

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02620

研究課題名(和文)ルチル型d1電子系における金属絶縁体転移の発現とその制御

研究課題名(英文)Emergence and control of metal-insulator transition in rutile-type d1 electron system

研究代表者

渋谷 圭介 (Shibuya, Keisuke)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：00564949

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：ルチル型二酸化ニオブのエピタキシャル薄膜を作製し、その電子・光物性を精査した。作製した二酸化ニオブ薄膜は、単結晶と同等の1080Kで相転移を示した。偏光ラマン散乱分光により、二酸化ニオブの低温相において、ニオブイオンの二量体の振動に対応する3つのフォノンモードが存在することを見出した。また、分光エリプソメトリーの結果から、二酸化ニオブのバンド構造が、二酸化バナジウムのそれに類似していることを明らかにした。ルチル型d1電子系である両物質は、その低温相において、類似した結晶構造・フォノンモード・バンド構造を有する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二酸化バナジウムは室温付近340Kで金属絶縁体転移を示すため、メモリ・センサ・スイッチなどの電子・光デバイスへの応用が期待されている材料である。二酸化ニオブは、二酸化バナジウムよりも高温の1080Kで相転移を示すため、デバイス動作の安定化に資するものと期待されている。本研究で明らかとなった二酸化バナジウムと二酸化ニオブの特性の理解は、強相関電子系における相転移温度制御手法と物質設計技術の発展に貢献するものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Epitaxial thin films of rutile-type niobium dioxide (NbO₂) were fabricated, and the electronic and optical properties of the films were examined. The NbO₂ films exhibited a transition temperature of 1080 K, almost equivalent to that of single crystals. Three phonon modes corresponding to the Nb-Nb dimer were found in the low-temperature phase of NbO₂ from the angular-dependent polarized Raman spectra. The electronic state of NbO₂ was determined using a spectroscopic ellipsometer. It was found that the electronic band structure of NbO₂ is very similar to that of vanadium dioxide (VO₂). The both materials in the rutile-type d1 electron system have similar crystal structure, phonon modes, and electronic band structures in their low-temperature phase.

研究分野：機能性酸化物

キーワード：金属絶縁体転移 ルチル型遷移金属酸化物 二酸化バナジウム 二酸化ニオブ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物の一つである二酸化バナジウム(VO_2)が示す金属絶縁体転移は、室温以上340Kに転移点があり、結晶構造変化を伴って電気抵抗率が3桁以上にわたり急激に変化することが知られている。 VO_2 においては、Vイオンの価数は4価であり、伝導帯である3d軌道に1つの電子が入る。高温の正方晶では、この3d電子が遍歴性を有するため金属となる。一方、低温の単斜晶では、電子が局在して一重項状態を形成するために絶縁体となる。この際、Vイオンは高温相での位置から変位して二量体を形成する。 VO_2 と同様に、電子が一重項状態を形成し、構造変化を伴った金属絶縁体転移を示すには、d軌道に1つの電子が入ることが必要条件である。

二酸化ニオブ(NbO_2)では、Nbの4d軌道に1つの電子が入るため、 VO_2 と同様の金属絶縁体転移を発現することが知られている。 NbO_2 の転移温度は1080Kと報告されており、 VO_2 の340Kと比べてかなり高温である。 NbO_2 の低温相(正方晶)では、Nbイオンが二量体を形成していることが知られている。低温相の結晶構造は若干異なるものの、金属絶縁体転移の際に金属イオンの二量体形成に起因する構造変化を伴うという意味で、 NbO_2 の相転移は VO_2 のそれと非常に似ている。しかしながら、結晶構造以外の電子状態等の共通点・相違点は未解明の部分が多く残る状況であった。

2. 研究の目的

これまで、 VO_2 については高品質な単結晶を含めて数多くの研究報告がなされてきた。一方、 NbO_2 については、高い相転移温度による特性評価の困難さなどから報告例は多くない。また、両物質を統一的に評価している報告は皆無である。そこで本研究では、 NbO_2 のエピタキシャル薄膜を作製し、 VO_2 薄膜の結果と比較することで系統的に物性の理解を進めることを目的とした。特に、相転移に大きな役割を果たしていると考えられているフォノンとバンド構造に注目した。また、相転移温度制御の技術は基礎研究・実用化の両面から重要である。本研究では、化学置換の手法によりd¹電子系遷移金属酸化物が示す金属絶縁体転移温度の制御を試みた。

3. 研究の方法

本研究では、(1)高絶縁性のフッ化マグネシウム(MgF_2)基板上にエピタキシャル NbO_2 薄膜を成長させることを試みた。(2) NbO_2 の相転移温度を測定可能とするような高温輸送特性測定装置の整備を実施し、(3) エピタキシャル薄膜を用いて NbO_2 の基本特性を詳細に調べた。輸送特性測定以外は金属相の評価は行っていない。(4) NbO_2 の相転移温度を制御するため、化学置換した薄膜の作製を実施した。

4. 研究成果

(1) エピタキシャル NbO_2 薄膜の作製

NbO_2 薄膜は、パルスレーザー堆積法により $\text{MgF}_2(001)$ および(110)基板上に作製した。薄膜作製はアルゴンガス雰囲気下で行った。X線回折測定により NbO_2 が MgF_2 基板上でエピタキシャル成長していることを確認した。また、X線光電子分光による組成分析により薄膜の化学組成がほぼ化学量論比であることを確認している。

(2) 高温輸送特性測定装置の整備

NbO_2 の転移温度は約1080Kであるため、相転移を観測するためには高温での測定が必須となる。そこで、高温輸送特性測定装置を整備した。市販の赤外線イメージ炉内にアルミナ罫子管で保護した白金プローブを導入し、薄膜試料に押し当て電気的接触を取った。(図1)アルミナ製の試料ブロック内に挿入した熱電対により試料温度を測定する。試料ブロック全体を遮熱板で覆い、熱均一性を確保した。また、フィードバック制御系での遅延を防ぐため、温度制御用の熱電対は遮熱板に取り付けた。測定温度は1200Kまで到達可能である。

(3) NbO_2 の基本特性

上記装置を用いて、エピタキシャル NbO_2 薄膜の抵抗率温度依存性を測定した。その結果を図2に示す。抵抗率の絶対値は、過去の単結晶の報告値とほぼ一致した。相転移温度は約1080Kであり、こちらについても

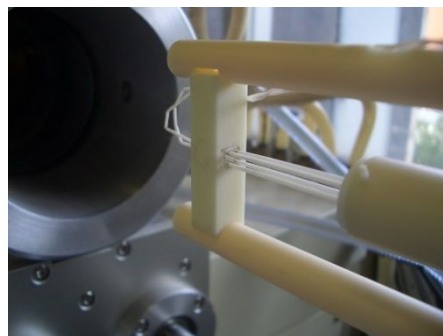


図1：高温輸送特性装置の試料および試料ブロックの写真。

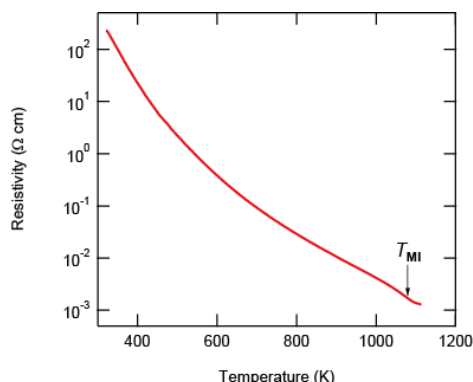


図2： $\text{NbO}_2(001)$ 薄膜の抵抗率温度依存性。

過去の報告と一致する。NbO₂の相転移温度については、エピタキシャル歪みの影響を受けないことが明らかとなった。この結果は、VO₂の相転移温度がエピタキシャル歪みに大きく依存するという傾向とは大きく異なる。また、VO₂とは異なり転移温度以上の温度領域においても金属的な振る舞いは得られていない。これは、NbO₂の金属相における電子状態がVO₂のそれとは異なる可能性があることを示唆している。

エピタキシャルNbO₂薄膜の偏光ラマン散乱分光測定を行った。(図3)NbO₂の金属絶縁体転移は、結晶構造変化を伴うため、フォノンの情報が非常に重要である。しかしながら、これまで単結晶やエピタキシャル薄膜を用いたラマン散乱分光の報告はなかった。エピタキシャル薄膜の室温での結晶対称性が過去の報告(正方晶: I4₁/a)と一致することが確認された。さらに、相転移と深い関わりを持っていると考えられているNb二量体のフォノンモードが3つ観測された。角度依存性からそれぞれのラマンテンソルを決定し、二量体の軸方向に平行なモード(stretching mode)、当該軸に垂直なモード(tilting mode)、等方的なモードの3種類であることを明らかにした。VO₂においても同様の3つのモードが存在することが知られており、VO₂とNbO₂が、フォノンモードについても多くの共通点を有することが明らかとなった。

両物質の電子状態を明らかにするため、エリプソメトリー分光測定を行った。吸収係数プロットから、VO₂とNbO₂のバンドギャップが、それぞれ0.4eVと0.7eVと求まった。光学伝導度スペクトルから求めた電子状態の模式図を図4に示す。NbO₂(低温相)の電子状態は、VO₂(低温相)のそれと比較すると、軌道間のエネルギー差が大きいものの、基本的には非常に似た構造であることが明らかとなった。

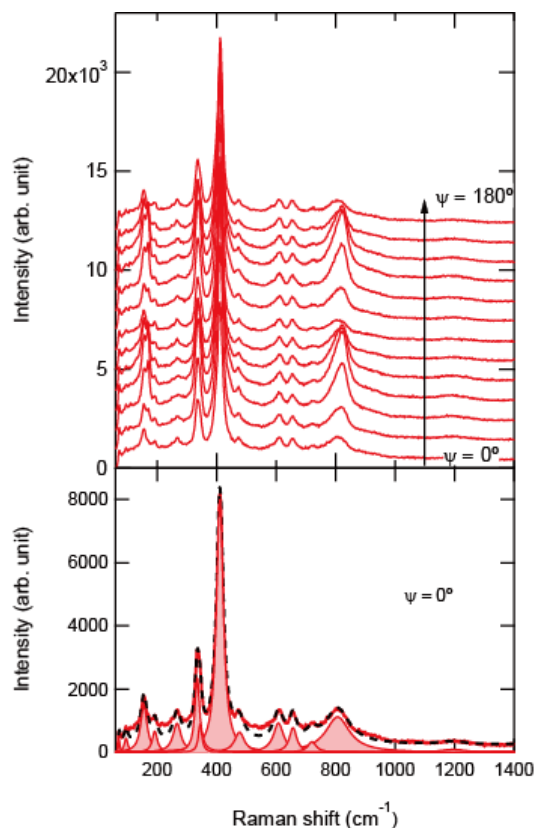


図3 : NbO₂(001)薄膜の偏光ラマン散乱分光スペクトル。角度 ψ は入射光と NbO₂[001]のなす角度を表す。

(4)NbO₂に対する化学置換

NbO₂の相転移温度を制御する目的で、Nb_{1-x}Ta_xO₂(0 ≤ x ≤ 0.10)とNb_{1-x}W_xO₂(0 ≤ x ≤ 0.10)の薄膜を作製した。どちらの薄膜においても室温における抵抗率の減少はみられたものの、明確な相転移温度の変化は観測されなかった。NbO₂に対して電子ドーピングを行うためには、Nbの4価が安定な成長条件下でドーパントのイオン価数が5価以上となる必要があるが、本研究では同条件を満たす金属元素を見出すことができなかった。今後、計算科学の手法等を用いて、適切な元素を探索する必要があると考える。

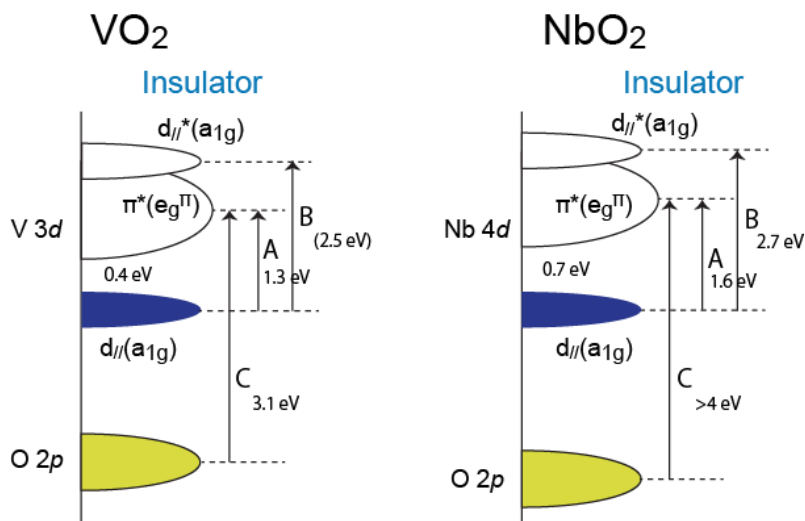


図4 : VO₂(低温相)とNbO₂(低温相)の電子状態の模式図。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Shibuya Keisuke, Ishii Kiyoo, Atsumi Yuki, Yoshida Tomoya, Sakakibara Youichi, Mori Masahiko, Sawa Akihito	4. 巻 28
2. 論文標題 Switching dynamics of silicon waveguide optical modulator driven by photothermally induced metal-insulator transition of vanadium dioxide cladding layer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 37188 ~ 37198
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OE.409238	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shibuya Keisuke, Sawa Akihito	4. 巻 12
2. 論文標題 Epitaxial growth and polarized Raman scattering of niobium dioxide films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 055103-1 ~ 055103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0087610	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 渋谷圭介
2. 発表標題 強相関電子系における金属絶縁体転移の制御とその応用
3. 学会等名 第 5 回 TIA EXA 広域エレクトロニクス融合セミナー (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Keisuke Shibuya
2. 発表標題 Impact of electron doping on metal-insulator transition of VO ₂
3. 学会等名 22nd International Conference on Solid State Ionics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------