

ミスト化学気相成長法による複合カチオン・アニオン酸化 物エピタキシャル薄膜合成技術の開発

東京都立大学 理学部化学科 岡 大地

Development of Synthesis Routes for Mixed Cation/Anion Oxides Epitaxial Thin Films by
Mist Chemical Vapor Deposition

Daichi Oka

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University

化学組成に応じて多様な特性を示す複合カチオン・アニオン酸化物のエピタキシャル薄膜合成技術は基礎・応用の両面で重要である。本研究では簡便な溶液プロセスによって複合カチオン酸化物 SrTiO_3 および複合アニオン酸化物 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) をエピタキシャル合成する技術を開発した。Sr と Ti を 1:1 の組成比で含む二核錯体を合成し、その水溶液を前駆体とするドロップキャスト法により SrTiO_3 の高品質なエピタキシャル薄膜の合成に成功した。一方、 BiX_3 の有機溶媒溶液を用いたミスト化学気相成長法により BiOX のエピタキシャル薄膜を合成することに成功した。

Synthesis techniques for mixed cation/anion oxides with varieties of functionalities depending on their chemical composition in the form of epitaxial thin film are essential from the viewpoints of both basic science and application. In this study, synthesis routes for a mixed cation oxide SrTiO_3 and a mixed anion oxide BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$) by facile solution processes were developed. A bimetallic complex containing Sr and Ti in the composition ratio of 1:1 was synthesized and SrTiO_3 epitaxial thin films were successfully synthesized by drop casting method using its aqueous solution as a precursor. On the other hand, BiOX epitaxial thin films were synthesized, for the first time, by mist chemical vapor deposition method using organic solvent solutions of BiX_3 .

1. はじめに

多様な元素と化合物を形成する酸化物は組成によって半導体特性、誘電性、磁性、イオン伝導性など、多様な物性を示す。特に、複数のカチオンを含む複合カチオン酸化物や酸素に加えて異種のアニオンを含む複合アニオン酸化物では元素選択の幅が広く、柔軟な材料設計が可能である。格子整合した単結晶基板上に高品質な単結晶性薄膜を得るエピタキシー技術は酸化物の物性開発を支えてきた主幹技術の1つであり、これまでに様々な組成の酸化物が合成・評価されてきた¹⁾。現在、酸化物材料のエピタキシャル合成法は分子線エピタキシー法、スパッタリング法、パルスレーザー堆積法といった真空プロセスが主流だが、簡便かつ大面積への薄膜合成が可能な溶液プロセスの開発も基礎・応用の両観点から重要である。最近、溶液プロセスでありながらナノスケールで膜厚を制御できるミスト化学気相成長法が注目を集め、 ZnO や Ga_2O_3 といった酸化物半導体のエピタキシャル合

成が達成されている²⁾。酸化物の示す多様な物性を活用するにはより複雑な組成をもつ複合カチオン・アニオン酸化物の合成が望まれるが、ミスト化学気相成長法の適用例は限られている。そこで、本研究では簡便な溶液プロセス、特にミスト化学気相成長法によって複雑組成の酸化物エピタキシャル薄膜の合成手法を開発することを目的とした。

具体的には、複合カチオン酸化物・複合アニオン酸化物として、ペロブスカイト型酸化物 SrTiO_3 およびビスマスオキシハライド BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を対象とした^{3,4)}。 SrTiO_3 は典型的な遷移金属酸化物半導体材料であり、基板材料としてももちいられる。Sr と Ti の組成比を 1:1 の正規組成に制御することで高い結晶性・電気伝導性を示すことが知られているため⁵⁾、本研究では溶液プロセスで精密に組成を規定するために Sr と Ti を 1:1 の組成比で含む二核錯体(Sr-Ti 錯体)を設計・合成し、水溶液とすることで前駆体を用いた。また、サイト間の組成比を一定に保ちながら電子ドーピングするために La と Ti を 1:1 の組成比で含む二核錯体(La-Ti 錯体)を合成し、溶液中で 2 種類の錯体を混合することで原子レベルで均一にドーピングされた $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ を多結晶体として合成し、電気伝導性を評価した。一方、 BiOX はハロゲン組成 X によってバンドギャップが変化する半導体材料で、光触媒や光電極などの光電気化学材料として盛んに研究されている。バルク体やナノシートの形状で合成されることが多く、ミリメートルスケールで均一な薄膜の合成例はない。本研究では有機溶媒に高い溶解性を示すハロゲン化物 BiX_3 を前駆体とするミスト化学気相成長法に依って BiOX のエピタキシャル合成に取り組んだ。

2. 実験方法

2.1 二核錯体の合成

Sr-Ti 錯体および La-Ti 錯体は大気雰囲気下、図 1 に示す手順で合成した。ニトリロ三酢酸を懸濁させた純水にテトラ-n-ブトキシチタンを加え、室温で 2 時間攪拌した後、 H_2O_2 水溶液を加えて橙色の水溶液を得た。次いで、水酸化ストロンチウム水溶液を加えることで黄色固体として Sr-Ti 錯体を得た。また、橙色の水溶液に酢酸ランタンの粉末を加えることで赤橙色固体として La-Ti 錯体を得た。

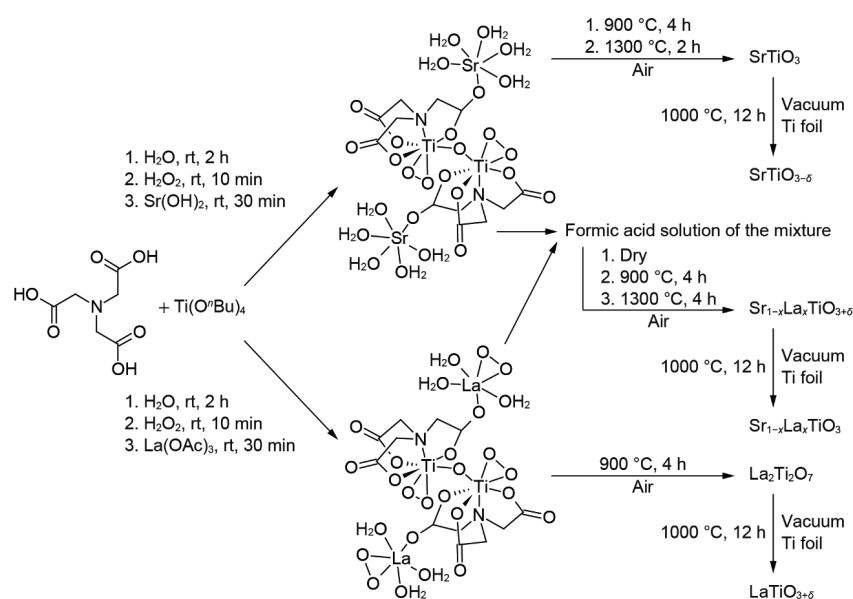


Fig. 1. Synthetic scheme of Perovskite Oxides via Sr – Ti and La – Ti Bimetallic Peroxo Complexes

2.2 SrTiO₃多結晶粉末およびエピタキシャル薄膜の合成

錯体から正規組成酸化物が合成できるかを検証するために、錯体を加熱分解することで酸化物の多結晶粉末試料を合成した(図1)。また、Laドーピングによる電気伝導性の変化を調べるためにSr-Ti錯体とLa-Ti錯体のギ酸溶液を乾燥することで分子レベルで均質な混合体を得て、加熱分解により一連のSr_{1-x}La_xTiO₃多結晶を得た。この際、酸素量を制御するために成形したペレットをチタン箔で包んで真空封管することで還元雰囲気として焼成した。

エピタキシャル薄膜の合成にはSr-Ti錯体のギ酸溶液を前駆体に用い、ドロップキャスト法およびミスト化学気相成長法を適用した。ドロップキャスト法ではSr-Ti錯体溶液を基板上に滴下したのち、大気中で900℃と1200℃の二段階で加熱した。基板にはSrTiO₃および(LaAlO₃)_{0.3}(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O₃)_{0.7}(LSAT)単結晶の(100)面を用いた。

2.3 BiOX(X=Cl, Br, I)エピタキシャル薄膜の合成

ミスト化学気相成長法によりビスマスオキシハライドBiOXエピタキシャル薄膜を合成した(図2)。前駆体には対応するハロゲン化ビスマスBiX₃をN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解した溶液を用いた。溶液を超音波振動子で霧化し、ガス流によって管状炉中で加熱した基板に搬送し、薄膜を得た。基板にはSrTiO₃および(LaAlO₃)_{0.3}(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O₃)_{0.7}(LSAT)単結晶の(100)面を用いた。

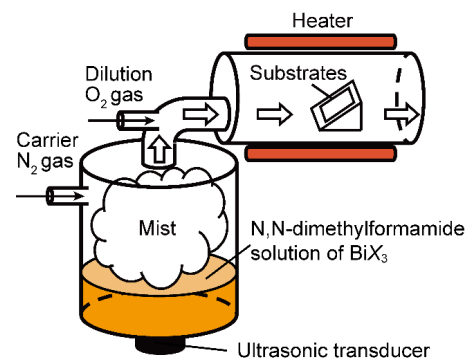


Fig. 2. Schematic illustration of mist chemical vapor deposition for synthesis of bismuth oxyhalide epitaxial thin films.

3. 結果と考察

3.1 錯体の評価

図3にSr-Ti錯体とLa-Ti錯体の質量分析の結果を示す。いずれもカチオン比1:1のフラグメントが観察されたことから、二核錯体の合成に成功したことが分かる。元素分析及び熱重量分析の結果、錯体の化学組成はそれぞれ、[Sr(H₂O)₅]₂[Ti₂(O₂)₂O(NC₆H₆O₆)₂]および[La(H₂O)₄]₂[Ti₂(O₂)₂O(NC₆H₆O₆)₂]と決定した。

図4に単結晶X線回折によって決定したSr-Ti錯体の構造を示す。既報のアルコキシド錯体と異なり⁶⁻⁸⁾、得られたSr-Ti錯体は大気中で安定であり、これはチタンに配位する

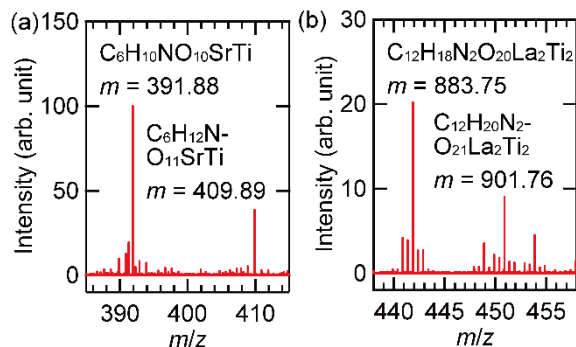


Fig. 3. Mass spectra for the (a) Sr-Ti and (b) La-Ti complexes.

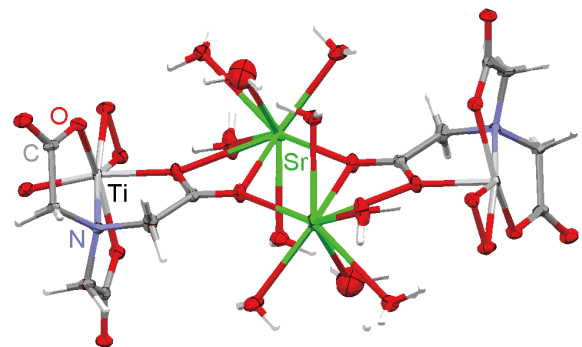


Fig. 4. Solid-state structure of the Sr-Ti complex determined by single-crystal XRD.

ニトリロ三酢酸および過酸化水素が保護基として機能したためであると考えられる。同様に La-Ti 錯体も安定であったが、粉末はアモルファスとして得られた。

3.2 SrTiO₃多結晶粉末およびエピタキシャル薄膜の評価

図5に大気中および還元雰囲気下で焼成した SrTiO₃ および La ドープ SrTiO₃ 多結晶の粉末 X線回折パターンを示す。いずれも不純物を含まない単相のペロブスカイト型酸化物であった。図6にリートベルト解析によって決定した格子定数の La 濃度依存性を示す。エンドメンバーである LaTiO₃ の格子定数は SrTiO₃ よりも大きいにもかかわらず、大気中で焼結した試料では La ドープ量の増加に従い格子定数が減少した。これは、過剰酸素によって Ti の価数が 4 価に固定されたためであると考えられる。一方、還元雰囲気下で焼成した La ドープ SrTiO₃ はエンドメンバーの格子定数の内挿点に近い格子定数を示したことから、正規組成に近いと考えられる。

図7に還元雰囲気下で焼成した Sr_{1-x}La_xTiO₃ 多結晶ペレットの電気抵抗率の温度依存性を示す。室温抵抗は $x=0$ から $x=0.1$ まで単調に減少し、 $x=1$ で再び抵抗率が高くなった。また、抵抗率の温度依存性は La 濃度 x が 0.05 以下の試料では傾きが正の金属的な温度依存性を示したのに対し、 $x=0.10$ および $x=1$ の試料では上に凸の振る舞いが見られた。これは、バンド絶縁体 SrTiO₃ から金属相を経て、モット絶縁体 LaTiO₃ に変化する様子を捉えていると考えられる。以上のような系統的な構造と物性の変化は錯体原料を用いることで、簡便に原子レベルで均質な元素ドーピングに成功したことを示している。

二核錯体の熱分解によって正規組成のペロブスカイト型酸化物が得られることが分かったため、エピタキシャル薄膜の合成に適用した。図8a,bにドロップキャスト法によって合成した SrTiO₃ エピタキシャル薄膜の X線回折 $\theta-2\theta$ パターンお

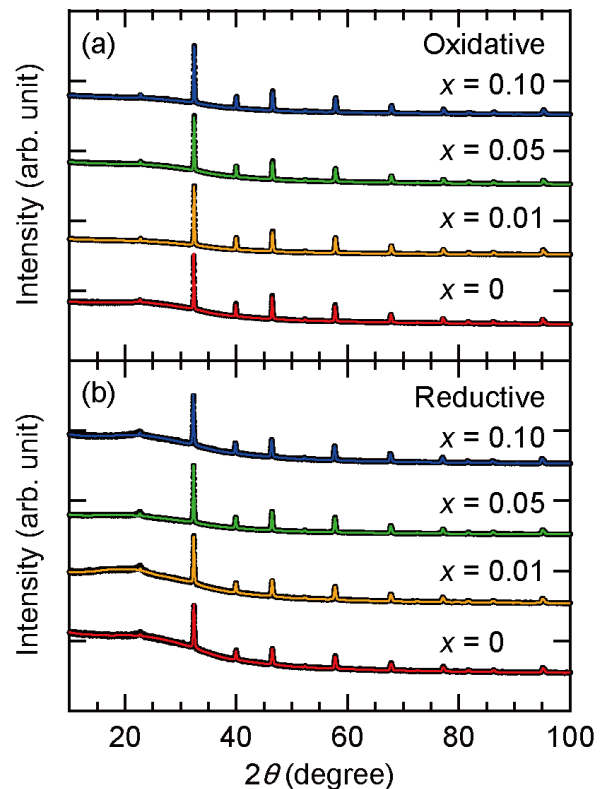


Fig. 5. Powder XRD patterns for La-doped SrTiO₃ synthesized in the (a) oxidative and (b) reductive conditions. The black and color curves are measured and simulated patterns, respectively.

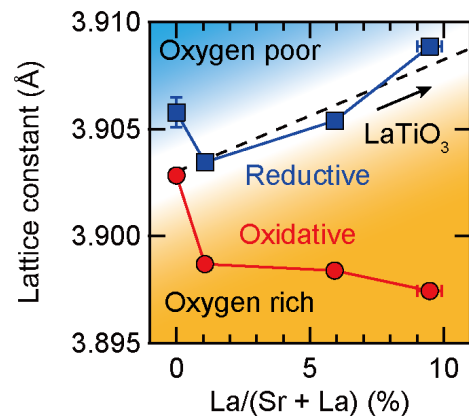


Fig. 6. La content dependence of lattice constant of La-doped SrTiO₃ synthesized in the oxidative and reductive conditions.

よび逆格子マップを示す。格子定数の異なる LSAT 基板では SrTiO₃ 薄膜に由来する回折ピークが基板と異なる位置に観察され、逆格子マップ上でピークがスポット状であることから、結晶配向がそろったエピタキシャル薄膜の合成に成功したことが分かる。また、SrTiO₃ 基板では基板と薄膜のピークが完全に重なっていることから、薄膜の組成が極めて正規組成に近いことが分かる。原子間力顕微鏡による表面観察では SrTiO₃ の格子定数に対応するステップテラス構造が観察され、原子レベルで平坦な高品質薄膜が形成されていた(図 8c-e)。LSAT 基板では格子ミスマッチに由来する構造欠陥を反映したボイドが観察された。以上から、二核錯体を原料とした簡便な溶液プロセスによって真空プロセスで合成された薄膜に匹敵する高品質なエピタキシャル薄膜の合成に成功した。

一方、同様の二核錯体溶液をミスト化学気相成長法に適用したところ、薄膜の形成を観察することができなかった。これは、二核錯体の分解温度が 600°C 以上と高温であるため、高速の反応を必要とするミスト化学気相成長法では分解に至らずに系外に排出されてしまったためであると考えられる。今後、分解温度を低下させるような錯体構造の改良や、分解反応を促進するための添加剤の導入などを検討する必要がある。

3.3 BiOX エピタキシャル薄膜の評価

図 9a に得られた薄膜の X 線回折 $\theta-2\theta$ パターンを示す。いずれのハロゲン組成においても薄膜からは BiOX の 001 ピークのみが観察された。面直ピークのロッキングカーブの半値幅はいずれも 0.1° 程度と、結晶性は極めて良好であった(図 9b-d)。また、逆格子マッピングではいずれもスポット状のピークが観察されたこ

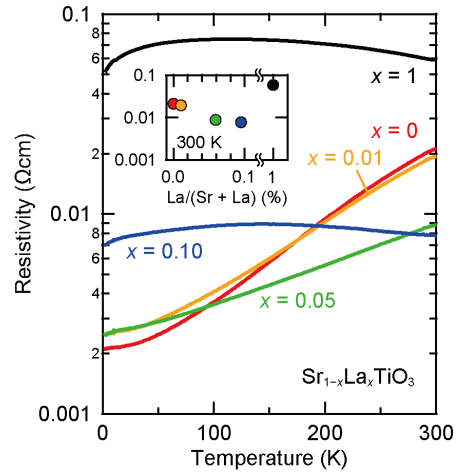


Fig. 7. Temperature dependence of the electrical resistivity for La-doped SrTiO₃ with various La contents x synthesized in the reductive condition. The inset shows the resistivity at 300 K as a function of the La content x .

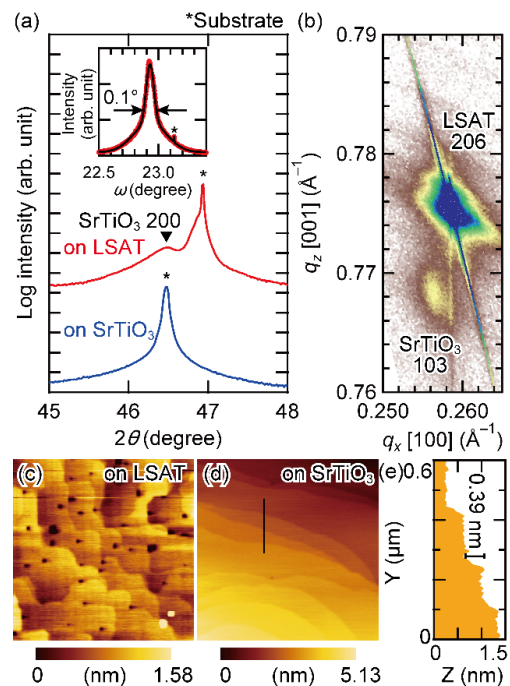


Fig. 8. (a) XRD $\theta-2\theta$ patterns of SrTiO₃ epitaxial thin films. The inset shows a rocking curve around 200 diffraction for the SrTiO₃ epitaxial thin film on the LSAT substrate. (c) XRD reciprocal space map around 103 diffraction of the SrTiO₃ epitaxial thin film on the LSAT substrate. Atomic force microscopy images of SrTiO₃ epitaxial thin films on (d) LSAT and (e) SrTiO₃ substrates. (f) Height profile of the surface morphology for SrTiO₃ epitaxial thin films on a SrTiO₃ substrate at the position indicated by black line in (d).

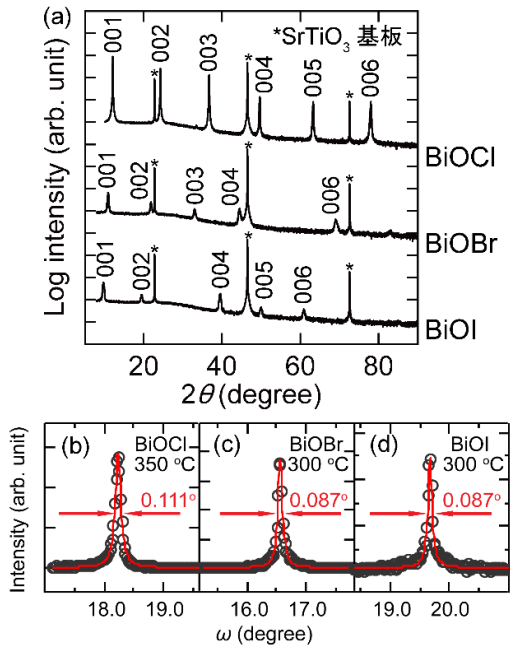


Fig. 9. (a) X-ray diffraction $\theta - 2\theta$ patterns of BiOX (X = Cl, Br, and I) epitaxial thin films. (b–d) Rocking curves around the (d) BiOCl 003, (e) BiOBr 003, and (f) BiOI 004 peaks for BiOX epitaxial thin films. The black circles and red curves denote experimental data and fitting curves, respectively.

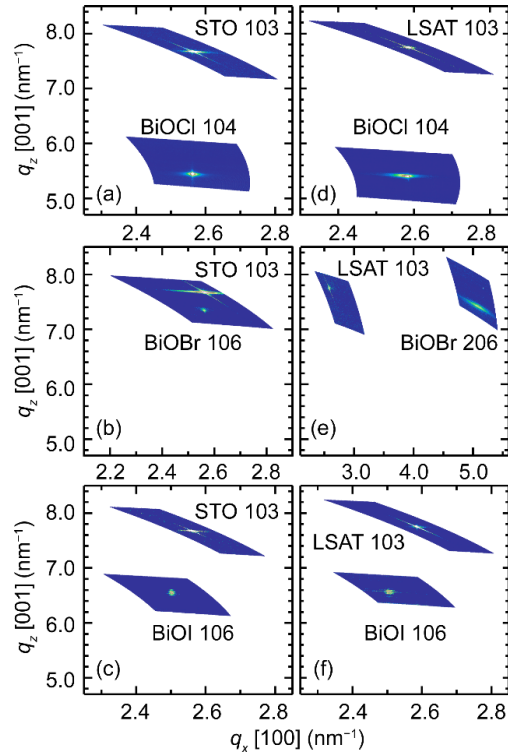


Fig. 10. Reciprocal space maps around the (a and d) BiOCl 104, (b) BiOBr 106, (c and f) BiOI 106, and (e) BiOBr 206 peaks for BiOX epitaxial thin films on (a–c) STO (001) and (d–f) LSAT (001) substrates

とから、結晶配向のそろったエピタキシャル薄膜となっていることが示された(図 10)。これは、真空プロセスなど、他の手法も含めて初めてのビスマスオキシハライドエピタキシャル合成の例である。原子間力顕微鏡観察の結果、BiOClおよびBiOBrにおいては格子定数に対応するステップテラス構造が観察された。BiOIではステップテラス構造は不明瞭であるものの、平均二乗粗さが0.62nmと高い平坦性が見られた。

図 11 に XPS スペクトルを示す。ピーク位置から Bi の価数はいずれも 3 価と見積もられた。O 2p スペクトルでは薄膜の O²⁻ イオンに由来するメインピークに加え、表面吸着した水分子のピークが観察された。ハロゲン元素にはいずれも -1 価の価数状態のみがみられ、正規組成に

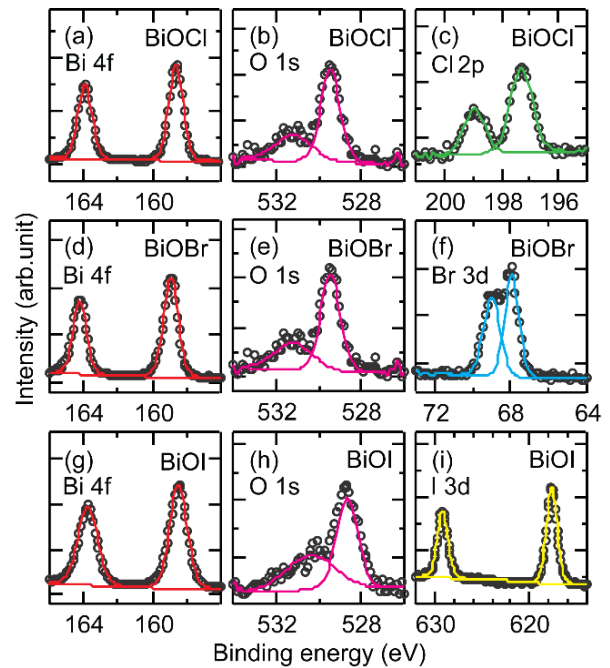


Fig. 11. XPS spectra of (a–c) BiOCl, (d–f) BiOBr, and (g–i) BiOI epitaxial thin films: (a, d and g) Bi 4f, (b, e and h) O 1s, (c) Cl 2p, (f) Br 3d, and (i) I 3d peaks.

近い薄膜が得られたことが分かった。

表1に逆格子マップから算出した各基板上でのBiOX薄膜の格子定数およびバルク体での報告値を示す。面内格子定数 a が小さく、基板に近いBiOClでは基板の格子定数に拘束され、それに伴い c 軸長が伸縮するエピタキシャル歪みの印加が観察された。BiOClよりも格子定数の大きいBiOBrは格子定数の近いSrTiO₃上では面内格子定数の拘束が見られた一方、LSAT基板上では格子緩和してバルクに近い格子定数を示した。さらに格子定数の大きいBiOIはいずれの基板上でも格子緩和していた。このような基板からのエピタキシャル歪みの印加様式は三次元的な構造を持つ酸化物薄膜と同様であり、層状構造を持つ複合アニオン化合物においても基板との格子ミスマッチを利用した歪み印加による物性開発を推進できることが示唆された。

Table 1. Lattice constants of BiOCl, BiOBr, and BiOI epitaxial thin films grown at the optimum temperatures and bulk specimens.

	BiOCl		BiOBr		BiOI	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
on STO ($a = 3.905$ Å)	3.905	7.337	3.905	8.168	3.995	9.174
on LSAT ($a = 3.868$ Å)	3.868	7.403	3.919	8.103	3.996	9.129
Bulk ⁹⁾	3.892	7.375	3.927	8.106	3.995	9.151

4. 結論

本研究では簡便な溶液プロセスによる正規組成の複合カチオン・アニオン酸化物エピタキシャル薄膜合成手法の開発に取り組んだ。複合カチオン酸化物SrTiO₃の前駆体として、分子レベルで組成が既定された二核錯体を新たに設計・合成し、ドロップキャスト法による正規組成SrTiO₃エピタキシャル薄膜の合成に成功した。一方、複合アニオン化合物として、ミスト化学気相成長法を用い、ビスマスオキシハライドBiOXエピタキシャル薄膜の合成に初めて成功した。いずれの化合物においても得られた薄膜は真空プロセスで合成される酸化物薄膜に匹敵する品質であった。より自在な組成制御に向けて更なる前駆体やプロセスの開発が望まれる。

5. 謝辞

本研究は東北大学の福村知昭教授、Zaichun Sun氏(研究当時)、Ebube E. Oyeka氏(研究当時)との共同研究として行われました。また、本研究は令和2年度(第42回)日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われました。深く感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) D. Oka and T. Fukumura, CrystEngComm 19, 2144 (2017).
- 2) S. Fujita, K. Kaneko, T. Ikenoue, T. Kawaharamura, and M. Furuta, Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys. 11, 1225 (2014).

- 3) E. E. Oyeka, D. Oka, E. Kwon, and T. Fukumura, *Inorg. Chem.* 60, 1277 (2021).
- 4) Z. Sun, D. Oka, and T. Fukumura, *Chem. Commun.* 56, 9481 (2020).
- 5) J. Son, P. Moetakef, B. Jalan, O. Bierwagen, N. J. Wright, R. Engel-Herbert, and S. Stemmer, *Nat. Mater.* 9, 482 (2010).
- 6) L. G. Hubert-Pfalzgraf, S. Daniele, J. M. Decams, and J. Vaissermann, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8, 49 (1997).
- 7) G. A. Seisenbaeva, S. Gohil, V. G. Kessler, M. Andrieux, C. Legros, P. Ribot, M. Brunet, and E. Scheid, *Appl. Surf. Sci.* 257, 2281 (2011).
- 8) Y. Chi, P. F. Hsu, J. W. Lan, C. L. Chen, S. M. Peng, and G. H. Lee, *J. Phys. Chem. Solids* 62, 1871 (2001).
- 9) E. Keller and V. Kramer, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, 60, 1255 (2005).