



金属酸化物アモルファス薄膜の局所構造解析

簾 智仁
東京大学

キーワード：薄膜, アモルファス

【緒言】 材料研究において、実験の自動・自律化と解析技術の進展により“新物質の発見が待ったなし”である。 ΔG で予測される結晶構造をもつ物質の多くは、近い未来に発見されることが期待される。一方で、アモルファスの物質設計は大きな未開拓領域が存在する。近年、イオン伝導体やメモリーデバイスにおいて、アモルファスの機能が注目され始めている。しかし、アモルファスに内在する構造秩序の理解や制御は未だ不十分である。そこで我々は、アモルファス TiO_2 へのリチウムイオンのインターカレーション反応を題材に、反応の進行に伴って、局所構造と長距離秩序構造がそれぞれどのように発展していくかを調査した。

【実験方法】 スパッタ法により、(0001)配向したサファイア単結晶基板上にアモルファス TiO_2 薄膜を堆積した。次に、炭酸リチウム粉末を TiO_2 薄膜上に乗せ、電気炉を用いて大気中で加熱することで、 TiO_2 へのリチウムイオンのインターカレーション反応を施した。反応温度は 300 および 400°C、反応時間は 30 分とした。得られた薄膜試料の面直 X 線回折(XRD)測定から結晶構造の変化を、Ti K 吸収端 X 線吸収微細構造(XAFS)スペクトルから Ti 周囲の局所構造の変化を計測した。今回は、マジック角と呼ばれる、基板と X 線の法線と電場ベクトルとの成す角が 35°になるように試料を設置することで、スペクトルの面外方向への偏光依存性をキャンセルした条件で測定を行った。

【結果と考察】 まず、XRD パターンより(図 1(a))、インターカレーションの反応温度に関わらず、薄膜はアモルファス構造を維持していることが分かった。尚、基板を $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ から $\text{LaAlO}_3(100)$ へと変更すると、400°C でアナターゼ相が結晶化したことから、今回、薄膜が高温でアモルファス状態を維持した要因は、基板と薄膜の界面の高い格子不整合度による核生成の抑制にあると考えている。XAFS スペクトルから分かる局所構造は異なる描像である(図 1(b))。反応温度の上昇に依存して、4968 eV のプリエッジピークと 4990 eV 付近のホワイトラインのピーク形状が大きく変化した。特に 400°C のピークは Li_xTiO_2 のピーク形状とよく類似していることから、インターカレーション反応は、長距離秩序性を失ったアモルファスでありながらも局所構造を変調する方法論となり得る可能性を見出した。

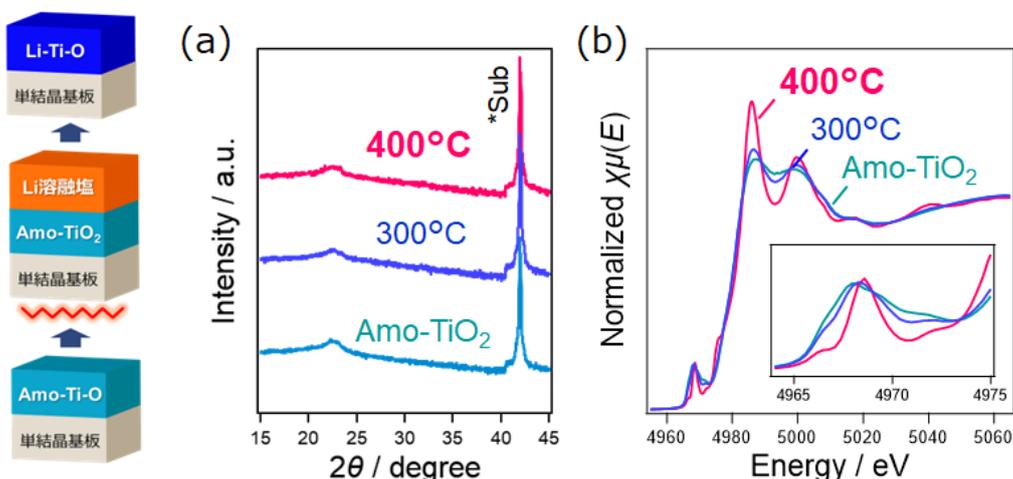


Fig. 1 (a) X-ray diffraction (XRD) patterns and X-ray absorption fine structure (XAFS) spectra of Li-intercalated amorphous TiO_2 thin films fabricated on sapphire (0001) single crystal substrate. As-deposited (green line) and Li-intercalated amorphous TiO_2 thin films at 300°C (blue) and 400°C (red).