

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2016

課題番号：15H05499

研究課題名(和文) 強相関酸化ナノデバイスの電界効果物性の開拓

研究課題名(英文) Development of novel properties of strongly-correlated oxide nano-devices under electric field

研究代表者

中野 匡規 (Nakano, Masaki)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・特任講師

研究者番号：70592228

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,100,000円

研究成果の概要(和文)：我々はこれまでに、電界効果トランジスタ(FET)を利用することで物質の状態そのものを電圧で制御できることを実証してきた。一方FETは物質中の電子数をほぼ連続的に変化させることができるデバイスであり、キャリア数に対する電子相図を構築する上で非常に強力な手段を提供する。本研究ではそのような観点から、特に銅酸化物高温超伝導体ナノデバイスの電界効果物性の開拓に取り組んだ。そして、代表的な電子ドーピング型銅酸化物高温超伝導体である $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ において電場誘起絶縁体-超伝導転移を実現し、詳細な電子数依存性の評価から、アンダードーピング領域における電荷秩序相の存在を示唆する結果を得た。

研究成果の概要(英文)：We have demonstrated so far that the field-effect transistors (FET) enables electrical control of the state of matter by external voltage. On the other hand, FET should in principle enable continuous change in the number of electrons in a solid, providing a very powerful tool for developing electronic phase diagram as a function of the number of carriers. From this viewpoint, we have developed novel properties of cuprate superconductor nano-devices under electric field. Then, for  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , a representative electron-doped cuprate superconductor, we realized the insulator-to-superconductor transition by the electric-field effect, and revealed the existence of the charge-order phase in the underdoped regime from a detailed examination of the electronic phase diagram while precisely changing the number of electrons.

研究分野：薄膜物性

キーワード：表面・界面物性 強相関エレクトロニクス 電界効果

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 電界効果による電気抵抗のスイッチング  
キャパシタの蓄電効果を利用した電界効果トランジスタ(FET)は、電圧による電気抵抗のスイッチング機能を提供する基本素子である。これは現代の情報化社会には欠かせない要素技術の一つであるが、一方で物質探索・制御手法としても有用であり、これまでに、バンド絶縁体を対象として、電界効果による超伝導のスイッチングや磁性の制御などが実現されてきた。しかしながら、電界効果で制御可能な領域は静電的な遮蔽効果によってチャンネル表面近傍 1 nm 程度に限定されており、系全体の巨視的な変化を引き起こすのは困難であるとされてきた。

### (2) 強相関酸化物における電場誘起相転移

研究代表者らは最近、伝導チャンネルに VO<sub>2</sub> やペロブスカイト型マンガン酸化物などの強相関酸化物を用いた電気二重層トランジスタ(EDLT)ではこの古典的な描像が成り立たず、従来の遮蔽長を遥かに超えた領域の電子状態を静的な電圧で制御可能であることを見出してきた。特にチャンネルに高品質な VO<sub>2</sub> 薄膜を用いた場合には、わずか 1 V ほどのゲート電圧で結晶構造変化を伴った金属絶縁体転移を可逆的に制御可能であり、表面への大量の電荷蓄積を引き金として、固体内部で局在化していた電子が協同的に、従来の遮蔽長を遥かに超えて非局在化することを明らかにしてきた。さらに、電場を印加しながら可視-近赤外領域の透過スペクトルおよび X 線回折パターンのもその場観察を行うことにより、VO<sub>2</sub>-EDLT では電気抵抗のみならず、バンド構造や結晶構造なども電圧で大きく制御可能であることを見出してきた。

### (3) 強相関酸化物における相競合状態

一次相転移を示す強相関物質では、電子の持つ電荷・スピン・軌道の自由度と結晶格子が強く相互作用し、特徴的な相競合状態を発現することが知られている。VO<sub>2</sub> の場合には正方晶構造の高温金属相と単斜晶構造の低温絶縁体相が競合しており、転移温度近傍では両相が数十 μm スケールの極めて巨大な金属・絶縁体ドメインを形成して相分離した状態にあることがわかっている。VO<sub>2</sub> を含めた強相関酸化物における“電場誘起バルク相転移”現象には、この相競合状態とそれに伴う相分離状態(ドメイン形成)が重要な役割を担っており、伝導チャンネルの厚みを決定する要因として、従来の静電的な遮蔽長に加えて、ドメイン壁の界面エネルギーも考慮する必要があると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、モット絶縁体に代表される強相関物質の協同的な相転移現象を利用した、新しい相転移デバイスの実現を目指している。特に、強相関物質に特徴的な相競合状態

に着目し、伝導チャンネル長を単一ドメインサイズ以下に微小化したナノデバイスの電界効果特性を検討することで、バルクスケールのデバイスでは得られない新物性・新機能を実現することを目指している。以上のような背景の下に、本研究では、以下の点を明らかにすることを当初目的とした。

### (1) VO<sub>2</sub>-EDLT の電界効果特性に対するサイズ効果の検討

まずは VO<sub>2</sub>-EDLT をモデルケースに、単一ドメインの電場応答を観測するための技術を確認する。電子線描画装置を用いて伝導チャンネルをドメインサイズ以下に微小化した VO<sub>2</sub>-EDLT の電場応答を評価し、電界効果特性に対するサイズ効果を検討する。その一方で、単一ドメインのイントリンジックな電場応答を詳細に評価して、電場誘起バルク相転移現象のメカニズムの解明にも取り組む。

### (2) VO<sub>2</sub> 全固体 FET の作製と動作実証

VO<sub>2</sub> 単結晶ナノ細線に関する先行研究から、単一ドメインの電場応答はマルチドメインの場合に比べて極めて急峻になり、より低電圧でのデバイス動作が可能になることが期待される。(1)で実際にそれを確かめたら、そのような VO<sub>2</sub> ナノ薄膜を対象に、応用上重要な全固体 FET 構造での動作実証に取り組む。

### (3) 他の物質系への展開

VO<sub>2</sub> に限らずマンガン酸化物や銅酸化物などの他の強相関酸化物に同手法を拡張し、バルクスケールの電界効果デバイスでは得られない新物性・新機能の創出を目指す。

## 3. 研究の方法

電界効果の実験には、パルスレーザー堆積法で作製した高品質な単結晶エピタキシャル薄膜を用いた。これらの試料を、リソグラフィ技術などで微小化し、ゲート電圧を変化させながら様々な温度・磁場下において、主に電気伝導特性を評価した。

### (1) VO<sub>2</sub>-EDLT の電界効果特性に対するサイズ効果の検討

始めに電子線描画装置を用いた VO<sub>2</sub> 薄膜の微細化プロセスの最適条件を検討した。所属研究室では他の物質系を研究対象としているため、VO<sub>2</sub> 薄膜用に独自のプロセス手順を確立した。その後、一枚の薄膜試料の上に様々なチャンネル長を持つデバイスを複数作製し、製膜条件のわずかな違いに起因する影響を極力排除した状態で実験を行った。

### (2) VO<sub>2</sub> 全固体 FET の作製と動作実証

研究代表者らがこれまでに見出してきた強相関トランジスタの様々な新機能をデバイス応用に直接結び付けるためには、全固体デバイスでの動作実証が必須であると考えられる。その実現に向けて、まずはゲート絶

縁層に原子層堆積法で作製した高品質な High- $\kappa$ 絶縁膜 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{HfO}_2$  など) を用いた  $\text{VO}_2$  全固体トランジスタ構造を試作し、その電界効果特性を評価した。

### (3) 他の物質系への展開

他の物質系への展開として、主に銅酸化物の電界効果物性の開拓に取り組んだ。銅酸化物高温超伝導体はそのほとんどが母物質のモット絶縁体に正孔をドーピングすることで高温超伝導が発現するが、一部の物質では電子をドーピングすることで高温超伝導が発現する。これらを電子ドープ型銅酸化物高温超伝導体と呼ぶが、これは正孔ドープ型銅酸化物高温超伝導体に比べて種類が少なく、電子相図に関しても未解明な点が多い。本研究ではこのような電子ドープ型銅酸化物のうち、特に  $T'$ -構造を有する  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (LCCO) を対象とし、EDLT による電場誘起絶縁体-超伝導転移の実現を試みると共に、その量子臨界点近傍における詳細な電子相図の構築を試みた。

## 4. 研究成果

### (1) $\text{VO}_2$ -EDLT の電界効果特性に対するサイズ効果の検討

電子線描画装置による微細化プロセスの最適化を行うことで、 $\text{VO}_2$  薄膜の物性を損なわずにチャンネル長をサブミクロン以下のスケールに微小化する手順を確立した。その後、一枚の試料上にチャンネル長が 300 nm、500 nm、1  $\mu\text{m}$  である  $\text{VO}_2$  ナノ EDLT を作製し、電界効果特性のチャンネル長依存性を検討した。その結果、いずれの場合も従来のチャンネル長が 500  $\mu\text{m}$  のデバイスに比べて半分程度の電圧で動作することがわかった。一方、チャンネル長が 1  $\mu\text{m}$  以下のナノデバイス間では動作電圧に明確な差は見られなかったが、これは  $\text{VO}_2$  のドメインサイズが数十  $\mu\text{m}$  スケールであることに対応していると考えられる。

### (2) $\text{VO}_2$ 全固体 FET の作製と動作実証

まずはゲート絶縁層として用いる High- $\kappa$  絶縁膜 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{HfO}_2$  など) の製膜条件最適化を行った。具体的には、原子層平坦な導電性酸化物基板の上に High- $\kappa$  絶縁膜を様々な条件で作製し、上部電極を形成してキャパシタ構造とした上で、絶縁耐圧や静電容量などを評価した。その結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  で最大 7 MV/cm 程度、 $\text{HfO}_2$  で最大 4 MV/cm 程度の絶縁耐圧を実現することに成功した。

次に  $\text{VO}_2$  薄膜を伝導チャンネル、High- $\kappa$  絶縁膜をゲート絶縁層とする全固体 FET を試作し、 $\text{VO}_2$  薄膜の金属・絶縁体転移温度に対するゲート電圧の影響を検討した。その結果、正のゲート電圧を印加した場合に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  絶縁膜では最大 0.5 K 程度、 $\text{HfO}_2$  絶縁膜では最大 1 K 程度、転移温度を変調することに成功した。このように、全固体デバイスで有意な転移温度シフトを実現できたことは非常に

重要な成果であるが、現時点ではゲートのリーク電流が大きすぎてこれ以上の変調は実現できなかった。今後、デバイス作製プロセスの改善を通してリーク電流を低減させることで、更なる変調が期待される。また、今回試作した FET はチャンネル長が 500  $\mu\text{m}$  程度であったが、(1)の結果を考慮すると、チャンネル長を 1  $\mu\text{m}$  以下に微小化することで、デバイス特性の更なる向上が期待できる。

### (3) 他の物質系への展開

まずは最適ドープ量である  $x = 0.10$  のターゲットを用い、製膜条件最適化を行った。具体的には、パルスレーザーのエネルギー密度や薄膜の成長速度、あるいは薄膜作製時の基板温度や酸素分圧、製膜後の熱処理条件など、様々なパラメータを最適化することで、既報とほぼ同じ超伝導転移温度 ( $T_c = 25$  K) を示す薄膜を作製することに成功した。

次に、超伝導が発現するぎりぎりの組成である  $x = 0.05$  のターゲットを用いて同じ条件で薄膜を作製し、EDLT による電場誘起絶縁体-超伝導転移の実現を試みた。結果を図 1 に示す。ある程度高い温度 (例えば 200 K) では、正のゲート電圧の印加に伴って電気抵抗 ( $R_s$ ) が単調に減少する様子が見られる。それに対して最低温では、もともと絶縁体的な振る舞いが 2.6 V あたりを境に金属的な振る舞いに変化し、2.9 V では電気抵抗がゼロになる超伝導状態に転移している様子が見られる。以上のように、LCCO-EDLT において、電場誘起絶縁体-超伝導転移の実現に成功した。

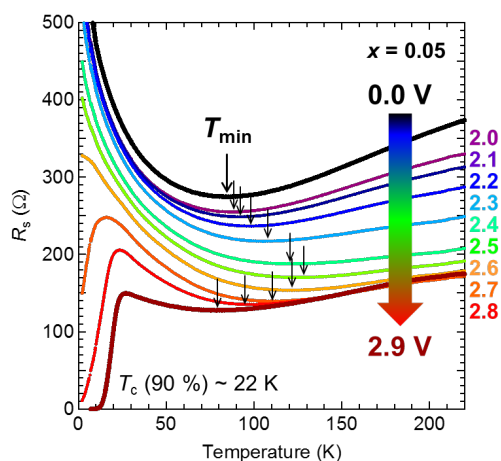


図 1:  $\text{La}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$  薄膜の  $R_s$ - $T$  特性に対するゲート電圧の印加効果。正の電圧の印加 (電子ドーピング) に伴って  $R_s$  が減少し、2.6 V 以上で超伝導が発現している様子が見られる。

以上の電場誘起絶縁体-超伝導転移の過程を詳細に調べたところ、この  $T_c$  が電子数の増大に伴って上昇する「アンダードープ領域」では、金属-絶縁体転移温度 (図 1 の  $T_{\text{min}}$ ) が電子数の増大と共に一度上昇したあと下降するという、極めて異常な振る舞いを示すことを発見した (図 2)。これはごく最近  $T'$ -

構造  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  で発見された電荷秩序相の存在を仮定すれば説明可能であり、電子数の増大に伴ってフェルミ面の形状が複雑に変化するという、電子ドーピング型銅酸化物高温超伝導体に特有の振る舞いを捉えている可能性がある。

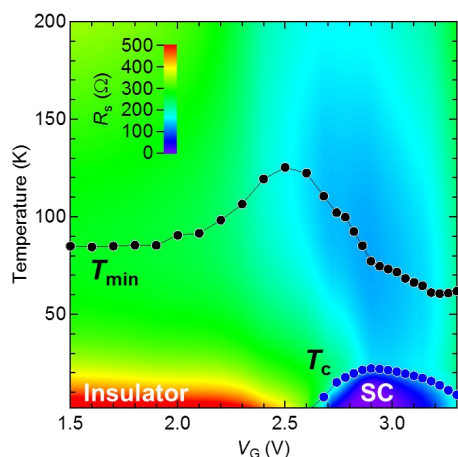


図 2: EDLT による電界効果ドーピングで作成した  $\text{La}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$  の電子相図。化学置換と異なり、単一の試料でキャリア数のみを変化させながら相図を構築することができる。

その一方で、 $T_c$  が電子数の増大に伴って減少する「オーバードープ領域」では、電子数の増大に伴って電気抵抗が急激に上昇するという現象を発見し、その上昇がフェルミ面の消失ではなく移動度の低下に起因すること、また、その領域では格子が大きく変形していることを、ホール効果測定および *in-situ* X 線回折測定からそれぞれ明らかにした。これらの結果は従来型の電界効果のみでは説明ができないものであり、 $\text{VO}_2$ -EDLT の場合と同様に、強相関酸化物特有の協同現象を反映している可能性がある。

以上に加えて、これまで電子ドーピングしか実現されていない  $T'$ -構造の銅酸化物に対して電場で正孔をドーピングする実験にも取り組み、正孔伝導を示唆する結果を得た。

#### (4) 分極性分子の表面修飾による $\text{VO}_2$ の金属・絶縁体転移温度の制御

$\text{VO}_2$  薄膜の表面に大きな双極子モーメントを有する分極性有機分子を配列させることにより、 $\text{VO}_2$  の金属・絶縁体転移温度を最大で 5 K 程度シフトさせることに成功した。また、その転移温度のシフト量が分子の双極子モーメントの大きさに比例していることを明らかにした。これは電界効果デバイスとは異なるが、双極子モーメントの異なる有機分子を  $\text{VO}_2$  薄膜表面に物理吸着させることで  $\text{VO}_2$  の金属・絶縁体転移温度を系統的に制御可能であることを示しており、応用上重要なだけでなく、 $\text{VO}_2$  トランジスタの動作機構を明らかにする上でも重要な成果である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6 件)

1. S. Z. Bisri, S. Shimizu, M. Nakano, Y. Iwasa, "Endeavor of iontronics: from fundamentals to applications of ion-controlled electronics", *Adv. Mater.*, in press, 査読有
2. M. Yoshida, T. Gokuden, R. Suzuki, M. Nakano, Y. Iwasa, "Current switching of electronic structures in two-dimensional 1T-TaS<sub>2</sub> crystals", *Phys. Rev. B* 95, 121405(R)-1-5 (2017), 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.95.121405
3. A. Nakamura, T. Shimojima, M. Nakano, Y. Iwasa, K. Ishizaka, "Electron and lattice dynamics of transition metal thin films observed by ultrafast electron diffraction and transient optical measurements", *Struct. Dyn.* 3, 064501-1-10 (2016), 査読有, DOI: 10.1063/1.4971210
4. H. Shioya, Y. Shoji, N. Seiki, M. Nakano, T. Fukushima, Y. Iwasa, "Raising the metal-insulator transition temperature of  $\text{VO}_2$  thin films by surface adsorption of organic polar molecules", *Appl. Phys. Express* 8, 121101-1-4 (2015), 査読有, DOI: 10.7567/APEX.8.121101
5. M. Yoshida, R. Suzuki, Y. Zhang, M. Nakano, Y. Iwasa, "Memristive phase switching in two-dimensional 1T-TaS<sub>2</sub> crystals", *Sci. Adv.* 1, e1500606-1-6 (2015), 査読有, DOI: 10.1126/sciadv.1500606

6. M. Nakano, D. Okuyama, K. Shibuya, M. Mizumaki, H. Ohsumi, M. Yoshida, M. Takata, M. Kawasaki, Y. Tokura, T. Arima, Y. Iwasa, "Distinct substrate effect on the reversibility of the metal-insulator transitions in electrolyte-gated  $\text{VO}_2$  thin films", *Adv. Electron. Mater.* 1, 1500093-1-7 (2015), 査読有, DOI: 10.1002/aelm.201500093

[学会発表](計 10 件)

1. H. Matsuoka, M. Nakano, M. Uchida, M. Kawasaki, Y. Iwasa, "Electronic phase diagram of electron-doped cuprate  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  explored by electrolyte gating", The March Meeting 2017 of the American Physical Society, Mar. 2017, New Orleans (USA).
2. Y. Wang, M. Nakano, Y. Kashiwabara, M. Onga, M. Yoshida, Y. Iwasa, "Single-crystalline transition-metal

dichalcogenide thin films grown by molecular-beam epitaxy”, The March Meeting 2017 of the American Physical Society, Mar. 2017, New Orleans (USA).

3. M. Yoshida, T. Gokuden, R. Suzuki, M. Nakano, Y. Iwasa, “Current-induced unprecedented metastable phases in two-dimensional 1T-TaS<sub>2</sub> crystals”, The March Meeting 2017 of the American Physical Society, Mar. 2017, New Orleans (USA).
4. H. Matsuoka, M. Nakano, M. Uchida, M. Kawasaki, Y. Iwasa, “Gate-induced insulator-to-superconductor transition in electron-doped cuprate La<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>”, CEMS-QPEC Symposium on Emergent Quantum Materials, Jan. 2017, 東京大学本郷キャンパス (東京都文京区)
5. 松岡秀樹, 中野匡規, 打田正輝, 川崎雅司, 岩佐義宏, “電解質ゲートによる *n* 型銅酸化物高温超伝導体 La<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> の超伝導絶縁体転移制御と電子相図の構築”, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年 9 月, 金沢大学角間キャンパス (石川県金沢市)
6. Y. Wang, M. Nakano, M. Onga, M. Yoshida, Y. Iwasa, “Transport properties of transition metal dichalcogenide thin films grown by molecular-beam epitaxy”, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年 9 月, 金沢大学角間キャンパス (石川県金沢市)
7. M. Nakano, “Properties and functionalities of organic-oxide heterointerfaces”, Compound Semiconductor Week 2016, Jun 2016, 富山国際会議場 (富山県富山市)
8. 中野匡規, 岩佐義宏, “強相関酸化物における電場誘起相転移”, 第 8 回 東北大学研究会, 2016 年 2 月, 東北大学理学部化学第 4 講義室 (宮城県仙台市)
9. M. Nakano, “Voltage-tunable phase transitions in VO<sub>2</sub>”, 第 27 回 相変化研究会シンポジウム, 2015 年 11 月, 熱海ニューフジヤホテル (静岡県熱海市)
10. M. Nakano, “Gate-tunable electrical, optical, and structural properties in VO<sub>2</sub> thin films”, The 2015 EMN Qingdao Meeting, Jun 2015, Qingdao (China).

〔図書〕(計 0 件)  
該当なし。

〔産業財産権〕  
該当なし。

〔その他〕  
該当なし。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中野 匡規 (NAKANO, Masaki)  
東京大学・工学系研究科・講師  
研究者番号: 70592228