

平成23年 5月 13日現在

機関番号：15301
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20540356
 研究課題名（和文）光キャリア注入による金属酸化物の物性制御
 研究課題名（英文）Control of physical properties by means of photocarrier injection

研究代表者
 村岡 祐治（MURAOKA YUJI）
 岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
 研究者番号：10323635

研究成果の概要（和文）：光キャリア注入法による、金属酸化物薄膜の物性制御を目指した。 $\text{VO}_2/\text{TiO}_2(001)$ では、光電子分光を用いた電子状態の研究から、界面に固溶体が生成していること、物性制御には界面構造の制御が重要であることがわかった。 SnO_2 では紫外線照射により、伝導度の大きな変化を観測した。光キャリア注入法の対象物質の開発も行った。密封系化学気相成長法を開発し、高品質な CrO_2 強磁性金属膜を作製した。また、ホランダイト型チタン酸化物を作製し、室温強磁性的な振る舞いを発見した。

研究成果の概要（英文）：We have aimed to control the physical properties of oxide films by using photocarrier injection (PCI) method. In $\text{VO}_2/\text{TiO}_2(001)$ system, it is found that making a sharp interface is important to control the physical properties by PCI method, because the solid solution is formed at the interface between the film and the substrate. In SnO_2 system, a large change in resistance is observed under an ultraviolet light irradiation. We have developed the materials to which we would apply the PCI method. We have successfully obtained a high quality CrO_2 thin film by developing a preparation method and also found a room temperature ferromagnetic behavior in hollandite-type Ti oxide compounds.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1690,000
2009年度	1,100,000	330,000	1430,000
2010年度	1,000,000	300,000	1300,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：光キャリア注入、金属酸化物、薄膜、界面

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物における興味深い物理現象、例えば金属-絶縁体転移や超伝導は、モット絶縁体へのキャリア注入の結果生じる。キャリア注入法としては化学置換が一般的である。しかし、この方法では異種元素の導入による不均一性の問題が避けられず、このことが物性の本質を理解する上でしばしば障害となっている。これに対し最近、外場を用いて遷移金属酸化物薄膜のキャリア密度を調整し、その物性を制御しようとする試みがなされている。これまでに、電界効果トランジスタ(FET)を作製し強電界によりキャリア注入を実現しようとする試みが盛んに行われている。極最近、電気化学の原理を用いた電気2重層トランジスタを作製し、電圧印加により絶縁体の SrTiO₃ を超伝導化したという報告がなされ興味を持たれている。一方で、外場に光を用いたキャリア注入効果が (La, Sr)MnO₃/SrTiO₃ ヘテロ界面で報告されている。紫外線照射により SrTiO₃ 基板から (La, Sr)MnO₃ 薄膜へ電子が注入され、その電気抵抗が強磁性転移温度 ($T_c=240\text{K}$) で 2 割程度上昇することが発表されている。

我々は数年前、*n* 型のチタン酸化物基板と *p* 型の遷移金属酸化物薄膜からなる *pn* ヘテロ接合において、紫外線照射により薄膜界面に効率的に光ホールキャリアが注入出来ることを見出した。キャリア注入は、紫外線照射により基板で生成されたホール-電子対のうち、接合界面に出来たエネルギー障壁を利用して、ホールのみが選択的に薄膜へ注入されるとして説明できる。これまでに光キャリア注入によりモット絶縁体 VO₂ の電気抵抗の減少や YBa₂Cu₃O_{7-x} における超伝導転移温度の (数 K) 上昇を観測し、この手法が遷移金属酸化物の物性制御にある程度有効であることを示してきた。光キャリア注入法による、より大きな物性変化の実現に興味を持たれている。

2. 研究の目的

本研究課題の目的は、ヘテロ界面構造を最適化し、光キャリア注入による金属酸化物薄膜の大きな物性変化、および、特異な界面物性の発現を達成することにある。そのために以下の項目に重点をおいて研究を行った。

(1) ヘテロ界面構造の最適化

ヘテロ界面構造の現状を理解し、キャリア注入効率向上に向けた設計指針を得る。本研究では、電子状態の立場から、界面構造を理解する。対象物質には、薄膜作製に実績のある VO₂ を選んだ。

(2) キャリア移動度の大きな金属酸化物薄膜への光キャリア注入

現状の注入キャリア数で伝導特性を大きく変化させることを目指す。このために、キャリアの移動度の大きいバンド絶縁体を対象にした。これまでの予備実験で、TiO₂ 基板上に作製した SnO₂ において紫外線照射により伝導性の向上が観測されている。本課題では、光照射による伝導度の大幅な向上とその起源の解明を目指した。

(3) 光キャリア注入の対象物質の開発

磁性の光制御を最終目標に置き、まずはその対象物質の開発を目指した。研究では室温強磁性体であり、またハーフメタル材料として知られる CrO₂ を取り扱った。この物質は薄膜で作製できるが、有毒で取り扱いにくい CrO₃ を用いることが難点である。本研究では、CrO₃ を使用しない作製法の開発を目指した。また、光制御の対象となる新規磁性体の開発も行った。

3. 研究の方法

(1) 成膜装置と光電子分光測定装置が組み合わさった複合装置 (SPRING-8 内 BL17SU に設置) を活用して薄膜界面の電子状態の研究を行った。この装置では、作製した薄膜を光電子分光測定装置内へ真空中で移送できるために、試料表面が大気汚染される心配がない。試料に本質的な結果を得ることが出来る。研究ではパルスレーザー堆積 (PLD) 法により VO₂ の極薄膜を TiO₂(001) 基板上に作製した。

(2) PLD 法により SnO₂ 膜を作製した。基板には SnO₂ と同じルチル型結晶構造を持つ TiO₂、TiO₂:Nb あるいはサファイアを用いた。作製した膜の品質は AFM による表面状態、X 線回折装置を用いたロックンガープ測定により評価した。ホール測定は van der Pauw 法にて行った。これよりキャリア数を求め、電気抵抗率測定の結果と合わせてキャリア移動度を算出した。光照射効果は、電気抵抗と

キャリア数の変化により評価した。

(3) 試料の作製には、化学気相堆積(CVD)法や固相法などを用い、固体化学の手法を駆使した。作製した試料の評価は、AFM、電気抵抗、磁化率測定、光電子分光により行った。

4. 研究成果

(1) ①VO₂/TiO₂(001)の界面の電子状態

光キャリア注入の効率向上の指針を得るために、VO₂/TiO₂界面の評価を光電子分光法により行った。その結果、界面では(V,Ti)O₂固溶体が形成されていること、固溶体内のTi濃度は界面付近で高く表面に向かうに従い低くなること、我々の膜では7nm以上の膜厚から純粋なVO₂が出来ることを見出した。基板温度など実験条件の最適化により界面構造が制御できれば、さらに高効率のキャリア注入が望めることがわかった。本研究結果による開発指針の獲得により、光キャリア注入によるVO₂の金属絶縁体転移温度制御に関する今後研究に展望が開けた。

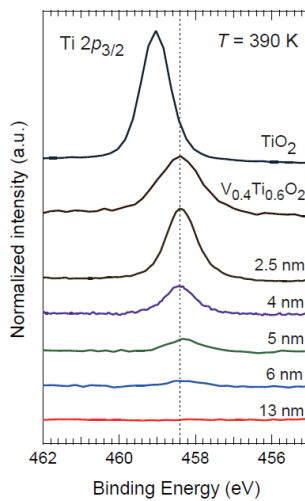


図1 膜厚の異なるVO₂/TiO₂(001)のTi 2p_{3/2}内殻準位光電子分光スペクトル

②VO₂薄膜を用いた角度分解光電子分光

VO₂の電子状態に関する研究を行った。

①の結果より、Ti固溶のないVO₂膜の電子状態を調べるためには、膜厚が7nmより大きい薄膜を用いて表面敏感な光のエネルギーによる光電子分光測定を行うことが望ましいことがわかった。この考えに基づき13nmの厚さのVO₂薄

膜を用いて真空紫外領域の光エネルギーにより角度分解光電子分光測定を行った。その結果、金属相のバンド分散を世界で初めて観測することに成功した。得られたバンド構造から転移に関与している電子の物理パラメータを導出することにも成功した。この研究はVO₂の角度分解光電子分光実験の先駆的なものであり、本研究により金属絶縁体転移のメカニズムの研究が大きく進展すると期待される。

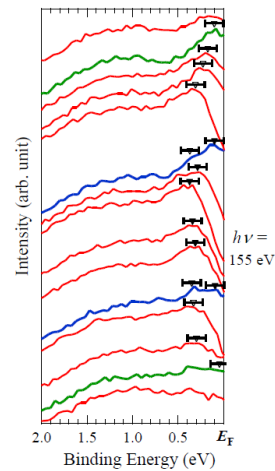


図2 VO₂/TiO₂(001)におけるV 3dバンドの垂直放出角度分解光電子分光スペクトル

(2) SnO₂薄膜における紫外線照射効果

SnO₂薄膜における光照射効果に関する研究を行った。その結果、SnO₂薄膜では光照射により大きな伝導度の向上が観測されることや、その原因がキャリアの移動度の増大にあることを明らかにした。この現象には薄膜内から

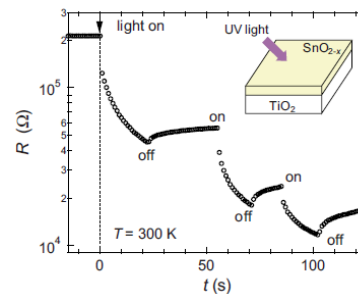


図3 SnO₂/TiO₂(100)における、紫外線照射による電気抵抗の時間変化

の(吸着)酸素の脱離とそれに伴う粒間障壁エネルギーの減少が重要な役割を果たしていることをメカニズムとして提案した。光によ

るキャリア移動度の大幅な制御は異例であり、メカニズムの解明や光照射効果の高効率化により、金属酸化物特性の光制御、さらには光デバイス作製の研究に新たな展開が生じるものと期待される。

(3) 光キャリア注入対象物質の開発

①密封系化学気相成長法の開発

光キャリア注入の対象物質の開発を行った。着目したのは 393K で強磁性金属転移を示すハーフメタル物質 CrO_2 である。これまでに有毒 CrO_3 を原料に用いた化学気相成長 (CVD) 法により TiO_2 基板上へのエピタキシャル成長膜作製の報告がなされている。これに対して我々は無毒の Cr_8O_{21} を原料にして封管という密封系での CVD 法により TiO_2 基板上にエピタキシャル成長した CrO_2 薄膜が作製できることを見出した。さらに、原料や基板の温度を最適化して、これまで困難とされてきた表面近傍まで CrO_2 が生成した膜の作製に成功した。今後、光キャリア注入によるハーフメタル特性の制御に期待がもたれる。

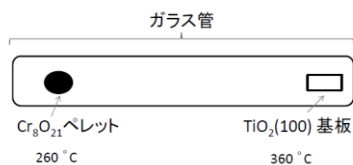


図4 密封系化学気相成長法を用いた CrO_2 薄膜の作製の様子

②ホランダイト型チタン酸化物における室温強磁性的な振る舞いの発見

光制御の対象となる新規磁性体の開発を行った。その結果、ホランダイト型チタン酸化物における室温強磁性的な振る舞いを見出した。電子状態の研究より、ホランダイト型では局在 Ti^{3+} と酸素欠損が強磁性の発現に関与していることを明らかにした。この結果は欠陥導入がホランダイト型チタン酸化物では室温強磁性という機能を創出する有効な手法となることを示している。本研究は、これまで手つかずであった欠陥を用いた機能の創出や欠陥誘起現象の物理といった研究分野に光をあてるものになった。

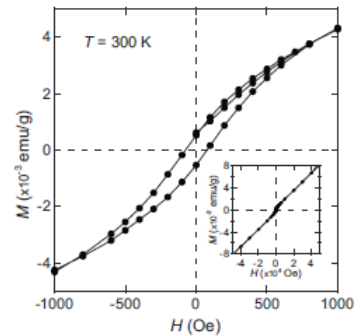


図5 ホランダイト型チタン酸化物 $\text{K}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ の室温での磁化曲線

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22件)

- ① Y. Muraoka, K. Saeki, R. Eguchi, T. Wakita, M. Hirai, T. Yokoya, and S. Shin, Spectroscopic evidence of the formation of $(\text{V,Ti})\text{O}_2$ solid solution in VO_2 thinner films grown on $\text{TiO}_2(001)$ substrates, J. Appl. Phys. **109**, 043702/1-6 (2011). 査読有
- ② Y. Muraoka, K. Noami, T. Wakita, M. Hirai, T. Yokoya, Y. Kato, T. Muro, and Y. Tamenori, Synthesis and physical properties of the hollandite-type titanium oxide $\text{K}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$, Phys. Status Solidi C **8**, 555-557 (2011). 査読有
- ③ K. Iwai, Y. Muraoka, T. Wakita, M. Hirai, T. Yokoya, Y. Kato, T. Muro, and Y. Tamenori, Bulk and surface physical properties of a CrO_2 thin film prepared from a Cr_8O_{21} precursor, J. Appl. Phys. **108**, 043916/1-4 (2010). 査読有
- ④ K. Noami, Y. Muraoka, T. Wakita, M. Hirai, Y. Kato, T. Muro, Y. Tamenori, and T. Yokoya, Room temperature ferromagnetic behavior in the hollandite-type titanium oxide, J. Appl. Phys. **107**, 073910/1-6 (2010). 査読有
- ⑤ Y. Muraoka, K. Saeki, Y. Yao, T. Wakita, M. Hirai, T. Yokoya, R. Eguchi, and S. Shin, Angle-resolved photoemission spectroscopy for VO_2 thin films grown on $\text{TiO}_2(001)$ substrates, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **181**, 249-251 (2010). 査読有
- ⑥ K. Saeki, T. Wakita, Y. Muraoka, M. Hirai, T. Yokoya, R. Eguchi, and S. Shin, Band dispersion

near the Fermi level for VO₂ thin films grown on TiO₂(001) substrates, Phys. Rev. B **80**, 125406/1-5 (2009). 査読有

⑦ Y. Muraoka, N. Takubo, and Z. Hiroi, Photoinduced conductivity in tin dioxide thin films, J. Appl. Phys. **105**, 103702/1-7 (2009). 査読有

⑧ N. Takubo, Y. Muraoka and Z. Hiroi, Conductivity switching by ultraviolet light in tin dioxide thin films, Applied Physics Express **2**, 045501/1-3 (2009). 査読有

⑨ N. Takubo, Y. Muraoka and Z. Hiroi, Effect of UV light irradiation in SnO₂ thin film, J. Phys.: Conference Series **148**, 012025/1-3 (2009). 査読有

⑩ R. Eguchi, M. Taguchi, M. Matsunami, K. Horiba, K. Yamamoto, Y. Ishida, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, Y. Senba, H. Ohashi, Y. Muraoka, Z. Hiroi and S. Shin, Photoemission evidence for a Mott-Hubbard meta-insulator transition in VO₂, Phys. Rev. B **78**, 075115/1-6 (2008). 査読有

[学会発表] (計 18 件)

① 村岡祐治、平松千明、平井正明、横谷尚睦、NbO₂ 薄膜の作製とその電子状態、日本物理学会 第 66 回年次大会、2011 年 3 月 28 日新潟大学五十嵐キャンパス

② 村岡祐治、機能性ルチル型酸化物薄膜の作製とその電子状態、第 10 回琉球物性研究会、2010 年 12 月 10 日、琉球大学理系複合棟

③ Y. Muraoka, K. Iwai, S. Yoshida, T. Wakita, M. Hirai, T. Yokoya, Y. Kato, T. Muro, and Y. Tamenori, Preparation of the CrO₂ thin films using a Cr₈O₂₁ precursor, 2010 Fall Meeting of the Materials Research Society, 2010/12/ 3, Hynes Convention Center, Boston, U.S.A.

④ 村岡祐治、岩井啓介、吉田祥、脇田高德、平井正明、横谷尚睦、加藤有香子、室隆桂之、為則雄祐、閉鎖系化学気相成長法により Cr₈O₂₁ 原料から作製した CrO₂ 薄膜のバルクおよび表面特性評価、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 24 日、大阪府立大学中百舌鳥キャンパス

⑤ Bulk and surface physical properties of the

CrO₂ thin films prepared from a Cr₈O₂₁ precursor Y. Muraoka, K. Iwai, S. Yoshida, T. Wakita, M. Hirai, T. Yokoya, Y. Kato, T. Muro, and Y. Tamenori, 17th International Workshop on Oxide Electronics, 2010/9/21, Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Japan

⑥ 村岡祐治、岩井啓介、吉田祥、平井正明、横谷尚睦、加藤有香子、室隆桂之、為則雄祐、閉鎖系化学気相成長法により作製した CrO₂ 薄膜のバルクおよび表面特性応用物理学会中国四国支部、日本物理学会中国支部、四国支部、2010 年度支部学術講演会、2010 年 7 月 31 日、高知大学朝倉キャンパス

⑦ Y. Muraoka, K. Noami, T. Wakita, M. Hirai, T. Yokoya, Y. Kato, T. Muro, and Y. Tamenori, Synthesis and physical properties of the hollandite-type titanium oxide K_xTi₈O₁₆, The 37th International Symposium on Compound Semiconductors iscs2010, 2010/5/31, Takamatsu Symbol Tower, Kagawa, Japan

⑧ 村岡祐治、岩井啓介、脇田高德、平井正明、横谷尚睦、加藤有香子、室隆桂之、為則雄祐、Cr₈O₂₁ を原料に用いた CrO₂ 薄膜の作製とその表面特性日本物理学会 第 65 回大会年次大会 2010 年 3 月 23 日、岡山大学津島キャンパス

⑨ Y. Muraoka, K. Iwai, S. Yoshida, T. Wakita, M. Hirai, and T. Yokoya, Preparation of surface metallic CrO₂ thin films, The 14th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, 2010/3/4, Hiroshima University, Hiroshima, Japan

⑩ Y. Muraoka, K. Saeki, Y. Yao, T. Wakita, M. Hirai, T. Yokoya, R. Eguchi, S. Shin, Band dispersion near the Fermi level for VO₂ thin films grown on TiO₂ (001) substrates, 11-th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICESS-11), 2009/10/6, Nara, Japan

⑪ 村岡祐治、岩井啓介、脇田高德、平井正明、横谷尚睦、加藤有香子、室隆桂之、為則雄祐、表面まで金属特性を示す CrO₂ 薄膜の作製、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 28 日、熊本大学黒髪キャンパス

⑬ 村岡祐治、田嶋光俊、脇田高德、平井正明、横谷尚睦、加藤有香子、室隆桂之、為則

雄祐、バーネサイト型 MnO_2 における Mn のスピン状態、応用物理学会中国四国支部、日本物理学会中国支部、四国支部、2009 年度支部学術講演会、2009 年 8 月 1 日、広島大学東広島キャンパス

⑭ 村岡祐治、田嶋光俊、脇田高德、平井正明、横谷尚睦、室隆桂之、為則雄祐、ホランダイト型マンガン酸化物 $(\text{NH}_4)_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ 内に存在する窒素の役割、2009 年春季 第 56 回応用物理学関係連合講演会、2009 年 3 月 30 日、筑波大学

⑮ 村岡祐治、田嶋光俊、脇田高德、平井正明、横谷尚睦、加藤有香子、室隆桂之、為則雄祐、 MnO_2 多形の光電子分光、日本物理学会(第 64 回年次大会)、2009 年 3 月 29 日、立教学院池袋キャンパス

⑯ Y. Muraoka, M. Tajima, T. Wakita, M. Hirai, T. Yokoya, Y. Kato, T. Muro and Y. Tamemori, Spin state of Mn ion in birnessite-type manganese dioxide, The 13th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, 2009/3/10, Hiroshima University, Hiroshima, Japan

⑰ 村岡祐治、野網健悟、脇田高德、平井正明、横谷尚睦、室隆桂之、為則雄祐、ホランダイト型チタン酸化物の合成と物性、2008 年秋季 第 69 回応用物理学会学術講演会、2008/9/2、中部大学

⑱ 村岡祐治、野網健悟、脇田高德、平井正明、横谷尚睦、室隆桂之、為則雄祐、ホランダイト型チタン酸化物の合成、物性および電子状態、応用物理学会中国四国支部、日本物理学会中国支部、四国支部、2008 年度支部学術講演会、2008 年 8 月 2 日、愛媛大学城北キャンパス

[その他]

ホームページ等

<http://film.rlss.okayama-u.ac.jp/~hakuma/ku/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村岡 祐治 (MURAOKA YUJI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号：10323635

(2) 連携研究者

横谷 尚睦 (YOKOYA TAKAYOSHI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号：90311646

(3) 研究協力者

辛 埴 (SHIN SHIK)

東京大学・物性研究所・教授
研究者番号：00162785