



導電性チタニア中格子間酸素の構造解析

簾 智仁
東京大学

キーワード：エピタキシャル薄膜、導電性 TiO_2 、偏光 XAFS

【緒言】 Nb ドープしたアナターゼ型の TiO_2 ($\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$: 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 In_2O_3 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、分子状の格子間酸素が生成しキャリア密度が低下する機構が提案されているが、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。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 X 線吸収分光(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 $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ 焼結体を用い、基板には LaAlO_3 (LAO) (100)単結晶基板を使用した。成膜条件は、成膜温度 600°C 、 $\text{O}_2/(\text{Ar} + \text{O}_2)$ 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。得られた薄膜は、LAO(100)面の垂直方向に対して TNO の [001] 方位が平行になるように成長した (001) 配向状態である。続いて、得られた試料を大気中 600°C で 30 分間アニール処理することで絶縁化させた。チタンとニオブ、酸素イオンの電子状態を偏光 XAS スペクトルにより評価した。基板の法線ベクトルと X 線の入射ベクトルの内角が 90° と 70° となる光学配置と、さらにマジック角の計 3 条件で測定した。

【結果・考察】 成膜後の試料と大気中 600°C でアニール処理した試料の抵抗率は、それぞれ、 3.5×10^{-4} と $9.6 \times 10 \Omega \text{ cm}$ である。図 1 に、TNO の面内および面外方位に敏感な光学配置で取得した O K 吸収端 XAS スペクトルを示す。興味深いことに、アニールによって、面内/面外方位ともに 540 eV 付近のピーク強度が上昇することが分かった。これは、結晶構造が大きく歪むことで、 $[(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_6]$ ユニットを構成する酸素イオン同士が隣接することを示している。今後、Ti および Nb の局所構造解析の結果と総合的に検討し、格子間酸素の描像を具体化していく。

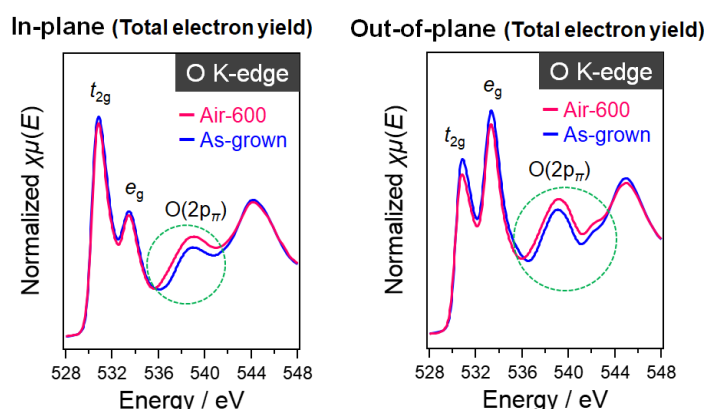


Fig. 1 O K-edge X-ray absorption spectroscopy (XAS) spectra for the as-deposited (blue), and annealed Nb-doped TiO_2 thin films at 600°C (red). The internal angle between the incident X-rays and the z-axis on the substrate surface plane is set to $\Psi = 0^\circ$, and 70° for in-plane and out-of-plane structural analysis, respectively.

- [1] Furubayashi, Y.; Hitosugi, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 252101
- [2] Nogawa, H.; Hitosugi, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, 49, 041102
- [3] Chen, B. *et al.*, *J. Appl. Phys.* **2022**, 132, 185301