

K 蒸着による VO₂ 薄膜の金属-絶縁体転移制御 II Control of the Metal-Insulator Transition in VO₂ Thin Films by K Deposition II

志賀大亮^{1,2,*}, 簗原誠人², 北村未歩², 湯川龍², 堀場弘司², 組頭広志^{1,2}

¹ 東北大学大学院理学研究科, 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

² 物質構造科学研究所, 放射光科学研究施設 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Daisuke Shiga^{1,2,*}, Makoto Minohara², Miho Kitamura², Ryu Yukawa², Koji Horiba², and Hiroshi Kumigashira^{1,2}

¹ Department of Physics, Tohoku University, Sendai, 980-8578, Japan

² Institute of Materials Structure Science, Photon Factory, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

強相関遷移金属酸化物である二酸化バナジウム (VO₂) は、室温付近で構造相転移を伴った金属-絶縁体転移 (MIT) を示すことが知られている (図 1)。近年、電気二重層トランジスタ (EDLT) 構造を用いたキャリア注入により VO₂ の MIT が制御可能であることが報告され、基礎研究のみならずデバイス応用の観点からも注目されている。しかしながら、この MIT の変調メカニズムについては未だ議論が続いている[1,2]。これを解明するためには、キャリア誘起 MIT に伴う電子状態の変化を光電子分光 (PES) により直接観測することが必要不可欠である。しかしながら、EDLT 構造では試料表面がイオン液体等で覆われているため、表面敏感な PES では、電荷が蓄積している領域の電子状態を観測することが困難であった。そこで我々は、VO₂ 薄膜表面にポタシウム (K) 原子を吸着することで[3]、EDLT と同様の表面キャリア注入状態を実現し、キャリア誘起 MIT に伴う電子状態変化を軟 X 線 PES 測定により直接観測することで、その発現機構を明らかにすることを目的とした研究を行っている。

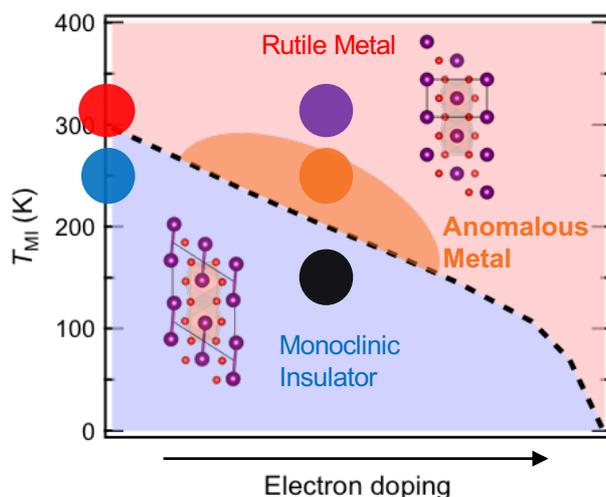


図 1: VO₂ (001) 薄膜における電子相図[6]. 丸は図 2 の PES 測定点を表す。

その一環として、これまで K 蒸着による表面キャリア注入を用いた絶縁体相 VO₂ 薄膜の金属化、及びその電子状態変化の直接観測結果を報告してきた[4]。そこでは、キャリア誘起金属相の PES スペクトルが金属相 VO₂ のものと大きく異なっていることが明らかとなった (図 2)。このことは、キャリア誘起金属相が通常の VO₂ の金属相と異なる新たな電子相である可能性を示していると考えられる。このことを詳しく検証するために、今回我々は、K 蒸着後の VO₂ 薄膜 (K/VO₂) における温度依存 PES 測定を行った。

2 実験

実験は KEK-PF BL-2A MUSASHI に設置された「*in-situ* PES + レーザー分子線エピタキシー (MBE) 複合装置」を用いて行った。レーザー-MBE 装置を用いて、表面を原子レベルで制御した VO₂ エピタキシャル薄膜を Nb:TiO₂ (001) 基板上に作製し、ビームラインに接続された測定槽において *in-situ* 軟 X 線 PES 測定を行った。その後、試料準備槽において薄膜表面に K を蒸着し、再び PES 測定を行った。これらの薄膜作製・K 蒸着・PES 測定といった一連の実験は、全て超高真空下で接続されたチャンバー間で試料を搬送することで、その表面を一度も大気にさらすことなく行った。

3 結果及び考察

図 2 に、VO₂ 薄膜 (MIT 温度: $T_{MI} \sim 295$ K) における K 蒸着前後の価電子帯 PES スペクトルの温度変化を示す。VO₂ 薄膜においては (図 2(a)), 先行研究とほぼ同じ MIT が観測されている[5]。一方、K/VO₂ においては、 $T = 250$ K で測定したスペクトルに明瞭なフェルミ端が観測されている。このことから、K/VO₂ が 320 K, 250 K で金属相, 150 K で絶縁体相であることが分かる (図 2(b))。ここでまず、 $T = 250$ K で測定した VO₂ 及び K/VO₂ のスペクトルを比較すると、K 蒸着により絶縁体相 VO₂ 薄膜が金属化したことが見て取れる。さらに、この K/VO₂ は 150 K で再び絶縁体へ転移することから、 T_{MI} が 150–250 K まで抑制されていることが分かる。この電子ドー

プが W ドーピングと等しいと仮定すると、V 原子あたり 4-10% の電子ドープ量に対応した変調が生じたと見積もられる[6]。これらの結果から、K/VO₂ において、K から VO₂ 薄膜への表面キャリア注入により EDLT と類似したキャリア誘起 MIT が実現していると結論づけられた。

ここで、K/VO₂ のキャリア誘起金属相 ($T = 250$ K) における E_F 近傍のスペクトル形状に注目すると、金属相 VO₂ (320 K) のものとは大きく異なり、 E_F 上における V 3d 状態のコヒーレントピークがかなり抑制されていることが分かる。さらに、測定温度を 320 K まで上げると、コヒーレントピークが成長し、その形状が金属相 VO₂ のものと類似するように変化する様子が観測された。このことは、K/VO₂ の相境界に存在するキャリア誘起金属相が、通常の VO₂ の金属相と異なる新たな相である可能性を示していると考えられる。

4 まとめ

本研究では、VO₂ 薄膜表面に K 原子を蒸着することで表面キャリア注入を実現し、キャリア誘起 MIT に伴う電子状態変化を *in-situ* PES 測定により観測した。これにより、表面キャリア注入による絶縁体相 VO₂ 薄膜の金属化と、その電子状態変化の直接観測に成功した。電子状態の温度変化を詳細に観測することにより、K/VO₂ におけるキャリア誘起金属相が新たな金属相である可能性を見いだした。このことを構造相転移の観点から詳しく検証するために、今後は K/VO₂ における偏光依存 X 線吸収分光測定を行う。

参考文献

- [1] M. Nakano *et al.*, Nature **487**, 459 (2012).
- [2] J. Jeong *et al.*, Science **339**, 1402 (2013).
- [3] Y. K. Kim *et al.*, Science **345**, 187 (2014).
- [4] D. Shiga *et al.*, PF Activity Rep. 2016 **34**, 86 (2017).
- [5] T. C. Koethe *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 116402 (2006).
- [6] K. Shibuya *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96**, 022102 (2010).

* dshiga@post.kek.jp

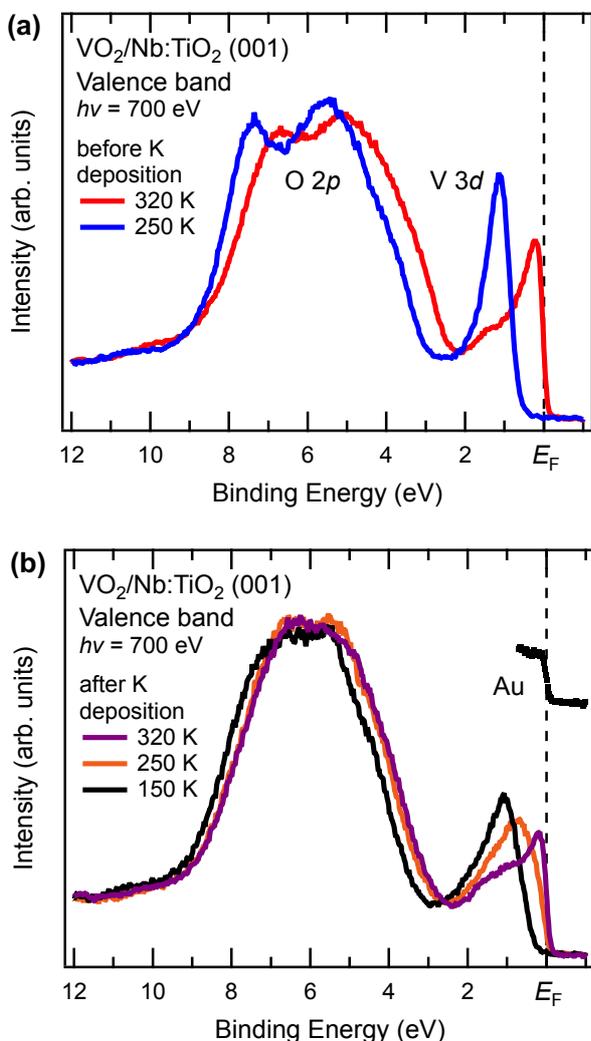


図 2: $h\nu = 700$ eV で測定した VO₂ 薄膜における (a) K 蒸着前及び (b) K 蒸着後の価電子帯 PES スペクトルの温度変化。参照のため $T = 250$ K の条件下で測定された Au のフェルミ端を併せて示す。