

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 14 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540410

研究課題名(和文) 強相関電子物性が制御可能な光キャリア注入法の確立

研究課題名(英文) Establishment of photocarrier injection method by which electronic properties of strongly correlated materials can be controlled.

研究代表者

村岡 祐治 (MURAOKA, Yuji)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：10323635

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円、(間接経費) 1,140,000円

研究成果の概要(和文)：研究成果の概要(和文)：遷移金属酸化物薄膜への光キャリア注入および対象薄膜の電子状態の研究を行った。軟X線照射によって生じるVO<sub>2</sub>薄膜の絶縁体-金属転移では、V3dへの電子キャリア注入を見出し、酸素脱離による金属化という転移モデルを提案した。VO<sub>2</sub>薄膜のARPESにより表面の金属相フェルミ面マッピングに成功し、ネスティングの存在を示した。密封系CVD法により作製したCrO<sub>2</sub>薄膜では、再表面近傍まで金属的であることを明らかにした。単一相TaO<sub>2</sub>薄膜やスピノーダル分解した(V,Ti)O<sub>2</sub>薄膜などの物質開発にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Photocarrier injection to transition metal oxide thin films and the electronic states of the films are investigated. We have observed an insulator-to-metal transition of VO<sub>2</sub> thin films induced by soft X-ray irradiation. Electron carriers are injected into the V 3d band upon soft-X ray irradiation. We propose a simple model where the transition is driven by desorption of oxygen from the films. The Fermi surface topology of a metallic VO<sub>2</sub> thin film is studied by angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) and the nesting vector is found to be present. Near topmost layer of CrO<sub>2</sub> thin films are revealed to be metallic by surface sensitive PES. Also, a single-phase TaO<sub>2</sub> thin film and spinodally decomposed (V,Ti)O<sub>2</sub> thin film are developed.

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：強相関系 界面

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

### 1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物の示す興味深い物性、例えば高温超伝導や金属絶縁体転移は、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法が一般的である。しかし、系内に異種元素を導入するために、不均一性や結晶構造の歪み・乱れ、さらに不純物によるランダムポテンシャルなどが発生し、これらの因子が物性に少なからず影響を与える。このことが、遷移金属酸化物におけるキャリア数と物性の関係を正確に理解する上で大きな障害となっている。

我々はこれまでに *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酸化物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できることを見出している（光キャリア注入法）。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。この手法の最大の課題は如何に薄膜への注入ホール量を増やすかである。遷移金属酸化物の大きな物性変化の実現には注入キャリア密度を現状より一桁以上増やす ( $10^{14}\text{cm}^{-2}$  以上) 必要がある。

極最近我々は、金属絶縁体転移系  $\text{VO}_2$  薄膜のモット絶縁体に軟 X 線を照射すると、導体に変化することを見出した。伝導性の向上は電気伝導測定より確認している。光によって、 $\text{VO}_2$  の相転移が誘起されている。その機構解明に興味を持たれる。

### 2. 研究の目的

本研究では、遷移金属酸化物の物性が制御可能な光キャリア注入法の確立をめざして、以下の研究を行った。

#### (1) 軟 X 線照射による $\text{VO}_2$ 薄膜の絶縁

#### 体-金属転移の解明

$\text{VO}_2$  薄膜における軟 X 線誘起 絶縁体-金属転移について、その詳細を調べた。実験には放射光光電子分光を用いた。得られた結果に基づき、電子状態の立場から、転移機構のモデル構築をめざした。

#### (2) ルチル型遷移金属酸化物薄膜における表面作製と電子状態の解明

表面・界面を活用した物性制御の研究では、表面の電子状態の理解は欠かせない。研究では、ルチル型酸化物を対象にして、金属絶縁体転移を示す  $\text{VO}_2$  薄膜とハーフメタルである  $\text{CrO}_2$  薄膜の表面を作製し、その電子状態を光電子分光により調べた。

(3) 光キャリア注入のための物質開発  
光キャリア注入のための物質開発を行った。準安定物質の  $\text{TaO}_2$  薄膜とスピノーダル分解した ( $\text{V,Ti}$ )  $\text{O}_2$  薄膜の作製に取り組んだ。

### 3. 研究の方法

#### (1) 軟 X 線照射による $\text{VO}_2$ 薄膜の絶縁体 - 金属転移

$\text{VO}_2$  薄膜はパルスレーザー堆積(PLD)法を用いて作製した。基板には  $\text{TiO}_2(101)$  を用いている。軟 X 線照射および放射光光電子分光測定には KEK PF BL2C および HiSOR BL5 岡山大学ビームラインを活用した。

#### (2) ルチル型遷移金属酸化物薄膜における表面作製と電子状態の解明

$\text{VO}_2$  薄膜は PLD 法を用いて  $\text{TiO}_2(001)$  基板上に作製した。 $\text{CrO}_2$  薄膜は、我々が開発した密封系 CVD 法により  $\text{TiO}_2(100)$  基板上に作製した。薄膜の表面構造は低速電子線回折 (LEED) を用いて評価した。電子状態の観測には放射光光電子分光(KEK PF BL2C 28A, HiSOR BL5)を用いた。 $\text{VO}_2$  薄膜では角度分解光電子分光 (ARPES) による金属相のフェルミ面マッピングを、 $\text{CrO}_2$  薄膜では表面敏感光電子分光

による最表面近傍の電子状態の評価を行った。

### (3) 光キャリア注入のための物質開発

TaO<sub>2</sub> 薄膜および(V,Ti)O<sub>2</sub> 薄膜の作製は PLD 法を用いて行った。作製した薄膜の評価は X 線回折、電気抵抗測定により行った。

## 4. 研究成果

### (1) 軟 X 線照射による VO<sub>2</sub> 薄膜の絶縁体 - 金属転移の解明

放射光を用いた光電子分光実験により、室温で VO<sub>2</sub> 絶縁体相に放射光照射すると、照射時間とともにフェルミ準位上の状態が増加すること、変化は不可逆であることを確認した。これらは前回の実験結果を再現している。新しい知見は、価電子帯スペクトルの解析から得られた。光照射により V3d の状態密度は増加するが、O2p のそれは減少することがわかった。光照射によって、V3d 電子数が増加する一方で、酸素量は減少していることを示唆する。放射光照射により VO<sub>2</sub> に電子キャリアが注入され金属化していると予想される。あわせて、光照射による金属相 V3d のスペクトル形状が温度誘起の金属相のものに似ていることもわかった。軟 X 線照射により、高温金属相が出現している可能性がある。これら

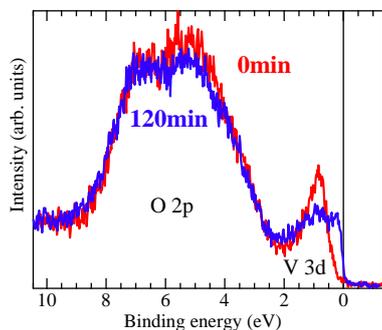


図1 VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(101)における軟 X 線照射前後での価電子帯スペクトル。光のエネルギーは 700 eV、測定温度は 300 K。

の結果をもとに、軟 X 線照射による絶縁体—金属転移の機構として、軟 X 線照射により薄膜から酸素が脱離する、残された電子が V3d に注入されるとともに金属化が生じる、という「酸素脱離による金属化」モデルを提案した。本研究結果は、光誘起電子キャリア注入による VO<sub>2</sub> 薄膜の物性制御、および光による酸化還元反応という観点から意義深い。提案モデルの検証が今後の課題である。

### (2) ルチル型遷移金属酸化物薄膜における表面作製と電子状態の解明

#### ① VO<sub>2</sub> 薄膜の表面作製と金属相フェルミ面マッピング

VO<sub>2</sub> は約 340K で構造相転移を伴う金属-絶縁体転移(MIT)を示す。MIT の起源については電子-格子相互作用が重要であるというパイエルス転移説や電子-格子相互作用が重要であるというモット転移説が提唱されているが、未だ結論が得られていない。MIT のメカニズムの解明のために、本研究ではバンド構造を直接観測できる角度分解光電子分光 (ARPES)測定に取り組んだ。まず、用いた VO<sub>2</sub> エピタキシャル成長膜の表面清浄化をおこなった。その結果、高真空中 150°C で 10 分間加熱することで、金属相ルチル型正方晶に由来する 4 回対象の LEED 像を得た。その清浄表面をもつ VO<sub>2</sub> 膜の金属相  $\Gamma$ -X 方向 ARPES 測定から V 3d バンドに 3 つのエレクトロ

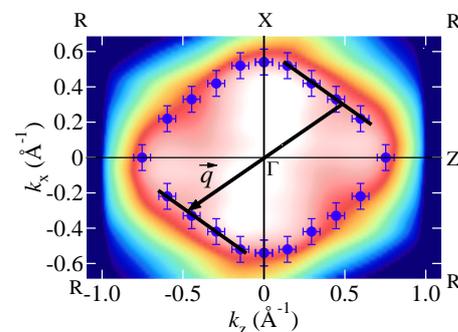


図2 VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(001)における金属相フェルミ面。

ンポケットの存在、さらに、金属相  $k_x$  と  $k_x$  方向の ARPES 測定を組み合わせた  $\Gamma$ ZRX フェルミ面観測により電子面形状の決定に成功し、 $\Gamma$ R 方向にネスティングベクトルが存在することを示した。これより  $\text{VO}_2$  の金属絶縁体転移機構にパイエルス転移が関与していることを明らかにした。本研究は  $\text{VO}_2$  の角度分解光電子分光実験の先駆的なものであり、金属絶縁体転移のメカニズムの理解を大きく進めるものである。

## ② $\text{CrO}_2$ 薄膜の表面作製と電子状態の解明

長年の課題である  $\text{CrO}_2$  薄膜の表面作製に取り組んだ。研究では、閉鎖系化学気相成長 (CVD) 法という独自の作製法を活用し、作製条件の最適化を図ることで、課題の解決を図った。その結果、原料と基板温度、加熱時間を調節することで、表面までエピタキシャル成長した  $\text{CrO}_2$  薄膜の作製に成功した。LEED 像観察により、最表面近傍までルチル型正方

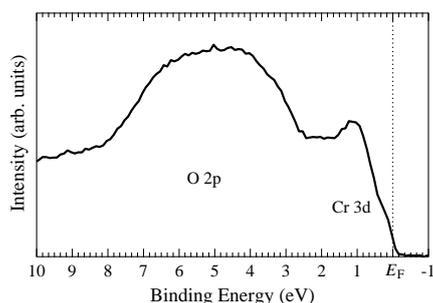
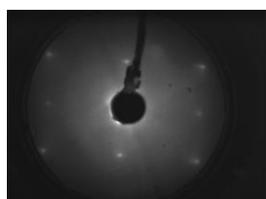


図3 上図:  $\text{CrO}_2/\text{TiO}_2(100)$  の LEED パターン。ac 面を観測している。下図:  $\text{CrO}_2/\text{TiO}_2(100)$  の価電子帯スペクトル。光のエネルギーは 70 eV, 測定温度は 300K。

晶を保った単結晶  $\text{CrO}_2$  が生成していることがわかった。さらに、最表面近傍は金属的であることを、表面敏感光電子分光測定から明らかにした。本研究により、 $\text{CrO}_2$  の示す強磁性金属の発現機構やハーフメタルの検証が、光電子分光により研究することができる。この物質の物性研究を大きな進展させる結果である。

## (3) 光キャリア注入のための物質開発

① 準安定相のルチル型  $\text{TaO}_2$  薄膜を単一相で作製することに世界で初めて成功した。酸素分圧の調整と合わせて、 $\text{TaO}_2$  と同じ構造を持つ  $\text{NbO}_2$  バッファー層を活用したことが成功の要因である。電気抵抗測定から、得られた膜は絶縁体的であることがわかった。測定結果に基づき、膜中に Ta-Ta 2 量体が生成されている可能性を提案した。

本研究は、 $\text{TaO}_2$  研究の出発点を与える。

②スピノーダル分解した  $(\text{V,Ti})\text{O}_2$  薄膜の作製  $\text{TiO}_2\text{-VO}_2$  系ではバルク体において、 $[001]$  方向に異方的なスピノーダル分解が起きる。その結果 c 軸方向にラメラ状の変調構造 (V-rich 相と Ti-rich 相の積層) がナノメータ周期で現れる。本研究では、 $(\text{V,Ti})\text{O}_2$  薄膜においてもスピノーダル分解が起こることを XRD より観測した。また、分解後の膜は  $\text{VO}_2$  由来の金属絶縁体を示すことも分かった。スピノーダル分解後の結晶中には  $\text{VO}_2/\text{TiO}_2$  界面が多数できる。この利点を光キャリア注入量の向上に活かした研究を展開が今後の課題である。

## 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 18 件)

- ① Y. Muraoka, H. Nagao, S. Katayama, T. Wakita, M. Hirai, T. Yokoya, H. Kumigashira, and M. Oshima, Persistent insulator to metal

transition of a VO<sub>2</sub> thin film by soft x-ray irradiation, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有 53, 05FB09/1-4 (2014). DOI 10.7567

② R. Yoshida, T. Yamamoto, Y. Ishida, H. Nagao, T. Otsuka, K. Saeki, Y. Muraoka, R. Eguchi, K. Ishizaka, T. Kiss, S. Watanabe, T. Kanai, J. Itatani, and S. Shin, Ultrafast photoinduced transition of an insulating VO<sub>2</sub> thin film into a nonrutile metallic state

*Phys. Rev. B*, 査読有, (2014) in press. DOI 10.1103

③ Z. Hiroi, H. Hayamizu, T. Yoshida, Y. Muraoka, Y. Okamoto, J. Yamaura, and Y. Ueda, Spinodal decomposition in the TiO<sub>2</sub>-VO<sub>2</sub> system, *Chem. Mater.*, 査読有, 25, 2202-2210 (2013). DOI 10.1021

④ Y. Muraoka, S. Yoshida, T. Wakita, M. Hirai, T. Yokoya, Surface physical property of the CrO<sub>2</sub> thin films prepared using a closed chemical vapor deposition method, *Materials Research Society online Proceedings library*, 査読有, *Function Metal-Oxide Nanostructures*, 1406, (2011) (Materials Research Society, Pennsylvania, USA).

[学会発表] (計 18 件)

① 村岡祐治、長尾浩樹、脇田高德、横谷尚睦、組頭広志、尾嶋正治、VO<sub>2</sub> 薄膜における軟 X 線誘起絶縁体金属転移、放射光科学による革新的イノベーションワークショップ、2014 年 3 月 14 日、岡山大学津島キャンパス

② Y. Muraoka, M. Sunagawa, A. Mizutani, K. Miyamoto and T. Okuda, Spin-resolved Photoemission Spectroscopy of CrO<sub>2</sub> thin films, The 18<sup>th</sup> Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, 2014/3/6, Hiroshima University

③ 村岡祐治、長尾浩樹、脇田高德、横谷尚睦、組頭広志、尾嶋正治 VO<sub>2</sub> 薄膜の金属相フェルミ面ネスティング、日本物理学会 2013

年秋季大会、9 月 27 日、徳島大学常三島キャンパス

④ Y. Muraoka, T. Wakita, and T. Yokoya, Photocarrier injection to VO<sub>2</sub> thin films, 2013 JSAP-MRS joint symposia, 2013 年 9 月 17 日、同志社大学京田辺キャンパス

⑤ Y. Muraoka, H. Nagao, T. Wakita and T. Yokoya, Photo-induced insulator to metal transition for VO<sub>2</sub> thin films, The 17<sup>th</sup> Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, 2013/2/28, Hiroshima University

⑥ Y. Muraoka, S. Yoshida, T. Wakita, M. Hirai, T. Yokoya, Surface physical property of the CrO<sub>2</sub> thin films, International Symposium on Physics and Chemistry of Novel Superconductors and Related Materials, 2012 年 10 月 2 日、岡山大学

⑦ 村岡祐治、長尾浩樹、脇田高德、横谷尚睦、組頭広志、尾嶋正治、VO<sub>2</sub> 薄膜における光誘起 絶縁体—金属転移とその電子状態の観測、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 20 日、横浜国立大学常盤台キャンパス

⑧ Y. Muraoka, S. Yoshida, T. Wakita, T. Yokoya, H. Kumugashira, and M. Oshima, Effectiveness of a closed CVD method for preparation of CrO<sub>2</sub> thin films, 2012 年秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会、2012 年 9 月 12 日、愛媛大学城北地区/松山大学文京キャンパス

⑨ 村岡祐治、吉田祥、脇田高德、横谷尚睦、CrO<sub>2</sub> 単結晶薄膜作製における閉鎖系化学気相法の利点、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、2012 年度支部学術講演会、2012 年 7 月 28 日、山口大学常盤キャンパス

⑩ 村岡祐治、長尾浩樹、脇田高德、横谷尚睦、VO<sub>2</sub> 薄膜における放射光誘起絶縁体金属

転移、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、2012年度支部学術講演会、2012年7月28日、山口大学常盤キャンパス

⑪ 村岡祐治、吉田祥、脇田高德、平井正明、横谷尚睦、閉鎖系化学気相法により作製したCrO<sub>2</sub>薄膜の表面特性、日本物理学会 第67回年次大会、2012年3月27日、関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス

⑫ 村岡祐治、吉田祥、脇田高德、平井正明、横谷尚睦、CrO<sub>2</sub>薄膜の表面特性、2012年春季 第59回応用物理学関係連合講演会、2012年3月17日、早稲田大学早稲田キャンパス

⑬ 村岡祐治、長尾浩樹、大山卓郎、脇田高德、平井正明、横谷尚睦、光照射によるVO<sub>2</sub>薄膜への電子キャリア注入、2012年春季 第59回応用物理学関係連合講演会、2012年3月17日、早稲田大学早稲田キャンパス

⑭ Y. Muraoka, S. Yoshida, M. Hirai, T. Wakita and T. Yokoya, Metallic surface of the CrO<sub>2</sub> thin films prepared using a closed chemical vapor deposition method, The 16<sup>th</sup> Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, 2012/3/1, Hiroshima University

⑮ Y. Muraoka, S. Yoshida, T. Wakita, M. Hirai, and T. Yokoya, Surface physical property of the CrO<sub>2</sub> thin films prepared using a closed chemical vapor deposition method, 2011 Fall Meeting of the Materials Research Society, 2011/11/28, Hynes Convention Center, Boston, U.S.A.

⑯ 村岡祐治、長尾浩樹、脇田高德、平井正明、横谷尚睦、室隆桂之、為則雄祐、放射光照射によるVO<sub>2</sub>薄膜への電子キャリア注入、日本物理学会 2011年秋季大会、2011年9月21日、富山大学五福キャンパス

⑰ Y. Muraoka, Y. Fujimoto, C. Hiramatsu, T. Wakita, M. Hirai, T. Yokoya, Preparation of NbO<sub>2</sub> thin films using a pulsed laser deposition

method, 2011年秋季 第72回応用物理学会学術講演会、2011年8月31日、山形大学小白川キャンパス

⑱ 村岡祐治、片山晋輔、長尾浩樹、脇田高德、平井正明、横谷尚睦、室隆桂之、泉雄大、為則雄祐、VO<sub>2</sub>薄膜における放射光照射効果、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、2011年度支部学術講演会、2011年7月30日、鳥取大学鳥取キャンパス

[その他]

ホームページ等

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

## 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