



## 高圧合成新規 Ta 酸化物の化学状態解析

曾田一雄<sup>1,2,3</sup>, 茨木俊貴<sup>1</sup>, 加藤政彦<sup>1</sup>, 丹羽健<sup>1</sup>, 長谷川正<sup>1</sup>, 仲武昌史<sup>3</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学工学研究科, <sup>2</sup>名古屋大学 SR 研究センター, <sup>3</sup>あいち SR センター

キーワード：化学状態, 内殻準位化学シフト, Ta 酸化物

### 1. 背景と研究目的

超高压下合成によって常圧下では作製が難しい新しい組成と結晶構造をもった新規材料探索が行われている<sup>1)</sup>。我々は、その電子構造と基礎物性について、光電子分光や X 線分光による分光学的手法と第一原理計算とを用いて調べている。今回は、新たに合成された Ta 酸化物について Ta 価数の情報を得るため、光電子分光法によって Ta 内殻準位スペクトルの化学シフト測定を試みた。

### 2. 実験内容

合成条件 6 Pa, 1200°C, 30 min. で新規に得られた Ta 酸化物試料（大きさ約  $\phi 2 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ）を導電性接着剤でホルダーに固定し、ダイヤモンドやすりを用いた超高真空下やすり掛け法により光電子分光測定のための清浄表面を得た。参照試料は、Ar スパッタによって表面層を取り除いた。酸化物試料は、絶縁性が高く、帯電効果が大きかったため、測定時の試料温度を室温とした。スリット幅と励起光子エネルギーを変化させて励起光強度による帯電量の相違に起因するエネルギーシフトとスペクトル形状変化を調べた。この中で帯電量の少ない測定条件のスペクトルで試料表面にごく微量残った炭素の C 1s 内殻準位線を金属参照試料上のものと一致させることで帯電を補正した。

### 3. 結果および考察

新規合成酸化物  $\text{TaO}_x$  と参照金属 Ta 板の Ta 4f 内殻準位スペクトルを Fig.1 に比較した。測定に用いた励起光子エネルギー  $h\nu$  は、酸化物および金属に対してそれぞれ 650 eV および 200 eV である。金属 Ta のスペクトルは鋭く、低束縛エネルギー側のバルク成分と高束縛エネルギー側の表面成分から成る。絶縁性 Ta 酸化物のスペクトルは、幅広で比較的左右対称であり、金属 Ta 4f の束縛エネルギー領域に小さな肩構造を示す。これは、金属成分の存在を示唆し、表面の酸素欠損に起因するかもしれない。

酸化物試料の Ta 4f 準位の化学シフト量は、Fig.1 に示すように、 $4.6 \pm 0.1 \text{ eV}$  であることがわかった。既知の  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の化学シフト  $4.9 \pm 0.4 \text{ eV}$ <sup>2)</sup> とすると、線形近似で Ta の価数は  $+4.7 \pm 0.4$  と評価できる。したがって、新規に合成した試料の化学量論的組成も  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  と推測される。これは、EDX 分析の結果とも整合し、今後の結晶構造解析の出発点を確認できた。

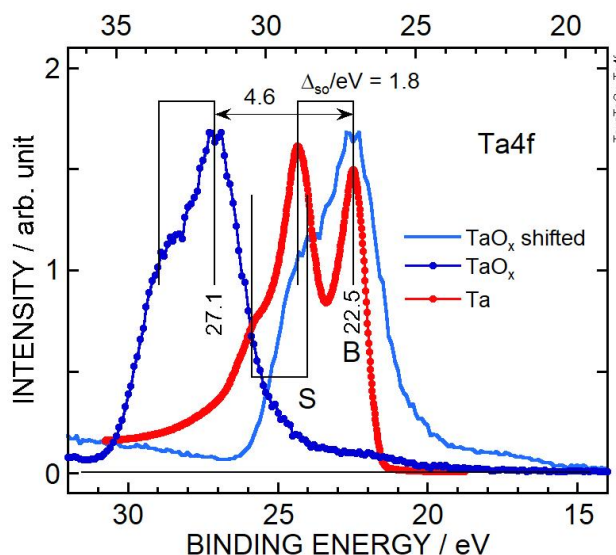


Fig.1 Ta 4f core level spectra of newly synthesized Ta oxide ( $\text{TaO}_x$ ) and reference Ta metal specimens. The spin-orbit splitting  $\Delta_{SO}$  is indicated in the figure. B and S denote bulk and surface components, respectively. Shifted Ta 4f spectrum of the oxide is also presented in light blue to show the chemical shift more clearly.

### 4. 参考文献

1. P. F. McMillan, Nature Mater. **1** (2002) 19.
2. A. V. Naumkin et al., NIST XPS Database, <https://srdata.nist.gov/xps/>