

レーザーテラヘルツエミッション顕微鏡による

金属酸化物ヘテロ界面の仕事関数評価

村岡 祐治¹、福田 貴優²、川山 巖^{3,4}、斗内 政吉³

¹ 岡山大学異分野基礎科学研究所、² 岡山大学大学院自然科学研究科、

³ 大阪大学レーザー科学研究所、⁴ 京都大学大学院エネルギー科学研究科

背景

VO₂は340Kで金属絶縁体転移(MIT)を示す。転移では結晶構造の変化を伴う。高温金属相はルチル型正方晶であり、低温の絶縁体相ではバナジウムイオンが c 軸方向に対をつくり単斜晶となる。MITでは仕事関数も変化する。その評価は電子状態の理解やVO₂をベースにしたデバイス応用の研究にとって重要な情報となる。ところが、その重要性にもかかわらず、MITにおけるVO₂の仕事関数の変化はほとんど注意が払われていない。

Koらはサファイア基板上のVO₂薄膜を用いてケルビンプローブフォース顕微鏡(KFM)測定[1]を行い、絶縁体相から金属相への転移で仕事関数は0.15 eV増大することを示した。しかし、表面敏感なKFM測定では、その結果が膜の表面組成に強く影響されることが指摘されている。

最近、Zhuらは p 型GaN基板上に n 型のVO₂膜を作製し、その p - n ヘテロ接合界面を用いて、MITにおける仕事関数の変化を調べた[2]。電流-電圧測定から見積もった界面のエネルギー障壁の高さから、仕事関数は絶縁体相から金属相への転移において0.2 eV変化するとした。KFMの結果とよく対応している。この研究は、接合界面で形成されているバンドオフセットの大きさの変化を通して仕事関数が評価できることを示している。

VO₂/TiO₂:Nb(001)でも界面でヘテロ接合が形成される。このヘテロ接合では紫外光照射により、膜側に正の光起電力が発生する[3]。MITでVO₂の仕事関

数が変化すれば、ヘテロ界面でのバンドオフセットの大きさが変わる。この時、光起電力の値（開放電圧 V_{oc} ）にも変化が生じるため、MITにおける V_{oc} の値をモニターすることにより仕事関数の変化を検出できると期待される。接合界面で仕事関数の変化をモニターできれば、界面におけるバンドオフセットの変動に由来するTHz波の発生も予想される。本研究ではTHz測定に先立ち、VO₂/TiO₂:Nb(001)ヘテロ接合界面で発生する V_{oc} の温度依存性を調べ、MITにおける仕事関数の変化が観測できるかどうかを検証した。

実験

VO₂薄膜の作製は、KrFエキシマレーザーを用いたパルスレーザー堆積法により行った。基板にはTiO₂:Nb(001)を用いた。成膜時の基板温度は370 °C、酸素分圧は7 mTorrである。膜厚は30 nmであった。VO₂薄膜の電気抵抗測定はカンタムデザイン社のPPMSを用い、4端子法により行った。膜と基板間の界面接合特性は電流-電圧測定により評価した。また、紫外光照射下での面直方向の電流-電圧測定により、膜-基板間で V_{oc} が発生していることを調べた。 V_{oc} の温度依存性はPPMSを用いて行った。紫外光照射強度は107 W/cm²である。

結果と考察

作製したVO₂/TiO₂:Nb(001)の電気抵抗の温度依存性を図1に示す。温度の下がっていくと2段転移を示

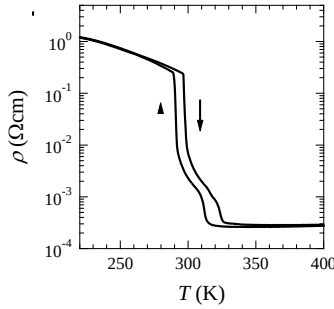


図 1 VO₂/TiO₂:Nb(001)の電気抵抗率の温度依存性

した。高温側の転移温度 T_{MI} は 313 K で、低温側は 291 K であった。低温側の T_{MI} は、面内で格子整合した VO₂/TiO₂(001)エピタキシャル成長膜の結果とよく一致している。高温側の T_{MI} はバルクの値 (340K) に近い。膜の一部で面内格子歪が緩和していることを示している。表面近くに緩和相は形成されていると思われる。

図 2 に 260 K (絶縁体相)における、紫外光照射なしと照射下での面間 I - V 測定の結果を示す。光照射前の測定結果から、明瞭な整流特性が観測でき、界面でヘテロ接合が形成されていることが分かる。紫外光を照射下すると光起電力が発生し、 I - V カーブが下側にシフトした。開放電圧 V_{oc} の大きさは 0.4 V である。 V_{oc} の符号は膜側に正であることから、紫外光照射により膜にホールキャリアが蓄積されていることが分かる。340K(金属相)における光照射なしの I - V 測定でも、絶縁体相同様の結果が得られており、界面でショットキーバリアが形成されていることを確認した。

図 3 に紫外光照射強度 107 W/cm² の下、 V_{oc} の温度依存性を示す。測定は 350 K から 250 K まで降温

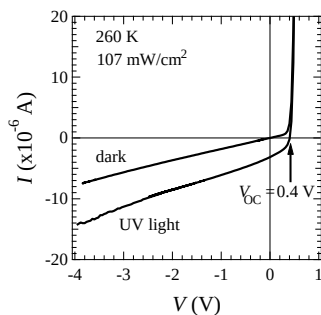


図 2 VO₂/TiO₂:Nb(001)における紫外光照射なしと照射下における面間電流-電圧特性

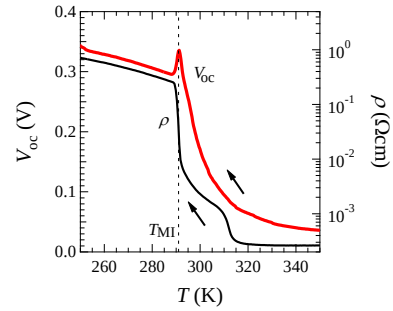


図 3 VO₂/TiO₂:Nb(001)における V_{oc} の温度依存性 (左軸) と光照射なしにおける降温時の電気抵抗率の温度依存性 (右軸)

過程で行った。 V_{oc} は温度低下とともに増加し、転移温度の 291 K で急激に減少した後、再び増加する様子を示した。291 K における急峻な減少は MIT と同期しているため、転移に伴う変化である。その変化量は 0.04 eV で、絶縁体相よりも金属相の方が大きい。これは、金属相への転移に伴い VO₂ のフェルミ準位が押し下げられたためであり、仕事関数が増加していることを示している。KFM の結果[1]と比べて、変化量は小さいが(KFM は 0.15 eV)、傾向は一致している。本研究は、ヘテロ接合界面の活用により VO₂ の相転移における仕事関数の変化が評価できることを示している。また、ヘテロ接合界面が VO₂ 膜の MIT における仕事関数変化の評価法として有効であることを提示している。

まとめ

本結果から、接合界面の活用が VO₂ の相転移における仕事関数変化の評価法として有効であることがわかった。今後このヘテロ界面におけるバンドオフセットの変動を利用して、THz 波の発生の検出に取り組みたい。

参考文献

- [1] C. Ko *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **3**, 3396 (2011).
- [2] Y. Zhou and S. Ramanathan, J. Appl. Phys. **113**, 213703 (2013).
- [3] Y. Muraoka *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **14**, L757 (2002).