

## Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の電子状態 Electronic structures of Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films

吉松公平<sup>1,\*</sup>, 黒川輝<sup>1</sup>, 大友明<sup>1,2</sup><sup>1</sup>東京工業大学物質理工学院

〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

<sup>2</sup>東工大元素戦略, 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259Kohei YOSHIMATSU<sup>1,\*</sup> Hikaru KUROKAWA<sup>1</sup>, and Akira OHTOMO<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan<sup>2</sup>MCES, 4259 Nagatsuda-cho, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa, 226-8503, Japan

### 1 はじめに

コランダム型構造を持つ Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 450 K 付近で温度幅の広い金属絶縁体転移を示す。二酸化バナジウム (VO<sub>2</sub>) と異なり、電子相転移に構造相転移を伴わず、コランダム型構造のまま結晶の *c* 軸長と *a* 軸長の比 *ca* が大きく変化する[1]。高温では *c* 軸長の伸長で Ti<sup>3+</sup>-Ti<sup>3+</sup> 二量体が不安定し、金属状態となる。このように Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は結晶格子と電子相が密接に関係する系であり、エピタキシャル応力による格子変形を利用した電子相制御が期待できる。本研究では同様にコランダム型構造を持つサファイア ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 基板上に Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を形成し、放射光光電子分光と X 線吸収分光による電子状態観測を行った。

### 2 実験

Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜はパルスレーザー堆積(PLD)法を用いて *a* 面および *c* 面  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に作製した。薄膜で Ti<sup>3+</sup> 状態を実現するため、ターゲットにも Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多結晶を用いた。PLD チャンバーには不活性の Ar ガスを分圧 10<sup>-3</sup> Torr で導入し、残留ガスによる酸化を防いだ。

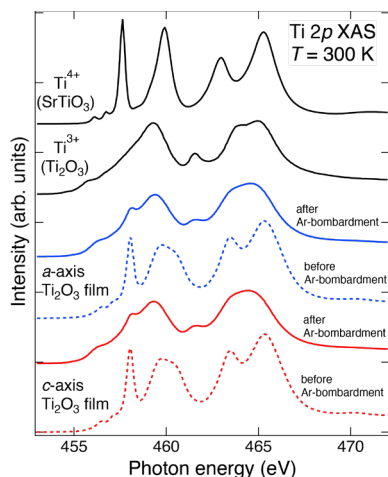


図 1: Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の Ti L 端 X 線吸収スペクトル。比較のため、SrTiO<sub>3</sub>(Ti<sup>4+</sup>)とバルク Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Ti<sup>3+</sup>)の X 線吸収スペクトルも同様に示す[2]。

薄膜合成時の基板温度は 950°C に設定した。X 線回折測定から合成した薄膜の構造を評価し、基板と同様の配向を示す単結晶 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜が得られていることを確認した。

光電子分光と X 線吸収分光測定は、BL2A に常設された光電子分光測定装置を用いて室温で行った。Ti 2*p* 内殻スペクトルは  $h\nu = 800$  eV の軟 X 線を用い、エネルギー分解能はおよそ 200 meV とした。Ti L 端の X 線吸収分光測定は全電子収量法にて行った。電子分光測定前に準備槽にて Ar スパッタで薄膜を削り、表面に形成された酸化層を取り除いた。

### 3 結果および考察

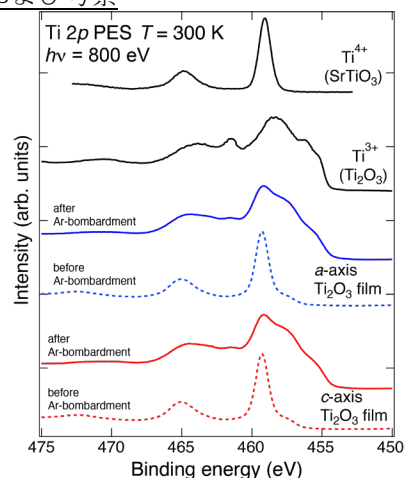


図 2: Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の Ti 2*p* 内殻スペクトル。比較のため、SrTiO<sub>3</sub>(Ti<sup>4+</sup>)とバルク Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Ti<sup>3+</sup>)の Ti 2*p* 内殻スペクトルも同様に示す[2]。

図 1 に *a* 面および *c* 面  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に作製した Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の Ti L 端 X 線吸収スペクトルを示す。Ar スパッタ前は Ti<sup>4+</sup> に対応する 4 つのピークが観測され、表面酸化層の影響を強く受けているとわかる。Ar スパッタを行うとスペクトルが大きく変化し、Ti<sup>3+</sup> に相当する形状を取る。スパッタ後も  $h\nu = 458$  eV に小さなピークが見られ、Ti<sup>4+</sup>(SrTiO<sub>3</sub>)や Ti<sup>3+</sup>(Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のリファレンスとの比較から Ti<sup>4+</sup> 由来であると判断できる。この Ti<sup>4+</sup> が表面酸化層によるもの

か薄膜中の酸素過剰に由来するかを明らかにするにはさらなる実験が必要である。これらの結果から、わずかな  $\text{Ti}^{4+}$ 成分が観測されたものの Ar スパッタによる表面酸化層の除去が非常に有効である。

図 2 に  $a$  面および  $c$  面  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  基板上に作製した  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜の Ti 2*p* 内殻スペクトルを示す。吸収スペクトルと同様に Ar スパッタ前は  $\text{Ti}^{4+}$ のスペクトル形状を示すが、Ar スパッタ後には  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  のリファレンスと良く似た形状を持つことがわかる。 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ の Ti 2*p* 内殻スペクトル形状は複雑で、同様に  $\text{Ti}^{3+}$ を持つペロブスカイト型 Ti 酸化物のそれと大きく異なっている[3]。理論計算によると、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ の Ti 2*p* 内殻スペクトルは  $\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$ の二量体を反映した  $\text{Ti}_2\text{O}_9$  クラスタにより初めて再現できると報告されている[2, 4, 5]。 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜でバルクと同等のスペクトル形状が得られたことから、薄膜でも  $\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$ の二量体形成が示唆される。一方で、バルクと比較して全体的にピーク形状が曖昧なことから、酸素の選択スパッタによる  $\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$ 二量体の不安定化が示唆される。よって今後は大気暴露することなく薄膜を持ち込み、電子分光測定を行うことで薄膜本来の電子状態の観測を計画している。

#### 4 まとめ

本研究ではパルスレーザ堆積法で作製した  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜の放射光光電子分光と X 線吸収分光測定を行った。測定前に薄膜を Ar スパッタすることで、表面酸化層の影響のないスペクトルを得ることができた。その結果、Ti 2*p* 内殻、Ti *L* 端から  $\text{Ti}^{3+}$ に由来する明瞭なスペクトルが観測された。特に、Ti 2*p* 内殻からはバルク同様の  $\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$ 二量体に起因する電子状態が得られた。

#### 参考文献

- [1] C. N. R. Rao *et al.*, Phys. Lett. 27A, 271 (1968).
- [2] C. F. Chang *et al.*, Phys. Rev. X 8, 021004 (2018).
- [3] K. Mizokawa *et al.*, Phys. Rev. B 54, 8446 (1996).
- [4] A. Tanaka, J. Phys. Soc. Jpn. 73, 152 (2004).
- [5] H. Sato *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 75, 053702 (2006).

#### 成果

- [1] K. Yoshimatsu, H. Kurokawa, K. Horiba, H. Kumigashira, and A. Ohtomo, “Large anisotropy in conductivity of  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  films” APL Mater. 6, 101101 (2018).
- [2] K. Yoshimatsu, O. Sakata, and A. Ohtomo, “Superconductivity in  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  and  $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$  films” Scientific Reports 7, 12544 (2017).
- [3] H. Kurokawa, K. Yoshimatsu, O. Sakata, and A. Ohtomo, “Effects of phase fraction on superconductivity of low-valence eutectic titanate films” J. Appl. Phys. 122, 055302 (2017).