



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。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 400°C で 30 分間行った。作製した試料の Nb と Ti の K 吸収端 XAFS スペクトル(蛍光法)をあいちシンクロトロンセンター BL5S1 にて取得した。

【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 (挿入写真、Fig.1)。同時に、薄膜は透明な青色から無色透明へと変化した。次に、Nb K 端広域 X 線吸収微細構造を取得し、フーリエ変換することで動径分布関数を得た (Fig.1)。その結果、第一隣接ピークの強度がアニール処理後によって低下し、ピーク位置が近距離側へシフトした。これは、Nb 原子の周りの酸素原子の配置対称性が低下したこと、Nb と O の原子間距離が減少したことを意味している。今後、Ti と O 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。

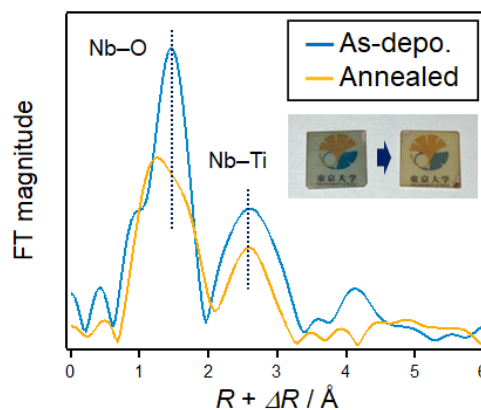


Fig.1 Fourier-transformed (FT) magnitudes of k^3 -weighted Nb K -edge extended X-ray absorption fine structure signals for the (blue) as-deposited and (yellow) after annealed Nb-doped TiO₂ thin films.

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)