

# ゾル・ゲルディップ法による NiO のエピタキシャル成長

安田 隆\*・中込 真二\*

## Epitaxial Growth of NiO by Sol-Gel Dip Coating

Takashi YASUDA\* and Shinji NAKAGOMI\*

*\*Department of Information Technology and Electronics Faculty of Science and Engineering Ishinomaki Senshu University, Miyagi 986-8580, Japan*

### Abstract

NiO epitaxial films have been successfully grown on MgO (001) substrates by sol-gel dip coating method, which is an economical technique to fabricate oxide thin films. XRD reciprocal space mapping indicates that the epitaxial film with 80 nm thickness is partially strained due to the lattice mismatch between the NiO film and the MgO substrate.

### 1. はじめに

酸化ニッケル(NiO)は、バンドギャップ 3.7 eV を有する岩塩型構造の遷移金属酸化物であり、p 型伝導を示す数少ないワイドギャップ材料として知られている。近年注目を集めている  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や ZnO などのワイドギャップ材料は、n 型試料の作成は容易であるが、p 型は極めて困難であるという問題を有している。p 型伝導 NiO と n 型ワイドギャップ材料とのヘテロ接合を作成すると、pn 接合を利用したパワートランジスターや紫外発光ダイオードの実用化が期待されるので、種々の基板やドーパントを用いた NiO の合成・制御技術の研究が現在精力的に進められている<sup>(1, 2)</sup>。

一方、NiO は、標準的なバンド理論では金属伝導が予想されるのに、実際には絶縁体として振る舞う不思議な物質として、現在もその電子状態が議論されている<sup>(3)</sup>。シンプルな酸化物であるにもかかわらず、大きな抵抗変化や欠陥誘起強磁性など、興味深い物性を示す材料としても知られており、抵抗変化メモリー・スイッチやスピントロニクスなど、新しいデバイスへの応用も期待される<sup>(4, 5)</sup>。

一般に、高純度酸化物材料の合成には、大掛かりな真空装置を要するレーザーアブレーションやスパッター、分子線エピタキシャル法などが用い

られる。これらの合成技術は、新規材料開発の道具として、極めて有用であるが、大面積薄膜の作成には適していない。本研究は、実用デバイスへの応用を念頭において、安価で簡便な溶液合成技術であるゾル・ゲル法、その中でも大量生産に適した塗布法(ディップコート法)を用いて、高品質 NiO 酸化物薄膜の作成を試みる。

ゾル・ゲル法は、酸化物の合成や無機-有機ハイブリッド構造の作成など、簡便で多彩な材料合成技術として注目されている<sup>(6)</sup>。液体原料を基板に塗布して、焼成するというシンプルな手法なので、高真空を必要とする合成装置に比べて、成膜装置は安価に作成できる。特に、本研究で用いるディップコート法は、基板を原料溶液に浸して、引き上げて、乾燥するという単純なプロセスの繰り返しなので、大面積化・自動化が容易であり、実用デバイスの製造に適している<sup>(7)</sup>。

### 2. 実験方法

#### 2-1 試料の作成

NiO 結晶の合成に用いたゾル・ゲルディップ装置は、基板を垂直・水平駆動する 2 つの電動ステージから構成されている(図 1)。垂直電動ステージを用いて、基板を原料溶液に浸し、一定速度で引き上げるにより、原料を均一に塗布する。その後、水平電動ステージで乾燥用電気炉に移動し

\*石巻専修大学理工学部情報電子工学科

## ゾル・ゲルディップ法による NiO のエピタキシャル成長

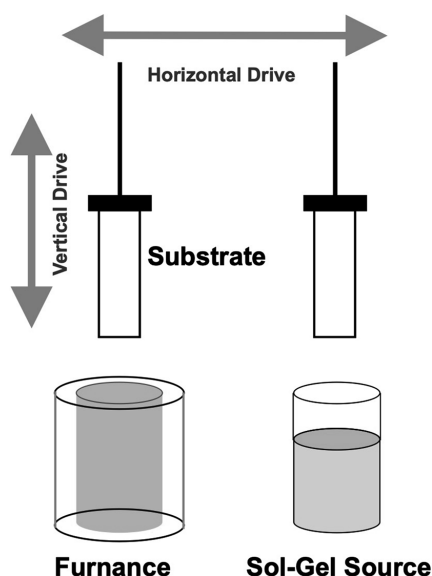


図1 ゾル・ゲルディップ装置の概略図。

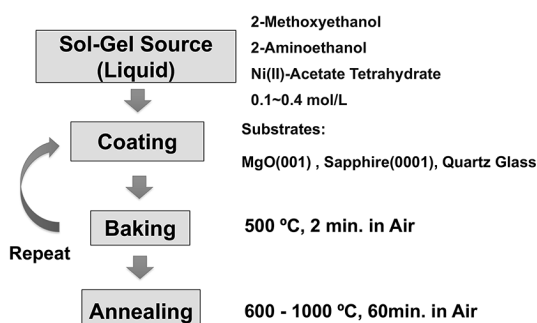


図2 ゾル・ゲルディップ法による薄膜作成の手順。

て薄膜化する。

成膜手順を図2にまとめる。ゾル・ゲル原料は、酢酸ニッケル四水和物をメトキシエタノールとアミノエタノールの混合液に加えて(濃度：0.1~0.4 mol/ℓ)、攪拌・溶解して作成する。基板には、石英ガラス、Sapphire(0001)、MgO(001)を用い、これらを原料溶液に浸して、1.0 mm/s の速度で引き上げるにより、原料を基板に塗布する(ディップ法)。その後、電気炉に移動して、大気中で500℃、2分間乾燥して、1層の薄膜を形成する。膜厚は、このプロセスを繰り返して(5~20回)、デジタルに調整する。電動ステージは、すべてコンピュータで制御されており、塗布・焼成プロセスは完全に自動化されている。作成した薄膜は、大気中で本焼成(600~1000℃、60分間)を

行って、結晶化した後に評価する。

### 2-2 評価方法

作成した試料は、主としてX線回折(XRD)装置(Bruker AXE D8 Discover)を使って、その結晶性を評価した。基板に垂直方向の結晶性(Out-of-Plane)は、XRD  $2\theta$ - $\omega$  scanにより、多結晶、配向性結晶の評価を行った。さらにXRD  $\phi$ -scanにより、基板面内の配向性(In-Plane)を評価して、回転ドメインの存在を明らかにした。膜厚の評価は、X線反射率測定により行った。NiOのエピタキシャル膜の結晶性は、XRD 逆格子マッピング(RMS: Reciprocal Space Mapping)を用いて総合的に評価した。

## 3. 実験結果

### 3-1 Sapphire(0001)基板上に成長したNiOの結晶性

図3にSapphire(0001)基板(a)と石英基板(b)に成長したNiOのXRD  $2\theta$ - $\omega$  scan スペクトルを示す。アモルファスである石英基板に作成したNiOからは、111、200、220などの種々の反射が観測され、多結晶膜であることがわかる。一方、Sapphire(0001)基板上のNiOは、111、222反射が支配的となり、明らかに[111]配向している。単結晶化(エピタキシャル成長)を確認するためには、結晶のIn-Planeの情報が必要である。NiO結晶の基板面内の配列を調べるために、非対称面からの反射(In-Plane情報)をモニターしながら、試料を回転するXRD  $\phi$ -scan測定を行った(図4)。Sapphire基板の116非対称反射をモニターしながら、試料を360°回転すると、Sapphire基板(0001)の6回対称を反映して、回折線6本が、60°間隔で観測される(図4a)。同じ試料に対して、NiOの200非対称反射をモニターして、同様な $\phi$ -scanを行うと、Sapphire基板と全く同じ角度に6本の回折線が観測された(図4b)。単結晶NiOの(111)面が3回対称であることを考慮すると、この結果は、Sapphire(0001)基板上のNiOは、60°回転した2種類の回転ドメインを含むことを示唆している。

$\phi$ -scanの結果より、コランダム構造(六方晶)Sapphire(0001)上に成長した岩塩構造(立方晶)

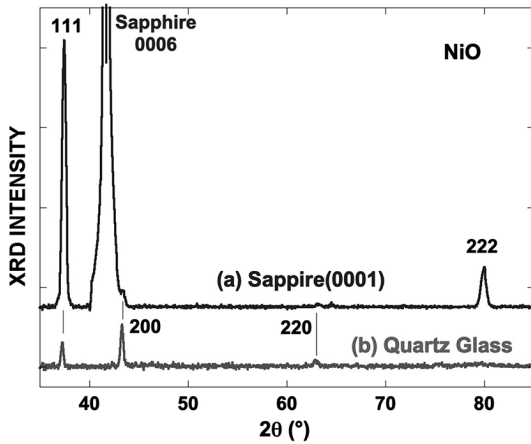


図3 NiO 薄膜の XRD  $2\theta$ - $\omega$  scan スペクトル、(a): Sapphire (0001) 基板上、(b): 石英基板上。

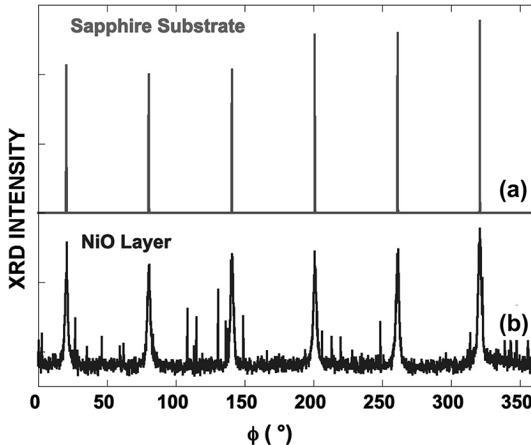


図4 Sapphire (0001) 基板に成長した NiO 薄膜の XRD  $\phi$ -scan スペクトル。(a)は、Sapphire 116 反射を、(b)は NiO 200 反射をモニターしながら、面内に  $360^\circ$  回転 ( $\phi$ -scan) する。

NiO (111) は、Sapphire 基板の面方位  $[11\bar{2}0]$ 、 $[1\bar{2}10]$ 、 $[\bar{2}110]$  に対して、NiO の面方位  $[001]$ 、 $[010]$ 、 $[100]$  が、それぞれ平行になる配置(図 5a)と、ここから NiO を  $60^\circ$  回転させた配置(図 5b)の 2 種類の回転ドメインから成ることが明らかとなった。完全なエピタキシャル成長を実現するためには、この回転ドメインの生成を抑制する必要がある。

### 3-2 MgO (001) 基板上に成長した NiO の結晶性

回転ドメインの生成を制御するには、整合性の良い基板材料を選択することが早道である。

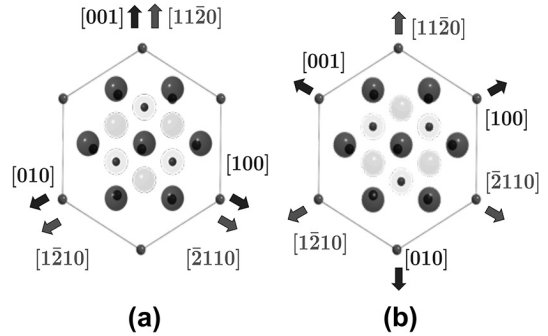


図5 NiO (001) /Sapphire (0001) の 2 種類の回転ドメイン (a)、(b) の模式図。  
(a): Sapphire  $[11\bar{2}0]$  // NiO  $[001]$ , Sapphire  $[1\bar{2}10]$  // NiO  $[010]$ , Sapphire  $[\bar{2}110]$  // NiO  $[100]$  の結晶方位。  
(b): (a) の NiO を面内に  $60^\circ$  回転。

MgO は、NiO と同じ岩塩型構造(格子定数:  $4.213\text{ \AA}$ )の結晶であり、 $50\text{ mm } \phi$  程度の基板の入手は容易である。工業的に使用されている Sapphire 基板に比べると、高価で結晶性も劣るが、NiO(格子定数:  $4.177\text{ \AA}$ )とは良く整合するので(不整合率:  $-0.854\%$ )、単結晶成長用の基板として用いられている<sup>(8)</sup>。

MgO (001) 基板上に成長した NiO 薄膜(厚さ  $80\text{ nm}$ )の  $2\theta$ - $\omega$  scan スペクトル(002 反射近傍)の焼成温度依存性を図 6 に示す。試料を  $600^\circ\text{C}$  以上で焼成することにより、002 反射が出現するが、そのピークがバルク NiO の高角度側にあることから、NiO 成長膜の格子は、成長方向に縮んでいることがわかる。この歪みの原因は、MgO と NiO の格子定数の違いに起因すると考えられる。MgO の格子定数:  $4.213\text{ \AA}$  に比べて、NiO の格子定数:  $4.177\text{ \AA}$  は、わずかに小さいので、MgO の上に NiO をそのまま積層するためには、図 7a に示すように、界面に欠陥を集中させて、格子を緩和する必要がある。一般的に、格子不整合の小さい基板上への成膜では、膜厚が薄いときは、成長膜が歪むことにより、基板と格子整合することが知られている。格子定数の小さい NiO が基板に格子整合すると、図 7b に示すように、横方向に格子が引き延ばされて(tensile strain)、縦方向の格子間隔は縮むことになる。焼成温度を上げると、反射ピークが低角度側へシフトするのは(図 6 参照)、熱エネルギーにより、緩和が促進されて、格子間隔がバルクに近づくことを示している。一

## ゾル・ゲルディップ法による NiO のエピタキシャル成長

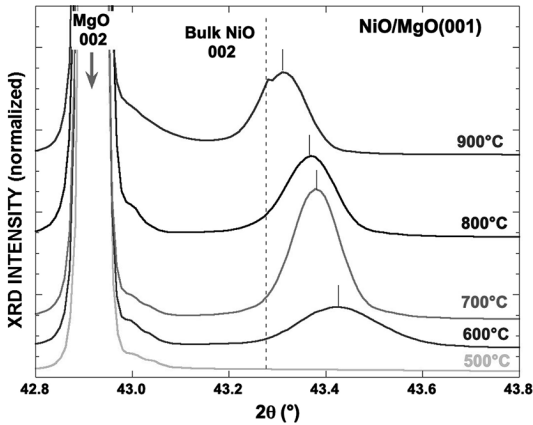


図 6 NiO (001) / MgO (001) の XRD  $2\theta$ - $\omega$  scan スペクトルの焼成温度依存性。500°C 試料は乾燥のみ、600°C~900°C 試料は大気中で 1 時間焼成。

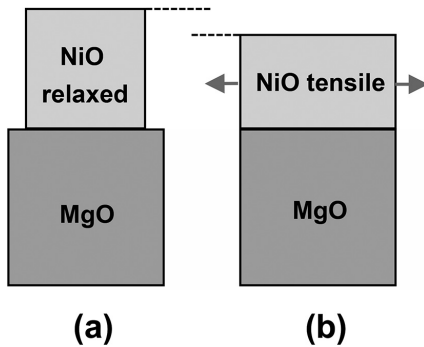


図 7 NiO/MgO 積層構造：NiO の格子定数  $4.177\text{ \AA}$  < MgO の格子定数  $4.213\text{ \AA}$  の模式図。完全緩和した (a) の状態では、NiO 薄膜の格子定数はバルクと一致するが、引っ張り歪み (b) の状態では、バルクの値より小さくなる。

般に、膜厚を増大すると、歪みエネルギーが蓄積されるので、格子が歪みに耐えられる限界(臨界膜厚)を越えたところで、緩和が始まる現象も観測される。

NiO 薄膜は基板と同じ (001) 面が成長しているので(図 6 参照)、基板と成長膜、それぞれの非対称反射 113 をモニターした  $\phi$ -scan スペクトルを図 8 に並べる。基板および成長面の 4 回対称を反映して、どちらも同じ角度に 4 本の回折線が表れており、成長膜は基板の情報を引き継いで、単結晶化していると考えられる。

最終的にエピタキシャル成長を確認するために、逆格子マッピング測定を行った(図 9)。基板

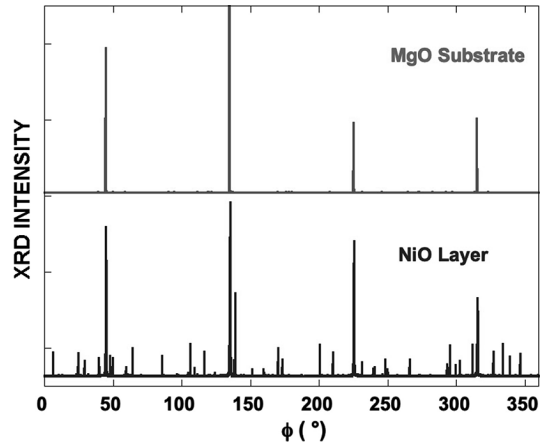


図 8 NiO (001) / MgO (001) の XRD  $\phi$ -scan スペクトル。(a) は、MgO113 反射を、(b) は NiO 113 反射をモニターしながら、面内に  $360^\circ$  回転 ( $\phi$ -scan) する。

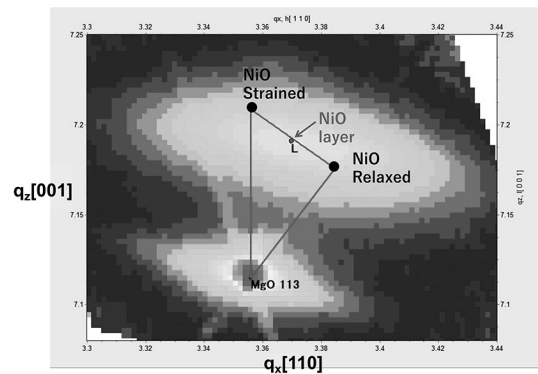


図 9 NiO (001) / MgO (001) の逆格子マッピング (RSM)。113 逆格子点周辺を示す。NiO 薄膜は、完全緩和と完全歪みの中間、すなわち部分的に歪みが残った状態である。

と薄膜の 113 逆格子点を  $[110]$  方向と  $[001]$  方向にマッピングすることにより、基板と NiO 層の配列状態を調べる。NiO Relaxed の点は、NiO が完全緩和した状態の逆格子点を示しており、図 7a に対応する。NiO Strained の点は、 $[110]$  方向の格子が基板と一致して歪んだ状態の逆格子点を示しており、図 7b に対応する。作成した NiO 層の逆格子点は、完全緩和と完全歪みの中間に位置しており、部分的に歪んだエピタキシャル薄膜が成長していることが明らかとなった。

## 4. まとめ

ゾル・ゲルディップ法という簡便な合成技術を用いて、MgO (001) 基板上に、NiO (001) 面をエピ

タキシャル成長することに成功した。逆格子マッピング測定より、MgO(001)基板上に作成した試料は、部分的に歪みが残るエピタキシャル薄膜であることが明らかとなった。さらなる高品質化を進めるためには、成長条件の最適化に加えて、詳細な評価が必要である。エピタキシャル化(単結晶)の実現により、欠陥密度の大幅な低減が期待されるので、今後は、p型伝導や欠陥誘起の機能など、NiOの特徴を活かした新規な物性の探索も進めていく予定である。

## 5. 謝辞

本研究の一部は令和2年度石巻専修大学研究助成を受けて行われたもので、ここに謝意を表します。

## 6. 文献

- (1) S. Nakagomi, T. Yasuda, and Y. Kokubun, *Physica Status Solidi* B257(2020)1900669.
- (2) H. Ohta, M. Hirano, K. Nakahara, H. Murata, T. Tanabe, M. Kamiya, T. Kamiya, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1029-1031.
- (3) M. Taguchi, M. Matsunami, Y. Ishida, R. Eguchi, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, Y. Senba, H. Ohashi, and S. Shin, *Physical Review Letters* 100 (2008) 206401.
- (4) S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, E. J. Jeoung, D.-S. Suh, Y. S. Joung, and I. K. Yoo, I. R. Hwang, S. H. Kim, I. S. Byun, J.-S. Kim, J. S. Choi, and B. H. Park, *Applied Physics Letters* 85 (2004) 5655-5657.
- (5) Issei Sugiyama, Naoya Shibata, Zhongchang Wang, Shunsuke Kobayashi, Takahisa Yamamoto and Yuichi Ikuhara, *Nature Nanotechnology* 8 (2013) 266-270.
- (6) 作花済夫(1988)「ゾル-ゲル法の科学」アグネ承風社.
- (7) 安田 隆、石巻専修大学紀要 30 (2019)15-21.
- (8) Y. Kokubun, Y. Amano, Y. Meguro and S. Nakagomi, *Thin Solid Films* 7601 (2016) 76-79.