

# サファイヤ(0001)基板上の NiO(111)薄膜の室温エピタキシャル成長

## *Room-Temperature Epitaxial Growth of NiO(111) Thin Films on $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) Substrates*

寛 芳治\* 中尾 聡\*\* 佐藤 和郎\*  
Yoshiharu Kakehi Satoru Nakao Kazuo Satoh

日下 忠興\*  
Tadaoki Kusaka

(2001年7月12日 受理)

The room-temperature epitaxial growth of NiO(111) thin films was successfully achieved on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrates using a pulsed laser deposition method. The effects of oxygen pressure and laser fluence on the film quality were investigated using X-ray diffraction, X-ray pole figure, reflection high-energy electron diffraction and atomic force microscopy. The orientation relationship between the film and the substrate were NiO[111]// $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[0001], NiO[10 $\bar{1}$ ]// $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[10 $\bar{1}$ 0] and NiO[2 $\bar{1}$  $\bar{1}$ ]// $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[11 $\bar{2}$ 0]. A lot of domains were observed on the film surface and showed sixfold symmetry. These results can be explained by the higher-order epitaxy mechanism enabling fourfold longer in-plane lattice parameters of NiO(111) to match with threefold longer parameters  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) with less than 4.5% lattice misfit. The crystallinity of epitaxial films was significantly improved by the expansion of the in-plane lattice parameter. This is due to the relaxation of the lattice misfit between the film and the substrate at the initial growth.

キーワード：レーザアブレーション、ヘテロエピタキシャル成長、サファイヤ(0001)基板、  
高次エピタキシー、酸化ニッケル

### 1. はじめに

薄膜結晶成長は、今日の情報化社会をハードウェアの面から支える電子・光デバイスの作製にとって必要不可欠な技術である。薄膜結晶には、エピタキシャル成長により得られる単結晶薄膜とガラスのような非晶質基板上に作製する多結晶薄膜があり、前者はレーザダイオードや高速電子デバイスの作製に使用され、後

者は液晶を駆動する安価で大面積なトランジスタアレイや大面積の太陽電池の作製に使用されている。

従来、ヘテロエピタキシーを利用した単結晶薄膜の成長は出来るだけ格子定数が一致する基板を使用し、膜の二次元成長の促進による結晶性の高い膜を作製することが一般的であった。しかし、近年紫外・青色発光デバイスとしてトピックスとなっているGaNでは、格子定数のミスマッチが大きいサファイヤ基板上へのヘテロエピタキシーによって、高結晶性薄膜の成長に成功した<sup>1)</sup>。この結果は、材料と基板の組み合わせや人工的に界面に歪みを導入した新しい物性の発現など

\* 材料技術部 電子材料グループ

\*\* 材料技術部 客員研究員

ヘテロエピタキシーの可能性を飛躍的に増加させる原因となった。

一方、酸化ニッケル(NiO)はNaCl型の結晶構造を有し、ネール温度523Kの反強磁性体である。その電気的特性は、化学量論的組成(Ni:O=1:1)の場合室温で絶縁体であるが、化学量論的組成からのずれやLiイオンなどの1価のイオンを添加した場合、P型のワイドバンドギャップ半導体( $E_g$ は約4.0eV)になる。このため、NiO薄膜はスピンバルブ型巨大磁気抵抗素子のピン止め層<sup>2)</sup>、P型透明導電膜<sup>3)</sup>、エレクトロクロミック素子<sup>4)</sup>、Li添加による燃料電池のカソード電極<sup>5)</sup>などへ応用が行われてきた。また、NiOは化学的に安定な材料であるため、強誘電体や超伝導体などの酸化物薄膜のバッファ層としての利用や積層化による磁気特性の制御も考えられ、NiO配向膜あるいはエピタキシャル膜の作製が試みられてきた<sup>6) 7)</sup>。特にNiO(111)エピタキシャル膜は、基板面に対して垂直方向にNiイオンと酸素イオンの積層構造となり、積層化などにより磁気あるいは光学特性に新しい機能の発現が期待されるため、従来サファイヤ(0001)基板上に作製されてきた<sup>7)</sup>。しかし、サファイヤ(0001)とNiO(111)の格子定数のミスマッチが大きいことから、基板温度が高いほど三次元島状成長による表面の凹凸の発生、また積層膜においては界面での相互拡散の影響が予想される。このため、成膜時の基板温度は低い方が望ましいにもかかわらず、現在までサファイヤ(0001)基板上へのNiO(111)エピタキシャル膜作製時の基板温度はいずれも数百℃であり、室温での成膜については報告されていない。そこで、本研究ではレーザーアブレーション(PLD)法の特徴の1つである高品質膜の低温成長が可能である点に注目し、室温で格子定数のミスマッチの大きいヘテロエピタキシーとなるサファイヤ(0001)基板上へのNiO(111)エピタキシャル膜の作製を試みた。その結果、室温でもエピタキシャル成長が可能であることが分かった。また、その結晶成長様式および結晶性に与える成膜パラメーターの影響について知見が得られたので報告する。

## 2. 実験方法

NiO薄膜の作製は、エキシマレーザー(Lambda Physik: COMPex 102: KrF)を光源とするレーザーアブレーション成膜装置(日本真空技術(株)製: MB95-5005)<sup>8)</sup>によって行われた。基板には、表面平坦性を向上させるために、酸素フロー中1000℃にて長時間アニールしたサファイヤ(0001)基板を用いた。ターゲットは、NiO粉末を直径20mmのペレット状に成形し、空气中1200℃

にて72時間焼成したものを使用した。エキシマレーザー光をターゲット表面に集光し、基板温度を室温(約30℃)、レーザーの繰り返し周波数1Hz一定下で、酸素圧およびレーザーの入射エネルギー密度を変化させて成膜を行った。なお、ターゲット-基板間距離は40mm一定とした。

作製した試料について、平行光学系タイプのX線回折装置((株)リガク: RINT-2200HK/PC)により配向性および結晶性を評価した。また、成膜後*in-situ*にて反射高速電子線回折(RHEED)測定を行い、面内配向性および面内の格子定数を調べた。一部の試料については原子間力顕微鏡(AFM)による表面観察および極点図測定による面内配向性の評価を行った。

## 3. 結果と考察

### (1) 酸素圧依存性 ( $P_{O_2}$ )

レーザーの入射エネルギー密度を3.4mJ/cm<sup>2</sup>一定とし、酸素圧を変化させて成膜したNiO薄膜のX線回折の結果を図1に示す。酸素圧が増加するにつれ、NiO(111)および(222)からの回折ピークの強度の増加が見られたが、酸素圧が13Pa以上ではそれらのピークは消失した。

次に、図1と同条件にて作製した試料のRHEEDパターンの結果を図2に示す。なお電子線の入射方向は、

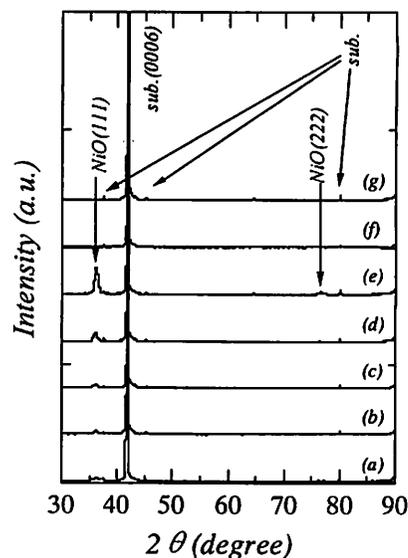


図1 NiO薄膜のX線回折パターンの酸素圧依存性  
XRD patterns of NiO thin films deposited on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrates at various oxygen pressures. Laser fluence is 3.4 J/cm<sup>2</sup>.  
(a) Vacuum, (b) 3.1×10<sup>-3</sup>Pa, (c) 1.3×10<sup>-2</sup>Pa, (d) 1.3×10<sup>-1</sup>Pa, (e) 1.3Pa, (f) 1.3×10<sup>1</sup>Pa, (g) 1.3×10<sup>2</sup>Pa.

電子線の入射方向

[101̄] [211̄]

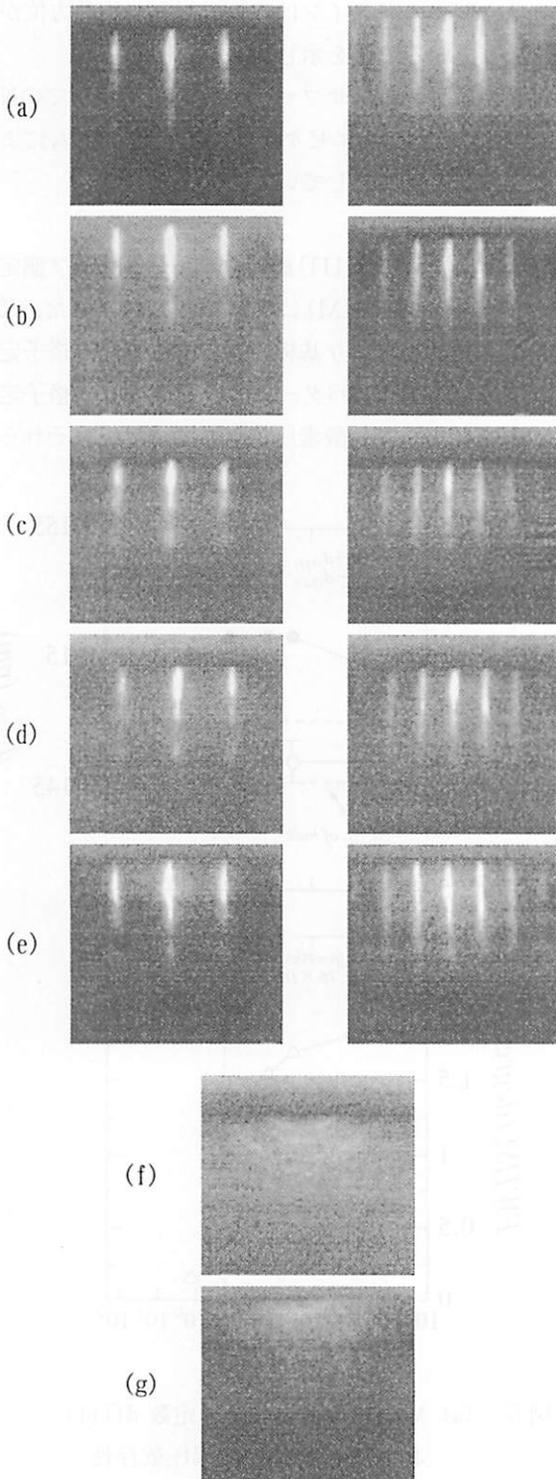


図2 NiO 薄膜の RHEED パターンの酸素圧依存性  
RHEED patterns as a function of oxygen pressure.  
Laser fluence is 3.4 J/cm².  
(a) Vacuum, (b) 3.1 × 10⁻³ Pa, (c) 1.3 × 10⁻² Pa, (d) 1.3 × 10⁻¹ Pa,  
(e) 1.3 Pa, (f) 1.3 × 10¹ Pa, (g) 1.3 × 10² Pa.

$\langle 10\bar{1} \rangle$  および  $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$  の 2 方向とした。酸素圧が 1.3 Pa 以下では明確なストリークパターンが観察され、面内で 6 回対称性を有することが確認できたが、酸素圧が 13 Pa 以上では、RHEED パターンは多結晶あるいはアモルファスを意味するリング状あるいはハローパターンへと変化し、面内での対称性は観察されなかった (図 2 (f) および (g))。これは、ターゲットより飛び出した種々の粒子が飛来中に酸素ガスとの衝突によりエネルギーを失い、エピタキシャル成長に必要な基板表面でのマイグレーションエネルギーが不足することが原因であると考えられる。図 1 および 2 の結果から、酸素圧 1.3 Pa 以下では室温でサファイヤ (0001) 基板上に NiO (111) エピタキシャル膜が成長していることが分かった。

(2) レーザの入射エネルギー密度依存性 (LE)

酸素圧を 1.3 Pa 一定とし、レーザの入射エネルギー密度を変化させて NiO 薄膜を成膜した。その XRD の結果を図 3 に示す。レーザの入射エネルギー密度が増加するにつれ、NiO (111) および (222) からの回折ピークの強度の増加が見られた。また、本実験条件内では RHEED パターンはすべてストリークパターンを示した。これらの結果から、酸素圧依存性と同様に室温でサファイヤ (0001) 基板上 NiO (111) 薄膜がエピタキシャル成長していることが分かった。

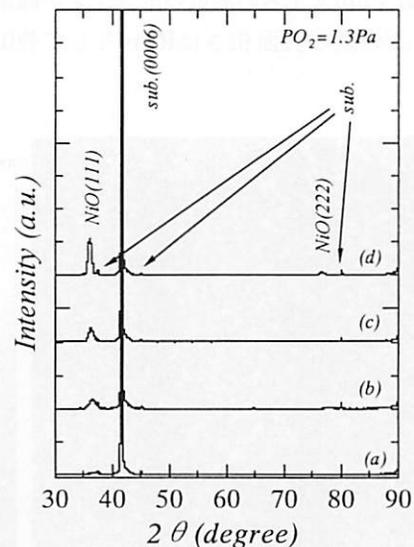


図3 NiO 薄膜の X 線回折パターンの  
レーザの入射エネルギー密度依存性  
XRD patterns of NiO thin films deposited on  
 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) substrates at various laser fluences.  
Oxygen pressure is 1.3 Pa.  
(a) 2.0 J/cm², (b) 2.4 J/cm², (c) 2.9 J/cm², (d) 3.4 J/cm².

### (3) 結晶成長様式

基板と膜のRHEEDパターンの比較から、膜と基板との面内の結晶配向関係は $\text{NiO}[10\bar{1}]/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3[10\bar{1}0]$ 、および $\text{NiO}[2\bar{1}\bar{1}]/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3[11\bar{2}0]$ であることが分かった。ここで、 $\text{NiO}(111)$ の面内格子である $d(110)$ の格子定数(0.295nm)とサファイヤ(0001)の面内格子である $d(11\bar{2}0)$ の格子定数(0.238nm)を用いて格子ミスマッチを計算すると約24%となり、膜に圧縮応力がかかっていることになる。これは、後述の図5で示される面内の格子定数 $d(220)$ の値がバルク値に比べ数%しか変化しておらず、 $\text{NiO}(111)$ とサファイヤ(0001)が1:1でエピタキシャル成長しているとは考えにくい。そこで、Narayanらが提案している最小公倍数マッチング<sup>9)</sup>、いわゆる高次エピタキシーというメカニズムについて検討した。このメカニズムによると、 $\text{NiO}$ の $d(110)$ の4倍とサファイヤの $d(10\bar{1}0)$ の3倍が格子マッチングすることで、膜は基板から引っ張り応力を受け、その格子ミスマッチは約4.5%にまで低減される。この場合、薄膜の結晶成長は基板上の任意の位置にドメイン(結晶核)が成長し、個々のドメインは基板に対して結晶方位が完全に揃うが、隣接するドメイン間の結晶格子の位相は必ずしも一致しないため結晶粒界が生じる様式となる<sup>10)</sup>。

この膜成長を確認するために、AFMによる表面モフォロジーの観察を行った。その結果を図4に示す。膜表面に数十nmサイズの無数のドメインが観察された。しかし、この膜の表面粗さはRmsとして約0.3nmで

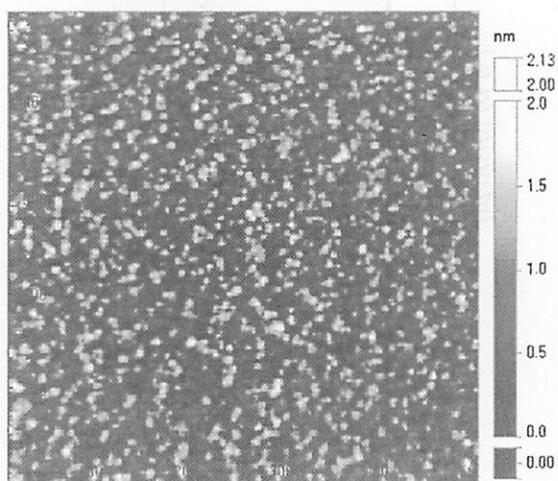


図4 NiO 薄膜のAFM像(500×500 nm<sup>2</sup>)

An AFM image (500×500 nm<sup>2</sup>) of the NiO(111) thin film deposited at an oxygen pressure of 1.3 Pa under 3.4 J/cm<sup>2</sup> of laser fluence. The area Rms roughness was about 0.30 nm.

あり非常に平坦であった。また、この無数のドメインから構成された膜の面内配向性を極点図測定により評価した結果、 $\{220\}$ 面に対して6回対称性が確認され、RHEEDパターンの結果と一致することが分かった。これは、個々のドメインは基板に対して結晶方位が完全に揃っていることを示している。

以上の結果から、サファイヤ(0001)基板上でのNiO(111)薄膜は、高次エピタキシーのメカニズムによりエピタキシャル成長していると考えられる。

### (4) 膜の結晶性

膜の結晶性はNiO(111)面のロッキングカーブ測定を行い、半値幅(FWHM)により評価した。また、X線回折の $2\theta-\theta$ 測定より基板に対し垂直方向の格子定数 $d(111)$ を、RHEEDパターンより面内方向の格子定数 $d(220)$ を算出した。酸素圧依存性について、それらの

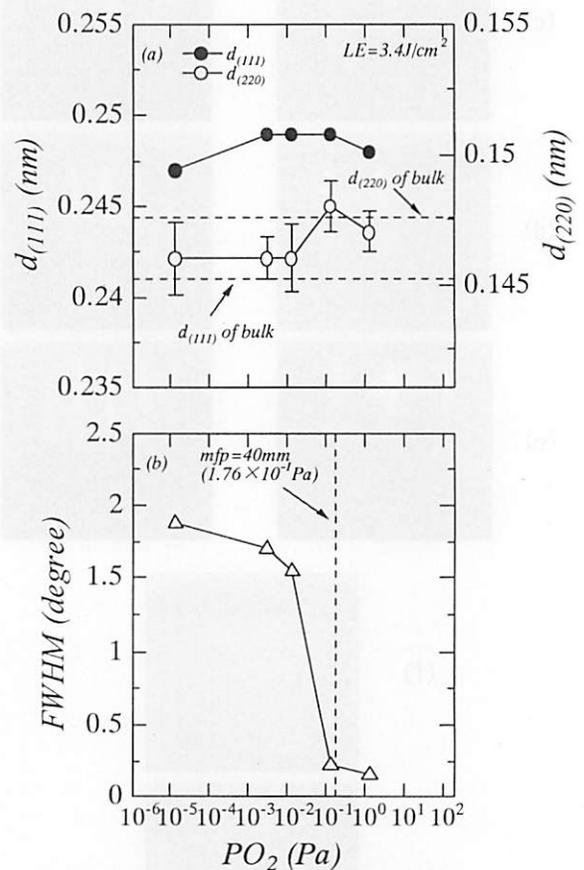


図5 (a) NiO(111)薄膜の格子定数 $d(111)$ および $d(220)$ の酸素圧依存性

(b) NiO(111)薄膜の半値幅の酸素圧依存性

(a) Dependence on oxygen pressure of both the out-of-plane ( $d(111)$ ) and the in-plane ( $d(220)$ ) lattice parameters of NiO(111) thin films.  
 (b) The FWHM of epitaxial films as a function of oxygen pressure. Laser fluence is 3.4 J/cm<sup>2</sup>.

まとめた結果を図5に示す。

d(111)は酸素圧によらず、常にバルク値よりも大きくなった。しかし、d(220)は酸素圧の増加とともに大きくなり、同時に半値幅も次第に小さくなった。さらに、d(220)がバルク値に近づくと半値幅は急激に小さくなった。これは、d(220)の伸張によりNiO(111)薄膜の結晶性が急激に改善されたことを意味している。この関係はレーザーの入射エネルギー密度依存性についても同様であった。この原因について詳細に調べるために、半値幅の小さい膜(酸素圧1.3Pa)と大きい膜(真空)の各々のd(220)の膜厚依存性をRHEEDパターンより調べた。その結果、半値幅の小さい膜は、膜厚1nm以下の時にバルクのd(220)に比べ約5%伸張しており、膜厚の増加とともに収縮しバルク値に近づいた。一方、半値幅の大きい膜では、d(220)は膜厚によらずバルク値よりも常に小さかった。(3)で述べた高次エピタキシーのメカニズムを考慮すると、膜のd(220)が伸張するにつれ格子ミスマッチの緩和が進み、約4.5%伸張したときミスマッチは0になることが分かる。従って、この膜形成初期の格子の伸張が基板との格子ミスマッチを緩和し、結晶性の改善に大きな影響を与えていると考えられる。

#### 4. まとめ

PLD法により、サファイヤ(0001)基板上へのNiO薄膜の室温エピタキシャル成長を試み、酸素圧およびレーザーの入射エネルギー密度依存性について調べた。X線回折およびRHEED観察の結果から、サファイヤ(0001)基板上にてNiO(111)薄膜の室温エピタキシャル成長が確認された。また、その結晶配向関係は、

$$\text{NiO}[111]//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3[0001]$$

$$\text{NiO}[10\bar{1}]//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3[10\bar{1}0]$$

$$\text{NiO}[2\bar{1}\bar{1}]//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3[11\bar{2}0]$$

であった。AFM観察による膜表面の無数のドメインおよび6回対称性を示す極点図測定の結果を考慮すると、サファイヤ(0001)基板上のNiO(111)薄膜の結晶成長は、4個のNiO格子と3個のサファイヤ格子でマッチングする高次エピタキシーメカニズムによりエピタキ

シャル成長していると考えられる。また、膜の結晶性は面内の格子定数の増加に大きな影響を受けた。これは、成膜初期時膜の面内格子定数の伸張により、基板との格子ミスマッチが緩和されたためと考えられる。

#### 謝辞

本研究を遂行するに当たり、大阪府立大学大学院工学研究科の伊藤太郎教授、藤村紀文博士、芦田淳博士には貴重なアドバイスおよびコメントを頂いた。また(財)大阪科学技術センターの四谷任博士には実験および考察について御指導いただいた。極点図測定は、(株)リガクの近清裕史氏に測定していただいた。ここに厚くお礼申し上げる。

#### 参考文献

- 1) 天野浩, 赤崎勇: 応用物理, 68, 768 (1999)
- 2) M. J. Carey and A. E. Berkowitz: J. Appl. Phys., 73, 6892 (1993)
- 3) H. Sato, T. Minami, S. Tanaka and T. Yamada: Thin Solid Films, 236, 27 (1993)
- 4) S. Yamada, T. Yoshioka, M. Miyashita, K. Urabe and M. Kitao: J. Appl. Phys., 63, 2116 (1988)
- 5) Jan N. Reimers, W. Li and J. R. Dahn: Phys. Rev. B, 47, 8486 (1993)
- 6) E. Fujii, A. Tomozawa, H. Torii and R. Takayama: Jpn. J. Appl. Phys., 35, L328 (1996)
- 7) 坂本正勝, 浅野光洋, 藤井達生, 難波徳郎, 尾坂明義, 三浦嘉也, 高田潤: 粉体および粉末冶金, 39, 985 (1992)
- 8) 寛芳治, 岡本昭夫, 櫻井芳昭, 西川義人, 小川倉一, 四谷任: 真空, 42, 261 (1999)
- 9) J. Narayan, P. Tiwari, X. Chen, J. Singh, R. Chowdhury and T. Zheleva: Appl. Phys. Lett., 61, 1290 (1992)
- 10) 川崎雅司, 大友明: 固体物理, 33, 59 (1998)