

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

📅 Tue. Sep 17, 2024 1:30 PM - 3:30 PM JST | Tue. Sep 17, 2024 4:30 AM - 6:30 AM UTC 🏛️ P01
(Exhibition Hall A)

[17p-P01-1~16] 6.4 Thin films and New materials

📌 English Presentation

[17p-P01-1]

High Frequency MO Imaging of Bismuth-substituted Europium Iron Garnet

○MdAbdullahAl Masud¹, Wataru Asano¹, Shuichiro Hashi², Takao Nishi³, Daiki Oshima⁴, Takeshi Kato⁴, Kiejin Lee⁵, Masami Kawahara⁶, Fatima Zahra Chafi¹, Masami Nishikawa¹, Takayuki Ishibashi¹ (1.Nagaoka Univ. Tech., 2.Tohoku-Gakuin Univ., 3.Kobe City Coll. Tech., 4.Nagoya Univ., 5.Sogang Univ., 6.Kojundo Chem.)

[17p-P01-2]

Optical properties of bismuth iron oxyfluoride thin films

○Mizuho Sano¹, Akiko Kamigaito¹, Tsukasa Katayama², Yasushi Hirose³, Akira Chikamatsu¹ (1.Ochanomizu Univ., 2.Hokkaido Univ., 3.Tokyo Metropolitan Univ.)

[17p-P01-3]

Composition-dependent physical and electronic properties of bismuth iron oxyfluoride thin films

○Akiko Kamigaito¹, Mizuho Sano¹, Kei Shigematsu², Satoshi Demura³, Hiroshi Kumigashira⁴, Tsukasa Katayama⁵, Yasushi Hirose⁶, Akira Chikamatsu¹ (1.Ochanomizu Univ., 2.MSL, Tokyo Tech., 3.CST, Nihon Univ., 4.IMRAM, Tohoku Univ., 5.Hokkaido Univ., 6.Tokyo Metropolitan Univ.)

[17p-P01-4]

Fabrication of Cu-Mg(OH)₂ transparent semiconductor thin films by drop dry deposition

○Koki okura¹, ichimura masaya¹ (1.NIT)

[17p-P01-5]

Fabrication of iron oxide thin films by drop-dry deposition

○Koki Kawamura¹, Ichimura Masaya¹ (1.NIT)

[17p-P01-6]

Deposition and Characterization of Epitaxial Fe-doped ITO Films

○Takumi Kado¹, Haruka Kurihara¹, Saiki Kitagawa^{1,2,3}, Toshihiro Nakamura^{1,3} (1.Kyoto Univ., 2.JSPS, 3.ILAS, Kyoto Univ.)

[17p-P01-7]

Growth of hexagonal ZnSnN₂ layer by UHV sputter epitaxy method (II)

○Toshiki Nagasawa¹, Ikeda Haruto¹, Keisuke Yoshida¹, Hiroyuki Shinoda¹, Nobuki Mutsukura¹ (1.Tokyo Denki Univ.)

[17p-P01-8]

Growth of hexagonal ZnSnN₂ layer by UHV sputter epitaxy method (III)

○Haruto Ikeda¹, Toshiki Nagasawa¹, Keisuke Yoshida¹, Hiroyuki Shinoda¹, Nobuki Mutsukura¹ (1.Tokyo Denki Univ.)

[17p-P01-9]

Visible-light photocatalyst $\text{SnS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ thin film heterojunction formation to improve energy efficiency

○Yohei Mori¹, Malathi Baskar¹, Santhanakrishnan Harish², Navaneethan Mani², Atsushi Nakamura¹ (1.Shizuoka Univ., 2.SRM Inst.)

[17p-P01-10]

Search for radical hydrogen supply conditions for the synthesis of highly crystalline BaH_2 thin films

○Nozomi Tada¹, Ichioka Toshiki¹, Fukushi Erika¹, Oguchi Hiroyuki¹ (1.Shibaura Tech.)

[17p-P01-11]

Investigation of the effect of La doping on the hydride conductivity of BaH_2 thin films

○Wakana Kasugai¹, Nozomi Tada¹, Hiroyuki Oguchi¹ (1.Shibaura Tech.)

[17p-P01-12]

Synthesis of A15 structured tungsten-tantalum (W-Ta) and tungsten-rhenium (W-Re) thin films

○Yuichi Yasuda¹, Lee Heun Tae¹ (1.Osaka Univ.)

[17p-P01-13]

Analysis of magnetic garnet thin film deposition process by reflectance spectra measurement

○Shun Nakazawa¹, Keigo Kangori¹, Ryosuke Hayano¹, Jian Zhang¹, Fatima Zahra Chafi¹, Masami Nishikawa¹, Masami Kawahara², Takayuki Ishibashi¹ (1.Nagaoka Univ. of Tech., 2.Kojundo Chem. Lab.)

[17p-P01-14]

Composite of SnO_2 to Cu_2O photoelectrode by excimer laser assisted MOD process

○(M1)Takeaki Takahashi¹, Masami Nishikawa¹, Takayuki Ishibashi¹, Tomohiko Nakajima², Tetsuo Tsuchiya² (1.Nagaoka Univ. of Tech., 2.AIST)

[17p-P01-15]

Flexible $50\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}, \text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $50(\text{Ba}_{0.7}, \text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ Epitaxial Thin Films for the Fabrication of Wearable Ultrasonic Devices

○Naoki Nishikawa¹, Sharad Mane², Hidekazu Tanaka², Hiroaki Nishikawa³ (1.Grad. Sch. B.O.S.T., Kindai Univ., 2.ISIR, Osaka Univ., 3.B.O.S.T., Kindai Univ.)

[17p-P01-16]

Transfer Method of ZnO Heteroepitaxial Thin Films Deposited on $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (111)

○Yuuya Oda¹, Hattori Azusa², Tanaka Hidekazu², Nishikawa Hiroaki³ (1.Grad. Sch., B.O.S.T., Kindai Univ., 2.ISIR, Osaka Univ., 3.B.O.S.T., Kindai Univ.)

High Frequency MO Imaging of Bismuth-substituted Europium Iron Garnet

Nagaoka Univ. Tech.¹, Tohoku-Gakuin Univ.², Kobe City Coll. Tech.³,

Nagoya Univ.⁴, Sogang Univ.⁵, Kojundo Chem.⁶,

M. A. A. Masud¹, W. Asano¹, S. Hashi², T. Nishi³, D. Oshima⁴, T. Kato⁴, K. Lee⁵, M. Kawahara⁶,

F. Z. Chafi¹, M. Nishikawa¹, T. Ishibashi¹

E-mail: s225070@stn.nagaokaut.ac.jp

$\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ thin films have been successfully developed and used for magneto-optical (MO) imaging at frequencies up to 6 GHz¹). However, to achieve visualization of near magnetic fields at higher frequencies, the MO properties of these garnet thin films need significant enhancement. In our recent studies, we were able to obtain magnetization and angular momentum compensation composition for highly Bi-substituted Europium Iron Garnet, $\text{Eu}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ (Eu,Ga:BIG), at room temperature²). Therefore, in this study, we are measuring MO signals at high frequency using Eu,Ga:BIG garnet thin films in order to evaluate the improvement in the high frequency region.

$\text{Eu}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 2$) thin films were prepared using metal-organic decomposition (MOD) method where high-purity chemical solutions, BiFeEu (2.5/5/0.5) and BiFeEuGa (2.5/3/0.5/2) prepared by Kojundo Chemical Lab., were mixed to achieve desired Ga content. The films went through multiple repetitions of coating, drying and pre-annealing before obtaining an approximate thickness of 150 nm. Utilizing a micro strip line (MSL) configuration as shown in Figure 1, detailed measurements of the Faraday rotation angle across a frequency range of 0.05 to 10 GHz have been conducted. The experimental setup incorporated Eu,Ga:BIG garnet films placed on the MSL, where an applied alternating current (AC) magnetic field and femtosecond laser alignment facilitated the imaging process.

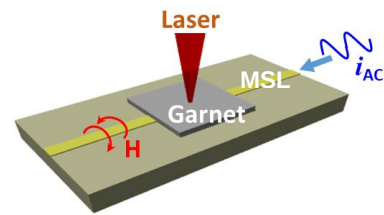


Fig.1 High frequency measurement of $\text{Eu}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ thin films.

Figure 2 shows the frequency dependence of the Faraday rotation angle for the Eu:BIG thin films. It has been observed that with the increasing amount of Ga substitution, the peak position of the Faraday rotation shifts to a higher frequency region in the gigahertz range. Furthermore, magnetic field distribution has also been studied. Further details will be presented on the day of meeting.

This work was carried out in part by the joint research program of IMASS, Nagoya University.

1) T. Ishibashi, *J. Magn. Soc. Jpn.* **44**, 108 (2020)

2) W. Asano et al., *J. Magn. Soc. Jpn.* (2024) (Accepted)

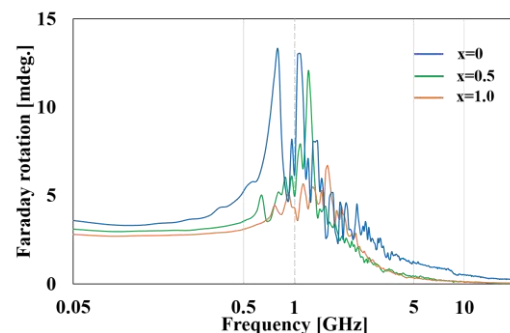


Fig.2 Frequency response of $\text{Eu}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ thin films.

鉄酸フッ化ビスマス薄膜の光学特性

Optical properties of bismuth iron oxyfluoride thin films

お茶大理¹, 北大電子研², 都立大理³○佐野 瑞歩¹, 上垣外 明子¹, 片山 司², 廣瀬 靖³, 近松 彰¹Ochanomizu Univ.¹, Hokkaido Univ.², Tokyo Metropolitan Univ.³°M. Sano¹, A. Kamigaito, T. Katayama², Y. Hirose³, A. Chikamatsu¹

E-mail: g2340636@edu.cc.ocha.ac.jp

【序論】遷移金属酸化物薄膜を簡便にフッ化する方法として、フッ素樹脂をフッ素源としたトポケミカルフッ化反応が注目されている[1]. 薄膜におけるフッ素樹脂を用いたトポケミカルフッ化反応では、金属フッ化物などの不純物相を形成することなく、単相の遷移金属酸フッ化物を合成できる. さらに、フッ素樹脂は室温、空气中で安定であり、還元試薬としても機能する. これまで我々は、鉄酸ビスマス $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ エピタキシャル薄膜にポリフッ化ビニリデン (PVDF) を用いたトポケミカルフッ化反応を行い、反応温度によって結晶構造やフッ素量を制御することに成功した[2]. 本研究では、フッ素量の違いによるバンドギャップの変化を調べるために、フッ素量の異なる鉄酸フッ化ビスマス薄膜の紫外可視分光測定を行った.

【実験手法】ペロブスカイト型 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ 前駆体薄膜 (Pre) は、パルスレーザー堆積法により SrTiO_3 (001) 基板上に基板温度 500°C 、酸素分圧 1×10^{-2} Torr で堆積させた. 結晶構造とフッ素量の異なるペロブスカイト型 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$ 薄膜 (F0.2) と蛍石型 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{1.6}\text{F}_{2.1}$ 薄膜 (F2.1) は、Pre を PVDF とともに Ar 雰囲気下で 12 時間、それぞれ 200°C および 350°C 加熱することで作製した. 薄膜の光学特性は紫外可視分光計を用いて測定した. 得られた透過・反射スペクトルから消衰係数 k を求め、光吸収スペクトル α を算出した. 光学バンドギャップは、 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ の Tauc's プロットで $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ に外挿することにより決定した.

【結果と考察】Fig. 1 に、Pre, F0.2, F2.1 の光吸収スペクトル α と Tauc's プロットを示す. 2.0 eV 近傍で、F2.1 の α の値が Pre, F0.2 のものよりも大きいことが見て取れる. Tauc's プロット (Fig. 1 挿入図) の外挿では、薄膜由来である 2.5 eV 付近のピークに着目して行った. ペロブスカイト型の F0.2 は、Pre と変わらないバンドギャップ 2.0 eV を示した. 一方で、蛍石型構造の F2.1 ではバンドギャップが減少し、 1.6 eV であった. これらの結果は、フッ素量が大きく増加して結晶構造が変化することにより、価電子帯上端を形成する s-Bi, p-Bi, d-Fe, p-O 軌道間の混成が変化したためと考えられる.

【参考文献】[1] J. Wang *et al.*, Phys. Rev. Mater. **2**, 073407 (2018). [2] 佐野瑞歩ら, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 21p-D903-11 (2023).

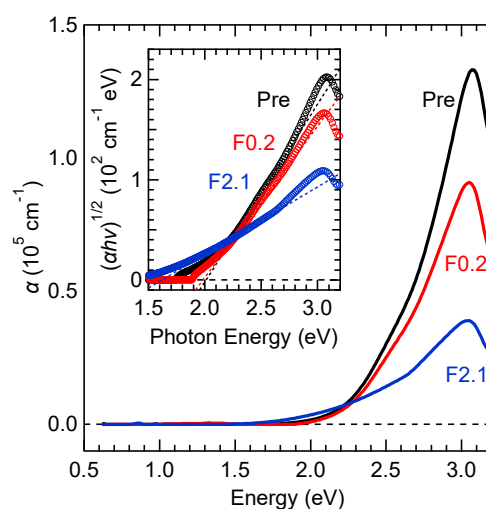


Fig. 1: Optical absorption spectra of the $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ precursor, $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$, and $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{1.6}\text{F}_{2.1}$ films. The inset shows the Tauc's plots of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ for these films.

鉄酸フッ化ビスマス薄膜の組成に依存した物性と電子状態

Composition-dependent physical and electronic properties
of bismuth iron oxyfluoride thin filmsお茶大理¹, 東工大フロンティア研², 日大理工³, 東北大多元研⁴, 北大電子研⁵, 都立大理⁶○上垣外 明子¹, 佐野 瑞歩¹, 重松 圭², 出村 郷志³, 組頭 広志⁴,片山 司⁵, 廣瀬 靖⁶, 近松 彰¹Ochanomizu Univ.¹, MSL, Tokyo Tech.², CST, Nihon Univ.³, IMRAM, Tohoku Univ.⁴,Hokkaido Univ.⁵, Tokyo Metropolitan Univ.⁶○A. Kamigaito¹, M. Sano¹, K. Shigematsu², S. Demura³, H. Kumigashira⁴,T. Katayama⁵, Y. Hirose⁶, A. Chikamatsu¹

E-mail: g2340634@edu.cc.ocha.ac.jp

【はじめに】近年、バリウムドーブ鉄酸ビスマス $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ の酸素の一部をフッ素で置換した $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x}\text{F}_x$ 酸フッ化物の多結晶体が合成され、 $x = 0.2, 0.3$ の試料が Néel 温度が 770 K 以上の G 型反強磁性体であることが報告された[1]。また第一原理計算により、 $x = 0.25$ の試料がマルチフェロイック特性を示すことが予測された[2]。これまで我々は、トポケミカルフッ化反応により $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$ 単結晶薄膜を作製し、残留分極値 $\sim 9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の強誘電性を示すことを明らかにした[3]。本研究では、Bi と Ba の組成比を変えた $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)の単結晶薄膜を作製し、それらの強誘電性と電子状態を調べた。

【実験手法】ペロブスカイト型の鉄酸フッ化ビスマス薄膜は、まず前駆体である $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)エピタキシャル薄膜を Nb0.5%ドーブ SrTiO_3 (100)基板上にパルスレーザー堆積法で作製し、これをポリフッ化ビニリデンとともに Ar 雰囲気の下 12 時間加熱しトポケミカル反応させることで作製した。薄膜の結晶構造は X 線回折測定(XRD)、強誘電性は強誘電テスター、フッ素の導入と電子状態は X 線光電子分光法(XPS)により確認した。

【結果と考察】はじめに XRD を行い、いずれの薄膜もペロブスカイト型構造をもつエピタキシャル薄膜であることを確認した。次に XPS 測定を行った。Fig 1.はフッ化した $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ ($x = 0, 0.3$)薄膜の F 1s XPS スペクトルである。 $x = 0.1 \sim 0.4$ ではトポケミカル反応によってフッ素が導入される一方、 $x = 0$ では導入されないことが確認された。このことは、フッ素導入に酸素欠損が重要であることを示唆している。

Fig 2.は 20 kHz、300 K で取得した $\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{FeO}_{2.7}\text{F}_{0.3}$ 薄膜の分極-電場曲線(P - E)および電流-電場曲線(I - E)である。既に発表した $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$ 薄膜[3]に加え、この組成の酸フッ化物薄膜も室温で強誘電性を示した。一方、 $x = 0.1$ では特有のヒステリシスループは確認できなかった。このように、薄膜の強誘電性は組成によって異なることが明らかになった。

講演では、各組成における価電子帯 XPS スペクトルの詳細についても議論する予定である。

【参考文献】 [1] O. Clemens *et al.*, Inorg. Chem. **53**, 12572 (2014). [2] S. Rahimi *et al.*, Phys. Rev. B **106**, 115205 (2022). [3] 上垣外明子ら、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、21p-A307-6 (2023).

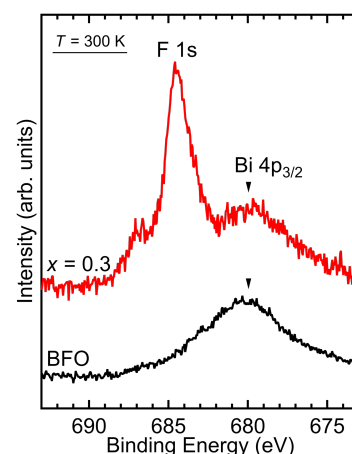


Fig 1: XPS images of the fluorinated $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ ($x = 0, 0.3$) acquired at 300 K.

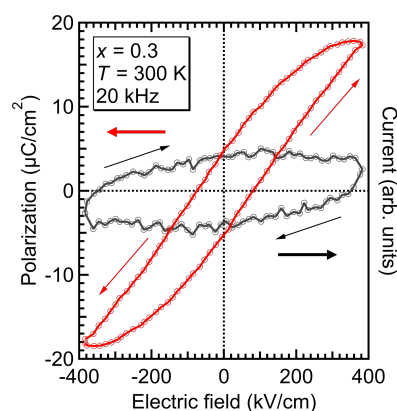


Fig 2: P - E and I - E curves for the $\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{FeO}_{2.7}\text{F}_{0.3}$ film acquired at 20 kHz and 300 K.

ドロップ蒸発法による Cu-Mg(OH)₂ 透明半導体薄膜の作製
Fabrication of Cu-Mg(OH)₂ transparent semiconductor thin films
by drop dry deposition

名工大¹, [○](M2)大倉 航貴、市村 正也

Nagoya Inst. of Tech.¹, [○]Koki Okura¹, Masaya Ichimura¹

E-mail: clz13035@stn.nitech.ac.jp

1. はじめに

Mg(OH)₂ はワイドバンドギャップを持ち可視光に対して透明で、絶縁体である。しかし、適切な不純物のドーピングにより導電性を示すことが第一原理計算により予測されている¹⁾。本研究では不純物として Cu を選択し、低コストで大面積堆積が可能なドロップ蒸発法(Drop-dry Deposition, DDD)²⁾によって Cu-Mg(OH)₂ 薄膜を堆積した。作製した薄膜に対してオージェ電子分光測定等の評価、電流密度-電圧(J-V)測定を行った。

2. 実験方法

Cu-Mg(OH)₂ は、DDD によって無アルカリガラス基板、または酸化インジウムスズ(ITO)基板上に堆積させた。NaOH 50 mM、Mg(NO₃)₂ と Cu(NO₃)₂・3H₂O の合計が 25 mM になるように溶かし、堆積溶液を作った。1.8×1.8 cm² のマスクを施した基板上に 0.2 mL 滴下し、ヒーターによって 80 °Cで完全蒸発させた。次に、試料を純水で洗浄し、窒素ガスで乾燥した。蒸発過程で Mg²⁺と Cu²⁺または Cu³⁺は OH⁻と結合し、Cu-Mg(OH)₂ が沈殿し基板上に堆積する。その後、溶解度の高い他の溶質が膜上に沈殿し、そのあとの純水洗浄で洗い流される。溶液の滴下、蒸発と純水洗浄、窒素乾燥を 2 回繰り返して、Cu-Mg(OH)₂ を堆積させた。

その後、無アルカリガラス基板上に堆積した薄膜に対して水蒸気雰囲気中で 150 °Cでアニール処理を行った。アニール前後の薄膜に対して電極として楕型インジウムを蒸着し、基板に対して水平方向の J-V 測定を行った。

3. 結果と考察

NaOH 50 mM、Mg(NO₃)₂ 20 mM、Cu(NO₃)₂ 5 mM の溶液を用いて堆積した、アニール前の Cu-Mg(OH)₂ 薄膜に対してオージェ電子分光測定を行った。その結果を Fig1 に示す。薄膜は Mg/Cu 組成比が 6:1 で、混合薄膜であることが確認された。作製した Cu-Mg(OH)₂ 薄膜の膜厚の平均は 0.7 μm であり、透明であるが少し白濁している。Table1 に J-V 測定より算出した抵抗率を示す。無添加 Mg(OH)₂ の薄膜と Cu-Mg(OH)₂ 薄膜の両方に対し水蒸気雰囲気下でのアニールの効果も比較した。結果より、Cu を混合させること、また水蒸気雰囲気下でのアニールの両方で抵抗率の低下が確認できた。

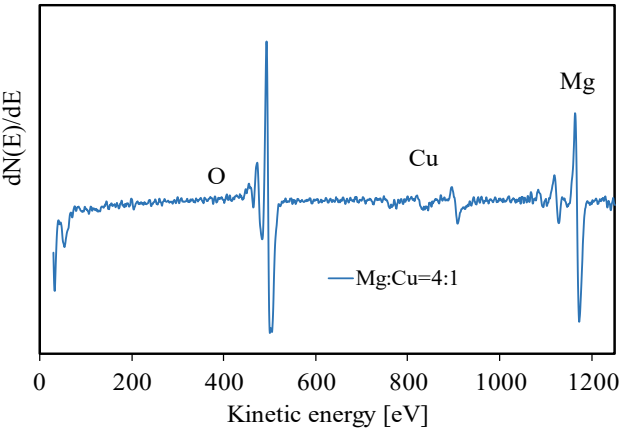


Fig1. SnO₂ 薄膜オージェ電子分光測定結果

Table1. Mg-Cu(OH)₂ 薄膜の抵抗率 (Ωcm)

溶液 Mg:Cu 比	アニール無	アニール有
1:0	1.7~3.0x10 ⁹	7.0~7.2x10 ⁷
4:1	0.2~1.7x10 ⁸	4.0~6.2x10 ⁶

1) M. Ichimura, Materials, 13, 2792 (2020)
2). T. Li , M. Ichimura, Materials 14, 724 (2021).

ドロップ蒸発法による酸化鉄透明薄膜の作製

Fabrication of iron oxide thin films by drop-dry deposition

名古屋工業大学¹, [○](M2)河村 康希、市村 正也

Nagoya Institute of Technology¹, [○]Koki Kawamura¹, Masaya Ichimura¹

E-mail: k.kawamura.486@stn.nitech.ac.jp

1. はじめに

酸化鉄(III) Fe_2O_3 は、2.0 ~ 2.2 eV のバンドギャップを持つ n 型半導体で、人体に無毒であり、構成元素の O と Fe は、地球上に豊富に存在している。そこで本研究では、基板に溶液を少量滴下して下から加熱することで、安易かつ大面積の堆積が可能なドロップ蒸発法(Drop-dry deposition, DDD)により酸化鉄薄膜を堆積した。作製した薄膜に対してオージェ電子分光法、電流-電圧(I-V)測定等、薄膜の評価を行った。その結果、作製した薄膜は透明な酸化鉄 Fe_2O_3 であり、導電性が確認された。

2. 実験方法

本研究では、DDD によって酸化インジウムスズ(ITO)基板上、もしくは無アルカリガラス基板上に堆積させた。ITO 基板上に堆積させる際には FeCl_3 を 15mM 溶かした堆積溶液を作製し、マスクを施した基板上に滴下して、ヒーターによって 40°C で完全蒸発させた。次に、試料を純水で洗浄し、窒素ガスで乾燥させた。蒸発と純水洗浄、窒素乾燥を数回繰り返して、薄膜を堆積させた。

ガラス基板上に堆積する際には、最初に水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を堆積させる。NaOH を 50mM、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を 25mM 溶かした堆積溶液を作製し、マスクを施したガラス基板全体を浸漬して、ヒーターによって 60 °C で完全蒸発まで加熱した。その後洗浄、蒸発させた後は FeCl_3 を 5mM 溶かした堆積溶液を用いて、ITO 基板の場合と同様に行い、薄膜を堆積させる。

3. 結果と考察

ガラス基板上に堆積させた薄膜の膜厚は約 0.05 μm だった。同じ薄膜に対して透過率測定を行った結果を Fig.1 に示す。可視光領域の 380nm~480nm では 60%以上の透過率、480~780nm では 80%以上の透過率を示しており、ほぼ透明である。また、ITO 基板上に堆積させた薄膜に対してオージェ電子分光測定を行った結果を Fig.2 に示す。薄膜は O/Fe 組成比が 1.65、Cl/Fe 組成比が 0.09 となり、 Fe_2O_3 であると考えられる。抵抗率は $1.3 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ であり、導電性が確認された。以上より、DDD による酸化鉄 Fe_2O_3 の透明な薄膜作製に成功した。

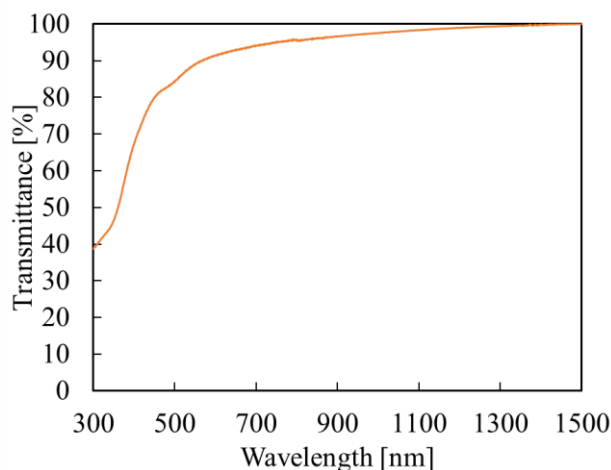


Fig.1 透過率測定結果

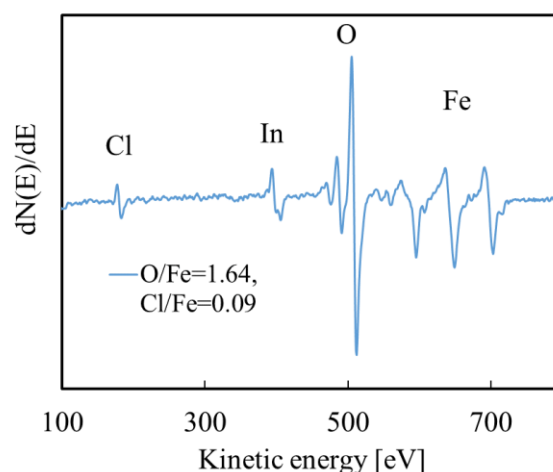


Fig.2 オージェ電子分光測定結果

Fe ドープ ITO エピタキシャル成長膜の作製と物性評価

Deposition and Characterization of Epitaxial Fe-doped ITO Films

京大院人環¹, 学振特別研究員², 京大国際高等教育院³

○角 卓実¹, 栗原 悠花¹, 北川 彩貴^{1,2,3}, 中村 敏浩^{1,3}

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto Univ.¹, JSPS², ILAS, Kyoto Univ.³

○Takumi Kado¹, Haruka Kurihara¹, Saiki Kitagawa^{1,2,3}, Toshihiro Nakamura^{1,3}

E-mail: kado.takumi.73n@st.kyoto-u.ac.jp

【研究背景】近年、電子のもつ電荷とスピンの両方を応用する学術分野として、スピントロニクスが注目されている。特に、化合物半導体に対して磁性元素をドープすることで得られる希薄磁性半導体が次世代デバイスの開発に向けたキーテクノロジーとして関心を集めている。また、縮退半導体である酸化インジウムスズ(Indium Tin Oxide : ITO)薄膜に Fe、Cr、Co および Mn などの磁性元素をドープすることで得られる磁性透明導電膜は、高い導電性と室温下での強磁性に加えて、可視光領域での透明性を示す。このような多彩な特性から多機能透明スピントロニクス材料としての応用が期待される。我々はこれまでに、Mn や Cr をドープした ITO エピタキシャル成長膜を作製し研究を進めてきたが、^{1,2} Fe の 3d 準位の位置は Mn や Cr と異なることが予想されるため、キャリア誘起強磁性に変化が生じるものと考えられる。本研究では、Fe ドープ ITO エピタキシャル成長膜を、(111)と(100)の面方位をもつイットリア安定化ジルコニア(Yttria Stabilized Zirconia : YSZ)単結晶基板上に作製し、結晶方位に起因する物性の異方性も含めた電気、光学および磁気特性などの物性を体系的に評価することを目的とした。

【実験・結果】高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて $\text{In}_{1.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ の組成をもつ Fe ドープ ITO 薄膜を YSZ(111),(100)単結晶基板上に作製した。作製した薄膜の結晶性を X 線回折測定によって評価し、エピタキシャル成長していることを確認した。ホール効果測定によって電気特性を評価したところ、Fe ドープ ITO エピタキシャル成長膜の抵抗率は $10^{-4} \Omega\text{cm}$ オーダーの低い値を示した。また、YSZ(111)基板上に作製した薄膜のキャリア密度は $4.14 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 、移動度は $26.49 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。また、作製した薄膜の光学特性を紫外可視吸収測定により評価し、可視光領域で約 80%の透明性をもつことを確認した。さらに、超伝導量子干渉計を用いた磁化測定を行ったところ、室温において Fig.1 に示す磁化ヒステリシス曲線が得られた。その他の物性評価結果の詳細は当日報告する。

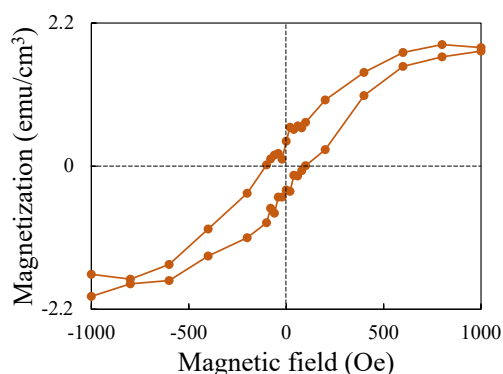


Fig.1. Magnetization vs applied magnetic field curve measured at 300K for the epitaxial Fe-doped ITO film on YSZ(111) substrate.

＜参考文献＞

[1] S. Kitagawa and T. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **134**, 165302 (2023).

[2] 栗原悠花, 北川彩貴, 中村敏浩, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23a-P07-18 (2024).

UHV スパッタエピタキシー法による六方晶 ZnSnN_2 層の成長 (II)

Growth of hexagonal ZnSnN_2 layer by UHV sputter epitaxy method (II)

東京電機大工, °長澤 俊輝, 池田 陽登, 吉田 圭佑, 篠田 宏之, 六倉 信喜

School of Engineering, Tokyo Denki University

°Toshiki Nagasawa, Haruto Ikeda, Keisuke Yoshida, Hiroyuki Shinoda, Nobuki Mutsukura

E-mail: 23kmh15@ms.dendai.ac.jp

はじめに

近年, GaN や InN のIII族窒化物半導体の代替材料としてII-IV- V_2 族半導体材料が注目されている. その中に, ZnSnN_2 という新規半導体がある. ZnSnN_2 は, 希少金属の Ga や In に比べて Zn や Sn が地球上に比較的豊富に存在するため安価に合成することができる. また, InN のバンドギャップに近似させることが可能である. そのため, 太陽電池等に用いられる新たな材料として期待されている.

我々はこれまで, 超高真空 (UHV) 高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて, c 面サファイア基板上へ ZnSnN_2 層の成長を行った結果, 基板温度 700°C において最も結晶性に優れた六方晶 ZnSnN_2 層が成長することが解った^[1,2].

今回は, 反応ガスに Ar/N_2 混合ガスを使用して ZnSnN_2 層の成長を行い, その結晶性等について検討を行った.

実験方法

ZnSnN_2 層の成長は, ターゲットに ZnSn 合金 (4N5) を, 基板に2インチ径サファイア基板を, 反応ガスに N_2 ガス (6N) と Ar ガス (6N) を使用した. 成長した ZnSnN_2 層の評価には, 電界放出型走査電子顕微鏡や X 線回折装置等を使用した.

実験結果

Ar ガス混合比を 0–40 % の範囲で変化させて成長した ZnSnN_2 層の成長速度を Fig. 1 に示す. Ar ガス混合比の増加に伴い, ZnSnN_2 層の成長速度が増加することが解る. Ar ガス混合比 0 % の 1.9 nm/min に対して, Ar ガス混合比 40 % では約 2.5 倍の 5.0 nm/min であった. 尚, 詳細については当日報告する予定である.

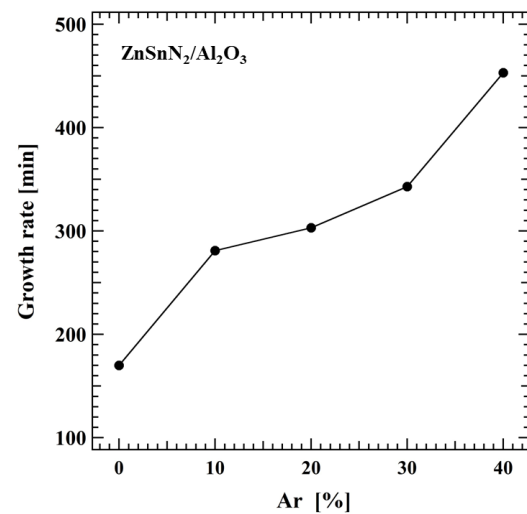


Fig. 1 Growth rate of ZnSnN_2 layers.

謝辞

本研究の一部は, 文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業 (課題番号: 24UT-0050) の支援を受けて実施されました.

参考文献

- [1] 長澤 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-P03-12 (2023).
- [2] H. Shinoda, N. Mutsukura, Jpn. J. Appl. phys. 63, 055505 (2024).

UHV スパッタエピタキシー法による六方晶 ZnSnN_2 層の成長 (Ⅲ)

Growth of hexagonal ZnSnN_2 layer by UHV sputter epitaxy method (III)

東京電機大工, °池田 陽登, 長澤 俊輝, 吉田 圭佑, 篠田 宏之, 六倉 信喜

School of Engineering, Tokyo Denki University

°Haruto Ikeda, Toshiki Nagasawa, Keisuke Yoshida, Hiroyuki Shinoda, Nobuki Mutsukura

E-mail: 24kmh02@ms.dendai.ac.jp

はじめに

我々はこれまで, 超高真空 (UHV) 高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて, ZnSnN_2 層の成長を行ってきた^[1]. 前回, ZnSnN_2 との格子不整合率が比較的低い ZnO テンプレート上へ ZnSnN_2 層を成長し, その検討を行った^[2]. その結果, $\text{h-ZnSnN}_2(10-11) \parallel \text{h-ZnO}(10-11)$ の結晶方位関係を保ってエピタキシャル成長をしていることが解った. また, 成長した ZnSnN_2 層の表面形態は, ZnO テンプレートの表面形態に依存していることが解った.

そこで今回は, 表面形態の異なる ZnO テンプレート上に ZnSnN_2 層の成長を行い, 得られた結晶性等について検討を行ったので報告する.

実験方法

ZnSnN_2 層の成長は, 基板に 2 インチ径サファイア基板を, ターゲットに ZnSn 合金 (4N5) を使用した. 反応ガスには N_2 ガス (6N) を使用した. 成長した ZnSnN_2 層は, 走査電子顕微鏡 (SEM) や X 線回折により評価を行った.

実験結果

表面形態の異なる ZnO テンプレート上に成長した ZnSnN_2 層の表面 SEM 像を Fig. 1,2 に示す. Fig. 1 は, ZnO テンプレートの表面がピラミッド状の場合であるが, 成長した ZnSnN_2 層も同様の表面形態を示した. 一方 Fig. 2 は, 比較的平坦な ZnO テンプレートを使用した場合

であり, 平坦な ZnSnN_2 層が成長し, X 線ロッキングカーブの FWHM 値も改善していることが解った. 尚, その他の結果については当日報告する予定である.

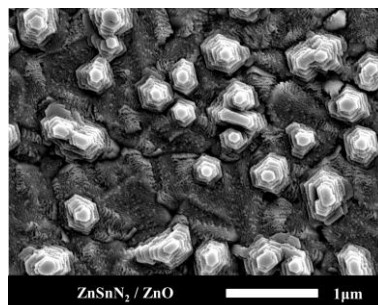


Fig. 1 Surface SEM image of ZnSnN_2 layer grown on pyramidal ZnO template .

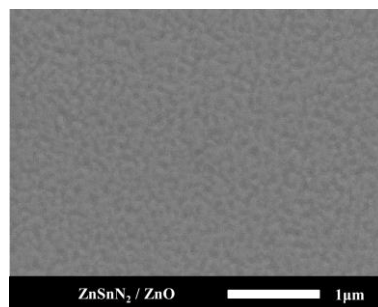


Fig. 2 Surface SEM image of ZnSnN_2 layer grown on flat ZnO template .

謝辞

本研究の一部は, 文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業 (課題番号: 24UT-0050) の支援を受けて実施されました.

参考文献

- [1] H. Shinoda, N. Mutsukura, Jpn. J. Appl. phys. 63, 055505 (2024).
- [2] 長澤 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-P03-12 (2023).

可視光光触媒 $\text{SnS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ の薄膜ヘテロ接合形成による光エネルギー効率向上に向けた研究 / Visible-light photocatalyst $\text{SnS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ thin-film heterojunction formation to improve energy efficiency

静岡大院¹, SRM Inst.² ◯(M1)森 耀平¹, (D) Baskar Malathi¹,

Harish Santhanakrishnan², Navaneethan Mani², 中村篤志¹

Graduate School of IST, Shizuoka Univ.¹, SRM Inst.² ◯Yohei Mori¹, Baskar Malathi¹,

Harish Santhanakrishnan², Navaneethan Mani², Atsushi Nakamura¹

近年、環境・エネルギー問題に対する意識の高まりから、先進的な太陽エネルギー変換技術の研究が盛んに行われている[1]。太陽エネルギーを化学エネルギーに変換する光触媒は、水の分解、 CO_2 の還元、汚染物質の分解などの応用が可能であり、これらの問題を解決するために過去数十年にわたり広く研究されてきた。しかし光触媒において、励起した電荷キャリアの急速な再結合による光エネルギー効率の低下が原因で、実用化が制限されている。

そこで本研究では、可視光光触媒である $\text{g-C}_3\text{N}_4$ と SnS_2 を CVD 法により、合成石英基板上に順に成長させ、ヘテロ接合を形成することで、高エネルギー効率な光触媒の開発を目的とする。2種類の光触媒をヘテロ接合し、Z スキームを形成することは、単一触媒内での電荷キャリアの再結合を抑制し、キャリアの分離と利用を促進する効果が期待される。加えて本研究では CVD 法を用いて光触媒を薄膜状にヘテロ接合させることで、大面積な接合界面を確保させる。これにより従来研究される粉末型のヘテロ接合光触媒に比べ、界面での電荷の移動が促進され、高効率な反応が期待される。また太陽光では、可視光線の照射は紫外線の照射よりもはるかに多いことから、可視光線に感応する光触媒の利用がより有望な戦略であることを示唆している。そこで我々は可視光光触媒として知られる $\text{g-C}_3\text{N}_4$ と SnS_2 に着目した。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ は二酸化炭素を還元できる高い還元性能を有していることから、人工光合成の分野で注目されている[2]。 SnS_2 はバンドギャップが 2.0-2.4 eV と高い吸光性能と酸化性能を有している[3]。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ に SnS_2 をヘテロ接合することでこれらの性能

を補いつつ、高い電荷分離性による反応効率の良い光触媒を実現できると考えた。

SnS_2 薄膜の形成は抵抗加熱蒸着機による Sn 薄膜形成と、それに続く硫黄供給による硫化の2段階プロセスで行われた。硫化の際の成長温度は 300°C、成長圧力は 100 Torr、成長時間は Sn 膜厚 15 nm に対して 180 min で行った。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ は CVD 装置を用いて原料のメラミンによる熱重合により作成した。熱重合の際の成長温度は 550°C、成長圧力は 5 Torr、成長時間は 120min で行った。これらの方法で合成石英基板上に $\text{g-C}_3\text{N}_4$, SnS_2 の順に成長させることでヘテロ接合を形成した(図 1)。XRD やラマン分光計により、粉末と同様の結晶構造が薄膜で得られたことが確認され、UV-Vis 分光光度計により、粉末と同様の吸光性能も得られていることが確認された。今後はこれらの単一薄膜およびヘテロ接合薄膜を用いてメチレンブルー分解による光触媒性能試験を行うことで、薄膜ヘテロ接合の効果の妥当性を議論する。

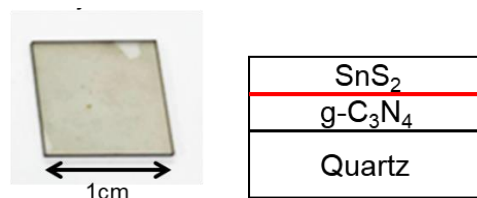


図 1 ヘテロ接合薄膜の写真とイメージ図

- [1] Jingxiang Low et al., Interface Science and Technology, ., 31, pp.193-229(2020)
- [2] Kayode Adesina Adegoke et al., Mater. Today. Chem. 23, 100605(2022)
- [3] Linlin Chem et al., J Mol Catal A Chem23, 100605(2022)

高結晶性 BaH₂ 薄膜の合成に適したラジカル水素供給条件の探索

Search for radical hydrogen supply conditions for the synthesis of highly crystalline BaH₂ thin films

芝浦工大理工¹, °(M1)多田希¹, 市岡俊樹¹, (D)福士英里香¹, 大口裕之¹

Shibaura Tech.¹, Nozomi Tada¹, Toshiki ichioka¹, Erika Fukushi¹, Hiroyuki Oguchi¹

E-mail: ad20045@shibaura-it.ac.jp

【緒言】BaH₂はヒドリドイオン(H⁻)伝導率が室温付近で 10^{-6} S cm⁻¹ 程度と比較的高く、なおかつヨウ素添加などにより伝導率を高めることができる、デバイス応用が期待されるヒドリド伝導体のひとつである^[1]。我々はこれまでこの材料の薄膜合成に挑戦し成功している^[2]。しかし、BaH₂は水分との反応性が極めて高いため、成膜後に別の装置に搬送して保護膜を堆積するこれまでの方法では劣化が激しく、正確な結晶情報やヒドリド伝導率を得ることができなかった。そこで本研究では、はじめに、同一装置内で保護膜を堆積できる蒸着機構を BaH₂ 成膜室に追加した。その後、劣化が抑えられた膜を評価して、高結晶性膜の成長に適したラジカル水素供給条件を探った。

【実験手法】BaH₂ 薄膜は背圧約 1.0×10^{-8} Torr の真空チャンバーにてラジカル反応性赤外レーザー蒸着法により Al₂O₃ (0001)基板上に成長させた。薄膜成長温度は 400 °Cであった。ラジカル水素はWフィラメント上に水素ガスを流して発生させた。ターゲットには市販の BaH₂ 粉末(三津和化学、純度 99.5 %)を圧粉したペレットを使用した。BaH₂ 薄膜の表面には厚み約 500 nm の Cu 保護膜を堆積した。得られた薄膜の結晶性・配向性はX線回折測定 (XRD) により評価した。

【結果】Fig.1 には、同じ条件で作製した BaH₂ 薄膜に別の装置および同一装置で Cu 保護膜を堆積した 2 枚の試料の XRD パターンを示す。後者の場合に BaH₂ 由来の回折ピークが明らかに大きくなっており、今回の装置改良により膜の劣化が大幅に低減できたことが分かった。

Fig.2 は分圧 $P_{H_2} = 10^{-3} \sim 10^{-2}$ Torr の水素ガスを流してラジカル水素を発生させながら合成した BaH₂ 薄膜の XRD 回折パターンを示す。ここでは Cu 保護膜は同一装置で堆積した。最も明確に表れた 200 回折ピーク ($2\theta = 26.17^\circ$) はラジカル水素発生量が少なくなる低 P_{H_2} 条件になるほどその強度が増し、半値幅が小さくなっていた。我々の予想では、ラジカル水素発生量が多い程 BaH₂ 相の成長が促されて結晶性が向上するはずであったが、実際には逆であった。 P_{H_2} の低下に伴う結晶性の向上は、おそらく、原料ガスの平均自由行程が長くなり、基板到達時の運動エネルギーが高くなったためだと考えられる。

[1] Maarten C Verbraeken *et. al.*, *Nature Materials* **14**, 95 (2015).

[2]市岡俊樹、福士英里香 他、第 70 回応用物理学会 春季学術講演会(2023 年 3 月)。

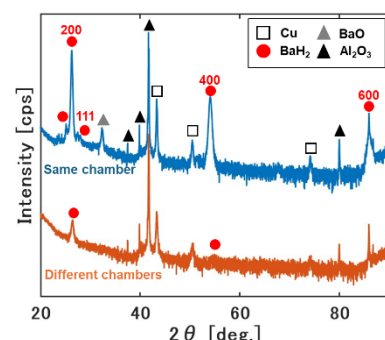


Fig.1 XRD patten of BaH₂ films.

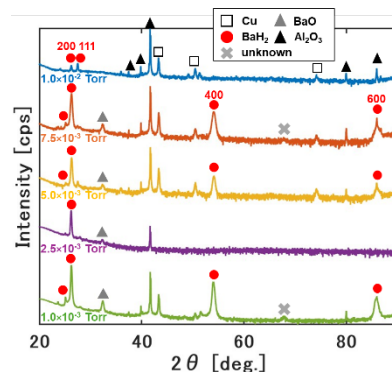


Fig2. XRD patterns of BaH₂ films grown at various P_{H_2} .

BaH₂ 薄膜のヒドリド伝導率における La ドープの影響調査Investigation of the effect of La doping on the hydride conductivity of BaH₂ thin films芝浦工大理工¹ ○(M2)春日井 若菜¹、(M1)多田 希¹、大口 裕之¹Shibaura Tech.¹, Wakana Kasugai¹, Nozomi Tada¹, Hiroyuki Oguchi¹

E-mail : mc23012@shibaura-it.ac.jp

【緒言】我々はこれまで BaH₂ の薄膜合成に挑戦し成功しているが、膜に水素空孔が含まれるために化学的安定性が低く数日程度で変質してしまう問題があった^[1]。一方で水素空孔は、BaH₂ の高いヒドリドイオン(H⁻)伝導率の起源だと考えられている^[2]。将来的に BaH₂ 薄膜を応用するには、水素空孔量を調整して高い化学的安定性とヒドリド伝導率を両立する必要がある。そこで本研究では、手始めに、水素空孔量とヒドリド伝導率の相関を調査することとした。そして、水素空孔を減少させる効果が期待される、1 原子あたりに水素を 3 原子まで結合させられる La を微量ドープした BaH₂ 薄膜を作製し、その伝導を評価した。

【実験方法】La を微量ドープした BaH₂ 薄膜は、背圧およそ 1.0×10^{-8} Torr の真空チャンバーにて、ラジカル反応性赤外レーザー蒸着法により、300 °C に加熱した Al₂O₃(0001)基板上に成長させた。ターゲットには BaH₂ 粉末と LaH₃ 粉末を 1:1 のモル比で混合した圧粉ペレットを使用した。得られた薄膜のヒドリド伝導率を交流インピーダンス測定、配向性・結晶性を X 線回折測定、組成をエネルギー分散型分光法(EDS)にて評価した。

【結果】得られた膜の EDS 測定で検出された La の濃度は 0.1 atom %程度でありドープ量が極めて少量であることが分かった(図は省略)。この膜の XRD パターン(Fig. 1)は La をドープしない膜とほぼ同一であり、La をドープした場合でも BaH₂ 膜が得られることがわかった。Fig.2 に、交流インピーダンス測定によって決定したヒドリドイオン伝導率を示す。La をドープした BaH₂ において、ヒドリド伝導率が純粋な BaH₂ と比較して平均 3 分の 1 程度に減少していた。これは、La ドープによって BaH₂ の水素空孔量が減少し、ヒドリドの拡散が抑制されたためである可能性が高い。今後は、膜中の水素濃度を測定し、ヒドリド伝導率との関連を調査する予定である。

[1] 市岡俊樹 ほか, 第 70 回応用物理学会春期学術講演会(2023 年 3 月), 16p-PA09-5. [2] G. Irvine *et al.*, *Chem. Mater.* **34**, 9934 (2022).

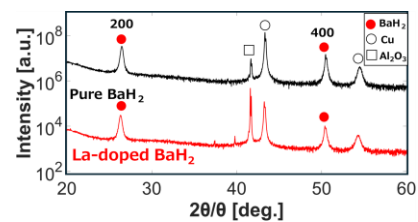
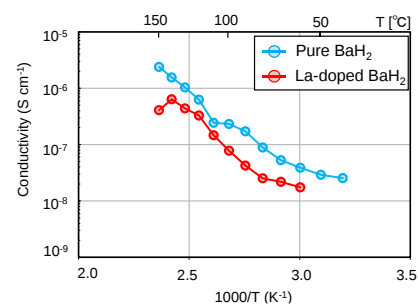


Fig. 1 The 2θ/θ XRD patterns.

Fig.2 H⁻ conductivity of pure and La-doped BaH₂.

A15 構造を持つタングステンタンタル (W-Ta) 及び タングステンレニウム (W-Re) 薄膜の形成

Synthesis of A15 structured tungsten-tantalum (W-Ta) and tungsten-rhenium (W-Re) thin films

阪大院工¹, [○](M2) 安田雄一¹, Lee Heun Tae¹

Osaka Univ.¹, [○](M2) Yuichi Yasuda¹, Heun Tae Lee¹

E-mail: yasuda-y@st.eng.osaka-u.ac.jp

1.はじめに

A15 構造を持つ W_3Ta 相は巨大なスピンホール効果を示す第一原理計算結果が報告されており、スピントロニクスデバイスの候補材として有望視されている。しかしながら、A15 構造を持つ W_3Ta 材料の創生は報告されていない。W/Ta, W/Re 比が A15 構造を持つ W 相へ与える影響を比較することで、A15 構造の W_3Ta 相の成膜条件を明らかにすることが本研究の目的である。

2.実験方法

DC マグネトロンスパッタリング装置において、W ターゲット上に Ta, Re 線を置き成膜した。Ta/W, Re/W 組成比率を変更するため Ta, Re 線の太さを変更し成膜した。W-Ta, W-Re 薄膜の結晶構造は X 線回折法 (XRD)、Ta/W 組成比率は X 線光電子分光法 (XPS) を用いて調べた。

3.実験結果と考察

図 1, 2 に Ta/W, Re/W 比率を変化させた W-Ta, W-Re 薄膜の XRD 測定結果を示す。

図 1 から Ta/W 比率 0.05 以上では W-Ta 薄膜は A15 構造から体心立方格子 (bcc) 構造に変化した。図 2 から Re/W 比率が増加しても A15 構造が維持された。この結晶構造の変化と維持は、各元素の構造に対する安定性の違いが影響したと考えられる。純 W, 純 Ta は bcc-A15 の順で、純 Re は六方最密構造 (hcp), A15, bcc の順で安定である。W-Ta 薄膜より W-Re 薄膜は bcc に比べ A15 構造がより安定した構造であると考えられる。また、W-Re 薄膜は Re 濃度が増加するにつれて、ピークの半値幅が大きくなった。半値幅の増加は結晶粒のサイズ減少や、成膜中の応力が原因と考えられる。

4.まとめ

A15 構造は Ta/W 比率 0.05 以上で bcc 構造に変化した。Re/W 比率は 0.12 まで増加しても A15 構造が維持された。

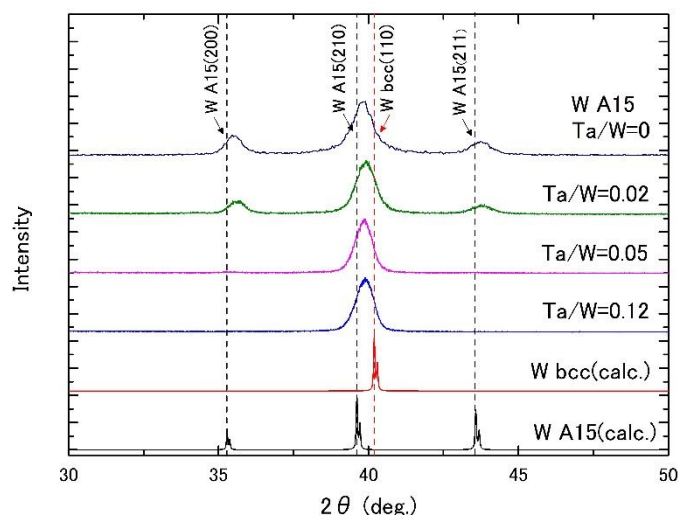


Fig.1 XRD spectra of W-Ta thin films showing the thin film structure dependence on Ta/W ratio. Also shown are calculated spectra as indicated by (calc.)

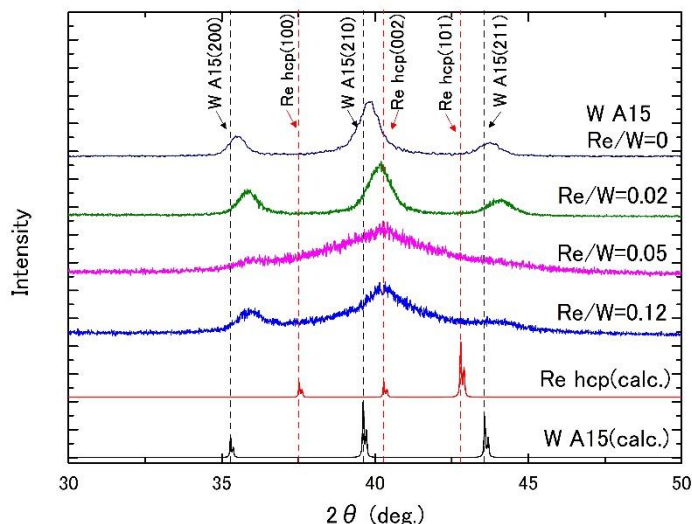


Fig.2 XRD spectra of W-Re thin films showing the thin film structure dependence on Re/W ratio. Also shown are calculated spectra as indicated by (calc.)

反射率測定を用いた磁性ガーネット薄膜作製プロセスの解析

Analysis of magnetic garnet thin film deposition process

by reflectance spectra measurement

長岡技大¹, 高純度化学², °(M2)中澤 俊¹, 神郡 啓吾¹, 早野 凌介¹,

張 健¹, F. Z. Chafi¹, 西川 雅美¹, 河原 正美², 石橋 隆幸¹

Nagaoka Univ. of Tech.¹, Kojundo Chem. Lab.², °S. Nakazawa¹, K. Kangori¹, R. Hayano¹,

J. Zhang¹, F. Z. Chafi¹, M. Nishikawa¹, M. Kawahara², T. Ishibashi¹

E-mail: s191052@stn.nagaokaut.ac.jp

【はじめに】磁気光学イメージングプレートに用いられる Bi 置換希土類鉄ガーネットの結晶化には、650 °C程度の高温熱処理プロセスが必要である¹⁾。そのため、ポリイミドのような耐熱温度が約 350 °Cの高分子基材へ成膜するためには、成膜プロセスの低温化が求められる。これまでに我々は、光 MOD 法による Bi 置換希土類鉄ガーネットの成膜法の開発を行い、本焼成温度を 450 °Cまで下げることに成功した²⁾が、成膜温度を 350 °Cまで下げるには、本焼成プロセスのさらなる低温化に加えて、仮焼成プロセスの温度も下げる必要がある。そこで、リアルタイムで薄膜を評価するため、In-situ 反射率スペクトル測定を行いながら、成膜を行った。

【実験】実験では、組成比 Nd : Bi : Fe : Ga=0.5 : 2.5 : 4 : 1 の MOD 溶液 (NdBiFeGa-04、高純度化学研究所製) を Gd₃Ga₅O₁₂ 基板上にスピコートし、各成膜プロセスにおける反射スペクトルの測定を行った。反射スペクトルは、LED 光源とマルチチャンネル分光器を用いて測定した。

【結果と考察】Fig.1 に溶液塗布後の試料を 100 °Cで 10 分間乾燥したときの反射率スペクトル変化、Fig.2 に乾燥後の試料を 450 °Cで 10 分間仮焼成したときの反射率スペクトルおよび本焼成後の反射率スペクトルを示す。光の干渉によるものだと考えられる周期構造や、屈折率の変化に伴う反射率の増大が確認された。このことから、反射スペクトルを測定することで、薄膜の変化をリアルタイムで評価することが可能であり、光 MOD 法での成膜やガーネットの形成メカニズムの解析へ応用できると考えられる。

【謝辞】本研究の一部は公益財団法人 池谷科学技術振興財団の支援を受けて実施した。

【参考文献】

- 1) T. Ishibashi et al., JMSJ, 44, pp.108-116 (2020)
- 2) 中澤他, 第 84 回応物秋季学術講演会、21a-P03-4 (2023)

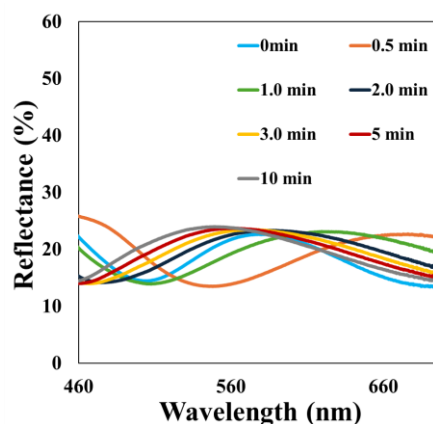


Fig.1 Reflectance in drying process

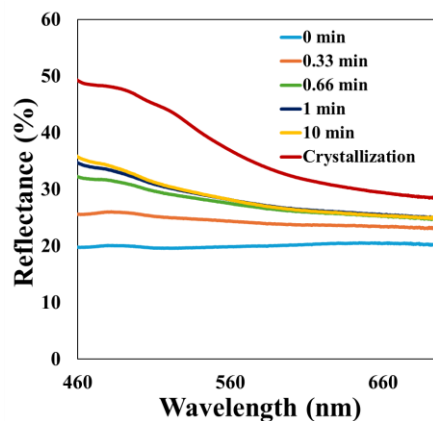


Fig.2 Reflectance in pre-annealing process and after crystallization

光 MOD 法による Cu_2O 光電極への SnO_2 複合化

Composite of SnO_2 to Cu_2O photoelectrode by excimer laser assisted MOD process

長岡技大工¹, 産総研²

○(M1) 高橋武揚¹, 西川雅美¹, 石橋隆幸¹, 中島智彦², 土屋哲男²

1.Nagaoka Univ. of Tech., 2.AIST

Takeaki Takahashi¹, Masami Nishikawa¹, Takayuki Ishibashi¹,

Tomohiko Nakajima², Tetsuo Tsuchiya

E-mail: s201049@stn.nagaokaut.ac.jp

【緒言】 Cu_2O 光電極は可視光を吸収する p 型半導体であり、可視光と水から水素を生成する光電極に応用が期待されている。しかし、 Cu_2O 光電極は水の還元能が低く、水溶液中では光化学反応により Cu_2O は Cu への自己還元が起こるといった化学的不安定性の課題を抱えている。水の還元能と化学安定性の向上には、 Cu_2O に n 型の金属酸化物を積層させることが有効であるが、 Cu_2O は CuO に酸化されやすいため、通常の熱処理プロセスで Cu_2O に金属酸化物を積層させることは困難である。本研究では、有機金属の前駆体膜にエキシマレーザーを照射する光 MOD 法を用いて Cu_2O に SnO_2 を積層させた複合化光電極を作製し、光電気化学特性の評価を行った。

【実験方法】電気化学析出法を用いて ITO 基板上に Cu_2O を成膜した。次に、成膜した Cu_2O 上に Sn の MOD 溶液 (高純度化学製) をスピスコートにより塗布し、 200°C で 10 分間仮焼成した。次にレーザーフルエンスは $40\text{--}60\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、周波数は 10 Hz で、KrF エキシマレーザー ($\lambda = 248\text{ nm}$) を照射し、 SnO_2 複合化 Cu_2O 光電極を得た。得られた光電極は、硫酸ナトリウム水溶液中で -0.45 V (vs. Ag/AgCl) 印加し、疑似太陽光照射による水還元に起因する光電流を測定した。

【結果と考察】電析で作製した Cu_2O 上に $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ でレーザー照射し SnO_2 を積層した $\text{SnO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光電極を XRD 測定した結果、レーザー照射により SnO_2 への結晶化を確認した。また、レーザー照射時間が短くすることで、 CuO の生成を抑制できることがわかった。次に $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で作製した $\text{SnO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光電極の水還元に起因する光電流測定結果を Fig. 1 に示す。 Cu_2O 光電極は SnO_2 を複合化すると光電流は増加した。これは、 SnO_2 を積層することで $\text{SnO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 界面において p-n 接合が形成され、 Cu_2O で励起された電子が SnO_2 の伝導帯に移動する事で電荷分離が促進されたためと考えられる。更に光電流はレーザーショット数に伴って増加した。これはレーザーショット数の増加に伴い、 SnO_2 の結晶性が向上し電荷分離が起こりやすくなったためと考えられる。

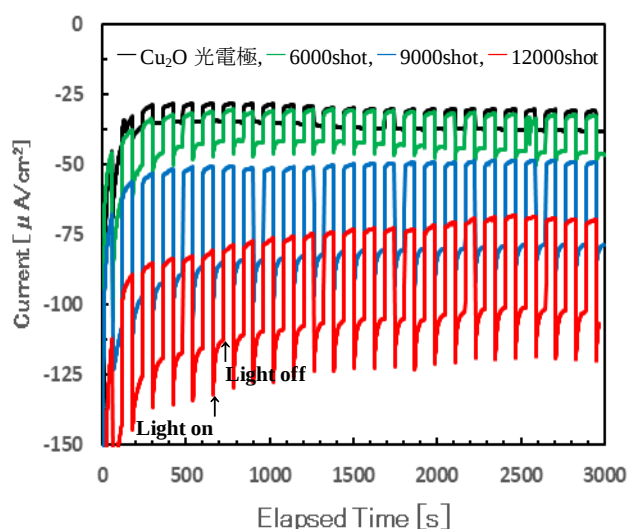


Fig. 1 Photocurrent-time curves of $\text{SnO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ photoelectrode irradiated at $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$.

ウェアラブル超音波デバイスの作製に向けた 50Ba(Zr_{0.2}, Ti_{0.8})O₃-50(Ba_{0.7}, Ca_{0.3})TiO₃ エピタキシャル薄膜の フレキシブル化

Flexible 50Ba(Zr_{0.2}, Ti_{0.8})O₃-50(Ba_{0.7}, Ca_{0.3})TiO₃ Epitaxial Thin Films for the Fabrication of Wearable Ultrasonic Devices

近畿大院生物理工¹, 阪大産研², 近畿大生物理工³

○(M2) 西川 直希¹, Sharad Mane², 田中 秀和², 西川 博昭³

Grad. Sch. B.O.S.T., Kindai Univ.¹, ISIR, Osaka Univ.², B.O.S.T., Kindai Univ.³

○Naoki Nishikawa¹, Sharad Mane², Hidekazu Tanaka², Hiroaki Nishikawa³

E-mail: nishik32@waka.kindai.ac.jp

1. はじめに

Pb(Zr, Ti)O₃の代替となる鉛フリーの圧電材料として(1-x)Ba(Zr_{0.2}, Ti_{0.8})O₃-x(Ba_{0.7}, Ca_{0.3})TiO₃ ((1-x)BZT-xBCT)が報告されている[1]。この材料は50BZT-50BCTで d_{33} が560 ~ 620 pC/Nであり、PZTに匹敵する優れた圧電性を示す。よって超音波デバイスに有望な圧電材料であると考えられ、我々はフレキシブルな高品質50BZT-50BCT エピタキシャル薄膜を用いて、貼り付けるだけでプローブを走査不要な医療用フレキシブル・ウェアラブル超音波診断デバイスの開発を目指している。これを実現するためには、薄さと柔軟性を兼ね備えたポリマーシート上に50BZT-50BCT薄膜を作製する必要がある。我々は、Sr₄Al₂O₇ (SAO)犠牲層を利用した転写プロセスによりフレキシブルな50BZT-50BCT薄膜を作製している。

本研究ではフレキシブルな50BZT-50BCT エピタキシャル薄膜の作製に向けたプロセス確立を試みたので報告する。

2. 実験および結果

50BZT-50BCT ターゲットは CaTiO₃、BaTiO₃、BaZrO₃ の粉末を使用して、固相反応法により、1100 °Cで焼結して作製した。また、SAO ターゲットも SrCO₃、Al₂O₃ の粉末を使用して同様に固相反応法により、1350 °Cで作製した。

これらのターゲットを用い、パルスレーザ堆積法によって、SrTiO₃ (STO)基板上に SAO 犠牲層、50BZT-50BCT 薄膜を堆積して作製した。作製された50BZT-50BCT/SAO/STOのBZT-BCT表面にDCスパッタリングによって室温でPt層を成膜し(Fig(a)参照)、粘着剤を備えたPETシートに貼付した。この試料を純水中に浸漬させることでSAOを溶解して(Fig(b)参照)50BZT-50BCT/Pt/PETシートを得た(Fig(c)参照)。

当日は、50BZT-50BCT薄膜の転写前後のX線回折測定と光学顕微鏡で評価した結果について報告する。

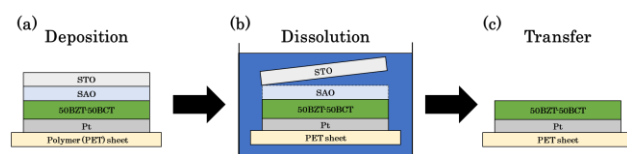


Fig. Transfer process of 50BZT-50BCT thin films

参考文献

[1] W. Liu et.al, Phys. Rev. Lett. **103**, 257602 (2009)

Sr₃Al₂O₆ (111) 上に堆積した ZnO ヘテロエピタキシャル薄膜の転写手法 **Transfer Method of ZnO Heteroepitaxial Thin Films Deposited on Sr₃Al₂O₆(111)**

近畿大院生物理工¹, 阪大産研², 近畿大生物理工³,

○(M2)小田 裕也¹, 服部 梓², 田中 秀和², 西川 博昭³

Grad., Sch., B.O.S.T., Kindai Univ.¹, ISIR, Osaka Univ.², B.O.S.T., Kindai Univ.³

○Yuya Oda¹, Azusa N. Hattori², Hidekazu Tanaka², Hiroaki Nishikawa³

E-mail: nishiki32@waka.kindai.ac.jp

1. 緒言

Sr₃Al₂O₆ (SAO)は純水に容易に溶解する酸化物であり^[1], この材料を用いて機能性酸化薄膜を他の基板に転写する研究が盛んに行われている。しかし、その機能性酸化物のほとんどが SAO と格子整合・結晶構造が良好なペロブスカイトである。それに対して我々は六方晶材料の転写手法を開拓する新たな研究に着手している。ZnO は下地によらず c 軸優先配向を示す六方晶酸化物であり、メタノール 60 vol.% とアセチルアセトン 40 vol.% (acac) の混合溶媒に溶解する^[2]という特徴を有している。そこで SAO/ZnO 犠牲層を用いた機能性六方晶薄膜の転写法を提案する。具体的には基板上に SAO (Fig. 1a)、その上に ZnO (Fig. 1b)、さらにその上に機能性六方晶酸化物を堆積させる (Fig. 1c)。さらに堆積させた機能性六方晶酸化薄膜上に高分子シートを接着する (Fig. 1d)。作製したサンプルを純水に浸漬させることで SAO 層が溶解し (Fig. 1e)、基板と機能性六方晶酸化薄膜/ZnO 側が剥離する。その後、剥離した機能性六方晶酸化薄膜/ZnO 側を acac に浸漬させ、ZnO 層を溶解させる (Fig. 1f)ことで、表面が露出したフレキシブル機能性六方晶酸化薄膜が得られる (Fig. 1g)。

この転写プロセスには基板/SAO 上にエピタキシャルな ZnO(001)を堆積させることが重要である。そのため、本研究ではペロブスカイト基板(111)/SAO (111)上に(001)配向のエピタキシャル ZnO 薄膜を作製し、転写する試みについて報告する。

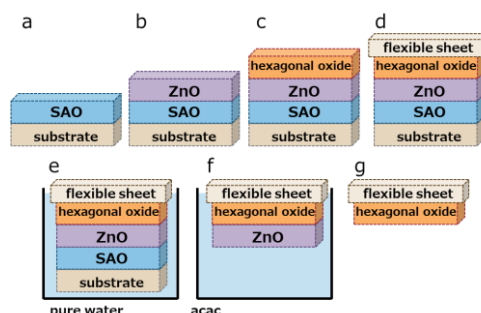


Fig. 1. Schematic process of the transfer method for fabricating flexible thin films of hexagonal oxides.

2. 実験及び結果

ペロブスカイト基板には SrTiO₃ (STO) (111)を用い、パルスレーザ堆積で(111)配向 SAO (Fig. 2a)、その上に(001)配向 ZnO を堆積させる (Fig. 2b)。さらにその上にポリエチレン(PE)シートを接着させ (Fig. 2c)、サンプルを純水に浸漬させ (Fig. 2d)、STO 基板と PE/ZnO 側を剥離する (Fig. 2e)。

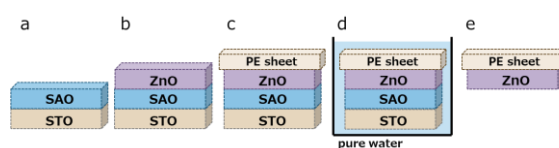


Fig. 2. Schematic process of the transfer method for fabricating flexible thin films of epitaxial ZnO.

当日は作製した ZnO/SAO/STO サンプルの結晶状態を XRD の 2θ/θ と φ スキャンで測定した結果について報告する。

参考文献

- [1] Lu et al., Nature Mater., **15**, 1255 (2016)
- [2] 西野ら, J. Ceram. Soc. JAPAN, **103**, 85 (1995)