

TiO₂-RuO₂ 系膜における異方的スピノーダル分解発生の試み

Experiment of the occurrence of uniaxial spinodal decomposition in TiO₂-RuO₂ films

岡山大基礎研¹, 岡山大理², 岡山大院自然科学³

○村岡 祐治¹, 前川 拓哉², 脇田 高德¹, 横谷 尚睦¹, 竹元 嘉利³

Okayama Univ. RIIS¹, Okayama Univ. Fac. Sci.², Okayama Univ. Grad. Sch. Nat. Sci. Tech.³

°Yuji Muraoka¹, Takuya Maekawa², Takanori Wakita¹, Takayoshi Yokoya¹, Yoshito Takemoto³

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

ルチル型酸化物系ではスピノーダル分解が異方的に起こる。例えば、TiO₂-SnO₂ 系や TiO₂-VO₂ 系では分解が[001]方向に起こり、その結果ナノスケールのラメラ構造が形成される。この異方的分解は、ルチル型構造が正方晶であることに発生要因があると考えられている[1]。

ルチル型 TiO₂-RuO₂ 系もスピノーダル分解を示す。多結晶による実験から、この系の分解は異方的ではなく、等方的に起こることが報告されている[2]。TiO₂-RuO₂ 系においてもルチル型構造に由来する異方的な分解が発現するかどうかに興味をもたれる。

スピノーダル分解の方向を制御した例が、金属 Au-Ni 系エピタキシャル成長膜にある[3]。基板による格子の拘束を利用して面内方向への濃度揺らぎを抑え、面直方向にのみ分解を生じさせることに成功している。本研究では、エピタキシャル膜におけるスピノーダル分解を TiO₂-RuO₂ 系に適用することで、[001]方向に異方的分解が発生するかどうか調べた。

成膜はパルスレーザー堆積法により、サファイア(10-10)基板上に行った。膜の金属組成は Ti_{0.56}V_{0.44} である。基板温度は 650 °C、酸素分圧は 1 mTorr に設定している。膜の膜厚は 100 nm であった。エピタキシャル成長は X 線φスキャンにより確認した。X 線回折および逆格子測定より、650 °C で作製した膜は Ti-rich と V-rich に由来する(002)ピークがはっきり観測され、c 軸は配向を保ったまま相分解が起こっていることが分かった。一方、透過電子顕微鏡観察からは、Ti と Ru の濃度揺らぎから相分解の様子は見られたが、ラメラ構造は観測されなかった。面直と面内方向の濃度プロファイルから、Ti と Ru の濃度が逆位相で周期的に変調し、その周期は面直・面内ともに約 20 nm 程度であることが分かった。相分解が等方的に起こっていることを示している。これらの結果はエピタキシャル膜において、スピノーダル分解の起きた膜を直接得ることに成功したものの、異方的分解の発生には至らなかったことを示している。TiO₂-RuO₂ 系では結晶構造に由来して格子ミスマッチの異方性は生じている(表 1)が、その程度が異方的分解を誘起するほどには大きくないことを示唆している。

表 1 TiO₂-MO₂ の格子ミスマッチとスピノーダル分解の方向

MO ₂	a 軸長/%	c 軸長/%	分解方向
SnO ₂	3.1	7.7	[001]
VO ₂	0.86	3.6	[001]
RuO ₂	2.0	5.0	等方的

[1] K. T. Wu *et al.*, J. Chem. Phys. **58**, 2929 (1973). [2] X. Wang *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. **98**, 1915 (2015).

[3] G. Abadias *et al.*, Acta Mater. **46**, 6403 (1998).