

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18972

研究課題名（和文）ファンデルワールス2次元層状物質を用いたユニバーサル結晶成長基板の提案と実証

研究課題名（英文）Universal growth of functional oxide thin films on van der Waals 2D atomic layered material and their device application

研究代表者

田中 秀和（Tanaka, Hidekazu）

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：80294130

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：遷移金属酸化物（VO₂、Fe₃O₄、NdNiO₃）薄膜を、2次元層状物質の1つである、六方晶窒化ホウ素（Hexagonal Boron Nitride: hBN）上へ結晶成長させることに成功し、それらが良好な金属-絶縁体相転移を示すことを見出した。これにより、その表面に非常に弱いファンデルワールス結合のみ存在する2次元層状物質は、結晶構造・格子定数の違いによらず様々な物質の薄膜結晶成長が可能となる【ユニバーサル基板】となりうることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、hBNフレイク上で3種類の異なる酸化物材料の薄膜成長とスイッチング特性評価からhBNのユニバーサル基板としての検討を行い、さらに転写によるフレキシブル素子展開の可能性を示した。遷移金属酸化物は金属-絶縁体相転移、強磁性、強誘電性、超伝導性など多彩な物性を示し、種々のデバイス応用が期待されている。2次元層状物質の表面は、非常に束縛が弱く、異種物質の結晶構造・格子定数の違いによらず良質な結晶成長が可能となる新規合成場となり、異種物質の一層の高機能物性を引き出せると期待され、また2次元層状物質の特性より、その複合材料も新規なフレキシブルエレクトロニクス材料としての展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：The growth of functional oxide thin films on two-dimensional layered materials with van der Waals interactions can open their possibility of broadening the device applications. We report the growth of VO₂, Fe₃O₄, NdNiO₃ thin films on hexagonal boron nitride (hBN) flakes, and realization of good metal-insulator transition property of these thin films. Our results can offer 【universal substrate】 on which various kind of functional oxides could be crystalized beyond lattice mismatch.

研究分野：酸化物エレクトロニクス

キーワード：遷移金属酸化物 2次元層状物質 六方晶窒化ホウ素 金属-絶縁体相転移

1. 研究開始当初の背景

(1) 3d 軌道に電子を有する遷移金属酸化物は、電子相関由来の様々な物性を持つ。例えば、相転移である金属-絶縁体転移 (metal-insulator transition: MIT) を示す二酸化バナジウム (VO_2)、マグネタイト (Fe_3O_4)、ニッケレート (NdNiO_3)、強誘電性を示す BaTiO_3 、超伝導を示す $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ などが存在する。特に MIT を示すものに関しては、その外場による巨大な電気抵抗変化を用いたセンサ、スイッチ、メモリ等への素子応用を見据えた良質な薄膜結晶の作製と物性研究が精力的に行われている。こうした酸化物薄膜は通常、格子整合性が良い酸化マグネシウム (MgO) やアルミナ (Al_2O_3) 等の単結晶基板上で薄膜結晶成長が行われるが、本研究では 2 次元層状物質を成長基板として用いている。まずその理由として、2 次元層状物質もまた直接遷移半導体 (WSe_2 , MoS_2)、単原子層誘電体 (六方晶窒化ホウ素: hBN)、半金属 (グラフェン) といった新奇物性を有し、遷移金属酸化物薄膜との融合は新奇な異種機能ヘテロ界面創製の観点から興味深い (図.1 (a))。また、2 次元層状物質は一般的に表面に未結合手を有さず、かつ各層が弱いファンデルワールス結合で結合しており、層ごとの剥離や転写が容易である。酸化物単結晶基板上での酸化物薄膜の結晶成長では、界面での強固なイオン/共有結合により物質が固定され、格子歪みの影響が MIT 特性等に顕著に現れる。対して、2 次元層状物質上では弱いファンデルワールス結合が界面で支配的となり、格子整合性の制限を緩和して成長可能と期待できる。

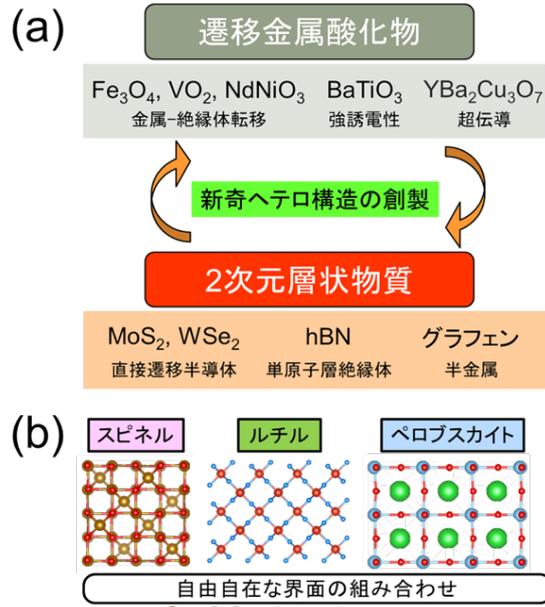


図 1 (a) 遷移金属酸化物と 2 次元層状物質の融合の模式図。(b) hBN 上での種々の結晶構造を有する薄膜成長の模式図

2. 研究の目的

本研究では、成長させる酸化物として VO_2 、 Fe_3O_4 、 NdNiO_3 を選定した。 VO_2 は外場印加により MIT に伴う巨大抵抗変化を室温近傍で示す。 Fe_3O_4 は磁性体であり、スピントロニクス等への応用が近年注目される³⁾。 NdNiO_3 は、エネルギー材料、スイッチング材料として注目されている⁴⁾。こうした素子応用に適した薄膜成長の場として、本研究では hBN を採用している。hBN は耐酸化性、絶縁性、機械特性に優れる 2 次元層状物質であり^{5, 6)}、遷移金属酸化物薄膜は高温の酸素分圧下で成膜するため基板材料として最適である。こうした背景より、hBN 上では種々の結晶構造や格子定数を有する薄膜を格子整合性に無関係に自由自在に成長させる可能性を期待している (図 1(b))。

3. 研究の方法

バルク単結晶 hBN よりスコッチテープを用いて機械剥離して、 MgO 等の基板上に転写した。転写後の hBN フレークの大きさは最大で $100 \mu\text{m}$ 程度である。転写した hBN フレーク上にパルスレーザー堆積 (PLD) 法により VO_2 、 Fe_3O_4 、 NdNiO_3 の成膜を行った。hBN 上の薄膜の MIT 特性評価にあたり、マイクロ細線加工を行った。 Fe_3O_4 細線を例にすると、

フォトリソグラフィとエッチングにより細線を切り出し、その後電極蒸着により電気伝導特性評価を行った。

4. 研究成果

(1) hBN 上の VO₂ と Fe₃O₄ 薄膜の結晶性評価

VO₂ および Fe₃O₄ の薄膜の結晶化はラマン分光を用いて確認した。図 2 (a), (b)にそれぞれ VO₂ と Fe₃O₄ のラマンスペクトルを示す。どちらも hBN のピークに加えて、VO₂ および Fe₃O₄ 由来の明瞭なラマンピークが観測されており、薄膜の結晶化が確認された。また、原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した両者の薄膜表面構造を図 2 (a), (b)のインセットにそれぞれ示す。hBN 上の VO₂ 薄膜では平均 490 nm の大きさの結晶粒 (グレイン) が観察され、これはよく薄膜成長に利用される Al₂O₃ 基板上的 VO₂ 薄膜のそれと比較して約 1 桁大きく、hBN による格子歪み緩和に伴う良質な結晶成長が示唆される 7)。hBN 上の Fe₃O₄ 薄膜についても、VO₂ 薄膜ほどの大きさではないがグレイン構造が観察されている 7)。なお、hBN 上での Fe₃O₄ と VO₂ の成長方位は透過型電子顕微鏡 (TEM) 像から同定を行った。結果、hBN(001)面に対して VO₂ は正方晶 [110]軸方向、Fe₃O₄ は立方晶[111]軸方向にそれぞれ成長していた 6, 7)。VO₂(110)面と Fe₃O₄(111)面はそれぞれの表面最安定結晶面で、hBN(001)面とそれぞれ最低でも 10%、25%もの格子不整合を持つ

と推定されるが、このような成長様式は hBN が格子不整合によらずに薄膜成長可能な基板である可能性を示す。VO₂/hBN 細線と Fe₃O₄/hBN 細線の電気伝導特性の結果、両者で MIT に伴う数桁の抵抗変化が観測され、それぞれの転移温度は 340 K (バルク単結晶と同じ) と 116 K であった 6, 7)。VO₂ 薄膜の転移温度は特に基板からの格子歪みに大きく依存するため、この結果も格子歪み緩和の影響を支持するものである。

(2) hBN 上の VO₂、Fe₃O₄、NdNiO₃ 薄膜の電気的物性評価

VO₂/hBN フレークも Fe₃O₄/hBN フレーク(さらには NdNiO₃/hBN フレーク)も共に、単結晶 hBN フレークと同様に様々な場所に転写可能である。転写方法の一例としては、水蒸気に暴露させた高分子ポリマーを用いて、転写元の基板から剥離し、その後別基板(ここでは SiO₂ 基板)に接着させてフレークを任意の場所に転写する 8, 9)。図 3 (a)の左下インセットと 図 3(b)のインセットは、それぞれ転写後の VO₂/hBN フレーク、Fe₃O₄/hBN フレーク、NdNiO₃/hBN フレークの光学顕微鏡像で、図 3 (a),(b),(c)はそれぞれのフレークの電気伝導特性である。いずれも転写前後で抵抗変化率、転移温度はほとんど変化せず、転写後も MIT 特性が維持されている点は特筆に値する。これらの結果は、MIT 特性を用いたフレキシブル素子等への展開を期待させ、hBN が自由自在な薄膜成長の場のみならず酸化物

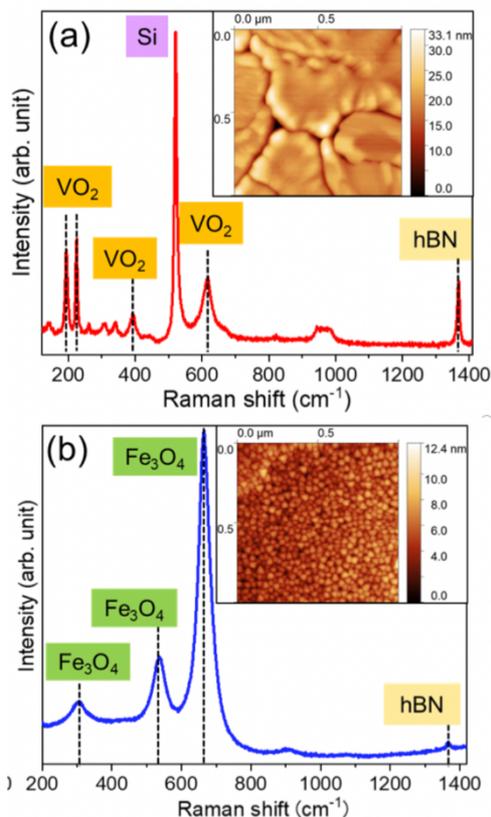


図 2 (a) hBN 上の VO₂ 薄膜のラマンスペクトル。右上：表面AFM 像。(b) hBN 上の Fe₃O₄ 薄膜のラマンスペクトル。右上：表面AFM 像

エレクトロニクスの新奇展開も可能なフレキシブル基板であることを示す。また、VO₂/hBN フレークにおける電気伝導特性で、階段状の電気抵抗の跳躍変化が見られたことも注目に値する。MIT は絶縁体領域中に金属ドメインと呼ばれる空間的単位が不均一に出現することで発現し、その挙動はドメインと素子のサイズによって決定される。例えば、Al₂O₃ 基板上の VO₂ 薄膜では金属ドメインは 50–70 nm であり、ナノ細線加工により初めて少数ドメインの捕捉に起因する階段状の電気抵抗の跳躍変化が見られる 9)。一方、VO₂/hBN フレークでは金属ドメインサイズは平均 500 nm 程度であり、MIT の様子が光学顕微鏡によりその場観察できる (図 3 (a) の右上インセット) 10)。このドメインサイズは Al₂O₃ 基板上の VO₂ 薄膜と比較して 1 桁程度大きいため、マイクロスケールでも階段状の急峻な電気抵抗変化を引き出せる。こうした特性は、スイッチ素子等での素子応用上有用である。11)

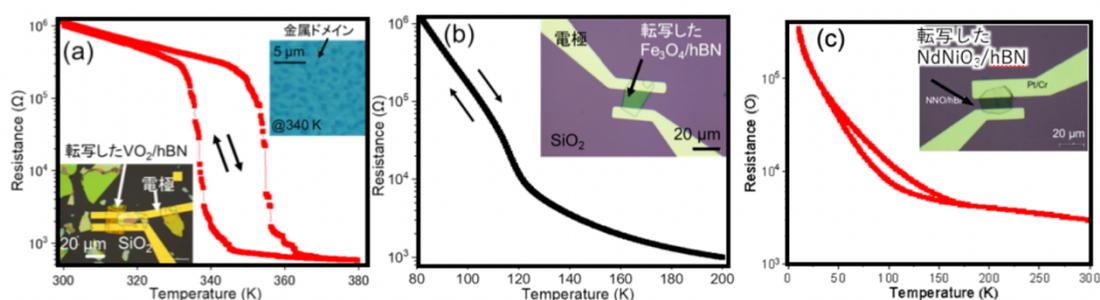


図3 (a) 転写後のVO₂/hBNフレークの電気伝導特性。左下：転写後のVO₂/hBNフレークの光学顕微鏡像。右上：340 KにおけるVO₂/hBNフレークの光学顕微鏡像。黒点が金属ドメインに対応する。(b) 転写後のFe₃O₄/hBN フレークの電気伝導特性。右上：転写後のFe₃O₄/hBNフレークの光学顕微鏡像。(c) 転写後のNdNiO₃/hBNフレークの電気伝導特性。右上：転写後のNdNiO₃/hBNフレークの光学顕微鏡像

<引用文献>

- 1) Y. Zhang et al., *Nanomaterials* 11, 338 (2021).
- 2) E. J. W. Verwey, *Nature* 144, 327 (1939).
- 3) X. Wang et al., *J. Mater. Sci. Technol.* 34, 1259 (2018).
- 4) J. Shi, S. Ramanathan et al, *Nature Commun.* 5 4860 (2014)
- 5) A. G. F. Garcia et al., *Nano Lett.* 12, 4449 (2012).
- 6) G.-H. Lee et al., *Appl. Phys. Lett.* 99, 243114 (2011).
- 7) S. Genchi, H. Tanaka et al., *Sci. Rep.* 9, 2857 (2019).
- 8) S. Genchi, H. Tanaka et al., *ACS Appl. Electron. Mater.* 3, 5031 (2021).
- 9) H. Takami, H. Tanaka et al., *Appl. Phys. Lett.* 104, 023104 (2014).
- 10) S. Genchi, H. Tanaka et al., *Appl. Phys. Lett.* 120, 053104 (2022).
- 11) S. Genchi, H. Tanaka et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 62, SG1008 (2023).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Genchi Shingo, Nakaharai Shu, Iwasaki Takuya, Watanabe Kenji, Taniguchi Takashi, Wakayama Yutaka, Hattori Azusa N., Tanaka Hidekazu	4. 巻 62
2. 論文標題 Step electrical switching in V02 on hexagonal boron nitride using confined individual metallic domains	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SG1008 ~ SG1008
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/acb65b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Genchi Shingo, Yamamoto Mahito, Iwasaki Takuya, Nakaharai Shu, Watanabe Kenji, Taniguchi Takashi, Wakayama Yutaka, Tanaka Hidekazu	4. 巻 120
2. 論文標題 Step-like resistance changes in V02 thin films grown on hexagonal boron nitride with in situ optically observable metallic domains	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 053104-1 ~ 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0072746	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Hidekazu Tanaka
2. 発表標題 Nano/micro-scale phase change electronics using functional oxides/2D material heterostructures
3. 学会等名 35th International Microprocesses and Nanotechnology Conference(MNC 2022,) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shingo Genchi, Hidekazu Tanaka
2. 発表標題 Step-like electric current switching in V02/hBN device using individual metallic domains
3. 学会等名 35th International Microprocesses and Nanotechnology Conference(MNC 2022,) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hidekazu Tanaka
2. 発表標題 New memory technologies
3. 学会等名 11th imec Handai International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hidekazu Tanaka
2. 発表標題 Functional oxide thin films grown on two-dimensional material toward transferable electronics
3. 学会等名 Europeam Materials Research Society 2022 Spring Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Boyuan Yu, Shingo Genchi, Httori Azusa, Hidekazu Tanaka
2. 発表標題 Observation and analysis of in-plane crystal orientation of VO ₂ film on CVD-hBN
3. 学会等名 学術変革領域研究(A)「2.5次元物質科学：社会変革に向けた物質科学のパラダイムシフト」第4回 領域会議
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中 秀和
2. 発表標題 強相関酸化物薄膜における 水素誘起相転移の制御と応用
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hidekazu Tanaka
2. 発表標題 Heterostructuring functional oxides and two-dimensional material toward transferable electronics
3. 学会等名 The 13th International Conference on Advanced Materials and Devices (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 B. Yu, S. Genchi, H. Li, A. N. Hattori, S. Fukamachi, H. Ago, H. Tanaka
2. 発表標題 Determining the in-plane crystal arrangement of VO ₂ film on CVD-grown hBN sheet using transmission electron microscopy
3. 学会等名 第84回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 富田 雄揮、中弘 周、若山 裕、渡邊 賢治、谷口 尚、李 好博、服部 梓、田中 秀和
2. 発表標題 単結晶 hBN フレーク上に作製した VO ₂ の電流誘起抵抗スイッチングにおけるフレーク境界の効果
3. 学会等名 第84回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 B. Yu, S. Genchi, H. Li, A. N. Hattori, S. Fukamachi, H. Ago, H. Tanaka
2. 発表標題 In-plane crystal arrangement of the VO ₂ film on a chemical vapor deposition grown hBN sheet determined by transmission electron microscope
3. 学会等名 Advanced Materials Research Grand Meeting MRM2023 / IUMRS-ICA2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 玄地真悟、田中秀和	4. 発行年 2022年
2. 出版社 大阪大学出版会	5. 総ページ数 4
3. 書名 生産と技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

https://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/bis/

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------