる。基板、基板温度、フラックス比(Cu/O*)を変化させることによるCuOとCu₂Oの最適な作製条件を見つけた。

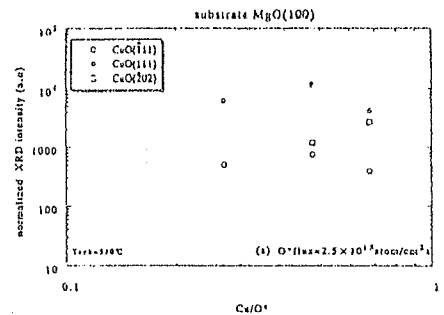


図3 XRDピークのCu/O*依存性

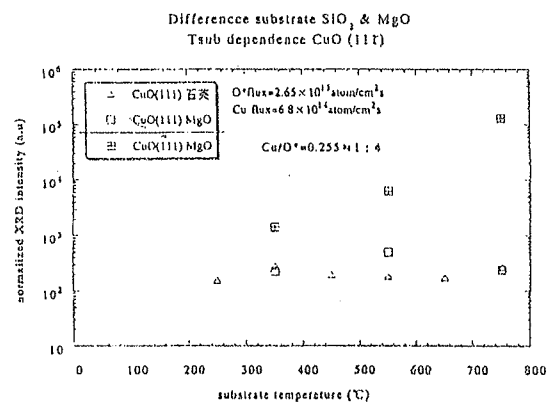


図4 XRDピークの基板温度依存

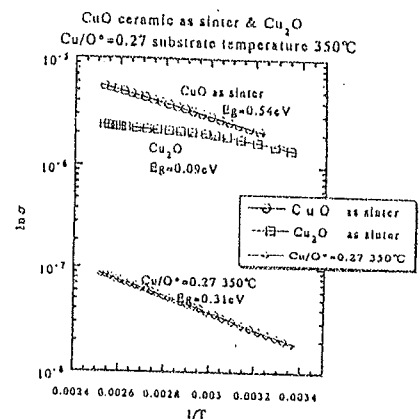


図5 電気伝導率の温度依存