



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 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 $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ 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 400°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。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。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・考察】 図 1 に、TNO の面内および面外方向に敏感な光学配置で取得した Nb K 吸収端 XAFS スペクトルのウェーブレット変換(WT)スペクトルとフーリエ変換して得た動径分布関数を示す。興味深いことに、大気中でのアニール温度に依存して、Nb イオンの第一配位圏、つまり酸素イオンの構造が大きく変化することが分かった。特に、動径分布関数からは成膜後には見られなかった明確なピークの分裂が生じていることが分かり、WT から両ピーク共に酸素に由来することが分かった。

今後は、O K 吸収端 XAFS 等の他の分析結果と総合的に検討し、格子間酸素の描像をより具体化する。

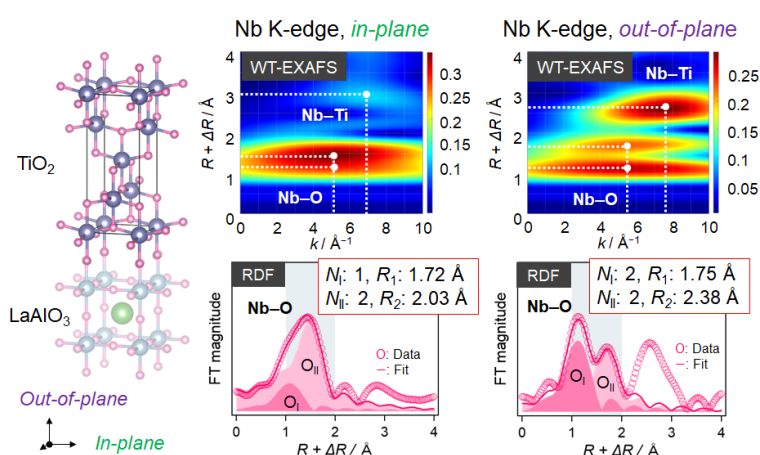


Fig. 1 (Upper panel) Wavelet transform and (bottom panel) Fourier-transformed (FT) magnitudes of k^3 -weighted Nb K-edge extended X-ray absorption fine structure signals for the annealed Nb-doped TiO_2 thin films at 600°C . The internal angle between the incident X-rays and the z-axis on the substrate surface plane is set to $\Psi = 3^\circ$, and 87° 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