

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656225

研究課題名(和文) 低速多価イオンビーム照射によるガラス材の電気伝導度のスイッチング現象の研究

研究課題名(英文) Investigation of resistive switching on glass under irradiation of slow highly charged ion beam

研究代表者

池田 時浩 (Ikeda, Tokihiro)

独立行政法人理化学研究所・仁科加速器研究センター・専任研究員

研究者番号：80301745

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：ガラスは絶縁体として知られ、内部抵抗率は非常に高く、表面抵抗率も含め絶縁性が高い。厚さが0.1～1 mmほどのソーダライムのガラス板では実用的には電流は流れないとも見なせる。この高い絶縁性を可逆的に低くするようなスイッチング制御ができれば、極めて絶縁性の高いスイッチング素子を実現する。本研究では、制御に電場を用いるが、真空中でガラス板に多価イオンマイクロビームを照射してピンポイントに帯電させ、その反射イオンの軌道から帯電の様子、すなわち抵抗率が電場強度に応じてヒステリシスを持つスイッチングをしている可能性をとらえ、モデル計算とも一致することを示した。

研究成果の概要(英文)：Glass is known as typical insulator, whose volume and surface resistivities are extremely high. For example, electric current cannot flow practically through a 0.1-1 mm-thick soda-lime glass plate. If the switching of this high resistivity can be controlled, switching devices with huge resistivity would be realized. In this study, employing slow highly charged ion microbeams, we charged a point-like region on a glass plate in vacuum and measured the trajectories of the reflected ions. Analyzing the trajectories taking into account the dynamic charge-up distribution, it turned out that the resistivity depends on the strength of the electric field induced by the charge and shows possibility of a hysteretic switching loop, which was reproduced by a model calculation.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子電気材料工学

キーワード：多価イオンビーム ガラス 絶縁体 電気伝導度 スwitching現象

## 1. 研究開始当初の背景

絶縁体や半導体の電気抵抗スイッチングは1968年のOvshinskyの論文[1]を契機として、現在も電子デバイスを目指した実験的および理論的研究が精力的に行われている。不揮発性メモリー候補のいくつかの物質では、例えば印加電圧を上昇させていくと高抵抗状態(High-Resistance State; HRS)から、あるところで低抵抗状態(Low-Resistance State; LRS)となり(スイッチング)、印加電圧が減少してもしばらく低抵抗状態が続くというヒステリシスを示すことが特長である。実験的には材料の新規開発がなされてきた歴史があり、アモルファスカルコゲナイドやマンガン酸化物、さらにペロブスカイト型の構造を有するものなど幅広い。スイッチングには電圧印加だけでなく、光や電場も用いられている。また、理論方面ではモット転移を仮定したモデルや、“再構築可能な電流ヒューズ”を備えたフィラメントなどが扱われている。これは物性物理のテーマとしての興味だけではなく、スイッチングやメモリーデバイスの開発も目指しているため激しい国際競争となっている表れである。

このようなデバイスの多くは薄い絶縁体膜を使用しており、薄膜作製技術を駆使して実験に用いている。薄膜を用いるメリットの一つとして、印加する電圧が比較的小さくても、膜厚が小さければ電場の大きさは大きくとれることがあげられる。一方、もっと安価で入手可能な絶縁体製品として市販のガラス製品がある。例えばスライドガラスは安価であるばかりでなく、化学組成、物理的仕様は厳しく管理されており、また、安定に供給されている。このようなバルクのガラスでスイッチング現象が研究されたことはないが、フィラメントモデルではバルク的な厚さでも起こるとされている。バルクのガラスでこの現象が理解できれば多くの絶縁体の絶縁破壊を回避あるいは制御することにもつながる。

このガラス板に高い電場を与えるには、表と裏の間に高い電圧を印加する必要がある。しかし、通常、ガラス板の縁近傍で表面放電が発生し目的とする電圧や電場を得ることは難しい。そこで、真空槽内でガラス面の中央部(縁から遠い部分)にピンポイントでイオンビーム照射を行えば、ガラス厚さにもよるが、kV程度の電圧を印加することができる。

このピンポイント照射に関しては、我々は、テーパー型ガラスキャピラリーによるマイクロビーム生成法の開発[2-4]に取り組んできた。従って、ここに来て低速多価イオンのマイクロビームが利用でき、新たな電荷の注入方法が使える。このことも研究を押し進めるきっかけとなった。

[1] S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* 21,

1450 (1968).

- [2] T. Ikeda *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 89, 163502 (2006).  
 [3] Y. Iwai *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 92, 023509 (2008).  
 [4] 池田時浩, 他, *RADIOISOTOPES* 58, 9, 617 (2009).

## 2. 研究の目的

前述のとおり、ガラスは絶縁体として知られ、内部抵抗率は $10^9 \sim 10^{16} \Omega \text{m}$ (理科年表)で、金属( $10^{-8} \sim 10^{-6} \Omega \text{m}$ )と比べると非常に高く、表面抵抗率も含め絶縁性が高い。厚さが1 mmほどのソーダライムのガラス板では実用的には電流は流れないとも見なせる。しかしながら、この高い絶縁性を可逆的に低くするようなスイッチング制御が実現できれば、極めて絶縁性の高いスイッチング素子を実現する。本研究では、制御に電場を用いるが、既存の方法とは異なり、真空中で多価イオンマイクロビームを照射してピンポイントに帯電させる。ビームエネルギーをkeVオーダー(低速と呼ぶ)にすることで、サンプル内部にはイオンは侵入できず内部の損傷はない。本研究の目的は、絶縁性が高いガラス板などの電気抵抗のスイッチングについて実験的な知見を得ること、および、低速多価イオンマイクロビーム照射によるピンポイント帯電法の確立である。

## 3. 研究の方法

本研究に先立ち、ソーダライムガラス板のペアを0.1 mmの隙間で重ねて作製し、一種の平たいキャピラリーとし、真空中にて、その隙間に低速多価イオン(13 kV加速の $\text{Ar}^{8+}$ ビーム)を通す実験を行った。ガラス板ペアの下流端は数 mrad 持ち上がり入射ビームに対してティルトした置き方になっている。ガラスは絶縁体であるのでペアの内側は帯電し、イオンは帯電電場から反発を受けて軌道が曲げられ、ガラス内側表面に触れることなく下流へ通過することができる。もし金属板ペアであれば局所的な帯電とはならず、また、電荷が金属板ペア支持部分を経由して逃げてしまう場合は、この低速のイオンは内部で反射されず通過できない。実験開始時は、徐々にガラス内側表面の帯電が大きくなっていき、ガラス板ペアを通過するイオン電流が確認された。ところが予期せぬことに、入射ビーム強度が一定でも、通過ビーム強度は100秒のオーダーの極めて精確な周期でON/OFFを繰り返し、周期は入射強度に反比例した。すなわち、ガラス板内側表面の帯電はある電場強度を超えると速やかに放電に転じ、これを繰り返したと考えざるを得ず、温度による抵抗変化では説明がつかない。

本研究は、この実験的事実を説明するために、ガラス板の抵抗値、誘電率、耐電圧値な

どが既知の典型的な値であっても、ヒステリシスを持つ電気抵抗スイッチングモデルを導入すれば、ON/OFF を繰り返し、周期と入射強度との関係を再現することから始めた。

次に、前述の2枚ガラス板ペアの実験では、入射イオンは、そのほとんどが下側のガラスに衝突することから、上側のガラス板は帯電にはあまり関与していないと考え、上側のガラス板を外し、下側の1枚だけのセットアップとした。このようにすることで、散乱後、上側のガラス板によって遮られ下流に運ばれなかったイオンの軌道もわかるようになる。

一方、低速多価イオンマイクロビームによるピンポイント照射が照射法の一つとして導入された。ピンポイント照射により、サンプル端の照射による端での放電を防ぎ、さらに照射イオン数を減らしても、帯電密度の向上で電場強度を上げることができる。ピンポイント照射で照射位置を特定し、イオン数を減らすことで2次元位置敏感型検出器が使い、1個1個のイオンの軌道が再構築できる。イオンの軌道は表面の帯電に強く影響されるため、帯電強度の変化を反映すると考えられる。

低速多価イオンマイクロビーム生成は困難とされ、今までほとんど例は無いが、その突破口として、我々が開発してきたガラスキャピラリーを用いることで実現した。本研究において1  $\mu\text{m}\phi$  のオーダーのビーム径で要求される照射強度は数 100 イオン/秒であるが[5]、ガラスキャピラリーを用いれば、毎秒 6,000 イオン以上の強度が得られ、ガラスキャピラリー通過後であっても初期運動エネルギーや初期価数の損失は実用レベルでは無視できる[2]。また、ガラスキャピラリーを使えば、静電レンズによる集束に比べ照射位置の特定が容易である。

このようにして、照射および散乱後のイオンの軌道を再構築し、入射強度によって散乱イオンの軌道がどのようにかわるかが、実験的に確かめられ、ピンポイント照射によって印加された電圧を評価することができる。

- [5] ここで、必要な帯電電荷密度は 0.2  $\text{nC}/\text{mm}^2$  と見積もった。これは、160  $\text{Ar}^{8+}/\mu\text{m}^2$  に対応し、ガラス板裏面をグラウンドレベルにした場合、表面では $\sim\text{kV}/\text{mm}$  の電場となる。

#### 4. 研究成果

(1) ヒステリシスを持つ電気抵抗スイッチングモデル：図1のようなヒステリシスループを導入し、ビーム照射開始直後 A では、電場の大きさは小さく、放電による漏れ電流；

$J_1 = (\text{電気伝導度 } \sigma) \times (\text{電場 } E)$ 、  
も非常に小さい。ここで  $\sigma$  は体積抵抗率  $\rho$  の逆数である。照射が続くと帯電が進みそれに

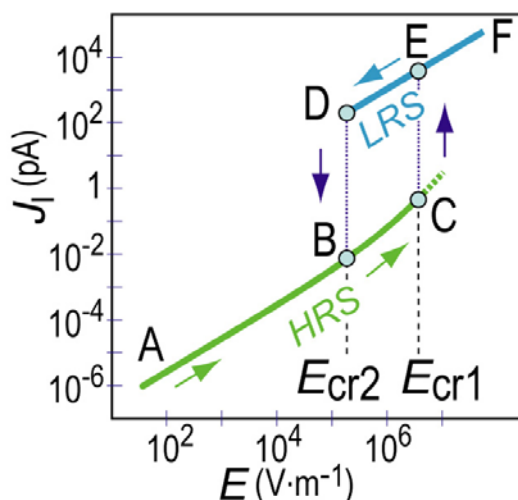


図1：放電電流と電場の関係



図2：実験セットアップ

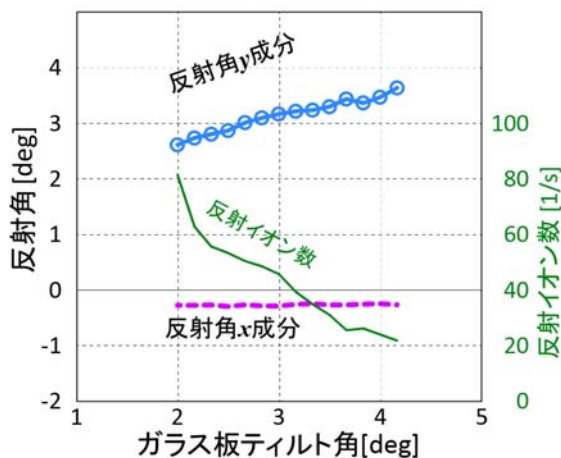


図3：反射角とティルト角の関係

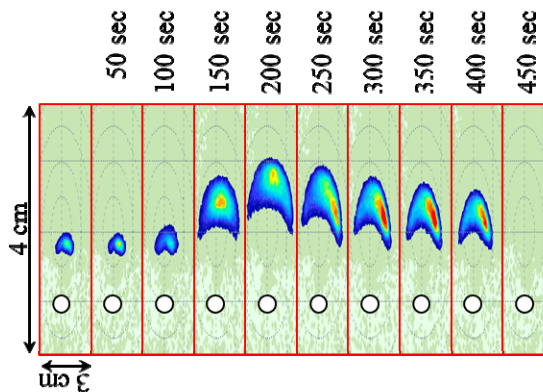


図4：動的反射の様子

ともなつて  $J_1$ ,  $E$  は  $A \rightarrow B \rightarrow C$  (絶縁体フェーズ; High-Resistance State; HRS) に沿って徐々に大きくなる。ところが、C、すなわち、しきい値電場 ( $E_{cr1} = 4 \times 10^6$  V/m) に達すると (金属フェーズ; Low-Resistance State; LRS) にジャンプする。 $J_1$  は瞬時に4桁も上昇するため、帯電量が急激に減り電場  $E$  も減少に転じるが、 $E$  から  $D$  に向かい、 $D$  にて、もう一つのしきい値電場 ( $E_{cr2} = 2 \times 10^5$  V/m) まで減少してやっと絶縁体フェーズに復帰する (図1)。この時、ガラスの物性値の標準的な値として照射前の  $\sigma_0 = 1.1 \times 10^{-14}$  Ω/m、金属フェーズでの  $\sigma_{metal} = 4.4 \times 10^{-10}$  Ω/m = const.、比誘電率  $\epsilon_r = 7$  を仮定した。本研究では、これらのより具体的な数値を使うことで、振動的通過電流の周期、および、その周期の入射ビーム強度依存性を再現することに成功した。〔雑誌論文③④⑤、学会発表⑨⑩〕

(2) 実験セットアップ: 図2のように13 kV加速の  $Ar^{8+}$  ビームを、ティルトさせた1枚ガラス板に照射し、散乱によって前方に進んだイオンの到着位置を位置敏感型検出器にて測定した。ガラス板はソーダ石灰ガラス製で厚さは0.14 mmである。〔雑誌論文①②等、学会発表①~⑧; 次項も含む〕

(3) 静的反射: 入射強度を100~150 (counts per second; cps) に抑え、反射角のティルト角依存性を調べた (図3)。ティルト角の増加に比べると反射角の増加は鈍く、ガラス板の上空で反射されていることが予想される。帯電の電場は  $E = 5.7 \times 10^5$  V/m と推測され、計算で求められた値  $E(model) = 8 \times 10^5$  V/m とほぼ同じであった。

(4) 動的反射: 入射強度を600~750 cpsにまで増やしティルト角を固定して、散乱イオンの到着位置の時間変化を観察した。図4は、反射ビームスポットを50秒間隔のスナップショットで表示したものである。すると、スポットがMCP上をガラス板から離れる方向に移動していく現象が観測された。そして、ある程度離れた位置で固定され、その後、ビームスポットが消失し、しばらくすると、また、小さなスポットが現れ、ガラス板から離れる方向に移動していった。そして、これが繰り返された。これらのことは、ガラス板上の帯電分布が刻々と変動していることを物語っている。スポットの消失は、すなわち、帯電が放電に転じたと考えることができる。入射ビーム強度から考えて放電する電圧には頻繁には達しないはずであるので、一度、“ソフトな”絶縁破壊が起こり、破壊経路のほんの一部だけ残したパスがガラスのバルクあるいは面内に生じ、その一部残った絶縁箇所が、周りの電場に応じて抵抗値を変化させていると考えれば矛盾がない。ソフトな絶縁破壊が起こる電場は  $E = 2.2 \times 10^6$  V/m と推測され、計算で求められた値  $E(model) =$

$4 \times 10^6$  V/m とほぼ同じであった。このようなパスをフィラメントと呼ぶが、ReRAM (resistance random access memory) 素子と同じ現象が、ソーダ石灰ガラスでも実現するというを示唆している。また、MCP上で観測された振動パターンは、最初の上板がある実験と同じ geometry を仮定すると、振動的通過の挙動とよく一致することも確認できた。よって、低速多価イオンビームを絞って窓ガラス等の材質であるソーダ石灰ガラスにピンポイント入射すると ReRAM と同様の現象が起こる可能性を示すことができた。

今後の展望: 帯電領域のビーム軸長さを厳密にするため、サンプルのビーム軸方向の長さを短くする、などして、被照射エリアの局所化に努めていく。

ソーダ石灰ガラスで抵抗スイッチング現象が確認されること自体予想外であったが、厚みや組成(誘電率も)を変えることで、耐電圧に優れた絶縁性の高いスイッチング素子の作製が期待できるだけでなく、その他抵抗値の大きい絶縁材料において、絶縁破壊を起こす前における程度放電を促すことで高電圧装置の重大な破損を未然に防ぐ技術にもつながると期待される。

また、イオンビームを用いた原子物理学と物性物理や材料科学は今まであまり接点はなかったが、この学際的な研究によって高抵抗のガラスでデバイスの可能性を示すという共通の目的を持つ意義は大きい。また、電荷をサンプル表面の特定の場所のみに直接付与するという方法の確立は、物性研究の新しいツールの供給となり得る。

## 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5件)

- ① K. Motohashi, T. Ikeda (4名中3番目), “Highly charged ion scattering on single-crystalline (0001) and (000-1) zinc-oxide surfaces”, Vacuum, 査読有, 104, 2014, 22-28, DOI: 10.1016/j.vacuum.2013.12.017
- ② C.L. Zhou, T. Ikeda (14名中3番目), “Transmission of slow highly charged ions through glass capillaries: Role of the capillary shape”, Phys. Rev. A, 査読有, 88, 2013, 050901(R), DOI: 10.1103/PhysRevA.88.050901
- ③ 池田時浩, “総説 ガラスキャピラリー光学系のビーム通過特性とマイクロビーム応用”, 原子衝突学会誌, 査読有, 10, 5, 2013, 125-144, [http://www.atomiccollision.jp/collision/syoutotsu/13\\_1005s.pdf](http://www.atomiccollision.jp/collision/syoutotsu/13_1005s.pdf)
- ④ T. Ikeda (7名中1番目), “Application of keV and MeV ion microbeams through tapered

glass capillaries”, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, 399, 2012, 012007,

DOI: 10.1088/1742-6596/399/1/012007

- ⑤ Tokihiro Ikeda (6名中1番目), “Resistive switching induced on a glass plate by ion beam irradiation”, Nucl. Instrum. Meth. B, 査読有, 287, 2012, 31-34,  
DOI: 10.1016/j.nimb.2012.06.001

[学会発表] (計10件)

- ① Tokihiro Ikeda, “A Plenary Presentation: Transmission characteristics of keV highly charged ions and MeV light ions through single tapered glass capillaries” (招待講演), 20<sup>th</sup> International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC-20), Warrina Cove, South Australia, Australia, Feb. 20<sup>th</sup> (2014).
- ② 池田時浩, “ガラス板表面の帯電による低速多価イオンビームガイド”, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学常三島キャンパス, Sep. 26<sup>th</sup> (2013).
- ③ Tokihiro Ikeda, “Application of ion microbeams produced by tapered glass capillary optics” (招待講演), Institute of Physics, Moscow State University, Moscow, Russia, Aug. 29<sup>th</sup> (2013).
- ④ Tokihiro Ikeda, “Application of ion microbeams through tapered glass capillary optics” (招待講演), The 21<sup>st</sup> International Conference on Ion-Surface Interactions, Yaroslavl, Russia, Aug. 23<sup>rd</sup> (2013).
- ⑤ Tokihiro Ikeda, “Microbeams through tapered glass capillary optics” (招待講演), Seminar in Institute for Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, China, Aug. 1<sup>st</sup>, 2013.
- ⑥ Tokihiro Ikeda, “Dynamic features of slow highly charge ion beam guided with a glass surface”, ICPEAC2013 (XXVIII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions), Lanzhou, China, Jul. 29<sup>th</sup>, 2013.
- ⑦ Tokihiro Ikeda, “Ion-beam guiding in insulators Dynamic features of slow highly charge ion beam guided with a glass surface” (招待講演), ICPEAC2013 (XXVIII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions), Lanzhou, China, Jul. 29<sup>th</sup>, 2013.
- ⑧ Tokihiro Ikeda, “Dynamic features of slow highly charge ion beam guiding with glass surface”, ICACS-25 (25th International Conference on Atomic Collisions in Solids), Kyoto, Japan, Oct. 24<sup>th</sup>, 2012.
- ⑨ Tokihiro Ikeda, “Resistive switching induced on a glass plate by ion beam irradiation”, IUMRS International Conference on Electronic Materials 2012, Yokohama, Japan,

Sep. 25<sup>th</sup>, 2012.

- ⑩ Tokihiro Ikeda, “Guiding of Slow Highly Charged Ions through Tapered Glass Capillaries”(招待講演), 26<sup>th</sup> Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases, Zrenjanin, Serbia, Aug. 28<sup>th</sup>, 2012.

[図書] (計1件)

- ① 池田時浩 (共著), オーム社, “マイクロビームアナリシス・ハンドブック”, (2014), 708 (71-73).

[その他]

ホームページ等

<http://www.riken.jp/ap/nanobeam/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

池田 時浩 (IKEDA, Tokihiro)

独立行政法人 理化学研究所・仁科加速器  
研究センター・専任研究員

研究者番号：80301745

### (2) 研究協力者

小島 隆夫 (KOJIMA, Takao M.)

独立行政法人 理化学研究所・山崎原子物  
理研究室・専任研究員

研究者番号：90211896

本橋 健次 (MOTOHASHI, Kenji)

東洋大学 理工学部・生体医工学科・准教  
授

研究者番号：50251583