

放射光電子分光による 4H-SiC (0001) 基板上的 Ti_2O_3 薄膜の電子状態観測Electronic structures of Ti_2O_3 films grown on 4H-SiC (0001) substrates studied by synchrotron radiation spectroscopy吉松公平^{1,2,*}, 宮崎悟¹, 長谷川直人¹, 志賀大亮¹, 組頭広志^{1,2}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 2-1-1² 東工大元素戦略, 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259Kohei YOSHIMATSU^{1,2,*}, Satoru MIYAZAKI¹, Naoto HASEGAWA¹,Daisuke SHIGA¹, and Hiroshi KUMIGASHIRA^{1,2}¹IMRAM, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan²MCES, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8503, Japan

1 はじめに

Ti_2O_3 は、およそ 450 K で緩やかな金属絶縁体転移 (MIT) を示し、MIT 前後でコランダム型構造を保ったまま結晶の c 軸長と a 軸長の比 (c/a 比) が大きく変化する[1]。それゆえ、 Ti_2O_3 の特異な MIT を理解するためには、 c/a 比の制御が可能な薄膜格子歪みの導入が重要である。しかし、 Ti_2O_3 と同一結晶構造を持つ一般的な酸化物基板は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみであり、コヒーレント成長を活用した系統的な c/a 比の制御は困難である[2]。そこで、 Ti_2O_3 ナノ粒子で報告されている粒子サイズによる c/a 比の変調[3]を薄膜へと適用した。成長温度 (T_g) による基板表面の結晶核サイズ変化を利用することで、 Ti_2O_3 薄膜の c/a 比制御が期待できる[4]。本研究では、 T_g 制御で様々な c/a 比を持つ 4H-SiC (0001) 基板上的 Ti_2O_3 薄膜の放射光電子分光測定を行い、Ti 2*p* 内殻とフェルミ準位 (E_F) 近傍の電子状態観測、および Ti 2*p* X 線吸収分光測定による Ti 3*d* 電子の a_{1g} 軌道占有率の評価を行った。

2 実験

Ti_2O_3 薄膜は 4H-SiC (0001) 基板の上にパルスレーザ堆積法により合成した。酸素分圧を 5×10^{-7} Torr に固定し、 T_g を 500°C から 1050°C まで変化させた。X 線回折とラマン分光測定により、全ての薄膜でコランダム型構造を持つ Ti_2O_3 の形成を明らかにした。四軸 X 線回折測定から、 T_g が低くなるほど室温での c/a 比が大きくなることを明らかにした。抵抗率の温度依存性から薄膜の電気伝導性を評価し、室温での c/a 比が大きくなるほど MIT 温度が低くなるとの結果が得られた。

光電子分光および X 線吸収分光は KEK-PF BL-2A にて行った。Ti 2*p* 内殻スペクトルは $h\nu = 1486.6$ eV で、価電子帯スペクトルは $h\nu = 800$ eV でそれぞれ測定した。光電子分光測定は 100 K と 350 K で行ない、X 線吸収分光測定は 350 K でのみ行った。

3 結果および考察

図 1 に 350 K と 100 K で測定した Ti_2O_3 薄膜の Ti 2*p* 内殻スペクトルを示す。Ti 2*p* 内殻スペクトルはサテライト構造を持つ複雑な形状をしており、 Ti_2O_3 バルク体のそれとよく一致した[5]。過去の報告によると、この複雑なスペクトル形状は、面共有した 2 つの TiO_6 八面体による Ti_2O_9 クラスターを考慮した計算により初めて再現される。すなわちこの結果は、薄膜形状でも Ti_2O_3 に特有の電子状態を示すことを意味している。

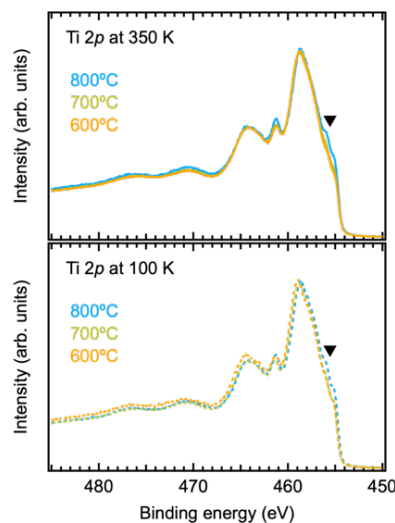


図 1 350 K と 100 K で測定した $T_g = 800^\circ\text{C}$ 、 700°C 、 600°C の Ti_2O_3 薄膜の Ti 2*p* 内殻スペクトル。

測定温度で Ti 2*p* 内殻スペクトルを比較すると、その形状に大きな違いが見られなかった。しかし、異なる T_g 間でスペクトル形状を比較すると、測定温度 100 K と 350 K とともに図中三角印 (▼) で示した肩構造に違いが見られた。 $T_g = 800^\circ\text{C}$ では▼部分に明瞭な強度が見られるが、 $T_g = 700^\circ\text{C}$ と 600°C では、ピーク強度が抑制されている様子が見て取れる。 Ti_2O_3 バルク体における光電子分光測定から、この肩構造は Ti 3*d* a_{1g} - a_{1g} 結合に由来すると指摘されている。

そのためこの結果は、 T_g の低下による cla 比の増加で a_{1g} - a_{1g} 結合が弱まったことを反映していると考察される。

図 2 (a) に 350 K と 100 K で測定した $T_g = 800^\circ\text{C}$ 、 700°C 、 600°C の Ti_2O_3 薄膜のフェルミ準位 (E_F) 近傍のスペクトルを示す。 T_g や測定温度に寄らず、 E_F 近傍のスペクトルは結合エネルギー $\sim 0.5\text{ eV}$ のコヒーレントピーク [図 2(a)中の黒丸と白丸] と $\sim 2\text{ eV}$ のインコヒーレントピークで形成されている。全てのスペクトルで形状に明確な変化は観測されていないものの、コヒーレントピークの位置に着目すると、 T_g の減少に従わずに低結合エネルギー側へとシフトしている様子が観測された [図 2(b)]。この結果は、 cla 比の増加により c 軸方向の a_{1g} - a_{1g} 結合が弱まり、 a_{1g} 状態が浅くなっていることを示唆している。

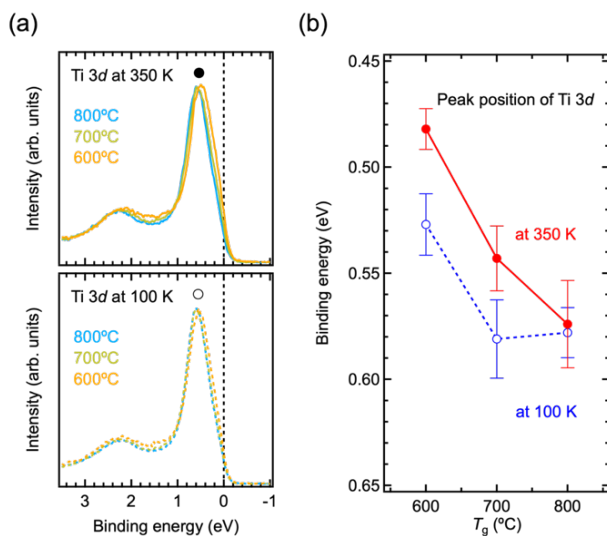


図 2 (a) 350 K と 100 K で測定した $T_g = 800^\circ\text{C}$ 、 700°C 、 600°C の Ti_2O_3 薄膜のフェルミ準位近傍のスペクトル。
(b) コヒーレントピークの結合エネルギーの T_g 依存性。

a_{1g} - a_{1g} 結合の強さの違いは X 線吸収スペクトル (図 3) から示唆された。ここでは線二色性 (Linear Dichroism: LD) を用い、 T_g による Ti 3d 電子の軌道占有率の違いを考察した。図 3 から $T_g = 1000^\circ\text{C}$ の Ti_2O_3 薄膜では、 $E \perp c$ と $E \parallel c$ 配置の X 線吸収スペクトルに大きな違いが見られ、強い線二色性を有することがわかる。 T_g が低下するに従い線二色性は弱くなり、 $T_g = 600^\circ\text{C}$ の薄膜では $E \perp c$ と $E \parallel c$ 配置の X 線吸収スペクトルがほぼ一致した。クラスター計算によると、この線二色性は Ti 3d 電子の a_{1g} 軌道と e_g^π 軌道の占有率の違いを反映している [5]。すなわち、モット絶縁体の Ti_2O_3 バルク体では a_{1g} 軌道のみを占有している Ti 3d 電子が、 T_g が低い (cla 比の大きい) 薄膜では e_g^π 軌道の一部を占有し、 a_{1g} 軌道の占有率が低下していることを示唆している。これは、図 2 の E_F 近傍

のスペクトルから考察した、 T_g が低い (cla 比の大きい) 薄膜では a_{1g} - a_{1g} 結合が弱くなるとの結論と一致している。

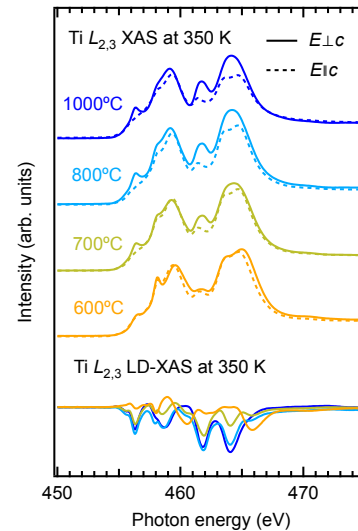


図 3 様々な T_g で合成した Ti_2O_3 薄膜の測定温度 350 K における偏向依存 X 線吸収スペクトルと LD スペクトル。

4 まとめ

本研究では、放射光光電子分光測定と X 線吸収分光測定を用い、4H-SiC (0001) 基板上に様々な T_g で合成した 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、高い T_g で合成した薄膜では Ti_2O_9 クラスタに由来する明瞭な肩構造が観測された。 E_F 近傍のスペクトルから、Ti 3d コヒーレントピークの結合エネルギーが T_g の低下に伴い低結合エネルギー側にシフトする様子が観測された。Ti 2p X 線吸収スペクトルから、 T_g の低下に伴い線二色性が減少する様子が観測された。これら光電子および X 線吸収スペクトルの結果は、 T_g の低下に伴い薄膜の cla 比の増加し、その結果 c 軸方向の a_{1g} - a_{1g} 結合が弱まることを支持している。

参考文献

- [1] C. N. R. Rao *et al.*, Phys. Lett. A **27**, 271 (1968).
- [2] K. Yoshimatsu *et al.*, APL Mater. **6**, 101101 (2018).
- [3] Y. Tsujimoto *et al.*, J. Asian Ceram. Soc. **3**, 325 (2015).
- [4] K. Yoshimatsu *et al.*, Sci. Rep. **10**, 22109 (2020).
- [5] C. F. Chang *et al.*, Phys. Rev. X **8**, 021004 (2018).

成果

1. 宮崎 悟、吉松 公平、長谷川 直人、組頭 広志、”4H-SiC(0001)基板を用いた Ti_2O_3 薄膜の合成” 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 12a-S203-5 (2021).

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