

NiO ナノチャネルの結晶性評価

Evaluation of crystallinity of NiO nanochannels

吉本 護^a, 松田晃史^a, 原 和香奈^a, 舘田典浩^a, 坂田修身^b, 北野彰子^b

Mamoru Yoshimoto^a, Akifumi Matsuda^a, Wakana Hara^a, Norihiro Tateda^a, Osami Sakata^b, Akiko Kitano^b

^a 東京工業大学・応用セラミックス研究所, ^b 高輝度光科学研究センター

^a Tokyo Inst. Tech. / Mater. & Struct. Lab., ^b JASRI / SPring-8

レーザーMBE 法とサファイア基板上での自己組織化現象を利用して、酸化ニッケルにおけるナノチャネル（ナノ溝）構造（直線状凹凸表面）を作製し、その結晶性を放射光 X 線回折測定により詳細に調べ、異方的な結晶ドメイン構造と面内結晶性を評価することができた。

We evaluated anisotropic crystal-domain characteristics of NiO nanochannels formed on atomic-stepped ultrasmooth sapphire substrates from X-ray diffraction measurements. Results of the measurements disclosed information on growth behaviors and dimensions of the NiO nanostructures. It is indicated that crystal domain sizes are anisotropic while the in-plane shapes were isotropic as we observed.

背景と研究目的

最近、ナノテクノロジーと工業化を結びつけ、新たな産業の創出と日本のお家芸を復活させようとする動きが種々の分野で見受けられる。これまでに我々は、酸化物原子層制御に独自に開発したレーザーMBE 法を駆使し、酸化ニッケル（NiO）を含む種々の機能性酸化物における規則的表面ナノ構造を、酸化アルミニウム単結晶（サファイア）基板上での自己組織化現象を利用して作製することに成功してきた¹⁻³⁾。

人工の酸化アルミニウム単結晶（サファイア）基板は、Si 系電子デバイスにおける絶縁性基板としてだけでなく、低誘電率を利用し

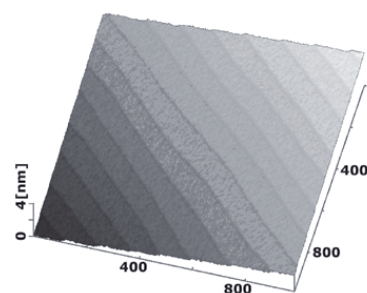


Fig.1. AFM image of ultra-smooth sapphire substrate with straight atomic steps (1x1 μm^2).

た高周波用基板、また最近では窒化ガリウムなどの青色発光素子のエピタキシャル成長用基板として幅広く利用されており、光エレクトロニクス分野で極めて重要な酸化物基板となっている。我々はこのサファイア基板に着目し、図1のAFM像に示すように大気中の

熱処理によって表面を原子レベルで平坦化する事に成功している¹⁾。

一方、NiO は反強磁性体の p 型透明半導体として触媒や電極などとして有用である他、有機発光デバイスにおける正孔（ホール）注入層としての応用研究も盛んに行われるようになってきている。これまで超平坦サファイア基板上の直線状原子ステップ（高さ：約 0.2nm）端での優先的な結晶成長を利用して NiO ナノワイヤー（ナノ細線）の作製に成功しているが、^{2, 3)} 本研究では、ナノチャネル（ナノ溝）（nano-channel）というこれまでに類を見ない新規なナノ構造体をレーザー MBE 法により初めて作製し、その結晶構造を SPring-8 での放射光を使って調べた。

ナノチャネルのような直線状ナノスケール凹凸配列を有する機能素子表面のドメイン異方性を、マクロな表面構造解析手法である X 線回折現象を利用して評価することができるかどうかは非常に興味のある点である。ナノスケール事象を強力な放射光 X 線を使ってマクロスケールで評価し、触媒や電気特性などの機能性とナノ構造との相関を詳細に調べることにより、ナノ材料の実用化のための基盤要素技術を確立することが本研究の大きなねらいである。本研究により、基礎科学上のみならず、次世代機能デバイス応用の観点からも極めて重要な知見が得られるものと期待される。

実験

酸化ニッケル NiO(ノンドーブおよび Li(10atm%)ドーブの2種類)焼結体をターゲットとするレーザー MBE 法 (KrF エキシマレーザー：248nm 波長) により、超平坦サファイ

ア(0001)基板上に NiO(111)薄膜を室温で約 30nm 堆積した。その後、500℃以上の高温で熱処理し、サファイア基板の原子ステップ付近での自己組織的な再配列により NiO ナノチャネル構造を作製した。X 線回折測定には、実験ハッチ 1 に設置されている多軸回折計と X 線散乱強度計測システムを用いた。NiO 1-11 逆格子点に関する 3 次元スキャンから NiO 薄膜結晶のドメインの 3 次元サイズ(面内: in-plane および成長方向: out-of-plane)を評価した。

結果および考察

図 2 に直線状溝からなるナノスケール凹凸配列を有する(111)配向した NiO(Li ドープ)ナノチャネル表面の原子間力顕微鏡像 (AFM) と構造模式図を示す。深さ約 10nm、幅約 50nm の溝が一方方向に規則的に配列していることがわかった。図 3 は Li ドープ NiO ナノチャネ

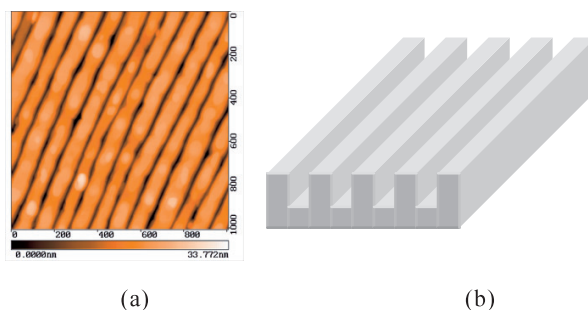


Fig.2. (a)AFM top-view image ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) of NiO nanochannel, (b) schematic model of nanochannel structure.

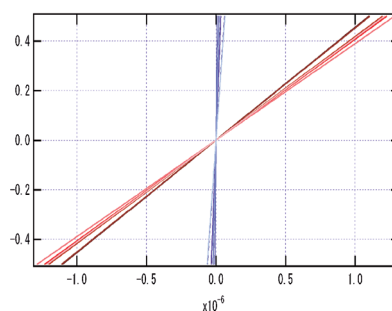


Fig.3 I (current: x-axis)-V (voltage: y-axis) curve of NiO nanochannel (blue: current $\perp$ channel direction, red: current $\parallel$ channel direction)

Table 1. Observed crystal domain sizes $D_{//}$ and $D_{\perp}$ in unit of nm. Depth (H), width (w), and periodicity (W) of nanochannels.

	$D_{//}$	$D_{\perp}$	H	w	W
NiO	35.1	19.7	2.5	20	100
NiO(Li-doped)	18.4	19.9	10	50	100

ル薄膜の電流－電圧曲線を示している。青線では電流が溝に垂直方向で抵抗が大きく、赤線は溝に平行方向で抵抗は垂直方向に比べて約 100 分の 1 と小さい。電気特性からも構造上非常に大きな異方性が観測された。

表 1 に、NiO および Li ドープ NiO ナノチャンネル薄膜におけるナノチャンネル構造（深さ H ，幅 w ，周期 W ）と X 線回折測定から見積もられた基板垂直および水平方向のドメインサイズをまとめて示す。ナノチャンネル薄膜の面内ドメインサイズにはチャンネル方向に依存した差は見られなかった。ただ、ノンドープ NiO では、面内サイズが基板垂直方向サイズの約 2 倍となった。

一方、表 1 からわかるように、Li ドープにより、NiO ナノチャンネルの深さ（ H ）は大きくなる。これはドーピングによりチャンネル形成に関与する原子ステップ付近での欠陥密度が増加することを示唆している。

今後の課題

原子ステップ付近でのナノチャンネル形成機構をさらに検討し、直線状チャンネルに沿った結晶異方性と物性との相関をナノレベルで調べ、さらに応用展開に発展させたい。

参考文献

- 1)M.Yoshimoto et al, Appl. Phys. Lett. **67** (1995)2615.

- 2)M. Takakura et al, MRS Proc. , **648** (2001) P6.5.
- 3)吉本 護ほか，日本応用磁気学会誌、25 巻、9 号(2001) pp. 1.

論文発表状況・特許状況

- [1] O.Sakata et al., Appl. Surf. Sci. **221** (2004) 450.
- [2] O. Sakata et al., Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 4239.
- [3] M. Yoshimoto et al., Sci.& Tech. of Adv. Mater., **5**(4) (2004) 527.
- [4] 松田晃史ほか、応用物理学会 2004 年春季年会（東京工科大、3 月）（口頭発表）。
- [5] 坂田修身ほか，特願 2004-70077

キーワード

- ・レーザーMBE法（レーザー-分子線エピタキシー）

半導体薄膜合成で広く用いられている MBE（分子線エピタキシー）法とエキシマレーザーによるレーザーアブレーション成膜法を組み合わせた新しい成膜法であり、レーザーMBE法と呼ばれる。多成分系の酸化物薄膜合成に適した薄膜形成技術として注目されている。原子層を一層毎に制御しながら、結晶性の高い薄膜を低温で容易に形成できるのが特長である。この方法を使って、自然界にない酸化物ナノワイヤーやナノドットなどが合成でき、酸化物ナノテクノロジーの強力なツールになっている。