# サファイア基板上への $TiO_2$-$VO_2$ 系スピノーダル分解膜の作製

## Preparation of spinodally decomposed $TiO_2$-$VO_2$ films on sapphire substrates

**岡山大基礎研 [1], 岡山大院自然科学 [2]　○村岡　祐治 [1], 松浦　由佳 [2], 門脇　賢司 [2]、井尻　正孝 [2],**
**竹元　嘉利 [2], 寺嶋　健成 [1], 脇田　高徳 [1], 横谷　尚睦 [1]**
**Okayama Univ. RIIS [1], Okayama Univ. [2], ○Yuji Muraoka[1], Yuka Matsuura[2], Kenji Kadowaki[2],**
**Masataka Ijiri[2], Yoshito Takemoto[2], Kensei Terashima[1], Takanori Wakita[1], Takayoshi Yokoya[1]**
**E-mail: ymuraoka@cc.okayama-u.ac.jp**

ルチル型 $TiO_2$-$VO_2$ 系ではスピノーダル分解が起きる。スピノー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をいう。$TiO_2$-$VO_2$ 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）がナノメーター周期で現れる[1,2]。このような変調構造をエピタキシャル成長膜で実現できれば、秩序性の向上や配列パターンの多様化が可能になり、また、多層構造や界面に由来する機能の発現にも期待がもたれる。

これまでにこの系のスピノーダル分解膜の報告は 2 例ある。一つは $TiO_2$ 基板上にエピタキシャル成長した$(Ti_{0.4}V_{0.6})O_2$ 固溶体膜を用いて得られている。アニール処理した膜において *c* 軸方向に 20 nm 周期をもつラメラ構造が観測されている[3]。もう一つはサファイア基板上に蒸着したアモルファス膜から作製されている。スピノーダル分解は発生しているものの、膜はポーラスであることが指摘されている[4]。サファイア基板は広く一般に用いられているため、この基板上でもエピタキシャル成長膜からスピノーダル分解を実現することが望ましい。そこで本研究では $TiO_2$-$VO_2$ 系において、エピタキシャル成長した固溶体膜からのスピノーダル分解をサファイア基板上で実現することに取り組んだ。

出発物質の$(Ti_{0.4}V_{0.6})O_2$ 固溶体膜は $Al_2O_3(10\bar{1}0)$基板上にパルスレーザー堆積法(KrF エキシマレーザー)を用いて作製した。この際、基板上にバッファー層として $TiO_2$ を用いると、良質な固溶体膜が作製できる。$TiO_2$ バッファー層の成膜条件は 750 °C/0.7 mTorr、膜厚は 40 nm であり、$(Ti_{0.4}V_{0.6})O_2$ 薄膜の成膜条件は、600 °C/0.7 mTorr である。膜厚は 200 nm であった。固溶体膜は(001)配向した単一相であり、X 線 $\phi$ スキャンから、基板上にエピタキシャル成長していることがわかった。また、面内の格子歪はほぼ完全に緩和していた。400 °C/0.7 mTorr でアニールした膜では、XRD 測定から固溶体のピーク強度が消失し、その周辺に Ti-rich 相と V-rich 相に対応するピークの出現を観測した。透過型電子顕微鏡(TEM)観察から、相分離した膜では *c* 軸方向に Ti-rich 相と V-rich 相からなるラメラ層が周期 20 nm で形成されていることがわかった。これらの結果は、サファイア基板上にエピタキシャル成長した固溶体膜からスピノーダル分解の発生に成功したことを示している。講演では相分離膜における界面付近の様子や周期についても言及したい。

[1] Z. Hiroi *et al.*, Chem. Mater. **25**, 2202 (2013). [2] M. Ogata *et al.*, J. Eur. Ceram. Soc. **37**, 3177 (2017).
[3] Z. Chen *et al.*, ACS Nano **10**, 10237 (2016). [4] G. Sun *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **8**, 7054 (2016).