

放射光電子分光を用いた強相関透明素子の電子状態に関する研究

神田龍彦¹, 志賀大亮¹, 湯川龍², 北村未歩², 堀場弘司², 吉松公平¹, 組頭広志^{1,2}¹東北大学 多元物質科学研究所, ²高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

Electronic structure of strongly correlated transparent electronic devices studied by in situ photoemission spectroscopy

Tatsuhiko KANDA¹, Daisuke SHIGA¹, Ryu YUKAWA², Miho KITAMURA², Koji HORIBA², Kohei YOSHIMATSU¹, Hiroshi KUMIGASHIRA^{1,2}¹IMRAM, Tohoku University, ²IMSS, High Energy Accelerator Research Organization

Abstract

強相関伝導性酸化物は、酸化物半導体に代わる次世代の透明素子材料として期待されている。さらに、近年においては、その量子井戸構造において発現する特異な量子化状態を用いた新しい原理のデバイス応用も提案されている。そこで本研究では、強相関伝導性酸化物 SrVO₃ と透明な酸化物半導体 SrTiO₃ の混晶である SrTi_{1-x}V_xO₃ に注目し、透明強相関素子への応用を目的とした研究展開を行った。放射光解析を駆使して強相関量子化状態を明らかにすることで、透明モットロランジスタが実現する可能性を明らかにした。

1. はじめに

ディスプレイや太陽電池など幅広い分野で使用されている透明素子は、高度情報化社会を支えるために、さらなる高伝導度化および広い波長領域での透明化が望まれている。しかしながら、酸化インジウムスズ (ITO) に代表される従来の酸化物半導体では、その素子性能の向上は原理的な限界を迎つつある。そのため近年、強相関伝導性酸化物が新たな透明素子材料として注目されている [1]。透明強相関酸化物は、透明で高いキャリア濃度を持つことから高性能の透明電極応用が期待されるだけでなく、その量子井戸 (QW) 構造において特異な量子化状態を形成することが明らかになっており、共鳴トンネル効果によるモットロランジスタなどの透明デバイス応用も期待されている [2]。

そこで本研究では、透明な強相関伝導性酸化物 SrVO₃ と酸化物半導体 SrTiO₃ の混晶である SrTi_{1-x}V_xO₃ (STVO) [3] に注目し、強相関酸化物の透明素子への応用を目的とした研究展開を行った。具体的には、放射光電子分光を用いて電子状態を明らかにすることで、透明電極材料へのスクリーニングとモットロランジスタへの応用可能性の検討を行った。

2. 実験

実験は、放射光実験施設フォトンファクトリーのビームライン 2A MUSASHI に設置された「その場 (*in situ*) 光電子分光 + レーザー分子線エピタキシー複合装置」を用いて行った。Nb:SrTiO₃ (Nb = 0.05 wt.%) (001) 基板上に STVO

薄膜を作製し、超高真空下で接続されたチャンパ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 *in situ* での放射光電子分光測定を行った。

3. 結果と考察

3-1. SrTi_{1-x}V_xO₃ 薄膜の透明電極材料スクリーニング [4]

透明電極材料としての性能を決定する重要なパラメータは、キャリア密度 (n) と伝導電子の有効質量 (m^*) の比 n/m^* である。強相関伝導性酸化物においては、 10^{23} cm^{-3} もの n を持つにもかかわらず、 m^* が大きいいため、プラズマ振動数が可視光以下になる。このことを利用して、既存の酸化物半導体に代わる新たな透明電極材料になることが期待される。STVO では、組成 x を変えることで (Ti 置換により n を変化させることで)、 n/m^* を連続的に制御できると考えられる。この可能性を検討するために、角度分解光電子分光 (ARPES) を用いて、透明電極材料へのスクリーニングを行った。

Fig. 1 に STVO 薄膜 ($x = 0.4-1.0$) 100 分子層 (ML) における ARPES 測定結果を示す。 x の減少に伴いフェルミ準位 (E_F) 上の強度が弱くなり、 $x = 0.4$ ではエネルギーギャップが形成され絶縁体になっていることがわかる。このことから、透明電極の候補は $x > 0.4$ の金属領域であると考えられる。そこで、金属領域において性能指数 n/m^* の制御可能性を検討するために、フェルミ波数 (Fig. 1 の MDC 上の矢印) から n を、バンド分散の tight-binding フィッティング結果から m^* に対応する質量増強因子 $1/Z$ をそれぞれ求め、組成 x に対しプロットしたものを Fig. 2 に

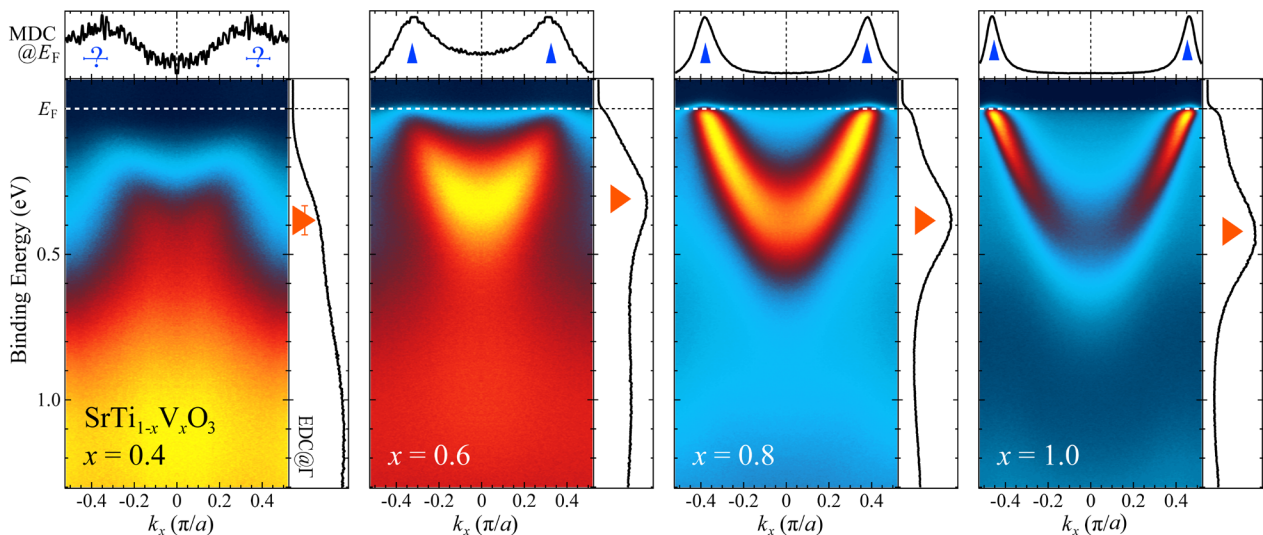


Figure 1 *In situ* ARPES intensity plot along the k_x (Γ -X) direction for STVO. The intensity plots are symmetrized with respect to the Γ point ($k_x = 0$). The MDCs at E_F are shown at the top of the respective ARPES images, while the EDCs at the Γ point are on the right-hand side of each image.

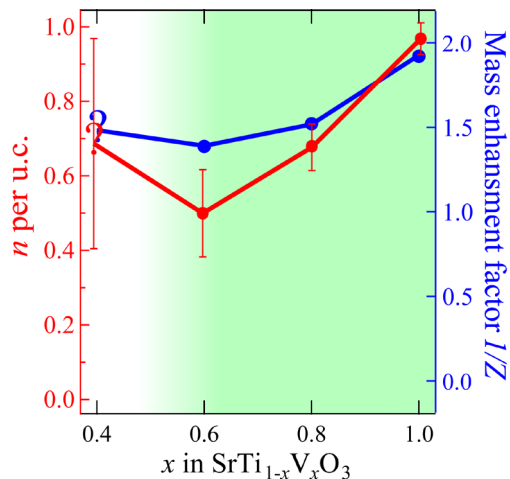


Figure 2 Plots of n and $1/Z$ as a function of x obtained from ARPES measurements.

示す。この結果より、STVOは金属領域において x の減少に伴い n と m^* がいずれも減少するが、性能指数 n/m^* の制御は n の変化が支配的であることが明らかになった。このことから、組成 x により性能指数 n/m^* の値を制御可能であると結論づけた。ここで、Fig. 1の E_F 上の運動量分布曲線(MDC)に注目すると、 x の減少に伴いピーク幅が大きくなっていることが見て取れる。MDCピーク幅は電子の平均自由行程(λ)に反比例することから、この結果は x の減少に伴い λ が減少していることを示している。つまり、Tiの化学置換による λ の減少により電気伝導度が急激に低下すると考えられる。そのため、 n/m^* と λ の値の最適化を図ることが重要である事を指摘した。

3-2. SrTi_{1-x}V_xO₃ 量子井戸の量子化状態 [5]

QW構造を用いた強相関電子の量子閉じ込めは、次元性の低下に伴った相関電子のスピン・電荷・軌道間の複雑な

相互作用を通して、特異な量子化現象をもたらす。そのため近年、QW構造を用いて強相関電子の波動関数を制御することでOn/Off制御を行う、新たな原理のモットランジスタが提案されている[2]。このモットランジスタを透明な強相関伝導性酸化物で構築できれば、透明なモットランジスタの実現が可能になると期待される。しかし、強相関酸化物においては、量子化状態が観測されない物質も多々報告されるなど、この量子化状態については明らかになっていないことが多い。例えば、LaNiO₃やLa_{1-x}Sr_xMnO₃のQW構造では、バンド計算からは量子化準位が形成されると予想される構造でもQW状態は観測されていない[5-7]。そのため、本研究では、デバイス構造設計の第一段階として、透明モットランジスタ実現に向けた強相関酸化物における量子化条件の決定を行った。

ここで、QW状態はポテンシャル井戸に閉じ込められた電子の定在波によって生じていることから、QW状態の形成は電子の平均自由行程 λ とポテンシャル障壁(表面・界面)における電子の反射率に密接に関係していると考えられる。そこで、表面および界面での反射率が十分高く、 λ を系統的に制御することのできるSTVO[4]のQW構造(6 ML)を用いて実験を行った。

Fig. 3にSTVO QW(6 ML)のARPES像を示す。Fig. 1の100 MLの結果と比較すると、明確な量子化状態が形成されていることが見て取れる。SVO(STVO $x = 1.0$)におけるこれまでの結果[8]から、観測されたサブバンド構造は高結合エネルギー側から量子数 $n = 1$ と2の量子化準位に対応すると考えられる。 E_F 上のMDCに注目すると、 x の減少に伴ってピーク幅が増大している。MDCピーク幅は λ に反比例するため、この結果は、厚膜の場合(Fig. 1)と同様、QW構造においても x の減少に伴い λ が減少していることを示している。さらに、MDCピーク幅の増大(λ の減少)に伴って、 $n = 2$ の量子化準位の強度も減少して

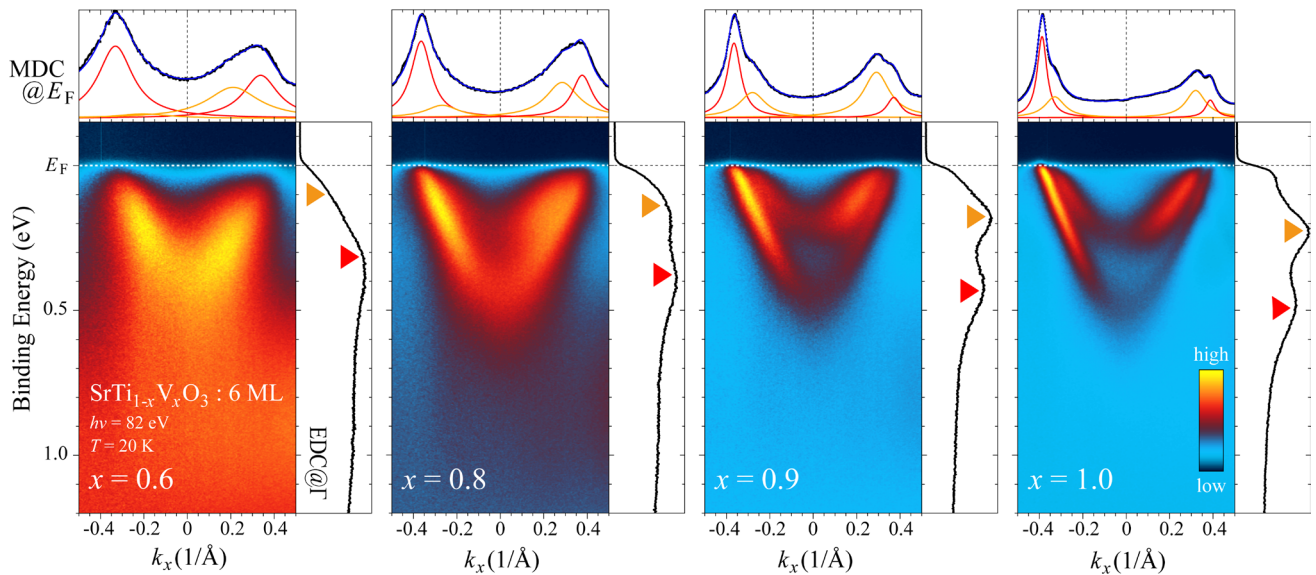


Figure 3 *In situ* ARPES intensity plot along the k_x direction for STVO QW structures. The MDCs at E_F are shown at the top of the respective ARPES images, while the EDCs at the Γ point are on the right-hand side of each image. In the MDCs, the fitting results for $n = 1$, $n = 2$, and total are overlaid by dark gray, light gray, and black curves, respectively.

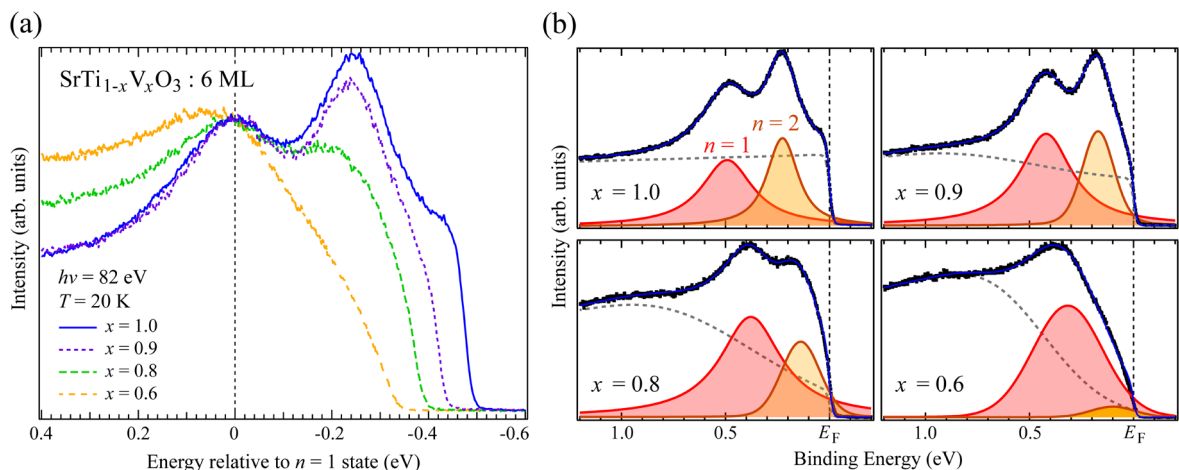


Figure 4 Quantitative analysis for QW states in λ -controlled STVO QWs. (a) ARPES spectra at the Γ point for STVO QWs. The data are the same as the EDCs shown in Fig. 3, but are plotted aligned at the peak position of $n = 1$. (b) Line-shape analysis of the EDCs for STVO QW states. The EDCs have been fitted to a combination of two Voigt functions corresponding to $n = 1$ (red hatched) and $n = 2$ (orange hatched).

いることが見て取れる。ここで、量子化準位の強度変化を評価するため、それぞれの量子化準位における Γ 点でのエネルギー分布曲線 (EDC) をフィッティングした結果を Fig. 4 に示す。 x の減少に伴って $n = 2$ の強度が $n = 1$ に対して相対的に減少し、 $x = 0.6$ において消失していることがわかる。これらの結果は λ と量子化状態に明確な相関関係があることを示している。この関係を定量的に理解するため、MDC フィッティングから λ の値を決定し、量子化状態の強度比と λ の関係を求めた結果を Fig 5 に示す。この結果から、量子化状態と λ の間に線形の関係があること、特に λ が遷移金属のイオン間距離より小さい時 (Ioffe-Regel criterion) に量子化状態が消失すること、が明らかになった。このことから、強相関酸化物 QW 構造における強相関電子の量子化には、 λ が Ioffe-Regel criterion より大きいことが必要な条件であると結論づけた [5]。

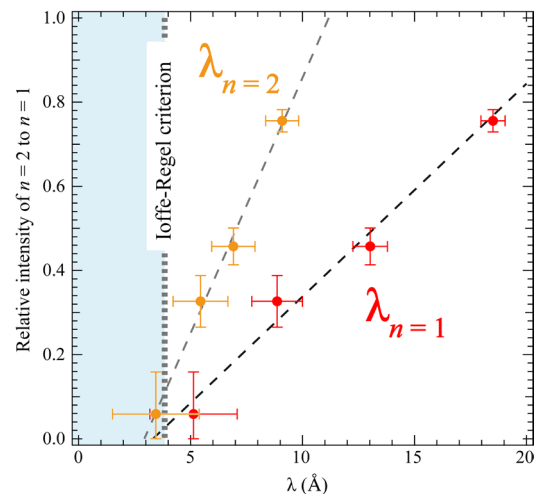


Figure 5 Relationship between QW formation and λ . The Ioffe-Regel criterion is indicated by a dotted line.

4. まとめ

本研究では、放射光 ARPES を用いて強相関伝導性酸化物の応用可能性を検討した。その結果、強相関酸化物 STVO では、組成 x の制御により最適な透明電極性能が得られること、また、その QW 状態は λ と相関があることを明らかにした。以上の結果から、STVO の組成 x を最適化することで、強相関透明電極と強相関量子化状態を用いた透明モットトランジスタが実現する可能性を示した。今後、本研究で得られた知見に基づき、最適な透明モットトランジスタ構造を設計することで、次世代の透明素子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 2022T001, 及び 2021S2-002)のもとに実施されたものであり、長谷川直人, 和田亜里斗, 早坂亮太郎, 増竹悠紀, 徳永凌祐, Duy Khanh Nguyen, Xianglin Cheng (東北大学多元物質科学研究所) 各氏との共同研究である。

引用文献

- [1] L. Zhang *et al.*, Nat. Mater. **15**, 204 (2016).
- [2] R. Yukawa *et al.*, Nat. Commun. **12**, 7070 (2021).
- [3] M. Gu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **103**, 223110 (2013).
- [4] T. Kanda *et al.*, Phys. Rev. B **104**, 115121 (2021).
- [5] T. Kanda *et al.*, Commun. Mater. **4**, 27 (2023).
- [6] E. Cappelli *et al.*, APL Mater. **8**, 051102 (2020).
- [7] A. Tebano *et al.* Phys. Rev. B **82**, 214407 (2010).
- [8] K. Yoshimatsu *et al.*, Science **333**, 319 (2011).

(原稿受付日: 2024 年 9 月 25 日)

著者紹介

神田龍彦 Tatsuhiko KANDA



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 2-1-1

e-mail: tatsuhiko.kanda.e7@tohoku.ac.jp

略歴: 2024 年東北大学大学院理学研究科博士課程(化学専攻)修了, 同年 4 月から現職。博士(理学)。

最近の研究: 強相関量子井戸構造の設計とその放射光分光

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 2-1-1

e-mail: dshiga@tohoku.ac.jp

湯川龍 Ryu YUKAWA

東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター
准教授(現所属)

〒 980-8572 仙台市青葉区荒巻字青葉 468-1

e-mail: r.yukawa@tohoku.ac.jp

北村未歩 Miho KITAMURA

量子科学技術研究開発機構 NanoTerasu センター
主任研究員(現所属)

〒 980-8572 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 468-1

e-mail: kitamura.miho@qst.go.jp

堀場弘司 Koji HORIBA

量子科学技術研究開発機構 NanoTerasu センター
ビームライングループ グループリーダー(現所属)

〒 980-8572 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 468-1

e-mail: horiba.koji@qst.go.jp

吉松公平 Kohei YOSHIMATSU

東京工業大学物質理工学院応用化学系 准教授(現所属)

〒 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

e-mail: yoshimatsu.k.aa@m.titech.ac.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 2-1-1

e-mail: kumigashira@tohoku.ac.jp