

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2014

課題番号：25708040

研究課題名(和文)電界効果による物質の相制御と新奇トランジスタ技術の創生

研究課題名(英文)Phase control by electric-field effect toward novel transistor applications

研究代表者

中野 匡規(Nakano, Masaki)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：70592228

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 19,900,000円

研究成果の概要(和文):電界効果トランジスタはチャネル表面を流れる電流の大きさをゲート電圧で電氣的にスイッチングする素子である。我々は最近、VO₂を用いた電気二重層トランジスタ(EDLT)では、表面に電荷を蓄積することで静電遮蔽長を遥かに超えた領域の電子状態を制御可能であることを見出した。さらにその特徴を詳しく調べた結果、VO₂-EDLTでは電流のみならず光学特性や結晶構造をもゲート電圧で自在に制御可能であることを見出した。これらの成果はトランジスタの機能を局所的な電流スイッチングから巨視的な相制御へと拡張するものであり、従来のシリコンテクノロジーの枠組みを超えた新しい応用展開が期待される。

研究成果の概要(英文):The idea of utilizing very large capacitance of electric-double layer (EDL) at a solid/electrolyte interface as a gate dielectric of field-effect transistors, namely EDL transistors (EDLTs), significantly increases a limit of the amount of surface charges controllable by electric-field effect, leading to remarkable demonstrations such as electric-field induced superconductivity and ferromagnetism. We have applied this EDLT technique to strongly-correlated materials, and found that EDLTs based on an archetypal correlated oxide, VO₂, enables electrical switching of bulk state of matter beyond the fundamental electrostatic screening length, leading to remarkable changes in the infrared transmittance and the out-of-plane lattice parameter. These functions are not available with conventional field-effect devices based on band insulators, potentially beneficial for future low-energy-consumption electronics beyond conventional silicon-based technologies.

研究分野:薄膜デバイス

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) 電界効果トランジスタによる電子相制御
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 (Field-effect transistor: 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り、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。一方でこれは物質探索・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。一方、モット絶縁体に代表される強相関物質は、微小な外部刺激に対して巨大かつ多彩な応答を示すため、FET と組み合わせることで革新的な相転移デバイスの実現が期待できる。

(2) VO₂ を用いた強相関 FET (VO₂-EDLT)

VO₂ は電子系と格子系が強く結合した強相関物質の一種であり、室温近傍で結晶構造変化を伴った一次の金属-絶縁体相転移を示すことが古くから知られている。研究代表者らは、この VO₂ をチャンネル、イオン液体をゲート絶縁層とする強相関 FET (VO₂-EDLT) を作製してその輸送特性に対する電界効果を調べ、1 V 程度の非常に小さな電圧で、結晶構造変化を伴った絶縁体-金属相転移を可逆的に制御可能であることを見出してきた。さらにこの効果の膜厚依存性やキャリア密度のゲート電圧依存性を検証し、VO₂-EDLT では静電的な遮蔽長 (1 nm 以下) を遥かに超えて、物質全体の電子状態が変化するバルク効果を伴っていることを明らかにしてきた。

(3) VO₂ における相競合状態と巨大ドメインの形成

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。VO₂ 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。VO₂-EDLT で観測されたバルク相転移には、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、電界で制御可能な領域は従来の遮蔽長ではなくドメインの大きさで決まるものと考えられる。相競合・相分離状態およびドメイン構造の形成は、格子歪みを伴った一次相転移を示す強相関物質では広く一般に見られるものであり、そのような物質においても電界効果でマクロな相制御を実現可能であると考えられる。

2. 研究の目的

原理的に表面に限定的な効果である電界効果を巨視的な相制御に拡張できれば、物質のマクロな性質を静電場で制御することが可能となり、従来の FET の枠を超えた新しい

相制御デバイスとして幅広い応用展開が期待される。そのような次世代新機能デバイスの実現を最終目的に、本研究では、特に以下の点を明らかにすることを当初目的とした。

(1) VO₂-EDLT の動作機構の解明

VO₂ 表面への電荷蓄積が金属・絶縁体ドメイン形成のダイナミクスに与える影響を、光学顕微鏡による“その場観察”で明らかにする。温度駆動の相転移の場合との比較を行い、VO₂-EDLT の動作機構の解明を目指す。

(2) 単一ドメインの電場応答の評価

VO₂ 単結晶ナノ細線に関する研究から、ドメインを単一化することで VO₂ 本来の性質を引き出すことが可能であり、その状況では極めて急峻な金属-絶縁体転移が発現することが知られている。VO₂ 薄膜を微細化することで単一ドメインの電場応答を観測するための技術を確立し、VO₂-EDLT の高性能化を実現する。

(3) 他の物質系への展開

まずは VO₂ と同様に電子系と格子系が強く結合した強相関物質を用いた FET を作製・評価し、VO₂-EDLT で観測された電場誘起バルク相転移現象の普遍性を検証する。さらに、電気特性と磁性や光物性が強く結合した強相関物質を FET のチャンネルに用い、物質のマクロな磁性や光物性を電圧でスイッチング可能なデバイスの実現を目指す。

3. 研究の方法

研究代表者らが VO₂-EDLT における電場誘起バルク相転移を報告した直後から、その動作モデルを巡って国内外で多くの議論が噴出し、代表者らが提案する静電モデル以外にも、電気化学反応に起源を求める化学反応モデルなどが提案されてきた。その状況を踏まえ、VO₂-EDLT の動作機構の解明を第一優先に、以下の方法で研究を行った。

(1) 光学特性・結晶構造のその場測定

まずは VO₂-EDLT における電場誘起相転移現象の理解を深めるために、デバイス動作中の可視・赤外吸収スペクトルおよび X 線回折パターンをその場測定できるシステムを新たに構築し、電場誘起相転移に伴うバンド構造および結晶構造の変化を評価した。

(2) 動作機構に対する基板の影響の検討

一般に薄膜試料を用いた EDLT では、薄膜の品質によって支配的な動作機構が変わることが知られている。異なる基板上に VO₂ 薄膜を作製し、薄膜の品質に対する基板の影響を検討した。その上でそれぞれの薄膜試料に対して EDLT を作製し、電気抵抗測定および X 線吸収スペクトル測定から、電場誘起相転移現象に対する基板の影響を検討した。

(3) 他の物質系への展開

上述の(1), (2)は VO₂-EDLT の動作機構に対する理解を深めることを目的としたものである。これらに加え、電界効果による電子相制御の研究を他の強相関物質にも展開した。具体的には、超巨大磁気抵抗を示す物質群であるペロブスカイト型マンガン酸化物を用いた EDLT、有機単結晶モット絶縁体を用いた固体ゲート FET を作製し、電場誘起相転移の実現を目指した。

4. 研究成果

パルスレーザー堆積法を用いて格子整合性の良い TiO₂ (001)基板上に高品質な VO₂ エピタキシャル薄膜を作製し、これをフォトリソグラフィとイオンミリング、電子線蒸着法を組み合わせることでホールバー形状に微細加工した。その上でチャンネル領域とゲート電極をカバーするようにイオン液体を滴下し、VO₂-EDLT を作製した。図 1 に作製したデバイスの光学顕微鏡写真を示す。

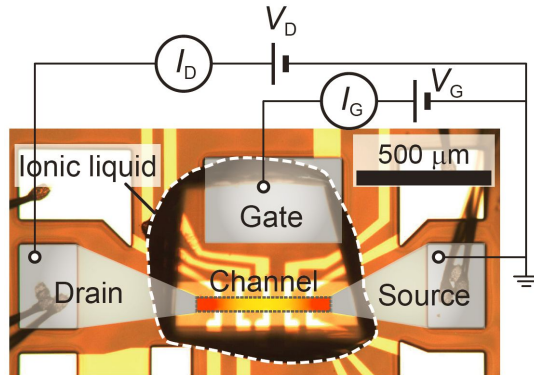


図 1: VO₂-EDLT の光学顕微鏡写真

(1) 光学特性・結晶構造のその場測定

VO₂ は相転移に伴って低温の絶縁体状態から高温の金属状態へと電子状態が変化する。これはギャップが空いた状態から閉じた状態への変化に相当しており、特に赤外光領域の透過率の劇的な変化を伴う（転移温度以上で赤外光透過率が大きく減少する）。作製した VO₂-EDLT を用いて、デバイスにゲート電圧を印加しながらチャンネル領域の局所的な電気抵抗と可視-近赤外領域の透過スペクトルを同時に評価し、電場の印加が両者に与える影響を検討した。図 2 に、室温 ($T = 300 \text{ K}$) において VO₂ 薄膜の透過スペクトルの電場依存性を評価した結果を示す。OFF 状態 (黒) では絶縁体であり、バンドギャップ ($\sim 0.6 \text{ eV}$) 以下のエネルギーの光 (赤外光領域の光) は透過している。それに対し、ゲート電圧を印加すると (青から赤) 赤外光領域の透過率が劇的に減少することがわかった。その一方で、可視光透過性にそれほど変化は見られないことがわかった。これらの変化は温度誘起相転移に伴うスペクトル変化によく対応しており、電場誘起相転移に伴って薄膜全体のバンド構造が変化していることを強く示唆している。

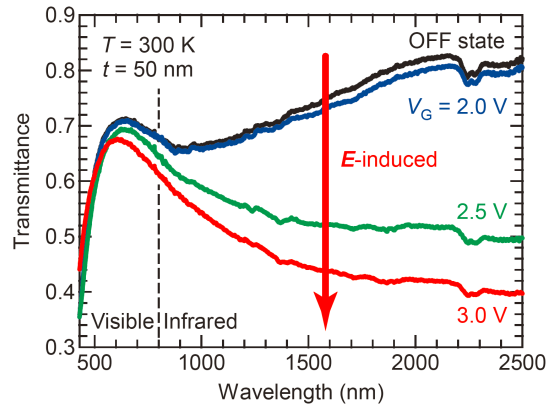


図 2: VO₂-EDLT における電場誘起相転移に伴う可視-近赤外透過スペクトルの変化

VO₂ は相転移に伴って低温の単斜晶構造から高温の正方晶構造へと結晶構造が大きく変化する。TiO₂ (001)基板上に作製した VO₂ エピタキシャル薄膜の場合、基板からの歪みの影響で結晶の面内格子定数は基板にクランプされているため、相転移に伴う格子変形は結晶の c 軸方向にのみ現れ、低温相から高温相への相転移に伴って c 軸長が 1 % 程度減少する。大型放射光施設 SPring-8 内に X 線回折パターンとその場測定が可能なシステムを構築し、デバイスにゲート電圧を印加しながらチャンネル領域の局所的な電気抵抗と X 線回折パターンを同時に評価することにより、電場の印加が両者に与える影響を検討した。図 3 に、室温 ($T = 305 \text{ K}$) において VO₂ 薄膜の X 線回折パターンの電場依存性を評価した結果を示す。電場の印加と共に面間隔が 1 % 以上増大し、電場をリセットするとそれが元に戻ることがわかった。なお、回折パターンはピーク分裂やブロードニングなどを起こすことなくシフトしているが、これは格子変形が薄膜全体に渡って均一に起こっていることを意味しており、電気測定や光学測定から得られている知見と同様に、VO₂ における電場誘起相転移が薄膜全体に渡るバルク効果であることを強く示唆している。

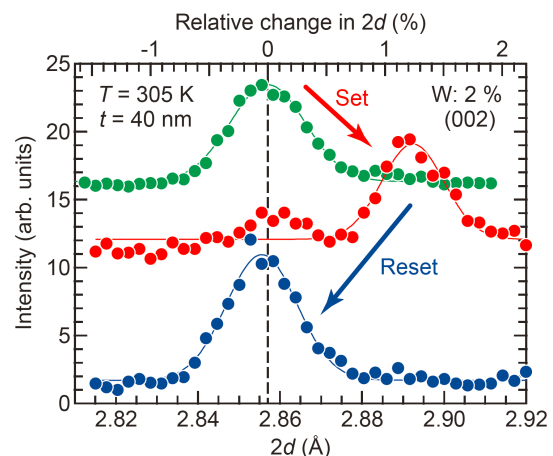


図 3: VO₂-EDLT における電場誘起相転移に伴う結晶 c 軸長の変化

これまでの研究から、高温金属相で電場を印加すると抵抗が連続的に上昇することがわかっている。その一方で、今回の実験から、この抵抗の上昇と回折パターンのピークシフトには線形の関係があることがわかった。以上を考慮すると、電場の印加に伴ってVO₂のc軸長が伸長し、その結果としてc軸方向のd軌道の重なりが小さくなることから、金属相における抵抗の上昇を引き起こしている要因と考えられる。

(2) 動作機構に対する基板の影響の検討

以上の結果は格子整合性の良いTiO₂(001)基板上に作製した高品質なVO₂薄膜を用いた場合の結果であり、すべて可逆的な変化である。それに対して、基板に格子整合性の悪いAl₂O₃を用いた場合、薄膜の品質がTiO₂基板に比べて著しく低下し、そのような試料を用いたデバイスでは動作が不加逆になることがわかった。このVO₂/Al₂O₃をSPRING-8に持ち込み、X線吸収分光法により電場印加前後の価数変化を調べたところ、明瞭な化学シフトが見られた。この結果は、VO₂/Al₂O₃では化学反応モデルが支配的であることを示唆しており、薄膜の品質によって動作可逆性および支配的な動作機構が異なる可能性を示唆している。

(3) 他の物質系への展開

VO₂-EDLTで観測された電場誘起バルク相転移現象の普遍性を検証する目的で、電界効果による電子相制御の研究を他の強相関物質にも展開した。

ペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜を用いたEDLTの作製と評価

超巨大磁気抵抗を示す物質群であるペロブスカイト型マンガン酸化物としてPr_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃およびPr_{0.55}(Ca_{0.7}Sr_{0.3})_{0.45}MnO₃薄膜を伝導チャネルに用いたEDLTを作製し、金属-絶縁体転移に対する電場印加の影響を検討した。その結果、Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃-EDLTでは電場による巨大抵抗変化を電子・正孔蓄積の両方で実現可能であり、相境界に電荷・軌道秩序相が存在することを明らかにした。また、Pr_{0.55}(Ca_{0.7}Sr_{0.3})_{0.45}MnO₃-EDLTでは電場印加に伴って金属から絶縁体に変化することを明らかにした。特に前者では電場印加に伴って薄膜全体の電子状態が変化することが明らかになり、VO₂-EDLTで観測された電場誘起バルク相転移現象がマンガン酸化物でも観測されることがわかった。

有機単結晶モット絶縁体を用いた固体ゲートFETの作製と評価

有機モット絶縁体であるκ-Brの単結晶を伝導チャネル、原子層堆積法で作製した高品質なAl₂O₃絶縁膜をゲート絶縁層とする固体ゲートFETを作製し、電場誘起超伝導転移の実現を試みた。単結晶試料に加わる歪みを精

密に制御し、その上で電界効果による電荷蓄積を注意深く行うことにより、電子・正孔蓄積の両側において、電場誘起超伝導転移を観測することに成功した。

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9件)

1. H. M. Yamamoto, Y. Kawasaki, H. Cui, M. Nakano, Y. Iwasa, R. Kato, "Asymmetric phase transitions observed at the interface of a field-effect transistor based on an organic Mott insulator", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3841-3844 (2014), 査読有, DOI: 10.1002/ejic.201402025
2. 中野匡規, 畑野敬史, 澤彰仁, 岩佐義宏, "強相関酸化物における電界効果", *固体物理* **49**, 381-394 (2014), 査読有
3. T. Hatano, Z. Sheng, M. Nakamura, M. Nakano, M. Kawasaki, Y. Iwasa, Y. Tokura, "Gate control of percolative conduction in strongly correlated manganite films", *Adv. Mater.* **26**, 2874-2877 (2014), 査読有, DOI: 10.1002/adma.201304813
4. D. Okuyama*, M. Nakano*, S. Takeshita, H. Ohsumi, S. Tardif, K. Shibuya, T. Hatano, H. Yumoto, T. Koyama, H. Ohashi, M. Takata, M. Kawasaki, T. Arima, Y. Tokura, Y. Iwasa, "Gate-tunable gigantic lattice deformation in VO₂", *Appl. Phys. Lett.* **104**, 023507-1-5 (2014), 査読有 (*equal contribution), DOI: 10.1063/1.4861901
5. T. Hatano, Y. Ogimoto, N. Ogawa, M. Nakano, S. Ono, Y. Tomioka, K. Miyano, Y. Iwasa, Y. Tokura, "Gate control of electronic phases in a quarter-filled manganite", *Sci. Rep.* **3**, 2904-1-5 (2013), 査読有, DOI: 10.1038/srep02904
6. M. Nakano, K. Shibuya, N. Ogawa, T. Hatano, M. Kawasaki, Y. Iwasa, Y. Tokura, "Infrared-sensitive electrochromic device based on VO₂", *Appl. Phys. Lett.* **103**, 153503-1-4 (2013), 査読有, DOI: 10.1063/1.4824621
7. H. M. Yamamoto, M. Nakano, M. Suda, Y. Iwasa, M. Kawasaki, R. Kato, "A strained organic field-effect transistor with a gate-tunable superconducting channel", *Nature Commun.* **4**, 2379-1-7 (2013), 査読有, DOI: 10.1038/ncomms3379
8. 中野匡規, 塚崎敦, 川崎雅司, 岩佐義宏,

十倉好紀, “機能性有機分子をゲート材料とする新しい酸化物トランジスタ”, *月刊ディスプレイ* **19**, 23-29 (2013), 査読有

9. 中野匡規, 岩佐義宏, 川崎雅司, 十倉好紀, “省エネ社会に向けた強相関トランジスタの可能性”, *MATERIAL STAGE* **13**, 13-17 (2013), 査読有

[学会発表](計8件)

1. M. Nakano, D. Okuyama, M. Mizumaki, H. Osumi, M. Yoshida, T. Arima, M. Takata, M. Kawasaki, Y. Tokura, Y. Iwasa, “Distinct substrate effects on the gate-induced metallic states in VO₂ thin films”, The March Meeting 2015 of the American Physical Society, Mar. 2015, San Antonio (USA).
2. M. Nakano, “Electric-field control of electrical, optical, and structural properties of strongly correlated VO₂ thin films”, The 7th International Workshop on advanced Materials Science and nanotechnology, Nov. 2014, Ha Long City (Vietnam).
3. M. Nakano, D. Okuyama, K. Shibuya, N. Ogawa, T. Hatano, M. Kawasaki, T. Arima, Y. Iwasa, Y. Tokura, “Gate control of electrical, optical and structural properties in VO₂”, International Workshop on Field-Effect Transistors and Functional Interfaces FET2014, Oct. 2014, Kashiwa (Japan).
4. M. Nakano, D. Okuyama, K. Shibuya, N. Ogawa, T. Hatano, M. Kawasaki, T. Arima, Y. Iwasa, Y. Tokura, “Gate-tunable gigantic changes in lattice parameters and optical properties in VO₂”, The March Meeting 2014 of the American Physical Society, Mar. 2014, Denver (USA).
5. D. Okuyama, M. Nakano, S. Takeshita, S. Tardif, H. Ohsumi, K. Shibuya, T. Hatano, S. Ono, H. Yumoto, T. Koyama, H. Ohashi, M. Takata, M. Kawasaki, Y. Iwasa, T. Arima, Y. Tokura, “Crystal structure change accompanying insulator-metal phase transition in VO₂ field-effect transistor”, The March Meeting 2014 of the American Physical Society, Mar. 2014, Denver (USA).
6. T. Hatano, Y. Ogimoto, Z. Sheng, N. Ogawa, M. Nakamura, M. Nakano, M. Kawasaki, Y. Iwasa, K. Miyano, Y. Tokura, “Electrostatic phase control of half-doped manganites”, The March Meeting 2014 of the American Physical Society, Mar. 2014, Denver (USA).
7. M. Nakano, D. Okuyama, K. Shibuya, N. Ogawa, T. Hatano, M. Kawasaki, T. Arima, Y.

Iwasa, Y. Tokura, “Electric-field effect on metal-insulator transitions in correlated electron systems”, FIRST International Symposium on Topological Quantum Technology, Jan. 2014, Tokyo (Japan).

8. M. Nakano, D. Okuyama, K. Shibuya, N. Ogawa, T. Hatano, M. Kawasaki, T. Arima, Y. Iwasa, Y. Tokura, “Electric-field induced giant structural/spectral changes in VO₂”, FIRST-QS2C workshop on “Emergent phenomena of correlated materials”, Nov. 2013, Tokyo (Japan).

[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