

# 遷移金属添加二酸化チタンエピタキシャル薄膜の電子構造の放射光光電子分光研究

松本祐司<sup>1\*</sup>  
Yuji Matsumoto<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Materials and Structures Laboratory, Tokyo Tech, 4259 Nagatsuta Midori-ku Yokohama 226-8503, Japan

\*e-mail: matsumoto@oxide.msl.titech.ac.jp

はじめに：二酸化チタンは、古くからその顕著な光触媒作用でよく知られた材料であるが、ワイドバンドギャップの酸化半導体として、近年エレクトロニクスへの応用も期待されている。2001年にCoを添加した二酸化チタンで室温透明磁性が発見されて以来[1]、Nbを添加した二酸化チタンの透明導電膜への応用[2]や電界効果トランジスタの研究[3]など、すでに具体的な成果が出始めている。

光触媒としての二酸化チタンでは、その反応活性を制御することを目的に、遷移金属をドーピングすることがしばしば行われてきた。Crを添加した二酸化チタンが可視光応答の光触媒活性を示すのはその良い例である[4]。一方、二酸化チタンに異種金属をドーピングする、というアプローチは、先に述べたような、室温透明磁性や透明導電性など、二酸化チタンのエレクトロニクス応用においても重要である。

以上のことから、異種金属を添加した二酸化チタンの電子物性をきちんと調べることは、その光触媒活性や電子機能の基礎的な理解に必要不可欠であると言える。本発表では、3d遷移金属を系統的にドーピングした高品質なルチル型二酸化チタンエピタキシャル薄膜を用いて、その電子状態を放射光光電子分光により調べた結果について報告する。

**実験方法：**コンビナトリアルパルスレーザー堆積法により、 $M_{0.05}Ti_{0.95}O_2$  (M:V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 混晶ターゲットを用いて、Fig. 1に示すような遷移金属を添加した二酸化チタンの膜厚傾斜試料を作製した。基板には、超平坦化Nbドーパルチル(110)面単結晶を用いた。Vをドーピングした薄膜を例に、成長時におけるRHEED強度振動と成長後の薄膜表面のAFM像を示す。基板と同様のシャープなRHEEDパターンと表面平坦性が維持されていることから、高品質な薄膜が得られていることがわかる。これらの薄膜試料をフォトンファクトリー、BL-2Cに持ち込み、光電子分光(XPS)、およびX線吸収分光(XAS)測定を行った。特に、XPS測定では、膜厚変化方向に対して、X線ビームを走査することで、膜厚変化

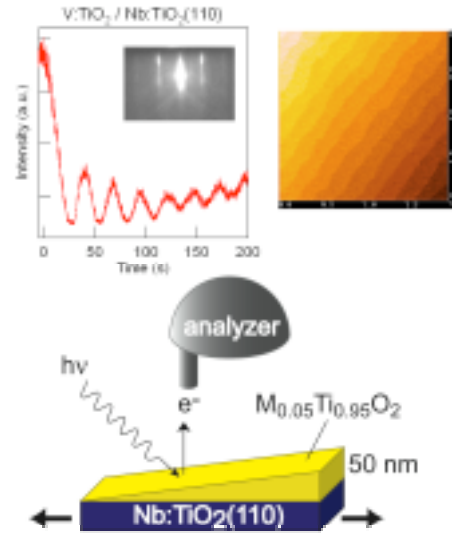


Fig. 1 RHEED intensity oscillation and AFM image of a V:TiO<sub>2</sub> rutile epitaxial film, together with a schematic of thickness gradient film structure fabricated in this study.

に伴う電子状態の変化についても詳細な検討を行った。

**結果と考察：**Fig. 2にVドーピング、およびノンドーピングの二酸化チタン薄膜のTi2p、およびO1s内核ピークの結合エネルギーのシフト量（低結合側へのシフトを正ととる）を膜厚に対してプロットした結果を示す。ノンドーピングの二酸化チタン薄膜では、膜厚によるこれら内核ピークのシフトは観測されなかったが、Vをドーピングした薄膜では、膜厚15nm程度まで、Ti2p、およびO1sともに単調に低結合エネルギー側にシフトしているのがわかる。さらに、両者でそのシフト量はほぼ同じで、およそ0.6eVであった。一方、XAS測定から、ドーピングしたVの酸化状態は4価であることがわかった。

複数の光電子ピークが同じようにシフトする現象の1つにチャージアップによるものがあるが、その場合は高結合エネルギー側にシフトする。よって、今回観測された一様なピークシフトは、Vドーピングの二酸化チタン薄膜のフェルミ準位が低エネルギー側にシフトした結果であると考えられる。つまり、Vをドーピングすることで、ノンドーピングのそれとくらべ、膜中のキャリア濃度が低下していることを

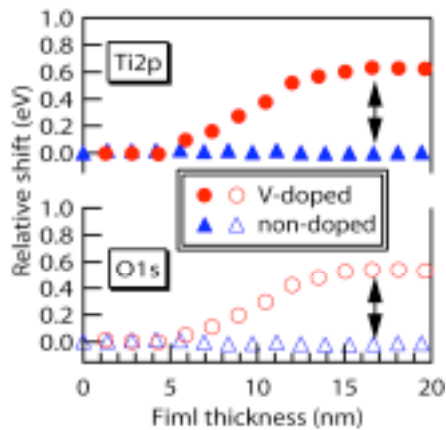


Fig. 2 Relative shifts of  $Ti2p_{3/2}$  and  $O1s$  core levels for V-doped and non-doped  $TiO_2$  films plotted as a function of film thickness.

示している。これは、ドーピングした  $V^{4+}$  がアクセプターとして働いた結果であると解釈される。膜厚によって、ピークのシフト量が変わるのは、基板である Nb をドーピングした二酸化チタンと薄膜との間でキャリア濃度が異なることによる化学ポテンシャル差を補償するために、基板から薄膜への電荷移動が生じているためである。

V 以外の遷移金属をドーピングした薄膜に対しても同様のフェルミ準位のシフトが観測された。前述したように、このフェルミシフトがドーピングした遷移金属がアクセプターとして働いている結果であるとすれば、各遷移金属の電子の受け取りやすさでそのシフト量がよりよく整理されるものと期待される。そこで、そのような指標の1つとして、有効電荷移動エネルギーを採用した。有効電荷移動エネルギーは、簡単に言えば、遷移金属酸化物で、酸素 2p から遷移金属 3d へ電荷を移動させるのに必要なエネルギー[5]であり、この値が小さいほど、電子を受け取りやすい、と言える。Fig. 3 に、ドーピングした各遷移金属で観測されたフェルミシフトをその電荷移動エネルギーに対してプロットした結果を示す。ドーピングした遷移金属の酸化数は、XAS 測定から決定した。また、複数の酸化状態をとる場合には、より電子を受け取りやすい高い酸化数の電荷移動エネルギーを用いた。Fe と Ni 以外は、両者により相関関係があることがわかる。この結果は、遷移金属をドーピングした二酸化チタン薄膜のフェルミ準位の低下が、ドーピングした遷移金属がアクセプターとして働いているためであると解釈を支持している。また、この関係が正しいとすると、Ni を添加した二酸化

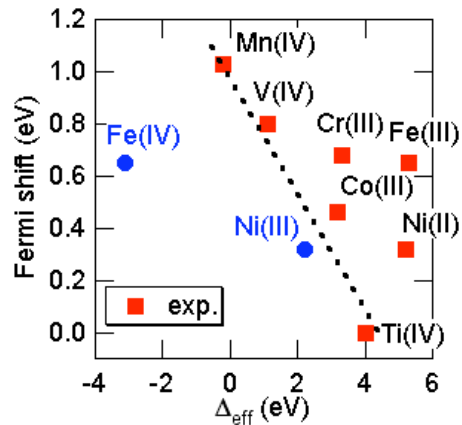


Fig. 3 Fermi shifts plotted as a function of the effective charge transfer energy.

チタン薄膜では、2 価の Ni が大多数であるが、フェルミシフト量から、検出限界以下の  $Ni^{3+}$  が存在していることを示唆している。一方、Fe は、XAS で決定された 3 価以外のいずれの価数を想定しても、この関係に従わない。このことが何を意味するのかは、今後の課題である。まとめ：3d 遷移金属を系統的に添加した二酸化チタンエピタキシャル薄膜の電子状態を放射光光電子分光法により調べた。その結果、ドーピングした遷移金属はアクセプターとして働き、フェルミ準位が低エネルギー側にシフトすること、またこのシフト量は有効電荷移動エネルギーによって半定量的に整理できることが明らかとなった。

謝辞：この成果は、鯉沼秀臣東京工業大学名誉教授を始めとする、松本・鯉沼研究室の片山正士博士研究員、大学院生、および東京大学尾嶋研究室の尾嶋正治教授、組頭広志助教授、大久保勇男助教との共同研究によるものです。ここに感謝致します。

## References

- [1] Y. Matsumoto *et al.*: *Science*. **291**, 854-856 (2001).
- [2] Y. Furubayashi *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **86**, 252101 (2005).
- [3] M. Katayama *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242103 (2006).
- [4] H. Kato *et al.*: *J. Phys. Chem. B* **106**, 5029-5034 (2002).
- [5] 藤森 淳 材料学シリーズ「強相関物質の基礎」 内田老鶴圃