

# 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

東京工業大学応用セラミックス研究所  
松本祐司

\*東大尾嶋先生、組頭先生との共同研究

「BL2Cユーザー研究会：PFの挿入光源における新しい研究の探求」

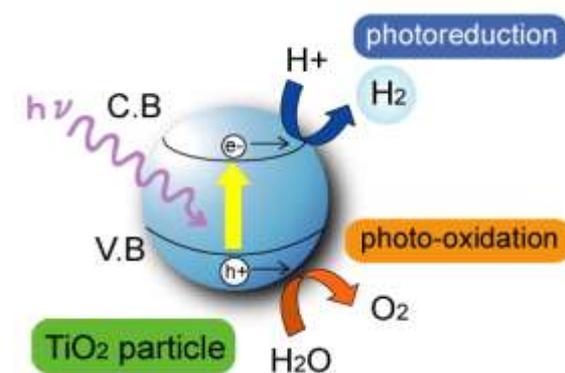
平成21年1月13-14日@KEK

## 光触媒

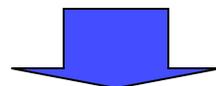
## 光触媒研究

表面：化学種の吸着、酸化・還元反応

バルク：電子-正孔の生成、分離輸送



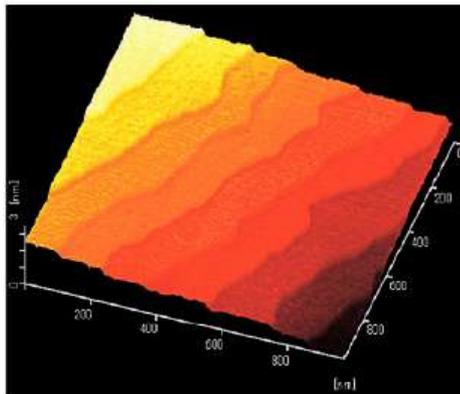
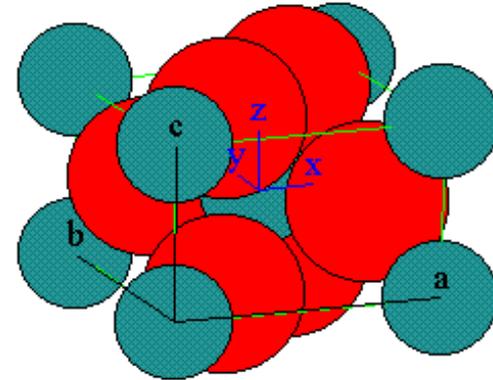
## 複雑な化学反応デバイス



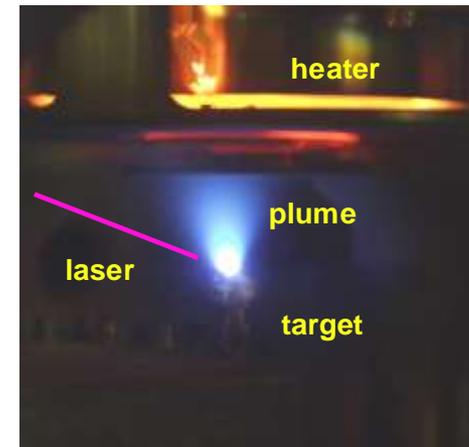
よりよく表面とバルク構造が規定された  
エピタキシャル薄膜を用いた光触媒研究が重要

# 二酸化チタン

モデル光触媒  
Rutile



超平坦化二酸化チタン単結晶基板



高度な酸化物エピタキシー技術

# 光触媒研究

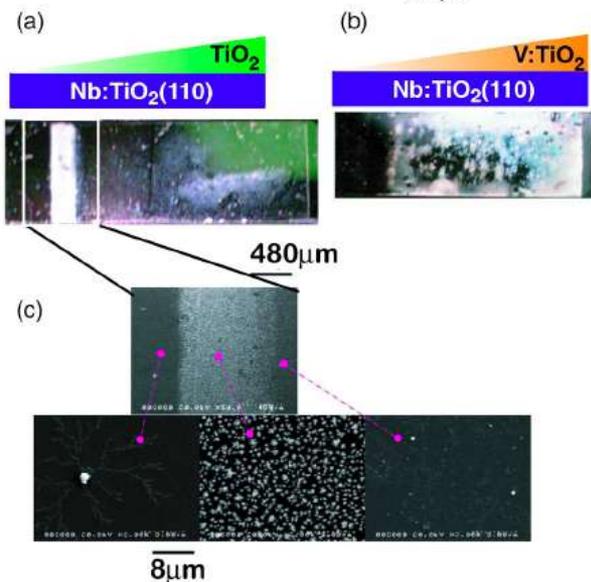
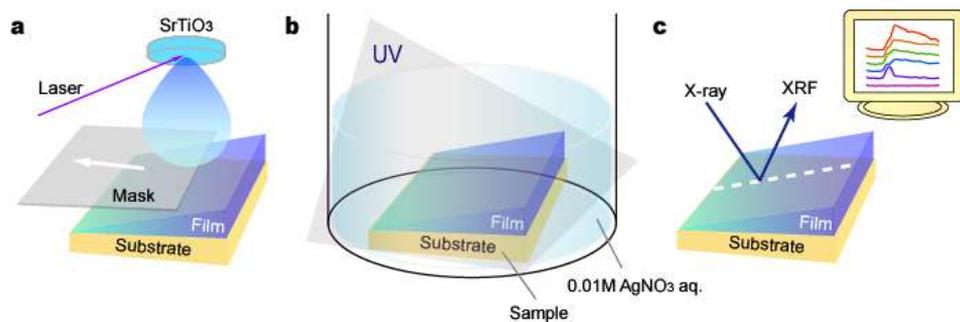


FIG. 1. (Color online) Set of sample photographs together with the schematic structures for (a)  $\text{TiO}_2/\text{Nb:TiO}_2$  and (b)  $\text{V:TiO}_2/\text{Nb:TiO}_2$  after the photodeposition of Ag, respectively. (c) SEM images for the sample in Fig. 1(a).

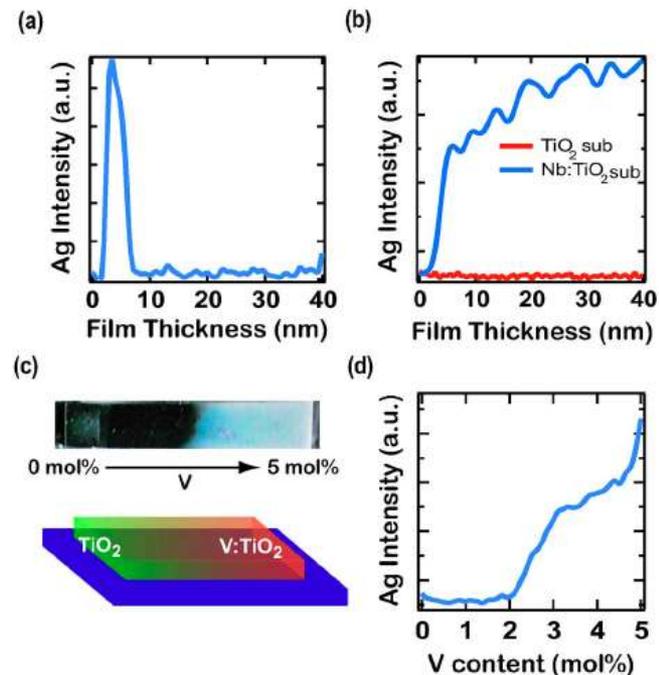


FIG. 2. (Color online) (a) TPPD spectrum for  $\text{TiO}_2/\text{Nb:TiO}_2(110)$ . (b) A set of TPPD spectra for  $\text{V:TiO}_2$  films on  $\text{Nb:TiO}_2(110)$  and nondoped  $\text{TiO}_2(110)$  substrates. (c) A photograph of the sample after the photodeposition, together with the schematic sample structure, where the V content continuously varied from 0 to 5 mol %. (d) Photoactivity plotted as a function of V content (mol %) in the 50-nm-thick film on  $\text{Nb:TiO}_2(110)$ .

T. Abe and Y. Matsumoto et al,  
**Appl. Phys. Lett. 91 061928 (2007).**

基板・膜厚・添加物に強く依存する光触媒活性

## 本研究の目的

半導体エレクトロニクスの観点からの光触媒研究がますます重要



- 1) 構造・電子状態@酸化物ヘテロ界面の理解
- 2) 不純物のドーピングによる電子状態制御への理解

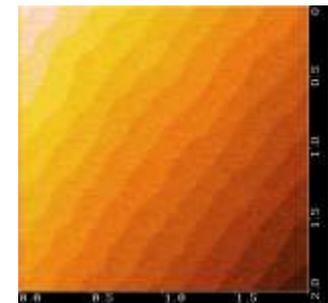
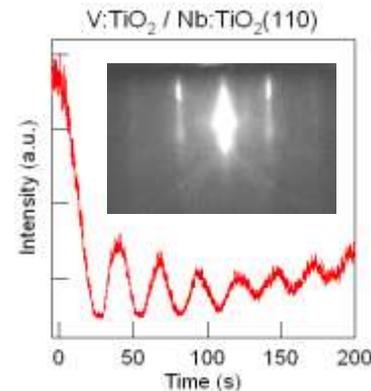


酸化物ヘテロ界面の放射光光電子分光

# 実験条件

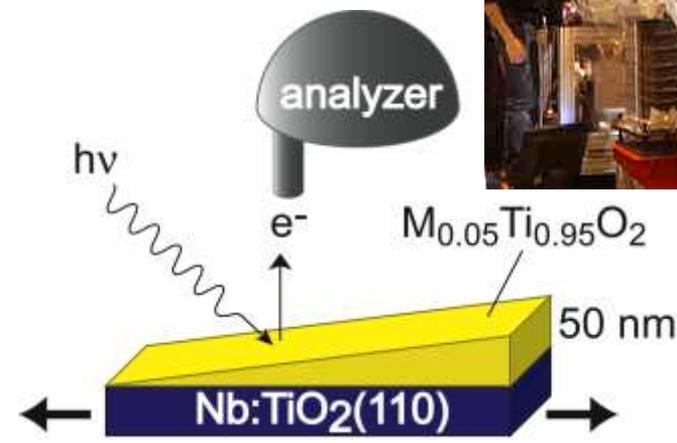
## 試料作製

**基板:** Nb:TiO<sub>2</sub>(110) (Nb = 0.5 wt%)  
**PLD法** (KrF 248 nm, 1.5 J/cm<sup>2</sup>)  
**ターゲット:** M<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>O<sub>2</sub>焼結体  
 (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)  
**T<sub>s</sub> = 300 °C**  
**P<sub>O2</sub> = 1x10<sup>-5</sup> Torr**  
**膜厚 0 ~ 50 nm**  
**ポストアニール(400 °C, 2 h, 1atm O<sub>2</sub>)**



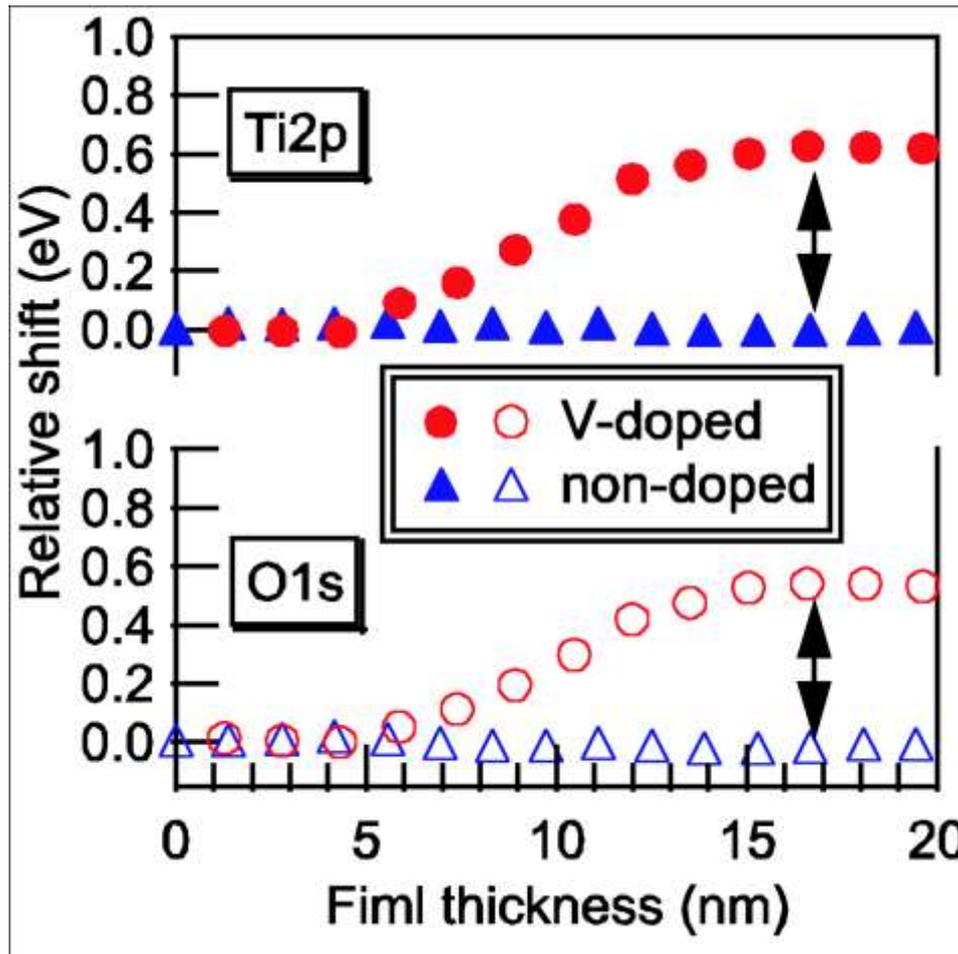
## 評価

**反射高速電子線回折(RHEED)**  
**原子間力顕微鏡(AFM)**  
**KEK-PF BL2C**  
**X線光電子分光(XPS)**  
**共鳴X線光電子分光(resonance PES)**  
**X線吸収分光(XAS)**



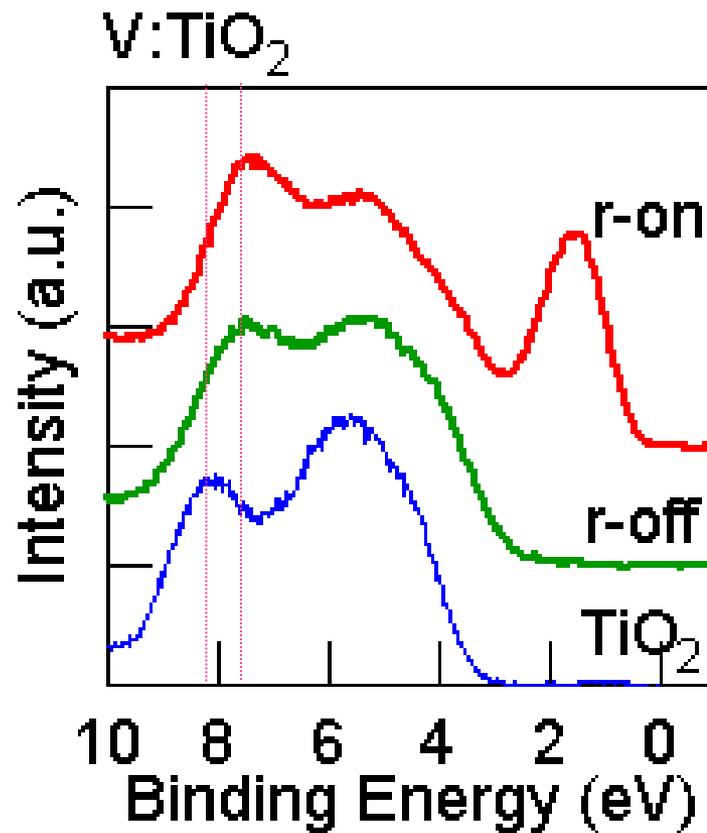
# Ti2p と O1s内殻準位の膜厚依存

$h\nu = 800 \text{ eV}$

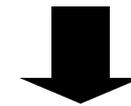


# 価電子帯スペクトル

V 2p → 3d共鳴光電子分光



全てのピークが低結合E側にシフト

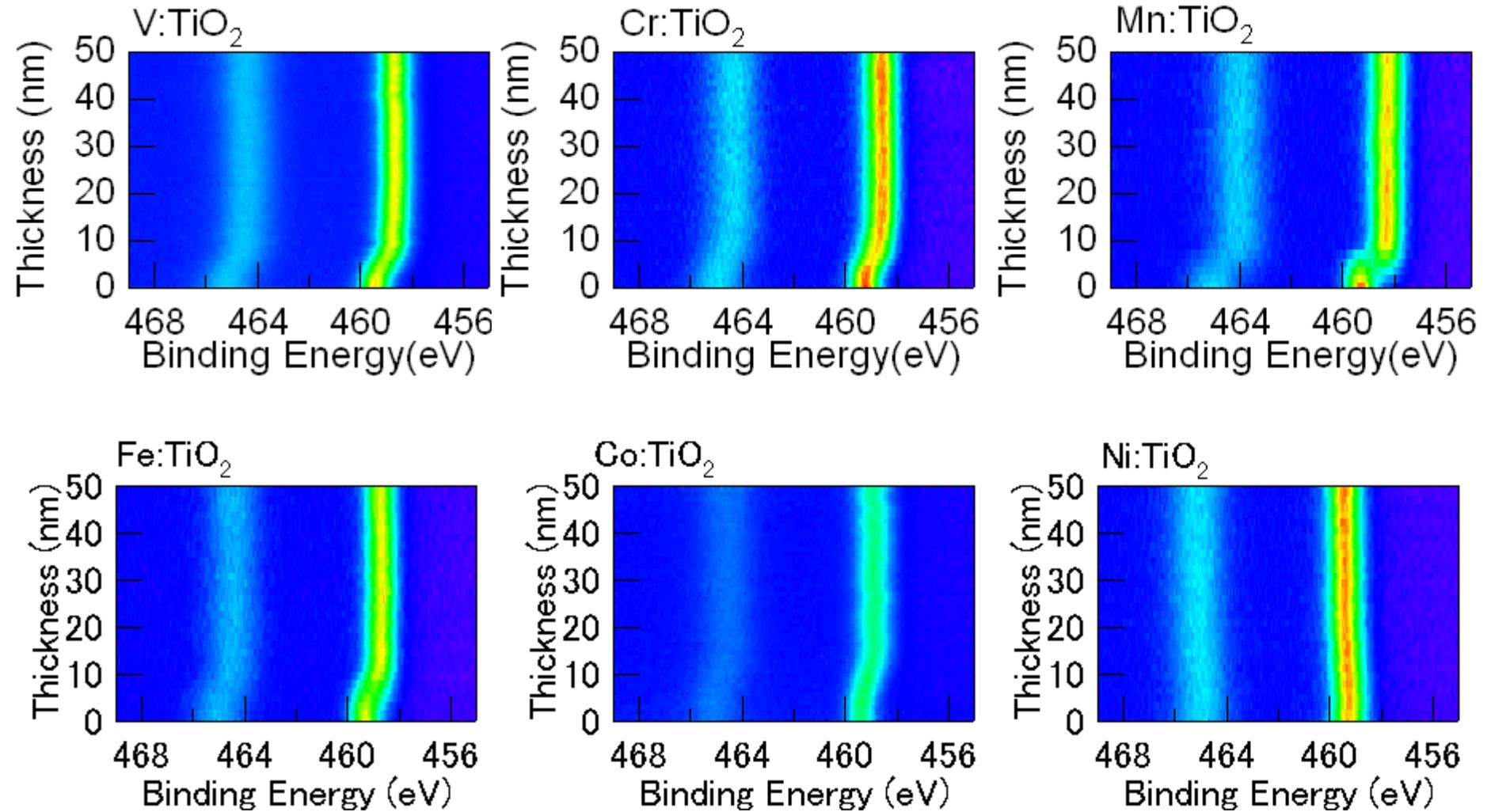


フェルミシフト

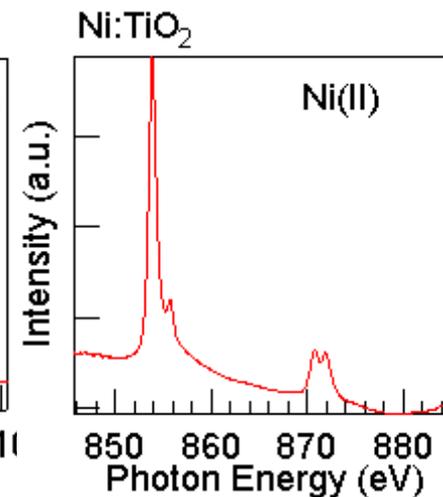
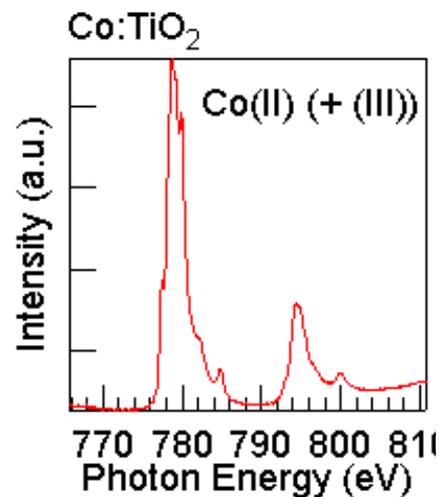
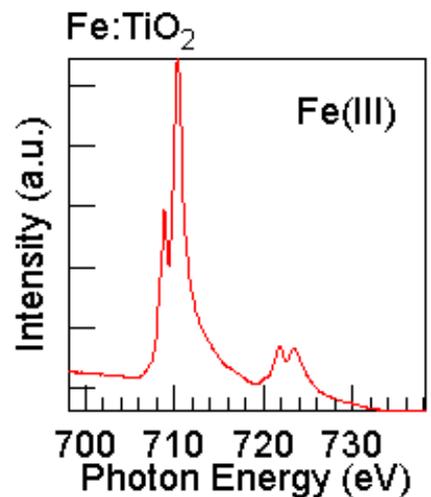
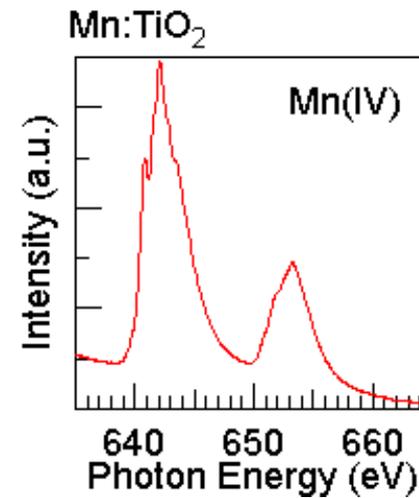
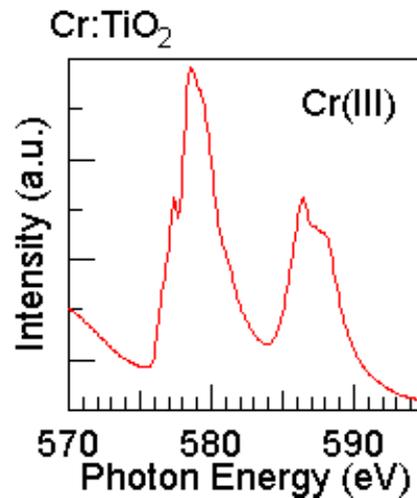
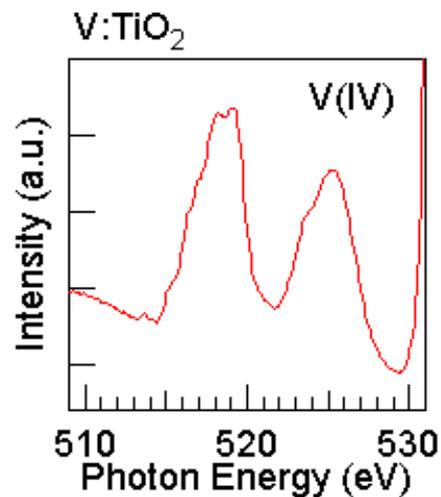


Vがアクセプターとして機能し、  
キャリア密度が減少

# 他の遷移金属添加によるフェルミシフト



# XASによるTMの価数評価

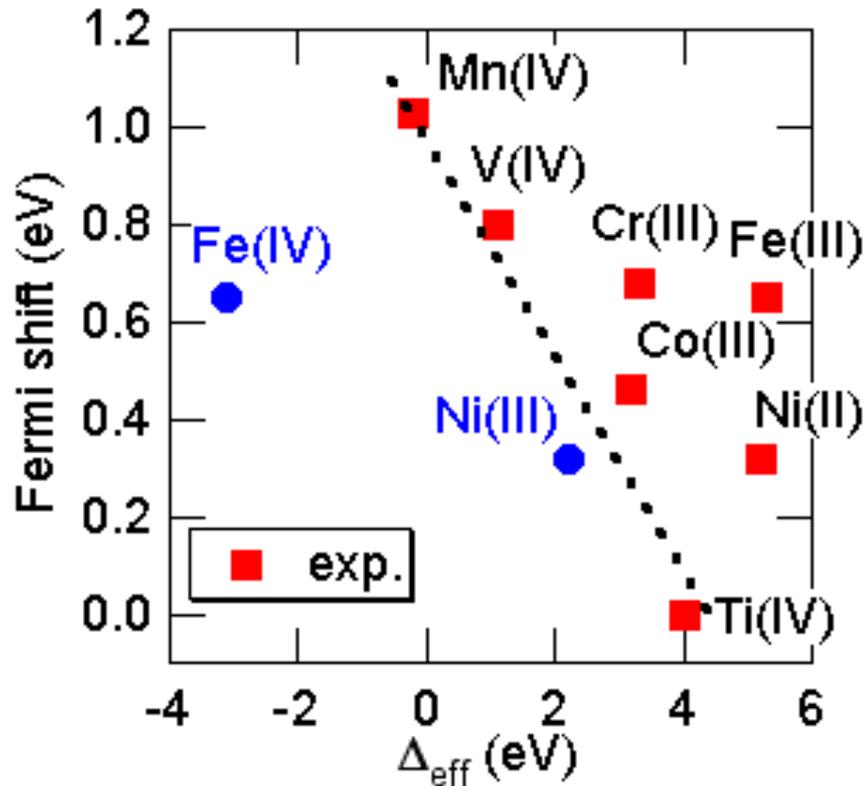


XAS



価数決定

# フェルミシフト vs. $\Delta_{\text{eff}}$



$$\begin{aligned} \Delta E_{n \rightarrow n+1} &= \epsilon^0_d + nU \\ &= \Delta_{\text{eff}}(d^n) + \epsilon_p \end{aligned}$$

- Ni<sup>3+</sup>の存在を示唆
- Feは混合原子価のようにふるまう

\*1Ref. M. Imada et al, Rev. of Mod. Phys. **70** 1040 (1998)

\*2Ref. T. Uozumi et al, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 2595 (1993)

## まとめ

**(1) 添加した遷移金属がアクセプターとなり、STO、 $\text{TiO}_2$ （ルチル）薄膜のフェルミレベルを下げる事が分かった。**

**(2) フェルミレベルの低下の程度は、添加した遷移金属の電荷移動エネルギーの大きさに定性的に理解できた。**

**(3) フェルミシフトの大きさは、同じ遷移金属でもSTOと $\text{TiO}_2$ （ルチル）で異なることを見いだした。**