

# レーザーテラヘルツエミッション顕微鏡による

## Ti<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>:Nb(001)へテロ接合界面の評価

村岡 祐治<sup>1</sup>、福田 貴優<sup>2</sup>、山原 滉太<sup>3</sup>、川山 巖<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 岡山大学異分野基礎科学研究所、<sup>2</sup> 岡山大学理学部、<sup>3</sup> 大阪大学大学院工学研究科、

<sup>4</sup> 大阪大学レーザー科学研究所

### 背景

VO<sub>2</sub>は340Kで構造相転移を伴う金属絶縁体転移(MIT)を示す。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、これまでに研究例は数少なく、加えて報告されている結果は整合性に欠ける。サファイア基板上のVO<sub>2</sub>薄膜を用いて行ったケルビンプローブフォース顕微鏡(KFM)測定[1]では、絶縁体相から金属相への転移で仕事関数は増大する。しかし、バルク試料を用いた紫外光電子分光(UPS)測定では減少する傾向が示されている[2]。不一致の原因には試料の表面状態の違いが関係していると思われる。表面状態は試料の作製状況や形状(薄膜、バルク)、吸着物などによって変わりうる。表面状態の違いは、KFMやUPSのような表面測定の結果に差異を与える要因となる。外因的要素を排除した表面を用いることができれば理想だが、その実現は容易ではない。

本研究ではVO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>:Nb(001)膜の界面に着目した。VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>:Nb(001)膜では界面で接合が形成される[3]。MITでVO<sub>2</sub>の仕事関数が増加すれば、界面で電子移動が起こり、バンドオフセットの大きさが変化する。その様子をテラヘルツ(THz)波の強度THz/d変化でモニターできるのではないかと考えた。つまり、仕事関数の変化の様子をTHz波の強度変化により明らかにできると予想した。そのためには、まず、TiO<sub>2</sub>

基板自体、およびVO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>:Nb(001)接合界面からのTHz波発生を検出する必要がある。そこで本研究ではTiO<sub>2</sub>基板、および、VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>:Nb(001)接合界面でのTHz波の検出を試みた。

### 実験

VO<sub>2</sub>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TiO<sub>2</sub>(001)およびTiO<sub>2</sub>:Nb(001)を用いた。成膜時の基板温度は370℃、酸素分圧は7 mTorrである。膜厚は5-10 nmであった。VO<sub>2</sub>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。これらの実験は岡山大学で実施した。

THz実験は大阪大学でおこなった。フェムト秒Ti:サファイアレーザー(780 nm、82 MHz、パルス幅100 fs)を光源に、光伝導アンテナにはLT-GaAsのdipole型とspiral型を用いた。測定は300Kで行った。

### 結果と考察

作製したVO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>:Nb(001)の電気抵抗の温度依存性を図1に示す。温度の下げていくと、約290KでMITが起こり、電気抵抗値が2ケタ以上急峻に変化した。転移温度はバルクの340Kよりも低い。これは界面での格子整合(面内格子ミスマッチは0.86%)により膜の面内格子が伸ばされ、それに伴い面直のc軸長が圧縮されたためである[4]。転移温度の低下は面内で格子整合したエピタキシャル成長膜の形成を示している。

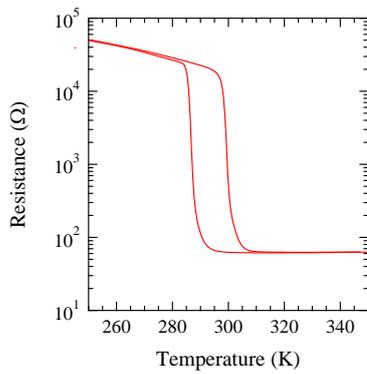


図 1 VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>:Nb(001)の電気抵抗の温度依存性

図 2 に TiO<sub>2</sub>(001)および TiO<sub>2</sub>:Nb(001)基板のみの THz 放射を調べた結果を示す。光源の出力や周波数を変化させても、THz 波の発生は観測できなかった。同様の実験を VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(001)と VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>:Nb(001)に対して行ったが、いずれの場合も、THz の発生は検出できなかった (図 3)。TiO<sub>2</sub> 基板表面には数 MV/cm と十分な電界  $E$  が生じている。 $J = en\mu E$  であることを考慮すると、THz が検出できなかったのは、TiO<sub>2</sub> の電子や正孔の移動度が小さいためと推察される。TiO<sub>2</sub> の移動度は電子で 1 cm<sup>2</sup>/Vs 程度で、正孔はこれよりも小さい。GaN などの半導体の移動度と比べると 2 ケタ近く低い値である。移動度の小さい物質では電流密度  $J$  とその時間変化率が小さくなるので THz は発生しにくい。THz の発生には、移動度の大きな基板を用いることが望ましい。例えば、GaN 基板が候補となる。電子移動度が 800cm<sup>2</sup>/Vs と TiO<sub>2</sub> に比べ 2 ケタ大きい GaN では、表面から THz 放射が観測されている[5]。この基板には VO<sub>2</sub> 膜が作製でき、界面に接合が形成される[6]。VO<sub>2</sub>/GaN 基板の接合界面を用いれば、MIT にもなう仕事関数の変化を THz 放射強度の変化から調べることができる。今後の実験として計画をしている。

### まとめ

VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>:Nb(001)接合界面で発生するテラヘルツを検出し、VO<sub>2</sub> の MIT に伴う仕事関数の変化を調べを試みた。しかし、本実験では TiO<sub>2</sub> 基板自体、および VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>:Nb(001)接合界面からの THz 発生を検出できなかった。その原因が小さな TiO<sub>2</sub> の電子移動度にあると考え、TiO<sub>2</sub> に比べて大きい電子移動度を持つ基板を用いる必要性を考えた。今後は TiO<sub>2</sub>

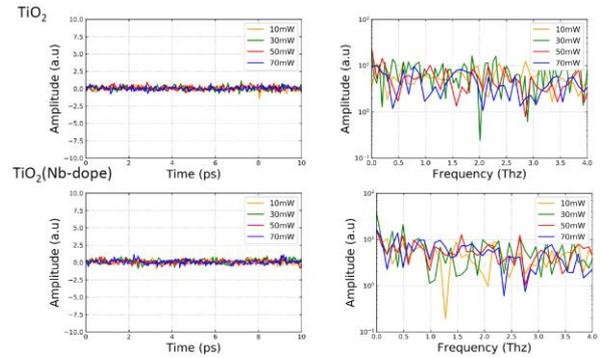


図 2 TiO<sub>2</sub>(001)基板 (上段) と TiO<sub>2</sub>:Nb(001)基板 (下段) の 300K における THz 放射の光源出力および周波数依存性

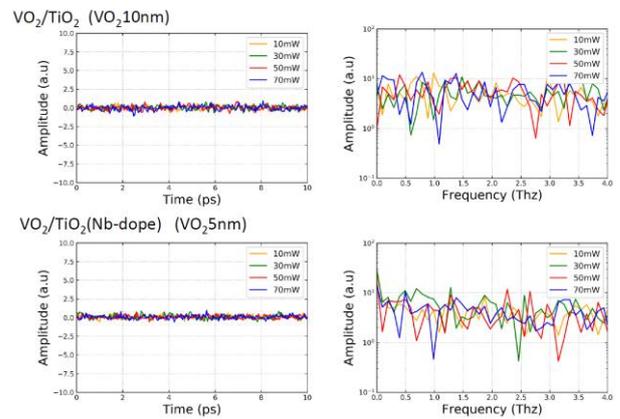


図 3 VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(001) (上段) と VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>:Nb(001) (下段) の 300K における THz 放射の光源出力および周波数依存性

より電子移動度が 2 ケタ大きい GaN 基板を用いて、VO<sub>2</sub>/GaN 接合界面での THz 放射と MIT に伴う THz 放射の強度変化を調べる予定である。

### 参考文献

- [1] C. Ko *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **3**, 3396 (2011).
- [2] H. Yin *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **3**, 2057 (2011).
- [3] Y. Muraoka *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **14**, L757 (2002).
- [4] Y. Muraoka and Z. Hiroi, Appl. Phys. Lett. **80**, 583 (2002).
- [5] Y. Sakai *et al.*, Sci. Rep. **5**, 13860 (2015).
- [6] Y. Zhou and S. Ramanathan, J. Appl. Phys. **113**, 213703 (2013).