

令和元年6月26日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06011

研究課題名(和文) 強相関酸化物のナノ空間制御による10-100 nmスケール電子相の相転移特性解明

研究課題名(英文) Investigation of transition properties for the 10-100 nm size electric domain in the strongly correlated metal oxides

研究代表者

服部 梓 (Hattori, Azusa)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：80464238

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,500,000円

研究成果の概要(和文)：金属-絶縁体転移を示す強相関酸化物(La,Pr,Ca)MnO<sub>3</sub> (LPCMO)、VO<sub>2</sub>、ReNiO<sub>3</sub>(Re=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LPCMO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。

研究成果の学術的意義や社会的意義

独自の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用することで、機能発現の最小単位であるナノ電子相の相転移の特性の評価に成功し、その特性を明らかにした。またナノ電子相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。

研究成果の概要(英文)：For strongly correlated metal oxides, such as (La,Pr,Ca)MnO<sub>3</sub> (LPCMO)、VO<sub>2</sub>、ReNiO<sub>3</sub>(Re=Nd, Sm), the fabrication for the nanostructure with 10 -100 nm size has been realized using original technique. The electrical transport properties of 100 nm width LPCMO nanowire were investigated using THz time domain spectroscopy and revealed the dynamics of metal-insulator transition for nanoelectronic domains. We demonstrated that the nano-confinement effect lead to an enhancement of discrete changes in resistance due to a reduction of the number of nanoelectric domains.

研究分野：3次元ナノ構造科学

キーワード：強相関酸化物 ナノ電子相

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

3d 遷移金属酸化物は物質科学的に興味深い性質を示し、50 年以上前から研究が行われている。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見られる金属-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。相転移に伴う抵抗や磁化の変化は劇的で  $10^3$ - $10^5$  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。強相関酸化物の物性を決めているのは前述の通り電子相関効果であるが、この効果により通常の金属や絶縁体物質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することが報告された。この本質的不均一によるナノ相分離現象の発見から、ナノ電子相の物性を解明することが強相関酸化物材料の物性科学的学理および次世代電子材料展開の上では不可欠である。ナノ電子相の特性を明らかにするには、試料サイズを電子相のサイズと同等の 10-100 nm にすることで単-数個のドメインを抽出し、物性測定を行うことが有効である。

そこで 3 次元ナノ構造体をデザインし、サイズと形状を人為的にコントロールした試料を創り出せる独自技術、3 次元ナノテンプレート PLD 法により、位置・形状を完全に規定した 10-100 nm の金属酸化物 3 次元ナノ構造体を作製し、物性の起源であるナノ電子相ドメインをナノ構造中に閉じ込め、特性評価を行った。

### 2. 研究の目的

強相関酸化物では、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興味深い物性の起源は明らかではない。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、ナノ電子相物性研究を行う。金属-絶縁体相転移に伴いスピン、軌道、格子と相互作用しながら電子集団の秩序状態(絶縁体)から融解した無秩序状態(金属)へと変化する過程の解明に取り組む。

### 3. 研究の方法

#### ・ THz-TDS による (La,Pr,Ca)MnO<sub>3</sub> ナノ電子相の特性分布測定

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、基礎科学のみならずドメインナノエンジニアリングに基づく新奇強相関ナノデバイスの創製といった応用にもつながる。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)計測を行った。10-250K の温度領域で THz-TDS 測定(0.5-3.5 THz)から 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に取り組んだ。

#### ・ VO<sub>2</sub> ナノヘテロ細線構造でのナノ空間制御による外場応答急峻化

VO<sub>2</sub> は室温近傍で巨大な抵抗変化を伴い絶縁体-金属へと転移(IMT)する。転移過程では金属相と絶縁相が  $\sim 10^1$ - $10^3$  nm サイズで共存するナノ相分離現象が見られる。そこで VO<sub>2</sub> の応答性の急峻化のために測定領域をナノスケールまで局所化し、定量的評価を行った。独自技術である 3D ナノテンプレート PLD 法を用いて作製した 3D-MgO ナノテンプレート/TiO<sub>2</sub> バッファ層/VO<sub>2</sub> nw 構造を作製し、さらに電極間距離を制御することで試料サイズ(ナノ閉じ込め効果の度合い)を制御し、伝導特性の評価を行った。

### 4. 研究成果

#### ・ (La,Pr,Ca)MnO<sub>3</sub> 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(La,Pr,Ca)MnO<sub>3</sub> (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)

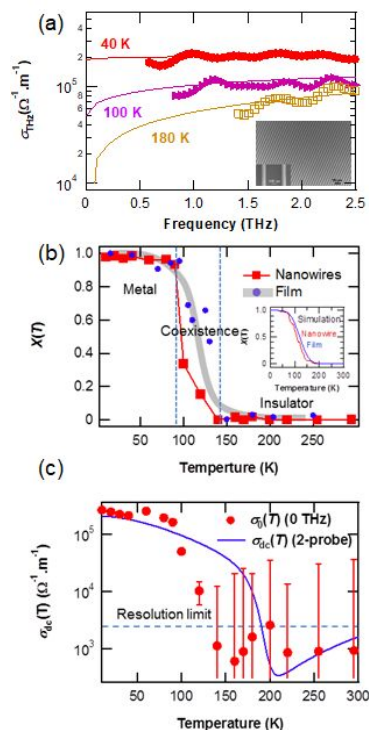


図 1 (a)LPCMO ナノ細線試料(挿入図)の THz 伝導度。導出した (b)金属相の体積比率と (c)dc 伝導度。

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 1(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し、フィティングにより金属相と絶縁体相の dc 伝導度 ( $\sigma_{OM}$ ,  $\sigma_{OI}$ )、及び金属相の体積割合  $X(T)$  の導出を可能とした。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 (図 2(b)-(c))、電子相を細線中に閉じ込めたことにより相転移が早く進行する、言い換えると変化率が急峻化することを明らかにした。

・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

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。ナノウォール細線 (100 nm 線幅、2 μm 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 2(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 2(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、チャンネルの伝導特性を予測・操作できることを実証した。

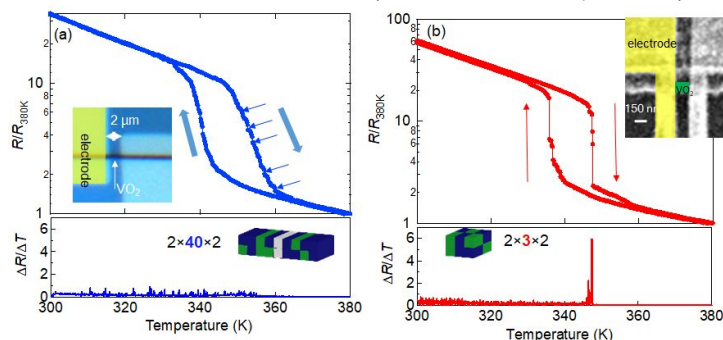


図 2 100 nm 線幅 VO<sub>2</sub> の RT 曲線 (上段) と抵抗変化率 (下段)。電極間距離 (a) 2 μm から (b) 150 nm にすることで抵抗の急峻化がみられる。

・原子層精度の立体造形技術の構築

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 3)。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った。

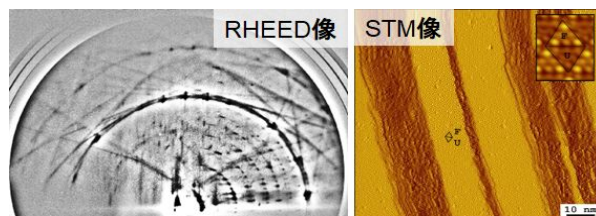


図 3 : 世界初の立体側面の原子レベルで乱れの無い構造の創製と原子配列構造の観察に成功した成果。

本研究を通じて、強相関酸化物ではナノ電子相が物性の起源であり、ナノ電子相の集団的協調現象により金属 絶縁体へと変化していることを明らかにした。具体的には、ナノ電子相の相転移が単純な形の一次相転移で、各ナノ電子相の転移点が統計的に分布していること、試料中に含まれるナノ電子相の一次相転移の合計であることが解明された。この成果は、10 μm サイズ程度の大きなサイズの薄膜としての機能が主として評価され、ナノ構造研究への取り組みが決定的に不足してた当該分野では先駆的な成果である。この結果は、これまで研究対象とされてきたマイクロメートル以上のサイズの試料では、外場応答性の不均一性から機能の平均化が起こっており、材料のもつポテンシャルが十分に引き出せていない状況であることを意味する。ナノ構造化した強相関金属酸化物をチャンネルとしてをエレクトロニクスとして制御できれば、多機能・超低消費電力の非常に魅力的なモットロニクスと言われる、微小な刺激 (電界) による伝導、スピンスイッチングなど新たな電子技術を構築でき、低消費電力動作デバイスの具現化が可能となるという指針が得られた。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

- (1) “Enhancement of discrete changes in resistance in engineered VO<sub>2</sub> heterointerface nanowall wire”  
S. Tsubota, A. N. Hattori, T. Nakamura, Y. Azuma, Y. Majima, H. Tanaka, Appl. Phys. Express, 10 (2017) 115001-1-4. 査読あり
- (2) “Direct observation for atomically flat and ordered vertical 111 side-surfaces on three-dimensionally figured Si(110) substrate using scanning tunneling microscopy”  
H. Yang, A. N. Hattori, A. Ohata, S. Takemoto, K. Hattori, H. Daimon, H. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 56 (2017) 111301-1-4. 査読あり
- (3) “Enhancements of photoluminescence intensity in high-quality floating-zone Si by thermal annealing in vacuum”  
K. Kataoka, K. Hattori, A. Yamamoto, A. N. Hattori, T. Hatayama, Y. Kimoto, K. Endo, T. Fuyuki, H. Daimon, Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016) 110308-1-4. 査読あり
- (4) “Monitoring thermally induced cylindrical microphase separation of polystyrene-block-poly(methyl methacrylate) by atomic force microscopy”  
N. Hiroshiba, R. Okubo, A. N. Hattori, H. Tanaka, M. Nakagawa, J. Photopolym. Sci. Technol., 29 (2016) 659-666. 査読あり
- (5) “Methods of creating and observing atomically reconstructed vertical Si{100}, {110}, and {111} side surfaces”  
A. N. Hattori, S. Takemoto, K. Hattori, H. Daimon, H. Tanaka, Appl. Phys. Express, 9 (2016) 085501-1-4. 査読あり

〔学会発表〕(計13件)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕本研究で達成した、強相関金属酸化物の3次元ナノ構造創製によるナノ構造増感効果の実現、および表面科学的計測評価手法と3次元ナノ立体造形技術の組み合わせによる側面表面の原子スケールでの評価の実現(図4)は、先進的な成果から新聞やオンライン記事での紹介など、国内外から高い評価を受けた。

## 6. 研究組織

(1)研究分担者  
なし

(2)研究協力者  
なし



図4 本研究の成果: (上段) ナノ構造増感効果、(下段) ナノ構造化技術開発のプレス記事