

# パルス分子線交互蒸着法による MgO/TiO<sub>x</sub> 超格子の合成と構造<sup>†</sup>

今井文一・倉持宏実・国森公夫・内島俊雄  
近藤 寛\*・新藤 斎\*・野副尚一\*

筑波大学物質工学系 305 つくば市天王台 1-1-1  
\* 化学技術研究所 305 つくば市東 1-1

(1992年3月9日受付, 1992年4月30日掲載決定)

## Structure of MgO/TiO<sub>x</sub> Superlattices Synthesized by a Pulsed-Molecular-Beam Alternative Deposition Method

Fumikazu IMAI, Hiromi KURAMUCHI, Kimio KUNIMORI, Toshio UCHIJIMA,  
Hiroshi KONDOH\*, Hitoshi SHINDO\* and Hisakazu NOZOYE\*

Institute of Materials Science, University of Tsukuba  
1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305

\* Basic Research Division, National Chemical Laboratory for Industry  
1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received March 9, 1992; Accepted April 30, 1992)

We synthesized MgO/TiO<sub>x</sub> ceramics superlattices of the combination of various thicknesses of TiO<sub>x</sub> layers and MgO layers on MgO(100) single crystal substrates by a pulsed-molecular-evaporation method; this is a novel reactive deposition method using a pulsed molecular beam source of oxygen. We determined the structure of TiO<sub>x</sub>, the periodicity and the interface structure of the superlattices by means of reflection high energy electron diffraction (RHEED), X-ray diffraction (XRD) and Atomic Force Microscope (AFM). XRD analysis revealed that TiO<sub>x</sub> takes the form of pseudomorphic anatase effected by the substrate. TiO<sub>x</sub> grew in the form of c-axial orientated islands from the first unit layer. MgO deposited on TiO<sub>x</sub> layer grew epitaxially from a few angstrom of the deposition and recovered the smooth surface; as was confirmed by the observation of RHEED and AFM. On the basis of this interesting growth mechanism, superlattices could be composed by materials having different crystal forms like TiO<sub>x</sub> and MgO.

## 1. 序 論

これまで材料開発を行うためには、天然のバルク素材の形態制御、再構成および合成素材の形態制御、両素材の構造制御、複合化などの手法が数多く用いられてきた。しかし近年それらの手法によっては得ることのできない、原子・分子オーダーでの構造配列制御を行った新機能材料を開発しようとする試みがなされている。そのような構造制御された材料開発のためには、材料の設

計、原子・分子レベルで構造配列制御された物質の作製、作製した物質の原子・分子レベルでの構造解析・特性評価などの基盤技術の確立が必要である。構造配列制御を行った人工物質のひとつとして超格子がある。超格子とは、異なった特性をもつ金属、半導体およびセラミックスなどを交互に積層させることによって、天然には存在しない構造制御された人工物質のことである。人工超格子の研究は 1970 年に Esaki ら<sup>1)</sup>によって提案されて以来、数多くの研究がなされてきた。なぜなら、このような人工物質は天然物質には見ることのできない新しい物性を示す可能性を秘めているからである。金属およ

<sup>†</sup> 第 11 回表面科学講演大会 (1991 年 12 月 2~4 日) にて発表

び半導体多層膜については、その利用価値および物性に対する興味から多くの研究報告がされている<sup>2)</sup>。それに比較してセラミックス多層膜は合成が難しいうえに興味ある物性を見出せなかったことからあまり研究がなされなかった<sup>3-5)</sup>。ところが、ペロブスカイト型層状構造をもつセラミックス高温超電導体の発見により、人工セラミックス超格子の研究は盛んに行われるようになった<sup>6-9)</sup>。しかし、より高度な原子層単位での構造制御を目指すには、さらに基礎研究をすすめる必要がある。

酸化チタンは一般式  $Ti_nO_{2n-1}$  ( $n=1\sim\infty$ ) で示され、その酸化状態によって異なった電気的性質を示すことが知られている<sup>10,11)</sup>。たとえば  $TiO$  ( $n=1$ ) は導電体であり、 $TiO_2$  ( $n=\infty$ ) では半導体となる。これまでに、 $TiO_2$  薄膜は種々の方法を用いて合成されてきたが<sup>12-14)</sup>、酸化状態を制御した研究はなされていなかった。最近、われわれは精密に構造制御されたセラミックス薄膜を作製するためにパルス分子線高真空蒸着装置を作成した。この装置を用いて、石英基板上に、酸化チタンの酸化状態を制御した薄膜が合成できることを示した<sup>15)</sup>。

本研究では、このパルス分子線高真空蒸着装置を用いて、単結晶  $MgO(100)$  基板上に  $MgO/TiO_x$  セラミックス超格子の合成を行い、その周期構造および界面構造について検討した。

## 2. 実 験

### 2.1 酸化チタンおよび酸化マグネシウム薄膜の合成

実験には、メインチェンバー、試料導入チェンバー、および試料移送機構からなる全ステンレス製高真空交互蒸着装置を使用した。メインチェンバーは、ロータリーポンプを背圧側のポンプに用いた空冷式ターボ分子ポンプによって排気され、到達真空度は焼き出しなしで通常  $\sim 10^{-9}$  Torr である。現在、操作の簡便さから主フランジのシール材としてバイトン製 Oリングを使用しているが、メタルシールを使用すれば  $10^{-10}$  Torr 台の到達真空度となる。メインチェンバーと試料導入チェンバーの間は超高真空ゲートバルブによって仕切られており、メインチェンバーの真空を破らずに、基板ホルダーに固定された基板を、試料移送機構によって試料導入チェンバーからメインチェンバー内の基板ホルダー受けに移送ができるようになっている。蒸着源にはスweepコンローラーを備えた多元電子銃（日電アネール株式会社製 980-7401 E 型電子銃）を用いた。それぞれの電子銃は、パーソナルコンピュータによって制御された水晶膜厚計（日本真空技術株式会社製 CRTM-7000）とシャッターによって、蒸着速度および膜厚を制御される。また蒸着した金属膜を表面反応によって酸化するために、ピエゾ

素子によって駆動されるパルス分子線源が、基板に対して  $45^\circ$ 、基板から 50 mm のところに設置されている。パルス分子線蒸着法<sup>15-18)</sup>は、金属の蒸着過程と酸化過程を分けることによって、金属の蒸着量を正確に定められ、かつ酸素パルス数を変えることにより基板表面での反応を精密に制御できるという特徴をもつ。薄膜の成長過程は RHEED（反射型高速電子線回折装置 Vieetech 社製 VE-052：加速電圧 16 kV、入射角約  $1^\circ$ ）を用いて in-situ 観察することができる。

基板には 10 mm 角の単結晶  $MgO(100)$ （フルウチ化学株式会社製、純度 99.99%）を、10 mm×10 mm×1 mm にへき開して使用した。基板加熱は、基板ホルダー受けに固定されたタンタル箔への通電加熱により発生する輻射熱によって間接加熱を行った。温度は、基板ホルダーの温度をアルメルクロメル熱電対を用いて測定した。基板ホルダーの温度と基板の表面温度を校正したところ、基板ホルダーの温度が  $500^\circ\text{C}$  のとき、基板の表面温度は、約  $380^\circ\text{C}$  と推定された。基板ホルダーの温度  $500^\circ\text{C}$  で 2 時間以上の加熱を行った後、RHEED で基板の面方位を確認し、酸化チタン薄膜の合成を開始した。まず電子ビームにより、チタン（フルウチ化学株式会社製電子ビーム用チタンペレット、純度 99.9%）を  $0.5 \text{ \AA/s}$  の蒸着速度で  $1.9 \text{ \AA}$  蒸着した。蒸着中の真空度は  $10^{-7}$  Torr 台であった。つぎにパルス分子線源から、純酸素をパルス状（2 ms/パルス）に、0.1 秒間隔で  $10\sim 200$  回噴射した。酸素噴出量はガス溜の背圧によってコントロールし、本実験条件ではチェンバー内に導入される酸素量は、 $7.7 \times 10^{16}$  酸素分子/パルスであった。パルス照射によりチェンバー内の圧力は  $10^{-5}$  Torr 台まで上昇し、照射を止めると、真空度は直ちに  $10^{-7}$  Torr 台に回復した<sup>17)</sup>。この過程で、基板上での表面反応によって酸化チタン薄膜が合成される。この一回の操作で合成される酸化チタン薄膜を、以後本論文では 1 ユニットと定義する。実験では最大 400 ユニットの合成を行った。

酸化マグネシウム薄膜は、酸化マグネシウム（フルウチ化学株式会社製電子ビーム用多結晶酸化マグネシウムペレット、純度 99.9%）をターゲットとして、電子ビームにより蒸着速度  $1.0 \text{ \AA/s}$  で蒸着させ合成した。

### 2.2 超格子の合成

基板ホルダーの温度を  $500^\circ\text{C}$  に保って、超格子の合成を行った<sup>19)</sup>。超格子は、酸化チタン層と酸化マグネシウム層の二層の繰返しによりなっている。まず基板上にパルス数 50 回で酸化チタンを所定ユニット（1～15 ユニット）合成した。つぎに酸化チタン層の上に酸化マグネシウムを所定膜厚（4～100  $\text{\AA}$ ）蒸着した。これにより、一周期の  $[MgO/TiO_x]$  超格子が合成される。この操作を

繰返すことによって、所定周期数 (20~30 周期) からなる超格子を合成した。以後本論文においては、酸化チタンのユニット数を  $N_A$ 、酸化マグネシウムの水晶膜厚計上での蒸着膜厚を  $N_B \text{ \AA}$ 、超格子の周期数を  $N_C$  とし、合成した超格子を  $[\text{MgO } N_B \text{ \AA} / \text{TiO}_x N_A] \times N_C$  と表わす。

酸化チタン薄膜および超格子のキャラクタリゼーションは、RHEED, XRD (X 線回折, Philips 社製 PW 1800), および AFM (原子間力顕微鏡, Digital Instrumental 社製 Nanoscope II-AFM) により行った。なお XRD 図において、 $2\theta=38.68^\circ$  および  $2\theta=81.16^\circ$  に見られるピークは、XRD サンプルホルダーからの回折線である。

### 3. 結 果

#### 3.1 酸化チタン薄膜

酸化チタン薄膜の構造についての知見を得るために、

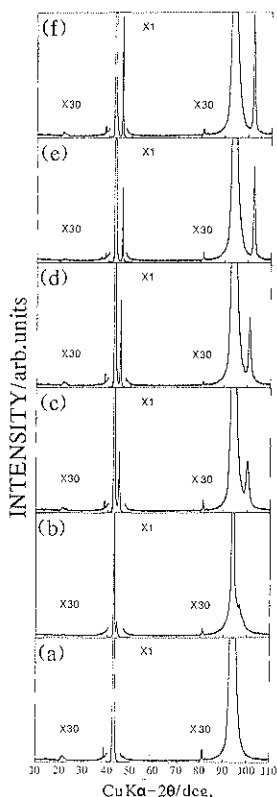


Fig. 1 XRD patterns of 200 unit layers of  $\text{TiO}_x$  films synthesized on  $\text{MgO}(100)$  single crystal substrates. (a) Bare substrate; (b) 10 pulses; (c) 20 pulses; (d) 30 pulses; (e) 40 pulses; (f) 50 pulses.

ユニット数を一定 (200 ユニット) にし、パルス分子線源からのパルス数を変えることにより酸素導入量を変化させて、酸化チタン薄膜の合成を行った。合成した薄膜の色は、金褐色 (10 パルス) から暗青色透明 (50 パルス) であった。XRD 測定の結果、10 パルスで合成した薄膜において、基板の  $\text{MgO}(200)$  回折線の高角側  $2\theta=44.13^\circ$  (面間隔  $d=2.052 \text{ \AA}$ ) と  $\text{MgO}(400)$  回折線の高角側  $2\theta=96.95^\circ$  ( $d=1.029 \text{ \AA}$ ) に、蒸着膜による回折線が認められた (Fig. 1 (b))。パルス数が増えるにつれてそれらの回折線は徐々に高角側にシフトし、またその強度も増していった。パルス数 50 回で合成した薄膜では、 $2\theta=45.97^\circ$  ( $d=1.973 \text{ \AA}$ ) および  $102.54^\circ$  ( $d=0.987 \text{ \AA}$ ) に回折線を認めることができた (Fig. 1 (f))。これらは、Bragg の式における 1 次および 2 次の回折線であると考えられる。AFM によって薄膜の表面構造を観察すると、酸化チタンは  $\text{MgO}(100)$  のテラス上にアイランド成長していることが確認された。

基板の影響を調べるために、へき開後、電気炉を用い空气中  $1200^\circ\text{C}$  で 24 時間の加熱処理を行うことによって基板に表面処理を施し、その上に酸化チタン薄膜の合成を行った。XRD 解析した結果、バルクの構造は変化していないことが確認されたが、AFM を用いて表面形状の直接観察を行うと、へき開面とはかなり異なっていることが観察された (Fig. 2)。酸化マグネシウムは  $\text{NaCl}$  構造のため、そのへき開面には (100) および (110) 方向にステップが無数に形成されていたが、加熱処理した表面にはステップ構造は認められず、鱗状の構造を観察することができた。RHEED によって基板の表面構造を観察すると、 $\text{MgO}$  のストリークラインおよび菊池線は

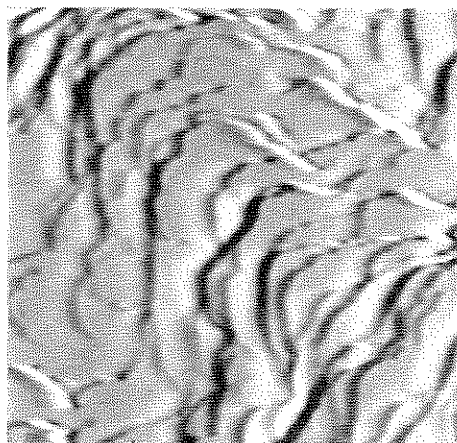


Fig. 2 AFM image of  $\text{MgO}(100)$  surface after annealing for 24 hours at  $1200^\circ\text{C}$  in air (image size is  $7 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ ). Image processing by "illumination" from the right.

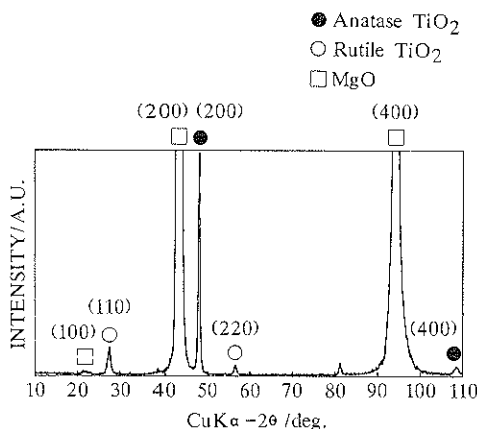


Fig. 3 XRD pattern of 123 unit layers of  $\text{TiO}_x$  synthesized on a  $\text{MgO}(100)$  substrate which was annealed for 24 hours at  $1200^\circ\text{C}$  in air.

はっきりとせず、リング状のパターンが観察された。また、全体のバックグラウンドもかなり高かった。これら AFM, RHEED の観察結果より、基板の表面構造は上記の表面処理によってかなり乱され、一部は多結晶化していることが確認された。この基板上に、酸化チタン 123 ユニットの合成を行った。XRD 解析の結果、(100) 配向したアナターゼ型二酸化チタンと (110) 配向したルチル型二酸化チタンの混合相の形成が確認された (Fig. 3)。

### 3.2 酸化マグネシウム薄膜

へき開したのみの単結晶  $\text{MgO}(100)$  基板上に、基板ホルダーの温度を  $500^\circ\text{C}$  に保ちながら、酸化マグネシウムを蒸着速度  $1.0 \text{ \AA/s}$  で  $1500 \text{ \AA}$  蒸着した。蒸着中および蒸着後の RHEED パターンは非常にきれいなストリークで、むしろ蒸着前の基板から得られるストリークパターンよりも線幅がシャープな像が得られた。電子線入射方向 (100) および (110) のどちらのパターンについても、蒸着後もその線間隔は変わらず、またどの電子線入射方向についても新たなライン、スポットの出現は認められなかった。合成した薄膜の色は淡い茶褐色であった。XRD 測定を行った結果、基板からの回折線以外に新たなピークは認められず、また AFM によって非常に平滑な表面が形成されていることが観察された。以上の結果より、単結晶  $\text{MgO}(100)$  基板上に、酸化マグネシウムはエピタキシャル成長することが確認された。

### 3.3 $\text{MgO}/\text{TiO}_x$ 超格子

#### 3.3.1 超格子の合成過程

RHEED により、超格子合成中の表面構造観察を行った。第一ユニットの酸化チタンの合成を始めると、直ちに基板の  $\text{MgO}$  によるストリークラインの幅が広がり、

10 ユニットの酸化チタン合成後には、パターン全体がぼやけたものとなった。しかし最大 15 ユニット合成した後もストリークラインの間隔は変わらず、強度が落ちるものの菊池線も認められた。またどの電子線入射方向についても、新たなライン、スポットの出現は認められなかった。つぎに、その酸化チタン層の上に酸化マグネシウムの蒸着を開始すると、膜厚計表示値で約  $10 \text{ \AA}$  蒸着した頃から  $\text{MgO}(100)$  のストリークラインがはっきりとしはじめ、蒸着を進めるにつれてよりシャープになる様子が観測された。 $50 \text{ \AA}$  の酸化マグネシウムを蒸着すると、へき開したのみの単結晶  $\text{MgO}(100)$  のストリークパターンと同程度にシャープなストリークラインになった。これらのパターン変化は第一周期目の超格子の合成から観測され、最終周期まで継続して観察された。

合成した超格子の色は暗青色透明であった。XRD 測定をしたところ、酸化チタンのユニット数 (1~15 ユニット)、酸化マグネシウムの蒸着膜厚 ( $12 \sim 100 \text{ \AA}$ )、総周期数 (20~30 周期)、いずれの値を変化させた超格子薄膜でも X 線小角散乱および X 線中角散乱によって、良好な超格子構造が合成されていることが確認された。一

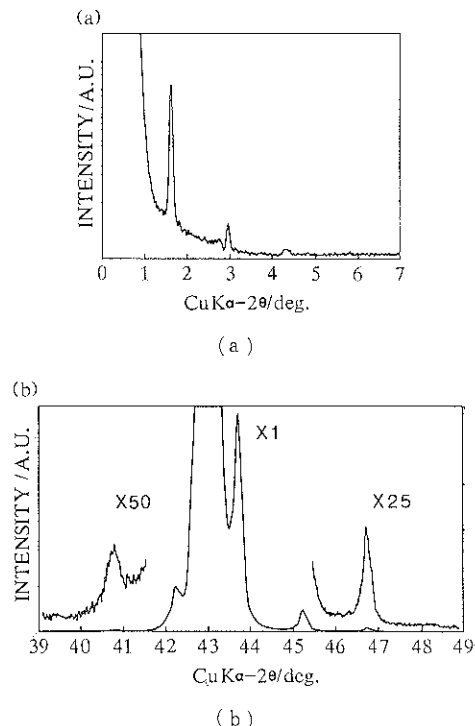


Fig. 4 XRD patterns of  $[\text{MgO } 50 \text{ \AA}/\text{TiO}_x 12] \times 20$  superlattice. (a) Low-angle satellites and (b) around the  $\text{MgO}(200)$  diffraction for  $\text{MgO}$ . Observed peaks correspond to Bragg diffraction from the artificial periodicity.

般にX線小角散乱の回折線が高次まで認められるほど、超格子の界面構造はシャープであることが知られており<sup>20)</sup>、本研究で合成した超格子では最大5次線まで認めることができた。代表的なサンプルとして、 $[\text{MgO } 50 \text{ \AA}/\text{TiOx } 12] \times 20$  超格子のX線回折図を示す (Fig. 4)。超格子の周期性は、X線小角散乱および中角散乱の解析により決定される。Fig. 4 に示した超格子の周期、つまり酸化チタン層と酸化マグネシウム層の、厚さの合計値は  $65.0 \text{ \AA}$  であった。

最表面層が酸化チタン 12 ユニットで終わった  $[\text{MgO } 50 \text{ \AA}/\text{TiOx } 12] \times 12$  超格子表面の AFM 観察を行うと、無数の島状構造をもつ荒れた酸化チタン表面が観察された。各アイランドの大きさは直径数十 nm、高さ 2 nm 程度であった (Fig. 5 (a))。また、最表面層が酸化マグ

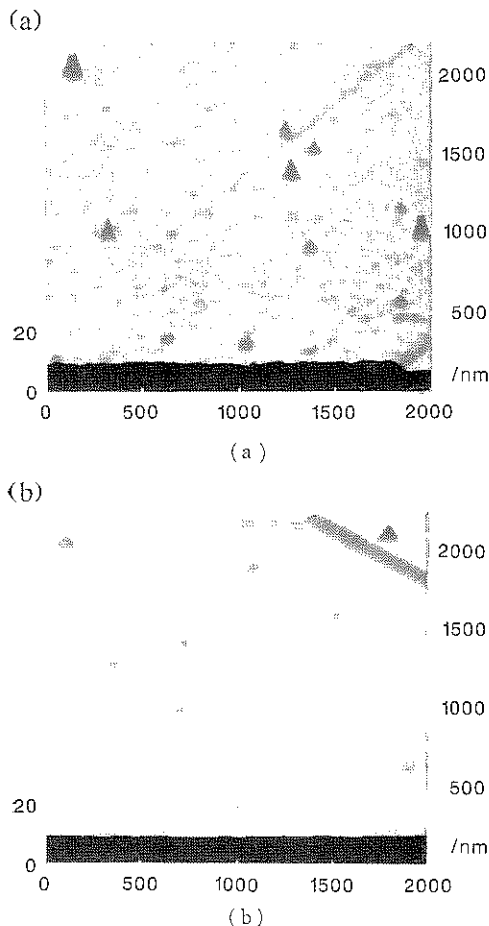


Fig. 5 AFM observation of the surface of the superlattice,  $[\text{MgO } 50 \text{ \AA}/\text{TiOx } 12] \times N_c$ ; (a) The topmost layer was TiOx ( $N_c=11$ ) and the roughness of the surface was about 2 nm; (b) the topmost layer was MgO ( $N_c=20$ ) and the roughness was below 1 nm.

ネシウム  $50 \text{ \AA}$  で合成を終えた  $[\text{MgO } 50 \text{ \AA}/\text{TiOx } 12] \times 20$  超格子の表面を観察すると、表面の凹凸が 1 nm 以下の、平滑な酸化マグネシウム表面が確認された (Fig. 5 (b))<sup>21)</sup>。

### 3.3.2 酸化チタンおよび酸化マグネシウムの膜厚の決定

酸化チタン 1 ユニットの平均膜厚を決定するために、酸化マグネシウムの積層膜厚を一定として、酸化チタン層のユニット数を変化させた (1, 2, 3, 5, 6, 8, 10, 12, 15 ユニット) 超格子を合成し、そのときの実測周期の変化を調べた (Fig. 6)。横軸に酸化チタンのユニット数を、縦軸に実測周期をプロットするとよい直線関係となり、その傾きより酸化チタン 1 ユニット当りの膜厚を求めることができる。酸化マグネシウムの積層膜厚を種々変化させて (12, 20, 30, 40,  $50 \text{ \AA}$ ) 超格子を合成し、同様のプロットを行うことにより、酸化チタン 1 ユニット当りの膜厚に及ぼす酸化マグネシウム層の積層膜厚の効果を調べることができる。その結果、酸化チタン 1 ユ

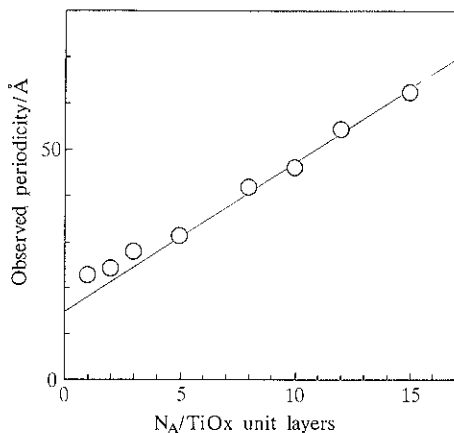


Fig. 6 Dependence of observed periodicity of  $[\text{MgO } 20 \text{ \AA}/\text{TiOx } N_A]$  superlattices on the number of unit layers of TiOx.

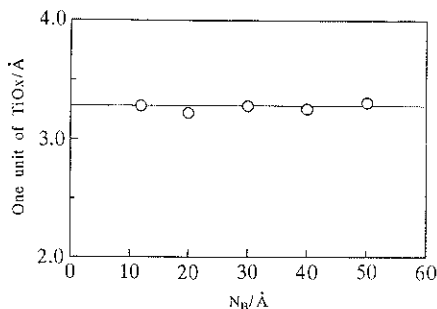


Fig. 7 Thickness of one unit layer of TiOx as a function of nominal thickness of MgO.

ニット当りの膜厚は酸化マグネシウムの膜厚によらず一定であり、平均  $3.3 \text{ \AA}$  となった (Fig. 7)。なおチタンの蒸着膜厚については、本実験に先だって行った Al/Ti 超格子の合成により、基板上での蒸着膜厚は設定値に等しいことを確認している。

つぎに、用いた水晶膜厚計に対する補正係数を決定するために、酸化チタンのユニット数を一定として、酸化マグネシウムの蒸着膜厚を種々変化させ (12, 20, 30, 40, 50, 70,  $100 \text{ \AA}$ )、実測周期の変化を調べた。横軸に酸化マグネシウムの蒸着膜厚を、縦軸に実測周期をプロットすると、良い直線関係となった (Fig. 8)。その傾きは、本実験条件における酸化マグネシウムの水晶膜厚計上での膜厚値を、基板上での値に換算するための補正係数を示している。酸化チタンのユニット数を種々変化させて (1, 2, 3, 5, 8, 10, 12, 15 ユニット) 同様のプロットを行うと、酸化チタン層のユニット数によらず、ほぼ一定の値 0.65 になることがわかった (Fig. 9)。以下の実験では、酸化チタン 1 ユニット当りの膜厚を  $3.3 \text{ \AA}$  と

して酸化チタン層の厚みを求め、またここで決定した補正係数によって酸化マグネシウム層の膜厚を求めることにより、その合計値で示される超格子のデザイン周期を計算した。

## 4. 考 察

### 4.1 酸化チタンの結晶構造

酸化チタンは一般式  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $n=1\sim\infty$ ) で表わされる種々の酸化数を持ち、また二酸化チタンには、ルチル型、アナターゼ型、そしてそれらに比べて不安定で合成も困難な板チタン石型<sup>3</sup>の3つの異なった結晶形態があることが知られている<sup>10,11)</sup>。しかし 50 パルスで合成した酸化チタン薄膜の、XRD 図に認められる回折線 ( $d=1.973 \text{ \AA}$ ) は、それらのいずれにも該当するものがなかった。パルス数を変化させた実験において、パルス数が増えるにつれて XRD ピーク強度が増し、また徐々に高角側にシフトしていくことが確認されたことから (Fig. 1), XRD ピークのシフトは酸素導入量に依存しているのではないかと考えられた。一方、加熱処理によって一部は多結晶化するなどかなり表面構造が乱れた基板上では、(100) 配向したアナターゼ型二酸化チタンと、(110) 配向したルチル型二酸化チタンの混合相の形成が確認された (Fig. 3)。このときのアナターゼ (200) および (400) の回折線は、パルス数変化による XRD ピークのシフト方向に一致しており、合成された酸化チタンはアナターゼ型結晶構造に近いことが推測された。

ルチル型二酸化チタンの還元体については、その欠陥生成が、酸素によるもの<sup>22)</sup>、チタンによるもの<sup>23)</sup>、酸素およびチタン両方の影響によるもの<sup>24)</sup>、と考えられるデータが得られている。それらによると、酸素雰囲気および 10 Torr 以上の酸素圧では 2 価の酸素イオン空孔が優勢であり、10 Torr 以下の酸素圧および CO-CO<sub>2</sub> 混合気中では 3 価と 4 価の格子間チタンイオン共存がおこる。また、Shannon<sup>25)</sup> は還元処理による、アナターゼからルチルへの相転移について調べている。アナターゼ、ルチルの格子体積はそれぞれ  $68.0 \text{ \AA}^3$  と  $62.4 \text{ \AA}^3$  であり、その体積変化率は約 8% である。真空中 ( $3 \times 10^{-4}$  Torr)  $1017^\circ\text{C}$  でアナターゼを加熱した場合、1 時間後には約 30% がルチル化し、その後変化速度は減少するものの徐々にルチルに相転位し、5 時間後には約 70% がルチル化した。空气中、 $1017^\circ\text{C}$  で加熱した場合には、約 2 時間でほぼ 100% がルチル化した。一般に二酸化チタンは高温でルチル相になり、低温でアナターゼ相になることが知られており<sup>26)</sup>、この実験結果はそれに基づくものである。しかし真空中と空气中ではルチル化の様子が異なっている。Shannon によると、真空中で加熱した場

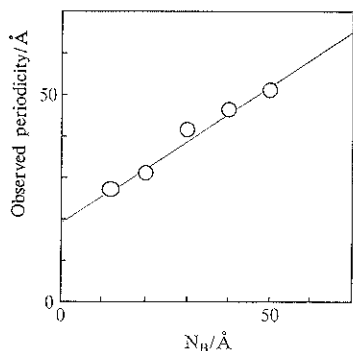


Fig. 8 Dependence of observed periodicity of  $[\text{MgO } N_B \text{ \AA}/\text{TiO}_x 5]$  superlattice on the nominal thickness of MgO.

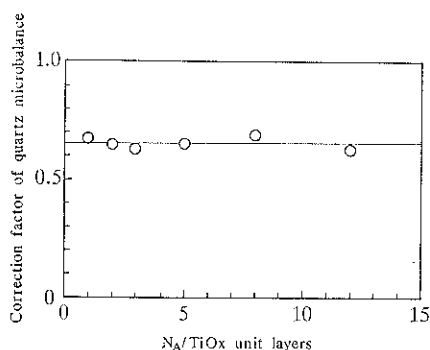


Fig. 9 Correction factor of quartz microbalance as a function of the number of TiOx unit layer.

合に約 30% がルチル化した後、その相転移速度が減少する原因は格子間チタンイオンの影響が大きくなったためであると述べている。つまり基本的にルチルおよびアナターゼの欠陥生成メカニズムは共に酸素欠損、酸素イオンの移動によるものであり、その欠陥生成メカニズムは、処理するガス雰囲気大きく依存する。アナターゼを水素雰囲気中で加熱すると酸素欠損によってルチルへの相転移が促進されるが、真空中で加熱した場合は 3 価と 4 価の格子間チタンイオンの形成が起こり、それが相転移をさまたげるのである。

このようにアナターゼおよびルチル型二酸化チタンは酸素欠陥を非常に多く含みやすいため、へき開したのみの基板上に真空度  $10^{-7}$  Torr 台で合成した酸化チタン薄膜の結晶構造は、下地の酸化マグネシウムの影響を強く受けた、酸素欠陥による非化学量論組成をもつアナターゼ型二酸化チタンの疑似構造であると結論される。

なお David ら<sup>27)</sup>は、多結晶チタンの膜を 75 Torr の酸素圧のもと 400~500°C で加熱して、生成する酸化チタン膜について調べている。430°C で 90 分間酸化したサンプルは、XRD 解析の結果、どのピークもルチルおよびアナターゼの値とよく一致した。しかし 475°C で、30 分間加熱したサンプルには同定されないピークが多く、その中には本研究で合成した酸化チタン薄膜の XRD ピークと非常に近い、面間隔  $d=1.932 \text{ \AA}$  のピークも含まれていた。彼らはこのピークがアナターゼ (200),  $d=1.892 \text{ \AA}$  によるのではないかと考えたが、あまりに離れすぎているため確信は得ていなかった。本研究の結果と比較すると興味深い。

#### 4.2 超格子のデザイン周期

Fig. 6 において、酸化チタンのユニット数が 5 層以下の場合には直線から外れる傾向が認められる。これは酸化チタンの低ユニット域では、密度の低い多孔性の酸化チタン層が合成されるために、結果として Fig. 7 に示される 1 ユニット当りの膜厚が  $3.3 \text{ \AA}$  の酸化チタンよりも厚い酸化チタン層が生成したためと考えられる。また酸化チタン、酸化マグネシウム界面における固相反応によってスピネルが形成され、見かけ上の酸化チタン 1 ユニット当りの厚みが大きくなった可能性も考えられる

が、本研究で行ったキャラクタリゼーションでは確認することができなかった。界面近傍での反応についてはさらに研究を進める必要がある。

本来膜厚計に添付されている酸化マグネシウムに対する膜厚の変換定数がこの装置でも使えるのであれば、基板上への蒸着膜厚と膜厚計上での蒸着膜厚が等しい場合、Fig. 9 で示した補正係数の値は 1 になるはずである。補正係数の 1 からの偏差は、膜厚計上での蒸着膜厚を基板上での蒸着膜厚へ換算するために、膜厚計に入力した酸化マグネシウムの補正係数の値が、実際の実験条件と異なっていたために生じた結果であろうと考えられる。酸化チタンのユニット数を変えても補正係数の値が一定であったことは、下地の状態によらず広い酸化マグネシウムの蒸着膜厚で、酸化マグネシウムの堆積速度が一定であることを示している。

#### 4.3 酸化チタン 1 ユニットの膜厚に関する考察

本実験では、基板上での表面反応によってチタンから酸化チタンが生成される。チタンに酸素を照射したとき、すべてのチタンと酸素が反応して酸化チタンが生成すると仮定するならば、そのときの酸化チタンの体積は元のチタンの体積より大きくなる。反応前のチタン、生成した酸化チタンの双方に含まれるチタン原子の数が等しく、また基板面積は一定 ( $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ) であることより、生成した酸化チタンの膜厚を計算することができる。

蒸着したチタン  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 1.9 \text{ \AA}$  中に含まれるチタン原子数 ( $A_{Ti}$ ) はつぎの式で求められる。

$$A_{Ti} = V_{Ti} \times D_{Ti} \times 1/M_{Ti} \times L$$

ここで  $V_{Ti}$  は蒸着したチタンの体積、 $D_{Ti}$  はチタンの密度、 $M_{Ti}$  はチタンの分子量、 $L$  はアボガドロ数である。

また生成される酸化チタンがたとえばアナターゼ型二酸化チタンの場合、その膜厚 ( $d_{TiO_2}$ ) はつぎの式で求められる。

$$d_{TiO_2} = A_{Ti} \times M_{TiO_2} / (D_{TiO_2} \times L)$$

ここで  $D_{TiO_2}$  はアナターゼ型二酸化チタンの密度<sup>28)</sup>、また  $M_{TiO_2}$  はアナターゼ型二酸化チタンの分子量である。

Table 1 Calculated values of the thickness of one unit layer of TiOx.

| Phase                      | TiO   | Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> | Ti <sub>5</sub> O <sub>9</sub> | Rutile | Brookite | Anatase |
|----------------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|----------|---------|
| O/Ti ratio for TiOx        | 1     | 1.5                            | 1.67                           | 1.80                           | 2      | 2        | 2       |
| M. W./g·mol <sup>-1</sup>  | 63.88 | 71.9                           | 74.6                           | 76.68                          | 79.88  | 79.88    | 79.88   |
| Density/g·cm <sup>-3</sup> | 4.91  | 4.6                            | 4.20                           | 4.29                           | 4.24   | 4.17     | 3.83    |
| 1 unit of TiOx/Å           | 2.32  | 2.79                           | 3.16                           | 3.19                           | 3.35   | 3.40     | 3.71    |

代表的な酸化チタンについて同様の計算を行い、結果を Table 1 にまとめた。本実験で得られた酸化チタン 1 ユニット当りの膜厚  $3.3 \text{ \AA}$  は、Table 1 によるとルチル型二酸化チタンの密度を用いた計算値に近いことがわかる。しかし超格子薄膜の色からも酸素欠陥を含むことが明らかであり、その結晶構造はルチル型二酸化チタンとは考えられない。超格子中の酸化チタン層は厚みが薄いために、XRD 回折ピークとして検出できないので確定的なことはいえないが、4.1 で述べた酸素欠陥により、ルチル型二酸化チタンと同程度の密度 ( $4.25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) をもつ。アナターゼ型二酸化チタンの疑似構造であると考えられる。

#### 4.4 超格子合成のメカニズム

酸化マグネシウムの上に生成した酸化チタンはアナターゼ型二酸化チタンの疑似構造であり、蒸着初期（第一ユニット）から  $c$  軸方向へ配向したアイランドを形成する (Volmer-Weber 型)。一方酸化チタンの上に蒸着する酸化マグネシウムは、結晶系、格子定数が異なっているにもかかわらず、正確に酸化マグネシウム自身の格子定数を保って  $c$  軸方向にエピタキシャル層状成長 (Frank-van der Merwe 型) する。Rakotomiraho ら<sup>29)</sup>は石英基板上に、電子銃加熱による酸化マグネシウムの蒸着を行っている。膜厚  $2 \mu\text{m}$  以上では、(111) 方向へ優先的に配向した結晶粒子径約  $70 \text{ nm}$  の多結晶性酸化マグネシウム薄膜が合成されるが、膜厚  $1 \mu\text{m}$  以下では回折線は認められなかったと報告している。つまり酸化マグネシウム自身には (100) 配向する性質はなく、下地がアモルファス状態の場合には蒸着される酸化マグネシウムもアモルファスになり、かなり厚く蒸着した場合にも (100) 配向はしないことがわかる。RHEED 観察によって、合成された酸化チタン薄膜は酸化マグネシウムの格子定数に近い値をもつことが確認され、そのため酸化チタン上に蒸着する酸化マグネシウムは、蒸着のごく初期 ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ) からエピタキシャル成長すると考えられる。人工超格子において、格子定数が異なる場合に層厚によって2つの変化が現れることが知られている。層厚が薄い場合には弾性歪によって基板の格子と一致し各結晶が歪み、厚い場合には歪エネルギーの増加によって界面に不一致転位を生ずる<sup>30)</sup>。本研究においては酸化マグネシウムとアナターゼ型二酸化チタンとの格子定数の相違が最大  $11.4\%$  あるにもかかわらず、酸化チタンの層厚約  $50 \text{ \AA}$  でも不一致転位を生じることなく、RHEED によって酸化マグネシウム上へのエピタキシャル成長が確認された。これは二酸化チタンが酸素欠陥によって容易に結晶形態が転移しやすい性質<sup>25)</sup>によると考えられ、非常に興味深い。また島状成長、層状成長の差異は表面エネルギー

の差によって生じ、本研究で酸化チタンがアイランドを形成したのは酸化マグネシウムより大きな表面エネルギーをもつためではないかと考えられる。

合成したすべての  $\text{MgO}/\text{TiOx}$  超格子についてそのデザイン周期を計算し、実測周期との対応を調べた。結果は Fig. 10 に示したような良好な直線関係になった。よって、異なった結晶構造をもつ酸化チタン、酸化マグネシウムを用いても、広い範囲にわたる酸化チタンのユニット数、酸化マグネシウムの蒸着膜厚、周期数でよく構造制御された人工超格子を合成することができることがわかった (Fig. 11)。

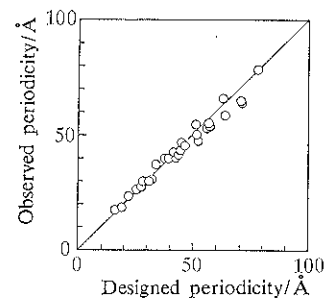


Fig. 10 Plots of observed periodicity of  $\text{MgO}/\text{TiOx}$  superlattices against designed periodicity. Designed periodicity was obtained assuming that one unit layer of  $\text{TiOx}$  was  $3.3 \text{ \AA}$  and a correction factor of the quartz microbalance was  $0.65$ .

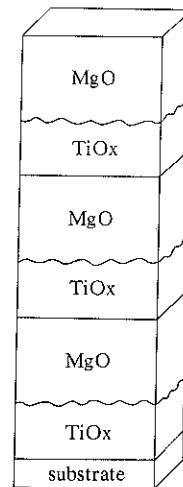


Fig. 11 Schematic illustration of  $\text{MgO}/\text{TiOx}$  superlattice. The topmost layer of  $\text{TiOx}$  was rough (the roughness was about  $2 \text{ nm}$ ) and the topmost layer of  $\text{MgO}$  was smooth (the roughness was below  $1 \text{ nm}$ ).

## 5. 結 論

単結晶 MgO(100) 基板上に酸化チタン/酸化マグネシウム超格子の合成を行った。酸化チタンの結晶構造は、単結晶 MgO(100) 基板上での酸化チタン薄膜合成実験より、下地の酸化マグネシウムの影響を強く受けたアナターゼ型二酸化チタンの疑似構造であると考えられる。酸化チタンは蒸着初期から島状成長し、酸化マグネシウムは酸化チタンの上によく濡れて表面を平滑にし、エピタキシャル成長をすることが RHEED, AFM によって確認された。このメカニズムによって、酸化チタンと酸化マグネシウムは結晶構造が異なるにもかかわらず、広い組成範囲にわたってよく構造制御された人工超格子を合成できることがわかった。

## 文 献

- 1) L. Esaki and R. Tsu: IBM J. Res. Develop. **14**, 61 (1970).
- 2) T. Shinjo and T. Takada ed.: "Metallic superlattices" (Elsevier, New York, 1987).
- 3) T. Terashima and Y. Bando: J. Appl. Phys. **56**, 3445 (1984).
- 4) Y. Bando and T. Terashima: Bull. Chem. Soc. Jpn. **59**, 607 (1986).
- 5) K. Iijima, T. Terashima, K. Yamamoto and Y. Bando: J. Cryst. Growth **95**, 505 (1989).
- 6) T. Venkatesan, A. Inam, B. Dutta, R. Ramesh, M. S. Hedge, X. D. Wu, L. Nazar, C. C. Chang, J. B. Barner, D. M. Hwang and C. T. Rogers: Appl. Phys. Lett. **56**, 391 (1990).
- 7) J. M. Triscone, O. Fischer, O. Brunner, L. Antognazza, A. D. Kent and M. G. Karkut: Phys. Rev. Lett. **64**, 804 (1990).
- 8) K. Mizuno, H. Higashino, K. Setsune and K. Wasa: Appl. Phys. Lett. **58**, 640 (1991).
- 9) K. Harada, S. Tanaka, H. Itozaki and S. Yazu: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L1114 (1990).
- 10) S. Anderson, B. Collen, U. Kuylenstierna and A. Magneli: Acta Chem. Scand. **11**, 1641 (1957).
- 11) L. A. Bursill and B. G. Hyde: Acta Crystallogr. **B 27**, 210 (1971).
- 12) S. Hayashi and T. Hirai: J. Cryst. Growth **36**, 157 (1976).
- 13) H. Demiryont and J. R. Sites: J. Vac. Sci. Technol. **A 2**, 1457 (1984).
- 14) 江副正信, 加藤悦朗: 窯業協会誌 **95**, 1207 (1987).
- 15) H. Nozoye, N. Nishimiya and H. Sato: Appl. Phys. Lett. **54**, 231 (1989).
- 16) 野副尚一, 西宮伸幸, 神野公行, 佐藤 均: 特許番号第 1617167 号.
- 17) H. Nozoye, K. Kawaguchi, S. Shin and N. Nishimiya: "Ultrastructure Processing of advanced ceramics", ed. by J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich (John Wiley and Sons, New York, 1988) p. 945.
- 18) H. Nozoye, K. Kawaguchi and S. Shin: Appl. Surf. Sci. **33/34**, 640 (1988).
- 19) 予備実験において、基板表面温度 400°C 以下では超格子界面での拡散は起こらないことを確認したため、本実験温度を設定した。
- 20) Y. Kamiguchi, M. Ikebe, Y. Obi and H. Fujimori: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 945 (1991).
- 21) F. Imai, H. Kuramochi, K. Kunimori, T. Uchijima, H. Kondoh, H. Shindo, C. Nishihara, M. Kaise and H. Nozoye: J. Appl. Surf. Sci., in press.
- 22) A. Kofstad: J. Phys. Chem. Solids **23**, 1579 (1962).
- 23) P. F. Chester: J. Appl. Phys. Suppl. **32**, 2233 (1961).
- 24) J. Yahia: Phys. Rev. **130**, 1711 (1963).
- 25) R. D. Shannon: J. Appl. Phys. **35**, 3414 (1964).
- 26) L. Brewer: Chem. Rev. **52**, 22 (1953).
- 27) D. David, P. Cremery, C. Coddet and G. Beranger: J. Less-Common Metals **69**, 81 (1980).
- 28) サムソノフ監修: 最新酸化物便覧, (日・ソ通信社, 1978) p. 25.
- 29) S. Rakotomiraho, E. Charles and A. Boyer: J. Mat. Sci. **21**, 2124 (1986).
- 30) 坂東尚周: 表面 **27**, 103 (1989).