

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 19 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560013

研究課題名(和文)酸化度の異なる相転移酸化物結晶の成長と電気伝導特性に関する研究

研究課題名(英文) Study on crystalline growth of phase transition oxides with various oxidation states and their electric transport characteristics

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は68 付近で4桁に及ぶ抵抗変化を伴う絶縁体 - 金属相転移(IMT)を発現する二酸化バナジウム(V₂O₅)薄膜と共に、V₂O₅組成とは酸化度の異なる結晶薄膜の成長と電気伝導特性に関するものである。サファイア基板及びシリコン基板を用いて、酸素流量の精密な制御によってV₂O₃からV₂O₅に至る幅広い酸化度の薄膜成長を実現した。また、低酸化度のV₂O₃薄膜のポストアニール処理によってVnO_{2n-1}組成のマグネリ相及びVnO_{2n+1}組成の結晶相へと結晶変態することが判明した。酸化度の異なる異相の相共存がV₂O₅薄膜の電気的特性に強く影響しており、その影響を考慮したデバイス設計が重要となることを示した。

研究成果の概要(英文)： In this project, we studied vanadium dioxide (V₂O₅) with insulator-metal transition (IMT) and related oxide phases which possess different oxidation states such as VnO_{2n-1} and VnO_{2n+1}. By using mass flow controller which enabled fine control of oxygen partial pressure, we successfully fabricated crystalline V₂O₃ films on sapphire and silicon substrates. Obtained V₂O₃ films transformed to VnO_{2n-1} and VnO_{2n+1} phases by post-annealing in oxygen atmosphere with adequate temperature and time. Through the study, electrical transport characteristics of VnO_{2n-1} and VnO_{2n+1} were partially clarified and the significance of phase coexistence in vanadium oxide thin films was shown.

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：相転移酸化物 バナジウム酸化物 絶縁体金属転移 マグネリ相 結晶成長 薄膜堆積 相共存 アニール効果

1. 研究開始当初の背景

二酸化バナジウム (VO_2) は比較的低温の 68 付近で絶縁体 - 金属相転移を発現し、4 ~ 5 桁の抵抗値変化を示すことから、電気的なスイッチング素子や赤外光に対するスマートガラス応用などが期待されている。しかし、バナジウムは非常に多くの酸化状態を取ることから、薄膜作製時の条件に依存して酸化度の異なる結晶相やアモルファス相が共存しやすい。この相共存は、異なる結晶相が独自の相転移特性を有することや、相互の相変態が生じやすいことから、相転移特性に強く影響し、応用上の大きな課題となっている。一方、 $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ 組成を有するマグネリ相は低温において急峻な相転移を発現するものが多く、その低温物性の解明が待たれている。更に、 $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ 組成を有する相は V_6O_{13} や V_2O_5 において、それらの特徴的なモフォロジーのために 2 次電池の電極材料として注目が集まっている。即ち、酸化度の異なる結晶相バナジウム酸化膜を作製することは、本酸化膜の応用展開において非常に重要な課題としてクローズアップされている。

2. 研究の目的

本研究では、酸化度の異なるバナジウム酸化物結晶相の成長及び結晶粒界を含む相共存薄膜を作製し、そのミクロ構造を詳細に分析すると共に電気的特性を評価する。酸化度の異なるものとして、 VO_2 を基準として、酸化度の低い $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ 組成を有するマグネリ相の作製及び $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ 組成を有する結晶相の作製を行う。そして、これらのバナジウム酸化膜の電気的特性を調べる。更に、これら酸化度の異なる相共存が電気伝導特性に与える効果を酸素空孔の担う役割を重視しながら明らかにすることを目的とする。電気伝導特性は、80K 程度の低温域から測定を実施する。マグネリ相においては低温における急峻な相転移の発現を調べることが重要となる。また、 VO_2 の準安定相である $\text{VO}_2(\text{B})$ は Li イオン 2 次電池の陽極材料として注目されている材料であり、 V_6O_{13} 、 V_2O_5 と共に、その成長条件を明らかとし、薄膜のモフォロジーを詳細に調べる。

本研究において、一つの重要なアプローチとしてポストアニール処理がある。As-depo. の試料に対して、酸素中での酸化アニール及び真空中或いは Ar 等のガス中での還元アニールによって、酸化度の異なる相同士の相互変換を確認する。また、アニール処理による電気的な物性変化がどのように電気的特性に影響するか調べることは応用上非常に重要である。バナジウムやチタンにおける酸化物は非常に特異な物性を提供する材料であり、光物性や化学的性質など他分野から高い関心が寄せられている。本研究を通してバナジウムを例として、酸化度の異なる多くの相の物性や相共存の効果を明確にする糸口を与えることを大きな目標とする。

3. 研究の方法

平成 23 年度は酸素流量制御によるサファイア基板上への V_2O_3 薄膜の成長を推進し酸化度の精密な制御法を確立すると共に、 V_2O_3 薄膜の 168 K 付近での相転移特性を調べ結晶性や化学結合状態との関係を理解する。 V_2O_3 薄膜は酸素原子配置において正方晶 VO_2 と類似性を有することから、これらの相共存が相転移特性に強く影響することが予想される。更に、 $\text{VO}_{2-\delta}$ ($\delta < 0.2$) 薄膜やマグネリ相を作製して、電気的特性とプレーナデバイス動作特性を検証する。80K 程度の低温から電気的特性を評価するための低温プローバーの購入整備が必要となるため、初年時予算の設備品費をその購入に充てる。

平成 24 年度以降は V_2O_3 相に加えて $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ 相及び $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ 相薄膜の堆積条件を調べる。この際、基板としてサファイアに加えてシリコンも導入する。サファイア基板は六方晶系のため、格子整合しやすい V_2O_3 や VO_2 といった特定相が成長し易いため、シリコン(100)を導入することで、その他の結晶相成長を促進する。酸化度は ESCA や EPMA による構造・化学結合評価に基づいて行い、酸素空孔の挙動は導電率の高速パルス応答や温度依存性等によって評価する。

平成 25 年度は研究最終年であり、2 年間の成果を基に、酸化度の異なる多くの結晶相及びこれらの相共存薄膜の電気的特性を詳細に調べる。更に、積層型デバイスを作製して抵抗スイッチング特性を調べることで、酸化度の異なる相或いは相共存下にあるバナジウム酸化膜の電気伝導特性及びその機能性を考察・検討して研究の総括を行う。

4. 研究成果

研究の前半ではサファイア基板上への V_2O_3 薄膜の成長を推進した。ピエゾアクチュエータ式マスフローコントローラの導入によって、酸素の高精度流量制御が可能となり、 V_2O_3 結晶薄膜の成長を実現した。更に、 V_2O_3 組成に加えて V_4O_7 や V_5O_9 といったマグネリ相の成長が見られた。酸化バナジウムにおいて、マグネリ相における酸素原子配置はいずれも疑似的六方配置を取ることから、酸素流量や成膜条件の微妙な変化によって酸化度が大きく変化することが判明した。また、スパッタ法で堆積した薄膜はこれらの異相の相共存状態にあり、この相共存が相転移特性に強く影響することがわかった。得られた V_2O_3 薄膜はサファイア基板との格子整合が良くエピタキシャル成長しているが、基板の拘束によるクランプ効果によって低温での金属 - 絶縁体相転移(MIT)は抑制される結果となった。一方、 V_4O_7 マグネリ相薄膜において 250K 程度において 2 桁の MIT が発現した。

更に、サファイア基板上へ堆積した V_2O_3 膜をポストアニールすることによって結晶性に優れる VO_2 へ変態を実現した。このポストアニール法は、50nm 程度以下の非常に薄

い V_2O_3 薄膜から 2~10 分間程度の短時間アニール処理によって VO_2 薄膜を作製できる点に大きな利点がある。50 nm 以下の膜厚で 3 桁程度の大きな抵抗率変化を実現することはスパッタ法における as-depo.成膜では難しい技術である。ポストアニールの時間を延ばすことで、酸化度の高い V_3O_7 や V_2O_5 といった酸化物が得られた。 V_2O_5 は結晶構造において酸素共有率が低いために、空間的な隙間を有することから、近年 Li イオン電池などの 2 次電池の電極材料として研究が進められている材料であり、 VO_2 よりも酸化度が僅かに高い V_6O_{13} なども同様に電極材料として注目が集まっている。アニールによる結晶変態は応用が期待される酸化度の異なるバナジウム酸化物結晶の成長にとって有効な方法であることが検証された。

研究の終盤では、上記の成果をより利用価値の高いものとするために、基板として汎用性の高いシリコンを用いて実験を行った。その結果、シリコン基板上においても V_2O_3 から VO_2 に亘る広い組成範囲の結晶薄膜を得ることができた。シリコン基板上の膜は、基板との整合性がサファイアのように無いために、ランダムな多結晶成長する。そのために、よりバリエーションのある酸化膜が成長した。酸素中のアニール処理によって、非常に結晶性の良い VO_2 薄膜を得た他、 V_6O_{13} や $VO_2(B)$ 結晶を得ることができた。これらの薄膜は、 VO_2 薄膜のスitchング応用や V_6O_{13} や $VO_2(B)$ 薄膜の 2 次電池電極への応用の可能性を広げるものである。

本プロジェクトを通して、酸素流量の精細な制御による多様な酸化度を有するバナジウム酸化膜の成長が実現された。一連の成果は、本酸化物材料特有の多様な酸化状態の実現や互いの変換、共存状態の検討など、従来からの大きな課題を解明する端緒といえるものである。また、結晶性の良いマグネリ相や V_6O_{13} 等の実現は、今後の本酸化物の応用に資する成果である。

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 9 件)

1. Kunio Okimura, Nurul Hanis Azhan, Tetsuya Hajiri, Shin-ichi Kimura, Mustapha Zaghrioui and Joe Sakai : Temperature - dependent Raman and UPS studies on phase transition behavior of VO_2 films with M1 and M2 phases, J. Appl. Phys. 査読有, Vol. 115,153501 (6pages) (2014).
2. Md. Suruz Mian and Kunio Okimura : Effects of energetic substrate-incident ions on the

growth of crystalline vanadium dioxide films in inductively coupled plasma-assisted sputtering Jpn. J. Appl. Phys. 査読有, Vol. 53, No.3, 035802 (6pages) (2014).

3. Tomo Watanabe, Kunio Okimura, Shin-ichi Kimura, Tetsuya Hajiri and Joe Sakai: Phase selective growth and characterization of vanadium dioxide films on silicon substrates, J. Appl. Phys. 査読有, Vol. 113, 163503 (6pages) (2013).
4. Joe Sakai, Mustapha Zaghrioui, Vinh Ta Phuoc, Sylvain Roger, Cecile Autret-Lambert, and Kunio Okimura : Pulsed laser-deposited VO_2 thin films on Pt layers, J. Appl. Phys. 査読有, Vol. 113, 123503 (6pages) (2013).
5. Kunio Okimura, and Md.Suruz Mian : Low-temperature oriented growth of vanadium dioxide films on CoCrTa metal template on Si and vertical metal-insulator transition, J. Vac. Sci. Technol. 査読有, A 30, 051502 (7pages) (2012).
6. Kunio Okimura, Tomo Watanabe, and Joe Sakai : Stress-induced VO_2 films with M2 monoclinic phase stable at room temperature grown by inductively coupled plasma-assisted reactive sputtering, J. Appl. Phys. 査読有, Vol. 111, 073514 (6pages) (2012).
7. Masaki Hada, Kunio Okimura and Jiro Matsuo : Photo-induced lattice softening of excited-state VO_2 , Appl. Phys. Lett. 査読有, 99 (2011) 051903.
8. Kunio Okimura and Yasushi Suzuki : Epitaxial Growth of V_2O_3 Thin Films on c- Al_2O_3 in Reactive Sputtering and Its Transformation to VO_2 Films by Post-annealing, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有, Vol.50, No.6, 065803 (5pages) (2011).
9. 沖村邦雄, 鈴木康史 : 反応性スパッタ法による相転移 V_2O_3 薄膜のサファイア基板上へのエピタキシャル成長, Journal of the

Vacuum Society of Japan (真空), 査読有,
Vol.54, No3, pp.169-172 (2011).

〔学会発表〕(計 24 件)

1. モハメッド シュルズミヤ, 沖村邦雄: TiN
バッファ層による VO₂ 薄膜の結晶成長
及び転移特性の改善, 第 61 回応用物理学
会春季学術講演会予稿集, 18a-E8-6,
p06-132 (2014). (青山学院大学)
2. ヌルーハニス アズハン, 沖村邦雄: 反応
性スパッタ法による VO₂(B)薄膜の成長と
アニールによる VO₂(M1)への変換: 第 61
回応用物理学会春季学術講演会予稿集,
19a-E8-8, p06-165 (2014). (青山学院大学)
3. Nurul Hanis Azhan and Kunio Okimura :
Electrical Properties of VO₂ Thin Films and
Post-annealing Effects on the Growth of
Non-stoichiometric VO_x, MJIT-JUC Joint
Symposium 2013 (MJJS 2013) Proceedings
ES-2-2, pp.189-192, (2013, Nov.6). (Tokai
University, Hiratsuka, Japan)
4. モハメッド シュルズミヤ, ヌルー ハニス
アズハン, 沖村邦雄: ICP 支援スパッタ法
における基板入射イオンエネルギー分析
と VO₂ 薄膜の低温成長に関する研究, 第
74 回応用物理学会学術講演会予稿集,
16p-D3-3, p06-098 (2013). (同志社大学)
5. ヌルー ハニス アズハン, 沖村邦雄: スパ
ッタ法により堆積した VO₂ 薄膜の電気的
特性とポストアニールによる伝導型反転,
第 74 回応用物理学会学術講演会予稿集,
16p-D3-5, p06-100 (2013). (同志社大学)
6. J. Sakai, M. Zaghrioui, V. T. Phuoc, J.
Wolfman, and K. Okimura : Insulator-metal
Transition of VO₂ Films on Noble Metal
Bottom Electrodes : 2013JSAP-MRS Joint
Symposium, 19a-M6-8,
JSAP-MRS-E-008(2013). (同志社大学)
7. Md. Suruz Mian and Kunio Okimura : Layered
growth of vanadium dioxide films on Ti/Si by
inductively coupled plasma assisted
sputtering method and out-of-plane electrical
switching characteristics, Proceedings of. 12th
International Symposium on Sputtering and
Plasma Process (ISSP 2013),
pp.345-348(2013). (Kyoto)
8. Nurul Hanis Azhan and Kunio Okimura :
Electrical Properties of Post-annealed VO₂
Thin Films on Silicon Substrates with
Metal-Insulator Transition, Proceedings of.
12th International Symposium on Sputtering
and Plasma Process (ISSP 2013),
pp.146-149(2013). (Kyoto)
9. モハメッド シュルズミヤ, 沖村邦雄: ICP
支援スパッタ法による Ti/Si(100)上への
VO₂ 薄膜の低温成長と積層方向スイッチン
グ, 第 60 回応用物理学関係連合講演会,
29p-F2-19, p06-205 (2013). (神奈川工大)
10. 沖村邦雄, 渡部 智, 坂井 穰: ガラス基
板上 M2 相 VO₂ 薄膜の結晶構造変態と金
属-絶縁体転移特性, 第 60 回応用物理学関
係連合講演会, 29p-F2-18, p06-204 (2013).
(神奈川工大)
11. Md. Suruz Mian and Kunio
Okimura : Vanadium Dioxide Film Growth
on Titanium Metal Layer on Si (100) by
Inductively Coupled Plasma Assisted
Sputtering Method, MJIT-JUC Joint
Symposium 2012 (MJJS 2012) Proceedings,
ESE-8-pp.1-4, (2012, Nov.21). (MJIT, UTM,
KL, Malaysia)
12. Nurul Hanis Azhan and Kunio Okimura :
Electrical Properties of Vanadium Dioxide
Thin Films on Silicon Substrate with
Metal-Insulator Transition, MJIT-JUC Joint
Symposium 2012 (MJJS 2012) Proceedings
ESE-8-pp.1-4, (2012, Nov.21). (MJIT, UTM,
KL, Malaysia)
13. 鈴木康史, 沖村邦雄: 反応性スパッタ法
によるマグネリ相酸化バナジウム薄膜の
堆積と相転移特性, 第 53 回真空に関する

- 連合講演会予稿集, 15P-16, (2012, Nov.15).
(甲南大学ポートアイランドキャンパス)
14. 渡部 智, モハメッド シュルズミヤ, 沖村邦雄, 坂井穰: ストレス誘起 M_2 相 VO_2 薄膜の電子状態と相転移特性, 第 73 回応用物理学学会学術講演会予稿集, 12a-C13-4, p06-136 (2012). (愛媛大学・松山大学)
15. モハメッド シュルズミヤ, 沖村邦雄: ICP 支援スパッタ法による Ti/Si(100)上への VO_2 薄膜の低温成長, 第 73 回応用物理学学会学術講演会, 12a-C13-5, p06-137 (2012). (愛媛大学・松山大学)
16. モハメッド シュルズミヤ, 沖村邦雄: ICP 支援スパッタ法による金属膜上への VO_2 薄膜の成長と積層方向スイッチング特性, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 17p-F6-12, p.06-185(2012). (早稲田大学)
17. 渡部 智, 沖村邦雄, 坂井穰: ICP 支援スパッタ法におけるストレス誘起 M_2 相 VO_2 薄膜の成長とその特性, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 17p-F6-13, p06-186 (2012). (早稲田大学)
18. 鈴木康史, 沖村邦雄: 反応性スパッタ法によるマグネリ相を含む低酸化度バナジウム酸化膜堆積, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 17p-F6-14, p06-187 (2012). (早稲田大学)
19. 鈴木康史, 沖村邦雄: c 面サファイア基板上バナジウム酸化膜におけるマグネリ相を含む相共存モデル, 第 52 回真空に関する連合講演会予稿集, 17P-39, (2011, Nov.17). (学習院大学)
20. T. Watanabe, Md. Suruz Mian, K.Okimura and J. Sakai: Growth of phase transition VO_2 films with M_2 phase in inductively coupled plasma assisted reactive sputtering, 15th International Conference on Thin Films, P-S2-44, p262 (2011,Nov.10). (KyotoTERSSA)
21. Md. Suruz Mian and Kunio Okimura, Growth

of vanadium dioxide thin films with metal-insulator transition on CoCrTa/Si at low temperature, 15th International Conference on Thin Films, P-S2-33, p82 (2011, Nov.10). (Kyoto TERSSA)

22. 渡部 智, モハメッド シュルズミヤ, 沖村邦雄: ICP 支援スパッタ法による M_2 相 VO_2 薄膜の成長と相転移特性, 第 72 回応用物理学学会学術講演会予稿集, 1a-ZK-1, p06-172 (2011). (山形大学)
23. 鈴木康史, 沖村邦雄: サファイア c 面基板上にスパッタ成膜した V_2O_3 薄膜の相転移特性と膜中ストレスの影響, 第 72 回応用物理学学会学術講演会予稿集, 1a-ZK-3, p06-174 (2011). (山形大学)
24. K.Okimura and Y. Suzuki: Effects of phase coexistence and stress on the metal-insulator transition of V_2O_3 films grown on c-plane sapphire in reactive sputtering, 11th International Conference on Sputtering & Plasma Processes (ISSP2011) TF 1-5, (2011, July8) (Kyoto research Park).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)
取得状況(計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等
なし

6. 研究組織

- (1)研究代表者
東海大学・工学部・教授
沖村邦雄
研究者番号: 0 0 1 9 4 4 7 3
- (2)研究分担者
なし
- (3)連携研究者
なし