

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05024

研究課題名(和文) 相変化材料とV02の複合化による応力印加V02結晶転移温度制御

研究課題名(英文) Control of crystal transition temperature of V02 by the stress of phase change

研究代表者

桑原 正史 (Kawahara, Masashi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・センシングシステム研究センター・上級主任研究員

研究者番号：60356954

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、V02の結晶転移温度を相変化材料の相転移で制御することを図った。V02は応力印加によって、その結晶転移温度が変化することが知られている。一方、相変化材料は相転移(アモルファスから結晶へ)する際、その体積が7%程度収縮することがわかっている。相変化材料の体積収縮により、V02に応力を印加し、制御しようとする試みである。V02と代表的な相変化材料であるGe₂Sb₂Te₅(GST)を用いて、GSTの2つの状態(アモルファスと結晶)で、光反射強度や電気抵抗の温度依存性を測定した結果、GSTの収縮に対して、V02の結晶転移温度が低下することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

V02の結晶転移温度(V_t)は、67℃であり、この変化は揮発性である。V02を調光窓に応用した場合、67℃という温度では、人の生活温度に比べ高すぎる。また揮発性は、電気メモリーに応用した場合、デバイスを67℃以上に保持しないと、データが消去されてしまう。こういった短所を改良するため、添加物などで V_t 制御を試みる研究がされてきた。我々は、添加物などでなく、相変化材料の相変化に伴う体積収縮によってV02に応力印加し、 V_t 制御が可能なのではと考え研究を進めた。V02と相変化材料の複合化は、世界で初めての試みであり、実現すれば、赤外線を30-40℃で自動的に遮断する窓材などに応用が可能となる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we tried to control the crystal transition temperature of V02 by the phase change material. It was known that the crystal transition temperature of V02 was changed by the stress. On the other hand, it was known that the volume of the phase change material shrinks by about 7% when undergoing a phase transition (from amorphous to crystalline). This study is an attempt to apply the stress by volumetric contraction of phase change materials to V02 and control the crystal transition temperature of V02. Using V02 and Ge₂Sb₂Te₅ (GST), that is a representative phase change material, we verified whether the transition temperature of V02 changes in two states of GST (amorphous and crystalline). As a result of measuring the temperature dependence of light reflection intensity and electrical resistance, it was found that the crystalline transition temperature of V02 decreased with respect to the contraction of GST.

研究分野：光記録、光・熱物性測定、薄膜材料開発

キーワード：二酸化バナジウム 相変化材料 結晶転移温度 相転移

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

二酸化バナジウム (VO_2) は、 67°C 以下で半導体的、 67°C 以上で金属的な電気抵抗を示す。また光的にも大きく特徴が大きく変化(極端に言えば、 67°C 以下で透明、 67°C 以上で不透明)する。これは VO_2 の結晶性が 67°C という転移温度で大きく変化することによるものである。このようなユニークな特徴を持つため、多くの研究者が基礎から応用まで研究を続けている。応用面に関しては、室内に入る光を制御(窓材に VO_2 を用いて、暑い時には光を遮断、寒い時には光を透過)し、室内温度上昇を抑制する窓(調光窓)の開発、電氣的に大きく抵抗値が変化するため、それを利用した電気メモリの開発などが挙げられる。しかしながら、調光窓への応用では、 67°C という高い転移温度が問題となる。人の生活温度での応用であるならば、せめて 30°C 前後での調光性が求められる。また電気メモリとして用いられる場合、揮発性が大きな問題となる。 VO_2 をメモリ材に使用した場合、 67°C 以上で記録したデータは、 67°C 以下では消去してしまう。これでは、メモリとしての機能を果たさないことは明らかである。このような問題に対して、 VO_2 の転移温度の低下の試み、昇降温時のヒステリシスの拡大といった試みがされてきた。転移温度の低下に関しては、 VO_2 に元素添加が一般的に行われているようである。ただし、この方法では、本来の VO_2 の特性を損ねる(電気抵抗のマージン減少、透過光スペクトルの変化)ことになる。一方、 VO_2 は応力の印加によっても、その転移温度が変化することが知られている。本研究者は、この応力による転移温度変化に着目し、応力が印加できる方法を探ってきた。望ましいのは、外からエネルギーを与えずに応力を与えられる方法である。そこで本研究者は、相変化材料の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) に着目した。GST は、光記録の記録材料であり、アモルファスと結晶の2つの相を制御することにより、記録を行う。どちらの相を維持するにも外からのエネルギーを一切必要としない。またこの材料は、アモルファスから結晶に転移する際に、約7%の体積収縮することがわかっている。本研究者は、この体積収縮によって、 VO_2 に応力を印加可能ではという発想に至り、研究を進めた。

2. 研究の目的

まずは、 VO_2 の結晶転移温度が、GST の相変化によって変化するのだろうか、その温度変化はどのぐらいなのかを調べることである。また変化した場合、応力(GST がアモルファスから決勝に変化する際には、体積収縮が起こるので、 VO_2 には圧縮応力がかかる)による転移温度変化は結晶学的に妥当かどうかの検証である。

3. 研究の方法

VO_2 は、東海大学の沖村教授、豊島製作所の坂井博士の協力のもと、アルミナ基板上に成膜した。その上に GST を成膜し、試料とした。この際の VO_2 の C 軸は、基板と並行となる。 VO_2 では、C 軸の長さがその転移温度に大きく関わっていることが知られている。C 軸が基板に並行であれば、GST の体積収縮が起こる際に、C 軸に応力がかかりやすくなるためである。GST は、約 150°C でアモルファスから結晶に相転移するため、GST がアモルファス状態のもの、結晶状態のもの2種類を用意し、これらの試料に白色光を照射し、その反射光強度の温度依存性を求めることにより、 VO_2 の転移温度が変化したかどうかを調べた。その後、より明確な変化が測定できる電気抵抗測定で、転移温度を測定した。また、C 軸の長さなど X 線回折方により、 VO_2 の結晶構造の変化を測定した。

4. 研究成果

図1は、左から VO_2 単独膜試料、 VO_2 とアモルファス GST の複合膜試料、 VO_2 と結晶 GST の複合膜試料に対して、光反射強度の温度依存性を測定した結果である。試料は、アルミナ基板上に VO_2 を 5nm 成膜し、その上に GST を 100nm 積層させている。昇降温での変化をグラフに開いている。

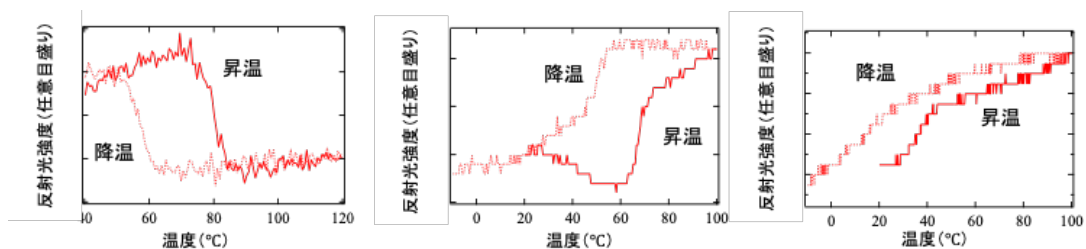


図1 光反射強度の温度依存性。左から VO_2 単独膜、 VO_2 とアモルファス GST の複合膜、 VO_2 と結晶 GST の複合膜

VO_2 のみの場合、 75°C と 58°C で転移が観測されていることがわかる。既存の報告と温度が異なる

が、試料そのものの温度を測定ではなく、ステージの温度のため、その違いが生じていると考えられている。VO₂とアモルファス GST の複合膜試料では、GST の成膜に伴う応力と考えられる転移温度の変化が見て取れる。この試料を 200°C で加熱し、GST を結晶化させた試料（右のグラフ）では、大きな転移温度が観測されている。昇温時では 35°C 程度となり、降温時では、明確な転移温度が消滅しているように見える。光源の安定性や、ステージの加熱に伴う機械的なズレが存在する（実験では、そのような対策を行ったが）ため、自信を持って正確な転移温度を決定することはできないが、少なくとも右のグラフでは、転移温度は大きく変化しているようである。

光の反射強度測定では、どうしても測定上の誤差が避けられないため、電気抵抗の温度依存性を測定した。その結果を図 2 に載せる。試料は、アルミナ基板上に VO₂ を 30nm 成膜し、その上に GST を 200nm 積層させている。GST がアモルファスの時（加熱前）には、転移温度は 70°C 程度であるが、GST が結晶になる（加熱後）は、65°C 程度となり、5°C の低下が観測された。また X 線回折（XRD）の測定（図 3）から、VO₂ の (020) ピークが低角度に 0.2° シフトしていることがわかる。これは V-V 軸が 0.38% 短縮していることを表している。この短縮から、転移温度がどの程度変化するかを見積もったところ、5.6°C 隣、実験値とほぼ同じであることがわかった。以上のことから、GST の相転移に伴う体積収縮を利用し、VO₂ に応力を加え、その転移温度を変化させることに成功した。

材料の体積収縮を VO₂ の応力印加に利用し、その転移温度を変化させるという試みは、世界で初めてである。まだ転移温度の変化は 5°C と小さいが、数十°C の変化を目指し研究を行っていきたいと考えている。転移温度が人の生活温度程度になれば、調光窓の材料に使える可能性がある。また電気メモリーに応用では、昇降温時のヒステリシスに注目したい。ヒステリシスは、昇降温での転移温度の違いを表すが、この差が大きく、かつ転移温度が十分に低い場合、不揮発性メモリーへの応用が期待できる。極端な場合、VO₂ の昇温時の転移温度を 70°C、降温時の転移温度を 0°C と仮定した場合、70°C 以上で記録されたデータは、20°C 程度の室温で消去せず、不揮発性となる。このように今回の結果から、応用の可能性が考えられるようになったことは、大きな成果と考えている。

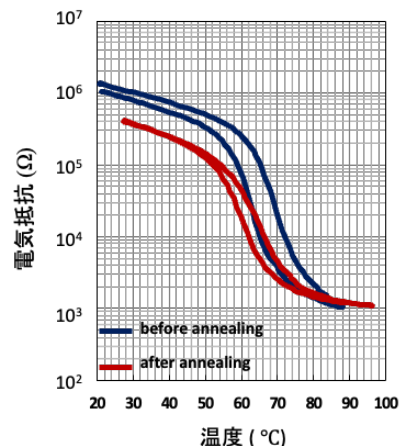


図 2 加熱前後での電気抵抗測定結果

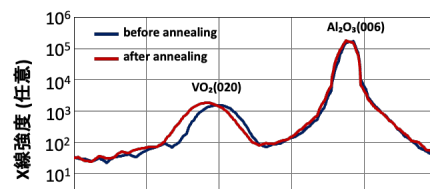


図 3 加熱前後での XRD 測定結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Okimura Kunio, Sakai Joe, Kuwahara Masashi, Zaghrioui Mustapha, Uehara Yoichi	4. 巻 39
2. 論文標題 Approaching ultrathin V02 films on sapphire (001) substrates by biased reactive sputtering: Characteristic morphology and its effect on the infrared-light switching	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Vacuum Science & Technology A	6. 最初と最後の頁 043401 ~ 043401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1116/6.0001023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 J.Sakai, M. Kuwahara, K. Okimura, and Y. Uehara	4. 巻 13
2. 論文標題 Stress-Induced In Situ Modification of Transition Temperature in V02 Films Capped by Chalcogenide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 5541(11pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma13235541	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 坂井 穰、桑原正史、大貫卓斗、沖村邦雄、森田爽、片野論
2. 発表標題 Local phase transition electrically or mechanically induced by a stylus
3. 学会等名 令和3年度東北大電気通信研究所共同プロジェクト研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森田 爽、坂井 穰、桑原 正史、片野論
2. 発表標題 放電を用いたGe2Sb2Te5薄膜の相変化現象
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森田 爽、坂井 穰、桑原 正史、片野論
2. 発表標題 Phase transition-induced structural change of Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ surface
3. 学会等名 29th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM29)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂井穰、桑原正史、高田元輝、沖村邦雄、上原洋一
2. 発表標題 歪みによるV02薄膜の相転移温度の不揮発的変調
3. 学会等名 2020年第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	沖村 邦雄 (Okimura KUnio)	東海大学・電気電子工学科・教授 (32644)	V02成膜、電気測定、x線回折で協力していただいた。
研究協力者	坂井 穰 (Sakai Joe)	豊島製作所・社員	V02成膜での協力、ディスカッションを行った。

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------