



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 線吸収微細構造(XAFS)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つ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 XAFS スペクトルを取得することで、Ti K 吸収端からは Ti-O の、Nb K 吸収端からは Nb-O の配位数および結合間距離の方位依存性に関する情報を取得できる。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 XAFS 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 と Nb の化学状態および局所構造を偏光 XAFS 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が垂直/水平の 2 条件で計測し、EXAFS スペクトルをフーリエ変換することで動径分布関数(RDF)を得た。

【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 K 吸収端 EXAFS スペクトルから得た動径分布関数を示す (Fig. 1)。導電性から絶縁性へと変化するのに伴い、第一隣接位置のピーク強度が低下したことから、TiO₂ の TiO₆ は、絶縁性試料においてその構造対称性が大きく低下することが分かった。今後は、Nb の局所構造と酸素の化学状態を含めて、さらに詳細な検証を進める。

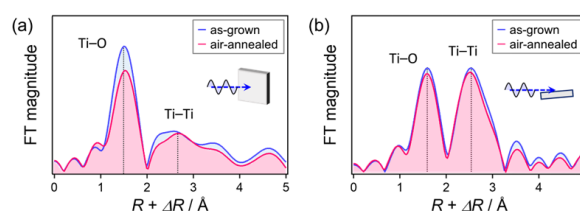


Fig. 1 Fourier-transformed (FT) magnitudes of k^3 -weighted Ti K-edge extended X-ray absorption fine structure signals for the (blue) as-deposited conductive and (red) after insulative Nb-doped TiO₂ thin films. Data is collected