

放射光光電子分光と X 線吸収線二色性を用いた Ti_2O_3 薄膜の電子状態解析 Electronic structures of Ti_2O_3 films studied by photoemission spectroscopy and x-ray absorption linear dichroism

吉松公平^{1,2,*}, 長谷川直人¹, 志賀大亮^{1,3}, 組頭広志¹⁻³

¹ 東北大学多元物質科学研究所 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

² 東工大元素戦略, 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

³ 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
Kohei YOSHIMATSU^{1,2,*}, Naoto HASEGAWA¹, Daisuke SHIGA^{1,3} and Hiroshi KUMIGASHIRA¹⁻³

¹IMRAM, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

²MCES, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8503, Japan

³Photon Factory, Institute of Materials Structure Science,
High Energy Accelerator Research Organization,
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

コランダム型構造を持つ Ti_2O_3 は、450 K 付近で温度幅の広い金属絶縁体転移 (MIT) を示す。MIT に伴い結晶の c 軸長と a 軸長の比率 (c/a 比) も大きく変化する。そのため、 Ti_2O_3 では MIT と格子変形の関連が長年に渡り指摘されている[1]。しかし、バンド計算から得られる電子状態では、 c/a 比の変化に伴う a_{1g} と e_g^π バンドの重なりは見られず、 Ti_2O_3 における MIT の起源は未だ明らかになっていない[2]。近年、バルク単結晶を用いた偏光依存 X 線吸収分光測定から、 a_{1g} 軌道と e_g^π 軌道の電子占有率の温度変化が報告され、MIT が軌道占有率の変化を起源とする説が提唱されている[3]。

我々のグループでは、薄膜を用いて Ti_2O_3 の MIT に関する研究を進めている。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上に合成した Ti_2O_3 薄膜では、転移温度は 200–300 K とバルク体より低温であるものの、MIT を示すことを明らかにしている[4]。そこで本研究では、放射光光電子分光と X 線吸収線二色性測定を行い、 Ti_2O_3 薄膜における MIT と軌道占有率の変化の関係を明らかにすることを目的とした。

2 実験

Ti_2O_3 薄膜はパルスレーザー堆積法を用いて $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)基板上に合成した。基板温度を 1000°C、酸素分圧を 5×10^{-7} Torr とし、ターゲットには TiO 焼結体を用いた。X 線回折測定から、面直(0001)配向した単結晶 Ti_2O_3 薄膜が得られていることを確認した。表面酸化を防ぐため、合成した薄膜は可動式の試料搬送システムを用い、真空度 $< 10^{-9}$ Torr を保ちながら東北大から KEK-PF に持ち込んだ。

放射光光電子分光および X 線吸収線二色性測定は KEK-PF の BL2 で行った。測定は低温 (100 K) と高温 (350 K) で行った。Ti 2*p* 内殻スペクトルは $h\nu = 1486.6$ eV で測定を行った。X 線吸収線二色性測定は

偏光ベクトルが薄膜表面と平行および 60° の配置で行なった。後者に数学的な処理を行うことで、光の偏光ベクトルが薄膜表面と垂直な成分を算出した。

3 結果および考察

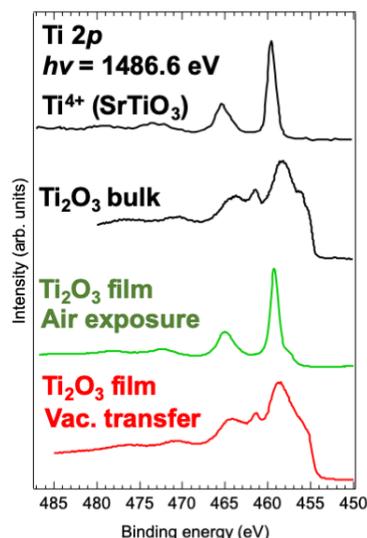


図 1. Ti_2O_3 薄膜の Ti 2*p* 内殻スペクトル。真空搬送 (赤色) と大気暴露後 (緑色) でスペクトル形状が大きく異なっている。参考に室温で測定した Ti_2O_3 バルク体[3]と $\text{SrTiO}_3(\text{Ti}^{4+})$ の Ti 2*p* 内殻スペクトルを示す。

図 1 に Ti_2O_3 薄膜の Ti 2*p* 内殻スペクトルを示す。真空搬送した試料は、結合エネルギー 456 eV と 461 eV に特徴的なサテライト構造を持ち、複雑なスペクトル形状を示している。 Ti_2O_3 バルク体でも同様のスペクトルがみられており、サテライト構造は Ti_2O_3 の c 軸方向に形成する $\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$ の二量体由来する[3]。この結果は、電子状態の観点からも合成し

た薄膜がコランダム型構造を持つ Ti_2O_3 であることを示している。さらに、真空搬送した Ti_2O_3 では Ti^{4+} の成分が見られておらず、薄膜の表面酸化がほとんど起こっていないことを示している。対して大気暴露した薄膜では、スペクトル形状は SrTiO_3 (Ti^{4+}) のものと非常によく一致した。これらの結果は、 Ti_2O_3 薄膜における可動式の試料搬送システムの有効性も示している。

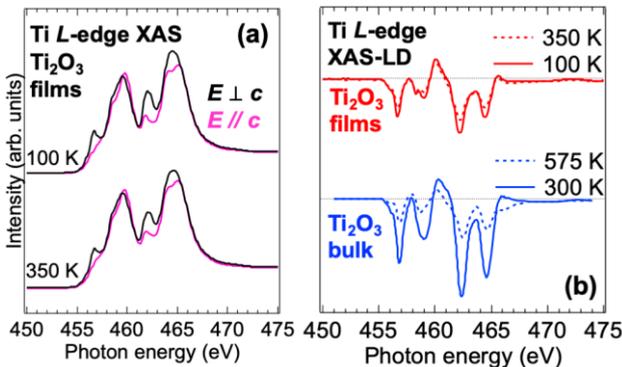


図 2. (a) 100 K と 350 K で測定した Ti_2O_3 薄膜の Ti L 端の偏光依存 X 線吸収スペクトル。(b) (a) から得られた X 線吸収線二色性スペクトル。参考に 300 K と 575 K における Ti_2O_3 バルク体の X 線吸収線二色性スペクトル[3]も同様に示す。

図 2(a) に 100 K と 350 K で測定した Ti L 端の偏光依存 X 線吸収スペクトルを示す。両測定温度で明瞭な偏光依存性が見られている。スペクトルの差分から算出した Ti L 端の X 線吸収線二色性スペクトルを図 2(b) に示す。100 K と 350 K で得られた線二色性スペクトルの形状は、 Ti_2O_3 バルク体のそれとよく一致している。すなわち、定性的に Ti_2O_3 薄膜はバルク体と同様の Ti 3d 電子状態を有していること示唆している。

図 2(b) の線二色性スペクトルと a_{1g} 軌道の占有率を系統的に変化させたクラスター計算とを比較することで、 Ti_2O_3 薄膜の 100 K と 350 K における a_{1g} 軌道の占有率を見積もった。その結果、 a_{1g} 軌道の占有率は 100 K で ~60%、350 K で ~40% となった。一方でバルク体においては、300 K での a_{1g} 軌道の占有率は ~100%、MIT 温度の 450 K でも ~70% であり、 Ti_2O_3 薄膜の a_{1g} 軌道の占有率はバルク体と比較して低いことが明らかになった。

4 まとめ

本研究では放射光光電子分光と X 線吸収線二色性を用い、 Ti_2O_3 薄膜の電子状態を明らかにした。Ti 2p 内殻スペクトルから、c 軸方向の $\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$ 二量体由来する特徴的な構造が観測され、薄膜においてもコランダム型の Ti_2O_3 が形成していることを明らかにした。Ti L 端の X 線吸収スペクトルでは、明瞭

な偏光依存性が観測され、線二色性スペクトルからはバルク体と同様の形状が見られた。得られた線二色性スペクトルから Ti 3d 電子の軌道占有率を見積もったところ、バルク体と比較して a_{1g} 軌道の占有率が低いとの結果が得られた。以上の結果から、低い a_{1g} 軌道占有率が、 Ti_2O_3 薄膜の転移温度がバルク体よりも低い原因である可能性が示唆される。

参考文献

- [1] L. L. Van Zandt *et al.*, J. Appl. Phys. **39**, 594(1968).
- [2] L. F. Mattheiss, J. Phys. Condens. Mater. **8**, 5987 (1996).
- [3] C. F. Chang *et al.*, Phys. Rev. X **8**, 021004 (2018).
- [4] K. Yoshimatsu *et al.*, APL Mater. **6**, 101101 (2018).

成果

1. K. Yoshimatsu, N. Hasegawa, Y. Nambu, Y. Ishii, Y. Wakabayashi, and H. Kumigashira, "Metallic ground states in undoped Ti_2O_3 films induced by elongated c-axis lattice constant" Scientific Reports **10**, 22109 (2020).
2. 吉松 公平、第 60 回原田研究奨励賞 (2020).
3. 吉松 公平、第 30 回トーキン科学技術賞 (2020).
4. 吉松 公平、長谷川 直人、南部 雄亮、石井 祐太、若林 裕助、組頭 広志、"金属伝導を示す Ti_2O_3 薄膜" 第 68 回応用物理学会春季学術講演会 16p-Z33-4 (2021).
5. 長谷川 直人、吉松 公平、志賀 大亮、神田 龍彦、徳永 凌佑、北村 未歩、堀場 弘司、組頭 広志、"放射光電子分光による Ti_2O_3 エピタキシャル薄膜の電子状態解析" 第 68 回応用物理学会春季学術講演会 19p-Z14-4 (2021).

* kohei.yoshimatsu.c6@tokoku.ac.jp