

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 29 日現在

機関番号：32686

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550127

研究課題名（和文） 高融点立方晶基板を用いた亜酸化物単結晶薄膜の合成

研究課題名（英文） Growth of single-crystal films of suboxides on the surfaces of refractory metals with a cubic system

研究代表者

枝元 一之 (EDAMOTO KAZUYUKI)

立教大学・理学部・教授

研究者番号：80185123

研究成果の概要（和文）：

大気圧下では合成が難しい TiO の単結晶を、薄膜として合成することを目的とした研究を行った。Mo(100)上に Ti の薄膜を作成し、その後酸素と反応させ、さらに 1100℃以上に加熱することにより、エピタキシャル的に TiO 薄膜を合成することに成功した。(2 × 2)TiO/Mo(100)について角度分解光電子分光測定を行い、その結果 TiO は下地 Mo(100)と(1 × 1)周期で整合しており、それが(2 × 2)-O/Mo(100)酸素吸着系と共存していることが分かった。

研究成果の概要（英文）：

Growth of films of a TiO single-crystal, which is hard to synthesize in an atmospheric condition, has been investigated with the use of Mo(100) substrate. It was found that the epitaxial TiO film can be formed by Ti deposition on Mo(100) and subsequent oxidation of the Ti film by 12 L of O₂ exposure, and the annealing of the film at higher than 1100°C. The two-dimensional band structure of a (2 × 2)TiO/Mo(100) system was investigated by angle-resolved PES, and it was found that the (2 × 2) system includes the TiO film with a (1 × 1) periodicity with respect to the Mo(100) substrate as well as the (2 × 2)-O/Mo(100) system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
2012 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：表面・界面物性、超薄膜、化学物理、MBE・エピタキシャル

1. 研究開始当初の背景

4 族、5 族遷移金属の亜酸化物は、高融点、高硬度でかつ金属的伝導性を持つことが予想され、物性的に興味深い物質群を成している。最近では、有機分子の水素化、脱水素化反応等に優れた触媒活性を持つことを示唆する研究が報告され、化学的にも興味を持たれる。しかし、これらの物質は大気圧下での合成は困難であり、特に物性測定が可能なサイズの単結晶は得られていなかった。そのため、物性、反応性の詳細についてはほとんど分かっていなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、TiO₂ の単結晶を薄膜として Mo(100)上にエピタキシャル的に合成し、その電子状態について角度分解光電子分光により解明することにある。Mo は高融点であるため、高温加熱による TiO₂ の単結晶化、および高温処理による Ti 酸化物の価数制御を目指す上で最適と考えられ、さらに(100)は c(2×2)格子が TiO₂ の(100)結晶面と良く整合するため、エピタキシャル的に薄膜を作成する基板として最適である。

3. 研究の方法

Mo(100)は、超高真空中(1×10⁻¹⁰ Torr)で 1800°C以上に繰り返し加熱することにより清浄化した。Mo は活性な金属であるため、通常の酸化物薄膜作成の場合と同様に酸素雰囲気中で Ti を蒸着すると、下地 Mo が酸化されて結晶性が崩れ、エピタキシャル薄膜を作ることができない。そこで、まず超高真空中で Ti を蒸着して Mo(100)上に Ti 超薄膜を作成し、その後酸素と反応させることで下地の酸化を抑えてエピタキシャル的に酸化物薄膜を作成することに成功した。Ti の蒸着には、電子ビーム蒸着源(Omicron EFM3)を用いた。

酸化物薄膜の光電子分光測定は、高エネルギー加速器研究機構、放射光科学研究施設(PF)の BL-3B で行った。光電子分光測定は、マルチチャンネルプレート電子検出系として装着した同心半球型電子エネルギー分析器(VSW HA54)を用いて行った。TiO₂ の価電子帯は下地 Mo の 4d バンドと重なるため、スペクトルから薄膜の電子状態のみを抽出することは容易ではない。そこで、Mo 4d の光イオン化断面積がクーパー極小となる光エネルギーを実験的に求め($h\nu = 100$ eV)、そこで価電子帯スペクトルの測定を行った。 $h\nu = 100$ eV においては、Mo 4d のエミッションはほとんど抑制されるのに加え、光電子の非弾性平均自由行程も極小となるため、ほとんど下地の影響なしに TiO₂ の電子状態を測定することができる。

4. 研究成果

Mo(100)上に Ti を蒸着して膜厚 0.21 nm の Ti 薄膜を作成し、その後室温で 12 L の酸素と反応させることにより Ti 酸化物薄膜を作成した。この薄膜を加熱することにより、下地 Mo(100)表面と構造的に整合した薄膜を作成した。

図 1(a)に、Ti 酸化物薄膜を 700°Cに加熱した時の Ti 3p スペクトルを示した。Ti 3p ピークは Mo 4p ピークと重なるため、ガウス-ローレンツ関数を用いてフィティングを行った。全ての加熱温度において、観測されるバンドは下地 Mo の 4p、酸化された Mo の 4p、Ti 3p ピークによりなることが分かった。Ti 3p ピークの強度と位置を加熱温度に関してプロットした図を図 1(b)に示した。図 1(b)に示されるように、Ti 酸化膜の中の Ti の酸化状態は 700–1000°Cでは 3+, 1100–1500°Cでは 2+であった。したがって、1100°C以上の加熱により TiO₂ 薄膜が生成していることが分かった。

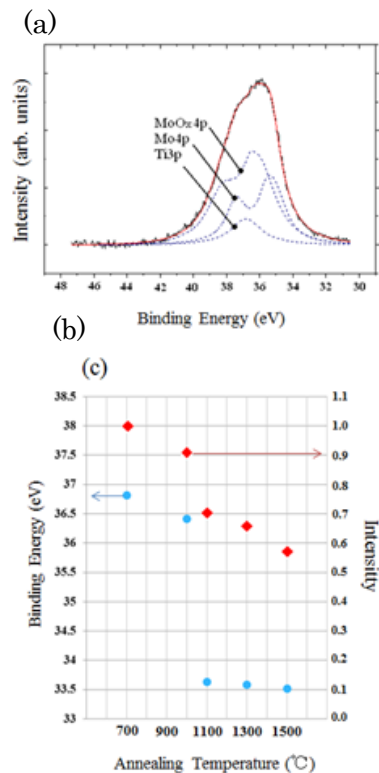


図 1. Ti 3p/Mo 4p スペクトル(a)、Ti 3p ピーク強度とピーク位置の加熱温度依存性(b)。

薄膜を加熱した場合の、価電子帯スペクトルの変化を図 2 に示した。スペクトルは、入射光エネルギー $h\nu = 100$ eV で測定した。

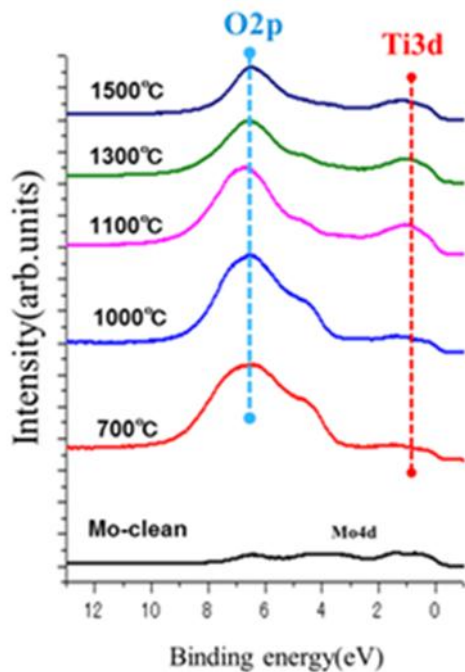


図 2. TiO_x/Mo(100)の価電子帯スペクトルの加熱温度依存性。

$h\nu = 100$ eV においては、Mo(100)のスペクトルは Mo 4d のクーパー極小のためほとんどエミッションが見られない。Ti 酸化物薄膜作成後、4–9 eV に見られるバンドは、主として O 2p に由来する価電子帯に同定される。1100°C 以上の加熱によりスペクトルの形状が大きく変わり、特にフェルミ準位直下における Ti 3d に由来する伝導帯のバンド強度が増大する。これらのスペクトル変化は薄膜の Ti₂O₃ から TiO への変化に対応し、特にフェルミ準位直下のバンド強度の増大は Ti³⁺ から Ti²⁺ への変化に伴う Ti 3d レベルの占有の増加によると考えられる。

薄膜は、加熱条件によりさまざまな低速電子回折 (LEED) 像を示した。例えば、薄膜を 1300°C で 10 秒加熱すると LEED は (2×2) パターンを示し、20 秒加熱すると (4×1) パターンを示した。図 3(a) および 3(b) に、それぞれ 1300°C で 10 秒および 20 秒加熱した場合の LEED 像 ((2×2) パターンおよび (4×1) パターン) を示した。以上の結果は、加熱により何らかの形で下地と整合した TiO 薄膜がエピタキシャル的に形成されたことを示すものである。

(2×2) パターンを示す TiO/Mo(100) について、角度分解光電子分光 (ARPES) による二次元電子状態の測定を行った。下地 Mo(100) の $\bar{\Gamma}$ – \bar{X} 方向で検出角依存測定を行った (2×2) TiO/Mo(100) の ARPES スペクトルについて、各スペクトルの二次微分をとり、そのピーク

強度を波数ベクトルの表面平行成分の関数としてプロットして作成した二次元バンドマップを図 4 に示す。

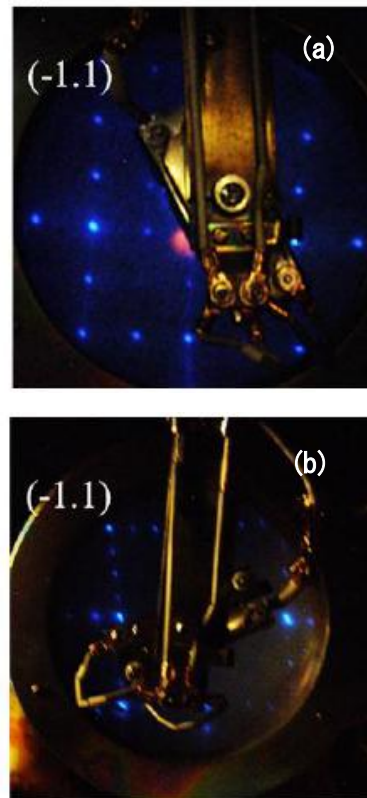


図 3. 1300°C で 10 秒 (a) および 20 秒 (b) 加熱した TiO/Mo(100) の LEED 像。

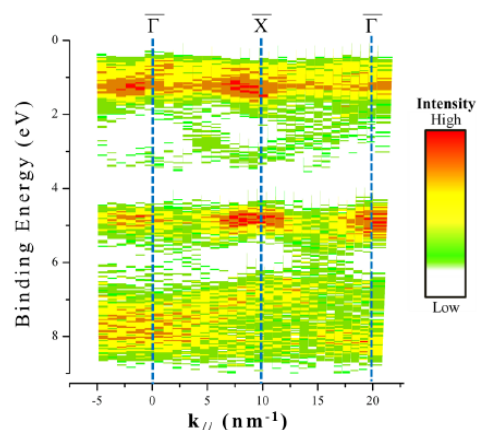


図 4. (2×2) TiO/Mo(100) の二次元バンドマップ。

図中の $\bar{\Gamma}$ 点、および \bar{X} 点は、下地 Mo(100) の表面ブリルアンゾーン (SBZ) における高対称点 ((1×1) における $\bar{\Gamma}$ 点と \bar{X} 点) を示している。0–3 eV に見られるバンドは主として Ti 3d からなる部分的に占有された伝導帯、4–9

eVに見られるバンドは主としてO 2pよりなる価電子帯に同定される。

図4を詳細に解析すると、複数観測されるTi 3dバンドは、全てX点に関して対称な(1×1)の周期性を持っている。これは、観測されるLEEDパターンは(2×2)であるにもかかわらず、TiOは当初の予想通り下地Mo(100)と(1×1)周期で整合した単結晶薄膜となっていることを示すものである。一方、Mo(100)面を(Tiの蒸着を行わずに)12Lの酸素と反応させ、その後1300°Cで10秒加熱すると、酸素吸着面は(2×2)LEEDパターンを示すことを見出した。このことから、今回作成したTiO/Mo(100)系においては、(1×1)TiO(100)薄膜に覆われた領域と共存して、(2×2)酸素吸着面の領域も形成され、全体として(2×2)LEEDパターンを与えているものと考えられる。提案する構造の模式図を図5に示した。

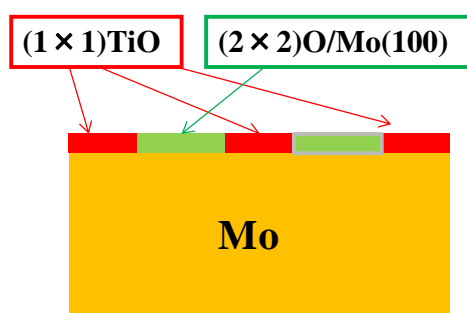


図5. (2×2)TiO/Mo(100)の模式図。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

①“Oxidation of ultra-thin Ti films on Mo(100): Soft X-ray photoelectron spectroscopy study”(査読有)

T. Hasegawa, S. Munakata, S. Imanishi, Y. Kakefuda, K. Edamoto, K. Ozawa
Surf. Sci. **606**, 414-419 (2012).

DOI:10.1016/j.susc.2011.10.028

②“Electronic structure of the ultra-thin TiO₂ film on Ag(100): Resonant photoemission spectroscopy study”(査読有)

K. Edamoto, T. Hasegawa, S. Munakata, Y. Kakefuda, K. Ozawa

e-J. Surf. Sci. Nanotech. **10**, 286-291 (2012).

DOI:10.1380/ejssnt.2012.286、

[学会発表] (計9件)

①“人工酸化物薄膜の作成とその電子状態解析”

枝元一之、

マルチスケールサイエンス研究会、2012年11月23日、花巻、ホテル紅葉館

②“Ag(100)表面に作成したTi酸化物薄膜のSTM観察”

掛札洋平、宗像紫織、増田成悟、枝元一之、小坂谷貴典、吉本真也、吉信淳、

第32回表面科学学術講演会、2012年11月21日、仙台、東北大学

③“Morphology of ultrathin TiO islands on Ag(100): Scanning tunneling microscopy study”

K. Edamoto, S. Munakata, S. Masuda, Y. Kakefuda, T. Koitaya, S. Yoshimoto, J. Yoshinobu,

14th International Conference on Vibrations at Surfaces, 26 September 2012, Nichii-Gakkan, Kobe, Japan

④“Mo(100)上に作成したTi酸化物超薄膜の電子状態”

枝元一之、宗像紫織、今西沙織、掛札洋平、長谷川智、小澤健一、

日本物理学会第67回年次大会、2012年3月24日、兵庫、関西学院大学

⑤“Electronic structures of ultra-thin Ti oxide films formed on Ag(100): Angle-resolved photoemission study”

K. Edamoto, S. Munakata, Y. Kakefuda, K. Ozawa,

International Symposium on Surface Science, 12 December 2011, 船堀タワーホール, Tokyo, Japan

⑥“Mo(100)面上におけるTiO超薄膜の作成”

長谷川智、掛札洋平、枝元一之、小澤健一

第28回PFシンポジウム、2011年7月12日、つくば、つくば国際会議場エポカル

⑦“Mo(100)上に作成したTi超薄膜の酸化により生成する周期的酸化物”

長谷川智、掛札洋平、枝元一之、小澤健一

平成22年度放射光表面科学部会シンポジウム、2010年12月10日、東京 東京工業大学

⑧“Mo(100)表面におけるチタン酸化物薄膜の合成”

長谷川智、

第30回表面科学学術講演会、2010年11月6日、大阪、大阪大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

枝元 一之 (EDAMOTO KAZUYUKI)

立教大学・理学部・教授

研究者番号：80185123