

機関番号：32644

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560016

研究課題名（和文） 相転移酸化物結晶成長と電界誘起スイッチングに関する研究

研究課題名（英文） Study on crystalline growth of phase transition oxide and electric field-induced switching phenomena

研究代表者

沖村 邦雄 (OKIMURA KUNIO)

東海大学・工学部・教授

研究者番号：00194473

研究成果の概要（和文）：

本研究は、比較的室温に近い68℃程度で4桁に及ぶ抵抗変化を伴う絶縁体－金属相転移を示す酸化バナジウム薄膜の電界誘起スイッチング現象に関するものである。酸化バナジウム薄膜上に電極間隔5μm程度の微小ギャップを有するプレーナ型素子を作製し高速パルス印加に対するスイッチング特性を測定し、100 ns オーダーの高速動作を達成した。本現象は電界印加に対するVO₂の電子的な挙動、即ち強い電子相関に起因するものと考察され、VO₂を動作層とする高速スイッチング素子開発の指針を示した。

研究成果の概要（英文）：

In this project, we fabricated planer-type switching device utilizing vanadium dioxide (VO₂) films with metal-insulator transition (MIT) and investigated electric-field induced switching phenomena. We showed fast switching with response time of around 100 ns under electric pulse addition. This phenomenon was considered to be responsible for strong electron correlation effect. The results will be of importance for realizing next generation switching device utilizing phase transition oxide materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：結晶成長

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物である酸化バナジウムは比較的室温に近い 68°C程度で4~5桁に及ぶ抵抗変化を伴う絶縁体-金属相転移を示す強電子相関係物質である。このような絶縁体-金属相転移物質は、急峻な抵抗変化に加えて光学特性も急峻に変化するため、温度変化に対する抵抗・光学スイッチング機能のセンサーや電子デバイスへの応用が有望視されている。また本酸化物の相転移は一次相転移であり、電界印加や光照射といったトリガーによって高速に相転移が誘起されることが予想されており、高速スイッチング素子として関心が集まっている。電界による高速スイッチング制御は次世代の電子制御デバイスやコンピュータの根幹技術として期待されるものである。一方、酸化バナジウムの薄膜堆積にはスパッタ成膜法を含めて多くの方法が適用されてきたが、金属バナジウムは多様な酸化状態をとり、且つ酸化物として多くの結晶形態をとることから、安定した相転移薄膜の堆積及びデバイス化が困難な状況が続いていた。

2. 研究の目的

本研究では、酸化バナジウム薄膜の単結晶基板上への成長において、酸素流量の精密な制御を行い、その酸化度をコントロールし、従来問題となってきた化学量論比の VO_2 薄膜形成に影響する異相の影響について詳細に検討することを大きな課題としている。特に、酸化度の低い結晶相は室温において金属的な伝導をもたらす一方、200 K以下の低温域において新たな相転移をもたらす。酸化度の高い結晶相は抵抗値が高く相転移を示さない。これらの結晶相の成長条件を明らかにすることで、化学量論比の VO_2 薄膜を堆積し、デバイスに適した相転移特性を実現する。また、低温の結晶相においてV原子の配置が僅かに異なる相(M2相)が存在し、この相の成長及び相転移特性にも注目する。 VO_2 に金属対向電極を設置して電圧を印加すると一定の電圧印加において電流ジャンプが生じ、いわゆるしきい値スイッチングが実現される。この電界誘起スイッチング現象は、非常に高速で生じ且つ繰り返し耐性も大きいことから非常に注目されて多くの研究機関で研究が進められている。一方、この電界誘起スイッチングが電流増加による温度上昇に起因するのか、 VO_2 の強い電子相関係効果の電界による緩和過程で生じるのかについては明らかにされていない。本研究では、電界誘起スイッチング現象の電圧印加に対する応答を詳細に調べ、その機構解明及び応用性の伸長を目指す。以上の2つの大きな課題の克服・解明を目的として本研究を実施した。

3. 研究の方法

成膜には、2ターンのSUSコイルを電極間隔55 mmのターゲット-アース電極間に挿入したICP支援スパッタ成膜装置を用いた。成膜時の酸素流量、基板温度、成膜時間を主な変化パラメータとして薄膜堆積を行い、結晶性、温度に対する抵抗値変化特性を測定した。次に成膜条件について述べる。ターゲット及びコイルには13.56 MHzの高周波(RF)電力を印加し、ターゲット電力200 W、コイル電力250 Wを基本とした。反応性スパッタ時のAr及び O_2 ガス流量はAr 80 sccm程度に対して O_2 を0.5~1 sccmに制御した。全圧は0.5~1.0 Paを基本とした。基板加熱は石英製のヒータを用い、450°Cまでの加熱を行なった。成膜時間は10~60 minで変化させた。

本研究では、まず作製した VO_2 薄膜についてX線回折法によって格子定数測定を行ない、結晶構造転移について詳細に検討した。XRD測定において、 VO_2 の温度を室温から相転移が生じる温度である68°Cを上回る100°C程度まで変化させて、低温における単斜晶及び高温における正方晶における格子定数を求めた。この際、エピタキシャル成長している VO_2 膜の基板面に平行な格子の長さを測定するために、試料にあおりを与えて測定する方法を導入した。

このような手続きによってサファイア基板上に堆積した相転移 VO_2 結晶薄膜を用いて、薄膜上に一對の対向金属電極をもつプレーナ型構造を作製した。金属電極はチタニウム(Ti)上に金(Au)を積層した構造とした。電極膜の堆積はPLD法によって行い、フォトリソグラフィ及びリフトオフ法を用いて所要の電極幅と電極間ギャップを構成した。尚、微細加工プレーナ型デバイスは前出の北陸先端科学技術大学院大学の坂井穰博士(現在の所属:フランス, Tour大学)との共同研究として作製頂いたものである。

4. 研究成果

ICP支援スパッタ法及びPLD法によりc面サファイア基板上へ堆積した薄膜について結晶性及び抵抗-温度特性を調べた後、高温相におけるtetragonal結晶相のc軸長を測定した。ICP支援スパッタ法により作成した薄膜はPLD法では結晶化がやや劣る400°Cにおいて比較的良好な成長を示しており、250°Cという低温においても2桁の抵抗変化を伴う相転移を実現できる要因となっていることを示した。転移温度はtetragonal相のc軸長と相関が強く、c軸長で決まるV原子相互の距離によってV3d電子間の相互作用が変化する結果、転移に要するエネルギーが変化するものと考察された。PLD法との比較結果より、比較的低温下での相転移 VO_2 薄膜成長にお

いて ICP 支援スパッタ法の利点が示された。

リフトオフエッチング法などの微細加工技術を導入して作製された電極幅/電極ギャップが $1500\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ 及び $10\mu\text{m}/10\mu\text{m}$ のデバイスの電圧印加に対する応答を調べた。その結果、ある一定電圧を越えるとしきい値スイッチングが生じ電流ジャンプし、そのしきい値の電界強度は 10^5 V/m オーダーであり、他の研究機関から報告されている電界強度に一致する強度であった。電圧-電流特性においてマルチステップ状のスイッチング現象を観測したが、これはパルス電圧印加時の時間応答でも確認され、電流によるジュール加熱に伴う温度上昇による抵抗の変化とは異なる電界誘起現象であることが示された。電界印加に対する VO_2 の電子的な挙動、即ち強い電子相関に起因するものと考察され、その結果として高速スイッチングが可能であるものと考えられる。

最後に、サファイア基板上に成長した高配向の VO_2 薄膜の温度変化 XRD 測定結果より monoclinic M1 相と共に monoclinic M2 相が存在することを示した。M2 相の共存は R-T 特性に影響を及ぼし高温域でも残留する。基板との格子整合に基づく膜中ストレスによって生じる M2 相の存在を制御することは急峻な MIT 発現にとって重要と考えられる。また、低い酸素流量下で酸化度の低い V_2O_3 結晶相の成長を実現した。コランダム構造を有する本結晶相は VO_2 結晶の母相ともいえる原子配置を有することから、 V_2O_3 成長条件を明確化することで純粋且つ単相の VO_2 薄膜成長を安定して実現できるものと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

1. M. Hada, K.Okimura and J. Matsuo : Characterization of structural dynamics of VO_2 thin film on c- Al_2O_3 using in-air time-resolved X-ray diffraction, *Phy. Rev. B* **82** (2010) 153401. (査読有り)
2. K. Okimura, J. Sakai, and S. Ramanathan : *In-situ* X-ray diffraction studies on epitaxial VO_2 films grown on c- Al_2O_3 during thermally induced insulator-metal transition, *J. Appl. Phys.* Vol. 107, 063503 (5pages) (2010). (査読有り)
3. M. Hojo and K.Okimura : Effect of annealing with Ar plasma irradiation for transparent conductive Nb-doped TiO_2 films on glass substrate, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.48, Special Issue, 08HK06(6pages) (2009). (査読有り)
4. K.Okimura, Nurul Ezreena, Y. Sasakawa and J.Sakai : Electric Field-Induced Multi-Step

Resistance Switching Phenomena in a Planer $\text{VO}_2 / \text{c-Al}_2\text{O}_3$ Structure, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.48, No.6, 065003 (6pages) (2009).

(査読有り)

5. K.Okimura and J.Sakai : Changes in Lattice Parameters of VO_2 Films Grown on c- Al_2O_3 Substrate across Metal-Insulator Transition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.48, No.4, 045504 (6pages) (2009). (査読有り)

6. 小池秀明, 野中利倫, 沖村邦雄 : サファイア基板上 VO_2 薄膜の結晶構造転移の温度依存性, *真空*, Vol.52, No3, pp.167-1970 (2009). (査読有り)

7. Nurul Ezreena Mohamad, K. Okimura and J. Sakai : Effect of Light Irradiation on Electric Field Induced Resistance Switching Phenomenon in Planer $\text{VO}_2/\text{c-Al}_2\text{O}_3$ Structure, *International Journal of Nanoscience*, Nos. 1 & 2, pp147-150 (2009). (査読有り)

8. Y. Nihei, Y. Sasakawa and K. Okimura : Advantages of Inductively Coupled Plasma-Assisted Sputtering for Preparation of Stoichiometric VO_2 films with Metal-Insulator Transition, *Thin Solid Films*, Vol.516, pp.3572-3576 (2008). (査読有り)

[学会発表] (計 15 件)

1. 沖村邦雄, 鈴木康史 : 反応性スパッタ法による相転移 VO_2 薄膜のサファイア基板上へのエピタキシャル成長, 第 51 回真空に関する連合講演会 (真空・表面科学合同講演会) 2010 年, 大阪大学.
2. 沖村邦雄, 鈴木亮太, 鈴木康史 : サファイア基板上エピタキシャル VO_2 薄膜成長とアニールによる VO_2 への変態, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 2010 年, 長崎大学.
3. 羽田真毅, 沖村邦雄, 松尾二郎 : 時間分解 X 線回折法を用いた VO_2 薄膜の構造ダイナミクスの評価, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 2010 年, 長崎大学.
4. 沖村邦雄 : サファイア基板上に成長したバナジウム酸化膜の相転移特性に対するポストアニール効果, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 2010 年, 東海大学.
5. Mika Hojo and Kunio Okimura : Effect of annealing with Ar plasma irradiation for transparent conductive Nb-doped TiO_2 films on glass substrate, *International Symposium on Dry Process*, 27, Nov. 2008, Tokyo.
6. Nurul Ezreena Mohamad, Kunio Okimura and Joe Sakai : Effect of Light Irradiation on Electric Field Induced Resistance Switching Phenomenon in Planer $\text{VO}_2/\text{c-Al}_2\text{O}_3$ Structure, *The 2008 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology (AsiaNANO 2008)*, 3, Nov., 2008, Singapore.
7. 小池秀明, 野中利倫, 沖村邦雄 : サファイア

イア基板上VO₂薄膜の結晶構造転移の温度依存性 第49回真空に関する連合講演会, 2008年, くにびきメッセ, 松江.

8. 野中利倫, 沖村邦雄: ICP支援スパッタ法による相転移VO₂薄膜成長におけるバナジウムバッファ層の効果, 第69回応用物理学学会学術講演会, 2008年, 中部大学.

9. 小池秀明, 沖村邦雄, 坂井穰: PLD法及びスパッタ法により堆積した相転移VO₂薄膜の結晶格子長測定, 第69回応用物理学学会学術講演会, 2008年, 中部大学.

10. 北条美加, 沖村邦雄: ガラス基板上NbドープTiO₂スパッタ薄膜へのICP高密度Arプラズマアニール処理の効果(II), 第69回応用物理学学会学術講演会, 2008年, 中部大学.

11. Kunio Okimura, Nurul Ezreena and Joe Sakai: X-ray diffraction study on structures of vanadium dioxide films with metal-insulator transition, XXI Congress of the International Union of Crystallography, 28, Aug., 2008, Osaka.

12. スルルエズリナ, 笹川裕介, 沖村邦雄, 坂井穰: ICP支援スパッタ法により堆積したVO₂薄膜の電界誘起相転移(II), 第55回応用物理学関係連合講演会, 2008年, 日本大学.

13. 野中利倫, 二瓶祐輔, 沖村邦雄: In-situ連続成膜ICP支援スパッタによる相転移VO₂薄膜堆積, 第55回応用物理学関係連合講演会, 2008年, 日本大学.

14. 北条美加, 沖村邦雄: ガラス基板上NbドープTiO₂スパッタ薄膜へのICP高密度Arプラズマアニール処理の効果, 第55回応用物理学関係連合講演会, 2008年, 日本大学.

15. 小池秀明, 上村隆久, 村田吉正, 沖村邦雄, 後藤廣則: 反応性スパッタ法による酸化ビスマス薄膜の堆積と光記録膜への応用, 第55回応用物理学関係連合講演会, 2008年, 日本大学.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

沖村邦雄 (OKIMURA KUNIO)

東海大学・工学部・教授

研究者番号: 00194473

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし