

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13684

研究課題名(和文) 機能性薄膜材料における軽元素量の電界制御

研究課題名(英文) field effect tuning of light elements in functional thin films

研究代表者

畑野 敬史 (Hatano, Takafumi)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：00590069

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：機能性材料の中には、酸素、窒素、フッ素などの軽元素を含むものが多数ある。材料合成においては、これらの調整に困難を伴う場合が多い。そこで、イオン液体を絶縁層に用いる電気二重層トランジスタ(EDLT)において生じる強電界を利用し、材料中の軽元素量を電圧で制御することを目指した。本研究では窒化物薄膜、フッ素を含む鉄系超伝導体などを対象とし、いくつかの材料において、ゲート電圧印加によって軽元素量の変化に起因すると思われる抵抗の変化を観測した。

研究成果の概要(英文)：Some of functional materials contain light elements such as oxygen, nitrogen, fluorine. It is often found difficulty in the control of the amount of light elements in these material system. In this research, we aim to control the amount of light elements in materials by using a strong electric field generated in electric double layer transistors. We succeeded to induce the resistance changes by applying gate voltages, which seems to be attributable to changes of the amount of light elements in some materials, such as nitride thin films and iron based superconductors containing fluorine.

研究分野：物性II

キーワード：窒化物 鉄系超伝導体 電界効果

1. 研究開始当初の背景

イオン液体を絶縁層に用いる新型の電界効果トランジスタ (FET) である電気二重層トランジスタ (EDLT) においては、イオン液体/チャンネル界面に非常に強力な電界を誘起することが可能である。これに伴う静電的キャリア注入によって、種々の材料において絶縁体金属転移、超伝導転移、強磁性転移などの興味深い物性をゲート電圧 V_G の印加によって制御できることが多数報告されており、近年大きな注目を集めている。その一方、EDLT においては、誘起される電界の強力さゆえ、材料とイオン液体の相性や、デバイスが設置されている雰囲気（真空度など）によっては、チャンネル界面において電気化学的反応が生じることが示唆されている。実際、 Al_2O_3 基板上に成長させた VO_2 薄膜、 TiO_2 、 $SrTiO_3$ 等をチャンネルとした EDLT においては、正の V_G 印加により、チャンネル表面から酸素が欠損することが報告されているし [e.g. ACSnano 7, 8074]、申請者がこれまで行ってきた $SrFeO_{2.5}$ における EDLT では、負の V_G 印加によりチャンネル材に酸素を導入することも示された。

2. 研究の目的

上述の現象は、EDLT における強電界を利用することで材料中の酸素量を調整したものと捉えることもできる。とすれば、実験状況を整えることにより、酸素のみならず他の軽元素についても材料から引き抜いたり、もしくは導入したりできるのではないかと考えた。本研究は、EDLT の強電界を用いて、材料における軽元素量の調整を目指すものである。

3. 研究の方法

対象材料として Mn_3CuN 、 CrN 、 Mn_3GaN などの遷移金属窒化物および、鉄系超伝導体 $NdFeAs(O,F)$ を選んだ。これらの試料は、軽元素である窒素 N や フッ素 F の量によって電気抵抗率が変化することが期待されるため、これらの材料にゲート印加した際の伝導特性を調査することで、材料中の軽元素量の変化を調べることができると期待し実験を行った。手順としては、(1) まずは、各々の材料について、デバイスのチャンネル部分となる薄膜試料を準備した。ここで、軽元素導入は強電界が誘起されるチャンネル/イオン液体界面付近に集中するはずである。このため、ゲート印加による抵抗変化を効果的に観測するには、用意する薄膜は伝導特性上の特徴を保ちつつ、かつなるべく薄くなければならない。(2) それらをフォトリソグラフィ及びエッチングプロセスを利用してデバイス形状へと加工し、イオン液体を滴下することで EDLT デバイスを作製した。(3) その後、完成したデバイスに V_G を印加しながら電気抵抗率を測定し、軽元素量の変化をとらえることにした。以下では CrN 、 Mn_3CuN について、各々についての高品位な薄膜の準備、デバイス加工、電界効果実験の結果について述べる。

4. 研究成果

(1) CrN -EDLT

遷移金属窒化物 CrN は、その高硬度性、耐腐食性などからコーティング材などに産業利用されている材料である。しかし単結晶合成の難しさもあって、薄膜試料の電気伝導特性（電気抵抗率の温度依存性）については絶縁体的であるという報告や金属的であるという報告、もしくは構造相転移に伴う急峻な変化を示すという報告など、様々な振る舞いが散見される [e.g. PRL 104, 236404, PRB 75, 054416]。申請者は、このような報告間の差異は薄膜中の窒素欠損量に起因するものではないかと考え、まずは薄膜合成時の窒素量依存性を調査した。 CrN 薄膜は、強磁場スパッタ法により酸化物単結晶基板 MgO 上に成膜した。強磁場スパッタとは、着磁した高温超伝導体を磁極として用いるマグネトロンスパッタであり、強力な磁場を援用することにより、プラズマ活性であり、反応性スパッタリングに有利となる。今回は Cr 単体をスパッタターゲットとして使い、スパッタリングガスには Ar と N_2 の混合ガスを用いた。図 1(a) に、成膜時の N_2 の混合率を様々に変化させて作製した CrN 薄膜の x 線回折 (XRD) スペクトルを示す。 N_2 分率 50% については CrN 相が形成されないが、25% とすると CrN 単相薄膜が得られた。さらに窒素分率を下げていくと異なる配向成分が混入し始めることが分かった。そして、それぞれの試料の電気抵抗率の温度依存性は図 1(b-c) に示すようになり、窒素分圧が下がるにつれ、半導体的な振る舞いから金属的な振る舞いへと遷移していくことが分かった。以上のように CrN については窒素が欠損するにつれ抵抗率が全温度領域で減少することが示唆されたため、電圧印加による抵抗の変化から窒素量変化を評価できると思われた。なお、成膜時の放電電圧、プロセスガス圧などを最適化した結果、膜厚は 40 nm まで薄膜化できた。

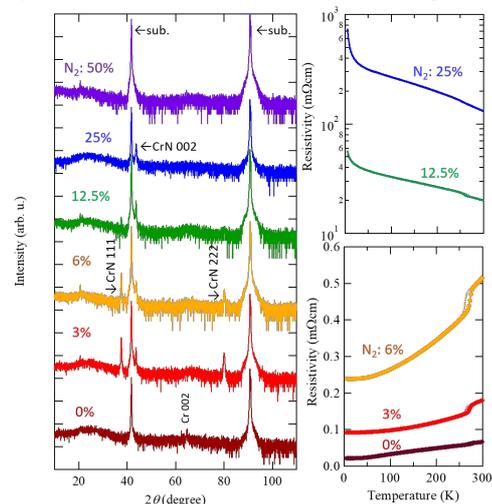


図 1: (a) 強磁場スパッタ法により作製した CrN 薄膜に対する x 線回折 (XRD) スペクトル。(b) 各窒素分圧で作製した CrN 薄膜に対する抵抗率の温度依存性。

続いて本試料を EDLT へと加工し、電界効果実験を試みた。上述の通り、電界効果の影響はチャンネル界面に集中することが考えられる。膜厚が 40 nm 程度であることを考慮すると、 V_G 印加による抵抗の減少をとらえる方が有利である。以上から、窒素欠損が最も少ないと思われる窒素分率 25% で準備した、抵抗の高い薄膜(図 1(b) 青線)を、図 2(a) に示すような EDLT へと加工し、300 K において V_G 印加を行った。その結果、図 2 に示すように、正の V_G (静電的キャリア注入では電子ドーピングに対応) 及び、負の V_G (静電的キャリア注入ではホールドーピングに対応) のいずれを印加した場合にも抵抗が一桁程度減少することが分かった。このような ambipolar なデバイス動作は、ナローギャップな半導体に対して静電的キャリア注入を行ったものと見ることができ。しかしながら、正負いずれの電圧印加に対してもブロードなヒステリシスが現れていることから、静電的キャリア注入というよりむしろチャンネル界面において生じる電気化学的反応に根差した抵抗変化であることも示唆される。すなわち電圧印加により材料から窒素がイオン液体中に抜け出し、結果として図 1 に示すような抵抗率の減少が生じた可能性が示唆される。

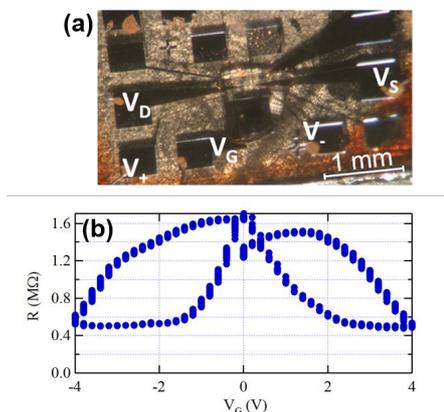


図 2: (a) CrN をチャンネルとした電気二重層トランジスタ CrN-EDLT の様子。(b) CrN-EDLT におけるシート抵抗 R のゲート電圧 (V_G) 依存性。ドレイン電圧 $V_D = 0.1$ V で実験を行った。

(2) Mn_3CuN -EDLT

軽元素として窒素 N を中心に抱える逆ペロフスカイト型窒化物 Mn_3CuN は、150 K 付近に構造転移を伴う強磁性相転移を示し、同時に抵抗率にも急峻な上昇が出現する。そしてこの抵抗率上の転移温度は窒素欠損量に依存してシフトする [J. Alloy Compound 577S, S291]。このため、 Mn_3CuN の薄膜を準備し、EDLT へと加工できれば、抵抗率ピークのシフトから N 量調整が実現されたかどうかを評価できると期待される。しかしながら、逆ペロフスカイト窒化物は全般的に単結晶合成が非常に困難で、研究報告のほとんどはバルク多結晶におけるものであった。そこで CrN 同様に N_2 混合

ガスをプロセスガスに用いた強磁場スパッタリングを本系にも適用し、薄膜形状で単結晶試料を得ることを試みた。

図 3 に MgO 基板上に作製した Mn_3CuN 薄膜の XRD スペクトル及び抵抗率温度依存性を示す。図中黒線で示すように、as-grown 状態でも 001 配向した単相エピタキシャル薄膜を得ることはできたものの(図 3(a))、抵抗率にはほとんど変化が現れず(図 3(b))、強磁性転移も示さないことが分かり、結晶性に未だ改善の余地があることが示唆された。そこで結晶性の向上を企図し、ポストアニールを試みることにした。窒化物をアニールする場合、 N_2 雰囲気で行うことがまず思い浮かぶが、本系の場合、 N_2 雰囲気アニールを施すと直ちに分解してしまうことが明らかとなり、むしろ真空中アニールが有効であることが分かった。実際、図 2(a) 赤線に示すようにアニールによってさらなる結晶性の向上が見てとれ、抵抗率温度依存性にもバルク多結晶と同様の、急峻な抵抗の上昇を確認することができた。以上の結果は学術誌に投稿し、出版された [PRB, 96, 205153]。なお、CrN 薄膜においては膜厚 40 nm が限界であったが、本系においては成膜条件の詳細な見直しにより、20 nm までの薄膜化に成功した。

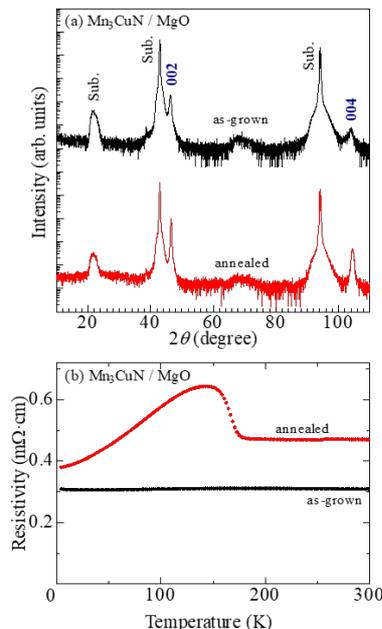


図 3: (a) 強磁場スパッタ法により作製した Mn_3CuN 薄膜に対する XRD スペクトル。(b) Mn_3CuN 薄膜に対する抵抗率の温度依存性。

続いて本試料を EDLT へと加工し、電界効果実験を試みた。これまでデバイス加工にはドライエッチングを利用してきたが、本材料はドライエッチングに強い耐性があることが明らかとなった。そこで、種々の酸性溶液によるウェットエッチングを試み、最適条件を見出すことでデバイスへの加工を行った。図 4 に、EDLT へと加工した Mn_3CuN 薄膜に対する、抵抗率-温度特性の V_G 依存性を示す。

まず灰色線で示したゲート印加前のプロットを見ると転移温度が 180 K 付近まで上昇しており、極薄膜化による窒素量の変化や、基板からのストレインの影響が懸念される。さて、転移温度より高温側の常磁性領域では、負の V_G 印加によって抵抗の減少が確認された。一方、転移温度については、抵抗の極大点を転移温度として評価すると抵抗の立ち上がり始める点を転移温度として評価すると、転移温度はほとんど変化していないことが明らかとなり、ゲート印加による窒素量の変化をはっきりと確認できたとは言えない。

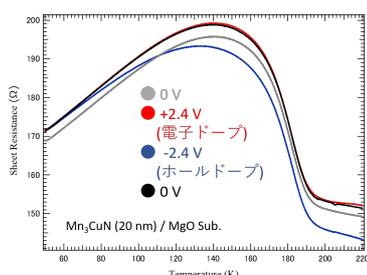


図 4: Mn_3CuN -EDLT におけるシート抵抗-温度特性の V_G 依存性。

本研究においては、種々の窒化物薄膜及び鉄系超伝導体 $NdFeAs(O,F)$ について良質な単結晶薄膜を準備し、EDLT に加工し、電圧印加による軽元素量の変化を目指した。特に CrN については、ゲート印加による抵抗変化を確認した。今後は、本結果が電界による窒素の出入りによるものであることを明らかにするために、伝導特性のみならず、ゲート印加中に構造解析を行うなど、別側面からのアプローチが必要と思われる。一方 Mn_3CuN についても抵抗の変化を確認したが、窒素量の変化を明確にとらえることはできなかった。 $NdFeAs(O,F)$ については詳細は省くが、電圧印加による薄膜の溶解を利用することで、薄膜中の軽元素量濃度をプローブ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 1 件)

T. Matsumoto, T. Hatano, T. Urata, K. Iida, K. Takenaka, H. Ikuta

“Hall effect measurements of high-quality Mn_3CuN thin films and the electronic structure”

Phys. Rev. B, **96**, 205153 (2017). 査読あり

[学会発表](計 7 件)

1. (招待) T. Hatano

“Epitaxial Growth of Single Crystalline Mn_3CuN Thin Films and their Physical Properties”

2nd International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials, 2017 年 12 月、東京

2. (口頭)川崎 友暉, 畑野 敬史, 浦田 隆広,

飯田 和昌, 生田 博志

“ Mn_3CuN 極薄膜に対する電界効果キャリア注入”、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年 9 月、福岡

3. (口頭)金澤 航己, 宮本 稜, 浦田 隆広, 畑野 敬史, 飯田 和昌, 生田 博志

“パルスレーザー堆積法による Cu_3PdN 薄膜の作製”

第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年 9 月、福岡

4. (口頭)松本 利希, 浦田 隆広, 畑野 敬史, 飯田 和昌, 生田 博志

“強磁場スパッタ法による Mn_3CuN 薄膜の作製と電気・磁気特性”

第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月、横浜

5. (口頭)宮本 稜, 金澤 航己, 一瀬 中, 浦田 隆広, 畑野 敬史, 飯田 和昌, 生田 博志

“パルスレーザー体積法による Mn_3GaN エピタキシャル薄膜の作製”

第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月、横浜

6. (口頭)浦田 隆広, 大村 泰斗, 石政 陽祐, 松本 拓也, 畑野 敬史, 飯田 和昌, 生田 博志

“輸送特性から見た $NdFeAs(O,F)$ 薄膜の電子状態”

第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月、横浜

7. (口頭)川崎 友暉, 松本 利希, 浦田 隆広, 畑野 敬史, 原田 俊太, 飯田 和昌, 宇治原 徹, 生田 博志

“強磁場スパッタ法による Mn_3CuN 薄膜の作製”、第 4 回応用物理学会 SC 東海地区学術講演会、2016 年 11 月、名古屋

8. (口頭)宮本 稜, 金澤 航己, 松本 利希, 畑野 敬史, 飯田 和昌, 生田 博志

“パルスレーザー体積法による逆ペロフスカイト型マンガン窒化物薄膜の作製”、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 9 月、新潟

[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]

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

畑野 敬史 (Hatano Takafumi)
名古屋大学大学院・工学研究科・物質科学
専攻・助教
研究者番号：26790052

(2)研究分担者

該当者なし

(3)連携研究者

該当者なし

(4)研究協力者

該当者なし