

W ドープ VO₂ 薄膜における絶縁体から金属への相変化を伴う X 線誘起構造相転移

奥山大輔¹, 渋谷圭介², 熊井玲児³, 山崎裕一³, 中尾裕則³,
村上洋一³, 田口康二郎¹, 有馬孝尚^{1,4}, 川崎雅司^{1,5}, 十倉好紀^{1,5}

¹理化学研究所・創発物性科学研究センター (CEMS) 〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

²産業技術総合研究所 〒305-8562 茨城県つくば市東 1-1-1

³高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

⁴東京大学大学院新領域創成科学研究科 〒277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

⁵東京大学工学部物理工学科 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

要旨

外場を印加することにより絶縁体から金属への相転移を示す物質群は、その相転移の発現機構の観点から、また、デバイスとしての応用の観点からも注目されている。最近の我々の研究により、電子ドープした VO₂ 薄膜において競合している 2 つの絶縁体相では、低温で永続的な X 線誘起相転移が発現することが分かった。本稿では、X 線照射下における電気抵抗率と X 線回折の同時測定の方法やそこで得られたデータの解析方法の説明を交えながら、電子ドープした VO₂ 薄膜では X 線照射により発生した局所的な結晶構造相転移がどのようにマクロな電気抵抗率に影響を及ぼすかを説明する。

はじめに

今日の情報社会を支えるデバイスの小型化や省電力化のために、磁場や電場といった外場による絶縁体から金属への相転移を利用した相転移デバイスが大きな注目を集めている。例えば、最近発見されたイオン液体による電気二重層を用いた VO₂ 電界効果トランジスタでは、室温近傍で 1 V 程度の僅かな電圧で絶縁体から金属状態へと可逆的に変化させることに成功しており¹⁾、スイッチング素子としての応用の可能性が検討されている。

このような外場で制御可能な金属絶縁体相転移は、特に強相関電子系において精力的な研究が行われている分野の一つである。磁場によって電気伝導度が大きく変化する巨大磁気抵抗効果は、最も典型的な例である²⁾。巨大磁気抵抗効果が発現する正孔ドープされたペロブスカイト Mn 酸化物では、電荷と軌道の秩序により発生する絶縁体相と二重交換相互作用による強磁性金属相が互いに競合し、二重臨界相図が形成される。このような二重臨界領域近傍は外部からの刺激に非常に敏感であり、磁場だけでなく電場、光、圧力、X 線照射でも、電荷軌道秩序が融解し、強磁性金属状態へと変化することが知られている。このような外場誘起相転移は、外場による絶縁体から金属への変化がどのような仕組みで起きているかという学術的観点から、また、デバイスとしての応用への興味から、盛んな議

論が行われている。

永続的な X 線誘起相転移は外場誘起相転移の一つとして、ペロブスカイト Mn 酸化物を中心に研究が行われている。例えば、Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ や La_{0.875}Sr_{0.125}MnO₃ では、X 線を照射することで電荷軌道秩序由来の超格子反射が消失し、それに伴い電気伝導度の増大も観測されている³⁻⁵⁾。Mn サイトを Fe 置換し、さらに正孔ドープしたペロブスカイト関連物質 La_{0.5}Sr_{1.5}(Mn, Fe)O₄ では、10 K では X 線照射による電荷軌道秩序相から強磁性相への変化、70 K では強磁性相から電荷軌道秩序相への変化が観測され、温度により X 線照射効果の影響が異なることが報告されている⁶⁾。また、多数の相互作用が競合している CuIr₂S₄ スピネルでは、X 線及び電子線照射による相転移が観測され、それに伴って電気抵抗率の減少が観測されている^{7,8)}。これらの永続的な X 線誘起相転移は、いずれも照射 X 線のフォトンフラックス密度に比例して相転移の体積分率が増大している。以上のように X 線誘起相転移を示す物質は研究対象となる物質が少ないものの、長年に渡りその詳細が研究されている。

外場誘起金属絶縁体相転移で観測される現象の背景にある物理を理解するには、外場誘起相転移前後の状態のみを観測するだけでなく、相転移の過渡的な状態をその場で観測して情報を集めることが極めて重要である。最近、我々は電子ドープした VO₂ 薄膜の一連の系を対象物質として、

X線誘起相転移の前後及び過渡的な状態において、電気伝導度と結晶格子の情報を同時に測定した。本稿では、電気抵抗率とX線回折の同時測定実験の手法やデータ解析より得られた情報から、電子ドーピングしたVO₂薄膜におけるX線誘起相転移の物理を議論する^{9,10}。

電子ドーピングVO₂薄膜で観測された2つの絶縁体相

X線誘起絶縁体金属相転移を示す物質として本稿では電子ドーピングしたVO₂薄膜をターゲットとしており、まずその物性の詳細を説明する。VO₂は、温度の低下とともに340 Kで金属から絶縁体への転移と同時に、c軸方向に隣接するVイオンの二量体化を伴う正方晶(P4₂/mnm)から単斜晶(P2₁/c)への構造変化が観測されている物質である。この構造相転移に伴いc軸長は増大し、Vイオンの二量体化に起因する超格子反射が出現する。キャリアを注入する研究は数多くなされており、低濃度ドーピング側ではドーピング量が増加するに連れて転移温度が減少していくことが報告されている¹¹⁻¹⁴。最近渋谷らは、TiO₂(001)基板に作製したV_{1-x}W_xO₂薄膜で、高濃度領域までW⁶⁺置換による電子ドーピングを行っている¹⁵。電気抵抗率の測定より、低濃度置換側(x ≤ 0.07)では置換量の増加に従い転移温度の減少が観測されたが、それ以上の濃度(0.07 ≤ x ≤ 0.11)では金属的な基底状態が現れた。更に、高濃度側(0.11 ≤ x)では金属絶縁体相転移が復活することが報告されている。まずV_{1-x}W_xO₂薄膜で観測されている2つの金属絶縁体相転移を、X線回折実験により調べた。

実験に使用したV_{1-x}W_xO₂薄膜は、以下の条件で作製されている^{9,15}。薄膜はPulsed laser deposition (PLD)法を用い、基板とVO₂薄膜の面内の方向のミスマッチを1%以内にするため、(001)方向のTiO₂基板が選ばれている¹⁶。薄膜成長時は、基板の温度を400°C、酸素分圧20 mTorrの条件で作製されている。薄膜の厚さは約80 nmであった。

Fig. 1は、電気抵抗率及びX線回折実験(Fig. 2)によって得られた金属絶縁体相転移温度及び各相での結晶構造をまとめた相図である。X線回折実験より、低濃度領域(x ≤ 0.07)の絶縁体相では、電気抵抗率より求めた金属絶縁体相転移温度以下でc軸長の増大及び超格子反射の出現が観測されたため、VO₂と同じVイオンの二量体化を伴う結晶構造相転移が存在していることが分かった。一方、金属的な基底状態を持つ領域(0.07 ≤ x ≤ 0.11)では構造相転移が観測されず、結晶構造は正方晶のままであった。高濃度置換領域(0.11 ≤ x)の絶縁体相では、Vの二量体化による超格子反射は観測されなかったが、c軸長の増大を伴う構造相転移は復活しており、低濃度側とは異なる結晶構造をしていることが分かった。

以上の実験より、V_{1-x}W_xO₂薄膜で観測されている2つ

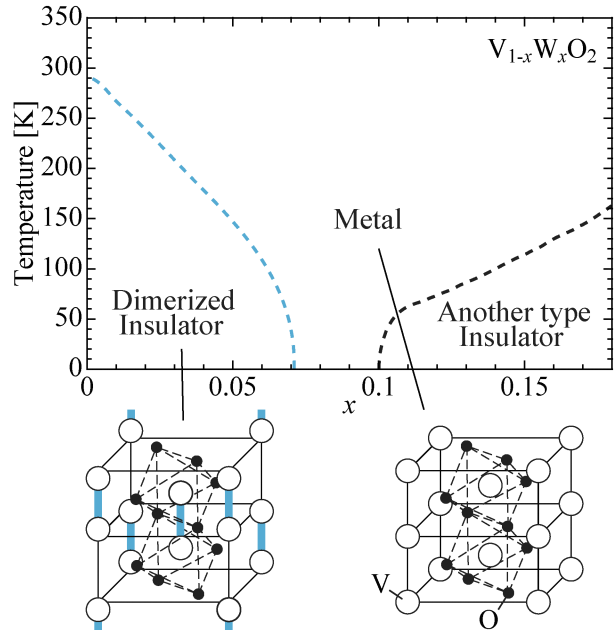


Fig. 1 Schematic phase diagram of V_{1-x}W_xO₂/TiO₂(001) thin-film and schematic figures of crystal structures. Large (small) spheres indicate V (O) ions. Dotted lines represent octahedra of oxygen ions. Blue thick lines indicate V dimers.

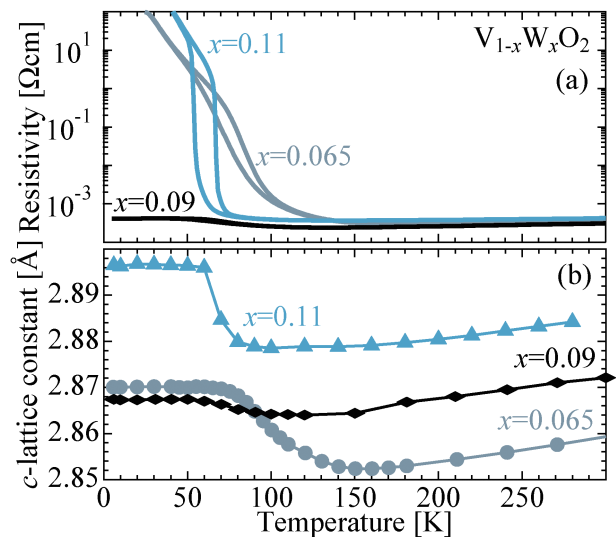


Fig. 2 Temperature dependence of (a) resistivity, and (b) c-lattice constant of the sample with x=0.065, 0.09, and 0.11.

の絶縁体相は互いに違う結晶構造をしているため、それぞれ異なる起源により系が絶縁体化していると考えられる。そのため2つの絶縁体相は競合し、中間に金属的な基底状態を持つ領域が出現したと考えられる。このような異なる相が競合している状況は、X線誘起相転移が観測されているペロブスカイトMn酸化物と同様である。更に、VO₂ではレーザー光による瞬間的な光誘起相転移が観測されている系である^{17,18}。このように、VO₂では永続的なX線誘起相転移が起こることが期待される。以下

では、実際に X 線誘起相転移が観測された V_{1-x}W_xO₂ 薄膜の $x=0.065$ を中心として、行った実験及びそれらの解析についての説明を行う。

永続的な X 線誘起相転移における電気伝導度と結晶構造の変化

X 線照射下での電気抵抗率及び X 線回折の同時測定

X 線照射下での試料の電気伝導度と結晶構造の変化を同時測定するには、Fig. 3(a) のようなデバイス加工された薄膜を用い、入射 X 線が薄膜を完済した状態にする必要がある。我々が使用した 9.8 keV の X 線における対象物質 VO₂ への侵入長は 30 μm 程度であるため、通常のパルク試料では試料全体の一様な変化を観測することができない。我々のグループでは、X 線の侵入長よりも薄い厚さ 80 nm 程度の VO₂ 薄膜試料を放射光のビームサイズより小さい 200 μm \times 100 μm 程度にデバイス加工し、Fig. 3(b) のようなセッティングで X 線照射下における電気抵抗率及び X 線回折実験の同時測定を行った。

実験は、KEK-PF のアンジュレーターラインである BL-3A に常設されている 4 軸回折計を用いて行った。使用した放射光の入射エネルギーは、薄膜の散乱能率を上げかつ薄膜の基本反射と超格子反射が観測可能である 9.8 keV にチューンした。回折 X 線及び電気抵抗率の測定は、主に (0 0 2) 基本反射近傍で行い、入射 X 線のビームサイズは約 500 \times 600 μm^2 であった。入射 X 線はフォトダイオードを用いて測定し、約 10¹² photon/cm² sec のフォトンフラックス密度で実験を行っている。クライオスタット冷凍機を用いて試料の温度を制御し、また、4 端子及び 2 端子

法で電気抵抗率を測定するため、クライオスタットの電極ポートに配線を通した。

前述した条件を使って作製された薄膜は厚さ 80 nm で、フォトリソグラフィ技術でデバイスのパターンニングを行い、さらに Au/Al の積層型電極が真空蒸着されている。詳細な薄膜の作製方法に関しては、渋谷らの論文 9, 15 に詳しいので、そちらを参照いただきたい。

V_{1-x}W_xO₂ 薄膜における絶縁体金属転移を伴った X 線誘起構造相転移

$x=0.065$ の V_{1-x}W_xO₂ 薄膜に対して電気抵抗率と c 軸長の同時測定を行った。アブソーバーで入射 X 線の強度を調整し、X 線誘起相転移が起こらないように閾値である時間積算値で 10¹⁴ photon/cm² に満たないフォトンフラックス密度の照射下で測定した電気抵抗率、(0 0 2) 回折プロファイル及びそこから求めた c 軸長は、Fig. 4 の黒線で示されている。十分低温の 9 K において時間積算値で 10¹⁴ photon/cm² 以上のフォトンフラックス密度の X 線を照射した時、Fig. 4(c) の青線で示されるような (0 0 2) 反射のプロファイルが高角へ移動する X 線誘起構造相転移が観測された。(0 0 2) 反射位置から計算された、X 線誘起相転移後の c 軸長は、降温による構造相転移が起きる前の 140 K の値まで減少していた。また、同時に観測した電気抵抗率も、絶縁体への相転移が起こる前の金属相の値と同じぐらいまでに減少していた。以上のように、V_{1-x}W_xO₂ 薄膜では、低温で強い X 線を照射したことにより絶縁体から金属的な電気抵抗率の変化を伴う構造相転移が観測された。X 線誘起相転移による電気抵抗率と (0 0 2) 回折線の位置の変化は 50 K 付近まで昇温すると消失した。50 K 以上に昇温し、再度低温に下げて強い X 線を照射すると再び X 線誘起相転移は観測される。観測された X 線誘起の絶縁体金属/構造相転移は、他の物質で観測されている X 線誘起相転移と同様に、Fig. 5 で示されているように単位時間あたりのフォトンフラックス密度ではなく、X 線の照射時間 (フォトンフラックス密度の時間積算値) にほぼ比例して起こっていることが判明した。ここでは低温の 9 K において、Fig. 4(c) の黒線の (0 0 2) 反射のピークトップ位置にディテクターを構え、ピークトップ強度と電気抵抗率の X 線照射時間の依存性を同時に測定している。Fig. 5 の水色部分で 1 \times 10¹² photon/cm² sec 程度の強い X 線を照射しており、その時間帯のみで回折 X 線の強度と電気抵抗率の減少が見られる。X 線の照射を停止した時の電気抵抗率は若干上昇傾向にあるが完全な絶縁体状態にまでは回復せず、金属状態まで相転移が進行すると永続的に (測定した限り数時間以上は) その状態が続いた。

X 線誘起の金属相への変化の詳細なメカニズムを解明するため、その過渡的な状態を詳細に調べた。Fig. 6 は、X 線誘起構造相転移の過渡状態における回折プロファイルを示している。それぞれのデータは左隅に示された時間

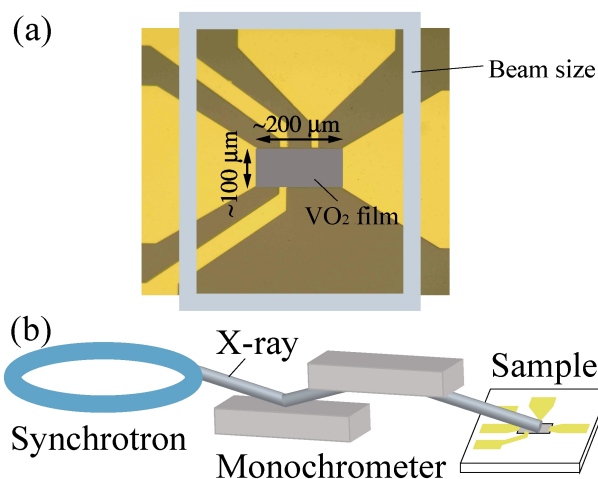


Fig. 3 (Color online) (a) A top-view photograph of the patterned V_{1-x}W_xO₂ film attached with Au/Al electrodes. The gray square indicates the area of x-ray irradiated region (~500 \times 600 μm^2). (b) Schematic view of the configuration of the simultaneous measurements of resistivity and x-ray diffraction.

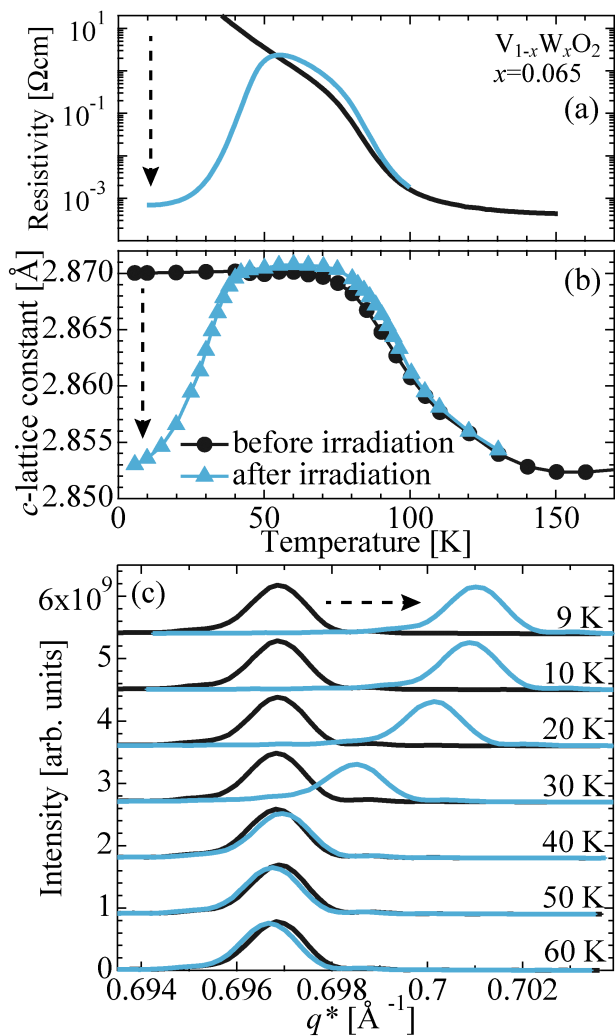


Fig. 4 Temperature dependence of (a) resistivity, (b) *c*-lattice constant, and (c) diffraction peak profile of (0 0 2) reflection of $x=0.065$. In all panels, black curves and dots show the data in heating runs without irradiation of strong x-ray. Blue curves and dots indicate the data in heating runs after irradiation of strong x-ray at 9 K.

だけ 1×10^{12} photon/cm² sec 以下の X 線を照射し、その後アブソーバーで十分に減衰させた入射 X 線を使って回折プロファイルを測定している。得られた過渡状態の回折プロファイルは、装置分解能よりも幅が広い 3 つのガウシアン関数でフィッティング可能であった。3 つの成分はピークの q^* 位置より絶縁体状態 (薄い水色線)、金属状態 (濃い青色線)、中間状態 (灰色の点線) であり、これらが X 線の干渉可能な距離より長いマイクロメートルスケールで相分離していることが考えられる。また、中間状態のピーク位置は X 線の照射時間に応じて変動することが観測された。絶縁体相と金属相の 2 相モデルの仮定の下で、それらが X 線の干渉可能な距離より短いナノメートルスケールで相分離している場合は、各相の結晶構造を平均化した回折プロファイルが観測される¹⁴⁾。そのため、中間状態では絶縁体相と金属相の体積比に比例してピーク

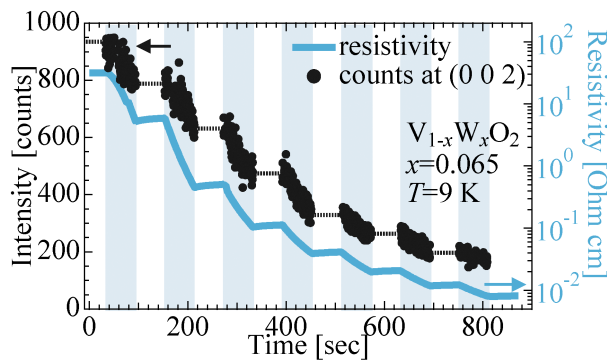


Fig. 5 X-ray exposure-time dependence of the resistivity and the intensity of (002) diffraction peak in the insulating phase. The photon flux density was $\sim 1 \times 10^{12}$ photon/cm² sec. The x-ray was intermittently irradiated during the periods as colored with light blue. The reduction of the insulating phase occurs only under the x-ray irradiation but with negligible relaxation during the x-ray turnoff period.

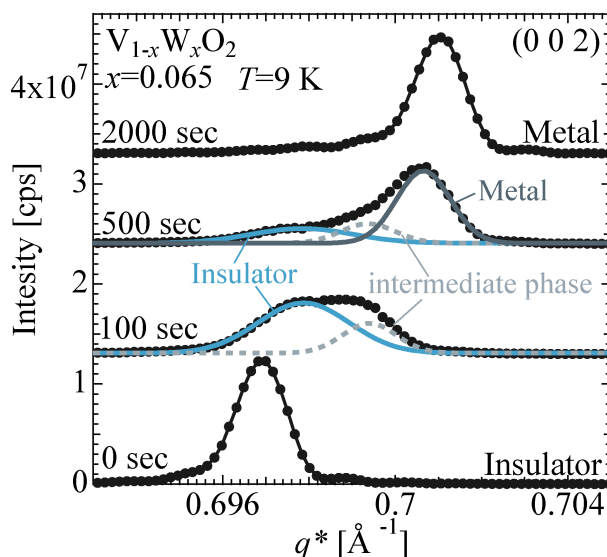


Fig. 6 X-ray exposure-time dependence of the peak profile of (0 0 2) reflections of $x=0.065$. The exposure-time of strong incident x-ray is indicated for each data. The observed diffraction patterns with multi-Gaussian fitting as composed of insulating (light blue), phase separated (dotted gray), and metallic (dark blue) components.

位置が変動していると考えた。

以上の仮定を基にして、過渡状態における X 線誘起金属相及び絶縁体相の (0 0 2) 反射のピーク強度から体積分率を計算したのが **Fig. 7** である (X 線誘起金属相の体積分率のみ表示)。**Fig. 7** の黒丸は、**Fig. 6** で示された 3 つの成分の強度比とピーク位置からプロファイルの重心位置を求め、得られた重心位置と X 線誘起金属相及び絶縁体相の体積分率が直線的に結合していると考えて解析されたデータである。X 線照射時の X 線誘起金属相の体積分率の照射光子フラックス密度による変化を議論するため、水色線で示される 4 次関数でフィッティングを行

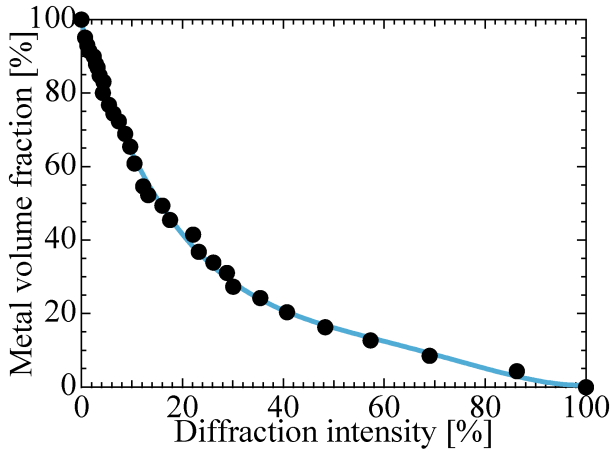


Fig. 7 Metal volume fraction vs peak-top-intensity of (002) diffraction for the insulating phase. The light-blue line shows the result of fitting with an arbitrary function for the data mining procedure to deduce the metallic volume fraction from the diffraction intensity.

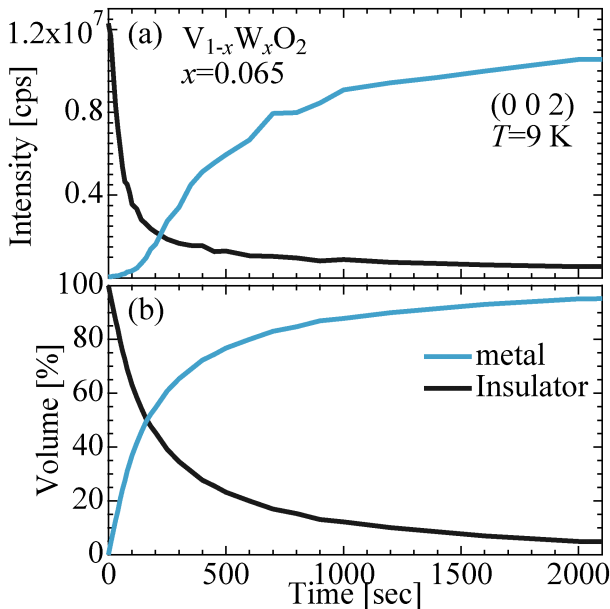


Fig. 8 Time dependence of (a) the peak-top intensity of (002) diffraction and (b) volume fraction. The light blue and black curves are measured at the peak-top-position of (002) diffraction in the metal and insulator phases, respectively.

い、(002)反射のピーク強度から直接 X 線誘起金属相及び絶縁体相の体積分率を換算できる関数を決定した。

絶縁体相と X 線誘起金属相で観測される(002)回折強度より、それらの体積分率を計算し、それぞれの X 線照射時間の依存性を決定した。**Fig. 8(a)**は、絶縁体相と X 線誘起金属相における(002)反射のピーク強度の X 線照射時間依存性である。X 線照射時間の経過とともに絶縁体相の(002)反射位置の強度は減衰し、X 線誘起金属相の強度は増大している。絶縁体相と X 線誘起金属相

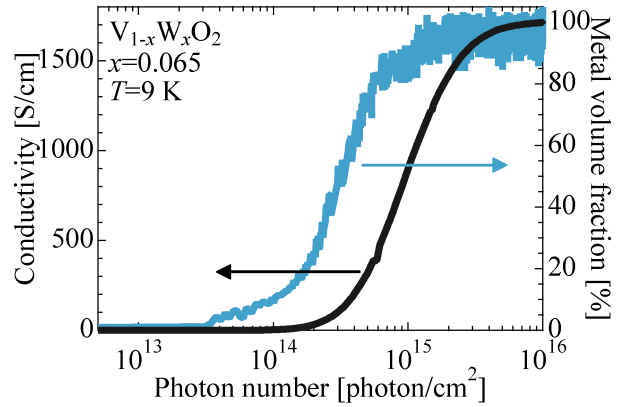


Fig. 9 The conductivity and the metal volume fraction are plotted as a function of the total x-ray dose.

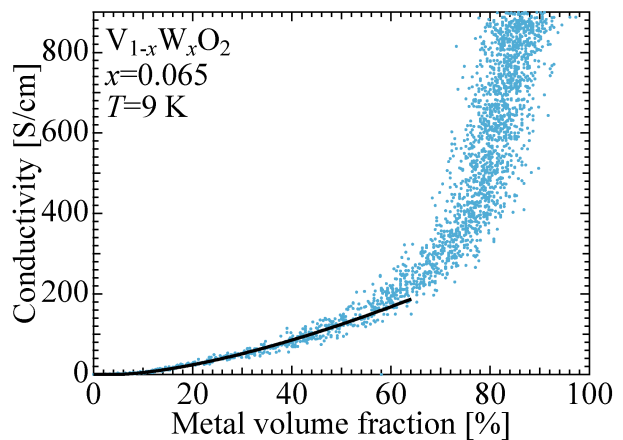


Fig. 10 The relation between the conductivity and the metal volume fraction. The black line indicates a fitting result with a relation that $\sigma = \sigma_0 \times (V - V_c)^S$. The critical percolation volume (V_c) is around 5% and the exponent $S = 1.5$.

の(002)反射の強度から、**Fig. 6**と**7**の解析結果より得られた換算式を使うと、それぞれの相の体積分率の照射時間依存性は**Fig. 8(b)**のように求めることができた。

Fig. 9は同時測定実験より求めた電気伝導度と X 線誘起金属相の体積分率の照射光子フラックス密度依存性を示している。黒色で示される電気伝導度は、時間積算値で 2×10^{14} photon/cm² 程度の X 線が照射されると増大し始め、 10^{16} photon/cm² の X 線の照射後には飽和している。一方、水色線で示される X 線誘起金属相の体積分率は 3×10^{13} photon/cm² 程度で増大が観測されており、X 線誘起金属相の体積分率と電気伝導度の応答には明らかな差が生じていた。

この X 線誘起金属相の体積分率と電気伝導度の関係を解析するために、**Fig. 10**に示すように照射光子フラックス密度を媒介変数とする両者の相関を調べた。パーコレーション理論に基づく電気伝導度は、電気伝導度 σ 、係数 σ_0 、X 線誘起金属相の体積分率 V 、パーコレーション閾値 V_c 、パーコレーション指数 S を用いて、 $\sigma = \sigma_0 \times (V -$

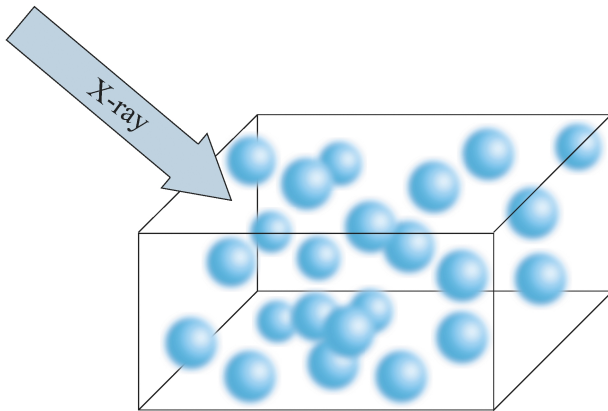


Fig. 11 Schematic illustration of percolation behavior associated with x-ray induced insulator-metal transition in W-doped VO₂ thin-film. Light blue spheres indicate x-ray induced metal regions in the sample.

$V_C)^S$ と表すことができる¹⁹⁾。この関数で **Fig. 10** の水色のデータ点をフィットしたのが黒線であり、閾値 V_C は 5% 程度、指数 S は 1.5 となった。得られたパーコレーション指数は、ランダムかつ局所的な金属相が出現する時の値 (1.5~1.6 近傍) に収まっており¹⁹⁾、X 線誘起金属相の体積分率に対する電気伝導度の振る舞いはパーコレーション理論の予言に合致していることが分かった。一方、パーコレーション閾値が 5% と、バナジウムイオンの bcc 格子から予想される閾値 (17% 程度) に比べて小さい事は、W 置換によって絶縁体相のドメインが元からある程度分断されていたことが原因と考えられる。また、X 線誘起金属相の体積分率と照射フォトンフラックス密度の関係から求めた 1 フォトンで生じる金属ドメインのサイズは 7,000 nm³ 程度であり (球状の X 線誘起金属ドメインを仮定すると、その半径はおよそ 12 nm である)、1 フォトンで生成される X 線誘起金属相の半径は大きい。

電子ドーピング VO₂ 薄膜で観測された X 線誘起相転移では、どのような仕組みで系が金属へと変化しているかを、**Fig. 11** に示されている概念図より説明する。我々が観測した永続的な X 線誘起相転移は、局所的にはアルカリハライドなどのイオン結晶で観測される色中心と良く似たメカニズムで発生していると考えられる^{20,21)}。VO₂ 薄膜で吸収された入射 X 線から生じた電子状態の欠陥 (ダイマーの消滅) が十分低温では緩和せず残り、**Fig. 11** の水色で示された半径 12 nm 程度の球形の、局所的に結晶構造が変化した領域が次々と生まれていることが予想される。また、電子-格子相互作用が強い VO₂ では電気伝導度が系の構造と強く結合しているため、局所的に結晶構造が変化した領域において金属状態が実現していると考えられる。局所的な X 線誘起金属領域が発生しただけでは薄膜全体の電気伝導度に変化は生じないが、X 線誘起相転移の進行とともにそれらが繋がり始めてパーコレーション閾値を超えることで電気伝導度に変化が現れたと考えられる。以上のよ

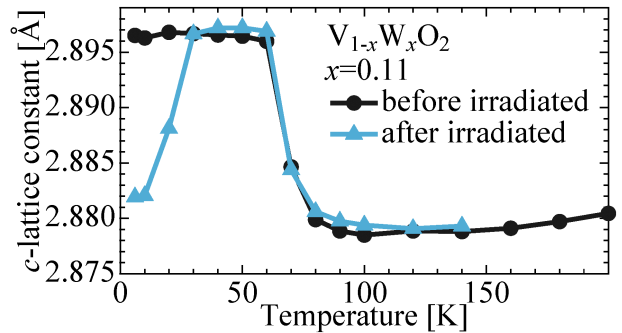


Fig. 12 Temperature dependence of *c*-lattice constant of $x=0.11$ sample before/after irradiation of strong x-ray.

うに、X 線照射下における電気抵抗率と X 線回折の同時測定を行うことにより、電子ドーピングされた VO₂ で観測された永続的な X 線誘起構造相転移に伴う絶縁体から金属への変化の詳細な情報を得ることができた。

V_{1-x}W_xO₂ 薄膜の競合する 2 つの絶縁体相で観測される X 線誘起相転移

X 線誘起相転移は電子ドーピング VO₂ 薄膜の低濃度の絶縁体相だけでなく、**Fig. 12** で示されるように高濃度の絶縁体相でも観測されているので詳細を報告する。時間積分値で 10¹⁴ photon/cm² 以上のフォトンフラックス密度の X 線を照射する前の *c* 軸長の温度変化は黒線で示されている。水色で示される強い X 線を照射し X 線誘起相転移を起こしたあとの *c* 軸長は、降温による構造相転移の発生前と同程度の値まで減少することが観測された。これは **Fig. 4(b)** の低濃度の $x=0.065$ 試料の *c* 軸長の変化と同様な振る舞いであり、おそらく絶縁体から金属への変化を伴っていると考えられる。また、低濃度側と同様に低温の X 線誘起相転移で生じた軸長の変化は、50 K 付近まで昇温すると消失することも観測された。

X 線誘起相転移で生じた変化が観測された領域は、**Fig. 13** の相図の水色で示されている。2 つの絶縁体相は絶縁体化の起源が異なっているにも関わらず、一様に 50 K 付近が X 線誘起相転移の効果が消失する温度となっている。観測されている温度は、おそらく基底状態の絶縁体相と励起状態の X 線誘起金属相のポテンシャル障壁の高さを示していると考えられる。このポテンシャル障壁は、大体 3 meV 程度であり、W の置換量にほとんど依存していないようである。

高濃度側の絶縁体相で観測されている X 線誘起相転移の過渡的な状態の情報を集めるため、**Fig. 14** と **15** で示される測定を行い、電子ドーピング VO₂ で観測される 2 つの絶縁体相における過渡状態を比較した。**Fig. 14(a)** は低濃度側の $x=0.065$ に対して 1×10^{12} photon/cm² sec 以下のフォトンフラックス密度を持つ X 線を 0 秒、100 秒、2000 秒照射した時の (0 0 2) 回折線のプロファイルの変化を示

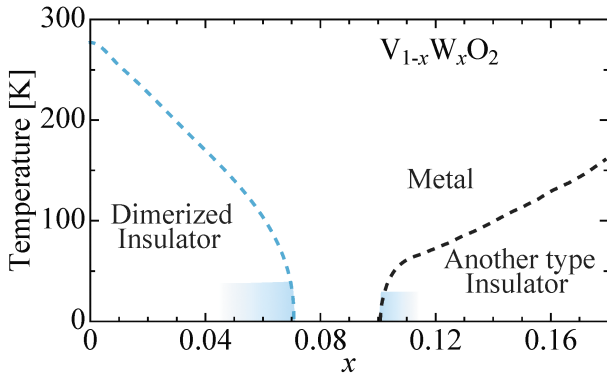


Fig. 13 Schematic phase diagram showing the blue-colored region where x-ray induced metallic phase is observed.

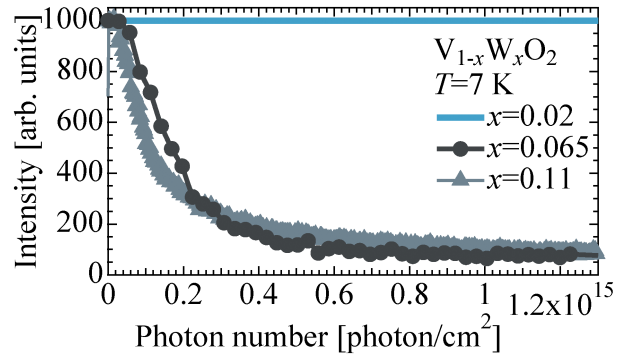


Fig. 15 Photon density dependence of the peak-top-intensity at the insulating (0 0 2) position at $x=0.02, 0.065,$ and 0.11 .

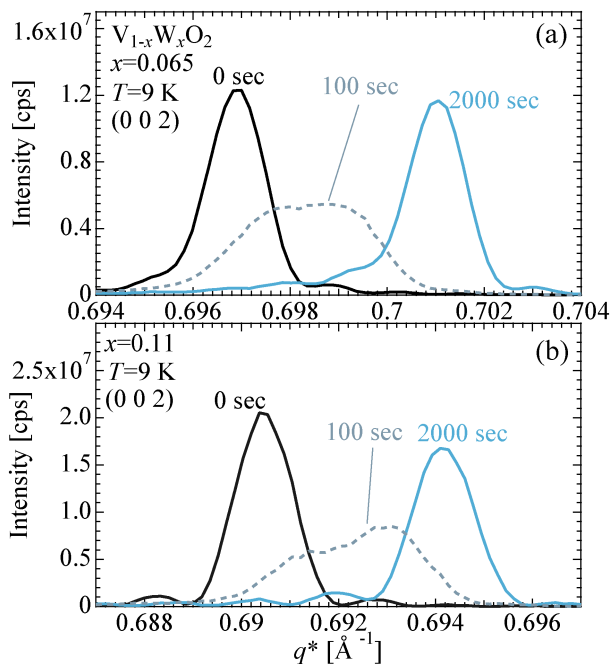


Fig. 14 X-ray exposure-time dependence of the peak profile of (0 0 2) reflections of (a) $x=0.065$ and (b) 0.11 . Exposure-time of strong incident x-ray is indicated for each curve.

している。同様なフォトンフラックス密度の X 線を $x=0.11$ に対して照射して測定されたデータは、Fig. 14 (b) に示されている。観測された過渡状態の回折プロファイルは $x=0.065$ とほぼ同じであり、絶縁体化の起源の違いは X 線誘起相転移の過渡状態に影響を及ぼさないように見える。次に、絶縁体相での (0 0 2) 回折位置におけるピーク強度のフォトンフラックス密度依存性を Fig. 15 に示した。ここでも、低濃度側絶縁体相の $x=0.065$ と高濃度側の $x=0.11$ は同様な減衰の仕方を示す。また、金属的な基底状態から離れた濃度の $x=0.02$ の試料では、少なくとも時間積算値で 10^{18} photon/cm² のフォトンフラックス密度の X 線を照射しても (0 0 2) 回折強度の減衰は観測されなかった。そのため、電子ドープ VO₂ 薄膜で観測され

ている X 線誘起相転移の発生には、2 つの絶縁体相の競合が重要であると考えられる。

まとめ

V_{1-x}W_xO₂ 薄膜を用いた絶縁体金属転移を伴う X 線誘起構造相転移の研究を、以下のようにまとめる。(1)電子ドープされた VO₂ 薄膜で観測されている 2 つの絶縁体相で回折実験を行い、異なる結晶構造が実現していることを明らかにした。そのため 2 つの絶縁体相の起源は異なり両者が競合した結果、その中間の W 濃度領域 ($0.07 \leq x \leq 0.11$) で金属的な基底状態が発生したと考えられる。(2) 金属的な基底状態近傍の絶縁体相では、時間積算値で 10^{14} photon/cm² 程度の X 線を照射すると、永続的な X 線誘起構造相転移が発生することを発見した。(3) X 線照射下で電気抵抗率測定と X 線回折実験を同時に行い、X 線誘起構造相転移が絶縁体金属転移と結合していることを明らかにした。(4) X 線誘起相転移はフォトンフラックス密度に比例して進行し、電気伝導度の変化は X 線誘起金属相の体積に対してパーコレーション理論に基づくモデルで説明が可能であることを示した。(5) 金属的な基底状態近傍の 2 つの絶縁体相の両方で永続的な X 線誘起相転移が観測された。過渡状態もほぼ同じであることが示され、X 線誘起相転移のメカニズムは系の絶縁体化の起源に依らないことを示した。

謝辞

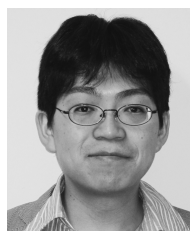
本研究における実験は、KEK-PF の課題番号 No. 2009S2-003 と 2012G649 で行われた。本研究の一部は、日本学術振興会の最先端研究開発支援プログラム及び科研費 (22760016) より助成を受けている。

参考文献

- 1) M. Nakano, K. Shibuya, D. Okuyama, T. Hatano, S. Ono, M. Kawasaki, Y. Iwasa and Y. Tokura: Nature 487, 459 (2012).
- 2) Y. Tokura: Rep. Prog. Phys. 69, 797 (2006).

- 3) V. Kiryukhin, D. Casa, J. P. Hill, B. Keimer, A. Vigliante, Y. Tomioka and Y. Tokura: *Nature* **386**, 813 (1997).
- 4) D. E. Cox, P. G. Radaelli, M. Marezio and S-W. Cheong: *Phys. Rev. B* **57**, 3305 (1998).
- 5) V. Kiryukhin, Y. J. Wang, F. C. Chou, M. A. Kastner and R. J. Birgeneau: *Phys. Rev. B* **59**, R6581 (1999).
- 6) Y. Yamaki, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Kaneko and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **87**, 081107(R) (2013).
- 7) H. Ishibashi, T. Y. Koo, Y. S. Hor, A. Borissov, P. G. Radaelli, Y. Horibe, S-W. Cheong and V. Kiryukhin: *Phys Rev B* **66**, 144424 (2002).
- 8) T. Furubayashia,, H. Suzukia, T. Matsumotoa and S. Nagata: *Solid State Commun.* **126**, 617 (2003).
- 9) K. Shibuya, D. Okuyama, R. Kumai, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Taguchi, T. Arima, M. Kawasaki and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **84**, 165108 (2011).
- 10) D. Okuyama, K. Shibuya, R. Kumai, Y. Kitagawa, T. Suzuki, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, M. Kawasaki, Y. Taguchi, T. Arima and Y. Tokura: to be submitted.
- 11) G. Villeneuve, A. Bordet, A. Casalo, J. P. Pouget, H. Launois and P. Lederer: *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 1953 (1972).
- 12) T. Horlin, T. Niklewski and M. Nygren: *Mater. Res. Bull.* **7**, 1515 (1972).
- 13) T. Horlin, T. Niklewski and M. Nygren: *Mater. Res. Bull.* **8**, 179 (1973).
- 14) K. L. Holman, T. M. McQueen, A. J. Williams, T. Klimczuk, P. W. Stephens, H. W. Zandbergen, Q. Xu, F. Ronning and R. J. Cava: *Phys. Rev. B* **79**, 245114 (2009).
- 15) K. Shibuya, M. Kawasaki and Y. Tokura: *Appl. Phys. Lett.* **96**, 022102 (2010).
- 16) Y. Muraoka and Z. Hiroi: *Appl. Phys. Lett.* **80**, 583 (2002).
- 17) A. Cavalleri, Cs. Tóth, C. W. Siders, J. A. Squier, F. Ráksi, P. Forget and J. C. Kieffer: *Phys. Rev. Lett.* **87**, 237401 (2001).
- 18) A. Cavalleri,, M. Rini, H. H. W. Chong, S. Fourmaux, T. E. Glover, P. A. Heimann, J. C. Kieffer and R. W. Schoenlein: *Phys. Rev. Lett.* **95**, 067405 (2005).
- 19) S. Kirkpatrick: *Rev. Mod. Phys.* **45**, 574 (1973).
- 20) S. Mascarenhas, D. A. Wiegand and R. Smoluchowski: *Phys. Rev.* **134**, A481 (1964).
- 21) H. N. Hersh: *Phys. Rev.* **148**, 928 (1966).

著者紹介



奥山大輔

独立行政法人理化学研究所創発物性科学研究センター 研究員

E-mail: okuyama@riken.jp

専門：構造物性，固体物理

【略歴】

2007年東北大学大学院理学研究科物理学専攻修了，博士（理学）。科学技術振興機構 ERATO 研究員，理化学研究所基幹研究所研究員を経て，2013年4月より現職。

X-ray induced structural phase transition accompanying insulator-metal transition in W-doped VO₂ thin-film

Daisuke OKUYAMA¹, Keisuke SHIBUYA², Reiji KUMAI³, Yuichi YAMASAKI³, Hironori NAKAO³, Youichi MURAKAMI³, Yasujiro TAGUCHI¹, Takahisa ARIMA^{1,4}, Masashi KAWASAKI^{1,5} and Yoshinori TOKURA^{1,5}

¹RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS), Wako 351-0198, Japan

²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba 305-8562, Japan

³Condensed Matter Research Center and Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, KEK, Tsukuba, 305-0801, Japan

⁴Department of Advanced Materials Science, University of Tokyo, Kashiwa 277-8561, Japan

⁵Department of Applied Physics, University of Tokyo, Tokyo 113-8656, Japan

Abstract Materials with external-field-induced-phase-transition have been extensively studied because of a interest of the driving mechanism of its phase transition and a potential for a device application. From our recent research, it is clarified that the persistent x-ray induced phase transition takes place at low temperature in the two insulator phases on electron doped VO₂ thin-film. In this review, we will report that how the bulk resistivity is affected by the local structural phase transition induced by the x-ray irradiation with the explanation of the simultaneous measurement of resistivity and x-ray diffraction under the x-ray irradiation and the analysis method of obtained data.