

## 研究報告書

### 「遷移金属酸化物のナノ空間 3 次元制御による省エネルギー駆動機能選択的相変化デバイス創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月～2018 年 3 月

研究者: 服部 梓

#### 1. 研究のねらい

遷移金属酸化物は電子間の相互作用が強い強相関電子系物質群であり、電子の持っている電荷の自由度に加え、スピンや軌道の自由度および電子-格子の相互作用が物理的性質に重要な役割を担っている。例えば、バナジウム、ニッケル、マンガンの酸化物でみられる金属-絶縁体相転移では、僅かな摂動(温度、磁場、キャリア濃度)で絶縁体状態は雪崩的に融解し、金属相、強磁性、高温超伝導へ相転移する。相転移に伴う抵抗変化は劇的で  $10^3$ – $10^5$  にも及ぶため、エレクトロニクスとして制御して次世代デバイス創製を実現するという研究が盛んにおこなわれている。しかし強相関酸化物では通常の均質な半導体とは異なり、電子の性質特性は物質中で均一に分布せず、集合・相分離してナノメートルサイズのドメインとして存在し、この電子の集団的な振る舞いの結果できるナノ電子相の挙動が系全体の物性を決めている。ナノ電子相は 10–100 nm スケールで材料中に共存するためこれまで主流のバルク・薄膜研究では平均的な情報しか得られておらず、巨大相転移特性などの物性の起源

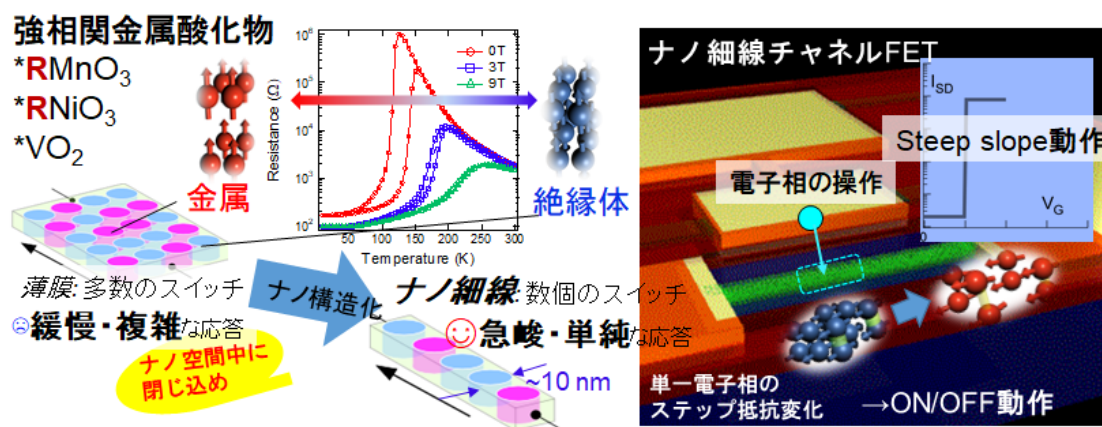


図 1 研究概要。強相関酸化物のナノ相分離現象を背景とし、ナノ構造化によりナノ電子相を隔離、電界効果により単一電子相の相転移を制御する。

は明らかでなく、またデバイスとしての制御技術も確立できていない。

研究者の独自ナノ構造作製技術により機能発現の最小単位であるナノ電子相ドメイン (10–100 nm) をナノ空間中に閉じ込め、隔離した状態で物性を抽出することで、抵抗の steep step 変化の観察に成功した。これは、相転移特性の起源であるナノ電子相ドメインの機能を抽出し、応答性が増加した効果をデバイス機能として取り込むことが出来ることを意味している。本研究では、独自のナノ構造化技術によりナノ空間中に電子相を閉じ込めることで電子相関効果の最小単位にアクセスし、ナノ電子相の相転移を電子制御する方法論を確立し、単一電子相の一次相転移に由来するステップ抵抗変化をデバイスの On/Off 動作に直結させる

ことで、超省エネルギー駆動の steep slope 動作の実証に取り組む(図 1)。

## 2. 研究成果

### (1) 概要

金属-絶縁体転移を示す強相関酸化物( $\text{La,Pr,Ca}\text{MnO}_3$  (LPCMO)、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{ReNiO}_3$ ( $\text{Re}=\text{Nd, Sm}$ )を対象として、独自技術によりナノ電子相サイズ以下の数十-100 nm サイズのナノ構造体の創製に成功した。THz 時間領域分光法を用いてナノ細線中のナノ電子相の相転移特性(転移点分布)と伝導特性の定量的関係を解明した。またナノ空間サイズ制御により、試料中のナノ電子相数を制御し応答性(抵抗変化の急峻性)を操作できることを実証した。さらに、 $\text{NdNiO}_3$  では 100 nm の細線構造において初めて単一電子相の相転移に由来するステップ抵抗変化の観察に成功した。

ナノ電子相の電子制御技術構築のために、 $\text{SmNiO}_3$  をチャネルとし、イオン液体をゲート絶縁体として用いた電界効果トランジスにおいて、抵抗変調の起源である酸化還元反応と  $V_G$  印加条件に依存した抵抗変調率の定量的関係を明らかにした。これにより  $V_G$  印加条件の選択で 3 桁に及ぶワイドレンジな範囲で任意の抵抗変調が得られ多段階不揮発的かつ柔軟な変調動作を実現した。チャネルサイズの低下による抵抗変調の高効率化も実証した。上記の研究を通じてナノ構造創製技術の精度を、実験開始時の数十 nm から数 nm 以下へと格段に向上させ、3 次元すべての方向で 10 nm でのナノデバイス構造が実現し、単一電子相の相転移の電界制御へと展開させていく。

### (2) 詳細

研究テーマ(A):  $(\text{La,Pr,Ca})\text{MnO}_3$  ナノ細線での電子相変化制御電子技術の構築

#### ・ $(\text{La,Pr,Ca})\text{MnO}_3$ ナノ電子相の特性分布の解明

強相関電子系酸化物では、ナノ相分離したドメイン状態が巨大応答の本質を担っており、巨大磁気抵抗効果を発現する $(\text{La,Pr,Ca})\text{MnO}_3$  (LPCMO)では、強相関領域で数十-数百 nm サイズの強磁性金属相・電荷秩序絶縁体相の電子相が共存することが報告されている。単一ナノドメインの金属-絶縁体転移(MIT)特性やその動的特性の解明は、ドメインのデバイス動作制御につながる。相分離状態での伝導度は金属相と絶縁体相の分布で決まる伝導経路によるが、通常の伝導測定では伝導度と組成分布を同時に導出することはできない。そこで光と電波の中間の周波数をもつテラヘルツ(THz)波を用いた THz 時間領域分光(THz-TDS)計測により、MIT 過程の伝導ダイナミクス解明に取り組み、定量的な伝導度変化と相状態の割合変化の導出法の確立に成功した。10-250 K の温度領域で THz-TDS 測定(0.5-3.5 THz)から、図 2(a)の様に LPCMO の THz 伝導度を得た。温度の上昇に伴い伝導度が低下しており、系の金属から絶縁体へと転移したことに対応している。金属、絶縁体両相の伝導度への貢献度(組成比)を定量導出するために、金属-絶縁体合成モデルを提案

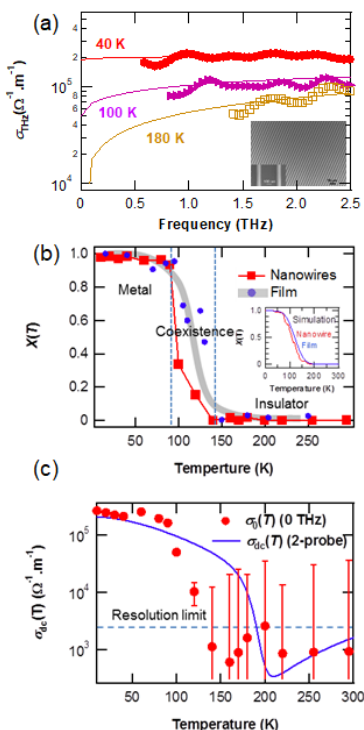


図 2 (a)LPCMO ナノ細線試料(挿入図)の THz 伝導度。導出した(b)金属相の体積比率と(c)dc 伝導度。

し、フィティングにより金属相と絶縁体相の dc 伝導度 ( $\sigma_0^M$ ,  $\sigma_0^I$ )、及び金属相の体積割合  $X(V)$  の導出を行った。本手法により、金属-絶縁体転移過程の定量的な伝導度変化と相状態の割合変化の同時導出を実現した(図 2(b)-(c))。

#### ・(La,Pr,Ca)MnO<sub>3</sub> ナノ細線電界効果トランジスタ

電界による単一電子相の絶縁体-金属転移制御を目的として、50-100 nm 線幅の LPCMO ナノウォール細線をチャンネル、イオン液体とゲート絶縁体としたナノ細線電界効果トランジスタを作製に取り組んだ。イオン液体ゲートは巨大な電界を印加できるとともに、三次元的ナノ構造に対しコンフォーマルにゲートを作製できる点で有効である。独自のナノ細線創製技術により、線幅 80 nm の LPCMO ナノウォール細線をチャンネルに持つトランジスタ構造を創製した(図 3(a))。ナノ細線トランジスタのゲート電圧印加時のチャンネルの抵抗の温度依存性 ( $R-T$ ) を図 3(c)に示す。-2 V 印加により転移温度の高温シフト、抵抗変化率の減少が観測され、LPCMO

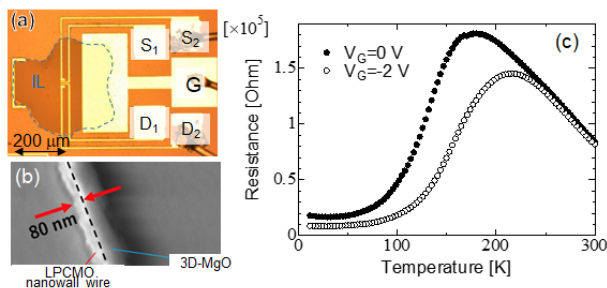


図 3 (a)LPCMO ナノ細線トランジスタと(b)チャンネル部分の細線構造。(c)電界印加時の  $RT$  曲線。

薄膜トランジスタと同様の電界効果を示した。これらの観測結果は、キャリアがホールである LPCMO のホール濃度増加に起因している。マンガ氧化物系のトランジスタでは最小となる 80 nm 細線で電界効果による最大抵抗比 13 倍の変化の観測に成功したが、期待していた単一電子相由来のステップ変化は得られなかった。これはデバイス作製プロセスにおいてチャンネルの結晶性低下

し単一電子相サイズが減少したためであると考えている。

#### 研究テーマ(B):ナノ構造増感効果の最大化

##### ・VO<sub>2</sub> 極微ナノ細線でのナノ電子相個数制御による応答率変調の実現

独自に開発した原子層精度立体造形技術を、金属室温近傍で絶縁体から金属へと急峻かつ巨大な抵抗変化を伴って転移(IMT)する VO<sub>2</sub> へと適応し、人工制御ナノ構造体での物性研究へと展開させた。VO<sub>2</sub> の転移過程ではナノ相分離現象が見られ、金属相と絶縁相が 10<sup>1</sup>-10<sup>3</sup> nm サイズで共存するため、その大きさ以下のサイズの VO<sub>2</sub> 試料はナノ電子相の閉じ込め効果からバルクや薄膜にはない特性を示し、非常に大きな注目を集めている。従来法では不可能な数十 nm サイズの極微ナノ細線構造において、物性の起源であるナノ電子相転移特性の直接評価と、電子相数制御による応答性の急峻化を実現した。

3次元立体基板側面への積層技術を用いて、線幅 40 nm

という通常の加工限界以下サイズの VO<sub>2</sub> 面内ヘテロナノウォール細線構造を実現した。ナノ

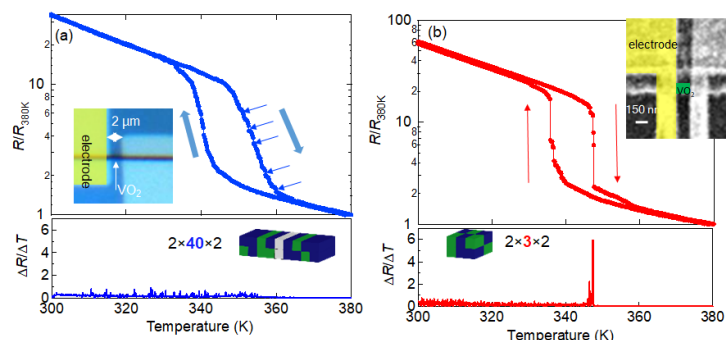


図 4 100 nm 線幅 VO<sub>2</sub> の  $RT$  曲線(上段)と抵抗変化率(下段)。電極間距離(a)2 μm から(b)150 nm にすることで抵抗の急峻化がみられる。



ウォール細線(100 nm 線幅、2・m 長さ)の伝導特性評価では、340 K から 360 K で IMT に伴う抵抗変化を示し、薄膜では観測されなかった微小な抵抗の飛びが観測された(図 4(a))。これは細線中にナノ電子相が閉じ込められていることに由来し、電子相の大きさは約 50 nm と見積もられた。応答性の急峻化のために、長さを 150 nm まで減少させることで、応答性が 30 倍以上向上した step 抵抗変化を実現した(図 4(b))。これは細線試料の測定領域内に含まれるナノ電子相数が約 160 個から 10 個に減少したことに対応する。この結果は数十 nm サイズのナノ電子相が Steep Slope デバイスとしての機能を有することを示しており、ナノ構造のデザインにより試料中のナノ電子相数を制御することで、チャネルの伝導特性を予測・操作できることを実証した。

#### ・ $\text{ReNiO}_3$ (Re=Nd, Sm)ナノ細線でのナノ構造増感効果の観察

$\text{VO}_2$  や Mn 酸化物と同様に、ごく最近ニッケル酸化物においても MIT 過程において相分離現象があると数件の報告がされた。しかしその電子相の物性は明らかになっていない。線幅 100 nm の単一  $\text{NdNiO}_3$  ナノ細線の伝導特性を行ったところ、図 5 のように階段状の抵抗変化が観察された。階段状の抵抗変化は細線中にナノ電子相が閉じ込められていること、すなわち電子相の閉じ込め効果に由来する。これは、ニッケル酸化物単一ナノ細線で初めてとなるマルチステップな抵抗変化、すなわちナノ構造増感効果を観測したものである。ナノ電子相のサイズの定量的評価のため、ランダムレジスタネットワークを用いたシミュレーションを行い、電子相の大きさは 30–50 nm と見積もられた。以上のように、ニッケル酸化物でナノ相分離現象の存在を示し、ナノ電子相の伝導特性評価に初めて成功した。 $\text{SmNiO}_3$  でも同様にステップ抵抗変化を観察しており、 $\text{ReNiO}_3$  が良い候補材料であることが明らかになった。

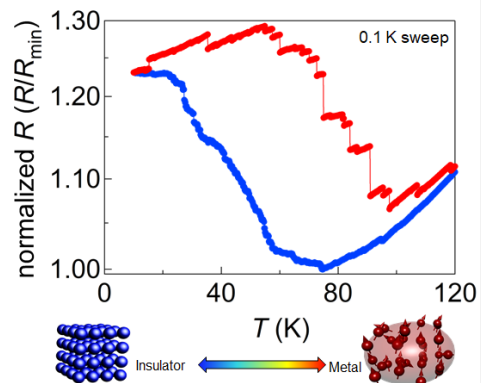


図5 100 nm 線幅の  $\text{NdNiO}_3$  単一ナノ細線の RT 曲線。冷却(青)、昇温(赤)過程ともにステップ抵抗変化がみられる。

#### ・原子層精度の立体造形技術の構築

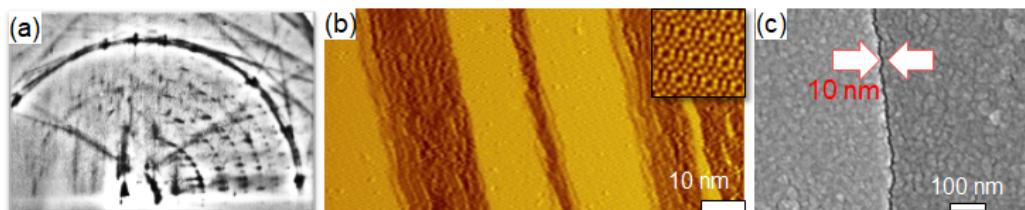


図6 初めて実現した 3 次元立体側面の原子レベル構図評価結果:(a)RHEED 像、(b)STM 像。(c)産総研との共同研究で実現した 10 nm のギャップを持つ電極構造。

3 次元構造作製では表面に加え側面構造の制御も必要である。2 次元基板表面でのみ用いられてきた表面科学的手法を任意の方向に対して適応可能とし、あらゆる方向に存在する 3 次元表面に対し、原子層レベルで制御したナノ構造造形技術と立体表面構造の原子オーダー直接観察技術により、次世代の立体デバイス実現を可能とする技術要素の確立を行った。ドライエッチング、湿式エッチング、真空での表面処理を組み合わせた 3 次元立体造形手法を構築し、表面構造計測技術である高速反射電子線回折(RHEED)、走査型トンネル電子顕微

鏡(STM)の3次元展開により垂直に切り立った立体表面である側面の原子レベルでの構造評価]を可能とした(図 6(a)-(b))。これにより、これまでは走査型電子顕微鏡(SEM)などの間接的で精度がせいぜい数 nm という側面構造のラフネス評価を、直接的にかつ原子 1 個分の 0.1 nm の精度で原子構造の観察が可能となり、3 次元立体加工技術のパラメータ制御へとフィードバックすることが出来た。その結果、世界で初めて 3 次元立体形状 Si 構造において原子レベル制御した側面構造の創製に成功した。またチャンネルサイズ低下(各辺 10 nm 以下)実現のため、産業総合研究所のグループとの共同研究によりチャンネル長さ方向である電極間距離を数十 nm サイズまで縮めたナノギャップ電極の作製に成功した(図 6 (c))。

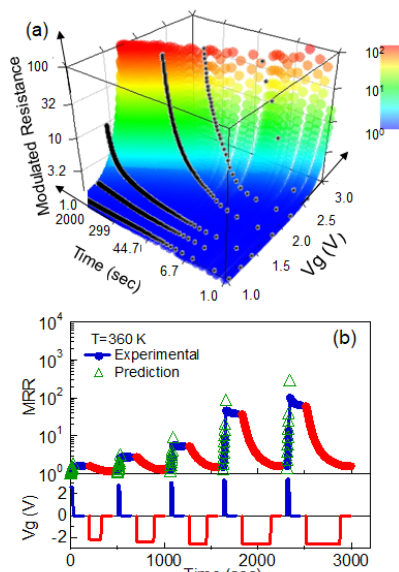


図 7 (a) SNO トランジスタの  $V_g$  印加条件に依存した抵抗変調度。(b)ワイドレンジ抵抗変調のデモンストレーション。

研究テーマ(C): 室温動作 steep slope デバイス動作の実証

$\text{SmNiO}_3$  (SNO)をチャンネル、イオン液体をゲート絶縁体としたトランジスタでは、SNO の酸化還元反応に由来した多段階不揮発的な抵抗変調が確認される。ワイドレンジでの精密な抵抗変調のために、電圧印可条件:  $V$ (電圧の大きさ:  $V_g$ , デバイス温度:  $T$ , 電圧印可時間:  $t$ )に依存した抵抗変調率を系統的に調べた(図 7(a))。酸化還元反応と抵抗変調率の定量的関係を解明し、精密制御に必要なパラメータの同定を行うことで電圧印加条件  $V(V_g, T, t)$ の選択により 1 桁から 4 桁に及ぶワイドレンジで不揮発的な抵抗変調を精密に制御することに成功した(図 7(b))。またチャンネルサイズ低減により抵抗変調に必要なゲート電圧が大幅に低減(3 V→1 V)することが分かった。10–100 nm サイズの電子相であることに起因すると考えており、ナノ細線チャンネルデバイス化への有用な指針となる。

### 3. 今後の展開

これまで 3 次元構造の立体的な表面である側面構造を原子レベルで観察する手法は皆無であり、3 次元側面構造のサブ nm スケールでのキャラクタリゼーション法の確立と原子レベル制御した側面構造の創製の実証はこれまでの加工、造形、構造評価技術の常識を刷新する卓越した成果となる。デバイスの積層土台である基板構造を 2 次元平坦から 3 次元立体構造への転換を可能とするポテンシャルを秘めている。この 3 次元立体造形技術を難加工材料であり微細化の実現が遅れている強相関金属酸化物群に適応することで機能発現の最小単位であるナノ電子相の相転移の電界制御の実現は、これまで魅力的ではあるが操作が難しくポテンシャルが充分引き出せていなかった強相関金属酸化物に対して、その物性操作法を実証するという先導的な立ち位置である。

目標としているナノ電子相の相転移の電界制御には、本研究で達成したチャンネルサイズの低減による単一電子相の一次相転移に由来した steep slope 動作のナノ空間中への閉じ込めに加え、ゲート絶縁層をイオン液体から高誘電率の固体ゲート層へと転換が必要であると考えられる。固体ゲートを介した電界効果による単一電子相の絶縁体→金属相転移を実現

する電子相制御技術の構築を達成することにより、強相関電子系酸化物材料のナノデバイス展開が見込まれる。

#### 4. 自己評価

当初の計画通り、ナノ造形技術の精度は 10 倍以上に向上し目標は達成した。ナノ電子相の相転移特性解明については、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{ReNiO}_3$  ( $\text{Re}=\text{Nd, Sm}$ )でのナノ構造増感効果を観察、制御するなどほぼ達成できている。一方、ナノ細線デバイス作製プロセスでの予期しなかったチャンネル劣化により、プロトタイプ物質 $(\text{La,Pr,Ca})\text{MnO}_3$ での実験が長引き、最終的には中止をした。また、ゲート絶縁体として用いたイオン液体でのチャンネル材料によっておこる電気化学的反応により、ナノ細線試料での高効率な抵抗変調は実現したものの、当初の計画であるナノ電子相の相転移制御までは実現に至らなかった。さきがけ領域内の共同研究により、デバイスプロセス、構造改良の指針を得ており、研究の継続によって、単一電子相の相転移の電界制御が実現できると考えている。

強相関金属酸化物を対象としたほとんどの研究はマクロサイズの試料を対象としており、そのためナノ電子相(物性発現の最小単位)を考慮している例もあるが、直接的な制御できない状況である。相転移や原子移動を制御することによる抵抗変化を用いた素子開発が盛んに行われている中、電子相転移の大きさ、即ち、ナノサイズのドメイン構造と同程度の素子サイズにした時に、その電子相転移そのものがどのように素子特性に反映されるのかについては、議論が不十分な状況であった。本研究の意義は、酸化物の微細加工に関する技術的課題を乗り越えることで、この疑問に答える道筋を示したところにある。課題としては、その相転移の電界印加の時間応答に関する知見を得られていないところであるが、研究の継続により、最新の IRDS ロードマップで提言されている、相分離を示す強相関電子系物質群のデバイス化、例えば Mott FET 具現化、への指針を与える成果になり得る。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1)論文(原著論文)発表

1. T. V. A. Ngyuen, A. N. Hattori, M. Nagai, T. Nakamura, M. Ashida, H. Tanaka, “Electrical transport properties of  $(\text{La,Pr,Ca})\text{MnO}_3$  nanowires investigated using terahertz time domain spectroscopy” Journal of Applied Physics (2016) 119, 125102–1–4.
2. A. N. Hattori, S. Takemoto, K. Hattori, H. Daimon, H. Tanaka, “Methods of creating and observing atomically reconstructed vertical  $\text{Si}\{100\}$ ,  $\{110\}$ , and  $\{111\}$  side surfaces” Appl. Phys. Express (2016) 9, 085501–1–4.
3. S. Tsubota, A. N. Hattori, T. Nakamura, Y. Azuma, Y. Majima, H. Tanaka, “Enhancement of discrete changes in resistance in engineered  $\text{VO}_2$  heterointerface nanowall wire” Appl. Phys. Express, (2017), 10, 115001–1–4.
4. S. Takemoto, A. N. Hattori, K. Hattori, H. Tanaka, H. Daimon, “Electric transport properties for three-dimensional angular-interconnects of Au wires crossing facet edges of atomically-flat  $\text{Si}\{111\}$  surfaces” Jpn. J. Appl. Phys. (2018), 57, 085503–1–4.
5. A. N. Hattori, H. Nakazawa, T. Nakamura, H. Tanaka, “Fabrication of the Electric Double Layer Transistor with  $(\text{La,Pr,Ca})\text{MnO}_3$  Nanowall Wire Channel” Mod. Phys. Lett. B, 32 (2018)

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主要な学会発表】

1. A. N. Hattori *et al.*, “Construction of well-defined 3D transition metal oxides nanostructures and their novel properties” (Invited) The Collaborative Conference on Crystal Growth (2015)
2. A. N. Hattori *et al.*, “Construction of well-defined 3D transition metal oxides nanostructures and their novel properties” (Invited) The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (2016)
3. 服部 梓、「立体側面を起点とした 3 次元ナノ構造造形」(招待)、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 (2015 年 9 月)
4. 服部 梓ら、「THz 時間領域分光による強相関マンガン酸化物ナノ電子相の伝導特性評価」(招待)、第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (2017 年 3 月)
5. A. N. Hattori *et al.*, “A discrete resistance change in the 3D nanostructured metal oxide due to the nano-confinement effect” (Invited) NanoWorld Conference-2018 (2018)

【受賞】

- 1.大阪大学賞(若手教員部門) 2018 年 11 月