

Ag(100)上に作成したバナジウム酸化物超薄膜の評価 Characterization of vanadium oxide ultrathin films grown on Ag(100)

中村卓哉¹, 杉崎裕一¹, 石田周平¹, 枝元一之^{1,*}, 小澤健一²

¹立教大学理学部、〒171-8501 東京都豊島区西池袋 3-34-1

²東京工業大学大学院化学専攻 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Takuya Nakamura¹, Yuichi Sugizaki¹, Shuhei Ishida¹, Kazuyuki Edamoto^{1,*} and Kenichi Ozawa²

¹Rikkyo University, Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo, 171-8501, Japan

²Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8550, Japan

1 はじめに

金属表面上に作製した数原子層の酸化物薄膜 (oxide nanolayers) は、その低次元性および下地との相互作用に起因して、バルク結晶と異なる構造を取る上に物理的・化学的性質も異なる場合が多く、新たな機能性材料として注目を集めている[1]。中でも、バナジウム酸化物薄膜は、金属表面上で様々な薄膜特有の構造をとり、また薄膜化することで著しく触媒活性が高まることが知られており[2]、学術・応用両面から興味もたれる。酸化物薄膜を形成する基板金属として、Ag は数層の酸化物薄膜を形成する際に殆ど酸化を受けず、エピタキシャル成長を可能とする基板としてモデルシステムの構築によく利用されている。中でも Ag(100) は、単位格子 ($a = 0.409$ nm) が VO(100) の単位格子 ($a = 0.407$ nm) と極めてよく整合し、VO を成長させる基板として有望である。VO は、単純な構造を持つ強相関係として、特に理論の側面から電子状態について興味を持たれているが、大気圧下では合成が困難なために実験的研究は殆ど行われていない。Ag(100) 上に VO 薄膜が合成できれば、ほとんど歪のない薄膜単結晶が得られると期待でき、現在のところ不明の電子状態の解明が期待できる。特に、V 酸化物 (V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3) 特有の金属絶縁体転移 (MIT) は、その存在自体が VO については不明であり、VO 単結晶薄膜が合成できればそれに対する MIT の探査により物性物理学における 1 つの謎を解明できると期待される。

我々は、Ag(100) 上に酸素雰囲気下でバナジウムを蒸着することにより酸化物薄膜の合成を試み、種々の条件を系統的に探査することで、(1×1)、hexagonal、および(4×1)の LEED パターンを示す 3 種類の結晶薄膜が合成できることを見出した[3]。今回、我々は高エネ研、PF の共同利用実験(2012S-006、2015G005)として(1×1)、hexagonal の LEED 像を示す薄膜について PES および NEXAFS 測定を行った。

2 実験

Ag(100) は、超高真空系内で Ar^+ イオン衝撃と加熱 ($450^\circ C$) を繰り返して清浄化した。(1×1) 薄膜は、室温で Ag(100) 上に 3.7×10^{-9} Torr の酸素雰囲気下で V を蒸着し、その後 $450^\circ C$ で 30 分加熱することで作

製した。V の蒸着は、電子ビーム蒸着源 (Omicron EFM3) を用いて行った。hexagonal 薄膜は、Ag(100) 上に 3.7×10^{-7} Torr の酸素雰囲気下で V を蒸着し、その後室温で薄膜を 3.7×10^{-9} Torr の酸素雰囲気下で放置し、その後 $450^\circ C$ で 30 分加熱することで作製した。光電子分光 (PES)、および NEXAFS 測定は、KEK、PF の BL-13B において、アンジュレータ光源を用いて行った。PES 測定は、Gamma Data/Scientia SES200 電子エネルギー分析器を用いて行った。NEXAFS 測定は、放出電子の検出、および試料の光電子電流の測定 (全電子収率法) により行った。いずれの場合も、スペクトルは分析槽とミラー槽の間に挿入した金メッシュの光電子電流により規格化した。分析槽の基底圧は、 3.8×10^{-10} Torr であった。

3 結果および考察

Ag(100) 上に 3.7×10^{-7} Torr の酸素圧下でバナジウムを蒸着し、 3.7×10^{-7} Torr の酸素圧下で 30 分放置し、その後 $450^\circ C$ でアニールして作製した hexagonal 薄膜の V 2p、O 1s 内殻 PES スペクトルを図 1 に示す。515.3、523 eV に見られる V 2p_{3/2}、2p_{1/2} ピークは多重項分裂のためブロードな形状を示す。これらのピーク位置、並びにスペクトル形状は、これまでに報告されている V_2O_3 のものとほぼ一致する[3]。

図 2 は、この薄膜について測定した V L 端 - O K 端 NEXAFS スペクトルである。

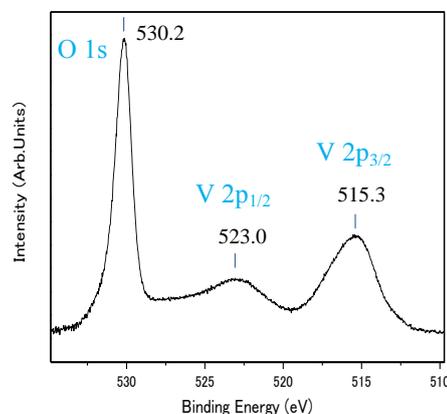


図 1. Hexagonal 薄膜の内殻 PES。

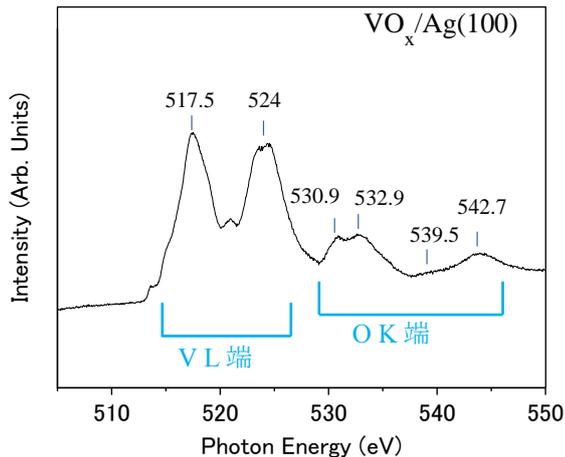


図 2. Hexagonal 薄膜の NEXAFS。

V 酸化物の NEXAFS では、一般に V L_{3/2} 端のピークがシャープで、かつそのピークエネルギー (E) が V の酸化数 (n) と $E = 0.7n + 515.5$ (eV) の関係をもつことが知られている [4]。測定値 (517.5 eV) より見積もれる酸化数は 2.9 であり、この結果も薄膜が V₂O₃ であることを示している。

この薄膜の LEED パターンは、互いに直交する結晶軸を持つ六方晶の二次元格子のダブルドメインが形成されていることを示している。パターンの解析より、これらの二次元格子の格子定数は 0.50 nm であることが分かった。これは、室温における V₂O₃ の最安定相であるコランダム V₂O₃ の格子定数とほぼ一致しており、形成された薄膜はコランダム V₂O₃ の (0001) 薄膜と同定した [3]。

Ag(100) 上に 3.7×10^{-9} Torr の酸素圧下でバナジウムを蒸着し、その後 450°C で 30 分アニールすると、(1×1) LEED パターンを示す薄膜が形成される。この薄膜の VL 端 - OK 端 NEXAFS スペクトルを図 3 に示す。

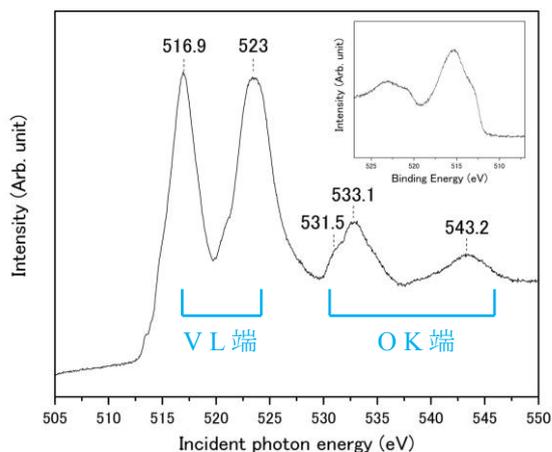


図 3. (1×1) 薄膜の NEXAFS (挿入図は V 2pPES スペクトル)

実験式 $E = 0.7n + 515.5$ (eV) を用いて、測定値 (516.9 eV) より酸化数を見積もると $n = 2.0$ となり、LEED が (1×1) であることと合わせて、VO(100) 薄膜が形成されたことが伺える。図 3 の挿入図は、(1×1) 薄膜の V 2p スペクトルである。VO は大気圧下では合成できず、これまでほとんど研究例がないので V 2p スペクトルの過去の文献との比較は難しいが、予想通り多重項分裂により複雑な形状となっていることが確認される。OK 端 NEXAFS における 530.9、532.9 eV のピークは、O 2p - V 3d 準位を終状態とする遷移に相当する。VO の場合、t_{2g}[↑] バンドを 3 つの電子が占有するため、光励起の終状態は e_g バンドのみとなり、この領域には 1 つのピークが観測される。今回の場合、膜厚が 0.5 nm の超薄膜を作成しているため、膜中のバナジウム原子は 6 配位になれず、対称性が本来の O_h から C_{4v} に低下したため、e_g バンドが分裂して 2 つのピークが出現したと考えられる。本研究より得られた、Ag(100) 上の VO(100) 薄膜の構造モデルを図 4 に示した。

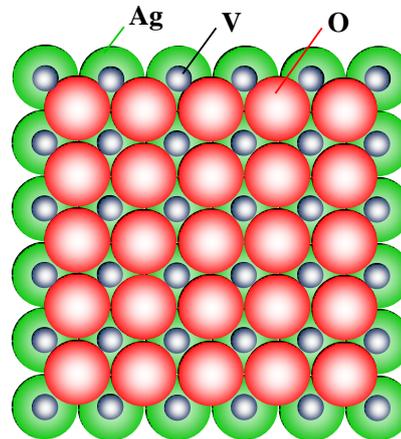


図 4. Ag(100) 上の VO(100) 薄膜の構造モデル

謝辞

本研究を行うに当たり、お世話になった PF のスタッフの皆様、特に間瀬一彦先生に深く感謝いたします。本研究は、科研費 [基盤研究 (C)、課題番号: 16K05409] の補助を受けて行った。また本研究は、文部科学省私立大学戦略的基盤形成支援事業「設計に基づく分子自在制御の化学」(平成 25 年 - 29 年) の助成のもとに行った。

参考文献

[1] J. Libuda and H. -J. Freund, Surf. Sci. Rep. **57** (2005) 157.
 [2] H. Bosch and F. Janssen, Catal. Today **2** (1988) 369.
 [3] T. Nakamura et al., Jpn. J. Appl. Phys. **55** (2016) 075501.
 [4] J. G. Chen et al., Surf. Sci. **321** (1994) 145.