



アナターゼ型 TiO₂ エピタキシャル薄膜の局所構造解析

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。これまでに、TNO 薄膜の電気伝導特性は成膜後アニール条件に強く依存することが分かっている。TNO 薄膜を純 O₂ ガス中でアニールすると高抵抗化するのに対し、純 H₂ ガス中でアニールすることで、低い低抵抗率が回復する。コアレベル X 線光電子分光により、O₂ アニールによって Nb⁴⁺ に対する Nb⁵⁺ の濃度が増加する傾向があり、Nb ドナーによって放出されたキャリアが O₂ アニールによって生成された不純物状態によって補われていることが示唆されている[2]。一方、理論計算により、この不純物準位は Nb に結合した格子間酸素に由来することが提案されているが、実験的に格子間酸素の化学状態や幾何学的配置を明らかにした例はない。そこで本研究では、アニールによる TNO の局所構造の変化を X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により実験的に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。基板温度 400°C、O₂ / (Ar + O₂) 流量比 0.3%、全圧 1.0 Pa、成膜時間 50 min とすることで、膜厚が約 100 nm の TNO 薄膜を得た。アニールは大気中で 400°C で 30 分間行った。作製した試料について O K 吸収端 XAFS スペクトル(全電子収量法)をあいちシンクロトロンセンター BL1N2 で取得した。

〔結果と考察〕 初めに、(001)配向したアナターゼ型 TNO エピタキシャル薄膜が LAO 基板上に成膜できたことを XRD により確認した。この試料は電気伝導性をもつが、大気中でアニール処理することで絶縁化した。次に、取得した O K 吸収端 XAFS スペクトルを示す (Fig. 1)。アニール前後でほとんど同じスペクトル形状であったが、これを二回微分すると、アニール後の試料について 532 eV 付近にピークが存在することが分かった。これは高压環境中の酸素分子の 1s-1 π_g^* 遷移に対応することから[4]、試料中の酸素は分子状で存在している可能性がある。今後、Ti と Nb の局所構造解析と組み合わせることで、格子間酸素の状態を詳細に明らかにする。

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) [4] Y. Meng et al., *PNAS* 105, 11640 (2008)

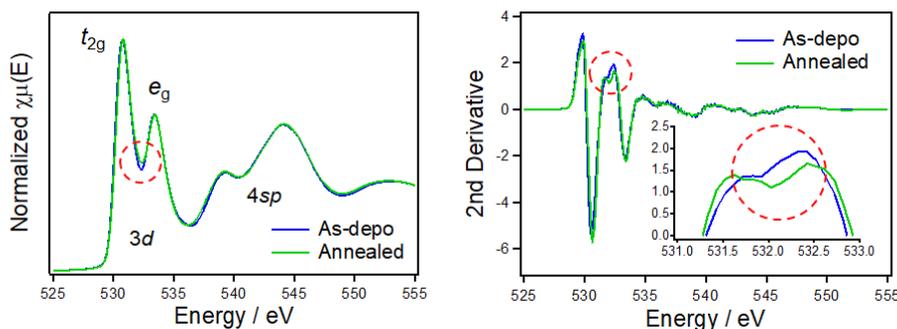


Fig.1 (left) Normalized and (right) 2nd derivative O K-edge X-ray absorption fine structure spectra of the (blue line) as-deposited and (green line) after annealed Nb-doped TiO₂ thin films.