

一軸加圧熱処理によるエピタキシャル Ti_xO_y 薄膜の構造・特性制御

Structure and property modification of epitaxial Ti_xO_y thin films by post-depositional uniaxial compressive annealing

東工大物質理工¹, 神奈川県産技総研²

◎(M1)生田 貴大¹, 堀松 芳樹¹, 金子 智^{2,1}, 松田 晃史¹, 吉本 護¹

Tokyo Tech. Materials¹, KISTEC²

◎T.Ikuta¹, Y. Horimatsu¹, S. Kaneko^{2,1}, A. Matsuda¹, M. Yoshimoto¹

E-mail: ikuta.t.ac@m.titech.ac.jp

【はじめに】遷移金属酸化物である酸化チタン(Ti_xO_y)は、 TiO_2 や Ti_2O_3 さらには非化学量論組成であるマグネリ相 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=3\sim9$)など様々な酸化状態が存在する[1]。たとえば最安定相 TiO_2 光学材料や光触媒として知られており、これに対してマグネリ相を有する還元型チタン酸化物は、金属-絶縁体相転移を示し、光誘起相転移現象も報告されている[2]。また、 TiO 、 Ti_2O_3 や Ti_4O_7 などマグネリ相のエピタキシャル薄膜において超伝導も報告されているが、 TiO_2 の高い熱力学安定性から、マグネリ相の酸素欠損型組成制御が難しくエピタキシャル薄膜の研究例は少ない[3]。一方で我々はこれまでに非化学量論組成やマグネリ相をもつ酸化バナジウムへの一軸加圧熱処理(UCA; uniaxial compressive annealing)により、相選択的な固相エピタキシーかつ可逆的な報告をしてきた[4]。このプロセスを用い、 Ti_xO_y 薄膜を前駆体とする UCA することで Ti_xO_y のエピタキシャル薄膜の合成と結晶相制御が期待でき、酸素非化学量論組成の結晶構造、電気特性を制御する重要な知見が得られる。本研究ではエピタキシャル Ti_xO_y の薄膜の作製と結晶相制御を目的として、エピタキシャル Ti_xO_y 薄膜に対する UCA が結晶相に及ぼす影響を検討した。

【実験・結果】まず、KrF エキシマレーザー(波長 248nm、パルス幅 20ns)と Ti_xO_y 焼結体ターゲットを用いた PLD 法により、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に前駆体となる薄膜を作製した。堆積条件は超高真空中(約 10^{-6} Pa)、基板温度を 200°C 、レーザー強度を $\sim 1.5 \text{ J/cm}^2$ とした。続いて、得られた Ti_xO_y 薄膜に面直方向から熱ナノインプリント装置を用いて、UCA を行った。熱処理条件は、Ar ガスパージ後 20 hPa の真空中、面直方向の印加圧力 0–30 MPa、加熱温度 600°C 、保持時間 1 h とした。X 線回折(XRD)測定の結果、PLD 直後の薄膜は $\text{TiO}(111)$ 軸配向を示す回折が得られた。UCA 後の XRD パターンおよび反射高速電子線回折像(RHEED)を図 1 に示す。XRD ではルチル型 $\text{TiO}_2(200)$ 軸配向を示唆する回折が得れた。また RHEED からは面内異方性を示す 2 種類のストリークが観測できエピタキシャル薄膜であることが示された。UCA 後、薄膜表面を AFM により観察した結果、図 2 のように成長した結晶粒の凝集を示し、基板原子ステップを反映し平坦であった堆積直後に比べて表面粗さが増大していた。本講演では、UCA の印加圧力に応じた結晶相および結晶性に及ぼす影響についても報告する。

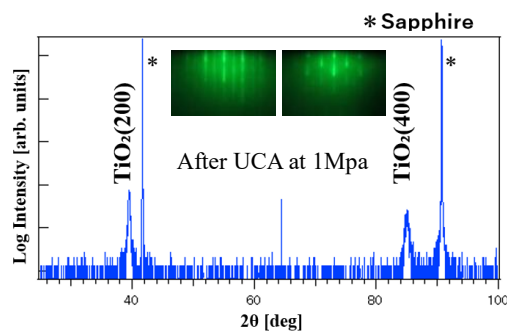


Fig. 1 XRD ($2\theta / \theta$) pattern and RHEED images of the Ti_xO_y thin film post-annealed at 600°C UCA (1Mpa).

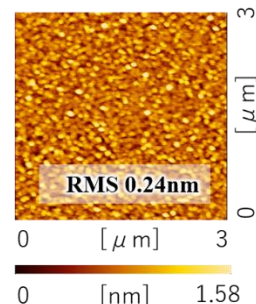


Fig.2 AFM image of the Ti_xO_y thin film after post-annealed at 600°C UCA

[1] J. S. Andersson, Acta Chem. Scand. 11, 1641(1957).

[2] S.Ohkoshi et al. nature chemistry 2(2010)539-545.

[3] K.Yoshimatsu et al. Scientific Reports 2(2017)12544.

[4] A.Matsuda et al, Applied Surface Science 480(2019)956-961.