



2018年 4月 2日

報道関係各位

超薄膜から薄膜へ膜厚限界を打破  
～「バナジウムの異常な混合原子価」が導く絶縁体転移～

東京理科大学  
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構

研究の要旨

・東京理科大学理学研究科の高柳真 大学院生、並木航 大学院生、樋口透 准教授、物質・材料研究機構の土屋敬志 主任研究員、上田茂典 主任研究員、寺部一弥 MANA 主任研究者、高エネルギー加速器研究機構の蓑原誠人 特別助教、堀場弘司 准教授、組頭広志 教授らのグループは、絶縁体転移が観測される限界とされてきた膜厚の10倍以上の膜厚において、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  薄膜を金属から絶縁体へ転移させることに成功しました。  
・本研究成果は米国科学雑誌 Applied Physics Letters に4月1日付け（米国時間）で掲載されました。

【発表者】

高柳 真 (東京理科大学大学院 理学研究科 応用物理学専攻 修士課程2年)  
土屋 敬志 (物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点 主任研究員)  
並木 航 (東京理科大学大学院 理学研究科 応用物理学専攻 博士後期課程1年)  
上田 茂典 (物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 主任研究員)  
蓑原 誠人 (高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 特別助教)  
堀場 弘司 (高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 准教授)  
組頭 広志 (高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 教授)  
寺部 一弥 (物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点  
MANA 主任研究者)  
樋口 透 (東京理科大学 理学部第一部 応用物理学科 准教授)

【研究の背景】

金属-絶縁体転移とよばれる相転移<sup>(1)</sup>に伴う大きな抵抗変化はメモリやセンサーの開発に利用できることから、新物質の探索、物性研究が活発に行われています。今回の研究対象である強相関電子系<sup>(2)</sup> $\text{SrVO}_3$  (SVO) は3次元では金属的な性質を示しますが、数 nm 以下まで超薄膜化し、2次元状態に近づくことではじめて、絶縁体へ転移します。しかし、2次元状態を実現するための数 nm 以下という超薄膜では実用的な応用には不向きです。そのため、実用上有利である、3次元のより厚い膜において金属-絶縁体転移が発現することが期待されています。

【研究成果の概要】

本共同研究グループでは、SVO と同様の強相関電子系  $\text{CaVO}_3$  (CVO)に着目し、SVO と CVO の固溶体<sup>(3)</sup>である  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  (CSVO) 薄膜において、 $x$  の値を変え電子相関<sup>(4)</sup>をコン

トロールすることで、従来の絶縁体転移に要する膜厚限界を実用上有利な膜厚へと拡大することを目指しました。

金属-絶縁体転移を電気抵抗により直接評価した結果を図1に示します。従来限界とされていた膜厚の10倍以上である50 nmという膜厚にも関わらず、 $x = 0.2, 0.5$ の組成でのみ、絶縁体への転移が観察されました。CSVOは厚い膜（バルク）、超薄膜問わず絶縁体転移は観測されていないため、今回の絶縁体転移はCaの化学ドーピング<sup>(5)</sup>以外の寄与が示唆されます。

そこでこの絶縁体転移の起源を調べるために、高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設（フォトンファクトリー）のアンジュレーターステーションBL-2Aで軟X線光電子分光測定、大型放射光施設SPring-8のNIMS専用ビームラインで硬X線光電子分光測定を用いてバナジウムの電子構造を評価しました（図2）。軟X線光電子分光測定では膜表面から3 nm程度（表面敏感）、硬X線光電子分光測定では10 nm程度の深さ（バルク敏感）における状態を反映しています。軟X線を用いたバナジウムの2p軌道の測定結果の通り、本来平均価数4価のバナジウムは強相関効果により、3価と5価に分かれるため（ $2V^{4+} \rightarrow V^{5+} + V^{3+}$ ）、光電子分光測定で観測される価数は5価、4価、3価のみの混合原子価状態<sup>(6)</sup>です。しかし、硬X線を用いた測定結果は5価、4価、3価、2価、1価の異常な混合原子価状態を示しました。この薄膜の深さ方向に対する違いはCSVOが受ける基板からの歪の影響に起因することが示唆されます。膜表面では歪の効果が緩和される一方、バルクでは歪の影響が強く残っているためバナジウムの価数が異常をきたします。この異常な混合原子価状態により、電子-電子相互作用の効果は本来のものよりも増加します。図3に磁気抵抗効果<sup>(7)</sup>を測定した結果を示します。いずれも外部磁場の印加に従って大きくなる正の磁気抵抗効果を示します。これは電子-電子相互作用の効果を表しています。したがって、今回観察された従来の2次元状態で発現したのとは異なる、3次元状態での絶縁体転移は、基板からの歪が引き起こすバナジウムの異常な混合原子価状態が電子-電子相互作用を増大させたことで生じたと考えられます。

【今後の展望】

本研究で観察された絶縁体転移は、従来の次元性の低下に基づくものとは異なり、バナジウムの異常な混合原子価状態と強く関係していることが明らかになりました。バナジウムの混合原子価状態をコントロールできれば、本研究物質の実用的な応用に対する可能性が大いに広がることが期待されます。今後、今回の研究成果を基に、誘電体やイオン伝導体を利用した抵抗変化メモリ等への応用を目指した実証実験を進める予定です。

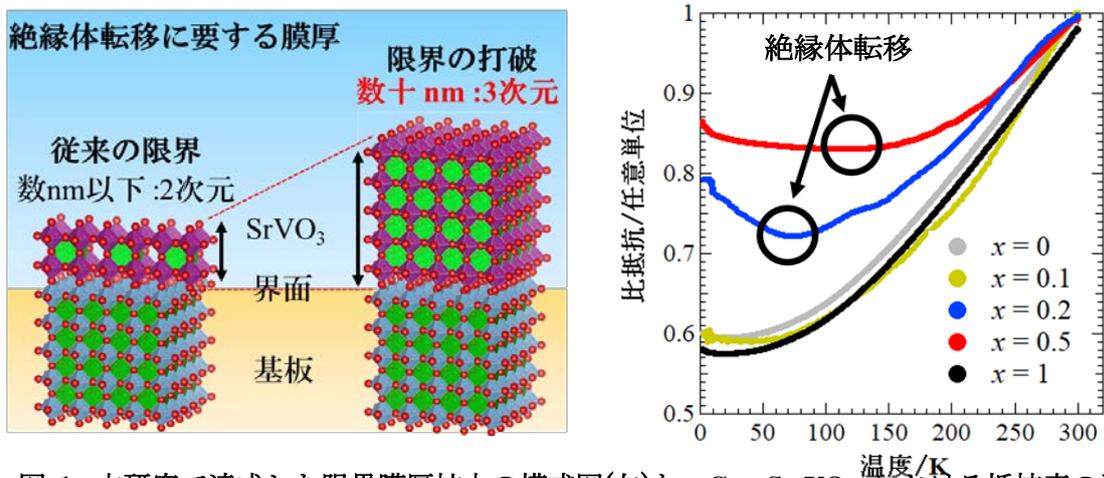


図1. 本研究で達成した限界膜厚拡大の模式図(左)と、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  における抵抗率の温度依存性(右)

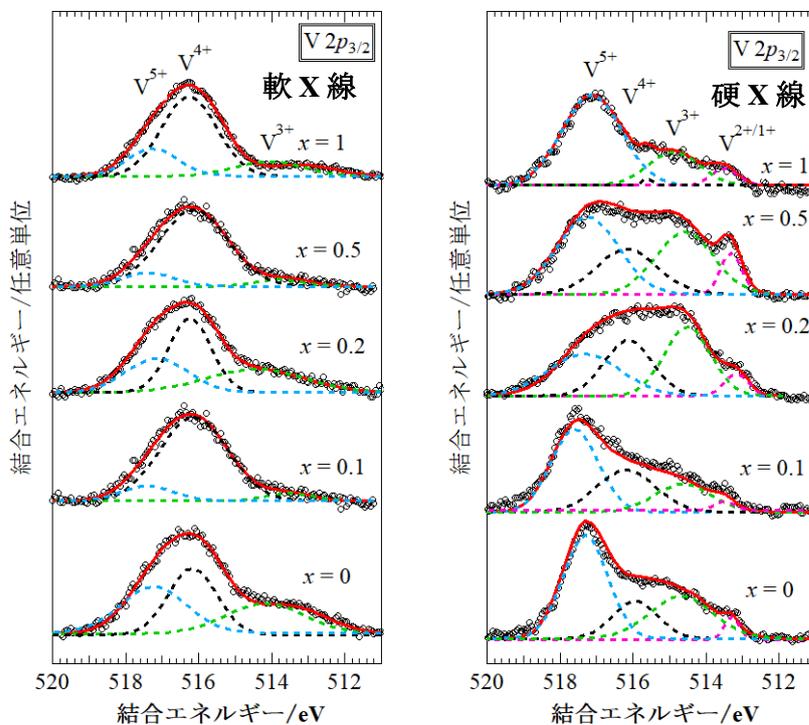


図 2.  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  における V 2p 軌道の電子構造

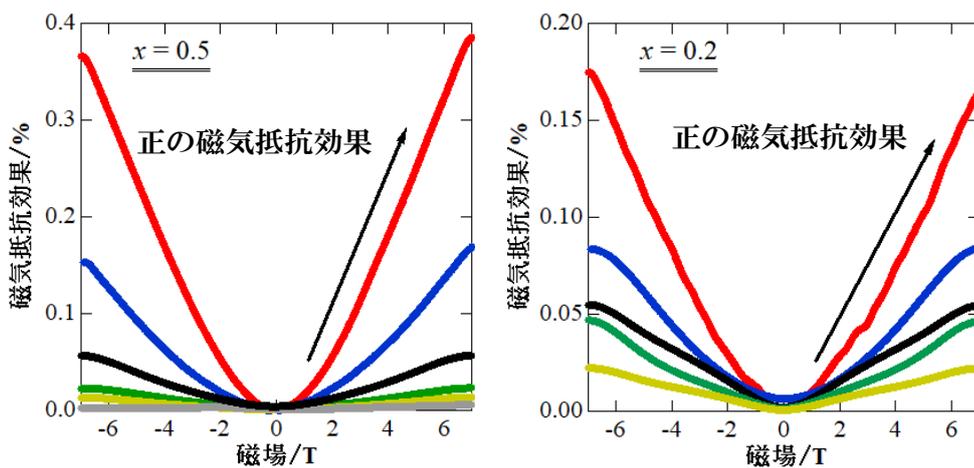


図 3.  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  における磁気抵抗効果

**【発表雑誌】**

雑誌名：「Applied Physics Letters」

論文タイトル：

"Unexpected Metal-Insulator Transition in Thick  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  Film on  $\text{SrTiO}_3$  (100) Single Crystal"

著者：

Makoto Takayanagi, Takashi Tsuchiya, Wataru Namiki, Shigenori Ueda, Makoto Minohara, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Kazuya Terabe, and Tohru Higuchi

DOI: 10.1063/1.5021618

用語

(1) 相転移

固体の電子構造や結晶構造が変化する現象

(2) 強相関電子系

物質中の電子間に働く相互作用が強い物質

(3) 固溶体

2種類以上の物質が混合した完全に均一な固体

(4) 電子相関

マイナスの電荷を持つ電子同士が、クーロン力によりお互い反発しあう

(5) 化学ドーピング

母材に不純物を混ぜるという化学的手法

(6) 混合原子価状態

同一元素の原子が複数の酸化数をとっている状態

(7) 磁気抵抗効果

電気抵抗が磁場によって変化する現象

～本件に関するお問い合わせ～  
東京理科大学 研究戦略・産学連携センター  
〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3  
TEL : 03-5228-7440 FAX : 03-5228-7441