課題番号　:2018A-E23
利用課題名（日本語）　:酸化物薄膜機能設計における Ti の役割とその共鳴光電子分光

Program Title (English)　: The role of Ti in function design of oxide thin film and its resonant photoelectron spectroscopy

利用者名（日本語）　:野本 淳一[1)], 鯉田 崇[2)], 牧野 久雄[3)], 古林 寛[3)],
小林 啓介[3)], 土屋 哲男[1)], 山本 哲也[3)]
Username (English)　:J. Nomoto[1)], T. Koida[2)], H. Makino[3)], Y. Furubayashi[3)],
K. Kobayashi[3)], T. Tsuchiya[1)], T. Yamamoto[3)]
所属名（日本語）　:1）産業技術総合研究所, 先進コーティング技術研究センター,
2）産業技術総合研究所, 太陽光発電研究センター, 3）高知工科大学, 総合研究所
Affiliation (English)　:1) Advanced Coating Technology Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2) Research Center for Photovoltaics, AIST,
3) Research Institute, Kochi University of Technology,

キーワード： Resonance photoemission spectroscopy, ZnO, Ti

1. 概要（Summary ）

我々は、直流マグネトロンスパッタ (DC-MS) 法により成膜された Ti 添加 ZnO (以下、TZO と表記) は、従来の Al、Ga 添加された ZnO 薄膜と比較して、高いホール移動度と高い耐熱性とを併せ持つ特長を有することを明らかにしてきた。Ti の占有サイト、価電子状態、及びそれらと上記電気特性及び耐熱性との関係解明は検討中であり、本課題はその解決の1つである。

TZO 膜の価電子構造および Ti の価電子状態 (電荷) を検討すべく、我々は Cr Kα (5.4 keV) を励起源とする実験室硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 法によって、TZO 膜の価電子スペクトル及び、Ti 3*d*、O 1*s* 及び Zn 3*d* コアスペクトルの測定を行った。Ti 添加量は 0.25-1.8 mol.% 幅で変化させた。HAXPES で得られた各種スペクトル解析の結果は、Ti 添加量が変化しても目立った差が認められなかった。

2. 実験（目的,方法）（Experimental）

本課題は、軟 X 線領域における Ti の共鳴光電子放出を利用する。上記課題の解決を目的とし、(1)価電子帯上端から伝導帯下端にかけてのエネルギー領域に Ti の価電子がどの様に寄与するかを明白にする、(2)近接配位子である酸素との相互作用の特徴を解明する。

測定試料は、直流アーク放電を用いるイオンプレーティングでガラス基板上に成膜した Ga 添加 ZnO 極薄膜 (膜厚 10 nm: Seed layer) の上に DC-MS により TZO 膜 (膜厚: 490 nm) を成膜して作製された。上記 Seed layer 及び TZO 膜の成膜温度は 200 ℃ とした。Ti 添加量は 0.25, 0.5, 1.1, 1.8 mol.% の 4 種類である。試料を大気中または窒素中で 500 ℃、 30 min 熱処理した試料も用意した。本報告では、以下 As-depo. 膜から得られた結果に焦点を絞る。表 1 に、室温条件下でのホール効果により測定した TZO 膜の電気的特性をまとめた。同表から明らかなように、キャリア密度は Ti 添加量の増加に伴い上昇する。一方で、ホール移動度は添加量が 0.25 から 1.1 mol.% までは増大し、添加量が 1.8 mol.% では減少した。共鳴光電子分光測定に利用した装置は、BL23SU 軟 X 線光電子分光実験ステーションにおける光電子分光測定装置 (GAMMADATA-SCIENTA SES2002 電子エネルギーアナライザー (エネルギー分解能 2 meV 以下)) である。初めに各試料の Ti 2*p*-3*d* X 線吸収分光 (XAS) スペクトルを測定した。得られた XAS スペクトルから、フォトンエネルギー($h\nu$ = 450-475 eV) を計 10 点 (共鳴前 5

表 1. TZO 膜の電気的特性

Ti 添加量 [mol.%]	抵抗率 [Ωcm]	キャリア密度 [cm^{-3}]	ホール移動度 [cm^2/Vs]
0.25	3.53×10^{-3}	6.75×10^{19}	26.2
0.5	1.22×10^{-3}	1.45×10^{20}	35.3
1.1	4.98×10^{-4}	2.71×10^{20}	46.2
1.8	4.96×10^{-4}	3.18×10^{20}	39.6

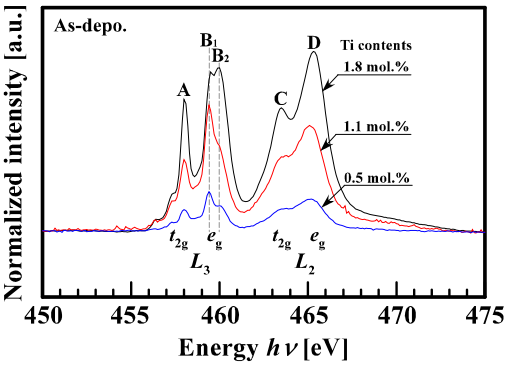

図 1. Ti 2*p*-3*d* XAS スペクトル

点、共鳴ピーク 5 点、オージェスペクトルの重なりを区別するために、共鳴エネルギーより高エネルギー側に 1 点の測定) を決定し、各々のエネルギーで共鳴光電子分光測定を実施した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

図 1 は、TZO (0.5, 1.1, 1.8 mol.%) 膜の Ti 2*p*-3*d* XAS スペクトルである。TZO (0.25 mol.%) 膜からは解析可能な強度のスペクトルは得られなかった。図 1 より明らかなように、スピン軌道相互作用による 2*p* 軌道の $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ への分裂により、L_3 端 ($2p_{3/2}$-3*d* 遷移) ($h\nu$ = 456-461 eV) 及び L_2 端 ($2p_{1/2}$-3*d* 遷移) ($h\nu$ = 461-467 eV) が観察された。配位子場の影響による 3*d* 軌道の t_{2g} と e_g 軌道への分裂により、L_3 および L_2 端はさらに 2 つに分裂する。図中 A, B, C, D は A: $2p_{3/2}$-t_{2g}, B: $2p_{3/2}$-e_g, C: $2p_{1/2}$-t_{2g}, D: $2p_{1/2}$-e_g の遷移をそれぞれ示す。スペクトルの形状から、Ti 添加量に因らず Ti は ZnO 膜中に 4 価 (Ti^{4+})で存在していることが判明した。

注目すべきは B の遷移である。B のピーク分裂による B_1 及び B_2 の強度比は Ti と配位子供格子間酸素と

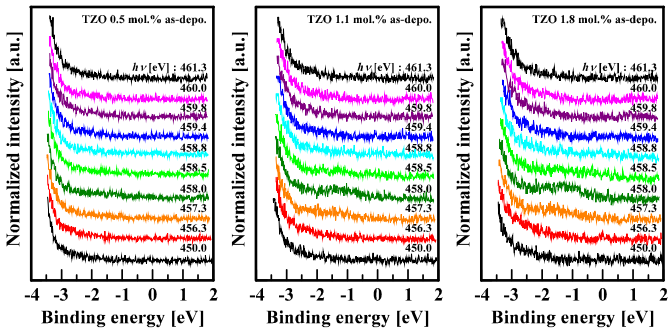

図 3. VB スペクトル上端

の化学結合における局所構造を反映する。B_1 と B_2 との強度比が逆転する添加量 1.8 mol.% のホール移動度の減少は、酸素親和性の強い Ti の添加量の増加に伴う酸素の過剰取り込みにより、Ti-O ボンドの結合距離が著しく変化し Zn-O4 テトラヘドロンの対称性が崩れたためと予想される。上記モデルの正否を判断すべく、今後、酸素の価電子状態も合わせて検討する必要があると考えられる。

次に同一試料を共鳴光電子分光法にて得られた価電子スペクトルの全体を図 2 に、価電子帯上端を図 3 に示す。両図から明らかなように Ti 添加量に因らず (i) A: $2p_{3/2}$-t_{2g} (458.0 eV) 励起のフォトンエネルギーではエネルギーギャップ内において、(ii) B_1: $2p_{3/2}$-e_g (459.4 eV) 励起では価電子帯の Zn 4*s*-O 2*p* が分布するエネルギー領域全体に、共鳴光電子放出が起こっており、Ti 3*d* 状態の分布が明瞭となった。Ti の共鳴光電子放出は Ti 添加量の増加に伴い上昇した。上記、エネルギーギャップ内の局在準位形成も表1に示したホール移動度減少の一因であると考えられる。

4. その他・特記事項 (Others)

BL23SU ビ-ムライン担当者：藤森伸一

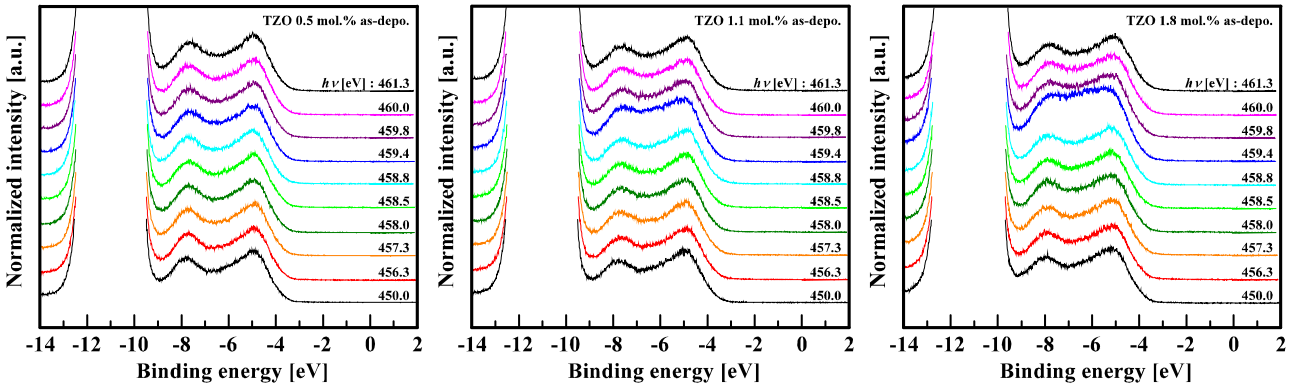

図 2. VB スペクトル