

新しい準安定酸化チタンの相転移制御と 光・電子デバイス応用

吉松 公平*

Control of Phase Transition in New Titanate for Optoelectronic Applications

Kohei YOSHIMATSU*

The information society has developed along with the progress of Si semiconducting devices. Owing to the limitation of the progress, the development of new electronic devices is urgent. Transition-metal oxides that show phase transition are a candidate material for the devices. In this study, we focused on a new metastable titanate of λ -phase Ti_3O_5 , which shows multiple phase transitions. External stimuli of pulsed laser and voltage were used to control the phase transitions of λ -phase Ti_3O_5 films. The photo-induced phase transition from the β - to λ -phase was achieved by pulsed-laser irradiation. The voltage-induced phase transition also appeared in two-terminal devices, which was interrupted to be temperature-induced phase transition induced by joule heat.

1. 研究背景

情報社会は、Si 半導体デバイスの微細化により発展してきた。しかし、ムーアの法則に従う微細化は限界を迎えており、新たなメカニズムで動作する電子デバイス開発は急務である。遷移金属酸化物が示す相転移を利用するモットロニクスは、従来の半導体エレクトロニクスを凌駕する高速・低消費電力のデバイスとして期待されている。数多の遷移金属酸化物の中で、安価で安全な酸化チタンは汎用的なデバイス材料として最適である。

酸化チタンの1つ Ti_3O_5 は5つの結晶多形を持ち、光・電氣的性質が各相で大きく異なる。加えて、多彩な外場刺激により相転移を示し、準安定な λ 相ではパルス可視光照射により最安定な β 相との間で永続的かつ可逆な光誘起相転移を示す。そのため、 λ 相 Ti_3O_5 は光記録媒体への応用が期待されている。光記録材料は新しい電子デバイスである相変化メモリへの応用も検討されており、 λ 相 Ti_3O_5 は光・電子デバイスへと応用可能な新しい準安定酸化チタンといえる。準安定な特徴から、 λ 相 Ti_3O_5 はナノサイズの多結晶試料しか合成できない欠点があった。そこで我々は、基板応力による構造安定化が可能なエピタキシャル薄膜技術を用い、大面積かつ単結晶の λ 相 Ti_3O_5 の合成に初めて成功した。そこで本研究では、 λ 相 Ti_3O_5 薄膜で発現する相転移の外場制御を行ない、光・電子デバイス応用の検証を目的とした。

2. 実験

λ 相 Ti_3O_5 薄膜はパルスレーザ堆積法を用いて合成した。 TiO_2 単結晶を原料とし、 LaAlO_3 (110)基板上に基板温度 1100°C 、Ar 圧力 1×10^{-4} Torr の条件で薄膜を堆積した。X 線回折測定、Raman 分光測定、透過型電子顕微鏡測定から、合成した薄膜が λ 相 Ti_3O_5 単結晶であることを明らかにした。詳細な薄膜の合成条件と構造解析は参考文献²⁾に記載されている。

光誘起相転移は、ナノ秒のパルス幅を持つ Nd: YAG レーザの2倍波(波長: 532 nm)を用いて室温で行った。集光レンズとアッテネータを用い、エネルギー密度 $< 600 \text{ mJ/cm}^2$ の条件で薄膜にレーザを照射し、照射前後の変化を光学顕微鏡および顕微 Raman 分光測定から明らかにした。

電圧誘起相転移は、 λ 相 Ti_3O_5 薄膜の2端子デバイスを用いて行った。フォトリソグラフィと CHF_3 ガスを用いた反応性イオンエッチングにより薄膜を微細加工し、スパッタリング法により Au/Ti 電極を堆積することでデバイスを作製した。様々なサイズ(チャンネル幅、チャンネル長ともに $10 \sim 100 \mu\text{m}$) のデバイスへ直流電圧を印加することで相転移を発現させた。光誘起相転移と電圧誘起相転移は室温かつ大気環境下にて行った。光学顕微鏡と顕微 Raman 分光測定も室温で行った。

3. 結果と考察

3-1. レーザ照射による光誘起相転移

図 1(a)にレーザ照射後の Ti_3O_5 薄膜の光学顕微鏡像を示す。エネルギー密度 200 mJ cm^{-2} 以上で照射痕が見られた。ここでは、光誘起相転移の発現を一括で観測するため、 λ 相と β 相が混在した試料を用いた。レーザ照射前後の顕微鏡像の比較から、照射前のピンクの領域が青へと色変化しており、相変化を示唆している。そこで結晶相決定のため、顕微 Raman 分光測定を行った[図 1(b)]。その結果、レーザ照射前に β 相であった部分が、照射後に λ 相へと光誘起相転移していることが明らかとなった。ナノ粒子試料¹⁾では、 β 相から λ 相への転移は λ 相から β 相への転移と比べ、低いエネルギー閾値を持つ。そこで、薄膜試料で λ 相から β 相への光誘起相転移を発現させるため、高エネルギー密度のレーザ照射を行った。その結果、 400 mJ cm^{-2} 以上で薄膜表面が黄色へと色変化を示したものの、顕微 Raman 分光測定では薄膜由来のピークが全く観測されなかった。すなわち、高密度のエネルギー照射では薄膜がアブレーションされ、非晶質 TiO_x の形成を示唆している。これは、1) レーザ照射条件が不適切、2) 薄膜試料では λ 相から β 相への光誘起相転移が発現しない、の両者が考えられ、さらなる実験検証が必要である。

3-2. 電圧印加による相転移

図 2(a)に λ 相 Ti_3O_5 薄膜デバイス(チャンネル長 $\sim 15 \mu\text{m}$)の電流電圧曲線を示す。低電圧領域ではオーミック特性を示し、高電圧領域ではチャンネル幅に応じた閾値電圧で電流値が急激に増大する電圧印加の相転移が見られた。オーミック特性を示す低電圧領域の解析結果を挿入図に示す。電気伝導度はチャンネル幅に比例し、一般的なオームの法則に従うことがわかる。高電圧領域で相転移を発現する臨界電圧や臨界電流も素子サイズに比例したが、その直線は原点を通らずオフセット値を持つ。これは、熱拡散を考慮したジュール熱による温度相転移で理解できる。図 2(b)に相転移発現時のジュール熱のデバイスサイズ依存性を示す。小さな素子では下地基板への熱拡散の影響が高く、相転移には大きなジュール熱を必要とするが、素子サイズが大きくなると熱拡散の影響が小さくなり、臨界ジュール熱 $\sim 10 \mu\text{W } \mu\text{m}^{-2}$ で温度相転移が発現することを意味している。

4. まとめ

本研究では、多彩な相転移を示す Ti_3O_5 の光・電子デバイス応用を目指し、薄膜へのパルス可視光と電圧印加による相転移制御を行なった。パルス可視光照射では Nd:YAG の 2 倍波レーザを照射することで、 $\sim 200 \text{ mJ cm}^{-2}$ のエネルギー閾値で β 相から λ 相への光誘起相転移発現が明らかとなった。一方で、 λ 相から β 相への相転移は観測されなかった。電圧印加の相転移では、素子サイズに応じた臨界電圧で急激な電流増加が見られた。臨界電圧と電流の素子サイズ依存性の解析から、基板への熱拡散を考慮したジュール熱による温度相転移で理解できることが明らかとなった。これらの結果は、光・電圧印加により Ti_3O_5 の相転移を制御することで、新しい光・電子デバイスが実現するものと考えられる。

REFERENCES

- 1) S. Ohkoshi, *et al.*, *Nat. Chem.*, **2** (2010) 539.
- 2) K. Yoshimatsu, *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **22** (2022) 703.
- 3) A. Ould-Hamouda, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **608** (2014) 106.

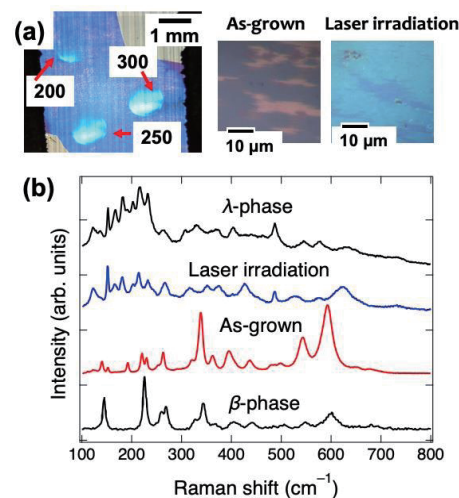


図 1 Ti_3O_5 薄膜へのレーザ照射による光誘起相転移。(a) レーザ照射後の Ti_3O_5 薄膜の光学顕微鏡像。数値はエネルギー密度 (mJ cm^{-2}) を示す。(b) レーザ照射前後の顕微 Raman スペクトル。比較として、 β 相と λ 相のスペクトルも示した³⁾。

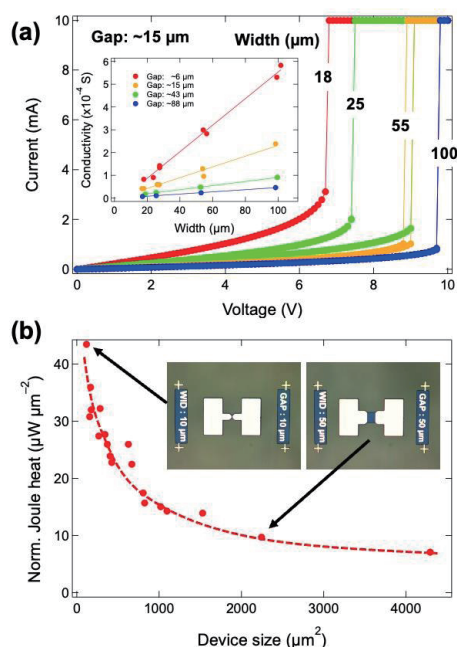


図 2 Ti_3O_5 薄膜への電圧印加による相転移。(a) 二端子電流電圧特性。挿入図はチャンネル幅に対する伝導度のプロット。(b) 相転移を発現するジュール熱のデバイスサイズ依存性。挿入図はデバイスの顕微鏡写真。