

## バナジウム酸化物デバイス界面に出現する新たな電子相に関する研究

志賀大亮<sup>1,2</sup>, 簗原誠人<sup>2</sup>, 吉松公平<sup>1</sup>, 湯川龍<sup>2</sup>, 北村未歩<sup>2</sup>, 堀場弘司<sup>2</sup>, 組頭広志<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>東北大学多元物質科学研究所, <sup>2</sup>物質構造科学研究所

### Novel Electronic Phases Emerging at Device Interfaces Based on Vanadium Oxides

Daisuke SHIGA<sup>1,2</sup>, Makoto MINOHARA<sup>2</sup>, Kohei YOSHIMATSU<sup>1</sup>, Ryu YUKAWA<sup>2</sup>, Miho KITAMURA<sup>2</sup>, Koji HORIBA<sup>2</sup>, and Hiroshi KUMIGASHIRA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, <sup>2</sup>Institute of Materials Structure Science

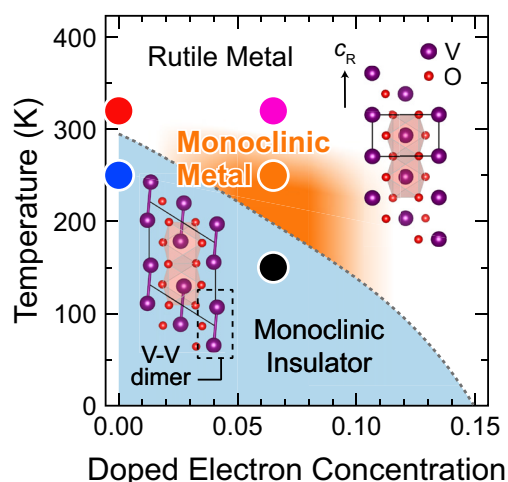
#### Abstract

二酸化バナジウム (VO<sub>2</sub>) は、内包する2つの転移不安定性が協調することで室温付近において急激な電子相転移を示す強相関酸化物である。そのため、モットランジスタのチャンネル材料候補として注目を集めている。しかし、2つの転移不安定性がデバイス動作時におけるVO<sub>2</sub>チャンネル層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分かっていない。そこで本研究では、VO<sub>2</sub>の電子相転移にキャリア・次元性といった摂動を与え、その時の電子状態変化をその場放射光電子分光により直接観測した。その結果、VO<sub>2</sub>デバイス界面には従来とは異なる新しい電子相が出現することが明らかになった。

#### 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 (VO<sub>2</sub>) は、室温付近でVイオンの二量化による構造相転移 (Fig. 1の挿入図参照) とともに電気抵抗率の巨大かつ急激な変化を伴った金属-絶縁体転移 (MIT) を示す。近年、電界効果トランジスタ構造、特に多くの電荷を誘起可能な電気二重層トランジスタ (EDLT) 構造を用いたゲート電圧印加による電荷蓄積 (注入) によりVO<sub>2</sub>のMITが制御可能であることが報告された [1]。そのため、VO<sub>2</sub>は超低消費電力で高速にオン・オフ動作するモットランジスタのチャンネル材料候補 [1-4] として現在最も盛んに研究されている。このVO<sub>2</sub>の特徴的なMITは、モット転移 (強相関効果) とパイエルス転移 (V-V 二量化) とが協調的に作用した結果であると考えられている [5]。しかしながら、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分かっていない。

特に、EDLT構造における電界誘起MITの動作機構については、静電電荷蓄積 (界面キャリア注入) [1] 以外に、ゲーティングに伴う界面化学反応 (エッチングによる酸素欠損の生成 [6] やプロトン等のイオンの脱挿入 [7,8]) の重要性が指摘されており、未だ議論が続いている。一方で、強相関酸化物を用いたデバイスでは、ナノメートルのサイズ領域で特性が大きく変化することが知られている [9]。そのため、精密なVO<sub>2</sub>薄膜デバイスの設計には、電荷注入・サイズ (次元性) 制御時におけるVO<sub>2</sub>チャンネル層の電子相変化に関する知見が不可欠である。



**Figure 1** Possible electronic phase diagram of electron-doped VO<sub>2</sub>(001) films represented as functions of temperature and amount of electron doping. The dotted line is obtained from the results of the electronic phase diagram of epitaxially stabilized V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> films [16] under the assumption that the effect of electron doping induced by K deposition is equivalent to that by chemical substitution of W<sup>6+</sup> for V<sup>4+</sup> ions. Solid circles represent spectroscopic measurement points. The insets show the crystal structures of corresponding rutile (right top side) and monoclinic (left bottom side) VO<sub>2</sub>. The c<sub>R</sub> axis is defined as the c axis of the rutile structure.

そのため本研究では、VO<sub>2</sub>のMITにキャリア・次元性といった摂動を与えることによってモット-パイエルス相転移不安定性の均衡を崩し、その時の電子・結晶構造変化

をその場放射光電子分光によって調べることで、MITにおける各相転移不安定性の役割を解明することを目的とした。

## 2. 実験

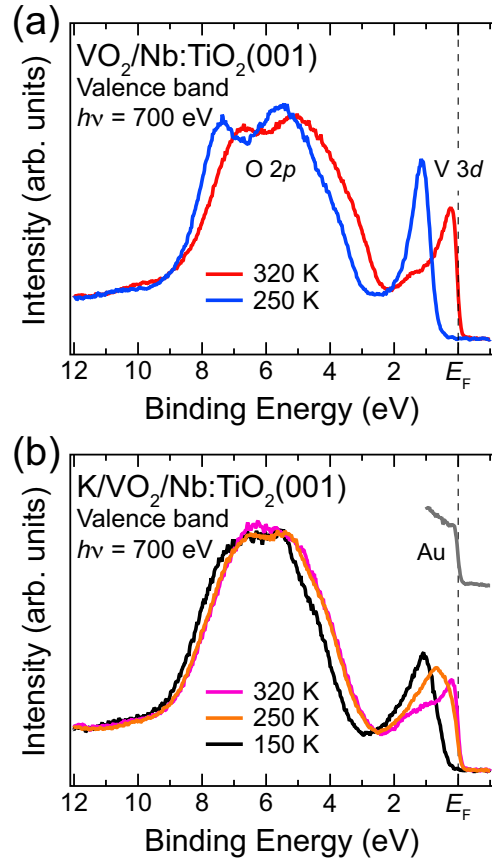
実験はPFのBL-2A MUSASHIに設置された「その場放射光電子分光—レーザー分子線エピタキシ複合装置」を用いて行った。レーザー分子線エピタキシ装置を用いて、TiO<sub>2</sub>(001)基板上に表面・界面・膜厚 $t$ (次元性)を原子レベルで制御したVO<sub>2</sub>エピタキシャル極薄膜を作製し、その場でアルカリ金属原子蒸着(表面電子ドーピング)を行った。その後、ビームラインに接続された分光測定室においてその場での放射光電子分光(電子状態変化の観測)及びX線吸収分光(結晶構造変化の観測)を行った。これら一連の実験は、超高真空中で接続されたチャンバー間で試料を搬送することで、試料表面を一度も大気に曝すことなく行った。

## 3. 実験結果と考察

### 3-1. 電子ドーピングVO<sub>2</sub>薄膜における新たな電子相の出現 [10]

キャリア制御によるVO<sub>2</sub>チャンネル層の電子相変化に関する知見を得るために、VO<sub>2</sub>エピタキシャル薄膜表面へのアルカリ金属(K)原子のその場蒸着による電子注入[11,12]を行った。上述したように本研究では、VO<sub>2</sub>薄膜の作製とK原子の薄膜表面への化学吸着を一貫した真空プロセス下で行っているため、他イオン種(O<sup>2-</sup>やH<sup>+</sup>など)の寄与は無視できる。そのため、上述のエッチング効果[6]やイオン脱挿入反応[7,8]の影響を排除したキャリア注入にのみ誘起される現象を特定できる。Fig. 2に、 $t = 10$  nmのVO<sub>2</sub>薄膜(MIT温度 $T_{MIT} \sim 295$  K)におけるK原子蒸着前後の価電子帯スペクトルの温度依存性を示す。K蒸着前のスペクトルでは、VO<sub>2</sub>のルチル型金属(RM)–単斜晶系絶縁体(MI)相転移に特徴的な温度変化[5]が観測されており、 $T = 250$  Kでは、VO<sub>2</sub>薄膜の絶縁体状態を反映してフェルミ準位( $E_F$ )上にエネルギーギャップが形成されている[Fig. 2(a)]。この絶縁体相薄膜の表面にKを蒸着すると、フェルミ端が出現することから、VO<sub>2</sub>が金属化したことが分かる[Fig. 2(b)]。これらの結果から、KからVO<sub>2</sub>薄膜表面への電子注入により、K/VO<sub>2</sub>薄膜においてはキャリア誘起MITが実現していると考えられる。さらに、このK/VO<sub>2</sub>薄膜は、150 Kで再び絶縁体相へと転移することから、 $T_{MIT}$ が150–250 Kまで抑制されていることが分かる(Fig. 1参照)。ここで、この絶縁体相K/VO<sub>2</sub>における結合エネルギー1.1 eVを中心としたV 3d状態のピーク位置とそのスペクトル形状は、Fig. 2(a)に示したMI相VO<sub>2</sub>のものと同様一致している。このことは、K/VO<sub>2</sub>の絶縁体基底状態がVO<sub>2</sub>における通常のMI相と同じである可能性を示唆している。

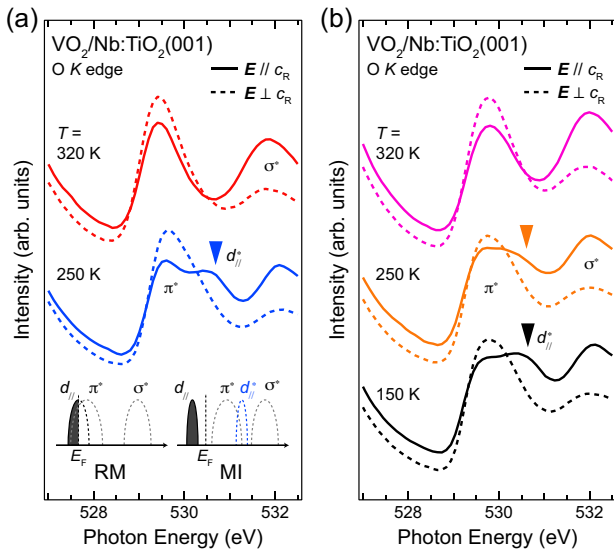
一方で、このK/VO<sub>2</sub>薄膜のキャリア誘起金属相(250 K)におけるスペクトルに注目すると、Fig. 2(a)に示したRM相VO<sub>2</sub>(320 K)のものとは形状が大きく異なっており、



**Figure 2** (a) Valence-band spectra measured at  $T = 320$  K (RM phase) and 250 K (MI phase) for VO<sub>2</sub>/Nb:TiO<sub>2</sub>(001) films before K deposition. (b) Temperature dependence of that after K deposition, wherein the spectrum near  $E_F$  of Au acquired at 250 K under the same experimental conditions is shown as a reference of the Fermi edge cutoff.

$E_F$ 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。そこで、測定温度を320 Kまで上げたところ、このコヒーレントピークの形状がRM相VO<sub>2</sub>のものと同様に変化する様子が観測された[Fig. 2(b)]。このことは、K/VO<sub>2</sub>のキャリア誘起金属相はVO<sub>2</sub>における通常のRM相ともK/VO<sub>2</sub>の高温相(320 K)とも異なっている可能性を示唆している。これらの結果は、電子ドーピングK/VO<sub>2</sub>の電子相境界に新たな電子相が形成されていることを示している。このK/VO<sub>2</sub>におけるキャリア誘起MITの起源を結晶構造の観点から検証するために、偏光依存XAS測定を行った。

Fig. 3に、VO<sub>2</sub>薄膜におけるK蒸着前後の偏光依存酸素K端X線吸収分光(XAS)スペクトルの温度依存性を示す。ここでVO<sub>2</sub>のMI相においては、V-V二量体によりRM相における非結合性 $d_{||}$ 軌道が結合性 $d_{||}$ 軌道と反結合性 $d_{||}$ 軌道に分裂し[Fig. 3(a)の挿入図参照][13]、この $d_{||}$ 軌道が酸素K端の偏光依存XASスペクトルで観測される[5,14]。つまり、偏光依存XAS測定により、VO<sub>2</sub>薄膜の構造相転移に関する検証が可能となる。実際、K蒸着前のMI相VO<sub>2</sub>(250 K)におけるXASスペクトルでは、 $d_{||}$ 状態に由来するピーク構造が光子エネルギー530.8 eVに観測され



**Figure 3** Temperature dependence of O-K edge XAS spectra with different polarizations for VO<sub>2</sub>/Nb:TiO<sub>2</sub>(001) films (a) before and (b) after K deposition. XAS spectra acquired with the polarization vector  $E$  parallel to the  $c_R$  axis ( $E // c_R$ ) and perpendicular to the  $c_R$  axis ( $E \perp c_R$ ) are represented by solid and dashed lines, respectively. The XAS spectra with  $E // c_R$  ( $I_{//}$ ) are deduced from the expression  $I_{//} = (4/3)(I - I_{\perp}/4)$ , where  $I_{\perp}$  (namely, that corresponding to  $E \perp c_R$ ) and  $I$  denote the spectra measured with normal ( $\theta = 0^\circ$ ) and grazing ( $\theta = 60^\circ$ ) incidence, respectively. Filled triangles indicate the position of shoulder structures originating from the  $d_{//}$  states. Following the assignments made in previous studies [14], the corresponding band diagrams are schematically illustrated in the inset of (a); the first peak around 529.5 eV can be assigned to  $\pi^*$  bands formed by V  $3d_{xz}$  and  $3d_{yz}$  orbitals, while the second peak can be assigned to  $\sigma^*$  bands formed by  $3d_{2,2}$  and  $3d_{2,2}$  orbitals.

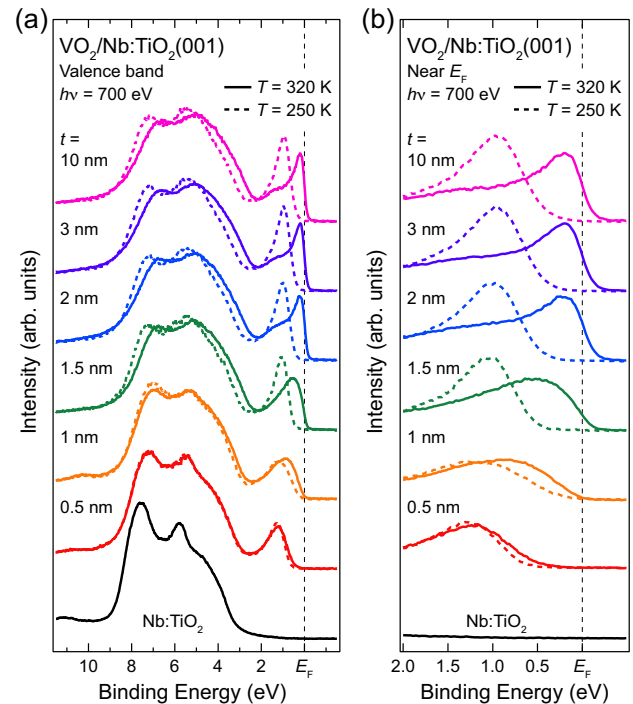
ているのに対して、RM相 (320 K) では消失している様子が見てとれる [Fig. 3(a)]。興味深いことに、K/VO<sub>2</sub> 薄膜 (250 K) においては、光電子スペクトルでは金属的な挙動を示しているにもかかわらず [Fig. 2(b)], XAS スペクトルでは V-V 二量化に由来する  $d_{//}$  状態が観測されている [Fig. 3(b)]。これらの結果は、K/VO<sub>2</sub> のキャリア誘起金属相は、単斜晶相 VO<sub>2</sub> に特有の V-V 二量化を維持した「単斜晶系金属相」といった新しい電子相であることを示している。

さらに、この単斜晶系金属相は、昇温により RM 相 (320 K) へ、降温により MI 相 (150 K) へと転移している。これらの電子・結晶構造のその場観測の結果から、Fig. 1 に示す VO<sub>2</sub> チャンネル層における電子相図を決定した。この電子相図から、電子蓄積時の VO<sub>2</sub> チャンネル層においては、MI と RM の相境界に単斜晶系金属相が出現すると結論づけた [10]。すなわち、EDLT 構造の VO<sub>2</sub> チャンネル層において発現する金属相は、従来考えられていた様な RM 相 [1,3] ではなく、単斜晶系金属相という新たな電子相である可能性を示している。

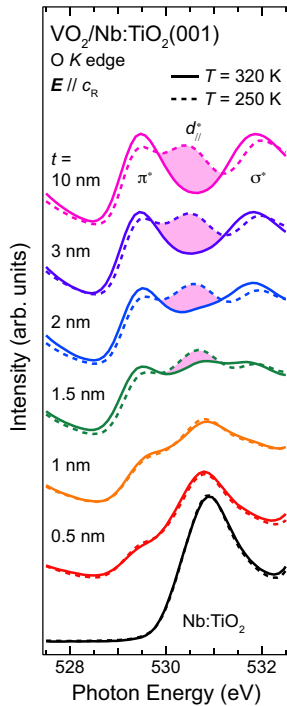
### 3-2. VO<sub>2</sub> 極薄膜における電子・結晶構造の膜厚依存性 [15]

次に、次元性制御による VO<sub>2</sub> チャンネル層の電子相変化に関する知見を得るために、原子レベルで膜厚を制御した VO<sub>2</sub> 極薄膜における電子・結晶構造の膜厚依存性を評価した。Fig. 4(a) に、320 及び 250 K で測定した VO<sub>2</sub> 極薄膜における価電子帯スペクトルの膜厚依存性を示す。 $t = 10$  nm の厚膜 ( $T_{MIT} \sim 293$  K) で観測されている RM (320 K) 及び MI (250 K) 相に特徴的なスペクトルの形状は、 $t \geq 2$  nm ではほぼ一致している。このことは、VO<sub>2</sub> が 2 nm まではその物性を維持していることを示している。一方、 $t < 2$  nm では、320 K で測定したスペクトル (実線) における  $E_F$  上の状態密度が急激に減少し、0.5 nm では完全に消失する様子が観測されている。ここで、フェルミ端の有無に注目すると [Fig. 4(b)], VO<sub>2</sub> の金属状態は 1.5 nm 程度 (面直方向に沿って V イオン 5 個分に相当) まで維持されることが分かる。これらの結果から、VO<sub>2</sub> は 1.0–1.5 nm の臨界膜厚で膜厚 (次元性) に依存した MIT を示すことが明らかになった。さらに、この臨界膜厚以下のスペクトル形状に注目すると、 $t \geq 2$  nm で見られる特徴的なスペクトルの温度変化がかなり抑制されている。このことは、VO<sub>2</sub> の 2 次元極限において安定化する絶縁体状態が、厚膜の MI 相とは異なる新たな電子相である可能性を示唆している。このことを結晶構造の観点から検証するために、偏光依存 XAS 測定を行った。

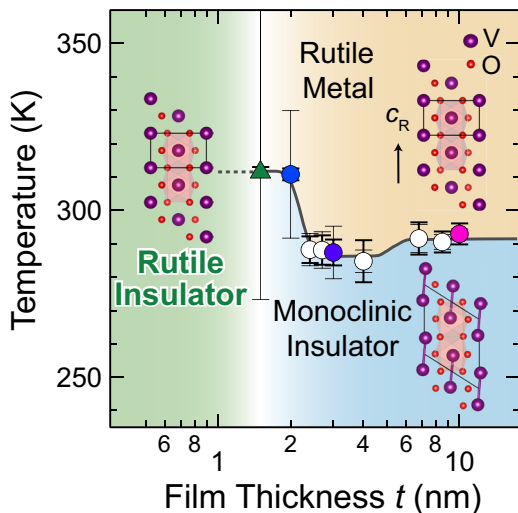
Fig. 5 に、320 及び 250 K で測定した VO<sub>2</sub> 極薄膜における酸素 K 端 XAS スペクトルの膜厚依存性を示す。10 nm の厚膜で観測されている  $d_{//}$  状態に由来するピーク [5,13]



**Figure 4** (a) Thickness dependence of valence-band spectra measured at 320 and 250 K for VO<sub>2</sub>/Nb:TiO<sub>2</sub>(001) films. (b) Photoemission spectra near  $E_F$  in an expanded energy scale.



**Figure 5** Thickness dependence of O-K edge XAS spectra acquired with  $E // c_R$  at 320 and 250 K for  $\text{VO}_2/\text{Nb:TiO}_2(001)$  ultrathin films. The additional peak that emerges around 530.6 eV only for the spectra of insulating monoclinic phase ( $t = 10$  nm,  $T = 250$  K) can be assigned to the  $d_{ij}$  state due to V-V dimerization.



**Figure 6** Electronic phase diagram of  $\text{VO}_2(001)$  ultrathin films as functions of temperature and  $t$ . The circles indicate  $T_{\text{MIT}}$  determined from transport measurements [15]. Here,  $T_{\text{MIT}}$  is defined as the center of the hysteresis loop, namely, an average of the two inflection points in temperature-dependent resistivity ( $\rho$ - $T$ ) curves during cooling and heating. The thick and thin bars in the vertical axis represent the hysteresis and transition width in the  $\rho$ - $T$  curves, respectively. Solid and dotted lines are merely guides for ease of visualization. The insets show the crystal structures of corresponding rutile and monoclinic  $\text{VO}_2$ .

の強度は膜厚の減少とともに徐々に弱くなり、臨界膜厚 (1.5 nm) 以下では完全に消失している。このことは、絶縁体基底状態が安定化している  $\text{VO}_2$  の 2 次元極限 (Fig. 4) では、もはや V-V 二量体は形成されていないことを示している。

以上の結果から、 $\text{VO}_2$  の 2 次元極限においては、V-V 二量化を伴わない絶縁体相が発現することを見いだした。さらに、以上の放射光電子分光解析の結果を輸送特性評価 [15] の結果と比較することで、Fig. 6 に示す  $\text{VO}_2$  極薄膜における電子相図を作成した。酸化物薄膜をナノメートル領域まで薄くすると、強相関電子は 2 次的に閉じ込められるため [9]、量子サイズ効果としてモット転移不安定性は増大する。一方で、面直方向に沿った V イオン (二量体) の数は減少するため、パイエルス転移不安定性は抑制されると考えられる。したがって、2 次元極限時の  $\text{VO}_2$  における絶縁体相は、低次元化によりモット転移不安定性がパイエルス転移不安定性に打ち勝つことで生じる「ルチル型モット絶縁体相」といった新たな電子相であると結論づけた [15]。

#### 4. まとめと今後の展望

本研究では、 $\text{VO}_2$  の MIT における 2 つの相転移不安定性の役割を解明することを目的として、キャリア及び次元性を制御した  $\text{VO}_2$  における電子・結晶構造変化のその場放射光電子分光による直接観測を行った。これにより、電子注入時の  $\text{VO}_2$  においては「単斜晶系金属相」、2 次元極限時の  $\text{VO}_2$  においては「ルチル型モット絶縁体相」といった新しい電子相が発現することをそれぞれ見いだした。これらの結果から、 $\text{VO}_2$  が示す急激な MIT を動作原理とするモットトランジスタの挙動は、独立する 2 つの相転移不安定性のバランスに非常に敏感であることを電子分光学的に明らかにした。

以上の新たな電子相の存在は、従来の  $\text{VO}_2$  デバイスにおけるチャンネル層の設計に重要な指針を提供するものである。今後、この知見に基づいて最適なデバイス構造を設計することで、次世代のモットトランジスタの実現が期待される。

#### 謝辞

本研究は、物質構造科学研究所の放射光共同利用実験 (課題番号 2015S2-005, 2018S2-004, 及び 2019T004) のもとに実施されたものであり、Billy E. YANG, 長谷川直人, 神田龍彦, 徳永凌祐 (東北大学多元物質科学研究所), Andrés F. SANTANDER-SYRO, Marcelo J. ROZENBERG (パリ = サクレ大学フランス国立科学研究センター), Mik LIPPMAN (東京大学物性研究所), 及び倉本義夫 (物質構造科学研究所) 各氏との共同研究である。

#### 引用文献

- [1] M. Nakano, K. Shibuya, D. Okuyama, T. Hatano, S. Ono, M. Kawasaki, Y. Iwasa, and Y. Tokura, Nature (London)

- 487, 459 (2012).
- [2] T. Yajima, T. Nishimura, and A. Toriumi, *Nat. Commun.* **6**, 10104 (2015).
- [3] T. Yajima, T. Nishimura, and A. Toriumi, *small* **13**, 1603113 (2017).
- [4] D. Lee, B. Chung, Y. Shi, G.-Y. Kim, N. Campbell, F. Xue, K. Song, S.-Y. Choi, J. P. Podkaminer, T. H. Kim, P. J. Ryan, J.-W. Kim, T. R. Paude, J.-H. Kang, J. W. Spinuzzi, D. A. Tenne, E. Y. Tsymba, M. S. Rzechowski, L. Q. Chen, J. Lee, and C. B. Eom, *Science* **362**, 1037 (2018).
- [5] T. C. Koethe, Z. Hu, M. W. Haverkort, C. Schüßler-Langeheine, F. Venturini, N. B. Brookes, O. Tjernberg, W. Reichelt, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 116402 (2006).
- [6] J. Jeong, N. Aetukuri, T. Graf, T. D. Schladt, M. G. Samant, and S. S. P. Parkin, *Science* **339**, 1402 (2013).
- [7] H. Ji, J. Wei, and D. Natelson, *Nano Lett.* **12**, 2988 (2012).
- [8] K. Shibuya and A. Sawa, *Adv. Electron. Mater.* **2**, 1500131 (2016).
- [9] K. Yoshimatsu, T. Okabe, H. Kumigashira, S. Okamoto, S. Aizaki, A. Fujimori, and M. Oshima, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 147601 (2010).
- [10] D. Shiga, M. Minohara, M. Kitamura, R. Yukawa, K. Horiba, and H. Kumigashira, *Phys. Rev. B* **99**, 125120 (2019).
- [11] Y. K. Kim, O. Krupin, J. D. Denlinger, A. Bostwick, E. Rotenberg, Q. Zhao, J. F. Mitchell, J. W. Allen, and B. J. Kim, *Science* **345**, 187 (2014).
- [12] R. Yukawa, M. Minohara, D. Shiga, M. Kitamura, T. Mitsuhashi, M. Kobayashi, K. Horiba, and H. Kumigashira, *Phys. Rev. B* **97**, 165428 (2018).
- [13] J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **3**, 490 (1971).
- [14] M. Abbate, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, Y. J. Ma, C. T. Chen, F. Sette, A. Fujimori, Y. Ueda, and K. Kosuge, *Phys. Rev. B* **43**, 7263 (1991).
- [15] D. Shiga, B. E. Yang, N. Hasegawa, T. Kanda, R. Tokunaga, K. Yoshimatsu, R. Yukawa, M. Kitamura, K. Horiba, and H. Kumigashira, *Phys. Rev. B* **102**, 115114 (2020).
- [16] K. Shibuya, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 022102 (2010).

(原稿受付日：2021年7月26日)

## 著者紹介

志賀大亮 Daisuke SHIGA



東北大学多元物質科学研究所 助教  
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平  
E-mail: dshiga@tohoku.ac.jp

略歴：2018年東北大学大学院理学研究科修士課程（物理学専攻）修了，2021年同研究科博士課程（化学専攻）修了，同年4月から現職。博士（理学）。

最近の研究：酸化ナノ構造の放射光計測と物質設計

籾原誠人 Makoto MINOHARA

産業技術総合研究所電子光基礎技術研究部門 主任研究員（現所属）

〒305-0801 茨城県つくば市梅園  
E-mail: m-minohara@aist.go.jp

吉松公平 Kohei YOSHIMATSU

東北大学多元物質科学研究所 講師  
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平  
E-mail: kohei.yoshimatsu.c6@tohoku.ac.jp

湯川龍 Ryu YUKAWA

大阪大学大学院工学研究科 助教（現所属）  
〒565-0871 大阪府吹田市山田丘  
E-mail: ryukawa@ap.eng.osaka-u.ac.jp

北村未歩 Miho KITAMURA

物質構造科学研究所 助教  
〒305-0801 茨城県つくば市大穂  
E-mail: mkita@post.kek.jp

堀場弘司 Koji HORIBA

量子科学技術研究開発機構次世代放射光施設整備開発センター 主幹研究員（現所属）  
〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉  
E-mail: horiba.koji@qst.go.jp

組頭広志 Hiroshi KUMIGASHIRA

東北大学多元物質科学研究所 教授  
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平  
E-mail: kumigashira@tohoku.ac.jp