



アナターゼ型 TiO₂ 薄膜中の格子間酸素の解析

簾 智仁, 一杉 太郎
東京大学

キーワード：透明導電膜, アナターゼ型 TiO₂

[緒言] Nb ドープしたアナターゼ型の TiO₂ (Ti_{1-x}Nb_xO₂: TNO) 薄膜は優良な透明導電体である。その抵抗率 ρ は $2.3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ (300 K)、内部透過率は可視光領域において 97% 以上であり^[1]、Sn ドープ In₂O₃ に匹敵する。TNO は、Nb を Ti と同型置換することでキャリアが放出され、導電性が発現する。一方で、伝導性 TNO 薄膜を酸素雰囲気中でアニール処理すると、このキャリアが消失し、高抵抗化することが知られており、TNO におけるキャリア放出機構には、薄膜中の酸素が影響していることが示唆される^[2]。これまでに、理論計算によって、絶縁化した TNO では、分子状の格子間酸素が生成することでキャリアが駆逐されるモデルが提案されているが^[3]、薄膜中の格子間酸素の構造や化学状態を実験的に確かめた報告はない。偏光 X 線吸収(XAS)のスペクトル強度は、結合の方向と入射 X 線の電場ベクトルとがとくる角度に依存する。したがって、薄膜の結晶面方位が規定されたエピタキシャル薄膜を用いれば、X 線の入射方向との角度を変化させながら、偏光 XAS スペクトルを取得することで、Ti および Nb L 吸収端からこれらの元素の 3d および 4d 軌道のそれぞれの電子状態について方位依存性を解析できる。そこで、本研究では、導電性と絶縁性の TNO エピタキシャル薄膜の偏光 XAS スペクトルを解析することで、化学状態と局所構造を実験的に捉え、TNO のキャリア放出機構を明らかにすることを目的とした。

[実験方法] 導電性の TNO エピタキシャル薄膜の作製には、高周波マグネトロンスパッタリング法を用いた。ターゲットには Ti_{0.94}Nb_{0.06}O₂ 焼結体を用い、基板には LaAlO₃ (LAO) (100)単結晶基板を使用した。成膜条件は、成膜温度 400°C、O₂/(Ar + O₂)流量比は 0.3%、全圧は 1.0 Pa、RF 出力は 100 W 成膜時間は 50 min とすることで、膜厚が約 100 nm の導電性 TNO 薄膜を得た。続いて、得られた試料を大気中 400°C で 30 分間アニール処理することで絶縁化させた。両試料について、X 線回折 (XRD) 法の対称面測定と極点図測定により結晶構造解析と配向性を評価した。次に、Ti および Nb L 吸収端からこれらの元素の 3d および 4d 軌道の電子状態を偏光 XAS スペクトルにより評価した。今回は、基板と X 線の電場ベクトルとの成す角 (θ) が 90°と 30°の 2 条件で計測を実施した。

[結果と考察] (001)配向したアナターゼ型 TNO エピタキシャル薄膜を LAO (100)単結晶基板上に成膜した。試料の結晶性や配向性は、アニール後も変わらないことを確認した。次に、Ti の L₃吸収端 XAS スペクトルを取得した (Fig. 1 は $\theta = 90^\circ$ でのスペクトル)。その結果、絶縁性試料において、Ti 3d の t_{2g} と e_g 軌道に由来する吸収強度が、それぞれ低エネルギーシフトおよび増加することが明らかになった。さらに、t_{2g} 軌道についてはその強度も増加した。これは、rutile 型 TiO₂ に見られる面内に圧縮のかかった構造と一致する。さらに、t_{2g} 軌道の強度増加は、キャリア電子数の減少に由来すると考えられる。今後は、Nb の 4d 軌道や酸素の電子状態と比較することで、導電性/絶縁性試料の構造変化の全体像を捉える。

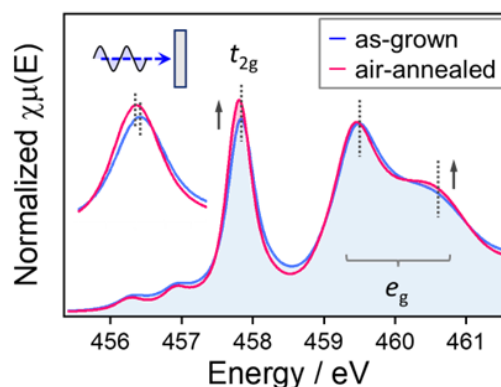


Fig. 1 Ti L₃-edge X-ray absorption spectra for the (blue) as-deposited conductive and (red) after insulative Nb-doped TiO₂ thin films.

参考文献：[1] Y. Furubayashi et al., *Appl. Phys. Lett.* 88, 226103 (2006)/ [2] H. Nogawa et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 041102 (2010)/ [3] H. Kamisaka et al., *J. Chem. Phys.* 131, 034702 (2009)