

## 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24年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22760016

研究課題名（和文） バナジウム酸化物を用いた強相関ヘテロ接合の作製

研究課題名（英文） Fabrication of strongly correlated heterojunctions with vanadium oxides

研究代表者

渋谷 圭介 (SHIBUYA KEISUKE)

独立行政法人理化学研究所・交差相関超構造研究チーム・特別研究員

研究者番号：00564949

研究成果の概要（和文）：

強相関電子系物質の実用化に向けて、バナジウム酸化物を用いた強相関ヘテロ接合を作製した。二酸化バナジウムの最大の特徴である金属-絶縁体転移は、ヘテロ界面近傍においても発現することを見出した。ヘテロ界面における二酸化バナジウムの仕事関数を電子および正孔ドーピングによって連続的に制御できることを明らかとした。さらに、金属-絶縁体転移を電界・光・圧力などの外場により制御可能であることを実証した。

研究成果の概要（英文）：

With an aim of application utilizing strongly correlated electron materials, correlated heterojunctions with vanadium oxides were fabricated. Metal-insulator transition of the most prominent feature in vanadium dioxide emerges even at the heterointerface. It was found that work function of vanadium dioxide can be tuned with electron- or hole-doping. Furthermore, it has been demonstrated that the metal-insulator transition can be controlled by external fields such as electric field, light, and pressure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：材料物理

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：二酸化バナジウム、Mott 絶縁体、強相関電子系、ヘテロ接合、相転移

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物は長年に渡り研究されてきた物質であるが、特に高温超伝導体の発見以来、基礎物性の解明・デバイス開発の両面から盛んに研究がなされてきた。電荷・軌

道・スピンが織りなす複雑な相互作用によって多種多様な物性を示すことが明らかとなってきた。しかしながら、応用研究、特にヘテロ接合の構築という観点からは、その発展が十分であるとは言えない。複雑な相互

作用のために界面電子状態が十分に解明されていないことがその一因と考えられる。

多彩な特性を示す遷移金属酸化物の応用を考えた場合に、二酸化バナジウム( $\text{VO}_2$ )は大いに可能性を秘めた物質である。 $\text{VO}_2$ は室温以上(約  $70^\circ\text{C}$ )で構造相転移を伴った金属-絶縁体転移を示すことで知られている。近年の研究により、電子相関の寄与が大きいことが解明され、バンド絶縁体と Mott 絶縁体の両方の性質を持ち合わせる事が明らかとなってきた。相転移の際に巨大な伝導率の跳びと急激な透過率の変化を伴うため、応用の観点からも多くの注目を集めており、電子、光または光-電子スイッチとしての使用を目的として、ガラス・サファイア・シリコン基板上での薄膜化も盛んに研究されている。しかしながら、他の遷移金属酸化物と同様に、ヘテロ構造を作製した際の界面電子状態の理解に対する研究は、その進展が十分であるとは言い難いものであった。

一方、デバイス応用の面では、サーモクロミックという言葉に代表されるように従来は温度(熱)による  $\text{VO}_2$  の相制御が行われてきた。しかし、制御性という意味では、熱は散逸しやすいため、温度以外の外場にて相制御出来る事が望ましいが、そのような研究の発展は不十分であった。

## 2. 研究の目的

強相関電子系物質の実用化に向けて、そのヘテロ界面近傍での電子状態の理解が重要となってきた。そこで本研究では、強相関電子系物質の代表例としてバナジウム酸化物を取扱い、それを用いた強相関ヘテロ接合のバンド構造の理解と電子デバイスの構築を目的とした。特に、強い電子相関によって伝導性を失う Mott 絶縁体を界面に実現させるような接合の作製に取り組み、その界面電子構造を半導体バンドモデルで描写することに主眼を置いた。

また、強相関エレクトロニクスの観点から、電場・光・圧力による  $\text{VO}_2$  の相転移の制御についても試みた。 $\text{VO}_2$  は室温以上で巨大な抵抗率の変化を伴った金属-絶縁体相転移を示す物質であり、その特性制御は基礎物性の面からもデバイス応用の観点からも非常に重要な意味をもつ。

## 3. 研究の方法

本研究では、(1)W 置換のエピタキシャル  $\text{VO}_2$  ( $\text{W:VO}_2$ ) 薄膜を  $\text{TiO}_2(001)$  基板上に作製し、その電子状態を精査した。薄膜の作製には、高品質酸化物薄膜の作成で実績のあるパルスレーザー堆積法を用いた。(2) $\text{VO}_2/\text{TiO}_2$  の超格子薄膜を作製し、界面における  $\text{VO}_2$  薄膜の電子状態について検証を行った。(3)上記薄膜を用いて、半導体-強相

関酸化物ヘテロ接合を作製して、その界面電子状態の評価を行い、界面のバンド構造を決定した。強相関電子系においても電子相関の効果を組み込むことにより半導体バンドモデルで電子状態を取り扱うことが可能であることを示した。さらに、W および Cr 置換量によりキャリア濃度を変化させることによる  $\text{VO}_2$  の仕事関数への効果を調べた。また、作製した  $\text{VO}_2$  薄膜について(4)X線照射、(5)電界印加、(6)圧力印加によって相転移の制御を行った。主に、輸送特性および結晶構造の評価によって相転移を議論した。

## 4. 研究成果

### (1) $\text{W:VO}_2$ 薄膜の電子状態と結晶構造の解析

$\text{W:VO}_2$  薄膜の電子状態と格子のダイナミクスとの関係性を光学伝導度と光電子分光法により明らかにした。Wの添加量を増やすに従い電子相関の寄与が大きくなることを見出した。図1に  $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$  ( $x=0.05$ ) の薄膜の光学伝導度を示す。転移温度以下では、バンドギャップの開いた絶縁体に転移している様子が観察された。また、低エネルギー側から高エネルギー側へのスペクトルウェイトのシフトが見られており、強相関の影響を示唆している。この振る舞いは母物質  $\text{VO}_2$  のそれと良く一致する。図2に硬X線光電子スペクトルを示す。W濃度を増やすに従い、強相関の影響が強くなる事が明らかとなった。また、放射光を利用したX線回折を用いて  $\text{W:VO}_2$  薄膜

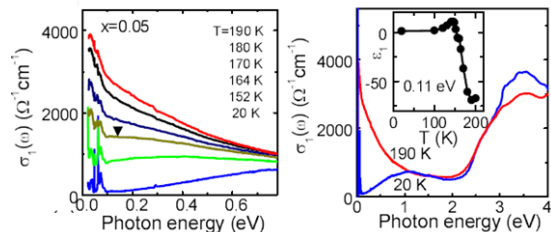


図1 :  $\text{W:VO}_2$  薄膜の光学伝導度

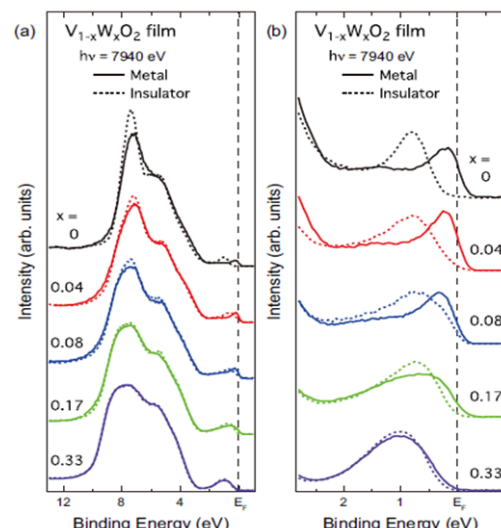


図2 :  $\text{W:VO}_2$  薄膜の硬 X 線光電子スペクトル

の相転移前後の結晶構造を調べた。その結果、金属 - 絶縁体転移温度において構造相転移を伴っていることを確認した。

### (2) $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$ 超格子薄膜の作製

界面における $\text{VO}_2$ の電子状態を探索するため、図3に示すような $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$ 超格子薄膜を作製した。図4に作製した超格子薄膜の抵抗率を示す。いずれの薄膜において相転移に伴う抵抗率の温度履歴が観測されたことから、 $\text{TiO}_2$ との接合界面においても $\text{VO}_2$ は金属 - 絶縁体相転移を表わすことが見出された。他の酸化物では物質固有の性質が界面で失われることが多いが、 $\text{VO}_2$ はその例外であることが明らかとなった。

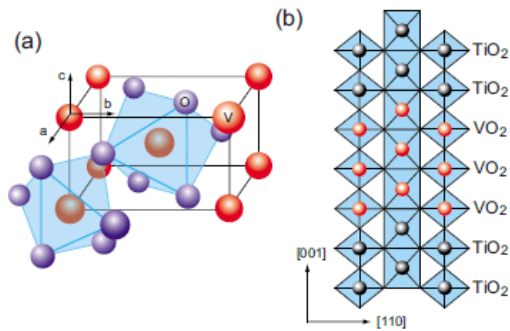


図3 : (a) $\text{VO}_2$ の結晶構造と(b)  $\text{VO}_2/\text{TiO}_2$ の超格子構造の模式図

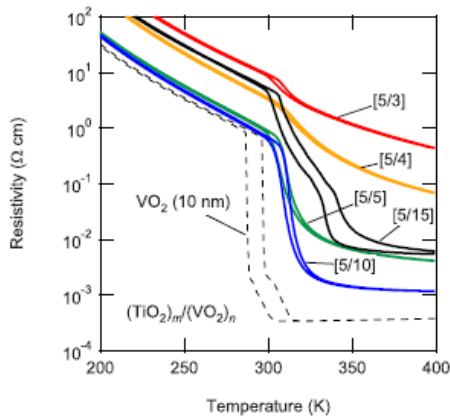


図4 :  $\text{VO}_2/\text{TiO}_2$ の抵抗率温度依存性

### (3) $\text{VO}_2/\text{Nb:TiO}_2$ ヘテロ接合

導電性基板 $\text{Nb:TiO}_2$ 上に $\text{W}(\text{Cr}):\text{VO}_2$ 薄膜を堆積させ、図5のようなショットキー接合を作製した。電気容量測定によってBuilt-in potential ( $V_{\text{BI}}$ )を評価し、その $\text{W}(\text{Cr})$ 濃度依存性を精査した。その結果を図6に示す。 $1/C^2$ のプロットを外挿することで、 $V_{\text{BI}}$ が求まることが知られている。 $\text{W}(\text{Cr})$ 濃度を上げることで $V_{\text{BI}}$ を減少(増加)する様子を観察した。図7には $\text{VO}_2$ の $V_{\text{BI}}$ および仕事関数の $\text{W}(\text{Cr})$ 濃度依存性を模式的に示す。 $\text{W}$ および $\text{Cr}$ 置換はそれぞれ電子・正孔ドーブに対応する。 $\text{VO}_2$ に電子(正孔)によってヘテロ接合の障壁高さを制御できることを実証した。

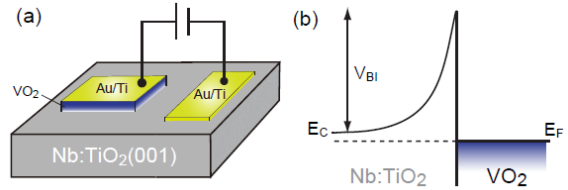


図5 : (a) $\text{VO}_2/\text{Nb:TiO}_2$ のヘテロ接合と(b)界面バンド構造の模式図

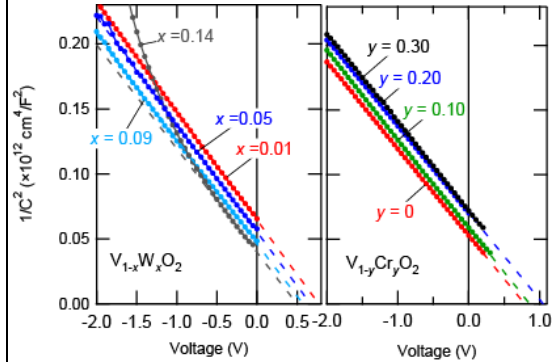


図6 :  $\text{W}(\text{Cr}):\text{VO}_2/\text{Nb:TiO}_2$  界面の電気容量測定

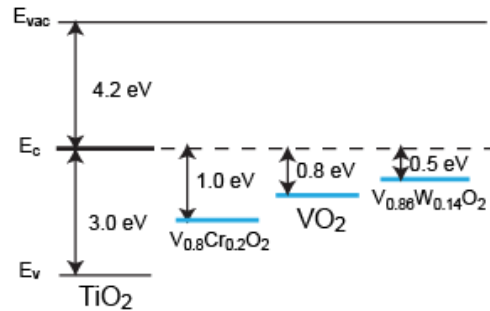


図7 :  $\text{W}(\text{Cr}):\text{VO}_2$ の仕事関数の模式図

### (4) X線誘起絶縁体 - 金属相転移

$\text{W}:\text{VO}_2$ 薄膜への低温でのX線照射によって、絶縁体から金属へ相転移することを発見した。図8には $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$  ( $x=0.065$ )薄膜の抵抗率を示す。黒線がX線非照射下で、赤線がX線照射下の測定である。これは光誘起相転移の一種であり、光 - 電子デバイスへの応用の可能性を秘めていると言える。

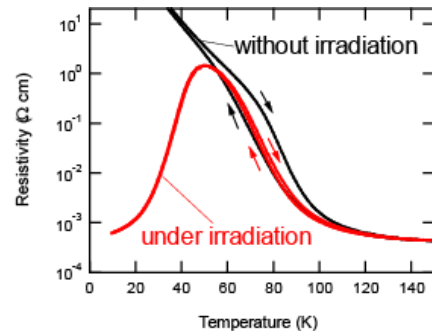


図8 : X線照射下(赤)及び非照射下(黒)の $\text{W}:\text{VO}_2$ 薄膜の抵抗率温度依存性

### (5) 電界誘起相転移

電界効果トランジスタ構造を作製し、外部電場によってVO<sub>2</sub>薄膜の電子状態の制御を試みた。巨大な電気容量が得られるイオン液体を用いることで1 V以下のゲート電圧においてVO<sub>2</sub>の金属 - 絶縁体相転移が消滅し、全温度領域で金属的な挙動が観察された。さらに、その電界誘起相転移が界面だけでなく、薄膜全体に渡り起っていることを明らかとした。

### (6) 圧力誘起相転移

W:VO<sub>2</sub>薄膜において、圧力誘起の絶縁体 - 金属相転移を観察した。金属相近傍の組成  $x=0.06$ の薄膜を用いた場合には、4GPa程度の静水圧で抵抗率の金属的挙動が得られた。 $x=0.065$ の場合には、必要圧力が1.5GPaに低下した。この組成を用いた圧力下のホール測定から、この金属相は $x=0.08$ の金属相と同様の振る舞いを示すことが明らかとなり、さらに圧力下のX線回折測定によって、この変化が構造相転移を伴うものであることを解明した。

上記の結果は、強相関ヘテロ界面を理解する上で非常に重要な事項である。特に、VO<sub>2</sub>が界面においてもその性質を保つことは強相関デバイスの構築に向けての朗報である。ヘテロ界面の障壁高さを化学置換によって制御できるということは、バンドエンジニアリングが可能となることを意味する。また、VO<sub>2</sub>薄膜の電子状態を光・電界・圧力によって制御できることを実証した。本研究で得られた知見は、強相関電子相を利用した新規デバイス構築へ向けても大いに有益であると考えられる。

### 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 4 件)

1. J. S. Lee, K. Shibuya, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Optical investigation of metal-insulator transitions in  $V_{1-x}W_xO_2$  ( $0 \leq x \leq 0.33$ )", Phys. Rev. **B 85**, 155110 (2012). (査読有)
2. E. Sakai, K. Yoshimatsu, K. Shibuya, H. Kumigashira, E. Ikenaga, M. Kawasaki, Y. Tokura, and M. Oshima, "Competition between instabilities of Peierls transition and Mott transition in W-doped VO<sub>2</sub> thin films", Phys. Rev. **B 84**, 195132 (2011). (査読有)
3. K. Shibuya, D. Okuyama, R. Kumai, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, Y.

Taguchi, T. Arima, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "An x-ray induced insulator-metal transition in a thin film of electron-doped VO<sub>2</sub>", Phys. Rev. **B 84**, 165108 (2011). (査読有)

4. K. Shibuya, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Metal-insulator transitions in TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub> superlattices", Phys. Rev. **B**, 82, 205118 (2010). (査読有)

[学会発表] (計 21 件)

1. "Proliferating metal-insulator transition by x-ray in an electron doped vanadium dioxide thin film"; K. Shibuya, M. Kawasaki, and Y. Tokura, SPIE Photonics West; San Francisco 2012/1/21-26.
2. "Phase control of bistable metal-insulator states in VO<sub>2</sub> thin films"; K. Shibuya, M. Kawasaki, and Y. Tokura, FIRST-QS<sup>2</sup>C Workshop on "Emergent Phenomena of Correlated Materials"; Okinawa 2011/12/12-15.
3. "Insulator-metal and structural phase transitions in electron-doped VO<sub>2</sub> film"; D. Okuyama, K. Shibuya, Y. Kitagawa, R. Kumai, T. Suzuki, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, M. Kawasaki, Y. Taguchi, T. Arima, and Y. Tokura, FIRST-QS<sup>2</sup>C Workshop on "Emergent Phenomena of Correlated Materials"; Okinawa 2011/12/12-15.
4. "Electric-field induced 3D carrier de-localization in VO<sub>2</sub>"; M. Nakano, K. Shibuya, T. Hatano, S. Ono, M. Kawasaki, Y. Iwasa, and Y. Tokura, FIRST-QS<sup>2</sup>C Workshop on "Emergent Phenomena of Correlated Materials"; Okinawa 2011/12/12-15.
5. "Metal-insulator transition in electron-doped VO<sub>2</sub> thin films"; D. Okuyama, K. Shibuya, Y. Kitagawa, R. Kumai, T. Suzuki, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, M. Kawasaki, Y. Taguchi, T. Arima, and Y. Tokura, 物構研シンポジウム'11; つくば国際会議場 2011/12/6-7.
6. "The roles of structural change and electron correlation in the metal-insulator transition of  $V_{1-x}W_xO_2$  thin films"; E. Sakai, K. Yoshimatsu,

- K. Shibuya, H. Kumigashira, M. Kawasaki, Y. Tokura, and M. Oshima, 18<sup>th</sup> International Workshop on Oxide Electronics; California 2011/9/26-28.
7. “強相関物質における一次相転移の外部制御”; 中野匡規、渋谷圭介、畑野敬史、小野新平、川崎雅司、岩佐義宏、十倉好紀、日本物理学会 2011 年秋季大会; 富山大学 2011/9/21-24.
  8. “強相関物質を用いた電気二重層トランジスタ”; 中野匡規、渋谷圭介、畑野敬史、小野新平、川崎雅司、岩佐義宏、十倉好紀、第 72 回応用物理学会学術講演会; 山形大学 2011/8/29-9/2.
  9. ”放射光電子分光による  $V_{1-x}W_xO_2$  薄膜の電子状態解析”; 坂井延寿、吉松公平、組頭広志、渋谷圭介、川崎雅司、十倉好紀、尾嶋正治、第 72 回応用物理学会学術講演会; 山形大学 2011/8/29-9/2.
  10. “Nano-scale control of metal-insulator transition in  $VO_2$  thin films”; K. Shibuya, M. Kawasaki, and Y. Tokura, 6<sup>th</sup> Multifunctional Materials Workshop; Alaska 2011/7/31-8/3.
  11. ”Metal-insulator transition in electron-doped  $VO_2$  thin films and  $TiO_2/VO_2$  superlattices”; K. Shibuya, D. Okuyama, Y. Taguchi, M. Kawasaki, and Y. Tokura, 2011 Material Research Society Spring meeting; San Francisco 2011/4/25-29.
  12. ” $TiO_2/VO_2$  超格子薄膜の金属-絶縁体転移”; 渋谷圭介、川崎雅司、十倉好紀、第 58 回応用物理学関係連合講演会; 神奈川工科大学 2011/3/24-27.
  13. ”軟 X 線光電子分光による  $V_{1-x}W_xO_2$  薄膜の電子状態解析”; 坂井延寿、吉松公平、組頭広志、渋谷圭介、川崎雅司、十倉好紀、尾嶋正治、第 58 回応用物理学関係連合講演会; 神奈川工科大学 2011/3/24-27.
  14. ”放射光電子分光による  $V_{1-x}W_xO_2$  薄膜の電子状態解析”; 坂井延寿、吉松公平、組頭広志、渋谷圭介、川崎雅司、十倉好紀、尾嶋正治、第 28 回 PF シンポジウム; つくば国際会議場 2011/3/14-15.
  15. ”W ドープ  $VO_2$  薄膜における X 線誘起構造相転移”; 奥山大輔、渋谷圭介、熊井玲児、鈴木健士、北川祐太郎、山崎裕一、中尾裕則、村上洋一、田口康二郎、有馬孝尚、川崎雅司、十倉好紀、第 28 回 PF シンポジウム; つくば国際会議場 2011/3/14-15.
  16. ”放射光光電子分光による  $V_{1-x}W_xO_2$  薄膜の電子状態解析”; 坂井延寿、吉松公平、組頭広志、渋谷圭介、川崎雅司、十倉好紀、尾嶋正治、第 24 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム; つくば国際会議場 2011/1/7-10.
  17. ”Electronic structure of  $V_{1-x}W_xO_2$  thin films investigated by soft x-ray photoelectron spectroscopy”; E. Sakai, K. Yoshimatsu, K. Shibuya, H. Kumigashira, M. Kawasaki, Y. Tokura, and M. Oshima, 物構研シンポジウム'10; つくば国際会議場 2010/12/7-8.
  18. ”Metal-insulator transition in electron-doped  $VO_2$  thin films”; K. Shibuya, D. Okuyama, R. Kumai, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Taguchi, T. Arima, M. Kawasaki, and Y. Tokura, 物構研シンポジウム'10; つくば国際会議場 2010/12/7-8.
  19. ”W ドープ  $VO_2$  薄膜における永続的な X 線誘起絶縁体金属相転移”; 奥山大輔、渋谷圭介、熊井玲児、山崎裕一、中尾裕則、村上洋一、田口康二郎、有馬孝尚、川崎雅司、十倉好紀、日本物理学会平成 22 年度秋季大会; 大阪府立大学 2010/9/23-26.
  20. ”X-ray induced phase transition in electron-doped  $VO_2$  thin films”; K. Shibuya, D. Okuyama, R. Kumai, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Taguchi, T. Arima, M. Kawasaki, and Y. Tokura, 17<sup>th</sup> International Workshop on Oxide Electronics; Awaji-island 2010/9/19-22.
  21. ”電子ドープ  $VO_2$  薄膜における X 線誘起絶縁体 - 金属相転移”; 渋谷圭介、奥山大輔、熊井玲児、山崎裕一、中尾裕則、村上洋一、田口康二郎、有馬孝尚、川崎雅司、十倉好紀、第 71 回応用物理学会学術講演会; 長崎大学

2010/9/14-17.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

1. 名称：電気制御調光素子  
発明者：中野匡規、畑野敬史、小野新平、  
岩佐義宏、渋谷圭介、川崎雅司、十倉好  
紀  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2011-163950  
出願年月日：平成 23 年 7 月 27 日  
国内外の別：国内
  
2. 名称：電解質メモリ素子  
発明者：中野匡規、畑野敬史、小野新平、  
岩佐義宏、渋谷圭介、川崎雅司、十倉好  
紀  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2011-163951  
出願年月日：平成 23 年 7 月 27 日  
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

渋谷 圭介 (SHIBUYA KEISUKE)

独立行政法人理化学研究所・交差相関超構造

研究チーム・特別研究員

研究者番号：00564949