

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25790051

研究課題名(和文) 一次相転移系遷移金属酸化物の電界相制御

研究課題名(英文) Control of the electronic phase of transition-metal oxides exhibiting a first-order phase transition

研究代表者

渋谷 圭介 (Shibuya, Keisuke)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・研究員

研究者番号：00564949

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：多彩な物性を示す強相関電子系物質の応用に向けて、一次相転移を示す遷移金属酸化物の薄膜およびそれを用いた電界効果デバイス構造を作製した。電界によって二酸化バナジウムの電子相転移を不揮発的に制御することに成功し、電子相転移を利用した不揮発性デバイス実現の可能性を示した。また、薄膜成長中の温度・酸素分圧を精密に制御することで、シリコン基板上に巨大な光学特性の変化を示す二酸化バナジウム薄膜を作製することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Thin films and field-effect device structures of transition-metal oxides which show a first-order phase transition were fabricated with an aim of application utilizing strongly correlated electron materials. The electronic phase of vanadium dioxide was controlled in a nonvolatile by an electric field, which indicates a possibility of nonvolatile device application by controlling the electronic phase. Thin films of vanadium dioxide were fabricated on silicon substrates by controlling substrate temperature and oxygen pressure precisely during the deposition. The films exhibited a huge change in their optical properties.

研究分野：材料物理

キーワード：二酸化バナジウム 金属 - 絶縁体転移 電子相転移

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物は、代表的な強相関電子系物質であり、電荷・軌道・スピンの織りなす複雑な相互作用によって多彩な特性が出現することが明らかにされている。一電子近似が良く成り立つ従来の半導体とは異なり、多量の電子によって形成される電子相が強相関物質の物性発現の起源となる。そのため、遷移金属酸化物のデバイス応用として、メモリやスイッチなど従来の半導体が不得手な分野への展開が期待されている。デバイス応用の実現に向けては、遷移金属酸化物が表す多彩な電子相を可逆的に安定化させ自在に制御することが必要となる。しかしながら、これまで遷移金属酸化物で行われてきた研究は、電子状態を理解するため電子相図の作成(揮発動作)や磁場印加・光誘起による絶縁体の融解(不可逆反応)が中心であり、デバイス応用に直結するような電子相の不揮発・可逆的制御の手法は十分に確立していないという状況にあった。

2. 研究の目的

これまで、外的刺激に対する電子相の応答は数多く調べられているが、未だ電子相制御の理解には至っていない。その理由の一つが、多くの研究において光誘起相転移などに代表されるような過渡的な遷移が対象とされてきたためである。光などの刺激によって励起された状態から有限時間内で基底状態へと遷移する原因は、ポテンシャル障壁が物質の内部エネルギーに対して十分に高くないことにある。熱力学的準安定状態への相転移を実現する有効な手段の一つは、構造相転移を伴う材料系の選択である。本研究では、一次相転移を示す物質の相転移制御を試みることで、電場による電子相制御の理解を深めることを目的とした。対象物質として、二酸化バナジウム(VO_2)を主に扱った。 VO_2 は、約 340K で結晶構造変化を伴った金属-絶縁体転移を示す。この物質を使用した電界効果トランジスタを作製し、電界誘起による不揮発かつ可逆的な電子相転移を電気特性と光学特性の観点から議論した。

3. 研究の方法

本研究では、(1)高絶縁体性のフッ化マグネシウム(MgF_2)基板上にエピタキシャル VO_2 薄膜を成長させることを試みた。薄膜作製には、高品質酸化物薄膜の作製で実績のあるパルスレーザー堆積法を用いた。(2)上記薄膜を用いて、電界効果トランジスタ構造を作製し、電界誘起による電子相転移の制御を実施した。さらに、(3)強相関物質における電子相転移技術の電子・光デバイスへの応用を目指して、 Si 基板上に巨大な光学特性の変化を示す VO_2 薄膜を作製することを試みた。

4. 研究成果

(1) 高絶縁性基板上の VO_2 薄膜

エピタキシャル VO_2 薄膜は、これまで同じ酸化物である二酸化チタン(TiO_2)基板上に成長させることが一般的であった。しかしながら、 TiO_2 は酸素欠損により導電性を示し、また大きな光学応答を有するため、 VO_2 薄膜の電氣的・光学的特性を精査するには制限があった。そこで本研究では、 VO_2 と同じルチル構造を有する高絶縁性の MgF_2 基板上にエピタキシャル VO_2 薄膜を成長させることに取り組んだ。これにより、従来の TiO_2 基板では困難であったラマン散乱分光によるエピタキシャル VO_2 薄膜の評価が可能となり、薄膜が基板から受けるエピタキシャル歪みにより VO_2 薄膜中の V の原子配置が変化することを実験的に明らかにした。また、この MgF_2 基板上エピタキシャル VO_2 薄膜の構造相転移を X 線回折測定により精査した結果、エピタキシャル歪みによって、構造相転移温度がバルク転移温度 (340K) から約 20K 低下することを明らかにした。この結果は、 VO_2 の電子相転移温度をエピタキシャル歪みによって制御できることを意味しており、デバイス開発の際の基板、バッファ層の選択の指針を与えるものである。

(2) 電界による電子相転移制御

MgF_2 基板上エピタキシャル VO_2 薄膜を用いて電界効果トランジスタ構造を作製し、外部電場によって VO_2 薄膜の電子状態の制御を試みた。巨大な電気容量が得られるイオン液体を用いることで 1V 以下のゲート電圧において VO_2 の金属-絶縁体相転移が消滅し、全温度領域で金属的な挙動が観察された。(図 1) また、光学透過率測定やラマン散乱分光測定により、上記の電界誘起相転移が界面だけでなく、薄膜全体に渡り起きていることを明らかとした。

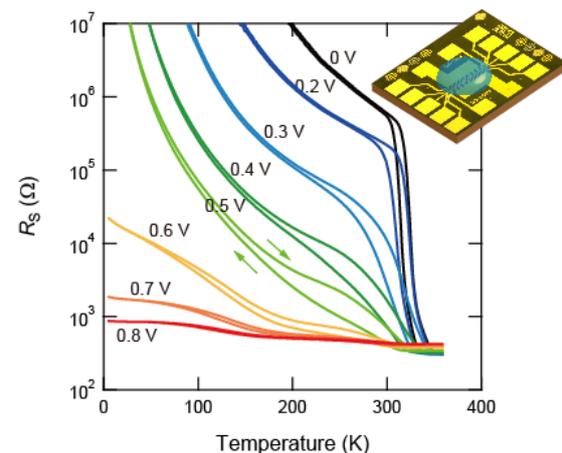


図 1 : VO_2 トランジスタの抵抗温度変化のゲート電圧 (V_g) 依存性。挿入図はデバイスの概念図

さらに、ゲート電圧印加前後の VO_2 薄膜の質量分析を行った結果、 VO_2 にプロトンがドーピングされていることを見出した。プロトンの電界拡散により、 VO_2 が化学ドーピングされることで電子相転移が抑制されるという原理を明ら

かにした。(図2) この電界による VO₂ 薄膜全体の電子相制御技術は、電気的なスイッチとしてだけでなく、光学スイッチにも応用できる有用な技術である。

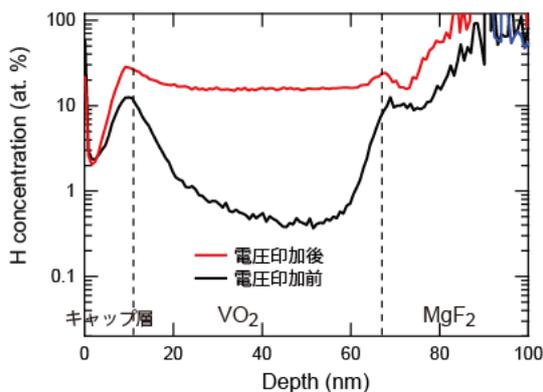


図2：電界誘起相転移前後での H 濃度の深さプロファイル

(3) Si 基板上 VO₂ 薄膜の作製

遷移金属酸化物の電子・光デバイスへの実用化に向けては、格子整合の良い酸化物・フッ化物基板ではなく、より広く用いられている Si 基板上に VO₂ 薄膜を作製する技術が必要不可欠となる。そこで、Si 基板上への高品質多結晶 VO₂ 薄膜の作製を試みた。薄膜成長中の基板温度・酸素分圧を精密に制御することで、450°C以上、5–20mTorr という条件下で VO₂ 薄膜が安定化することを見出した。(図3) さらに、上記条件のうち低温・高酸素分圧下という最適条件を見出し、Si 基板上においても優れた屈折率特性を示す VO₂ 薄膜の成長に成功した。この光学特性は、MgF₂ 基板上のエピタキシャル薄膜のそれとほぼ同程度であることを確認した。

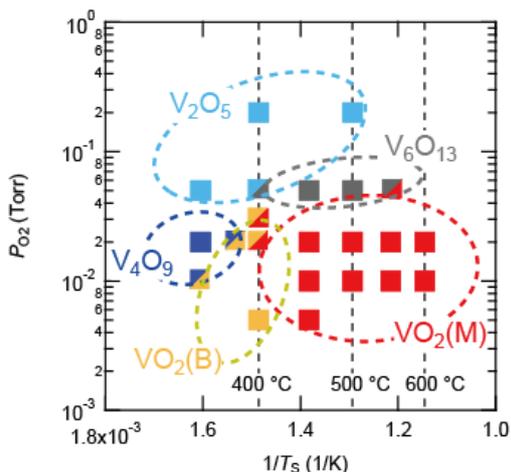


図3：Si 基板上の酸化バナジウム薄膜の酸素分圧 (PO₂)-基板温度(T_s)の状態図

上記の結果は、一次相転移系遷移金属酸化物の性質を理解する上で非常に重要である。本研究で得られた知見は、遷移金属酸化物を利用した新規デバイス構築へ向けても大いに有

益なものであると考える。

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、全て査読有)

- ① “Fabrication and Raman scattering study of epitaxial VO₂ films on MgF₂ (001) substrates”, K. Shibuya, J. Tsutsumi, T. Hasegawa, and A. Sawa, Appl. Phys. Lett. **103**, 021604 (2013). DOI: 10.1063/1.4813442
- ② “Infrared-sensitive electrochromic device based on VO₂”, M. Nakano, K. Shibuya, N. Ogawa, T. Hatano, M. Kawasaki, Y. Iwasa, and Y. Tokura, Appl. Phys. Lett. **103**, 153503 (2013). DOI: 10.1063/1.4824621
- ③ “Gate-tunable gigantic lattice deformation in VO₂”, D. Okuyama, M. Nakano, S. Takeshita, H. Ohsumi, S. Tardif, K. Shibuya, T. Hatano, H. Yumoto, T. Koyama, H. Ohashi, M. Takata, M. Kawasaki, T. Arima, Y. Tokura, and Y. Iwasa, Appl. Phys. Lett. **104**, 023507 (2014). DOI: 10.1063/1.4861901
- ④ “Epitaxial growth and structural transition of VO₂/MgF₂(001)”, K. Shibuya and A. Sawa, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 05FF03 (2014). DOI: 10.7567/JJAP.53.05FF03
- ⑤ “X-ray study of metal-insulator transitions induced by W-doping and photoirradiation in VO₂ films”, D. Okuyama, K. Shibuya, R. Kumai, T. Suzuki, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, M. Kawasaki, Y. Taguchi, Y. Tokura, and T. Arima, Phys. Rev. **B 91**, 064101 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.91.064101
- ⑥ “Distinct substrate effect on the reversibility of the metal-insulator transitions in electrolyte-gated VO₂ thin film”, M. Nakano, D. Okuyama, K. Shibuya, M. Mizumaki, H. Ohsumi, M. Yoshida, M. Takata, M. Kawasaki, Y. Tokura, T. Arima, and Y. Iwasa, Adv. Electron. Mater. **1**, 1500093 (2015). DOI: 10.1002/aelm.201500093
- ⑦ “Optimization of conditions for growth of vanadium dioxide thin films on silicon by pulsed-laser deposition”, K. Shibuya and A. Sawa, AIP Advances **5**, 107118 (2015). DOI: 10.1063/1.4934226
- ⑧ “Modulation of metal-insulator transition in VO₂ by electrolyte gating-induced protonation”, K. Shibuya and A. Sawa, Adv. Electron. Mater. **2**, 1500131 (2016). DOI: 10.1002/aelm.201500131

[学会発表] (計 9 件)

- ① 「MgF₂ 基板上に作製したエピタキシャル VO₂ 薄膜の金属－絶縁体転移」 渋谷圭介、澤彰仁、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学（相模原）2014/3/17 - 2014/3/20.
- ② “Metal-insulator transition in VO₂ epitaxial thin films on MgF₂ substrates”, K. Shibuya and A. Sawa, Workshop on oxide electronics 20th, National University of Singapore (シンガポール) 2013/9/22 - 2013/9/25.
- ③ “Impact of epitaxial strain on metal-insulator transition in VO₂ thin films on MgF₂ substrates”, K. Shibuya and A. Sawa, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 同志社大学（京都）2013/9/16 - 2013/9/20.
- ④ “Carrier doping and external field control of phase transition in epitaxial VO₂ thin films”, K. Shibuya, Korean Physical Society 2013 Spring Meeting, Daejeon (韓国) 2013/4/24 - 2013/4/26.
- ⑤ “Strain control of the metal-insulator transition temperature of VO₂ thin films”, K. Shibuya and A. Sawa, 2014 Material Research Society Spring Meeting, San Francisco (アメリカ) 2014/4/21 - 2014/4/25.
- ⑥ “Correlation between thermal hysteresis width and temperature coefficient of resistance in doped VO₂ films for bolometer applications”, K. Miyazaki, K. Shibuya, M. Suzuki, H. Wado, and A. Sawa, IUMRS-ICEM 2014, Taipei (台湾) 2014/6/10 - 2014/6/14
- ⑦ 「単元素ドーピング VO₂ 薄膜における抵抗変化係数と抵抗率の温度履歴の相関」宮崎憲一、渋谷圭介、鈴木愛美、岩城隆雄、和戸弘幸、澤彰仁、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学（札幌）2014/9/17 - 2014/9/20
- ⑧ “Electronic phase control in vanadium dioxide thin films”, K. Shibuya, Energy Materials Nanotechnology Open Access Week 2014, Chengdu (中国) 2014/9/22 - 2014/9/25.
- ⑨ “Electronic phase modulation of VO₂ with electrolyte gating”, K. Shibuya and A. Sawa, IUMRS-ICAM 2015, Jeju (韓国) 2015/10/25 - 2015/10/29.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渋谷 圭介 (SHIBUYA, keisuke)

国立研究法人・電子光技術研究部門・研究員
研究者番号：00564949