

K 蒸着による VO₂ 薄膜の金属-絶縁体転移制御:

III. 単斜晶系金属相の出現

Control of the Metal-Insulator Transition in VO₂ Thin Films by K Deposition:
III. Emergence of Metallic Monoclinic States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 東北大学多元物質科学研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1² 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1Daisuke SHIGA^{1,2,*}, Makoto MINOHARA², Miho KITAMURA², Ryu YUKAWA², Koji HORIBA²,
and Hiroshi KUMIGASHIRA^{1,2}¹Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai,
980-8577, Japan²Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research
Organization (KEK), Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

強相関酸化物である二酸化バナジウム (VO₂) は、室温付近で数桁に渡る巨大な電気伝導率の変化を伴った金属-絶縁体転移 (MIT) を示すことから、基礎研究のみならずデバイス応用の観点からも盛んに研究が行われている。この VO₂ の MIT は構造相転移を伴い、*c_R* 軸に沿って V イオンが二量化することで、正方晶ルチル型金属相から単斜晶系絶縁体相へと変化することが知られている (Fig. 1 の挿入図参照) [1]。近年、この VO₂ の MIT が、電界効果トランジスタ構造を用いたゲート電圧印加により制御可能であることが報告された。しかしながら、この電界誘起 MIT 現象の物理的起源については未だ議論が続いている [2,3]。今後さらなるデバイス応用への展開を進める上で、キャリア誘起金属化現象に伴う VO₂ の電子及び結晶構造変化についての知見を得ることが必要不可欠である。

このような背景のもと、これまで我々は、VO₂ 薄膜表面への K 原子蒸着による表面キャリア注入を試み (K 原子は VO₂ 薄膜表面に化学吸着し、表面領域に電子をドーピングする [4,5])、表面キャリア注入による絶縁体相 VO₂ 薄膜の金属化に成功するとともに、キャリア誘起 MIT に伴う界面電子状態変化をその場 (*in situ*) 光電子分光 (PES) により明らかにしてきた [6]。さらに、これらの結果から Fig. 1 に示す電子相図を決定し、K/VO₂ のキャリア誘起金属相が、通常の VO₂ のルチル型金属相とは異なる新たな電子相である可能性を報告してきた [6]。今回我々は、表面電子注入された K/VO₂ におけるキャリア誘起相転移現象について、結晶構造の観点からより詳細な検証を行うために、V イオンの二量化についての情報が得られる偏光依存 X 線吸収分光 (XAS) 測定を行ったので報告する。

2 実験

実験は KEK Photon Factory の 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、VO₂ エピタキシャル薄膜を Nb:TiO₂(001) 基板上に作製し、続いて試料準備槽において薄膜表面へ K 蒸着を行った。その後、ビームラインに接続された分光測定槽において *in situ* 軟 X 線分光測定を行った。これら一連の実験は、全て超高真空中で接続されたチャンバー間で試料搬送することで、試料表面を一度も大気にさらすことなく行った。

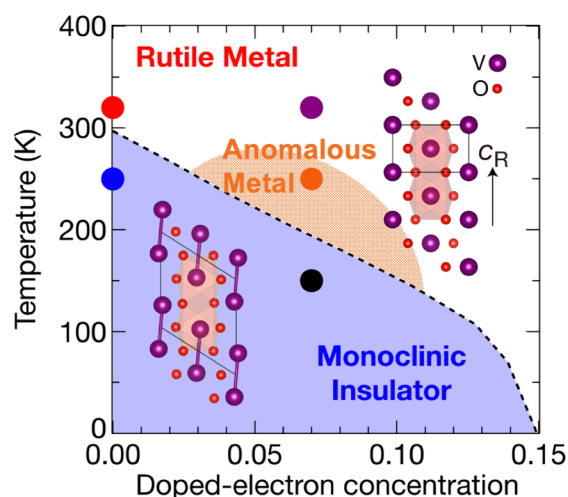


FIG. 1. Possible electronic phase diagram of electron-doped VO₂(001) films [6]. Colored solid circles represent spectroscopic measurement points. The inset shows the crystal structure of rutile and monoclinic VO₂. The *c_R* axis is defined as the *c* axis of the rutile structure.

3 結果及び考察

VO₂ のルチル型金属相において非結合性軌道である $d_{||}$ 軌道は、V イオンの二量化により、結合性 $d_{||}$ 軌道と反結合性 $d_{||}^*$ 軌道に分裂し[1], VO₂ は単斜晶系絶縁体相へと転移する [Fig. 2(a)]. これにより $d_{||}^*$ 状態が新たに非占有状態に追加され、酸素 K 端 XAS (O K XAS) スペクトルの直線偏光二色性 (LD) として観測されることが知られている[1,7]。このため、O K XAS の LD 測定により $d_{||}^*$ 状態の有無を調べることで、VO₂ の構造相転移 (V-V 二量化) に関する評価が可能となる[7]。

Figure 2(b)に、VO₂ 薄膜 (MIT 温度 $T_{MIT} \sim 295$ K) の K 蒸着前における温度依存 O K XAS スペクトルの偏光依存性及びその LD を示す。 $T = 250$ K の単斜晶系絶縁体相 VO₂ の XAS スペクトルにおいては $d_{||}^*$ 状態が観測されるのに対して、ルチル型金属相 (320

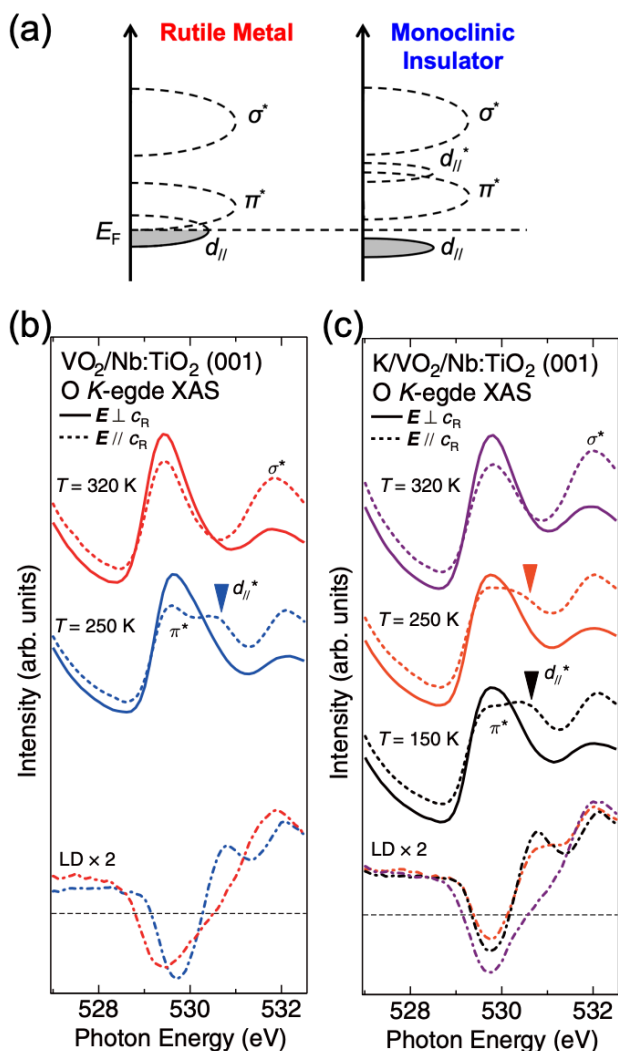


FIG. 2. (a) Schematic band diagram of the electronic states near the Fermi level (E_F) for metallic rutile and insulating monoclinic phases of VO₂ [1]. Temperature dependence of O K XAS spectra with different polarizations and their LD spectra of VO₂/Nb:TiO₂(001) films (b) before and (c) after K deposition.

K) では観測されていないことが分かる。一方で、単斜晶系絶縁体相 VO₂ に K を蒸着した K/VO₂ [Fig. 2(c)] においては、 $T = 150, 250$ K で、V-V 二量化により形成された $d_{||}^*$ 状態に由来するピーク構造が観測された。さらに、それらの LD スペクトルの形状は、通常の単斜晶系絶縁体相 VO₂ のものと非常に類似していることが見て取れる。この結果は、K/VO₂ においては 250 K より低温で V-V 二量化を維持した単斜晶構造をとっていることを示している。一方で、320 K で測定した K/VO₂ の XAS スペクトルでは、 $d_{||}^*$ 状態は完全に消失しており、その LD は K 蒸着前のルチル型金属相 VO₂ のものとほぼ一致していることが分かる。これらの結果を PES 測定により得られた知見[6]と統合すると、 $T = 320, 150$ K の K/VO₂ の状態は、それぞれルチル型金属相、及び単斜晶系絶縁体相に帰属できる。一方、 $T = 250$ K における K/VO₂ の状態は、O K XAS の LD 測定結果 [Fig. 2(c)] から単斜晶構造に帰属されるが、PES スペクトルにおいては金属状態を示している[6]。このことは、K/VO₂ のキャリア誘起金属相 (250 K) が、単斜晶構造相 VO₂ に特有の V-V 二量化を維持した「単斜晶系金属相」という新たな電子相であることを示している。さらにこれらの結果は、表面キャリア注入された VO₂ において、「単斜晶系金属相」が単斜晶系絶縁体相とルチル型金属相との相境界に存在することを示している[8]。

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 に伴う結晶構造変化を調べるために、*in situ* 偏光依存 XAS 測定を行った。これにより、K/VO₂ におけるキャリア誘起金属相が、単斜晶構造相 VO₂ に特有の V-V 二量化を維持した「単斜晶系金属相」であることを明らかにした。さらに、この「単斜晶系金属相」は、温度が下がると単斜晶系絶縁体相へ、温度が上がるとルチル型金属相へと転移した。これらの結果から、表面キャリア注入された VO₂ において、単斜晶系絶縁体相とルチル型金属相との境界付近に新たな電子相である「単斜晶系金属相」が存在することを見いだした。

参考文献

- [1] J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. **3**, 490 (1971).
- [2] M. Nakano *et al.*, Nature (London) **487**, 459 (2012).
- [3] J. Jeong *et al.*, Science **339**, 1402 (2013).
- [4] Y. K. Kim *et al.*, Science **345**, 187 (2014).
- [5] R. Yukawa *et al.*, Phys. Rev. B **97**, 165428 (2018).
- [6] D. Shiga *et al.*, Photon Factory Activity Report **34**, No. 86 (2017); **35**, No. 65 (2018).
- [7] T. C. Koethe *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 116402 (2006).
- [8] D. Shiga *et al.*, Phys. Rev. B **99**, 125120 (2019).

* dshiga@post.kek.jp