

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2023

課題番号：21K20498

研究課題名（和文）強相関酸化物素子界面に誘起される集団的電子相転移の機構解明

研究課題名（英文）Elucidation of Collective Electronic Phase Transition Induced at Device Interfaces Based on Correlated Oxides

研究代表者

志賀 大亮（Shiga, Daisuke）

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：00909103

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、モットランジスタを模したVO₂多層ヘテロ構造に誘起される特異なモット転移に伴う電子・結晶構造変化を先端計測を駆使して特定し、得られた知見に基づきデバイス動作の機構を解明することである。本研究では、通常の絶縁体相とは異なるV-V二量化を示すホールドープCr:VO₂に着目した。このエピ膜の複雑な電子相図の起源を明らし、素子構造の設計指針を得る目的で、その場放射光電子分光による電子状態観測を行った。その結果、Cr:VO₂の電子相転移は、二量化に支援されたモット転移であると結論づけた。この知見に基づき多層素子構造にCr:VO₂層を組み込むことで、素子動作を最適化できると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

強相関酸化物は、内包する電子・格子系の自由度が複雑に絡み合うことで特異な電子物性を示す。この特性のデバイス応用は、（1）先端計測を駆使してデバイス動作時における電子・結晶構造変化を特定し（動作機構解明）、（2）得られた知見をデバイス構造の設計に還元する、といった循環型スキームによって合理化される。その一環として、デバイス構造を模したナノ多層構造の作製技術と放射光先端計測手法に基づく電子構造解析技術を融合し、Cr:VO₂素子界面での電子挙動を特定した。本研究テンプレートは、AIを用いたマルチモーダル解析に基づく物質設計に展開可能であり、様々な次世代電子材料の開発を推進すると期待される。

研究成果の概要（英文）：This study aims to identify changes in electronic and crystal structures associated with the phase transition induced in VO₂ multilayer heterostructures that mimic Mott transistors through advanced measurements and to elucidate the mechanism of device operation based on the measurements. This study focuses on hole-doped Cr:VO₂, which exhibits V-V dimerization different from nondoped VO₂. The electronic structure was observed via in situ synchrotron radiation electron spectroscopy to clarify the origin of the complex electronic phase diagram of Cr:VO₂ and establish design guidelines for VO₂-based device structures. As a result, it is concluded that the electronic phase transition in Cr:VO₂ is a Mott transition assisted by dimerization. Based on this finding, incorporating a Cr:VO₂ layer into multilayer device structures is expected to optimize device operation.

研究分野：薄膜・表面界面物性

キーワード：強相関酸化物 酸化ナノ構造 放射光電子分光 薄膜・表面界面物性 酸化物エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

強相関酸化物は、内包する電子（電荷・軌道・スピン）・格子系の自由度が複雑に絡み合うことで特異な電子物性を示すことから、電子デバイスのさらなる高性能化へのブレイクスルーとして有望視されている。その中でも VO_2 は、室温付近で急激なルチル型金属 (R)-単斜晶系絶縁体 (M_1) 相転移を示すことから、モットトランジスタ[1]のチャンネル材料候補として盛んに研究されている。この特徴的な電子相転移は、モット転移（強相関効果）とバンド様パイエルス転移 ($[001]_R$ 方向に沿った集団的 V-V 二量化) とが協調して引き起こされると考えられている。しかし、両者がデバイス動作時におけるチャンネル層（界面数ナノメートル領域）の挙動にどのように関わっているのかについては未だよくわかっていない。

VO_2 をベースとした薄膜多層構造を組み込んだモットトランジスタの設計には、デバイス動作 (VO_2 の電子相転移) における電子相変化に関する知見に基づき、モット及びパイエルス転移不安定性の役割を解明することが不可欠である。実際、(1) V^{3+} を僅かに Cr^{3+} で化学置換した正孔ドープ $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ では、 M_1 相 VO_2 とは異なる V-V 二量化を示す絶縁体相が発現することが知られているが[2]、詳しい起源は明らかではない。並行して、デバイス構造を模した多層膜を舞台にした研究が国内外で行われつつあり、近年、 VO_2 層と T_{MIT} を抑制した電子ドープ VO_2 層から構成される $(001)_R$ ヘテロ構造において、隣接する両層の電子相転移が同期 (Collective MIT) する可能性が報告された[3,4]。(2) この転移同期現象の起源を解明するにはその面方位依存性に関する知見が不可欠である。

一方、強相関酸化物 V_2O_3 も VO_2 と同様に、抵抗率の急激な変化を伴ったモット転移現象を示す典型的な電子材料である。僅かな化学置換によって得意な物性を発現することが知られており、多機能デバイスへの応用に向けて盛んに研究が行われている。しかし、バルクと基板応力下のエピタキシャル薄膜では異なる物性を示すことが知られており[5,6]、(3) V_2O_3 の MIT を多層膜素子構造上で制御するためには、 V_2O_3 ヘテロ界面で発現する特性の歪み依存性に関する知見が不可欠である。

以上の課題を解決し、実用可能な VO_x デバイスを創成する上で、「先端計測を駆使してデバイス動作時における電子及び結晶構造変化を特定し（原理検証に基づく動作機構解明）、得られた知見をデバイス構造の設計に還元する」といった循環型スキームは有効かつ合理的である。

2. 研究の目的

本研究では、相転移酸化物をベースとした素子構造を模して酸化物ナノ多層構造を作製し、放射光先端計測手法に基づく電子・結晶構造解析を行う。薄膜作製技術と先端計測とを高いレベルで融合し、原理検証と素子構造最適化のプロセスを循環させることで、実用可能な VO_x デバイスを合理的に設計する。その一環として、本研究では、高品質な VO_x ヘテロエピタキシャル薄膜を作製し、輸送特性評価による電子相図作成を行うとともに、その場軟 X 線光電子分光 (SXPS) による電子状態観測を行った。

3. 研究の方法(実験手法)

パルスレーザー堆積法により原子レベルで平坦な表面・界面をもつ酸化物ヘテロエピタキシャル薄膜を作製し、放射光実験施設 Photon Factory の BL-2A MUSASHI においてその場での SXPS（電子状態変化の観測）を行った。真空トランスファーベッセルを活用して超高真空状態を維持したまま試料搬送を行うことで、試料表面を一度も大気に曝すことなく一連の実験を遂行した。

(次頁に続く)

4. 研究成果

(1) その場 SXPES による正孔ドープ $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ エピタキシャル薄膜の電子状態[7]

図1に、相転移温度(T_{MIT})前後で測定した $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜 ($x=0-0.08$)における価電子帯スペクトルを示す。 $x=0$ ($T_{\text{MIT}}=289\text{ K}$)では、 R - M_1 相転移に特徴的なスペクトルの温度変化[8]が観測されており、スペクトルの形状は、 $1.5-1.8\text{ eV}$ の結合エネルギーに局在している $\text{Cr}^{3+} 3d$ 状態密度の増大[7]に由来する変化を除いて、 $x=0-0.04$ でほぼ一致している。一方、 $x=0.08$ ($T_{\text{MIT}}=328\text{ K}$)では、 V - V 二量化による $\text{O } 2p$ 状態の変化[8]が抑制されている。このことは、 Cr^{3+} 置換により集団的 V - V 二量化が抑制されていることを示唆している。それにもかかわらず、 $x=0-0.08$ の絶縁体相 ($T < T_{\text{MIT}}$)のスペクトルにおいては、 $\text{V } 3d$ 状態及びフェルミ準位(E_F)上のエネルギーギャップは本質的に変化していない。このことは、バンド様パイエルス不安定性がエネルギーギャップ形成の支配的な要因ではないことを示している。これらの結果から、 $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.08$)の温度依存相転移は V - V 二量化に支援されたモット転移であると結論づけた[7]。

一方、温度依存相転移を示さない $x=0.12$ (灰色)では、 E_F 上にモットギャップが形成されている。このことは、 $x \geq 0.08$ では M_1 相とは異なる絶縁体相が安定化することを示している。これらの結果から、 $x \geq 0.12$ の $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ においては、モット不安定性がパイエルス不安定性に打ち勝つことで V - V 二量化を伴わないモット絶縁体相が安定化すると結論づけた[7]。

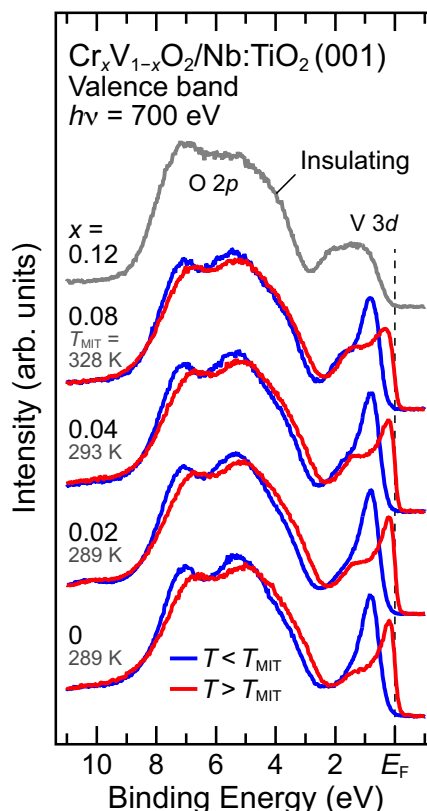


図1. T_{MIT} 前後で測定した $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2(001)_R$ エピタキシャル薄膜の価電子帯スペクトル[7].

(2) その場 SXPES による $\text{VO}_2/\text{W:VO}_2$ ヘテロ構造の電子状態[9,10]

$\text{VO}_2(001)_R$ 二層構造における転移同期現象[3,4]の起源を電子相変化の面方位依存性の観点から調べるために、本研究では、 V - V 二量化軸がヘテロ界面と完全に平行となる $\text{VO}_2/\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2/\text{TiO}_2(110)$ ヘテロ構造を作製した。図2に、 T_{MIT} 近傍で測定した厚さ 9 nm の $\text{V}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ (W:VO_2 ; $T_{\text{MIT}}=322\text{ K}$)及び VO_2 薄膜 ($T_{\text{MIT}}=336\text{ K}$)と $\text{VO}_2(4.5\text{ nm})/\text{W:VO}_2(4.5\text{ nm})$ ($110)_R$ 二層構造における価電子帯スペクトルの温度依存性を示す。 W:VO_2 及び

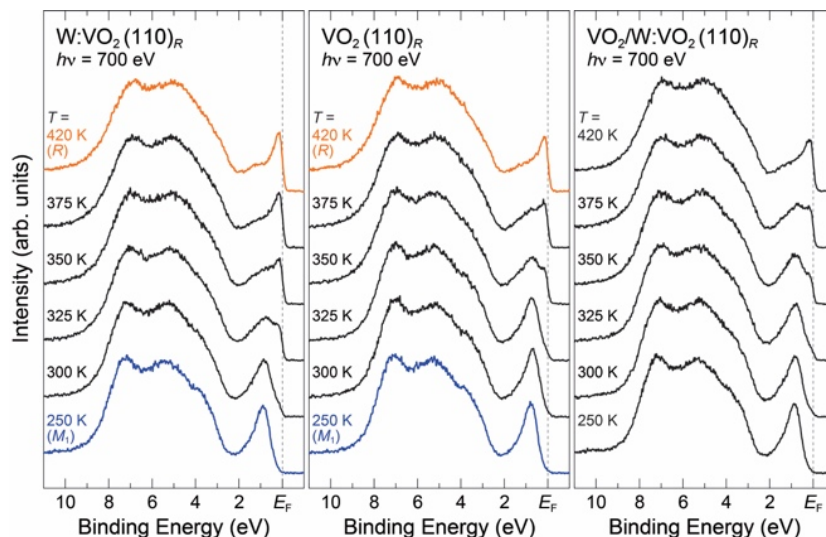


図2. 昇温に伴う W:VO_2 及び VO_2 薄膜と $\text{VO}_2/\text{W:VO}_2(110)_R$ 二層構造における価電子帯スペクトルの温度変化[10].

VO₂ 薄膜においては、M₁ から R 相への転移に特徴的なスペクトルの温度変化[11]が観測されている。ここで、両薄膜のスペクトルと比較すると、VO₂/W:VO₂ ヘテロ構造の温度依存性は、VO₂ 薄膜のものとよく一致していることが見てとれる。SXPEs の表面敏感性 ($\lambda = 1\text{--}2$ nm [8]) を考慮すると、VO₂/W:VO₂ ヘテロ構造のスペクトルは最上部 VO₂ 層の電子状態変化を選択的に反映していると考えられる。したがってこの結果は、二量化軸が界面と平行な (110)_R ヘテロ構造では、垂直な(001)_R ヘテロ構造[9]とは対照的に、各層において電子相転移が独立に生じている可能性を示している[10]。

(3) その場 SXPEs による(Cr_xV_{1-x})₂O₃ エピタキシャル薄膜の電子状態[12]

V₂O₃ は、昇温に伴って 150 K 付近で抵抗率の急激な変化を伴った単斜晶系反強磁性絶縁体 (AFI) -コランダム型常磁性金属 (PM) 相転移を示す。一方、V³⁺を僅かに Cr³⁺で化学置換した(Cr_xV_{1-x})₂O₃ では、 $x = 0.01$ 付近で、AFI-PM 転移後に、コランダム型構造を保ったまま常磁性絶縁体 (PI) 相への転移 (PM-PI 転移) が付加的に発現する[5]。この PM-PI 相転移は、格子定数比 (c_H/a_H) の不連続な変化を伴った 1 次のもット転移である。そのためエピタキシャル応力を利用することで、PM-PI 転移を制御できると考えられる[6]。

作製した(Cr_xV_{1-x})₂O₃/α-Al₂O₃ (0001) エピタキシャル薄膜における電気抵抗率測定の結果、 $x = 0$ において、105 K 付近でバルクと同様の AFI-PM 転移[5]が存在することが確認された。一方、 $x = 0.01$ に特徴的な PM-PI 転移は観測されなかった。このことを電子状態の観点から詳しく調べるために、SXPEs 測定を行った結果を図 3 に示す。相転移温度 ($T_{\text{AFI-PM}}$) より低温では、いずれの x においてもバルクの AFI 相に特徴的なスペクトル形状[13]が観測されている。このことは、(Cr_xV_{1-x})₂O₃ 薄膜は、 $T < T_{\text{AFI-PM}}$ においてバルクと類似した AFI 相となっていることを示している[5,13]。一方、 $T > T_{\text{AFI-PM}}$ のスペクトルに着目すると、 $x = 0$ では E_F 上に明確な状態密度をもった金属 (PM) 相であるのに対し、 $x = 0.01$ 及び 0.02 は E_F 近傍にエネルギーギャップをもつ絶縁体だと分かる。さらに、この絶縁体相のギャップサイズに注目すると、AFI 相と比較して小さいことが見てとれる。この振る舞いはバルクの AFI-PM 転移に伴った変化と類似しており[5,13]、 $T > T_{\text{AFI-PM}}$ では、 $x \geq 0.01$ で PI 相が形成されていることを示唆している。以上の結果は、(Cr_xV_{1-x})₂O₃ エピタキシャル薄膜においては、温度による PM-PI 転移は存在しない可能性を示している[12]。

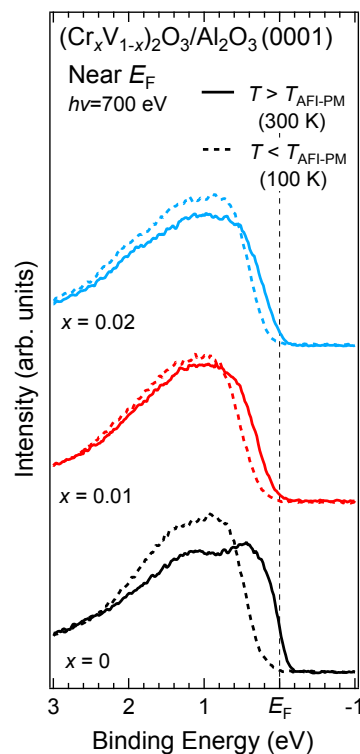


図 3. (Cr_xV_{1-x})₂O₃ (0001) 薄膜 ($x = 0, 0.01, 0.02$) における E_F 近傍の SXPEs スペクトルの温度依存性[12]。

まとめと今後の展望

本研究では、相転移酸化物 VO_x をベースとした素子構造を模して酸化物ナノ多層構造を作製し、素子動作の起源に迫るべく、放射光先端計測手法に基づく電子・結晶構造解析を行った。その結果、(1) 正孔ドーパ Cr:VO₂ 相転移は V-V 二量化に支援されたもット転移であること、(2) VO₂ 多層構造における電子相転移の同期 (伝播) 現象において、V-V 二量化が重要な役割を担っていること、(3) Cr:V₂O₃ 薄膜は基板応力によってバルクとは異なる電子相図を描くこと、を明らかにした。

以上の知見をデバイス設計に還元することで、強相関酸化物の多自由度を利用した新しいデバイス特性の創成が期待される。「原理検証」に重きを置いた本研究から継続して、素子設計指針の構築のための研究 [若手研究: 強相関酸化物界面設計に基づく電子・結晶構造相転移の独立制御 (23K13664)] が現在進捗中である。また将来的には、本研究アプローチは AI 等を活用した「マルチモーダル解析」に基づく物質設計に展開可能であり、将来的に強相関酸化物のみならず様々な次世代電子材料の開発を推進すると期待される。

引用文献

- [1] M. Nakano *et al.*, Nature (London) **487**, 459 (2012).
- [2] J. B. Goodenough and H. Y-P. Hong, Phys. Rev. B **8**, 1323 (1973).
- [3] T. Yajima, T. Nishimura, and A. Toriumi, small **13**, 1603113 (2017).
- [4] D. Lee *et al.*, Science **362**, 1037 (2018).
- [5] D. B. McWhan and J. P. Remeika, Phys. Rev. B **2**, 3734 (1970).
- [6] P. Homm *et al.*, APL Mater. **9**, 021116 (2021).
- [7] D. Shiga *et al.*, Phys. Rev. B **108**, 045112 (2023).
- [8] D. Shiga *et al.*, Phys. Rev. B **102**, 115114 (2020).
- [9] 志賀大亮 他, 第 82 回応用物理学会秋期学術講演会, 12a-S203-4, 2021 年 9 月.
- [10] 井上晴太郎 他, 第 71 回応用物理学会春期学術講演会, 24p-12G-8, 2024 年 3 月.
- [11] J. Laverock *et al.*, Phys. Rev. Lett. **113**, 216402 (2014).
- [12] 西翔平 他, 第 71 回応用物理学会春期学術講演会, 24p-12G-8, 2024 年 3 月.
- [13] H. Fujiwara *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 075117 (2011).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kanda T., Shiga D., Wada A., Hayasaka R., Masutake Y., Hasegawa N., Kitamura M., Yoshimatsu K., Kumigashira H.	4. 巻 4
2. 論文標題 Quantization condition of strongly correlated electrons in oxide nanostructures	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Commun. Mater.	6. 最初と最後の頁 27(1-6)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s43246-023-00354-7	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 Shiga D., Cheng X., Kim T. T., Kanda T., Hasegawa N., Kitamura M., Yoshimatsu K., Kumigashira H.	4. 巻 108
2. 論文標題 Electronic phase diagram of Cr-doped VO ₂ epitaxial films studied by in situ photoemission spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 045112(1-9)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physrevb.108.045112	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Kanda, D. Shiga, R. Yukawa, N. Hasegawa, D. K. Nguyen, X. Cheng, R. Tokunaga, M. Kitamura, K. Horiba, K. Yoshimatsu, and H. Kumigashira	4. 巻 104
2. 論文標題 Electronic structure of SrTi _{1-x} VxO ₃ films studied by in situ photoemission spectroscopy: Screening for a transparent electrode material	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 115121(1-11)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physrevb.104.115121	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yukawa R., Kobayashi M., Kanda T., Shiga D., Yoshimatsu K., Ishibashi S., Minohara M., Kitamura M., Horiba K., Santander-Syro A. F., Kumigashira H.	4. 巻 12
2. 論文標題 Resonant tunneling driven metal-insulator transition in double quantum-well structures of strongly correlated oxide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nat. Commun.	6. 最初と最後の頁 7070(1-7)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-27327-z	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 該当する

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 志賀大亮, X. Cheng, T. T. Kim, 神田龍彦, 長谷川直人, 北村未歩, 吉松公平, 組頭広志
2. 発表標題 その場放射光電子分光によるCrドーパV02エピタキシャル薄膜の電子相図
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 志賀大亮, X. Cheng, T. T. Kim, 神田龍彦, 長谷川直人, 北村未歩, 吉松公平, 組頭広志
2. 発表標題 放射光電子分光によるCr _x V _{1-x} O ₂ エピタキシャル薄膜の電子状態
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 志賀大亮, 神田龍彦, 長谷川直人, 北村未歩, 堀場弘司, 吉松公平, 組頭広志
2. 発表標題 V02/W:V02ヘテロ構造における電子相転移の直接観測
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 D. Shiga, X. Cheng, T. T. Kim, T. Kanda, N. Hasegawa, M. Kitamura, K. Yoshimatsu, H. Kumigashira
2. 発表標題 Electronic Structure of Hole-Doped Cr _x V _{1-x} O ₂ Epitaxial Films Studied by in situ Photoemission Spectroscopy
3. 学会等名 29th International Workshop on Oxide Electronics (国際学会)
4. 発表年 2023年

1 . 発表者名 D. Shiga, X. Cheng, T. T. Kim, T. Kanda, N. Hasegawa, M. Kitamura, K. Yoshimatsu, H. Kumigashira
2 . 発表標題 Electronic Structure of Hole-Doped CrxV1 - xO2 Epitaxial Films Studied by in situ Photoemission Spectroscopy
3 . 学会等名 The 7th Symposium for The Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics (国際学会)
4 . 発表年 2023年

1 . 発表者名 D. Shiga, X. Cheng, T. T. Kim, T. Kanda, N. Hasegawa, M. Kitamura, K. Yoshimatsu, H. Kumigashira
2 . 発表標題 Electronic Structure of Hole-Doped CrxV1 - xO2 Epitaxial Films Studied by in situ Photoemission Spectroscopy
3 . 学会等名 The International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics and Data Driven Materials Research for Electronics (国際学会)
4 . 発表年 2023年

1 . 発表者名 D. Shiga
2 . 発表標題 Photoemission Study on VO2-Based Bilayer Structures
3 . 学会等名 Joint Meeting of the Tohoku Area Chemistry Societies (招待講演)
4 . 発表年 2024年

1 . 発表者名 D. Shiga, S. Inoue, T. Kanda, N. Hasegawa, M. Kitamura, K. Horiba, K. Yoshimatsu, H. Kumigashira
2 . 発表標題 Photoemission Study on VO2/V1 - xVO2 Bilayer Structures
3 . 学会等名 The 10th International Symposium on Functional Materials (国際学会)
4 . 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東北大学多元物質科学研究所ナノ機能物性化学研究分野ホームページ
<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/kumigashira/html/publication.html>

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
---------	---------