

反応性パルスレーザー堆積法による CoO_xN_y 薄膜のエピタキシャル成長Epitaxial growth of CoO_xN_y thin film by reactive pulsed-laser deposition東大院理¹, KAST², JST-CREST³, °高橋 純平^{1,2}, 廣瀬 靖^{1,2,3}, 中尾 祥一郎^{2,3}, 楊 長^{1,2,3},岡崎 壮平^{2,3}, 福村 知昭^{1,2,3}, 長谷川 哲也^{1,2,3}Univ. of Tokyo¹, KAST², JST-CREST³, °J. Takahashi^{1,2}, Y. Hirose^{1,2,3}, S. Nakao^{2,3}, C. Yang^{1,2,3},S. Okazaki^{2,3}, T. Fukumura^{1,2,3}, and T. Hasegawa^{1,2,3}

E-mail: j-takahashi@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【序】遷移金属酸窒化物は酸素よりも電子親和力の小さい窒素の $2p$ 軌道が価電子帯上端を構成することから可視光応答性を示し、主に顔料や光触媒として盛んに研究されている[1]。一方、 N^3 と O^2 の価数やサイズ、共有結合性の違いは結晶場の対称性低下や超交換相互作用の変化ももたらすと予想されるため、その磁気的性質も興味深い。しかし、多彩な磁気特性を示す後期遷移金属では、酸窒化物が高温で不安定なため広く用いられているアンモノリシス法では合成ができず、物性について不明な点が多い。本研究では化学気相堆積法による閃亜鉛鉱型の多結晶薄膜の合成例[2]があり、第一原理計算[3]によって強磁性が予想されている CoO_xN_y に注目した。今回は、窒素プラズマ支援パルスレーザー堆積法 (PLD)を用いることで岩塩型のエピタキシャル薄膜を合成することに成功したので報告する。

【実験】原料ターゲットには CoO の焼結体を用い、ラジカルソースを用いプロセスガスから窒素を導入した。基板には MgO (100)面および MgAl_2O_4 (MAO) (111)面を用い、基板温度($T_{\text{sub}} = 200 - 400$ °C)および成膜速度を主なパラメーターとして成膜を行った。結晶構造は X 線回折(XRD)、窒素含有量はエネルギー分散型蛍光 X 線測定、電気抵抗率は 4 端子法で評価した。

【結果】XRD 測定により、全ての T_{sub} において CoO_xN_y のエピタキシャル薄膜が成長していることを確認した。しかし、 $T_{\text{sub}} \geq 300$ °C では CoO_xN_y が一部分解したと考えられる金属 Co の回折ピークが検出された(Fig. 1)。作製した CoO_xN_y 薄膜の結晶構造としてはスピネル型、岩塩型及び閃亜鉛鉱型が考えられるが、スピネル型でのみ現れる 18° 付近の回折線が見られないこと、及び(002)面と(111)面の回折強度比から岩塩型に帰属した。

Fig. 2 に示すように単相の CoO_xN_y 薄膜中の窒素量は PLD の成膜速度、すなわちターゲットからの Co , O 供給速度と窒素ラジカルの供給バランスに依存した。また、成膜速度一定の条件下で窒素含有量を比べると、 MgO (100) 基板上の CoO_xN_y 薄膜の方が MgAl_2O_4 (111) 基板上的のものよりも高い値を示した。さらに、窒素含有量の多い CoO_xN_y 薄膜ほど高い電気伝導性を示す傾向が見られた。

[1] J. Koh *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, **43** (2009) 2919.[2] N. R. M. Crawford *et al.*, *Chem. Vap. Dep.*, **5** (1998) 181.

[3] M.W. Lumey, thesis of RWTH Aachen University (2006).

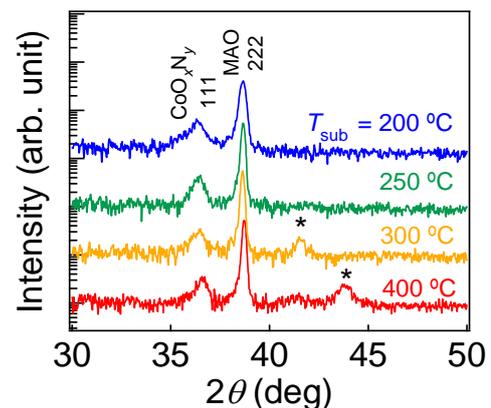


Fig. 1: θ - 2θ XRD pattern of the CoO_xN_y thin films deposited at different T_{sub} . Asterisks represent diffraction from Co metal.

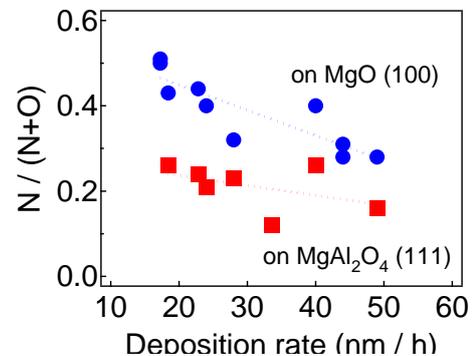


Fig. 2: The relationship between deposition rates and nitrogen contents. Dotted lines are guide for eyes.