

一軸加圧熱処理による酸化チタン薄膜の固相結晶化と光学・導電特性変化 Solid state crystallization of titanium oxide thin films, and modification of their optical and electric properties by post-depositional uniaxial compressive annealing

東工大物質理工¹, 神奈川県産技総研²

°(M2)生田 貴大¹, 久富 翔平¹, 大賀 友瑛¹, 金子 智^{2,1}, 松田 晃史¹, 吉本 護¹

Tokyo Tech¹, KISTECH²

°Takahiro Ikuta¹, S. Hisatomi¹, T. Oga¹, S. Kaneko^{2,1}, A. Matsuda¹, M. Yoshimoto¹

E-mail: ikuta.t.ac@m.titech.ac.jp

【はじめに】酸化チタン(Ti_xO_y)は、チタンが2~4価までの価数を示すTiOや TiO_2 、 Ti_2O_3 さらには非化学量論組成であるマグネリ相 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=4\sim 10$)など様々な酸化状態が存在する^[1]。たとえば最安定相 TiO_2 は光触媒や高屈折材料として広く適用されている。これに対して、TiO、 Ti_2O_3 やマグネリ相 Ti_4O_7 など還元型チタン酸化物は酸素欠損型組成制御が難しく、高温・強還元雰囲気でのパルスレーザー堆積(PLD)によるエピタキシャル成長、また金属-絶縁体相転移や超伝導転移などの興味深い物性が報告されているが、まだ研究例は多くない^[2,3]。一方で我々はこれまでに、 Ti_xO_y と同様に多くの非化学量論組成やマグネリ相をもつ酸化バナジウムへの一軸加圧熱処理(UCA; uniaxial compressive annealing)により、相選択的かつ可逆的な固相エピタキシーを報告してきた^[4]。このUCAプロセスと非晶質 TiO_{2-x} 前駆体薄膜を用いることで Ti_xO_y エピタキシャル薄膜の結晶相制御、また酸素非化学量論組成の構造や特性制御の知見を得ることが期待できる。本研究ではエピタキシャル Ti_xO_y の薄膜の結晶相制御とその物性探索を目的として、TiO-TiO₂間組成の薄膜合成とUCAおよび雰囲気制御アニーリングが結晶構造および電気特性に及ぼす影響を検討した。

【実験・結果】まず、KrF エキシマレーザー(波長248nm、パルス幅20ns)と TiO_{2-x} 焼結体ターゲットを用いたPLD法により、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)基板上に前駆体薄膜を作製した。堆積条件は酸素圧を約 10^{-1} Pa、基板温度を室温、レーザー強度を $\sim 1.5\text{ J/cm}^2$ とした。続いて、得られた Ti_xO_y 薄膜に面直方位の一軸圧力0~10MPaを印加し、真空中において 400°C でUCAを行った。Fig.1のXRD結果から、(a)成膜直後では非晶質膜となった一方で、(b)10MPaでUCAした試料ではルチル相(100)とアナターゼ相(112)の回折がみられた。ここで、RHEEDでは面内異方性のあるストリークパターンが観察されたことから、いずれかの相がエピタキシャル結晶化したことがわかった。Fig.2は得られた薄膜の直流四端子測定による室温抵抗率のUCA圧力依存性を示しており、印加圧力の増加に伴う導電率向上がみられた。UCAの圧力印加による薄膜密度の増大やTiの還元による効果が考えられる^[4]。講演では、UCA後の印加圧力に応じた結晶相および物性への影響についても報告する。

[1] J. S. Andersson et al., Acta Chem. Scand., 11 (1957) 1641-1652.

[2] S. Ohkoshi et al., Nat. Chem., 2 (2010) 539-545.

[3] K. Yoshimatsu et al., Sci. Rep., 2 (2017) 12544.

[4] A. Matsuda et al., Appl. Surf. Sci., 480 (2019) 956-961.

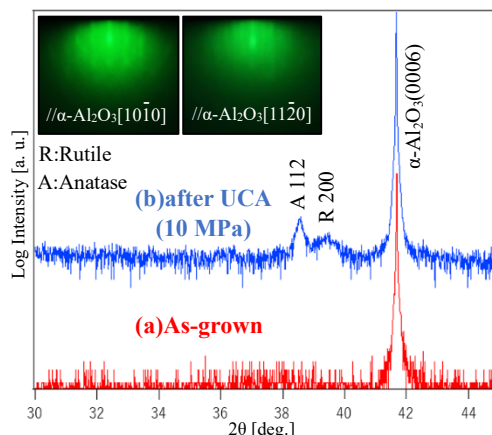


Fig. 1 XRD ($2\theta/\omega$) patterns and RHEED images of the Ti_xO_y thin film on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) substrates (a) as-grown by PLD, and (b) after UCA at 400°C under 10 MPa.

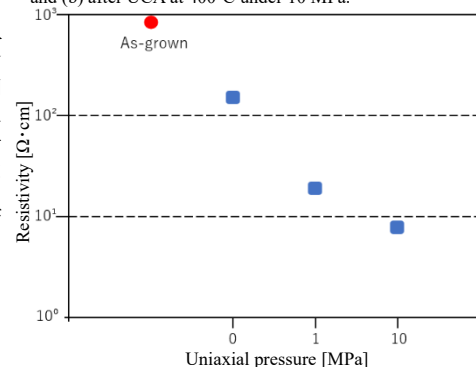


Fig. 2 Resistivity at room-temperature of Ti_xO_y thin films as-grown by PLD and after UCA under 0-10 MPa.