

令和元年5月30日現在

機関番号：32686

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05409

研究課題名(和文) 強相関系亜酸化物薄膜の合成と物性評価

研究課題名(英文) Growth and characterization of strongly correlated suboxide thin films

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：物性的に興味深いにもかかわらず、合成が困難なためほとんど物性が解明されていないVOについて、格子の整合したAg(100)上に薄膜単結晶として合成する研究を行った。

条件探査の末、Ag(100)上に(1×1)周期性のV酸化物薄膜を合成することに成功し、光電子分光(PES)、X線吸収分光、および全反射高速陽電子回折による構造解析より、これをNaCl型VO(100)薄膜と同定した。薄膜に対し放射光を用いた高分解能PES測定を行い、VOの価電子帯電子状態を実験的に解明した。特に、フェルミ準位近傍の精密測定より、VOは基底状態において金属的であり、金属絶縁体転移を起こさないことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

3d遷移金属酸化物は、構造が単純な強相関系として注目を集めてきた。これまでTiOは金属、MnO、FeO等は反強磁性絶縁体であることは判明していたが、その中間にあるVOの電子状態は不明であった。理論的にも、これが金属か絶縁体かは意見が別れていた。本研究ではVOは金属であることが明らかになり、これはVOをめぐる長年の論争に終止符を打つものである。また、バナジウム酸化物はそのMITの起源をめぐって膨大な研究が行われてきたが、VOのみはMITの有無すら不明であった。今回VOはMITを起こさないことが明らかとなった。以上は、物性物理学における長年のミッシング・リンクをつなぐ成果と言える。

研究成果の概要(英文)： The aim of this study is to synthesize a thin film of a VO crystal, whose physical properties have not been cleared because the crystal is hard to synthesize in an atmospheric condition, on an Ag(100) substrate that has a lattice well commensurate with VO(100). It was found that a V oxide film with a (1×1) periodicity with respect to Ag(100) can be formed by a reactive deposition method. The film was identified as the VO(100) film with a NaCl-type crystal structure from the analyses of photoemission spectroscopy (PES), X-ray absorption spectroscopy and total-reflection high-energy positron diffraction results. The electronic structure of the VO film was investigated by high-resolution PES, and it was found that the electronic structure of the film was metallic at temperatures higher than 4.86 K. The results indicates that the metal-insulator transition does not occur in the VO film, unlike the case for the other V oxides.

研究分野：表面化学

キーワード：バナジウム酸化物 薄膜 電子状態 金属絶縁体転移 光電子分光 全反射高速陽電子回折

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) バナジウムの酸化物(V_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_3 、 VO 等)は、代表的な強相関係でかつ金属絶縁体転移(MIT)を起こし、物性的に興味深い物質群をなす。これらの MIT は一次相転移であり、転移点を境に構造、磁性、光学的性質等が全て変化するため物性的に極めて興味深く、特にその転移のメカニズムについて電子 - 電子相互作用に基づくもの(Mott 遷移)か、電子 - 格子相互作用に基づくもの(Peierls 遷移)であるかを巡って活発に研究が行われてきた。しかし、強い電子相関のためその解明は容易ではなく、V 酸化物の MIT のメカニズムの解明は最先端の物性科学の決戦場として膨大な量の研究が行われてきた。しかし、それらの研究は V_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_3 を対象としたものにかぎられ、 VO についての研究は殆ど行われていなかった。したがって、 VO の物性についての詳細は全く不明であり、MIT についてはその有無すら不明である上に、量論的 VO 結晶が室温で金属であるのか半導体であるのかも判明していなかった。

(2) VO の電子状態が注目される理由として、3d 遷移金属酸化物(TMO)のなかで VO が特異な位置を占めていることもあげられる。岩塩型結晶構造を取る 3dTMO は、高対称性を持つため比較的理論的に取り扱いやすく、強相関係のモデルシステムとして盛んに研究されてきた。その中で、 TiO がフェルミ流体金属であり、一方 MnO 、 FeO 、 CoO 、 NiO が反強磁性絶縁体であることはほぼ確定していたが、ちょうどその狭間にあたる VO については電子状態が確定していなかった。

(3) 以上のように、 VO の物性は物性物理学において様々な意味でミッシング・リングとなっていた。 VO の物性が未解明であった理由は、分光学的測定を可能とするサイズの結晶が大気圧下では合成できなかったため、実験的に電子状態を求めることができなかったことによる。したがって、新たなアイデアに基づく VO 単結晶の合成が待たれていた。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、 $Ag(100)$ を基板として用いることにより、 VO 単結晶を薄膜として合成することを目指した。 Ag は面心立方格子、 VO は $NaCl$ 型結晶とともに正方格子であり、格子定数がそれぞれ 0.409 nm と $0.406 - 0.407\text{ nm}$ で 1% 以下のミスマッチで格子が整合するため、 $Ag(100)$ は $VO(100)$ 薄膜をエピタキシャル的に合成する基板として有望である。

(2) 合成した $VO(100)$ 薄膜に対し、光電子分光(PES)測定を行うことにより、 VO の電子状態を解明することを目指した。特に、焦点となるフェルミ準位近傍の電子状態に対し高分解能 PES 測定を行い、 VO の基底状態が金属的か否かを解明するとともに、PES の温度依存測定を通じて MIT の有無とその転移点の解明を目指した。

3. 研究の方法

(1) V 酸化物薄膜の合成

$Ag(100)$ 単結晶試料を超高真空系内に設置し、 Ar^+ イオン衝撃と加熱(500°C)を繰り返して清浄な単結晶表面を得た。この表面上に、酸素雰囲気下で電子ビーム蒸着源より V 原子を蒸着し、V 酸化物薄膜を合成した。基板温度、酸素圧、蒸着速度等をパラメータとして走査し、 $VO(100)$ 薄膜が得られる条件を探索した。薄膜の結晶性は低速電子回折(LEED)、組成はオージェ電子分光(AES)、PES により評価した。

(2) V 酸化物薄膜のキャラクタリゼーション

上記で得た薄膜のより詳細なキャラクタリゼーションを行うため、薄膜中の V の化学状態、および薄膜の構造について、詳しい解析を行った。V の化学状態については、高エネルギー加速器研究機構(KEK)、放射光科学研究施設(PF)の BL-13B で、V 2p 内殻 PES、および V L 端 X 線吸収分光(XAS)による解析を行った。薄膜の構造については、KEK、PF の低速陽電子研究施設(SPF)において全反射高速陽電子回折(TRHEPD)による研究を行った。陽電子の(00)回折ビーム強度の入射角依存測定より得られたロッピングカーブを動力的理論に基づき計算して得た理論曲線と比較することにより、V 酸化物薄膜の詳しい構造モデルを得た。

(3) V 酸化物薄膜の電子状態測定

V 酸化物薄膜について KEK、PF の BL-3B において共鳴 PES 測定を行い、価電子帯の構造を実験的に確定するとともに、各バンドの軌道成分を同定した。薄膜の基底状態が金属か半導体かを解明するため、焦点となるフェルミ準位近傍の電子状態について、分子科学研究所、極端紫外光研究施設(UVSOR)の BL-5U においてアンジュレーター光を用いた高分解能 PES 測定を行った。また、MIT の存在を判定するため、室温、および液体 He 冷却下(4.86 K)のサンプルについてフェルミエッジの高分解能 PES 測定を行った。

4. 研究成果

(1) V 酸化物薄膜の合成

$Ag(100)$ 上に酸素雰囲気下で V 原子を蒸着して酸化物薄膜の合成を行った。種々のパラメータ

一を系統的に走査して条件探査を行った結果、少なくとも3種類の結晶性薄膜が合成できるとがわかった(図1)。

極めて低圧(5×10^{-9} Torr 以下)の酸素雰囲気下で、電子ビーム衝撃により飛散させたV原子を蒸着し、その後450でアニールすると、(1×1)周期性を示す薄膜が得られた(図1左)。蒸着中の酸素圧を上げ(3.7×10^{-7} Torr)、蒸着後さらに室温で酸素と反応させた後450でアニールすると、図1中央の複雑なLEEDパターンを与える薄膜が得られた。これは、hexagonal 対称性の薄膜が生成したことを示すもので、別途の解析より $V_2O_3(0001)$ 薄膜であることが判明している。同様の条件でVを蒸着後、酸素雰囲気下(3.7×10^{-7} Torr)で450でアニールすると、(4×1)周期性を示す薄膜が得られた(図1右)。(1×1)薄膜は、LEED、AES測定よりVO(100)薄膜であることが示唆されたため、これに対し詳しいキャラクタリゼーションを行った。

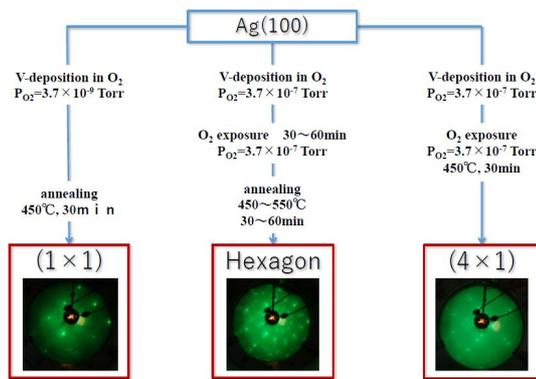


図1. Ag(100)上の結晶性V酸化物薄膜のLEED像、およびそれらの作成条件。

(2) V酸化物薄膜のキャラクタリゼーション

上記の(1×1)薄膜に対しPF、BL-13BにおいてV 2p内殻PESを測定した。スペクトルは多重項分裂により複雑な線形を持つが、ピークはほぼ V^{2+} に対し予想される領域に見出された(図2挿入図)。また、V酸化物の場合、XASにおいて $V L_3$ 端吸収ピークはシャープで、そのピーク位置(E_{L3})は酸化数 n と線形の関係を持つ[$E_{L3} (eV) = 0.7n + 515.5$]ことが知られている¹⁾。PF、BL-13Bにおいて観測したVL端XASスペクトルにおいて、 L_3 端ピークは516.9 eVに観測され、これよりVの酸化数は+2.0と見積もられた(図2)。以上の結果をLEEDの結果と総合することにより、(1×1)薄膜はVO(100)薄膜と帰属された。

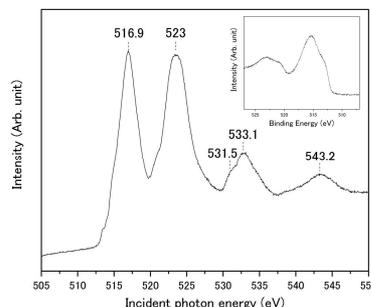


図2. VO(100)薄膜のVL端XASスペクトルとV 2p PESスペクトル(挿入図)。

VO(100)薄膜の構造を詳細に解析するため、KEK、PF、SPFにおいて10 keVの陽電子を用いてTRHEPD測定を行った。陽電子に対しては固体の内部ポテンシャルは斥力的に働くため、陽電子の表面以下への侵入深さは浅く、特に電子と異なり臨界角以下で全反射となるため、TRHEPDは極めて表面敏感な構造解析手法である²⁾。陽電子を基板の[001]、[011]方向(多波条件)および[001]から22.5°の方向(一波条件)で入射し、入射角0.5°~6.5°の範囲で(00)回折ビーム強度の入射角依存測定を行うことにより、ロッキングカーブを得た。これを構造モデルをもとに動力学的手法で計算した理論曲線と比較し、構造の最適化を行った結果、今回の実験条件ではVO(100)がほぼ単分子層として形成され、薄膜中VとOは同一平面上に位置し、薄膜は表面上0.184 nmの位置に形成されることが分かった(図3)。

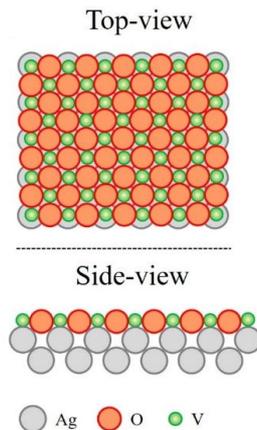


図3. VO(100)/Ag(100)の構造モデル。

(3) V酸化物薄膜の電子状態測定

Ag(100)上に作成したVO(100)薄膜の価電子領域の電子状態について、軟X線PESによる研究を行った。KEK、PF、BL-3Bにおいてエネルギー36-85 eVの入射光を用いてPES測定を行った結果、フェルミ準位以下2.5 eVまでの領域に主としてV 3d成分よりなるバンド、4-10 eVに主としてO 2p成分よりなるバンドが観測された。図4は、 $h\nu = 40 - 64$ eVで測定されたスペクトルをまとめたものである。前者のバンドは、入射光エネルギーがV 3p-3d光励起の閾値付近になると急激に強度が増大し、これは通常のV 3d光電子励起過程と、3p-3d光励起とそのオーグメント過程による脱励起の結果おこる3d電子放出の過程が干渉した結果生じる共鳴に帰属される。O 2pバンドも同様のエネルギー領域で弱い共鳴を起こし、これは

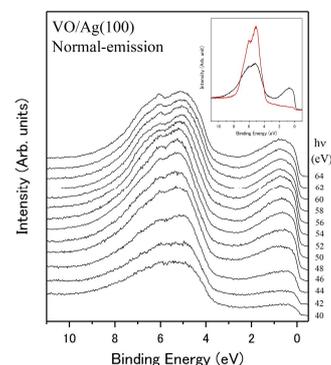


図4. VO/Ag(100)のnormal-emissionスペクトル。

3p 3d 光励起状態が原子間オージェ過程で O 2p 電子を放出して脱励起するチャンネルが存在するためと考えられる。観測された電子状態は、理論計算の結果と定性的に一致した^{3,4)}。

VO(100)薄膜において焦点となるフェルミ準位近傍の電子状態を精密に測定するため、分子科学研究所、UVSOR、BL-5Uにおいてアンジュレーター光を用いた高分解能 PES 測定を行った。図 5 は、室温(a)および 4.86 K(b)において測定した、VO(100)/Ag(100) (赤線) およびそれと電氣的に接続した金フィルム (黒線) の、フェルミ準位近傍の PES スペクトルである。薄膜における V 3d 成分からなるバンドのフェルミ準位を精密に測定するため、入射光エネルギーは V 3p 3d 共鳴により V 3d の PES 強度が極大となる条件($h\nu = 53$ eV)を用いた。分解能は、室温、及び 4.86 K で、それぞれ 40 meV および 23 meV であった。スペクトルのカットオフを、ガウス関数を畳み込んだフェルミ分布関数でフィットした結果、室温、4.86 K 双方で VO 薄膜のスペクトルのカットオフは、金フィルムのスペクトルのカットオフと一致した。これは、VO 薄膜の基底状態における電子状態が金属的であることを直接的に解明したものであり、この成果は VO の電子状態をめぐる長年の論争に終止符を打つものである。また、室温から 4.86 K に至るまで VO 薄膜の PES に金属的カットオフが観測されることは、4.86 K 以上に MIT が存在しないことを意味しており、これは他の V 酸化物と異なり VO には MIT が存在しないことを強く示唆するものである。

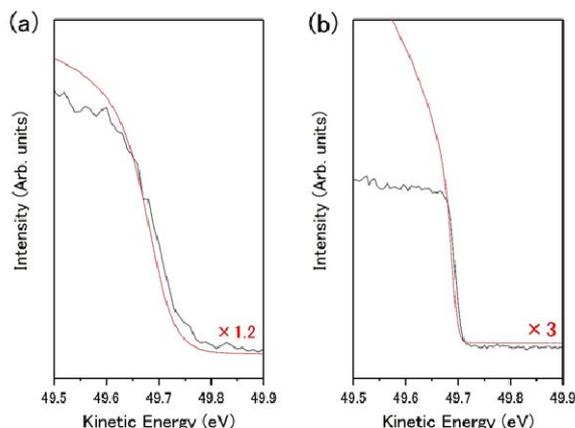


図 5. VO(100)/Ag(100) (赤線) および金フィルム (黒線) の、室温(a)および 4.86 K(b)における高分解能 PES スペクトル。

< 引用文献 >

- 1) J. G. Chen et al. Surf. Sci. **321** (1994) 145.
- 2) 深谷有喜、表面科学 **37** (2016) 547.
- 3) A. Yamasaki and T. Fujiwara, Phys. Rev. B **66** (2002) 245108.
- 4) F. Rivaudulla et al. Phys. Rev. B **76** (2007) 205110.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- Yuichi Sugizaki, Hiroki Motoyama, Kazuyuki Edamoto, Kenichi Ozawa, Electronic structure of the VO film grown on Ag(100): Resonant photoelectron spectroscopy study, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 査読有, **16**, (2018), 236 – 241
DOI: 10.1380/ejssnt.2018.236
- Takuya Nakamura, Yuichi Sugizaki, Shuhei Ishida, Kazuyuki Edamoto, Kenichi Ozawa, Growth of ultrathin vanadium oxide films on Ag(100), Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, **55**, (2016), 075501 1 – 5
DOI: 10.7567/JJAP.55.075501

[学会発表] (計 12 件)

- 杉本吏輝、杉崎裕一、前島尚行、枝元一之、望月出海、TRHEPD を用いた VO/Ag(100)の構造決定、日本化学会第 99 春季年会、2019 年
- 前島尚行、杉崎裕一、杉本吏輝、枝元一之、望月出海、TRHEPD 法を用いた Ag(100)上の VO 極薄膜の構造決定、2018 年度量子ビームサイエンスフェスタ、2019 年
- 杉本吏輝、杉崎裕一、吉田智耶、島戸優輝、枝元一之、望月出海、TRHEPD を用いた VO/Ag(100)の構造決定、2018 年日本表面真空学会学術講演会、2018 年
- 枝元一之、人工酸化物超薄膜の作成とその電子状態解析、第 3 回マルチスケールサイエンス研究会、2018 年
- Kazuyuki Edamoto, Electronic structures of vanadium oxide ultrathin films epitaxially grown on Ag(100), Energy Materials Nanotechnology Meeting on Epitaxy, 2018
- 枝元一之、TRHEPD による Ag(100)上のバナジウム酸化物超薄膜の構造解析、第 2 回陽電子回折研究会、2018 年
- 杉崎裕一、本山寛大、枝元一之、小澤健一、Ag(100)上における(1×1)VO の電子状態、第 37 回表面科学学術講演会、2017 年
- Yuichi Sugizaki, Hiroki Motoyama, Kazuyuki Edamoto, The electronic structure of a (1×1) VO on

Ag(100) using soft X-ray photoelectron spectroscopy, The 8th International Symposium on Surface Science, 2017

杉崎裕一、本山寛大、枝元一之、Ag(100)上に合成したVO薄膜の電子状態、日本化学会第97春季年会、2017年

枝元一之、人工酸化物超薄膜の作成とその電子状態解析、第2回マルチスケールサイエンス研究会、2017年

杉崎裕一、本山寛大、枝元一之、Ag(100)上におけるバナジウム酸化物薄膜の合成、第36回表面科学学術講演会、2016年

Kazuyuki Edamoto, Epitaxial growth of titanium and vanadium oxide thin films on Ag surfaces, Energy Materials Nanotechnology Meeting on Epitaxy, 2016

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。