

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「次世代エレクトロニクスデバイスの創出
に資する革新材料・プロセス研究」
研究課題「機能性酸化物を用いた
界面相転移スイッチングデバイスの開発」

研究終了報告書

研究期間 平成19年10月～平成25年3月

研究代表者：秋永広幸
((独)産業技術総合研究所ナノエレクト
ロニクス研究部門・研究部門付、
ナノデバイスセンター・センター長)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

デバイス作製において界面の存在は不可避である。本チームでは、機能性酸化物からなる界面に特有な現象をデバイス動作原理として活用すること、またその動作実証を行う事を目指して研究開発を行った。研究体制は、(1) 金属／絶縁性酸化膜の界面電子状態に関する学術的理解を進める石橋グループ、(2) 機能性酸化物の電流誘起酸化還元反応を動作原理とした電子デバイスを開発し、その動作実証を図る秋永グループ、(3) 強相関電子系酸化物をチャンネル材料にした 3 端子型界面電子相転移スイッチデバイスを開発し、その動作実証を図る赤穂グループからなる 3 グループを設置した。秋永、赤穂両グループは、機能性酸化物の成膜及び微細加工をするプロセス開発、特に、機能性酸化物デバイスに電界を印加する技術を共同で開発して研究開発の効率化と高度化を行った。また、全く新しい現象をデバイス動作に応用する過程で必要となる物理的、化学的な考察を行うに当たり、石橋グループが開発している第一原理計算を援用した。チーム全体の成果は、金属／酸化物界面の電気的特性を電流と電界によってその界面に酸素欠損を導入することで制御可能であること、強相関電子系酸化物をチャンネルに用いたトランジスタにおいて電界誘起キャリアで電子相転移を制御できることを実証したことである。以下、それらの成果をより詳細に説明する。

電流誘起酸化還元反応を動作原理とした電子デバイス開発に関しては、酸化チタン TiO_2 と金属との接合界面を実験対象として選択した。まず、電流誘起の金属／酸化物界面準位形成メカニズムを明らかにするため、整流特性の金属材料依存性について詳細な評価を実施した結果、 TiO_2 と金属電極界面の電気特性は、電極材料の電気陰性度により分類できることを明らかにした。金属電極材料として、n 型半導体である TiO_2 に対してショットキー接合界面の形成が可能な材料である Pt を用いた場合、第一原理計算により Pt 電極との界面からの距離の関数として酸素空孔形成エネルギーの定量的な見積もりを行ない、バルク TiO_2 での結果と比較し、界面近傍で酸素空孔が形成されやすい事が明らかになった。また、各位置に酸素空孔が存在する状態を仮想的に結び、酸素空孔の拡散の活性化エネルギーを見積もる計算を行なって電子デバイス設計に生かした。これらの学術的理解のもとにプロセス開発を進め、Pt / TiO_2 / Pt ダブルショットキー界面構造にて、それぞれの界面における整流特性を、オーミック接触とショットキー接触との間で不揮発に変化させられることを実証した。さらに開発されたプロセス技術を用いて、Steep Slope 他の特性を期待できる 3 端子スイッチ素子の開発を行った。トランジスタ特性に対する酸化チタンとゲート酸化物界面におけるダイポールの効果を明らかにするなど要素技術の開発を進め、事業期間中に、 10^7 台の大きな ON/OFF 比を示すトランジスタの開発に成功し、当グループではこのトランジスタを Redox Transistor と名付けて研究開発を継続している。

強相関電子系酸化物をチャンネルに用いた電界効果トランジスタはモットトランジスタと呼ばれている。このモットトランジスタの開発に関しては、(1) 第一原理計算を援用したチャンネルに好適な強相関電子系酸化物材料の開発、(2) 高濃度のキャリアをチャンネルに蓄積する技術の開発、(3) プロトタイプデバイスによる動作実証を行った。その結果、材料開発においては、①キャリア濃度の増加により、広い温度領域で抵抗が減少し、金属に転移するもの、②ある温度において、数桁にわたる大きな抵抗変化をともなう金属-絶縁体転移を示し、その転移温度が外場やキャリア濃度により変化するものという 2 つの分類を行い、タイプ①として電子ドープ型のマンガン酸化物である $CaMnO_3$ と $SmCoO_3$ 、タイプ②としてニッケル酸化物の $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$ がチャンネル材料に適していることを見出した。これらの材料について、パルスレーザー法により高品質のエピタキシャル薄膜の作製を行い、イオン液体を用いることで強い電界を印加できるという特長を持つ電気二重層トランジスタ構造を用いて、その電子相転移を電界で制御すること、さらにその実証を室温で行うことに成功した。予期せぬ成果としては、強相関電子系酸化物からなるチャンネル層に電界を印加した際には、界面から 20nm 以上も深くまで一様にキャリアが誘起される、即ち、電界誘起の電子相転移が一様に発現していると

いうことが明らかになった。通常の半導体トランジスタにおいては電界誘起によって表面(界面)にだけキャリアが誘起されることと比較して、極めて大きな違いである。当グループでは、さらにモットトランジスタの固体素子化に向けて研究開発を続けている。

(2) 顕著な成果

1. モットトランジスタ(Mott Transistor)の開発

S. Asanuma, P.-H. Xiang, H. Yamada, H. Sato, I. H. Inoue, H. Akoh, A. Sawa, K. Ueno, H. Shimotani, H. Yuan, M. Kawasaki, and Y. Iwasa, "Tuning of the metal-insulator transition in electrolyte-gated NdNiO₃ thin films", Applied Physics Letters 97, 142110-1-3 (2010).

P.-H. Xiang, S. Asanuma, H. Yamada, I. H. Inoue, H. Sato, H. Akoh, A. Sawa, K. Ueno, H. Yuan, H. Shimotani, M. Kawasaki, and Y. Iwasa, "Strain-Mediated Phase Control and Electrolyte-Gating of Electron-Doped Manganites", Advanced Materials 23, 5822 (2011). (DOI: 10.1002/adma.201102968).

概要: 電気二重層トランジスタ構造を用いて、(1)電界により金属 - 絶縁体転移温度を制御することに成功、(2)電界により金属 - 絶縁体転移を誘起することに成功するとともに室温動作も実現し、モットトランジスタ開発に必要な要素技術の一つを確立した。強相関電子系酸化物では電界誘起キャリアが均一に広がることを世界に先駆けて報告した。

2. 強相関電子系酸化物材料の電子状態に関する学術的理解

H. Ohnishi, T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi and K. Terakura, "Spin-canting in lightly electron-doped CaMnO₃", Phys. Rev. B 85, (2012) 165128. (DOI: 10.1103/PhysRevB.85.165128).

概要: CaMnO₃に、低濃度の電子ドープを行なった際に現れる弱強磁性の起源を、2成分スピノール形式による第一原理計算により解明した。相変化に伴うスイッチング現象の発現機構に対応しており、意義深い。また、拘束付き乱雑位相近似と最局在ワニエ関数を用いることにより、当該物質の電子相関の強さを調べた。

3. 電界による金属/半導体界面電気特性の制御

発明者: 島 久 外 3名(特許登録査定済、米国 2012.12、日本国 2013.3)

概要: 当発明は、素子製造後も、その素子に与える電気的信号にて整流特性を任意に変えることが可能な、機能性酸化物半導体を用いた整流用ダイオードを提供するものである。当CREST事業では、この技術を応用したトランジスタの開発も行った。

§ 2. 研究構想

(1) 当初の研究構想

デバイス作製において界面の存在は不可避である。本研究計画では、機能性酸化物からなる界面に特有な現象をデバイス動作原理として確立する事を目指した。研究開発開始当初は、以下の2題目(それぞれに2項目)の設定を行った。

1、金属／遷移金属酸化物界面の電子状態制御

【1-①、金属／絶縁性酸化膜の界面電子状態に関する学術的理解】

【1-②、不揮発・極性反転可能な2端子デバイスの開発】

2、界面における強相関相転移を利用したスイッチ機能の開発

【2-①、界面相転移スイッチデバイスを実現するための要素技術開発】

【2-②、3端子型界面相転移スイッチデバイス動作実証】

1、「金属／遷移金属酸化物界面の電子状態制御」について

【1-①、金属／絶縁性酸化膜の界面電子状態に関する学術的理解】

第一原理計算を駆使し、金属／絶縁性酸化膜における界面構造を求め、永年の課題とされてきた酸素欠陥や金属欠損などの界面における格子欠陥制御の指針を得ることを目標にした。

より具体的には、まず界面の構造・電子状態を明らかにし、デバイス特性に大きな影響を与えるショットキー障壁高や誘電率分布を計算で求めることを目指した。また、酸化物の物性制御に重要である点欠陥の形成エネルギー・拡散の活性化エネルギーが界面の存在によりどう変化するか調べると共に、点欠陥の存在がショットキー障壁高や誘電率分布にどのような影響を与えるかの知見を獲得し、さらに、上記の項目に対する電場の影響を解明することを目指した。

遷移金属酸化物においては、磁気秩序、軌道秩序、格子変位、伝導特性が密接に絡み合っており、これらの自由度のどれかを直接的に制御することにより、他の自由度が間接的に制御される。そこで、これら強相関電子系特有の効果を計算に取り込むことによって遷移金属酸化物界面での相制御の機構を解明し、また、自由度を制御する外場にあたるものとして、接合相手の物質、電場、格子欠陥を設定し、界面相転移スイッチデバイス動作設計への指針を与えることを目指した。

【1-②、不揮発・極性反転可能な2端子デバイスの開発】

本研究項目では、電流誘起の金属／酸化物界面準位形成メカニズムを明らかにするとともに、その界面準位を積極的に活用するための技術を開発した。より具体的には、電界あるいは電流誘起により2元系酸化物半導体界面に形成される欠陥を利用して、不揮発に極性が反転するダイオード素子を開発し、その動作を実証することを目指した。より具体的には、不揮発性電流誘起極性反転ダイオード素子の実証ができていることを第1のマイルストーンとともに、素子作製のみならず、少なくともi線ステッパーレベルで到達可能な集積化プロセスの開発も目指した。また、酸化物では不純物や欠陥の導入によってその誘電率が大きく変化することを利用して、不揮発に誘電率を変えることができるダイオード素子を開発し、その動作を実証することを目標とした。

2、「界面における強相関相転移を利用したスイッチ機能の開発」について

【2-①、界面相転移スイッチデバイスを実現するための要素技術開発】

従来、強誘電性を持つ酸化物をゲート絶縁膜として用いた不揮発性電界効果トランジスタの実現に向けて様々な試みがなされてきたものの、金属／強誘電体酸化物界面で誘電分極が減少したり、あるいは界面準位を介したリーク電流による不揮発性消失などの問題が避けられなかつた。本研究計画では、酸化物界面をチャンネルに活用するスイッチ素子によってこれらの問題を解決するため、(1)遷移金属酸化物／シリコン界面の安定化、(2)電極金属と金属相酸化物界面の接触抵抗低減、(3)シリコンテクノロジーとの整合性が高く、かつ高集積化可能なプロセス開発を実施する。より具体的な対象材料の選択として、「1-②」に対応する2元系遷移金属酸化物、及び「2-②」に対応する強相関電子系酸化物に的を絞ることにした。

【2-②、3端子型界面相転移スイッチデバイス動作実証】

電子・スピン・軌道秩序が競合した強相関電子系酸化物の界面では、電荷移動により劇的な電子・磁気相変化が発現する。例えば、異なる強相関酸化物絶縁体(モット絶縁体)を接触させると、その界面で電荷移動が起こり、界面に強磁性金属相が誘起される場合がある。本研究項目では、このような強相関界面の相転移を外場により誘起し、スイッチ機能を制御することを目指した。より具体的には、電荷注入により電子相転移を誘起可能かどうかの検証を行うとともに、実際にデバイス構造を作製して動作実証を行うことを本CREST事業の最終目標とした。

(2)新たに追加・修正など変更した研究構想

まず、平成 21 年 2 月 6 日に実施された研究進捗報告会にて、

- (1) 強相関系デバイスの ON/OFF 比、外部電極による制御の可否追求に集中すること。
- (2) 微細化など負担の重いステップへ行く前にデバイス動作の可能性を実証すること。
- (3) 電界誘起の相転移を実験的に実現することを最優先してはどうか。
- (4) 高い電界を印加する方法として、電気二重層を使うなどさまざまな方法が考えられる。
- (5) 相転移を電場もしくは電荷注入によって誘起できるという点を原理実証して欲しい
(例えは極低温でも、特殊な試料構造でも構わない)。

というコメントがあった。これらのコメントを受けて、まず「2-①」のテーマを中止し、その分のエフォートを「2-②」に集中することにした。「2-①」では、主にシリコン基板上でデバイスを作製するための要素技術開発を行っていたが、シリコン基板上に良質なエピタキシャル酸化物薄膜を作製することが困難であることから、“シリコン基板上”という境界条件を外して研究を実施することにした。また、当面の間は室温動作にもこだわらないことにした。(注:平成 22 年度に低温で電子相転移の実証を行った後、平成 23 年度には室温でも動作実証に成功している。)

平成 22 年 11 月 12 日に行われた中間評価においては、「当面、本質的な性能優位性を原理実証することに力点を置く」というコメントが出された。より具体的には、

- (1) 強相関電子系酸化物チャンネル層における電場誘起キャリアの均一な深さ方向分布や不揮発機能の発現などの課題について、科学的なアプローチを進める。
- (2) イオン液体を用いた電気二重層による強相関電子相転移制御の実証を固体素子で行うこと挑戦すること。
- (3) TiO_2 を用いた Redox トランジスタに関して、Steep Slope 他の特性を用いた低消費電力用素子デバイス構造の提案、実証などを強化する。

とされた。即ち、次世代デバイスの候補として期待される特性で優位性・新規性の検証を行うことが事業後半の課題とされた。

さらに、「理論グループが材料選択や物性予測などに注力することを期待する。」とのコメントも出されたことから、平成 23 年度には理論グループによる「1-①」のテーマにおいて、より具体的な強相関電子系酸化物材料の物性予測を進めるとともに、平成 23 年度から 24 年度にかけて、「1-②」を担当する酸化物プロセス開発メンバーと「2-②」の成膜・微細加工プロセスを行っているメンバーとの連携を強化することで、固体トランジスタにおける強相関電子相転移制御の実証を目指した。即ち、「2-①」のテーマを再開し、固体素子化を目指したことになる。「1-①」による強相関電子系酸化物材料の物性予測を強化した結果、平成 23 年度には室温におけるモットトランジスタ動作の実証に成功した。また、「1-②」と「2-②」の連携を強化した結果、強相関電子系酸化物材料と high-k 酸化物層とのヘテロ接合を用いた固体トランジスタにおいて、強相関電子相転移制御の実証に成功しつつある。

§ 3 研究実施体制

(1)「秋永」グループ

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
秋永 広幸	独立行政法人産業技術 総合研究所 ナノエレクト ロニクス研究部門・ナノデ バイスセンター	研究部門付・ センター長	H19.10～H25.3
島 久	独立行政法人産業技術 総合研究所 ナノエレクト ロニクス研究部門・ナノデ バイスセンター	研究部門付・ 主任研究員	H19.10～H25.3
浅沼 周太朗	独立行政法人産業技術 総合研究所 ナノエレクト ロニクス研究部門・ナノデ バイスセンター	研究部門付・ 研究員	H24.4～H25.3 赤穂グループと の兼務
Zhong Ni	独立行政法人産業技術 総合研究所 ナノエレクト ロニクス研究部門	特別研究員	H20.4～H24.3
堂田 泰史	独立行政法人産業技術 総合研究所 ナノ電子デ バイス研究センター	特別研究員	H22.4～9
大塚 照久	独立行政法人産業技術 総合研究所 ナノエレクト ロニクス研究部門	特別研究員	H24.4～H25.3
長谷川 齊	独立行政法人産業技術 総合研究所 ナノエレクト ロニクス研究部門	テクニカルスタッフ	H24.4～H25.3

②研究項目

【不揮発・極性反転可能な2端子デバイスの開発】

金属電極／遷移金属酸化物接合からなるダイオード素子において、所望の整流性を示す接合を形成するための酸化物成膜技術を開発し、不揮発・電流誘起極性反転を実証する。また、機能性酸化物をチャンネル層に用いた新MOS構造の研究開発を行う。これらの研究を遂行する過程で、素子作製と機能実証のみならず、開発された素子及びその機能が、少なくともi線ステップレベルで到達可能な集積化が可能なことも示す。

【界面相転移スイッチデバイスを実現するための要素技術開発】

界面を制御したSi基板上強相関電子系遷移金属酸化物薄膜に対し、微細化デバイス作製プロセス技術を開発する。

(2)「赤穂」グループ

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
赤穂 博司	独立行政法人産業技術 総合研究所 評価部	首席評価役	H19.10～H25.3 H23.3まで産業 技術総合研究所

			強相関電子科学 技術研究コア・コ ア代表
澤 彰仁	独立行政法人産業技術 総合研究所 電子光技術 研究部門	研究グループ長	H19.10～H25.3
井上 公	独立行政法人産業技術 総合研究所 電子光技術 研究部門	主任研究員	H19.10～H25.3
佐藤 弘	独立行政法人産業技術 総合研究所 先進パワー エレクトロニクス研究センタ ー	研究チーム長	H19.10～H25.3
Xiang Ping-Hua	独立行政法人産業技術 総合研究所 電子光技術 研究部門	特別研究員	H20.4～H24.3
浅沼 周太朗	独立行政法人産業技術 総合研究所 電子光技術 研究部門	研究員	H21.4～H25.3
鬼頭 愛	独立行政法人産業技術 総合研究所 電子光技術 研究部門	テクニカルスタッフ	H22.4～H25.3
豊崎 喜精	独立行政法人産業技術 総合研究所 電子光技術 研究部門	テクニカルスタッフ	H24.4～H25.3

②研究項目

【界面相転移スイッチデバイスを実現するための要素技術開発】

集積化可能な界面相転移スイッチデバイスの実現に向けて、界面を制御した Si 基板上に高品位ゲート絶縁層と強相関酸化物電極が形成できる、強相関電子系遷移金属酸化物成膜プロセス技術を開発する。

【3 端子型界面相転移スイッチデバイス動作実証】

デバイスプロセス技術を駆使して、強相関電子系酸化物を用いた 3 端子型界面相転移デバイスを試作し、電荷注入による電子相転移制御の検証を行い、デバイス動作の実証を目指す。

(3)「石橋」グループ

②研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
石橋 章司	独立行政法人産業技術 総合研究所 ナノシステム 研究部門	研究グループ長	H19.10～H25.3
寺倉 清之	独立行政法人産業技術 総合研究所 ナノシステム 研究部門	研究顧問	H22.4～H25.3 H22.3まで北陸 先端科学技術大 学院大学・特別 招聘教授

織田 望	独立行政法人産業技術 総合研究所 ナノシステム 研究部門	主任研究員	H19.10～H23.3
橋本 保	独立行政法人産業技術 総合研究所 ナノシステム 研究部門	研究員	H19.10～H23.3
田村 友幸	独立行政法人産業技術 総合研究所 ナノシステム 研究部門	特別研究員	H19.10～H22.3
塚原 宙	独立行政法人産業技術 総合研究所 ナノシステム 研究部門	特別研究員	H20.4～H21.10
大西 宏昌	独立行政法人産業技術 総合研究所 ナノシステム 研究部門	特別研究員	H22.4～H25.3
Weng Hongmin	北陸先端科学技術大学 院大学・先端融合領域研 究院	助教	H19.10～H22.3
Hou Zhufeng	北陸先端科学技術大学 院大学・先端融合領域研 究院	産学官連携研究 員	H20.10～H22.3

②研究項目

【金属／絶縁性酸化膜の界面電子状態に関する学術的理解】

経験的パラメータに拘らない第一原理計算手法を用いて、

- ・遷移金属酸化物における点欠陥形成エネルギーを求め、主要な欠陥種とその生成しやすさを明らかにする。
- ・点欠陥拡散の活性化エネルギーを求め、移動が容易な欠陥種を明らかにする。
- ・界面の構造およびショットキー障壁高さなどの電子物性パラメータを求める。また点欠陥がそれらに及ぼす影響を調べる。
- ・界面を含む系で誘電率の微視的プロファイルを明らかにする。また点欠陥がそれらに及ぼす影響を調べる。
- ・以上の特性について、有限電場を印加した場合の影響・変化を明らかにする。
- ・以上の特性について、電子相関を考慮した場合の影響・変化を明らかにする。

§ 4 研究実施内容及び成果

研究開始当初は4グループで4テーマを担当する体制であったが、事業の進捗に伴い、また領域アドバイザーのコメントを取り入れて、研究目標の絞り込みと再設定、そして研究計画の再構築を行った。その結果、平成23年度より、3グループで3テーマを担当する体制になった。本章では、3テーマ体制になってからの整理で、当事業全期間にわたる研究実施内容を記載する。

4. 1 金属／絶縁性酸化膜の界面電子状態に関する学術的理解 (産業技術総合研究所 石橋グループ)

(1)研究実施内容及び成果

経験的パラメータに拠らない第一原理計算を駆使して、研究課題「機能性酸化物を用いたナノ界面相転移デバイス開発」に資すべく、素材となる遷移金属酸化物の電子相の予測、さらには、相制御の可能性の探索を行なった。

まず、事業開始段階では、電子状態計算用のプログラムとしては、産総研の石橋を中心を開発してきたQMASと、北陸先端大の尾崎が中心に開発してきたOpenMXの利用を想定して各種の評価を行った。QMASは平面波基底を用いる精度の高い計算を可能とするが計算の負荷が大きい。一方、OpenMXは通常のノルム保存の擬ポテンシャル法に基づき局在原子軌道を基底としており計算負荷が小さいが、精度について、特に新規の系に適用する場合には、確認をする方が安全である。デバイス応用を念頭においていた大規模な系を扱うことになると、OpenMXの活用も考えられたので、この手法がLaVO₃のような軌道秩序が重要な系の電子状態をどの程度正しく記述できるかを検証した(表1)。

表1、LaVO₃における磁気秩序間の全エネルギーの差を異なる手法によって比較したもの。殆どの場合にOpenMXの結果は標準的な平面波基底の計算手法に基づくものとよく一致することが分かった。なお、OpenMXと他の方法ではUの入れ方に違いがあるため、比較する際のUの値が異なっていることに注意する必要がある。

$\Delta E(\text{meV/f.u.})$		FM	A-AF	C-AF	G-AF
GGA	Ref. 1	35	44	0	52
	WIEN2k	38	22	0	82
	OpenMX	30	28	0	90
GGA+U (U=3.0eV)	Ref. 2	38.3	42.0	0	23.5
	WIEN2k	38.5	41.6	0	18.1
	OpenMX (U=1.5 eV)	33	39	0	30

[Ref.1] H. Sawada, N. Hamada, K. Terakura and T. Asada, Phys. Rev. B 53, 12742 (1996).

[Ref.2] Z. Fang and N. Nagaosa, Phys. Rev. Lett. 93, 176404 (2004).

その後、様々な検討を行い、当事業における主たる研究ツールは、平面波基底+Projector Augmented-Wave(PAW)法およびLDA(局所密度近似)/GGA(一般化勾配近似)に基づく第一原理材料シミュレータQMAS(Quantum MAterials Simulator)となつた。事業開始時には、計算手法高度化の対象として、(LaAlO₃)_n/(SrTiO₃)₂の薄膜について、電子状態計算を行なった。その際、スーパーセルの両端においてポテンシャルが一致するという人為的な境界条件を課せる一般的な手法は、孤立した極性を持つ薄膜の場合には不適切であることに着目し、この問題を克服する処方箋[Ref.3]をQMASに導入した。石橋らは、それをSrTiO₃基板上にLaAlO₃膜を成長させた際の界面の金属化の問

題に適用し、それが適切に扱えることを示した。

[Ref.3] C.A. Rozzi et al., Phys. Rev. B 73, 205119 (2006).

このバンド絶縁体同士の界面が導電性を示すという特異な界面系である $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 積層薄膜(図1参照)について、形式電荷を用いると LaAlO_3 層数とともに発散すると予測される静電ポテンシャルが、電子・イオン的な寄与によりどのように遮蔽されるかを明らかにした。また、n型界面近傍で Ti の 3d_{xy} 軌道の準位が下がり、導電性に寄与することを確認した。直観的な解釈によると、このような場合には界面の金属化に伴う自由キャリア電子の数は formula unit 当たり 0.5 個となるが、実際には一桁小さい数のキャリアしか注入されないことが実験的にも分かっている。我々の計算はこの実験結果と一致しており、自由キャリアの数が少なくとも内部の静電場は十分に遮蔽されることがわかり、その理由を明らかにした。この問題については、多くのモデル理論計算が行われており、界面での電子状態や磁性についての議論がなされているが、それらの殆どが上述の $0.5e/\text{formula unit}$ を仮定しており、そこから得られる結論は現実とは対応していないことを示唆している。また、 $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超格子について、層数と磁気秩序の関係を明らかにした。具体的には、 $(\text{LaMnO}_3)_2/(\text{SrTiO}_3)_1$ 、 $(\text{LaMnO}_3)_2/(\text{SrTiO}_3)_2$ などの超格子について計算した。 SrTiO_3 上では LaMnO_3 の格子定数が面内で平均すると縮み、面間で伸びるので、 t_{2g} 軌道による反強磁性的相互作用の効果が減少するために面間でも強磁性になるという、実験に一致する結果が得られた。また、イジング・モデルによるエネルギーのマッピングを行ったところ、 SrTiO_3 上での LaMnO_3 に比べて、 $(\text{LaMnO}_3)_2/(\text{SrTiO}_3)_1$ や $(\text{LaMnO}_3)_2/(\text{SrTiO}_3)_2$ では有効交換相互作用が大きいことがわかった。これは、界面があることにより Mn の $3z^2 - r^2$ 軌道の占有度が増すことによると理解できる。また、 $(\text{LaMnO}_3)_2/(\text{SrTiO}_3)_2$ 比べて $(\text{LaMnO}_3)_2/(\text{SrTiO}_3)_1$ の方が有効交換相互作用が大きいが、これは周期性による制約のために Mn–O–Mn 角度が後者で大きく、飛び移りが増すことによると考えられる。さらに当事業においては、種々の酸化物の薄膜成長のための基板として用いられる SrTiO_3 において、酸素空孔を対象に、オンサイトクーロン相互作用を考慮した計算を行ない、その構造・電子状態を決定した。既存の計算毎に結果が違うという謎の原因を解明し、また、低温での伝導性や光学遷移を上手く説明する結果を得ている。このほか、誘電率分布について、極性界面を持つ $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3[001]$ 積層超格子と比較のため [011] 積層超格子について、3 次までの非線形項も含めた分極率分布を計算した。その結果、界面の特殊な電子状態に起因する非線形項のエンハンスメントを確認している。

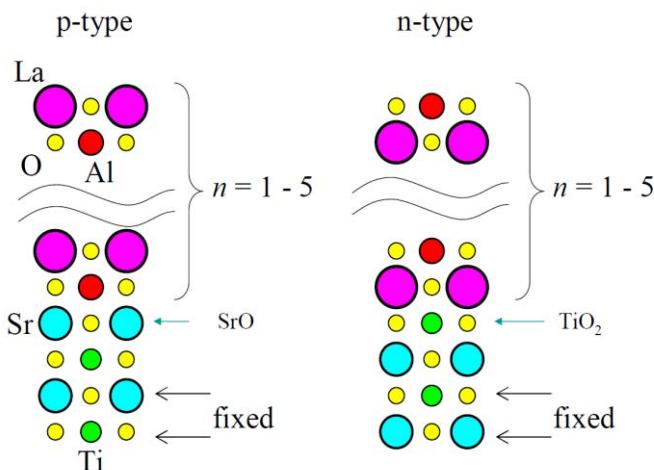


図 1、 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 積層薄膜。

なお、QMASに関しては、本事業を遂行するに当たり生じた様々なニーズに応じて機能拡張を行なった。一例として、ノンコリニア磁性・スピントラカルテクト作用の取り扱うための2成分相対論形式をQMASに実装し、Au(111)表面のラシュバ分裂などが精度良く求められる事を確認している。このプログラム改良により、実験グループが扱っている(Ceドープ)CaMnO₃やRNiO₃(Rは、ランタノイド他)の相図上にしばしば現われるノンコリニアスピントラカルテクト構造を適切に計算することが可能となった。強相関電子系酸化物を取り扱うことによって達成されたQMASの機能拡張は、本事業における大きな成果の一つである。

研究項目「1-②」にて実験対象にしているPt/TiO₂系については、Pt電極との界面からの距離の関数として、酸素空孔形成エネルギーの定量的な見積もりを行ない、バルクTiO₂での結果と比較し、界面近傍で酸素空孔が形成されやすい事を示した(図2参照)。また、各位置に酸素空孔が存在する状態を仮想的に結び、酸素空孔の拡散の活性化エネルギーを見積もる計算を行なった。これらのことと並行して、電子相関の影響を調べた。具体的には、Ti3d軌道についてオンサイトクーロン相互作用Uを経験的に考慮した計算を行なったが、その結果、Uの有無が酸素欠陥由来の電子状態の局在性に大きな影響を与える事を見出し、適切なUの考慮の重要性を確認した。この他、酸素空孔検出スキーム確立の重要性を鑑み、電子エネルギー損失分光(EELS)法適用の是非を探るため、当該スペクトルの計算手法を確立し、O-K端スペクトルにおいて、酸素空孔の有無による強度比の変化を得た。

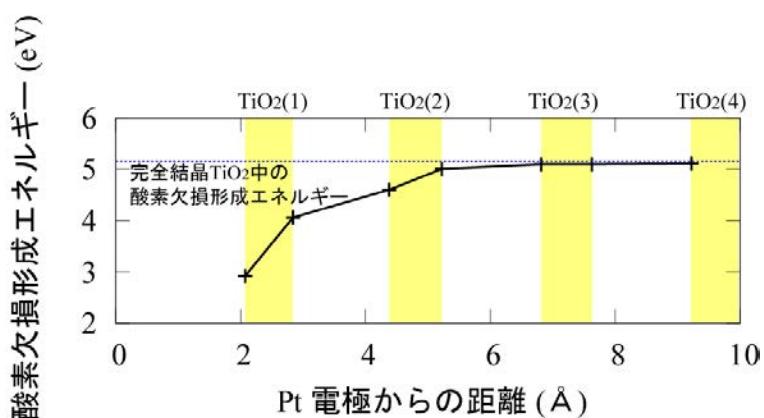


図2、Pt電極からの距離と酸素空孔形成エネルギーの関係。

さらにPt/TiO₂系について、定比組成の場合に構造を計算で決定した後、原子層ごとの電子状態密度を求め、ショットキー障壁高さ(SBH)を評価した。また、Ptに接するTiO₂界面に酸素欠損を1原子層導入した場合にも同様の計算を行ない、酸素欠損によりSBHが劇的に変化することを確認した(図3参照)。

実験グループのターゲットであったマンガン酸化物について、まず、計算精度の検証を行なった。LaMnO₃について、安定構造(特にJahn-Teller歪に着目)と安定磁気秩序を求める。さらに、La4fにオンサイトクーロン相互作用Uを導入した計算を行ない、La4fエネルギーレベルの影響を調べ、安定構造および各磁気秩序相の相対的安定性にほとんど影響しない事を確認した。実際のデバイスでは、基板上にエピタキシャル成長した酸化物が用いられることを鑑み、CaMnO₃やLaVO₃について、エピタキシャル歪(格子定数を人為的に制御)と安定な磁気秩序(+軌道秩序)をコリニア磁性の範囲で調べた。LaVO₃はMn系やNi系(e_g系略称)とは異なり、d電子がt_{2g}軌道のみに存在するため、磁気特性のエピタキシャル歪みの影響もe_g電子系とは質的に全くことなることが分かった。このことは、酸化物デバイスに用いる素材の多様性に貢献する。LaMnO₃については、単に格子定数の制御だけではなく、実際にSrTiO₃との積層構造(超格子)において、層数と磁気秩序の関係を調べた。CaMnO₃では、電子ドープにより弱強磁性が発現すること

とが報告されている。図 4 は、 CaMnO_3 に電子ドープを施した際の、ノンコリニア磁性の発現の様子について、第一原理計算の結果を示したものである。 CaMnO_3 は、ノンドープ状態では、G-タイプと呼ばれる反強磁性秩序(図 4(a)で角度 θ がゼロ)を取る。弱強磁性の起源として、ノンコリニア磁性、あるいは、相分離、という 2 種類の候補が挙げられているが、本研究では、電子ドープに伴い、二重交換相互作用のためノンコリニア磁性が発現することが確認できた。相分離の存在を必ずしも否定するものではないが、ドープした CaMnO_3 の基底状態に関する理解を深めるものであり、電界印加による相変化誘起を目指すに、重要な知見である。さらに、拘束付き乱雑位相近似と最局在ワニエ関数を用いることにより、当該物質における Mn3d 軌道の電子相關の強さを調べ、 $U=2.13\text{eV}$ 、 $J=0.39\text{eV}$ ($U_{\text{eff}}=U-J=1.74\text{eV}$)の値を得た。このように、見積もられた U_{eff} の値は比較的小小さく、上述の LDA の結果で実験結果を良く説明できるということが、合理的であることを意味している。

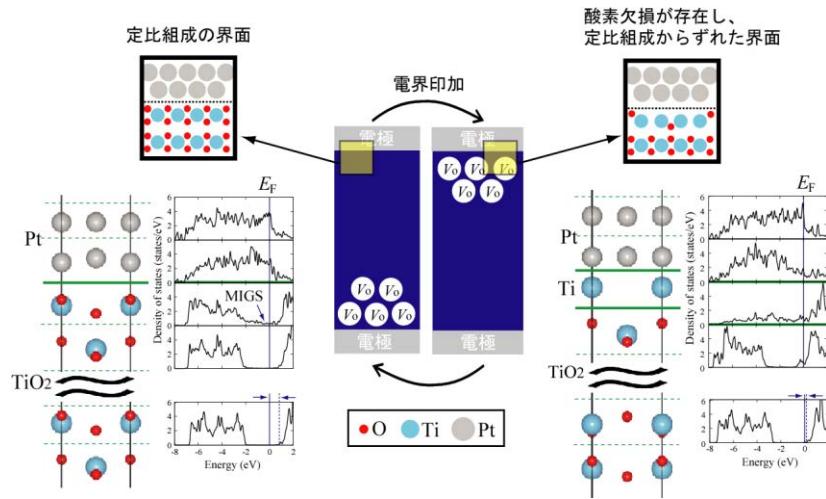


図 3、酸素欠損と SBH の関係。

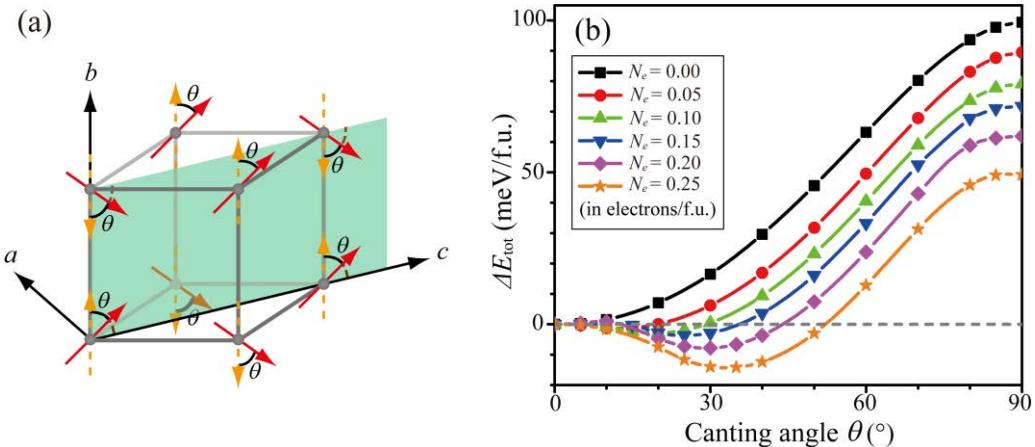


図 4、 CaMnO_3 に電子ドープを施した際のノンコリニア磁性の発現。(a) (キャント) G-タイプ反強磁性秩序の模式図、(b)電子ドープ時の系の相対エネルギーの θ 依存性

次に、実験グループのターゲット材料である RNiO_3 (R=Y, ランタノイド)の第一原理計算による基底状態の解明に取り組んだ。 RNiO_3 は R イオン半径の変化によって電子状態が

変化するバンド幅制御型物質であることから、実験で主たるターゲットとなる NdNiO_3 に加えて、 YNiO_3 及び、 LaNiO_3 についても同様の計算を行ない、安定相を調べた(図 5 参照)。既存の実験・計算結果と矛盾のない結果が得られている。さらに、ニッケルの $3d$ 軌道の電子相関の効果を、第一原理計算に経験的にオンサイトクーロン反発エネルギーを付加する GGA+U 近似を用いて調べ、先行研究等で用いられている U の値(約 6eV)では、 YNiO_3 、 NdNiO_3 で反強磁性解よりも強磁性解が安定化されてしまう問題の存在が明らかになった。また、これらの物質では、スパイラル磁気秩序が実現している可能性も指摘されているが、2 成分相対論形式での計算により、スパイラル磁気秩序の安定解があることを確認した。

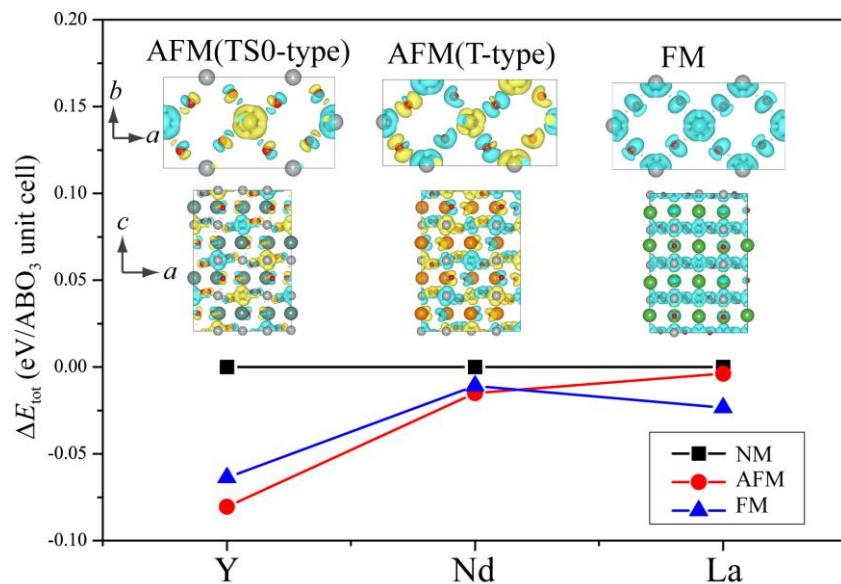


図 5、 RNiO_3 ($\text{R}=\text{Y}, \text{Nd}, \text{La}$)の実験構造における各磁気秩序(非磁性[NM]、反強磁性[AFM]、強磁性[FM])の相対安定性。各 R で非磁性解の全エネルギーを参照値として用いている。図上部は各 R での基底状態におけるスピントピード。 $\text{R}=\text{Y}$ では Ni2 サイトが非磁性(TS0-type)、 $\text{R}=\text{Nd}$ では有限磁気モーメントを持つ(T-type)。

(2)研究成果の今後期待される展開

事業前半に成果に基づく発表論文「J. Phys. Soc. Jpn. 77, 104706 (2008)」、「Phys. Rev. B 80, 195302 (2009)」、「Phys. Rev. B 82, 045124 (2010)」、「Phys. Rev. B 81, 214108 (2010)」は、それぞれ 27 回、13 回、10 回、6 回の被引用実績があり、当事業で得られた成果が、着実に国際的に認知されていることを示している。そのようなことから、機能性酸化物に関わる諸物性の学術的研究に関して、海外機関との連携協議が開始された。本事業を遂行するにあたって主要ツールとして機能強化を図ってきた第一原理材料シミュレータ QMAS は、海外連携による国際展開が期待できる。

また、QMAS に関しては、「京」コンピュータにおける複数の研究課題を遂行するためのツールとして、今後の活躍が期待されている。また、本事業のターゲットである遷移金属酸化物のノンコリニア磁性を扱うために整備を行なった、2 成分相対論形式の計算機能は、省庁横断型の大型磁石プロジェクト(経済産業省・未来開拓研究「次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発」、文部科学省・元素戦略プロジェクト<拠点形成型>)でも活用され始めている。

4. 2 不揮発・極性反転可能な 2 端子デバイスの開発 (産業技術総合研究所 秋永グループ)

(1)研究実施内容及び成果

当グループは、計算グループと密接に連携をとり電流誘起の金属／酸化物界面準位形成メカニズムを明らかにするとともに、その界面準位を積極的に活用するための技術を開発することを目標として研究を行った。より具体的には、電界あるいは電流誘起により 2 元系酸化物半導体界面に形成される欠陥を利用して、不揮発に極性が反転するダイオード素子を開発し、その動作の実証を目指した。

上記の目標を達成するため、電界によるバルク中の格子欠陥の拡散や、電流による格子欠陥生成が可能な機能性酸化物である酸化チタン TiO_2 と金属との接合界面を実験対象として選択し、可逆的かつ不揮発的な極性反転制御を実証するための素子作製と電気特性の評価を行った。金属電極材料としては、n 型半導体である TiO_2 に対してショットキー接合界面の形成が可能な材料である Pt が候補材料としたが、 TiO_2 /金属電極接合界面の電気的特性に関する理解に基づく素子開発を行うため、接合界面の整流特性の金属材料依存性についても詳細に評価した。さらに、開発した素子の機能が、半導体微細化工プロセスを用いた集積化プロセスにスケールし、極微細化された状態でも維持されることを実証するため、i 線ステッパーを用いた微細加工プロセス技術も開発した。

次に、この電流誘起極性反転ダイオード素子の動作実証に関して得られた成果を時系列に沿って説明する。平成 19 年度は、Pt / TiO_2 / Pt ダブルショットキー界面構造にて、それぞれの界面における整流特性を、オーミック接触とショットキー接触との間で不揮発に変化させられることを実証した。平成 20 年度はさらにこの金属／遷移金属酸化物界面の酸化状態を制御することによってその理想係数と酸化状態との相関を明らかにすると共に、酸素欠陥が電界によって移動するモデルを提唱した。図 6 は、このダブルショットキー界面接合にて、整流特性が酸素欠損(Vo)の分布によってどのように変化するかを模式的に表したものである。Pt/ TiO_2 界面の電気的特性を成膜後に電気的に大きく制御できることは機能性酸化物エレクトロニクス分野におけるホットな話題になっており、最近では、さらにこのヘテロ接合を不揮発性メモリのセレクタに用いる研究が開始されている。

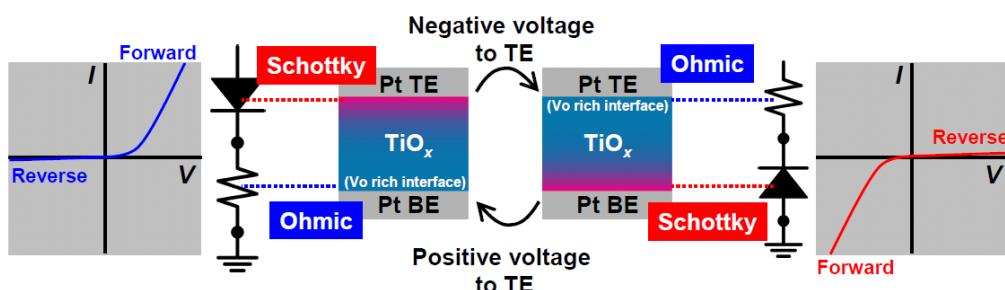


図 6、ダブルショットキー界面接合における酸素欠損分布の変化。TE は上部電極、BE は下部電極。

当研究グループは、平成 21 年度には、電流誘起の金属／酸化物界面準位形成メカニズムを明らかにするため、整流特性の金属材料依存性について詳細な評価を実施した。その結果、図 7 に示すように、 TiO_2 と金属電極界面の電気特性が、電極材料の電気陰性度により分類できることを明らかにした。先に述べたセレクタ用のダイオードとして応用する際に重要な知見となっている。また、平成 22 年度においては、当事業で達成すべきマイルストーンとして設定した Pt / TiO_2 / Pt 素子の i 線ステッパーによる集積化を行い、i 線ステッパーで作製した Pt/ TiO_2 /Pt 素子においても極性反転動作の実証に成功した(図 8)。

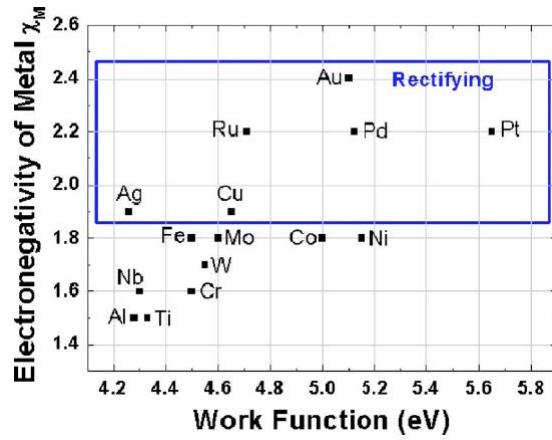


図 7、 TiO_2 との接合界面が整流特性を示す電極材料の分類。横軸は仕事関数、縦軸は電気陰性度であり、枠内の元素は整流特性を示す。

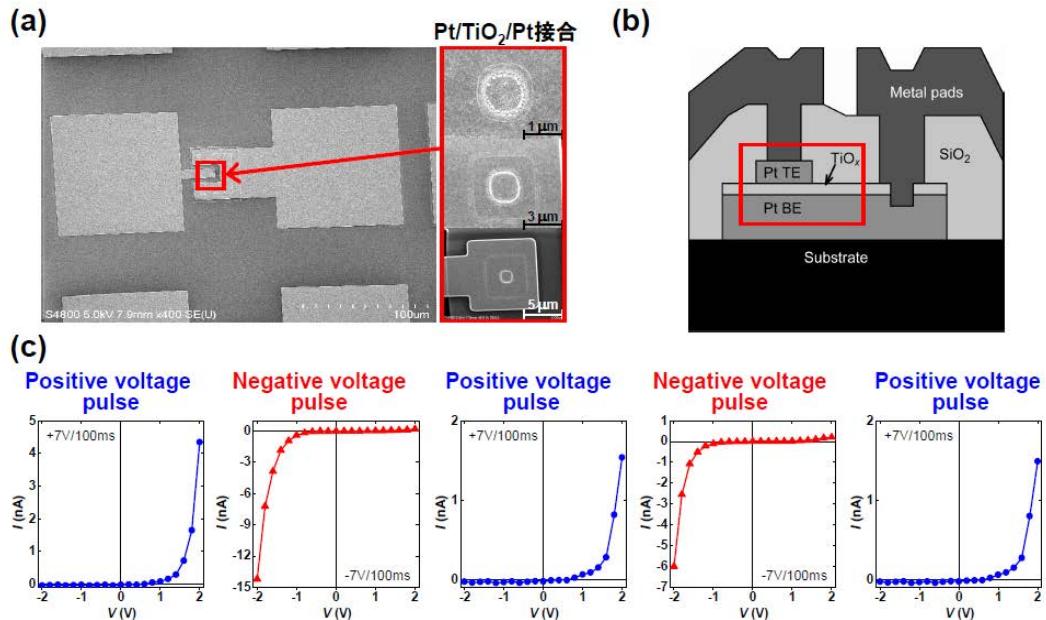


図 8、i 線ステッパーで作製した Pt/TiO₂/Pt 素子の(a)走査電子顕微鏡像および(b)積層構造の模式図と(c) 極性反転動作。素子サイズは 5 μm × 5 μm。TE は上部電極、BE は下部電極。

当研究グループでは、研究総括及び領域アドバイザーの方々との議論をもとに、当初計画を変更し、事業の後半では電界による酸素欠損分布制御技術を活用した 3 端子素子の開発を行った。平成 21 年度からプロセス開発を開始し、平成 22 年度においては、まずソース・ドレイン電極/TiO_x チャンネル界面がオーミック接合となる電極材料として、図 7 の結果をもとに Al 電極を選択し(Al 電極素子)、3 端子素子動作の確認を行った(図 9)。さらに、チャンネルに対するプロセス条件の最適化を推進した。ソース・ドレイン電極/TiO_x チャンネル界面にショットキー接合を導入するためにソース・ドレイン電極として Pt を選択した素子(Pt 電極素子)についても、素子作製・評価を行った。その際には、TiO_x チャンネルに対し、Al 電極素子にて最適化されたプロセス条件を適用した。

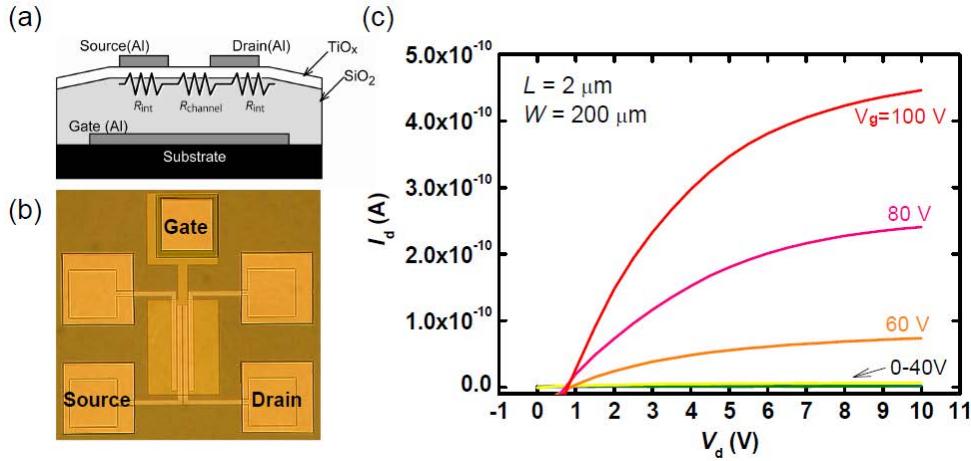


図 9、 TiO_x をチャンネル層に導入した 3 端子素子の(a)模式図、(b)光学顕微鏡写真、および(c) ドレイン電流のゲート電圧による制御。

Al 電極素子は素子作製直後の状態においてもトランジスタ特性を示すが、図 9 に示すように ON 電流が得られず ON/OFF 比が小さいという課題が明らかとなった。そこで平成 23 年度は、 TiO_x チャンネル層および TiO_x チャンネル層/ SiO_2 ゲート絶縁膜界面の状態をコントロールすることによるトランジスタ特性の改善を試みた。ポストアニールの雰囲気や温度に対するトランジスタ特性の変化を精査した。その結果、図 9 の素子を真空雰囲気でアニールすることによって、 10^7 台の大きな ON/OFF 比を得ることに成功した(図 10)。

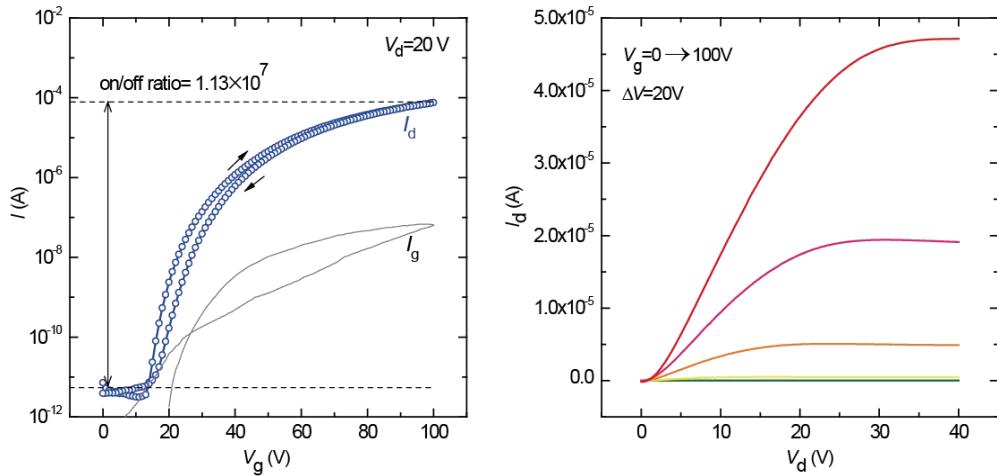


図 10、ポストアニールを実施した Al 電極素子の I_d - V_g および I_d - V_d 曲線。

さらに、 TiO_x 膜の結晶性、および TiO_x チャンネル層/ SiO_2 ゲート絶縁膜界面の状態のアニール温度依存性を X 線回折測定(XRD, X-Ray Diffraction)とフーリエ変換赤外分光測定(FT-IR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy)により調査した。アニールによって、アモルファス状態の TiO_x 膜が部分的にアナターゼ構造に結晶化するとともに、 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 界面における Si-O-Ti の共有結合が減少することが明らかとなった。従来より、新チャンネルトランジスタのチャンネル用材料として期待されている III-V 族化合物半導体とゲート絶縁膜の界面において、これらの材料間の結合によって生じるダイポールがキャリアを散乱し、移動度が低下する原因となることが議論されてきた。今回の結果では前述のように酸素を介した Si と Ti の結合(Si-O-Ti)を減少することによりトランジスタ特性が改善さ

れており、酸化物薄膜間のヘテロ界面においても、酸化物を構成するイオン間の結合状態を制御することが重要であることを示唆する結果である(図 11)。

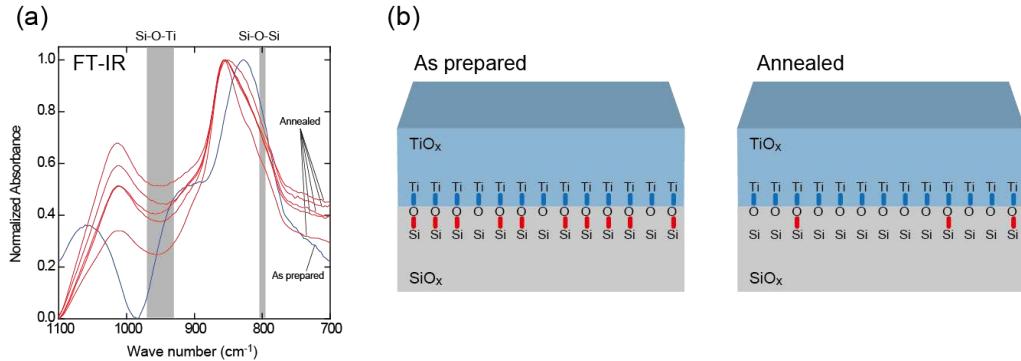


図 11、 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 界面の FT-IR スペクトルおよび(b)アニール前後での Si-O-Ti 結合の模式図。

上記の TiO_x チャンネル部分および $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 界面を改質してトランジスタ特性を向上させるために行うポストアニールについて、プロセスガスを導入しない真空雰囲気ではチャンネル層が著しく低抵抗化し、OFF 電流が増大してトランジスタ特性が劣化する場合もあった。この課題を解決するため、平成 24 年度において、アニールプロセスの信頼性を高めるための開発を遂行した。この過程において、過度の還元によりチャンネルが著しく低抵抗化した素子に再度トランジスタの機能を復元し、所望のトランジスタ特性にチューニングするプロセスの開発に成功している。より具体的には、アニール雰囲気を希薄な低酸素分圧雰囲気とすることによって、アニールプロセスの信頼性を高めることができた。図 12(a)に示す構造を有する Al 電極素子に対して、チャンネルを真空雰囲気で低抵抗化させたのち、低酸素分圧雰囲気でアニールを行った際のトランスファー曲線(I_d - V_g 曲線)のアニール時間依存性が図 12(b)である。この開発では、ボトムゲート電極の微細加工プロセスの影響を最小化し、チャンネル層へのプロセス改善の効果をより明確に観測するため、バックコントラクト電極を堆積した $n^{++}\text{Si}$ 基板をゲート電極として、基板の表面に形成した熱酸化膜をゲート絶縁膜として用いている。アニール時間を増大させると、ON 電流値を維持しながら OFF 電流が減少する。その結果、ON/OFF 比が増大する。さらに、図 12(b)に示すようにサブスレッショルドスイング値(V/decade)もアニール時間に依存して変化する。S 値はアニール時間の増大に伴って減少し、 V_g による電流の増大が急峻となる。アニール温度としては、250°C～350°C程度の広い温度範囲で、同様の結果を確認している。

この低酸素分圧中アニールが TiO_x チャンネル層に与える影響について、膜中酸素分布の観点から評価を行うため、雰囲気を同位体酸素 ^{18}O としてアニールを施した TiO_x 膜(膜厚 50nm)に対して、二次イオン質量分光分析(SIMS, Secondary Ion Mass Spectroscopy)による深さ方向分析を行った。図 13 は、同位体酸素 ^{18}O 中でアニールを施した TiO_x 膜(^{18}O 品)、自然存在比の ^{18}O を含む通常の酸素雰囲気でアニールを施した TiO_x 膜(通常品)、および真空雰囲気でアニールを行った TiO_x 膜(真空アニール品)の ^{18}O と ^{48}Ti の信号強度比の膜中の深さ方向依存性である。SIMS 分析の場合、異なる試料間での単一の元素種に関する比較は困難であるため、相対強度として $^{18}\text{O}/^{48}\text{Ti}$ の値で比較している。 ^{18}O 品では、通常品や真空アニール品と比較して、 TiO_x 膜の基盤との界面近傍まで $^{18}\text{O}/^{48}\text{Ti}$ の値が大きい。SIMS 分析の結果から、低酸素分圧アニールによる TiO_x 膜の穏やかな酸化工程が、真空中アニールによる $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 界面の制御とともに、膜中の酸素量を制御する観点から有効であり、安定的に TiO_x 膜をチャンネルとするトランジスタの特性改善プロセスとして信頼性が高いことが明らかになった。

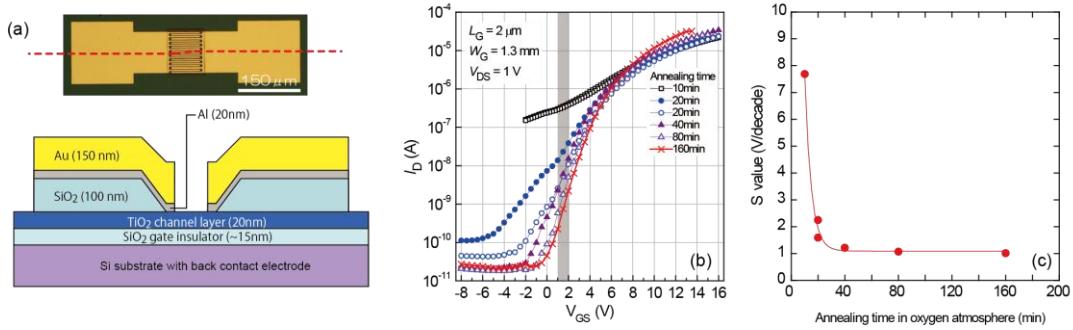


図 12、(a) 低酸素分圧雰囲気アニールの評価に用いた素子構造、(b)トランジスタ曲線のアニール時間依存性、および(c)S 値のアニール時間依存性。S 値は(b)のグラフで灰色にマスキングされた電圧領域に対応したデータから求めた。

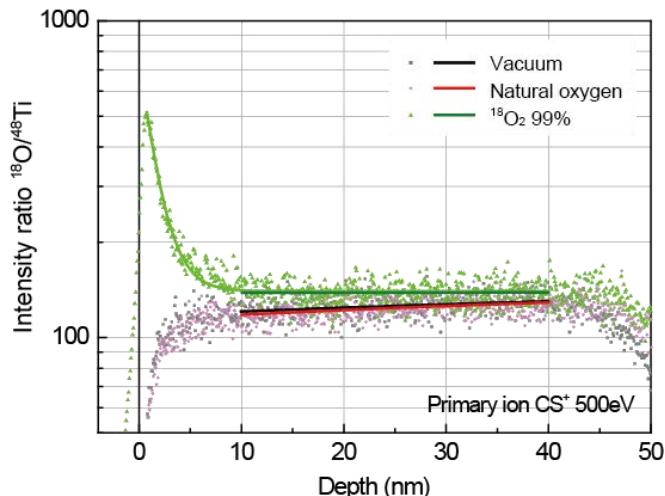


図 13、二次イオン質量分光分析により評価した ^{18}O と ^{48}Ti の信号強度比の膜中の深さ方向依存性。同位体酸素 ^{18}O 中でアニールを施した TiO_x 膜(^{18}O 品)、自然存在比の ^{18}O を含む通常の酸素雰囲気でアニールを施した TiO_x 膜(通常品、Natural oxygen)、および真空雰囲気でアニールを行った TiO_x 膜(真空アニール品、Vacuum)。

低酸素分圧アニール前後でのトランジスタ特性を表 2 にまとめた。適切な雰囲気でのアニールを施すことにより低い OFF 電流を維持したまま TiO_x チャンネルの導電性が改善され、低い V_d でドレイン電流を得ることができるようになる。その結果としてゲート絶縁膜を 15nm にまで薄膜化でき、 V_g の低電圧化も達成した。

表 2、低酸素分圧アニール前後でのトランジスタ特性の比較表

	As prepared	低酸素分圧アニール
ON/OFF 比	10^3	$10^5 \sim 10^6$
$V_{DS} = 5\text{V}$ の ON 電流(A)	2×10^{-10}	$\sim 10^{-6}$
S 値 (V/decade)	20	1~1.5
ゲート絶縁膜	150nm	15nm

表 3、 TiO_2 トランジスタの性能比較表。当事業データを記載するセルは黄色で示した。

channel material	deposition method	deposition temperature	gate insulator	gate electrode	source and drain electrodes	L (um)	W (um)	drain current (A)	on /off ratio	Reference
rutile TiO_2	(substrate)	(substrate)	MgO /LAO	Al	Al	200	200	$10^{-7} \sim 10^{-6}$	10^4	4
anatase TiO_2	PLD	650°C	MgO /LAO	Al	Al	150	750	$10^{-6} \sim 10^{-5}$	10^5	5
anatase TiO_2	PLD	650°C	LAO	Nb:STO	Al	200	500	$\sim 10^{-6}$	10^4	6
TiO_2 (polycrystal + amorphous)	solution process +RTA	RTA at 500~800°C	SiO ₂	Au/Ti	Au/Ti	20	600	$10^{-6} \sim 10^{-5}$	5×10^3	7
amorphous TiO_x	MOCVD	250°C	SiO ₂	n++Si	Al	5	250	$10^{-5} \sim 10^{-4}$	2.7×10^5	8
anatase TiO_x	ALD	250°C	SiO ₂	n+Si	Al	5	5	$10^{-5} \sim 10^{-4}$	4.7×10^5	9
TiO_2	spray pyrolysis	500°C	SiO ₂	Si++	Au, Al	60	1000	$\sim 10^{-3}$	~ 500	10
amorphous TiO_x	reactive sputtering	RT	SiO ₂	Al	Al	2~100	100~200	$\sim 10^{-9}$	$\sim 10^2$	present work
	reactive sputtering	RT	SiO ₂	Al	Al	2~100	100~200	$\sim 10^{-4}$	1.1×10^7	present work
anatase TiO_x	sputtering (ceramics target)	RT	SiO ₂	n++Si	Al	2	1300	$\sim 3 \times 10^{-5}$	1.6×10^6	present work

略語説明:

ALD: Atomic layer deposition

PLD: Pulsed laser deposition

MOCVD: Metalorganic Chemical Vapour Deposition

RTA: Rapid thermal anneal

LAO: LaAlO₃

[Ref.4] M. Katayama *et al.*, Appl. Phys. Lett. 89, 242103 (2006): Tokyo Institute of Technology

[Ref.5] M. Katayama *et al.*, Appl. Phys. Lett. 92, 132107 (2008): Tokyo Institute of Technology

[Ref.6] M. Katayama, *et al.*, Mater Sci. and Engineer. B 148, 19 (2008): Tokyo Institute of Technology

[Ref.7] J.-W. Park and S. Yoo, IEEE Electron Device Lett. 29, 725 (2008): KAIST

[Ref.8] J.-W. Park *et al.*, IEEE Electron Device Lett. 29, 1319 (2008): KAIST

[Ref.9] J.-W. Park *et al.*, IEEE Electron Devcie Lett. 30, 739 (2009): KAIST

[Ref.10] P. H. Wobkenberg *et al.*, Appl. Phys. Lett. 96, 082116 (2010): Imperial College London

(2)研究成果の今後期待される展開

4. 3 端子型界面相転移スイッチデバイス動作実証 (産業技術総合研究所 赤穂グループ)

(1)研究実施内容及び成果

本研究では、ゲート電圧により強相関酸化物チャンネルのキャリア量を制御することで、強相関電子系に特有の金属-絶縁体転移を誘起する電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor: FET)を開発し、チャンネルの抵抗を制御することを目標として、①FET のチャン

ネルに好適な強相関材料の開発、②高濃度のキャリアをチャンネルに蓄積する技術の開発、③プロトタイプデバイスによる動作実証を行った。強相関酸化物をチャンネルとするFETはモットランジスタと呼ばれ、高温超伝導体の発見以降、活発な研究開発が行われてきたが、強相関相転移から期待されるような素子特性は得られていない。その理由として、これまでのモットランジスタの研究開発でチャンネル材料として用いられてきた高温超伝導体の母物質である銅酸化物や巨大磁気抵抗材料のマンガン酸化物では、金属-絶縁体転移を誘起するために1ユニットセルあたり約0.1個のキャリア(電子またはホール)が必要となることがあげられる。これは、チャンネルの厚さが1nmの場合には 10^{14}cm^{-2} 以上もの大量の面電荷密度に相当し、通常のFETに用いられている誘電体ゲートで蓄積できる面電荷量よりも1桁以上大きな値である。したがって、モットランジスタを実現するためには、(i)チャンネル材料として、これまでの銅酸化物やマンガン酸化物に代えて、より少ない電荷注入により金属-絶縁体転移を示す材料の開拓、(ii)大量の電荷が蓄積可能なFET構造の開発が必要である。

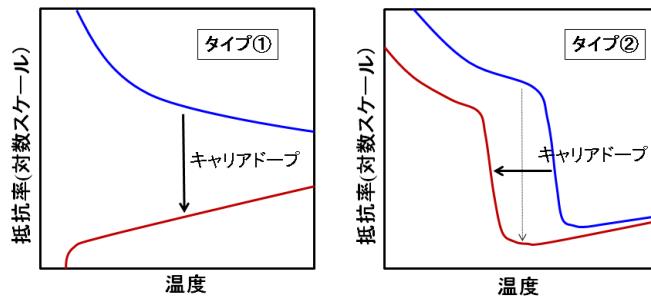


図14、強相関酸化物の金属-絶縁体転移(相転移)のタイプ分け。①キャリア濃度の増加により、広い温度領域で抵抗が減少し、最終的に金属に転移する。②ある温度において、数桁にわたる大きな抵抗変化をともなう金属-絶縁体転移を示し、相転移温度がキャリア濃度により変化する。相転移温度の変化により、相転移温度の下で抵抗が大きく変化。

①新しいチャンネル材料の開拓

新しいチャンネル材料の開拓では、2つの指針により材料の探索を行った。強相関酸化物の金属-絶縁体転移としては、図14に示すような2つのタイプがあり、①キャリア濃度の増加により、広い温度領域で抵抗が減少し、金属に転移するもの、②ある温度において、数桁にわたる大きな抵抗変化をともなう金属-絶縁体転移を示し、その転移温度が外場やキャリア濃度により変化するものがある。これまでの研究では、銅酸化物やマンガン酸化物など①のタイプの金属-絶縁体転移を示す材料がチャンネルに用いられていたが、②のタイプの材料はほとんど研究されていなかった。そこで、本研究では、少量のキャリア注入によりタイプ①の相転移を示す材料と、少量のキャリア注入により相転移温度が大きく変化するタイプ②の相転移を示す材料の探索を並行して行った。その結果、タイプ①として電子ドープ型のマンガン酸化物である CaMnO_3 と SmCoO_3 、タイプ②としてニッケル酸化物の $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ がチャンネル材料に適していることを見出した。これらの材料について、パルスレーザー法により酸化物単結晶基板上にエピタキシャル薄膜の作製を行い、薄膜作製条件の最適化、基板との格子ミスマッチが輸送特性・相転移に与える効果の評価、化学的キャリアドープによる輸送特性変化の評価とスイッチング比などデバイス特性の予備検討を行った。

②電気二重層トランジスタ法のモットランジスタ(強相関酸化物)への応用

本研究では、上記の強相関酸化物に効率良くキャリアを注入することを目的に、ZnO や SrTiO₃ などの酸化物半導体や、(Ga,Mn)As などにおいて、大量のキャリア注入とそれとともに大きな輸送特性の変調に成功している電気二重層トランジスタ法を採用了。薄膜のエッチング条件などプロセス条件の最適化、強相関酸化物に適したイオン液体の選択を行い、上記の材料をチャンネル層とする電気二重層トランジスタ(図 15)を作製し、ゲート電圧によるドレイン電流(チャンネル抵抗)の変化、ゲート電圧印加下における抵抗の温度変化などを評価した。本研究で作製した電気二重層トランジスタは、ゲートにプラスの電圧を印加するとチャンネルに電子が蓄積され、マイナスの電圧を印加するとホールが蓄積される構造となっている。また、イオン液体として DEME-BF₄ [N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium/tetrafluoroborate]を用いたゲートの電気容量は約 10μF(10⁻³Hzにおいて)であり、これはゲートに 2V の電圧を印加すると 10¹⁴ cm⁻² 以上の電荷を蓄積できるに対応する。この面電荷密度は、チャンネル層の厚さが数 nm の場合、1 ユニットセルあたり 0.01~0.03 個の電子またはホールを注入できることに対応し、後で示すように CaMnO₃、SmCoO₃、NdNiO₃ などの金属-絶縁体転移を制御できる量である。

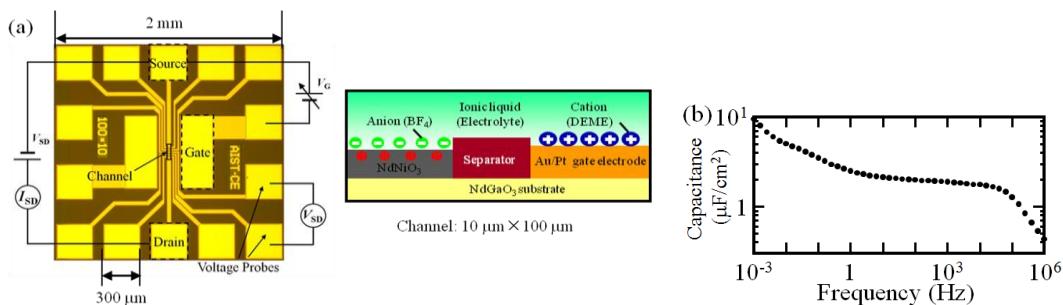


図 15、(a)強相関酸化物をチャンネル層とする電気二重層電界効果素子の顕微鏡写真とチャンネルとゲート部分の断面模式図。(b)作製した素子のゲートのキャパシタンス特性。

③-1 電子ドープ型マンガン酸化物 CaMnO₃チャンネル・モットランジスタ

図 14 のタイプ①の金属-絶縁体転移を示すチャンネル材料として、低濃度のキャリアドーピングにより相転移を示す電子ドープ型マンガン酸化物 CaMnO₃ (CMO)と、化学的キャリアドーピング(Ce ドーピング)した Ca_{1-x}Ce_xMnO₃ (CCMO)の薄膜作製条件の最適化と、輸送特性のキャリア濃度依存性の評価を行った。パルスレーザー製膜法により CCMO 薄膜を格子定数の異なる様々な酸化物単結晶基板上に作製した結果、CCMO 薄膜の輸送特性は基板からのエピタキシャル歪に非常に敏感であり、圧縮歪が加わると金属-絶縁転移の発現するキャリア濃度が、単結晶などバルク材料よりも低濃度側にシフトすることを発見した(図 16)。本発見は、CaMnO₃ において金属-絶縁体転移を誘起するために必要なキャリア濃度を低減化する方法につながる重要な知見である。化学的キャリアドーピングによる輸送特性の変化から、YAlO₃ 基板上に作製した圧縮歪を受けた CaMnO₃ では、1 ユニットセルあたり 0.04 個の電子をドープすることで、金属-絶縁体転移が誘起され、それにともない室温(300K)では約 1/50、50K の低温では 5 枝以上の抵抗変化が発現することが分かった。

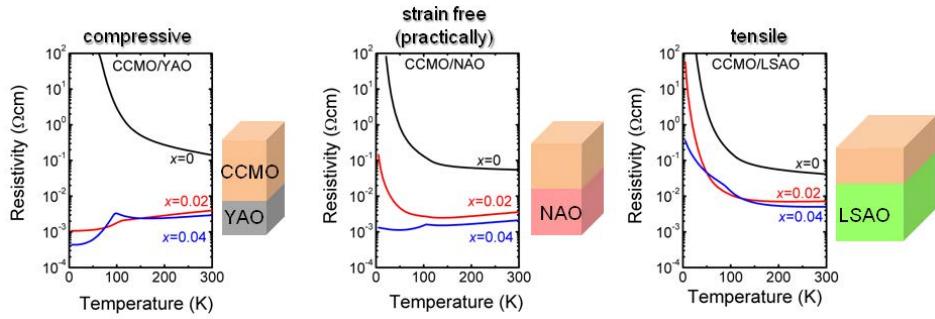


図 16、異なる基板上 (YAlO_3 、 NdAlO_3 、 LaSrAlO_4) に作製した $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 薄膜 ($x=0, 0.02, 0.04$) の電気抵抗の温度依存性。格子定数が小さい YAlO_3 基板上に作製した圧縮歪をもった薄膜は、少ないキャリア(電子)ドーピングで絶縁体から金属に転移する。

図 17 は、作製した CaMnO_3 (膜厚 40nm) をチャンネルとする電気二重層トランジスタの、ゲート電圧に対する輸送特性 (抵抗の温度依存性) の変化を示す。ゲートに 2V を印加し、チャンネルに 10^{14} cm^{-2} 以上の電子を蓄積することにより、室温 (300K) で約 1/5、50K の低温では 3 枝以上の抵抗変化を発現させることに成功した。また、室温におけるドレイン電流のゲート電圧依存性を測定した結果、図 17 (a) の結果に対応して、ゲートに 2V の電圧を印加するとドレイン電流が約 5 倍に増加した(図 17(b))。しかし、ゲート電圧を 0 に戻してもドレイン電流は初期(ゲート電圧印加前)の値に戻らず、初期値の 4 倍の値を示し、その後ゲートに逆向きの -2V を印加するとドレイン電流が低下し、ほぼ初期値に戻るゲート電圧履歴効果が見られた。この結果は、作製した CaMnO_3 をチャンネルとする FET が不揮発スイッチとして動作していることを示している。

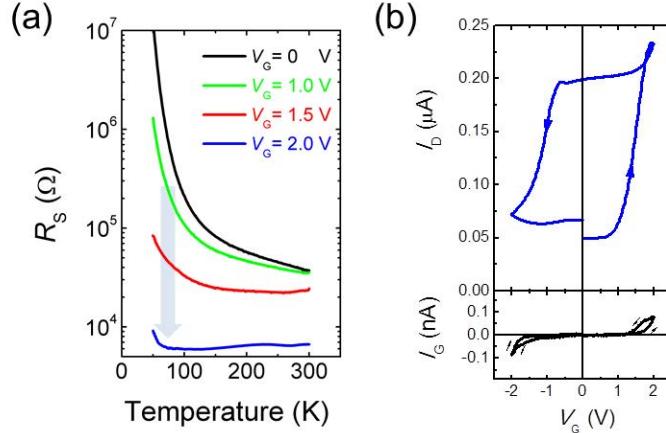


図 17、(a) CaMnO_3 をチャンネルとする電気二重層トランジスタの、ゲート電圧に対する輸送特性(抵抗の温度依存)の変化。(b) 室温 (300K) におけるドレイン電流のゲート電圧依存性。

③-2 コバルト酸化物 SmCoO_3 チャンネル・モットトランジスタ

室温付近で大きな抵抗スイッチング比を得ることを目指して、低濃度のキャリアドーピングにより抵抗率が大きく変化する材料であるコバルト酸化物 $R\text{CoO}_3$ (R は希土類)について、チャンネル材料としての可能性を検証した。図 18 (a) は、化学的キャリアドーピング (Ca ド

一ピング、ホールドープ)した $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ (SCCO) 薄膜の抵抗率の温度依存性である。ホールをドープすることにより、室温付近で抵抗率が大きく変化することが分かった。図 18(b)は、300Kにおける電気伝導率の Ca ドープ量依存性である。わずかな Ca ドープにより、電気伝導率が急激に増加している。この結果は、 SmCoO_3 (SCO)をチャンネルとするモットトランジスタを作製した場合、わずかなホールの蓄積により電気伝導率が大きく変化する可能性を示している。

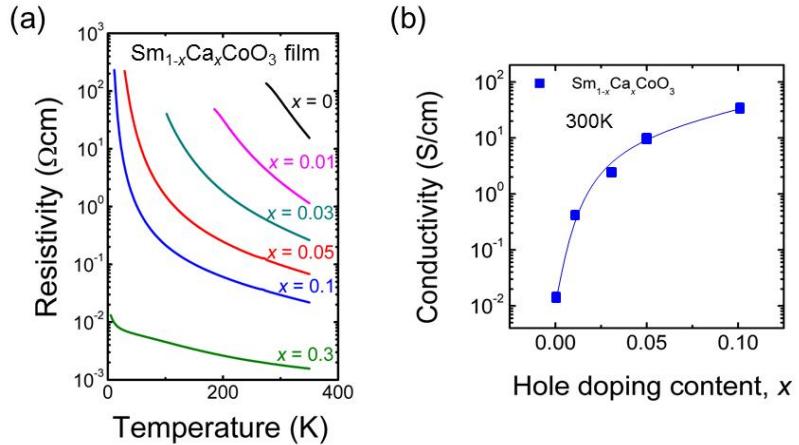


図 18、(a) $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 薄膜の Ca ドープ量に対する輸送特性(抵抗の温度依存)の変化。3 倍の Sm イオンを 2 倍の Ca イオンで置換することにより、ホールを化学的にドーピング。(b) 300K におけるホールドープ量(=Ca ドープ量)に対する $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 薄膜の電気伝導率の変化。

図 19(a)は、膜厚が 20nm と 4nm の SCO 薄膜をチャンネルとする電気二重層トランジスタの伝達特性(I_D - V_G 特性)である。負のゲート電圧を印加し、チャンネルにホールを蓄積することにより、ドレイン電流 I_D が増加しており、化学ドーピングの結果と同じ傾向を示している。図 19(b)は、300K におけるオン状態($V_G = -2\text{V}$)とオフ状態($V_G = 0\text{V}$)のドレイン電流の膜厚依存性である。膜厚を薄くすることにより、ドレイン電流の変化、即ち抵抗スイッチング比が増加し、膜厚 4nm のチャンネルの場合、2 枝以上の抵抗スイッチング比が得られた。

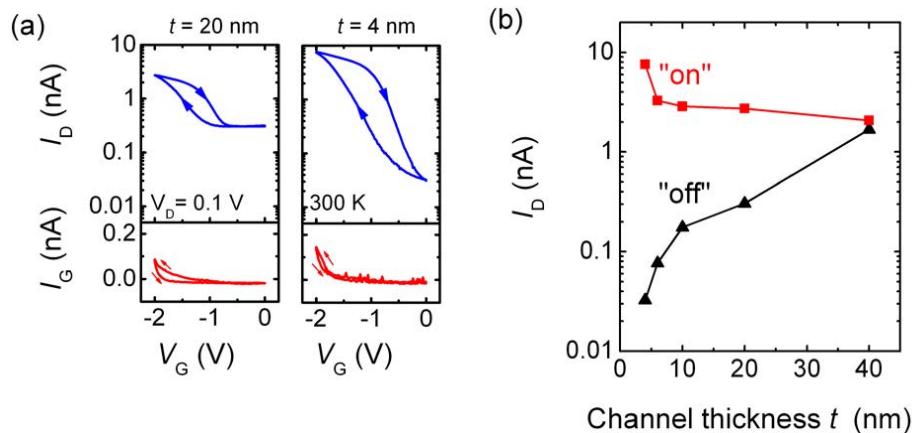


図 19、(a) SmCoO_3 をチャンネルとする電気二重層トランジスタの、ゲート電圧 V_G に対するドレイン電流 I_D の変化(伝達特性)。(b) 300K におけるオン状態($V_G = -2\text{V}$)とオフ状態($V_G = 0\text{V}$)のドレイン電流の膜厚依存性。

③-3 ニッケル酸化物 (Nd,Sm)NiO₃ チャンネル・モットランジスタ

図 14 のタイプ②の金属-絶縁体転移を示すチャンネル材料として、低濃度のキャリアドーピングにより相転移温度が大きく変化するニッケル酸化物 NdNiO₃、SmNiO₃ の薄膜作製条件の最適化を行った。輸送特性のキャリア濃度依存性の評価を行った。また、金属-絶縁体転移温度が室温以上にあり、室温でもトランジスタ動作する可能性 SmNiO₃ については、輸送特性のキャリア濃度依存性の評価を行った。図 20 は、3 倍の Sm イオンを 2 値の Ca イオンで置換することにより、ホールを化学的ドーピングした際の輸送特性(抵抗の温度依存)の変化を調べた結果である。キャリアドープしていない SmNiO₃ は約 380K で金属-絶縁体転移を示すが、そこに 1 ユニットセルあたり 0.02 個のホールをドープすると相転移温度は室温(300K)まで低下し、さらにドープ量を増やして 1 ユニットセルあたり 0.1 個のホールをドープすると低温まで金属的な特性を示すことを発見した。この結果は、ニッケル酸化物をチャンネルとする FET を作製し、ゲート電圧で 1 ユニットセルあたり 0.01 個以上のホールを注入できれば、相転移温度が 40K 以上低下し、それにもなって相転移温度の直下ではチャンネル抵抗の大きな変化を得ることができる可能性を示している。

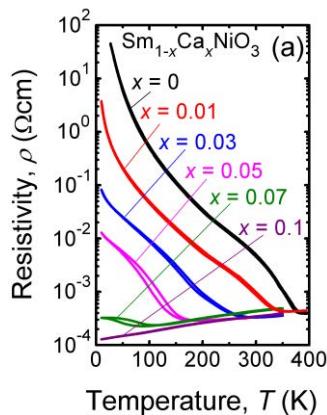


図 20、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ の Ca ドープ量に対する輸送特性(抵抗の温度依存)の変化。3 倍の Sm イオンを 2 値の Ca イオンで置換することにより、ホールを化学的にドーピング。1 ユニットセルあたり 0.01 個のホールをドープすることにより、金属-絶縁体転移温度が約 40K 低下。

図 21(a)は、NdNiO₃(膜厚 5nm)をチャンネルとする電気二重層トランジスタの、ゲート電圧に対する輸送特性(抵抗の温度依存性)の変化を示す。ゲート電圧を印加しない状態では、約 130 K で大きな抵抗変化をともなう金属-絶縁体転移が発現する。この素子のゲートに -2.5V を印加することで、チャンネルに $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 以上(1 ユニットセル当たり約 0.016 個)のホールを蓄積し、金属-絶縁体転移温度を約 40 K 低下させることに成功した。この転移温度の変化にともない、95K において約 1 枝のチャンネル抵抗の減少が得られた。また、95K におけるゲート電圧に対する伝導率の変化(図 21(b))の解析から、トランジスタ動作の閾値電圧は -1.5V、電界移動度は約 $440 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られた。さらに、金属-絶縁体転移温度のチャンネル膜厚依存性を詳細に調べた結果、膜全体が深さ方向に一様なキャリア濃度を保ったまま金属-絶縁体転移を起こしているように見えることも明らかになった(図 22)。通常の半導体トランジスタにおいては電界誘起によって表面(界面)にだけキャリアが誘起されることと比較して、極めて大きな違いである。現在、強相関電子効果により遮蔽長が変化しているのか、あるいは dead layer や電歪効果なのか等、なぜ膜全体で深さ方向に一様なキャリア濃度になるのかについて更なる検討を進めている。

次に、Nd の一部を Sm で置換することにより、金属-絶縁体転移温度を室温付近にした $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ (膜厚 5 nm)をチャンネルとするトランジスタを作製し、室温付近で金属-絶縁体転移温度を制御することを試みた。図 23(a)に示すように、NdNiO₃ チャンネルの場合と同様に、ゲートに -2.5V を印加してホールを蓄積することにより、金属-絶縁体転移温度の低下させることに成功し、転移温度の約 290K で約 1 枝の抵抗スイッチング比を得た。さらに、正のゲート電圧を印加し、キャリアであるホールを減少させた場合のチャンネル抵抗の変化について調べた結果、+2V のゲートに印加することにより、On/off 比が 5 枝以上のドレ

イン電流 I_D の変化が得られた(図 23 (b))。CaMnO₃を用いた素子と同様に、ゲート電圧に対する履歴効果が観測され、Nd_{1-x}Sm_xNiO₃をチャンネルとする FET も不揮発スイッチとして動作することが分かった。

この他、当研究グループでは、事業期間中に、強相関 Mn 酸化物の金属 - 絶縁体転移の速度を検証するため、ゲート絶縁膜と Mn 酸化物薄膜の界面を模した構造を作製し、光誘起相転移のサブピコ秒時間分解分光実験を行い、金属 - 絶縁体転移が 0.2 ピコ秒程度で発現することも明らかにした。

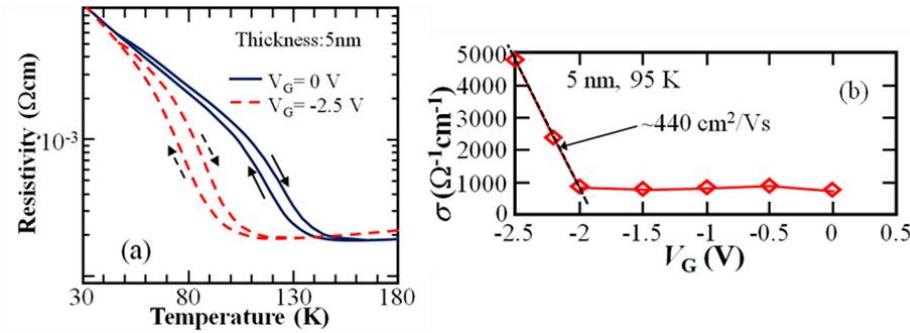


図 21、(a) NdNiO₃(膜厚 5nm)をチャンネルとする電気二重層トランジスタの、ゲート電圧 V_G に対する輸送特性(抵抗の温度依存性)の変化。(b) 95K におけるゲート電圧 V_G に対する伝導率の変化。

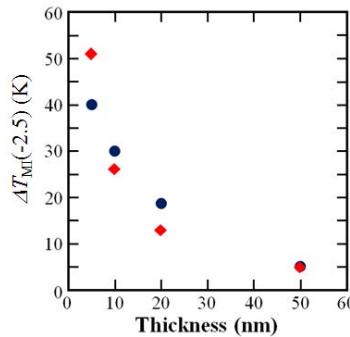


図 22、図 21 で得られている金属-絶縁体転移温度のチャンネル厚み依存性(青丸)。ドープされた電荷がチャンネル表面だけでなく、チャンネル全体に均一に分布していると仮定した計算結果を赤菱形でプロットした。良い一致を示している。

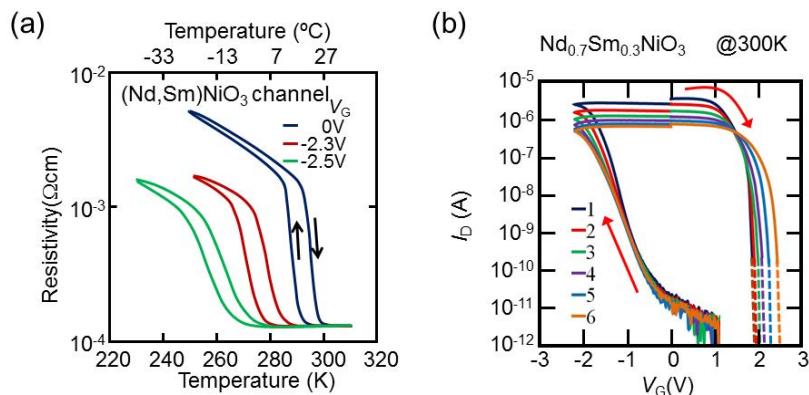


図 23、(a) Nd_{1-x}Sm_xNiO₃(膜厚 5nm)をチャンネルとする電気二重層トランジスタの、ゲート電圧 V_G に対する輸送特性(抵抗の温度依存性)の変化。(b) 室温におけるドレイン電流 I_D のゲート電圧 V_G 依存性。最初に正のゲート電圧を印加した後、負のゲート電圧を印加。

まとめ

以上、【3 端子型界面相転移スイッチデバイス動作実証】について、エピタキシャル歪などの効果を考慮した最適な基板の選択、薄膜作製条件の最適化を行い、化学的キャリアドーピングの評価結果を基に、電子ドープ型マンガン酸化物 CaMnO_3 、ニッケル酸化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ 、コバルト酸化物 $R\text{CoO}_3$ (R は Sm など希土類) がモットランジスタのチャンネル材料に好適であることを見出した。また、イオン液体をゲートとする電気二重層トランジスタ法を採用することで、強相関酸化物チャンネルに効率的にキャリアを注入することに成功し、当初計画である強相関酸化物チャンネルの電子相転移(金属-絶縁体転移)の制御に成功した。また、詳細なメカニズムを解明中ではあるが、室温でのゲート電圧に対するドレイン電流の変化において、履歴効果を発見し、強相関酸化物をチャンネルとする FET が不揮発スイッチとして利用できる可能性を見出すとともに、酸化物基板上に作製した素子ではあるものの当初計画である 4 枠以上のスイッチング比を得ることに成功した。さらに、予期せぬ成果として、強相関電子系酸化物からなるチャンネル層に電界を印加した際に、界面から 20nm 以上も深くまで一様にキャリアが誘起されると考えられる実験データが得られている。通常の半導体トランジスタにおいては電界誘起キャリアが界面に誘起されることと比較して、極めて大きな違いである。

表 4 に、これまでに報告されている強相関酸化物をチャンネルに用いたモットランジスタの主な結果をまとめた。以前は high-k 材料の SrTiO_3 や強誘電体の $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ がゲート絶縁膜に用いられていたが、最近では大量のキャリアを蓄積可能なイオン液体を用いた電気二重層トランジスタによる研究が主流となっている。電気二重層トランジスタを用いることにより、蓄積可能なキャリア量が増えた結果、モットランジスタの On/Off 比は向上し、室温付近で 10^3 程度の値が報告されている。本プロジェクトにおいても SmCoO_3 チャンネルのモットランジスタで $\sim 10^3$ 、 $(\text{Nd},\text{Sm})\text{NiO}_3$ チャンネルのモットランジスタで $\sim 10^5$ の On/Off 比を室温で得ることに成功しており、トップレベルの成果であることが分かる。

表 4、強相関電子系酸化物材料を用いたトランジスタの性能比較表。

Channel material	Gate material	Operation Temperature	Gate voltage (V)	On/Off ratio	Reference
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	PZT (ferroelectrics)	50-300K	± 3	< 3 Control of superconductivity	Science 284, 1152 (1999)
La_2CuO_4	SrTiO_3	R.T.	< 8	< 10	APL76, 3632 (2000)
$(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$	PZT	10-300K	± 1	< 3	PRB74, 174406 (2006)
$(\text{La},\text{Ca})\text{MnO}_3$	Ionic liquid	100-200K	± 3	< 10	PRL102, 136402 (2009)
$\text{SrRu}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	PZT	77K R.T.	± 10	< 10 < 1	APL82, 4770 (2003)
NdNiO_3	Ionic liquid	<100 K		$\sim 10^3$ (@50 K)	Adv. Mater. 22, 5517 (2010)
VO_2	Ionic liquid	260 K	± 3	$\sim 10^3$	Nature 487, 459 (2012)
NdNiO_3	Ionic liquid	~ 100 K	- 2.5	~ 10	Present work APL97, 142110 (2010)
$(\text{Nd},\text{Sm})\text{NiO}_3$	Ionic liquid	R.T.	± 2.5	$\sim 10^5$	Present work
CaMnO_3	Ionic liquid	50 K R.T.	± 2	$\sim 10^3$ ~ 10	Present work Adv. Mater. 23, 5822 (2011)
SmCoO_3	Ionic liquid	R.T.	- 2	10^2 - 10^3	Present work

④ 固体ゲート絶縁膜を用いたモットランジスタ

電気二重層トランジスタ法は大量のキャリアを蓄積するのに適した方法であるが、液体を用いるためナノメートルスケールの微細素子の実現にはいくつもの困難が予想される。そのため、モットランジスタの微細素子実現に向けて、固体ゲート絶縁膜の研究開発を行った。強相関酸化物の金属-絶縁体転移の制御には 10^{14}cm^{-2} 以上のキャリアをチャンネルに蓄積する必要があることから、ゲート絶縁膜には high-k 材料の HfO_2 を用いた。 HfO_2 は 25 程度の比誘電率を有しており、10nm 程度のゲート絶縁膜に 8V のゲート電圧 (8MV/cm の電界) を印加できれば、 10^{14}cm^{-2} 程度のキャリアを蓄積可能である。この見積を基に、膜厚 6nm の $\text{Nd}_{0.55}\text{Sm}_{0.45}\text{NiO}_3$ チャンネル、膜厚 10nm の HfO_2 ゲート絶縁膜から成るプロトタイプ

デバイスを作製した(図 24)。作製した素子のゲートの電気容量密度は $2\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ であり、この電気容量から HfO_2 ゲート絶縁膜の比誘電率は 17 程度と見積もられ、報告されている HfO_2 の最大の比誘電率より低いことが分かった。これは素子の形状や HfO_2 の成膜条件が最適化できていないためと考えられる。

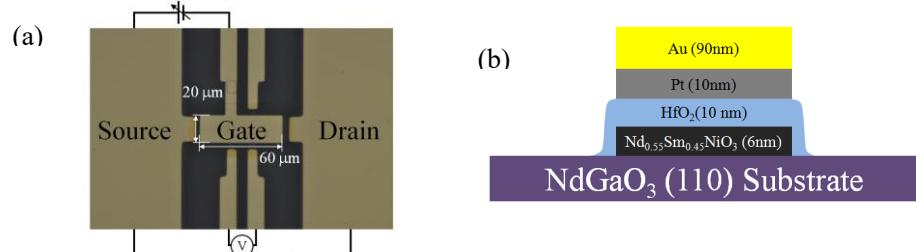


図 24、(a) $\text{Nd}_{0.55}\text{Sm}_{0.45}\text{NiO}_3$ をチャンネル層とし、 HfO_2 をゲート絶縁層とする固体ゲートモットランジスタの顕微鏡写真と(b)ゲート部分の断面模式図。

図 25 に、作製した素子の抵抗のゲート電圧 V_G に対する輸送特性(抵抗の温度依存性)の変化を示す。 -5V のゲートに電圧を印加することにより、数 K であるが金属-絶縁体相転移温度の制御に成功した。イオン液体を用いた電気二重層トランジスタでは、ゲート電圧印加による抵抗変化や金属-絶縁体転移温度の変化は、静電効果によるキャリア蓄積ではなく、イオン液体とチャンネル層の化学反応が懸念されたが、この結果から、ゲート電圧の静電効果によるキャリア蓄積により、強相関酸化物の金属-絶縁体転移が制御可能なことが示された。転移温度の変化が、イオン液体を用いた電気二重層トランジスタで観測された変化よりも小さい原因は、電気容量とゲート電圧(-5V)から見積もられるキャリア量が $6 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$ 程度と、電気二重層トランジスタの値($1.5 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ @ $V_G=-2.5\text{V}$)に比べて小さいためと考えられる。電気二重層トランジスタと同程度の金属-絶縁体相転移温度の制御を実現するため、素子の形状及びゲート絶縁膜の成膜条件を最適化し、ドープできるキャリア量を増加させることが今後の課題である。

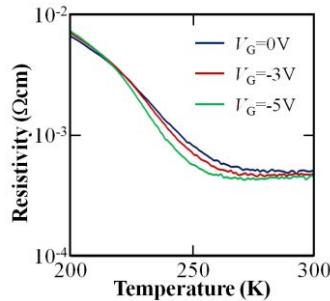


図 25、固体ゲートモットランジスタのゲート電圧 V_G に対する輸送特性(抵抗の温度依存性)の変化。

(2)研究成果の今後期待される展開

強相関電子系の電子相を状態変数とし、電子相転移による巨大な抵抗変化を利用するモットランジスタは、ナノメートルスケールに微細化しても、従来の半導体素子で生じる諸問題が顕在化しないと考えられる。また、電子相転移にともう磁気的、光学的な特性変化を利用することで、スピントロニクス、オプトロニクスへの展開も期待される。本プロジェクトでは、電界効果により強相関酸化物の金属-絶縁体転移を制御できることを実証するとともに、5 桁以上の On/Off 比を得ることに成功し、モットランジスタ実現の可能性を示した。今後は、high-k 材料や強誘電体などをゲート絶縁膜に用いた固体素子の研究開発を推進し、プロトタイプデバイスによる動作実証を目指す。また、モットランジスタの予想されている特長を検証するため、微細加工技術の研究開発にも取り組み、これまでに実証例のないナノメートルスケールに微細化したモットランジスタの動作実証も目指す。これらの動作実証に成功すれば、モットランジスタの実用化に向けた研究開発が加速するものと期待される。

§ 5 成果発表等

(1) 原著論文発表 (国内(和文)誌 1 件、国際(欧文)誌 31 件)

<国内>

1. 秋永広幸、【総合報告】機能性酸化物ナノエレクトロニクスの現状と展望、応用物理、第 81 卷、第 12 号、980-989 頁 (2012 年 12 月)。

<国際>

1. S. Ishibashi (AIST) and K. Terakura (JAIST), “Analysis of screening mechanisms for polar discontinuity for $\text{LaAlO}_3 / \text{SrTiO}_3$ thin films based on *Ab initio* calculations”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 104706 (2008).
2. H. Shima, Ni Zhong, and H. Akinaga (AIST), “Switchable rectifier built with Pt/TiO_x/Pt trilayer”, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 082905 (2009).
3. P.-H. Xiang, H. Yamada, A. Sawa, and H. Akoh (AIST), “Strain-controlled electronic properties and magnetorelaxor behaviors in electron-doped CaMnO_3 thin films”, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 062109 (2009).
4. T. Tamura, S. Ishibashi (AIST), K. Terakura and H. Weng (JAIST), “First-principles study of rectifying properties of Pt/TiO₂ interface”, *Phys. Rev. B* **80**, 195302 (2009) [DOI: 10.1103/PhysRevB.80.195302].
5. S. Asanuma, H. Akoh, H. Yamada, and A. Sawa (AIST), “Relationship between resistive switching characteristics and band diagrams of Ti/Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ junctions”, *Physical Review B* **80**, 235113-1-8 (2009) [DOI: 10.1103/PhysRevB.80.235113].
6. H. Yamada, P.-H. Xiang, and A. Sawa (AIST), “Phase evolution and critical behavior in strain-tuned $\text{LaMnO}_3\text{-SrMnO}_3$ superlattices”, *Phys. Rev. B* **81**, 014410-1-7 (2010) [DOI: 10.1103/PhysRevB.81.014410].
7. N. Zhong, H. Shima, and H. Akinaga (AIST), “Rectifying Characteristic of Pt/TiO_x/Metal/Pt Controlled by Electronegativity”, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 042107-1 – 042107-3 (2010) [DOI:10.1063/1.3299011].
8. N. Zhong, H. Shima, and H. Akinaga (AIST), “Transient Current Study on Pt/TiO_{2-x}/Pt Capacitor”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 04DJ15 (2010) [DOI: 10.1143/JJAP.49.04DJ15].
9. P.-H. Xiang, H. Yamada, A. Sawa, and H. Akoh (AIST), “Colossal magnetoresistance accompanied with magnetorelaxor behavior in phase-separated $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ thin films and $\text{CaMnO}_3/\text{Ca}_{0.92}\text{Ce}_{0.08}\text{MnO}_3$ superlattices”, *Journal of Applied Physics* **107**, 063717-1-5 (2010) [DOI:10.1063/1.3353901].
10. H. Tsukahara, S. Ishibashi, and K. Terakura (AIST), “First-principles calculations for the magnetic phase diagram in electron-doped CaMnO_3 under compressive and tensile strains”, *Phys. Rev. B* **81**, 214108 (2010) [DOI: 10.1103/PhysRevB.81.214108].
11. P.-H. Xiang, S. Asanuma, H. Yamada, I. H. Inoue, H. Akoh, and A. Sawa (AIST), “Room temperature Mott metal-insulator transition and its systematic control in $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ thin films, , *Applied Physics Letters* **97**, 032114-1-3 (2010).
12. H. Okamoto, T. Miyagoe, K. Kobayashi, H. Uemura, H. Nishioka, H. Matsuzaki (Univ. of Tokyo), A. Sawa (AIST), and Y. Tokura (Univ. of Tokyo), “Ultrafast charge dynamics in photoexcited Nd_2CuO_4 and La_2CuO_4 cuprate compounds investigated by femtosecond absorption spectroscopy”, *Physical Review B* **82**, 060513(R) (2010).
13. S. Asanuma, P.-H. Xiang, H. Yamada, H. Sato, I. H. Inoue, H. Akoh, A. Sawa (AIST), K. Ueno, H. Shimotani, H. Yuan, M. Kawasaki, and Y. Iwasa, “Tuning of the metal-insulator transition in electrolyte-gated NdNiO_3 thin films”,

- Applied Physics Letters **97**, 142110-1-3 (2010).
14. H. Tsukahara, S. Ishibashi, and K. Terakura (AIST), “First-principles calculations for magnetic phase diagram in electron-doped CaMnO₃ under compressive and tensile strains”, Phys. Rev. B **81**, 214108-1-8 (2010) [DOI: 10.1103/PhysRevB.81.214108].
 15. T. Hashimoto, S. Ishibashi, and K. Terakura (AIST), “Jahn-Teller distortion and magnetic structure in LaMnO₃: A first-principles theoretical study with full structure optimizations”, Phys. Rev. B **82**, 045124-1-7 (2010) [DOI: 10.1103/PhysRevB.82.045124].
 16. S. Ishibashi and K. Terakura (AIST), “First-Principles Study of Polarizability Distributions for LaAlO₃/SrTiO₃ Superlattices”, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 094701-1-7 (2010) [DOI: 10.1143/JPSJ.79.094701].
 17. H. Weng and K. Terakura (JAIST), “Phase diagram of LaVO₃ under epitaxial strain: Implications for thin films grown on SrTiO₃ and LaAlO₃ substrates”, Phys. Rev. B **82**, 115105-1-11 (2010) [DOI: 10.1103/PhysRevB.82.115105].
 18. Z. Hou and K. Terakura (JAIST), “Defect states induced oxygen vacancies in cubic SrTiO₃: First-principles calculations”, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 114704-1-6 (2010) [10.1143/JPSJ.79.114704]
 19. H. Okamoto, T. Miyagoe, K. Kobayashi, H. Uemura, H. Nishioka, H. Matsuzaki (Univ. of Tokyo), A. Sawa (AIST), and Y. Tokura (Univ. of Tokyo), “Photoinduced transition from Mott insulator to metal in the undoped cuprates Nd₂CuO₄ and La₂CuO₄”, Physical Review B **83**, 125102-1-10 (2011) [DOI: 10.1103/PhysRevB.83.125102].
 20. N. Zhong, H. Shima, and H. Akinaga (AIST), “Improvement of rectifying property in Pt/TiO_x/Pt by controlling oxidization of TiO_x layer”, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 4, 04DH04 (2010) [DOI: 10.1143/JJAP.50.04DH04].
 21. H. Ohnishi and S. Ishibashi (AIST), “First principles study of possible magnetic structures of YNiO₃ under negative hydrostatic pressure”, in preparation.
 22. Taichi Kosugi, Takashi Miyake and Shoji Ishibashi (AIST), “Slab Thickness Dependence of Rashba Splitting on Au(111) surface: First-principles and Model Analyses”, Journal of Physical Society of Japan, vol. 80, No. 7, pp. 074713-1 – 074713-7 (2011) [DOI: 10.1143/JPSJ.80.074713].
 23. Ni Zhong, Hisashi Shima, and Hiro Akinaga (AIST), “Mechanism of the performance improvement of TiO_{2-x}-based field effect transistor using SiO₂ as gate insulator”, AIP Advances, vol. 1, pp. 032167-1 – 032167-8 (2011) [DOI: 10.1063/1.3646525].
 24. H. Yada, M. Matsubara, H. Yamada, A. Sawa (AIST), H. Matsuzaki, and H. Okamoto (Univ. of Tokyo), “Ultrafast control of magnetization by photocarrier injection in La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃/SrTiO₃ heterostructures”, Physical Review B **83**, 165408 (2011) [DOI: 10.1103/PhysRevB.83.165408].
 25. H. Yada, M. Matsubara (AIST), H. Matsuzaki (Univ. of Tokyo), H. Yamada, A. Sawa (AIST), and H. Okamoto (Univ. of Tokyo), “Discrimination between photodoping- and heat-induced magnetization changes in Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO₃ using a heterostructure with SrTiO₃”, Physical Review B **84**, 045114 (2011) [DOI: 10.1103/PhysRevB.84.045114].
 26. P.-H. Xiang, S. Asanuma, H. Yamada, I. H. Inoue, H. Sato, H. Akoh, A. Sawa (AIST), K. Ueno, H. Yuan, H. Shimotani, M. Kawasaki, and Y. Iwasa, “Strain-Mediated Phase Control and Electrolyte-Gating of Electron-Doped Manganites”, Advanced Materials **23**, 5822 (2011) [DOI: 10.1002/adma.201102968].
 27. H. Ohnishi, T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi and K. Terakura (AIST), “Spin-canting in lightly electron-doped CaMnO₃”, Phys. Rev. B **85**, 165128

(2012).

28. N. Zhong, J. J. Cao, H. Shima, and H. Akinaga (AIST), "Effect of Annealing Temperature on TiO₂-based Thin Film Transistors Performance", IEEE Electron Device Lett. 33, 1009 (2012).
29. H. Shinaoka, T. Miyake and S. Ishibashi (AIST), "Noncollinear magnetism and spin-orbit coupling in 5d pyrochlore oxide Cd₂Os₂O₇", Phys. Rev. Lett. 108, 247204 (2012).
30. P.-H. Xiang, H. Yamada, H. Akoh, and A. Sawa (AIST), "Phase diagrams of strained Ca_{1-x}Ce_xMnO₃ films", Journal of Applied Physics 112, 113703 (2012).
31. P.-H. Xiang, S. Asanuma, H. Yamada, H. Sato, I. H. Inoue, H. Akoh, A. Sawa (AIST), M. Kawasaki, and Y. Iwasa, "Electrolyte-Gated SmCoO₃ Thin-Film Transistors Exhibiting Thickness-Dependent Large Switching Ratio at Room Temperature", Advanced Materials 25, (2013) [DOI: 10.1002/adma.201204505].

(2) その他の著作物(総説、書籍など)

特になし

(3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 12 件、国際会議 17 件)

<国内>

1. 井上 公 (産総研), 「電場で絶縁体を金属に変える～電界効果ドーピングの最前線」, 早稲田大学各務記念材料技術研究所教育基礎講座, 東京, 2007.11.2.
2. 秋永広幸(産総研), 「機能性酸化物を用いた不揮発性ランダムアクセスメモリの開発～強相関電子系酸化物材料のエレクトロニクス応用からサステナビリティ技術まで」, STRJ ワークショップ 2007, 東京, 2008.3.6.
3. 秋永広幸(産総研), 遷移金属酸化物の抵抗スイッチ効果とその不揮発性メモ応用～固体化学とナノエレクトロニクスの融合～, 化学技術戦略推進機構エレクトロニクス交流会, 上智大学・東京, 2008.11.18.
4. 澤彰仁, 山田浩之, P.-H. Xiang(産総研), 強相関酸化物ヘテロ界面の相競合と新規物性, 物構研シンポジウム'09「放射光・中性子・ミュオンを用いた表面・界面科学の最前線」, つくば, 2009 年 11 月 17 日.
5. 秋永広幸, 島久(産総研), 金属／酸化物ヘテロ構造における電界・電流誘起酸素欠陥分布制御技術とその不揮発性メモリ開発への応用, 応用物理学会・励起ナノプロセス研究会, 大阪府堺市, 2010.11.3.
6. 秋永広幸(産総研), 酸化物を用いたグリーンナノエレクトロニクス素子開発の試み, 持続可能社会を目指した材料・デバイスの新展開(応用物理学会・関西支部), 島津製作所関西支社マルチホール, 2010.11.15.
7. 石橋 章司(産総研), スピン軌道相互作用とノンコリニア磁性, 計算材料科学のフロンティア勉強会, 池田市, 2012.3.7.
8. 澤彰仁、向平華、浅沼周太郎、山田浩之、佐藤弘、井上公、赤穂 博司 (産総研)、イオン液体を用いた酸化物電気二重層トランジスタとメモリ効果、日本学術振興会「先端ナノデバイス・材料テクノロジー第 151 委員会」平成 24 年度 第 1 回研究会、早稲田大学、2012.5.29.
9. 浅沼周太郎、向平華、山田浩之、佐藤弘、井上公、赤穂 博司、澤彰仁 (産総研)、上野和紀、川崎雅司、岩佐義宏 (東大), 電気二重層ゲートによる強相関酸化物の電子相制御, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学, 2012.9.11.
10. 澤彰仁(産総研), “機能性酸化物・強誘電体利用ロジック・デバイスとメモリ”, 電子情報技術産業協会(JEITA)ポスト Si スケーリング材料・デバイス技術分科会, 東京, 2012.12.27.

11. 石橋章司, "QMAS の概要", 第一原理計算コード OpenMX, QMAS, TOMBO セミナー, 大阪府池田市, 2013.3.14.
12. 石橋章司, "QMAS 最局在 Wannier 軌道関係を中心として", 第一原理計算コード OpenMX, QMAS, TOMBO セミナー, 大阪府池田市, 2013.3.15.

<国際>

1. I.H. Inoue (AIST), "Electrostatic control of 2D electronic phase transitions at a parylene/SrTiO₃ interface", Alpine Workshop on Organic FET, Swiss, 2007.12.17.
2. H. Akinaga (AIST), "Functional Oxide Electronics: The current status and the prospect", 2008 Global e-Workshop on Semiconductor Technology, Seoul (Korea), 2008.2.27.
3. H. Akinaga, F. Takano, H. Shima (AIST), and T. Suemasu (Univ. Tsukuba), Spin and Functional-oxide Electronics as Beyond CMOS candidates, Moscow International Symposium on Magnetism, M.V.Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, 2008.6.21.
4. K. Terakura (JAIST) and S. Ishibashi (AIST), Screening mechanism for polar discontinuity for LaAlO₃/SrTiO₃ thin films, International workshop on Nanoferrotronics: "Novel multifunctional metal-oxide tunnel-junctions relevant for future devices" NanoFertronics-2008, Aachen (Germany), 2008.10.10.
5. I.H. Inoue (AIST), "Pulses in oxides: a world-wide perspective & a materials-wide perspective", Electric Pulse Induced Changes in Oxides, Buenos Aires (Argentina), 2008.12.8.
6. I.H. Inoue (AIST), "Resistance switching: what lurks at the root? ", The Frontiers of Condensed Matters IV, Buenos Aires (Argentina), 2008.12.09-12.
7. K. Terakura (JAIST) and S. Ishibashi (AIST), Screening Mechanism in Polar Discontinuity at Hetero-Interface of Perovskite Oxides, The 8-th Japan-France Workshop on Nanomaterials, Tsukuba (Japan), 2009.06.16.
8. S. Ishibashi (AIST), Computational Approach to Exotic Electronic Properties at Interfaces, ISSP workshop "Physics and New Phenomena of pi-electronic Interfaces", Kashiwa (Japan), 2009.08.11.
9. A. Sawa (AIST) , Band Diagrams and Resistive Switching of Perovskite-Oxide Junctions , SEMATECH Emerging Technologies in Solid State Devices Workshop, Baltimore (USA) , 2009.12.05.
10. H. Shima and H. Akinaga (AIST), Superior switching device with functional oxide thin film, Joint Workshop on Advanced Materials Research for Nanotechnology, Albany (USA), 2009.12.11.
11. A. Sawa (AIST), Impacts of Oxygen Vacancy on Band Diagrams and Resistive Switching in Preovskite-Oxide Junctions , International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF), San Juan (Puerto Rico), 2010.06.13-16.
12. H. Shima and H. Akinaga (AIST), Basics of RRAM based on transition metal oxides, International Symposium on Advanced Gate Stack Technology, Albany NY (USA), 2010.09.29-10.01.
13. H. Akinaga and H. Shima (AIST), "Functional Oxide Devices for Non-volatile and Interconnect Switching", Advanced Metallization Conference 2011: 21st Asian Session, Tokyo (Japan), 2011.09.15.
14. H. Akinaga (AIST), "Recent Advance and Prospects in ReRAM Technology ~Smart Electronics Application of Functional Oxides~", SEMATECH Symposium Japan, Tokyo (Japan) 2011.06.22. (注:CREST 成果も報告した)

15. H. Akinaga (AIST), "Recent Advance and Prospects in ReRAM Technologies ~ Material and Nano-processing Challenges ~", SEMICON Japan 2011, Tokyo (Japan), 2011.12.08. (注:CREST 成果も報告した)
16. A. Sawa (AIST), "Mott FET", ITRS workshop on Emerging Research Logic Devices, Bordeaux, France, 2012.9.21.
17. S. Ishibashi, H. Ohnishi, H. Shinaoka, T. Kosugi, T. Miyake and K. Terakura (AIST), "Electronic structure calculation with two-component relativistic formalism", IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), Yokohama (Japan), 2012.09.26.

② 口頭発表 (国内会議 31 件、国際会議 23 件)

<国内>

1. 島 久, Zhong Ni、秋永広幸(産総研), Pt/TiO_x/Pt ショットキーダイオードにおける可逆的なダイオード極性反転, 第 69 回応用物理学会学術講演会, 中部大学(愛知), 2008.9.2.
2. 佐藤弘, 鬼頭愛, 澤彰仁, 井上公, 赤穂博司, 秋永広幸(産総研), 「パルスレーザー アブレーション法による TiN 薄膜の作製」, 第 69 回応用物理学会学術講演会, 中部大学, 2008.9.3.
3. 橋本保, La_{1-x}Sr_xMnO₃/SrTiO₃[1:1] 超格子の第一原理計算, 日本物理学会 2008 年秋季大会, 岩手大学(盛岡), 2008.09.20.
4. 石橋章司(産総研), 寺倉清之(JAIST), LaAlO₃/SrTiO₃ 積層薄膜における polar discontinuity のスクリーニング機構の第一原理計算による解析, 日本物理学会 2008 年秋季大会, 岩手大学(盛岡), 2008.09.22.
5. 田村友幸, 石橋章司(産総研), 寺倉清之, 翁紅明 (JAIST), 金属/TiO₂ 界面の構造とその特性の第一原理計算, 日本物理学会 2008 年秋季大会, 岩手大学(盛岡), 2008.09.23.
6. 田村友幸, 石橋章司(産総研), 寺倉清之, 翁紅明 (JAIST), 金属/TiO₂ 界面の構造とその特性の第一原理計算, 日本国金属学会 2008 年秋期大会, 熊本, 2008.09.25.
7. 橋本保(産総研), LaMnO₃/SrTiO₃超格子の第一原理計算, 日本物理学会第 64 回年次大会, 池袋, 2009.03.30.
8. 山田浩之, P.-H. Xiang, 澤彰仁(産総研), LaMnO₃-SrMnO₃超格子における金属-絶縁体転移, 第 70 回 応用物理学会学術講演会, 富山大学, 2009.09.10.
9. 田村友幸、石橋章司、田中真悟、香山正憲(産総研), 第一原理 PAW 法に基づく ELNES の理論計算と実空間解析, 日本国金属学会 2009 年秋期大会, 京都大学(京都), 2009.09.15.
10. 石橋章司(産総研), 寺倉清之(JAIST), LaAlO₃/SrTiO₃ 超格子における局所電子分極率の第一原理計算, 日本物理学 会 2009 年秋季大会, 熊本大学(熊本), 2009.09.25.
11. 塚原 宙, 石橋章司(産総研), 寺倉清之(JAIST), 電子をドープした CaMnO₃ の磁気秩序における格子歪みの効果, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 熊本大学(熊本), 2009.09.26.
12. 浅沼周太郎, P.-H. Xiang, 山田浩之, 井上公, 佐藤弘, 澤彰仁, 赤穂博司(産総研), PLD 法による Nd_{1-x}Sm_xNiO₃ 薄膜の製膜と物性評価, 2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2010.03.18.
13. 山田浩之, 澤彰仁, P.-H. Xiang(産総研), LaMnO₃-SrMnO₃ 人工超格子の intrinsic な物性, 日本物理学会第 65 回年次大会, 岡山大学, 2010.03.23.
14. 石橋章司(産総研), 寺倉清之(JAIST), (LaAlO₃)_n/(SrTiO₃)_n (n = 1-5) [001] 積層超格子における分極率の第一原理計算, 日本国金属学会 2010 年春期大会, 筑波大学, 2010.03.29.

15. 田村友幸, 石橋章司 (産総研), 寺倉清之, 翁紅明 (JAIST), 田中真悟, 香山正憲 (産総研), 金属/TiO₂ 界面の構造とその特性の第一原理計算, 日本金属学会 2010 年春期大会, 筑波大学, 2010 年 03 月 29 日.
16. 山田浩之, P.-H. Xiang (産総研), 中尾裕則 (KEK), 岩佐和晃 (東北大学), 村上洋一 (KEK), 澤彰仁 (産総研), ペロブスカイト Sr(Ca)MnO₃ 薄膜の作製と物性評価, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010.09.14.
17. P.-H. Xiang, 浅沼周太郎, 山田浩之, 井上公, 赤穂博司, 澤彰仁 (産総研), Room temperature Mott metal-insulator transition and its systematic control in Sm_{1-x}Ca_xNiO₃ thin films, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010.09.15.
18. 浅沼 周太郎, P.-H. Xiang, 山田浩之, 佐藤 弘, 井上 公, 赤穂博司, 澤彰仁 (産総研), 上野和紀, 川崎 雅司, 岩佐 義宏 (東北大), 電気二重層 FET による NdNiO₃ の金属 - 絶縁体転移の電界制御, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010.09.15.
19. 大西宏昌, 石橋章司 (産総研), YNiO₃ の格子定数 - 電子状態の相関の第一原理計算による研究, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 大阪府立大学(大阪), 2010.09.25.
20. 大西宏昌, 石橋章司 (産総研), RNiO₃(R=Y,La)における格子定数 - 電子状態の相関の第一原理計算による研究, 日本物理学会第 66 回年次大会, 新潟大学, 2011.03.28. (大会は中止だが資料公開により発表扱い)
21. 浅沼周太郎、Xiang Ping-Hua、山田浩之、佐藤弘、井上公、赤穂博司、澤彰仁 (産総研)、上野和紀、川崎雅司、岩佐義宏 (東大)、「電気二重層 FET による (Nd,Sm)NiO₃ の室温での電子相制御」, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形大学, 2011.08.30.
22. Xiang Ping-Hua, 山田浩之, 赤穂博司, 澤彰仁 (産総研), 「Strain-Mediated Phase Control in Electron-Doped Manganites」, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形大学, 2011.09.01.
23. 大西宏昌, 石橋章司, 寺倉清之 (産総研), RNiO₃(R=Y,Nd,La)の磁気秩序についての第一原理計算による研究, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 富山, 2011.09.23.
24. 大西宏昌, 小杉太一, 石橋章司, 寺倉清之 (産総研), YNiO₃の磁気構造についての第一原理計算による研究, 第 3 回 DYCE 若手道場, 大阪, 2011.09.26.
25. 小杉太一, 三宅隆, 石橋章司 (産総研), Au(111)薄膜表面におけるラシュバ分裂の膜厚依存性, 日本金属学会 2011 年秋期大会, 沖縄, 2011.11.08.
26. 大西宏昌, 小杉太一, 石橋章司, 寺倉清之 (産総研), 電子ドープされた CaMnO₃ におけるスピニキヤンティング, 日本物理学会第 67 回年次大会, 西宮, 2012.03.24.
27. 浅沼 周太郎、向 平華、山田 浩之、佐藤 弘、井上 公、赤穂 博司、澤 彰仁 (産総研)、上野 和紀、川崎 雅司、岩佐 義宏 (東大)、(Nd,Sm)NiO₃ 電気二重層トランジスタの動作特性、第 59 回 応用物理学関係連合講演会、東京、2012.03.17.
28. 浅沼 周太郎、向 平華、山田 浩之、佐藤 弘、井上 公、赤穂 博司、澤 彰仁 (産総研)、上野 和紀、川崎 雅司、岩佐 義宏 (東大)、(Nd,Sm)NiO₃ 電気二重層トランジスタの動作特性、第 73 回応用物理学会学術講演会、愛媛大学、2012 年 9 月 12 日。
29. 大西宏昌, 石橋章司, 寺倉清之 (産総研), 電子ドープされた CaMnO₃ 薄膜のノンコリニア磁性, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜, 2012.09.20.
30. 大西宏昌, 三宅隆, 石橋章司, 寺倉清之 (産総研), CaMnO₃/YAlO₃ 超格子の電子相関についての第一原理計算による研究, 日本物理学会第 68 回年次大会,

広島大学、2013.3.27.

31. 浅沼 周太郎, 島 久, 山田 浩之, 井上 公, 赤穂 博司, 秋永 広幸, 澤 彰仁
(産総研), HfO₂ゲート酸化膜を用いた強相関酸化物(Nd,Sm)NiO₃の電子相制御,
第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 2013.3.28.

<国際>

1. S. Ishibashi (AIST) and K. Terakura (JAIST), Ab initio electronic-structure calculations for LaAlO₃/SrTiO₃ stacking structures, OpenMX/QMAS workshop 2008, Nomi, 2008.04.22.
2. Ni Zhong, Hisashi Shima, and Hiro Akinaga (AIST), Switchable Pt/TiO_x/Pt Schottky Diodes, 2008 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices, Tokyo Institute of Technology (Tokyo, Japan), 2008.11.07.
3. S. Ishibashi (AIST) and K. Terakura (JAIST), Screening Mechanism for Polar Discontinuity in LaAlO₃/SrTiO₃ Thin Films, Computational Science Workshop 2008 (CSW2008), Tsukuba, 2008.12.08.
4. S. Ishibashi (AIST) and K. Terakura (JAIST), Screening mechanism of polar discontinuity for LaAlO₃/SrTiO₃ thin films, AIST-RIKEN Joint WS on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", Okinawa, 2009.03.05.
5. P.-H. Xiang, H. Yamada, A. Sawa, and H. Akoh (AIST), "Strain-controlled electronic properties and magnetorelaxor behaviors in electron-doped CaMnO₃ thin films and superlattices", American Physical Society March Meeting, Pittsburgh (USA), 2009.03.16.
6. S. Ishibashi (AIST) and K. Terakura (JAIST), First-principles study of non-linear dielectric response for LaAlO₃/SrTiO₃ superlattices, ICMAT & IUMRS-ICA 2009, Singapore, 2009.07.02.
7. T. Tamura, S. Ishibashi (AIST), K. Terakura and H. Weng (JAIST), First-principles Study of Rectifying Properties of Pt/TiO₂ Interface, ACCMS-5, Hanoi (Vietnam), 2009.09.11.
8. 浅沼周太郎, 澤彰仁, 山田浩之, 赤穂博司 (AIST), Impact of Oxygen Vacancy on Interfacial Band Diagram of Ti/Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ Resistive Switching Junctions, 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials, 仙台, 2009.10.09.
9. S. Ishibashi (AIST) and K. Terakura (JAIST), First-Principles Study of Polarizability Distributions for LaAlO₃/SrTiO₃ Superlattices, Conference on Computational Physics 2009 (CCP2009), Kaohsiung(Taiwan), 2009.12.18.
10. P.-H. Xiang, 山田浩之, 井上公, 澤彰仁, 赤穂博司 (AIST), Metal-insulator transitions in hole- and electron-doped Sm_{1-x}A_xNiO₃ thin films, American Physical Society 2010 March Meeting, Portland (USA) , 2010.03.17.
11. 浅沼周太郎, 山田浩之, 赤穂博司, 澤彰仁 (AIST), Role of oxygen vacancy in resistive switching effect of Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ junctions, Materials Research Society 2010 Spring Meeting, San Francisco (USA), 2010.04.06.
12. S. Ishibashi and K. Terakura (AIST), First-principles calculation of polarizability in (LaAlO₃)_n / (SrTiO₃)_n ($n = 1\text{-}5$) superlattices, CCP2010 (Conference on Computational Physics), Trondheim (Norway), 2010.6.24.
13. K. Terakura (AIST) and H. Weng (JAIST), Phase diagram of tetragonal LaVO₃ and its implication in polar discontinuity systems LaVO₃/SrTiO₃ and LaVO₃/LaAlO₃, Opening Symposium of QS2C Theory Forum, Riken (Wako, Japan), 2010.09.28.
14. 澤彰仁, 浅沼 周太郎, P.-H. Xiang, 山田浩之, 佐藤 弘, 井上 公, 赤穂博司 (AIST), 上野和紀, 川崎 雅司, 岩佐 義宏 (Tohoku Univ.), Control of

- Metal-Insulator Transition in NdNiO₃ by Electrolyte Gating, Opening Symposium of QS2C Theory Forum, Riken (Wako, Japan), 2010.09.30.
15. 浅沼周太郎, Xiang Ping-Hua, 山田浩之, 井上公, 佐藤弘, 赤穂博司, 澤彰仁 (AIST) , 上野和紀, Yuan Hongtao, 下谷 秀和, 川崎雅司, 岩佐義宏 (Univ. Tokyo) , “Electric field control of the metal-insulator transition in electrolyte-gated (Nd,Sm)NiO₃ thin films” , 2011 Materials Research Society Spring Meeting、San Francisco (USA) , 2011.04.26.
 16. 浅沼周太郎, Xiang Ping-Hua, 山田浩之, 佐藤弘, 井上公, 赤穂博司, 澤彰仁 (AIST), 上野和紀, 川崎雅司, 岩佐義宏 (Univ. Tokyo), “Control of electronic phases in electrolyte-gated (Nd,Sm)NiO₃ thin film at room temperature”、18th International Workshop on Oxide Electronics, Napa Valley (USA) , 2011.09.26.
 17. Hiromasa Ohnishi, Taichi Kosugi, Shoji Ishibashi and Kiyoyuki Terakura (AIST), “First-Principles Study of The Lightly Electron-Doped CaMnO₃”, Frontier of Functional-Oxide Nano Electronics – Application to Novel Three Terminal Switches, Tsukuba, 2011.11.11.
 18. 浅沼周太郎, Xiang Ping-Hua, 山田浩之, 佐藤弘, 井上公, 赤穂博司, 澤彰仁 (AIST), 上野和紀, 川崎雅司, 岩佐義宏 (Univ. Tokyo), “Developments of Mott Transistor”、Frontier of Functional-Oxide Nano Electronics “Application to Novel Three Terminal Switches”, Tsukuba(Japan), 2011.11.11.
 19. Hiro Akinaga (AIST), “Development of Redox Transistor”, Frontier of Functional-Oxide Nano Electronics “Application to Novel Three Terminal Switches”, Tsukuba(Japan), 2011.11.11.
 20. 澤彰仁, 浅沼周太郎, Xiang Ping-Hua, 山田浩之, 佐藤弘, 井上公, 赤穂博司 (AIST), 上野和紀, 川崎雅司, 岩佐義宏 (Univ. Tokyo), “Electric-Field Control of Electronic Phases in Correlated Electron Oxides”、 2011 FIRST-QS2C Workshop on Emergent Phenomena of Correlated Materials, Okinawa (Japan) , 2011.12.14.
 21. Hiromasa Ohnishi, Taichi Kosugi, Shoji Ishibashi and Kiyoyuki Terakura (AIST), “Weak ferromagnetism in lightly electron-doped CaMnO₃”, APS March Meeting, Boston (USA), 2012.02.29.
 22. Hiromasa Ohnishi, Shoji Ishibashi and Kiyoyuki Terakura (AIST), “Computational study of magnetic structure of electron-doped CaMnO₃”, Conference on Computational Physics (CCP2012), Kobe (Japan), 2012.10.18.
 23. Hiromasa Ohnishi, Shoji Ishibashi and Kiyoyuki Terakura (AIST), “Canted Antiferromagnetism in Electron-Doped CaMnO₃ under Epitaxial Strain”, APS March meeting 2013, Baltimore (USA), 2013.3.20.

③ ポスター発表 (国内会議 16 件、国際会議 48 件)

<国内>

1. T. Tamura, S. Ishibashi (AIST), K. Terakura and H. Weng (JAIST), First-principles study on metal/TiO₂ interface, SuperComputing in Solid State Physics 2009, Kashiwa, 2009.02.18.
2. H. Tsukahara and S. Ishibashi (AIST), Magnetic Ordering and Exchange Interaction in Electron doped CaMnO₃, SuperComputing in Solid State Physics 2009, Kashiwa, 2009.02.18
3. 鐘二, 島久, 秋永広幸 (産総研), Pt/TiO_{2-x}/Metal 構造における整流特性の電極材料依存性, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009.03.31.

4. 山田浩之(産総研), P.-H. Xiang, 澤彰仁, 電子ドープ効果を考慮した LaMnO₃-SrMnO₃超格子の物性, 第56回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009.04.02.
5. P.-H. Xiang, 山田浩之, 澤彰仁, 赤穂博司(産総研), Strain-controlled electronic transport in electron-doped CaMnO₃ thin films and superlattices, 第56回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009.04.02.
6. 橋本保(産総研), LaMnO₃/SrTiO₃超格子の第一原理計算II, 日本物理学会2009年秋季大会, 熊本大学(熊本), 2009.09.26.
7. 堀場弘司, 吉松公平, 組頭広志(東大), 山田浩之, P.-H. Xiang, 澤彰仁(産総研), 池永英司(JASRI), 尾嶋正治(東大), 電子ドープ系Mn酸化物薄膜の放射光光電子分光, 第23回日本放射光学会年会, イーグレひめじ, 2010.01.08.
8. 寺倉清之(JAIST), 遷移金属酸化物の研究における理論とシミュレーション, 第3回ナノ構造研究所講演会, 財団法人ファインセラミックスセンター(名古屋市熱田区), 2010.02.12.
9. 橋本保(産総研), LaMnO₃/SrTiO₃超格子の第一原理計算III, 日本物理学会第65回年次大会, 岡山大学(岡山), 2010.03.20.
10. 橋本保(産総研), LaMnO₃/SrTiO₃超格子の第一原理計算IV, 日本物理学会2010年秋季大会, 大阪府立大学(大阪), 2010.09.24.
11. Ni Zhong, Hisashi Shima, and Hiro Akinaga(産総研), Electric Properties of the annealed TiO_{2-x}-based field-effect transistors, CREST「次世代デバイス」領域 第一回公開シンポジウム「物質の魅力的な性質を切り拓く」, 東京, 2011.11.25.
12. 大西宏昌, 小杉太一, 石橋章司, 寺倉清之(産総研), 電子ドープされたCaMnO₃の弱強磁性と金属絶縁体転移についての第一原理計算による研究, CREST「次世代デバイス」領域 第一回公開シンポジウム「物質の魅力的な性質を切り拓く」, 東京, 2011.11.25.
13. 浅沼周太郎, 向平華, 山田浩之, 佐藤弘, 井上公, 赤穂博司, 澤彰仁(産総研), 上野和紀, 川崎雅司, 岩佐義宏(東大), 室温で動作するモットランジスタの開発, CREST「次世代デバイス」領域 第一回公開シンポジウム「物質の魅力的な性質を切り拓く」, 東京, 2011.11.25.
14. 浅沼周太郎, 向平華, 山田浩之, 佐藤弘, 井上公, 赤穂博司, 澤彰仁(産総研), 上野和紀, 川崎雅司, 岩佐義宏(東大), 強相関酸化物の電子相制御を利用したトランジスタの開発, CREST「次世代デバイス」領域 第二回公開シンポジウム「半導体技術のパラダイム革新に挑戦」, 東京, 2013.2.8.
15. 秋永広幸, 島久, 大塚照久(産総研), Pt/TiO_x/Ptダイオードの極性反転動作実証と3端子素子化, CREST「次世代デバイス」領域 第二回公開シンポジウム「半導体技術のパラダイム革新に挑戦」, 東京, 2013.2.8.
16. 大西宏昌, 石橋章司, 寺倉清之(産総研), CaMnO₃における電子ドーピングとエピタキシャル歪の効果についての第一原理計算による研究, CREST「次世代デバイス」領域 第二回公開シンポジウム「半導体技術のパラダイム革新に挑戦」, 東京, 2013.2.8.

<国際>

1. H. Shima, N. Zhong, and H. Akinaga (AIST), Electrical control of rectification in Pt/TiO_x/Pt trilayer, 15th International Workshop on Oxide Electronics, The Stanley Hotel (Colorado, USA), 2008.09.16.
2. Ni Zhong, Hisashi Shima, and Hiro Akinaga (AIST), A new switching behavior of Pt/TiO_x/Pt Schottky diode, The IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference 2008, Kyoto University (Kyoto, Japan), 2008.10.21.
3. S. Ishibashi (AIST) and K. Terakura (JAIST), Screening mechanism for

- polar discontinuity in LaAlO₃/SrTiO₃ thin films, The 11th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (ASIAN11), Kaohsiung(Taiwan), 2008.11.04.
4. T. Tamura, S. Ishibashi (AIST), K. Terakura and H. Weng (JAIST), First-principles study on metal/TiO₂ interface, The 11th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (ASIAN11), Kaohsiung(Taiwan), 2008.11.04.
 5. H. Tsukahara and S. Ishibashi (AIST), Magnetic and Electronic Structure in Electron doped CaMnO₃, The 11th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (ASIAN11), Kaohsiung(Taiwan), 2008.11.04.
 6. S. Ishibashi (AIST) and K. Terakura (JAIST), Ab initio electronic-structure calculations for LaAlO₃/SrTiO₃ thin films, The 2nd International Symposium on Anomalous Quantum Materials (ISAQM2008) and the 7th Asia-Pacific Workshop, Tokyo, 2008.11.09.
 7. T. Tamura, S. Ishibashi (AIST), K. Terakura and H. Weng (JAIST), First-principles study on metal/TiO₂ interface, Computational Science Workshop 2008 (CSW2008), Tsukuba, 2008.12.08.
 8. H. Tsukahara and S. Ishibashi, Magnetic Ordering and Band Separation in Electron doped CaMnO₃, Computational Science Workshop 2008 (CSW2008), Tsukuba, 2008.12.08.
 9. H. Yamada, P.-H. Xiang, and A. Sawa (AIST), "Role of Electron-doped Phase in LaMnO₃-SrMnO₃ superlattices", AIST-RIKEN Joint Workshop on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", Okinawa (Japan), 2009.03.05.
 10. H. Shima, N. Zhong, and H. Akinaga (AIST), Current Hysteresis in Titanium Oxide Thin Film and Application to Switching Devices, AIST-RIKEN Joint Workshop on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", Okinawa (Japan), 2009.03.05.
 11. H. Tsukahara and S. Ishibashi (AIST), Magnetic Ordering in Electron doped CaMnO₃ with Epitaxial Strain, AIST-RIKEN Joint WS on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", Okinawa (Japan), 2009.03.05.
 12. P.-H. Xiang, H. Yamada, A. Sawa, and H. Akoh (AIST), Strain-controlled transport and Magnetorelaxor properties in electron-doped CaMnO₃ thin films and superlattices, AIST-RIKEN Joint Workshop on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", Okinawa (Japan), 2009.03.05.
 13. H. Sato, A. Sawa, H. Akoh, and H. Akinaga (AIST), Fabrication of oxide films on (100) Si wafer, AIST-RIKEN Joint Workshop on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", Okinawa (Japan), 2009.03.05.
 14. T. Hashimoto (AIST), Magnetic structure of LaMnO₃/SrTiO₃ superlattice by first-principles calculations, AIST-RIKEN Joint Workshop on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", Okinawa (Japan), 2009.03.05.
 15. 浅沼周太郎, 澤彰仁, 山田浩之, 赤穂博司 (AIST), Ca-doping dependence of resistive switching characteristics and band structures for Ti/Pr_{1-x}CaxMnO₃ interfaces, The Third International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, 横浜, 2009.06.16.
 16. 山田浩之, P.-H. Xiang, 澤彰仁 (AIST), Phase Evolution and Critical Behaviour in LaMnO₃ - SrMnO₃ Superlattices , 16th International Workshop on Oxide Electronics, Tarragona (Spain), 2009.10.05.
 17. P.-H. Xiang, 山田浩之, 澤彰仁, 赤穂博司 (AIST), Strain-controlled

- electronic transport and magnetorelaxor phenomenon in electron-doped manganite thin films and superlattices, 16th International Workshop on Oxide Electronics, Tarragona (Spain), 2009.10.06.
18. 浅沼周太郎, 澤彰仁, 山田浩之, 赤穂博司 (AIST), Ca-doping dependence of resistive switching characteristics and band structures for $Ti/Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ interfaces , 16th International Workshop on Oxide Electronics, Tarragona (Spain), 2009.10.06.
 19. N. Zhong, H. Shima, and H. Akinaga (AIST), Transient Current Study on $Pt/TiO_{2-x}/Pt$ Capacitor, 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials, 仙台, 2009.10.08.
 20. T. Tamura, S. Ishibashi (AIST), K. Terakura and H. Weng (JAIST), First-principles Study of Rectifying Properties of Pt/TiO_2 Interface, SSDM 2009 (2009 International Conference on Solid State Devices and Materials), Sendai(Japan), 2009.10.08.
 21. Zhufeng Hou (JAIST), Supercess size scaling of electron localization and magnetic state of oxygen vacancy in cubic perovskite $SrTiO_3$, 12th Asian Workshop on First-principles electronic structure calculations, Institute of Physics, Chinese Academy of Science (Beijing), 2009.10.27.
 22. Hongming Weng (JAIST), Phase diagram of $LaVO_3$ under epitaxial strain: Jahn-Teller distortion versus orbital fluctuation, 12th Asian Workshop on First-principles electronic structure calculations, Institute of Physics, Chinese Academy of Science (Beijing), 2009.10.27.
 23. P.-H. Xiang, 山田浩之, 澤彰仁, 赤穂博司 (AIST), Metal-insulator transitions in hole-doped $Sm_{1-x}Ca_xNiO_3$ thin films, RIKEN Workshop on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", 理化学研究所(和光), 2009.12.03.
 24. 浅沼周太郎, 山田浩之, 赤穂博司, 澤彰仁 (AIST), Impact of oxygen vacancy and carrier concentration on interfacial band diagram of $Ti/Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ resistive switching junctions, RIKEN Workshop on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", 理化学研究所(和光), 2009.12.03.
 25. 橋本保 (AIST), Jahn-Teller distortion and magnetic structure in $LaMnO_3$ by first-principles calculations , RIKEN Workshop on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", 理化学研究所(和光), 2009.12.03.
 26. Zhufeng Hou (JAIST), Nature of Oxygen Vacancy Induced Defect States in $SrTiO_3$: Insight from GGA+U Calculation, JAIST-CNSI(California NanoSystems Institute) Workshop 2010, JAIST (石川), 2010.01.18-19.
 27. Honming Weng (JAIST), Phase diagram of $LaVO_3$ under epitaxial strain: Jahn-Teller distortion Versus Orbital Fluctuations, JAIST-CNSI(California NanoSystems Institute) Workshop 2010, JAIST (石川), 2010.01.18-19.
 28. K. Terakura (JAIST), S. Ishibashi (AIST) and H. Weng (JAIST), Analysis of polar discontinuity of transition metal oxide hetero-thin-films and related problems, Conference on Emerging Trends in Materials Simulations and Experiments, Terranea Resort (Los Angeles, California, USA), 2010.03.24.
 29. S. Ishibashi and K. Terakura (AIST), First-principles study of electronic properties for $LaAlO_3/SrTiO_3$ thin films and superlattices, Ψk Conference 2010, Berlin (Germany), 2010.09.13.
 30. N. Zhong, H. Shima, and H. Akinaga (AIST), Preparation of Rectifying $Pt/TiOx/Pt$ Capacitor, 17th International Workshop on Oxide Electronics ,

Awaji Yumebutai International Conference Center, 2010.09.20.

31. 浅沼 周太郎, P.-H. Xiang, 山田浩之, 佐藤 弘, 井上 公, 赤穂博司, 澤彰仁 (AIST), 上野和紀, 川崎 雅司, 岩佐 義宏 (Tohoku Univ.), Control of metal-insulator transition in NdNiO₃ electric double-layer transistors, 17th International Workshop on Oxide Electronics , Awaji Yumebutai International Conference Center , 2010.09.20.
32. P.-H. Xiang, 浅沼周太郎, 山田浩之, 井上公, 赤穂博司, 澤彰仁 (AIST), Systematic Control of Metal-Insulator Transition in Hole- and Electron-Doped SmNiO₃ Thin Films, 17th International Workshop on Oxide Electronics , Awaji Yumebutai International Conference Center , 2010.09.21.
33. N. Zhong, H. Shima, and H. Akinaga (AIST), Fabrication of Rectifying Pt/TiO_x/Pt by RF-Magnetron Sputtering, 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2010), Tokyo (Japan), 2010.09.22-24.
34. H. Ohnishi and S. Ishibashi (AIST), First principles study of possible magnetic structures of YNiO₃ under negative hydrostatic pressure, The 13th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, POSTECH (Pohang, Korea), 2010.11.02.
35. Xiang Ping-Hua, 浅沼周太郎, 山田浩之, 井上公, 佐藤弘, 赤穂博司, 澤彰仁 (AIST) ,上野和紀, Yuan Hongtao,下谷 秀和,川崎雅司, 岩佐義宏 (Univ. Tokyo) , “Insulator-to-Metal Transition in Manganite by Electric Double Layer Gating”、18th International Workshop on Oxide Electronics, Napa Valley (USA) , 2011.09.26.
36. Ni Zhong, Hisashi Shima, and Hiro Akinaga (AIST), Effect of Si-O-Ti Cross-linking Bonding On Transfer Characteristic of TiO_{2-x}-based Field-Effect Transistors (FET) Using SiO₂ As Gate Insulator, The Asia-Pacific Interdisciplinary Research Conference 2011, 2011.10.18.
37. Hiromasa Ohnishi, Taichi Kosugi, Shoji Ishibashi and Kiyoyuki Terakura (AIST), “Weak ferromagnetism in the lightly electron-doped CaMnO₃”, The 14th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Tokyo, 2011.11.01.
38. 浅沼周太郎, Xiang Ping-Hua, 山田浩之, 佐藤弘, 井上公, 赤穂博司, 澤彰仁 (AIST) ,上野和紀, 川崎雅司, 岩佐義宏 (Univ. Tokyo), “Electric-Field Control of Metal-Insulator Transition in (Nd,Sm)NiO₃ at Room Temperature”、2011 FIRST-QS2C Workshop on Emergent Phenomena of Correlated Materials, Okinawa (Japan), 2011.12.13.
39. Xiang Ping-Hua, 浅沼周太郎, 山田浩之, 井上公, 佐藤弘, 赤穂博司, 澤彰仁 (AIST),上野和紀, Yuan Hongtao,下谷 秀和,川崎雅司,岩佐義宏 (Univ. Tokyo), “Strain-Mediated Phase Control and Electrolyte-Gating of Electron-Doped Manganites”、2011 FIRST-QS2C Workshop on Emergent Phenomena of Correlated Materials, Okinawa (Japan) , 2011.12.13.
40. H. Ohnishi, T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi and K. Terakura (AIST), “Metallic state induced by spin-canting in lightly electron-doped CaMnO₃ ”, Nature conference - Frontiers in Electronic Materials, Aachen (Germany), 2012.06.18.
41. H. Ohnishi, S. Ishibashi and K. Terakura (AIST), “Canted Antiferromagnetism in Lightly-Electron-Doped CaMnO₃ Bulk and Thin-Film”, XXI International Symposium on the Jahn-Teller Effect, Tsukuba (Japan), 2012.08.26.
42. H. Ohnishi, S. Ishibashi and K. Terakura(AIST), “Spin-canting Mediated

- Metallic State in Lightly Electron-Doped CaMnO₃“, Solid State Devices and Materials 2012, Kyoto (Japan), 2012.09.26.
43. S. Asanuma, P.-H. Xiang, H. Yamada, H. Sato, I. H. Inoue, H. Akoh, A. Sawa (AIST), K. Ueno, M. Kawasaki, and Y. Iwasa (Univ. Tokyo), “Electric-field control of Mott transition in electrolyte-gated (Nd,Sm)NiO₃ thin film”, 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials, Kyoto (Japan), 2012.9.26.
 44. S. Asanuma, P.-H. Xiang, H. Yamada, H. Sato, I. H. Inoue, H. Akoh, A. Sawa (AIST), H. Nakao, Y. Yamasaki, Y. Murakami, K. Ueno, M. Kawasaki, and Y. Iwasa (Univ. Tokyo), “Large and hysteretic resistance change in electrolyte-gated (Nd,Sm)NiO₃ thin films”, 19th International Workshop on Oxide Electronics, Apeldoorn (Netherlands), 2012.10.01.
 45. T. Ootsuka, H. Shima, and H. Akinaga (AIST), ”Characteristics of field-effect transistor consisting of TiO_x channel layer tuned by post deposition annealing in dilute oxygen ambient”, 19th International Workshop on Oxide Electronics, Apeldoorn (Netherlands), 2012.10.02.
 46. H. Ohnishi, S. Ishibashi and K. Terakura (AIST), “Canted antiferromagnetism in electron-doped CaMnO₃ under epitaxial strains”, International Symposium on Computics: Quantum Simulation and Design (ISC-QSD), Osaka (Japan), 2012.10.12.
 47. H. Ohnishi, S. Ishibashi and K. Terakura (AIST), “Canted Antiferromagnetism in Electron-Doped CaMnO₃ under Epitaxial Strain”, 15th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Taipei (Taiwan), 2012.11.06.
 48. H. Ohnishi, S. Ishibashi and K. Terakura (AIST), “Canted Antiferromagnetism in Electron-Doped CaMnO₃ under Epitaxial Strain”, QS²C Theory Forum: International Symposium on “Strongly Correlated Quantum Science”, Tokyo (Japan), 2013.1.27.

(4)知財出願

①国内出願（5件）

1. 整流素子及びその製造方法、島 久、秋永広幸、石橋章司、田村友幸、独立行政法人産業技術総合研究所、2007年10月30日、特願2007-281740.
2. 整流素子及びその製造方法、島 久、秋永広幸、石橋章司、田村友幸、独立行政法人産業技術総合研究所、2008年10月27日、特願2008-275222.
3. ペロブスカイト型の複合酸化物をチャンネル層とする電界効果トランジスタ及びその製造方法と、これを利用したメモリ素子、澤彰仁、浅沼周太郎、井上公、佐藤弘、赤穂博司、山田浩之、岩佐義宏、独立行政法人産業技術総合研究所、2010年5月14日、特願2010-112133.
4. 電界効果トランジスタ及びその製造方法、井上公、島久、独立行政法人産業技術総合研究所、2010年9月16日、特願2010-208052.
5. ペロブスカイト型の複合酸化物をチャンネル層とする電界効果トランジスタ及びその製造方法と、これを利用したメモリ素子、山田浩之、Xiang Ping-Hua、澤彰仁、井上公、佐藤弘、浅沼周太郎、赤穂博司、独立行政法人産業技術総合研究所、2010年11月26日、特願2010-264199.

②海外出願（2件）

1. 整流素子及びその製造方法、島 久、秋永広幸、石橋章司、田村友幸、独立行政法人産業技術総合研究所、2008年10月30日、PCT/JP2008/069710(出願)

国:WIPO).

2. 整流素子及びその製造方法、島 久、秋永広幸、石橋章司、田村友幸、独立行政法人産業技術総合研究所、2010年4月29日12/74046(出願国:米国).

③他の知的財産権
なし

(5)受賞・報道等

①受賞

浅沼周太郎:第32回(2012年春季)応用物理学会講演奨励賞、2012年5月

②マスコミ(新聞・TV等)報道(プレス発表をした場合にはその概要もお書き下さい。)

日経産業新聞 11面先端技術 2012年2月9日「高集積型の電子素子開発」

③その他

産業技術総合研究所ホームページ:主な研究成果 2012年1月31日

「電子相転移を用いた新原理トランジスタ開発へ前進」

http://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/nr20120131/nr20120131.html

産業技術総合研究所「産総研 TODAY」2012年10月号 リサーチホットライン
「電子相転移を用いた新原理トランジスタ」

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

当CREST事業で高度化を行ったQMASは、「京」コンピュータの試験利用期間において、代表大規模アプリに選定された。また、本事業のターゲットである遷移金属酸化物のノンコリニア磁性を扱うために整備を行なった2成分相対論形式の計算機能は、省庁横断型の大型磁石プロジェクト(経済産業省・未来開拓研究「次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発」、文部科学省・元素戦略プロジェクト<拠点形成型>)でも活用され始めている。これらのプロジェクトに対応して、9月末に正式に供用開始となった「京」コンピュータの一般利用枠を申請し採択され、今後も「京」コンピュータでの活用が継続される。他の「京」利用プロジェクトからもQMAS利用の希望を受けている。「京」をプラットフォームとした新材料設計プロジェクトへのQMASの参画を求められ、準備を進めている段階である。

②社会還元的な展開活動

本研究領域の戦略目標に「シーズとなるこれらの材料のデバイス化やそれらの集積化が可能な研究拠点や共同研究施設の整備が、日本では十分に整っていない。本戦略目標を、次期ナノテクノロジー総合支援プロジェクトとも有効に結び付け、推進していくことが必要である。」と記載されている。当事業の研究代表者は、文部科学省「低炭素社会構築に向けた研究基盤ネットワーク整備事業」において、「機能性酸化物グリーンナノテクノロジー研究拠点」の整備を推進しており、当事業の成果を社会還元的手法によってイノベーションに結びつける準備も行っている。当CREST事業終了後も、機能性酸化物エレクトロニクスの研究開発を継続的に実施するとともに、開発された技術、プロセスノウハウの社会還元を進める。また、当該研究分野はまだ若く、したがって研究コミュニティを構成する人材も若手が多いことから、スクールを開催するなど人材育成に係わる試みも検討する。

本研究課題遂行のために、第一原理材料シミュレータQMASに導入した誘電率(非線形項を含む)分布計算機能・有効媒質法/クーロンカットオフ法および既存の応力分布計算機能などは、誘電体/電極積層構造のようなデバイスの基本構造に関わる各種性能パラメータの導出に有効

と考えられる。また、現在整備中のスピン軌道相互作用・ノンコリニア磁性計算機能は、交差相関を扱うのに必須の技術で、完了すれば当該分野での応用が期待される。なお、QMAS は近い将来の公開を目指して準備を進めている。そのためのホームページも整備を進めている (<http://qmas.jp>)。

§ 6 研究期間中の活動

	名称	場所	参加人数	概要
2011.3.23	連絡会	産総研	8	震災被害状況確認
2011.11.10-11	機能性酸化物ナノエレクトロニクスのフロンティア ～3端子スイッチ素子への応用～ ※下記に補足説明	物質・材料研究機構(千葉地区)	103	CREST「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」領域でフォーカスされている新材料・新機能の3端子スイッチ素子への応用を中心テーマとする。

- 補足説明 1:機能性酸化物ナノエレクトロニクスのフロンティア
～3端子スイッチ素子への応用～

JST 戰略的創造研究推進事業の国際強化支援策に係わる制度の助成を受けて、CREST 研究領域「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」における研究課題である、「3端子型原子移動不揮発性デバイス「アトムトランジスター」の開発」(研究代表者:長谷川剛 物質・材料研究機構国際ナノアーティクル研究拠点主任研究者)、研究課題「革新的プロセスによる金属／機能性酸化物複合デバイスの開発」(研究代表者:湯浅新治 産業技術総合研究所ナノスピントロニクス研究センター長)、研究課題「機能性酸化物を用いた界面相転移スイッチングデバイスの開発」(研究代表者:秋永広幸 産業技術総合研究所ナノデバイスセンター長)のジョイント国際ワークショップを開催した。

【プログラム概要】

開催日:2011年11月10～11日
開催場所:物質・材料研究機構(つくば市)
詳細プログラムは、次ページ以降に示す。

【発表内容等】

長谷川チームからは、酸化物中の原子移動を電界で制御するアトムスイッチと、その脳型動作に係わる最新成果が報告された。また、湯浅チームからは、強磁性体／酸化物ヘテロ構造におけるスピン偏極電流の制御についての講演があった。特に、良質な酸化物超薄膜をスパッタ法で成膜するための技術開発に係わる発表が行われた。秋永チームからは、チタン酸化物をチャンネルに用いたトランジスタ、強相関電子系酸化物材料をチャンネルに用いて電界によって電子相転移を制御した最新の成果と、その理論的な研究開発の成果が報告された。

海外からの講演者からは、機能性酸化物における固体化学的反応を用いたデバイス開発、メモリシブ動作の制御、強相関電子系酸化物材料等を用いた3端子スイッチ素子開発の試みなどが紹介された。また、本ワークショップでは、機能性酸化物エレクトロニクスにおける中核的な挑戦的課題として「3端子スイッチ素子への応用」を掲げ、渡辺久恒研究統括から提示された以下

の3つの技術的課題に議論をフォーカスするという試みを行った。

With a high enough current drivability in an integrated circuit, your proposed switch should meet following criteria;

- (1) Subthreshold slope should be comparable or lower than 60 mV/dec, which is a theoretical minimum in semiconductor devices.
- (2) Complementary-switching action of the binary state can be proposed.
- (3) Energy dissipation to transfer the output signal to the next input is not much increased as compared with the CMOS circuit concept.

討論テーマの的を絞ったこともあり、一般参加者を含めた活発な質疑応答が行われ、これら3つの技術的課題を解決する3端子スイッチ素子実現までの道のりが遠いことが改めて認識されたと同時に、機能性酸化物を用いたスイッチにおいて課題となっているオフ時の電流値が高いことを許容したデバイス設計が可能であるなど、まさに多彩で自由な議論があったが故の新しい視点が提示されるに至った。また、会議終了時には、講演者のみならず参加者全員により、機能性酸化物の持つ多彩な物性が3端子スイッチ素子のみならず新しい演算機能を備えたデバイス実現にむけた大きな可能性を秘めているとの合意がなされた。

招待講演者による当該ワークショップの評価は高く、「The workshop was very interesting and of high scientific quality and I find it is very good that it can be continued in the next years.」、「The focused topics made the workshop very much exciting.」等のコメントが届いた。JST/CRESTが機能性酸化物を用いた3端子スイッチ素子の機能実証という挑戦的な研究開発に取り組み、世界的に見ても先駆的な成果を発信していることを強くアピールすることができた。

Frontier of Functional-Oxide Nano Electronics

"Application to Novel Three Terminal Switches"

at National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japan, on Nov. 10 - 11, 2011

November 10 (Thu.), 2011 (Sengen Central Building Meeting Room No.1)

Session 1 Chair: **T. Tsuruoka**

9:00 - 9:10	H. Akinaga (AIST) <i>Opening Remark</i>
9:10 - 9:50 10A-1	I. Valov (FZ Jülich & RWTH-Aachen) <i>Phase Formation, Charge and Mass Transport in Nano-Scaled Oxide Systems – Nanoionics vs. Nanoelectronics</i>
9:50 - 10:20 10A-2	T. Hasegawa (NIMS) <i>Novel Functions Achieved by Atom Movement Controlled Devices</i>

10:20 -10:50 **Coffee Break**

Session 2 Chair: **T. Hasegawa**

10:50 - 11:30 10A-3	J. Joshua Yang (HP) <i>Oxide Based Memristive Devices</i>
11:30 - 12:00 10A-1	S. Yamaguchi (Univ. of Tokyo) <i>Polarization of Oxide Amorphous Films under Intense Electrical Field Probed by <i>in-situ</i> Hard X-Ray PES Measurements</i>
12:00 - 12:30 10A-1	S. Watanabe (Univ. of Tokyo) <i>Theoretical Study on Metal-Ta₂O₅ Junction Systems Toward The Understanding of Microscopic Mechanism of Atomic Switch</i>

12:30 - 13:40 **Lunch**

Session 3 Chair: **T. Nozaki**

13:40 - 14:20 10P-1	N.D. Mathur (Univ. of Cambridge) <i>Three Strategies for Oxide Devices</i>
14:20 - 14:50 10P-2	S. Yuasa (AIST) <i>Spintronic Devices Based on Metal/Oxide Hybrid Structure</i>

14:50 - 15:20 **Coffee Break**

Session 4 Chair: **S. Yuasa**

15:20 - 16:00 10P-3	I. Radu (IMEC) <i>Investigations of The Metal to Insulator Transition for Memory Applications</i>
16:00 - 16:30 10P-4	H. Maehara (ANELVA) <i>Development of Sputtering System and Process for Metal/Oxide Multilayer and Fabrication of An Ultra-Thin MgO Layer</i>
16:30 - 17:00 10P-5	Y. Suzuki (Osaka Univ.) <i>Bi-Stable Magnetization Switching Controlled by The Voltage Induced Magnetic Anisotropy Change</i>

November 11 (Fri.), 2011 (Sengen Central Building Meeting Room No.1)

Session 5 Chair: **A. Sawa**

9:00 - 9:10	H. Watanabe (ElDEC & JST) <i>Message from Research Supervisor</i>
9:10 - 9:50 11A-1	M. Garner (Stanford Univ.) <i>Functional-Oxide Challenges for Beyond CMOS Technology</i>
9:50 - 10:20 11A-2	H. Akinaga (AIST) <i>Developments of Redox Transistor</i>

10:20 - 10:50 **Coffee Break**

Session 6 Chair: **H. Akinaga**

10:50 - 11:30 11A-3	S. Ramanathan (Harvard Univ.) <i>Can Correlated Oxides Usher in The Next Semiconductor</i>
11:30 - 12:00 11A-4	H. Ohnishi (AIST) <i>First-Principles Study of The Lightly Electron-Doped CaMnO₃</i>
12:00 - 12:30 11A-5	S. Asanuma (AIST) <i>Developments of Mott Transistor</i>
12:30 - 12:40	<i>Closing</i>

12:40 - 14:00 **Lunch**

14:00 - 15:30 **Lab. Tour (NIMS, AIST)**

➤ 補足説明 2:

～IMEC-AIST Short Workshop on Oxide Electronics and Mott Materials～

【プログラム概要】

開催日:2013年2月25日

開催場所:IMEC (Leuven, Belgium)

【発表内容等】

補足説明 1 で紹介したワークショップの成果を受けて、機能性酸化物エレクトロニクス、特に Mott 転移を示す材料及び Mott トランジスタに関するミニワークショップをベルギー IMEC にて行った。当事業側からは、主に First-Principles Study 、 Electrostatic control of Mott transition に関する成果を発表するとともに、IMEC における当該研究開発に係わる情報収集を行った。当 CREST 領域の長谷川チームからは、長谷川代表に Atom-movement control devices に関するご発表をいただいた。研究成果に関する議論のみならず、今後の協業可能性を視野に入れた意見交換も実施した。



IMEC-AIST ワークショップにおける
スナップショット。

§7 結び

7.1 達成度

現在の半導体テクノロジーとの互換性を維持しながら機能性酸化物の特性を発現させようとした当初目標は達成できなかった。しかしながら、機能性酸化物からなる界面が示す特有な現象を原理としたデバイス動作の実証を行うという目標は達成することができ、さらにはその実証を室温で行えたことは我々の期待を上回る成果ですらあった。

理論と実験の対話を 1 つの課題として当研究開発を進めた結果、本報告書に記載の通り、金属／酸化物界面における酸素欠損生成について大いに理解が進み、さらには理論的に大きな目標になるであろう電界誘起キャリアのチャンネル層における一様分布の問題を実験サイドから提示することもできた。

機能性酸化物薄膜の作製、微細構造作製に係わるプロセス技術の高度化が図れたことも、当事業の大きな成果であったと考えている。事業開始時の議論では、当時のメンバーによって、Ni をベースにした強相関電子系酸化物の良質な薄膜作製は困難であると判断されたいた。しかしながら、当チームに参画した若手研究員の努力によって、その予想が覆され、モットトランジスタ動作の実証に結実している。研究代表者として、まさに研究開発の醍醐味を味わえた経験であった。

7.2 自己評価

当研究チームが残した 1 番の成果は、強相関電子材料他、機能性酸化物の機能を用いることで半導体テクノロジーが直面している技術的課題を解決することができるかもしれないという期待をナノエレクトロニクス分野にもたらしたことと考えている。新奇な物性の発現を基にした期待だけではなく、半導体デバイス側からの要求と突き合わせることで、出来る可能性があること、全く要求に応えられていないことなどを真摯に検討してきた。

事業開始時を振り返ると、平成 19 年の段階では、「新しい材料が持つ様々な機能を半導体テクノロジーに実装し、その持続的な発展を推進するという研究開発」への期待は大きかったものの、必ずしも機能性酸化物に対する具体的な研究開発課題は検討できていなかった。当 CREST 事業を実施したことで、全世界的に見ても、機能性酸化物の持つどの機能をどのように半導体テクノロジーに適用すべきかの議論が進み、2011 年度版の国際半導体技術ロードマップ(International Technology Roadmap for Semiconductors: ITRS)においては、以下の 2 つの学術論文が引用されるなど、見えるかたちで当研究チームのプレゼンスが向上した。

S. Asanuma, P.-H. Xiang, H. Yamada, H. Sato, I. H. Inoue, H. Akoh, A. Sawa, K. Ueno, H. Shimotani, H. Yuan, M. Kawasaki, and Y. Iwasa. "Tuning of the metal – insulator transition in electrolyte-gated NdNiO₃ thin films." Appl. Phys. Lett., vol. 97, pp. 142110, 2010.

N. Zhong, H. Shima, and H. Akinaga. "Rectifying characteristic of Pt / TiO_x / Pt controlled by electronegativity." Appl. Phys. Lett., vol. 96, pp. 042107, 2010.

また、2012 年 9 月 21 日に、フランスの Bordeaux にて、新探求ロジック素子に係わる ITRS ワークショップが開催され、当チームから招待講演がなされている。国際的に一流の研究チームとして認識してきたことを端的に示す事例である。

7.3 今後の研究展開

III-V 族半導体を用いた新材料トランジスタやナノワイヤを用いた新構造トランジスタにおいて高性能な S 値を示す報告がなされているが、どの新規トランジスタも電流駆動力などの観点から解決すべき課題を抱えたままになっている。機能性酸化物を用いたトランジスタはまだそれらと比較するほどの特性を示しているとは評価できないものの、事業終了後も何がしかの財政的手当を継続的に行い、当該テーマの研究開発を推進していきたい。

7.4 プロジェクト運営について

当研究チームの研究代表者にとって、初めての JST 大型プロジェクト運営であった。それまで経験していた他の大型プロジェクトと比較した一番の大きな違いは、研究目標のダイナミックな変更がなされたことであった。研究総括や領域アドバイザーとの議論をもとに当初計画の線表を大きく書き換えながら 5 年間の研究を行えたことは、極めて印象深いものであった。

所期計画は、やや背伸びしたものであった。そして、その後の議論では目標の実現可能性を高くするように再設定することを要請されながら、「のびしろ」を期待していただいたのではないかと思うに至っている。上記のように最終的には十分な成果を得ることができたことは、このような CREST ならではのプロジェクト運営によるものと考えている。

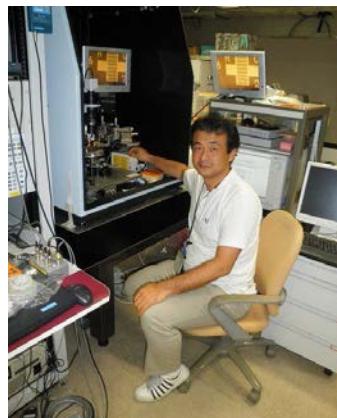
7.5 当チームの横顔



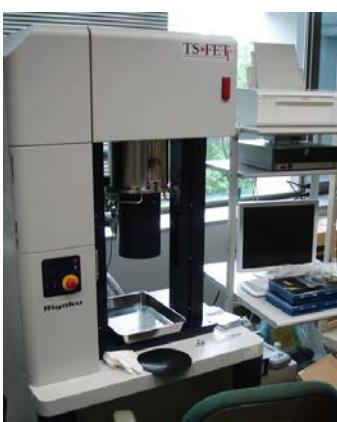
機能性酸化物研究開発拠点の整備を行っています。



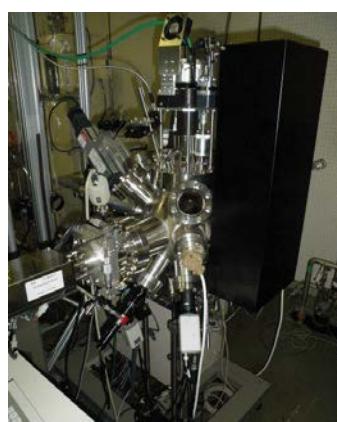
酸化物単結晶薄膜作製装置を整備しました。



高抵抗のトランジスタ特性も評価します！



熱刺激電流測定装置



大活躍した PLD 装置



当事業で整備した並列コンピュータです。



領域ニュースに使った写真です。



応用物理学会講演奨励賞記念講演の様子

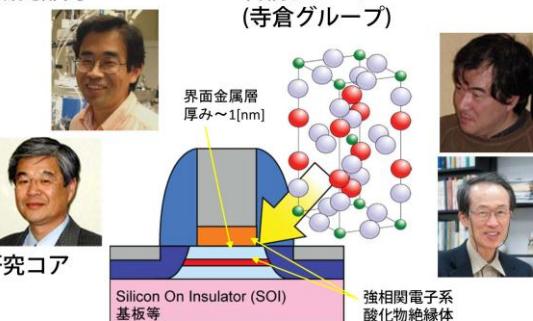
界面相転移スイッチデバイス用要素技術開発
産総研ナノエレクトロニクス研究部門
ナノデバイスセンター
秋永グループ

3端子型界面相転移
スイッチデバイス動作実証

産総研強相関電子科学技術研究コア
赤穂グループ

第一原理計算を駆使した金属／絶縁性
酸化膜の界面電子状態に関する学術的理解

産総研ナノシステム研究部門
石橋グループ
(寺倉グループ)



当チームの研究体制とシンボル図面:

理論研究・プロセス開発・素子機能開発の密接な連携を可能とする体制を構築した。