TiO₂-VO₂系における異方的スピノダル分解とその制御

Kinetic control of the spinodal decomposition in the TiO₂-VO₂ system

°村岡 祐治 (岡山大院自然科学)

°Yuji Muraoka (Okayama Univ.)

E-mail: ymuraoka@cc.okayama-u.ac.jp

ナノメートルスケールの自己組織化を利用して構造配列の制御や物性・機能の創出を目指すことは、物質・材料科学の挑戦的課題である。自己組織化現象としてこれまでにスピノダル分解が活用されているが、その多くは等方的な分解を用いたもので[1]、異方的な分解を用いた例はほとんどない。本研究では、ルチル型酸化物 TiO₂-VO₂系の示す異方的スピノダル分解に着目した。

スピノダル分解とは相分離過程で系全体に周期的な濃度揺らぎが自発的に生じる現象である。TiO₂-VO₂系のバルク体ではこの分解が[001]方向に沿って起こり、その結果 *c* 軸方向にラメラ状の変調構造 (Ti-rich 相と V-rich 相の積層) がナノメートル周期で現れる [2]。異方的な点が特長であり、自然超格子のようなものができる。このような相分離の発生を速さの面で調整できれば、構造配列の制御や機能材料の設計・開発に役立つ。また、ラメラ状の変調構造がエピタキシャル成長薄膜で実現できれば、秩序性の向上や配列パターンの多様化が可能になる。通常バルク体とは異なる物性の発現や、TiO₂の光触媒作用と VO₂の金属絶縁体転移特性を併せ持つ多機能物質の作製が期待できる。

本講演では TiO₂-VO₂系において、相分離の進行速さの制御を目指した研究と、エピタキシャル成長薄膜においてスピノダル分解を観測した結果を紹介する。前者では(Ti,V)O₂ 固溶体への不純物イオン添加効果を調べた。その結果、Al³⁺を数モル%ドーピングすると相分離は促進される一方で、Nb⁵⁺イオンをドーピングすると抑制されることがわかった。Al³⁺や Nb⁵⁺ドーピングが相分離の発生を制御する上で有効であることを示している。現在、両イオンのドーピングが相分離に与える影響を点欠陥の観点から考察している。その結果を紹介したい。一方後者では、Ti_{0.4}V_{0.6}O₂(001)エピタキシャル成長膜を用いた研究を紹介する。パルスレーザー堆積法により作製した薄膜を 400°Cでアニール処理すると、エピタキシャル成長を維持した状態で *c* 軸方向に相分離することを XRD 測定より観測した。[001]方向にラメラ状の変調構造を持つ(Ti,V)O₂ エピタキシャル薄膜が作製できたことを示している。講演では格子歪が相分離に及ぼす影響についても言及したい。

[1] J. L. MacManus-Driscoll, *Adv. Funct. Mater.* **20**, 2035 (2010).

M. Takahashi *et al.*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **53**, 633 (1970).

F.S. Bate, *Science* **251**, 898 (1991).

[2] Z. Hiroi *et al.*, *Chem. Mater.* **25**, 2202 (2013).