

## サファイア単結晶上のNiOナノワイヤの格子歪のX線回折による測定

<sup>a</sup>坂田 修身, <sup>a</sup>Min-Su Yi, <sup>b</sup>松田 晃史, <sup>b</sup>佐藤 周平, <sup>b</sup>秋葉 周作,  
<sup>b</sup>劉 進, <sup>b</sup>佐々木 敦, <sup>b</sup>吉本 護  
<sup>a</sup>高輝度光科学研究センター, <sup>b</sup>東京工業大学・応用セラミックス研究所

### 背景

サファイア（酸化アルミニウム単結晶）基板は、SOS（Silicon on Sapphire）などの電子デバイスにおける絶縁性基板としてだけでなく、低誘電率を利用した高周波用基板、また最近ではGaNなどの光学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、エレクトロニクス分野で極めて重要な基板となっている。我々は大気中や水中でも安定なサファイア基板に着目し、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、この超平坦サファイア基板上に、多成分系酸化物薄膜の原子層制御に適したレーザーMBE（分子線エピタキシー）法を用いて、種々の酸化物ナノ構造の構築に関して報告している[2,3]。その中で、今回報告するNiOは岩塩型構造を有し、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[4]。最近では有機発光デバイスにおけるホール注入層としての応用研究が盛んに行われている[5]。東工大吉本グループは超平坦サファイア基板の直線状の原子ステップ（高さ：約0.2nm）での優先的な結晶成長を利用してNiOナノワイヤ（ナノ細線）の作製に成功しているが、これらナノ構造体の結晶構造に関する知見はこれまで得られていなかった。原子スケールに相当するような非常に小さな、0次元（ナノドット）および1次元原子列（ナノワイヤ）によるX線回折現象に関する研究は、基礎科学上のみならず、次世代の超小型電子デバイス応用の観点からも極めて重要なものと考えられる。しかし、酸化物ナノ構造体の

歪み、特に表面・界面近傍での歪みに関するX線回折研究例は申請者が知る限りほとんどないのが現状である[6]。観測困難な理由として、ナノスケール原子団からなる、0および1次元単結晶が入手しにくいことや、回折に関わる原子数の不足による散乱X線の強度不足、およびX線輝度の不足などである。東工大吉本グループはレーザーMBE法を使って超平坦基板上に酸化物系の1次元結晶原子団を自由にサイズを制御しながら作製することが可能となった[7]。基板のミスカットの角度制御によりその原子団密度を自在に制御できること、また、原子団サイズも成長条件によって制御できる。

### 目的

超平坦サファイア単結晶基板上に育成したNiO薄膜のナノ・スケール構造を特徴づける（結晶ドメイン長、および、基盤結晶とのエピタキシー性、薄膜結晶のドメインの3次元形状など）。薄膜の厚さの違いは、その特徴にどう影響するのか？ また、鏡面研磨サファイア基板（表面ステップがランダム分布している）上に育成したNiO薄膜との構造に差があるか？などの疑問に答えられる測定を試み、基板表面のステップが薄膜成長に与える影響を明らかにするための情報を得ることを目的とする。

### 測定

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。

超平坦サファイア基板は、テラス面が結晶

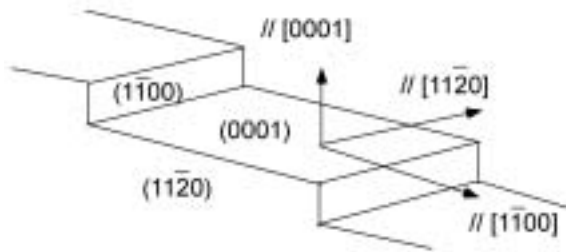


図1 超平坦サファイア単結晶基板のミスカット角の方向の結晶方位との関係。

学的な (0001) 面、ステップ面が (1-100) 面と一致するように (図1)、ミスカットした後、熱処理して作成された。

接着剤など一切用いず、その裏面から真空排気して試料ホルダーに試料をマウントした (図2)。アクリルを材質に選択し、バックグラウンド散乱を小さくした。



図2 多軸回折計ゴニオメータ上の試料ホルダーと試料。ホース (左、黄色) を介して、試料裏面付近の空間が真空排気されている。

図3のAからGの両端矢印、破線の部分をスキャンすることによって、試料からの散乱X線強度を測定した。

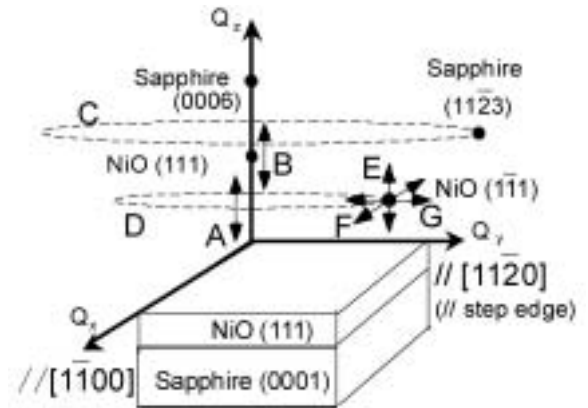


図3 X線散乱強度を測定した (両端矢印と破線で示された) 場所。( ) は結晶面またはX線の反射指数、[ ] は方向を示す。サファイアは六方晶系、NiOは立方晶系に基づいた表示。逆格子空間  $Q_x$ ,  $Q_y$ ,  $Q_z$  は直角座標系を採用。

### 結果および考察

スキャンAからNiO膜厚、スキャンBから薄膜の基板結晶との格子整合 (歪) の程度と表面法線方向の薄膜のドメインサイズ、スキャンC、Dから、薄膜のエピタキシー性とスキャンE、F、Gから薄膜結晶のドメインの3次元サイズ (法線方向  $D_{\perp}$ ,  $D_{\parallel}$ ) が得られた (表1、[8])。

表1 測定結果。NiO膜厚、ドメイン・サイズ。単位は nm。

試料	基板表面	膜厚	$D_{\perp}$	$D_{\parallel}$
1	超平坦	69	21	37
2	超平坦	13	11	26
3	超平坦	6.4	5.2	18
4	研磨	50	17	31

サファイア基板の (11-23) 反射とNiO薄膜の (1-11) の反射が試料表面法線周りの同じアジマス角で観察されたことから、薄膜のエピタキシー性については以下のことがわかった。基板と薄膜の結晶の方位関係は、サファイア基板の  $[11-20] \parallel \text{NiO} [1-21]$  である。薄膜にはバルク結晶の3回対称性ではなく、基板の6回対称性が観察された。つまり、2個のドメインが存在し、それぞれが、60度の角度をなしていることがわかった。これは、となり同士のテラスで、基板格子が高さ方向

に1/2単位胞ずれていることから、説明できる。

#### 今後の課題

超平坦基板上での結晶核形成機構と面内ドメイン形状の相関をさらに検討するとともに、ステップに沿った超巨大シングルドメインナノワイヤーの作製を行って、ナノ形状の異方性と結晶方位関係の議論に発展させる。

#### 参考文献

- [1] M.Yoshimoto, T.Maeda, T.Ohnishi, H.Koinuma, O.Ishiyama, M.Shinohara, M.Kubo, R.Miura, and A.Miyamoto, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 2615.
- [2] M. Takakura, T. Miyahara, J. Tashiro, A. Sasaki, M. Furusawa and M. Yoshimoto, "Nano-Scale Heteroepitaxy Control of Magnetic Oxide Thin Films on Ultra-Smooth Sapphire Substrates", MRS Proc. , **648** (2001) P6.5.
- [3] 吉本 護ほか：「レーザーMBE法による磁性酸化物の原子層制御とナノ構造の構築」、日本応用磁気学会誌、**25巻**、9号 (2001) pp .1.
- [4] H.Sato, T. Minami, S. Takata, and H. Yamada, Thin Solid Films, **236** (1993) 27.
- [5] I-Min Chan, Tsun-Yi Hsu, and F. C. Hong, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 1899.
- [6] G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan, and L. M. Peng, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 3702.

#### 発表論文等

- [7] 松田晃史、秋葉周作、佐藤周平、吉本護：「超平坦サファイア基板上におけるNiO ナノ構造の構築」、応用物理学会2002年秋季年会（新潟大学、9月）（口頭発表）。
- [8] 松田晃史、秋葉周作、佐藤周平、吉本護、

坂田修身、Min-Su Yi：「超平坦基板上NiOエピタキシャル薄膜の高輝度放射光を用いたナノスケール構造解析」、応用物理学会2003年春季年会（神奈川大学、3月）（口頭発表予定）。