

平成 30 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03567

研究課題名(和文) ゲート電界による鉄酸化物薄膜の酸化状態制御と相変化デバイス機能の開拓

研究課題名(英文) Electric-field control of electronic phase change properties in transition-metal oxides

研究代表者

藤原 宏平 (Fujiwara, Kohei)

東北大学・金属材料研究所・講師

研究者番号：50525855

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：次世代エレクトロニクスの要素技術として、遷移金属酸化物の電界物性制御が盛んに研究されている。本研究では、イオン液体を用いた電気二重層トランジスタ構造において発現する酸化還元反応に着目し、そのチャンネルとなる酸化物薄膜の作製と特性の評価に取り組んだ。反応性スパッタリング法により、様々なルチル型酸化物の薄膜を合成することに成功した。また、固体電解質薄膜をゲート絶縁体に用いた三端子素子の作製プロセスを確立した。

研究成果の概要(英文)：Electric-field control of functional properties in transition-metal oxides has been considered as a key technology for development of next-generation electronic devices. Recent studies have shown that, by using electric-double-layer transistors, properties of oxide channels can be largely modulated via field-induced redox reactions as well as electrostatic carrier accumulation induced by the strong electric field. In this project, various rutile-type oxide films have been synthesized by a reactive sputtering technique for use in electric-double-layer transistors. Also, a three-terminal device that employs a solid-state electrolyte as the gate dielectric layer has been constructed.

研究分野：酸化物エレクトロニクス

キーワード：電気二重層トランジスタ 電界効果トランジスタ

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物中の電子は強いクーロン相互作用の結果、キャリア密度の関数として多彩な「電子相」を形成する(例えば、電子固体・液体・液晶 [H. Takagi and H. Y. Hwang, *Science* **327**, 1601 (2012)]、銅酸化物高温超伝導体の発見以降、金属イオンの置換や酸素不定比性の制御に基づく化学的キャリアドーピングを用いて、様々な物質における電子相図が明らかとなった。これら電子相は、しばしばエネルギースケールで拮抗し、外部磁場の印加や光照射の下で劇的な相変化を示す。この電子相変化を電界により制御する手法が次世代エレクトロニクスの要素技術として注目を集めている。中でも、半導体電界効果トランジスタ構造を用いた静電キャリアドーピング(いわゆる電界効果)が、不純物を伴わないクリーンなキャリア変調手法として、化学的ドーピングとの比較の観点から盛んに研究されている。特に近年、イオン液体をゲート絶縁層に用いた電気二重層トランジスタ構造において、電界誘起超伝導などの新現象が多く見出されている[K. Ueno *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 032001 (2014)]。電気二重層トランジスタでは、一分子層程度に薄い電気二重層がチャンネル表面に形成されるため、わずか数Vのゲート電圧においても、シートキャリア密度単位で  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  に達するキャリア変調が得られる。そのため、キャリア密度の高い遷移金属酸化物に対しても十分な物性変調を誘起することができる。その応答は、イオン液体の変位に律速されるため比較的遅いものの揮発的であり、理想的には、キャリア蓄積/空乏の効果はゲート電圧印加時にのみ発現する。しかしながら、いくつかの酸化物においては、ゲート電界の効果電界オフの後にも持続することが報告され、その起源としてチャンネル表面での酸化還元反応が指摘された[e.g., J. Jeong *et al.*, *Science* **339**, 1402 (2013)]。

## 2. 研究の目的

本研究では、電気二重層トランジスタで発現する酸化還元を電界制御型素子の新原理として活用することを目標に、その舞台となる物質の探索と素子作製および評価に取り組む。プロジェクト構想段階では、代表者が成膜実績を有する  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  や  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  などのFe酸化物を候補物質としていたが[K. Fujiwara *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* **1**, 1300108 (2014), *Sci. Rep.* **4**, 5818 (2014), *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 155108 (2013)]、代表者の異動に伴い使用可能な実験装置に変更が生じたことをきっかけに、より広い範囲で物質探索を行うことにした。具体的には、温度変化および電界印加により金属絶縁体転移を示すことが報告されているルチル型  $\text{NbO}_2$  とその関連酸化物に着目し、薄膜作製と基礎物性評価に取り組む。

酸化物薄膜チャンネルにおける酸化還元特

性(応答速度、再現性、安定性)を向上する上で、ゲート絶縁層もパラメータとなる。イオン液体に替わる固体電解質型ゲート絶縁層として、酸素イオン導電体の成膜手法の検討および全固体型三端子素子のプロトタイプ作製を行う。

これらの項目の実施により、電気二重層トランジスタおよび電界効果トランジスタをベースにした酸化還元制御型三端子素子への応用に向けた基盤を構築することを目的とした。

## 3. 研究の方法

電気二重層トランジスタのチャンネルおよび全固体型三端子素子の固体電解質層となる酸化物薄膜の作製を中心に、素子作製と特性評価へと展開する。

### (1) 準安定ルチル型酸化物の薄膜作製

ルチル型  $\text{MO}_2$  中の金属イオンは4価をとる。 $\text{TiO}_2$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  は比較的安定な化合物であり、薄膜素子の部材として広く研究されている。 $\text{NbO}_2$  や  $\text{MoO}_2$  などの存在も知られているが、準安定相であるため薄膜作製例は限られており、その物性もほとんど調べられていない。これら準安定酸化物を電気二重層トランジスタのチャンネルに用いることができれば、酸化還元により素子特性が大きく変化する可能性がある。そこで、金属ターゲットを用いた反応性スパッタリング法により、上記準安定ルチル相の薄膜安定化を試みる。作製した薄膜に対し、X線回折(XRD)による結晶性評価およびX線光電子分光(XPS)による電子状態を行う。半導体あるいは絶縁体的な特性が確認された試料に対し、電気二重層トランジスタ構造を形成し、ゲート電界によるチャンネル伝導の変化を調べる。

### (2) パルスレーザー堆積法および反応性スパッタリング法による希土類酸化物系固体電解質の薄膜化と素子応用

トランジスタ構造をベースとした酸化物三端子素子のゲート絶縁層として、Liイオン導電体、含アルカリりんケイ酸塩、含水ナノポーラス化合物の活用が進められている[T. Tsuchiya *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 013104 (2015), K. Taniguchi *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **25**, 3043 (2015), T. Katase *et al.*, *Adv. Electron. Mater.* **1**, 1500063 (2015)]。本研究では、スピントロニクス分野の電界物性制御に用いられている酸素イオン導電体  $\text{GdO}_x$  に着目した[U. Bauer *et al.*, *Nature Mater.* **14**, 174 (2015)]。 $\text{GdO}_x$  はCoなどの磁性金属薄膜上にも形成できることから、成膜プロセスに伴う酸化物チャンネル層の外因的な化学変化の影響が小さいものと期待される。パルスレーザー堆積法および反応性スパッタリング法により  $\text{GdO}_x$  薄膜を作製し、三端子素子構造への展開を試みる。

#### 4. 研究成果

(1)  $\text{NbO}_2$  は  $T_c = 1070 \text{ K}$  において金属絶縁体転移（高温金属相、低温絶縁体相）を示すことから、電子相変化デバイスの候補物質として注目を集めている [M. D. Pickett *et al.*, *Nature Mater.* **12**, 114 (2013)].  $\text{Nb}$  酸化物においては  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  が最安定であるため、酸化物ターゲットから出発する場合、 $\text{NbO}_2$  の安定化には高～超高真空還元雰囲気が必要であることが知られている。本研究では、酸素ガスによる反応性スパッタリングが可能なスパッタ装置を立ち上げ、金属  $\text{Nb}$  ターゲットからの  $\text{NbO}_2$  の安定化を試みた。温度、酸素分圧（全圧  $0.5 \text{ Pa}$ ）および RF 出力をパラメータとして、 $\text{Nb}$  酸化物相を系統的に調べた結果、 $\text{NbO}_2$  の安定化条件を見出した。

図 1(a), (b) に  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  基板および  $\text{TiO}_2(001)$  基板上に作製した  $\text{NbO}_2$  薄膜の XRD パターンを示す。回折ピーク近傍のフリンジパターンは、平均的に均質かつ平坦な薄膜が形成されていることを示している。 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  基板上試料は  $T \leq 400 \text{ K}$  において半導体的な抵抗温度特性を示し、室温で絶縁体状態であることが示唆された。図 2 に示す XPS 価電子帯スペクトル測定の結果も、既報の絶縁性  $\text{NbO}_2$  の結果と一致している [F. J. Wong *et al.*, *Phys. Rev. B* **90**, 115135 (2014)]. 一方、 $\text{TiO}_2$  基板上試料は電気伝導を示した。 $\text{VO}_2/\text{TiO}_2$  では、界面において  $(\text{V}, \text{Ti})\text{O}_2$  固溶体の生成が知られている。また、 $\text{Nb}$  ドープ  $\text{TiO}_2$  が良導体であることから、基板界面で  $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_2$  が生成しているものと考えられる。

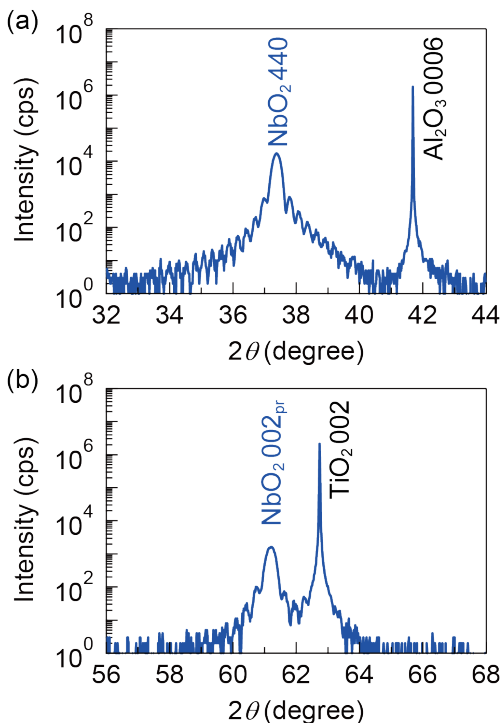


図 1. (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  基板および (b)  $\text{TiO}_2(001)$  基板上  $\text{NbO}_2$  薄膜の XRD パターン。

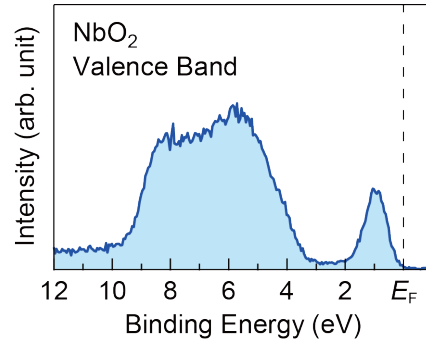


図 2.  $\text{NbO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  の XPS 価電子帯スペクトル。

$\text{NbO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  を用いて、電気二重層トランジスタ構造を作製し、ゲート電界による電子相変化誘起を試みたが、チャンネル抵抗に有為な変化は観測されなかった。電界印加前後でのチャンネル表面の酸化状態評価やホール効果によるキャリア密度測定などを通して、ゲート電界の効果を検証していくことが今後の課題として挙げられる。

$\text{NbO}_2$  薄膜の安定化において確立した手順を他の準安定ルチル型酸化物  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{TaO}_2$ ,  $\text{WO}_2$  に適用し、いくつかの物質を薄膜化することに成功した。これら重い遷移金属から成るルチル型酸化物は、高い電気伝導性を有することに加え、強いスピン軌道相互作用に由来する物性の発現が期待される。今後、他の実験へと積極的に展開していきたい。

(2)  $\text{GdO}_x$  焼結体ターゲットを用いたパルスレーザー堆積法により  $\text{GdO}_x$  薄膜を作製した。キャパシタ構造での電流電圧測定を通して、成膜条件の最適化を試みたが、リーク電流値の小さい試料を再現良く得ることができなかった。その原因が膜厚のむらや析出物・ピンホールの生成にあると考え、パルスレーザー堆積法よりも広い面積範囲で均質な膜生成が可能なスパッタリング法に移行した。 $\text{Gd}$  金属ターゲットを反応性スパッタリングにより酸化させた  $180 \text{ nm}$  厚の  $\text{GdO}_x$  薄膜（導電性  $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  基板）の原子間力顕微鏡像を図 3(a) に示す。RMS 面粗さは、パルスレーザー堆積法により作製した試料では  $3\text{-}6 \text{ nm}$  程度であったが、スパッタ膜では  $1.6 \text{ nm}$  に低減された。図 3(b) に  $\text{Pt}/\text{GdO}_x/\text{Pt}$  構造の典型的な電流電圧特性を示す。数  $\text{V}$  の電圧印加範囲において  $10^{-5} \text{ A/cm}^2$  と比較的小さいリーク電流密度が観測された。

$\text{GdO}_x$  ゲート絶縁層をルチル型酸化物チャンネル上に形成した三端子構造を作製し、最適なゲート電圧、印加時間および温度の下で、チャンネル伝導が不揮発的かつ可逆に変化することを見出した。 $\text{GdO}_x/\text{チャンネル}$  界面における酸素イオン拡散の評価が、抵抗変化の微視的メカニズムを構築する上で重要になると考えられる。

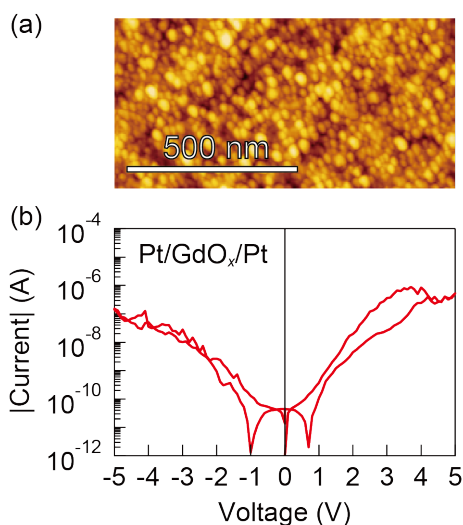


図 3. 反応性スパッタリング法により Pt/Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 上に作製した GdO<sub>x</sub> の (a) 原子間力顕微鏡像、(b) 室温電流電圧特性。電圧は上部 Pt 電極に印加、電極面積は約 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>。

上記の成果に加え、従来型（静電キャリアドーピング型）電界効果トランジスタのチャネルおよびゲート絶縁膜物質の開発（雑誌論文、学会発表）および Fe 酸化物電気二重層トランジスタに関する成果発表（学会発表）も行った。

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 1 件）

藤原 宏平、大内 誠、山内 秀彦、ポリパラキシリレン薄膜の形成と酸化物電界効果素子への応用、電気学会研究会資料、EFM-17-025, p. 13-16 (2017). [査読有]

〔学会発表〕（計 7 件）

藤原 宏平、西原 和貴、塩貝 純一、塚崎 敦、静電キャリアドーピングによる BaSnO<sub>3</sub> 薄膜の電子移動度向上、第 27 回日本 MRS 年次大会（横浜市開港記念会館、横浜市、2017 年 12 月）

藤原 宏平、ポスト遷移金属の酸化物を用いた薄膜素子研究、ポスト新機能物質開発のための戦略会議（東京大学、東京、2017 年 11 月）

藤原 宏平、大内 誠、山内 秀彦、ポリパラキシリレン薄膜の形成と酸化物電界効果素子への応用、電子材料研究会フレキシブルセラミックスコーティング研究会（キャンパス・イノベーションセンター、東京、2017 年 11 月）

藤原 宏平、西原 和貴、塩貝 純一、塚崎 敦、スズ系複酸化物のエピタキシャル成長と電子機能開拓、第 64 回応用物理学会春季学術講演会（パシフィコ横浜、横浜市、2017 年 3 月）

K. Fujiwara, K. Nishihara, J. Shiogai, and A. Tsukazaki, BaSnO<sub>3</sub> thin-film transistors with high field-effect mobility, SMS 2016: Summit of Materials Science（東北大学、仙台市、2016 年 5 月）

藤原 宏平、金属酸化物ナノ構造を用いた新機能素子の開発、第 130 回東北大学金属材料研究所講演会（東北大学、仙台市、2015 年 11 月）

K. Fujiwara and H. Tanaka, Dual field effects in spinel ferrite electric-double-layer transistors: electrostatic carrier doping and redox reactions, 14<sup>th</sup> International Union of Material Research Societies - International Conference on Advanced Materials (ICC Jeju, Jeju, Korea, 2015 年 10 月)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

藤原 宏平 (FUJIWARA, Kohei)  
東北大学・金属材料研究所・講師  
研究者番号：50525855