## Ti<sub>x</sub>Oy 薄膜の一軸加圧熱処理による固相エピタキシーと構造・物性評価

Solid-phase epitaxy, structural and property characterization of titanium oxide thin

films by uniaxial compressive annealing

## **東工大物質理工**<sup>1</sup>, 神奈川県産技総研<sup>2</sup>

°(M1)生田 貴大<sup>1</sup>, 堀松 芳樹<sup>1</sup>, 金子 智<sup>2,1</sup>, 松田 晃史<sup>1</sup>, 吉本 護<sup>1</sup>

Tokyo Tech<sup>1</sup>, KISTECH<sup>2</sup>

<sup>o</sup>Takahiro Ikuta<sup>1</sup>, Y. Horimatsu<sup>1</sup>, S. Kaneko<sup>2, 1</sup>, A. Matsuda<sup>1</sup>, M. Yoshimoto<sup>1</sup>

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

【はじめに】遷移金属酸化物である酸化チタン(Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)は、TiO<sub>2</sub>や Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> さらには非化学量論組成で あるマグネリ相 Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>(n=4~9)など様々な酸化状態が存在し<sup>[1]</sup>、その中でも最安定相 TiO<sub>2</sub>は光学 材料や光触媒として用いられている。これに対して、TiO、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やマグネリ相 Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> など還元型チ タン酸化物は、高温・強還元条件下のパルスレーザー堆積法(PLD)によるエピタキシャル成長、金 属ー絶縁体相転移や光誘起相転移が報告されている<sup>[2,3]</sup>。しかし、TiO<sub>2</sub>の高い熱力学的安定性から、 マグネリ相の酸素欠損型組成制御が難しく Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>(n=4~9)エピタキシャル薄膜の研究はまだ少な い。一方で、我々はこれまでに Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> と同様に多くの非化学量論組成相をもつ酸化バナジウム系 (V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)への一軸加圧下熱処理(UCA; uniaxial compressive annealing)により、相選択的な固相エピタキ シーを報告した<sup>[4]</sup>。このプロセスによる圧力で誘起される固相エピタキシーやトポタキシー現象 を用い、TiO<sub>2-a</sub>非晶質薄膜を前駆体とし UCA することで、密度が高い還元型結晶相の薄膜合成が 期待できる<sup>[5]</sup>。このエピタキシャル薄膜合成を介することで、酸素非化学量論組成 Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>の結晶構 造、電気特性を制御する知見が得られる。本研究では、エピタキシャル Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>薄膜の結晶相制御と その物性探索を目的として、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板上における TiO-TiO<sub>2</sub> 間組成のエピタキシャル薄 膜合成と UCA および雰囲気制御アニーリングが結晶構造と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 248 nm、 パルス幅 20 ns)と TiO<sub>2-δ</sub> 焼結体ターゲットを用いた PLD 法により、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) 基板上に前駆体となる F Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>薄膜を作製した。堆積条件は酸素圧を約 10<sup>-3</sup> Pa、 基板温度を室温、レーザー強度を~1.5 J/cm<sup>2</sup>とした。続い て、得られた Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜に面直方位の一軸圧力(0-30 MPa)を印加して UCA を行った。UCA には熱ナノインプ S リント装置を用い、Ar ガスパージ後 20 hPa の真空中に おいて、400°C, 1hr の条件でアニールした。Fig.1 で示し た 10 MPa の UCA 後の XRD 測定では、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の面直方 位の(001)配向を示す回折が得られ、また RHEED では面 内3回対称性を示す二種類のストリークが観測された ことから薄膜が固相エピタキーしたことが明らかにな った。Fig.2 で示した UCA 後の温度一電気抵抗率測定結 果では、半導体的挙動を示した。本講演では、UCA によ cio る固相結晶化の影響、物性評価についても報告する。

- [1] J. S. Andersson, Acta Chem. Scand. 11 (1957) 1641.
- [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.
- [5] N.E. Brese et al., Acta Cryst., 17 (1991) 413.



\*  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrate

Fig.2 Temperature dependent resistivity of  $Ti_2O_3(001)$  thin film after UCA at 400  $^\circ\!\mathrm{C}.$ 

Temperature [K]