

Oral presentation | 6 Thin Films and Surfaces : 6.4 Thin films and New materials

📅 Mon. Sep 16, 2024 9:00 AM - 11:30 AM JST | Mon. Sep 16, 2024 12:00 AM - 2:30 AM UTC 🏨 C31
(Hotel Nikko 3F)

[16a-C31-1~10] 6.4 Thin films and New materials

Masami Nishikawa(Nagaoka Univ. of Tech.)

9:00 AM - 9:15 AM JST | 12:00 AM - 12:15 AM UTC

[16a-C31-1]

Evaluation of the silicon-based low-permittivity dielectric films using universal machine learning potential

○Akira Notake¹, Takuro Tsutsui¹, Tsuyoshi Moriya¹, Hitomi Oigawa¹, Lei Feng¹, Zeyuan Ni², Taiki Kato², Tomohisa Ogawa², Masaaki Matsukuma², Hisashi Higuchi², Atsushi Kubo², Ken Okoshi², Yohei Matsuyama², Hiroki Murakami², Yamato Tonegawa² (1.Tokyo Electron Ltd., 2.Tokyo Electron Technology Solutions Ltd.)

9:15 AM - 9:30 AM JST | 12:15 AM - 12:30 AM UTC

[16a-C31-2]

Multilayer with Low Refractive Index SiO₂ Optical Thin Films Deposited by Sputtering and Electron Beam Evaporation (3)

○(D)Naoya Tajima¹, Hiroshi Murotani¹, Takayuki Matsudaira² (1.Tokai Univ., 2.SHINCRON CO.LTD.)

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

[16a-C31-3]

DSSC with heat-resistant ITO transparent conducting films

○Naohiro Nomura¹, Go Okuma¹, Masayuki Okuya¹ (1.Shizuoka Univ.)

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[16a-C31-4]

Electric field induced luminescence intensity variation of vanadium oxide phosphors

○Tomohiko Nakajima¹, Yuuki Kitanaka¹ (1.AIST)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[16a-C31-5]

Evaluation Optical and Thermal Properties of α-phase MnTe Thin Film

○Masashi Kuwahara¹, Mihyeon Kim², Shunsuke Mori², Yi Shuang², Yuji Sutou², Hitoshi Kawashima¹, Hiroyuki Tsuda³ (1.AIST, 2.Tohoku Univ., 3.Keio Univ.)

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[16a-C31-6]

Changes in magnetic property of Cr-incorporated MnTe film

○Mihyeon Kim¹, Yi Shuang², Ryoga Nakajima³, Takashi Harumoto³, Daisuke Ando¹, Yuta Saito¹, Yuji Sutou^{1,2} (1.Sch. of Eng., Tohoku Univ., 2.WPI-AIMR, Tohoku Univ., 3.Dept. of MSE, Tokyo Inst. of Technology)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[16a-C31-7]

High-temperature spin cluster glass behaviors in Fe_{3-x}Ti_xO₄ spinel ferrite thin films

○Hiroyasu Yamahara¹, Siyi Tang¹, Haining Li¹, Md Shamim Sarker¹, Ahamed E M K Ikbali¹,
Sonju Kou¹, Tetsuya Fukushima², Munetoshi Seki¹, Hitoshi Tabata¹ (1.Univ. of Tokyo, 2.AIST)

◆ Highlighted Presentation

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[16a-C31-8]

Synthesis of ilmenite $\text{NaCo}_{1/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_3$ thin film with cobalt honeycomb lattice

○Haobo Li¹, Shunsuke Kobayashi², Chengchao Zhong³, Kousuke Ooe², Weitao Yan⁴, Wei-Hua
Wang⁴, Hattori Azusa¹, Hiroshi Takatsu⁵, Hiroshi Kageyama⁵, Hidekazu Tanaka¹ (1.Osaka Univ.,
2.JFCC, 3.Ritsumeikan Univ., 4.Nankai Univ., 5.Kyoto Univ.)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[16a-C31-9]

Formation factor of the lattice strain in $\text{VO}_2/\text{TiO}_2(001)$

○Yuji Muraoka¹, Reki Nakamoto², Hiroyuki Okazaki³, Takanori Wakita¹, Takayoshi Yokoya¹
(1.Okayama Univ. RIIS, 2.Okayama Univ. Grad. Sch., 3.QST)

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[16a-C31-10]

In-situ observation of internal stress during sputter-deposition of films on high temperature
substrate

○Shigeki Nakagawa¹, Ryo Yokozawa¹, Daisuke Iida¹, Yasunobu Sasaki¹, Yota Takamura¹, Yutaka
Nakamitsu², Takehito Jinbo² (1.Tokyo Tech, 2.ULVAC)

ユニバーサルな機械学習ポテンシャルを用いて作成されたシリコン系低誘電率絶縁膜の評価

Evaluation of the silicon-based low-permittivity dielectric films using universal machine learning potential

東京エレクトロン株式会社¹, 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社²

野武 晃¹, 筒井 拓郎¹, 馮 磊¹, 守屋 剛¹, 大井川 仁美¹, 倪 澤遠², 加藤 大輝², 小川 智久², 松隈 正明², 樋口 恒², 久保 敦史², 大越 顕², 松山 洋平², 村上 博紀², 戸根川 大和²

Tokyo Electron Limited¹, Tokyo Electron Technology Solutions Limited²

Akira Notake¹, Takuro Tsutsui¹, Lei Feng¹, Tsuyoshi Moriya¹, Hitomi Oigawa¹, Zeyuan Ni², Taiki Kato², Tomohisa Ogawa², Masaaki Matsukuma², Hisashi Higuchi, Atsushi Kubo², Ken Okoshi², Yohei Matsuyama², Hiroki Murakami², Yamato Tonegawa²

E-mail: akira.notake@tel.com

半導体のプロセスルールの微細化に伴い、従来のシリコン酸化膜より電気特性や機械的強度の優れた絶縁膜が求められている。そのような絶縁膜をプロセス実験で網羅的に探索する場合、膨大なケミカルスペースからのプリカーサ探索や、成膜された極薄膜の解析などの課題を解決する必要があり難度が高い。一方、近年はコンピュータの性能の向上と機械学習の普及に伴い、材料探索に計算シミュレーションやデータ科学を用いるマテリアルズインフォマティクスが一般化してきた。そこで我々はユニバーサルな機械学習ポテンシャル(MLP)である PFP[1, 2]と第一原理計算を用いて、目標とすべきシリコン系低誘電率絶縁膜を探索することにした。MLP を用いた非晶質シリコン作成の報告[3]を参考に、非晶質シリコン、非晶質シリコン酸化膜並びに非晶質シリコン窒化膜などの代表的な膜の分子モデルを作成した。得られた非晶質の各分子モデルの原子間距離や結合角、誘電率を計算し、文献値と比較することで作成済み分子モデルの妥当性を検証した。誘電率の計算には第一原理計算プログラム VASP[4-6]を用いた。その後、社内のシリコン系絶縁膜の成膜実験データから密度と原子組成データを参照し、前述の方法で 40 原子程度の非晶質分子モデルを複数構築した。当該モデルの誘電率の計算値と実測値を比較したところ、一定の相関が得られたため($R^2=0.79$)、同様な作成手法を用いて窒素や酸素、炭素の各組成を振った複数のシリコン系分子モデルの作成と誘電率計算を進めている。詳細は当日報告したい。

[1] S. Takamoto, *et al.*, *Nat Commun* **13**, 2991 (2022). doi: 10.1038/s41467-022-30687-9

[2] Matlantis (<https://matlantis.com/>), software as a service style material discovery tool.

[3] V. L. Deringer *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 2879 (2018). doi: 10.1021/acs.jpcllett.8b00902

[4] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994). doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953

[5] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996). doi: 10.1103/PhysRevB.54.11169

[6] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999). doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758

複合成膜により成膜された低屈折率 SiO₂ 光学薄膜の多層化(3)

Multilayer with Low Refractive Index SiO₂ Optical Thin Films Deposited by Sputtering and Electron Beam Evaporation (3)

東海大院工¹, (株)シンクロン² ○(D)田島 直弥¹, 室谷 裕志¹, 松平 学幸²

Graduate School of Eng., Tokai Univ.¹ SHINCRON CO.LTD.²

Naoya Tajima¹, Hiroshi Murotani¹, Takayuki Matsudaira²

Email : murotani@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

1. 背景・目的

光学薄膜の屈折率を任意の値に制御することで、光学特性を向上することができる。屈折率を段階的に変化させることで、分光特性に不要なリップルを発生させないルゲートフィルタの設計が可能である。本研究では、成膜時の圧力が大きく異なる EB (EB : Electron Beam) 蒸着法とスパッタリング法を同一真空容器内に設置して稼働させる複合成膜手法を開発し、SiO₂ 光学薄膜の低屈折化に成功している¹⁾。複合成膜手法では膜の構造を低充填密度にすることで低屈折率化を実現している。この装置は異なる成膜手法を組み合わせることで光学多層膜の作製が可能である。低屈折率層に複合成膜手法、高屈折率層にスパッタリング法を用いて SiO₂ 光学薄膜を合成石英基板上へ成膜することで、基板と同一材料のみで構成された光学多層膜 (Monomaterial multi-coating: MMC) の作製に成功している²⁾。膜の屈折率を充填密度によって制御し、ルゲートフィルタを作製する場合、充填密度の異なる光学薄膜の積層が必要になる。低充填密度層への積層では、膜の界面で混合層が形成され積層界面の屈折率が変化することや下地の粗さが転写されることによる光散乱等の光学特性に影響を与える懸念がある。本研究では、複合成膜手法により低充填密度膜を積層した時の光学特性への影響を確認することを目的とした。

2. 実験方法

本実験では成膜用基板に合成石英ガラスを用いた。複合成膜は DC (DC : Direct current) パルススパッタリング法と EB 蒸着法を稼働させて成膜した。成膜材料は、蒸着材料に SiO₂ (Merck 社製)、スパッタリングターゲットに Si (純度 4N, USTRON 社製) を使用した。Table 1 に成膜条件を示す。屈折率(充填密度)の異なる 2 層の SiO₂ 光学多層薄膜を作製した。この光学多層膜は紫外光から可視光領域で反射率が 1.0% 以下となる膜構成とした。つまり基板と同一の薄膜材料のみで構成された紫外可視反射防止膜を作製した。基板の片面にのみ成膜を行った。

成膜した SiO₂ 光学多層膜の分光透過スペクトルは紫外可視近赤外分光光度計 (JASCO : V-670) で測定した。分光透過スペクトルを逆シミュレーション

を行い、成膜面の分光反射スペクトルを算出した。

3. 結果・考察

成膜された SiO₂ 光学多層膜の分光透過スペクトルを Fig.1(a) に、逆シミュレーションで算出した分光反射スペクトルを Fig.1(b) に示す。Fig.1(b) より波長 250nm~700nm の領域において、設計値通り反射率 1.0% 以下を示した。つまり基板と同一材料のみで構成された紫外可視反射防止膜の作製に成功した。この結果から、複合成膜手法において、低充填密度層の積層に対する光学特性への影響が小さいことが確認できた。

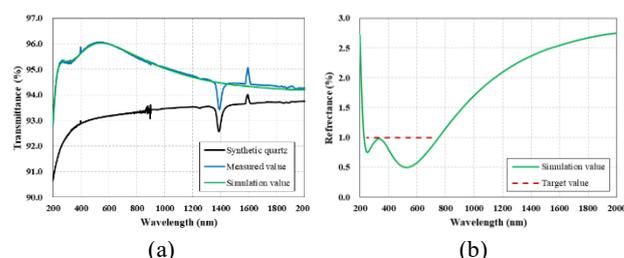


Fig.1 SiO₂ monomaterial multi-coating optical property.

(a) Transmittance spectra. (b) Reflectance spectra.

結論

複合成膜手法では低充填密度層の積層時に懸念された光学特性への影響は、逆シミュレーション上大きな影響はなく、基板と同一材料のみで構成された紫外可視反射防止膜の作製が可能である。

謝辞

測定に協力して頂いた東海大学研究推進部技術共同管理室の森川氏、小田氏に感謝致します。

参考文献

- 1) 田島 直弥, 室谷 裕志, 松平 学幸: 複合成膜により成膜された低屈折率 SiO₂ 光学薄膜(3), 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集(2023).
- 2) 田島 直弥, 松平 学幸, 室谷 裕志: 複合成膜により成膜された低屈折率 SiO₂ 光学薄膜の多層化(2), 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集 (2021).

Table 1 Deposition conditions.

	Refractive Index	Physical thickness	Substrate Temperature	Degree of vacuum	Sputtering area			EB area
					Inlet gas	Target	Power	Evaporation material
1st layer	1.37	60 nm	100 °C	1.7×10 ⁻¹ Pa	Ar: 180 sccm O ₂ : 50 sccm	Si	2000 W	SiO ₂
2nd layer	1.25	68 nm			9.0×10 ⁻¹ Pa			

耐熱性 ITO 透明導電膜を用いた色素増感太陽電池の作製

DSSC with heat-resistant ITO transparent conducting films

静岡大院工 ○野村 尚寛・大熊 豪・奥谷 昌之

Shizuoka Univ., ○Naohiro Nomura, Go Okuma, Masayuki Okuya

E-mail: tcmokuy@shizuoka.ac.jp

1. 緒言

ITO 膜は透明導電膜として電気・光学特性に優れるが、これを色素増感太陽電池(DSSC)へ応用する際、大気中で 500°C の熱処理を要求される。しかし、この熱処理において、膜の電気特性が大幅に劣化することが報告されている¹⁾。このため、DSSC の透明導電膜には、耐熱性の高い FTO 膜が一般に利用されている。本研究では、ITO 膜の表面を FTO 膜でコーティングした二層構造の耐熱性透明導電膜を作製し、これを DSSC へ利用して特性の向上を試みた。

2. 実験手順

$\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を $[\text{Sn}]/[\text{Sn}+\text{In}]=0.08$ (モル比) の割合でエタノールに溶解し、ITO 原料溶液を調製した。さらに、di-*n*-butyltindecacetate (DBTDA) と NH_4F を $[\text{NH}_4\text{F}]/[\text{DBTDA}]=1.6$ (モル比) でエタノールに溶解し、FTO 原料溶液を調製した²⁾。

次に、スプレー熱分解 (SPD) 法により、ITO 原料溶液をガラス基板上に基板温度 450°C で噴霧し、膜厚 850 nm の ITO 膜を作製した。さらに、FTO 溶液を同法で ITO 膜上に噴霧し、FTO/ITO 二層構造の耐熱性透明導電膜を作製した。この際、FTO 原料溶液の噴霧回数を変化させ、FTO の膜厚を制御した。

作製した透明導電膜上に、 TiO_2 ゴル (STS-02) と TiO_2 微粒子 (P25) の混合溶液を低温 SPD 法により堆積後、大気中 500°C で 1 時間焼成して多孔質 TiO_2 層を作製した。さらに、この膜に N719 色素を吸着させて作用極を完成した。最後に、白金対電極と作用極を重ね合わせ、電極間に I^-/I_3^- 電解液を注入してセルを組み立てた。電池特性の評価は、擬似太陽光 (AM-1.5, 100 mW/cm^2) 照射下で行った³⁾。

3. 結果と考察

3.1 透明導電膜の耐熱性評価

Figure 1 に ITO 単層膜と FTO/ITO 積層膜の表面 SEM 像を示す。ITO 単層膜(a)では、粒径が 100 nm 程度の凹凸のある表面形態が観察された。一方、膜(a)に FTO 層を 0.1 μm 積層させた膜(b)では、ITO 粒子とともに粒径 10 nm 程度の FTO 粒子が観察された。さらに、FTO 層を 0.4 μm に厚膜化させた膜(c)では、FTO 層が ITO 表面を完全に覆い、平滑な表面形態が観察された。

次に、ITO 単層膜(a)と各 FTO/ITO 積層膜(b)、および(c)を大気中 500°C で 1 時間アニールし、耐熱性を比較した。単層膜(a)において、アニールにより抵抗率が $1.57 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ から $5.52 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ に上昇した。一方、コーティング膜(b)、および(c)において、アニール後にそれぞれ $2.98 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、および $2.27 \times 10^{-4} \Omega \cdot$

cm への上昇に留まった。本研究において、ITO 膜表面を FTO 膜で完全にコーティングすることで、アニール時の ITO と大気中の酸素との反応を抑制し、電気特性の劣化を抑制することができた。

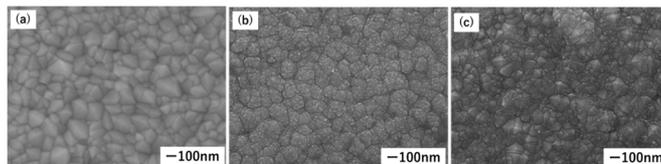


Figure 1 Surface morphology of transparent conductive films prepared by SPD technique; (a) ITO monolayer, (b) FTO (0.1) / ITO double layer, and (c) FTO (0.4) / ITO double layer. The brackets show the thickness of the FTO coating layer (μm).

3.2 DSSC の特性

Table 1 に各透明導電膜を利用した DSSC の電池特性を示す。ITO 単層透明導電膜を利用したセルと比較し、FTO (0.1) / ITO を利用して作製したセルにおいて、短絡電流密度 (J_{sc}) が最大 $15.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ を示し、変換効率 (η) が 7.7% に達した。一方、FTO (0.4) / ITO を利用して作製したセルにおいて、FTO 単層透明導電膜を利用したセルと同程度の特性を示した。これは、FTO の厚膜化により、積層膜における電荷輸送が ITO 層から FTO 層へと変化したと考える。以上より、FTO 膜のコーティングにより、ITO 膜の耐熱性を向上させるとともに、ITO の特性を生かした DSSC の作製に成功した。

Table 1 Photovoltaic parameters of DSSCs fabricated with various transparent conductive oxide (TCO) layer. The brackets show the thickness of the FTO coating layer (μm).

TCO layer	ITO	FTO	FTO (0.1) / ITO	FTO (0.4) / ITO
J_{sc} (mA/cm^2)	11.7	11.7	15.5	11.7
V_{oc} (V)	0.69	0.71	0.71	0.73
FF	0.61	0.73	0.70	0.76
η (%)	4.9	6.1	7.7	6.5

4. まとめ

本研究では、ITO 透明導電膜の表面を FTO 膜でコーティングし、ITO 膜の耐熱性の改善を試みた。この結果、ITO 膜と空気との遮断により、ITO 膜の耐熱性が向上した。さらに、この透明導電膜を DSSC へ応用することで、ITO 膜の優れた電気特性を利用した電池を作製することができた。今後、各層の最適化により、DSSC の特性の最適化を検討していく。

参考文献

- 上永裕太 他, 日本金属学会誌, 第 71 巻, 第 9 号 (2007).
- M. Okuya et al., *Electrochemistry*, 76, 132-135 (2008).
- Okuya et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 101, 5071-5079 (2018).

バナジウム酸化物蛍光体薄膜の電場による蛍光強度変化

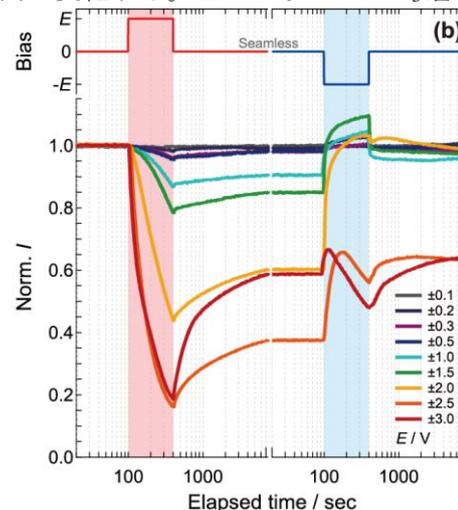
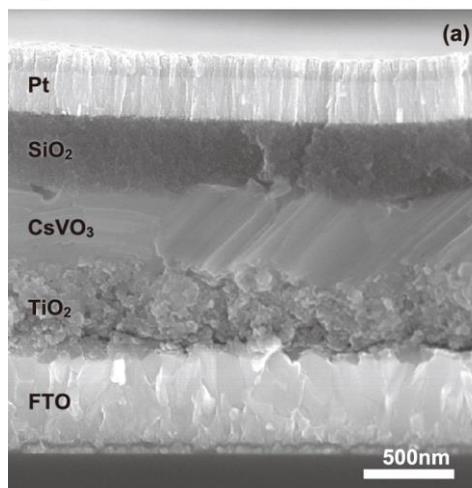
Electric field induced luminescence intensity variation of vanadium oxide phosphors

産総研 ○中島 智彦, 北中 佑樹

AIST, °Tomohiko Nakajima, Yuuki Kitanaka

E-mail: t-nakajima@aist.go.jp

バナジウム酸化物蛍光体は V^{5+} によって形成される VO_4^{3-} 四面体内部の酸素 2p 軌道から空の 3d 軌道への電子遷移に伴って発光する。特定の色中心イオンを導入せずとも母体となるバナジウム酸化物そのものが発光し、多くの材料で高い蛍光内部量子効率を示すものが報告されている。なかでも $CsVO_3$ は 345nm の励起光下で強い白色発光を示し、その内部量子効率は 95.8% に達することが知られている^{1,2}。本蛍光体の結晶化は比較的低温で進行し、室温でフレキシブルフィルム上に直接製膜ができる手法の開発も行われている。バナジウム酸化物の蛍光は VO_4^{3-} 四面体の存在、またその結晶構造内での配置の仕方が蛍光の内部量子効率に大きく影響する。一方で化学的なドーピングによってバナジウム 3d 軌道へ d 電子を導入するとバナジウムへの酸素イオン配位は四面体からピラミッド構造、あるいは八面体配位への変化する。そのため、バナジウムイオンへの d 電子導入に関わる外場印加が VO_4^{3-} 四面体構造の維持に対して何らかの影響が与えられるのであれば蛍光強度に変化をもたらせるものと考えた。例えば電場によって、それを制御できるようになれば静電場イメージングなどの新規イメージングセンサへ繋げることも期待できる。そこで本研究では $CsVO_3$ 薄膜の蛍光に対し、静電場印加が与える影響を検討した。下部電極としての FTO 基板上へポーラス TiO_2 層を形成し、 $CsVO_3$ 層、 SiO_2 層を積層させた後、上部電極 Pt 層を形成し、静電場印加を行ったところ蛍光強度が大きく減少することを見出した(図 1)。この蛍光強度の減少は逆バイアスの印加によって回復する方向へ変化する。このように $CsVO_3$ 層を中心に非対称な構造



造とすることによって電場印加による可逆な蛍光強度変化を得ることに成功した。講演では蛍光変化の詳細や膜構造との相関について議論する。

図 1 (a)作製した $CsVO_3$ 積層膜の断面, (b)電場印加に対する蛍光強度変化

- 1) T. Nakajima et al., *Nat. Mater.* 2008, **7** 735.
- 2) T. Nakajima et al., *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 10748.

α 相の MnTe 薄膜の光・熱物性評価**Optical and Thermal Evaluation of α -phase MnTe Thin Film**

産総研¹, 東北大², 慶應大³ ○桑原正史¹, 金美賢², 森竣祐², 双逸², 須藤祐司², 河島整¹,
津田裕之³

AIST¹, Tohoku Univ.², Keio Univ.³ ○Masashi Kuwahara¹, Mihyeon Kim², Shunsuke Mori²,
Yi Shuang², Yuji Sutou², Hitoshi Kawashima¹, and Hiroyuki Tsuda³

E-mail: kuwaco-kuwahara@aist.go.jp

我々は、スイッチ動作を相変化材料で担う光通信用スイッチ素子の開発を行なっている。相変化材料の2つの相の光学特性の違いを利用してオンオフ動作をさせ、また相の維持に一切のエネルギーを必要としないことから、超低消費エネルギーという特徴を有している。これまでは、光記録材料として実用化された $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) を用いて、開発¹⁾を進めてきたが、通信波長帯の $1.55 \mu\text{m}$ で GST の吸収が大きく、位相制御型の光路切り替えスイッチ素子には不向きであった。そこで、東北大の須藤教授らによって電気メモリー材料として報告された MnTe に注目し、スイッチ素子に応用すべく、成膜や光・熱特性に関して研究を開始した。光スイッチ素子の動作評価は、まずシミュレーションで行うため、そのパラメーターとして光・熱特性の値は必須となるが、それらを測定するためには、測定に適した薄膜が必要である。MnTe は室温アズデポで β 相、高温で α 相に転移するが、 α 相になる際、大きな体積収縮 (20-30%の収縮) が生じるため、前回報告した α 相の MnTe は、膜中に空間が生じていた。光学定数は、有効媒質近似で解析は可能であるが、熱物性評価 (熱拡散率) には、均一な膜が必要であった。そのため、我々が保有するスパッタ装置に加熱機構を取り付け、基板を加熱しながらスパッタを行い、空間が存在しない均一な α 相の MnTe 膜を作製を試みた。

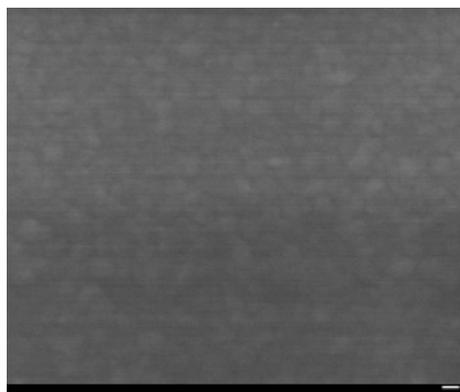


Fig.1. SEM image of α -MnTe

MnTe (組成比は 1 : 1) のターゲットを用いて、RF-マグネトロンスパッタ装置で成膜を行った。基板を 450°C とし、均一な α 相の MnTe 膜が得られた。電子顕微鏡で上面から観測した像を図 1 に載せる。 α 相の光学特性は、分光エリプソメトリー、熱拡散率はポンプ-プローブ法で測定した。当日は、膜作製方法、前回との膜構造比較、光・熱特性に関して述べる予定である。

本研究成果は、国立研究開発法人情報通信研究機構の委託研究 (JPJ012368C03701) により得られた。熱拡散率測定には、産総研の八木貴志研究グループ長にご尽力いただきました。

[参考文献] shuang.yi.e3@tohoku.ac.jp

1) “Current-driven phase-change optical gate switch using indium-tin-oxide heater”, Kato *et al.* Appl. Phys. Exp. **10** (2017) 072201.

Cr 添加による MnTe 薄膜の磁気特性変化

Changes in magnetic property of Cr-incorporated MnTe film

○金美賢¹, 双逸², 中島諒芽³, 春本高志³, 安藤大輔¹, 齊藤雄太¹, 須藤祐司^{1,2}

○M. Kim¹, Y. Shuang², R. Nakajima³, T. Harumoto³, D. Ando¹, Y. Saito¹, and Y. Sutou^{1,2}

東北大工¹, 東北大学材料科学高等研究所² 東工大材料³

Sch. of Eng., Tohoku Univ.¹, WPI-AIMR, Tohoku Univ.², Dept. of MSE, Tokyo Inst. of Technology³

E-mail: kim.mihyeon.d2@tohoku.ac.jp

遷移金属を含むカルコゲナイドは、そのユニークな電気的特性のみならず、多彩な磁性を示し、新機能デバイスへの応用が期待されている。本研究で注目するマンガテルライド (MnTe) は、室温安定相として NiAs 型構造 (α -MnTe) を有し、高温安定相としてウルツ鉱型構造 (β -MnTe) を示す多形体であり、いずれも p 型半導体である。我々の研究グループは、室温 RF スパッタリング法により高抵抗の β -MnTe 薄膜が得られ、それを加熱することで低抵抗の α -MnTe へ多形変化 (450 °C 付近) を示すことを見出した^[1]。さらに、この多形変化による電気抵抗変化は 3 桁以上であり、それら二つの抵抗状態を用いて情報を記録する相変化メモリへの応用も可能であることを実証した^[2]。一方で、マンガテルライドの磁気特性については、 α -MnTe は反強磁性体として知られており^[3]、最近では β -MnTe の反強磁性の可能性も示唆されている^[4]。

極最近、我々研究グループは、クロム (Cr) を添加した MnTe において、二元系 MnTe とは異なる β - α 相間の多形変化挙動を示すことを見出している^[5]。特に、ある組成域の Cr-Mn-Te においては、温度上昇により、同じ結晶構造を維持したまま、2 桁以上の電気抵抗変化を示すという特異な挙動を示すこともわかっている。しかし、これら抵抗変化現象と磁気特性の関係については未知である。 α -MnTe に Cr をドーピングすると、磁気特性が反強磁性から強磁性に変化すると知られている一方で^[6]、 β -Cr-Mn-Te についての磁気特性はまだ報告されていない。本研究では、Cr 添加による MnTe の磁気特性変化に注目し、RF マグネトロンスパッタリング法により Cr-Mn-Te 三元系薄膜の成膜、室温から 500°C までの結晶構造や電気特性変化の測定、そして VSM による磁気特性の変化について調査した。当日は、Cr-Mn-Te 膜の室温における強磁性化など、多形変化に伴う磁気特性変化について議論する。

(謝辞) 本研究成果の一部は、科研費 (21H05009) により得られたものである。

[1] S. Mori, *et. al*, *Mater Trans* 2018, **59**, 1506. [2] S. Mori, *et. al*, *Nat Commun* 2020, **11**, 85.

[3] D. Kriegner, *et. al*, *Nat Commun* 2016, **7**, 11623. [4] R. Nakajima, *et. al*, Proc. of the 34th Symposium on Phase Change Oriented Science, p14, Nov., 2023, Shizuoka.

[5] M. Kim, *et. al*, 2022 Materials Research Society Fall meeting & Exhibit, Nov., 2022, Boston.

[6] Y. B. Li, *et. al*, *Phys Rev B* 2005, **72**, 193308.

Fe_{3-x}Ti_xO₄スピネルフェライト薄膜の高温スピングラス挙動

High-temperature spin cluster glass behaviors in Fe_{3-x}Ti_xO₄ spinel ferrite thin films

東大院工¹, 産総研², 山原 弘靖¹, Tang Siyi¹, Li Haining¹, Md Shamim Sarker¹, Ahamed E M K Ikbali¹, 高 成柱¹, 福島 鉄也², 関 宗俊¹, 田畑 仁¹

Univ. of Tokyo¹, AIST², Hiroyasu Yamahara¹, Tang Siyi¹, Li Haining¹, Md Shamim Sarker¹, Ahamed E M K Ikbali¹, Sonju Kou¹, Tetsuya Fukushima², Munetoshi Seki¹, H. Tabata¹

E-mail: yamahara@bioxide.t.u-tokyo.ac.jp

スピングラスは磁気相互作用のランダムネスとフラストレーションによって一般には数 10 K 以下の低温でスピン凍結挙動を示す物質である。自由エネルギーの多谷ポテンシャル構造により、光誘起磁性¹やエージングメモリ効果²、リザーブコンピューティングに向けた短期記憶性能³など、特徴的な磁気特性を示すことが知られている。スピングラスのデバイス応用においてスピン凍結温度の高温化が課題となっており、発表者らはフェリ磁性鉄酸化物に磁気異方性を有するイオンを置換した高温スピングラスを開発している。フェリ磁性体 Fe₃O₄ (T_N~860 K)に Ti⁴⁺を置換した Fe_{2.2}Ti_{0.8}O₄は磁気異方性を有する Fe²⁺の存在によりスピン凍結温度 T_g~250 K のスピングラス挙動を示すことを報告してきた⁴。一方、近年の第一原理計算により、より低濃度の Ti 置換によって高温のスピングラス挙動が実現されることが理論予測されている。本研究では室温スピングラス(T_g>300 K)の実現を目的とし、理論予測に基づいて合成した Fe_{3-x}Ti_xO₄ 薄膜 (x=0.4, 0.6)の高温スピングラス挙動を報告する。

Fe_{3-x}Ti_xO₄ 薄膜はパルスレーザ堆積法により MgAl₂O₄ (001)基板上に成膜し、磁気特性を MPMS により評価した。Figure 1 (a,b)に Fe_{3-x}Ti_xO₄ 薄膜 (x=0.4, 0.6)の零磁場冷却-磁場中冷却過程 (ZFC-FC) の磁化温度依存性を示す。スピン凍結温度を示す ZFC-FC 分岐は x=0.4, 0.6 それぞれにおいて印加磁場 2000 Oe 以下で 300 K を超えるスピン凍結挙動を示唆している。各置換濃度・印加磁場に対するスピン凍結温度は Almeida-Thouless (A-T) line にまとめている(Figure 1(c))。

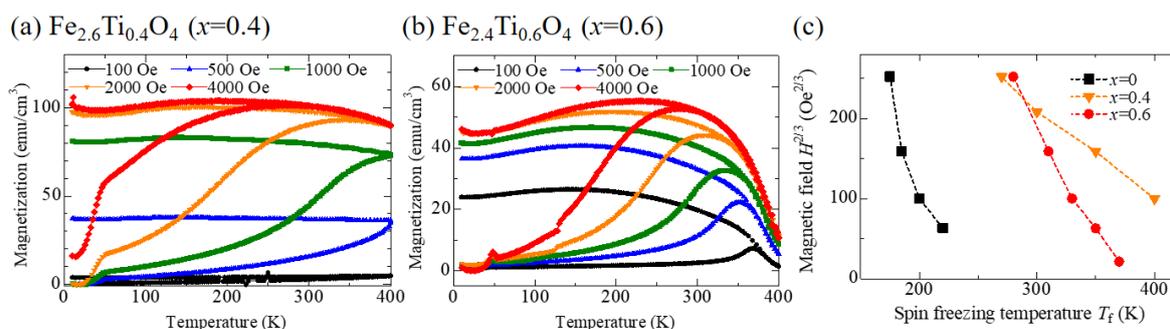


Figure 1. (a, b) Temperature dependence of magnetization measured in ZFC and FC processes under various magnetic fields. (c) A-T lines for Fe_{3-x}Ti_xO₄ thin films.

Acknowledgements: This work was supported by JST CREST Grant Number JPMJCR22O2, AMED Grant Number JP22zf0127006, JSPS KAKENHI Grant Numbers JP20H05651, 22K18804, 23H04099, 23K03937, Institute for AI and Beyond for the University of Tokyo, Iketani Science and Technology Foundation, and Suzuken Memorial Foundation.

References: [1] M. Seki, A.K.M. A. Hossain, H. Tabata, T. Kawai, Solid State Commun., 133, 791 (2005). [2] H. Yamahara et al., J. Magn. Mag. Mat., **323**, 3143 (2011). [3] Z. Liao, H. Yamahara, K. Terao, K. Ma, M. Seki, H. Tabata, Sci. Rep. 13, 5260 (2023). [4] H. Yamahara, M. Seki, M. Adachi, M. Takahashi, H. Nasu, K. Horiba, H. Kumigashira, H. Tabata, J. Appl. Phys. 118, 063905 (2015).

コバルトハニカム格子を含むイルメナイト型 $\text{NaCo}_{1/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_3$ 薄膜の合成Synthesis of ilmenite $\text{NaCo}_{1/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_3$ thin film with cobalt honeycomb lattice

○Hao-Bo Li^a, Shunsuke Kobayashi^b, Chengchao Zhong^c, Kousuke Ooe^b, Weitao Yan^d, Wei-Hua Wang^d, Azusa, N, Hattori^a, Hiroshi Takatsu^e, Hiroshi Kageyama^e, Hidekazu Tanaka^a

a: SANKEN, Osaka University, Ibaraki, Osaka, 567-0047 Japan

b: Nanostructures Research Laboratory, Japan Fine Ceramics Center, Nagoya, 456-8587 Japan

c: Ritsumeikan University, Kusatsu, 525-0058 Japan

d: Department of Electronic Science and Engineering, and Tianjin Key Laboratory of Photo-Electronic Thin Film Device and Technology, Nankai University, Tianjin 300071 China.

e: Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering Kyoto University, Kyoto, 615-8510 Japan.

強相関電子系化合物の中には、スピンや電荷や軌道などの複数の自由度が互いに強く競合して、高温超伝導や超巨大磁気抵抗などの様々な量子効果が誘起され、基礎研究と応用研究の両面で注目される機能性材料が多数知られている。特に二次元 Honeycomb 格子を持った遷移金属化合物 (Li_2IrO_3 , RuCl_3 , $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$) などは、遷移金属原子間の顕著なキタエフ相互作用により、キタエフ量子スピン液体状態が発生することで、次世代の量子コンピュータの実現に重要なマヨラナ粒子の創成には効果的な材料基盤と知られている^[1]。現時点、強相関電子系材料においてキタエフ量子液体とマヨラナ粒子を実現するためには、適切なスピン軌道相互作用を持つ観点から Co や Ni 酸化物が有望であるが^[2]、機構の解明およびデバイス展開を考慮した場合、更に薄膜化、新材料の探索を行う必要がある。

本研究では、コバルトをイルメナイト (ilmenite) 構造 NaSbO_3 に挿入し、 TiO_2 [101]基板上でエピタキシャル薄膜を作成し、X線回折法と走査型透過電子顕微鏡 (STEM) による総合的に併せて、結晶構造と成分を評価した。その上で、第一原理計算を利用することで、挿入したコバルトが Honeycomb 構造になることを予測した。さらなる発展としてキタエフ量子スピン液体に向けて、材料の磁気特性についても調査した。基底状態はキュリー温度が 70 K の弱強磁性を発見した。新材料と応用物理学の観点からは、Honeycomb 構造を持った強相関酸化物の新材料の実現はキタエフ量子スピン液体についての研究に欠かせず、マヨラナ粒子の実現に向けたイノベーションの創出も期待される。

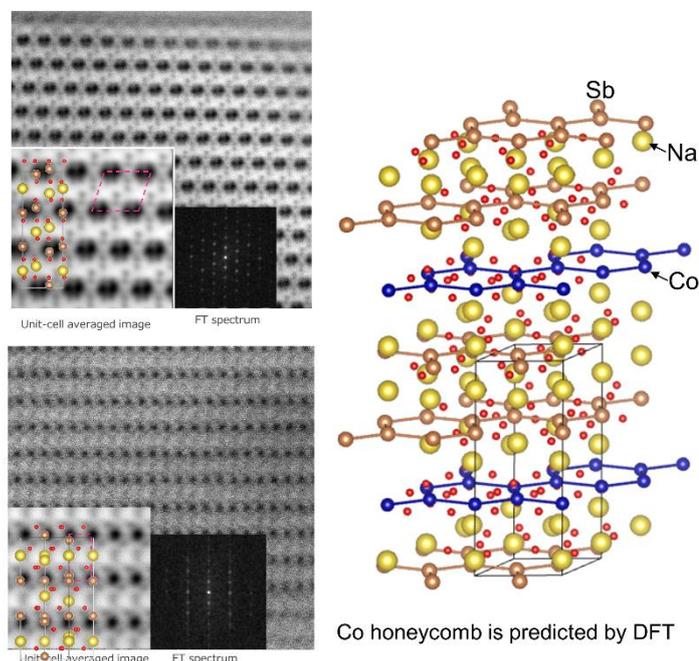


Figure 1. STEM observation of $\text{NaCo}_{1/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_3$ and DFT predicted structure with Co honeycomb layer.

References:

1. *Nature Reviews Physics* 1, 264–280 (2019).
2. *Phys. Rev. B* 97, 014408 (2018).

VO₂/TiO₂(001)における格子歪の形成要因Formation factor of the lattice strain in VO₂/TiO₂(001)岡山大基礎研¹, 岡山大院自然科学², 量研³○村岡 祐治¹, 中本 歴², 岡崎 宏之³, 脇田 高德¹, 横谷 尚睦¹Okayama Univ. RIIS¹, Okayama Univ. Grad. Sch. Nat. Sci. Technol.², QST³,○Yuji Muraoka¹, Reki Nakamoto², Hiroyuki Okazaki³, Takanori Wakita¹, Takayoshi Yokoya¹

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

薄膜を格子定数の異なる基板の上に成長させると、膜と基板の界面では面内格子整合が生じ、膜の格子が歪む。近年、格子歪形成に影響を与える要因として、膜成長時における表面粒子の熱エネルギーの重要性が提案され[1]、その検証に興味もたれている。パルスレーザー堆積(PLD)法には、成膜時のレーザーエネルギー密度により表面粒子の熱エネルギーを変えられる利点がある。そこで PLD 法を活用し VO₂/TiO₂(001)を作製する実験を考えた。VO₂は金属絶縁体転移を示す。VO₂/TiO₂(001)では格子歪の形成により転移温度が変化するため[2]、歪形成の因子を理解することは膜成長だけでなく物性制御の観点からも意義深い。本研究では、PLD 法による VO₂/TiO₂(001)の作製において、成膜時のレーザーエネルギー密度と膜の格子歪との関係を調べ、その結果より、格子歪の形成因子として熱エネルギーが重要であるかどうかを明らかにした。

PLD 法では KrF エキシマレーザーを用いた。実験ではレーザーのエネルギー密度を 0.88–1.70 J/m² で変化させた。成膜時の基板温度は 380 °C、膜厚は 10–15 nm である。VO₂/TiO₂(001)における格子歪の形成を逆格子マップ測定により評価した結果、低レーザーエネルギー密度で作製した膜では面内格子歪が緩和しているのに対し、高レーザーエネルギー密度の場合には面内格子は歪んでいた (Fig. 1)。この結果は、熱エネルギーの大きさによって格子歪形成の様子が変わることを意味しており、格子歪形成における熱エネルギーの重要性を支持している。発表では、得られた結果をエネルギー論の観点から説明する。

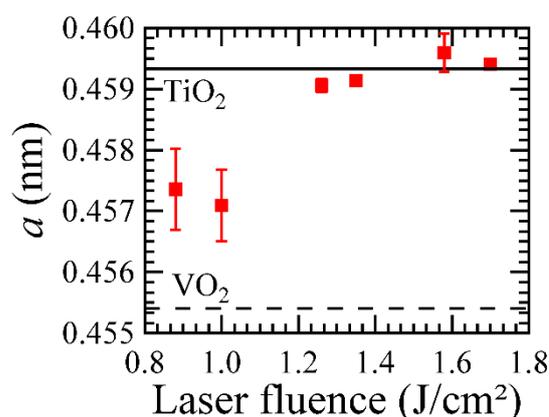


Fig. 1 *a*-axis length in VO₂/TiO₂(001) with respect to the laser energy density.

References

- [1] G. Liu *et al.*, J. Appl. Phys. **120**, 085302 (2016).
 [2] Y. Muraoka and Z. Hiroi, Appl. Phys. Lett. **80**, 583 (2002).

高基板温度におけるスパッタ膜形成時の内部応力 in-situ 観測

In-situ observation of internal stress during sputter-deposition of films on high temperature substrate

東工大¹, ULVAC², ○中川 茂樹¹, 横澤 諒¹, 飯田 大介¹, 佐々木康宣¹,

高村 陽太¹, 中光 豊², 神保 武人²

Tokyo Tech¹, ULVAC², °Shigeki Nakagawa¹, Ryo Yokozawa¹, Daisuke Iida¹, Yasunobu Sasaki¹,

Yota Takamura¹, Yutaka Nakamitsu², Takehito Jinbo²

E-mail: nakagawa@ee.e.titech.ac.jp

電子デバイス作製において広範に用いられるスパッタ成膜は薄膜化の傾向が著しく、膜成長初期過程を考慮したプロセス開発が必要となる。薄膜形成時の膜内部応力は成長過程を反映して特徴的な変化をする。我々はスパッタ膜形成時の内部応力を極薄ガラス基板とレーザ変位計を用いて in-situ 観測し、膜成長初期段階の形成過程や相転移などを評価できることを示してきた¹⁾。図1に FeCo 膜を室温基板上に成膜した際の内部応力 σ と膜厚 t の積 $\sigma \cdot t$ と、同時に計測した膜の電気抵抗率 ρ と t の積 $\rho \cdot t$ の膜厚に対する変化を示す。2.5 nm 付近に現れる $\sigma \cdot t$ 積の大きな変曲点は島状構造から連続膜構造への遷移を表す。またステップ状の変化が 4.0 nm 付近に観測される。この変化は $\rho \cdot t$ 積でも同時に観測され、その前後の TEM 観測結果や X 線回折評価からアモルファス相から結晶相への相転移によるものと考えられる¹⁾。

従来の装置では実際の成膜プロセスで用いられる高基板温度下での in-situ 応力評価は困難であった。今回、基板加熱機構を組み込んだ in-situ 内部応力観測装置を新たに製作し、高基板温度における内部応力変化を観測できたので報告する。図2に対向ターゲット式スパッタ法で Ar ガス圧 0.5 Pa で異なる基板温度 (室温と 300°C) で W を成膜した際の $\sigma \cdot t$ 積と膜厚 t の関係を示す。高基板温度の場合に基板ホルダ自体も変動するが、膜内部応力による基板の変位に比して小さいことを確認している。島状構造から連続膜形成への遷移点と考えられる膜厚は両基板温度で大きな違いはなく 4~5 nm 程度であった。一方、膜堆積時に発生する引張応力の大きさや、圧縮応力の膜厚に対する増加割合は基板温度で大きく異なるなど、基板温度による膜成長機構を反映したとみられる現象が観測される。当日は基板温度やプロセス条件の変更の詳細な影響について報告する。

【参考文献】 1) 中川, 林原, 中込, 小川, 高村, 信学技報, **119**(326), MRIS2019-45, 51-56, 2019.

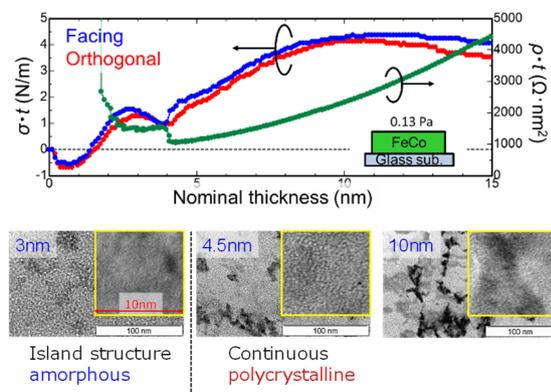


図1 FeCo 膜の $\sigma \cdot t$ の膜厚 t 依存性および各膜厚における平面 TEM 像¹⁾

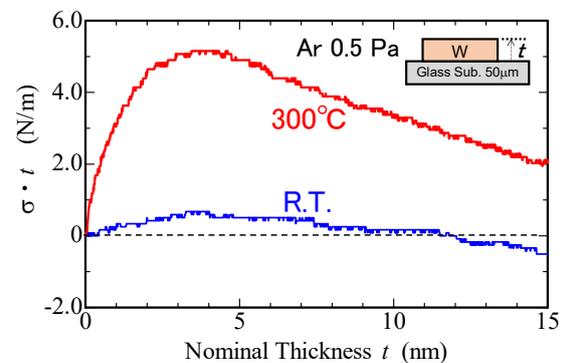


図2 異なる基板温度で作製した W 膜の $\sigma \cdot t$ の膜厚 t 依存性