

## 還元型酸化タングステン薄膜のパルスレーザー堆積および導電性評価

## Pulsed laser deposition and conduction property of reduced tungsten oxide thin films

東工大 物質理工<sup>1</sup>, 神奈川産技総研<sup>2</sup>○(M1)加藤 礼雄<sup>1</sup>, 庄司 拓貴<sup>1</sup>, 金子 健太<sup>1</sup>, 金子 智<sup>2,1</sup>, 吉本 護<sup>1</sup>, 松田 晃史<sup>1</sup>Tokyo Tech<sup>1</sup>, KISTEC<sup>2</sup>,○Reo Kato<sup>1</sup>, H. Shoji<sup>1</sup>, K. Kaneko<sup>1</sup>, S. Kaneko<sup>2,1</sup>, M. Yoshimoto<sup>1</sup>, Akifumi Matsuda<sup>1</sup>

E-mail: kato.r.ak@m.titech.ac.jp

【緒言】酸化タングステン( $W_xO_y$ )は  $W^{6+} \sim W^{2+}$ の広い酸化状態をとり得るため、 $\alpha \sim \varepsilon$ 型の酸化相  $WO_3$ や還元相  $WO_2$ のほか、 $W_{18}O_{49}$ をはじめ Magnéli 相( $W_nO_{3n-1}$ )など混合原子価化合物も知られる<sup>[1,2]</sup>。酸化相  $WO_3$ はバンドギャップ  $E_g \sim 2.7$  eV の n 型半導体であり、エレクトロクロミック、ガスセンサ、水分解光触媒などとしての応用があり<sup>[3,4]</sup>、たとえば  $WO_2$ や  $WO_{3-\delta}$ など還元相では d 軌道の部分的占有による金属的導電性が示されている。さらに  $WO_{2.90}$ やタングステンブロンズ  $M_xWO_3$  (M: Na, K...)の超伝導も知られる<sup>[5]</sup>。これまでに  $WO_{3-\delta}$ 薄膜は MOCVD、MBE などの方法により作製され、酸素不定比性・構造と光学特性・導電特性などとの相関が研究されてきた<sup>[6]</sup>。その中でスパッタやパルスレーザー堆積(PLD)など物理気相法では、金属 W や  $WO_3$ をターゲットに用いて研究されてきた<sup>[7]</sup>。一方、還元型結晶である  $WO_2$ 相や Magnéli 相のエピタキシーの報告は極めて少ない。これらの薄膜では、結晶歪やドーピングが物性に及ぼす影響に関する知見が得られると期待できる。本研究では、還元型酸化タングステン薄膜における構造と物性の制御を目的として、還元型ターゲットを用いた  $W_xO_y$ エピタキシャル薄膜の作製と結晶相制御を検討した。

【実験と結果】薄膜は KrF エキシマレーザー( $\lambda=248$  nm、 $d \sim 20$  ns)および還元型  $W_xO_y$ ターゲットを用いた PLD により、超平坦  $\alpha-Al_2O_3$  (0001)基板上に作製した。成膜の雰囲気は  $1.0 \times 10^{-3}$  Pa の  $O_2$ 気流中、基板温度は室温(非加熱)および 973 K とした。また、レーザー条件はフルエンス  $\sim 1$  J/cm<sup>2</sup>、繰返し周波数 5 Hz とした。Fig.1 はそれぞれの基板温度で成長させた  $W_xO_y$ 薄膜( $t \sim 70$  nm)の XRD 測定結果および RHEED 観察像である。室温での PLD により得られた  $W_xO_y$ 薄膜では、38° 近傍にブロードな回折がみられ非晶質であった。その一方、973 K で堆積された薄膜では、還元相である正方晶  $WO_2$  {010}、単斜晶  $W_{18}O_{49}$  {312}、斜方晶  $W_3O_8$  {035}の回折がみられた。この薄膜(973 K)について RHEED 観察では、面内異方性を示すストリークパターンがみられたことから、これら還元相が同時に混相エピタキシャル成長したことが示された。また、室温および 973 K の基板温度で得られた非晶質およびエピタキシャル薄膜の抵抗率は  $\sim 1.5 \times 10^2$   $\Omega$ m および  $\sim 5.4$   $\Omega$ m であり、還元相の配向結晶化による導電性の向上が得られた。講演では、ターゲットの酸化状態、基板温度や成膜  $O_2$ 圧による結晶成長への影響、また導電率の温度依存性など物性についても発表する。

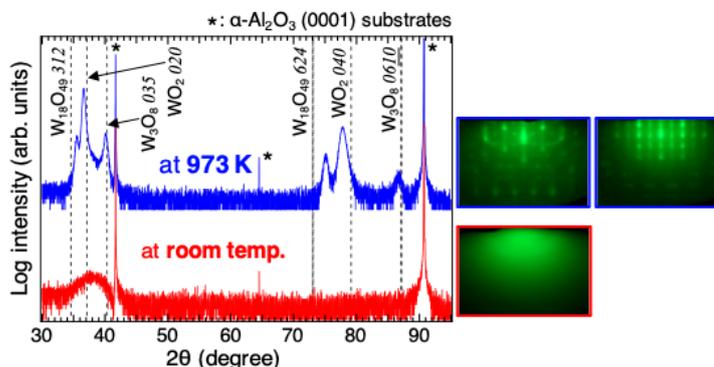


Fig.1 XRD ( $2\theta/\omega$ ) results and RHEED patterns of the tungsten oxide thin films grown by PLD on  $\alpha-Al_2O_3$  (0001) at room temperature and 973 K using a reduced  $W_xO_y$  target.

[1] D. B. Migas et al., *J. Appl. Phys.* **130**, 093713 (2010).[2] J. Habainy et al., *J. Nucl. Mater.* **506**, 26–34 (2018).[3] A. Rougier et al., *Appl. Surf. Sci.* **153**, 1–9 (1999).[4] M. Penza et al., *Sens. Actuators B Chem.* **50**, 9–18 (1998).[5] Ch. J. Raub et al., *Phys. Rev. Lett.* **13**, 746–747 (1964).[6] Y. Du et al., *Appl. Phys. Lett.* **105**, 051606 (2014).[7] M. Gillet et al., *Thin Solid Films* **467**, 239–246 (2004).