

平成 30 年 7 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2017

課題番号：15KK0236

研究課題名（和文）強相関酸化物3Dナノ構造スケージング物性解明と電子相変化デバイス応用（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Nanoscale properties in strongly correlated oxide 3D nanostructures and their application for an electronic phase change device (Fostering Joint International Research)

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） 10,600,000円

渡航期間： 7ヶ月

研究成果の概要（和文）：研究代表者が2016年9月25日～2017年5月13日の間Purdue大学Prof. Ramanathan研究室に滞在し共同研究を推進した。高温で金属 絶縁体転移を発現するEuNiO<sub>3</sub>、SmNiO<sub>3</sub>薄膜において水素およびLiのドーピングにより5～6桁に及ぶ抵抗上昇が見られることを明らかにした。エピタキシャルVO<sub>2</sub>薄膜に対し水素ドーピング、Liドーピングを行い、従来の報告と異なる水素ドーピングによる急激な抵抗上昇（4桁）を生じることを見出した。また水素ドーブEuNiO<sub>3</sub>、SmNiO<sub>3</sub>マイクロパターンデバイスにおける電界印加不揮発性メモリ動作を確認を行った。

研究成果の概要（英文）：During September 25, 2016 to May 12th, 2017, the principal Investigator stayed at Prof. Ramanathan Lab., Purdue University, USA for collaborative research. It was discovered that H<sup>+</sup> and Li<sup>+</sup> dopings by Pt catalyst method enhanced electrical resistivity in EuNiO<sub>3</sub> and SmNiO<sub>3</sub> films by 5 to 6 orders of magnitude. In Epitaxial VO<sub>2</sub> film, H<sup>+</sup> doping enhanced their electrical resistivity, which is different tendency previously reported in polycrystalline VO<sub>2</sub> films. In addition, we successfully observed electric field induced reversible and nonvolatile electric resistance changes in micropatterned SmNiO<sub>3</sub> and EuNiO<sub>3</sub> devices with asymmetric Pt and Au electrodes.

研究分野：ナノ機能材料科学

キーワード：遷移金属酸化物 強相関電子系 金属 絶縁体相転移 ナノデバイス イオンドーピング ハイブリッドゲート

### 1. 研究開始当初の背景

強磁性、強誘電性、超伝導などの多彩な物性を示す強相関電子系酸化物は、多機能な Beyond-CMOS に資する次世代デバイスと期待され、日本・欧州を中心してプロトタイプ の薄膜界面デバイスにおいて興味深い基礎物理現象が数多く見出されている。また本物質系の興味深い性質は、多電子系であるため 10nm 以下のサイズであっても巨大な相転移を示し、Moore の限界を超えたナノデバイスの実現が予想されている。研究代表者はこの状況に対し、オリジナル 3D ナノ構造形成技術を用い、極小機能性酸化物ナノワイヤデバイスを作製し薄膜・バルクでは不可能な巨大電子相変化デバイス機能を創出することに成果を得ている。今後の重要な発展の方向として、応用に関しては米国がより活発であり、Purdue University, Prof. Shriram Ramanathan グループは、Si 上に実用的なデバイス作成やイオン液体、固体電解質、イオンゲートなどユニークな材料と強相関電子系酸化物を用いた新規デバイス原理を行う先駆的な研究を行っている。本研究グループの酸化物ナノ構造と、Purdue University グループのフレキシブル薄膜デバイス形成の特徴的な研究を融合した共同研究を進めると共に酸化物ナノエレクトロニクスデバイス国際ネットワーク構築を推進する。

### 2. 研究の目的

VO<sub>2</sub>、SmNiO<sub>3</sub> ナノ/マイクロ構造体に対し、イオン液体を塗布した電界効果トランジスタ構造およびイオン（水素、リチウム）注入による物性変調を原理としたイオンゲート電界効果トランジスタ構造を作製する。ゲート電界の印加によるチャネル抵抗のナノ構造増感による巨大応答動作を実現する。また、より高温の動作の実現を目指しより転移温度の高い相転移酸化物を探索し、ナノ構造デバイスへの展開を行う。

### 3. 研究の方法

(1)大阪大学において、ナノインプリントとパルスレーザ蒸着法を融合した三次元ナノテンプレート法により酸化物ナノワイヤ 2 端子素子を作製する。特に VO<sub>2</sub>、SmNiO<sub>3</sub> を中心としてサイズを 10μm~10nm へと減少させた温度誘起金属絶縁体を測定し、ナノ構造増感効果を示す試料を作製する。この試料を Purdue 大において、イオン液体を塗布/水素・リチウムイオンドーピングを行い、物性変化を計測し、さらにスイッチングデバイスを形成する。電界の印加による電気抵抗のナノ構造増感による Steep Slope 動作を実現する。また、より高温の動作の実現を目指し NiNiO<sub>3</sub>、EuNiO<sub>3</sub> などの相転移酸化物への展開を行う。

### 4. 研究成果

研究代表者 田中が Purdue University, Prof. Ramanathan 研究室に 2016 年 9 月 25 日～

2017 年 5 月 13 日に渡り滞在し、共同研究を推進し以下の成果を得た

■高温で金属-絶縁体転移を発現する EuNiO<sub>3</sub>、SmNiO<sub>3</sub> 薄膜の合成を行い、Pt 触媒を用いた水素ドーピングを行い、5~6 桁におよぶ電気抵抗の向上を見出した。

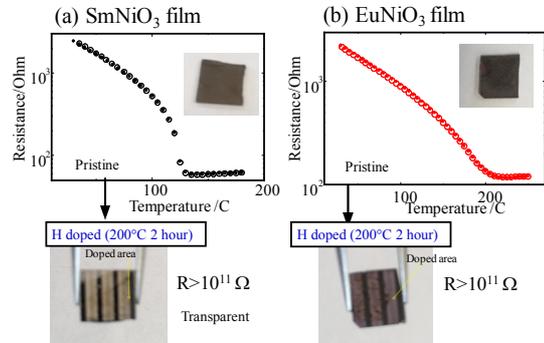


図 1 (a) SmNiO<sub>3</sub> 薄膜の電気伝導性と水素ドーピングによる透明化の光学顕微鏡像 (b) EuNiO<sub>3</sub> 薄膜の電気伝導性と水素ドーピングによる透明化の光学顕微鏡像

また電気科学的手法を用い、NdNiO<sub>3</sub>、SmNiO<sub>3</sub>、EuNiO<sub>3</sub> 薄膜に Li ドーピングを行った。Li ドーピングにおいても電気抵抗が大きく向上することを見出した。X 線回折測定および光電子分光測定より、結晶格子の伸長および Ni 価数の変化を確認し Li ドーピングにより電子ドーピングが生じていることを明らかにした。

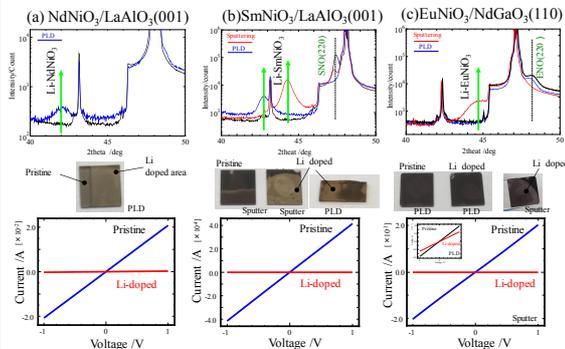


図 2 (a) NdNiO<sub>3</sub> 薄膜における Li ドーピングによる X 線回折パターン変化(上段)、薄膜の光学顕微鏡像(中段)、電圧-電流特性変化(下段)電気伝導性と水素ドーピングによる透明化の光学顕微鏡像 (b) SmNiO<sub>3</sub> 薄膜、(c)EuNiO<sub>3</sub> 薄膜

上記現象はスパッタリング法により作成された薄膜試料、パルスレーザ蒸着法により作成された試料双方で観測された。上記結果を下記共著論文として投稿中である。

**“Strongly correlated perovskite lithium-ion shuttles”,** Y. Sun, D. Lim M. Kotiuga, N. Badri, C. Mathew, Z. Zhang, Y. Dong, R. Kou, C.-J. Sun, K. Ramadoss, Q. Lu, G. Vardar, W. Bowman, I. Waluyo, A. Hunt, H. Tanaka, A. N. Hattori, S. Gamage, Y. Abbate V. G. Pol, H. Zhou, S. Subramanian, B. Yildiz, K. M. Rabe, S.

Ramanathan, *Proceedings of National Academic Society (PNAS)*, in submission.

■ 密度汎関数法に基づく第一原理計算 (GGA+U 近似)により H をドーピングした NdNiO<sub>3</sub>, SmNiO<sub>3</sub>, EuNiO<sub>3</sub> の電子状態計算を行った。いずれにおいても H<sup>+</sup>イオンは侵入型として原子間に存在し、Ni の価数を変化させ大きくバンドギャップが開き半導体(バンドギャップ ~0.3eV)から絶縁体(バンドギャップ ~3eV)となることを説明できた。

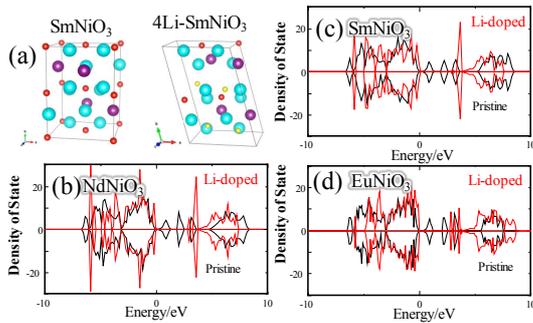


図 3 第一原理計算(GGA+U)による(a) Li ドーピングによる結晶構造の変化(SmNiO<sub>3</sub>)、(b)バンド構造変化(NdNiO<sub>3</sub>)、(c)バンド構造変化(SmNiO<sub>3</sub>)、(d)バンド構造変化(EuNiO<sub>3</sub>)

■ VO<sub>2</sub> 薄膜は従来、水素ドーピングにより金属化を生じることが報告されている。今回、パルスレーザー蒸着法により TiO<sub>2</sub>(001)単結晶基板上に高品質な VO<sub>2</sub>エピタキシャル薄膜を作製し、Pt 触媒法により水素ドーピングを行った。エピタキシャル薄膜においては、従来の報告を異なり水素ドーピングにより急激な抵抗上昇(4 桁)を生じることを見出した。高分解能透過型電子顕微鏡観察により TiO<sub>2</sub> 基板上的 VO<sub>2</sub> の高い結晶性(FFT 解析においてピーク半値幅 0.15nm<sup>-1</sup>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上的 VO<sub>2</sub> においては 0.33nm<sup>-1</sup>))に起因するプロトン拡散係数の向上の寄与と考えられる。

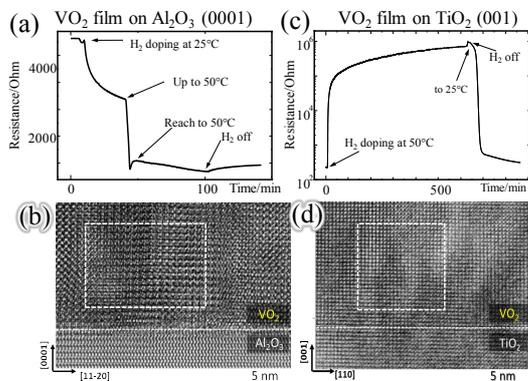


図 4 VO<sub>2</sub> 薄膜へのプロトンドーピングによる電気抵抗変化の時間依存性と高分解能断面 TEM 像((a) 電気伝導度変化: VO<sub>2</sub> 薄膜/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板、(b) 断面 TEM 像: VO<sub>2</sub> 薄膜/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板、(c) 電気伝導度変化: VO<sub>2</sub> 薄膜/TiO<sub>2</sub>(001)基板、(d)断面 TEM 像: VO<sub>2</sub> 薄膜/TiO<sub>2</sub>(001)基板

この結果により単結晶 VO<sub>2</sub> を用いたプロトンによる電子ドーピングデバイスの創製が可能である知見を得た。

■ 高温(約 400K)で、金属絶縁体転移を示す SmNiO<sub>3</sub> においてイオン液体(IL)をゲート層とする電界効果トランジスタを作製し、電界による抵抗変調を観測した。X 線光電子分光(XPS)により電界誘起酸素欠損が変調機構であることを明らかにした。特に SmNiO<sub>3</sub>-EDLT(電気二重層トランジスタ)において、ゲート電圧(V<sub>g</sub>)印加条件と抵抗変調のメカニズムの定量的関係を導出し、抵抗の精密制御を実現した。SmNiO<sub>3</sub>-EDLT に対して V<sub>g</sub> 印加による抵抗変調後の SmNiO<sub>3</sub> チャネル層へ XPS を適用し、抵抗変調率と Ni 価数の相関関係を明らかにした。抵抗変調率は還元反応により生成された Ni<sup>2+</sup>の数で記述できることを明らかにし、各電圧での Ni<sup>2+</sup>の生成速度の導出から、電気抵抗変調度の予測ができることを実証し、ワイドレンジ(1 桁~3 桁/V)で柔軟に抵抗変調を実現した。またチャンネル幅 100nm の SmNiO<sub>3</sub>-EDLT を作製し、電界印加電気抵抗変調率の向上を見出した。

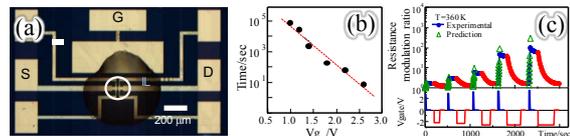


図 5 (a)SmNiO<sub>3</sub>-EDLT 光学顕微鏡写真、(b)印加ゲートバイアス(V<sub>gate</sub>)とチャンネル抵抗を一桁変調するのに要する時間の相関、(c)チャンネル抵抗と印加ゲートバイアス電圧・時間依存性(実験結果と Fig.5(b)に基づく予測値の双方を示す。

■ Purdue 大で作成された SmNiO<sub>3</sub> および EuNiO<sub>3</sub> 薄膜を大阪大学へ送付し、フォトリソグラフィによるマイクロパターンデバイスを形成し、再度 Purdue 大にて Pt 電極より水素ドーピングを行い、位置制御ドーピングに成功した。この 2 端子デバイス構造において電界印加により水素イオンの電界誘起拡散より電子ドーピングに伴う高抵抗領域の空間分布の変調により、電界による不揮発的抵抗スイッチング動作を確認した。

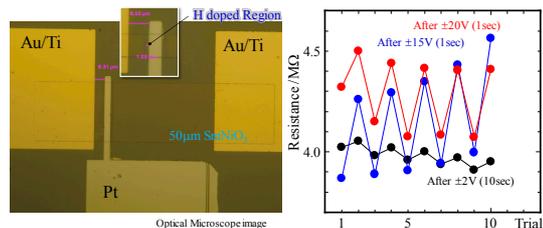


図 6 (左図): Pt-Au/Ti 非対称電極を有する SmNiO<sub>3</sub> 2 端子デバイス光学顕微鏡写真、Inset: Pt 電極付

近の H<sup>+</sup>導入領域の拡大図、(右図)電圧印加による H ドープ SmNiO<sub>3</sub> 薄膜の電気抵抗変化

■国際ネットワーク構築に当たっては、

- Purdue 大学において、レクチャー “**Functional oxide nanostructured electronic**” を Purdue University, Department of Physics and Astronomy, Condensed Matter Seminars Series にて行った。(2017 年 1 月 27 日)
- また Ramanathan 教授とイオンエレクトロニクス分野の研究展開に関する Review 論文 (“**Design and discovery of functional materials via ionic-electronic and ionic-lattice coupling**”, H. T. Zhang, Z. Zhang, H. Zhou, H. Tanaka, D. Fong and S. Ramanathan, *Advances in Physics: X (APX)* in submission) を執筆し投稿中である。
- 大阪大学国際共同研究促進プログラム(タイプ B): 「ハイブリッド強相関酸化ナノデバイスの創製とその応用に関する研究 (**Nanoscale hybrid correlated oxide device and their application**)」(期間:平成 29 年 1 月~平成 36 年 3 月 31 日) 採択され、今後のネットワーク構築を継続する基盤を得た。



## 5. 主な発表論文等

(研究代表者は下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1. “**Nanoscale electrochemical transistors in correlated oxides**”, T. Kanki and H. Tanaka, *APL Mater.* 2017,5, 042303(1-11) [査読有]

[学会発表] (計 4 件)

1. “**Enhancement factors of electrochemical conductance modulation in Ionic Liquid gating on correlated oxide micro/nanostructures**”, Invited talk, H. Tanaka, Materials Research Society (MRS), 2017 Fall Meeting (Boston, USA)
2. “**Electrochemical gating induced hydro-generation in VO<sub>2</sub> nano-patterned devices**”, H. Tanaka, T. Kanki, K. Muraoka, Y. Sun, F. Zuo, S. Ramanathan, Materials Research Society (MRS), 2017 Fall Meeting

(Boston, USA)

3. “エピタキシャル VO<sub>2</sub> 薄膜における Pt 触媒水素ドーピングによる巨大抵抗変調”、村岡敬太、神吉輝夫、田中秀和、第 65 回応用物理学会春季学術講演会(東京)
4. “SmNiO<sub>3</sub>-EDLT におけるワイドレンジ精密抵抗変調制御”、川本大喜、服部 梓、山本真人、田中秀和 第 65 回応用物理学会春季学術講演会(東京)

[図書] 該当無し

[産業財産権] 該当無し

[その他]

ホームページ等

•大阪大学 田中研究室

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/bis/>

•Purdue University, Ramanathan Laboratory

<https://shriram-ramanathan.org/>

•大阪大学 国際共同研究促進プログラム

[http://www.osaka-u.ac.jp/ja/research/researcher\\_sp/international\\_joint](http://www.osaka-u.ac.jp/ja/research/researcher_sp/international_joint)

## 6. 研究組織

### (1)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

### (2)研究協力者

[主たる渡航先の主たる海外共同研究者]

ラマナサン シュリラム (RAMANATHAN Shriram), Purdue University・Materials Engineering・教授

ザオ ファン(ZAO Fan)

Purdue University・Materials Engineering・Post Doctoral Fellow

スン ユイフェイ(SUN Yifei)

Purdue University・Materials Engineering・Post Doctoral Fellow

ラマダス コーシク(RAMADOSS Koushik)

Purdue University・Materials Engineering・Post Doctoral Fellow

[その他の研究協力者]

神吉輝夫(KANKI Teruo)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

服部 梓 (HATTORI Azusa)

大阪大学・産業科学研究所・助教

山本 真人(YAMAMOTO Mahito)

大阪大学・産業科学研究所・助教